



# Électrolytes solides fluorés pour batteries tout solide à ions F<sup>-</sup>

Johann Chable

► **To cite this version:**

Johann Chable. Électrolytes solides fluorés pour batteries tout solide à ions F<sup>-</sup>. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. <NNT : 2015BORD0276>. <tel-01266054>

**HAL Id: tel-01266054**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266054>**

Submitted on 2 Feb 2016

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

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

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

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

Par Johann CHABLE

**Électrolytes solides fluorés pour batteries tout solide**  
**à ions F<sup>-</sup>**

Sous la direction de : Alain DEMOURGUES  
Et : Vincent MAISONNEUVE

Soutenue le 30/11/2015

*Devant la commission d'examen formée de :*

M. LEGEIN Christophe	Professeur – IMMM, Université du Maine, Le Mans	Président
M. DUBOIS Marc	Professeur – ICCF, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. MENTRÉ Olivier	Directeur de Recherche – UCCS, ENSCL, Lille	Rapporteur
Mme ROUGIER Aline	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examinatrice
M. JORDY Christian	Directeur de Recherche – SAFT, Bordeaux	Invité



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée en co-direction, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, dans le département Oxydes et Fluorures. Je remercie Messieurs Claude Delmas et Mario Maglione pour m'avoir accueilli à l'ICMCB et Monsieur Jean-Marc Grenèche pour son accueil à l'IMMM et sa gentillesse de tous les jours. Merci également à l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement de cette thèse au travers du projet ANR Progelec-FLUOBAT.

Je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse et en particulier Messieurs Marc Dubois et Olivier Mentré d'avoir accepté de juger ce travail de façon approfondie, étant les rapporteurs de ce manuscrit. Mes remerciements vont aussi à Madame Aline Rougier et Messieurs Christophe Legein et Christian Jordy pour avoir participé à l'évaluation de ce travail lors de la soutenance par leur présence dans le jury.

Je remercie très chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Alain Demourgues à Bordeaux et Vincent Maisonneuve au Mans pour m'avoir choisi pour cette thèse, pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoigné pendant ces trois années et leurs nombreux encouragements. Nos discussions ont certes été rigoureuses et enrichissantes scientifiquement, mais aussi détendues et joyeuses humainement. J'ai d'ailleurs une pensée spéciale pour le colloque de Gif/Yvette et le congrès de Côme qui furent de grands moments de science et de bonne humeur !

Je remercie également fortement mes deux « partenaires particuliers », les deux post-docs sans qui ma thèse n'aurait pu aller aussi loin, ceux qui m'ont accompagné au quotidien pendant deux ans, qui ont abattu un travail monstre et avec qui j'ai pu partager de longues discussions scientifiques mais aussi (et surtout !) de superbes moments dans et en-dehors des deux labos : Ana Gil Martin et Belto Dieudonné, merci pour tout ! Notamment pour le rhum haïtien et les multiples spécialités du terroir espagnol :)

Viennent ensuite les remerciements appuyés à tous celles et ceux avec qui j'ai travaillé dans les deux laboratoires et qui auront été d'une grande aide, tant pour l'obtention de nombreux résultats, que pour leurs traitement et compréhension. Au Mans, Monique Body et Christophe Legein pour les expériences de RMN  $^{19}\text{F}$  du solide, la reconstruction des spectres et les nombreuses discussions scientifiques qui ont suivi ; Marie-Pierre Crosnier-Lopez pour



les expériences de MET et les explications sur la diffraction électronique ; Annie Hémon-Ribaud pour son aide précieuse en cristallographie, lors des affinements, des manip et des corrections ; Alain Jouanneaux pour les affinements DRX et neutrons et surtout la mise en place et l'exploitation du plan d'expériences, de pair avec Amandine Bourdin, stagiaire DUT, dont les nombreux tests de broyage m'auront permis d'avancer au mieux en 3<sup>e</sup> année. À Bordeaux, Sébastien Fourcade et Fabrice Mauvy pour leur apport inestimable dans la quête de la meilleure conductivité ionique et les discussions scientifiques toujours pertinentes et enrichissantes ; Éric Lebraud et tout le service RX pour leur bonne humeur, leur disponibilité et le nombre incalculables de diffractogrammes RX inlassablement enregistrés ; Alain Largeteau et U-Chan Chung-Seu pour les conseils sur le frittage et les manip SPS (avec quelques déboires pour mes pastilles !) ; Jérôme Majimel pour le MET (et les concours de pronostics et de pétanque) et Jean-Louis Bobet pour son aide concernant le mécano-broyage. Et bien entendu, les deux Sages bienveillants que sont Alain Tressaud et Marc Leblanc : merci chaleureusement pour votre disponibilité, vos précieux conseils, vos corrections de publi, de mon manuscrit et votre gentillesse à toute épreuve !

N'oublions surtout pas non plus les poumons techniques, les cœur battants des groupes Fluor manceau et bordelais : Cyrille Galven, Anne-Marie Mercier et Étienne Durand, notamment pour les ATG-MS, les fluorations et tous les conseils et coups de main pour les synthèses en tube Pt et la mise en forme des pastilles ! Nicolas Penin pour les manip micro-ondes, le pastillage, les "runs" neutrons (avec Madhu Chennabasappa et Denis Sheptyakov, à Zürich) et j'en passe.

Je tiens à remercier également les services communs de l'ICMCB (Sandrine, Frédérique, Edgar, Stéphane et tous les autres) et tout le personnel des deux labos, qui nous permettent de travailler tous les jours dans les meilleures conditions. Je remercie surtout vivement Carole Malburet pour son aide logistique inestimable lors de mes missions et séjours au Mans et qui a réussi à se débrouiller avec mes ordres de missions et états de frais toujours plus farfelus !

Je voudrais maintenant remercier l'ensemble des permanents et non-permanents des groupes 5 puis 3 de l'ICMCB et les collègues du département OF du Mans, que j'ai pu côtoyer pendant ces trois ans, pour leurs nombreux conseils et les bons moments partagés. Ainsi que tous les membres du projet FLUOBAT (PHENIX, CEMHTI, SAFT et SOLVAY), pour le travail réalisé tous ensemble malgré les nombreux écueils et pour les bons moments partagés en réunion à Paris, Orléans, au Mans, à Bordeaux et en congrès ; une dédicace

particulière étant adressée à l'homme qui aperçoit la neige en plein mois de mai 2014 près de Paris.

À présent, quelques mentions spéciales pour les Bordelais: le groupe « KS » du midi, avec Manu Gaudon, Olivier Toulemonde, pour la bonne humeur, les longs débats et le bon humour égayant sans cesse nos repas ! La team « Futsal », avec Penini et Durandal, les inénarrables stars du FCGB, toujours à se chamailler : va falloir penser à vous marier Messieurs ! Sans oublier les footeux de tous les groupes (Manu, Maxime, Alex, J-C, Benoît, Brice, Jean-Marc Aubameyang, Alex K, Olivier, Thomas, et tous ceux ayant partagé nos matchs de haut niveau !). Les Manceaux ne sont pas non plus en reste niveau foot, en particulier Jérôme, Clément, Laurent, Yahia et Jamal.

Il est temps maintenant de remercier plus personnellement les doctorants, post-docs, ATER, stagiaires avec qui j'ai partagé les doutes et surtout les meilleurs moments de la thèse, dont de nombreuses sorties et soirées ! Pêle-mêle, à Bordeaux, les filles du début de la thèse (Laure, Isa, Cinta, Véro, Alicia), les mecs de la fin dont le trio de l'étrange du bureau C11 (Beltonux alias La Poutre et son rire communicatif, Papi Guiguite et son humour ... TRÈS fin, Ulitomane l'amant des belles langues et des beaux choux), les amis des autres groupes (Stéph' et Solange n°1 pour les pauses cafés survitaminées, Filou, Madhu « Chaisapapa » et Manu depuis mon stage, Baptiste, Cyrille, Clio, Laurent, David, Maureen, Mathias, Lucile, Quentin, Gilles, Vince, Clément, Thomas, Tadhg) sans oublier tous les stagiaires ayant peuplé nos salles de manips, notamment un certain Rémi, fan de Victor et de zombies !

Un grand merci aux Manceaux qui m'ont permis de m'intégrer formidablement bien pendant mes mois là-bas : Jérôme (enfin le permis pour le plus taquin des Bordelais !) et Ana (ma petite stagiaire ^^), Vanessa, ma sœur de thèse toujours au top, Clément pour les longues discussions, les matchs de foot et les nombreux délires avec Lou et Juju (« Chaud Patate ! »), de même que Marjorie la fêtarde (encore un verre de punch ?), Laurent qui a grandement amélioré mes connaissances rugbystiques autour de quelques pintes au Mulligan's, Amandine et Nico (vive la bière, allemande ou belge, et les barbecues à Savigné !).

Enfin, ces 3 années n'auraient pas été les mêmes sans l'animation gérée par l'ADoC à Bordeaux (merci beaucoup à mes compères du bureau #cocktailvert 2012-2013 et à tous les amis rencontrés dans les autres labos) et l'asso 3MPL au Mans (merci en particulier à Vanessa, Kenza et Héloïse pour avoir lancé le mouvement et organisé les premières soirées, longue vie à cette asso !).

Pour finir, je tiens à remercier chaleureusement tous les Anciens de l'ENSCBP, toujours aussi bons amis, ceux qui sont loin géographiquement désormais (Jbe #B12, Alex,

Aurélien, Clémence, Martin, P-F, Mathieu, Olive, Marion, Sylvain, Jpack, Christophe, Romain, Pépito ...) et ceux que j'ai continué à côtoyer pendant 3 ans sur Bordeaux : Mylène, Lise, Micka, les colocs : Gigi alias Flex l'Historien, Fred -Sécurité- Guillain-Baillot et Jo "OJOJOJOJ" Idier (#OUHLESGUEUX,#SEC,#DIREBONJOUR,#PSGenL2,#AR919), Cédric et Violaine, Blandine (et Kévin, puisque la Lorraine est Grenat et elle le restera), Élise, Estelle, Virginie, Marty Mc Sokha, Deb, Robin, Gauthier. Sans oublier les amis de toujours, qu'ils soient de Viry, de Strasbourg, de Soulac ou encore de Metz et Woippy (vive le bad à Norroy !) et la famille, au sens large d'abord (les cousin(e)s, les oncles/tantes, ma marraine et ma mamie), puis mon frère et mes parents, qui m'ont mis sur les bons rails et m'ont soutenu et guidé sans relâche depuis 26 ans !

# Glossaire

Ce glossaire des abréviations et termes récurrents est valable pour toute la thèse.

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EDX** : Energy Dispersive X-ray spectrometry – *Analyse Dispersive en Énergie*

**EIS** : Electrochemical Impedance Spectroscopy –

*Spectroscopie d'Impédance Electrochimique*

**FIB** : Fluoride Ion Battery – *Batterie à Ions Fluorure*

**MAS** : Magic Angle Spinning – *Rotation à l'Angle Magique*

**MEB** : Microscopie Électronique à Balayage

**Mécanostructuré** : Échantillon microcristallin broyé pour devenir nanocristallin

**Mécano/Nano-synthétisé** : Échantillon nanocristallin obtenu par mécanosynthèse directe

**MET** : Microscopie Électronique à Transmission

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**PDA** : Paramètres de Déplacement Anisotropes

**ZCE** : Zone de Charge d'Espace



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>12</b>
<b>I. CONDUCTEURS PAR IONS FLUORURE .....</b>	<b>13</b>
I.1. PRINCIPES PHYSIQUES .....	13
I.1.1. La conductivité ionique dans les solides .....	13
I.1.2. Dopages hétéro- et homogènes .....	15
I.1.3. Spectroscopie d'impédance : principes théoriques .....	15
I.1.4. Spectroscopie d'impédance : mise en œuvre .....	17
I.2. MATÉRIAUX À CONDUCTIVITÉ IONIQUE ÉLEVÉE .....	18
I.2.1. Électrolytes solides historiques de référence .....	18
I.2.2. Classement des électrolytes fluorés.....	20
I.2.3. Caractéristiques structurales idéales des conducteurs à ions fluorure.....	21
<b>II. COMPOSÉS DE TYPE FLUORINE .....</b>	<b>22</b>
II.1. DESCRIPTION STRUCTURALE .....	22
II.1.1. La fluorine : $\text{CaF}_2$ .....	22
II.1.2. Les fluors interstitiels dans la structure fluorine .....	23
II.2. FLUORINES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE REMARQUABLE .....	24
II.2.1. Mesures sur monocristaux.....	24
II.2.2. Solides polycristallins.....	25
II.2.3. Cas de la Zone de Charge d'Espace (ZCE) en conductivité ionique .....	27
II.3. APPORTS DE LA NANOSTRUCTURATION.....	28
II.3.1. Nanostructuration des fluorures binaires de type fluorine .....	28
II.3.2. Nanosynthèse d'électrolytes de type fluorine .....	28
<b>III. COMPOSÉS DE TYPE TYSONITE .....</b>	<b>29</b>
III.1. DESCRIPTION STRUCTURALE.....	29
III.1.1. La tysonite : $(\text{La}, \text{Ce})\text{F}_3$ .....	29
III.1.2. Controverse sur le groupe d'espace de la structure tysonite .....	31
III.2. RÉSULTATS REMARQUABLES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE.....	32
III.2.1. Conductivité ionique anisotropique élevée.....	32
III.2.2. Maximum de conductivité obtenu par substitution aliovalente .....	33
III.2.3. Mise en forme de matériaux polycristallins.....	34
III.3. CHEMINS DE CONDUCTION.....	36
III.3.1. Premières propositions de chemins de conduction.....	36
III.3.2. Ajustement et complétion de ces chemins.....	37
III.4. TENTATIVES DE NANOSTRUCTURATION .....	38
III.4.1. Nanostructuration à partir de poudres microcristallines.....	38

III.4.2. Nanosynthèse d'électrolytes de type tysonite .....	39
<b>IV. APPLICATIONS DES ÉLECTROLYTES SOLIDES FLUORÉS .....</b>	<b>40</b>
IV.1. ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE AU FLUOR .....	40
IV.2. CAPTEURS CHIMIQUES (ANALYSES GAZEUSES) .....	41
IV.3. LES BATTERIES TOUT SOLIDE À IONS FLUORURE (FIB) .....	42
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE 2 .....</b>	<b>51</b>
<b>I. RÉFÉRENTIEL CRISTALLOCHIMIQUE POUR <math>La_{1-x}Ba_xF_{3-x}</math> (<math>x \leq 0.15</math>) .....</b>	<b>53</b>
I.1. SYNTHÈSE À L'ÉTAT SOLIDE .....	53
I.1.1. Premiers tests : recherche de la limite de solubilité .....	53
I.1.2. Voie solide-solide adaptée .....	55
I.1.3. Établissement d'un référentiel cristallographique .....	57
I.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES .....	59
I.2.1. Diffraction neutronique : détermination d'un modèle d'affinement .....	59
I.2.2. Evolution structurale de $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ( $x = 0.03, 0.07$ et $0.10$ ) .....	64
I.2.3. Évolution de l'environnement local des atomes de fluor avec le dopage .....	68
I.2.4. Dynamique des ions fluorure .....	73
I.3. TECHNIQUES DE MISE EN FORME .....	75
I.3.1. Pressage uniaxial .....	75
I.3.2. Pressage isostatique .....	77
I.3.3. Frittage libre .....	78
I.3.4. Frittage SPS .....	78
I.4. MESURES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE .....	80
I.4.1. Conductivité en fonction du taux de baryum .....	80
I.4.2. Évolution de la conductivité avec la technique de mise en forme .....	85
<b>II. À LA RECHERCHE DE MATÉRIAUX NANOCRISTALLINS .....</b>	<b>89</b>
II.1. SYNTHÈSES SOLVOTHERMALES .....	89
II.1.1. Fluorures binaires nanométriques .....	89
II.1.2. Tentatives de synthèse de la solution solide $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ .....	91
II.1.3. Post-traitements par fluoration .....	92
II.2. NANOSTRUCTURATION PAR MÉCANOBROYAGE .....	93
II.2.1. Tests préliminaires : réduction de la taille des cristallites .....	94
II.2.2. Mise en œuvre d'un plan d'expériences $L_8$ .....	96
II.2.3. Caractérisation des poudres obtenues .....	98
II.2.4. Influence des facteurs sélectionnés .....	100

II.2.5. Validation du plan .....	102
II.3. APPLICATION DE LA COMBINAISON OPTIMALE À LA MÉCANOSYNTÈSE .....	103
II.3.1. Synthèse directe .....	103
II.3.2. Mise à l'échelle de la mécanosynthèse de $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$ .....	104
II.3.3. Caractérisations complémentaires de $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$ nanostructuré.....	105
II.4. TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES PASTILLES .....	107
II.4.1. Frittage SPS.....	107
II.4.2. Mise en forme de pastilles à partir de nanopoudres.....	110
II.5. PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE .....	112
II.5.1. Conductivité ionique en fonction de la température de traitement .....	112
II.5.2. Stratégie de mise en forme des électrolytes pour les FIB .....	114
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>115</b>
<b>CHAPITRE 3.....</b>	<b>120</b>
<b>I. MATÉRIAUX MICROCRISTALLINS : RÉFÉRENCIELS CRISTALLOGRAPHIQUES .....</b>	<b>121</b>
I.1. SYNTHÈSES À L'ÉTAT SOLIDE.....	121
I.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES.....	124
I.2.1. Evolution des paramètres de maille .....	124
I.2.2. Evolutions structurales .....	127
I.2.3. Affinements structuraux de $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ( $x = 0.05-0.17$ ).....	128
I.2.4. Affinements structuraux de $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ ) et de $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ ).....	132
I.3. DYNAMIQUE DES IONS FLUORURE .....	136
I.3.1. La solution solide $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	136
I.3.2. Cas des composés paramagnétiques.....	140
I.3.3. Solution solide $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	140
I.3.4. Solution solide $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	145
<b>II. SOLUTIONS SOLIDES NANOSTRUCTURÉES .....</b>	<b>149</b>
II.1. SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE .....	149
II.3.1. Élaboration de la solution solide $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	149
II.3.2. Elaboration de $SmF_3$ .....	151
II.2. NANOSTRUCTURATION PAR MÉCANOBROYAGE.....	151
II.2.1. Mécanosynthèse.....	151
II.2.2. Caractérisation des poudres obtenues.....	152
II.3. TECHNIQUES DE MISE EN FORME .....	153
II.3.1. Pastillage uniaxial.....	153



II.3.2. <i>Frittage</i> .....	153
<b>III. COMPARAISON DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES .....</b>	<b>155</b>
III.1. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	155
III.2. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	157
III.3. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	159
III.4. COMPARAISON DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES .....	161
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>165</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>167</b>

# Introduction générale



La recherche de nouvelles sources d'énergie respectueuses de l'environnement est un impératif clé pour aboutir à un développement durable, particulièrement en cette année de la conférence COP21 devant se tenir à Paris au mois de décembre 2015. Un doublement de la consommation d'énergie électrique est prévu pour 2020 (par rapport à 2010), au moment même où les énergies fossiles commencent à s'épuiser et où l'énergie électrique d'origine nucléaire est de plus en plus remise en question. C'est pourquoi la diversification des sources d'énergie est grandement encouragée, avec par exemple l'amélioration de l'utilisation des énergies solaire, éolienne, géothermique ou encore celles tirées du mouvement des marées et des vagues. L'écueil principal des technologies associées est lié à leur intermittence ; par conséquent, il est donc crucial de développer en parallèle des systèmes efficaces de stockage de l'énergie, en particulier des dispositifs de stockage électrochimique. Parmi ces derniers, les batteries et les piles à combustibles (avec la production, le stockage et l'acheminement de l'hydrogène) sont les systèmes les plus à même de répondre aux besoins en termes de lissage des pics de consommation et de production pour les futurs réseaux intelligents de distribution de l'électricité. Des améliorations dans le fonctionnement de ces dispositifs électrochimiques sont particulièrement attendues pour les applications mobiles liées aux véhicules (*e.g.* voitures hybrides et électriques) et aux appareils électroniques ayant envahi notre quotidien (*e.g.* smartphones, ordinateurs portables et tablettes tactiles).

La technologie actuellement mature est celle des batteries Li-ion (LIB) : elles atteignent de hautes densités d'énergie (massique et volumique), délivrent des puissances élevées, ont une faible autodécharge et ne nécessitent pas de maintenance particulière. Le concept de LIB rechargeables a été proposé pour la première fois pendant les années 1980 et le développement et la commercialisation des premières batteries de ce type ont été menés par la société Sony durant la décennie suivante. Basées sur une anode en graphite et une cathode de  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , ces batteries présentaient un potentiel de 3.6 V et une capacité proche de  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$ . L'augmentation de leurs performances (*e.g.* doublement des capacités massique et volumique) a été acquise essentiellement par la nanostructuration et un nanocoating de carbone du matériau cathodique. L'effet de ces deux méthodes de préparation est particulièrement significatif pour le matériau d'électrode positive  $\text{LiFePO}_4$  : la conductivité électronique peut y être améliorée de plusieurs ordres de grandeur par la diminution de la taille des particules et/ou l'ajout d'une fine pellicule de carbone autour de ces particules. Les performances des LIB sont désormais telles qu'il est possible qu'elles finissent par remplacer les batteries conventionnelles ( $\text{Pb-H}_2\text{SO}_4$  et Ni-Cd) pour des applications industrielles dans les

domaines militaire, aérospatial et du transport ferroviaire. D'autant plus que de nouveaux systèmes électrochimiques basés sur le lithium (Li-air et Li-S) promettent des gains substantiels en termes de capacités (et de baisse des coûts pour Li-S vu l'accès aisé aux ressources de sodium), à condition de résoudre les nombreux points d'achoppement (*e.g.* dendrites métalliques, saut de potentiel entre charge et décharge, oxydation de l'électrolyte et autodécharge élevée).

De plus, un des inconvénients majeurs de tous ces systèmes basés sur le lithium est la présence et surtout l'instabilité en température d'un électrolyte liquide ou gélifié, généralement une solution de  $\text{LiPF}_6$ . Il est évident que l'utilisation de batteries tout solide devrait permettre d'atteindre une stabilité bien plus grande en température et ainsi éviter des désagréments plus que dangereux (*e.g.* incendie d'une voiture électrique). Une telle alternative est ainsi promise par une technologie se basant sur le transport d'ions fluorure dans des solides fluorés conducteurs ioniques : les batteries FIB (*Fluoride Ion Battery*).

S'il est généralement admis qu'une majorité de matériaux fluorés ne présentent pas de conductivités électronique et/ou ionique, plusieurs d'entre eux ont déjà pu être testés avec succès en tant que matériaux d'électrode positive dans le cadre des LIB (*e.g.*  $\text{CoF}_3$  et  $\text{FeF}_3$ ). D'où l'idée de développement des FIB qui a repris durant les dix dernières années, après les travaux préliminaires fondamentaux des années 1970, tel qu'exposé plus en détails dans le premier chapitre. Des tests de synthèse et de mise en forme des matériaux d'électrodes ont pu être menés mais un des verrous cruciaux de cette technologie est l'obtention d'un électrolyte performant en termes de conductivité ionique à température ambiante, sur la base d'une densification optimale (> 90%).

L'objectif de mon travail est d'identifier les meilleurs matériaux fluorés d'électrolyte et de développer de nouvelles méthodes d'élaboration à plus grande échelle et de mise en forme. Afin de traiter cette problématique et de rapporter de façon optimale les résultats de mes travaux, le présent manuscrit a été divisé en trois chapitres :

- le premier chapitre présente le contexte directement attaché à notre projet, de façon plus détaillée que dans cette introduction. Les principes physiques et de mesure de la conductivité ionique dans les solides sont tout d'abord explicités, puis l'état de l'art des conducteurs fluorés est exposé, avant que quelques applications des électrolytes ne

soient brièvement décrites. En particulier les batteries tout solide aux ions fluorure (FIB), grâce à la mise en place du projet ANR Progelec-Fluobat<sup>(1)</sup>.

- le deuxième chapitre présente toute notre démarche expérimentale déterminée pour la solution solide de référence et de type tysonite,  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ , mise en avant au **Chapitre 1**. Dans une première partie, l'étude porte sur l'élaboration d'un protocole pour matériaux microcristallins. Une forte attention est portée en particulier à la maîtrise de la composition chimique et à la mise en forme des composés étudiés, ainsi qu'au suivi de l'évolution de leurs propriétés structurales, à l'aide d'affinements structuraux basés sur des données de diffraction neutronique sur poudre. Les corrélations structure-propriétés sont ensuite discutées. La deuxième partie quant à elle décrit l'étude des possibles effets de la nanostructuration sur les propriétés de conductivité ionique, au travers de la mise en place de tests de synthèse par des voies basse température. Les deux voies exposées sont la synthèse solvothermale et le mécanobroyage. L'optimisation de ce dernier sera en particulier recherchée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences,
- le troisième et dernier chapitre étend la démarche établie au **Chapitre 2** à d'autres solutions solides de type tysonite, plus prometteuses du point de vue de la conductivité ionique. Sont ainsi transcrits les résultats obtenus pour les solutions solides  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  et, brièvement,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ . À noter que les affinements structuraux sont ici réalisés à partir de données de diffraction des rayons X. Ce chapitre est enfin clôturé par une comparaison des différentes solutions solides étudiées.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale développant une stratégie de choix et de mise en forme de l'électrolyte solide fluoré et exposant les premiers résultats des tests électrochimiques, avant de finir par les perspectives de notre démarche dans le cadre du projet Fluobat.

---

<sup>1</sup> [www.fluobat.fr](http://www.fluobat.fr)



<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>12</b>
<b>I. CONDUCTEURS PAR IONS FLUORURE .....</b>	<b>13</b>
I.1. PRINCIPES PHYSIQUES .....	13
I.1.1. <i>La conductivité ionique dans les solides</i> .....	13
I.1.2. <i>Dopages hétéro- et homogènes</i> .....	15
I.1.3. <i>Spectroscopie d'impédance : principes théoriques</i> .....	15
I.1.4. <i>Spectroscopie d'impédance : mise en œuvre</i> .....	17
I.2. MATÉRIAUX À CONDUCTIVITÉ IONIQUE ÉLEVÉE .....	18
I.2.1. <i>Électrolytes solides historiques de référence</i> .....	18
I.2.2. <i>Classement des électrolytes fluorés</i> .....	20
I.2.3. <i>Caractéristiques structurales idéales des conducteurs à ions fluorure</i> .....	21
<b>II. COMPOSÉS DE TYPE FLUORINE .....</b>	<b>22</b>
II.1. DESCRIPTION STRUCTURALE .....	22
II.1.1. <i>La fluorine : CaF<sub>2</sub></i> .....	22
II.1.2. <i>Les fluorures interstitiels dans la structure fluorine</i> .....	23
II.2. FLUORINES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE REMARQUABLE .....	24
II.2.1. <i>Mesures sur monocristaux</i> .....	24
II.2.2. <i>Solides polycristallins</i> .....	25
II.2.3. <i>Cas de la Zone de Charge d'Espace (ZCE) en conductivité ionique</i> .....	27
II.3. APPORTS DE LA NANOSTRUCTURATION.....	28
II.3.1. <i>Nanostructuration des fluorures binaires de type fluorine</i> .....	28
II.3.2. <i>Nanosynthèse d'électrolytes de type fluorine</i> .....	28
<b>III. COMPOSÉS DE TYPE TYSONITE .....</b>	<b>29</b>
III.1. DESCRIPTION STRUCTURALE.....	29
III.1.1. <i>La tysonite : (La,Ce)F<sub>3</sub></i> .....	29
III.1.2. <i>Controverse sur le groupe d'espace de la structure tysonite</i> .....	31
III.2. RÉSULTATS REMARQUABLES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE.....	32
III.2.1. <i>Conductivité ionique anisotropique élevée</i> .....	32
III.2.2. <i>Maximum de conductivité obtenu par substitution aliovalente</i> .....	33
III.2.3. <i>Mise en forme de matériaux polycristallins</i> .....	34
III.3. CHEMINS DE CONDUCTION .....	36
III.3.1. <i>Premières propositions de chemins de conduction</i> .....	36
III.3.2. <i>Ajustement et complétion de ces chemins</i> .....	37
III.4. TENTATIVES DE NANOSTRUCTURATION .....	38
III.4.1. <i>Nanostructuration à partir de poudres microcristallines</i> .....	38
III.4.2. <i>Nanosynthèse d'électrolytes de type tysonite</i> .....	39
<b>IV. APPLICATIONS DES ÉLECTROLYTES SOLIDES FLUORÉS .....</b>	<b>40</b>
IV.1. ÉLECTRODE SPÉCIFIQUE AU FLUOR.....	40
IV.2. CAPTEURS CHIMIQUES (ANALYSES GAZEUSES) .....	41
IV.3. LES BATTERIES TOUT SOLIDE À IONS FLUORURE (FIB) .....	42
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>44</b>



# Chapitre 1

*Un composant crucial de la batterie tout solide à ions fluorure : l'électrolyte*

## **I. Conducteurs par ions fluorure**

### **I.1. Principes physiques**

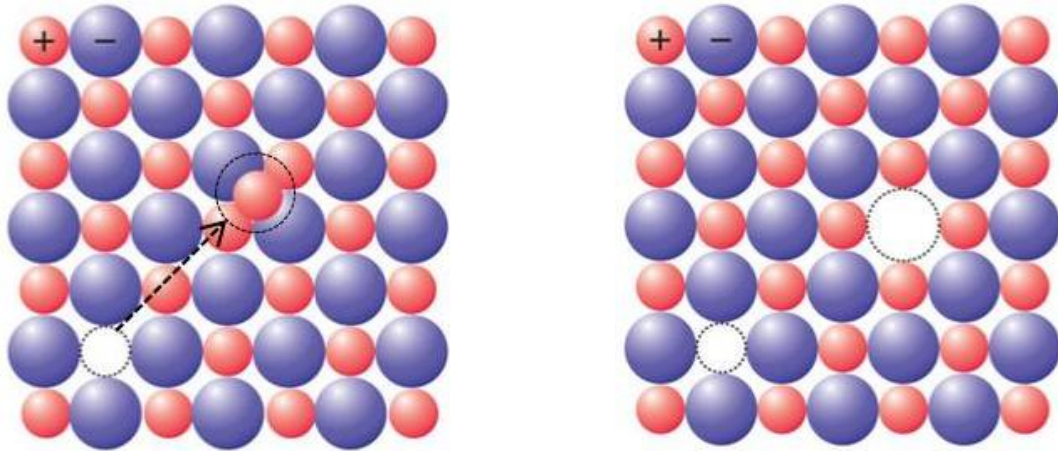
#### **I.1.1. La conductivité ionique dans les solides**

La possibilité pour certains solides de conduire le courant est parfaitement connue de par l'existence même des métaux ( $\approx 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Elle a longtemps été associée uniquement au mouvement des électrons. L'apport des ions dans la conductivité de certains solides n'a été mis en évidence qu'au XIX<sup>ème</sup> siècle. C'est notamment Michaël Faraday qui nota en 1834<sup>(1)</sup> que certains solides (*e.g.*  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{PbF}_2$ ) présentent un accroissement de leurs propriétés de conduction lorsqu'ils sont portés à haute température et ce, avant même l'incandescence ou la fusion<sup>(2),(3)</sup>. Ces résultats sont plutôt contre-intuitifs dans le cas de milieux non liquides ou non fondus, en particulier pour des solides cristallins au réseau ordonné. Il convient donc de comprendre les mécanismes à l'origine des mouvements des espèces chargées, des ions en l'occurrence, dans les solides.

La première condition à ce mouvement est la présence ou la création de porteurs de charges ioniques. Dans un cristal parfait, tous les sites sont occupés par des atomes supposés immobiles, cas impropre à générer une quelconque conductivité. Néanmoins, ce cas théorique n'existe qu'à 0 K. À température supérieure, l'agitation thermique des atomes donne naissance à deux grands types de défauts : les défauts étendus tels que les dislocations et les macles, qui affectent les propriétés mécaniques du matériau, et les défauts ponctuels, intrinsèques et extrinsèques, qui modifient les propriétés physico-chimiques du matériau. Les défauts intrinsèques peuvent apparaître spontanément dans le cristal initial (sites interstitiels) alors que les défauts extrinsèques sont liés à l'apport d'hétéroatomes par le biais de substitutions par des atomes de valence différente (dopage aliovalent, cf. **I.1.2**).

Les défauts intrinsèques sont à leur tour répartis en deux catégories. Les défauts imaginés par Frenkel correspondent à des lacunes dans le réseau créées par le mouvement d'un des atomes vers un site interstitiel vacant (**Figure 1 gauche**). Ils sont à l'origine de la conduction ionique observée par exemple dans les structures de type fluorine (cf. **II.1.2**). Cependant, ils n'expliquent pas tous les cas de conduction, notamment pour les solides possédant une conductivité à la fois cationique et anionique. D'où l'hypothèse de défauts de Schottky, qui résultent cette fois de la formation d'une paire de lacunes, anionique et

cationique, pour respecter l'électroneutralité (**Figure 1 droite**). Par exemple dans le cas des composés de type  $\text{MX}_3$ , une lacune de cation  $\text{M}^{3+}$  sera compensée par trois lacunes d'anion  $\text{X}^-$ .



**Figure 1** : Schéma des défauts intrinsèques de types Frenkel (gauche) et Schottky (droite)<sup>(4)</sup>.

Une fois ces défauts présents, il est nécessaire d'identifier la force motrice qui les meut. Ces solides comprenant des espèces chimiques chargées, leur déplacement est gouverné par des phénomènes de diffusion (transport de matière - loi de Fick) et de migration (mouvement d'espèces chargées - loi d'Ohm). La densité de flux des espèces chargées sera donc dépendante d'une double influence exprimée selon l'**Équation 1**, le premier terme correspondant au gradient chimique, le second au gradient de potentiel électrique. Ainsi, ce sont les variations de potentiels, électrique et chimique, traduisant le potentiel électrochimique, qui vont induire la diffusion et la migration macroscopique des ions.

$$\vec{j} = \left( -\frac{D \cdot C}{R \cdot T} * \overrightarrow{\text{grad}}\mu \right) + \left( -\frac{\sigma}{z \cdot F} * \overrightarrow{\text{grad}}\varphi \right)$$

**Équation 1** : Expression de la densité de flux d'une espèce chargée dans un système électrochimique ( $D$  représente le coefficient de diffusion,  $C$  la concentration et  $z$  la charge de l'espèce,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $\mu$  la densité de courant,  $\sigma$  la conductivité,  $F$  la constante de Faraday et  $\varphi$  le potentiel électrique).

À l'échelle locale, le mouvement ionique se fait par sauts élémentaires, de proche en proche, entre sites cristallographiques présentant une lacune créée par un défaut intrinsèque ou extrinsèque. Ces sauts dépendent énergétiquement de la hauteur de la barrière de potentiel entre les sites et sont activés par apport d'énergie telle que la température. Finalement, la conductivité d'un solide ionique va donc dépendre essentiellement de la densité de porteurs de charges créés, de leur mobilité ainsi que du nombre de défauts dans la structure pouvant les accueillir.

### I.1.2. Dopages hétéro- et homogènes

La présence d'un nombre important de défauts dans la structure cristalline est cruciale pour obtenir une conductivité ionique jugée suffisante pour des applications à l'échelle de l'industrie ( $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>). La plupart des solides considérés comme bons conducteurs ioniques ne le sont qu'à haute température, tels les électrolytes ou électrodes présents dans les piles à combustibles de type SOFC<sup>(5)</sup>. Afin d'améliorer les performances de conductivité de ces matériaux, les recherches ont la plupart du temps porté sur les deux voies de dopage classique, soit homogène, soit hétérogène.

Dans le cas du dopage homogène, la genèse des défauts se fait par substitution aliovalente d'un des ions qui induit des variations locales de charges et en conséquence, l'apparition de défauts compensateurs pour rétablir l'électroneutralité globale du solide. Par exemple, dans le cadre de la structure fluorine, la substitution par un fluorure de moindre valence NaF ou KF dans CaF<sub>2</sub> va entraîner l'apparition de lacunes anioniques. Tandis que la substitution par un fluorure ou le cation est de valence plus élevée (par exemple LaF<sub>3</sub>) va entraîner la présence d'un surplus d'ions F<sup>-</sup>, qui vont se placer dans les sites interstitiels (défauts de Frenkel)<sup>(6)</sup>.

Le dopage hétérogène tient plutôt en la genèse de défauts physiques, tels que la multiplication de joints de grains et d'interfaces. D'où le grand intérêt porté à la nanostructuration qui consiste à réduire la taille des grains et ainsi à augmenter la proportion de joints de grains.

Ces deux techniques d'optimisation des propriétés de conductivité des solides ne sont pas exclusives et sont donc utilisées simultanément ou successivement pour obtenir les matériaux les plus performants (**II.2.2, II.3.1, III.2.2, III.4.1**). Ceci constituera l'objet de mon étude décrite dans les **Chapitres 2 et 3**.

### I.1.3. Spectroscopie d'impédance : principes théoriques

Comme expliqué précédemment (cf. **I.1.1**), la perturbation d'un solide conducteur ionique par un champ extérieur va induire la diffusion et la migration des espèces chargées. Cependant, ce n'est pas le seul phénomène intervenant au cœur de ces matériaux. Le champ électrique réoriente également les charges liées présentes dans le solide ionique (dipôles induits et permanents) et crée un courant de polarisation. Cette seconde contribution à la densité globale de courant (**Équation 2**) est de plus renforcée par les sauts aléatoires de porteurs de charges qui ne participent pas à la conduction globale. Cette contribution est une

part non négligeable de la réponse d'un solide ionique à l'excitation par un champ électrique. Elle doit donc être séparée de celles de la diffusion et de la migration des espèces chargées lors de la mesure de la conductivité ionique macroscopique.

$$\vec{j} = \sigma_{DC} \cdot \overrightarrow{E(t)} + \frac{\partial \overrightarrow{D(t)}}{\partial t} = \sigma_{DC} \cdot \overrightarrow{E(t)} + \frac{\partial(\epsilon_0 \cdot \overrightarrow{E(t)} + \overrightarrow{P(t)})}{\partial t}$$

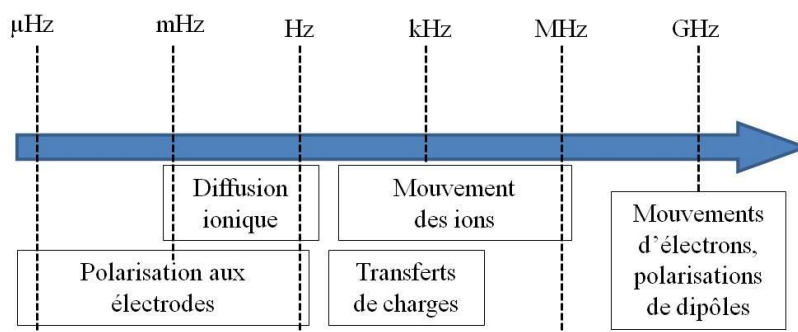
**Équation 2 :** Densité de courant totale dans un solide conducteur ionique soumis à un champ électrique  $E(t)$ .  $\epsilon_0 \cdot E(t)$  représente la polarisation instantanée du vide et  $P(t)$  la polarisation du matériau, liée à sa susceptibilité diélectrique  $\chi$ .

Le plus pertinent pour séparer ces deux contributions est d'analyser la réponse du matériau en fréquence. Cette analyse est d'autant plus aisée que la plupart des analyseurs travaille en fréquence et qui plus est, leur précision est plus grande que celle des analyseurs temporels. Le lien avec l'**Équation 2** est relativement simple, puisqu'il se fait par simple transformée de Fourier. Le développement de l'expression de la polarisation en fonction de la susceptibilité permet *in fine* d'établir l'**Équation 3** :

$$j(\omega) = [(\sigma_{DC} + \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \chi''(\omega)) + i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 (1 + \chi'(\omega))] \cdot E(\omega)$$

**Équation 3 :** Densité de courant totale exprimée en fonction du champ électrique dans le domaine fréquentiel où  $\chi'$  représente la composante de la densité de courant en quadrature de phase avec l'excitation et  $\chi''$  la perte diélectrique du milieu.

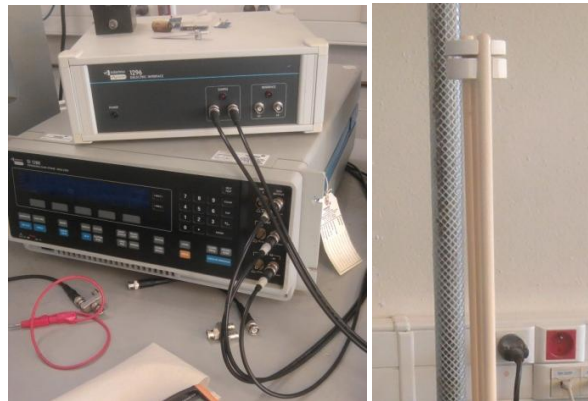
Ces différentes valeurs peuvent donc être mesurées en appliquant au matériau une excitation électrique variant avec la fréquence, classiquement une tension électrique sinusoïdale ( $a(t) = a \cdot \cos(\omega t)$ ). Cela permet d'appréhender un grand nombre d'informations liées aux phénomènes électriques internes dans des solides conducteurs et en particulier d'évaluer les performances des électrolytes grâce à la partie réelle de l'**Équation 3** ( $\sigma_{DC}$ ). La migration des porteurs de charges n'évolue pas dans le même domaine de fréquences (1 à  $10^6$  Hz) que celles des phénomènes de polarisation si bien qu'il est possible de les étudier séparément (**Figure 2**).



**Figure 2 :** Domaines de fréquences des différents phénomènes liés à l'application d'un champ électrique sur un solide conducteur.

#### I.1.4. Spectroscopie d'impédance : mise en œuvre

La mesure de conductivité ionique par impédancemétrie consiste à appliquer un courant de tension sinusoïdale à l'échantillon. L'impédancemètre (**Figure 3**) récupère en sortie une intensité  $I(\omega)$  qui, dans l'espace des fréquences, est reliée à l'entrée  $U(\omega)$  par une loi de type Ohm :  $I(\omega) = S(\omega).U(\omega)$ .  $S(\omega)$ , la fonction réponse du système, correspond à une admittance, soit l'inverse de l'impédance. Cependant, cette relation n'est valable que si le système vérifie les conditions de linéarité (i) et de stationnarité (ii). Cette double condition signifie que l'impédance mesurée doit être indépendante de la tension appliquée (i) et que la réponse du système ne doit pas varier en fonction du temps (ii) et ce, quel que soit la température de l'échantillon. Cela implique en général que la tension appliquée soit de faible amplitude.

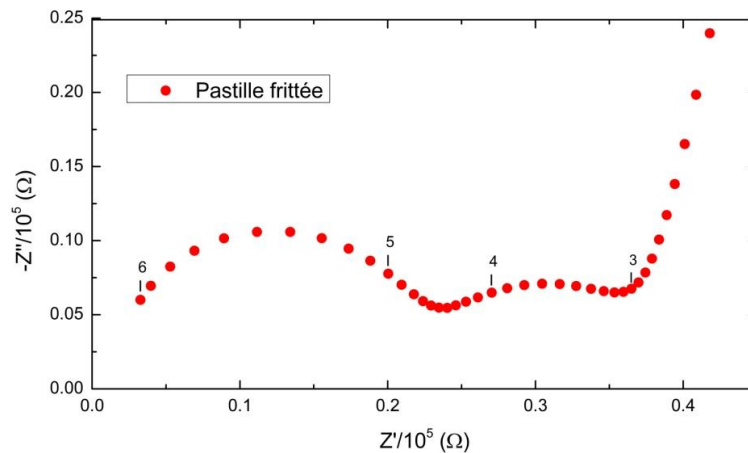


**Figure 3 :** Photographies d'un impédancemètre (gauche) et de sa cellule de mesure (droite).

L'admittance du système, ou l'impédance si le logiciel utilisé le permet, correspond à un nombre complexe que l'on peut représenter soit dans un diagramme de Bode ( $\text{Re}[S(\omega)] = f(\omega)$  et  $\text{Im}[S(\omega)] = f(\omega)$ ), soit dans un diagramme de Nyquist ( $\text{Im}[S(\omega)] = f(\text{Re}[S(\omega)])$ ) (**Figure 4**). La seconde représentation, la plus utilisée généralement, peut être modélisée et affinée par l'emploi de circuits électriques équivalents qui permettent de décrire l'évolution de  $S(\omega)$  et ainsi, conduire à la capacité et à la fréquence de relaxation des phénomènes mis en jeu (cf. **Chapitre 2**).

L'estimation de la résistivité intrinsèque du matériau est le plus souvent réalisée à partir d'échantillons de forme géométrique simple cylindrique ou parallélépipédique.  $S(\omega)$  représente l'impédance de tout le volume du matériau entre les deux électrodes de la cellule de mesure (**Figure 3**) et  $\rho$ , la résistivité du matériau, dépendante du facteur de forme de l'échantillon ( $f = \text{épaisseur}/\text{surface}$ ). La conductivité ionique s'obtient aisément en prenant l'inverse de cette résistivité, soit  $\sigma = f/\rho$ . Afin de s'assurer de ne mesurer que la résistivité liée

au mouvement des ions, la mesure se fait en faisant varier la fréquence de 1 Hz à une dizaine de MHz (**Figure 2**). Au préalable, il est nécessaire de déposer des électrodes iono-bloquantes, généralement à base de platine ou d'or, aux extrémités de l'échantillon.



**Figure 4 :** Exemple de représentation de l'impédance d'un conducteur ionique dans un diagramme de Nyquist. Les chiffres indiqués représentent les puissances des fréquences de mesure correspondantes (e.g. 6  $\leftrightarrow$   $10^6$  Hz).

## I.2. Matériaux à conductivité ionique élevée

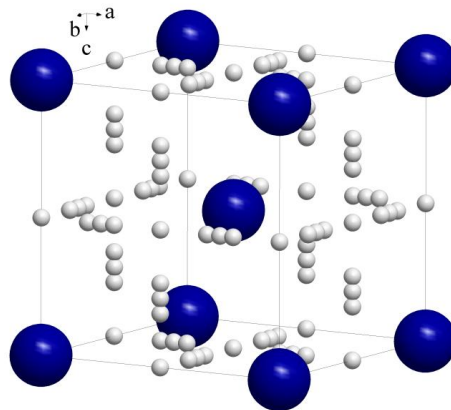
### I.2.1. Électrolytes solides historiques de référence

Les conducteurs solides fluorés ont des applications dans le domaine analytique et leurs importantes conductivités ioniques à basse température ( $< 400-500^\circ\text{C}$ ) en font également des candidats naturels en tant qu'électrolytes. Avant de les répertorier et les classer, un bref aperçu des références en termes d'électrolytes solides est proposé. Les deux grandes références historiques et leurs principaux dérivés sont la zircone yttrée (YSZ) et l'iodure d'argent (AgI).

La zircone yttrée fut découverte au tournant du  $\text{XX}^{\text{ème}}$  siècle par Walter Nernst lors de sa mise au point d'une lampe sans filament<sup>(1),(7)</sup>. De symétrie monoclinique à température ambiante, la structure de la zircone  $\text{ZrO}_2$  est caractérisée par deux transitions structurales, la première à  $1170^\circ\text{C}$  (monoclinique  $\rightarrow$  quadratique) et la seconde à  $2370^\circ\text{C}$  (quadratique  $\rightarrow$  cubique). La création de lacunes d'oxygène lors de la substitution partielle de  $\text{Zr}^{4+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  conduit à stabiliser dès la température ambiante la forme haute température de symétrie cubique et de type structural fluorine (cf. **II.1.1**). Les meilleures propriétés de conduction liées à la mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$  sont obtenues avec la composition  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ <sup>(8)</sup>. L'inconvénient majeur de cet oxyde conducteur réside dans une conductivité importante uniquement à des températures relativement élevées, de l'ordre de  $800$  à  $1000^\circ\text{C}$ . En tout cas, sa stabilité sous

atmosphères réductrice et oxydante permet aujourd'hui des applications dans des dispositifs tels que les piles à combustibles (SOFC)<sup>(9)</sup>. Il est à noter que ce même type structural conduit également à d'autres conducteurs solides anioniques très performants tels que la cérite dopée gadolinium  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ <sup>(10)</sup> et des oxydes de bismuth  $Bi_2O_3$  dopés<sup>(11)</sup>. Compte tenu de performances supérieures à YSZ, les matériaux de type LAMOX, dont le composé parent est  $La_2Mo_2O_9$ , constituent également une autre famille de conducteurs par ions  $O^{2-}$  digne d'intérêt<sup>(12)</sup>. Cependant, la réductibilité du molybdène limite fortement les applications industrielles.

Le maximum de conductivité ionique pour l'ensemble de ces matériaux est fonction du taux de dopant et, généralement, l'évolution de la conductivité suit une courbe en forme de cloche<sup>(13)</sup>. Si la création de défauts lors de la substitution apporte un surcroît très important à la conductivité (cf. **I.1.2**), les forts taux de dopage finissent par être néfastes (**II.1.2**). En effet, un trop grand nombre de lacunes dans la structure<sup>(14)</sup> réduit la mobilité des ions oxygène compte tenu d'une possible ségrégation lacunaire autour des ions dopants et d'interactions répulsives entre les lacunes<sup>(15)</sup>.



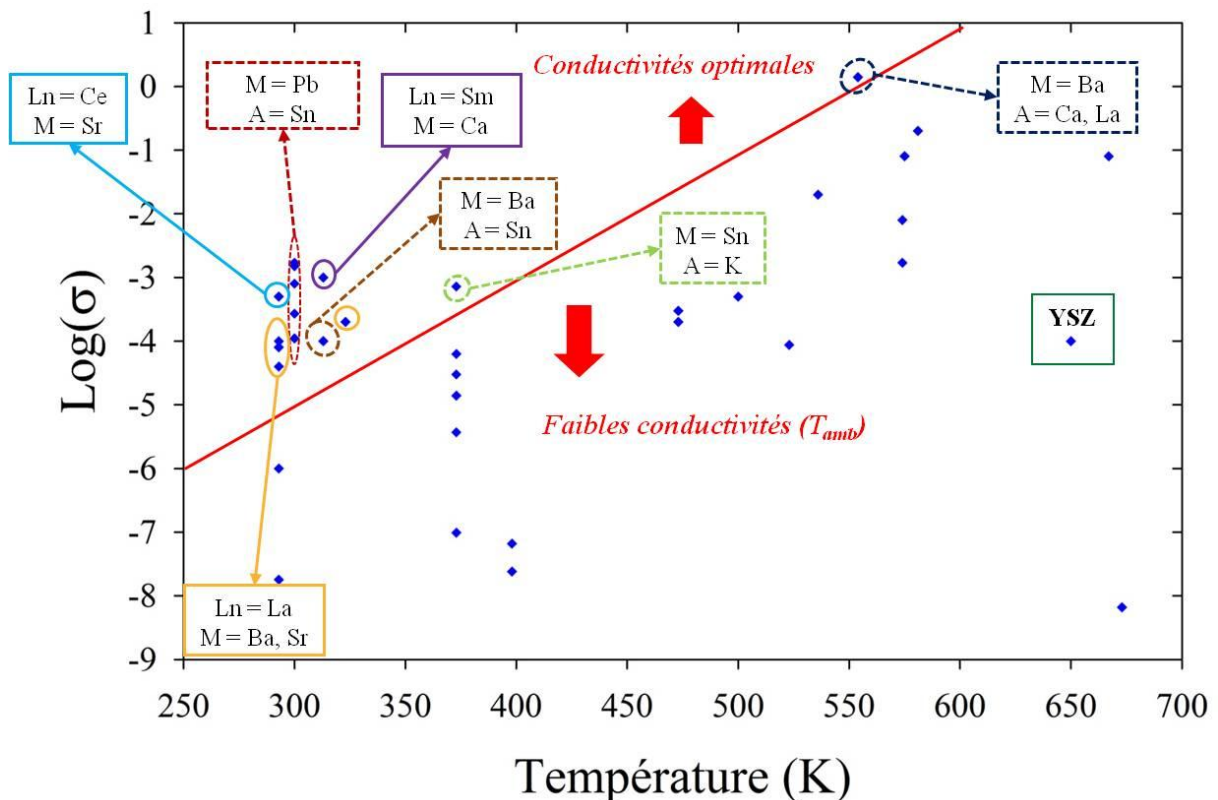
**Figure 5** : Vue en perspective de la maille cubique du solide ionique  $AgI$  (anions  $I^-$  en bleu et cations  $Ag^+$  en gris).

Peu de temps après que soit trouvé YSZ, C. Tubandt et E. Lorenz<sup>(16)</sup> ont découvert les meilleurs conducteurs ioniques à l'état solide actuels, les halogénures d'argent  $AgX$  et leurs dérivés ( $X = F, Cl, Br, I$ ) ( $AgI \approx 1.5 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$ <sup>(1),(16)</sup>). Ses performances hors normes, résultant d'une mobilité cationique, ont pour origine une transition structurale à  $150^\circ\text{C}$  qui conduit à la forme cubique  $\alpha$  ( $Im\bar{3}m$ ) dans laquelle les anions  $X^-$  quasi-immobiles sont positionnés aux sommets et au centre de la maille alors que les cations  $Ag^+$  sont très délocalisés (**Figure 5**). Dérivant de cette structure, d'autres composés à base d'argent ont été mis à jour, en particulier  $RbAg_4I_5$ , qui est le solide qui présente la plus haute conductivité ionique connue à température ambiante ( $0.27 \text{ S.cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup>).



### I.2.2. Classement des électrolytes fluorés

Comme évoqué au début de ce chapitre (cf. **I.1.1**), certains fluorures, à la suite de la découverte de la conductivité ionique dans  $\text{PbF}_2$ <sup>(18)</sup>, sont également connus depuis longtemps comme conducteurs ioniques. Les premiers composés étudiés ont cependant des valeurs trop faibles pour prétendre à des applications industrielles :  $1.8 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante pour  $\text{PbF}_2$  (référence 44 dans <sup>(19)</sup>) et  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  pour  $\text{CaF}_2$ <sup>(20)</sup>. Depuis, les nombreuses études consacrées à des dopages hétérogènes ou homogènes (cf. **I.1.2**) ont permis d'atteindre des valeurs de conductivité très élevées. On peut citer par exemple  $\text{PbSnF}_4$  ( $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $27^\circ\text{C}$ )<sup>(21)</sup>,  $\text{Sm}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  ( $\approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$ )<sup>(22)</sup>,  $\text{Ce}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$  ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ )<sup>(19)</sup> ou encore  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  ( $\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$ )<sup>(19)</sup>. À l'image des oxydes, il est constaté que l'évolution de la conductivité des fluorures est aussi fortement corrélée aux taux de dopage avec passage par un maximum pour une courbe en forme de cloche (**II.2.1** et **III.2.2**).



**Figure 6 :** Relevé des valeurs de conductivité ionique en fonction de la température des meilleurs électrolytes fluorés<sup>(19-30)</sup> (structures fluorure  $\text{M}_{1-x}\text{A}_x\text{F}_{2+x}$  : traits pointillés ; structure tysonite  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  : traits pleins). Pour comparaison, la référence oxyde YSZ est donnée (cadre vert foncé). La droite rouge est une limite arbitraire fixée pour identifier les électrolytes jugés les plus pertinents dans le cadre de notre projet (cf. **IV.3**). Pour plus de détails, voir le tableau de valeurs en **Annexes**.

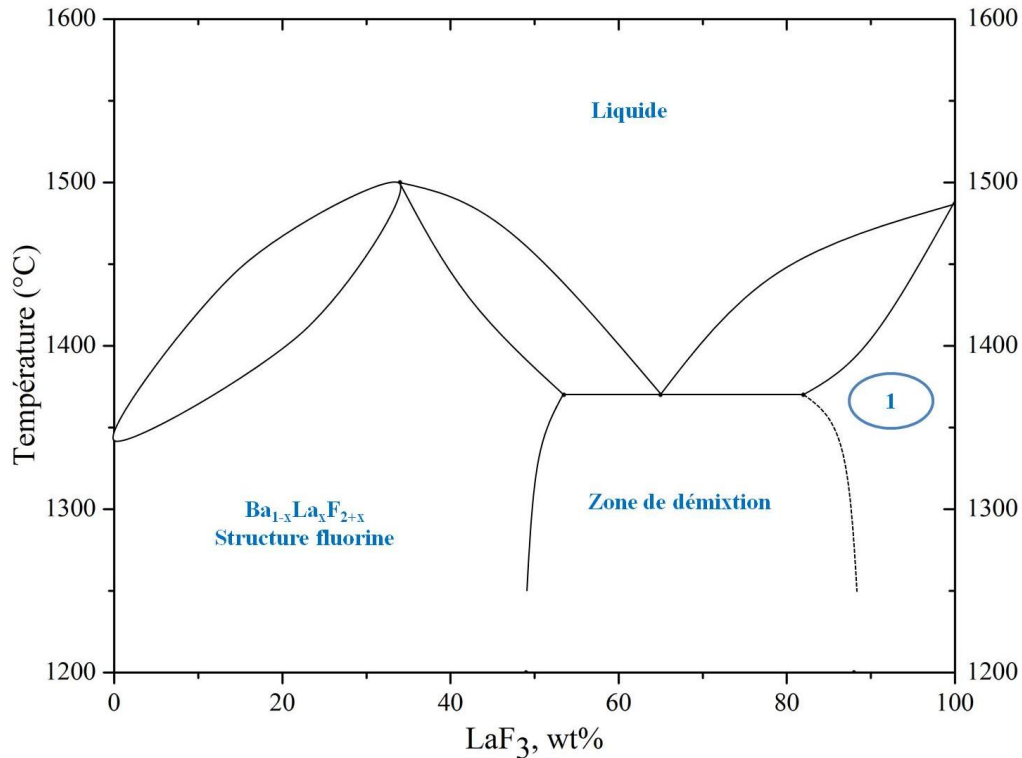
La **Figure 6** propose un relevé des meilleurs fluorures conducteurs, qui a servi de référentiel pour sélectionner les solutions solides étudiées dans le cadre de ce travail de thèse. Les composés de types structuraux fluorine  $M_{1-x}A_xF_{2+x}$  ( $M = \text{Ba, Pb, Sn}$  et  $A = \text{Ca, La, Sn, K}$ ) et surtout tysonite  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm}$  et  $M = \text{Ba, Ca, Sr}$ ) sont les candidats les plus prometteurs. Les composés au plomb présentent fréquemment de meilleures valeurs de conduction mais sont écartés compte tenu de leur trop grande toxicité. Les électrolytes visés doivent être de bons conducteurs ioniques dès les plus basses températures et il est considéré qu'une valeur de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$   $\text{S.cm}^{-1}$  à température ambiante est le minimum requis (projet ANR Fluobat, cf. **IV.3**).

### I.2.3. Caractéristiques structurales idéales des conducteurs à ions fluorure

La description des principes de conductivité ionique et des matériaux de référence présentée ci-avant permet d'isoler les facteurs clés gages d'une bonne conductivité à ions fluorure :

- la petite taille et la faible charge des ions  $\text{F}^-$  par rapport aux autres anions.
- une polarisabilité élevée des cations favorable à la mobilité des ions  $\text{F}^-$ ,
- une forte souplesse du type structural permettant une substitution cationique sur une large gamme de concentrations avec une grande variété d'éléments dopants,
- un type structural acceptant de forts taux de fluors interstitiels ou de lacunes anioniques,
- un composé parent du type structural présentant un important désordre structural.

Ce sont les phases de types fluorine et tysonite qui remplissent le mieux ces critères, comme détaillé dans les parties **II** et **III** ci-après (**II.1.2, II.2, II.3, III.2.2 et III.4**). Ces deux types structuraux sont trouvés dans de nombreux diagrammes de phases de fluorures, la fluorine étant l'une des structures de choix pour les fluorures divalents, la tysonite celle des fluorures trivalents de terres rares (**Figure 7**).



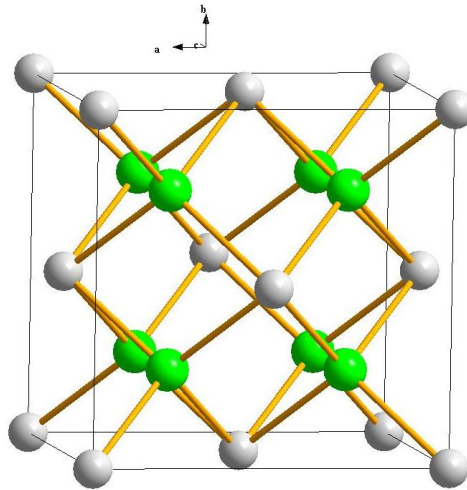
**Figure 7 :** Diagramme de phases du système  $BaF_2-LaF_3$ <sup>(31)</sup>. La zone 1 entourée désigne le domaine d'existence de la phase de structure tysonite,  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ .

## II. Composés de type fluorine

### II.1. Description structurale

#### II.1.1. La fluorine : $CaF_2$

La fluorine de formulation  $CaF_2$ , minéral connu depuis l'antiquité, est présente un peu partout sur la terre. Sa structure cristallographique éponyme, classique pour la chimie du solide, a été l'une des premières résolues par les pionniers de la diffraction des rayons X<sup>(32)</sup>. La fluorine adopte une structure cubique de groupe d'espace  $Fm-3m$  et de paramètre de maille 5.4620 Å (**Figure 8**). Les atomes de calcium (gris) occupent les positions d'un réseau cubique faces centrées et sont entourés par huit atomes de fluor (vert) situés dans les sites tétraédriques. La formulation du polyèdre obtenu est  $FCa_4$  et les distances interatomiques sont :  $d_{Ca-F} = 2.3651$  Å (8 équivalents) et  $d_{F-F} = 2.7310$  Å (6 équivalents).



**Figure 8 :** Vue en perspective de la maille de la fluorine  $\text{CaF}_2$  (atomes de Ca en gris et de F en vert).

### II.1.2. Les fluors interstitiels dans la structure fluorine

Comme vu au paragraphe **I.1.2**, la conductivité ionique des solides peut être exacerbée par l'introduction de défauts dans leur structure. Etant donné la présence de nombreux espaces interstitiels susceptibles d'accueillir des ions fluorure, le type structural fluorine est un cas idéal<sup>(33)</sup>. Le site le plus visible est le site de symétrie cubique à la cote  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  délimité par les 8 atomes de fluor ; ses 12 équivalents étant au milieu des arêtes (**Figure 8**). Jusqu'à un taux de dopage  $x = 0.05$  ( $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{F}_{2+x}$ ), le site central et ses équivalents sont peuplés par les atomes de fluor interstitiels<sup>(34)</sup>. Pour  $x > 0.05$ , les sites suivants sont occupés successivement<sup>(35)</sup> :

- dans la direction  $\langle 110 \rangle$ , site F' de coordonnées  $(\frac{1}{2} u u$  avec  $u \approx 0.37)$ ,
- dans la direction  $\langle 111 \rangle$ , site F'' de coordonnées  $(v v v$  avec  $v \approx 0.41)$ .

Un troisième site F''' ( $w w w$  avec  $w \approx 0.31$ ) a été reporté mais d'après les auteurs, il correspondrait au déplacement par relaxation d'un atome de fluor en  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ <sup>(36)</sup>.

Au fur et à mesure du dopage, il est constaté des regroupements des sites interstitiels en clusters de différents types et, parallèlement, la création de lacunes anioniques. La formation de ces clusters affecte fortement les propriétés de conductivité ionique. Sur la base d'une étude par diffraction de neutrons où les taux d'occupation des sites interstitiels sont affinés, Cheetham, Willis *et al.* proposent deux modèles de clusters selon le taux de dopage<sup>(35),(37)</sup>. Ils se composent de 2 lacunes, 2 sites F' et 2 F'' (2:2:2), puis de 3 lacunes, 4 F', 2 F'' (3:4:2). S'ils permettent de mieux décrire les structures, ils restent cependant imparfaits compte tenu de distances F-F trop courtes<sup>(37)</sup>. Les auteurs les expliquent par la formation d'hypothétiques entités  $\text{F}_2^-$  ou même  $\text{F}_2^{2-}$ . La meilleure solution a été trouvée pour  $\text{CaF}_2$  dopé

$\text{YF}_3$  par B. Frit *et al.* avec la formation de clusters de type (4:4:3), ou même les analogues (4:4:4) ou (4:4:5)<sup>(34)</sup>. Ils se construisent par rotation de  $45^\circ$  autour d'un axe d'ordre 4 d'une face d'un cube  $\text{CaF}_8$  pour former un antiprisme carré  $\text{YF}_8$  appelé antiprisme d'Archimède. Pour les forts taux de dopage, ce modèle présente l'avantage d'expliquer, par recombinaison des antiprismes  $\text{YF}_8$ , la naissance de superclusters de géométrie cuboctaèdre et de formulation  $\text{Y}_6\text{F}_{37}$  (8:12:1). Ces derniers, identifiés dès 1963<sup>(34)</sup>, peuvent piéger en leur sein un fluor situé sur la position F', ce qui nuit à la mobilité des ions fluorure<sup>(38)</sup>. Ces conclusions sont en accord avec les valeurs d'impédance mesurées sur des fluorures fortement dopés. Toutefois, ce modèle n'est pas toujours applicable selon le type de cation inséré ou la température d'étude. Il a ainsi été rapporté que, plus la température ou la taille du cation augmentent, plus les clusters de type (8:12:1) laissent la place à d'autres clusters de type (1:0:3) basés sur les positions F''<sup>(36)</sup>. C'est notamment le cas pour les fluorures dopés par un cation de terre rare (La-Tb)<sup>(36)</sup>.

Le rôle de ces fluors interstitiels est donc primordial dans la recherche d'une conductivité ionique élevée pour les phases de type fluorure (cf. **II.2** et **II.3**) et explique aussi l'important domaine de solubilité de ces phases qui peut atteindre  $x = 0.55$ <sup>(33)</sup>.

## **II.2. Fluorures de conductivité ionique remarquable**

Étant donné le nombre très élevé de fluorures de structure fluorure, cette partie se limitera aux solutions solides les plus performantes, à savoir les dérivés de  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$  et des alcalino-terreux  $\text{AF}_2$  (A = Ca, Sr, Ba).

### II.2.1. Mesures sur monocristaux

Les premières mesures de conductivité sur les fluorures binaires puis dopés ont été effectuées sur monocristaux. Elles ont permis d'obtenir la conductivité intrinsèque des matériaux en s'affranchissant notamment des effets de joints de grains. Ces travaux ont montré que, par rapport aux références établies au paragraphe **I.2.2**, les fluorures non dopés présentent généralement une conductivité relativement faible à température ambiante. Par exemple pour  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{SrF}_2$ , il est nécessaire de réaliser la mesure aux alentours de 1000 K pour atteindre des valeurs de conductivité de  $\approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ <sup>(39),(40)</sup>. Si  $\text{PbF}_2$  dans sa forme fluorure ( $\beta$ )<sup>(41)</sup> est meilleur, il a été jugé cependant que sa conductivité restait trop modeste pour des applications pratiques. Les études de substitutions cationiques qui ont suivi

ont démontré qu'il était possible d'améliorer, parfois de façon très conséquente, la conductivité de ces fluorures (**Tableau 1**).

*Tableau 1 : Apport du dopage à la conductivité ionique de différents composés de structure fluorine.*

Fluorure (dopant et taux)	BaF <sub>2</sub> (La-5%) <sup>(42)</sup>	SrF <sub>2</sub> (La,Ce-20%) <sup>(40)</sup>	CaF <sub>2</sub> (Gd-20%) <sup>(43)</sup>	PbF <sub>2</sub> (Sn-50%) <sup>(41)</sup>
$\sigma$ (500 K) non dopé (S.cm <sup>-1</sup> )	$\approx 2.10^{-9}$	$\approx 0$	$\approx 1.10^{-9}$	$\approx 5.10^{-3}$
$\sigma$ (500 K) dopé (S.cm <sup>-1</sup> )	$\approx 6.10^{-2}$	$\approx 6.10^{-6}$	$\approx 2,5.10^{-6}$	$\approx 10^{-1}$

### II.2.2. Solides polycristallins

Les solides polycristallins se prêtent plus, par essence, aux dopages hétérogènes (nanostructuration ou ajout d'espèces exogènes, cf. **I.1.2**) et sont à la base de la majorité des dispositifs électrochimiques commerciaux. Cependant, compte tenu du fait qu'il est généralement admis qu'une compacité minimale de 90% est nécessaire pour accéder à des valeurs fiables de conductivité, de nouvelles stratégies pour préparer ces matériaux sous forme de pastilles sont requises pour les mesures d'impédance. Il a été constaté que, plus la porosité des pastilles diminue, plus les valeurs de conductivité se rapprochent de celles du monocristal, valeurs intrinsèques du matériau. Les techniques usuelles de pastillages appliquées aux oxydes sont :

- le pressage uniaxial : il s'agit d'une simple compaction de la poudre dans un moule cylindrique sous une pression appliquée par un piston.

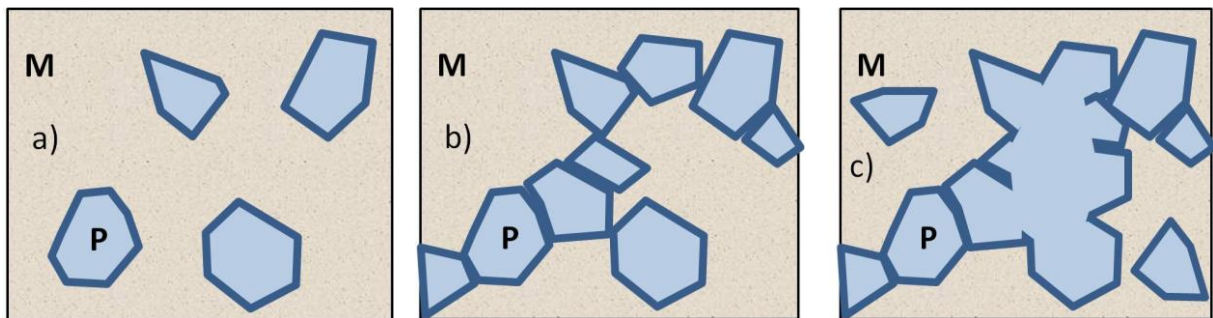
- le pressage isostatique : il s'agit de compacter les pastilles, protégées dans un ballon de boudin sous vide léger, de façon isotrope à l'aide d'un liquide (huile, eau).

- le frittage : cette étape suit celle du pressage. Elle permet la consolidation thermique des matériaux par réduction des énergies interfaciales. Les conditions optimales de frittage (réduction de la porosité tout en limitant la croissance des grains) peuvent être obtenues en suivant par dilatométrie le retrait du matériau. Si le frittage est relativement facile à mettre en œuvre dans le cas des oxydes, son application aux fluorures est beaucoup plus délicate. Leur sensibilité à l'hydrolyse à haute température sous air oblige à travailler sous atmosphère contrôlée en tube platine scellé. En conséquence, il est rare de pouvoir suivre l'évolution du

retrait par dilatométrie et seules des études relativement longues à différentes températures permettent d'accéder aux conditions les plus favorables (cf. **Chapitre 2**).

Cette méthodologie de mise en forme des pastilles pour les fluorures a conduit à des compacités supérieures à 90% et à des valeurs de conductivité proches de celles obtenues sur monocristaux, tant pour les fluorures binaires que pour les solutions solides (dopage homogène). C'est par exemple le cas pour  $\text{BaF}_2$  dont la conductivité ionique est augmentée d'environ trois ordres de grandeur par dopage par  $\text{GdF}_3$ <sup>(44)</sup>. Ou encore pour  $\text{PbF}_2$  dont la conductivité passe de  $10^{-8}$  à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante, selon le dopant choisi, en particulier avec les alcalino-terreux<sup>(45)</sup>.

Les résultats de dopages hétérogènes sont tout aussi marquants. Les conductivités ioniques de  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  ont pu être exacerbées par ajout d'isolants, tels que  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'augmentation étant d'autant plus grande que ces particules approchent l'échelle nanométrique et sont peu agrégées. Les deux modèles principaux rapportés permettent de négliger voire d'exclure un effet lié aux dislocations générées mécaniquement ou une éventuelle pollution aux ions  $\text{O}^{2-}$ . Fujitsu *et al.* émettent l'hypothèse<sup>(46)</sup> de l'existence d'une couche interfaciale de conductivité ionique élevée entre les grains du matériau et de l'isolant. Celle-ci permettrait un gain supplémentaire en termes de propriétés de conduction avec un maximum au seuil de percolation des grains. Au delà, l'agrégation des grains d'isolants conduit à une chute des performances (**Figure 9**).



**Figure 9** : Représentation schématisée de l'effet du taux de particules sur la conductivité<sup>(46)</sup>. a) apparition des interfaces à haute conductivité en bleu foncé (particules = P, matrice = M,  $\text{PbF}_2$ ), b) percolation entre les particules, c) zones dépourvues en interfaces.

L'analyse poussée des diagrammes d'impédance par Hariharan et Maier<sup>(47)</sup> confirme l'existence de cette couche très conductrice avec une énergie d'activation différenciée de celle des ions fluorure interstitiels. Un mécanisme similaire à celui de la Zone de Charge d'Espace (**II.2.3**) est proposé sur la base d'une diffusion des ions fluorure interstitiels du matériau vers l'isolant, corrélée au saut de concentration en ions fluorure entre les grains. Il en résulte la

création d'une fine couche comportant de nombreuses lacunes anioniques à l'interface matériau-isolant.

### II.2.3. Cas de la Zone de Charge d'Espace (ZCE) en conductivité ionique

Il s'agit ici de rapporter les résultats de Maier *et al.*, isolés mais intéressants, car ils préfigurent l'impact de la nanostructuration des phases de type fluorine sur la conduction (cf. **II.3**). Plutôt que de mélanger le matériau avec un isolant pour créer les défauts, l'autre possibilité d'avoir cet effet dit de charge d'espace, est de structurer l'objet final sous forme de mille-feuilles alternant soit conducteur/isolant, soit conducteur 1/conducteur 2<sup>(48)</sup>. Si dans le cas de la seconde configuration, une couche mince où les ions fluorure sont très mobiles se forme aussi, elle se différencie du multicouches conducteur/isolant par un mécanisme lié aux différences de potentiel électrochimique entre les deux conducteurs<sup>(49)</sup>. Cet effet à courte distance, de l'ordre du nanomètre, a été exploité dans le cas de la co-déposition alternée de couches monocristallines de CaF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub> par la technique d'épitaxie par jet moléculaire. Plus l'épaisseur des couches est faible, plus le rôle de l'interface devient prédominant dans la conductivité ionique par rapport à celui du matériau massif, avec les ions fluorure interstitiels concentrés dans CaF<sub>2</sub> et corrélativement, les lacunes anioniques dans BaF<sub>2</sub>. Lorsque l'épaisseur des couches devient inférieure à  $4\lambda$  ( $\lambda$  étant la longueur de Debye), les interfaces se recouvrent et supplantent le rôle des grains et donnent ainsi naissance à un ensemble cohérent plus conducteur que le matériau multicouches de départ. Les valeurs de conductivité obtenues se révèlent même supérieures à celles de la solution solide correspondante. Par contre, en deçà d'une certaine épaisseur (< 8 nm), l'effet ZCE finit par disparaître. L'ensemble de cette évolution liée à l'épaisseur a été également confirmée sur la configuration conducteur/isolant avec un matériau multicouches BaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(50)</sup>. Une étude de l'influence du frittage sur un empilement BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> a montré une baisse de la conductivité finale. Elle a été expliquée par la destruction des défauts métastables créés lors du dépôt des couches<sup>(51)</sup>. Ce design et les propriétés de conductivité qui en découlent sont dignes d'intérêt mais il reste toutefois à développer les outils technologiques nécessaires à des applications industrielles.



## **II.3. Apports de la nanostructuration**

### II.3.1. Nanostructuration des fluorures binaires de type fluorine

À l'instar des effets ZCE, la nanostructuration, qui est un dopage dit hétérogène, de composés de type fluorine va jouer également sur la répartition des fluors interstitiels. En effet, réduire la taille des grains augmente la proportion de surfaces, et donc d'interfaces, par rapport au matériau massif. Cette augmentation de la surface spécifique peut ainsi mener à doper les propriétés de conductivité ionique.

La méthode la plus aisée pour atteindre l'échelle nanométrique est le broyage mécanique. Généralement, il s'agit de la technique de broyage planétaire, à savoir l'écrasement d'une poudre microcristalline dans une jarre par des billes mises en rotation rapide (plusieurs centaines de tours par minute). Facile à mettre en œuvre, elle permet de réduire sensiblement la taille des cristallites, par exemple pour  $\text{CaF}_2$ , du  $\mu\text{m}$  à moins de 50 nm, tout en limitant l'amorphisation<sup>(52)</sup>. La structure cristallographique est ainsi préservée et, pour un matériau dopé, les ions fluorure interstitiels sont conservés et ce même dans des particules de très faible diamètre ( $\approx 2\text{-}3\text{ nm}$ ). L'impact de la nanostructuration sur la conductivité a notamment été vérifié pour  $\text{SnF}_2$  ; la nanostructuration par broyage planétaire permet de gagner quasiment 2 ordres de grandeur (de  $\approx 10^{-6}$  à  $10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$ )<sup>(25)</sup>. Cette technique peut également s'avérer pertinente industriellement car elle permet *a priori* une montée en échelle.

Une autre méthode, plus délicate à mettre en place, est l'évaporation/condensation sous pression partielle inerte (Inert Gas Condensation). Elle consiste à évaporer un composé sous atmosphère inerte et sous faible pression à partir d'une cible puis à le déposer sous forme d'une très fine couche de particules nanométriques homogènes sur une surface froide ( $\approx 10\text{ nm}$  de diamètre). L'application de cette technique à  $\text{CaF}_2$  a permis d'atteindre une conductivité ionique supérieure de 4 ordres de grandeur à celle obtenue sur monocristal<sup>(53)</sup>. Les fluorures binaires de type fluorine, initialement conducteurs ioniques modestes, peuvent devenir très performants lorsqu'ils sont nanostructurés.

### II.3.2. Nanosynthèse d'électrolytes de type fluorine

La nanosynthèse de fluorures permet d'envisager de coupler les avantages des dopages homogène (insertion d'un cation aliovalent) et hétérogène (nanostructuration) en une seule

expérience. S'il existe différentes méthodes de synthèses basses températures pour obtenir des nanofluorures (*e.g.* coprécipitation, synthèses hydro- et solvothermales, synthèses sol-gel), elles présentent le plus souvent l'inconvénient de conduire à une substitution F/OH. L'approche par mécanosynthèse relativement récente pour les fluorures est donc particulièrement intéressante. Elle a notamment été testée avec succès pour obtenir les solutions solides sur tout le domaine de concentration du système  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$  et aussi lors de l'utilisation de fluorures de terres rares comme dopants. L'apport à la conductivité ionique s'est avéré indéniable, notamment à basse température, que ce soit par rapport aux monocristaux ou aux échantillons microstructurés des fluorures de départ ou des composés dopés<sup>(54)</sup>. Ainsi, est-il possible de multiplier par 4 la conductivité ionique de phases dans le système  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  nanostructuré par rapport au monocristal correspondant (*e.g.*  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$  : de  $\approx 7.10^{-8}$  à  $3.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $T_{\text{amb.}}$ )<sup>(55)</sup>. Il faut noter que le mécanobroyage permettrait d'obtenir, compte tenu de l'énergie très importante apportée localement par le mouvement des billes, des compositions de solutions solides métastables au-delà des limites classiques de solubilité<sup>(56)</sup> observées sur les diagrammes de phases. Pour de tels composés, il convient d'être prudent lors des études en température de conductivité car un risque de démixtion à l'état solide est possible. Vers les hautes températures, il ne faut pas oublier que le caractère nanométrique s'efface petit à petit<sup>(53),(54)</sup>.

La mécanosynthèse de fluorures nanostructurés est donc une voie prometteuse pour une préparation rapide et efficace d'électrolytes solides fluorés de conductivité ionique élevée. Toutefois, comme il a été rapporté par Rongeat *et al.*<sup>(57)</sup>, les phases de ce type structural restent moins performantes que la plupart des composés de type tysonite, qui vont être maintenant présentés.

### **III. Composés de type tysonite**

#### **III.1. Description structurale**

##### **III.1.1. La tysonite : $(\text{La,Ce})\text{F}_3$**

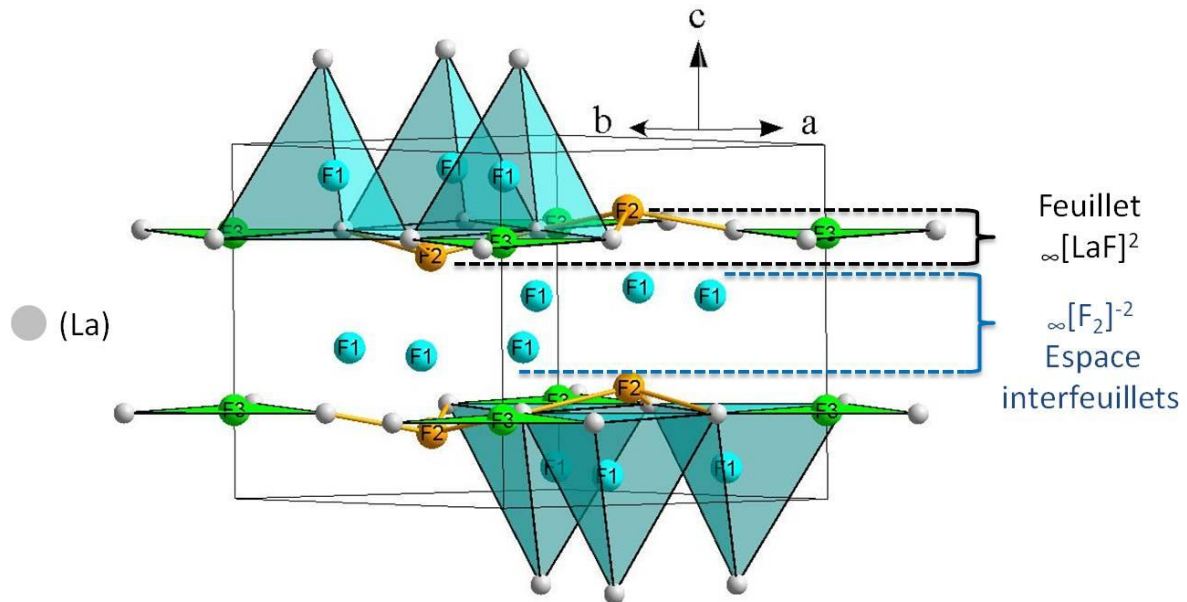
À l'instar de la fluorine, la tysonite se trouve à l'état naturel sous le nom de fluocérite laquelle contient généralement un mélange de lanthane et de cérium  $(\text{La,Ce})\text{F}_3$ . Ce type structural représente la variété allotropique thermodynamiquement stable pour les trifluorures

de terre rare du lanthane à l'holmium. Ces solides très ioniques cristallisent dans une symétrie trigonale avec des atomes de lanthane en coordinence fluorée (9+2). Les paramètres de maille de  $\text{LaF}_3$  sont :  $a = 7.185 (1) \text{ \AA}$  et  $c = 7.351 (1) \text{ \AA}$  et le volume de la maille est  $328.65 (8) \text{ \AA}^3$ .

**Tableau 2 : Coordonnées atomiques de  $\text{LaF}_3$  (SG :  $P-3c1^{(58)}$ ), cf III.1.2.**

	Site (Multiplicité)	x	y	z
La	6f	0.6598 (1)	0	1/4
F1	12g	0.3659 (2)	0.0536 (2)	0.0813 (2)
F2	4d	1/3	2/3	0.1859 (3)
F3	2a	0	0	1/4

La structure peut se décrire comme une succession de feuillets  $\infty[\text{LaF}]^{2+}$  et  $\infty[\text{F}_2]^{-2}$  selon c (**Figure 10**). Les atomes de fluor se répartissent sur trois sites cristallographiques de différentes multiplicités (F1 (12g), F2 (4d) et F3 (2a))<sup>(58)</sup>. Les atomes de fluor F1, les plus nombreux (**Tableau 2**), sont en environnement tétraédrique décentré alors que les atomes de fluor F2 et F3 sont en environnement triangulaire, légèrement au-dessus ou en dessous du plan pour F2 ou exactement dans le plan pour F3 (**Figure 11**).



**Figure 10 :** Maille de la tysonite ( $\text{LaF}_3$ ). En gris les atomes de lanthane, en bleu les atomes de fluor F1, en orange F2 et en vert F3.

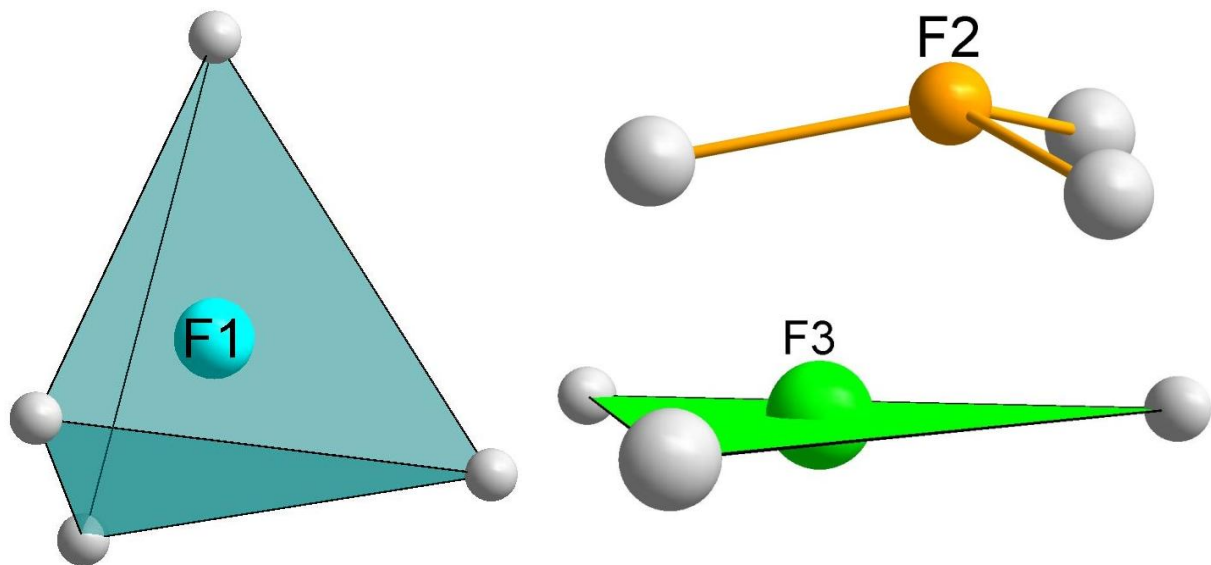


Figure 11 : Environnements des trois sites cristallographiques de fluor dans la structure tysonite.

### III.1.2. Controverse sur le groupe d'espace de la structure tysonite

Le groupe d'espace de la structure tysonite a été sujet à controverse pendant plusieurs années avant d'être figé en 1985. Trois modèles, basés sur les groupes d'espaces  $P-3c1$ ,  $P6_3/mcm$  et  $P6_3cm$  (leurs caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le **Tableau 3**), étaient proposés pour expliquer les données de DRX sur poudre ou monocristaux. Il faut dire qu'un des problèmes de la détermination de la structure provient d'un facteur de diffusion du lanthane beaucoup plus élevé que celui du fluor en diffraction des rayons X. Il en résulte une difficulté pour affiner précisément les positions atomiques du fluor.

Cheetham *et al.* tentent une première étude comparative en 1972 à l'aide de données de diffraction neutronique sur poudre<sup>(59)</sup>. Leurs affinements conduisent à de meilleurs facteurs d'accord pour les groupes  $P-3c1$  et  $P6_3cm$ , comparativement au groupe  $P6_3/mcm$  ( $R_{profile}$  respectivement  $\approx 6\%$  vs  $19\%$ ).  $P6_3/mcm$  est relativement proche de  $P-3c1$  en termes de coordonnées, mais les degrés de liberté diffèrent pour les positions F1 et surtout F2, ce qui est à l'origine de facteurs d'accord médiocres pour  $P6_3/mcm$ . Dans ce groupe, la cote  $z$  de F2 est bloquée à  $\frac{1}{4}$  alors que les affinements dans les deux autres groupes conduisent à une cote hors plan ( $z \approx 0.2$ ). Le choix du groupe d'espace s'est finalement décidé lors de l'étude des propriétés macroscopiques. Sachant que le groupe d'espace  $P6_3cm$  devrait engendrer des signaux pyro- ou piézoélectriques, leur absence conduit à sélectionner  $P-3c1$ .

**Tableau 3** : Positions cristallographiques dans les 3 groupes d'espace proposés pour la tysonite<sup>(59)</sup>.

<i>P-3c1</i>		<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>		<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	
La (6f)	x, 0, 1/4	La (6g)	x, 0, 1/4	La (6c)	x, 0, 1/4
F1 (12g)	x, y, z	F1 (12k)	x, 0, z	F1 (2a)	0, 0, z
F2 (4d)	1/3, 2/3, z	F2 (4c)	1/3, 2/3, 1/4	F2 (4b)	1/3, 2/3, z
F3 (2a)	0, 0, 1/4	F3 (2a)	0, 0, 1/4	F3 (6c)	x, 0, z
				F4 (6c)	x, 0, z

Gregson *et al.* remettent en cause, à l'aide de données de diffraction neutronique sur monocristal<sup>(60)</sup>, ce choix du groupe d'espace en raison de facteurs d'accord nettement meilleurs pour *P6<sub>3</sub>cm* que *P-3c1* ( $R_{factor} = 0.042$  vs  $0.136$ ). Leur rapport mentionne toutefois à nouveau l'absence de propriétés physiques permettant de corroborer les résultats. Le doute est finalement levé en 1985 par Zalkin et Templeton<sup>(58)</sup> qui retravaillent les données précédentes et mettent au jour un possible maillage du monocristal étudié. Sa prise en compte dans les calculs confirme cette fois le choix du groupe d'espace *P-3c1* pour décrire la structure tysonite. Il se révèle en accord avec, entre autres, les propriétés vibrationnelles (spectre infrarouge). Les paramètres atomiques finaux sont reportés dans le **Tableau 2**. Enfin, ce groupe à 3 positions cristallographiques rend parfaitement compte des spectres RMN <sup>19</sup>F (cf. **III.3**)

## III.2. Résultats remarquables de conductivité ionique

Les composés de type tysonite sont nombreux, aussi l'étude présente ne peut être exhaustive et reste limitée aux électrolytes présentés dans les **Chapitres 2 et 3**. Il s'agit tout particulièrement des dérivés performants de LaF<sub>3</sub> mais aussi de SmF<sub>3</sub> et CeF<sub>3</sub>, notamment ceux dopés par des fluorures d'alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba). Pour des informations plus étendues, le lecteur peut se référer à la partie **I.2.2** et aux revues existantes<sup>(19),(61),(62)</sup>.

### III.2.1. Conductivité ionique anisotrope élevée

Si certains paramètres cristallographiques sont encore manquants ou erronés sur nombre de solutions solides, en particulier La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (cf. **Chapitre 2** et <sup>(63)</sup>), de multiples études reportent les conductivités ioniques et électroniques des composés de structure tysonite, la plupart du temps sur monocristal.

Dès les années 1980, Roos, Schoonman *et al.* ont étudié sur monocristal les différents aspects liés à la mobilité des ions F<sup>-</sup> dans LaF<sub>3</sub> et dans la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (x ≤ 0.1). Ont ainsi été mesurées les conductivités ionique<sup>(64)</sup> et électrique<sup>(65)</sup>, la polarisation du matériau massif et des interfaces<sup>(66)</sup>, la relaxation diélectrique<sup>(67)</sup> et la réponse à de faibles courants alternatifs<sup>(68)</sup>. Concernant LaF<sub>3</sub>, plusieurs caractéristiques sont à souligner :

- la conductivité ionique présente une légère anisotropie à basse température : le mouvement des ions fluorure est privilégié selon l'axe c. Cette anisotropie disparaît lorsque la température augmente, vers ≈ 420K, ou avec le taux de dopage, dès x = 0.03, signe d'un changement de régime dans la conductivité<sup>(64)</sup>,

- cinq régimes de conductivité sont identifiés de la température ambiante à ≈ 1000K, suivant la nature des défauts (intrinsèques ou extrinsèques) et les liens entre eux ou avec les cations (défauts de plus en plus libres avec la température, de moins en moins piégés sur les sites F2-F3 (cf **III.3**)<sup>(69)</sup>,

- la conductivité ionique, la meilleure des fluorures binaires (≈ 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>), est supérieure à la conductivité électronique de trois ordres de grandeur à température ambiante<sup>(65)</sup>. Ce rapport en fait un excellent candidat pour des applications électrochimiques (**IV**).

### III.2.2. Maximum de conductivité obtenu par substitution aliovalente

Les caractéristiques précédentes ont été retrouvées lors de très nombreuses études sur le dopage homogène de Sorokin, Sobolev *et al.*. Ils ont ainsi testé une multitude de combinaisons<sup>(19)</sup> entre des terres rares et des dopants tels que les alcalino-terreux et d'autres composés aliovalents (Pb, Cd)<sup>(70)</sup>. A l'image de la fluorine (cf. **II.2**), ils démontrent l'apport important de la substitution à la conductivité ionique dans les fluorures de type tysonite par la création de lacunes anioniques La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>□<sub>x</sub>. De même, ils montrent que le taux de dopage doit rester limité, sous peine d'en perdre le bénéfice. De leurs résultats, on peut retenir que :

- la présence d'une anisotropie de conductivité pour LaF<sub>3</sub> est confirmée<sup>(71)</sup>,
- l'augmentation de la conductivité ionique passe par un maximum, généralement situé à proximité d'un taux de dopage x = 0.05. Un léger décalage apparaît selon la terre rare mais la tendance reste la même. Par contre, ce maximum est plus ou moins marqué selon la nature du dopant et l'est de moins en moins lorsque la température est augmentée<sup>(70)</sup>,

- la chute de la conductivité peut s'expliquer, de façon similaire à ce qui a été observé sur les oxydes et fluorures de type fluorine (**I.2.1** et **II.2.1**), par l'accumulation de défauts et

leur organisation en clusters<sup>(22)</sup>. Il est à noter, par contre, que le maximum est beaucoup plus précoce dans le cas des matériaux de type tysonite comparativement aux oxydes de type fluorine ; il correspond à une concentration en lacunes plus faible (*e.g.* 0.05 lacune /3F contre 0.15 lacune/2O pour la zircone yttrée). Cette observation est reliée au type de défauts différents dans les 2 types structuraux ; des lacunes dans la tysonite et des ions fluorures en positions interstitielles dans la fluorine (**I.2.1**).

- dans le cas des solutions solides  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), c'est le strontium qui est le dopant le plus intéressant, devant le baryum, puis le calcium<sup>(72)</sup>.

- d'autres solutions solides semblent encore plus prometteuses, mais la littérature est pauvre en résultats, en particulier pour  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(22)</sup> et  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(19)</sup>.

Toutes les valeurs de conductivité ionique pertinentes permettant un classement des électrolytes solides de type tysonite sont reportées dans le **Tableau 4**.

### III.2.3. Mise en forme de matériaux polycristallins

Beaucoup moins étudiés que les monocristaux correspondants, les matériaux polycristallins sont à l'origine de conclusions globalement similaires. Différentes techniques de pastillage ont été mises en œuvre comme détaillé précédemment pour les fluorures de structure fluorine (cf. **II.2.2**) de façon à atteindre des compacités supérieures à 90%. Dans le cas de la tysonite, le pressage à chaud a également été utilisé : il permet d'obtenir des céramiques translucides voire transparentes<sup>(73)</sup>. Il présente comme inconvénient majeur de polluer les fluorures avec les constituants du moule, en particulier le carbone, rédhibitoire pour un électrolyte car source de conduction électronique<sup>(71)</sup>.

Il ressort de ces mesures de conduction que les défauts hétérogènes, tels que les joints de grains, sont néfastes aux propriétés de conductivité, contrairement à ce qui a été vu pour les composés de type fluorine (**II.2**). Comme le mécanisme de conductivité dans la structure tysonite est de type lacunaire, la présence de joints de grains a semble-t-il un effet bloquant. Ceci explique la chute de deux ordres de grandeur en moyenne de la conductivité de pastilles pressées à froid, par rapport aux monocristaux<sup>(71)</sup>. Il faut tout de même noter que l'apport d'énergie (chaleur) permet de réduire la porosité des pastilles, de diminuer la proportion des joints de grains et ainsi, de se rapprocher des valeurs de conductivité sur monocristal<sup>(71)</sup> (**Tableau 4**).

**Tableau 4 :** Classement des meilleurs électrolytes solides fluorés de type tysonite ( $RE = La-Sm$ ) en fonction de leur conductivité ionique à basse température (selon les données exploitables de la bibliographie)<sup>(19),(22),(66),(67),(70),(72)-(77)</sup>

Solution solide	Type d'échantillon	Température (K)	$\sigma$ ( $S.cm^{-1}$ )	Référence	
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Monocristal	255	3.10E-05	(70)	
$Ce_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$		5.00E-04	(19)		
$Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		3.70E-04	(74)		
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		3.00E-04	(72)		
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		2.90E-04	(72)		
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		2.80E-04	(74)		
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		2.20E-04	(74)		
$Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		1.60E-04	(74)		
$Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		1.60E-04	(74)		
$Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		1.40E-04	(72)		
$Pr_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		1.30E-04	(74)		
$Pr_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		1.05E-04	(72)		
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		8.00E-05	(72)		
$Ce_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		8.00E-05	(74)		
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		7.00E-05	(74)		
$Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		6.00E-05	(72)		
$La_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$		4.00E-05	(19)		
$Pr_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		4.00E-05	(72)		
$Pr_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		4.00E-05	(74)		
$La_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		2.50E-05	(72)		
$La_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		2.00E-05	(74)		
$Ce_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		1.50E-05	(74)		
$Nd_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		1.50E-05	(72)		
$Nd_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$		1.50E-05	(74)		
$La_{0.37}Nd_{0.63}F_3$		6.00E-06	(19)		
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$		Pastille (F, $\approx 95\%$ )	5.00E-06	(75)	
$Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		Pastille (CP, $\approx 80\%$ )	5.00E-06	(75)	
$SmF_3$		Monocristal	7.50E-07	(73)	
$Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$		Pastille (CP, $\approx 80\%$ )	2.00E-08	(75)	
$La_{0.929}Ba_{0.071}F_{2.929}$		Monocristal	297	8.10E-05	(66)
$Sm_{0.96}Ca_{0.04}F_{2.96}$			323	6.00E-04	(22)
$La_{0.92}Ba_{0.08}F_{2.92}$			2.70E-04	(77)	
$La_{0.928}Ba_{0.072}F_{2.928}$			2.60E-04	(77)	
$La_{0.905}Ba_{0.095}F_{2.905}$	2.40E-04		(77)		
$La_{0.895}Ba_{0.105}F_{2.895}$	2.10E-04		(67)		
$La_{0.988}Ba_{0.012}F_{2.988}$	1.20E-04		(77)		
$La_{0.997}Ba_{0.003}F_{2.997}$	6.70E-05		(77)		
$LaF_3$	6.70E-06		(77)		
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Pastille (CP, $\approx 80-90\%$ )		333	6.00E-06	(76)
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Pastille (HP, $\approx 95\%$ )	350	6.00E-04	(71)	
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$			4.00E-04	(71)	
$Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$			4.00E-04	(71)	
$Nd_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$			9.00E-05	(71)	
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$			5.00E-05	(71)	
$LaF_3$			2.00E-05	(71)	



CeF <sub>3</sub>			2.00E-05	(71)
PrF <sub>3</sub>			5.00E-06	(71)
LaF <sub>3</sub>	Pastille (CP, ≈70%)		2.00E-07	(71)
Nd <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>	Pastille (F, ≈95%)	415	6.00E-04	(75)
La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>			4.00E-04	(75)
La <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>			1.60E-04	(75)
La <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>			1.50E-04	(75)
NdF <sub>3</sub>	Pastille (HP, ≈95%)	800	9.00E-03	(71)

### III.3. Chemins de conduction

#### III.3.1. Premières propositions de chemins de conduction

L'explication de la conductivité élevée des phases dopées de type tysonite n'est pas aussi immédiate que pour la fluorine avec l'apport des ions fluorure interstitiels. Si les études de conductivité décrites précédemment sont complètes, elles ne permettent que de déterminer le comportement à une échelle macroscopique de la mobilité ionique. C'est pourquoi différentes études de résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN <sup>19</sup>F) ont été menées. Cette technique (voir principe en **Annexes**) permet en effet de sonder l'environnement immédiat des atomes de fluor et d'ainsi déterminer les caractéristiques des différents sites cristallographiques dans lesquels ces atomes sont répartis.

Les pionniers des expériences de RMN, Roos, Aalders, *et al.*, confirment l'existence de trois sites de fluor distincts<sup>(78)</sup>. Les premiers travaux sur monocristal, sur LaF<sub>3</sub> et la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub><sup>(77)-(79)</sup>, ne comportent pas de spectres mais uniquement des résultats sur les temps de relaxation. À l'aide de ces données et de modèles de probabilité de sauts, ils établissent que le comportement dynamique des fluors F2 et F3 est très proche et ce, d'autant plus que le dopage est élevé. Ils assimilent donc ces deux sites à un seul et même sous-réseau d'atomes de fluor (F<sub>2,3</sub>) dans lequel les lacunes et les anions seraient plus mobiles que ceux présents sur le site F1 (**F<sub>2,3</sub> > F<sub>1</sub>**).

Néanmoins, ces premières conclusions ont vite été battues en brèche par l'étude de Brach et Schulz sur LaF<sub>3</sub><sup>(80)</sup>. Ces derniers représentent les fonctions de probabilité de densité (PDF - Probability Density Functions) pour les 3 sites et montrent qu'une séparation des comportements sur F2 et F3 était accessible. En se basant sur les barrières d'énergie potentielle entre les différents sites, ils classent les mobilités et chemins de conduction dans l'ordre : **F<sub>1</sub>-F<sub>1</sub> et F<sub>3</sub>-F<sub>3</sub> > F<sub>1</sub>-F<sub>3</sub>-F<sub>1</sub>**.

Ces résultats ont été confirmés et affinés par les travaux de Privalov, Murin *et al.*, premiers auteurs qui publient des spectres RMN  $^{19}\text{F}$  de composés de type tysonite, en particulier de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(81),(82)</sup>. Si la résolution instrumentale est insuffisante pour discriminer les contributions des sites F2 et F3, ils peuvent tout de même déterminer que la probabilité de sauts entre les sites se classe selon l'ordre suivant :  $\mathbf{F_1-F_1} > \mathbf{F_1-F_{2,3}} > \mathbf{F_{2,3}-F_{2,3}}$ . En effet, avec l'augmentation du dopage et pour une même température, le déplacement chimique du pic attribué à F1 augmente. Cette élévation, associée à un rapport d'intensité des pics  $\text{F}_1:\text{F}_{2,3}$  qui augmente également<sup>(81)</sup>, est le signe de l'apparition de sauts du site F1 vers les sites F2 et F3.

### III.3.2. Ajustement et complétion de ces chemins

L'hypothèse sur la mobilité ionique des ions fluorure se manifestant en premier lieu entre sites F1 a été validée par Wang et Grey<sup>(83)</sup>. De plus, leurs expériences de RMN  $^{19}\text{F}$  sur poudre à haute résolution par rotation à l'angle magique ont, pour la première fois, mené à la séparation des raies attribuées à F2 et F3. Leur travail sur  $\text{LaF}_3$  et sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  faiblement dopée ( $x = 0.01$ ) repose notamment sur l'évolution des intensités et des ratios d'intensité. Dans cette étude, le rapport  $\text{F}_1:\text{F}_{2,3}$  augmente également avec l'élévation de la température et le taux de dopage, comme vu précédemment. Par ailleurs, la disparition du pic attribué à F3 avant celui de F2 au profit de F1 conduit à proposer la dynamique suivante :  $\mathbf{F_1-F_1} > \mathbf{F_1-F_3} > \mathbf{F_1-F_2}$ .

Les travaux ultérieurs de Sobolev *et al.* sur de nombreuses solutions solides de type  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  ( $\text{R} = \text{La-Er}$ ,  $\text{M} = \text{alcalino-terreux}$ ) ont globalement confirmé cette proposition de chemins de conduction pour tous les composés de type tysonite. Ces auteurs proposent<sup>(70)</sup>, en relation avec l'anisotropie de conductivité<sup>(64)</sup> et en accord avec les résultats des différents régimes conductifs proposés par Fujara *et al.*<sup>(69)</sup>, la température de 420 K comme seuil de d'échange  $\text{F}_1\text{-F}_{2,3}$ .

Malgré un travail colossal des équipes russes sur de multiples solutions solides, il reste encore à préciser si la classification des chemins de conduction proposée par Wang et Grey peut s'appliquer à toutes les solutions solides de type tysonite. Si la localisation préférentielle des lacunes anioniques sur le site F1 a été évoquée lors de ces expériences de RMN du solide<sup>(84)</sup>, cette conclusion reste à confirmer par une étude de diffraction neutronique permettant l'affinement des taux d'occupation des sites du fluor. Une équipe évoque une telle étude mais les résultats n'ont jamais été publiés<sup>(37)</sup>.

### **III.4. Tentatives de nanostructuration**

#### III.4.1. Nanostructuration à partir de poudres microcristallines

Comme on l'a vu au paragraphe **III.2.3**, les composés microcristallins de type tysonite semblent moins sensibles à l'apport de défauts hétérogènes que ceux de type fluorine. Toutefois, il est admis que l'obtention de cristallites de tailles nanométriques peut améliorer la surface d'échange entre les grains et ainsi, faciliter le mouvement des lacunes et des ions fluorure. Cette incertitude peut expliquer le fait que la nanostructuration de composés tysonite n'a été explorée que récemment. La première des rares tentatives a été celle menée par mécanobroyage en 2008 par Sobolev *et al.* sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(85)</sup> et plusieurs résultats notables s'en dégagent :

- la nanostructuration de ces composés par broyage planétaire est aisée (tailles de 10-30 nm), rapide (< 180 min) et peu coûteuse (synthèse à basse température contrairement à la voie solide-solide classique),

- comme pour les composés de type fluorine, il semble possible d'étendre le domaine de solubilité avec apparition d'une phase métastable mais le manque de données thermodynamiques en-dessous de 900°C dans le diagramme de phases empêche de conclure.

- les poudres nanométriques sont plus sensibles à l'hydrolyse que les composés microcristallins correspondants. Des précautions pour la préparation et la récupération des échantillons sont donc nécessaires avec en particulier un travail sous atmosphère contrôlée (boîte à gants),

- l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de conductivité ionique est difficilement évaluée. Si un pressage uniaxial est utilisé pour obtenir la pastille, la compacité qui en résulte, généralement inférieure à 90%, ne permet pas d'avoir des valeurs de conductivité fiables. Des recuits de la pastille à haute température permettent il est vrai d'approcher les valeurs sur monocristal ou sur échantillons microcristallins mais malheureusement, l'échantillon n'est de ce fait plus nanostructuré.

### III.4.2. Nanosynthèse d'électrolytes de type tysonite

Si les quelques résultats relevés sur la nanostructuration de fluorures de type tysonite ne permettent pas d'évaluer son effet sur les propriétés de conductivité, la première étude de Fichtner *et al.* a montré que l'utilisation d'une tysonite nanostructurée comme électrolyte permettait des cycles de charge-décharge dans des batteries FIB<sup>(86)</sup>.  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.05, 0.10$  et  $0.15$ ) est préparé directement par mécanosynthèse à partir de poudres commerciales de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$ . Les valeurs de conductivité obtenues sur des pastilles non frittées sont en accord avec les résultats cités en **III.4.1** :  $\approx 5.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ , valeur un peu inférieure à celle d'un monocristal de  $\text{LaF}_3$  non dopé (**Tableau 4**). Ces modestes performances suffisent pour réaliser un test électrochimique. Toutefois, il est nécessaire d'avoir un électrolyte plus performant pour augmenter les vitesses de cyclage ; il est généralement admis que des valeurs proches de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$  doivent être atteintes. L'équipe de Fichtner a tenté d'améliorer la conductivité de ses électrolytes en frittant des pastilles de  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  à haute température ( $800^\circ\text{C}$ ). Le gain en conductivité est évident mais l'échantillon n'est probablement plus nanostructuré<sup>(87)</sup> et de plus, une démixtion de la solution solide est observée. Cette démixtion est liée au dépassement de la limite de solubilité dans le système binaire  $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2$ , à la température de recuit choisie (**Figure 7**).

La seule autre étude de nanosynthèse d'électrolytes de type tysonite est celle, également très récente (2014), de Düvel *et al.* Partant de la structure fluorine  $\text{BaF}_2$ , il ont étudié par mécanobroyage tout le domaine de concentration de la solution solide  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ . Etant donné leurs conditions de broyage très dures, ils affirment pouvoir atteindre le domaine structural de la tysonite, sans démixtion, avec une transition dite continue fluorine-tysonite<sup>(56)</sup>. Connaissant le diagramme d'équilibre et sachant que les diffractogrammes de rayons X obtenus présentent des pics de diffraction très larges, il convient d'être prudent sur ces conclusions d'autant plus que les valeurs de conductivité indiquées se révèlent bien plus faibles que celles rapportées habituellement (cf. **III.4.1**).

Au bilan, l'effet de la nanostructuration des fluorures de type tysonite sur les propriétés de conduction reste donc à évaluer. Il faut en particulier trouver une technique de préparation de pastilles de compacité supérieure à 90% tout en préservant l'échelle nanométrique des échantillons.

## IV. Applications des électrolytes solides fluorés

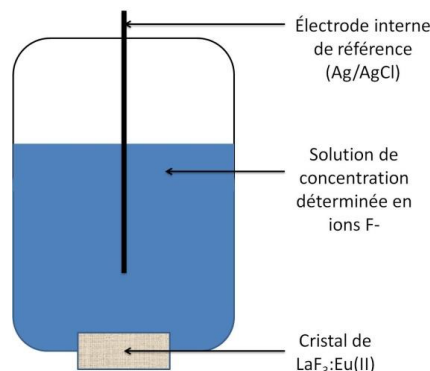
### IV.1. Électrode spécifique au fluor

Les électrodes spécifiques sont des dispositifs électrochimiques permettant de mesurer l'activité, et donc de déterminer la concentration, d'un ion donné dans une solution. Cela est possible grâce à la présence d'une membrane sélective à cet ion en équilibre entre une solution interne de concentration connue et celle de concentration inconnue (**Figure 12**). Il s'établit alors entre les deux faces de la membrane une différence de potentiel reliée à l'activité de l'ion considéré et gouvernée par une relation de type Nernst (tenant compte d'éventuels ions interférants) :

$$F. E. M. = E_C + \frac{R. T}{n. F} * \log (a_i + K_{ij} a_j^{\frac{n}{z}})$$

*Équation 4 : Expression de la Force ÉlectroMotrice (FEM) mesurée lors d'un dosage par électrode spécifique où  $E_C$  représente la constante de cellule ( $E_{spé} - E_{réf}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température de mesure,  $n$  la charge de l'ion étudié,  $F$  la constante de Faraday,  $a_i$  l'activité de l'ion étudié et  $K_{ij}$ ,  $a_j$  et  $z$  la constante de sélectivité, l'activité et la charge d'un éventuel ion  $j$  interférant.*

Un grand nombre d'électrodes dites spécifiques ou sélectives sont aujourd'hui commercialisées, la plus connue étant l'électrode de verre qui permet de mesurer le pH (activité des ions  $H^+$ ). Certaines électrodes spécifiques utilisent comme interface des membranes solides. C'est le cas notamment de l'électrode spécifique au fluor dans laquelle la membrane ionique est un cristal de  $LaF_3$  de structure tysonite souvent dopé à l'euprium divalent pour améliorer ses propriétés de conduction<sup>(88)</sup>.



**Figure 12** : Schéma de composition de l'électrode spécifique au fluor

Un des avantages de cette électrode est sa forte sélectivité, la meilleure après celle de l'électrode pH. La sélectivité est égale à  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour les ions  $OH^-$ , seul interférant majeur<sup>(89)</sup>. Ce problème est facilement évité en tamponnant à 5.5 (tampon TISAB) le pH de la

solution à titrer. Si le pH de la solution devient trop acide, l'équilibre  $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$  ( $\text{pK}_A = 3.2$ ) intervient et par conséquent, une partie des ions fluorure est masquée.

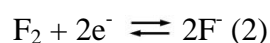
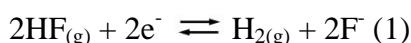
Un des rares désavantages de cette électrode au fluorure de lanthane est sa sensibilité aux ions métalliques qui peuvent masquer une partie des ions fluorure en les complexant. Cette sensibilité peut être contournée par l'ajout d'agents complexants plus puissants que les ions  $\text{F}^-$  tels que l'EDTA ou le CDTA<sup>(90)</sup>. Toutes ces considérations font de l'électrode spécifique au fluor un outil analytique de premier choix. Il est à la base de la norme AFNOR utilisée aujourd'hui dans nombre de laboratoires d'analyse des eaux pour évaluer la teneur en fluor des eaux potables<sup>(91),(92),(93)</sup>. Cette électrode peut même être appliquée à l'analyse de produits manufacturés ou alimentaires<sup>(94)</sup> et fait toujours l'objet de recherches comme en témoigne un récent brevet<sup>(95)</sup>.

## IV.2. Capteurs chimiques (analyses gazeuses)

En se basant sur la génération d'une force électromotrice (f.e.m.) aux interfaces d'une membrane ionique fluorée (**IV.1**), il est possible de développer des capteurs, non plus en milieux liquides, mais gazeux. La f.e.m. générée dépendra cette fois de l'évolution des pressions partielles à l'électrode indicatrice (électrolyte fluoré) et à l'électrode de référence : l'activité dans l'**Équation 4** est remplacée par le rapport des pressions partielles. On peut ainsi mettre en place deux types principaux de capteurs :

- (i) ceux de mesure directe de la quantité de HF ou  $\text{F}_2$  gazeux,
- (ii) ceux de mesure indirecte d'autres espèces gazeuses (typiquement  $\text{O}_2$ ).

Dans le premier cas (i), il s'agit notamment de contrôler la quantité de fluorures dégagés dans l'air lors de certains procédés industriels<sup>(96)</sup>, ou encore de détecter la teneur en gaz de type (chloro)fluorocarbures<sup>(97)</sup> (destructeurs de la couche d'ozone et interdits depuis 25 ans). On se base alors sur les deux équilibres :



Il est possible de construire des détecteurs dont la sensibilité et la sélectivité sont très élevées ( $0\text{-}10^3 \text{ mg.m}^{-3}$  pour HF et sensibilité de 1:1200 par rapport à  $\text{SO}_2$ <sup>(19)</sup>).

Dans le cas de la détection d'oxygène (ii), la solution technique la plus évidente est d'utiliser des électrolytes solides à ions oxyde. Néanmoins, pour de faibles pressions partielles en oxygène, la conductivité électronique est suffisante pour perturber les mesures<sup>(98)</sup>. Il est donc préféré, par exemple pour la détection de très faibles taux d'oxygène (*e.g.* production

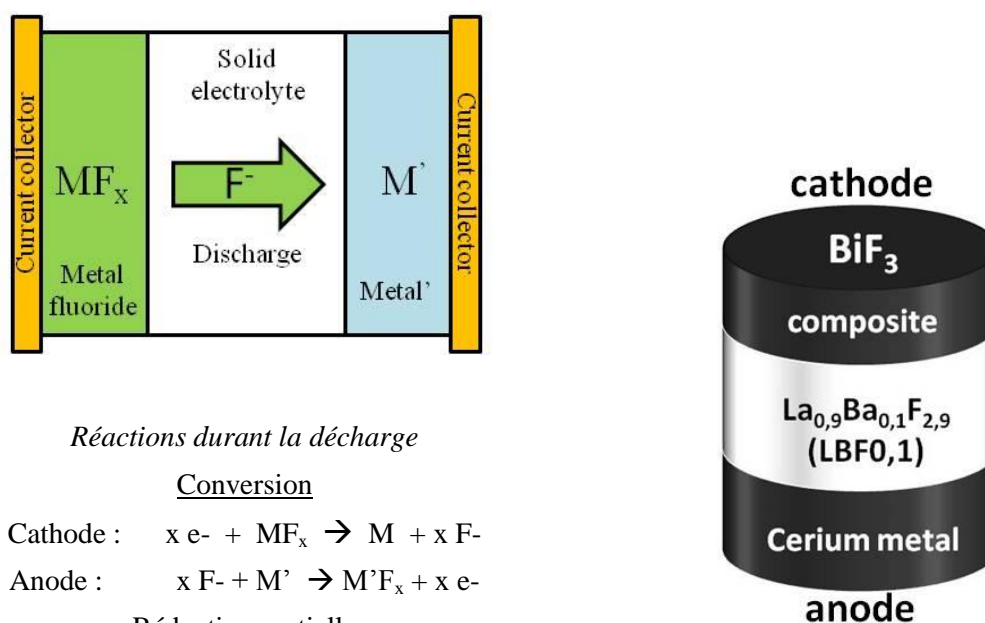
d'aciers), des fluorures ou oxyfluorures, du fait de leur forte hygroscopicité. La formation de CaO à partir de la fluorine CaF<sub>2</sub> se fait selon l'équilibre suivant :  $\text{CaF}_{2(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{F}_{2(g)}$ . Celui-ci se retrouve déplacé selon l'évolution de la pression partielle en oxygène<sup>(98)</sup>. Ainsi, les électrolytes solides fluorés (e.g. La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), permettent d'atteindre des taux de détection extrêmement bas et précis, jusqu'à  $P_{\text{O}_2} = 10^{-18} \text{ Pa}$ <sup>(99),(19)</sup>.

### **IV.3. Les batteries tout solide à ions fluorure (FIB)**

Une des applications les plus prometteuses pour les électrolytes solides fluorés est leur utilisation dans des batteries tout solide à ions fluorure (Fluoride Ion Battery - FIB). Leurs conductivités ioniques élevées dès la température ambiante permettent d'envisager leur utilisation dans des applications de stockage réversible de l'énergie. Par ailleurs, comme détaillé en **Introduction**, le besoin en technologies alternatives, plus performantes que les batteries Li-ion actuelles, continue de s'accroître. À la fois d'un point de vue des performances théoriques mais aussi de la possibilité de s'affranchir du lithium, les FIB représentent une alternative crédible. En effet, le calcul des enthalpies libres de Gibbs de différentes combinaisons de fluorures métalliques et de métaux (cf. **Annexes**) conduit à des capacités massiques et volumiques théoriques de trois à cinq fois supérieures à celles des batteries classiques Li-ion en service actuellement avec des potentiels semblables, voire plus élevés, de 3 à plus de 4 V. Ainsi la réaction entre CoF<sub>3</sub> et Mg ( $\text{CoF}_3 + \text{Mg} = \text{Co} + \text{MgF}_2$ ) présente-t-elle un potentiel de 2.9 V et promet-elle une capacité et une densité d'énergie d'environ 530 mAh.g<sup>-1</sup> et 1530 Wh.kg<sup>-1</sup>, respectivement.

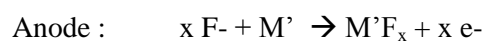
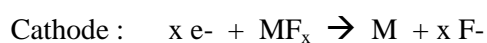
L'intérêt porté à ces générateurs électrochimiques est apparu dès les années 1970 avec un brevet à la clé<sup>(100)</sup>. Les premiers prototypes étaient fonctionnels mais les performances réelles étaient insuffisantes pour passer à l'échelle industrielle<sup>(101)</sup> et de plus, souffraient de l'utilisation de fluorures présentant une toxicité non négligeable (fluorures de plomb)<sup>(102),(103)</sup>. Les travaux sur ces systèmes ont connu très récemment un nouvel élan lors de l'étude en 2011 de Fichtner *et al*<sup>(86)</sup>. Basées sur l'assemblage présenté en **Figure 13**, les performances reportées, certes moins élevées que les valeurs théoriques, se révèlent tout de même encourageantes, en particulier sur la bonne tenue au cyclage et les capacités atteintes. Ces premiers résultats ont été obtenus en utilisant une solution solide de type tysonite La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> ( $x \leq 0.15$ ). Malgré différentes tentatives de perfectionnement des dispositifs<sup>(57),(87),(104)</sup>, les principaux verrous technologiques à lever sont liés à une conductivité ionique de l'électrolyte

trop faible (due à une compacité inférieure à 90%) pour effectuer des cyclages charge-décharge rapides et à des phénomènes d'oxydation, en particulier côté anode.

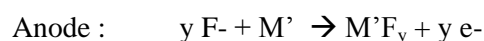


Réactions durant la décharge

Conversion



Réduction partielle



**Figure 13** : Schémas de fonctionnement d'une FIB lors d'une décharge (gauche, avec les réactions électrochimiques correspondantes) et de l'assemblage<sup>(86)</sup> concret associé (droite).

Compte tenu du contexte actuel, les travaux initiaux sur les FIB sont à l'origine d'un certain engouement dont le projet ANR FLUOBAT<sup>(105)</sup> est représentatif. Le présent travail, qui émane de ce projet, a pour objectif d'évaluer les performances d'une batterie tout solide basée sur le transport d'ions fluorure et d'identifier les combinaisons chimiques optimales de matériaux fluorés des compartiments cathode/électrolyte/anode. Cet objectif doit être atteint en termes de performances électrochimiques et de stabilités chimique et thermique tout en gardant à l'esprit le coût et les impératifs liés à l'environnement et la sécurité (cf. **Annexes**). Ce projet regroupe 4 laboratoires académiques (IMMM, ICMCB, PHENIX, CEMHTI) et 2 industriels (SAFT, SOLVAY). L'activité des laboratoires de Bordeaux et du Mans a été consacrée à l'élaboration et la mise en forme de matériaux fluorés pour les électrodes et surtout l'électrolyte, élément clé des FIB. Pour ce dernier, une démarche détaillée d'élaboration de conditions de synthèses, de référentiels cristallographiques et de techniques de nanostructuration et de mise en forme adaptées a été suivie et va maintenant être exposée. Les résultats qui en sont issus constituent le cœur de l'étude qui va suivre dans ce manuscrit (**Chapitres 2 et 3**).



## Références

- (1) K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, **14**,043502
- (2) M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity Art.1339*, 1839, (London: Taylor and Francis).
- (3) M. O'Keeffe, *Superionic Conductors*, 1976, ed G.D. Mahan, W.L. Roth, (NewYork: Plenum Press) p 101.
- (4) B. A. Averill, P. Eldredge, *Principles of General Chemistry*, 2012.
- (5) F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, A. Brisse, A.-L. Sauvet, C. Barthet, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 2009, **18**, 1183-89.
- (6) K. E. D. Wapenaar, J. L. Van Koesveld, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1981, **2**, 145-54.
- (7) W. Nernst, *Mutter Erde*, vol. **2**, ed. Spemann, Berlin, 1899, pp 192 & 367.
- (8) A. I. Ioffe, D. S. Rutman, S. V. Karpachov, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 141-142.
- (9) N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, Accepted Manuscrit.
- (10) B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 95-110.
- (11) R. Punn, A. M. Ferreira, D. C. Sinclair, C. Greaves, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15386-15387.
- (12) P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature*, 2000, **404**, 856-858.
- (13) E. C. Subbarao, H. S. Maiti, *Solid State Ionics*, 1984, **11**, 317-338.
- (14) G. B. Balazs, R. S. Glass, *Solid State Ionics*, 1995, **76**, 155-162.
- (15) B. O. H. Grope, T. Zacherle, M. Nakayama, M. Martin, *Solid State Ionics*, 2012, **225**, 476-483.
- (16) C. Tubandt, E. Lorentz, *Z. Phys. Chem. B*, 1914, **24**, 513-543.
- (17) D. O. Rayleigh, *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**, 1876.
- (18) C. E. Derrington, A. Navrotsky, M. O'Keeffe, *Solid State Commun.*, 1976, **18**, 47-.
- (19) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 2007, **52**, 842-863.
- (20) N. Vaidehi, R. Akila, A.K. Shukla, K. T. Jacob, *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**, 909-916.
- (21) V. Ya. Kavun, A. I. Ryabov, I. A. Telin, A. B. Podgorbunskii, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov, V. K. Goncharuk, *J. Struct. Chem.*, 2012, **53**, 290-294.
- (22) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, **43**, 398-409.
- (23) L. N. Patro, K. Hariharan, *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**, 732-737.
- (24) L. N. Patro, K. Hariharan, *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**, 2492-2497.
- (25) L. N. Patro, K. Hariharan, *Mater. Lett.*, 2012, **80**, 26-28.
- (26) V. Y. Kavun, N. F. Uvarov, A. S. Ulihin, A. B. Slobodyuk, E. B. Merkulov, R. M. Yaroshenko, V. K. Goncharuk, *Solid State Ionics*, 2012, **225**, 645-648.
- (27) A. Düvel, M. Wilkening, S. Wegner, A. Feldhoff, V. Šepelák, P. Heitjans, *Solid State Ionics*, 2011, **184**, 65-69.
- (28) G. Cakmak, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, **635**, 631-636.
- (29) G. Cakmak, T. Pilz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 1411-1415.
- (30) J.-P. Bastide, A. Bouamrane, J. Carré, P. Claudy, D. Mourksi, J.-P. Candy, B. Frit, J.-P. Laval, *Mater. Res. Bull.*, 1995, **30**, 183-191.
- (31) R. H. Nafziger, N. Riazance, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**, 130-134.
- (32) W. L. Bragg, Roy, *Roy. Soc. Proc., A*, 1914, **89**, 468-489.
- (33) J. Short, R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 1860-1861.
- (34) J.-P. Laval, B. Frit, *J. Solid State Chem.*, 1983, **49**, 237-246.

- (35) A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, D. Steele, R. I. Taylor, B. T. M. Willis, *Solid State Commun.*, 1970, **8**, 171–173.
- (36) J.-P. Laval, A. Mikou, B. Frit, G. Roult, *Solid State Ionics*, 1988, **28-30**, 1300–1304.
- (37) A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, M. J. Cooper, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1971, **4**, 3107.
- (38) J. M. Reau, S. Matar, G. Villeneuve, J. L. Soubeyroux, *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**, 563.
- (39) B. M. Voronin, S. V. Volkov, *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, **62**, 1349–1358.
- (40) A. K. Ivanov-Shits, N. I. Sorokin, P. P. Fedorov, B. P. Sobolev, *Solid State Ionics*, 1989, **31**, 253–268.
- (41) E. I. Ardashnikova, V. A. Prituzhalov, I. B. Kutsenok, *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids*, A. Tressaud, Ed., Chippingham: Willey, 2010, pp. 423–468.
- (42) K. E. D. Wapenaar, J. L. Van Koesveld, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1981, **2**, 145–154.
- (43) N. I. Sorokin, M. W. Breiter, *Solid State Ionics*, 1999, **116**, 157–165.
- (44) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 2012, **57**, 555–559.
- (45) V. Y. Kavun, A. B. Slobodyuk, E. A. Tararako, V. K. Goncharuk, N. F. Uvarov, V. I. Sergienko, *Inorg. Mater.*, 2007, **43**, 301–309.
- (46) S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, T. Kanazawa, *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**, 2103–2109.
- (47) K. Hariharan, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3469–3473.
- (48) N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature*, 2000, **408**, 946–949.
- (49) J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, **23**, 171–263.
- (50) X. X. Guo, J. Maier, *Surf. Sci.*, 2004, **549**, 211–216.
- (51) X. X. Guo, I. Matei, N. Y. Jin-Phillipp, P. A. van Aken, J. Maier, *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 114321.
- (52) G. Scholz, I. Dörfel, D. Heidemann, M. Feist, R. Stösser, *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**, 1119–1128.
- (53) W. Puin, P. Heitjans, *Nanostruct. Mater.*, 1995, **6**, 885–888.
- (54) B. P. Sobolev, I. A. Sviridov, V. I. Fadeeva, S. N. Sul’yanov, N. I. Sorokin, Z. I. Zhmurova, P. Herrero, A. Landa-Canovas, R. M. Rojas, *Crystallogr. Rep.*, 2005, **50**, 478–485.
- (55) C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2103–2110.
- (56) A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 7117–7129.
- (57) C. Rongeat, M. A. Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 4943–4950.
- (58) A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1985, **41**, 91–93.
- (59) A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, H. Fuess, A. F. Wright, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1976, **32**, 94–97.
- (60) D. Gregson, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. H. Lander, A. N. Cormack, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1983, **39**, 687–691.
- (61) L. N. Patro, K. Hariharan, *Solid State Ionics*, 2013, **239**, 41–49.
- (62) B. P. Sobolev, N. I. Sorokin, *Crystallogr. Rep.*, 2014, **59**, 807–830.

- (63) J. Chable, B. Dieudonné, M. Body, C. Legein, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, A. Tressaud, V. Maisonneuve, A. Demourgues, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19625-19635.
- (64) A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1984, **13**, 191–203.
- (65) A. Roos, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1984, **13**, 205–211.
- (66) A. Roos, J. Schoonman, D. Franceschetti, *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, **46**, 645–653.
- (67) A. Roos, J. Schoonman, M. Buijs, K. E. D. Wapenaar, *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, **46**, 655–664.
- (68) A. Roos, D. Franceschetti and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1984, **12**, 485–491.
- (69) F. Fujara, D. Kruk, O. Lips, A. Privalov, V. Sinitsyn, H. Stork, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 2350-2357.
- (70) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Phys. Solid State*, 2008, **50**, 416–421.
- (71) N. I. Sorokin, A. N. Smirnov, P. P. Fedorov, B. P. Sobolev, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, **45**, 606–608.
- (72) N. I. Sorokin, E. A. Krivandina, Z. I. Zhmurova, B. P. Sobolev, M. V. Fominykh, V.V. Fistul, *Phys. Solid State*, 1999, **41**, 573–575.
- (73) V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I. Furár, *J. Rare Earths*, 2008, **26**, 225-232.
- (74) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, E. A. Krivandina, Z. I. Zhmurova, *Crystallogr. Rep.*, 2015, **60**, 123-129.
- (75) N. I. Sorokin, N. A. Ivanovskaya, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 2014, **59**, 248-251.
- (76) J. Schoonman, G. Oversluizen and K. E. D. Wapenaar, *Solid State Ionics*, 1980, **1**, 211–221.
- (77) A. F. Aalders, A. Polman, A. F. M. Arts, H. W. De Wijn, *Solid State Ionics*, 1983, **9&10**, 539–542.
- (78) A. Roos, A. F. Aalders, J. Schoonman, A. F. M. Arts, H. W. De Wijn, *Solid State Ionics*, 1983, **9&10**, 571–574.
- (79) A. F. Aalders, A. F. M. Arts, H. W. De Wijn, *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 5412
- (80) I. Brach, H. Schulz, *Solid State Ionics*, 1985, **15**, 135–138.
- (81) A. F. Privalov, H.-M. Vieth, I. V. Murin, *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, **6**, 8237-8243.
- (82) C. Hoff, H.-D. Wiemhöfer, O. Glumov, I. V. Murin, *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**, 445–449.
- (83) F. Wang, C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1068–1070.
- (84) M. A. Denecke, W. Gunsser, A. F. Privalov, I. V. Murin, *Solid State Ionics*, 1992, **52**, 327–331.
- (85) B. P. Sobolev, I. A. Sviridov, V. I. Fadeeva, S. N. Sul'yanov, N. I. Sorokin, Z. I. Zhmurova, I. I. Khodos, A. S. Avilov, M. A. Zaporozhets, *Crystallogr. Rep.*, 2008, **53**, 868–880.
- (86) M. Anji Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17059.
- (87) C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2103–2110.
- (88) M. S. Frant, J. W. Ross, *Science*, 1966, **154**, 1553-1555.
- (89) N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, P. Clechet, *Techniques de l'Ingénieur, PE*, 1994, 360–10.
- (90) M. Frant, J. W. Ross Jr, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 1169–1171.
- (91) Qualité de l'eau - Dosage de l'ion fluorure - Méthode potentiométrique. Norme AFNOR NF T90-004 de 01/08/2002.

- (92) J. Motter, S. T. Moyses, B. H. S. França, M. L. de Carvalho, S. J. Moyses, *Rev Panam Salud Publica*, 2011, **29**, 120–125.
- (93) R. K. Kobos, L. F. Pelosi, "Fluoride ion-selective electrodes based upon superionic conducting ternary compounds and methods of making", Brevet EP0345052 (A2), 06 Décembre 1989.
- (94) A. Jurić, A. Prkić, J. Giljanović, M. Brkljača, V. Sokol, P. Bošković, T. Vukušić, *Int. J. Electrochem. Sci*, 2014, **9**, 5409–5415.
- (95) Z. Sun, S.J. West, X. Wen, J.Y. D'Heilly, "Improved fluoride ion selective electrode", Brevet WO2007100490 (A2), 07 Septembre 2007.
- (96) A. A. Ennan, A. B. Tonkonogii, V. N. Arabadzhi et al., *Proceedings of the VII All-Union Symposium on the Chemistry of Inorganic Fluorides*, Dushanbe, 1984, p. 354.
- (97) W. Moritz, V. Filipov, A. Vasiliev, L. Bartholomäus, A. Terentjev, *J. Fluorine Chem.*, **93**, 61-67.
- (98) J. W. Fergus, *Sens. Actuators, B*, 1997, **42**, 119–130.
- (99) C. B. Alcock, B. Li, J. W. Fergus, L. Wang, *Solid State Ionics*, 1992, **53-56, Part 1**, 39-43.
- (100) W. Baukal, "Electrochemical secondary cells which contains only solid material", *Ger. Offen.*, GWXXBX DE 2017128, 1971.
- (101) A. Potanin, "Solid-state secondary power supply", Brevet WO 2006/112756, 2006.
- (102) J. H. Kennedy, J. C. Hunter, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123**, 10–14.
- (103) C. Lucat, "Étude des propriétés de conduction ionique de quelques fluorures de structure fluorine", Bordeaux 1, 1976.
- (104) L. Zhang, M. Anji Reddy, M. Fichtner, *Solid State Ionics*, 2015, **272**, 39–44.
- (105) [www.fluobat.fr](http://www.fluobat.fr)

*Un composant crucial de la batterie tout solide aux ions fluorure : l'électrolyte*

<b>CHAPITRE 2</b> .....	<b>51</b>
<b>I. RÉFÉRENTIEL CRISTALLOCHIMIQUE POUR <math>La_{1-x}Ba_xF_{3-x}</math> (<math>x \leq 0.15</math>)</b> .....	<b>53</b>
I.1. SYNTHÈSE À L'ÉTAT SOLIDE.....	53
I.1.1. Premiers tests : recherche de la limite de solubilité .....	53
I.1.2. Voie solide-solide adaptée .....	55
I.1.3. Établissement d'un référentiel cristallographique .....	57
I.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES.....	59
I.2.1. Diffraction neutronique : détermination d'un modèle d'affinement .....	59
I.2.2. Evolution structurale de $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ( $x = 0.03, 0.07$ et $0.10$ ) .....	64
I.2.3. Évolution de l'environnement local des atomes de fluor avec le dopage .....	68
I.2.4. Dynamique des ions fluorure .....	73
I.3. TECHNIQUES DE MISE EN FORME .....	75
I.3.1. Pressage uniaxial.....	75
I.3.2. Pressage isostatique.....	77
I.3.3. Frittage libre.....	78
I.3.4. Frittage SPS.....	78
I.4. MESURES DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE .....	80
I.4.1. Conductivité en fonction du taux de baryum.....	80
I.4.2. Évolution de la conductivité avec la technique de mise en forme .....	85
<b>II. À LA RECHERCHE DE MATÉRIAUX NANOCRISTALLINS</b> .....	<b>89</b>
II.1. SYNTHÈSES SOLVOTHERMALES.....	89
II.1.1. Fluorures binaires nanométriques.....	89
II.1.2. Tentatives de synthèse de la solution solide $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ .....	91
II.1.3. Post-traitements par fluoration.....	92
II.2. NANOSTRUCTURATION PAR MÉCANOBROYAGE.....	93
II.2.1. Tests préliminaires : réduction de la taille des cristallites .....	94
II.2.2. Mise en œuvre d'un plan d'expériences $L_8$ .....	96
II.2.3. Caractérisation des poudres obtenues.....	98
II.2.4. Influence des facteurs sélectionnés.....	100
II.2.5. Validation du plan .....	102
II.3. APPLICATION DE LA COMBINAISON OPTIMALE À LA MÉCANOSYNTÈSE .....	103
II.3.1. Synthèse directe .....	103
II.3.2. Mise à l'échelle de la mécanosynthèse de $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ .....	104
II.3.3. Caractérisations complémentaires de $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ nanostructuré.....	105
II.4. TECHNIQUES DE MISE EN FORME DES PASTILLES .....	107
II.4.1. Frittage SPS.....	107
II.4.2. Mise en forme de pastilles à partir de nanopoudres.....	110
II.5. PROPRIÉTÉS DE CONDUCTIVITÉ IONIQUE .....	112

<i>II.5.1. Conductivité ionique en fonction de la température de traitement</i> .....	112
<i>II.5.2. Stratégie de mise en forme des électrolytes pour les FIB</i> .....	114
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>115</b>

# Chapitre 2

*La solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $x \leq 0.15$ ) :  
vers la pureté chimique et l'échelle  
nanométrique*





# I. Référentiel cristallochimique pour $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ( $x \leq 0.15$ )

## I.1. Synthèse à l'état solide

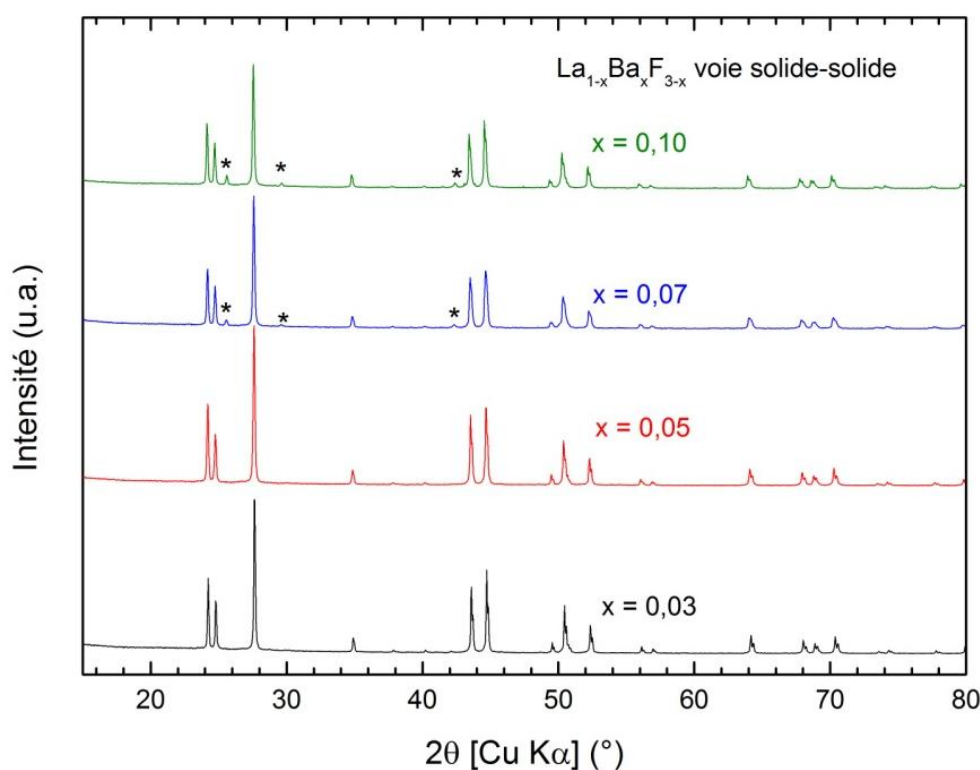
### I.1.1. Premiers tests : recherche de la limite de solubilité

Comme souligné en fin de **Chapitre 1**, le but de cette thèse, dans le cadre de l'ANR FLUOBAT, était de synthétiser des électrolytes solides fluorés performants pour une utilisation dans une batterie tout solide. Notre premier choix de matériaux s'est porté naturellement vers la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  utilisée récemment par Fichtner *et al.* compte tenu des performances électrochimiques<sup>(1)</sup>. Pour s'affranchir des inconvénients (pour la détermination de la pureté chimique de nos composés) liés au mécanobroyage, en particulier une substitution  $\text{F}^-/\text{HO}^-$ , un risque de pollution par les matériaux de la jarre et un élargissement des pics de diffraction des rayons X (DRX), la voie solide-solide a été préférée. Elle consiste à faire réagir les précurseurs fluorés à l'état solide en les mélangeant de façon homogène par broyage manuel sous atmosphère contrôlée (*e.g.* Ar,  $\text{N}_2$ ) puis à les porter à haute température ( $> 600^\circ\text{C}$  - four à moufles) dans un tube de métal inerte scellé (Pt, Au)<sup>(2)</sup>. Si ce procédé exige un apport conséquent en énergie et est relativement coûteux de par l'utilisation de réacteurs constitués de métaux nobles, il permet d'éviter toute contamination par l'oxygène et l'eau de l'air. Ce point est crucial car la plupart des fluorures sont hygroscopiques et sujets à l'hydrolyse. La méthode de synthèse solide-solide est donc particulièrement intéressante compte tenu de l'objectif consistant à évaluer la conduction ionique par ions  $\text{F}^-$  uniquement.

<i>Tableau 1 : Résultat des premiers tests de synthèse à l'état solide de <math>\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}</math>.</i>				
	<i>Test n°1</i>	<i>Test n°2</i>	<i>Test n°3</i>	<i>Test n°4</i>
Temps broyage (min)	15	30	30	30
Température ( $^\circ\text{C}$ )	900	900	900	900
Durée chauffage (h)	24	24	72	168
Phases présentes (% en masse)	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ (91) $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (9)	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ (95) $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (5)	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ (96) $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (4)	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ (95) $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (5)

Le détail précis du protocole est décrit en **Annexes** et dans notre publication associée<sup>(2)</sup>. Les synthèses ont été réalisées à partir d'un mélange stœchiométrique de  $\text{LaF}_3$  et

$\text{BaF}_2$  pour obtenir  $\approx 1$  g de  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$  (la meilleure composition d'après Fichtner *et al*). Les proportions massiques des réactifs avant traitement thermique ont été systématiquement vérifiées par DRX (logiciel Highscore). Les résultats des différents tests sont rassemblés dans le **Tableau 1**. L'analyse par DRX montre que les solides obtenus sont systématiquement biphasés ; la phase majoritaire, de type tysonite, étant accompagnée d'une impureté de type fluorine de formulation  $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_{2+y}$  (voir **Figure 7 du Chapitre 1**). L'augmentation du temps de broyage et de la durée de chauffage n'a pas permis de supprimer cette impureté (**Tableau 1**). Ces résultats suggèrent que la limite de solubilité annoncée à  $x \approx 0.15$ <sup>(3)</sup> est probablement plus faible. Par conséquent, de nouvelles synthèses ont été lancées en abaissant la teneur en Ba pour éviter la démixtion ( $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  puis  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ). Seules les compositions pour  $x \leq 0.05$  ont été obtenues monophasées à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h (**Figure 1**).

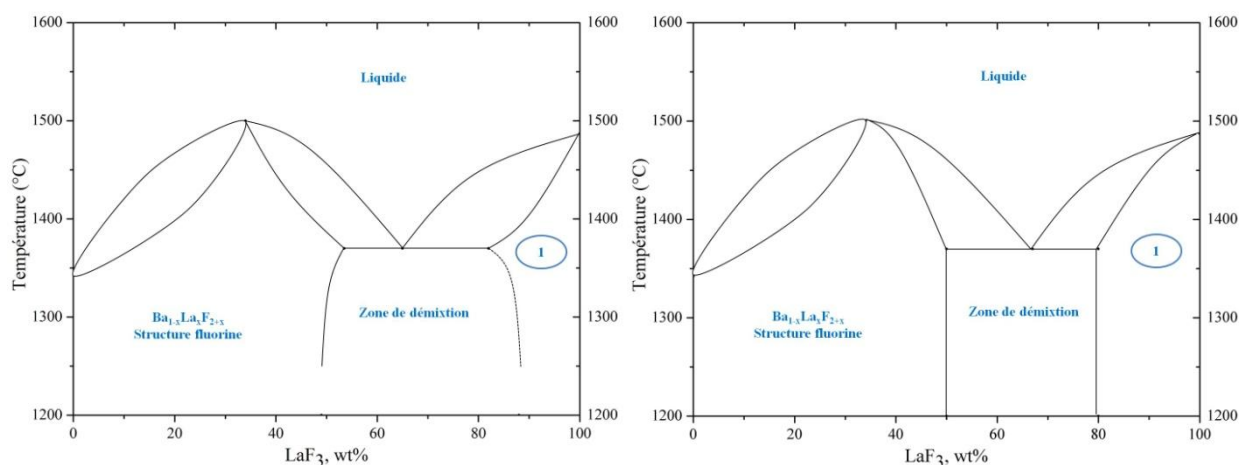


**Figure 1 :** Diagrammes DRX des composés de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.1$ ), obtenus par synthèse à l'état solide. Les étoiles signalent la présence d'une impureté de type fluorine  $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_{2+y}$ .

Cet écart avec la limite de solubilité annoncée a conduit à entreprendre une recherche détaillée des données cristallographiques disponibles sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ . Il est alors apparu que ces données sont très parcellaires, voire incohérentes, pour un système binaire pourtant largement étudié sur monocristaux en termes de conductivité (**Chapitre 1**). Ainsi, le paramètre de maille  $c$  semble augmenter de façon linéaire avec  $x$  (taux de Ba), tandis que le paramètre  $a$  varie aléatoirement autour de la valeur de  $\text{LaF}_3$  ( $7.185(1) \text{ \AA}$ )<sup>(4)</sup>. De plus, il

est constaté que certains paramètres de maille sont équivalents pour deux compositions différentes ( $\text{La}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{F}_{2.98}$  et  $\text{La}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}\text{F}_{2.96}$ )<sup>(5)</sup>. Il est à noter également que les deux diagrammes de phases  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  sont en légère contradiction puisqu'ils présentent un positionnement des solidus différent<sup>(6),(7)</sup> (cf. **Annexes**). Avant d'entreprendre toute caractérisation ultérieure de cette électrolyte, en particulier les mesures de conduction ionique, il a donc été décidé d'établir un référentiel cristallographique précis pour cette solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ , afin de maîtriser sa composition chimique (détermination la plus exacte possible de x).

### I.1.2. Voie solide-solide adaptée

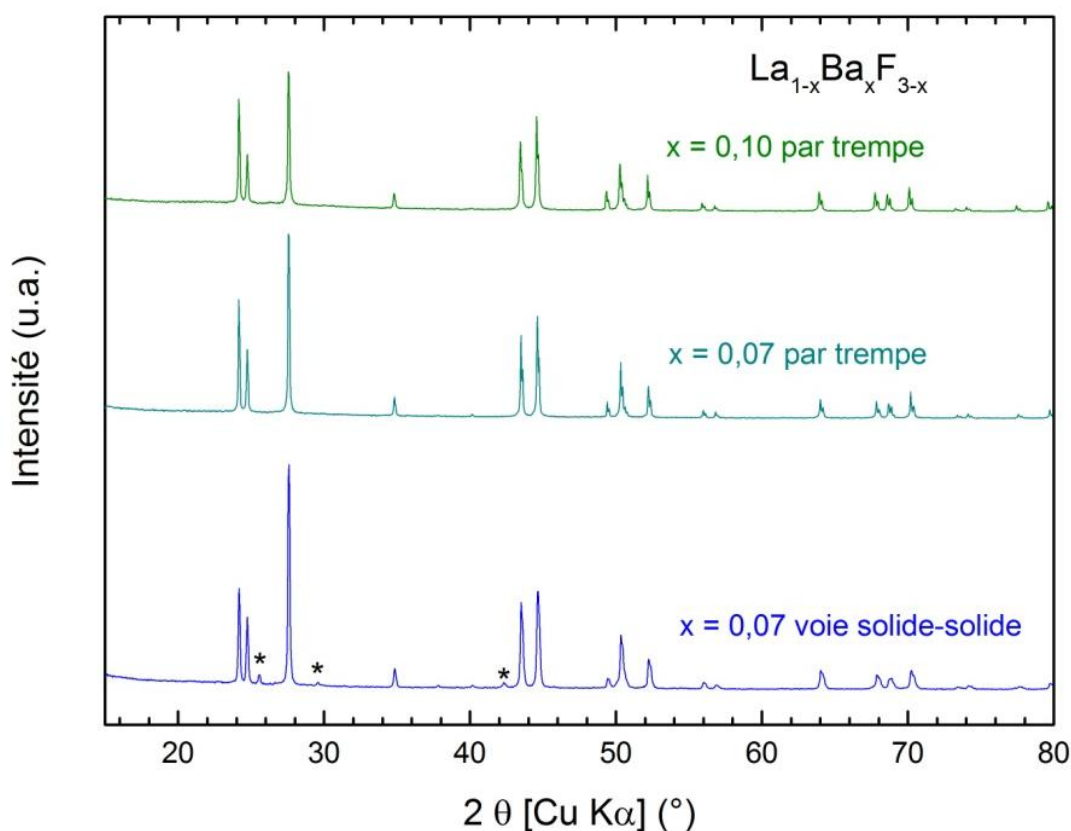


**Figure 2 :** Diagrammes de phases du système  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  : celui de Riazance et Nafziger<sup>(6)</sup> (gauche) et celui de Sobolev et Tkachenko<sup>(7)</sup> (droite) La zone 1 entourée désigne le domaine d'existence de la phase de structure tysonite,  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ . Une version de plus grande taille est disponible au **Chapitre 1**.

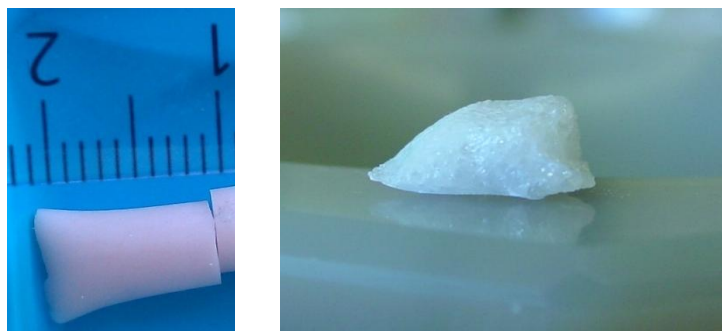
L'allure esquissée des solidus (**Figure 2**) dans le diagramme de phases  $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$  de Riazance et Nafziger<sup>(6)</sup> semble plus plausible que la verticale tracée par Sobolev et Tkachenko<sup>(7)</sup>. Elle permet d'expliquer l'existence d'une démixtion à l'état solide pour des taux de Ba proches de la limite annoncée (15%) lors du refroidissement. La lecture de ce diagramme a conduit à augmenter la température de chauffage au fur et à mesure de l'augmentation de x afin de bien se placer dans le domaine d'existence de la solution solide tysonite (**Tableau 2**). Si les premiers résultats ont amené également à allonger la durée de chauffage à 96 h, l'étape décisive a consisté à ajouter une étape de trempe en fin de chauffage à la place du refroidissement lent du four. Cette trempe a consisté à sortir le tube de platine du four, encore à sa température de chauffage, puis à le plonger dans de l'eau à température ambiante. Ce refroidissement très rapide a permis d'obtenir des solides purs jusqu'à  $x = 0.10$

(**Figure 3**). Au delà, une impureté de type fluorine en très faible proportion apparait malgré une température de chauffage très élevée (**Tableau 2**). Nous n'avons pas tenté de synthèse à des températures plus élevées, d'une part à cause de la proximité de la limite de solubilité pour ces forts taux de baryum et d'autre part, en raison du risque de fusion de ces matériaux<sup>(6),(7)</sup>, risque corroboré par leur changement d'aspect : ces solides frittés sont blancs opaques jusqu'à  $x = 0.10$  et présentent au-delà un aspect translucide (**Figure 4**).

<b>Tableau 2</b> : Conditions de synthèse permettant d'obtenir des composés de type tysonite pour $x > 0.05$ dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).				
	$\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$	$\text{La}_{0.88}\text{Ba}_{0.12}\text{F}_{2.88}$	$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$
Température (°C)	950	1250	1350	1350
Durée (h)	96	96	96	96
Résultats (% en masse fluorine)	tysonite pure	tysonite pure	tysonite avec 0.5 % fluorine	tysonite avec 1.5 % fluorine

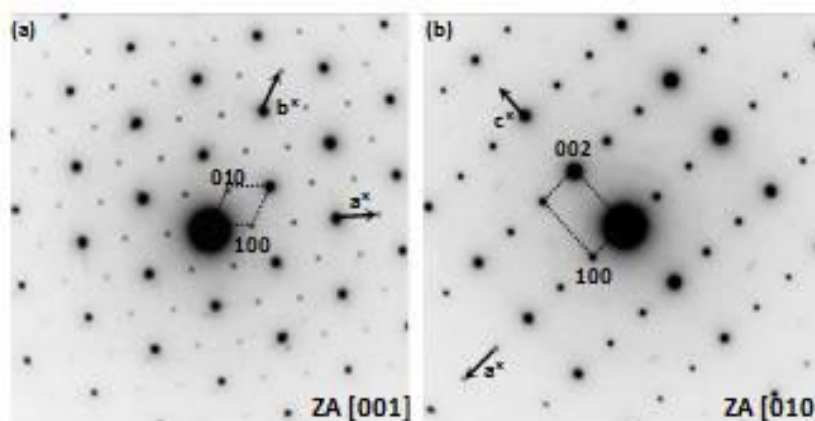


**Figure 3** : Diagrammes DRX de  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$  et  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ . Les étoiles signalent la présence d'une impureté de type fluorine  $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_{2+y}$ .



**Figure 4 :** Photographies d'un échantillon classique de la solution solide jusqu'à  $x = 0.10$  (gauche) et de  $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  (droite).

Enfin, des analyses par Microscopie Électronique à Transmission (MET, cf. principe en **Annexes**) ont été engagées sur les compositions  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$  et  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  afin de vérifier l'homogénéité des échantillons et la présence éventuelle d'impuretés amorphes et/ou d'une surstructure cristallographique. Les analyses EDX menées sur de nombreux cristallites révèlent la présence systématique et simultanée de lanthane et de baryum avec des ratios molaires Ba/La cohérents avec les compositions (3/97 et 5/95, respectivement). Par ailleurs, aucune trace d'oxygène n'est détectée. Les reconstitutions de l'espace réciproque pour  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  sont en accord avec une maille hexagonale, aucune surstructure n'est mise en évidence et toutes les réflexions observées peuvent être indexées suivant les conditions d'existence du groupe d'espace de la structure tysonite ( $P-3c1$ , **Figure 5**).

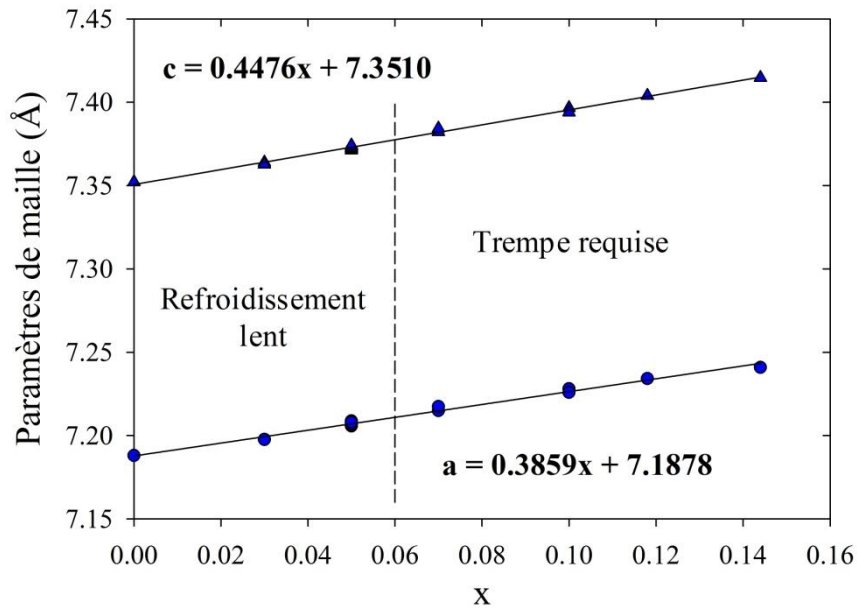


**Figure 5 :** Clichés SAED typiques (Selected Area Electron Diffraction) de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  selon deux axes de zone différents ( $[001]$  et  $[010]$ ).

### I.1.3. Établissement d'un référentiel cristallographique

La pureté de ces fluorures étant confirmée, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  ont été déterminés pour l'ensemble des compositions synthétisées de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  par affinement de profil à l'aide du logiciel Fullprof<sup>(8)</sup>. Ils ont été confirmés par affinement

Rietveld à l'aide du logiciel Highscore<sup>(9)</sup>. Pour les compositions avec  $x > 0.10$ , le taux de Ba a été corrigé en soustrayant la proportion d'impureté fluorine  $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_{2+y}$  à la composition nominale (e.g. 1.5 % en masse fluorine conduit à  $x = 0.144$  ; cf. **Annexes**). L'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  issus de l'affinement Rietveld en fonction du taux de Ba est représentée à la **Figure 6**. Ils suivent une augmentation linéaire selon  $x$  et caractéristique d'une solution solide, connue sous le nom de loi de Végard<sup>(10)</sup>. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle loi est rapportée pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x \leq 0.15$ )<sup>(2)</sup>.



**Figure 6 :** Évolution des paramètres de maille selon  $x$  dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ . Les droites représentent la régression linéaire des données.

L'évolution du volume de la maille suit également une croissance quasi-linéaire selon le taux de baryum (**Figure 7**). Elle s'explique par le rayon ionique du baryum, qu'il soit en coordinence 8 ou 9, supérieure à celui du lanthane ( $r_{\text{La}^{3+}} [9] = 1.22 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ba}^{2+}} [8] = 1.42 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ba}^{2+}} [9] = 1.47 \text{ \AA}$ )<sup>(11)</sup>. L'apport du baryum dans la structure tysonite crée, de ce fait, un effet de pression chimique qui contribue à une expansion de la maille.

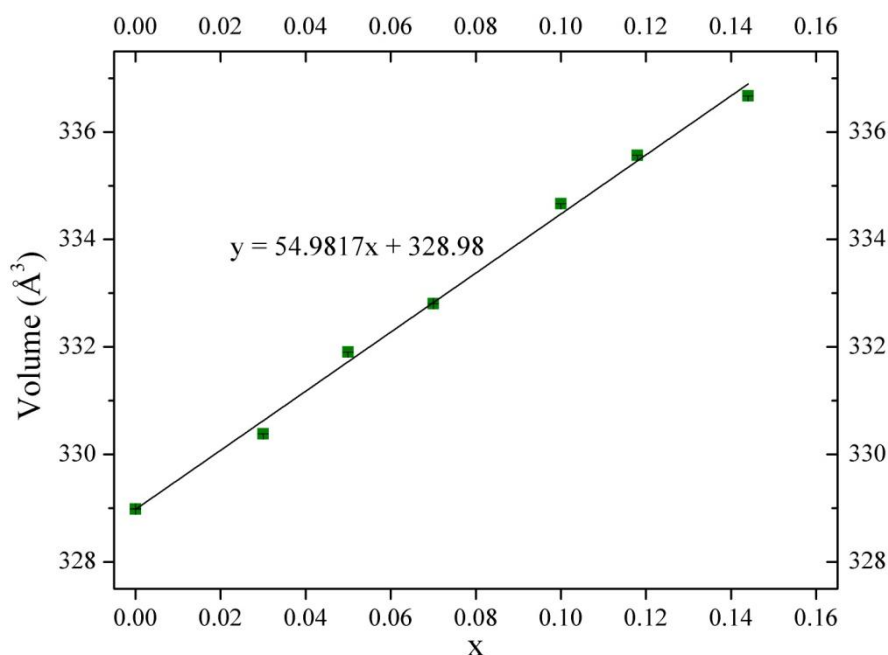


Figure 7 : Évolution du volume de la maille en fonction de x dans la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $x \leq 0.15$ ).

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la solution solide de type tysonite  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  sont détaillées dans le **Tableau 3**. Elles constituent un référentiel qui sera indispensable pour maîtriser la composition chimique de cette solution solide, en particulier dans le cas des matériaux nanométriques (**II.2.1**).

<i>Tableau 3 : Paramètres de maille de la solution solide de type tysonite <math>La_{1-x}Ba_xF_{3-x}</math> obtenus par affinement Rietveld de données DRX.</i>							
$La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$	x = 0	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10	x $\approx$ 0.118	x $\approx$ 0.144
a (Å)	7.1881(1)	7.1976(2)	7.2090(3)	7.2150(2)	7.2281(3)	7.2342(2)	7.2409(2)
c (Å)	7.3522(2)	7.3639(3)	7.3745(3)	7.3822(3)	7.3966(4)	7.4040(3)	7.4147(3)

## I.2. Caractérisations structurales

La maîtrise de la synthèse – et donc des compositions – étant assurée, il est alors possible de déterminer l'évolution selon x des paramètres structuraux de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , afin de mieux comprendre leur influence sur la mobilité des ions fluorure. Étant donné le fort contraste des facteurs de diffusion en DRX entre les atomes de lanthane et de fluor, la diffraction neutronique a été préférée (longueurs de diffusion cohérente de 5.654 et 8.24 fm, pour le fluor et le lanthane respectivement<sup>(12)</sup>).

### I.2.1. Diffraction neutronique : détermination d'un modèle d'affinement



Les diagrammes de diffraction de neutrons de trois échantillons,  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ,  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$  et  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ , ont été enregistrés. Les meilleurs affinements de profil ont été obtenus en optant pour une interpolation linéaire pour le bruit de fond avec des points choisis manuellement et une fonction de profil dite TCH (voir **Annexes**). Pour les affinements Rietveld, le lanthane et le baryum ont été placés sur la même position avec un rapport reflétant la composition chimique. Pour les atomes de fluor, divers modèles ont été testés :

- sans lacunes,
- distribution statistique des lacunes sur les 3 sites F1, F2 et F3,
- distribution statistique des lacunes sur 2 sites,
- lacunes sur 1 seul site,
- paramètres de déplacement atomique (PDA) isotropes ou anisotropes,

Les affinements basés sur ces différents modèles ont débuté en fixant les taux d'occupation puis en les libérant. Compte tenu de résultats sans signification physique (*e.g.* taux d'occupation  $> 1$ ), des contraintes sur la somme et les maxima des taux d'occupation se sont avérées indispensables.

Les lacunes de fluor, lorsqu'elles sont placées sur plusieurs sites, ont été réparties de façon statistique et calculées selon les cas suivants (calcul pour la composition  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ ) :

**a. Cas des lacunes sur 3 sites :**

Atome	Site	Taux occ.
F1	12g	1
F2	4d	1
F3	2a	1

$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} ? \text{ (occ.)} \rightarrow 2.9 \\ 1 \text{ (occ.)} \rightarrow 3 \end{array}$

Atome	Site	Taux occ.
F1	12g	0.96667
F2	4d	0.96667
F3	2a	0.96667

Cas  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$   
répartition statistique sur les 3 sites

**b. Cas des lacunes sur 2 sites :**

Pour 2 sites F1 et F2, on ne prend plus en compte les 2 équivalents sur 18 du site 2a ; F3 est bloqué en occupation maximale, soit 1. Le calcul statistique du taux d'occupation pour F1 et F2 est alors le suivant :

$$N_{tL} = 18 - 18 * \frac{2.9}{3} = 0.6$$

$N_{tL}$  : nombre total de lacunes  
18 : nombre d'atomes de fluor des 3 sites

$$T_{SL(12g)} = 1 * \frac{0.6}{16} = 0.0375$$

$$Txocc_{(x_{Ba}=0.10)} = 1 - T_{SL(12g)}$$

$T_{sL(12g)}$  : taux de lacunes sur le site 12g  
 1 : taux d'occupation du site 12g complet

D'où la répartition suivante :

Atome	Site	Taux occ.
F1	12g	0.96250
F2	4d	0.96250
F3	2a	1

**c. Cas des lacunes sur 1 seul site :**

Toutes les lacunes (0.6, cf **b.**) sont réparties sur un seul site :

$$T_{SL(12g)} = 1 * \frac{0.6}{12} = 0.05$$

} Exemple : toutes les lacunes sur F1 }

Atome	Site	Taux d'occ.
F1	12g	0.95000
F2	4d	1
F3	2a	1

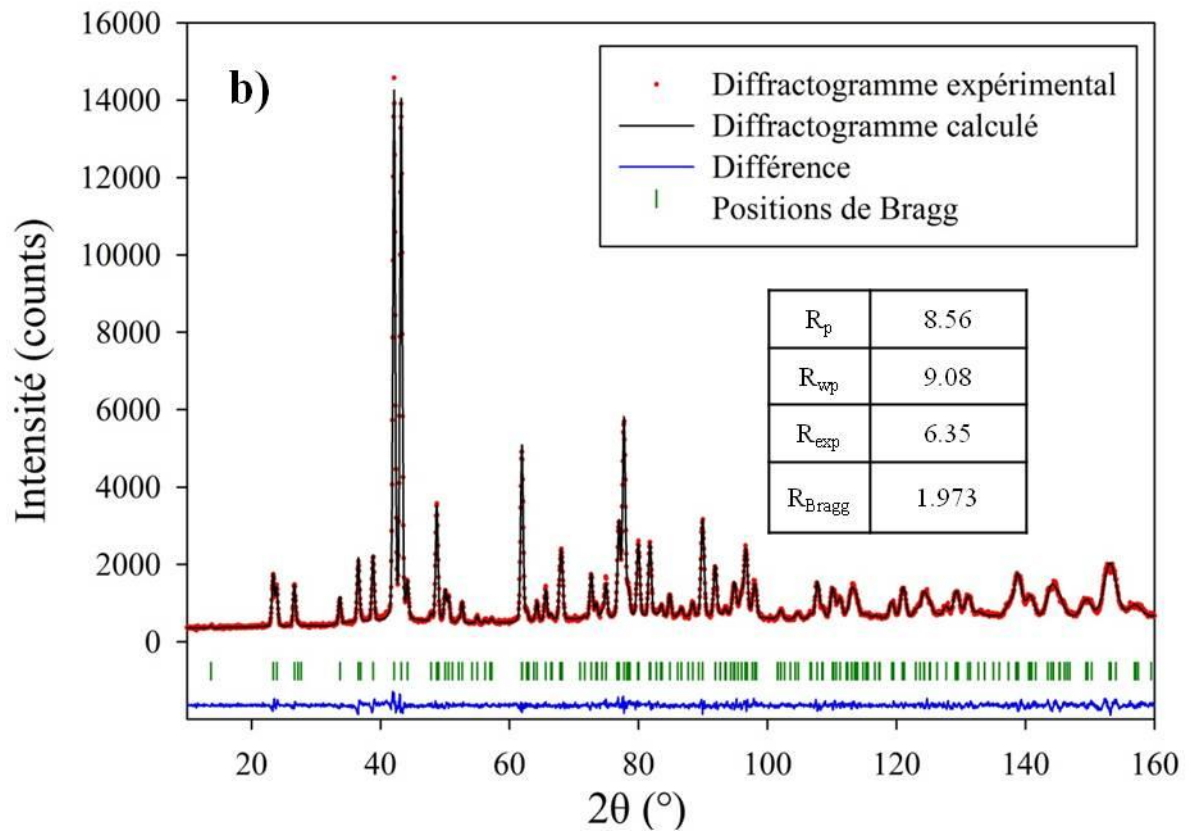
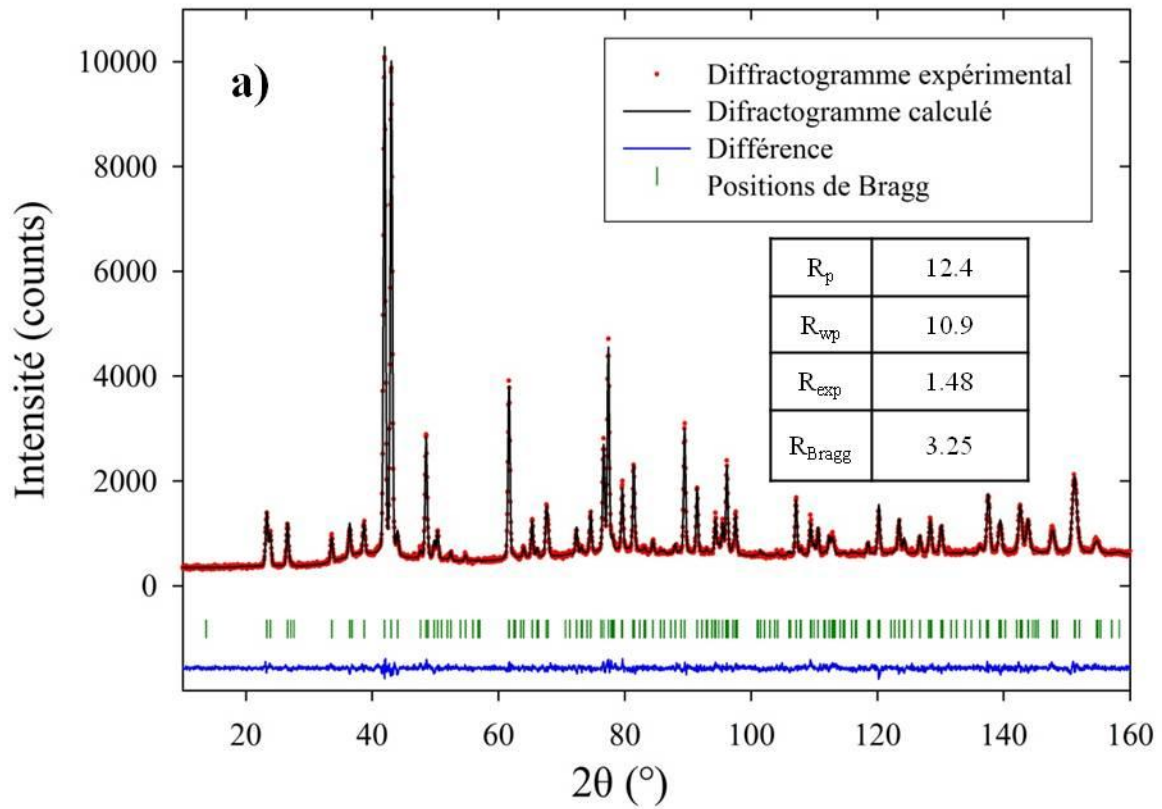
Les affinements Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof basés sur ces différents modèles ont été réalisés en premier lieu pour l'échantillon  $La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$  compte tenu de sa plus forte concentration en lacunes anioniques. La qualité des affinements a été vérifiée par comparaison visuelle entre les diagrammes calculés et expérimentaux et par suivi des facteurs d'accord ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $R_{Bragg}$ ). La pertinence des affinements a été validée à l'aide du test de fiabilité d'Hamilton<sup>(13)</sup> qui évalue si l'ajout de nouveaux paramètres à affiner est raisonnable en comparant le rapport des  $R_{Bragg}$  avant et après ajout à des coefficients tabulés selon différentes marges d'erreurs (**Tableau 4**). Par exemple, dans le cas des taux d'occupation, on constate que leur affinement, qui introduit deux nouvelles variables, reste pertinent puisque la marge d'erreur sur les données obtenues ne sera que de 5% maximum (lignes surlignées dans le **Tableau 4**). En progressant pas à pas pour établir précisément la pertinence de chaque paramètre (cf. **Annexes**), nous avons dégagé un modèle optimal pour  $x = 0.10$  (**Tableau 5**). L'affinement correspondant à ce modèle est présenté à la **Figure 8a**. La validité de ce modèle est confirmée pour les deux autres compositions ( $x = 0.03$  et  $0.07$ ) dont les diagrammes sont présentés en **Figure 8b,c**.

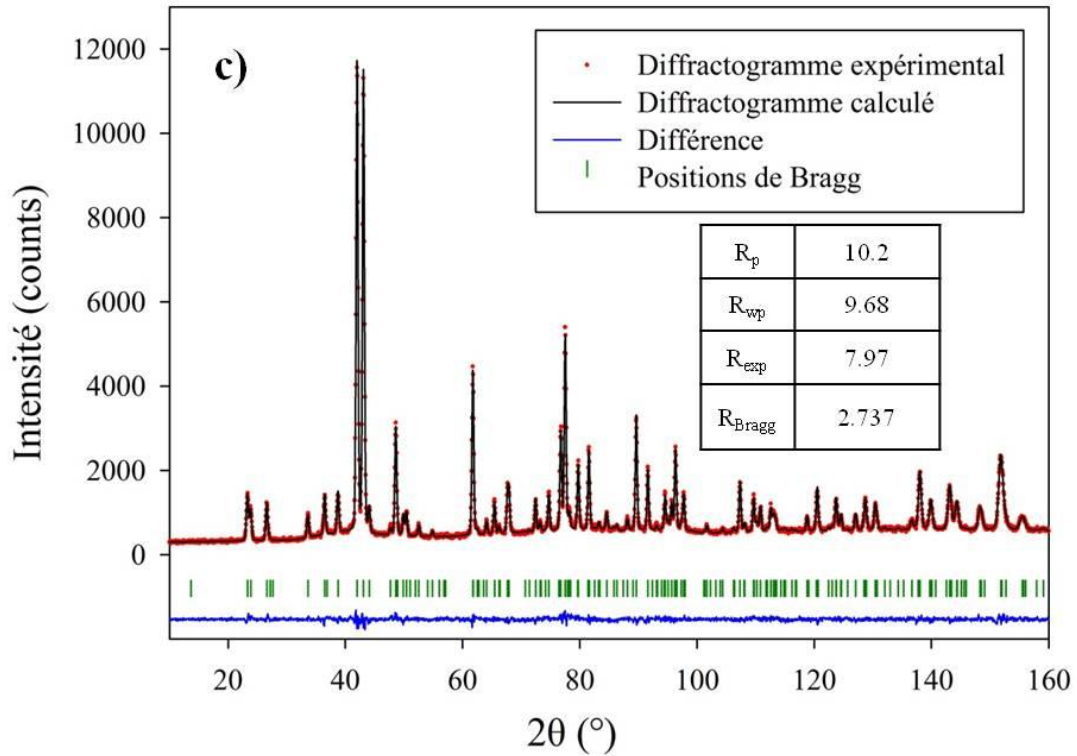
**Tableau 4 :** Exemple d'un test d'Hamilton réalisé pour deux affinements du diffractogramme neutronique de  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ . Les 4 valeurs  $R_{b,N,y\%}$  ( $y = 0.5, 1, 2.5$  et  $5$ ) représentent les coefficients d'Hamilton pour différents taux d'erreurs ( $y$ ). Le bon taux d'erreur est celui dont la valeur  $R$  est inférieure au quotient des  $R_{\text{Bragg}}$ .

Comparaison modèles avec distribution statistique des lacunes sur 2 sites (F1, F2) et avec affinement des taux d'occupation	
i = taux d'occupation F1 et F2 fixes	
ii = taux d'occupation F1 et F2 affinés	
$R_{\text{Bragg}}(\text{i}) =$	3.253
$R_{\text{Bragg}}(\text{ii}) =$	3.205
Quotient des $R_{\text{Bragg}}$ (i/ii) : $R_{\text{i/ii}} =$	1.015
Nombre de paramètres affinés dans le cas i : $m_i =$	65
Nombre de paramètres affinés dans le cas ii : $m_{ii} =$	67
Dimension de l'hypothèse : $m_i - m_{ii} = b =$	2
Nombre de réflexions : $n =$	280
Nombre de degrés de liberté : $n - m_{ii} = N =$	213
$R_{b,N,0.5\%} =$	1.025
$R_{b,N,1\%} =$	1.022
$R_{b,N,2.5\%} =$	1.017
$R_{b,N,5\%} =$	1.014

**Tableau 5 :** Caractéristiques principales du modèle optimal d'affinement des données de diffraction neutroniques

Paramètres affinés	Dans le modèle optimal
Bruit de fond	Interpolation linéaire manuelle
Fonction de profil	TCH (fonction 7)
Proportion La/Ba prise en compte ?	Oui
Paramètres de déplacement pour tous les atomes	Anisotropes ( $B_{\text{aniso}}$ )
Introduction des lacunes anioniques ?	Oui
Répartition des lacunes anioniques ?	Sur 1 seul site (F1)





**Figure 8** : Diffractionnogrammes (expérimentaux et calculés) de (a)  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ , (b)  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$  et (c)  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$ . Les facteurs d'accord sont présentés en insert.

### I.2.2. Evolution structurale de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ( $x = 0.03, 0.07$ et $0.10$ )

Sur la base des affinements des diagrammes neutroniques présentés au paragraphe **I.2.1**, les positions atomiques, les PDA équivalents et les taux d'occupation pour les trois compositions de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.03, 0.07$  et  $0.10$ ) sont rassemblés dans le **Tableau 6**. Les distances et les angles interatomiques sont donnés dans le **Tableau 7**. Les fichiers structuraux cif associés sont numérotés CSD-429735, CSD-429736 et CSD-429737 respectivement.

La structure de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  de type tysonite, présentée sous sa forme  $\text{LaF}_3$  dans le **Chapitre 1**, se décrit sous forme de feuillets  $\infty[\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}]^{2-x}$  séparés par un espace inter-feuillets de formulation  $\infty[\text{F}_{2-x}]^{-2+x}$  dans lequel se situent les atomes F1 (**Figure 9**). Cette représentation est tout à fait originale et rappelle les descriptions en feuillets de nombreux oxydes lamellaires à base de nickel ou de cobalt, dans lesquels le lithium ou encore le sodium se situent dans l'espace inter-feuillets, ces oxydes étant des matériaux d'électrodes positives pour les batteries au Li ou au Na. Une telle description de la structure permet de relier principalement l'augmentation du paramètre  $c$  à l'épaisseur de l'espace inter-feuillets tandis que celle du paramètre  $a$  est probablement corrélée à l'évolution du plissement des feuillets aux cotes  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  contenant les sites F2 et F3.

**Tableau 6 :** Positions atomiques, taux d'occupation et paramètres de déplacement issus des affinements de données de diffraction neutronique sur poudres de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ )

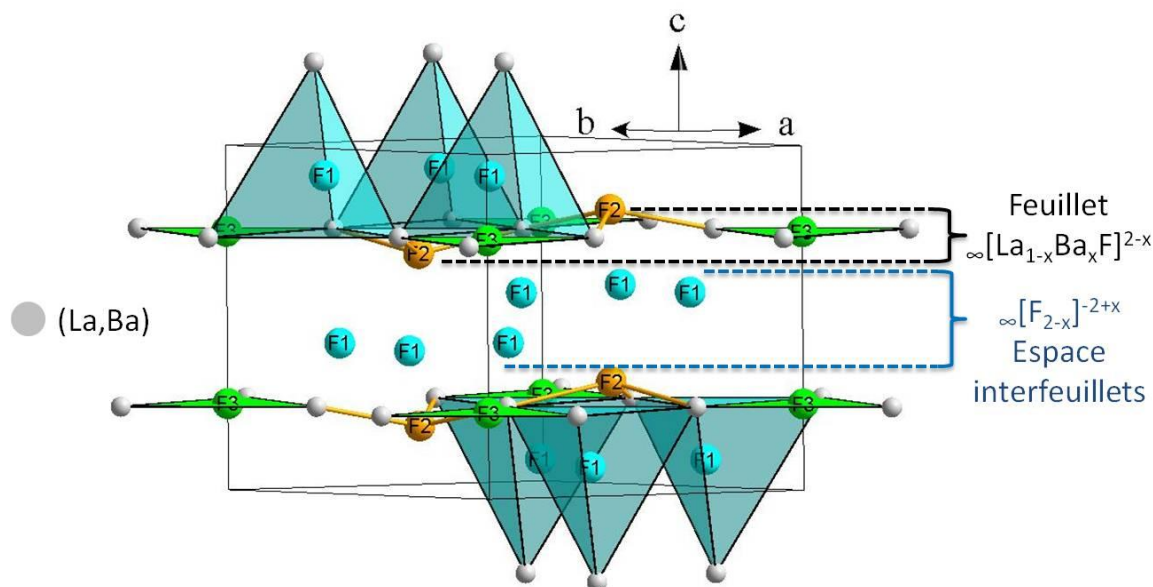
<b>La/Ba</b>						
$x_{Ba}$	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
0.03	6f	0.6615 (9)	0	$\frac{1}{4}$	0.97/0.03	0.72
0.07		0.663 (1)			0.93/0.07	0.93
0.10		0.664 (3)			0.90/0.10	0.99
<b>F1</b>						
$x_{Ba}$	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
0.03	12g	0.363 (1)	0.0502 (6)	0.0811 (6)	0.985	1.82
0.07		0.355 (2)	0.0422 (9)	0.0812 (6)	0.965	3.14
0.10		0.344 (1)	0.034 (1)	0.0815 (2)	0.95	4.06
<b>F2</b>						
$x_{Ba}$	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
0.03	4d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.192 (1)	1	1.60
0.07				0.198 (2)	1	1.41
0.10				0.2015 (8)	1	2.92
<b>F3</b>						
$x_{Ba}$	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
0.03	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	1	3.32
0.07					1	5.72
0.10					1	6.79

**Tableau 7 :** Distances (La,Ba)-F < à 3 Å issues des affinements des données de diffraction neutronique. Les valeurs pour  $LaF_3$  sont tirées de la référence<sup>(14)</sup>.

Atome 1	Atome 2	$LaF_3$	$La_{0.97}Ba_{0.03}F_{2.97}$	$La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$	$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$
La,Ba	F1 2x	2.458(2)	2.458(1)	2.460(1)	2.462(2)
	F1 2x	2.489(1)	2.500(2)	2.527(3)	2.536(5)
	F1 2x	2.638(2)	2.660(3)	2.691(6)	2.746(10)
	F1 2x	3.003(2)	2.981(2)	2.934(3)	2.872(6)

La,Ba	F2 2x	2.417(2)	2.419(1)	2.422(2)	2.427(3)
La,Ba	F3 1x	2.444(1)	2.437(2)	2.435(4)	2.427(7)

Le premier point très important est que le meilleur modèle structural identifié pour les affinements des diagrammes de diffraction neutronique (cf. **I.2.1**) est basé sur le seul site F1 lacunaire. Cette localisation préférentielle des lacunes se trouve en excellent accord avec des études antérieures par spectroscopie RMN<sup>(15),(16)</sup>.



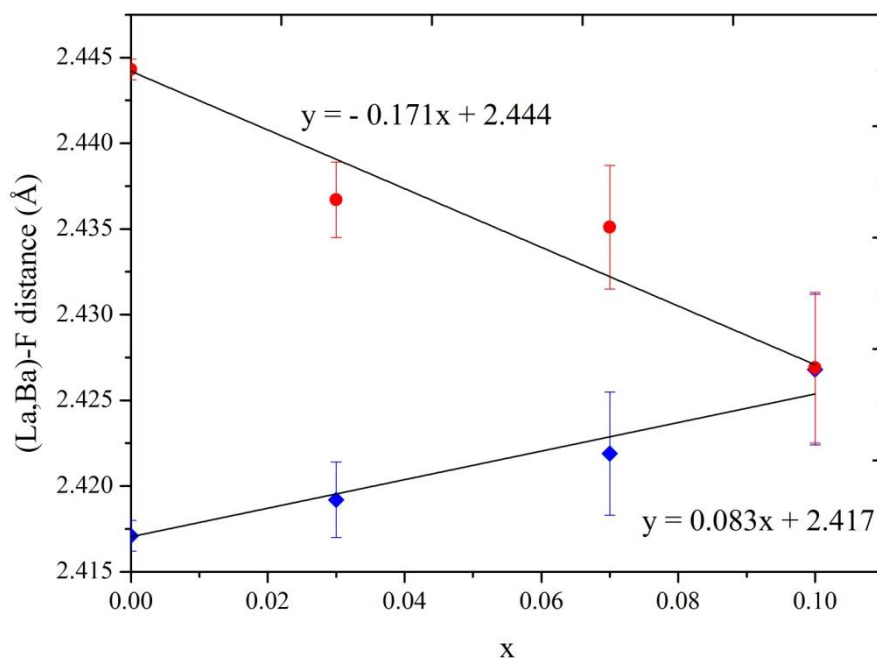
**Figure 9 :** Représentation de la structure de type tysonite, en particulier de l'environnement des sites F1 (tétraèdre distordu), F2 (symétrie ponctuelle  $C_{3v}$ ) et F3 (symétrie ponctuelle  $D_{3h}$ ), des feuillets  $\infty[\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}]^{2-x}$  à  $z = 1/4-3/4$  et de l'espace inter-feuillets  $\infty[\text{F}_{2-x}]^{-2+x}$ .

L'analyse de l'évolution des paramètres structuraux montre que les PDA des atomes F1, F2 et F3 augmentent en fonction de  $x$ , ce qui s'accorde parfaitement avec un désordre croissant au sein de la structure (**Tableau 6**). Les valeurs des PDA les plus élevées correspondent à F1 et F3. Cette caractéristique pourrait être liée à une mobilité plus élevée de ces atomes de fluor comme montré par Wang et Grey lors d'une étude RMN (fréquences sauts  $\text{F1-F3} > \text{F1-F2}$ , cf. **I.2.4** et <sup>(17)</sup>).

L'évolution selon  $x$  des distances (La,Ba)-F (**Tableau 7**) et des angles (La,Ba)-F-(La,Ba) ne présente aucune anomalie. Les polyèdres de coordination des cations métalliques (La,Ba) sont très distordus avec 7 distances courtes (La,Ba)-F (2.42-2.54 Å), 2 intermédiaires (2.64-2.75 Å) et 2 longues (3.00-2.87 Å). De même, l'environnement de F1 reste très distordu avec 2 distances courtes (2.46-2.54 Å), 1 intermédiaire (2.64-2.74 Å) et 1 longue (3.00-

2.87 Å). Une dispersion angulaire (La,Ba)-F1-(La,Ba) relativement élevée est observée, celle-ci décroît selon  $x$  de  $33.1^\circ$  à  $29.1^\circ$ .

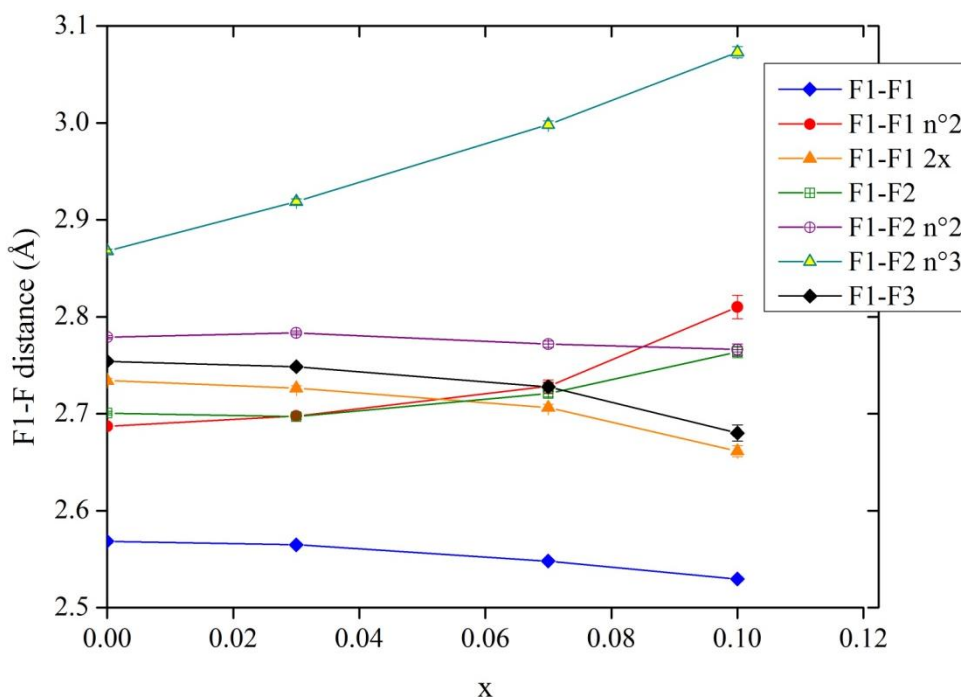
La distance (La,Ba)-F2 augmente avec  $x$  tandis que (La,Ba)-F3 diminue (**Figure 10**). Ces évolutions monotones caractérisent en fait le léger rapprochement du site F2 du plan moyen des feuillets  $\infty[\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}]^{2-x}$  et par conséquent, le plissement de ces feuillets appelé *buckling* se réduit avec  $x$ . Corrélativement, la distorsion de l'environnement des sites F1 diminue.



**Figure 10** : Évolution des distances (La,Ba)-F2 (losanges bleus) et (La,Ba)-F3 (ronds rouges) dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ). Les données pour  $\text{LaF}_3$  sont issues de la bibliographie<sup>(14)</sup> et les droites représentent les régressions linéaires calculées.

Si ces évolutions structurales ne permettent d'expliquer le maximum de conduction ionique rapporté dans la littérature ( $x = 0.07$ )<sup>(18)</sup>, les distances (La,Ba)-F1 les plus longues comparativement aux distances (La,Ba)-F2 et (La,Ba)-F3 ainsi que la localisation préférentielle des lacunes sur F1 plaident en faveur d'une contribution principale du sous-réseau F1 à la mobilité ionique. De la même façon, le sous-réseau F3 contribue probablement plus à la mobilité que celui de F2 (**Figure 10**). Finalement, le seul indice susceptible d'expliquer ce maximum est trouvé sur le tracé des variations des distances F1-F1,2,3 (**Figure 11**). Pour des compositions voisines ( $x \approx 0.05-0.07$ ), la dispersion de ces distances est minimale en même temps qu'une partie d'entre elles se croisent. Cet agencement structural conduit probablement à faciliter les sauts des ions fluorure entre les différents sites.





**Figure 11 :** Évolution des distances F1-F1,2,3 dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ). Les données pour  $\text{LaF}_3$  sont issues de la bibliographie<sup>(14)</sup>

Comme expliqué dans le **Chapitre 1**, la présence des défauts est essentielle pour les propriétés de conductivité ionique et leur localisation est primordiale pour tenter de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la mobilité. Au bilan, cette étude structurale suggère que les chemins de conduction privilégiés des ions fluorure sont successivement F1-F1 puis F1-F3 et F1-F2. Si la localisation des lacunes sur les sites F1 avait déjà été suspectée par de nombreuses études (cf. **Chapitre 1** et **I.1.1**), nos données structurales précises le confirment sans équivoque.

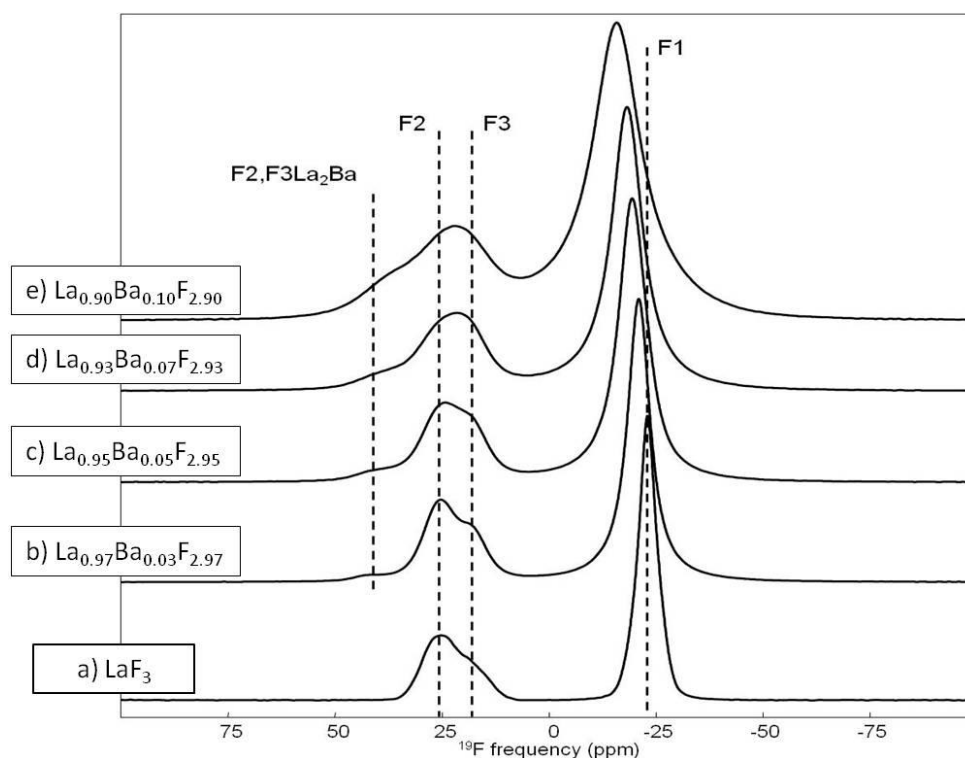
Par ailleurs, il faut noter que la dispersion angulaire autour du site F1 décroît de façon monotone en fonction du taux de substitution  $x$  dans cette série, ce qui n'est pas le cas des autres solutions solides comme exposé dans le **Chapitre 3**.

### I.2.3. Évolution de l'environnement local des atomes de fluor avec le dopage

Ces caractérisations offrent donc une vue globale de la structure et des changements induits par l'insertion du baryum. Si des hypothèses sur le mécanisme de mobilité des ions fluorure sont proposées, la diffraction neutronique ne permet pas de visualiser formellement la dynamique de ces ions. Une des techniques les plus adaptées est, comme indiqué dans le **Chapitre 1**, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide du noyau  $^{19}\text{F}$ . En permettant de déterminer leurs déplacements chimiques, elle sonde l'environnement immédiat des atomes

de fluor (cf. principe en **Annexes**) et caractérise ainsi l'environnement local des différents sites cristallographiques. De plus, les sauts de ces atomes de fluor entre les différents sites (ainsi que l'éventuelle présence d'impuretés) vont modifier l'aspect et la fréquence des résonances associées à ces sites.

Dans le cas de  $\text{LaF}_3$ , les trois environnements sont matérialisés par trois résonances que l'on peut attribuer à F1, F2 et F3, sur la base de leurs intensités relatives, directement liées à la multiplicité des sites (12g, 4d, 2a) <sup>(17),(19)</sup>. Ceci se traduit concrètement par trois raies (intensités relatives 67, 22 et 11%, respectivement) visibles sur le spectre (a) de la **Figure 12**. Conformément au modèle semi-empirique de calcul du déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  <sup>(20)-(23)</sup>, l'évolution du déplacement chimique isotrope du  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{iso}}$ ) suit les deux règles suivantes : il diminue lorsque la coordinence augmente ( $\delta_{\text{iso}}(\text{F2,3})$  (CN = 3) >  $\delta_{\text{iso}}(\text{F1})$  (CN = 4)) et lorsque la longueur des liaisons F-La augmente ( $\delta_{\text{iso}}(\text{F2})$  (2.417 Å) >  $\delta_{\text{iso}}(\text{F3})$  (2.444 Å)) <sup>(14)</sup>.



**Figure 12** : Spectres de RMN MAS (64 kHz, 64°C) de  $^{19}\text{F}$  de (a)  $\text{LaF}_3$ , (b)  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ , (c)  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ , (d)  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$  et (e)  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ . Les droites en pointillés indiquent les valeurs des déplacements chimiques des pics F1, F2 et F3 dans  $\text{LaF}_3$  et de l'épaule attribué à des atomes F2 et F3 entourés de deux La et d'un Ba dans  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ .

Le cas de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  semble à première vue délicat à étudier :  $\text{LaF}_3$  comporte plusieurs sites d'atome de fluor et le déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{BaF}_2$  (-14.3 ppm <sup>(19)</sup>, CN = 4, 2.683 Å <sup>(24)</sup>) est très proche de celui de F1 dans  $\text{LaF}_3$ . Le désordre créé par l'introduction des atomes de Ba et des lacunes anioniques dans la structure conduit à

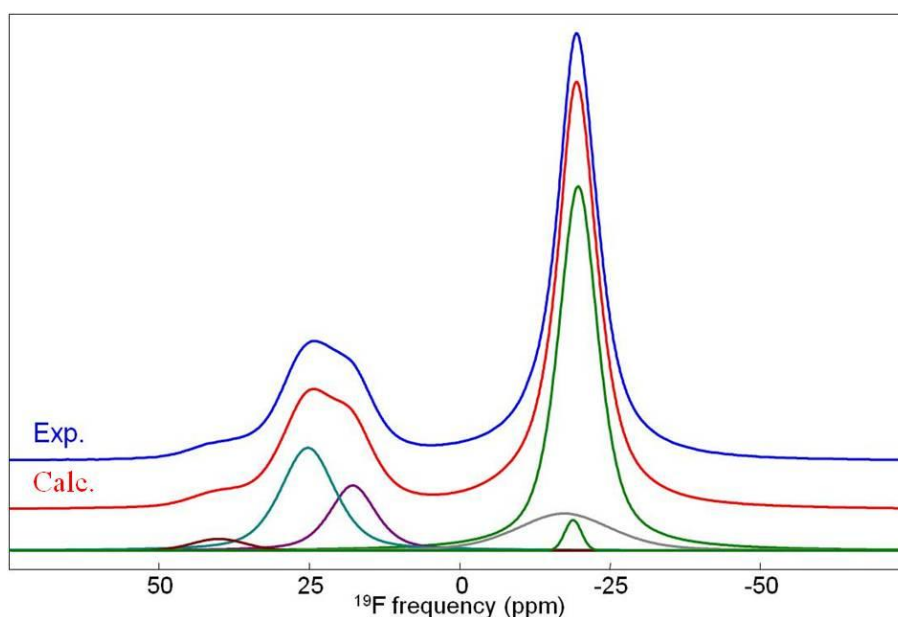
l'apparition d'une multitude d'environnements légèrement différents pour les atomes de fluor. En conséquence, les raies correspondantes s'élargissent sur le spectre RMN avec l'augmentation du taux de substitution. C'est clairement ce que l'on observe sur la **Figure 12** avec des raies de plus en plus larges.

L'autre aspect aisément constaté concerne la raie attribuée à F1 et l'augmentation de son déplacement chimique par rapport à  $\text{LaF}_3$  (de (a) à (e), **Figure 12**). Ceci a été expliqué dans la littérature de deux manières différentes :

- par l'impact de la substitution du La par le Ba<sup>(25)</sup>. En effet, le  $\delta_{\text{iso}}$  de  $\text{BaF}_2$  est un peu plus élevé (-14.3 ppm, CN = 4) que celui de F1 dans  $\text{LaF}_3$ , ce qui doit entraîner le déplacement du pic F1 lorsqu'on augmente le taux de Ba inséré.

- par la présence d'échanges entre les sites de fluor F1 et F2 et/ou F3<sup>(26)</sup>.

L'existence de cet échange F1-F2,3 a été établie par des études de  $^{19}\text{F}$  MAS RMN à température variable sur  $\text{LaF}_3$  et  $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ <sup>(17)</sup>. Habituellement, les échanges entre deux sites à des fréquences plus grandes que l'écart entre leurs résonances respectives (e.g. 12.5 kHz entre F1 et F2,3 pour  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ) mènent à l'apparition d'une troisième raie, à un  $\delta_{\text{iso}}$  intermédiaire entre les deux premières. Mais dans ces solutions solides les échanges F1-F1 sont bien plus rapides que les échanges F1-F2,3 (environ deux ordres de grandeur de différence dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(27)</sup>). Il en résulte, dans ce cas, un déplacement vers des plus hautes fréquences de la résonance attribuée à F1, ainsi qu'une diminution simultanée de l'intensité relative des raies attribuées au groupement F2,3 (**Figure 12**).



**Figure 13** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, pour  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Les résonances individuelles utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs intensités relatives sont données dans le **Tableau 8**).

Afin de discriminer ces deux effets, les spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  ont été reconstruits minutieusement (**Figure 13**, **Tableau 8**) pour déterminer les intensités relatives de chaque site d'atome de fluor (ou au moins de F1 d'une part et de F2,3 d'autre part). Ceci permet de calculer la fraction des atomes F2 et F3 mobiles à la température de l'échantillon lors de l'enregistrement du spectre (64°C, pour cause de friction de l'air autour du rotor en rotation à 64 kHz). Cette fraction est calculée (**Équation 1**) en comparant les intensités estimées et celles attendues en plaçant toutes les lacunes anioniques sur le site F1 (cf. **I.2.2**) :

$$\frac{I_{\text{attendue}} - I_{\text{estimée}}}{I_{\text{attendue}}}$$

**Équation 1** : Calcul du taux d'atomes de fluor mobiles. L'intensité estimée est déterminée par reconstitution des spectres expérimentaux tandis que celle attendue l'est à partir de la formulation des échantillons.

La reconstruction des spectres est réalisée avec le logiciel DMFIT (**Figure 13** et <sup>(28)</sup>). Les intensités relatives sont alors calculées et attribuées aux différents environnements des atomes de fluor, comme rapporté dans le **Tableau 8**. L'épaulement d'intensité croissante avec le taux de Ba (**Figure 12**) est ainsi attribué à une partie des atomes F2,3 proches d'un atome de Ba (environnement F2,3-La<sub>2</sub>Ba) puisque son intensité relative est inférieure à la probabilité d'existence d'un tel environnement (cf. **Annexes**).

**Tableau 8** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{\text{iso}}$ , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances individuelles utilisées pour les spectres calculés de la **Figure 13**, et leurs attributions respectives.

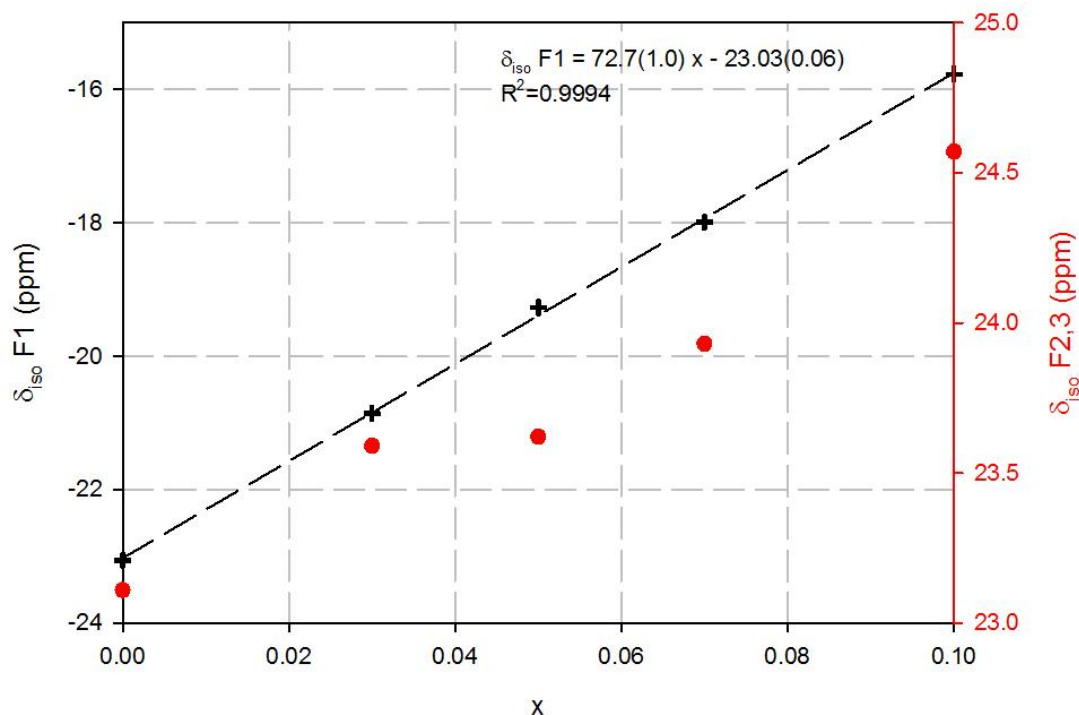
$\delta_{\text{iso}}$	LW	I	Attribution
-19.7	7.9	54.7	F1
-18.8	3.3	1.5	F1
-17.3	18.6	11.6	F1
17.8	9.1	10.7	F3
25.3	10.7	19.7	F2
40.1	10.6	1.8	F2,3-La <sub>2</sub> Ba

L'application de cette démarche permet d'évaluer les taux d'atomes de fluor F2 et F3 mobiles pour chaque composé (**Tableau 9**). Ce taux est non significatif pour  $x < 0.05$ , mais il augmente nettement au fur et à mesure de l'apport en baryum, témoignant de la réalité de l'échange F1-F2,3 pour  $x \geq 0.05$ .

**Tableau 9 :** Intensités relatives estimées et attendues ( $I$ , %) pour les résonances attribuées à F1 et F2,3 (cf **Équation 1**) et taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles (%) dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 < x \leq 0.10$ ).

$x$	0.03		0.05		0.07		0.10	
Site	F1	F2,3	F1	F2,3	F1	F2,3	F1	F2,3
$I$ attendue	66.3	33.7	66.1	33.9	65.9	34.1	65.5	34.5
$I$ estimée	66.4	33.6	67.8	32.2	68.3	31.7	69.4	30.6
Taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles (%)	0.2		5.0		7.1		11.3	

Ces résultats permettent donc à présent de suivre l'évolution des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  de F1 d'une part et de F2,3 d'autre part (**Figure 14**) et de différencier les deux effets invoqués : jusqu'à 3% molaire de Ba, l'effet unique sur le déplacement chimique de F1 est l'insertion de baryum (échange F1-F2,3 non significatif à 64°C). À plus hautes teneurs en Ba, les deux effets se conjuguent. La valeur du  $\delta_{\text{iso}}$  moyen de F2,3 augmente moins avec  $x$  (**Figure 14**) car l'effet de la substitution est moindre ; le baryum ne peut probablement pas s'accommoder de liaisons aussi courtes que les liaisons La-F2,3 (cf. **Tableau 7**) et c'est l'effet de pression chimique induite par le baryum, précédemment décrite.

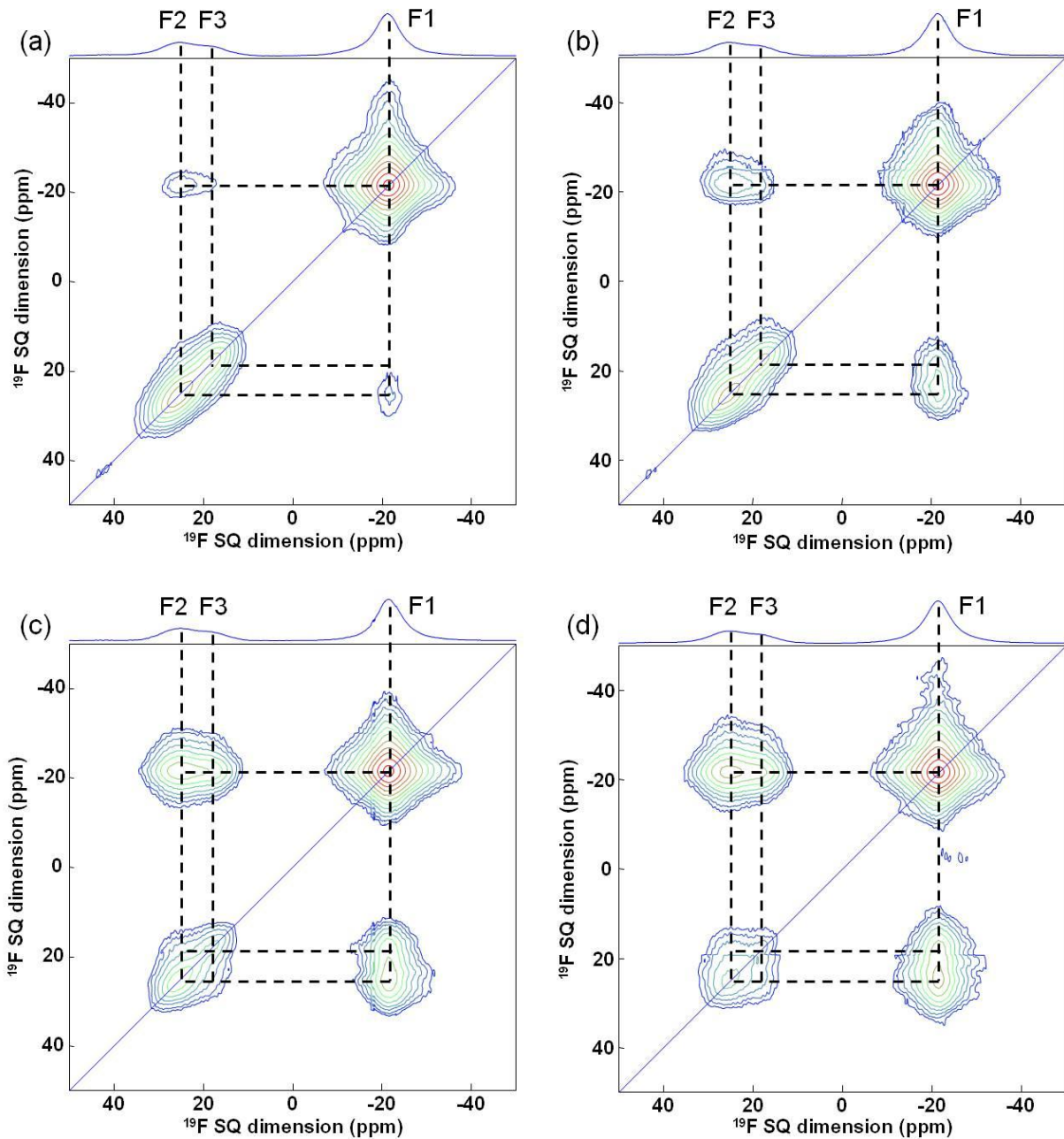


**Figure 14 :** Évolution des  $\delta_{\text{iso}}$  de  $^{19}\text{F}$  des résonances RMN attribuées à F1 (croix noires) et F2,3 (ronds rouges) dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ). La droite en tirets représente la régression linéaire calculée sur les valeurs du  $\delta_{\text{iso}}$  de F1 (équation reportée sur le graphe).

### I.2.4. Dynamique des ions fluorure

La RMN peut permettre une caractérisation plus fine grâce aux expériences 2D de type EXSY<sup>(29)-(32)</sup> qui conduisent à la visualisation des échanges entre sites cristallographiques distincts (caractérisés par des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  différentes) grâce à une séquence de pulses appropriée. Répéter les expériences avec divers temps de mélange ( $\tau_m$  = mixing time) permet de sonder une gamme de temps de corrélation plus grande que sur un spectre 1D. On obtient alors le type de spectres présenté en **Figure 15**. Seuls les pics hors diagonale (*cross-correlation peaks*) révèlent cet échange (ayant lieu pendant le temps de mélange) entre les sites avec un temps de corrélation ( $\tau_C$ ) inférieur au temps de mélange. Les pics sur la diagonale sont toujours présents, qu'il y ait ou non échange entre sites cristallographiques de même nature.

Deux échantillons seulement ( $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$  et  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ) ont été analysés par cette spectroscopie, étant donné que ce sont ceux pour lesquels on peut distinguer les pics de F2 et de F3. En effet, nous cherchions notamment à confirmer, pour cette solution solide au baryum ce qui avait été montré pour  $\text{LaF}_3$  et  $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ , à savoir un échange F1-F3 débutant avant F1-F2 lorsque la température augmente (<sup>(17)</sup> et **Chapitre 1**).



**Figure 15 :** Spectres 2D EXSY MAS (44 kHz) de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ , enregistrés à  $40^\circ\text{C}$  et pour des temps de mélanges de (a)  $250\ \mu\text{s}$ , (b)  $500\ \mu\text{s}$ , (c)  $2\ \text{ms}$  et (d)  $5\ \text{ms}$ . Leur projection complète sur l'axe  $^{19}\text{F}$  MAS 1D est représentée au-dessus d'eux. Les droites continues situent la diagonale ; celles en tiret marquent les pics hors diagonale (matérialisant les échanges).

Les résultats sont similaires pour  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$  et  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  et, seuls les spectres de  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$  sont présentés en **Figure 15** pour quatre temps de mélange. Un spectre avec  $\tau_m = 100\ \mu\text{s}$  a également été enregistré : il ne présente que des pics diagonaux et, de ce fait, aucun échange entre sites cristallographiques distincts n'a lieu pour ce temps de mélange. À partir de  $\tau_m = 250\ \mu\text{s}$  par contre, des pics hors diagonale apparaissent et

deviennent plus intenses lorsque le temps de mélange augmente, en accord avec la théorie<sup>(33)</sup>. Ces pics sont en fait des ovaloïdes, plus élargis et plus intenses du côté de F2 que de F3, en accord avec la multiplicité de ces sites (4d vs 2a). Les échanges entre les sites F1 d'une part et F2,3 d'autre part sont donc clairement confirmés à l'échelle temporelle du  $\tau_m$  ( $100 \mu\text{s} < \tau_c < 250 \mu\text{s}$ ). Ces spectres ne nous permettent néanmoins pas de discriminer les échanges F1-F3 et F1-F2 : leurs pics apparaissent simultanément dès  $\tau_m = 250 \mu\text{s}$ . Nous pensons néanmoins que Wang et Grey<sup>(17)</sup> ont vu juste : il est possible que nous ne puissions pas voir le pic croisé de F1-F3 seul pour  $\tau_m < \tau_c(\text{F1-F2})$ , son intensité pouvant être noyée dans le bruit de fond expérimental compte tenu de la faible population du site F3.

Les spectres (c) et (d) permettent d'observer la déformation du pic diagonal de F2,3 : des excroissances apparaissent sur les côtés de l'ovaloïde, reflet d'un échange F2-F3 avec un  $\tau_c < 2 \text{ ms}$ . Cet échange étant difficilement envisageable par un saut direct entre ces deux sites, la distance F2-F3 la plus courte étant de  $4.178 \text{ \AA}$ , il est très probablement la conséquence de deux sauts successifs par le site F1.

Grâce à la RMN MAS 1D et 2D EXSY, l'échange F2-F3 est mis en évidence pour la première fois à notre connaissance. De plus, nous précisons l'ordre global de la dynamique des ions fluorure dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  : **F1-F1** > **F1-F2,3** > **F2,3-F2,3**. Cette compréhension des mécanismes de conduction à l'échelle locale est complétée par l'étude des propriétés de conductivité ionique macroscopique (I.4).

### I.3. Techniques de mise en forme

#### I.3.1. Pressage uniaxial

Pour évaluer les propriétés de conductivité ionique, la technique usuelle consiste à mesurer l'impédance d'une pastille à géométrie définie, comme décrit au **Chapitre 1**. Pour préparer ces pastilles, différentes techniques de mise en forme ont été utilisées, soit séparément, soit successivement. Il est en effet important d'obtenir la compacité la plus importante possible pour se rapprocher du comportement conducteur du monocristal, donc du matériau intrinsèque. Dans cette optique, il faut créer des liens solides entre particules tout en réduisant au maximum la porosité des pastilles. L'objectif fixé était d'atteindre au minimum 90% de compacité pour considérer les valeurs d'impédance comme exploitables.



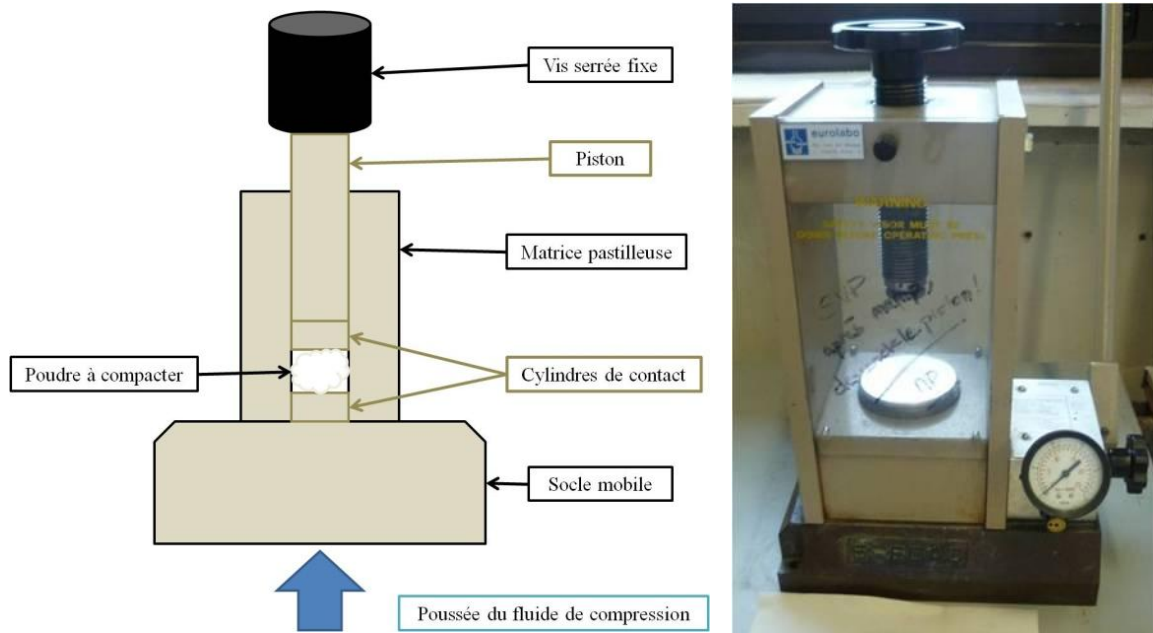


Figure 16 : Principe du pressage et photographie de la presse uniaxiale de l'IMMM

La première et plus classique des techniques de mise en forme est le pressage uniaxial à froid. Il consiste à appliquer une pression perpendiculaire et uniforme aux poudres dans une pastilleuse à matrice creuse. Cette dernière, en acier inoxydable et circulaire ( $\varnothing = 5$  mm au Mans, 6 mm à Bordeaux), peut être soit en plusieurs pièces (Bordeaux), soit d'un seul tenant (Le Mans), comme représenté en **Annexes**. Dans les deux cas, elle supporte jusqu'à 5 t de pression. Les presses utilisées dans les deux laboratoires sont de marque Specac et peuvent imposer théoriquement jusqu'à 25 t de pression (**Figure 16**).

La composition choisie de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  pour les tests de pressage et de frittage est  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  vu sa facilité de préparation (absence de trempe) et ses bonnes performances théoriques en termes de conductivité ionique (**Chapitre 1**). Dans le domaine de pression décrit ci-avant (0 - 5 t), il est apparu qu'une force trop importante ( $> 2$  t) sur les poudres conduit à une délamination systématique. Malgré nos tentatives d'homogénéisation de la taille des grains et de leur forme par broyage manuel post-synthèse, aucune amélioration n'a pu être constatée. Il en résulte soit une "décapitation" soit un sectionnement médian de nos pastilles, même pour des temps de pressage courts ( $< 1$  min). Au final, la force idéale à appliquer est d'environ 1 t pendant 1 min, tout en relâchant la pression de la manière la plus douce possible en fin de pressage ; ceci dans le but d'éviter une relaxation trop rapide des contraintes mécaniques à l'origine de la fragilité des pastilles.

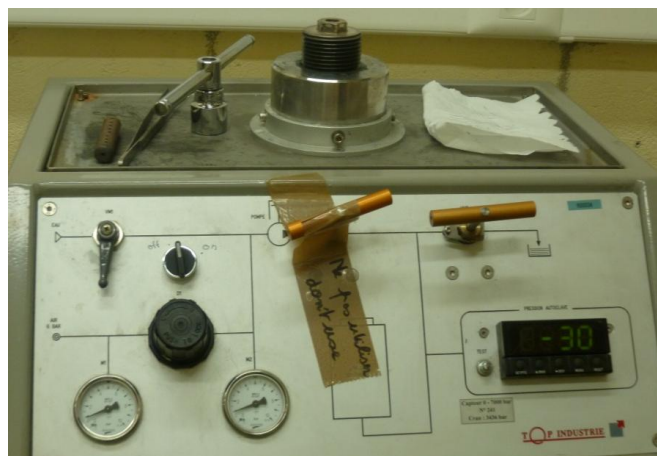
$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{théo}} = \left( \frac{m_p}{\pi * r^2 * e} \right) * \frac{1}{\rho_{théo}}$$

**Équation 2 :** Calcul géométrique de la compacité d'une pastille.  $\rho_{exp}$  et  $\rho_{théo}$  représentent les masses volumiques expérimentale et théorique de la pastille,  $m_p$  sa masse,  $r$  son rayon et  $e$  son épaisseur. Ces deux dernières valeurs sont mesurées au centième de millimètre près à l'aide d'un pied à coulisse à affichage digital.

La compacité des pastilles (*i.e.* leur taux de densification) est établie géométriquement par la mesure de leurs masse et dimensions (**Équation 2**). Quelque soit le taux de baryum, elle se situe toujours entre 85 et 87%. Si l'objectif de 90% n'est pas atteint, les valeurs indiquent une compaction relativement efficace ; leur bonne homogénéité montre que la méthodologie est globalement maîtrisée.

### I.3.2. Pressage isostatique

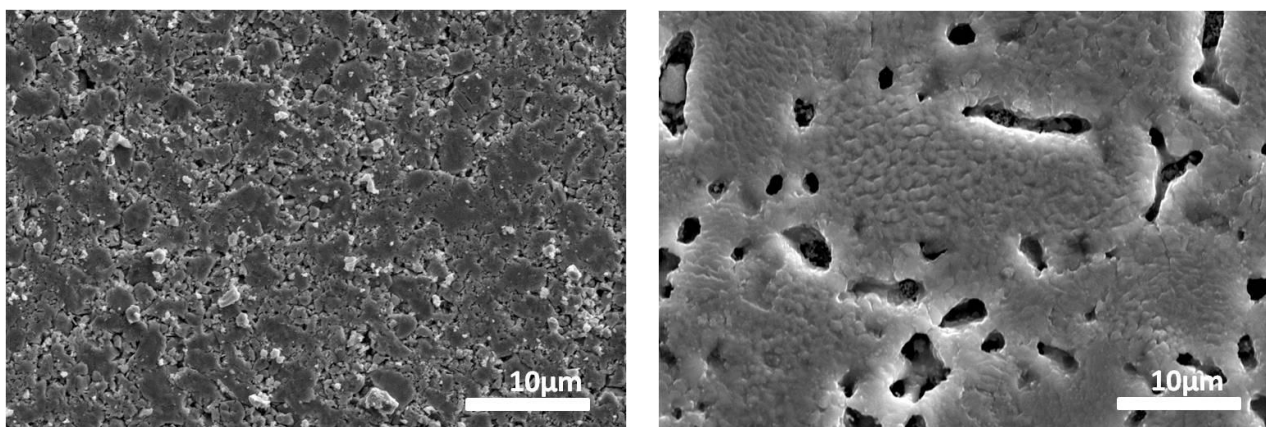
Pour parvenir à l'objectif fixé, une étape de post-traitement est nécessaire pour réduire la porosité. Une des possibilités est de compacter les pastilles de façon isotrope à l'aide d'un liquide (huile, eau) mis sous pression par de l'air comprimé : c'est le pressage isostatique. Pour le mettre en œuvre, la pastille préparée par pressage uniaxial est d'abord protégée à l'aide d'un ballon de baudruche. Afin de retirer l'air restant dans le ballon, un vide primaire est réalisé avant de le refermer par un nœud à son extrémité. Le ballon est ensuite introduit dans la chambre supérieure de la presse isostatique (**Figure 17**). Celle-ci est fermée puis noyée dans l'eau avant la mise en pression. Le protocole classique retenu dans notre cas était une montée rapide (quelques secondes) à 5000 bars, puis le maintien de la pression pendant  $\approx 5$  min. Il permet d'obtenir au mieux des compacités de 89% ; pour un temps plus long, la cassure des pastilles intervient systématiquement. Ce procédé de post-traitement conduit donc à un faible gain en compacité accompagné de risques de contacts avec l'eau de compression et de délamination ou de cassure des pastilles).



**Figure 17 :** Photographie de la presse isostatique de l'IMMM. En haut, la chambre circulaire de mise sous pression, en bas les manomètres et vannes de contrôle ainsi que l'écran affichant la pression (bars).

### I.3.3. Frittage libre

Le frittage aide à la consolidation des pastilles par réduction des énergies interfaciales, c'est-à-dire par réduction de la porosité et croissance des grains. Il est nécessaire de porter le matériau à une température au moins égale à celle de la synthèse pour passer outre l'histoire thermique de l'échantillon et permettre le transfert de matière, tout en évitant d'atteindre la température de fusion. Dans notre cas, les pastilles mises en forme uniaxialement sont chauffées à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h en tube platine (scellé après dégazage à  $150^\circ\text{C}$ ). Il en résulte un retrait macroscopique et une amélioration significative de la compacité de 87 à 90-92%. Microscopiquement, le recuit conduit à une consolidation du matériau et une coalescence de la porosité qui devient semble-t-il fermée (**Figure 18**).



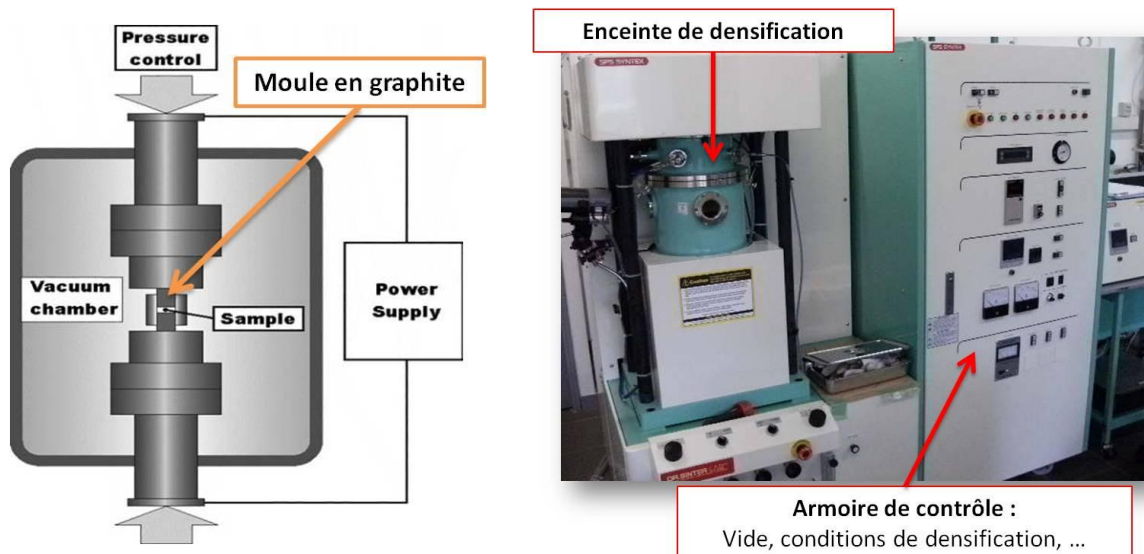
**Figure 18** : Comparaison de photographies par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) d'un solide  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  microcristallin : après (gauche) pastillage uniaxial à froid et (droite) pastillage uniaxial à froid plus frittage à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h (surface polie). Grossissement :  $\times 2500$ .

Une température plus élevée et/ou un temps de frittage plus long ont peu d'incidence sur la compacité. Il est à noter que l'application de ces conditions de frittage à des compositions au-delà de la limite de solubilité ( $x > 0.05$ , cf **I.1.3**) n'entraîne étonnamment pas de démixtion d'après les analyses par DRX et les cartographies X. Compte tenu des contraintes structurales dues à la pression chimique induite par le baryum, le recuit que nous effectuons lors du frittage n'est probablement pas assez long pour permettre la cristallisation de l'impureté de type fluorine.

### I.3.4. Frittage SPS

L'objectif d'une compacité de 90% est donc atteint par frittage libre. Nous avons tenté cependant de l'améliorer à l'aide de la technique de frittage flash (*Spark Plasma Sintering - SPS*). Ce procédé de mise en forme (frittage sous contrainte) développé lors des dernières

décennies<sup>(34)</sup> permet d'obtenir généralement des compacités très élevées ( $\geq 95\%$ ) en un temps record (quelques minutes ou dizaines de minutes) et à des températures de frittage plus basses que celle du frittage libre. Pour ce faire, tel qu'exposé en **Figure 19**, la poudre à densifier est placée dans un moule en graphite préalablement chemisé à l'aide d'un mince feuillet de Papyex® qui facilite la désincarcération de la pastille en fin de test. Puis, l'ensemble moule-pistons est placé dans l'enceinte de densification, qui peut être mise sous vide secondaire ou atmosphère neutre (Ar). Débute alors l'étape de densification proprement dite : l'échantillon mis sous pression (possibilité de régulation entre 60 et 100 MPa) est soumis à des pulses de courants très intenses (jusqu'à 1500 A) permettant une montée en température ultra rapide (jusqu'à 1000°C/min, suivie par thermocouple ou pyromètre). Un frittage optimal est ainsi assuré avant même que les grains du matériau ne puissent croître. Le mécanisme exact n'est par contre pas certain au regard de la littérature (*e.g.* création d'un plasma, impact du champ électrique très intense faisant fusionner les grains ?<sup>(35)</sup>). Le passage du courant est assuré par l'ensemble électrodes + séparateurs + moule qui sont tous en graphite, mais pas forcément par l'échantillon puisque des matériaux isolants peuvent être densifiés (par effet Joule ?).



**Figure 19** : Représentation schématique du dispositif de frittage flash et photographie de l'appareil SPS (ICMCB).

Ce procédé est apparu intéressant dans le cadre de nos matériaux, ayant déjà été utilisé sur des fluorures<sup>(36)</sup> ou pour la mise en forme de batteries tout solide<sup>(37)</sup>. Des tests de frittage de poudres mais aussi de pastilles de  $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  ont ainsi été réalisés selon les conditions exposées dans le **Tableau 10**. Des tests de synthèse directe *in situ* de matériaux de la solution solide ont également été menés, comme rapporté en **II.4.1**.

**Tableau 10** : Exemples de conditions appliquées lors des tests de frittage SPS de poudres microcristallines de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ .

Masse (mg)	Montée (°C/min)	Palier (°C)	Durée du palier (min)	Descente (°C/min)	Pression (MPa)
200	50	800	1	50	60
200	50	500	1	50	60
400	50	400	1	50	60
400	50	600	1	50	60
400	50	650	1	50	60
400	50	700	1	50	60
400	50	700	1	25	60
400	50	700	1	12.5	60

Un suivi par dilatométrie *in-situ* confirme la densification du matériau. Néanmoins, quasiment toutes les tests ont conduit à des pastilles fracturées et/ou présentant de nettes traces d'impuretés carbonées, indésirables pour les études de conductivité ionique. Une seule pastille blanche et intacte a pu être élaborée mais une impureté, l'oxyfluorure  $\text{LaOF}$ , a été détectée par DRX. Malgré un gain appréciable en termes de compacité (jusqu'à 95%) qui démontre l'intérêt du SPS pour une densification optimale, les difficultés d'extraction de la pastille, la pollution carbonée et le faible rendement (en termes de pastilles) combinés à une accessibilité restreinte à l'appareil nous ont conduit à privilégier *in fine* le frittage libre. La compacité, certes plus faible, reste suffisante pour les mesures exposées ci-après ; de plus, la mise en forme de pastilles est reproductible.

## I.4. Mesures de conductivité ionique

### I.4.1. Conductivité en fonction du taux de baryum

Ce travail de mise en place d'un protocole complet de synthèse, de caractérisations structurales et de mise en forme a permis d'atteindre le cœur du sujet, l'évaluation de la conductivité ionique des matériaux. Pour cette solution solide de référence  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), des mesures par spectroscopie d'impédance (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*, cf. **Chapitre 1**) ont été effectuées sur des pastilles frittées, toutes

## Chapitre 2

monophasées et de compacité au moins égale à 90%, pour quatre compositions ( $x = 0.03, 0.05, 0.07$  et  $0.10$ ).

$$\sigma = \frac{f}{R_p} = \left(\frac{e}{S}\right) * \frac{1}{R_p}$$

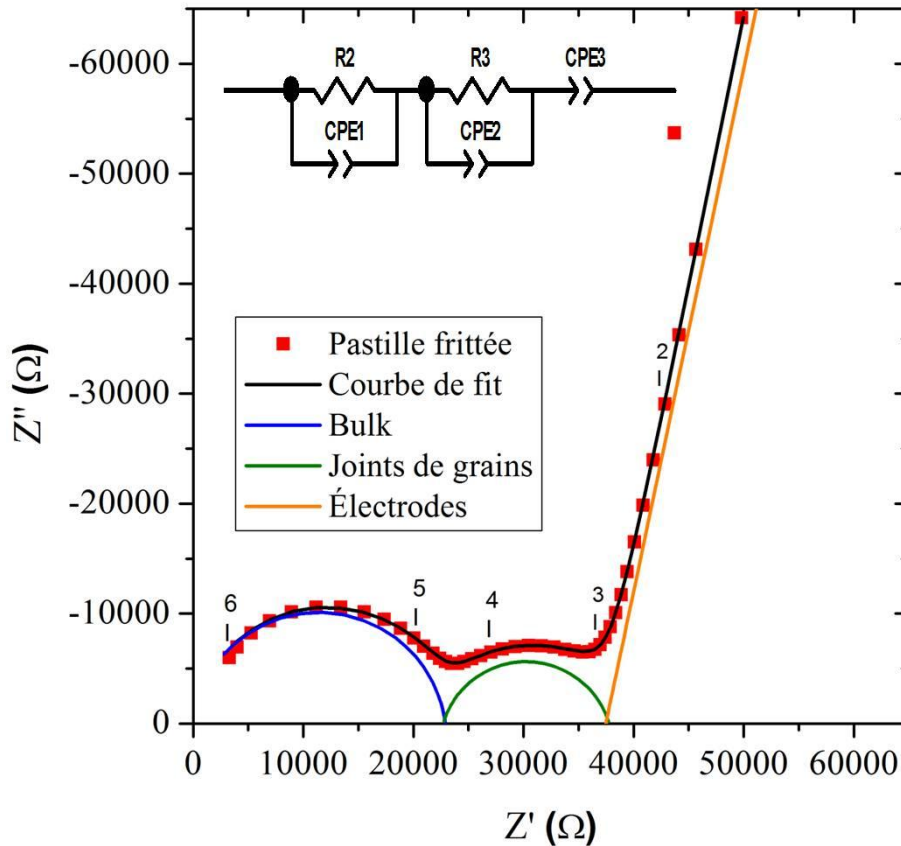
**Équation 3** : Calcul de la conductivité ionique  $\sigma$  ( $S.cm^{-1}$ ) en fonction du facteur de forme  $f$  ( $e =$  épaisseur (cm),  $S =$  surface (cm)) et de la résistance de la pastille ( $R_p$ ), déterminée par spectroscopie d'impédance.

Au préalable, des électrodes bloquantes au platine (ép.  $\approx 15$  mm) sont déposées sur les deux faces planes de la pastille à l'aide d'un plasma d'argon créé dans un métalliseur. Pour éviter tout court-circuit lors de la mesure et déterminer précisément le facteur de forme (**Équation 3**), la face latérale est soigneusement protégée à l'aide d'une fine bande de téflon. Puis la pastille est introduite dans la cellule de mesure, mise au contact des électrodes de Pt via deux séparateurs plans en Pt pour maximiser le contact électrique et laissée au moins deux heures sous flux d'azote afin de minimiser la présence d'oxygène.

**Tableau 11** : Principales conditions de mesures pour les caractérisations par spectroscopie d'impédance sur les pastilles frittées de  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $x = 0.03, 0.05, 0.07$  et  $0.10$ ).

Test	Amplitude (mV)	Plage de fréquences (Hz)	Température(s) de mesure (°C)	Durée du palier (h)	Précision de la mesure (pts/décade)
Linéarité	50 - 70 - 100	$10^6 - 1$	25	/	40
Stationnarité	100	$10^6 - 1$	50	1	40
Mesure	100	$10^6 - 1$	25-250 (/25)	/	50

Comme détaillé au **Chapitre 1**, il convient de vérifier les conditions de linéarité et de stationnarité avant d'effectuer les mesures proprement dites. Dans notre étude, les conditions détaillées dans le **Tableau 11** ont été appliquées à l'aide d'un impédancemètre Solartron 1260 et du logiciel SMaRT (programmes informatiques détaillés en **Annexes**), de la compagnie AMETEK. La validation de ces deux premières étapes est visuelle, comme représenté en **Annexes** : si les courbes d'impédance se superposent après variation de l'amplitude du signal d'entrée ou après une heure à une certaine température, le matériau est considéré comme stable dans le domaine d'amplitude choisi et à la température considérée pendant la durée d'étude. Débute alors la mesure complète de l'impédance complexe du matériau, sur la gamme de température 25-250°C.

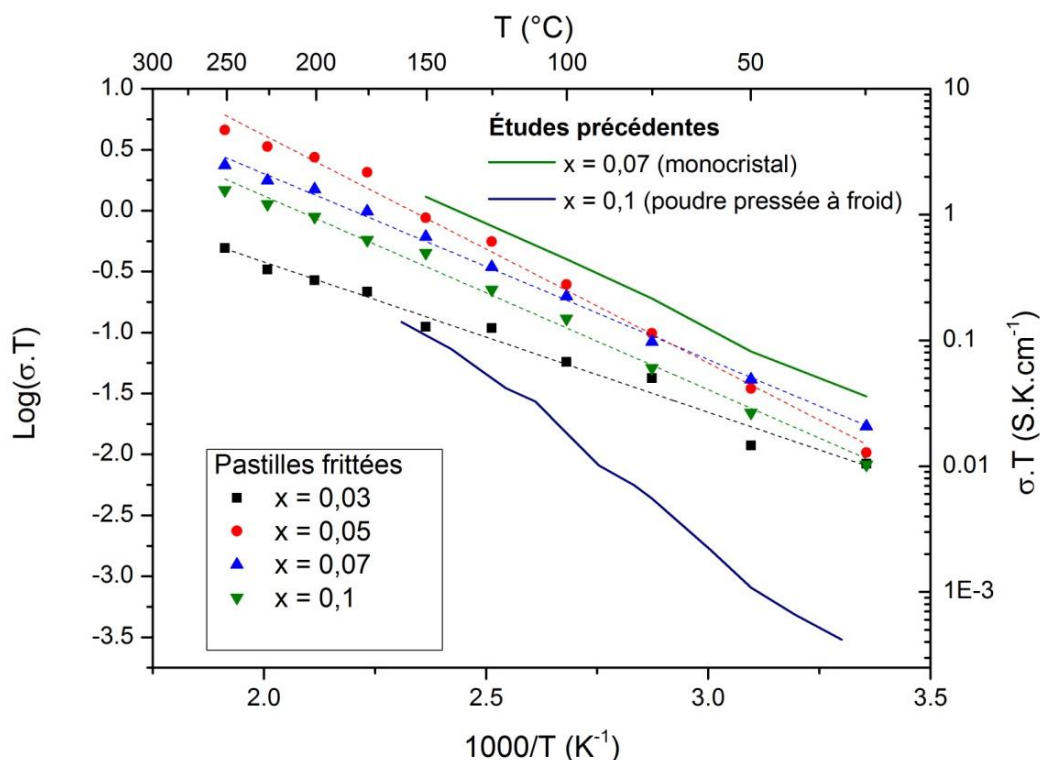


**Figure 20** : Diagramme de Nyquist représentant le spectre d'impédance obtenu à 25°C d'une pastille frittée de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Les chiffres indiquent l'évolution du log de la fréquence de mesure (e.g.  $5 \leq \log \omega \leq 10^5$  Hz). Insert : circuit équivalent utilisé pour la modélisation du spectre expérimental.

À basse température, jusqu'à 100-125°C suivant les pastilles, le spectre d'impédance obtenu présente un profil similaire à celui de la **Figure 20**, à savoir un ou deux demi-cercles suivi(s) d'une droite. Lorsque la température augmente, la conductivité ionique est de plus en plus activée, l'impédance du matériau diminue et l'inductance due à l'appareillage (e.g. câbles coaxiaux) perturbe le signal observé. Concrètement, les demi-cercles disparaissent et seule la droite demeure, ce qui diminue la fiabilité de la détermination de la résistance intrinsèque au matériau. Celle-ci constitue la partie réelle de l'impédance complexe représentée dans le diagramme de Nyquist (**Figure 20**) ; elle peut donc être *estimée graphiquement* lorsque le spectre croise l'axe des abscisses ( $\text{Im}[I(\omega)] = 0$ ). Le *calcul précis* des valeurs de résistance puis de conductivité ionique est réalisé par modélisation de ces spectres d'impédance à l'aide de circuits équivalents. Ces derniers permettent de reproduire le comportement des différentes contributions du matériau, par association de résistances et capacités électriques<sup>(38)</sup>. Ainsi, les deux demi-cercles attribués au bulk et aux joints de grains (cf. **I.4.2**) sont-ils modélisables par une association en parallèle d'une résistance et d'un élément capacitif ( $\text{CPE} = \text{Constant Phase}$



*Element*). La droite correspondant à la polarisation aux électrodes est associée à une capacité pure (insert dans la **Figure 20**).



**Figure 21** : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) obtenu pour des échantillons microcristallins sous forme de pastilles frittées à  $900^\circ\text{C}$ . Les valeurs tirées de la littérature sont représentées par les droites bleues<sup>(26)</sup> et vertes<sup>(18)</sup>.

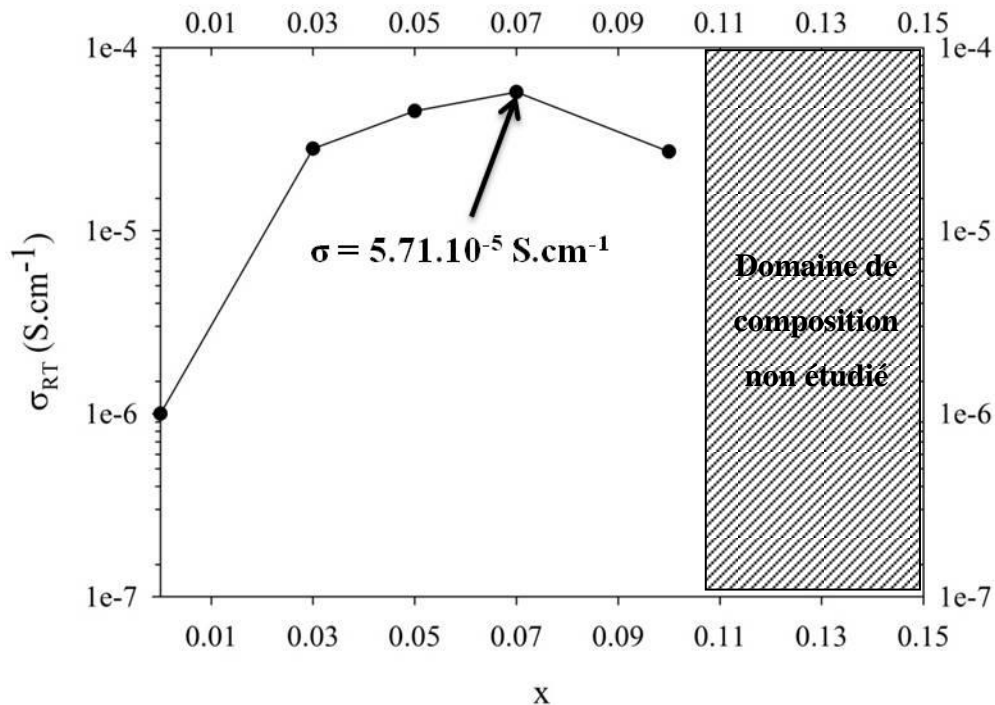
Lorsque la modélisation permet d'obtenir une courbe d'affinement épousant au mieux la forme du spectre expérimental, les résistances du modèle sont additionnées ( $R_2$  et  $R_3$  en insert de la **Figure 20**) pour calculer la résistance totale de la pastille  $R_p$  puis la conductivité ionique de l'échantillon (**Équation 3**). Nous avons considéré cette résistance totale plutôt que la seule résistance intrinsèque du matériau, étant donné que, dans les batteries FIB, il est impossible de s'affranchir de la résistance des joints de grains, forcément présente. Le calcul de la conductivité ionique, appliqué pour chaque température de mesure, permet de suivre son évolution en fonction de la température, qui satisfait une loi d'Arrhénius (**Équation 4**). L'évolution du logarithme décimal du produit  $\sigma \cdot T$  en fonction de l'inverse de la température est linéaire et ce, pour les quatre échantillons de la solution solide (**Figure 21**).

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

**Équation 4** : Loi d'Arrhénius décrivant le comportement de la conductivité ionique  $\sigma$  en fonction de la température  $T$ .  $\sigma_0$  constitue le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits.



Il faut tout d'abord souligner que les valeurs de conductivité ionique obtenues sur pastilles frittées sont très proches de celles obtenues sur monocristaux, en particulier à température ambiante ( $\approx 6.10^{-5}$  vs  $10^{-4}$   $\text{S.cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$ )<sup>(18)</sup> et également, bien meilleures que celles rapportées sur des pastilles uniquement pressées en uniaxial à froid (écart de deux ordres de grandeurs)<sup>(26)</sup>. L'existence d'un maximum de conductivité vers  $x = 0.05-0.07$  à température ambiante (**Figure 22** et **Tableau 12**) est également confirmée (cf. **Chapitre 1**) ; celui-ci perdure jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ . Il faut également mentionner que les valeurs d'énergie d'activation sont faibles quel que soit le taux de baryum (**Tableau 12**), et sont ainsi un signe de la présence d'un désordre et d'une mobilité des ions élevés, caractéristique recherchée pour un conducteur ionique performant.



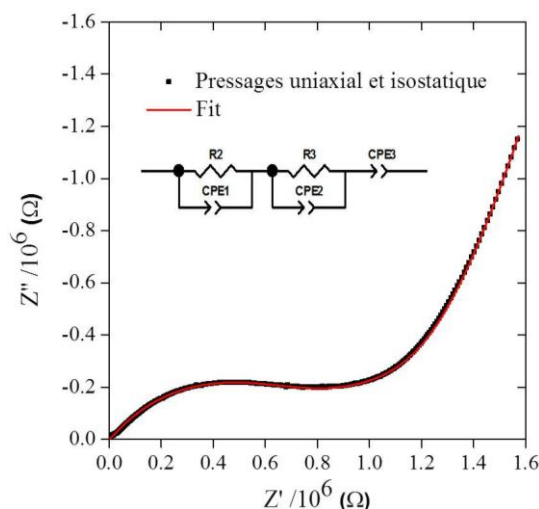
**Figure 22** : Conductivité à température ambiante en fonction de  $x$  de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ .

Il est à noter que les valeurs de conductivité ont été reproduites pour au moins deux pastilles de chaque composition. Ces résultats ont permis de valider notre démarche globale vu la cohérence de nos valeurs de conductivité avec celles de la bibliographie. Au bilan, nous nous sommes servis de l'ensemble de ce travail comme référentiel pour l'étude des autres électrolytes fluorés, depuis la synthèse jusqu'aux mesures de conduction en passant par les caractérisations structurales (**II** et **Chapitre 3**).

<b>Tableau 12</b> : Énergie d'activation $E_a$ et conductivité ionique $\sigma$ de pastilles frittées de la solution solide $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 0.10$ ).				
$x$	0.03	0.05	0.07	0.1
$E_a$ (eV)	0.24	0.37	0.30	0.31
$\sigma$ à $T_{amb}$ ( $10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ )	2.80	4.50	5.71	2.70

#### I.4.2. Évolution de la conductivité avec la technique de mise en forme

Si les résultats précédents sont prometteurs, il est peu envisageable d'appliquer à l'échelle industrielle un processus de frittage en tube platine pour élaborer l'électrolyte des FIB. Les premiers tests électrochimiques concluants ayant été réalisés avec des électrolytes uniquement pressés à froid<sup>(1)</sup>, il semblait opportun d'évaluer la conductivité ionique en fonction de différentes mises en forme. Grâce à l'évolution des résistances et capacités utilisées dans le circuit équivalent, nous espérons obtenir des indications sur le rôle du *bulk* et des joints de grains dans la conductivité, en prémisses à notre étude sur la nanostructuration (II).



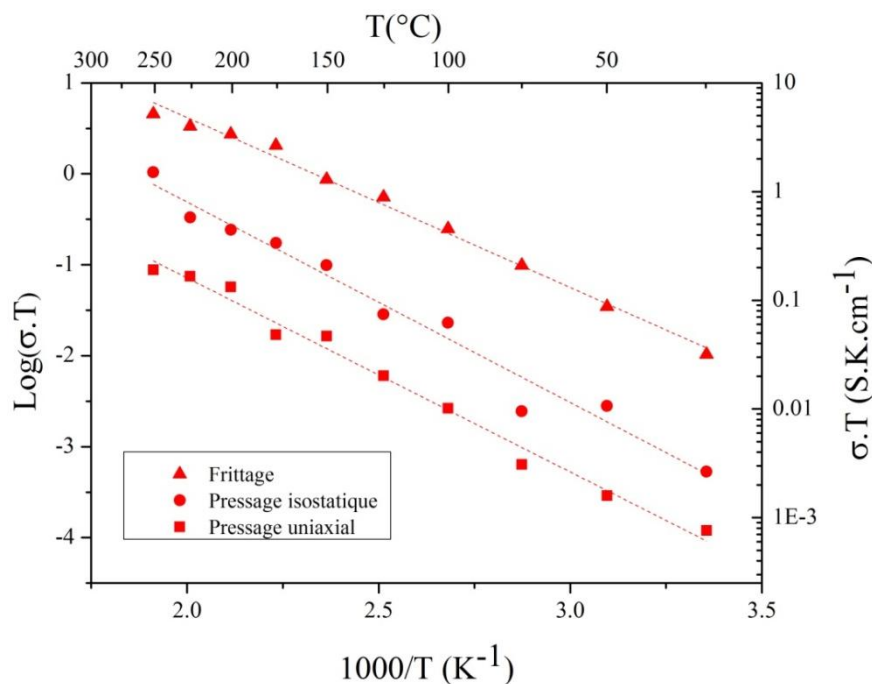
**Figure 23** : Diagramme de Nyquist représentant le spectre d'impédance obtenu à 25°C d'une pastille de  $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$  mise en forme par pressages uniaxial puis isostatique à froid, ainsi que sa courbe d'affinement.  
Insert : circuit équivalent utilisé pour la modélisation du spectre expérimental.

Des mesures d'impédance identiques à celles décrites en I.4.1 ont été effectuées pour une seule composition ( $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$ ) sur des pastilles pressées uniaxialement à froid (PU) et sur celles pressées en plus de façon isostatique (PU+PI). Pour les PU, les diagrammes d'impédance obtenus se distinguent de ceux obtenus pour les pastilles frittées : à température ambiante, seul un grand demi-cercle est visible, la droite de polarisation est à peine ébauchée.

Pour les PU+PI, les diagrammes sont proches de ceux des PU, à ceci près que le demi-cercle et la droite sont mieux définis (**Figure 23**).

<i>Tableau 13 : Énergie d'activation <math>E_a</math> et conductivité ionique à température ambiante <math>\sigma_{T_{amb}}</math> suivant la mise en forme des pastilles de <math>\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}</math>.</i>			
<i>Technique de mise en forme</i>	Pressage uniaxial (PU)	Pressages uniaxial et isostatique (PU+PI)	(PU+PI) + Frittage 900°C
$E_a$ (eV)	0.42	0.44	0.37
$\sigma$ à $T_{amb}$ ( $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ )	0.041	0.178	4.50

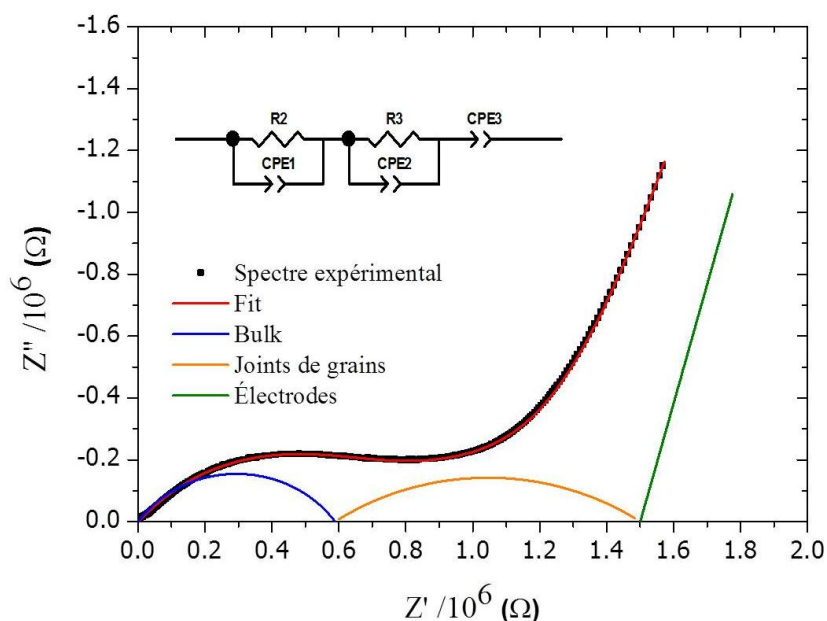
Les valeurs de résistance pour ces deux types de pastilles augmentent d'un à deux ordres de grandeur par rapport à celles mesurées pour des pastilles frittées (comparaison des **Figure 20** et **Figure 23**) ; l'impact sur les conductivités ioniques respectives est l'inverse. Si l'ajout du pressage isostatique permet de multiplier la conductivité par 4, il reste loin de procurer les mêmes bénéfices que le frittage (**Figure 24** et **Tableau 13**). Les valeurs d'énergie d'activation plus élevées pour PU et PU+PI que dans le cas du frittage signalent probablement la présence accrue d'entraves à la mobilité des porteurs de charges.



**Figure 24 :** Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique du composé  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  obtenu pour des échantillons microcristallins suivant trois techniques de mise en forme.

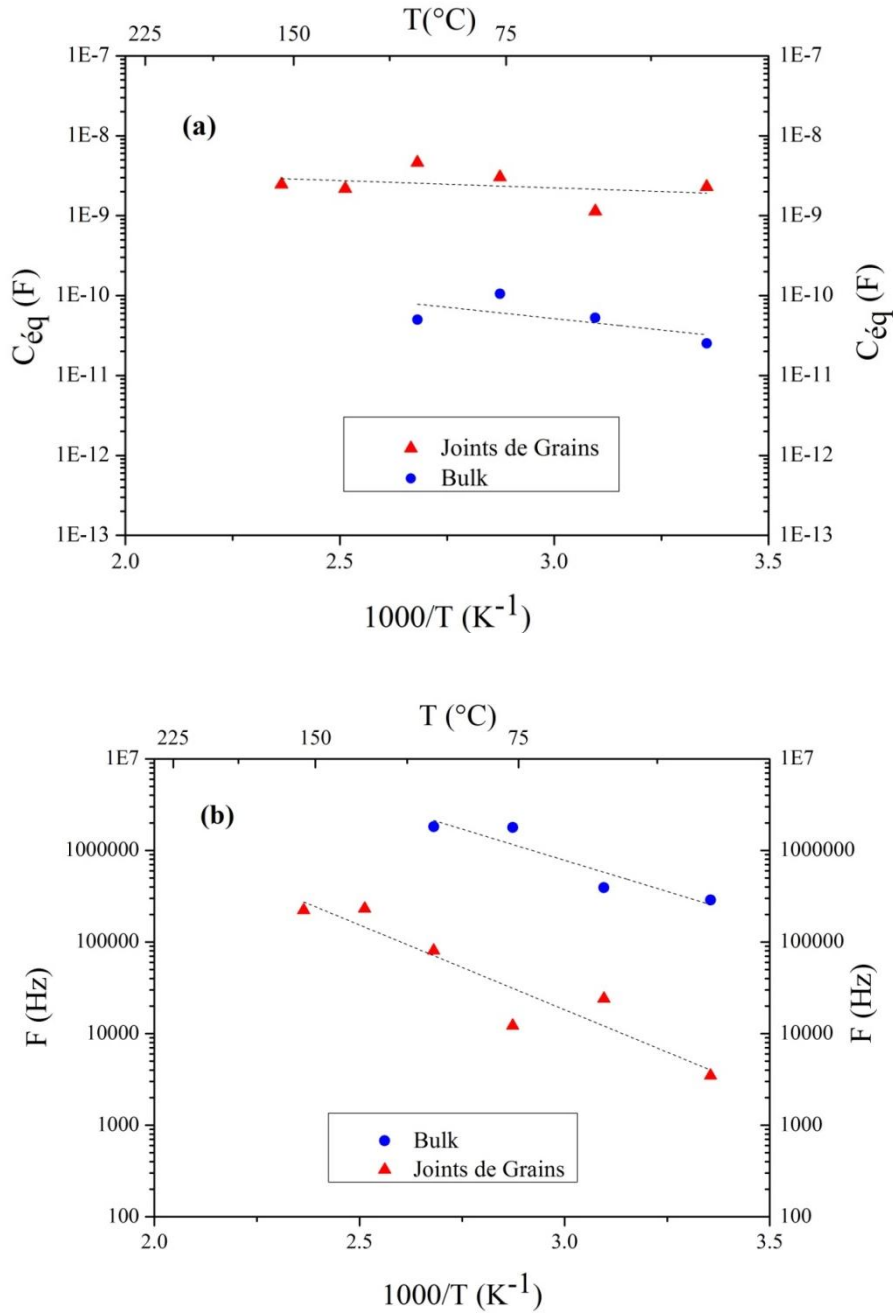
Par ailleurs, nous avons cherché à estimer le rôle des joints de grains : barrières ou aides à la conductivité comme dans le cas des fluorures de type fluorine (**Chapitre 1**) ? La

difficulté a consisté à obtenir une modélisation convaincante des spectres d'impédance. En effet, la présence d'un seul demi-cercle ne signifie pas qu'il n'y a qu'une seule contribution à la conductivité ionique dans le matériau : l'affinement total peut être décomposé en un ou deux (voire plus) demi-cercles (**Figure 25**). *Stricto sensu* mathématiquement, l'affinement est d'autant meilleur que le nombre de paramètres ajustables augmente, sans que ceux-ci aient un sens physique réel.



**Figure 25** : Exemple d'ajustement du spectre d'impédance (**Figure 23**) pour une pastille de  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  mise en forme par pressages uniaxial puis isostatique à froid.

Pour les pastilles non frittées (PU et PU+PI), les faibles capacités sont sans doute à l'origine de la difficulté pour discriminer la contribution du *bulk* de celle des joints de grains (plusieurs solutions possibles). Ceci n'est donc possible que pour les pastilles frittées : à partir de l'ajustement de leur diagramme d'impédance (**Figure 20**), nous avons pu calculer les capacités équivalentes et les fréquences correspondant à chaque contribution. Nous obtenons  $C_B = 10^{-10}$  F pour le premier demi-cercle, une telle capacité étant attribuable à la mobilité de lacunes dans le *bulk*, de même pour la fréquence la plus élevée (**Figure 26 b**)<sup>(39)</sup>. La mobilité dans les joints de grains est moins importante, en relation avec une capacité plus élevée ( $C_{JdG} \approx 2 \cdot 10^{-9}$  F, 2<sup>e</sup> demi-cercle). L'évolution des capacités en température présentent une quasi-stabilité reproductible sur toutes les pastilles frittées (**Figure 26 a**). Cette caractéristique est un indice de la stabilité électrochimique de nos matériaux, primordiale dans le cadre de notre projet.



**Figure 26** : Diagrammes représentant **(a, haut)** les capacités équivalentes et **(b, bas)** les fréquences des différentes contributions à la conductivité ionique dans des pastilles frittées de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ , calculées à partir de l'ajustement des données d'impédances présenté en **Figure 20**.

Ces résultats confirment que la mise en forme de l'électrolyte est cruciale pour ses performances de conduction et donc pour l'application FIB. Si le frittage permet d'atteindre des valeurs suffisantes, sa mise en œuvre complexe pour les matériaux fluorés limite son utilisation. La technique de mise en forme applicable actuellement reste donc le pressage uniaxial et par conséquent, il est nécessaire de trouver une voie alternative pour exacerber les

propriétés de conduction ionique de nos matériaux. A l'instar de ce qui a été démontré pour les composés de type fluorine, la nanostructuration a donc été envisagée pour atteindre cet objectif.

## **II. À la recherche de matériaux nanocristallins**

La seconde partie de ce travail a pour objectif d'évaluer l'influence de la nanostructuration sur les propriétés de conduction ionique et de maîtriser une technique de synthèse moins coûteuse et plus industrialisable. La même solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  est examinée et les résultats de l'étude microcristalline seront utilisés, en particulier la détermination de  $x$  par DRX.

### **II.1. Synthèses solvothermales**

#### **II.1.1. Fluorures binaires nanométriques**

Différentes techniques de synthèse permettent d'aboutir à des matériaux à l'échelle nanométrique (notre objectif : 10-20 nm), l'une d'elles étant la synthèse solvothermale. Ce mode de synthèse est maîtrisé pour de nombreux fluorures<sup>(40),(41)</sup> notamment à l'ICMCB (*e.g.* particules de  $\text{MgF}_2$  de 8 nm de diamètre). L'idée principale pour obtenir des matériaux à cristallites nanométriques est d'identifier les conditions de température et de pression du solvant pour favoriser la germination plutôt que la croissance des grains.

La mise en pratique de la synthèse solvothermale est aisée : il s'agit de mettre en solution un précurseur contenant l'élément à fluorer (*e.g.* un métal de transition, un alcalin ou encore une terre rare) et d'ajouter la source de fluor (fréquemment HF ou  $\text{NH}_4\text{F}$ ). Ce mélange est réalisé dans des réacteurs en téflon maintenus fermés et chemisés extérieurement par une gaine en kevlar (pour résister à la pression et au fluage), seuls à même de contenir sans risque l'acide fluorhydrique tout en étant transparents au rayonnement micro-ondes. Ce dernier génère un chauffage *in-situ* par friction et rotation des molécules sous l'effet du champ électromagnétique (solvant diélectrique), et conduit à la génération d'une pression autogène. Outre un gain de temps de synthèse important comparativement aux bombes Parr (chauffées en étuve), le chauffage micro-ondes permet un suivi en direct de la température et de la pression (**Figure 27**). En effet, une canule en saphir est connectée au sommet du couvercle du

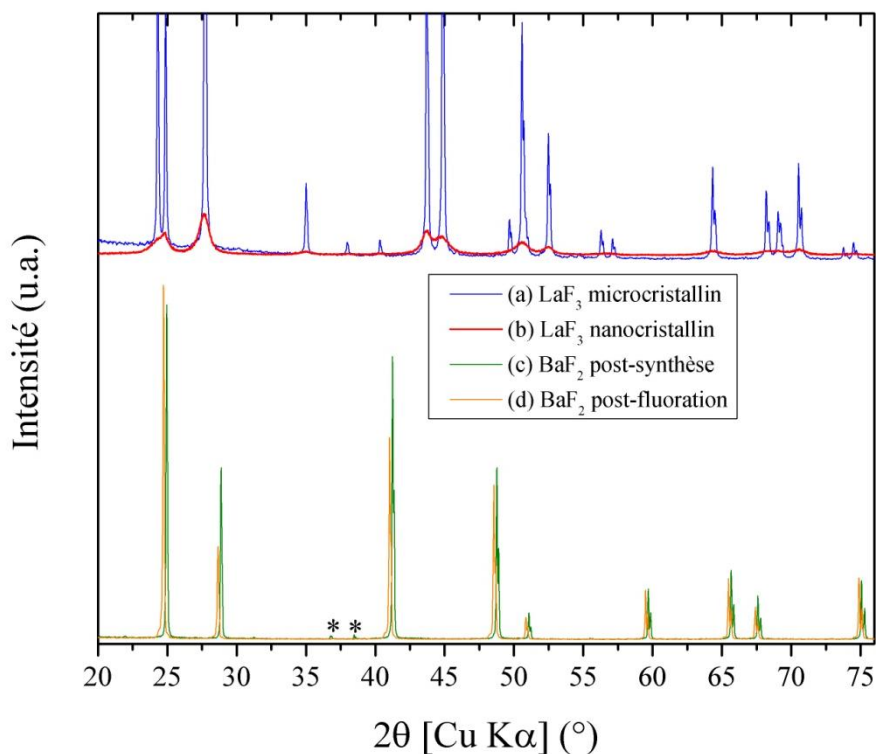
réacteur, ce qui permet d'y introduire une sonde de température (fibre optique), tandis qu'un puits d'échappement avec disque de rupture autorise la connexion d'une sonde de pression. Par ce contrôle et en modulant la puissance du rayonnement émis, il est possible de faire varier la température et d'appliquer des profils de chauffage plus ou moins complexes.



**Figure 27** : Exemples d'une bombe Parr (gauche) et d'un four micro-ondes (droite) de type MARS (société CEM). À l'intérieur sont installés les réacteurs en téflon, chemisés par du kevlar tressé.

La synthèse achevée et le refroidissement terminé, les produits sont extraits par centrifugation et séchés à l'étuve puis broyés avant analyse par DRX (cf. protocole détaillé en **Annexes**). Une éventuelle étape de dégazage sous vide primaire à  $200^\circ\text{C}$  a été réalisée pour certains échantillons. Dans un premier temps, nous avons tenté de préparer les fluorures binaires  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$ . A cette fin, des nitrates de lanthane et baryum ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ont été dissous dans l'éthanol, en présence de HF (aide à la solubilisation et agent de fluoration) puis chauffés à  $120^\circ\text{C}$  (30 min en micro-ondes, 4 h en bombe Parr).

$\text{LaF}_3$  est rapidement obtenu pur au contraire de  $\text{BaF}_2$  systématiquement associé à de faibles quantités de nitrate de baryum qui n'a pas réagi (**Figure 28**). Dans les deux cas, l'élargissement des pics de diffraction en DRX ((b) vs (a) **Figure 28**) est la signature de particules de petite taille, estimée inférieure à 100nm (calcul à l'aide de la loi de Debye-Scherrer, cf. **II.2.1**). Pour éliminer les traces de nitrate dans  $\text{BaF}_2$ , nous avons eu recours à une étape supplémentaire de fluoration : l'échantillon est placé dans une nacelle en nickel et soumis à un flux de  $\text{F}_2$  gazeux ( $500^\circ\text{C}$ , 5 h) (**Figure 28**). Ce traitement a également l'avantage d'éliminer les dernières traces de solvant ou de groupements OH pouvant demeurer dans la structure à l'issue d'un dégazage. Cette étape se révélera déterminante lors des tests de synthèse directe par SPS (**II.4.1**).



**Figure 28 :** Diagrammes DRX de (a)  $\text{LaF}_3$  microcristallin, (b)  $\text{LaF}_3$  obtenus par synthèse solvothermale, (c)  $\text{BaF}_2$  après synthèse solvothermale et (d)  $\text{BaF}_2$  après synthèse solvothermale et post-traitement par  $\text{F}_2$ . Les \* signalent la présence de l'impureté nitrate  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

### II.1.2. Tentatives de synthèse de la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$

La réussite des synthèses des binaires fluorés a conduit à tenter celle de la composition dite de référence,  $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$ . Ont donc été utilisés comme réactifs les mêmes nitrates de lanthane et de baryum, en présence d'HF dans l'éthanol. La synthèse à  $120^\circ\text{C}$  pendant 30 min conduit à un diagramme DRX typique de la structure tysonite. Cependant, l'absence de déplacement des pics de diffraction par rapport à  $\text{LaF}_3$  laisse présager un échec de la substitution de La par Ba. Les paramètres de maille issus d'un affinement de profil ont en effet convergé vers ceux de  $\text{LaF}_3$ . Il est probable que l'élargissement des pics de la phase majoritaire  $\text{LaF}_3$  masque les pics de  $\text{BaF}_2$  et/ou du nitrate de Ba qui n'ont pas réagi. Cette absence manifeste de substitution du lanthane par le baryum a également été retrouvée pour la composition  $\text{La}_{0,90}\text{Ba}_{0,10}\text{F}_{2,90}$ . En supposant que l'apport d'énergie est insuffisant et/ou que le sel de baryum n'est pas assez soluble dans l'éthanol, nous avons fait varier les paramètres de synthèse détaillés dans le **Tableau 14**. Toutes les tentatives ont mené au mieux à la synthèse simultanée de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$ .

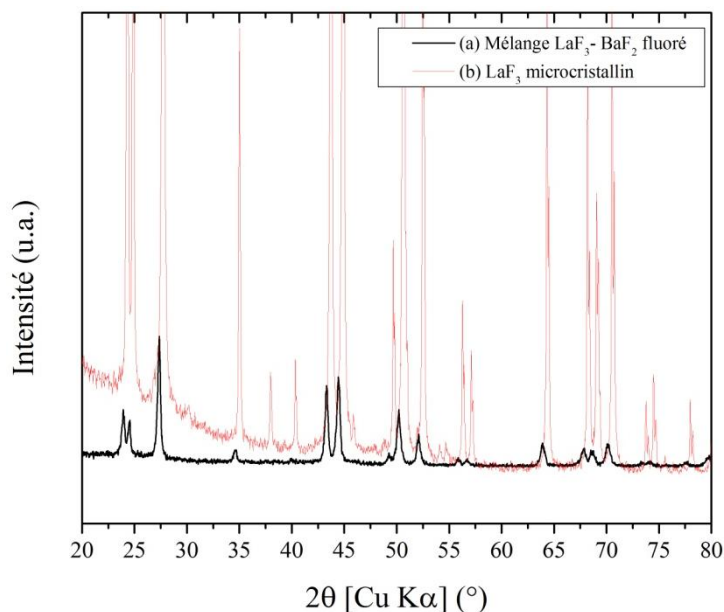


**Tableau 14 :** Exemples de conditions appliquées en synthèse solvothermale de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ .  $R = [\text{HF}]/[\text{La}+\text{Ba}]$ . Les conditions en rouge sont celles qui ont conduit à un mélange  $\text{LaF}_3 + \text{BaF}_2$ .

Produit espéré	Précurseurs	Température (°C)	R	Temps de palier (min)	Solvant EtOH (mL)	Concentrations des réactifs (mol.L <sup>-1</sup> )
$\text{LaF}_3$	Nitrates	120 150	3	30	40	$1.29 \cdot 10^{-1}$
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	<b>Nitrates</b>	90	3/4	30	40	$1.29 \cdot 10^{-1}$
		120	2.9/3/3.2/4	30	40/20	$6.45 \cdot 10^{-1} / 1.29$
		<b>150</b>	<b>3/3.2/4</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b><math>1.29 \cdot 10^{-1}</math></b>
	<b>Chlorures</b> <b>Acétates</b>	120	3	30	20	$6.45 \cdot 10^{-1}$
		120	3	30	20	$6.45 \cdot 10^{-1}$
		<b>150</b>	<b>3/4</b>	<b>30/60</b>	<b>40</b>	<b><math>1.29 \cdot 10^{-1}</math></b>
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$	Nitrates	120	3	30	40	$1.29 \cdot 10^{-1}$

### II.1.3. Post-traitements par fluoration

A l'image de la synthèse de  $\text{BaF}_2$  pur (**II.1.1**), les mélanges  $\text{LaF}_3 + \text{BaF}_2$  préparés par synthèse micro-ondes ont été soumis à un flux de  $\text{F}_2$  dilué dans l'argon ( $500^\circ\text{C}$ , 5 h, 50%  $\text{F}_2$ ). Cette technique de post-traitement thermique sous agent fluorant a pour objectif d'initier la réaction de substitution La/Ba à l'état solide. Le diagramme DRX après traitement du mélange issu de la synthèse à partir des précurseurs acétates (**Tableau 14**) présente un net déplacement des pics par rapport à la référence  $\text{LaF}_3$  (**Figure 29**). Selon les lois de Vegard données à la **Figure 6**, les paramètres de maille affinés correspondent à la composition  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ . Si le traitement s'avère positif, il ne permet pas d'atteindre la composition nominale ( $x = 0.05$ ) et de plus, il a l'inconvénient de faire croître les cristallites de 100 à 400 nm, ce qui est à l'opposé de l'objectif fixé (**II.1.1**).



**Figure 29 :** Diagramme DRX (noir) d'un mélange  $LaF_3 + BaF_2$  synthétisé à partir de précurseurs acétates (Tableau 14) et fluoré à  $500^\circ C$  pendant 5h sous 50% de  $F_2$ , par rapport à la référence  $LaF_3$  (diagramme rouge).

D'autres tests de fluoration à plus basse température et sur un temps plus long ont été lancés pour favoriser la substitution tout en limitant la croissance des cristallites. Tous se sont révélés infructueux, certains donnant même lieu à l'apparition d'une impureté de type fluorine.

Au bilan, les nombreux écueils rencontrés en synthèse solvothermale, ainsi que la contrainte technique de la fluoration (traitement  $F_2$  particulièrement délicat et dangereux), nous ont conduits vers une solution de repli, le mécanobroyage, pour tenter d'accéder à basse température à des nanoparticules de la solution solide de référence  $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$ .

## II.2. Nanostructuration par mécanobroyage

Plutôt que de tenter à nouveau d'atteindre l'échelle nanométrique directement par mécanosynthèse, nous avons choisi de passer par une étape intermédiaire, à savoir la nanostructuration par broyage de nos échantillons microcristallins. Il y a là un double avantage :

- la cristallographie de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , et en particulier celle de la composition choisie comme référence  $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$ , est désormais établie,
- le broyage planétaire (voir principe détaillé en **Annexes**) est simple à mettre en œuvre et peut être rapidement mis à l'échelle voire même industrialisé. Il consiste à diviser de plus en plus finement un matériau par l'action concertée de la rotation d'une jarre et du mouvement d'écrasement de billes.

### II.2.1. Tests préliminaires : réduction de la taille des cristallites

En première approche de la nanostructuration par mécanobroyage, quatre expériences ont été lancées afin d'avoir une information préliminaire sur l'impact des paramètres ajustables du broyeur (marque FRITSCH, Pulverisette 7 premium line) qui sont :

- la vitesse de rotation (jusqu'à 1100 tr/min),
- la durée de broyage,
- le temps de pause,
- le nombre de cycles rotation/pause
- le choix d'une inversion de rotation à chaque cycle.
- le matériau des jarres et billes (agate ( $\text{SiO}_2$ ) ou oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), connus pour leur grande résistance à l'abrasion (**Figure 30**)),
- le nombre de billes.

La préparation des jarres s'effectue en y introduisant la masse d'échantillon pesée au préalable (200 mg pour ces premiers tests), en ajoutant la quantité de billes suffisante pour écraser tout le volume de poudre (10 dans notre cas), en installant un joint torique et en les refermant. Pour éviter une montée en température trop importante et pour faciliter la récupération de la poudre (par filtrage), nous avons opté pour un milieu liquide en présence d'éthanol. Son volume est choisi de façon à recouvrir les billes. Les jarres sont ensuite fixées dans le broyeur planétaire pour subir des cycles réguliers de double rotation, celle du broyeur et celle de la jarre sur elle-même. Pour ces tests, la périodicité 15 min de broyage/15 min de pause et des jarres/billes en agate ont été retenues.



**Figure 30** : Photographies des jarres et billes de broyage, en agate ( $\text{SiO}_2$ -gauche) et en zircone ( $\text{ZrO}_2$ -droite).

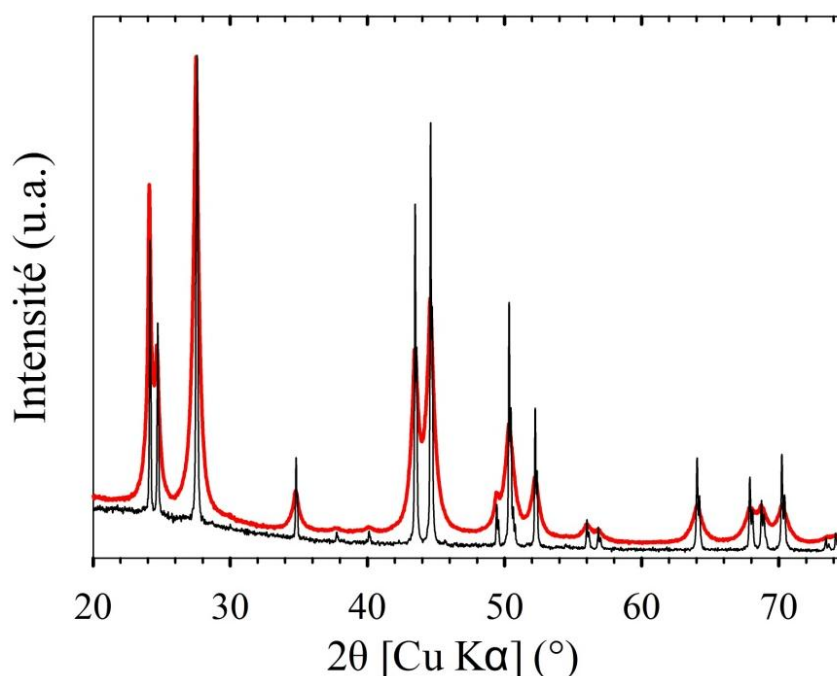
Les deux paramètres explorés sont la durée de broyage ( $t$ ) et la vitesse de rotation ( $v$ ) : quatre expériences croisées ont été réalisées pour  $t = 15$  et  $45$  min et  $v = 300$  et  $600$  tour/min ( $rpm$ ). L'analyse par DRX des poudres broyées est encourageante : aucune pollution n'est détectée et un élargissement des pics de diffraction analogue pour chaque échantillon est constaté (**Figure 31**). Ce dernier est le reflet d'une diminution de la taille des cristallites

associée à la présence de micro-contraintes. La taille des cristallites peut être approchée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (domaine de validité 2-100 nm) (**Équation 5**) :

$$L_{hkl} = K * \lambda / [\beta * \cos (2\theta / 2)]$$

**Équation 5** : Formule de Debye-Scherrer<sup>(42)</sup> où  $L_{hkl}$  représente la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),  $K$  est une constante (1 si  $\beta = \beta_i$  largeur intégrale ou 0.9 si  $\beta = \beta_{1/2}$  largeur à mi-hauteur FWHM),  $\lambda$  la longueur d'onde de mesure,  $\beta$  la largeur de raies et  $\theta$  l'angle de Bragg au sommet de la raie.

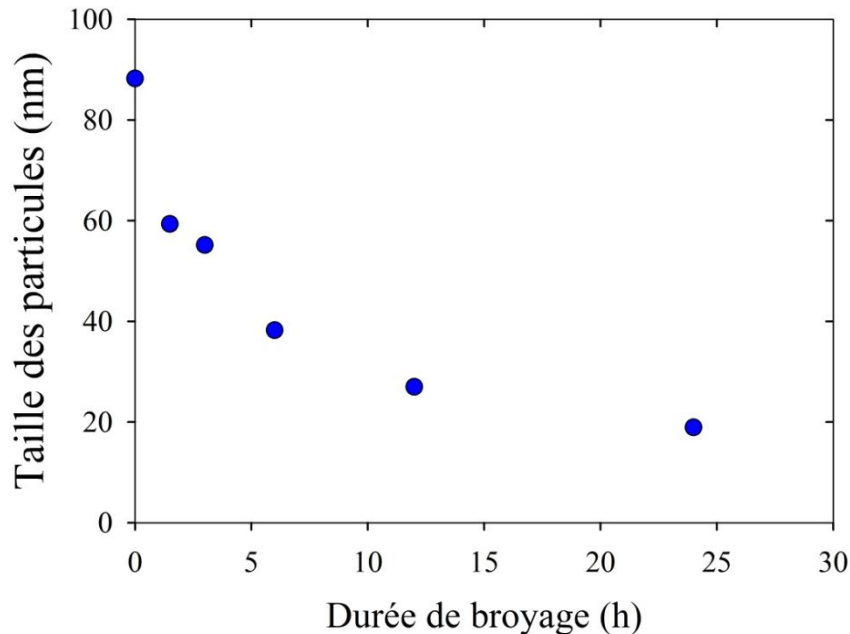
Cette formule suppose une distribution de tailles de particules homogène et étroite et des imperfections du solide (e.g. dislocations, contraintes) négligeables. Pour plus de précision, la taille des particules peut être déterminée à l'aide d'un affinement de profil du diagramme RX ou évaluée à partir de clichés MET (voir plus loin en **II.2.3**).



**Figure 31** : Diffractogrammes RX de  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  microcristallin (noir) et après un broyage de 24h à 600 rpm, dans une jarre en agate, avec 10 billes et dans l'éthanol (rouge).

Les résultats de ces premières expériences conduisent à une évolution de la taille des particules plutôt logique : plus la durée et la vitesse de broyage augmentent, plus la taille diminue (de  $\approx 75$  nm pour 15 min/300 rpm à  $\approx 65$  nm pour 45 min/600 rpm). Pour tenter d'atteindre 10-20 nm, les tests suivants ont consisté à augmenter progressivement le temps de broyage (de  $t = 1h30$  à 24h) à vitesse maximale (600 rpm), sans modifier les autres paramètres. La taille des particules diminue alors progressivement puis semble atteindre une limite après 12 h de broyage (**Figure 32**) ; il apparaît difficile de descendre en-dessous de 20 nm. L'objectif est donc globalement atteint mais nécessite des conditions de broyage

relativement dures (600 rpm pendant 24 h) qui ont pour conséquence de dégrader le matériau de jarre et des billes. Il en découle, une forte pollution en agate de la poudre, invisible par DRX mais confirmée par MET (analyse EDX) (cf. **II.2.3** et **Annexes**). Les conditions de broyage restent à optimiser afin d'éviter cette pollution mais aussi tenter de s'affranchir de l'éthanol pourvoyeur d'eau et de groupements OH, indésirables pour des matériaux fluorés.



**Figure 32** : Évolution de la taille moyenne des particules de  $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  suivant la durée de broyage pour les conditions suivantes : 600 rpm, jarre et billes en agate, 10 billes, dans l'éthanol.

### II.2.2. Mise en œuvre d'un plan d'expériences $L_8$

Afin d'identifier les conditions optimales de broyage pour obtenir un solide nanocristallin (10-20 nm) non pollué tout en minimisant le nombre d'essais, la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée <sup>(43)</sup>. Celle-ci consiste à trouver les paramètres les plus influents du broyage à l'aide d'une stratégie raisonnée. La construction de cette planification expérimentale s'appuie sur la définition d'un modèle mathématique empirique et du choix des paramètres de réglage appelés facteurs. Dans notre cas, sur la base de l'étude précédente, cinq facteurs ont été sélectionnés : temps (A), nature du milieu (B), vitesse (C), nature du matériau de jarre et des billes (D) et nombre de billes (E). Les effets de chaque facteur du broyage sur la réduction de la taille des particules sont traduits mathématiquement à l'aide de la relation linéaire décrite par l'**Équation 6**.

$$\text{Taille des particules} = \text{constante} + aA + bB + cC + dD + eE$$

**Équation 6 :** Expression mathématique de la taille des particules en fonction de cinq facteurs du broyage identifiés (A-temps, B-milieu, C-vitesse, D-matériau et E-nombre de billes) et de leurs effets respectifs  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$ .

Chaque facteur quantitatif (A, C et E) peut varier entre deux *niveaux*, un maximum et un minimum, correspondant au domaine de variation. Les facteurs qualitatifs (B, D) sont définis par deux *modalités* qui correspondent à deux états distincts qu'ils peuvent prendre. Les niveaux et modalités pour les 5 facteurs sont regroupés dans le **Tableau 15**, qui relie l'espace réel à l'espace mathématique en assurant le codage des variables des facteurs par des valeurs réduites (-1 et +1). Ainsi, dans le cas des facteurs quantitatifs, la variable -1 est généralement associée au niveau minimum et la variable +1 au niveau maximum.

<b>Tableau 15 :</b> Tableau de codage en variables réduites des niveaux et modalités de facteurs de broyage.					
	<i>Temps (h)</i>	<i>Milieu</i>	<i>Vitesse (rpm)</i>	<i>Matériau</i>	<i>Nb billes</i>
<i>Niveau/modalité</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
-1	3	liquide	400	zircone	10
+1	24	sec	600	agate	12

Ce codage est ensuite utilisé dans des matrices d'expériences qui, par une tabulation répertoriée dans la littérature, déterminent les tests à mener pour estimer au mieux les effets des facteurs. Pour un nombre de niveaux (et/ou modalités) égal à 2 et un nombre  $k$  de facteurs, le nombre total de combinaisons possibles correspond à  $2^k$  : dans notre cas,  $2^5 = 32$  essais. Ce nombre d'essais trop élevé nous a conduit à mettre en place le plan fractionnaire  $L_8 = 2^{5-2}$  comprenant 8 essais (**Tableau 16 haut**). Les conditions de broyage pour chaque essai sont traduites en deuxième partie du **Tableau 16**. À l'issue de ces 8 expériences, trois caractérisations correspondant aux réponses du plan d'expériences ont été systématiquement menées : évaluation de la taille des particules par affinement du profil des diffractogrammes DRX, estimation de la pollution par DRX et vérification du taux de pollution par analyse EDX (MET) (cf. **II.2.3**). Il est à noter que les tests en milieu sec ont été préparés sous atmosphère contrôlée ( $N_2$ ), pour éviter une éventuelle incorporation de groupements OH dans la structure.

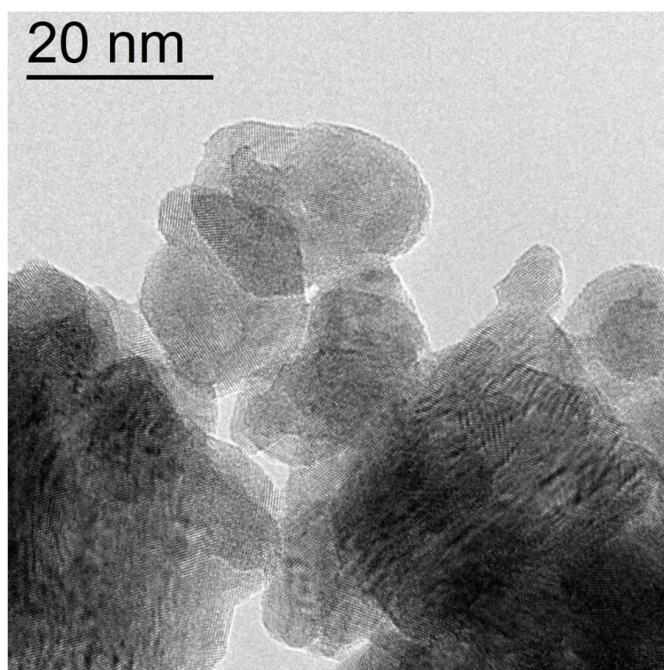
<i>Tableau 16 : Matrice des essais à réaliser dans le cadre de notre plan d'expériences</i>					
	<i>Temps (h)</i>	<i>Milieu</i>	<i>Vitesse (rpm)</i>	<i>Matériau</i>	<i>Nb billes</i>
<i>Essai n°</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
1	-1	-1	-1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1
6	1	-1	1	1	-1
7	-1	1	1	1	-1
8	1	1	1	-1	1
<i>Traduction dans l'espace réel : plan d'expérimentation</i>					
	<i>Temps (h)</i>	<i>Milieu</i>	<i>Vitesse (rpm)</i>	<i>Matériau</i>	<i>Nb billes</i>
<i>Essai n°</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
1	3	liquide	400	agate	12
2	24	liquide	400	zircone	10
3	3	sec	400	zircone	10
4	24	sec	400	agate	12
5	3	liquide	600	zircone	12
6	24	liquide	600	agate	10
7	3	sec	600	agate	10
8	2	sec	600	zircone	12

### II.2.3. Caractérisation des poudres obtenues

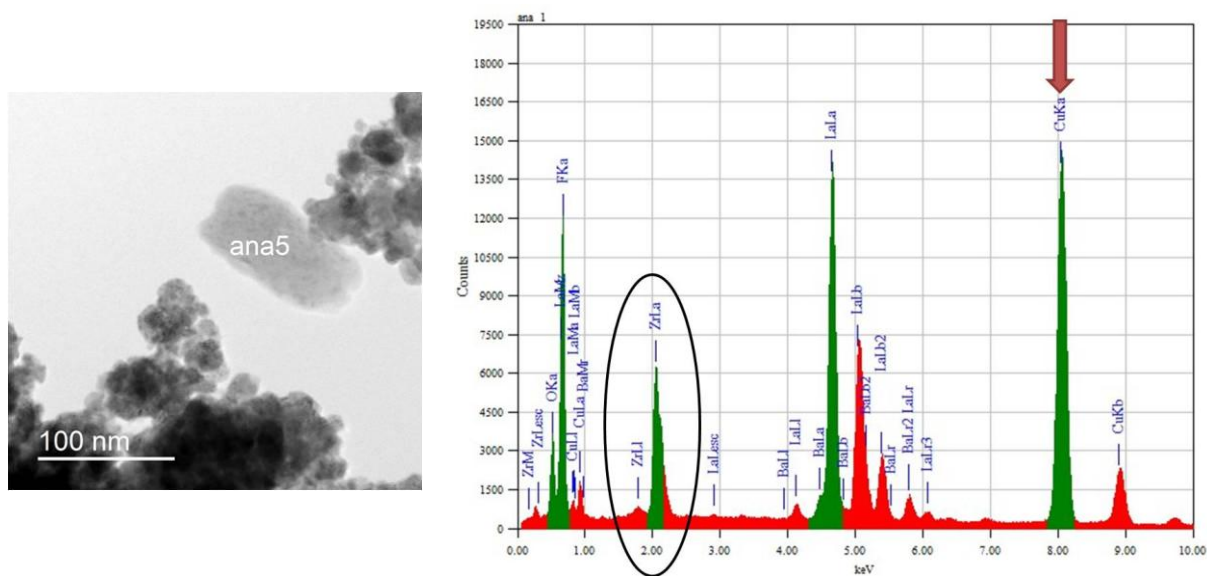
La taille des cristallites ( $L$ ) a été estimée avec la formule de Scherrer (**II.2.1**) puis confirmée de façon plus précise pour une partie des échantillons à partir de l'affinement du profil des raies de diffraction DRX (méthode détaillée en **Annexes**). L'analyse MET a permis



de confirmer les tailles évaluées par DRX (**Figure 33**) mais surtout de détecter d'éventuelles pollutions par des particules amorphes de silice, invisibles par DRX (**Figure 34**). À noter que la proportion d'impuretés a été établie statistiquement sur une vingtaine de cristallites.



**Figure 33** : Image MET de  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  nanocristallin (3h, 400 rpm, milieu sec, zircone, 10 billes).



**Figure 34** : Image MET d'un échantillon de  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  de l'expérience 6 où Ana 5 représente une particule de silice amorphe (gauche - cf. **Tableau 17**) et spectre EDX d'un cristallite statistiquement représentatif de l'échantillon 8 (droite - cf. **Tableau 17**). Le cercle noir souligne la présence importante de zirconium. Le pic du cuivre (flèche grenat) provient du support.



Au final, les valeurs de taille de particules estimées par DRX et les éventuelles pollutions identifiées par DRX et/ou par EDX (MET) sont rassemblées dans le **Tableau 17**. Il apparaît que le milieu liquide ne favorise ni la diminution de la taille des cristallites, ni la pureté phasique et ni, étonnamment, la distribution homogène des tailles (essais 1, 2, 5 et 6). Les résultats des essais 3, 4 et 7 montrent que ces trois échantillons remplissent les critères de taille et de pureté, à savoir  $\approx 20$  nm et une pollution négligeable. Le cas de l'échantillon 8 n'est guère surprenant : la pollution, confirmée par l'analyse EDX, est très importante du fait de conditions de broyage relativement drastiques (**Figure 34**).

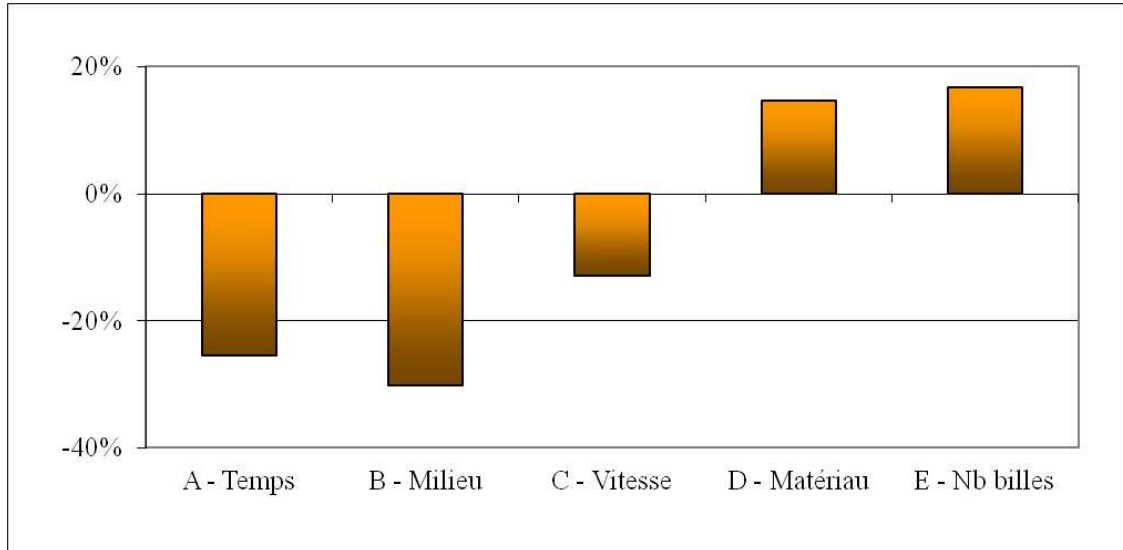
<i>Tableau 17 : Résultats du plan d'expériences selon les trois réponses sélectionnées.</i>			
<i>Essai n°</i>	<i>Taille DRX (nm)</i>	<i>Pollution (DRX)</i>	<i>Pollution (MET)</i>
1	61	Non visible	Très faible quantité $\text{SiO}_2$
2	23	11% en masse de $\text{ZrO}_2$	Faible quantité $\text{ZrO}_2$
3	15	0% en masse de $\text{ZrO}_2$	Très faible quantité $\text{ZrO}_2$
4	15	Non visible	Très faible quantité $\text{SiO}_2$
5	32	10% en masse de $\text{ZrO}_2$	Importante quantité $\text{ZrO}_2$
6	19	Non visible	Importante quantité $\text{SiO}_2$
7	21	Non visible	Faible quantité $\text{SiO}_2$
8	11	25% en masse de $\text{ZrO}_2$	Importante quantité $\text{ZrO}_2$

#### II.2.4. Influence des facteurs sélectionnés

L'exploitation et l'interprétation du plan d'expériences doivent permettre de confirmer ces premières observations et de déterminer les conditions optimales de nanostructuration. Pour cela, les effets des facteurs (a, b, c, d et e dans l'**Équation 6**) pour chaque réponse doivent être estimés à partir des valeurs mesurées des réponses. L'effet de chaque facteur est le résultat du produit de la moyenne des variables réduites par celle des réponses quantifiées. Le détail de l'exploitation du plan d'expériences est donné en **Annexes**. La **Figure 35** présente les effets normés des différents facteurs sur la taille des particules. L'interprétation d'un tel histogramme est aisée : plus la barre est grande en valeur absolue, plus le facteur est influent sur la réponse mesurée, ici la taille. La durée et le milieu de broyage semblent ainsi être les deux facteurs prépondérants. Sachant qu'il s'agit de minimiser la taille des cristallites, les

## Chapitre 2

conditions optimales doivent être choisies de la façon suivante : si l'effet est négatif, il faut choisir le niveau +1 des facteurs, c'est-à-dire broyer pendant 24 h et en milieu sec. C'est exactement l'inverse pour les facteurs à effets positifs : pour le matériau et le nombre de billes, il faut choisir le niveau -1, c'est-à-dire la zirconite et 10 billes.



*Figure 35 : Histogramme des effets normés des 5 facteurs sur la taille des cristallites.*

L'analyse d'une seule réponse ne suffit pas car il ne faut pas perdre de vue la recherche d'une pollution minimale. Dans le cas du degré de pollution détecté par EDX (MET), exprimé qualitativement dans le **Tableau 17**, une réponse quantitative basée sur une échelle arbitraire de 0 à 5 a été définie : 0 = non pollué, 1 = très peu, 2 = peu pollué, jusqu'à 5 = pollution très importante. Les effets de chaque facteur peuvent être alors estimés de façon quantitative. Les effets normés des facteurs pour les trois réponses sont regroupés dans l'histogramme présenté en **Figure 36**. Il est possible de choisir sans ambiguïté le niveau pour les facteurs B et E. Pour le milieu (B), les deux effets importants étant négatifs, il convient donc de choisir le niveau +1 (milieu sec), tandis que pour le nombre de billes (E), tous les effets sont positifs, portant le choix sur le niveau -1 (10 billes). Pour le choix des facteurs C et D, il faut privilégier l'effet prédominant. Par conséquent, le choix pour le facteur C doit être au niveau -1, soit 400 rpm, et pour le facteur D au niveau +1, c'est-à-dire l'agate. Le seul facteur poussant à la recherche d'un compromis est la durée de broyage (A) : les effets sont du même ordre de grandeur mais de signes opposés. Concrètement, si A est pris au niveau +1 (24 h), de très petites particules seront obtenues mais au prix d'une pollution significative. Inversement, si le niveau -1 est choisi (3 h), la pollution sera minimale mais le réglage sera défavorable à l'obtention de particules de petites tailles. C'est pourquoi nous avons finalement décidé d'introduire un niveau 0 médian pour ce facteur, à savoir un temps de broyage de 13.5 heures. La

combinaison optimale de tous les facteurs issue de ces interprétations est reportée au **Tableau 18**. Seule la réalisation de l'essai correspondant permet de valider ou non les conclusions du plan d'expériences.

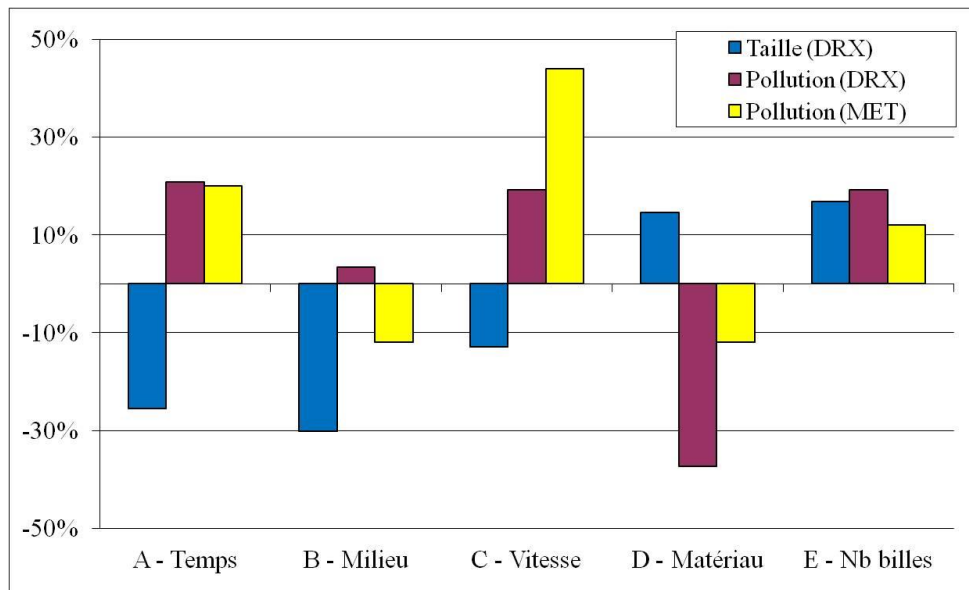


Figure 36 : Histogramme des effets normés pour les trois réponses.

	Temps (h)	Milieu	Vitesse (rpm)	Matériau	Nb billes
	A	B	C	D	E
Valeurs réduites	0	+1	-1	+1	-1
Valeurs réelles	13.5	sec	400	agate	10

### II.2.5. Validation du plan

Le test réalisé selon les conditions optimales du **Tableau 18** a mené à des cristallites de 22 nm, en bon accord avec la valeur modélisée (20 nm). Par contre, la prévision d'une absence de pollution s'est révélée inexacte. En effet, une quantité de silice amorphe significative est détectée par analyse EDX avec des particules similaires à celle observée en **Figure 34**. Cette pollution indique le besoin de faire évoluer la combinaison de facteurs vers celle du meilleur essai du plan (essai n°3 du **Tableau 17**). La combinaison finale suivante a ainsi été choisie :

- facteurs vitesse, milieu et nombre de billes inchangés (400 rpm/sec/10),

## Chapitre 2

- zircon, plus dure que l'agate (entre 6.5 et 7.5 contre 6.5 sur l'échelle de Mohs, respectivement) comme matériau,
- temps de broyage plus court (3 h).

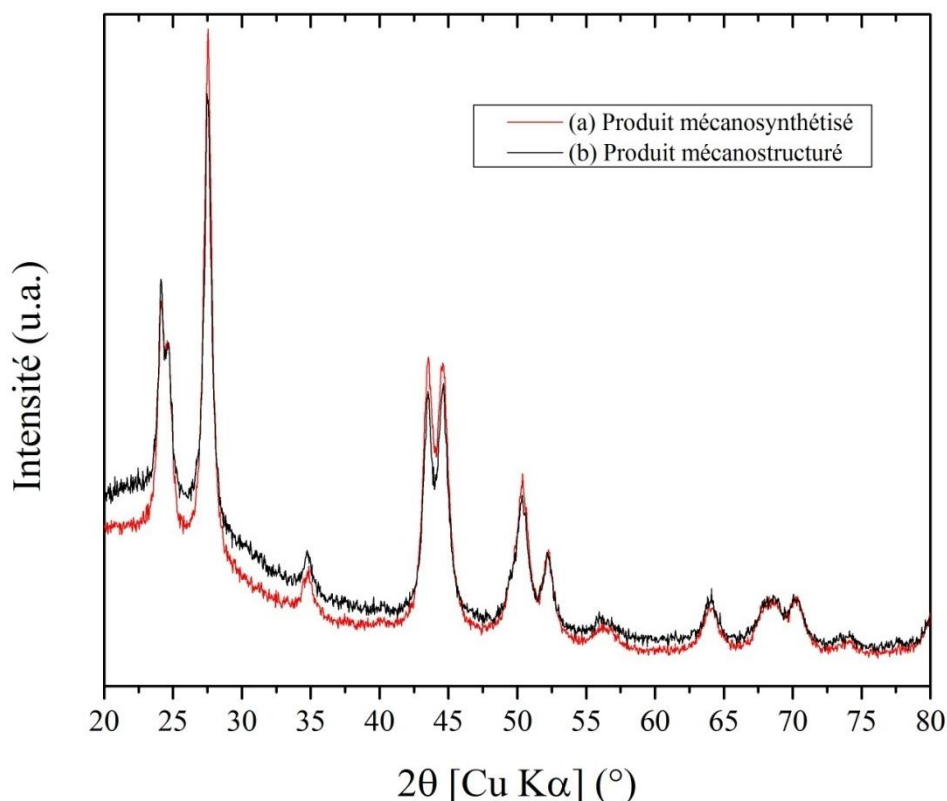
Cette combinaison, reproduite deux fois, donne un excellent résultat pour la composition de référence  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  : taille de cristallite de  $\approx 20$  nm et pollution très faible (analyses DRX et EDX).

### II.3. Application de la combinaison optimale à la mécanosynthèse

#### II.3.1. Synthèse directe

La nanostructuration de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  est donc une réussite mais implique la synthèse préalable du solide microcristallin. Afin de réduire le temps et le coût de préparation (tube platine), nous avons tenté de l'obtenir directement par mécanosynthèse. En effet, au-delà de la simple division des poudres, le mouvement rapide des billes apporte une quantité d'énergie (cinétique mais aussi thermique) aux réactants telle que la synthèse directe est, dans certains cas, possible par broyage planétaire. C'est par exemple ce qui a été mis en œuvre pour des fluorures, notamment de types fluorine<sup>(25)</sup> et tysonite<sup>(1)</sup>. La synthèse directe de nanopoudres de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  par mécanosynthèse a en particulier déjà été tentée (15 nm) à ceci près qu'elle a été opérée dans des conditions de broyage relativement dures (600 rpm et 12 h) qui laissent présager une pollution du matériau des jarres et billes (cf. **Chapitre 1**). L'application de la combinaison optimale de facteurs de broyage, déterminée précédemment, pour préparer 1 g de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  à partir des précurseurs  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  dégazés a mené à une nanopoudre de composition proche de  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ . Cette substitution incomplète nous a conduit à augmenter le temps de broyage de 3 à 4 h pour apporter plus d'énergie et compléter la substitution (**Tableau 19**).

Temps (h)	Milieu	Vitesse (rpm)	Matériau	Nb billes
4	sec	400	ZrO <sub>2</sub>	10



**Figure 37** : Diagrammes DRX de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanostructuré en partant du solide microcristallin (a-rouge), ou nanosynthétisé directement par broyage planétaire de poudres dégazées de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  (b- noir).

La similitude des diagrammes DRX de l'échantillon nanosynthétisé dans ces conditions et du solide microcristallin nanostructuré indique que la substitution La/Ba est probablement effective (**Figure 37**). L'affinement Rietveld du diagramme DRX, toutefois moins précis du fait de la forme élargie des pics, génère des paramètres de maille ( $a = 7.205(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7.371(1) \text{ \AA}$ ) en bon accord avec la référence microcristalline (cf. **Tableau 3**) et avec les lois de Végard établies (**Figure 6**). Les conditions de broyage déterminées permettent donc la synthèse directe de 1 g de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  :

- avec une taille de cristallites d'environ 20 nm (DRX, clichés MET similaires à ceux de la **Figure 33**),
- sans pollution par  $\text{ZrO}_2$  (DRX, EDX),
- de façon reproductible.

### II.3.2. Mise à l'échelle de la mécanosynthèse de $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

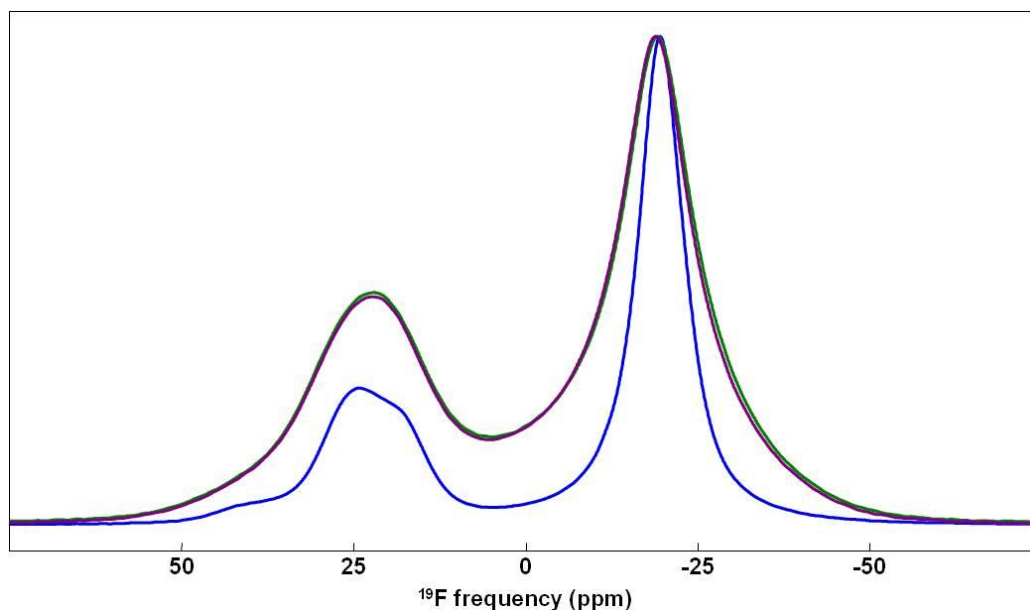
Ces résultats montrent tout l'intérêt de la mécanosynthèse qui permet par ailleurs un gain substantiel de temps (4 h contre 24 h de chauffage en tube platine) et de coût pour obtenir 2 g d'électrolyte (1 g/jarre contre 1 g/tube) et ce, à basse température (synthèse à  $T_{\text{amb}}$

contre 900°C). Etant donné les besoins importants de matériau pour les tests électrochimiques, nous avons cherché à augmenter la quantité préparée de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  en tenant compte du volume limité des jarres (58 mL) et du ratio billes/masse de poudre pour garder un broyage homogène. L'application de ces conditions de broyage à la mécanosynthèse de 2x4 g conduit à une réaction incomplète (les paramètres de maille correspondent à  $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ). Cependant, en multipliant le temps de broyage par 3, soit de 4 h à 12 h, le solide attendu est obtenu avec les mêmes caractéristiques que précédemment (analyses DRX et MET).

Comme annoncé dans la littérature<sup>(44)</sup> et au vu des paramètres de maille donnés dans certains travaux<sup>(26)</sup>, il semble probable que le mécanobroyage aide à repousser la limite de solubilité par formation de phases métastables. Des premiers tests de mécanosynthèse directe de  $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$  pendant 24 h ont été menés en se basant sur les conditions optimales déterminées pour  $x = 0.05$ . Les valeurs des paramètres de maille affinés ( $a = 7.2265(7)$  Å,  $c = 7.3952(9)$  Å), sont compatibles avec celles de la composition chimique  $x = 0.10$  déduite de la loi de Végard, cf. **Tableau 3**. Ceci démontre qu'il semble possible d'étendre la solution solide mais ce résultat reste à reproduire et à confirmer, en particulier par une analyse MET.

### II.3.3. Caractérisations complémentaires de $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ nanostructuré

La comparaison des spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  micro- et nanostructuré et nanosynthétisé (**Figure 38**) atteste de l'absence d'impuretés fluorées et de la similarité des environnements locaux des atomes de fluor dans les différentes nanopoudres. Un fort élargissement des raies de F1 et F2,3 est toutefois constaté et attribué à l'augmentation du désordre induit par le mécanobroyage (**Figure 12**). De même, un léger décalage du pic de F1 vers les  $\delta_{\text{iso}}$  élevés apparaît, possible indice d'un échange F1-F2,3 plus intense (cf. **I.2.3**). Cet échange accru reste néanmoins difficile à confirmer en l'absence d'une détermination précise des intensités relatives des contributions de F1 et F2,3 du fait qu'elles se recouvrent.



**Figure 38** : Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  (64 kHz, 64°C) de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  (bleu) microcristallin, (violet) nanostructuré et (vert) nanosynthétisé.

Une analyse thermogravimétrique (ATG, principe détaillé en **Annexes**) couplée à un spectromètre de masse (*Mass Spectrometer* - MS), a été effectuée afin de détecter la présence d'éventuelles molécules d'eau adsorbées ou une éventuelle substitution OH/F associées à la technique de mécanosynthèse. Les trois mêmes échantillons étudiés par spectroscopie RMN ont ainsi été portés à la température de 850°C (10°C/min) sous un mélange air- $\text{N}_2$  et les espèces  $\text{H}_2\text{O}$ , OH, HF et F suivies par MS. Les courbes associées à l'échantillon mécanosynthétisé sont présentées en **Figure 39** et le **Tableau 20** dresse le bilan thermogravimétrique des espèces émises pour les 3 échantillons. Outre une quantité d'eau adsorbée faible, les nanopoudres présentent aussi un taux d'OH faible, voire très faible. Cette légère hygroscopicité est somme toute relativement classique pour des nanopoudres. Pour les mesures de conductivité, il convient donc de réaliser au préalable un dégazage des pastilles pour éviter tout problème d'hydrolyse lors du chauffage.

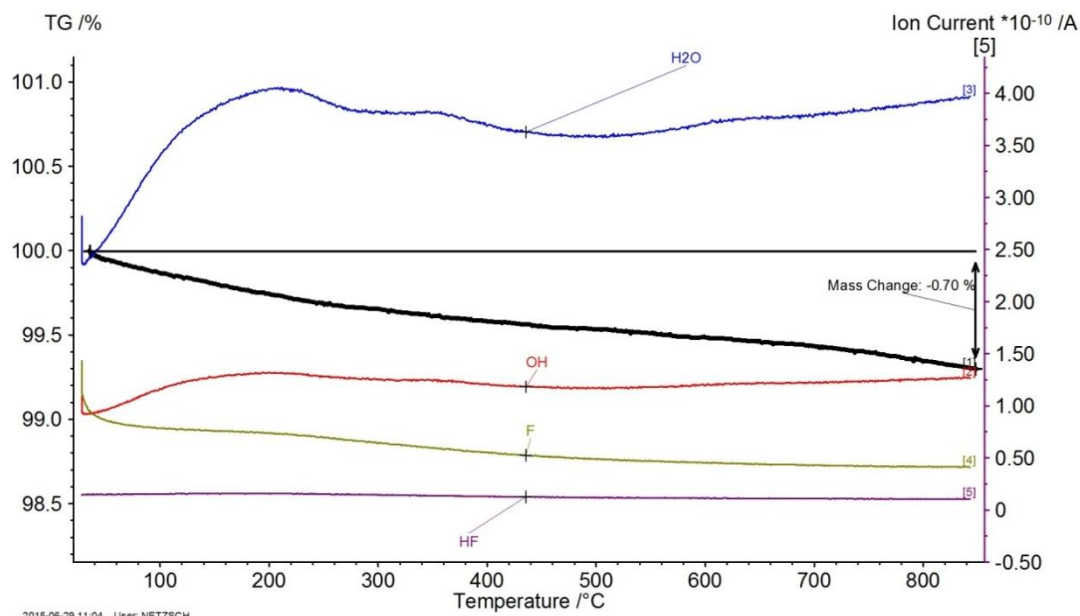


Figure 39 : Thermogramme de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé (courbe noire) et courbes de détection MS des espèces émises (même échelle).

**Tableau 20** : Résultats des analyses thermogravimétriques sur des échantillons de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ .

Échantillon	%massique eau adsorbée	%massique OH structuraux	Taux d'OH structuraux
Microcristallin	Très faible	/	0
Nanostructuré	0.10	Très faible	0.003
Nanosynthétisé	0.32	0.16	0.04

## II.4. Techniques de mise en forme des pastilles

### II.4.1. Frittage SPS

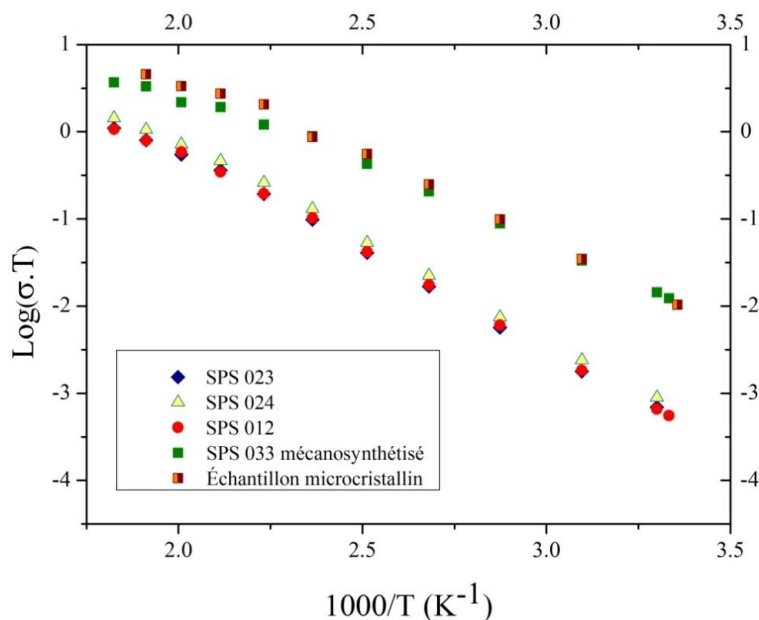
Comme souligné en I.3.1, la mise en forme joue un rôle crucial sur la conductivité ionique mesurée, de par son impact sur la compacité des pastilles étudiées. Nous avons ainsi constaté l'impact du frittage pour les matériaux fluorés microcristallins, qui produit des pastilles de conductivité plus élevée que celle des pastilles obtenues par pressages uniaxial et/ou isostatique (cf. I.4.2). Afin de conserver les bénéfices du frittage tout en conservant la dimension nanométrique des particules, deux aspects *a priori* difficilement conciliables, la technique de frittage SPS a été considérée. En effet, la densification est si rapide (cf. I.3.4)



qu'elle permet de consolider les liens intergrains avant même qu'ils ne puissent croître. À partir de ce constat, deux voies ont été suivies :

- (i) densification de poudres de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisées,
- (ii) synthèse directe et densification de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  à partir d'un mélange de nanopoudres  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  obtenues par synthèse solvothermale (cf. **II.1.1**).

Dans la première voie (i), la densification a pu être menée assez aisément et deux pastilles translucides de compacité élevée ( $\approx 95\%$ ) ont été mises en forme avec une tendance marquée à l'effritement. Cette dernière s'explique par la présence d'inclusions carbonées aboutissant à une coloration grisâtre des pastilles. La visualisation à la loupe binoculaire d'une coupe verticale d'une des pastilles a montré des inclusions *a priori* isolées si bien qu'il a été décidé de mesurer la conductivité ionique de la seconde pastille. L'analyse DRX a confirmé le maintien de la taille nanométrique des particules. Un même protocole de mesures que celui des échantillons microcristallins a été appliqué (cf. **I.4**). Malgré une compacité plus élevée, elles ont conduit à une évolution de la conductivité ionique similaire à celle d'une pastille microcristalline frittée ( $\sigma_{\text{Tamb}} \approx 4.7 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  - **Figure 40**). Ce résultat semble indiquer que la nanostructuration des fluorures de type tysonite n'apporte pas de gain à la conductivité ionique contrairement aux électrolytes de type fluorine (**Chapitre 1**). La présence d'impuretés dans ces premières pastilles nous a toutefois conduit à tenter la deuxième voie de synthèse directe et mise en forme par SPS.







**Figure 40** : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  microcristallin fritté, mécanosynthétisé et fritté par SPS (cas (i) : SPS 033), comparée à celle de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  synthétisé in-situ par SPS à partir de nanopoudres de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  (cas (ii) : SPS 023, 024 et 012).




## Chapitre 2

Dans la deuxième voie (ii), plusieurs tests de synthèse *in-situ* de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  par SPS à partir de nanopoudres de  $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  ont été menés (**Tableau 21**). Trois pastilles blanches de compacité voisine de 95%, quasi-intactes et dépourvues d'impuretés, sont obtenues à la condition que  $\text{LaF}_3$  soit dégazé et  $\text{BaF}_2$  fluoré sous  $\text{F}_2$  au préalable (SPS 012, 023 et 024) ; la température optimum de synthèse est de  $600^\circ\text{C}$ . Ces pastilles ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance, toujours selon le même protocole (cf. **I.4**). Les valeurs de conductivité mesurées se révèlent très inférieures à celles des deux échantillons microcristallin fritté et mécanosynthétisé et fritté par SPS (**Figure 40**). L'analyse DRX de ces 3 pastilles conduit à une composition  $x = 0.03$  au mieux, qui est probablement à l'origine de la diminution de la conductivité ionique (**Figure 22**).

En conclusion, la synthèse directe à partir de nanopoudres par SPS ne doit pas être privilégiée. Si la mise en forme du solide mécanosynthétisé est possible, il n'en demeure pas moins que cette technique SPS n'est pas pour le moment applicable à la mise en forme d'un électrolyte pour batteries FIB.

**Tableau 21** : Conditions et résultats des tests de synthèse SPS *in-situ*.

Conditions	Température palier ( $^\circ\text{C}$ )	Durée de palier (min)	Pression (MPa)	Phases présentes (DRX)	Aspect
$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	700	5	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ + $\text{LaOF}$	
$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	650	5	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ + $\text{LaOF}$	
$\text{LaF}_3$ non dégazé + $\text{BaF}_2$ non fluoré	650	20	60	/	
$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	650	10	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$	

$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	550	10	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ + traces $\text{BaF}_2$	
$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	600	10	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$	
$\text{LaF}_3$ dégazé + $\text{BaF}_2$ fluoré	600	10	60	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$	

#### II.4.2. Mise en forme de pastilles à partir de nanopoudres

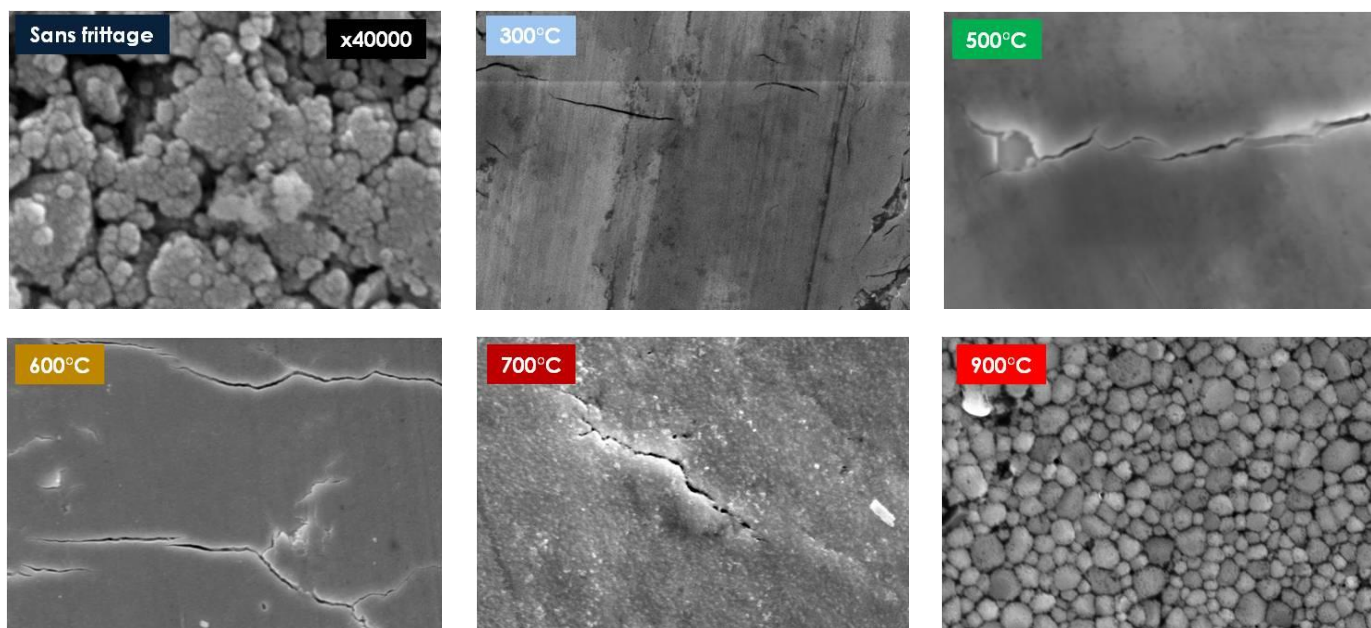
Afin de parvenir à une densification suffisante du matériau d'électrolyte en limitant la température du frittage et sans l'assistance de la technique SPS, une étude de mise en forme de pastilles issues de nanopoudres a été conduite. Pour mémoire, le pressage uniaxial, accompagné ou non du pressage isostatique, se révèle pour des poudres microcristallines insuffisant pour atteindre les valeurs de conductivité des pastilles frittées. (**Figure 24**). Par comparaison au matériau microcristallin, l'homologue nanocristallin est bien plus aisé à mettre en forme, que ce soit après nanostructuration ou après nanosynthèse : aucun cas de délamination ou de cassure de pastille n'est à déplorer. Malgré cela, la compacité est de façon surprenante plus faible après pressage uniaxial (PU), suivi ou non du pressage isostatique (PI), que celles des échantillons microcristallins (80-82% contre 85-87%). Compte tenu de ces compacités faibles, l'évolution des conductivités ioniques des pastilles PU et PU+PI conduit logiquement à des valeurs inférieures à celles de leurs homologues microcristallins (pastilles nano-PU/micro-PU :  $\sigma_{\text{Tamb}} \approx 1.5 \cdot 10^{-7} / 4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ), aucun gain n'étant constaté avec le PI contrairement au cas des microcristallins.

Le seul pressage (jusqu'à 2 t, limite de la matrice de pastillage) étant très insuffisant aussi bien en termes de compacité que de conductivité ionique, un post-traitement thermique des pastilles PU a été mis en place à différentes températures. Pour ce faire, des pastilles de poudres de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisées ont été dégazées puis chauffées en tube Pt (cf.

**I.3.3)** à 300, 400, 500, 600, 700 et 900°C, l'évolution de la microstructure étant suivie par microscopie électronique à balayage (MEB).

<i>Tableau 22 : Gain de compacité (par rapport à celle de la pastille PU de 80%) en fonction de la température et de la durée de chauffage des pastilles de <math>La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}</math>.</i>		
<i>Température (°C)</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Gain en compacité (%)</i>
300	24	-0.2
400	24	0.2
500	12	2
500	24	1.6
500	48	1.6
600	24	3.4
700	12	7.1
700	48	7.4
900	12	10.7
900	24	9.2

Comme détaillé dans le **Tableau 22**, les gains de compacité augmentent avec la température de chauffage : les pastilles ne sont que peu affectées jusqu'à 400°C au moins et il faut atteindre 900°C pour retrouver une compacité optimale ( $\geq 90\%$ ). La microstructure de surface de ces pastilles post-traitées est présentée en **Figure 41**. Au meilleur grossissement possible pour comparer toutes les photos entre elles (x4000), les grains restent invisibles à une température de traitement inférieure à 700°C. À cette température, un "bourgeoisement" de grains se manifeste, puis à 900°C le matériau redevient clairement microcristallin. Enfin, il apparaît également que la durée de chauffage/frittage n'a (sur l'échelle de temps choisie) qu'un impact négligeable sur la consolidation des pastilles (**Tableau 22**) : il est donc possible de diminuer cette durée de 24 à 12 h. Il ne reste alors plus qu'à suivre les effets de ces différents traitements sur la conductivité ionique de ces pastilles.



**Figure 41** : Photographies par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la surface de pastilles de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanocristallin après mécanosynthèse sans frittage, puis traitées à 300, 500, 600, 700 et 900°C. Grossissement :  $\times 40000$  sans frittage,  $\times 4000$  après traitement thermique (24h).

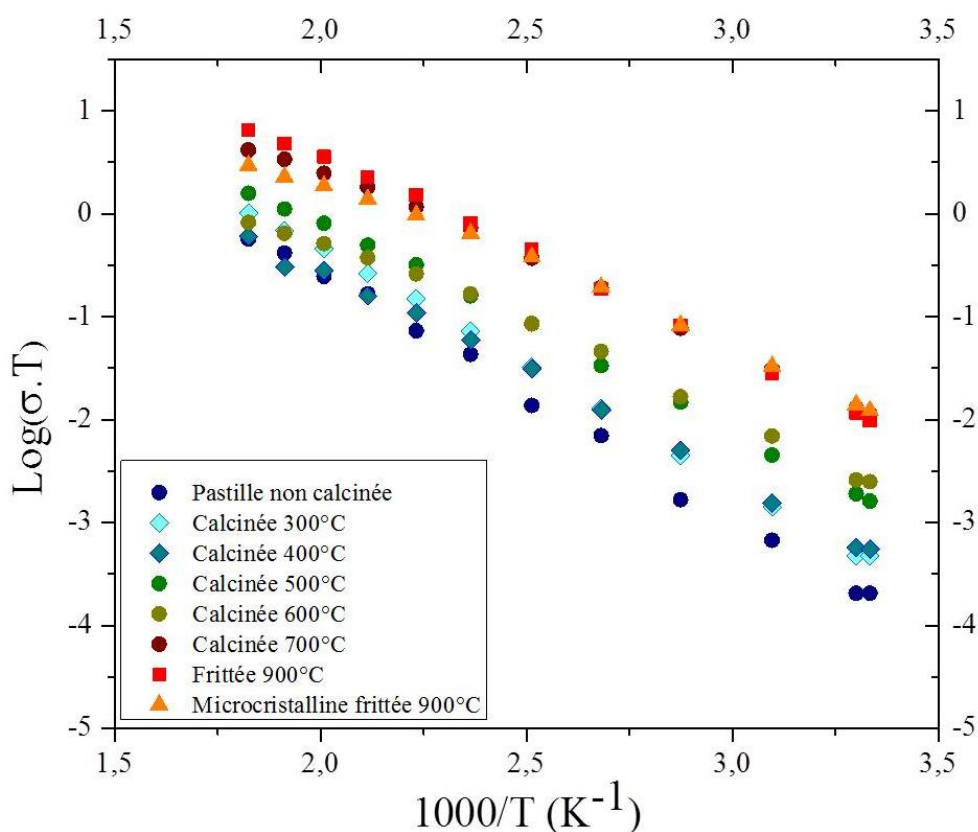
## II.5. Propriétés de conductivité ionique

### II.5.1. Conductivité ionique en fonction de la température de traitement

Le protocole de mesure de la conductivité ionique suivi pour l'ensemble des pastilles issues de nanopoudres est identique à celui détaillé pour les matériaux microcristallins, à savoir vérification du domaine de linéarité et de stationnarité avant une mesure complète jusqu'à 250°C (cf. I.4.1).

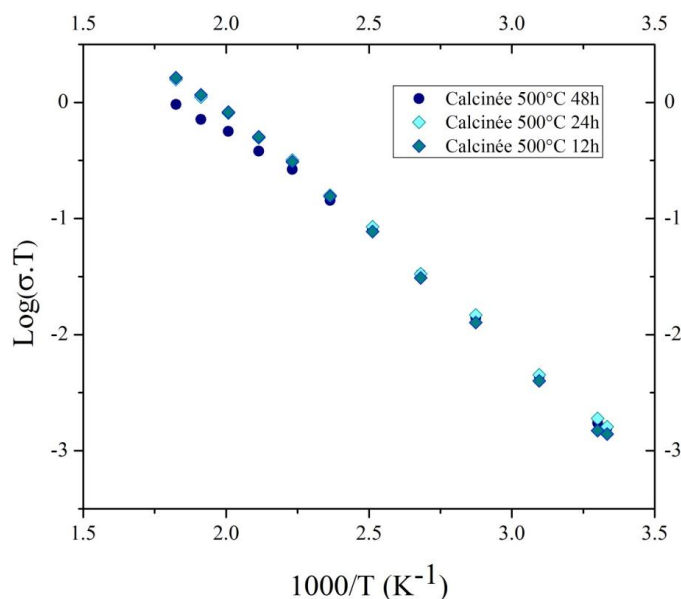
Comme mentionné au paragraphe précédent, la compacité plus faible pour des échantillons nanocristallins se traduit par une conductivité moindre à température ambiante. L'évolution des valeurs de conductivité montre une augmentation plutôt saccadée en fonction de la température de traitement (**Figure 42**). Dès 300-400°C, le gain est notable alors que la compacité ne change pas (**Tableau 23**) ; ce léger traitement suffit donc probablement pour consolider les liens intergrains. Ensuite, l'accroissement de la température de chauffage permet dès 700°C de rejoindre les valeurs obtenues pour le solide microcristallin fritté à 900°C, en accord avec l'évolution de la compacité et de la microstructure. Il est à noter qu'une légère décroissance de l'énergie d'activation se produit en parallèle, probable conséquence de la diminution progressive des entraves à la mobilité ionique (**Tableau 23**).

Température (°C)	300	400	500	600	700	900	900 (réf. micro)
$E_a$ (eV)	0.45	0.40	0.40	0.34	0.34	0.38	0.37
$\sigma$ à $T_{amb}$ ( $10^{-5} S.cm^{-1}$ )	0.15	0.2	0.6	0.85	4	4	4.50



**Figure 42** : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de  $La_{0,95}Ba_{0,05}F_{2,95}$  nanocristallin pressé uniaxialement à froid puis chauffé en tube Pt pendant 24 h, à différentes températures.

Les durées de traitement choisies n'impactent que très peu les valeurs de conductivité (par exemple à 500°C, **Figure 43**). Par conséquent, un traitement de 12 h semble suffire pour atteindre une conductivité optimale. Ceci montre qu'il est sans doute possible de moduler plus finement la durée et la température de traitement de l'électrolyte nanostructuré, ce qui pourrait se révéler crucial dans la démarche de préparation de prototypes de FIB (**II.5.2**).



**Figure 43** : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de  $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  nanocristallin chauffé en tube Pt à 500°C pendant 12, 24 et 48h.

Contrairement à la fluorine pour laquelle la diminution de la taille des grains et l'augmentation corrélée de la proportion d'interfaces favorise les effets de Zone de Charge d'Espace et donc, la mobilité des porteurs de charges (cf. **Chapitre 1**), cette étude sur la tysonite montre que la nanostructuration n'a pas l'impact espéré sur les propriétés de conductivité<sup>(45)</sup>. En effet, aucune amélioration des propriétés de conductivité n'a été constatée pour le solide nanocristallin comparativement au solide microcristallin et ce, même traité thermiquement. Il est entendu que nous n'avons probablement pas mis en œuvre toutes les stratégies possibles pour améliorer la mise en forme des matériaux de type tysonite. La différence de comportement par rapport aux fluorures de type fluorine semble résider dans le mode de conduction opposé (ions fluorure interstitiels vs lacunes anioniques, cf. **Chapitre 1**).

### II.5.2. Stratégie de mise en forme des électrolytes pour les FIB

Dans le cadre du projet FLUOBAT, un des objectifs était d'obtenir un électrolyte solide fluoré performant en termes de conductivité ionique. Notre étude, bibliographique puis expérimentale, s'est concentrée sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  déjà testée en batterie tout solide<sup>(1)</sup>. Si la littérature semblait démontrer une préparation relativement aisée de cette solution solide, nos premières investigations expérimentales ont mis en lumière différents problèmes pour maîtriser en particulier la composition chimique. De plus, les études de conductivité ionique antérieures ayant été réalisées majoritairement sur monocristaux, un travail important de mise en forme restait à faire.

Plusieurs résultats sont centraux pour le projet FLUOBAT, dans l'optique des tests électrochimiques sur demi-piles et batteries complètes : maîtrise de la composition chimique au regard de la technique de synthèse et des propriétés de conductivité (**I.1.3** et **I.4.1**), meilleure compréhension de l'influence de la structure sur la mobilité des porteurs de charges (**I.2.2** et **I.2.4**) et influence déterminante du frittage dans l'obtention de bonnes valeurs de conductivité (**I.4.2** et **II.5.1**). Toutefois, le succès de l'étude de nanostructuration puis de nanosynthèse a rendu possible une mise à l'échelle des procédés pour produire l'électrolyte et ce, sans le dénaturer, (**II.3.2**) mais aussi une amélioration du protocole de mise en forme : baisse de la durée de chauffage/frittage (**II.5.1**) et possibilité de modulation de la température de chauffage (**II.5.1**).

Il en ressort une démarche type d'étude d'électrolytes fluorés solides, qu'ils soient microcristallins ou nanocristallins ; elle sera mise en œuvre sur d'autres solutions solides de type tysonite, lesquelles constituent le cœur du **Chapitre 3**.

## Références

- (1) M. Anji Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17059.
- (2) J. Chable, B. Dieudonné, M. Body, C. Legein, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, A. Tressaud, V. Maisonneuve, A. Demourgues, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19625-19635.
- (3) B. P. Sobolev, in *The Rare Earth Trifluorides, Part 1: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides*, ed. B.P. Sobolev, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000.
- (4) A. Roos, *Mater. Res. Bull.*, 1983, **18**, 405-409.
- (5) A. P. Dudka, A. A. Loshmanov, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 1998, **43**, 557-564.
- (6) R. H. Nafziger, N. Riazance, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**, 130-134.
- (7) B. P. Sobolev, N. L. Tkachenko, *J. Less-Common Met.*, 1982, **85**, 155-170.
- (8) A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447-452.
- (9) J. Rodriguez-Carvajal, 1998, LLB (CEA-CNRS), v.3.5d.
- (10) A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, 1991, **43**, 3161-3164.
- (11) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 1976, **32**, 751-767.
- (12) V. F. Sears, *Neutron News*, 1992, **3**, 26-37.
- (13) W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 502-510.
- (14) A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr. B*, 1985, **41**, 91-93.
- (15) A. F. Privalov, H.-M. Vieth, I. V. Murin, *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, **6**, 8237-8243.
- (16) F. Fujara, D. Kruk, O. Lips, A. Privalov, V. Sinitsyn, H. Stork, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 2350-2357.
- (17) F. Wang, C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1068-1070.



- (18) A. Roos, F.C.M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1984, **13**, 191–203.
- (19) A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelte, F. Boucher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 18539–18550.
- (20) B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.*, 1999, **249**, 89–104.
- (21) M. Body, G. Silly, C. Legein, J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 2474–2485.
- (22) C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10215–10223.
- (23) C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J.-Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10636–10641.
- (24) A. S. Radtke, G. E. Brown, *Am. Mineral.*, 1974, **59**, 885–888.
- (25) A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans, *Journal J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 7117–7129.
- (26) C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 2103–2110.
- (27) D. Kruk, O. Lips, P. Gumann, A. Privalov, F. Fujara, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**, 1725–1741.
- (28) D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70–76.
- (29) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 4546–4553.
- (30) S. Chaudhuri, F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11746–11757.
- (31) C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Corbel, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1585–1594.
- (32) C. Martineau, F. Fayon, M. R. Suchomel, M. Allix, D. Massiot, F. Taulelle, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2644–2653.
- (33) M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, LTD, New York, 2000.
- (34) Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 763–777.
- (35) Z. A. Munir, D. V. Quach and M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**, 1–19.
- (36) P. Aubry, "Élaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser", Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2009.
- (37) G. Delaizir, V. Viallet, A. Aboulaich, R. Bouchet, L. Tortet, V. Seznec, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, P. Rozier, M. Dollé, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2140–2147.
- (38) A. Roos, J. Schoonman, D. Franceschetti, *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, **46**, 645–653.
- (39) J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 132–138.
- (40) D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, S. Pechev, J. Lhoste, J. Majimel, A. Vimont, J. Lavalley, C. Legein, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1459–1469.
- (41) P. P. Fedorov, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, V. V. Osiko, *J. Fluorine Chem.*, 2011, **132**, 1012–1039.
- (42) P. Scherrer, *Gött. Nachr.*, 1918, **2**, 98–100.
- (43) W. G. Cochran, G. M. Cox, *Experimental Designs*, Wiley, New York, 1957.
- (44) B. P. Sobolev, I. A. Sviridov, V. I. Fadeeva, S. N. Sul'yanov, N. I. Sorokin, Z. I. Zhmurova, I. I. Khodos, A. S. Avilov, M. A. Zaporozhets, *Crystallogr. Rep.*, 2008, **53**, 868–880.
- (45) C. Rongeat, M. A. Reddy, R. Witter, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 4943–4950.



La solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x \leq 0.15$ )

<b>CHAPITRE 3</b> .....	<b>120</b>
<b>I. MATÉRIAUX MICROCRISTALLINS : RÉFÉRENTIELS CRISTALLOGRAPHIQUES</b> .....	<b>121</b>
I.1. SYNTHÈSES À L'ÉTAT SOLIDE.....	121
I.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES.....	124
I.2.1. Evolution des paramètres de maille .....	124
I.2.2. Evolutions structurales.....	127
I.2.3. Affinements structuraux de $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ( $x = 0.05-0.17$ ).....	128
I.2.4. Affinements structuraux de $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ ) et de $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ ).....	132
I.3. DYNAMIQUE DES IONS FLUORURE .....	136
I.3.1. La solution solide $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	136
I.3.2. Cas des composés paramagnétiques.....	140
I.3.3. Solution solide $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	140
I.3.4. Solution solide $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	145
<b>II. SOLUTIONS SOLIDES NANOSTRUCTURÉES</b> .....	<b>149</b>
II.1. SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE .....	149
II.1.1. Élaboration de la solution solide $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	149
II.1.2. Elaboration de $SmF_3$ .....	151
II.2. NANOSTRUCTURATION PAR MÉCANOBROYAGE.....	151
II.2.1. Mécanosynthèse.....	151
II.2.2. Caractérisation des poudres obtenues.....	152
II.3. TECHNIQUES DE MISE EN FORME .....	153
II.3.1. Pastillage uniaxial.....	153
II.3.2. Frittage.....	153
<b>III. COMPARAISON DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES</b> .....	<b>155</b>
III.1. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ .....	155
III.2. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	157
III.3. CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	159
III.4. COMPARAISON DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES .....	161
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>165</b>

# Chapitre 3

*Solutions solides  $RE_{1-x}M_xF_{3-x}$*

*(RE = La, Sm, Ce ; M = Ba, Ca, Sr) :*

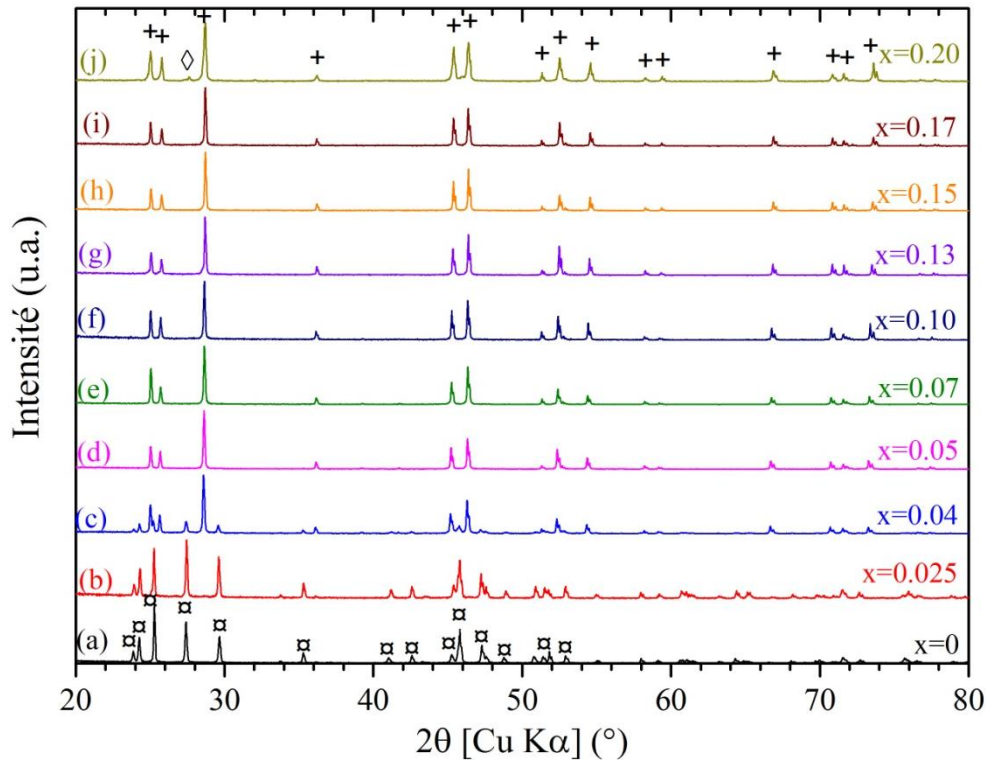
*Quête de la composition optimale*

## **I. Matériaux microcristallins : référentiels cristallographiques**

À la suite de la démarche expérimentale établie au chapitre précédent sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x < 0.15$ ), nous nous sommes intéressés à plusieurs autres solutions solides fluorées prometteuses en termes de conductivité ionique (cf. **Chapitre 1**) :  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(1)</sup>,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ . La recherche des conditions de synthèse adéquates se justifie d'autant plus que ces phases ont été peu étudiées, spécialement sur poudre.

### **I.1. Synthèses à l'état solide**

Si la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  semble présenter des propriétés remarquables de conductivité ionique, seule la composition  $\text{Sm}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  a été rapportée<sup>(2)</sup>. Le diagramme de phases<sup>(3),(4)</sup> indique un domaine d'existence de la solution solide jusqu'à  $x = 0.20$ . Il est à noter qu'une variété basse température de  $\text{SmF}_3$  (orthorhombique- $\text{YF}_3$ ,  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) a été signalée par Rotereau *et al.*<sup>(5)</sup> et que la transition structurale vers la forme tysonite s'opère vers  $500^\circ\text{C}$ . La synthèse par chauffage en tube platine d'un mélange stœchiométrique de poudres commerciales microcristallines de  $\text{SmF}_3$  et  $\text{CaF}_2$  a été entreprise pour différents taux de calcium ( $0 \leq x \leq 0.20$ ), à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h (cf. protocole **Chapitre 2**). Pour de faibles taux de calcium ( $x < 0.05$ ), un mélange des deux variétés est systématiquement constaté. Toutefois, une fluoration à  $500^\circ\text{C}$  de  $\text{SmF}_3$  sous flux de 10% de  $\text{F}_2$  permet d'augmenter la proportion massique de la phase tysonite de 24 à 50% (cf. **Annexes**). Paradoxalement, une trempe à l'eau du tube platine à la sortie du four à  $1000^\circ\text{C}$  conduit à la variété orthorhombique. Pour la composition  $\text{Sm}_{0.975}\text{Ca}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ , des températures de synthèse supérieures, associées ou non à une trempe, mènent également à la forme orthorhombique. Par contre, de  $x = 0.05$  à 0.17, avec un chauffage à  $1000^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe, la variété tysonite est stabilisée (**Figure 1**) ; ce domaine de solubilité s'avère un peu plus étendu que celui de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x \leq 0.10$ ). Le déplacement systématique des pics de diffraction vers les grands angles sur les diagrammes DRX prouve la variation des paramètres de maille ; leur évolution est discutée dans le paragraphe suivant. Au delà de  $x = 0.20$ , les diffractogrammes DRX montrent la présence des pics caractéristiques d'une impureté de type fluorure  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sm}_y\text{F}_{2+y}$  (**Figure 1**).

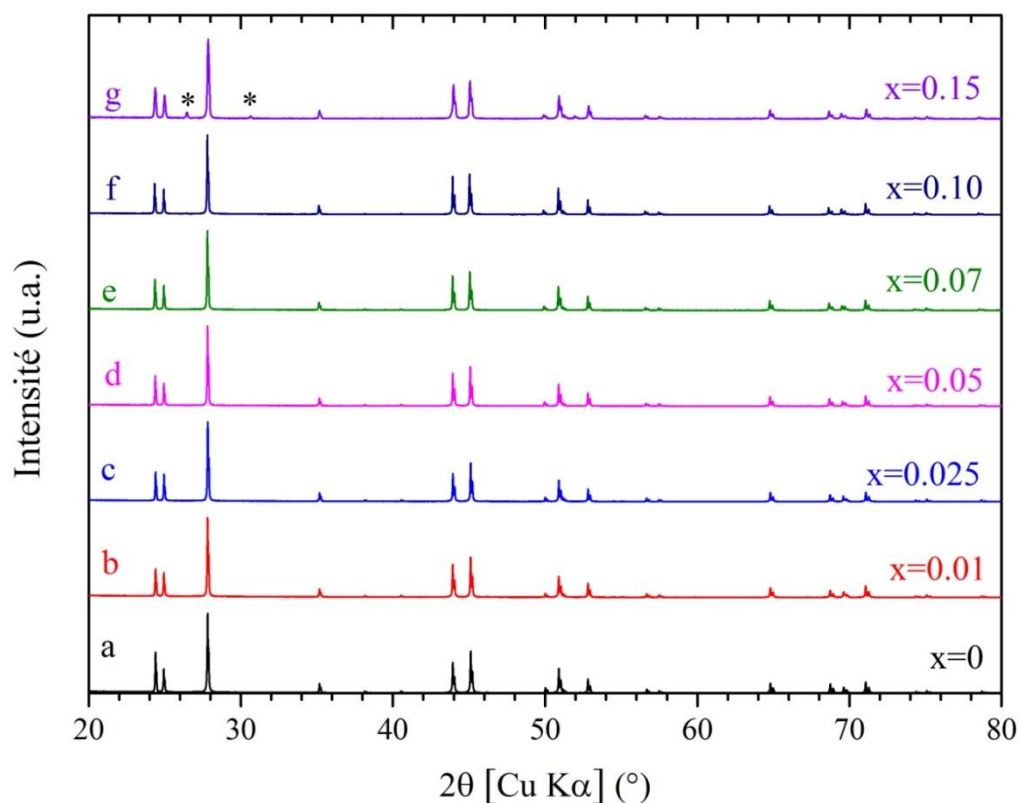


**Figure 1 :** Diagrammes DRX des composés de la solution solide  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) obtenus par synthèse à l'état solide ( $1000^\circ\text{C}$ , 24 h suivie d'une trempe, excepté pour  $SmF_3$ ). Les trois phases identifiées sont représentées par les symboles suivants : + pour la phase de type tysonite, □ pour la phase de type orthorhombique et ◇ pour la phase de type fluorine  $Ca_{1-y}Sm_yF_{2+y}$ .

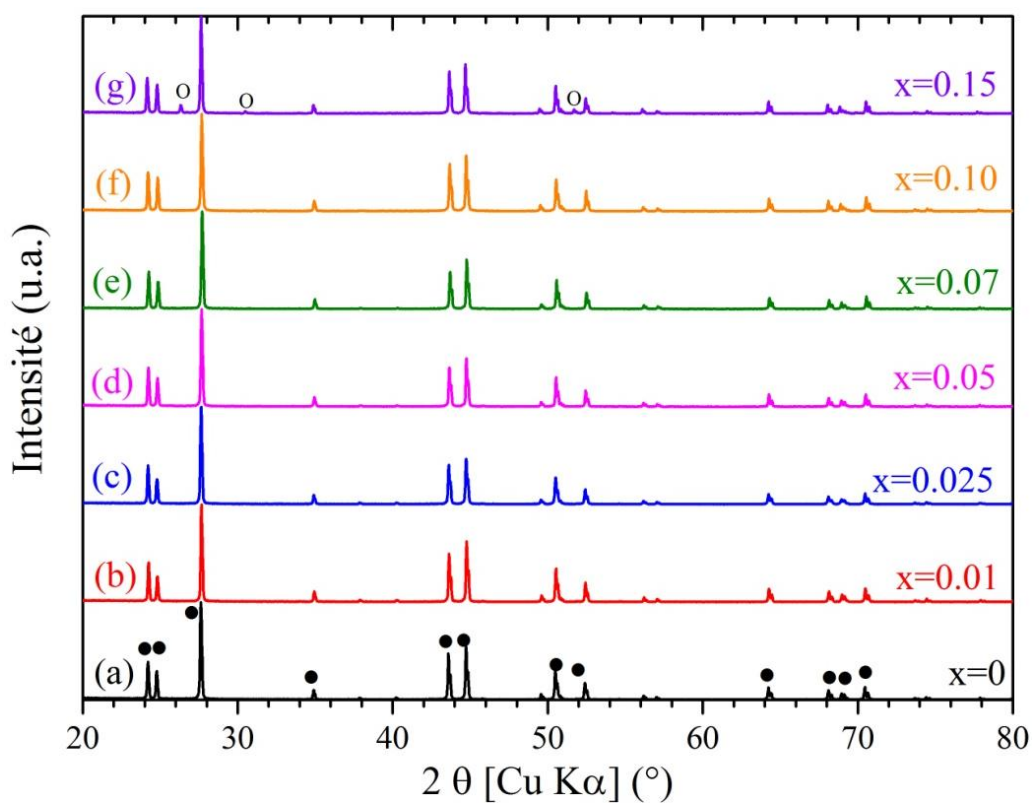
Pour  $x \leq 0.1$ , la solution solide de type tysonite  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  est préparée à  $900^\circ\text{C}$  durant 24 h, sans trempe (**Figure 2**). A l'image de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  précédente, un déplacement des pics de diffraction DRX vers les grands angles est observable. Au-delà de la composition  $Ce_{0.90}Sr_{0.10}F_{2.90}$ , et ce même à  $1000^\circ\text{C}$ , l'impureté  $Sr_{1-y}Ce_yF_{2+y}$  de structure fluorine apparait. Il est important de noter que toute trace d'humidité du matériel de manipulation conduit à la formation de CeOF, reconnaissable à sa coloration bleue.

La formation de la solution solide  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  a nécessité de porter la température de synthèse à  $1000^\circ\text{C}$  (sans trempe) pour obtenir des solides monophasés. L'analyse par DRX permet de localiser une limite de solubilité pour  $0.10 < x < 0.15$ , proche de celle observée pour la solution solide au cérium (**Figure 3**).

Le protocole mis en place pour la préparation de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  est donc globalement applicable à la synthèse de nombreux fluorures de terres rares trivalents dopés. Selon la solution solide considérée, de légères modifications des paramètres de synthèse sont cependant nécessaires pour l'obtention de phases pures.



**Figure 2 :** Diagrammes DRX des composés de la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x < 0.15$ ) obtenus par synthèse à l'état solide ( $900^\circ C$ , 24h). Les astérisques signalent la présence d'une impureté de type fluorine  $Sr_{1-y}Ce_yF_{2+y}$ .



**Figure 3 :** Diagrammes DRX de composés de la solution solide  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x < 0.15$ ), obtenus par synthèse à l'état solide ( $1000^\circ C$ , 24h). Les ronds évidés signalent la présence d'une impureté de type fluorine  $Sr_{1-y}La_yF_{2+y}$ .



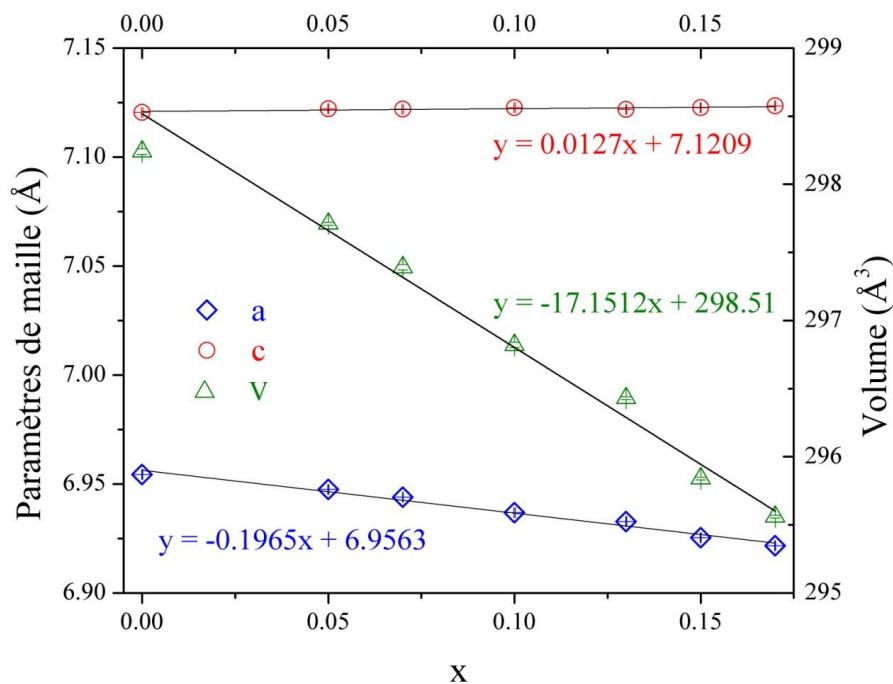
## I.2. Caractérisations structurales

### I.2.1. Evolution des paramètres de maille

Comme au **Chapitre 2** pour La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, l'obtention de solutions solides pures Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> et La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> a permis de suivre l'évolution des paramètres de maille par affinement Rietveld des diffractogrammes DRX. À l'instar de ce qui a été établi pour la substitution La/Ba, les paramètres de maille des trois solutions solides évoluent de façon monotone et linéaire suivant l'augmentation du taux de dopant, vérifiant à chaque fois une loi de Végard<sup>(6)</sup>. Cette évolution est par contre différente suivant la terre rare et le dopant considérés. Pour aider la discussion, les rayons ioniques des différents cations en coordinences 8 et 9 sont donnés dans le **Tableau 1**.

<i>Tableau 1 : Valeurs de rayons ioniques (Å) considérés dans les Chapitres 2 et 3, d'après Shannon<sup>(7)</sup>.</i>						
<b><u>Coordinance</u></b>	<b><u>La<sup>3+</sup></u></b>	<b><u>Ba<sup>2+</sup></u></b>	<b><u>Sm<sup>3+</sup></u></b>	<b><u>Ca<sup>2+</sup></u></b>	<b><u>Ce<sup>3+</sup></u></b>	<b><u>Sr<sup>2+</sup></u></b>
9	1.22	1.47	1.132	1.18	1.196	1.31
8	1.16	1.42	1.079	1.12	1.143	1.26

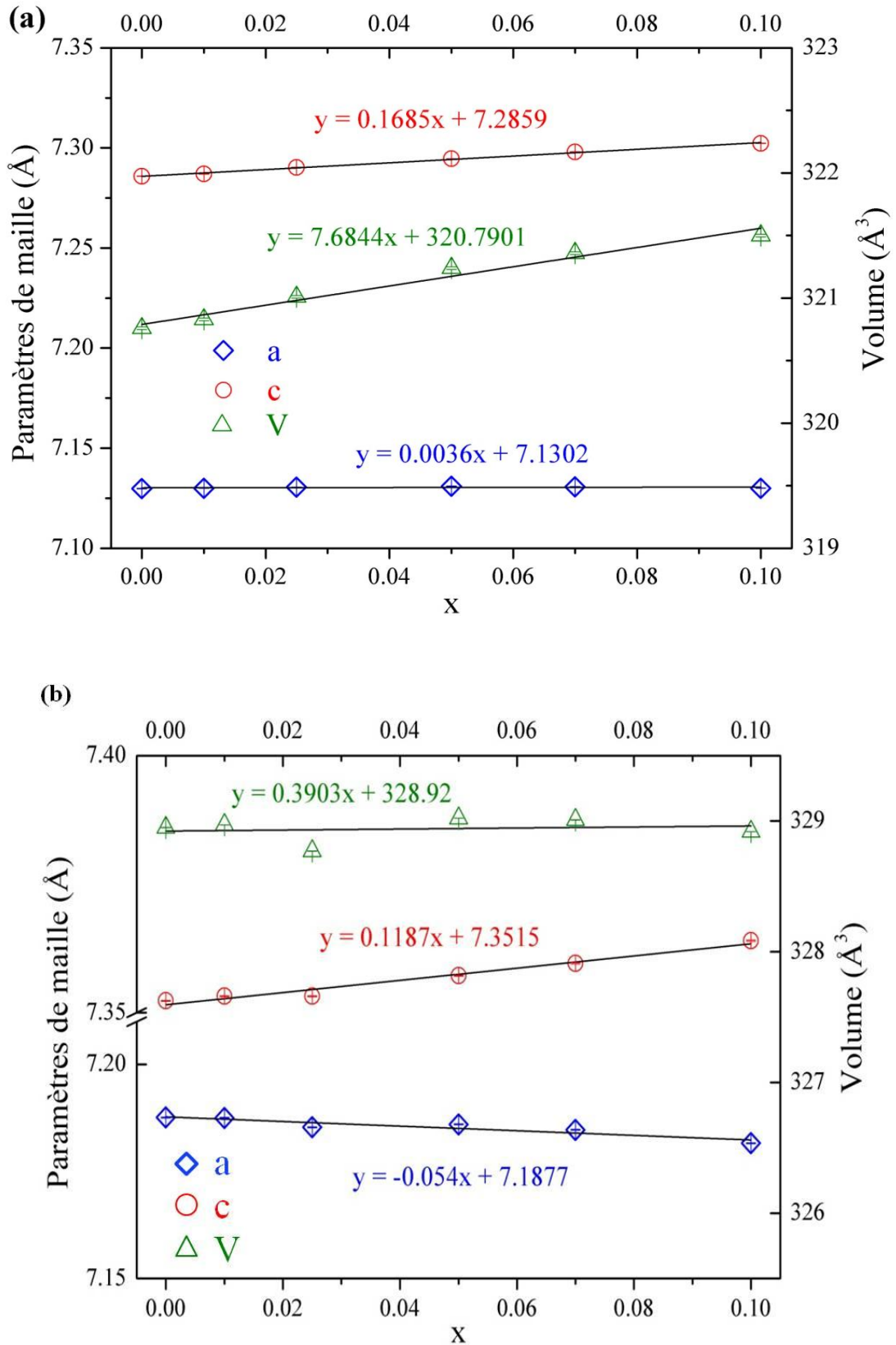
Contrairement à ce qui a lieu pour la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, le paramètre *a* décroît avec *x* tandis que le paramètre *c* reste quasi constant pour la solution solide Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (**Figure 4**). Il en résulte une décroissance du volume de maille en contradiction avec les valeurs des rayons ioniques de Sm<sup>3+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, respectivement 1.132 Å et 1.18 Å en coordinence 9<sup>(7)</sup>, qui devraient plutôt conduire à un accroissement des paramètres de maille. Ce phénomène inattendu est probablement relié à la préférence d'un environnement à 8 voisins fluor du cation Ca<sup>2+</sup>, environnement observé dans la structure fluorine CaF<sub>2</sub> (*r*<sub>i</sub> = 1.12 Å)<sup>(8)</sup>. La décroissance du paramètre *a* peut alors s'expliquer par une réduction de la coordinence cationique 9+2 de la tysonite vers une coordinence 8 grâce à une stabilisation préférentielle des lacunes anioniques au voisinage des cations Ca<sup>2+</sup>.



**Figure 4 :** Évolution suivant  $x$  des paramètres de maille et du volume pour la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.5, 0.7, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17$ ). L'ajustement des données est réalisé à l'aide de régressions linéaires.

Ces évolutions des paramètres de maille sont encore différentes pour les deux autres solutions solides étudiées. Dans le cas de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), le paramètre  $a$  reste constant alors que le paramètre  $c$  augmente, tout comme le volume de la maille. Dans le cas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), le paramètre  $a$  décroît légèrement à l'opposé de la variation du paramètre  $c$ . Le volume reste quant à lui constant malgré un rayon ionique du lanthane légèrement supérieur à celui du cérium (**Figure 5**). Pour ces deux solutions solides, l'effet de la substitution aliovalente sur la structure semble être intermédiaire entre celui d'une pression chimique dans le cas de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  (cf. **Chapitre 2**) et celui d'une relaxation du réseau avec l'incorporation de lacunes de fluor au voisinage du calcium dans le cas de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ , qui conduit à une diminution du volume de la maille. Ainsi la substitution Ce/Sr semble-t-elle créer un effet de pression chimique avec des lacunes réparties à la fois autour du cérium et du strontium, alors que la substitution La/Sr semble plutôt conduire à une légère relaxation du réseau par l'accommodation préférentielle de ces lacunes autour du strontium.

Les valeurs détaillées de l'évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de  $x$  pour ces trois solutions solides sont reportées en **Annexes**.



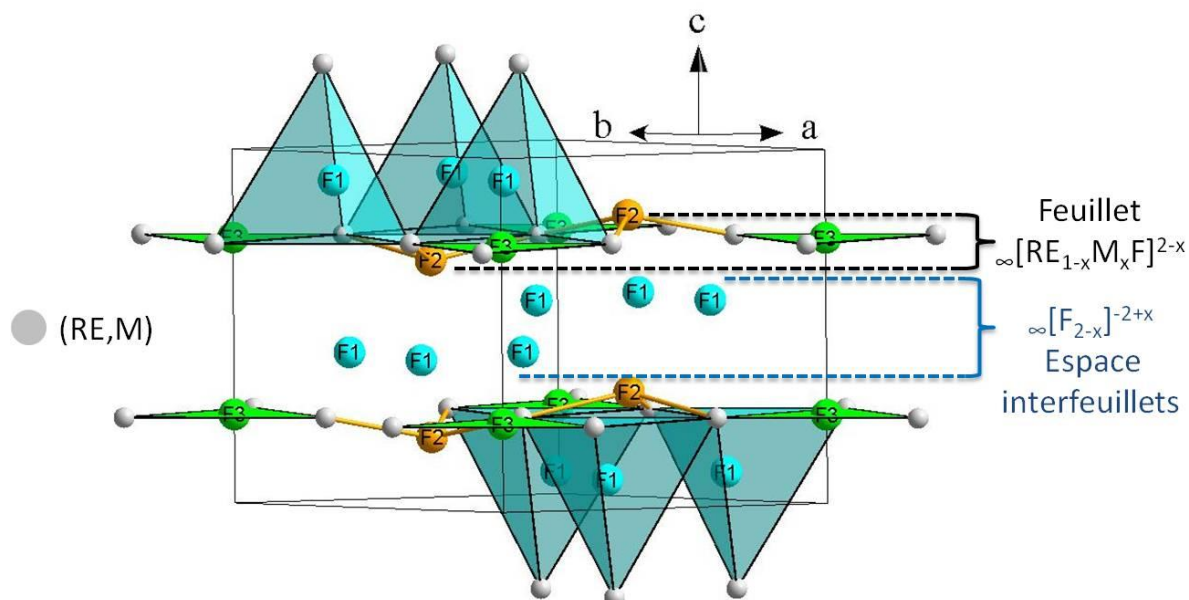
**Figure 5 :** Évolution suivant  $x$  des paramètres et du volume de maille (a) de la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10) et (b) de la solution solide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10). L'ajustement des données est réalisé à l'aide de régressions linéaires.

### I.2.2. Évolutions structurales

Les effets de la substitution cationique dans ces solutions solides sont donc nouveaux par rapport à ceux observés dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  (cf. **Chapitre 2**). Afin de faciliter la lecture, la structure tysonite est redonnée en **Figure 6**. Seuls les couples cationiques changent : (La,Ba) remplacé par (Sm,Ca), (Ce,Sr) ou (La,Sr). Les dénominations des sites des atomes de fluor restent inchangées (F1, F2 et F3).

Etant donné l'impossibilité de disposer de données de diffraction neutronique pour ces solutions solides, la détermination des paramètres structuraux est menée à l'aide d'affinements de diffractogrammes DRX. Pour compenser le contraste atomique important des facteurs de diffusion des cations par rapport à l'anion fluorure, les diffractogrammes DRX sont enregistrés de façon à améliorer la statistique de comptage : pas de  $0.008^\circ$ , temps de comptage de 750 s et plage angulaire élargie ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ ). Ces diagrammes sont ensuite traités par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof<sup>(9)</sup> selon les considérations initiales suivantes :

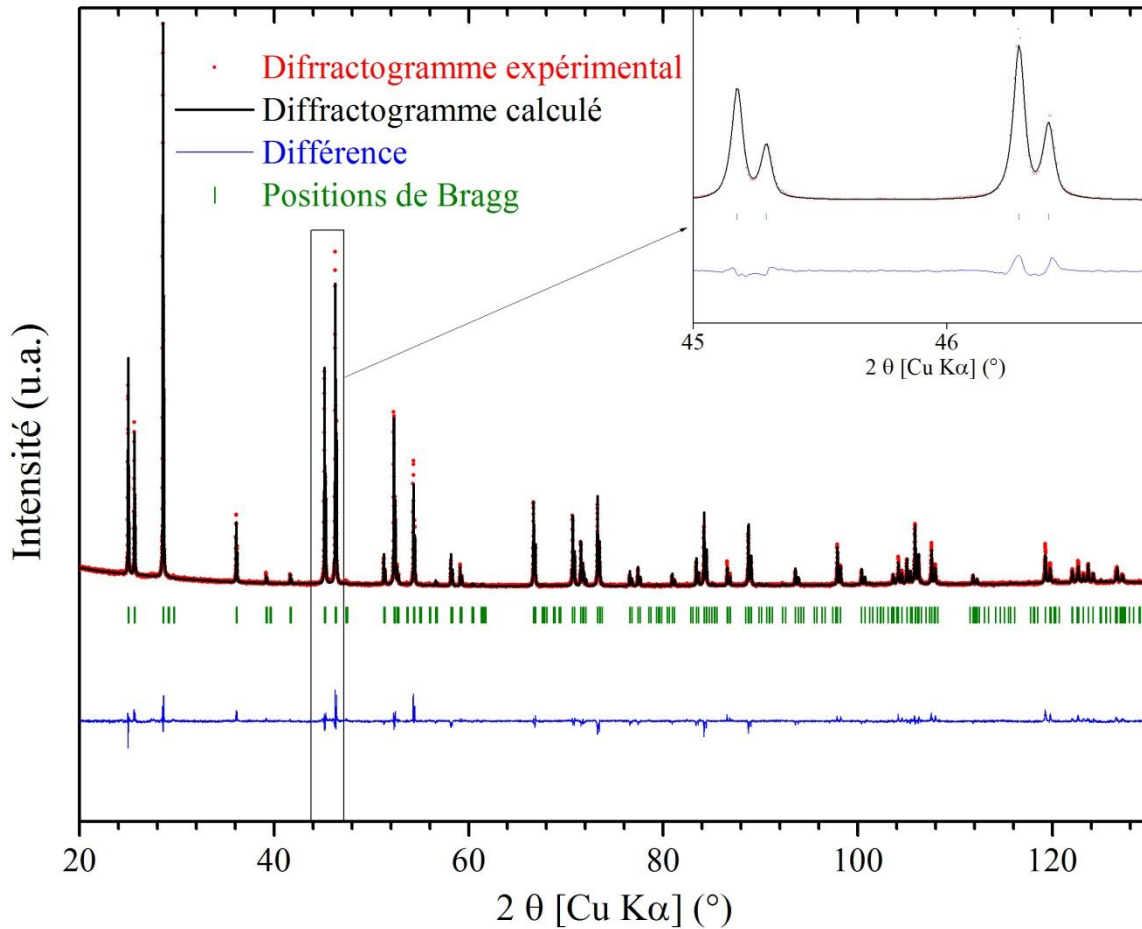
- au vu des résultats obtenus sur la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  (**Chapitre 2**), les lacunes anioniques sont placées en totalité sur le site F1,
- les paramètres de déplacement atomique (PDAs) sont choisis isotropes et identiques pour les cations et pour les ions fluorure F1, F2 et F3.



**Figure 6 :** Représentation de la structure de type tysonite, en particulier de l'environnement des sites F1 (tétraèdre distordu), F2 (symétrie ponctuelle  $C_{3v}$ ) et F3 (symétrie ponctuelle  $D_{3h}$ ), des feuillets  $\infty[\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{F}]^{2-x}$  à  $z = 1/4-3/4$  et de l'espace interfeuillets  $\infty[\text{F}_{2-x}]^{-2+x}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ce}$  ;  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ).

I.2.3. Affinements structuraux de Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (x = 0.05-0.17)

Dans le cas de la solution solide Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, une correction de l'orientation préférentielle est appliquée pour le plan de diffraction (113). Un exemple d'affinement Rietveld de la composition Sm<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> est représenté en **Figure 7**. En dépit de cette correction d'orientation préférentielle, il faut noter une prise en compte imparfaite de l'intensité de certains pics.



**Figure 7** : Diffractogrammes DRX (expérimental et calculé) de Sm<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>.

À l'image de ce qui a été développé pour les affinements des données de diffraction neutronique de la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (**Chapitre 2**), trois modèles légèrement distincts ont été testés pour Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> :

- *modèle 1* : F2 en position ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ) avec z proche de 0.18,
- *modèle 2* : répartition aléatoire de la densité électronique sur deux positions symétriques autour de  $z = \frac{1}{4}$ , ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ) et ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}-z$ ), chacune associée à un taux d'occupation de 50%,

### Chapitre 3

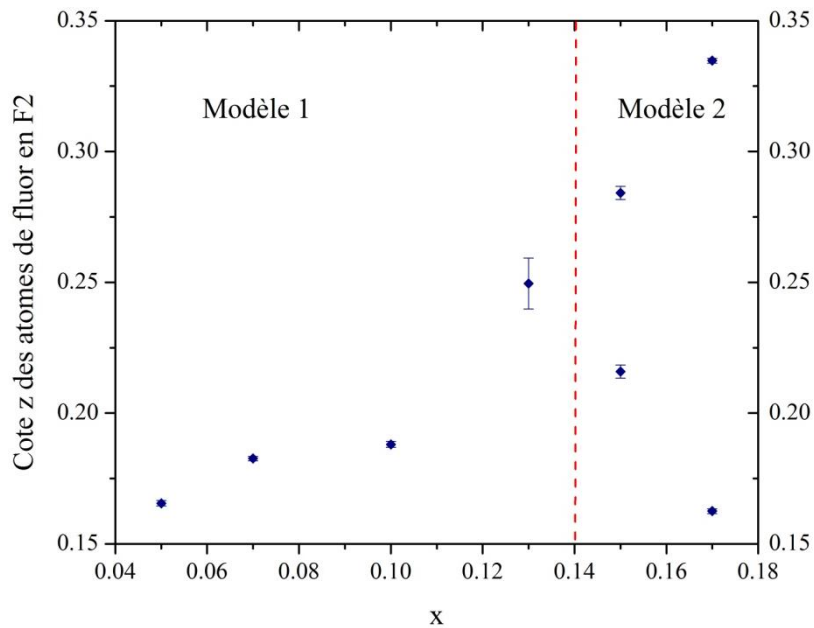
- *modèle 3* : *modèle 2* complété par une équirépartition des atomes F1 sur deux positions contraintes de coordonnées (x y z) et (x -y z).

À l'exception des échantillons de compositions  $x = 0.13$  et  $0.17$ , les *modèles 1* et *2* génèrent des facteurs d'accord similaires. Dans le cas  $x = 0.13$ , seul le *modèle 1* permet d'obtenir un affinement stable, il conduit au-delà à des écarts-types conséquents sur les positions atomiques. Pour  $x > 0.13$ , c'est le *modèle 2*, dit modèle splitté, qui a été préféré. Enfin, pour  $x = 0.17$ , le *modèle 3* a été testé. Ce dernier est en fait similaire à un modèle de plus haute symétrie, lié au groupe d'espace  $P6_3/mcm$  (cf. **Chapitre 1**). Il faut noter qu'il génère des facteurs d'accord proches de ceux du *modèle 2*. Au bilan, et dans un souci de cohérence et de clarté pour l'exploitation des résultats, le *modèle 1* a été choisi pour  $0.05 \leq x \leq 0.13$  et le *modèle 2* pour  $x = 0.15$  et  $0.17$ . Les facteurs d'accord correspondants sont détaillés dans le **Tableau 2**.

<b>Tableau 2</b> : Facteurs d'accord et positions atomiques dans la solution solide $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ [(Sm,Ca) : 6f(x, 0, 1/4); F1: 12g(x, y, z); F2: 4d(1/3, 2/3, z); F3: 2a(0, 0, 1/4)].							
<b>x</b>		<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>0.10</b>	<b>0.13</b>	<b>0.15</b>	<b>0.17</b>
<i>Modèle n°</i>		1	1	1	1	2	2
$R_B$		0.083	0.045	0.0468	0.102	0.085	0.0938
$R_p$		0.194	0.163	0.191	0.249	0.215	0.197
$R_{wp}$		0.159	0.146	0.155	0.197	0.168	0.151
<b>Atome</b>	<b>Coordonnées</b>						
<i>Sm, Ca</i>	$x$	0.6716(3)	0.6620(4)	0.6635(7)	0.6680(9)	0.6669(7)	0.6672(4)
<i>F1</i>	$x$	0.7131(12)	0.6761(14)	0.685(3)	0.728(3)	0.713(1)	0.6904(25)
	$y$	0.0616(8)	0.0530(7)	0.0412(14)	0.051(4)	0.024(4)	-0.0207(3)
	$z$	0.5740(5)	0.5744(4)	0.5766(5)	0.5540(9)	0.5770(5)	0.5708(4)
<i>F2</i>	$z$	0.1655(10)	0.1826(8)	0.1880(12)	0.249(9)	0.216(3)	0.1664(10)
						0.284(3)	0.3334(10)

Une première analyse de l'évolution des différents paramètres structuraux montre que les coordonnées atomiques des cations varient peu avec l'apport de calcium (**Tableau 2**). A

*contrario*, la coordonnée  $z$  du site F2 est fortement impactée par l'augmentation du taux de dopant. Si elle reste quasi-constante jusqu'à  $x = 0.10$ , elle atteint  $z = 1/4$  pour  $x = 0.13$ , les atomes de fluor F2 étant alors dans le plan des atomes F3 ; la position F2 doit ensuite être dédoublée (*modèle 2*) pour  $x \geq 0.15$  (**Figure 8**). Cette évolution est la manifestation claire du désordre présent dans la structure, lequel s'accroît avec le taux de calcium et donc avec le taux de lacunes anioniques. Il faut noter que pour  $x = 0.13$ , l'application du *modèle 1* conduit à des facteurs d'accord relativement élevés ( $R_{Bragg} \approx 10\%$ , cf. **Tableau 2**) et qu'en conséquence, les distances et angles interatomiques ne seront pas considérés pour les différents tracés.

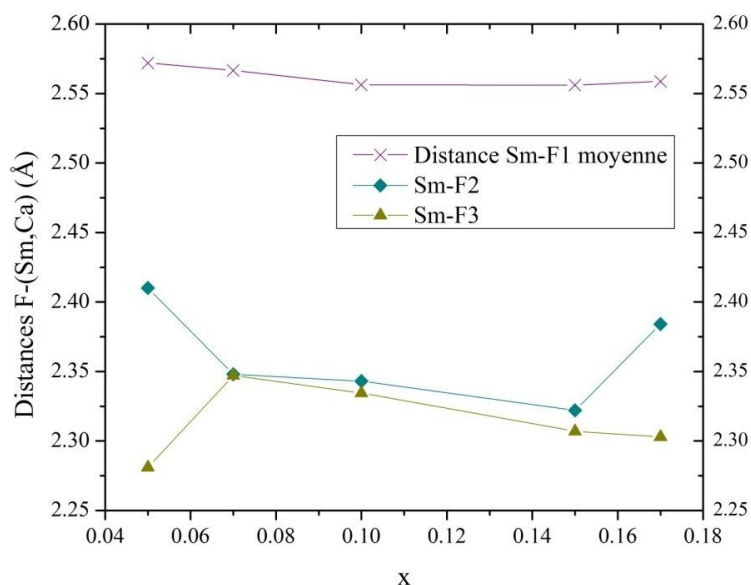


**Figure 8** : Évolution de la coordonnée  $z$  des atomes de fluor F2 suivant  $x$  dans la solution solide  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ( $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.17$ ). La ligne rouge en pointillés signale le changement de modèle d'affinement.

Les distances interatomiques sont reportées dans le **Tableau 3**, tandis que leur évolution est présentée en **Figure 9**. Comme dans le cas de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , les quatre distances F1-(Sm,Ca) sont nettement plus grandes que les distances F2/F3-(Sm,Ca). Cette différence corrobore fortement la probabilité d'une répartition préférentielle des lacunes anioniques sur le site F1 (cf. **Chapitre 2**), en lien avec la mobilité supérieure de ces ions fluorure au sein du feuillet  $\infty[F_{2-x}]^{-2+x}$  (**Figure 6**). Si la distance F1-(Sm,Ca) moyenne ne varie que très peu (**Tableau 3**), il n'en est pas de même pour les distances individuelles. Pour  $x = 0.05$ , deux courtes distances,  $2.30 \text{ \AA}$  et  $2.34 \text{ \AA}$  et deux longues,  $2.78 \text{ \AA}$  et  $2.86 \text{ \AA}$ , conduisent à un tétraèdre F1(Sm,Ca)<sub>4</sub> fortement distordu et un site F1 décentré. Cette distorsion, plus importante que dans le cas de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , se visualise aisément lorsque la dispersion angulaire, correspondant à la différence entre les angles

(Sm,Ca)-F1-(Sm,Ca) les plus grands et les plus petits, est représentée (**Figure 10**). Il est particulièrement intéressant de remarquer que cette dispersion est maximale pour  $\text{Sm}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{F}_{2,95}$ , composition proche de celle répertoriée dans la littérature comme possédant la conductivité plus élevée ( $\text{Sm}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{F}_{2,94}$ <sup>(2)</sup>).

<b>x</b>	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>	<b>0.17</b>
<i>F1-(Sm,Ca)</i>	2.299(5) 2.338(3) 2.785(8) 2.866(6)	2.334(3) 2.467(6) 2.510(9) 2.946(6)	2.340(3) 2.453(11) 2.601(19) 2.832(12)	2.346(4) 2.405(15) 2.638(26) 2.835(16)	2.301(4) 2.444(17) 2.639(11) 2.852(18)
$\langle F1-(\text{Sm,Ca}) \rangle$	2.57	2.57	2.56	2.56	2.56
<i>F2-(Sm,Ca) (x3)</i>	2.410(3)	2.348(3)	2.343(5)	2.322(5)	2.384(3)
<i>F3-(Sm,Ca) (x3)</i>	2.281(1)	2.347(1)	2.335(3)	2.307(3)	2.303(1)

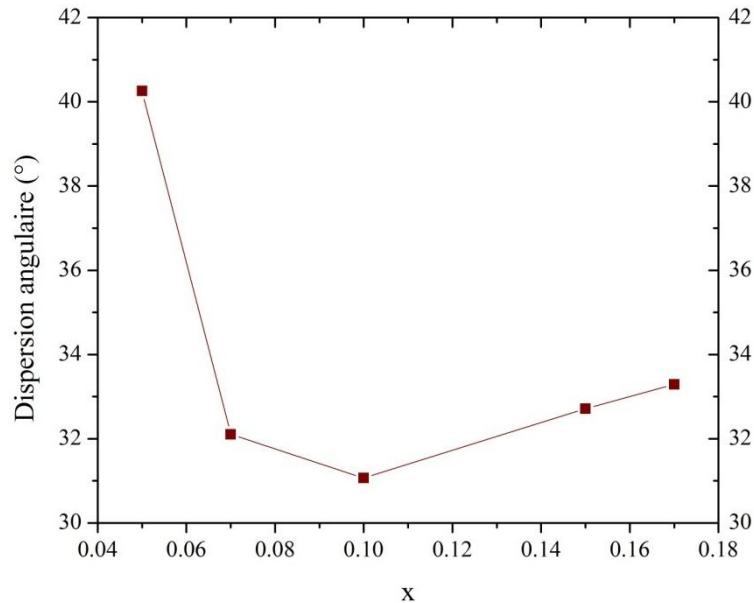


**Figure 9** : Évolution des distances  $F1,2,3-(\text{Sm,Ca})$  suivant  $x$  dans la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.17$ ).

La diminution de la dispersion angulaire (Sm,Ca)-F1-(Sm,Ca) avec  $x$  est concomitante avec la décroissance brutale des distances F2-(Sm,Ca) et avec la croissance également conséquente de la distance F3-(Sm,Ca) ; ces deux types de distances convergent dès  $x = 0.07$  vers 2.35 Å (**Figure 9**). L'environnement des atomes F2 évolue avec le taux de calcium d'une symétrie pyramidale ( $C_{3v}$ ) vers une symétrie planaire ( $D_{3h}$ ) atteinte pour  $x = 0.13$ , laquelle est identique à celle de l'environnement du site F3. En conséquence, l'épaisseur des feuillets



$\infty[(\text{Sm,Ca})\text{F}]$  avec les atomes (F2,F3) aux cotes  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  diminue pour atteindre un minimum à cette composition  $x = 0.13$ . La réduction du plissement (*buckling*) de ce feuillet avec  $x$  implique également une réduction de la distorsion de l'environnement tétraédrique du site F1. Au bilan, il semble donc possible de conclure que plus le plissement des feuillets  $\infty[(\text{Sm,Ca})\text{F}]$  est important, plus la distorsion des tétraèdres du site F1 est grande et plus la mobilité des ions fluorure est élevée. Cette conclusion est rediscutée dans le cadre des expériences RMN (cf. **I.3.3**) et des mesures de conductivité ionique (cf. **III.1**).



**Figure 10** : Évolution de la dispersion angulaire (Sm,Ca)-F1-(Sm,Ca) suivant  $x$  dans la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.17$ ).

#### I.2.4. Affinements structuraux de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ ) et de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ( $0 \leq x < 0.15$ )

Contrairement à la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ , les affinements des diagrammes DRX des solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ont été menés à partir d'un seul modèle structural avec des facteurs d'accord finaux globalement bons (**Tableau 4**). Un exemple d'affinement est représenté en **Figure 11**. A l'instar de la solution solide précédente, certaines intensités de raies de diffraction restent toujours mal prises en compte en raison d'une orientation préférentielle délicate à modéliser.

À la lecture du **Tableau 4**, seule la cote  $z$  du site F2 présente une évolution notable : elle diminue, traduisant un éloignement du plan  $z = \frac{1}{4}$  (cf. **I.2.3**), avant d'augmenter à nouveau et de se stabiliser pour les taux de substitution les plus élevés (**Figure 12**).

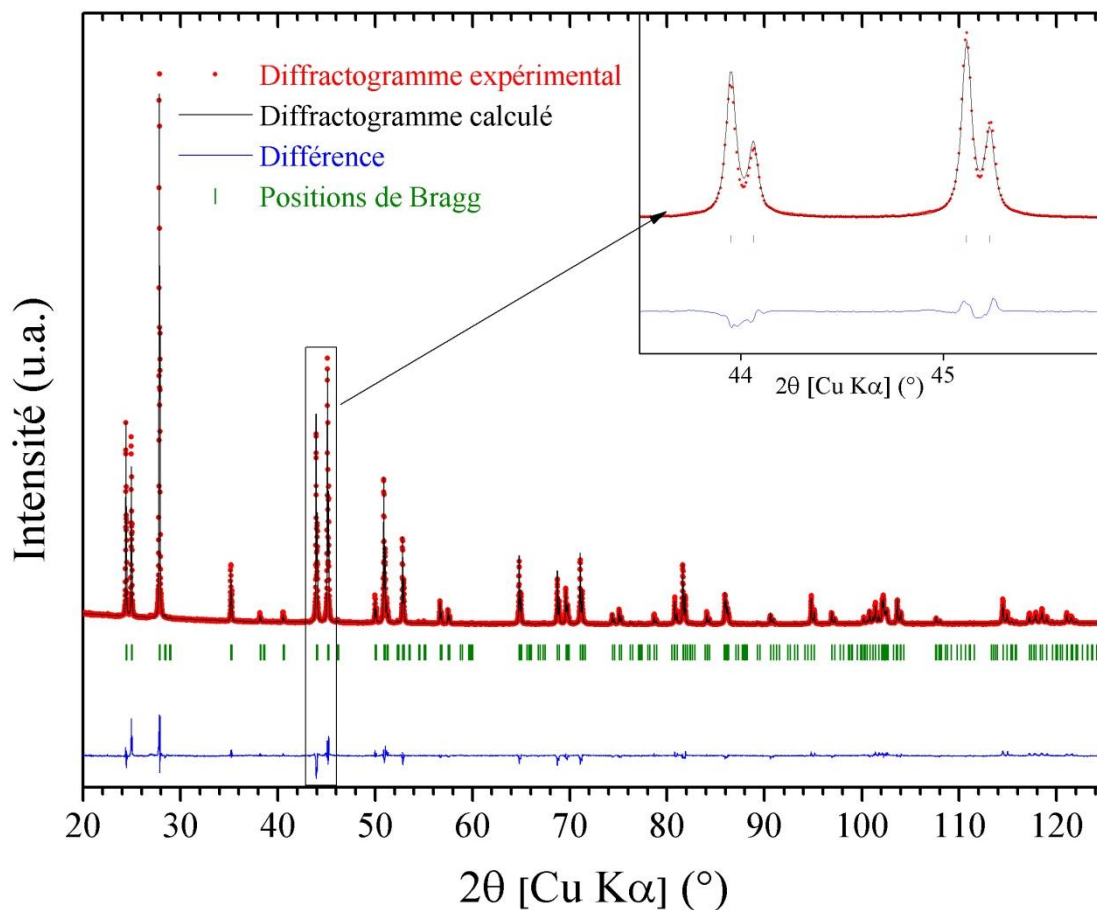


Figure 11 : Diffractogrammes DRX (expérimental et calculé) de  $Ce_{0.975}Sr_{0.025}F_{2.975}$ .

**Tableau 4 : Facteurs d'accord (%) et positions atomiques dans la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  [(Ce,Sr) : 6f(x, 0, 1/4); F1: 12g(x, y, z); F2: 4d(1/3, 2/3, z); F3: 2a(0, 0, 1/4)].**

<u>x</u>		<u>0</u>	<u>0.01</u>	<u>0.025</u>	<u>0.05</u>	<u>0.07</u>	<u>0.10</u>
$R_B$		0.053	0.052	0.086	0.047	0.054	0.065
$R_p$		0.126	0.127	0.15	0.132	0.123	0.156
$R_{wp}$		0.122	0.120	0.144	0.119	0.11	0.139
<u>Atome</u>	<u>Coordonnées</u>						
$Ce,Sr$	$x$	0.6591(7)	0.6601(6)	0.6734(6)	0.669(1)	0.669(1)	0.667(1)
$F1$	$x$	0.693(4)	0.689(3)	0.693(6)	0.691(1)	0.688(5)	0.651(8)
	$y$	0.059(3)	0.055(2)	0.049(4)	0.055(2)	0.050(2)	0.031(6)
	$z$	0.578(2)	0.578(1)	0.578(2)	0.578(1)	0.579(6)	0.585(2)
$F2$	$z$	0.186(4)	0.166(3)	0.174(4)	0.183(2)	0.186(2)	0.182(3)

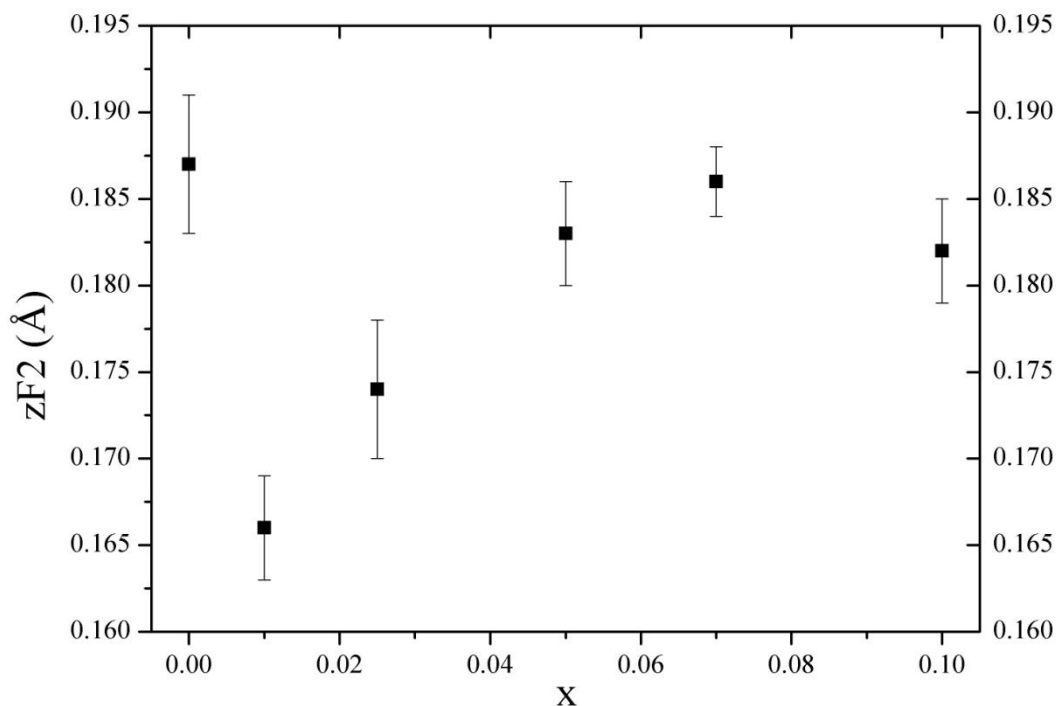


Figure 12 : Évolution de la coordonnée  $z$  de F2 en fonction de  $x$  dans la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .

Cet éloignement maximum du site F2 du plan  $z = 1/4$  correspond au plissement maximal des feuillets  $\infty[(Ce,Sr)F]$ , phénomène déjà observé pour  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ , qui se manifeste également par un écart maximum entre les distances F2-(Ce,Sr) et F3-(Ce,Sr) pour  $x = 0.025$  (Figure 13). La distance moyenne F1-(Ce,Sr) est quasiment constante alors que les quatre distances F1-(Ce,Sr) peuvent se regrouper deux par deux, en particulier pour  $x = 0.025$  : deux courtes (2.41 Å et 2.47 Å) et deux longues (2.76 Å et 2.90 Å) (Figure 14).

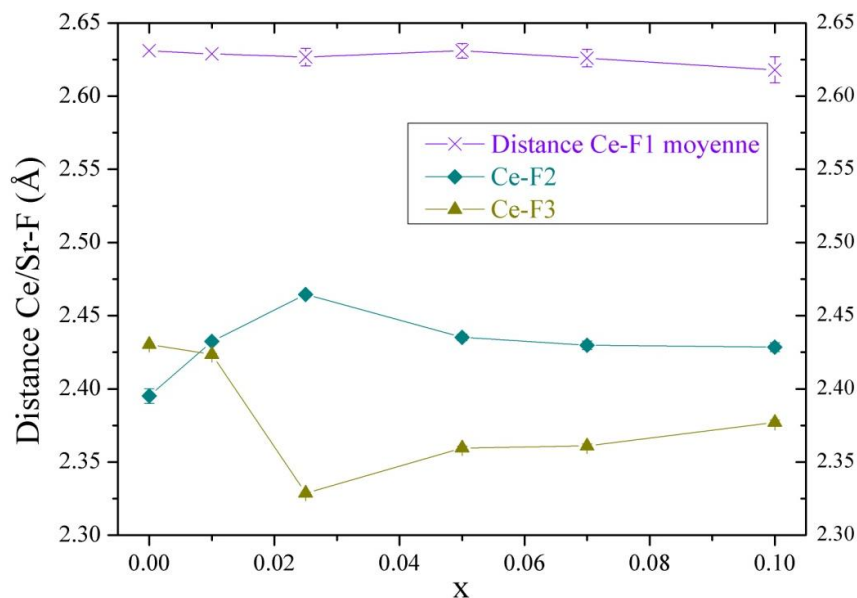
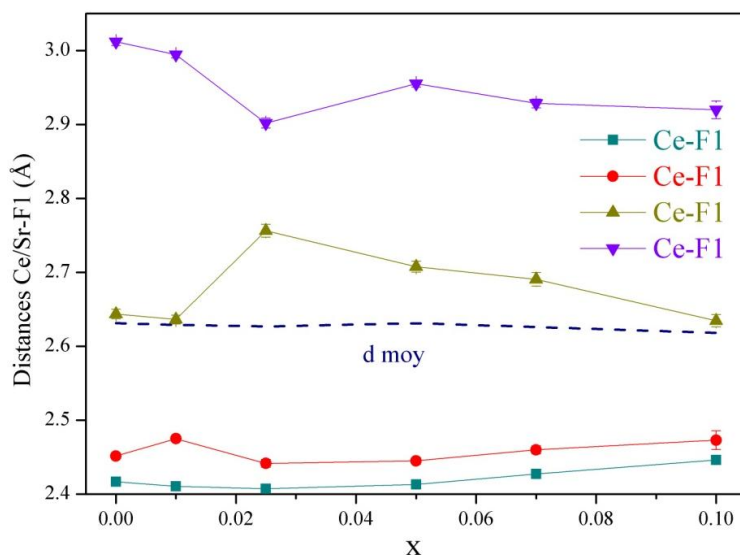


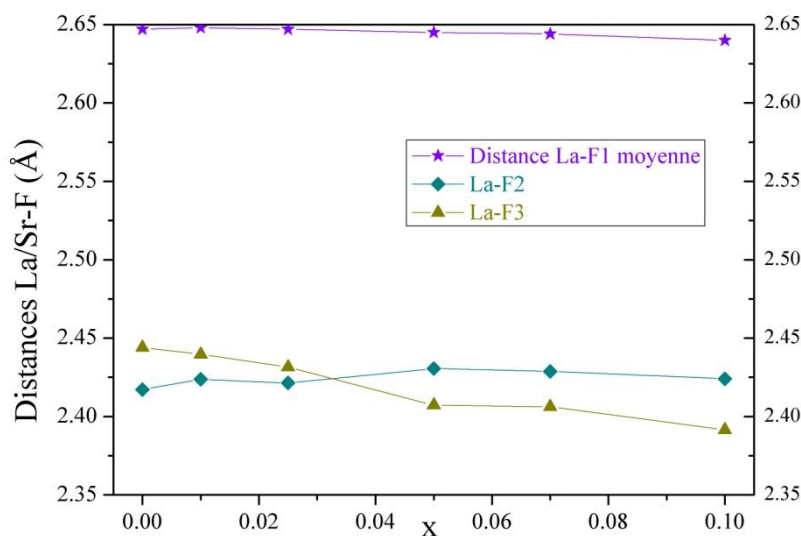
Figure 13 : Évolution avec  $x$  des distances F1,2,3-(Ce,Sr) dans la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ).

Cette évolution des distances fluor-cation est le signe d'une distorsion du tétraèdre environnant le site F1, permettant a priori une mobilité plus élevée des atomes présents sur ce site (cf. **I.2.3**), hypothèse à vérifier lors de l'étude de l'évolution de la conductivité ionique (cf. **III.2**). La dispersion angulaire de l'environnement tétraédrique des sites F1 a également été caractérisée (cf. **Annexes**) mais elle diminue régulièrement et moins brusquement, comparativement à celle de la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ .



**Figure 14 :** Évolution avec  $x$  des quatre distances F1-(Ce,Sr) suivant  $x$  dans la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ).

Dans le cas de la solution  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ , l'évolution de l'écart entre les distances F2-(La,Sr) et F3-(La,Sr) est similaire à celle observée pour le cérium, mais de moindre amplitude (**Figure 15**).



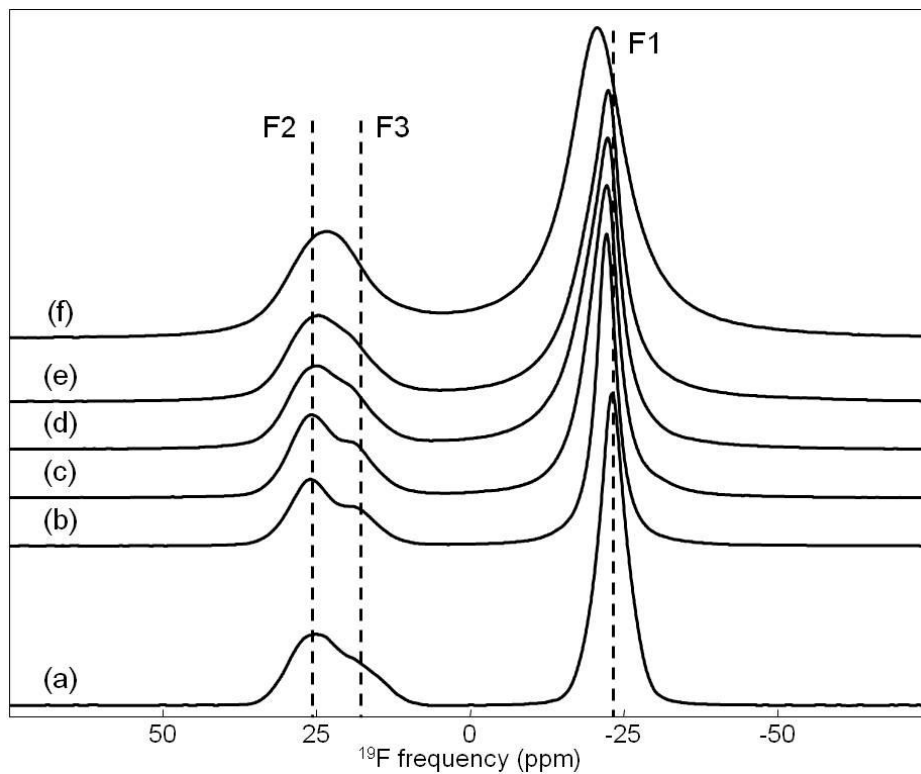
**Figure 15 :** Évolution avec  $x$  des distances F1,2,3-(La,Sr) dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ).

### I.3. Dynamique des ions fluorure

#### I.3.1. La solution solide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>

Comme détaillé au Chapitre 2, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide du noyau <sup>19</sup>F permet de sonder l'environnement immédiat des atomes de fluor et caractérise ainsi l'environnement local des trois différents sites cristallographiques. De plus, les sauts de ces atomes de fluor entre les différents sites (ainsi que l'éventuelle présence d'impuretés) vont modifier l'intensité et la fréquence des résonances associées à ces sites.

Dans le cas de LaF<sub>3</sub>, les trois environnements sont matérialisés par trois résonances que l'on peut attribuer à F1, F2 et F3, sur la base de leurs intensités relatives, directement liées à la multiplicité des sites (12g, 4d, 2a). Ce qui se traduit concrètement par les trois raies (intensités relatives 67, 22 et 11%, respectivement) visibles sur le spectre (a) de la **Figure 16**. Tel qu'expliqué pour la solution solide de référence La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub><sup>(10)</sup>, la distinction des résonances de F2 et F3 est de plus en plus délicate en raison de l'augmentation du désordre créé par l'introduction des alcalino-terreux associée à des lacunes anioniques ; les raies s'élargissent avec l'augmentation du taux de substitution.



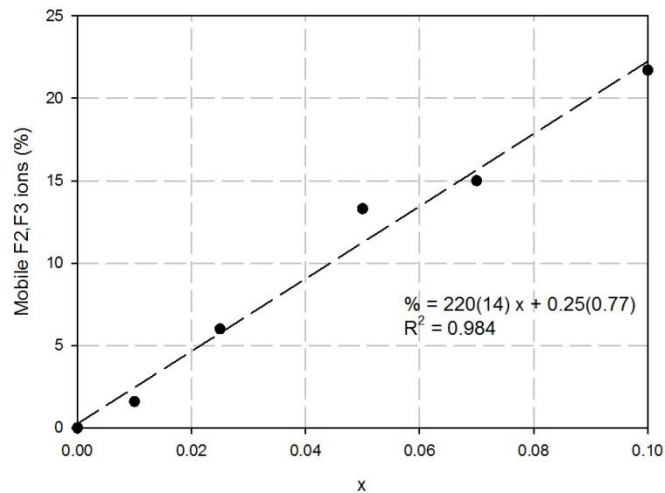
**Figure 16** : Spectres de RMN MAS (64 kHz, 64°C) de <sup>19</sup>F de (a) LaF<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.99</sub>Sr<sub>0.01</sub>F<sub>2.99</sub>, (c) La<sub>0.975</sub>Sr<sub>0.025</sub>F<sub>2.975</sub>, (d) La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, (e) La<sub>0.93</sub>Sr<sub>0.07</sub>F<sub>2.93</sub> et (f) La<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.10</sub>F<sub>2.90</sub>. Les droites pointillées indiquent les valeurs des déplacements chimiques des pics F1, F2 et F3 dans LaF<sub>3</sub>.

C'est une observation similaire qui est faite dans le cas de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ), comme constaté **Figure 16** (les reconstructions de ces spectres sont disponibles en **Annexes**). Les résonances attribuées à F2 et F3 ne restent à nouveau résolues que pour les faibles taux de dopant ( $x = 0.01$  et  $0.025$ ) mais aucun épaulement aux déplacements chimiques élevés n'apparaît cette fois. Autre différence, l'augmentation des  $\delta_{\text{iso}}$  pondérés et moyens ( $\langle \delta_{\text{iso}} \rangle$ ) attribué à F1 est plus faible dans le cas du strontium ( $< 3$  ppm, cf. reconstructions en **Annexes**) que dans le cas du baryum ( $\approx 7$  ppm). Pour ce dernier, l'évolution des déplacements chimiques a été expliquée par l'effet de la substitution La/Ba et par celui de l'échange F1-F2,3 (cf. **Chapitre 2**).

Un tel échange a déjà été mis en exergue dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  lors d'expériences de  $^{19}\text{F}$  MAS RMN à température variable sur  $\text{LaF}_3$  et  $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ <sup>(11)</sup>. Pour rappel, les échanges entre deux sites à des fréquences plus élevées que l'écart entre leurs résonances respectives mènent habituellement à l'apparition d'une troisième raie, à un  $\delta_{\text{iso}}$  intermédiaire entre les deux premières. Mais dans ces solutions solides contenant du lanthane, les échanges F1-F1 sont bien plus rapides que les échanges F1-F2,3 (environ deux ordres de grandeur de différence dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ <sup>(12)</sup>). Ces derniers résultent dans ce cas en un déplacement vers des plus hautes fréquences de la résonance attribuée à F1, ainsi que de la diminution simultanée de l'intensité relative de celles attribuées au groupement F2,3 (**Figure 16**). L'impact de la substitution La/Sr semble par contre cette fois négligeable, puisque les  $\delta_{\text{iso}}$  de la résonance attribuée à F1 n'évoluent quasiment pas dans les composés substitués par rapport à  $\text{LaF}_3$ , dès lors qu'on s'affranchit de l'échange F1-F2,3 à vitesse de rotation et donc à température plus basse (44 kHz, 40°C). Ce résultat est concordant avec une valeur de  $\delta_{\text{iso}}$  plus faible pour  $\text{SrF}_2$  que pour  $\text{BaF}_2$  (-87.5 vs -14.3 ppm<sup>(13)</sup>). En d'autres termes, les atomes en F1 entourés de trois atomes de lanthane et d'un atome de strontium ont un déplacement chimique presque identique à celui des atomes de fluor F1 entourés de quatre atomes de lanthane (les autres environnements pour les sites F1 ne sont pas envisagés, ayant une probabilité d'existence quasi nulle (cf. calcul de ces probabilités en **Annexes**)). Ces similitudes des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  des atomes de fluor se retrouvent également pour F2 et F3, expliquant l'absence de l'épaulement observé pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ . Les résonances attribuées à ces deux types d'atomes de fluor ne sont plus résolues pour  $x > 0.025$ , en accord avec un désordre de plus en plus important.

Deux autres observations majeures sont à rapporter :

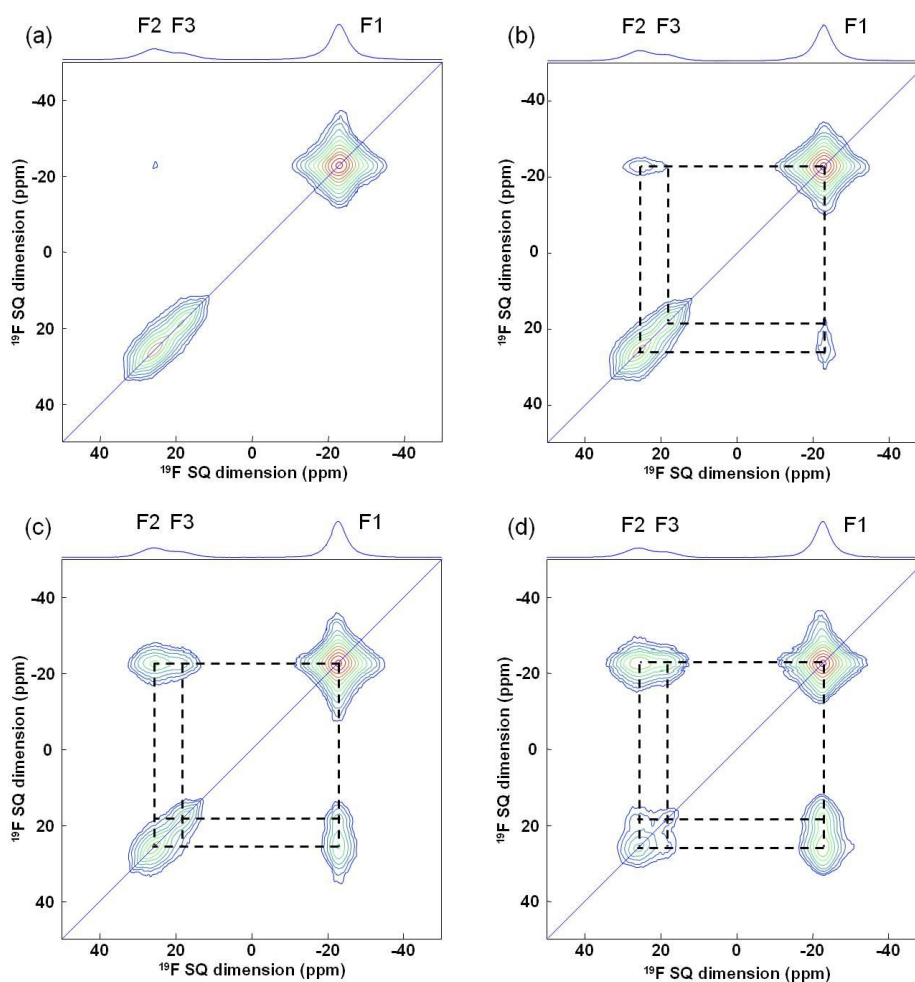
- Les taux d'atomes de fluor F2 et F3 mobiles sont calculés de la même manière qu'au **Chapitre 2** : ils augmentent de façon presque linéaire avec x (**Figure 17**) jusqu'à 22% et sont plus importants que pour La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (pour une même valeur de x).
- L'étude des spectres RMN MAS de <sup>19</sup>F à différentes températures a mis en évidence des échanges F1-F3 plus rapides que les échanges F1-F2, la résonance attribuée à F3 commençant à diminuer avant celle attribuée à F2. Comme dans le cas de La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, nous ne pouvons malheureusement pas confirmer cette conclusion de Wang et Grey<sup>(11)</sup>, les échanges F1-F2,3 restant trop modérés à la température d'enregistrement de nos spectres 1D (64°C) pour établir une différence entre F1-F3 et F1-F2.



**Figure 17** : Évolution du taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles dans la solution solide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10). La droite en tirets représente la régression linéaire correspondant à l'équation rapportée sur la figure.

Pour obtenir une caractérisation plus fine de ces échanges et accéder à un domaine plus important de temps de corrélation ( $\tau_C$ ), des expériences de type 2D EXSY RMN ont été menées sur La<sub>0.99</sub>Sr<sub>0.01</sub>F<sub>2.99</sub>, composé possédant la meilleure résolution entre les résonances attribuées à F2 et F3 (cf. principe détaillé au **Chapitre 2**). Ces spectres EXSY ont été enregistrés à 40°C, pour neuf temps de mélanges ( $\tau_m$ ), de 50  $\mu$ s à 5 ms : pour  $\tau_C = 50, 80$  et 100  $\mu$ s, seuls des pics diagonaux sont observés (**Figure 18 a**). À partir d'un temps de mélange de 250  $\mu$ s, des pics de corrélations croisées apparaissent hors diagonale (**Figure 18 b**), signes d'un échange F1-F2,3 possédant un  $\tau_C$  d'ordre de grandeur similaire à celui du temps de mélange (*i.e.* 100  $\mu$ s <  $\tau_c$  < 250  $\mu$ s). Ces pics croisés voient leur intensité augmenter avec le temps de mélange et devenir plus importante que celle des pics diagonaux, comme attendu<sup>(14)</sup>.

Aux plus longs temps de mélange ( $\geq 1$  ms, **Figure 18 c et d**), les spectres présentent de nouveaux pics croisés entre les résonances F2 et F3, révélant ainsi l'existence d'un échange entre ces deux sites pour un temps de corrélation  $\tau_c \leq 1$  ms. Cet échange a été mis en évidence pour la première fois pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  et s'effectue probablement par deux sauts F2,3-F1 et F1-F2,3 successifs, étant donné que la distance F2-F3 la plus courte dans  $\text{LaF}_3$  est égale à  $4.175 \text{ \AA}^{(10),(15)}$ . Il a aussi pu avoir un impact sur les spectres de Wang et Grey<sup>(11)</sup> lors de l'augmentation de la température d'acquisition (le temps de corrélation diminuant jusqu'à être du même ordre de grandeur que la faible séparation entre les résonances de F2 et F3,  $\approx 2.26 \text{ kHz}$ ), mais ils ne le considèrent pas explicitement dans leur étude. Enfin, ces spectres ne nous permettent pas non plus (cf. **Chapitre 2**) de discriminer les échanges F1-F3 et F1-F2 : leurs pics apparaissent simultanément dès  $250 \mu\text{s}$ .



**Figure 18 :** Spectres 2D EXSY MAS (44 kHz) de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ , enregistrés à  $40^\circ\text{C}$  et pour des temps de mélanges de (a)  $100 \mu\text{s}$ , (b)  $250 \mu\text{s}$ , (c)  $1 \text{ ms}$  et (d)  $5 \text{ ms}$ . Leur projection complète sur l'axe  $^{19}\text{F}$  MAS 1D est représentée au-dessus d'eux. Les droites continues correspondent aux diagonales des spectres; celles en tirets aux pics hors diagonale (matérialisant les échanges).



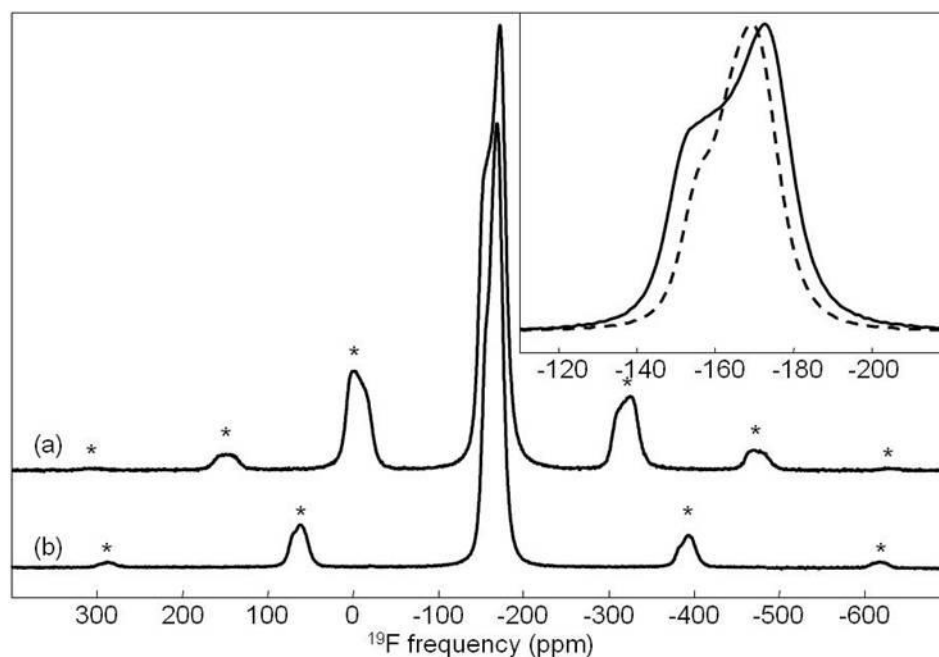
Tous ces résultats de dynamique des ions fluorure dans les composés de la solution solide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> sont donc très similaires à ceux obtenus pour La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, une des différences majeures étant un taux de fluors F<sub>2,3</sub> mobiles plus importants, et donc une conductivité ionique probablement meilleure que celle mesurée dans le cas de La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (cf. **III.3**). En attendant d'en arriver là, c'est le cas plus complexe des expériences RMN MAS de <sup>19</sup>F des composés paramagnétiques qui est maintenant abordé.

### I.3.2. Cas des composés paramagnétiques

Par rapport aux caractérisations précédentes (cf. **Chapitre 2** et **I.3.1**), l'introduction d'une terre rare paramagnétique (Sm ou Ce dans notre cas) et de ses électrons célibataires perturbe fortement le spectre RMN. En effet, le couplage dipolaire entre les noyaux <sup>19</sup>F et ces électrons induit un élargissement supplémentaire des raies, ainsi qu'un déplacement RMN additionnel, par rapport aux composés diamagnétiques. Ce déplacement RMN ne peut être quantifié en raison de l'absence d'une référence diamagnétique correspondante (Sm<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> seront toujours paramagnétiques). D'où le faible nombre d'études de <sup>19</sup>F MAS RMN sur des fluorures paramagnétiques (CeF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub> et SmF<sub>3</sub>) dans la littérature<sup>(16),(17)</sup>.

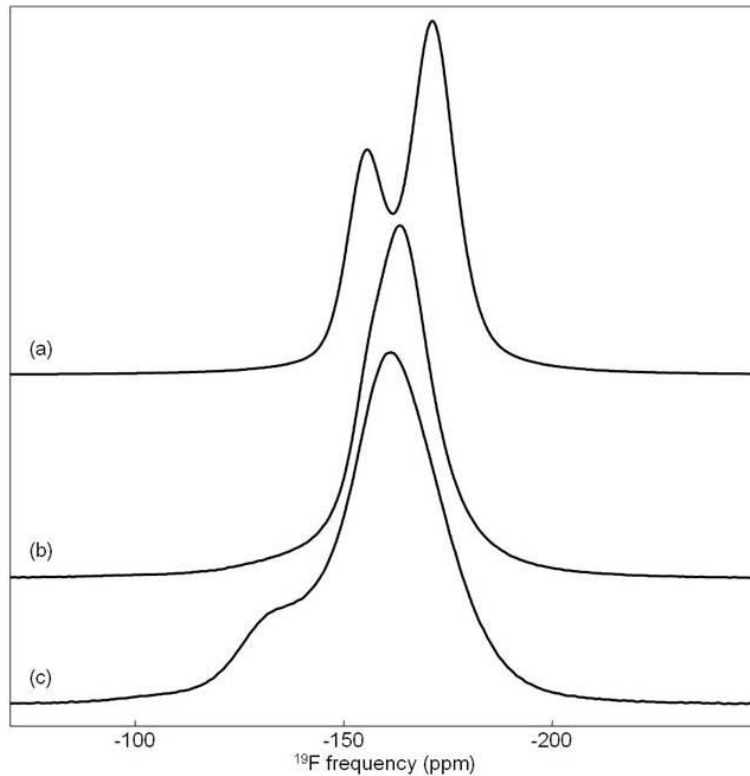
### I.3.3. Solution solide Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>

Malgré les difficultés attendues, des expériences de RMN MAS <sup>19</sup>F ont été menées sur quatre composés de cette solution solide : SmF<sub>3</sub> orthorhombique pur, le mélange SmF<sub>3</sub> orthorhombique-tysonite obtenu après fluoration (cf. **I.1**) et deux composés dopés (x = 0.05 et 0.15). Pour la phase orthorhombique pure, le spectre RMN se compose d'une seule raie large (cf. **Annexes**) : vu la vitesse de rotation du rotor, il est possible de considérer comme négligeable l'influence des couplages dipolaires <sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F, de sorte que la largeur de la raie n'est explicable que par le caractère paramagnétique des ions Sm<sup>3+</sup>. L'impact du couplage dipolaire entre les noyaux <sup>19</sup>F et les électrons célibataires sur la largeur de raie est réduit lors de l'augmentation de la vitesse de rotation (et de la température). Cette raie unique est très légèrement asymétrique et peut être reconstruite par deux résonances de déplacements RMN très proches (cf. **Annexes**). Le manque de résolution ne permet par contre pas d'attribuer ces résonances à l'un ou l'autre des deux sites cristallographiques de la structure orthorhombique (4d et 2a, de coordinence 3).



**Figure 19** : Spectres RMN MAS  $^{19}\text{F}$  d'un mélange de  $\text{SmF}_3$  orthorhombique et tysonite, enregistrés à (a) 44 kHz ( $T = 40^\circ\text{C}$ ) et (b) 64 kHz ( $T = 64^\circ\text{C}$ ). Un zoom sur les raies isotropes (en pointillés à 64 kHz) est proposé en insert. Les étoiles marquent les bandes de rotation et les spectres sont normés par rapport au pic le plus intense.

Dans le cas du mélange  $\text{SmF}_3$  orthorhombique-tysonite (respectivement 51-49% en masse, d'après les données de DRX (cf. **I.1**)), le spectre RMN se compose également d'une seule raie large, cette fois-ci nettement asymétrique. Là encore, la largeur de raie diminue lors de l'augmentation de la vitesse de rotation et de la température (**Figure 19**). Le spectre RMN à 64 kHz a pu être reconstruit à partir de quatre résonances, deux d'entre elles étant clairement attribuables à la phase orthorhombique, au regard de son spectre RMN décrit ci-dessus, et les deux autres à la phase tysonite (cf. **Annexes**). La somme des intensités relatives des résonances pour chaque phase est concordante avec les proportions déterminées par DRX : 52% de phase orthorhombique et 48% de phase tysonite. De plus, les deux raies associées à la phase tysonite ont un ratio de 2:1, ce qui permet de les attribuer à F1 pour la plus intense et à F2,3 pour l'autre (cf. **Chapitre 2**). La perturbation de l'ion paramagnétique  $\text{Sm}^{3+}$  est à nouveau observée, de par le fait que les résonances associées à F2 et F3 ne sont pas résolues.



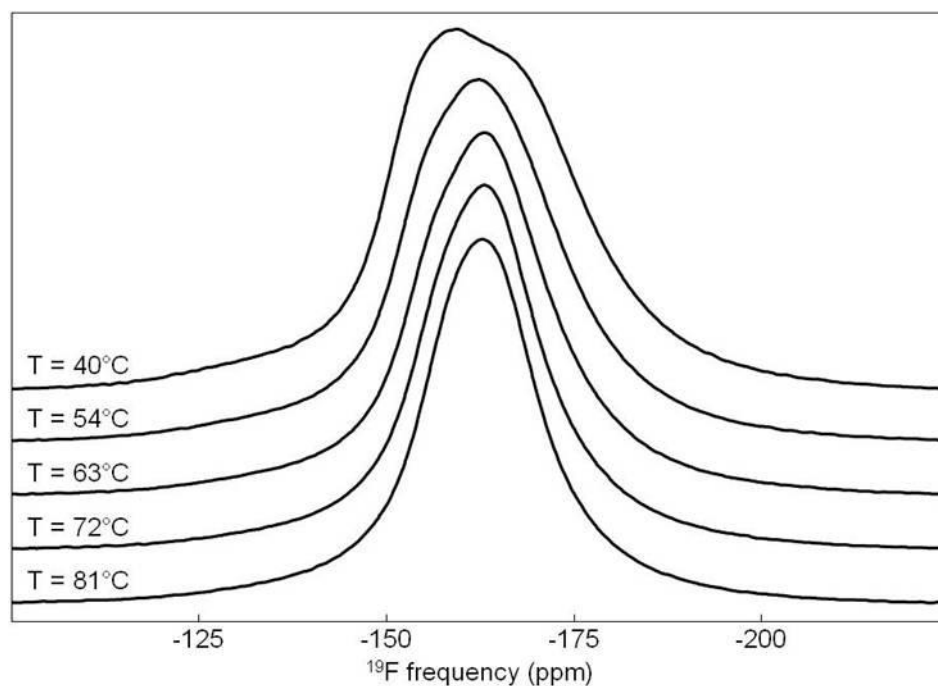
**Figure 20** : Spectres RMN MAS (64 kHz, 64°C) de  $^{19}\text{F}$  de (a)  $\text{SmF}_3$  de structure tysonite (spectre déduit de la reconstruction de celui du mélange  $\text{SmF}_3$  orthorhombique-tysonite), (b)  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  et (c)  $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ . Les spectres sont normés par rapport au pic le plus intense.

L'évolution avec  $x$  des spectres RMN MAS (64 kHz) des trois composés de structure tysonite étudiés ( $x = 0, 0.05$  et  $0.15$ ) est exposée en **Figure 20**. Avec l'augmentation du taux de calcium, les raies se positionnent vers des déplacements RMN plus élevés, vers la valeur du  $\delta_{\text{iso}}$  de  $\text{CaF}_2$  ( $-108 \text{ ppm}^{(13)}$ ), en accord avec des environnements des atomes de fluor contenant de plus en plus d'atomes de calcium (cf. **Tableau 5**). L'exacerbation du désordre dans la structure avec le taux de substitution, telle que constatée lors des affinements des données de DRX (cf. **I.2.3**), est confirmée par l'élargissement des raies entre  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  et  $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ . Le spectre pour  $x = 0.05$  est par contre moins large que celui de  $\text{SmF}_3$  et les résonances attribuées à F1 et F2,3 ne sont pas résolues. Ceci semble être caractéristique d'un phénomène d'échange entre ions fluorure ; pour le confirmer, des expériences à température variable ont été menées. Elles montrent bien que lorsque la température augmente, la largeur de la raie RMN diminue, celle-ci se symétrise (**Figure 21**), et l'intensité des bandes de rotation est de plus en plus faible.

**Tableau 5 :** Probabilités d'existence (%) des environnements  $FSm_{4-y}Ca_y$  (pour F1) et  $FSm_{3-y}Ca_y$  (pour F2 ou F3) dans la solution solide  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ( $x = 0.05$  et  $0.15$ ), en considérant une répartition aléatoire des atomes de Ca sur le site 6f.

<u>x</u>	<u>F site</u>	<u>F<sub>Sm4</sub></u>	<u>F<sub>Sm3Ca</sub></u>	<u>F<sub>Sm2Ca2</sub></u>	<u>F<sub>SmCa3</sub></u>	<u>F<sub>Ca4</sub></u>
0.05	F1	81.5	17.1	1.4	0.0	0.0
0.15	F1	52.2	36.8	9.8	1.1	0.1
<u>x</u>	<u>F site</u>	<u>F<sub>Sm3</sub></u>	<u>F<sub>Sm2Ca</sub></u>	<u>F<sub>SmCa2</sub></u>	<u>F<sub>Ca4</sub></u>	
0.05	F2 or F3	85.7	13.5	0.7	0.0	
0.15	F2 or F3	61.4	32.5	5.7	0.3	

Ces évolutions très nettes peuvent être tout d'abord reliées aux effets des échanges F1-F3 et F1-F2, qui ont déjà été observés (à plus haute température) sur les spectres RMN 1D de  $LaF_3$  et des solutions solides  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  et  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  (cf. I.3.1 et <sup>(18)</sup>). L'écart entre les résonances attribuées à F1 et F2,3 étant cette fois plus faible (16 ppm, *i.e.* 4.5 kHz, dans  $SmF_3$  de structure tysonite), des sauts d'ions fluorures de plus basses fréquences peuvent affecter les spectres RMN des composés de la solution solide  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ . En d'autres termes, même si la mobilité ionique n'est pas plus élevée dans  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ , l'impact de ces échanges F1-F3 et F1-F2 sur les spectres RMN est plus important à une température donnée. De plus, comme évoqué au début de cette partie, le déplacement RMN des raies augmente avec le taux de calcium dans les échantillons de  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ . Les déplacements RMN des atomes de fluor de chaque type de site (F1 et F2,F3) diffèrent donc selon leurs environnements ( $F_{Sm4}$ ,  $F_{Sm3Ca}$  ou  $F_{Sm2Ca2}$  pour F1 et  $F_{Sm3}$ ,  $F_{Sm2Ca}$  ou  $F_{SmCa2}$  pour F2,3). Les échanges entre sites F1 étant nettement plus rapides que les échanges F1-F2,3 (deux ordres de grandeur de différence dans  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  <sup>(19)</sup>), il est donc possible que les spectres RMN soient aussi affectés par des échanges entre atomes F1 ayant des déplacements RMN différents.



**Figure 21** : Spectres RMN MAS (44 kHz) de  $^{19}\text{F}$  de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  à température variable (40°C-81°C). Les spectres sont normés par rapport au pic le plus intense.

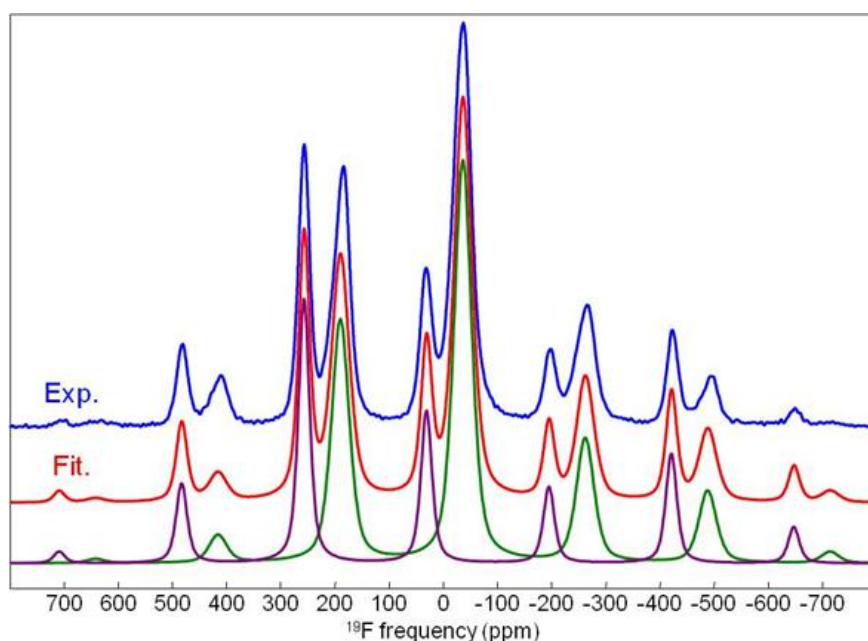
De telles analyses à température variable n'ont pas été réalisées pour  $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ , mais l'enregistrement des spectres RMN MAS à différentes vitesses de rotation laisse supposer une tendance similaire à celle décrite pour  $x = 0.05$  (cf. **Annexes**). Malgré ces phénomènes d'échange, l'épaulement à déplacement RMN élevé reste visible même pour la plus haute fréquence de rotation (et donc la plus haute température). Ceci montre que les échanges entre les atomes de fluor correspondant à la résonance principale et les atomes de fluor correspondant à l'épaulement (séparés d'à peu près 8 kHz) ne sont pas assez rapides pour faire disparaître ce dernier.

Au bilan, cette étude par RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ , délicate en raison du caractère paramagnétique de  $\text{Sm}^{3+}$ , a permis de montrer l'existence d'échanges entre ions fluorure à basse température dans les composés de la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ . Malheureusement, les temps de corrélation de ces échanges n'ont pas pu être déterminés puisque plusieurs conditions (attribution des raies RMN aux sites d'atomes de fluor, coalescence atteinte pour la plus haute température) n'étaient pas remplies.

### I.3.4. Solution solide $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$

L'étude de la littérature rapporte que  $CeF_3$  et la solution solide  $Ce_{1-x}Cd_xF_{3-x}$  ont été étudiés par RMN à température variable<sup>(20)</sup>. Les conclusions énoncées sont les suivantes : (i) le mouvement des ions fluorure débute entre sites F1, (ii) avec l'augmentation de la température, deux types d'échange se mettent en place (F1-F2 puis F1-F3) et, (iii), ces échanges sont plus intenses pour la solution solide puisque facilités par la présence de lacunes anioniques. À l'exception de l'ordre d'apparition des échanges F1-F2 et F1-F3, ces résultats sont concordants avec ceux de Wang et Grey obtenus sur  $LaF_3$  et  $La_{0.99}Sr_{0.01}F_{2.99}$ <sup>(11)</sup>.

Dans le but de vérifier ces assertions pour  $CeF_3$  et la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.07$  et  $0.10$ ), des spectres de RMN MAS de  $^{19}F$  ont été enregistrés. Le spectre de  $CeF_3$  (**Figure 22**) se compose de deux résonances, à  $-36$  et  $31.2$  ppm, très larges comparées aux raies de  $LaF_3$  par exemple (entre 6 et 9 ppm, cf. **Chapitre 2** et <sup>(10)</sup>). Cet élargissement est, comme pour les composés à base de samarium, essentiellement dû au couplage dipolaire entre les noyaux  $^{19}F$  et l'électron célibataire de  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ), compte tenu de la vitesse élevée de rotation du rotor (cf. **I.3.3**). Etant données leurs intensités relatives, la raie la plus intense est attribuée aux sites F1 et la moins intense aux sites F2 et F3. Les résonances individuelles correspondant à ces deux sites ne sont donc pas résolues, tel que déjà constaté pour  $SmF_3$ .



**Figure 22** : Spectres  $^{19}F$  MAS RMN (64kHz) expérimental et reconstruit de  $CeF_3$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont situées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 7**).

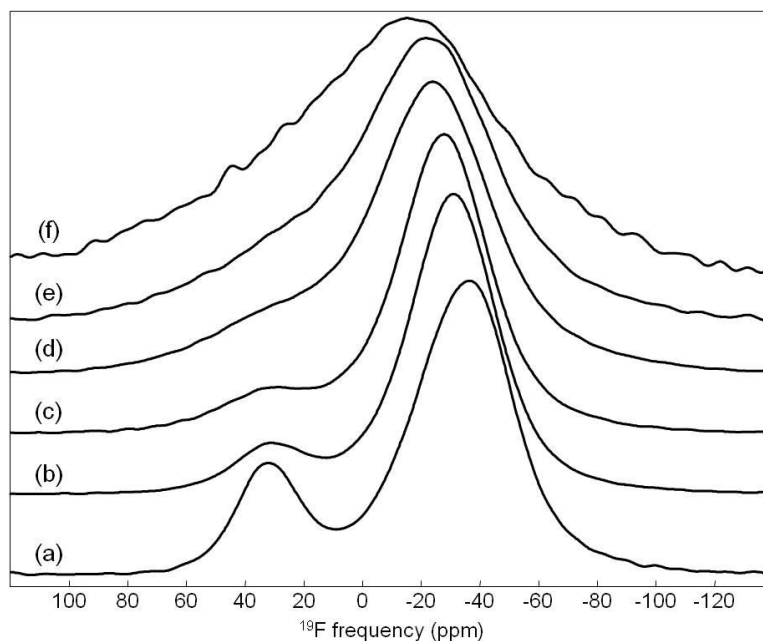
**Tableau 6** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), anisotropes ( $\delta_{csa}$ , ppm), paramètres d'asymétrie ( $\eta_{csa}$ ), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 22**, et leurs attributions respectives.

$\delta_{iso}$	$\delta_{csa}$	$\eta_{csa}$	LW	I	Attribution
-36.0	-519.6	0.25	38.8	64.9	F1
31.2	-790.7	0.2	24.4	35.1	F2 & F3

Les valeurs (et écart entre elles) de déplacements RMN sont différentes de celles rapportées précédemment (43.4 et 9.8 ppm<sup>(16)</sup>). Ces différences peuvent s'expliquer par la dépendance des déplacements RMN de systèmes paramagnétiques à la température et au champ appliqué. D'ailleurs, le spectre enregistré à plus basse température (64 vs 51°C, cf. **Annexes**) montre que, quand la température augmente, le déplacement RMN de la raie attribuée au site F1 diminue, tandis que celui de la raie attribuée à F2,3 augmente très légèrement.

Ces déplacements RMN sont dans la gamme des valeurs de  $\delta_{iso}$  de fluorures inorganiques diamagnétiques<sup>(13),(21)-(25)</sup>. Ils sont même similaires aux  $\delta_{iso}$  de LaF<sub>3</sub> (de -23 à 26 ppm<sup>(10)</sup>) et sont plus petits que les  $\delta_{iso}$  de CeF<sub>4</sub> (de 196 à 235 ppm<sup>(25)</sup>). Par contre, bien qu'enregistrés à très hautes vitesses de rotation à l'angle magique, les spectres présentent de nombreuses et intenses bandes de rotation, conséquences d'« anisotropies de déplacement chimique » très élevées (les interactions de couplage dipolaire entre les électrons célibataires des ions Ce<sup>3+</sup> et les noyaux de <sup>19</sup>F ne sont pas explicitement prises en compte pour le fit de ces spectres) pour les trois sites des atomes de fluor (**Figure 22**). À notre connaissance, ces « anisotropies de déplacement chimique » sont les plus fortes jamais reportées pour l'atome de fluor. Auparavant, les plus importantes avaient été observées pour CeF<sub>4</sub> (entre -370 et -410 ppm)<sup>(25)</sup> et NbF<sub>5</sub> (jusqu'à -410 ppm)<sup>(21)</sup>.

Les spectres RMN MAS (64 kHz) de <sup>19</sup>F des composés de la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.07 et 0.10) sont reportés **Figure 23**. Avec l'augmentation du taux de strontium, les résonances RMN s'élargissent, en accord avec l'accroissement du désordre dans la structure. Cet élargissement est tel pour les taux de dopage les plus élevés que la résonance attribuée à F2,3 n'est visible que par l'asymétrie du large signal global. Lorsqu'elle est discernable, l'intensité relative de cette résonance décroît entre x = 0 et 0.01 et s'accroît légèrement entre x = 0.01 et 0.05 (cf. **Annexes**).

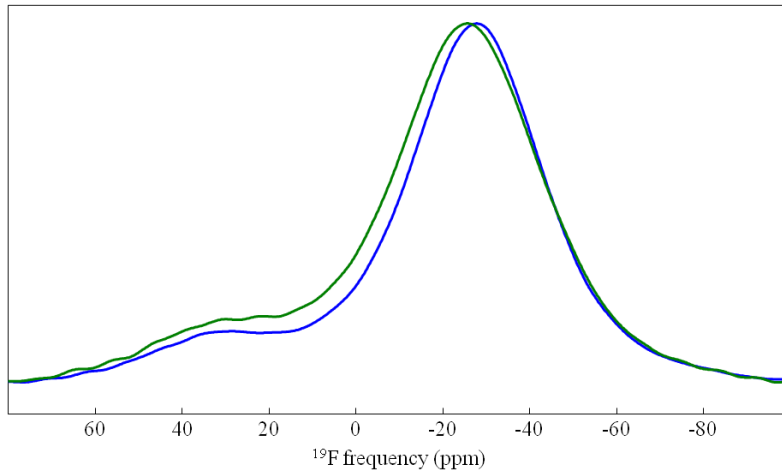


**Figure 23 :** Spectres  $^{19}\text{F}$  MAS (64 kHz) RMN de (a)  $\text{CeF}_3$ , (b)  $\text{Ce}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ , (c)  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ , (d)  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ , (e)  $\text{Ce}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{F}_{2.93}$  and (f)  $\text{Ce}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ .

Ces dernières observations sont la manifestation de l'existence d'un échange entre les sites F1 et F2,3. Mais il convient cette fois d'être très prudent quant à l'interprétation des variations des déplacements RMN des raies des composés de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  car ces déplacements varient aussi avec la température (comme pour  $\text{CeF}_3$ ), ce qui est illustré en **Figure 24** avec la comparaison du spectre de  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$  à deux températures différentes. L'augmentation de la température entraîne la diminution de l'intensité relative de la résonance des raies F2,3, ainsi que la réduction de l'intensité des bandes de rotation pour  $x \geq 0.01$ . Cette réduction est principalement due pour la résonance attribuée à F2,3 à la diminution de son intensité relative alors qu'elle est due à la diminution de l'« anisotropie de déplacement chimique » pour la résonance attribuée à F1. L'échange F1-F2,3 permet donc de réduire l'anisotropie des interactions de couplage dipolaire entre les électrons célibataires des ions de cérium et les noyaux des atomes de fluor F1.

Puisque l'intensité relative de la résonance de F2,3 décroît de  $x = 0$  à  $x = 0.01$  et augmente légèrement entre  $x = 0.01$  et  $0.05$ , l'augmentation continue (depuis  $x = 0$ ) du déplacement RMN de la résonance attribuée à F1 illustre également les effets de la substitution Ce/Sr au niveau du site F1.





**Figure 24** : Spectres <sup>19</sup>F MAS RMN de Ce<sub>0.975</sub>Sr<sub>0.025</sub>F<sub>2.975</sub>, à 51°C (vert) et 64°C (bleu).

Les taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles à 64°C pour les faibles concentrations en alcalino-terreux sont reportées dans le **Tableau 7** : il diminue entre Ce<sub>0.99</sub>Sr<sub>0.01</sub>F<sub>2.99</sub> (22%) et Ce<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (17%). Malheureusement, au-delà de  $x = 0.05$ , les résonances ne sont pas assez résolues pour obtenir une estimation fiable des intensités de F1 et F2,3 et les calculs des taux de fluors mobiles ne peuvent donc pas être effectués. Ce taux est notablement plus important dans la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) que dans les autres solutions solides, pour une même proportion de dopant et à la même température (augmentation linéaire jusqu'à 11.3%, pour  $x = 0.10$  dans La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> ; de même jusqu'à 21.7% dans La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>). De plus, la différence entre les déplacements RMN des deux résonances ( $\Delta\nu = 19$  kHz) est plus grande que dans LaF<sub>3</sub>, ce qui signifie que le temps de corrélation de l'échange F1-F2,3 est plus court (à la coalescence des pics,  $\tau_c = \sqrt{2}/(\pi\Delta\nu)$ ). En résumé, des mobilités des ions fluorure plus importantes (au moins pour l'échange F1-F2,3) que pour les solutions solides La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> et La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> sont donc atteintes pour de faibles valeurs de  $x$  pour la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>. Il nous reste maintenant à étudier l'impact de cette mobilité sur les propriétés de conductivité ionique de ces composés à base de cérium (cf. **III.2**).

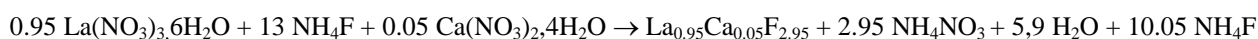
<b>Tableau 7</b> : Intensités relatives estimées et attendues ( <i>I</i> , %) pour les résonances attribuées à F1 et F2,3 (cf. <b>Chapitre 2</b> ) et taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles (%) dans la solution solide Ce <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> F <sub>3-x</sub> ( $0 < x \leq 0.05$ ).						
<i>x</i>	0.01		0.025		0.05	
Site	F1	F2,3	F1	F2,3	F1	F2,3
<i>I</i> attendue	66.6	33.4	66.4	33.6	66.1	33.9
<i>I</i> estimée	73.9	26.1	72.7	27.3	71.7	28.3
Taux d'atomes de fluor F2,3 mobiles	22		19		17	

## II. Solutions solides nanostructurées

### II.1. Synthèse solvothermale

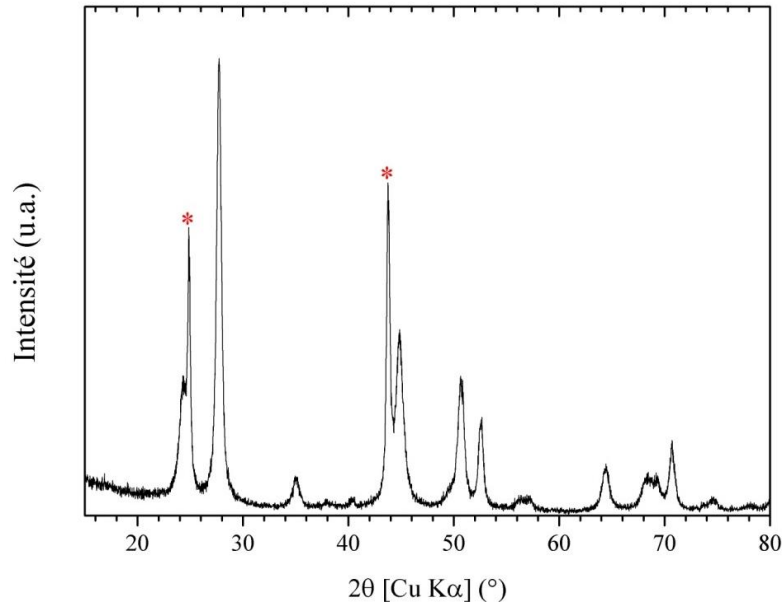
#### II.3.1. Élaboration de la solution solide $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$

Si la synthèse par voie solide a fait ses preuves sur différentes solutions solide de type tysonite, ce mode de préparation reste délicat et cher à mettre en place, d'où les tentatives de synthèse des ces matériaux par d'autres voies. En particulier, la voie solvothermale, dont le protocole précis est détaillé au **Chapitre 2**, qui a posé de nombreux problèmes de démixtion et de pollution lors de la synthèse de la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ . Pour  $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ , la plus petite taille de  $Ca^{2+}$  par rapport à  $Ba^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} [9] = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ca^{2+}} [8] = 1.12 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ba^{2+}} [9] = 1.47 \text{ \AA}$  et  $r_{Ba^{2+}} [8] = 1.42 \text{ \AA}$ )<sup>(7)</sup> pouvait laisser penser que la substitution du lanthane par le calcium dans la structure tysonite puisse être plus aisée.



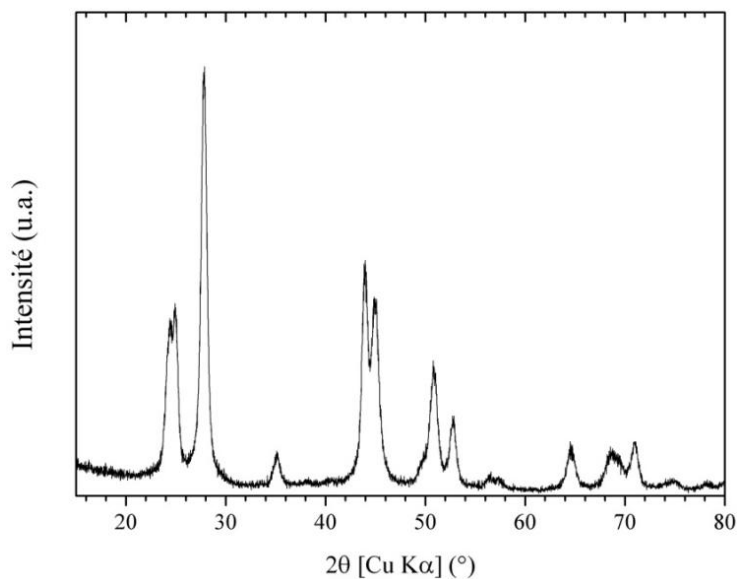
*Équation 1 : Exemple de synthèse de  $La_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$ ,  $NH_4F$  étant introduit en excès pour favoriser la formation du produit.*

Les premières synthèses de la solution solide  $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  ont été menés pour des taux  $x = 0.05$  et  $0.10$  dans l'éthanol, en bombe Parr et suivant la réaction décrite dans l'**Équation 1**. Le chauffage à  $120^\circ\text{C}$  du milieu réactionnel est effectué dans un four à mouffles avec une montée de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et un palier maintenu pendant 6 h. En fin de synthèse, le précipité obtenu est dispersé par sonication et lavé deux fois à l'éthanol. Après séchage et dégazage de la poudre obtenue, l'analyse par DRX révèle la présence d'impuretés sous forme de nitrates (**Figure 25**). Un second lavage des poudres est donc effectué mais il ne permet pas de s'affranchir de ces impuretés et l'observation d'une coloration grise, voire noire, des poudres séchées suggère la présence d'une quantité importante de carbone.



**Figure 25 :** Diffractogramme DRX de La<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> synthétisé en bombe Parr en présence de NH<sub>4</sub>F, séché et dégazé. Les étoiles rouges indiquent la présence de l'impureté de type nitrate.

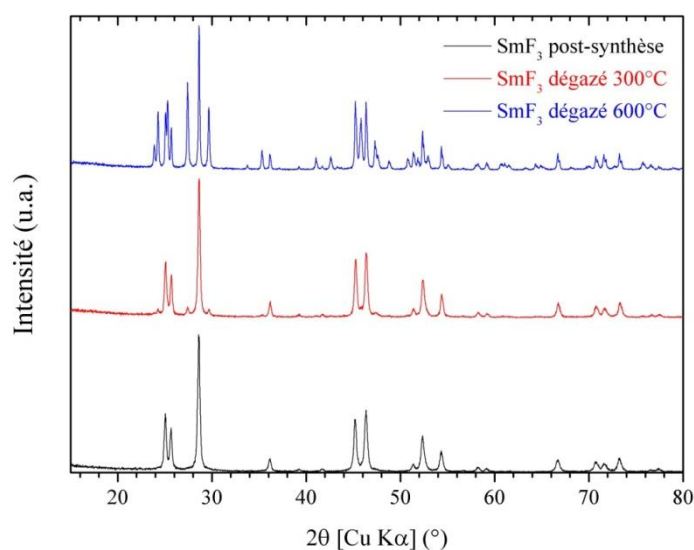
Les synthèses en présence d'acide fluorhydrique conduisent à des poudres blanches et, d'après le diffractogramme DRX présenté en **Figure 26**, la phase tysonite est pure, au moins jusqu'à  $x = 0.10$ . Les pics de diffraction sont de plus relativement larges, signe d'une taille nanométrique des cristallites (cf. **Chapitre 2**). Toutefois, les tests de frittage des pastilles révèlent à nouveau la présence résiduelle de carbone. Bien que la synthèse solvothermale démontre la possibilité de réaliser aisément la substitution La/Ca à basse température, le mécanobroyage a été préféré compte tenu des résultats acquis pour l'élaboration de la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>.



**Figure 26 :** Diffractogramme DRX de La<sub>0.90</sub>Ca<sub>0.10</sub>F<sub>2.90</sub> synthétisé en bombe Parr, séché et dégazé.

### II.3.2. Elaboration de SmF<sub>3</sub>

En bombe Parr et à partir de nitrate de samarium dans l'éthanol, il est possible d'obtenir à basse température (150°C) la phase tysonite en utilisant HF comme agent fluorant (**Figure 27**). Toutefois après traitement thermique sous vide (dégazage), la phase de type orthorhombique apparait en mélange avec la phase tysonite, cette dernière étant stabilisée lors de la synthèse par la présence de groupements OH. Au final, le mécanobroyage sera utilisé pour mettre en œuvre des voies de basse température.



**Figure 27** : Diffractogrammes DRX de SmF<sub>3</sub> synthétisé à 150°C en bombe Parr en présence de HF et séché (noir), puis dégazage pendant 8 h à 300°C (rouge), puis 600°C (bleu).

## II.2. Nanostructuration par mécanobroyage

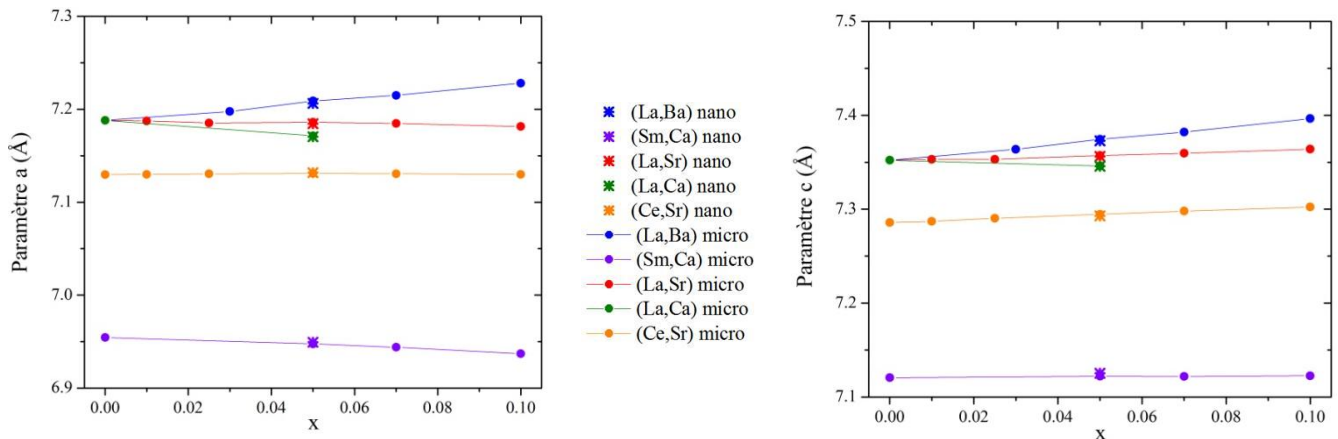
### II.2.1. Mécanosynthèse

Le mécanobroyage des précurseurs solides a directement été appliqué pour préparer les solutions solides nanostructurées RE<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> avec x = 0.05, ces dernières étant stables structurellement. Suivant le protocole détaillé dans la deuxième partie du **Chapitre 2**, ces solutions solides sont produits à partir des fluorures binaires microcristallins commerciaux (*e.g.* CeF<sub>3</sub> et SrF<sub>2</sub> pour Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>) selon les conditions optimales de broyage déterminées pour La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>. À savoir, pour obtenir 4 g de produit, le broyage est réalisé en jarres de zircone, à sec, avec 10 billes, à 400 rpm et ce, pendant 12 h de broyage effectif (48 cycles de 15 min de broyage et 15 min de pause). Le mélange des réactifs et la récupération des produits sont effectués en boîte à gants. Malgré ces précautions, certaines poudres de

Ce<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> sont légèrement teintées de bleu, preuve d'une probable présence de CeOF. De ce fait, la structure et la composition de chaque poudre sont systématiquement contrôlées en sortie de broyage par diffraction DRX.

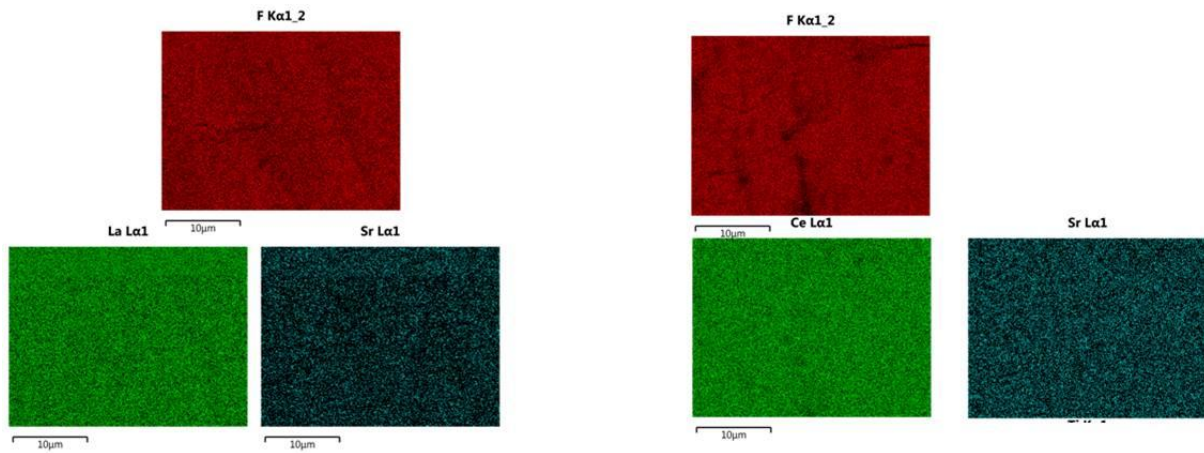
### II.2.2. Caractérisation des poudres obtenues

L'analyse DRX des solides est positive puisque les diffractogrammes enregistrés sont en tous points similaires à ceux des échantillons mécanostructurés. Seule la phase tysonite est obtenue, avec des pics décalés vers les bas angles par rapport à RE<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, signe d'une substitution réussie, et élargis, signe d'une nanostructuration effective (cf. diffractogrammes en **Annexes**). Les paramètres de maille de ces solutions solides fluorées déterminés par affinement Rietveld sont parfaitement concordants avec les valeurs obtenues pour les solides microcristallins correspondants (**Figure 28**).



**Figure 28** : Évolution avec  $x$  des paramètres de maille des solutions solides  $RE_{1-x}M_xF_{3-x}$  ( $RE = La, Sm, Ce$  et  $M = Ba, Ca, Sr$ ) microstructurées (ronds pleins). Les paramètres de maille des phases  $RE_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  nanostructurées sont indiqués par des croix.

Les cartographies réalisées lors des caractérisations EDX au MEB (cf. **Chapitre 2**) de ces solutions solides après mise en forme par pressage uniaxial (cf. **II.3.1**) montrent une répartition spatiale homogène des trois éléments et nulle trace d'impureté, même dans le cas de la solution solide Ce<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (**Figure 29**). Au final, le protocole mis en place pour la nanostructuration de la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> est parfaitement reproductible pour d'autres solutions solides de type tysonite, sans entraîner de pollution manifeste par les billes et les jarres. Une production à grande échelle de ces électrolytes solides fluorés semble donc envisageable pour un coût raisonnable, comparativement à la voie solide-solide.



**Figure 29** : Cartographies EDX réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) sur des pastilles non frittées de  $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  (gauche) et  $Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  (droite).

## II.3. Techniques de mise en forme

### II.3.1. Pastillage uniaxial

Pour caractériser les poudres nanostructurées à l'aide de la spectroscopie d'impédance et compte tenu des résultats acquis pour la solution solide microcristalline  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ , seuls deux modes de mise en forme ont été retenus, le pastillage uniaxial (PU) seul et le PU suivi d'un frittage. Pour le premier mode, le protocole précis explicité au **Chapitre 2** n'a posé aucun problème particulier. Au contraire, le pastillage est même plus facile, comparativement à celui réalisé avec des poudres microstructurées pour lesquelles une délamination se produisait pour des pressions élevées. Par contre, il est surprenant de noter que la compacité géométrique atteinte n'est que de  $\approx 82\%$  maximum, alors qu'elle atteignait  $\approx 85\%$  pour des poudres microstructurées (**Tableau 8**). Vu la dépendance des valeurs de conductivité en fonction de la compacité, une étape de frittage est donc nécessaire pour densifier les pastilles.

### II.3.2. Frittage

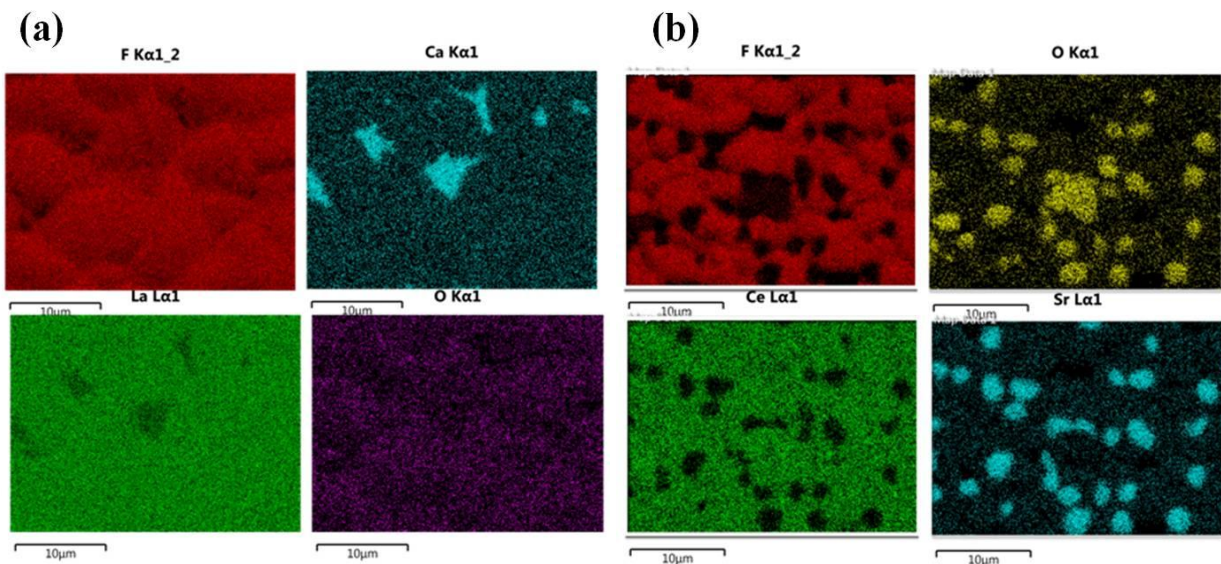
Identique en termes de mode opératoire à tous les frittages réalisés au **Chapitre 2**, le frittage des phases nanostructurées a été réalisé en tube platine à  $900^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Le but n'était pas de garder l'échelle nanométrique pour les particules d'électrolyte mais bien de vérifier qu'il est possible d'atteindre des valeurs de conductivité ionique analogues à celles des phases microcristallines.



**Tableau 8** : Évolution des compacités avant et après frittage des pastilles mises en forme à partir des poudres nanostructurées de composés des différentes solutions solides de type tysonite.

Composé	Sm <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>	Ce <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>	La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>	La <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub>
Compacité avant frittage (%)	78	79	82	82
Compacité après frittage (%)	91	81	71	70

Comme reporté dans le **Tableau 8**, le frittage conduit à une dispersion notable des compacités avec pour certains couples cationiques des valeurs parfois très faibles. Pour essayer de comprendre cette dispersion, les pastilles frittées ont été analysées par DRX et ont fait l'objet de cartographies EDX. Comme constaté pour La<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, la faible compacité peut s'expliquer par la présence d'une impureté de masse volumique plus faible, riche en calcium et probablement de type fluorine (**Figure 30 a**). Cette démixtion, prévisible d'après le diagramme de phases, est confirmée par analyse DRX (cf. **Annexes**). Pour Ce<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (**Figure 30 b**), le faible gain en compacité s'explique probablement par la présence d'oxydes qui proviendrait soit du réactif commercial de départ, soit du mécanobroyage, étant donné la plus forte hygroscopicité des composés microcristallins à base de cérium, par rapport à ceux à base de lanthane. Par contre, pour les pastilles de La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, aucune démixtion ou oxydation n'est observée (cf. **Annexes**).

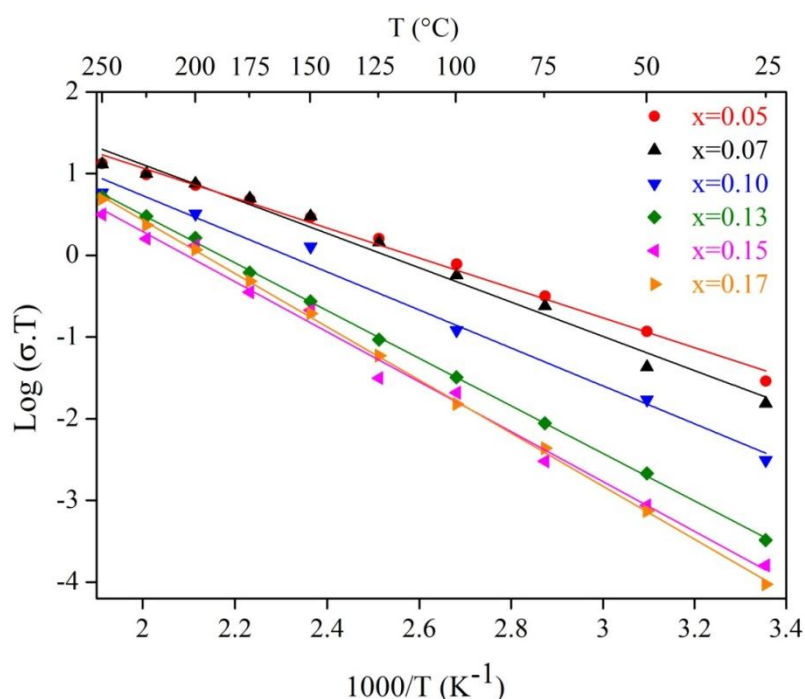


**Figure 30** : Cartographies EDX réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) sur des pastilles frittées de La<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (a) et Ce<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (b).

### III. Comparaison de la conductivité ionique des solutions solides

#### III.1. Conductivité ionique de la solution solide $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$

Comme évoqué au **Chapitre 1**, la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  compte parmi les meilleurs conducteurs solides fluorés. Pour vérifier cette assertion de la littérature, les propriétés de conduction de  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17$ ) ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des pastilles frittées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 24 h (cf. **Chapitre 2**). De même que pour la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ , la compacité des pastilles déterminée géométriquement atteint 90-92%. Les conditions de mesure de l'impédance sont identiques à celles appliquées pour  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  et les diagrammes de Nyquist ainsi obtenus sont également similaires : deux demi-cercles plus ou moins marqués à basse température pour les effets de grains et de joints de grains, suivis d'une droite caractéristique des électrodes bloquantes (cf. **Annexes**).

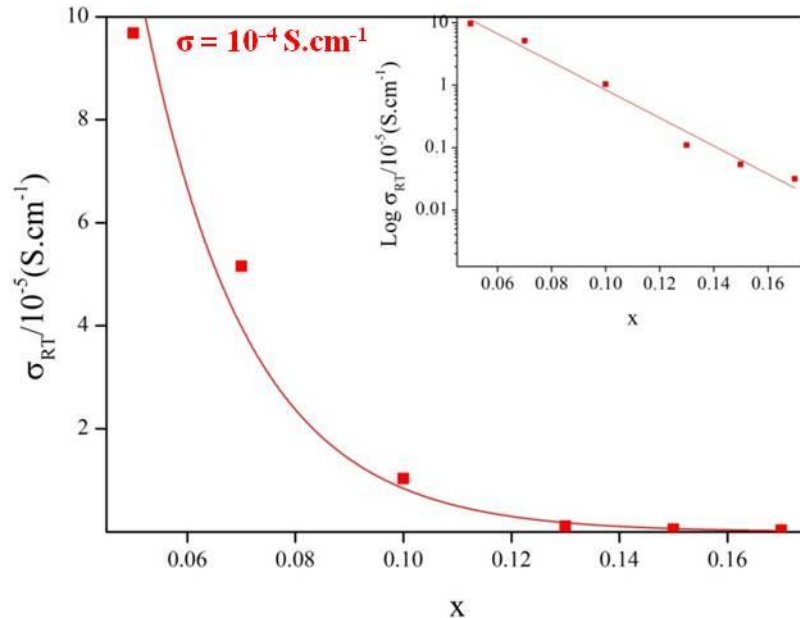


**Figure 31** : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique de la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.17$ ) obtenus pour des échantillons microcristallins sous forme de pastilles frittées à  $1000^\circ\text{C}$ .

La conductivité ionique vérifie une loi d'Arrhenius correspondant à une évolution linéaire de  $\log(\sigma.T)$  en fonction de  $1000/T$  (**Figure 31**) dans l'intervalle de températures considéré (25 à  $250^\circ\text{C}$ ). Le maximum de conductivité est obtenu pour la composition  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  avec une valeur estimée à température ambiante ( $T_{\text{amb}}$ ) égale à  $\sigma \approx 10^{-4} \text{ S/cm}$ .

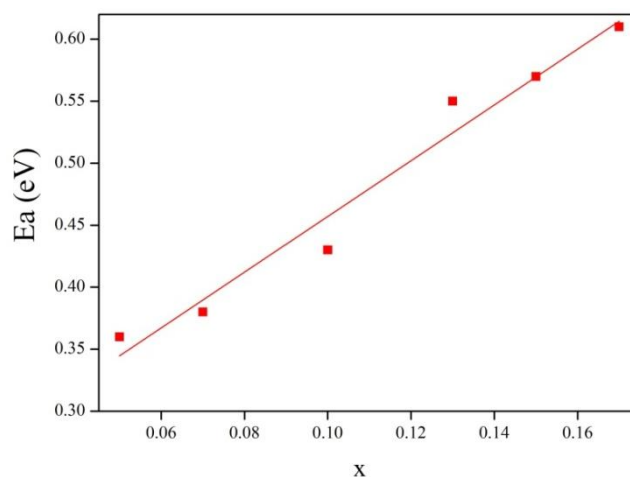


Cette valeur se révèle proche de celle mesurée sur monocristal ( $\approx 3.5 \cdot 10^{-4}$  pour Sm<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> et  $6 \cdot 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> pour Sm<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> à 50°C<sup>(2)</sup>) ; elle se situe parmi les meilleures conductivités de céramiques de fluorures (cf. classement des électrolytes solides fluorés de structure tysonite dans le **Chapitre 1**). Cette solution solide est chimiquement stable, les mesures d'impédance étant reproductibles même après plusieurs mois.



**Figure 32** : Conductivité à température ambiante en fonction de  $x$  pour la solution solide Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>.

L'évolution de la conductivité à température ambiante en fonction du taux de calcium est par contre drastiquement différente de celle observée pour la solution solide La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (cf. **Chapitre 2**) et pour la grande majorité des électrolytes solides (cf. **Chapitre 1**). Au lieu d'une courbe en cloche plus ou moins marquée, la conductivité ionique à T<sub>amb</sub> décroît de façon exponentielle selon  $x$  (**Figure 32**). Elle atteint  $\sigma \approx 5.4 \cdot 10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> pour Sm<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>F<sub>2.85</sub>. Cette variation surprenante est, semble-t-il, unique. Par ailleurs, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) augmente de façon linéaire avec  $x$  (**Figure 33**). Sa valeur pour Sm<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> est très semblable à celle calculée pour La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> et la plupart des autres solutions solides de type tysonite ( $0.36 \pm 0.02$  eV)<sup>(20),(26)-(29)</sup>. Par contre, cette énergie d'activation augmente rapidement avec  $x$  et devient égale à  $E_a \approx 0.57$  eV pour Sm<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>F<sub>2.85</sub>.

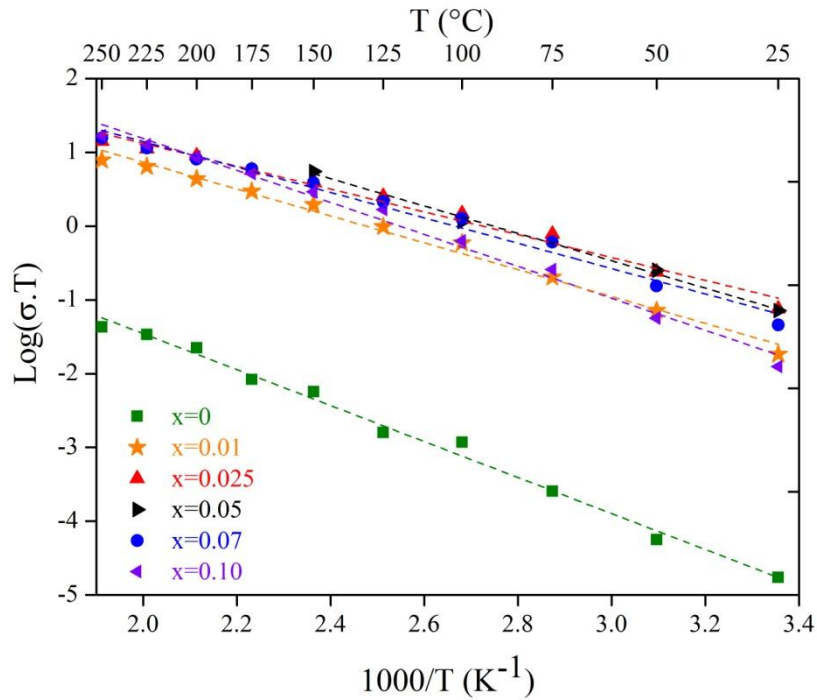


**Figure 33 :** Énergie d'activation ( $E_a$ ) en fonction de  $x$  pour la solution solide  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ .

Ces variations de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation selon  $x$  peuvent s'expliquer par une ségrégation préférentielle des lacunes anioniques au voisinage des atomes de calcium, hypothèse également avancée pour justifier l'évolution des paramètres de maille (cf. **I.2.1**). La présence de clusters de défauts qui nuit à la mobilité des ions fluorure se manifesterait alors bien plus rapidement dans  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  que dans la majorité des autres électrolytes solides.

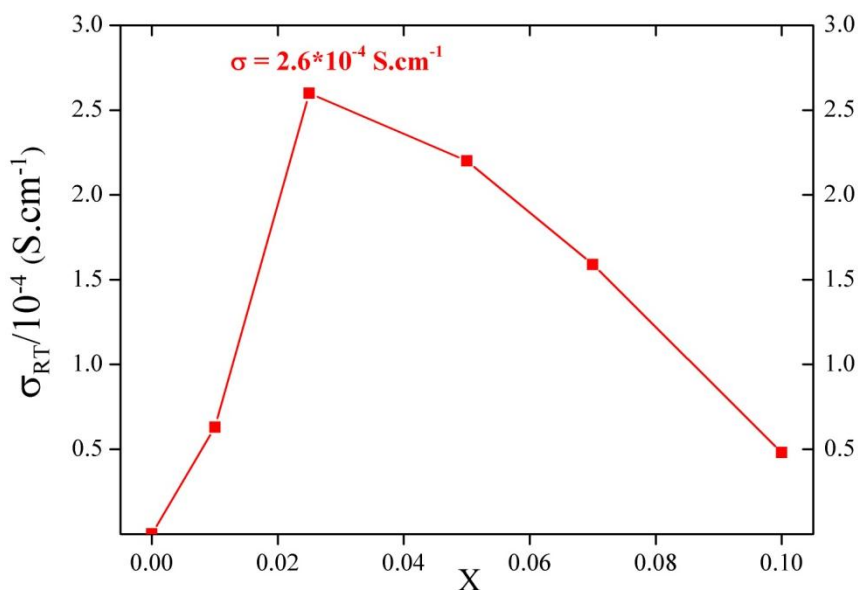
### III.2. Conductivité ionique de la solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$

Les propriétés de conduction de la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ), prometteuse d'après les valeurs trouvées dans la littérature (cf. **Chapitre 1**) et le taux élevé de fluors mobiles trouvé par RMN (cf. **I.3.4**), ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des pastilles frittées à 1200°C pendant 24 h (cf. **Chapitre 2**). La compacité atteint 90-92%. Cependant, la moitié des pastilles présente une coloration ou des taches bleutées dues à la présence difficilement explicable de CeOF. Les mesures d'impédance dans les conditions identiques à celles utilisées précédemment conduisent à des diagrammes de Nyquist similaires (cf. **Annexes**).



**Figure 34** : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique de la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) obtenu pour des échantillons microcristallins sous forme de pastilles frittées à  $1200^\circ C$ .

La conductivité ionique de tous ces composés substitués au strontium vérifie comme attendu une loi d'Arrhenius (évolution linéaire de  $\log(\sigma.T)$  en fonction de  $1000/T$ , **Figure 34**) dans l'intervalle de températures considéré (de  $25$  à  $250^\circ C$ ). Dans toute la solution solide, le maximum de conductivité est obtenu pour  $Ce_{0.975}Sr_{0.025}F_{2.975}$ , avec une valeur estimée à température ambiante égale à  $\sigma \approx 3.10^{-4} S.cm^{-1}$ . Une conductivité aussi élevée, très proche de celles mesurées à basse température sur monocristal et mentionnées dans d'autres études ( $\approx 3 \cdot 10^{-4}$  pour  $Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  et même  $5.10^{-4} S.cm^{-1}$  pour  $Ce_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$  à  $50^\circ C$ <sup>(30),(31)</sup>), constitue la valeur maximale pour des céramiques de fluorures (cf. classement des électrolytes solides de structure tysonite dans le **Chapitre 1**).



**Figure 35 :** Évolution de la conductivité à  $T_{amb.}$  en fonction de  $x$  pour la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .

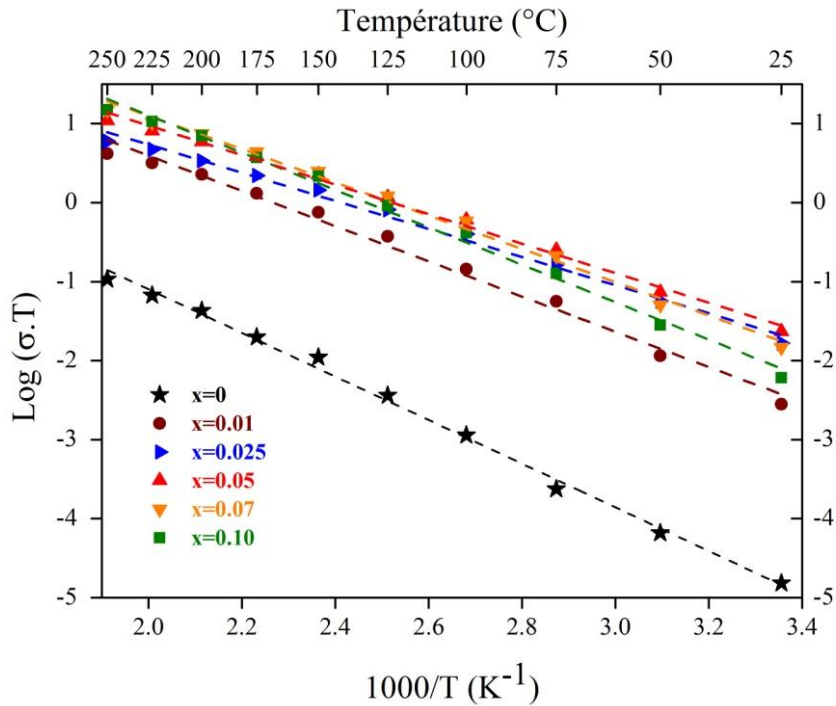
L'évolution de la conductivité à température ambiante en fonction du taux de strontium ressemble à celle observée pour la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  (cf. **Chapitre 2**) avec une courbe en cloche plutôt marquée dont le maximum est atteint pour un taux de substitution plus faible, vers  $x = 0.025$ . Ensuite, la conductivité ionique décroît plus lentement que dans le cas de  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  (**Figure 35**) ; elle atteint encore  $\sigma \approx 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $Ce_{0.90}Sr_{0.10}F_{2.90}$ . Les valeurs de l'énergie d'activation, également semblables (**Tableau 9**) à celles de  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $0.36 \pm 0.05 \text{ eV}$ ), passent par un minimum ( $0.31 \text{ eV}$ ) pour la composition la plus conductrice  $Ce_{0.975}Sr_{0.025}F_{2.975}$ .

**Tableau 9 :** Énergie d'activation  $E_a$  et conductivité ionique  $\sigma$  de pastilles frittées de la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ).

$x$	0	0.01	0.025	0.05	0.07	0.10
$E_a \text{ (eV)}$	0.48	0.37	0.31	0.37	0.34	0.40
$\sigma \text{ à } T_{amb.} \text{ (} 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}\text{)}$	0.0006	0.63	2.6	2.2	1.59	0.48

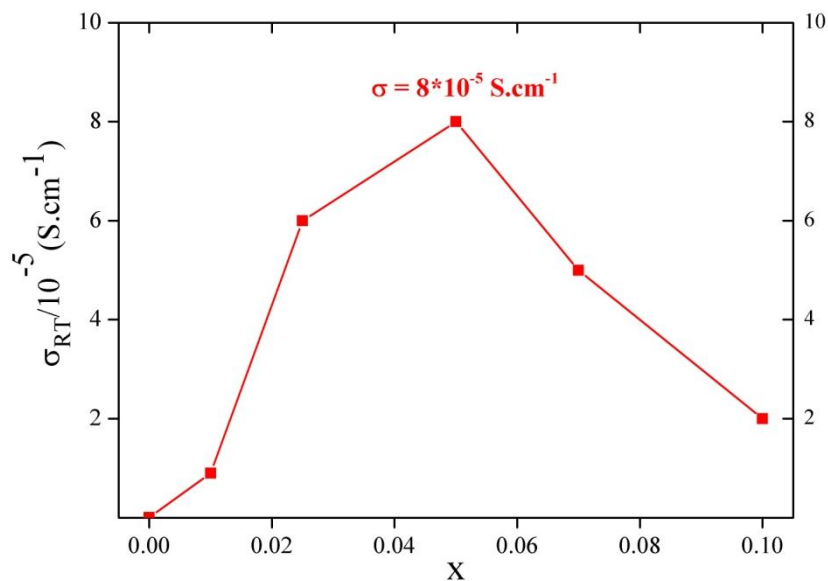
### III.3. Conductivité ionique de la solution solide $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$

Les propriétés de conduction de  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ) ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des pastilles frittées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 24 h (cf. **Chapitre 2**) et de compacité supérieure à 90%. Les conditions de mesure d'impédance sont identiques à celles utilisées précédemment.



**Figure 36** : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) obtenu pour des échantillons microcristallins sous forme de pastilles frittées à  $900^\circ\text{C}$ .

La conductivité ionique de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  vérifie un comportement de type Arrhenius (**Figure 36**) dans l'intervalle de températures considéré (25 à  $250^\circ\text{C}$ ). Le maximum de conductivité est obtenu pour  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  avec une valeur égale à  $\sigma \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante. Cette conductivité relativement élevée est très proche de celle mesurée sur monocristal ( $\approx 2.8 \cdot 10^{-4}$  pour  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  à  $T_{\text{amb.}}^{(31)}$ ) ; elle est la meilleure des céramiques de fluorures de lanthane.



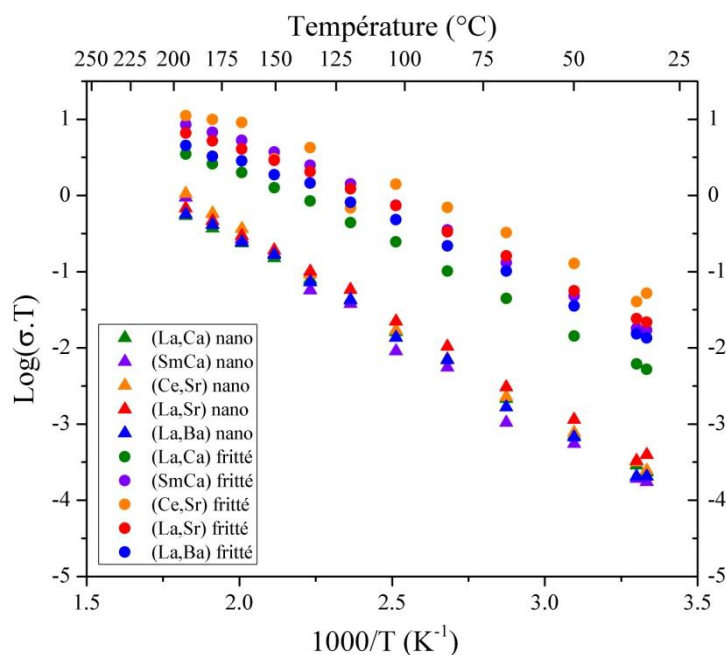
**Figure 37** : Évolution de la conductivité à  $T_{\text{amb.}}$  en fonction de  $x$  de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ .

L'évolution de la conductivité à température ambiante en fonction du taux de strontium (**Figure 37**) s'apparente à celle de la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  (cf. **Chapitre 2**). Son maximum est atteint pour  $x = 0.05$  et au-delà, la conductivité ionique décroît jusqu'à  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ . De même, l'énergie d'activation suit une évolution semblable à celle de  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  (**Tableau 10**) avec un minimum (0.35 eV) pour  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ .

$x$	0	0.01	0.025	0.05	0.07	0.10
$E_a$ (eV)	0.51	0.44	0.35	0.37	0.42	0.47
$\sigma$ à $T_{amb}$ ( $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ )	0.005	0.9	6	8	5	2

### III.4. Comparaison de la conductivité ionique des solutions solides

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur des pastilles obtenus par pressage uniaxial sans frittage de poudres nanostructurées des solutions solides  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  (RE = La, Sm, Ce ; M = Ba, Ca, Sr). Les valeurs obtenues sont comparées à celles de pastilles ayant subi un frittage ultérieur (**Figure 38**).



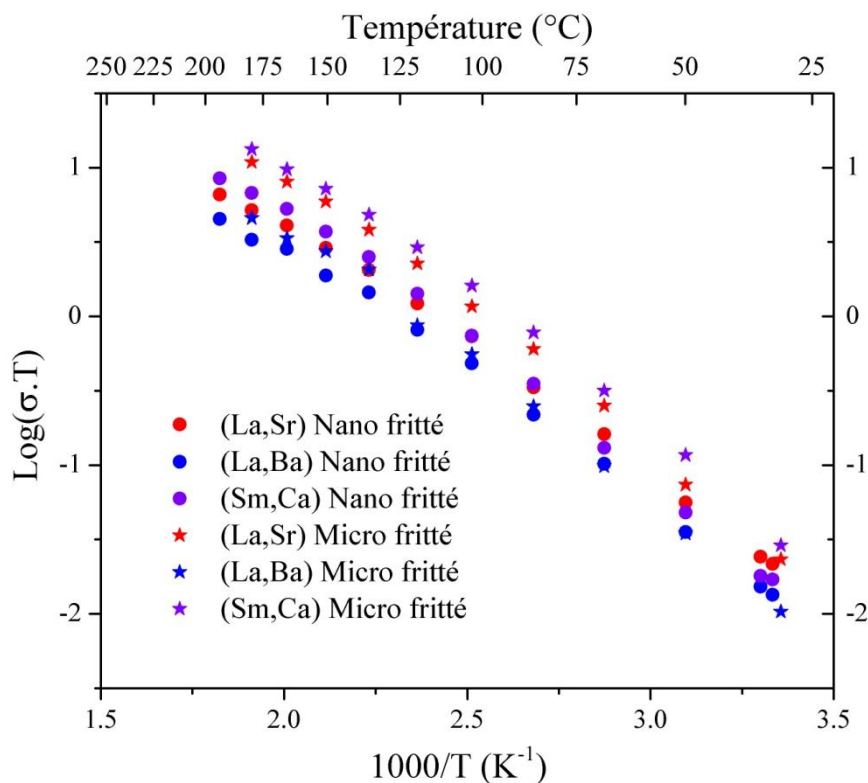
**Figure 38** : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique dans les cinq solutions solides de type tysonite  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  (RE = La, Sm, Ce ; M = Ba, Ca, Sr) pour  $x = 0.05$ , pour des échantillons nanosynthétisés non frittés (triangles) et frittés à 900°C (ronds).

De façon générale, les conductivités des échantillons nanocristallins non frittés se révèlent nettement inférieures à celles des échantillons nanocristallins frittés. Par contre, les conductivités des échantillons nanocristallins frittés sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons microcristallins frittés (**Figure 39**). Après frittage, il faut noter que la compacité ne joue pas un rôle prépondérant (**Tableau 8**). De même, la présence d'impuretés dans certaines solutions solides nanostructurées n'affecte pas significativement la conductivité. Au bilan, la nanostructuration n'améliore pas les propriétés de conduction des électrolytes solides fluorés de type tysonite, au contraire de ceux de type fluorine (cf. **Chapitre 1**).

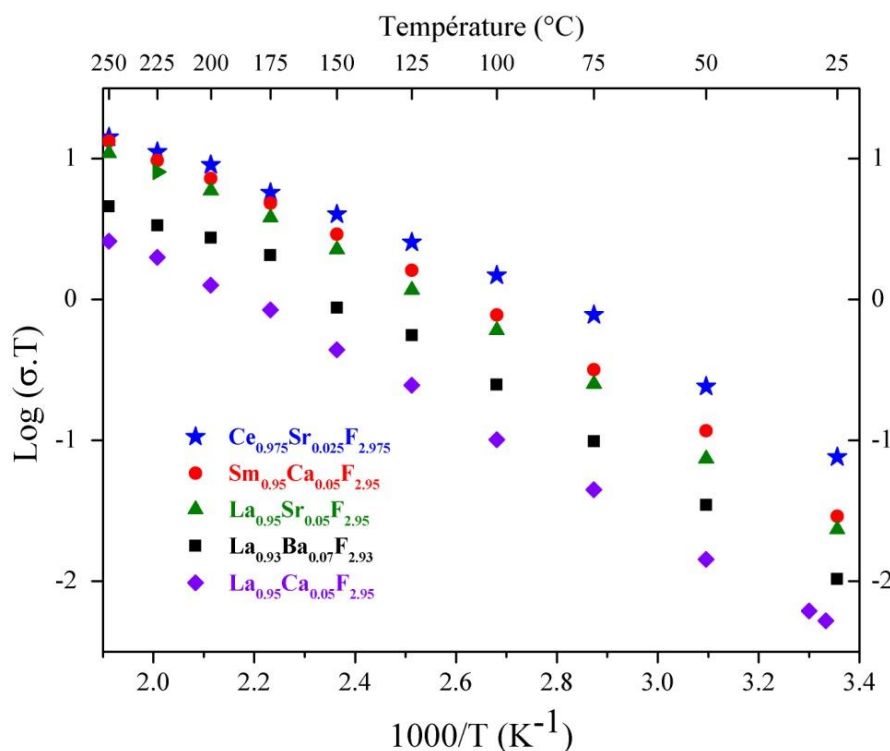
En prenant la composition optimale en termes de conduction ionique pour chacune des solutions solides étudiées, le classement suivant apparaît (**Figure 40**) :



Ce classement, en accord avec celui obtenu lors d'études sur monocristaux, montre que la conductivité est fortement dépendante de la nature des deux éléments du couple cationique considérés et non d'un seul.



**Figure 39** : Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique des solutions solides de type tysonite  $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ce}$  ;  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) pour  $x = 0.05$ , pour des échantillons nanosynthétisés frittés (étoiles) et microcristallins frittés (ronds).



**Figure 40 :** Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité ionique du composé le plus conducteur dans les solutions solides de type tysonite, obtenus pour des échantillons sous forme de pastilles frittées à 900°C.

Avant de proposer des corrélations structure-propriétés de conduction, il faut d'abord rappeler que, pour l'ensemble des solutions solides, la principale contribution à cette conduction est liée à la mobilité des ions fluorure du sous-réseau lacunaire F1. Au final, les caractérisations structurales associées aux mesures de conductivité ionique montrent que deux facteurs (à minima) ont une influence sur l'évolution de la conduction de ces solutions solides (**Figure 41**). Le premier est basé sur la différence des rayons ioniques du substituant aliovalent (en coordinence supposée égale à 8) et de la terre rare. Le second prend en compte l'épaisseur appelée *buckling* du feuillet  $[RE_{1-x}M_xF]^{2-x}$  (**Figure 6**). Il en résulte 3 scénarii :

- $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  : le rayon ionique de  $Ca^{2+}$  (1.12 Å) légèrement plus faible que celui de  $Sm^{3+}$  (1.132 Å) (différence : -0.01 Å) conduit à une influence prédominante de la relaxation de réseau avec une décroissance du volume de la maille, qui a pour origine l'accommodation préférentielle des lacunes de fluor autour de  $Ca^{2+}$ . L'épaisseur du feuillet est décroissante avec une valeur maximale ( $\approx 1.20$  Å) pour la composition présentant la meilleure conductivité ( $x = 0.05$ ). Il faut noter que la distorsion de l'environnement pseudo-tétraédrique du site F1 décroît brutalement (**Figure 10**) au même titre que la conduction ionique (**Figure 32**).

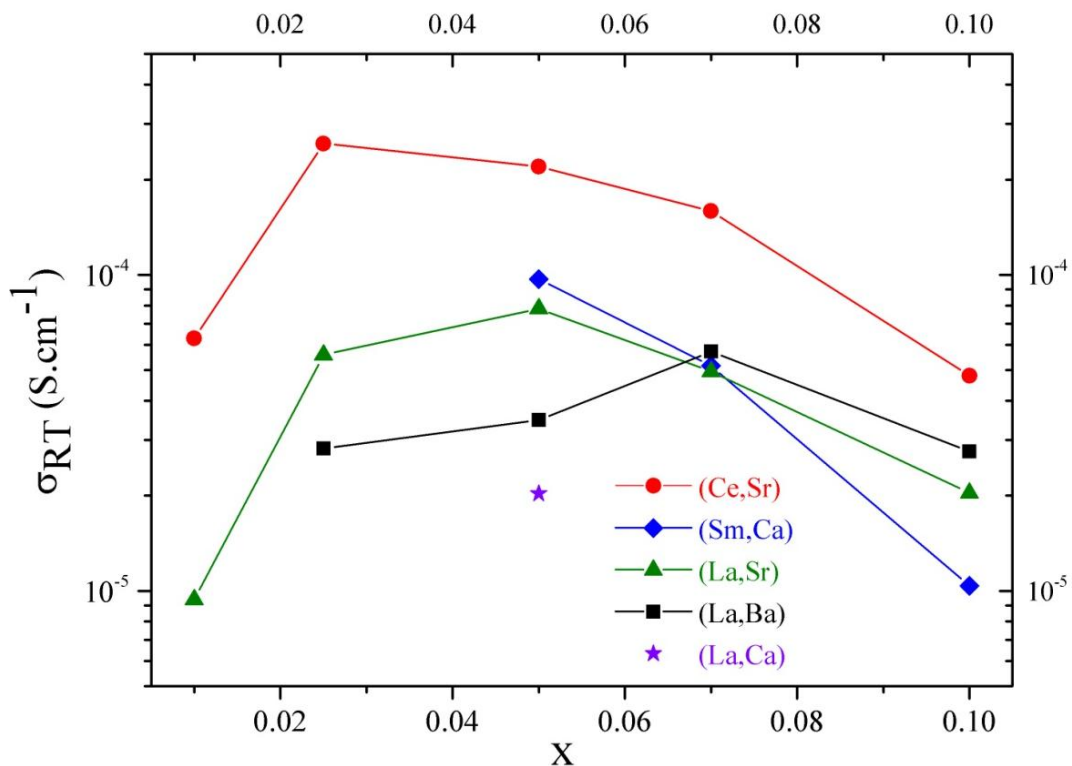
- $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  et  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  : la différence des rayons ioniques est modérée et positive, 0.04 et 0.064 Å respectivement. Pour la phase au lanthane, la relaxation de réseau



compense la variation de volume liée à la différence des rayons. Pour la phase au Ce, cette variation de volume surpasse la relaxation de réseau et conduit à une croissance modérée du volume de maille. Si l'épaisseur du feuillet est quasi constante pour la phase au La ( $\approx 0.96 \text{ \AA}$ ), elle passe par un maximum ( $\approx 1.11 \text{ \AA}$ ) pour la phase au Ce la plus conductrice ( $x = 0.025$ ). La distorsion de l'environnement pseudo-tétraédrique du site F1 diminue progressivement (cf. **Annexes**). Il faut noter que l'évolution de la conduction à  $T_{\text{amb}}$  en fonction de  $x$  est très semblable pour les deux phases (**Figure 41**).

- La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> : la différence des rayons ioniques est grande ( $0.20 \text{ \AA}$ ) et conduit à une pression chimique importante. Il en découle une forte variation du volume de maille. L'épaisseur du feuillet est relativement faible ( $\approx 0.77 \text{ \AA}$  pour  $x = 0.07$ ) et décroît lentement. L'amplitude de la variation de la conduction à  $T_{\text{amb}}$  est faible (**Figure 41**). La distorsion de l'environnement pseudo-tétraédrique du site F1 décroît faiblement de façon continue.

Pour Ce<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> et Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>, le plissement (*buckling*) important des feuilletts (épaisseur  $> 1 \text{ \AA}$ ) associé à la distorsion des tétraèdres du site F1 ont un impact important sur la mobilité des ions fluorure présents sur ces sites et conduisent aux meilleurs conducteurs.



**Figure 41** : Conductivité à  $T_{\text{amb}}$  en fonction de  $x$  dans les solutions solides de type tysonite  $RE_{1-x}M_xF_{3-x}$  ( $RE = La, Sm, Ce$  ;  $M = Ba, Ca, Sr$ ).

**Références**

- (1) B. Dieudonné, J. Chable, F. Mauvy, S. Fourcade, E. Durand, E. Lebraud, M. Leblanc, C. Legein, M. Body, V. Maisonneuve, A. Demourgues, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 25170-25179.
- (2) N. I. Sorokin, N. A. Ivanovskaya, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 2014, **59**, 248–251.
- (3) Sobolev, B. P.; Fedorov, P. P. *J. Less-Common Met.*, 1978, **60**, 33-46.
- (4) Fedorov, P. P.; Sobolev, B. P. *J. Less-Common Met.*, 1979, **63**, 31-43.
- (5) K. Rotereau, P. Daniel, A. Desert, J. Y. Gesland, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1998**, *10*, 1431-1444.
- (6) A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, 1991, **43**, 3161-3164.
- (7) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, **32**, 751–767.
- (8) I. D. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1988, **44**, 545-553.
- (9) J. Rodriguez-Carvajal, 1998, LLB (CEA-CNRS), v.3.5d
- (10) J. Chable, B. Dieudonné, M. Body, C. Legein, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, A. Tressaud, V. Maisonneuve, A. Demourgues, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19625-19635.
- (11) F. Wang, C. P. Grey, *Chem. Mater.* 1997, **9**, 1068–1070.
- (12) D. Kruk, O. Lips, P. Gumann, A. Privalov, F. Fujara, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**, 1725–1741.
- (13) A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelte, F. Boucher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18539–18550.
- (14) M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, LTD, New York, 2000.
- (15) A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr. B*, 1985, **41**, 91–93.
- (16) C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Nucl. Mater*, 2007, **360**, 43–48.
- (17) C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.-L. Rollet, D. Zanghi, *J. Fluorine Chem.*, 2009, **130**, 45–52.
- (18) A. F. Privalov, I. V. Murin, H.-M. Vieth, *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**, 393-396.
- (19) D. Kruk, O. Lips, P. Gumann, A. F. Privalov, F. Fujara, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2006, **18**, 1725–1741.
- (20) M. El Omari, J. Sénégas, J.-M. Réau, *Solid State Ionics*, 1998, **107**, 293–305.
- (21) M. Biswal, M. Body, C. Legein, A. Sadoc, F. Boucher, *J. Solid State Chem*, 2013, **207**, 208–217.
- (22) J. M. Miller, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1996, **28**, 255–281.
- (23) B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.*, 1999, **249**, 89–104.
- (24) A. Sadoc, M. Biswal, M. Body, C. Legein, F. Boucher, D. Massiot, F. Fayon, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2014, **59-60**, 1–7.
- (25) C. Legein, F. Fayon, C. Martineau, M. Body, J. Y. Buzaré, D. Massiot, E. Durand, A. Tressaud, A. Demourgues, O. Péron, B. Boulard, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10636–10641.
- (26) A. Roos, F. C. M. van de Pol, R. Keim, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 1984, **13**, 191-203.
- (27) H. Geiger, G. Schön, H. Stork, *Solid State Ionics*, 1985, **15**, 155-158.
- (28) V. Trnovcová, L. S. Garashina, A. Škubla, P. P. Fedorov, R. Čička, E. A. Krivandina, B. P. Sobolev, *Solid State Ionics*, 2003, **157**, 195-201.
- (29) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Phys. Solid State*, 2008, **50**, 416-421.
- (30) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.*, 2007, **52**, 842–863.
- (31) N. I. Sorokin, B. P. Sobolev, E. A. Krivandina, Z. I. Zhmurova, *Crystallogr. Rep.*, 2015, **60**, 123-129.



# Conclusion générale

À l'issue de cette étude des solutions solides de type tysonite  $RE_{1-x}M_xF_{3-x}$  ( $RE = La, Ce, Sm$  ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) en tant qu'électrolytes potentiels de batteries tout solide à ions fluorure (FIB), plusieurs résultats majeurs centraux sont à souligner dans le cadre du projet ANR FLUOBAT (appel à projets Progelec).

Dans un premier temps, la mise en place d'une démarche d'étude rigoureuse et détaillée a été réalisée pour la solution solide dite de référence,  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ . Dans l'optique des tests électrochimiques sur demi-piles et batteries complètes, cette solution solide a été sélectionnée, au regard de son utilisation dans les premiers prototypes de FIB. Les nombreuses études publiées, en grande majorité consacrées à des travaux sur monocristaux, se révèlent parfois incomplètes voire incohérentes. La première partie de ce travail a eu pour but de maîtriser les techniques de synthèse et la composition chimique avant d'aborder les caractérisations structurales fines et les mesures de conductivité. L'établissement de lois de variations des paramètres structuraux permet à présent de contrôler facilement la composition chimique de chaque échantillon. Une meilleure compréhension de l'influence de la structure sur la mobilité des ions  $F^-$  est également acquise. L'étude de la mise en forme d'échantillons microcristallins a révélé l'importance déterminante du frittage sur la conductivité. La deuxième partie de ce travail concerne la nanostructuration des échantillons et leur élaboration directe par mécanosynthèse. L'optimisation du procédé rend possible une mise à l'échelle pour produire l'électrolyte pur en quantité notable. Les conditions pour abaisser la durée et la température de frittage sont identifiées. Ces résultats sont d'importance pour des futures FIB en termes de diminution des coûts. S'agissant de fluorures, il convient d'éviter l'hydrolyse à haute température, d'où l'intérêt majeur d'obtenir un électrolyte à bonne conductivité ionique avec un traitement thermique modéré ( $\approx 500^\circ C$ ). De ce travail ressort une possible stratégie de mise en forme des électrolytes. Le tableau ci-après résume les avantages et inconvénients de la micro- et nanostructuration ; cette dernière apparaissant comme la voie la plus intéressante. Toutefois, le frittage reste indispensable pour obtenir des propriétés de conduction intéressantes.

<i>Aspects positifs et négatifs des deux principales voies de synthèse (cas de <math>La_{1-x}Ba_xF_{3-x}</math>)</i>			
<b>Critère</b>	<b>Microstructuration</b>	<b>Nanostructuration</b>	<b>Commentaires</b>
<i>Élaboration</i>	-	+	Possibilité de mise à l'échelle
<i>Pastillage</i>	-	+	Facilité de mise en forme
<i>Frittage</i>	-	-	Frittage en tube Pt indispensable
<i>Conductivité à <math>T_{amb.}</math> sans frittage (<math>S.cm^{-1}</math>)</i>	- ( $4.10^{-7}$ )	- ( $1.10^{-7}$ )	Faibles conductivités
<i>Conductivité à <math>T_{amb.}</math> après frittage (<math>S.cm^{-1}</math>)</i>	+ ( $5.10^{-5}$ )	+ ( $5.10^{-5}$ )	Similarité des conductivités

Dans un second temps, l'extension de notre démarche à d'autres solutions solides de type tysonite,  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ,  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ,  $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  et  $La_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ , a permis de proposer des corrélations structure-propriétés de conductivité ionique et d'en déduire une stratégie de sélection des couples cationiques les plus performants ; celles-ci s'appuient sur une représentation de la structure tysonite où des feuillets et des espaces interfeuillets alternent selon l'axe  $c$  de la maille trigonale (SG : P-3c1) :

- la principale contribution à la mobilité des ions fluorure provient du sous-réseau lacunaire F1,
- un rayon ionique élevé du substituant aliovalent (en coordinence supposée égale à 8) par rapport à celui de la terre rare conduit à une pression chimique plutôt défavorable à la conductivité ( $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ ),
- pour des rayons ioniques voisins, la relaxation de structure gouverne l'évolution du volume de la maille ( $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ),
- une forte épaisseur du feuillet  $\infty[RE_{1-x}M_xF]^{2-x}$  (*buckling*) associée à une distorsion importante de l'environnement métallique du site F1 sont des facteurs clés pour qu'apparaissent des conductivités élevées ( $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  et  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ),
- des forts de taux de dopage conduisent à la chute de la conduction ionique en raison probablement de la formation de clusters de lacunes,
- la nature de la terre rare ne semble pas particulièrement déterminante, même s'il vaut mieux éviter un élément à plusieurs degrés d'oxydation.

Ces résultats constituent un socle solide de connaissances des électrolytes solides fluorés de type tysonite. Cependant, pour valider la stratégie proposée de sélection des couples cationiques les plus performants, il conviendrait d'étudier de nouvelles compositions. Compte tenu des différences des rayons ioniques (entre parenthèses), les couples suivants pourraient être favorables : Y/Ca (0.05), Eu/Ca (0.00) ou Gd/Ca (0.01).

Dans le cadre du projet FLUOBAT, si les solutions solides  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  et  $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$  présentent les meilleures performances de conduction, les critères de sélection avancés précédemment incitent à préférer les solutions solides au lanthane. Leurs bonnes conductivités ioniques associées à une grande stabilité chimique et électrochimique les rendent utilisables pour des tests électrochimiques de cyclage. Il s'agira également d'optimiser les mélanges composites aux électrodes et d'étudier la compatibilité chimique des différents compartiments de la batterie.

Les essais de cyclage réalisés à ce jour avec  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ont démontré sa stabilité sur une large plage de potentiels et permis d'identifier le couple  $BiF_3/Bi$  comme contre-électrode. Toutefois, les tests effectués en conditions de batterie ( $CoF_2 + La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93} + \text{carbone}$ ) /  $La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$  / ( $MgF_2 + La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93} + \text{carbone}$ ) ont conduit à des problèmes rédhibitoires d'interfaces. Au delà du choix de l'électrolyte, ces résultats montrent qu'il reste encore un travail important à fournir, en particulier pour assembler les matériaux constitutifs de la batterie.







<b>ANNEXES GÉNÉRALES .....</b>	<b>176</b>
<b>I. CHAPITRE 1 .....</b>	<b>177</b>
I.1. CLASSEMENT DES ÉLECTROLYTES FLUORÉS .....	177
I.1.1. Valeurs de conductivité ionique (Figure 6).....	177
I.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN) DU SOLIDE .....	178
I.2.1. L'effet Zeeman.....	178
I.2.2. L'interaction de déplacement chimique .....	179
I.2.3. Acquisition des spectres RMN.....	180
I.2.4. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS).....	180
I.2.5. Conditions expérimentales .....	182
I.3. CALCUL DES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES (À PARTIR DES VALEURS D'ENTHALPIES LIBRES DE RÉACTION) THÉORIQUES DES COUPLES REDOX ENVISAGÉS POUR LES FIB – EXEMPLES POUR $\text{CoF}_3$ À LA CATHODE .....	183
I.4. OBJECTIFS ET VEROUS IDENTIFIÉS POUR LE PROJET ANR FLUOBAT .....	185
<b>II. CHAPITRE 2 .....</b>	<b>187</b>
II.1. PROTOCOLE DÉTAILLÉ DES SYNTHÈSES SOLIDE-SOLIDE .....	187
II.1.1. Préparation de la poudre et dégazage.....	187
II.1.2. Fermeture du tube de platine.....	187
II.1.3. Mise au four.....	188
II.1.4. Sortie du four et préparation du compteur RX .....	188
II.2. DIFFRACTION PAR RAYONS X (DRX) SUR POUDRE .....	188
II.2.1. Principe .....	188
II.2.2. Grandeurs mesurées .....	189
II.2.3. Fonction de profil utilisée en diffraction .....	190
II.2.4. Appareillage .....	191
II.2.5. Mode opératoire .....	192
II.2.6. Indexation du diagramme de diffraction.....	192
II.2.7. Affinement de profil du diagramme de diffraction.....	193
II.2.8. Détermination de structure .....	194
II.2.9. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld.....	195
II.3. MODÈLES D'AFFINEMENTS DES DONNÉES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRE DE $\text{La}_{0,90}\text{Ba}_{0,10}\text{F}_{2,90}$ – LISTE ET DÉTAILS .....	195
II.4. PROBABILITÉS D'EXISTENCE DES ENVIRONNEMENTS DES ATOMES DE FLUOR .....	197
II.5. PASTILLEUSES.....	198
II.5.1. Matrice décomposable.....	198
II.5.2. Matrice entière.....	198
II.6. PROGRAMMES DU LOGICIEL SMART CONCERNANT LES MESURES D'IMPÉDANCE .....	199
II.6.1. Linéarité.....	199

II.6.2. Stationnarité .....	200
II.6.3. Mesure complète .....	201
II.7. EXEMPLES DE DIAGRAMMES DE NYQUIST .....	201
II.7.1. Linéarité .....	201
II.7.2. Stationnarité .....	202
II.7.3. Mesure complète .....	202
II.8. BROYAGE PLANÉTAIRE .....	203
II.8.1. Principe .....	203
II.8.2. Appareillage .....	203
II.8.3. Mode opératoire .....	204
II.9. CARACTÉRISATION PAR DRX DE LA TAILLE DES PARTICULES .....	204
II.9.1. Les imperfections structurales de l'échantillon ( $f$ ) .....	204
II.9.2. Mesure du profil instrumental $g(2\theta)$ .....	206
II.9.3. Mesure du profil expérimental $h(2\theta)$ .....	206
II.9.4. Déconvolution et détermination du profil de l'échantillon $f(2\theta)$ .....	206
II.9.5. Détermination de la taille apparente moyenne en volume .....	208
II.9.6. Élargissement isotrope et anisotrope .....	209
II.10. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION (MET) .....	210
II.10.1. Principe .....	210
II.10.2. Appareillage .....	210
II.10.3. Mode opératoire .....	212
II.11. ANALYSE THERMO-GRAVIMÉTRIQUE (ATG) .....	212
II.11.1. Principe .....	212
II.11.2. Appareillage .....	212
II.11.3. Mode opératoire .....	213
II.12. EXPLOITATION DES RÉSULTATS DU PLAN D'EXPÉRIENCES .....	213
<b>III. CHAPITRE 3 .....</b>	<b>216</b>
III.1. PARAMÈTRES DE MAILLE POUR LES NOUVELLES SOLUTIONS SOLIDES .....	216
III.1.1. $Sm_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ ( $5 \leq x < 20$ ) .....	216
III.1.2. $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 10$ ) .....	216
III.1.3. $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 10$ ) .....	216
III.2. DISTANCES (Ce,Sr)-F DANS LA SOLUTION SOLIDE $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .....	217
III.3. DISPERSION ANGULAIRE SUIVANT X ( $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ) .....	217
III.4. DISPERSION ANGULAIRE SUIVANT X ( $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ) .....	218
III.5. RECONSTRUCTION DES SPECTRES RMN ( $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ) .....	218
III.5.1. $LaF_3$ .....	218
III.5.2. $La_{0,99}Sr_{0,01}F_{2,99}$ .....	219
III.5.3. $La_{0,975}Sr_{0,025}F_{2,975}$ .....	220
III.5.4. $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	221

## Annexes Générales

III.5.5. $La_{0,93}Sr_{0,07}F_{2,93}$ .....	222
III.5.6. $La_{0,90}Sr_{0,10}F_{2,90}$ .....	223
III.6. $SmF_3$ DE STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE .....	224
III.6.1. Spectre RMN MAS $^{19}F$ (44 kHz) .....	224
III.6.2. Reconstruction du spectre (44 kHz).....	224
III.6.3. Reconstruction du spectre (64 kHz).....	225
III.1. RECONSTRUCTION DU SPECTRE RMN DU MÉLANGE DES $SmF_3$ DE TYPES ORTHORHOMBIQUE ET TYSONITE .....	226
III.1.1. Diagrammes DRX expérimental et calculé du mélange .....	226
III.1.2. Reconstruction du spectre .....	227
III.2. SPECTRES RMN DE $Sm_{0,85}Ca_{0,15}F_{2,85}$ À DIFFÉRENTES VITESSES DE ROTATION .....	228
III.3. SPECTRES RMN DE $CeF_3$ À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES .....	228
III.4. RECONSTRUCTION DES SPECTRES RMN ( $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ) .....	229
III.4.1. $Ce_{0,99}Sr_{0,01}F_{2,99}$ .....	229
III.4.2. $Ce_{0,975}Sr_{0,025}F_{2,975}$ .....	230
III.4.3. $Ce_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	231
III.5. DIFFRACTOGRAMMES RX DES POUDRES MÉCANOBROYÉES.....	232
III.5.1. $Sm_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	232
III.5.2. $Ce_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	232
III.5.3. $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	233
III.5.4. $La_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	233
III.6. DIFFRACTOGRAMMES RX DES POUDRES MÉCANOBROYÉES ET MISES EN FORME EN TANT QUE PASTILLES FRITTÉES.....	234
III.6.1. $Sm_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	234
III.6.2. $Ce_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	235
III.6.3. $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	235
III.6.4. $La_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	236
III.7. CARTOGRAPHIES EDX DES POUDRES MÉCANOBROYÉES .....	236
III.7.1. $Sm_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	236
III.7.2. $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	237
III.8. DIAGRAMMES DE NYQUIST DE CES NOUVELLES SOLUTIONS SOLIDES .....	237
III.8.1. $Sm_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	237
III.8.2. $Ce_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	238
III.8.3. $La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$ .....	238
III.8.4. $La_{0,95}Ca_{0,05}F_{2,95}$ .....	239
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>239</b>

# Annexes Générales

# I. Chapitre 1

## I.1. Classement des électrolytes fluorés

### I.1.1. Valeurs de conductivité ionique (Figure 6)

	$\sigma$ (S/cm)	$\log(\sigma)$	1000/T	T(K)
Ce <sub>0,97</sub> Sr <sub>0,03</sub> F <sub>2,97</sub>	5,00E-04	-3,30	3,41E+00	293
Pb <sub>0,67</sub> Cd <sub>0,33</sub> F <sub>2</sub>	1,00E-04	-4,00	3,41E+00	293
La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> F <sub>2,95</sub>	1,00E-04	-4,00	3,41E+00	293
Pb <sub>0,9</sub> Sc <sub>0,1</sub> F <sub>2,9</sub>	1,00E-04	-4,00	3,41E+00	293
Pr <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> F <sub>2,95</sub>	1,00E-04	-4,00	3,41E+00	293
La <sub>0,95</sub> Ba <sub>0,05</sub> F <sub>2,95</sub>	8,00E-05	-4,10	3,41E+00	293
La <sub>0,94</sub> Ba <sub>0,06</sub> F <sub>2,94</sub>	4,00E-05	-4,40	3,41E+00	293
LaF <sub>3</sub>	1,00E-06	-6,00	3,41E+00	293
PbF <sub>2</sub>	1,80E-08	-7,74	3,41E+00	293
90 PbSnF <sub>4</sub> - 10 LiF	1,70E-03	-2,77	3,33E+00	300
85 PbSnF <sub>4</sub> - 5 LiF	1,70E-03	-2,77	3,33E+00	300
PbSnF <sub>4</sub>	1,50E-03	-2,82	3,33E+00	300
95 PbSnF <sub>4</sub> - 5 LiF	8,00E-04	-3,10	3,33E+00	300
90 PbSnF <sub>4</sub> - 10 KF	2,70E-04	-3,57	3,33E+00	300
85 PbSnF <sub>4</sub> - 5 NaF	1,10E-04	-3,96	3,33E+00	300
Sm <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,06</sub> F <sub>2,96</sub>	1,00E-03	-3,00	3,19E+00	313
BaSnF <sub>4</sub>	1,00E-04	-4,00	3,19E+00	313
La <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub> F <sub>2,9</sub>	2,00E-04	-3,70	3,10E+00	323
K <sub>0,33</sub> Sn <sub>0,66</sub> F <sub>1,66</sub>	7,20E-04	-3,14	2,68E+00	373
K <sub>0,1</sub> Sn <sub>0,9</sub> F <sub>1,9</sub>	6,30E-05	-4,20	2,68E+00	373
K <sub>0,05</sub> Sn <sub>0,95</sub> F <sub>1,95</sub>	3,00E-05	-4,52	2,68E+00	373
K <sub>0,03</sub> Sn <sub>0,97</sub> F <sub>1,97</sub>	1,40E-05	-4,85	2,68E+00	373
SnF <sub>2</sub>	3,70E-06	-5,43	2,68E+00	373
K <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> F <sub>1,5</sub>	9,80E-08	-7,01	2,68E+00	373
YbF <sub>2,33</sub>	6,60E-08	-7,18	2,51E+00	398
YbF <sub>3</sub>	2,40E-08	-7,62	2,51E+00	398
La <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub> F <sub>2,5</sub>	3,00E-04	-3,52	2,11E+00	473
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> F <sub>2,4</sub>	2,00E-04	-3,70	2,11E+00	473
BaLiF <sub>3</sub>	5,00E-04	-3,30	2,00E+00	500
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	8,70E-05	-4,06	1,91E+00	523
40KF-60BiF <sub>3</sub>	2,00E-02	-1,70	1,87E+00	536
Ba <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> F <sub>2</sub>	1,40E+00	0,15	1,81E+00	554
35KF-65BiF <sub>3</sub>	8,00E-03	-2,10	1,74E+00	574
30KF-70BiF <sub>3</sub>	1,70E-03	-2,77	1,74E+00	574
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> F <sub>2,2</sub>	8,00E-02	-1,10	1,74E+00	575
La <sub>0,4</sub> Ba <sub>0,6</sub> F <sub>2,4</sub>	2,00E-01	-0,70	1,72E+00	581
ZrO <sub>2</sub> -0,8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00E-04	-4,00	1,54E+00	650
La <sub>0,05</sub> Ba <sub>0,95</sub> F <sub>2,05</sub>	8,00E-02	-1,10	1,50E+00	667
LiB <sub>6</sub> O <sub>5</sub> F	6,60E-09	-8,18	1,49E+00	673

## I.2. Principe de fonctionnement de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

### I.2.1. L'effet Zeeman

La RMN utilise la propriété magnétique (rapport gyromagnétique non nul pour les spins nucléaires  $I \neq 0$ ) de certains isotopes des atomes constitutifs de l'échantillon observé. Sous l'effet d'un champ magnétique intense  $\vec{B}_0$ , ces noyaux porteurs d'un moment magnétique s'orientent et précessent autour de ce champ  $\vec{B}_0$ , avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor, proportionnelle à leur rapport gyromagnétique et au champ appliqué. Une expérience de RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation ainsi établi en émettant, au niveau de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) à la fréquence du noyau observé, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre.

La RMN est donc une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Sous l'effet du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , pour les noyaux de spin nucléaire  $I \neq 0$ , il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en  $2I+1$  niveaux d'énergie équidistants. C'est l'effet Zeeman. Le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe  $O_z$  soit dirigé suivant  $\vec{B}_0$ , le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi \nu_0 I_z$$

où  $\omega_0$  correspond à la fréquence de Larmor, généralement de l'ordre de la centaine de MHz,  $I_z$  est la composante du spin nucléaire suivant  $O_z$  et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau considéré. L'application d'un champ RF transversal  $\vec{B}_1$ , tournant à la fréquence de Larmor, permet d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli.

Les caractéristiques du noyau  $^{19}\text{F}$  étudié dans ce manuscrit sont rassemblées dans le **Tableau 1**.

<i>Tableau 1 : Spin nucléaire, abondance naturelle et fréquence de Larmor du noyau étudié</i>			
<b>Noyau</b>	<b>Spin nucléaire</b>	<b>Abondance naturelle (%)</b>	<b>Fréquence de Larmor (MHz) à 2.3488 T</b>
$^{19}\text{F}$	1/2	100	94.06

Pour chaque type de noyau de l'élément observé, la condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement et des interactions qu'il subit. Ces perturbations de l'effet Zeeman affectent la position, le nombre et la forme des raies de résonance.

Dans le cas de la RMN du solide, pour des matériaux diélectriques, on distingue quatre types principaux de perturbations ou d'interactions qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire (ou couplage J) et l'interaction quadripolaire (noyaux de spin nucléaire supérieur à  $\frac{1}{2}$  qui possèdent un moment électrique quadripolaire). Elles sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du cristallite dans le champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Elles peuvent toutes se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2.

La seule interaction étudiée dans ce rapport est décrite ci-après.

### I.2.2. L'interaction de déplacement chimique

Elle traduit l'écrantage du champ magnétique  $\vec{B}_0$  par les électrons autour du noyau. Elle est donc directement liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé. Comme son nom l'indique, l'interaction de déplacement chimique provoque le déplacement de la raie de résonance. Elle est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est la principale grandeur mesurée en RMN du solide pour les noyaux de spin nucléaire égal à  $\frac{1}{2}$ .

Le champ magnétique auquel est soumis le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique  $\sigma_d$ , positive, générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ magnétique  $\vec{B}_0$ , tend à écranter le champ magnétique vu par le noyau. Une contribution paramagnétique  $\sigma_p$ , négative, provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ magnétique  $\vec{B}_0$  et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ  $\vec{B}_0$  et le champ magnétique auquel est soumis le noyau peut donc s'écrire :

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \tilde{\sigma})$$

avec  $\sigma$  le coefficient d'écran, tel que  $\tilde{\sigma} = \sigma_d + \sigma_p$ , tenseur de rang 2, de trace non nulle.

Du fait de cette interaction, chaque atome ayant un environnement électronique différent résonne à une fréquence caractéristique différente. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques kHz. L'Hamiltonien d'écrantage électronique



prend la forme suivante :  $H_\sigma = \gamma \vec{I} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_0$ . Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \text{ avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique,  $\delta$ , qui est utilisée. La relation entre  $\sigma$  et  $\delta$  est la suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = \left( \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \right) \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6$$

où  $\delta_{xx} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}) \cdot 10^6$ ,  $\delta_{yy} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}) \cdot 10^6$  et  $\delta_{zz} = \frac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}) \cdot 10^6$  sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres.

Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope :  $\delta_{iso} \text{ (ppm)} = \left( \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right) \cdot 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$
- l'anisotropie de déplacement chimique :  $\delta_{csa} \text{ (ppm)} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$  et
- le paramètre d'asymétrie :  $\eta_{csa} = \frac{|\delta_{yy} - \delta_{xx}|}{\delta_{aniso}}$ .

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à l'orientation de chaque cristallite, ce qui se traduit par un élargissement des raies.

### I.2.3. Acquisition des spectres RMN

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyennner la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaire et quadripolaire. Les spectres obtenus présentent alors des raies très fines. Pour les échantillons solides, des techniques expérimentales ont été développées pour reproduire l'effet du mouvement brownien des liquides afin d'augmenter la résolution spectrale, en affinant les raies. La technique systématiquement mise en œuvre dans ce travail est la rotation à l'angle magique (MAS)<sup>(1)</sup>.

### I.2.4. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS)

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle  $\theta$  avec la direction du champ magnétique uniforme  $\vec{B}_0$ . Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, et pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, on peut montrer que la pulsion de résonance  $\omega$  des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(\cos \theta) \text{ avec } P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2},$$

où  $\omega_2$  est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de  $54.74^\circ$  (angle magique, Fig1) par rapport à la direction du champ  $\vec{B}_0$ , permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2,  $P_2(\cos \theta)$ , et, de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire au premier ordre. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale à l'interaction pour annuler son effet.

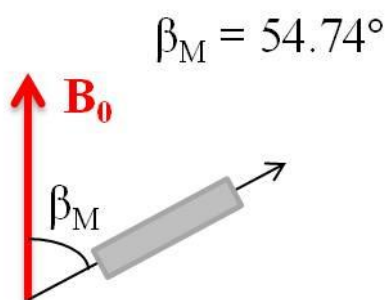


Figure 1 : orientation du rotor par rapport à  $B_0$ .

Pour un noyau de spin  $I = \frac{1}{2}$  (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines. Les spectres à haute vitesse donnent les raies les plus fines et permettent une bonne précision sur la mesure du déplacement chimique isotrope.

La technique MAS introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotation sont distantes des raies de résonance. Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation.

Enfin, les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

### I.2.5. Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés par Monique Body (IMMM-LPEC) sur un spectromètre Bruker Avance 300 ( $B_0 = 7$  T, la fréquence de Larmor de  $^{19}\text{F}$  est égale à 282.2 MHz). Les échantillons ont été placés dans des rotors de 1.3 mm de diamètre, pour lesquels la fréquence de rotation peut atteindre 70 kHz. Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  ont été acquis en utilisant l'expérience d'écho de Hahn<sup>(2)</sup> car elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion radiofréquence. Des impulsions à  $90^\circ$  ont été appliquées, ainsi qu'un temps de recyclage de 30 s.  $\text{CFCl}_3$  a été utilisé comme référence (0 ppm) pour les déplacements chimiques des atomes de fluor. Les raies isotropes et les bandes de rotation ont été discriminées en enregistrant les spectres à différentes fréquences de rotation (notamment 44 et 64 kHz). Les spectres ont été reconstruits à l'aide du logiciel DMFit<sup>(3)</sup>. Dans le cadre des expériences RMN de type EXSY 2D MAS  $^{19}\text{F}$ , les spectres ont été enregistrés à 44 kHz, pour permettre la synchronisation de la fréquence de rotation du rotor dans les deux directions (F1 et F2), évitant ainsi la présence de bandes de rotation. Pour s'assurer de la répétabilité, une séquence de saturation de 3 ms a été utilisée et le temps de recyclage appliqué était de 5 s.

### I.3. Calcul des performances électrochimiques (à partir des valeurs d'enthalpies libres de réaction) théoriques des couples redox envisagés pour les FIB – Exemples pour CoF<sub>3</sub> à la cathode

Cathode	Anode	Réaction C-A	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)	n (e-)
CoF3	Li	III/0-0/I	-242423	3
CoF3	Al	III/0-0/III	-132049,3	3
CoF3	Mg	III/0-0/II	-403729	6
CoF3	Cr	III/0-0/III	-75736	3
CoF3	Mn	III/0-0/III	-48063	3
CoF3	Fe	III/0-0/III	-44492,7	3
CoF3	Co	III/0-0/III	0	3
CoF3	Ca	III/0-0/II	-484639	6
CoF3	Na	III/0-0/I	-212651	3
CoF3	Cr	III/0-0/II	-166768	6
CoF3	Mn	III/0-0/II	-191074	6
CoF3	Fe	III/0-0/II	-4749,1	6
CoF3	Ni	III/0-0/II	-91287,7	6
CoF3	Co	III/0-0/II	-93391	6
CoF3	Y	III/0-0/III	-206040	3
CoF3	Cu	III/0-0/II	-4507	6
CoF3	Zn	III/0-0/II	-142774	6
CoF3	K	III/0-0/I	-207959	3
CoF3	Sr	III/0-0/II	-481630	6
CoF3	La	III/0-0/III	-228930	3
CoF3	Ce	III/0-0/III	-224050	3
CoF3	Ba	III/0-0/II	-472180	6
CoF3	Bi	III/0-0/III	-25610	3
CoF3	Li	III/II-0/I	-111938	1
CoF3	Al	III/II-0/III	-225440,3	3
CoF3	Mg	III/II-0/II	-196837	2
CoF3	Cr	III/II-0/III	-169127	3
CoF3	Mn	III/II-0/III	-141454	3
CoF3	Fe	III/II-0/III	-137883,7	3
CoF3	Co	III/II-0/III	-93391	3
CoF3	Ca	III/II-0/II	-223807	2
CoF3	Zr	III/II-0/IV	-315821	4
CoF3	Na	III/II-0/I	-102014	1
CoF3	Cr	III/II-0/II	-119770	2
CoF3	Mn	III/II-0/II	-127872	2
CoF3	Fe	III/II-0/II	-65763,7	2
CoF3	Ni	III/II-0/II	-94609,9	2
CoF3	Co	III/II-0/II	-95311	2
CoF3	Cu	III/II-0/II	-65683	2
CoF3	Zn	III/II-0/II	-111772	2
CoF3	Ce	III/II-0/IV	-312068	4
CoF3	K	III/II-0/I	-100450	1
CoF3	Sr	III/II-0/II	-222804	2
CoF3	La	III/II-0/III	-322321	3
CoF3	Ce	III/II-0/III	-317441	3

Cathode	Anode	E° (V)	Cap. (mAh.g <sup>-1</sup> )	Puis. (Wh.kg <sup>-1</sup> )	Puis. (Wh.L <sup>-1</sup> )
CoF3	Li	3,50	588	2058	2866
CoF3	Al	1,91	563	1073	3584
CoF3	Mg	2,91	528	1538	4054
CoF3	Cr	1,09	479	524	2927
CoF3	Mn	0,69	471	327	1870
CoF3	Fe	0,64	468	301	1780
CoF3	Co	0,00	460	0	0
CoF3	Ca	3,50	457	1598	4021
CoF3	Na	3,07	435	1335	2300
CoF3	Cr	1,20	415	499	2952
CoF3	Mn	1,38	405	559	3397
CoF3	Fe	0,03	403	14	87
CoF3	Ni	0,66	394	260	1801
CoF3	Co	0,67	394	265	1822
CoF3	Y	2,97	393	1168	4935
CoF3	Cu	0,03	381	12	86
CoF3	Zn	1,03	376	387	2276
CoF3	K	3,00	345	1035	1698
CoF3	Sr	3,48	325	1130	3543
CoF3	La	3,31	316	1043	5288
CoF3	Ce	3,23	314	1016	5461
CoF3	Ba	3,41	250	852	3210
CoF3	Bi	0,37	248	92	631
CoF3	Li	4,85	218	1058	2385
CoF3	Al	3,26	215	698	2557
CoF3	Mg	4,26	209	892	2885
CoF3	Cr	2,44	201	491	2350
CoF3	Mn	2,04	200	408	1979
CoF3	Fe	1,99	199	397	1963
CoF3	Co	1,35	198	267	1382
CoF3	Ca	4,85	197	956	3026
CoF3	Zr	3,42	193	661	2918
CoF3	Na	4,42	193	853	2110
CoF3	Cr	2,59	189	490	2476
CoF3	Mn	2,77	187	518	2663
CoF3	Fe	1,42	186	265	1400
CoF3	Ni	2,05	185	378	2130
CoF3	Co	2,06	184	381	2125
CoF3	Cu	1,42	181	258	1299
CoF3	Zn	2,42	180	437	2103
CoF3	Ce	3,38	178	600	2723
CoF3	K	4,35	173	752	1821
CoF3	Sr	4,83	168	810	2842
CoF3	La	4,65	165	769	4006
CoF3	Ce	4,58	165	755	3534
CoF3	Ba	4,76	145	691	2669

Figure 2 : Classement des couples redox intéressants en termes de capacité massique en partant de CoF3 à la cathode.

#### **I.4. Objectifs et verrous identifiés pour le projet ANR Fluobat**

Le but du projet est d'évaluer les performances d'une batterie tout solide basée sur le transport d'ions fluorure et dont le concept est encore peu exploré. Les combinaisons chimiques compatibles cathode/électrolyte solide et électrolyte solide/anode doivent être identifiées pour obtenir les meilleures capacités expérimentales en respectant les considérations de coût, d'environnement et de sécurité. Les calculs d'enthalpie libre de Gibbs (cf. **I.3**) démontrent que les métaux suivants, Co, Fe, Mn (fluorures à la cathode) et Na, Mg, K (métaux à l'anode), peuvent être sélectionnés. Pendant la décharge de la batterie, des réactions de conversion impliquent une réduction totale du fluorure métallique à la cathode et l'oxydation du métal à l'anode qui conduisent aux valeurs les plus élevées de capacité énergétique massique. Cependant, les changements des volumes relatifs sont très grands (-77% pour  $\text{CoF}_3/\text{Co}$ ). De telles variations constituent un défi à la fois scientifique et technologique et devront être prises en compte lors de la conception du dispositif. Par conséquent, les électrodes basées sur une réaction de réduction partielle ne seront pas exclues, les variations de volumes étant plus faibles (-28% pour  $\text{CoF}_3/\text{CoF}_2$ ). Il doit être noté que les potentiels de réduction partielle sont les plus élevés pour les couples  $\text{MF}_3/\text{MF}_2$ .

Tous les fluorures précédents comportent des band gaps électroniques d'énergie très larges. Il en résulte une conductivité électronique faible et de larges hystérèses de potentiel qui empêchent leur utilisation dans des batteries commerciales. Les deux électrodes doivent être conductrices des électrons et des ions fluorure pour obtenir des intensités de décharge ou de charge satisfaisantes. Une expérience antérieure de ces systèmes montre qu'une attention toute particulière doit être apportée à la structuration des matériaux d'électrode. Tous les fluorures seront donc préparés à l'échelle nanométrique par voie hydro(solvo)thermale. Dans ces conditions, la présence de groupements hydroxyl ne peut être exclue. L'influence du contenu en oxygène doit être étudiée et des traitements fluorants seront appliqués.

Il est proposé d'associer les matériaux actifs d'électrode (cathode et anode) avec du carbone et avec l'électrolyte. L'adjonction d'un additif carboné non-réactif est indispensable et toute réaction entre cet additif et les fluorures métalliques doit être évitée. Toute réaction de l'électrolyte avec les matériaux actifs d'électrode est également exclue. L'originalité et la nouveauté du projet sont d'associer les meilleures combinaisons de fluorures à surface spécifique élevée et le meilleur électrolyte solide avec un matériau carboné, le graphène par exemple, par broyage planétaire (cf. principe en **II.8**) et en proportions optimisées. Le

graphène a déjà été utilisé avec succès pour décroître les seuils de percolation électrique de matériaux comme des oxydes de métaux ou des céramiques.

Il est nécessaire d'étudier l'impact de nombreux paramètres sur la capacité énergétique, le potentiel et la cyclabilité tels que la morphologie et la taille des particules qui constituent les matériaux d'électrode, la variation des volumes de chaque compartiment de la batterie, les proportions de carbone et d'électrolyte dans les électrodes.

## II. Chapitre 2

### II.1. Protocole détaillé des synthèses solide-solide

#### II.1.1. Préparation de la poudre et dégazage

Comme indiqué dans le texte au début du chapitre 2, cette étape se déroule exclusivement sous atmosphère contrôlée, en boîte à gants (BAG). Elle se déroule de la façon suivante :

- Pesées successives des deux composants du mélange ( $\text{LaF}_3$  et  $\text{BaF}_2$  par exemple) à l'aide de verres de montre,
- Broyage minutieux des deux poudres pendant au moins 30 minutes, les parois du mortier étant grattées toutes les 5 minutes pour rapatrier la poudre au centre du mortier et assurer le broyage le plus homogène possible,
- Introduction de la poudre dans le tube de platine petit à petit, en la tassant bien au fur et à mesure, pour améliorer son homogénéité,
- Fermeture (incomplète en vue du dégazage) du tube en pinçant ses bords,
- Placement du tube dans le sas de dégazage (directement relié à la BAG au Mans),
- Lancement du vide primaire, puis du vide secondaire 20/30 minutes plus tard et enfin du chauffage (prog. :  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , palier 9h, redescente  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

#### II.1.2. Fermeture du tube de platine

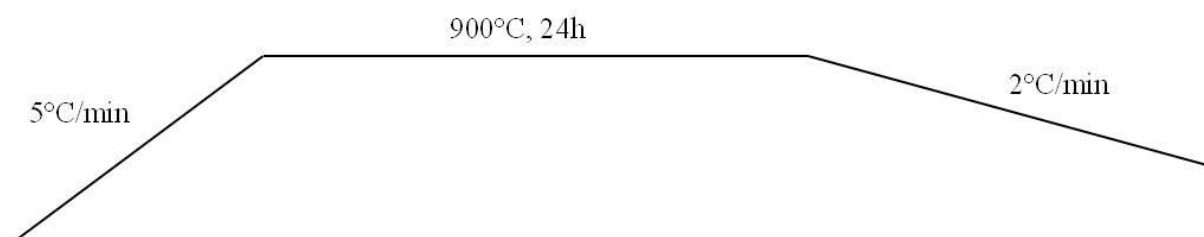
Cette étape se déroule à l'air, aussi doit-elle être exécutée le plus rapidement possible pour éviter la réhydratation de la poudre dégazée. Elle se déroule de la façon suivante :

- Cassage progressif du vide,
- Fermeture maximale du tube à l'aide d'une pince pliante,
- Placement du tube dans un étau, face non soudée vers le haut,
- Soudure à l'arc (Avancée lente sur la ligne de soudure pour éviter de surchauffer le tube et donc la poudre de façon inhomogène),
- Première vérification de la qualité de la soudure à la loupe binoculaire ! Plusieurs passages de l'arc peuvent être nécessaires pour éviter la présence de trous dans le tube,
- Deuxième vérification : pesée du tube, mise à l'étuve 30-45 minutes puis deuxième pesée. Si le tube est bien fermé, la masse n'a pas varié.



### II.1.3. Mise au four

- Placement du tube dans une nacelle en alumine et de celle-ci dans le four,
- Fermeture le four et mise en place du programme de chauffage (**Figure 3**),
- Lancement du programme (vérification au bout d'une heure de l'augmentation correcte de la température).



*Figure 3 : Représentation du programme usuel de chauffage des tubes de platine*

### II.1.4. Sortie du four et préparation du compteur RX

Cette étape peut se dérouler à l'air, les produits synthétisés à haute température ayant peu de chances de réagir avec l'environnement (fait confirmé par l'analyse par DRX de poudres de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  gardées à l'air pendant plusieurs mois voire un an) :

- Sortie du four et ouverture du tube à l'aide d'une pince coupante,
- Agrandissement de l'ouverture et redressement du tube,
- Sortie du produit (toujours au moins légèrement fritté) en le versant directement dans un mortier,
- Nouveau broyage homogène (entre 15 et 30 minutes),
- Prélèvement d'une petite partie de la poudre résultante et étalement uniforme sur le disque de verre utilisé pour le compteur RX (cf. **II.2.5**).

## II.2. Diffraction par rayons X (DRX) sur poudre

### II.2.1. Principe

Le principe de la diffraction est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  avec la matière cristallisée qui conduit à la diffusion élastique cohérente d'un rayonnement de même longueur d'onde dans des directions discrètes, parfaitement définies de l'espace et caractéristiques de la structure cristallographique du composé. Pour

une famille de plans réticulaires (hkl), la condition de diffraction est donnée par la relation de Bragg :  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ . Lorsque la méthode de dispersion angulaire ( $\lambda$  fixe et  $\theta$  variable) est utilisée expérimentalement, les deux techniques de diffraction les plus employées sont :

- la diffraction sur monocristal qui permet une mesure très précise des intensités diffractées et qui est utilisée pour la détermination structurale de nouveaux composés, de grande maille en particulier ;

- la diffraction sur poudre, généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, mais qui peut également servir pour l'affinement et la résolution de structures en l'absence de monocristaux.

### II.2.2. Grandeurs mesurées

Quatre types de grandeurs peuvent être mesurées à partir d'un diagramme de diffraction sur poudre et chacune d'entre elles permet d'obtenir des informations spécifiques sur l'échantillon étudié :

1) la position angulaire des pics est liée aux paramètres de maille par l'intermédiaire de la relation de Bragg,

2) la fonction de profil : le profil de diffraction observé correspond à une distribution d'intensité autour de la position  $2\theta$  du pic de Bragg. Cette distribution est due :

- à la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident
- aux caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeurs des fentes etc...)
- au profil de diffraction  $f(2\theta)$  de l'échantillon, lié à son état microstructural.

Les deux premières contributions peuvent être regroupées dans la fonction  $g(2\theta)$  de résolution instrumentale (IRF : Instrumental Resolution Function), caractéristique du diffractomètre. La convolution de la fonction échantillon  $f(2\theta)$  et de la fonction instrumentale  $g(2\theta)$  conduit au profil de diffraction  $h(2\theta)$  observé expérimentalement, qui est donc défini par la fonction :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) + \text{fond continu}$$

3) L'intensité diffractée des pics  $I_{hkl}$  contient l'information structurale, autrement dit l'arrangement atomique du matériau. Elle est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion,

4) Le fond continu est la somme d'une contribution instrumentale (bruit électronique, ...) et d'une contribution d'échantillon (diffusion diffuse thermique, présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon, ...). Dans la plupart des analyses, ces phénomènes physiques ne sont pas modélisés mais simplement séparés de la diffraction de Bragg sous la forme d'une composante générale du fond continu.

### II.2.3. Fonction de profil utilisée en diffraction

L'utilisation de fonctions analytiques pour modéliser le profil de diffraction est l'approche la plus répandue car ces fonctions sont décrites par un nombre limité de paramètres (position du pic, largeur, forme, intensité), ce qui rend les procédures d'affinement et l'exploitation des résultats plus rapides.

La largeur des pics de Bragg est quantifiée soit par la largeur totale à mi-hauteur  $H = \text{FWHM}$  (Full-Width-at-Half-Maximum), soit par la largeur intégrale  $\beta$  définie comme la largeur du rectangle de même surface ayant pour longueur la hauteur du pic.  $H$  et  $\beta$  sont liées par le facteur de forme défini par :

$$\phi = \frac{H}{\beta}$$

La fonction analytique symétrique la plus fréquemment utilisée est la fonction de Pseudo-Voigt définie par G.K. Wertheim<sup>(4)</sup> qui est une approximation de la fonction de Voigt. La fonction de Voigt est le produit de convolution d'une fonction lorentzienne de largeur  $H_L$  et d'une fonction gaussienne de largeur  $H_G$  :

$$\Omega_{\text{Voigt}}(2\theta, H_L, H_G) = L(2\theta, H_L) \otimes G(2\theta, H_G)$$

Pour les fonctions lorentzienne et gaussienne, les facteurs de forme valent respectivement :

$$\phi_L = \frac{H_L}{\beta_L} = \frac{2}{\pi} \text{ et } \phi_G = \frac{H_G}{\beta_G} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

La fonction Pseudo-Voigt  $\Omega(2\theta)$  est une simple combinaison linéaire d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne de même largeur  $H$  :

$$\Omega(2\theta) = \eta * L(2\theta, H) + (1 - \eta) * G(2\theta, H)$$

où  $\eta$  est le paramètre de mélange qui définit la forme du pic entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ). Hastings *et al.*<sup>(5)</sup> ont montré que les valeurs  $H_G$  et  $H_L$  sont reliées à  $H$  et  $\eta$  à l'aide des approximations polynomiales suivantes :

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{\frac{1}{2}}$$

qui permettent de calculer  $H_G$  et  $H_L$  quand  $H$  et  $\eta$  sont connus. A l'aide des expressions des facteurs de forme, il est possible de calculer les largeurs intégrales  $\beta_G$  et  $\beta_L$ , qui sont des grandeurs essentielles dans l'analyse microstructurale.

Dans la technique d'affinement de profil, l'approche actuellement la plus répandue pour modéliser les variations de largeur et de forme de raie consiste à utiliser la fonction de Pseudo-Voigt TCH développée par Thompson, Cox et Hastings<sup>(6)</sup>. Ces auteurs ont montré que les largeurs  $H_L$  et  $H_G$  variaient avec l'angle de diffraction  $2\theta$  selon les lois :

$$H_L(2\theta) = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta}$$

$$(H_G(2\theta))^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

X, Y (unité : *deg*) et U, V, W (unité : *deg*<sup>2</sup>) sont les paramètres ajustables de la fonction TCH.

Au cours de ce travail, cette fonction a été systématiquement utilisée.

#### II.2.4. Appareillage

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips MPD-PRO (**Figure 4** gauche), qui dispose d'un montage Bragg-Brentano dans la configuration  $\theta$ - $\theta$  (**Figure 4** droite). L'échantillon est horizontal et immobile. Le tube de rayons X et le détecteur tournent symétriquement d'un angle  $\theta$ , ce qui permet de respecter la condition de diffraction. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $K\alpha_1/K\alpha_2$  (1.540560/1.544390 Å, rapport d'intensité  $I\alpha_2/I\alpha_1 \approx 0.5$ ). Le diffractomètre est muni d'un détecteur linéaire et il est piloté par un système X'Pert data collector. Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités par le logiciel EVA et analysés à l'aide des bases de données cristallographiques PDF4+ et PDF4orga pour l'identification des composés connus présents dans l'échantillon.

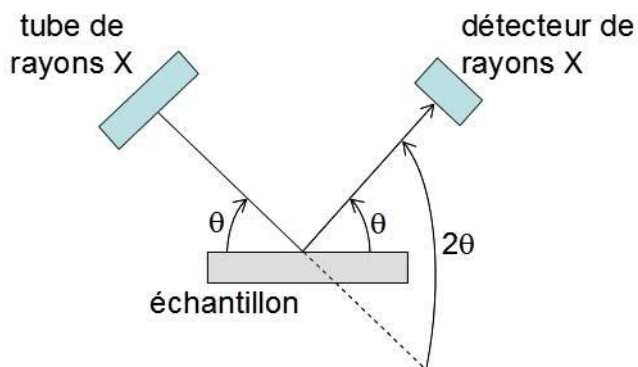


Figure 4 : Diffractomètre Philips MPD-PRO (gauche) utilisant une géométrie Bragg-Bretano (droite)

### II.2.5. Mode opératoire

Généralement, les diagrammes de diffraction de " routine " et " lents " sont enregistrés dans les domaines angulaires respectifs 5-40° et 5-100° en  $2\theta$  avec un pas de comptage de 0.02° ( $2\theta$ ). Les temps d'acquisition sont respectivement d'environ 10 min et 6 heures. Pour une analyse de routine ou une recherche de maille, la poudre est écrasée sur une plaque de verre dépoli. Lorsqu'une orientation préférentielle doit être évitée, l'échantillon est saupoudré à l'aide d'un tamis de 63 ou 160  $\mu\text{m}$  sur la plaque. Les étapes nécessaires<sup>(7)-(9)</sup> à la détermination de la structure sont décrites ci-après.

### II.2.6. Indexation du diagramme de diffraction

Cette étape consiste en l'estimation et la soustraction du fond continu, suivie de la correction de  $K\alpha_2$  et enfin, de la recherche de pics à l'aide de l'algorithme Eva<sup>(10)</sup> de Socabim ou Highscore Plus<sup>(11)</sup> de Panalytical utilisant la méthode des dérivées. Une liste de valeurs angulaires en  $2\theta$  auxquelles correspondent des valeurs de distances réticulaires  $d$  (Å) et d'intensités estimées est obtenue. Cette liste doit comporter une vingtaine de réflexions à bas angles après avoir écarté les raies harmoniques. L'indexation des réflexions est menée en utilisant soit la méthode de P.-E. Werner (programme Treor-90<sup>(12)</sup>) basée sur la permutation des indices de Miller soit celle de D. Louër (programme Dicvol-91<sup>(13)</sup>) fondée sur la variation des paramètres du réseau direct par dichotomies successives ou encore celle de A. Le Bail utilisant la méthode de Monte Carlo (programme McMaille<sup>(14)</sup>). La meilleure solution est sélectionnée sur la base de figures de mérite  $M_N$  et  $F_N$  élevées ( $> 20$ ). Elles sont définies comme suit :

$$M_N = \frac{Q_{calc}}{2N_{calc}(\Delta Q)} \text{ (De Wolff}^{(15)})$$

où  $N_{calc}$  est le nombre de raies calculées distinctes et potentiellement observables jusqu'à la dernière raie  $N$  utilisée,

$$Q_{calc} = \frac{1}{(d_{hkl})^2}$$

$$\langle \Delta Q \rangle = \frac{\sum_i (Q_{icalc} - Q_{iobs})}{N}$$

$\langle \Delta Q \rangle$  est l'écart absolu moyen (en unités de  $Q$ ) entre les positions observées et calculées des pics,

$$F_N = \frac{N}{\langle \Delta 2\theta \rangle N_{calc}} \text{ (Smith et Snyder}^{(16)})$$

Les paramètres de maille et le décalage de zéro sont ensuite affinés à l'aide du programme CELREF<sup>(17),(18)</sup> à partir des réflexions à bas angles et d'indexation univoque en première approche, en ajoutant ensuite des raies, d'indices connus, à angles plus élevés. Le jeu d'indices sélectionné est celui pour lequel la différence entre la valeur de  $\theta$  calculée et celle observée est la plus faible. Une fois l'affinement achevé, le ou les groupes d'espace possibles sont déterminés à partir des conditions d'existence des réflexions  $hkl$  indexées.

### II.2.7. Affinement de profil du diagramme de diffraction

L'affinement de profil avec contrainte de maille et extraction des facteurs de structure  $|F_{hkl}|$  par la méthode du whole-pattern fitting, décrite par A. Le Bail<sup>(19)</sup>, est réalisé à l'aide du programme Fullprof<sup>(20)</sup>. Le fond continu est séparé de la diffraction de Bragg et pointé manuellement au préalable à l'aide du logiciel WinPlotr<sup>(21)</sup>. La position des réflexions est calculée à l'aide de la loi de Bragg à partir des paramètres de maille ajustables. La variation angulaire du profil des raies est décrite par les paramètres ajustables  $U, V, W, X, Y$  de la fonction TCH. Par contre, il n'existe pas de contrainte sur les intensités qui sont calculées par itérations successives. A ce stade, il est possible d'extraire les valeurs correspondantes des facteurs de structure. Dans cette technique d'affinement du profil avec contrainte de maille, le nombre de paramètres ajustables est donc limité : paramètres de maille, décalage de zéro, paramètres  $U, V, W, X, Y$ . La qualité d'un affinement de profil type Le Bail est définie à l'aide de plusieurs facteurs de confiance :

- facteur  $R_p$  de profil :  $R_{Profile} = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$  où  $y_{iobs}$  et  $y_{icalc}$  sont les intensités observée et calculée, au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme,

- facteur  $R_{wp}$  de profil pondéré :  $R_{Weighted-Profile} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$  avec  $w_i = 1/\sigma_i^2$ ,  $w_i$  est le poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme et  $\sigma_i$  est la variance associée à l'observation  $y_i$ ,

- facteur  $R_{exp}$  de confiance espéré :  $R_{Expected} = \left[ \frac{N-P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$  où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés,

- "goodness-of-fit"  $\chi^2$  :  $\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$

### II.2.8. Détermination de structure

Après extraction des facteurs de structure par la méthode décrite précédemment, une première hypothèse structurale est souvent obtenue par les méthodes directes (option TREF de Shelxs-86<sup>(22)</sup>). Un ou plusieurs atomes lourds sont alors localisés. Une méthode différente consiste à travailler dans l'espace direct en mode "localisation de molécules" (Espoir<sup>(23)</sup>). Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les corrections de dispersion anormale sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography, volume IV*<sup>(24)</sup>.

L'affinement des coordonnées et des paramètres de déplacement atomique (PDA) isotrope  $B_{iso}$  des atomes précédents est réalisé par la méthode d'affinement de Rietveld<sup>(25),(26)</sup> à l'aide du programme Fullprof. Dans la méthode de Rietveld, comme dans la méthode de Le Bail, les mêmes contraintes sur la position des réflexions (calculées à partir des paramètres de maille ajustables) et sur la dépendance angulaire du profil (décrite à l'aide des paramètres ajustables U, V, W, X, Y de la fonction TCH) sont retrouvées. Une contrainte structurale supplémentaire existe sur les intensités des pics calculées à partir des coordonnées réduites des atomes appartenant à la maille élémentaire et des paramètres de déplacement atomique (PDA) qui sont des paramètres ajustables. Ces coordonnées et PDA affinés ainsi que le nouveau jeu de facteurs de structure  $|F_{hkl}|$  sont utilisés comme entrées pour Shelx-76 ou Shelxl-97. Une nouvelle carte de Fourier ou Fourier-différence est alors calculée pour permettre la localisation de nouveaux atomes. Cette dernière étape et l'affinement correspondant sont répétés jusqu'à l'obtention de résidus de faible densité électronique (Shelx-76 ou Shelxl-97). La qualité d'un affinement de Rietveld est décrite à l'aide des facteurs de confiance  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$  ainsi que des critères suivants :

- facteur  $R_B$  de Bragg :  $R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$  où  $I_{kobs}$  et  $I_{kcalc}$  sont les intensités intégrées observée et calculée, de la  $k^{ème}$  réflexion,

- facteur  $R_F$  – structure factor :  $R_F = \frac{\sum_k |F_{kobs} - F_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$ .

### II.2.9. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

La méthode développée par R.J. Hill *et al.*<sup>(27)</sup> permet de déterminer directement la fraction massique  $w_i$  des différentes phases présentes dans un mélange dont le diagramme de diffraction a été affiné par la méthode de Rietveld (programme Fullprof). Pour un échantillon d'absorption négligeable (facteur de contraste d'absorption de Brindley = 1), les masses  $m_j$  de chacune des phases du mélange sont proportionnelles au produit  $s_j Z_j M_j V_j$  ( $s$  : le facteur d'échelle,  $Z$  : le nombre d'unités formulaires par maille unitaire,  $M$  : la masse molaire de l'unité formulaire,  $V$  : le volume de maille). La somme des fractions massiques des  $N$  phases présentes dans l'échantillon étant égal à l'unité, il en résulte que :  $W_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_{j=1}^N s_j Z_j M_j V_j}$ .

### II.3. Modèles d'affinements des données de diffraction neutronique sur poudre de $La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$ – Liste et détails

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Sites occupés,	Répartition statistique lacunes,	Répartition statistique lacunes + affinement sous contraintes (occ max 3F= 1,45, occ max F3 = 0,16667), Biso
		Biso	Biso	
Facteurs d'accord	Rp	18.4	18.2	18.2
	Rwp	16.7	16.7	16.4
	Rexp	9.03	8.93	9.01
	Chi2	3.42	3.5	3.32
	Rbragg	8.76	8.81	8.58
Taux d'occupation	F1	1	0.96667	0.96434
	F2	0.33333	0.32222	0.31899
	F3	0.16667	0.16111	0.16667

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Sites occupés,	Répartition statistique lacunes,	Répartition statistique lacunes + affinement sous contraintes (occ max 3F= 1,45, occ max F3 = 0,16667), baniso
		baniso	baniso	
Facteurs d'accord	Rp	13.3	13.8	13.2
	Rwp	11.5	12.6	11.4
	Rexp	9.11	8.99	9.1
	Chi2	1.6	2.037	1.57
	Rbragg	3.78	4.965	3.292
Taux d'occupation	F1	1	0.96667	0.95722
	F2	0.33333	0.32222	0.32611
	F3	0.16667	0.16111	0.16667



$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Répartition statistique lacunes sur F1 + F2, Biso	Répartition statistique des lacunes sur F1+F2 + affinement sous contraintes (occ max = 1,2833), Biso
Facteurs d'accord	Rp	18	18
	Rwp	16.3	16.3
	Rexp	9.01	9.01
	Chi2	3.28	3.28
	Rbragg	8.596	8.584
Taux d'occupation	F1	0.96250	0.96479
	F2	0.32083	0.31853
	F3	0.16667	0.16667

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Répartition statistique lacunes sur F1 + F2, baniso	Répartition statistique des lacunes sur F1+F2 + affinement sous contraintes (occ max = 1,2833), baniso	Répartition statistique des lacunes sur F1+F2 + affinement sous contraintes (occ max = 1,2833), F1 et F2 baniso + F3 Biso
Facteurs d'accord	Rp	12.7	12.7	13.2
	Rwp	11	11	11.5
	Rexp	9.1	9.1	9.09
	Chi2	1.47	1.47	1.60
	Rbragg	3.253	3.205	3.728
Taux d'occupation	F1	0.96250	0.95770	0.95381
	F2	0.32083	0.32562	0.32952
	F3	0.16667	0.16667	0.16667

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Lacunes sur F1, Biso	Lacunes sur F1, baniso	Lacunes sur F1, baniso (+ corrections A. Jouanneaux)
Facteurs d'accord	Rp	18	12.7	12.4
	Rwp	16.4	11	10.9
	Rexp	9	9.1	9
	Chi2	3.31	1.47	1.48
	Rbragg	8.581	3.202	3.25
Taux d'occupation	F1	0.95000	0.95000	0.95000
	F2	0.33333	0.33333	0.33333
	F3	0.16667	0.16667	0.16667

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Lacunes sur F2, Biso	Lacunes sur F2, baniso
Facteurs d'accord	Rp	18.2	13.6
	Rwp	16.8	11.9
	Rexp	9.03	9.1
	Chi2	3.47	1.71
	Rbragg	8.733	4.366
Taux d'occupation	F1	1.00000	1.00000
	F2	0.28333	0.28333
	F3	0.16667	0.16667

$La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$		Lacunes sur F3, Biso	Lacunes sur F3, baniso
Facteurs d'accord	Rp	19	14
	Rwp	17.6	12.3
	Rexp	9.06	9.1
	Chi2	3.76	1.82
	Rbragg	9.338	4.881
Taux d'occupation	F1	1.00000	1.00000
	F2	0.33333	0.33333
	F3	0.11667	0.11667

**Figure 5 :** Liste de tous les modèles d'affinements appliqués au cas de  $La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$  : les changements principaux sont détaillés pour chaque cas (e.g. différence de répartition des lacunes sur les sites des atomes de fluor) ainsi que les valeurs des facteurs d'accord et des taux d'occupation.

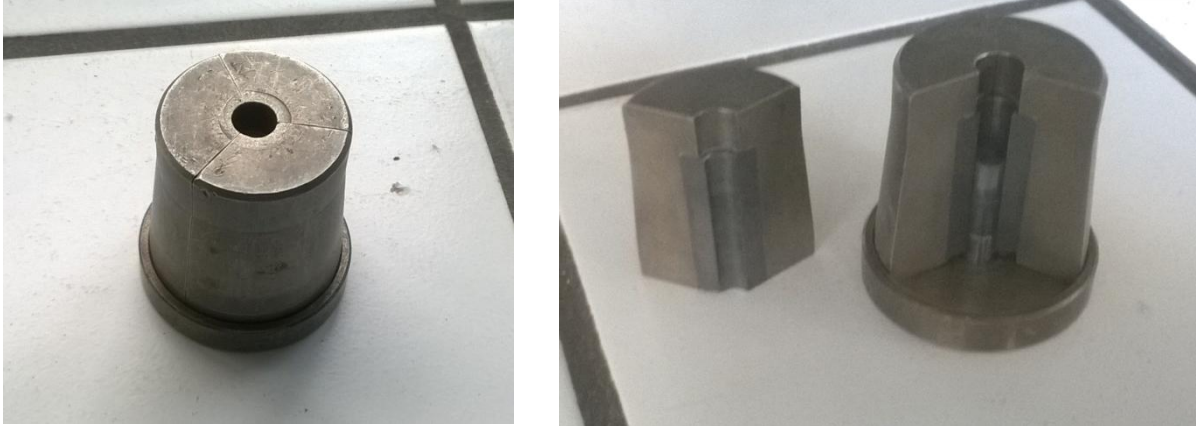
## II.4. Probabilités d'existence des environnements des atomes de fluor

**Tableau 2 :** Probabilités d'existence (%) des environnements  $FLa_{4-y}Ba_y$  (pour F1) et  $FLa_{3-y}Ba_y$  (pour F2 ou F3) dans la solution solide  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $x = 0.05$  et  $0.15$ ), en considérant une répartition aléatoire des atomes de Ba sur le site 6f.

<u>x</u>	<u>Site</u>	<u>FLa<sub>4</sub></u>	<u>FLa<sub>3</sub>Ba</u>	<u>FLa<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub></u>	<u>FLaBa<sub>3</sub></u>	<u>FBa<sub>4</sub></u>
0.03	F1	88.5	11.0	0.5	0.0	0.0
0.05	F1	81.5	17.1	1.4	0.0	0.0
0.07	F1	74.8	22.5	2.5	0.1	0.0
0.10	F1	65.6	29.2	4.9	0.4	0.0
<u>x</u>	<u>Site</u>	<u>FLa<sub>3</sub></u>	<u>FLa<sub>2</sub>Ba</u>	<u>FLaBa<sub>2</sub></u>	<u>FBa<sub>3</sub></u>	
0.03	F2 ou F3	91.3	8.5	0.3	0.0	
0.05	F2 ou F3	85.7	13.5	0.7	0.0	
0.07	F2 ou F3	80.4	18.2	1.4	0.0	
0.10	F2 ou F3	72.9	24.3	2.7	0.1	

## II.5. Pastilleuses

### II.5.1. Matrice décomposable



*Figure 6 : Matrice de pastilleuse ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ) utilisée à l'ICMCB*

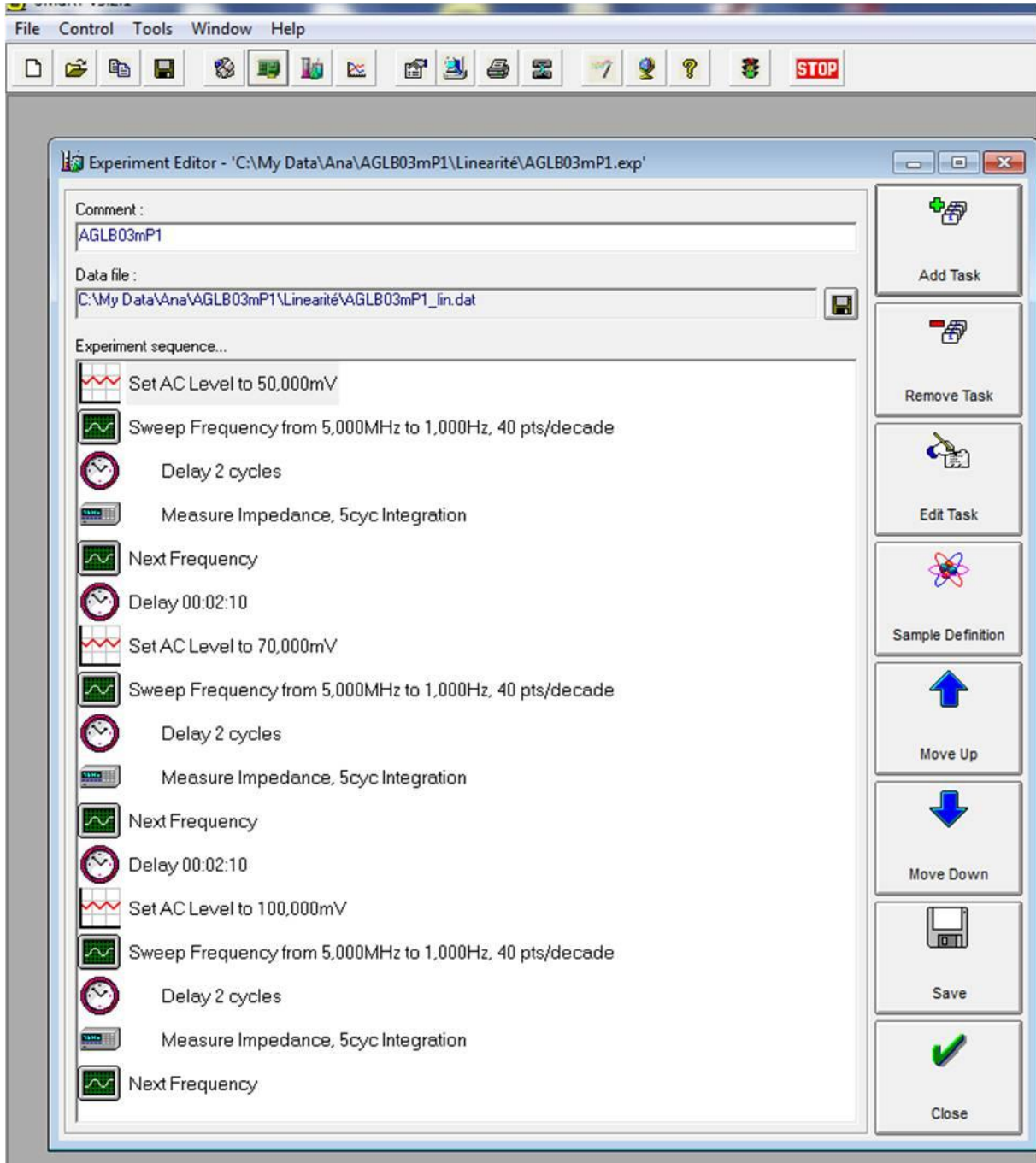
### II.5.2. Matrice entière



*Figure 7 : Matrice de pastilleuse ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ) utilisée à l'IMMM.*

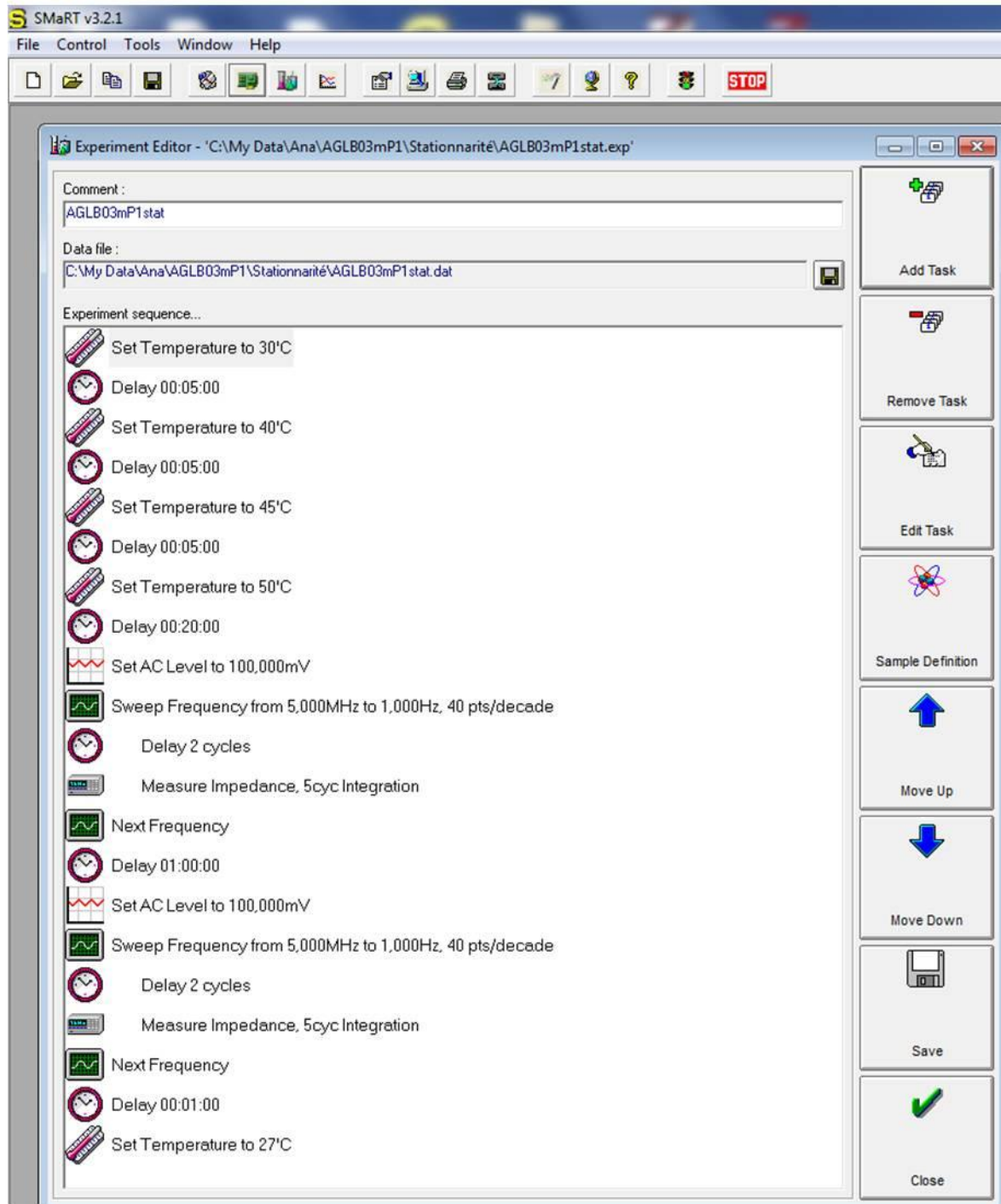
## II.6. Programmes du logiciel SMaRT concernant les mesures d'impédance

### II.6.1. Linéarité



*Figure 8 : Capture d'écran du programme utilisé pour les tests de linéarité.*

## II.6.2. Stationnarité



*Figure 9 : Capture d'écran du programme utilisé pour les tests de stationnarité.*



### II.6.3. Mesure complète

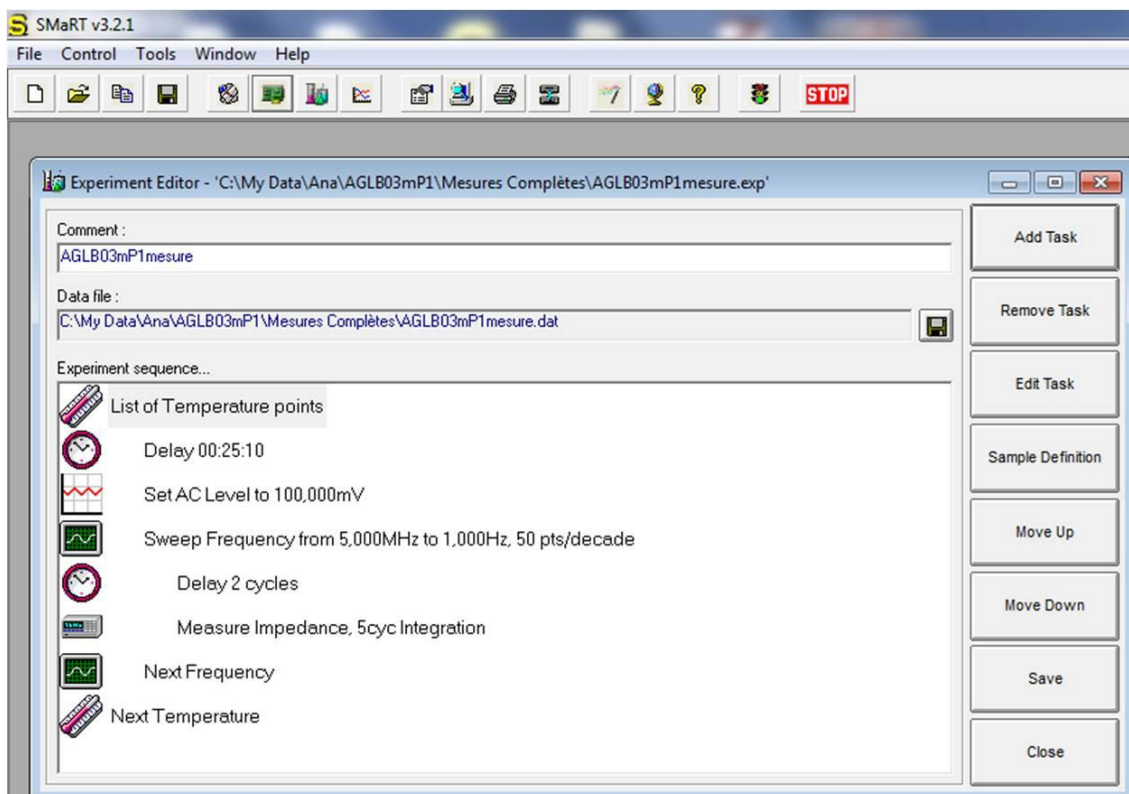


Figure 10 : Capture d'écran du programme utilisé pour les mesures d'impédance proprement dites.

## II.7. Exemples de diagrammes de Nyquist

### II.7.1. Linéarité

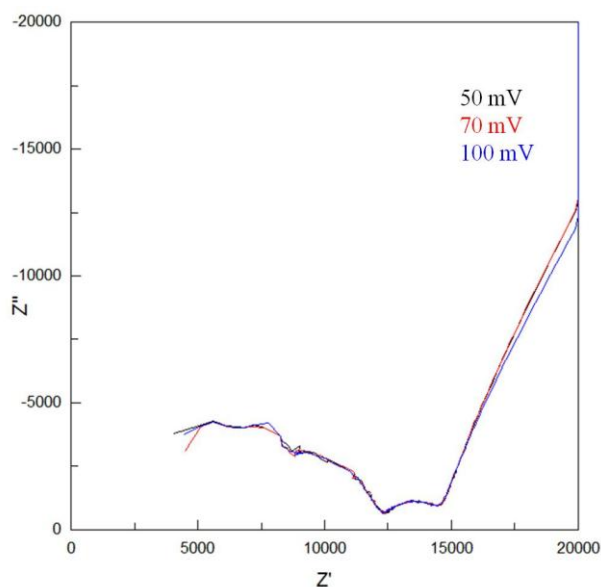
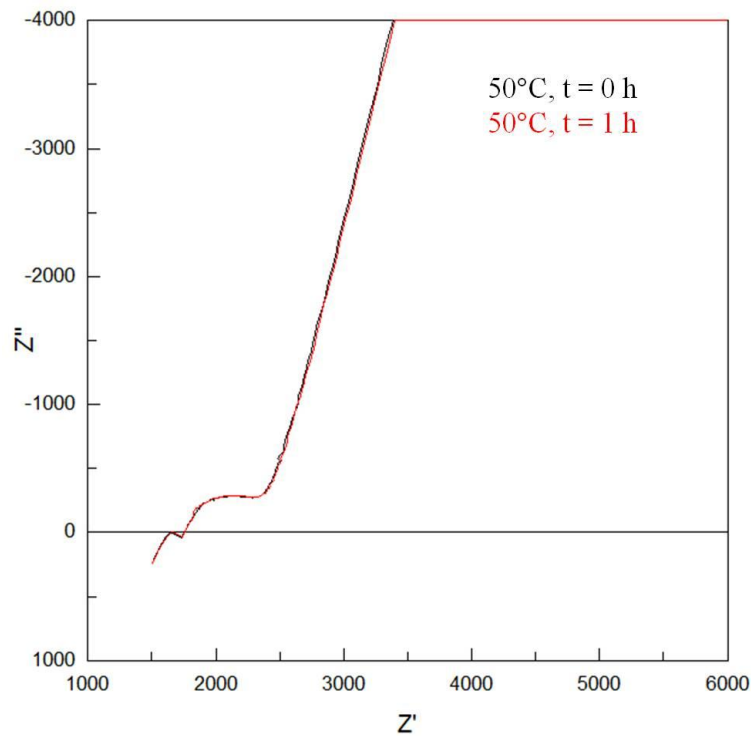


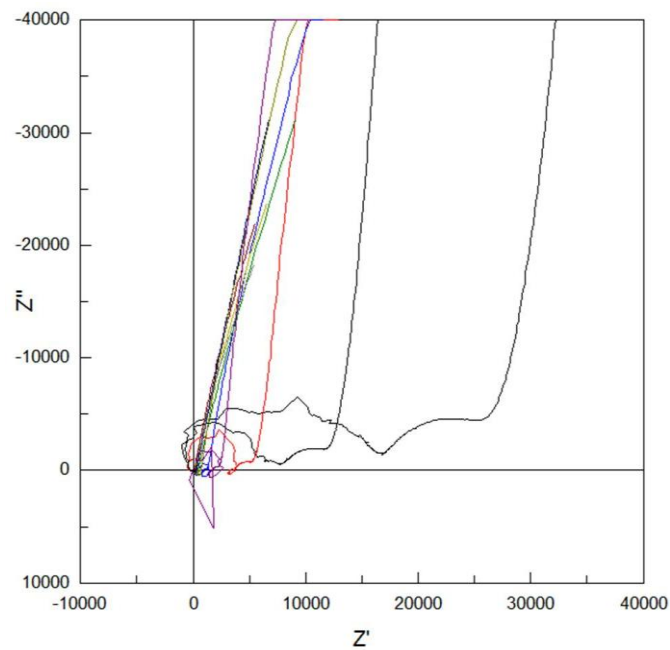
Figure 11 : Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  dans un diagramme de Nyquist lors d'un test de linéarité (cf. programme en Figure 8).

### II.7.2. Stationnarité



**Figure 12 :** Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  dans un diagramme de Nyquist lors d'un test de stationnarité (cf. programme en **Figure 9**).

### II.7.3. Mesure complète



**Figure 13 :** Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  dans un diagramme de Nyquist lors d'une mesure d'impédance (cf. programme en **Figure 10**). Les températures les plus élevées correspondent aux impédances les plus faibles.

## II.8. Broyage Planétaire

### II.8.1. Principe

Le broyage planétaire permet de former des alliages métalliques ou des solutions solides, à partir d'éléments purs sous forme de poudre, ou de minimiser la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique. Dans ce type de broyeur, les jarres tournent en sens opposé au plateau sur lequel elles se trouvent. Cette double rotation engendre, en fonction du rapport force centripète / force centrifuge, deux phénomènes :

- Des chocs (bille-bille et bille-paroi) qui créent des fractures au sein des grains.
- Des frictions (bille-paroi) qui tendent à souder les grains.

On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés.

L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres, l'impact des plus déterminants étant étudié en détails dans le **Chapitre 2** :

- Vitesse de rotation,
- Rapport masse échantillon/masse billes (variant de 1/6 à 1/26),
- Volume libre à l'intérieur de la jarre,
- Le temps de broyage,
- La nature des billes,...

### II.8.2. Appareillage

Les poudres microcristallines ont été broyées mécaniquement dans un broyeur planétaire de marque FRITSCH (**Figure 14**). Cet appareil a l'avantage de pouvoir faire varier plusieurs paramètres : la vitesse, jusqu'à 1100 tr/min, le temps de pause, le nombre de cycles rotation/pause et le choix d'une inversion de rotation à chaque cycle. Il est aussi possible de choisir le matériau des jarres et le nombre de billes (l'agate ( $\text{SiO}_2$ ) ou l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ )). Ces matériaux sont connus pour leur grande résistance à l'abrasion.





*Figure 14 : Broyeur planétaire Pulvérisette 7 premium line.*

### II.8.3. Mode opératoire

La préparation des jarres s'effectue dans notre cas en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée, pour éviter au maximum l'adsorption de groupements OH par les fluorures utilisés. en introduisant la masse d'échantillon pesée au préalable, en ajoutant la quantité de billes suffisante pour écraser tout le volume de poudre, en les recouvrant éventuellement d'éthanol, en installant un joint torique et en refermant les jarres. Ces dernières sont alors fixées dans le broyeur planétaire pour subir les cycles de broyage. Elles doivent avoir la même masse pour assurer l'homogénéité du broyage. La récupération de la poudre obtenue se déroule également en boîte à gants.

## II.9. Caractérisation par DRX de la taille des particules

### II.9.1. Les imperfections structurales de l'échantillon (f)

Les imperfections structurales de l'échantillon (f) sont regroupées en deux catégories : les effets de taille de cristallite et de microcontraintes. Dans le cas où la taille des domaines de diffraction cohérente devient inférieure à typiquement  $1000 \cdot \lambda$ , un élargissement des pics de diffraction est observé. Une étude détaillée de l'élargissement par de petits cristallites a conduit Scherrer<sup>(28)</sup> à proposer la relation suivante :

$$\beta_S^{(f)}(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

$\beta_S^{(f)}(2\theta)$  est la largeur intégrale (indice S pour "Size"), L la taille réelle du domaine de diffraction cohérente mesurée dans la direction du vecteur de diffusion, K la constante de Scherrer qui dépend de la forme du cristallite et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement. D'après cette relation, l'élargissement des pics varie comme l'inverse de  $\cos \theta$  dans l'espace

2 $\theta$ . Par convention, la taille réelle L est prise égale à  $V^{1/3}$  où V est le volume du cristallite. La dimension apparente moyenne en volume  $\langle L \rangle^{(29)}$ , définie par la relation suivante, est indépendante de la forme du cristallite :

$$L = K\langle L \rangle = V^{1/3} \quad \text{soit} \quad \beta_S^{(f)}(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos \theta}$$

L'autre effet d'élargissement des pics est dû à la présence de champs de micro-contraintes dans le cristallite. Leur cause est multiple : présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatation ou contraction thermique, fluctuations locales de composition. La limite maximum e du taux de déformation du réseau cristallin, mesurée dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants, a été introduite par Stokes et Wilson (1944) qui ont proposé la relation suivante :

$$\beta_D^{(f)}(2\theta) = 4. e. \tan \theta \quad (\text{indice D pour " Distorsion "})$$

Différentes méthodes existent pour extraire les valeurs permettant de quantifier ces deux effets. Dans ce travail, la méthode des largeurs intégrales a été appliquée. Elle a été établie à l'origine par Klug & Alexander [30], puis généralisée par Langford [31,32] qui a montré qu'une modélisation correcte de chaque type d'élargissement devait être effectuée à l'aide d'une fonction de Voigt. L'effet de taille est donc caractérisé par les deux contributions gaussienne et lorentzienne  $\beta_{GS}^{(f)}(2\theta)$  et  $\beta_{LS}^{(f)}(2\theta)$ , et l'effet de micro-contrainte par les deux contributions  $\beta_{GD}^{(f)}(2\theta)$  et  $\beta_{LD}^{(f)}(2\theta)$ . L'élargissement total, quantifié par la largeur intégrale pour la partie lorentzienne  $\beta_L^{(f)}(2\theta)$  et  $\beta_G^{(f)}(2\theta)$  pour la partie gaussienne, est obtenu en utilisant les propriétés classiques de convolution de ces fonctions :

$$\beta_L^{(f)}(2\theta) = \beta_{LS}^{(f)}(2\theta) + \beta_{LD}^{(f)}(2\theta)$$

$$\left(\beta_G^{(f)}(2\theta)\right)^2 = \left(\beta_{GS}^{(f)}(2\theta)\right)^2 + \left(\beta_{GD}^{(f)}(2\theta)\right)^2$$

C'est cette méthode qui est appliquée dans le programme FullProf. Précédemment, le profil de diffraction  $h(2\theta)$  observé expérimentalement a été défini comme le produit de convolution des fonctions d'échantillon  $f(2\theta)$  et instrumentale  $g(2\theta)$  :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) + \text{fond continu}$$

L'analyse microstructurale consiste à extraire du diagramme de diffraction observé  $h(2\theta)$  l'information relative aux effets de taille et de micro-contraintes qui peuvent s'exercer au sein des cristallites. Cette information est contenue dans le profil d'échantillon  $f(2\theta)$  qui ne peut pas être mesuré directement. La détermination de  $f(2\theta)$  passe donc par la mesure

préalable des profils observé  $h(2\theta)$  et instrumental  $g(2\theta)$ , puis par la déconvolution du produit de convolution précédent.

L'utilisation de la fonction analytique Pseudo-Voigt TCH présente un double intérêt. D'une part, la déconvolution peut être effectuée simplement et d'autre part, certains paramètres ajustables de la fonction TCH contiennent l'information relative aux effets de taille et de micro-contraintes. Ceci est explicité plus loin (cf. **II.9.4**).

### II.9.2. Mesure du profil instrumental $g(2\theta)$

Le profil instrumental  $g(2\theta)$  peut être facilement mesuré en utilisant un échantillon de référence qui doit obéir aux critères suivants :

- être chimiquement et structurellement bien caractérisé ;
- ne présenter aucun défaut cristallin susceptible d'élargir les pics de diffraction ;
- fournir un nombre de réflexions suffisant sur tout le domaine angulaire afin de pouvoir interpoler facilement la fonction IRF  $g(2\theta)$ .

L'échantillon de référence est généralement le borure de lanthane  $\text{LaB}_6$  (NIST Standart Ref. Material 660). Le diagramme de diffraction de  $\text{LaB}_6$  doit être enregistré dans les mêmes conditions instrumentales que les échantillons pour lesquels l'analyse microstructurale est effectuée. Le diagramme de  $\text{LaB}_6$  est ensuite affiné avec la fonction TCH par la méthode du profil global (méthode de Rietveld ou Le Bail) dans le domaine angulaire  $2\theta = 5-100^\circ$  en utilisant le programme Fullprof. Les paramètres instrumentaux suivants ont été obtenus :

$$U^{(g)} = 0,00945 ; V^{(g)} = -0,01058 ; W^{(g)} = 0.00405 \text{ (deg}^2\text{)} ;$$

$$X^{(g)} = 0.01000 \text{ et } Y^{(g)} = 0.02088 \text{ deg.}$$

### II.9.3. Mesure du profil expérimental $h(2\theta)$

Le diagramme de diffraction expérimental est analysé de manière analogue à celui de l'échantillon de référence par la technique d'affinement du profil global en modélisant les profils à l'aide de la fonction TCH, ce qui permet de déterminer les paramètres de profil expérimental  $U^{(h)}$ ,  $V^{(h)}$ ,  $W^{(h)}$ ,  $X^{(h)}$  et  $Y^{(h)}$ .

### II.9.4. Déconvolution et détermination du profil de l'échantillon $f(2\theta)$

La déconvolution permettant de déterminer les contributions d'échantillon lorentzienne et gaussienne  $H_L^{(f)}(2\theta)$  et  $H_G^{(f)}(2\theta)$  est effectuée grâce aux propriétés classiques

de convolution des fonctions lorentzienne et gaussienne rappelées dans les relations suivantes :

$$H_L^{(h)}(2\theta) = H_L^{(f)}(2\theta) + H_L^{(g)}(2\theta) \text{ et } \left(H_G^{(h)}(2\theta)\right)^2 = \left(H_G^{(f)}(2\theta)\right)^2 + \left(H_G^{(g)}(2\theta)\right)^2$$

A partir de la contribution lorentzienne de la fonction TCH, la fonction suivante est obtenue :

$$H_L^{(f)}(2\theta) = (X^{(h)} - X^{(g)}) \cdot \tan \theta + \frac{(Y^{(h)} - Y^{(g)})}{\cos \theta}$$

$$\text{Soit } H_L^{(f)}(2\theta) = X^{(f)} \cdot \tan \theta + \frac{Y^{(f)}}{\cos \theta}$$

En divisant  $H_L^{(f)}(2\theta)$  par le facteur de forme  $\phi_L$ , la largeur intégrale  $\beta_L^{(f)}(2\theta)$  est obtenue. Cette largeur intégrale contient un terme en  $\tan \theta$  qui correspond à la dépendance angulaire de l'effet de micro-contrainte, et un terme en  $1/\cos \theta$  associé à l'effet de taille. En identifiant les différents termes avec ceux des produits de convolution des largeurs intégrales donnés en **II.9.1**, il en résulte :

$$\beta_{LS}^{(f)}(2\theta) = \frac{Y^{(f)}}{\phi_L \cdot \cos \theta} \quad \text{et} \quad \beta_{LD}^{(f)}(2\theta) = \frac{X^{(f)}}{\phi_L} \cdot \tan \theta$$

En appliquant le même type de calcul à la partie gaussienne, il vient :

$$\left(H_G^{(f)}(2\theta)\right)^2 = U^{(f)} \cdot \tan^2 \theta + V^{(f)} \cdot \tan \theta + W^{(f)}$$

$$\text{Avec } U^{(f)} = (U^{(h)} - U^{(g)}), \text{ etc}$$

La largeur intégrale  $\beta_G^{(f)}(2\theta)$  est obtenue en divisant  $H_G^{(f)}(2\theta)$  par  $\phi_G$ . Cette largeur intégrale contient un terme  $U^{(f)} \cdot \tan^2 \theta$  lié à l'effet de micro-contraintes. Les deux autres paramètres  $V^{(f)}$  et  $W^{(f)}$  n'ont pas de signification physique en termes d'effet microstructural et sont fixés à zéro dans les affinements de profil. Il n'existe pas de terme associé à l'effet de taille pour la largeur intégrale gaussienne. Dans les logiciels comme FullProf, et en accord avec la méthode d'analyse de Voigt (Langford), un terme supplémentaire dans l'expression de la largeur gaussienne de la fonction TCH a été introduit, ce qui conduit à la fonction TCH "modifiée" :

$$\left(H_G^{(f)}(2\theta)\right)^2 = U^{(f)} \cdot \tan^2 \theta + \frac{P^{(f)}}{\cos^2 \theta}$$

En identifiant les différents termes avec ceux des produits de convolution des largeurs intégrales donnés en **II.9.1**, on trouve :

$$\beta_{GS}^{(f)}(2\theta) = \frac{\sqrt{P^{(f)}}}{\phi_G \cdot \cos \theta} \quad \text{et} \quad \beta_{GD}^{(f)}(2\theta) = \frac{\sqrt{U^{(f)}}}{\phi_G} \cdot \tan \theta$$

À partir des valeurs des quatre paramètres  $U^{(f)}$ ,  $P^{(f)}$ ,  $X^{(f)}$  et  $Y^{(f)}$  associés aux quatre contributions  $\beta_{GS}^{(f)}(2\theta)$ ,  $\beta_{LS}^{(f)}(2\theta)$ ,  $\beta_{GD}^{(f)}(2\theta)$  et  $\beta_{LD}^{(f)}(2\theta)$ , la taille apparente moyenne en volume  $\langle L \rangle$  peut être calculée (le calcul détaillé est donné dans le paragraphe suivant) ainsi que la limite supérieure de déformation "e" pour chaque famille de plans réticulaires.

### II.9.5. Détermination de la taille apparente moyenne en volume

Le calcul de  $\langle L \rangle$  fait intervenir les deux contributions de taille lorentzienne et gaussienne :

$$\beta_{LS}^{(f)}(2\theta) = \frac{Y^{(f)}}{\phi_L \cdot \cos \theta} \quad \text{et} \quad \beta_{GS}^{(f)}(2\theta) = \frac{\sqrt{P^{(f)}}}{\phi_G \cdot \cos \theta}$$

Différents cas se présentent selon la valeur de  $Y^{(f)}$  et  $P^{(f)}$  :

- si  $Y^{(f)} = 0$  et  $P^{(f)} = 0$ , il n'y a pas d'élargissement de raie dû à la taille des cristallites si  $Y^{(f)} \neq 0$  et  $P^{(f)} = 0$ , l'élargissement de taille est d'origine purement lorentzienne ; la largeur intégrale  $\beta_S^{(f)}(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cdot \cos \theta}$  est égale à  $\beta_{LS}^{(f)}(2\theta) = \frac{Y^{(f)}}{\phi_L \cdot \cos \theta}$ , il en résulte la valeur de  $\langle L \rangle$

$$: \quad \langle L \rangle = \frac{\phi_L \cdot \lambda}{Y^{(f)}}$$

- si  $Y^{(f)} = 0$  et  $P^{(f)} \neq 0$ , l'élargissement de taille est d'origine purement gaussien ; la largeur intégrale  $\beta_S^{(f)}(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cdot \cos \theta}$  est égale à  $\beta_{GS}^{(f)}(2\theta) = \frac{\sqrt{P^{(f)}}}{\phi_G \cdot \cos \theta}$ , il en résulte la

$$\text{valeur de } \langle L \rangle : \quad \langle L \rangle = \frac{\phi_G \cdot \lambda}{\sqrt{P^{(f)}}}$$

- si  $Y^{(f)} \neq 0$  et  $P^{(f)} \neq 0$  : c'est le cas général où l'effet de taille est modélisé par les deux contributions gaussienne et lorentzienne. En utilisant les propriétés de la fonction de Voigt<sup>(33)</sup>, il est montré que l'expression de la largeur intégrale  $\beta_S^{(f)}(2\theta)$  est donnée par :

$$\beta_S^{(f)}(2\theta) = \beta_{GS}^{(f)}(2\theta) \cdot \frac{e^{(-k_s^2)}}{1 - \text{erf}(k_s)}$$

où erf est la fonction erreur et  $k_s = \frac{\beta_{LS}^{(f)}(2\theta)}{\sqrt{\pi} \cdot \beta_{GS}^{(f)}(2\theta)}$  est le rapport des largeurs intégrales

caractéristique d'une fonction de Voigt, soit ici :  $k_s = \frac{\phi_G}{\phi_L} \cdot \frac{Y^{(f)}}{\sqrt{\pi \cdot P^{(f)}}}$

$$\text{La taille apparente } \langle L \rangle \text{ vaut donc : } \langle L \rangle = \frac{\phi_G \cdot \lambda}{\sqrt{P^{(f)}}} \cdot \frac{(1 - \text{erf}(k_s))}{e^{(-k_s^2)}}$$

La même procédure de calcul peut être appliquée pour la détermination de la limite supérieure de déformation "e".

En pratique, l'analyse microstructurale à l'aide de FullProf s'effectue de la manière suivante :

- 1) Les paramètres instrumentaux  $U^{(g)} = 0,00945$  ;  $V^{(g)} = -0,01058$  ;  $W^{(g)} = 0,00405$  ( $\text{deg}^2$ ) ;  $X^{(g)} = 0,01000$  et  $Y^{(g)} = 0,02088$  deg., obtenus à partir de l'affinement du diagramme de diffraction de  $\text{LaB}_6$  (cf. **II.9.2**) et qui définissent l'IRF sont inclus dans un fichier \*.irf (fichier lu comme une donnée d'entrée par le programme FullProf),
- 2) L'affinement du diagramme de diffraction expérimental  $h(2\theta)$  est effectué en ajustant, non pas les paramètres de la fonction TCH du profil (h), mais directement ceux de la fonction TCH modifiée  $U^{(f)}$ ,  $P^{(f)}$ ,  $X^{(f)}$  et  $Y^{(f)}$ . jusqu'à obtenir le meilleur ajustement de profil possible (quantifié par les facteurs de confiance). La déconvolution est réalisée en interne par FullProf qui génère automatiquement en fin d'affinement un fichier de sortie \*.mic contenant les largeurs intégrales associées à chaque réflexion ainsi que les paramètres de microstructure  $\langle L \rangle$  et  $e$  calculés en utilisant le modèle de Langford et les équations décrites ci-dessus.

### II.9.6. Élargissement isotrope et anisotrope

Quand l'élargissement dû à la microstructure de l'échantillon peut être modélisé au cours de l'affinement Rietveld (ou Le Bail) à l'aide de ce maximum de 4 paramètres, l'élargissement est dit "isotrope", c'est à dire que la taille  $\langle L \rangle$  et la limite de déformation  $e$  ont même valeur pour toutes les réflexions.

Quand ce n'est pas le cas, l'élargissement est dit anisotrope, c'est à dire que l'élargissement dépend des indices de Miller  $hkl$  des différentes réflexions. Pour tenir compte de l'anisotropie, de nouveaux termes sont inclus dans la fonction TCH qui prend la forme suivante dans FullProf :

$$H_L(2\theta) = [X + \zeta \cdot D_{ST}(\alpha_D)] \cdot \tan \theta + \frac{[Y + F(\alpha_Z)]}{\cos \theta}$$

$$(H_G(2\theta))^2 = [U + (1 - \zeta)^2 \cdot D_{ST}^2(\alpha_D)] \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta}$$

(U,  $\alpha_D$ , X) et (Y, P,  $\alpha_Z$ ) sont les paramètres respectivement liés à l'effet de microcontrainte et à l'effet de taille. Les modèles d'anisotropie sont décrits par les fonctions

$D_{ST}(\alpha_D)$  et  $F(\alpha_Z)$ . En ce qui concerne l'effet de taille, plusieurs modèles sont inclus dans FullProf : un modèle général utilisant les harmoniques sphériques où le nombre de paramètres affinables est lié à la symétrie du groupe ponctuel du cristal, et deux modèles simplifiés, contenant chacun un seul paramètre affuable, qui décrivent la géométrie des cristallites soit sous forme de plaquette, soit sous forme d'aiguille. Comme dans le cas isotrope, FullProf génère automatiquement en fin d'affinement un fichier de sortie \*.mic contenant les paramètres de microstructure  $\langle L \rangle$  et  $e$  dont les valeurs ne sont pas égales pour toutes les réflexions.

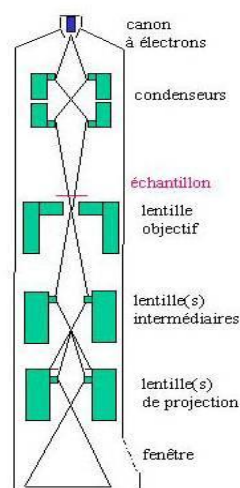
## II.10. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

### II.10.1. Principe

La caractérisation fine de particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres nécessite d'utiliser une technique de pointe telle que la microscopie électronique à transmission afin d'avoir une résolution suffisante. En effet, l'utilisation d'un faisceau d'électrons, dont la longueur d'onde est environ 100 000 fois plus petite que celle de la lumière, permet d'atteindre une résolution de l'ordre de l'angström dans certaines conditions. Cependant, les électrons interagissent fortement avec la matière et pénètrent peu dans les matériaux. Les particules observées doivent donc être minces, c'est-à-dire presque transparentes aux électrons, en général quelques centaines d'angström.

### II.10.2. Appareillage

Le MET utilisé au sein du laboratoire (**Figure 15** gauche), installé en 2012, est de marque JEOL 2100. Il fonctionne à 200 kV et est équipé d'une sonde pour la microanalyse X qui permet de réaliser simultanément l'analyse chimique de l'échantillon observé. Un schéma simplifié de la colonne d'un MET est représenté sur la **Figure 15** droite.



**Figure 15 :** Photographie du MET de l'IMMM (à gauche) - Schéma de la colonne d'un MET (à droite)

La source d'électrons, appelée canon à électrons, est un monocristal  $\text{LaB}_6$  taillé en pointe, chauffé à environ  $1500^\circ\text{C}$  et soumis à une forte différence de potentiel (200kV). Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur l'échantillon par deux lentilles qui constituent le système condenseur. Une zone très petite de l'échantillon est ainsi éclairée (environ  $1\mu\text{m}^2$ ). Après avoir traversé et interagi avec l'échantillon, les électrons entrent dans le système optique proprement dit constitué de différentes lentilles électromagnétiques :

- la première lentille, la lentille-objectif, permet d'obtenir à la fois un diagramme de diffraction dans son plan focal et une image agrandie de l'objet dans son plan image,
- les lentilles suivantes, dites lentilles intermédiaires, permettent de visualiser soit le plan image, soit le plan focal de la lentille objectif,
- enfin, les lentilles de projection permettent d'agrandir encore l'image.

L'observation se fait sur un écran fluorescent à travers une fenêtre et par deux caméras CCD permettant une acquisition rapide d'images de qualité.

Deux modes d'observation complémentaires sont donc simultanément disponibles dans un MET : le mode image et le mode diffraction. Le mode image permet d'observer les cristallites de l'échantillon, de repérer leur forme, leur taille exacte et la présence possible de zone amorphe. Dans certaines conditions, la structure à l'échelle atomique du matériau peut aussi être visualisée (haute résolution). Le mode diffraction permet d'étudier le réseau réciproque et d'accéder aux paramètres de maille, à la symétrie et au symbole d'extinction.

Dans notre cas, compte tenu de la petite taille des cristallites, le diagramme de diffraction sera constitué par la superposition des diagrammes de diffraction des cristallites. Si



suffisamment de cristallites participent à ce diagramme, il sera constitué d'anneaux concentriques. En mesurant le rayon des anneaux ( $R_{hkl}$ ), il est alors possible de déterminer les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  correspondantes à partir de l'équation suivante :

$$R_{hkl} d_{hkl} = \lambda.L$$

$R_{hkl}$  : rayon du cercle de diffraction  
 $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire  
 $\lambda$  : longueur d'onde des électrons  
 $L$  : distance entre la caméra et le porte-échantillon

### II.10.3. Mode opératoire

Pour préparer l'échantillon à étudier, une très faible quantité de poudre (quelques milligrammes) est mise en suspension dans l'éthanol absolu. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué et, après évaporation du solvant, la grille est introduite dans le microscope.

## II.11. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

### II.11.1. Principe

La variation de masse d'un produit, soumis à un régime de température variable, est mesurée. Elle rend compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption, l'oxydation. Les appareils commercialisés sont souvent basés sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique.

### II.11.2. Appareillage

L'appareillage disponible au laboratoire est un analyseur thermogravimétrique Q600 SDT (**Figure 16**). Il se compose d'un four permettant de gérer la température et d'une balance à fléau sur laquelle repose la nacelle en platine contenant l'échantillon. L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données.

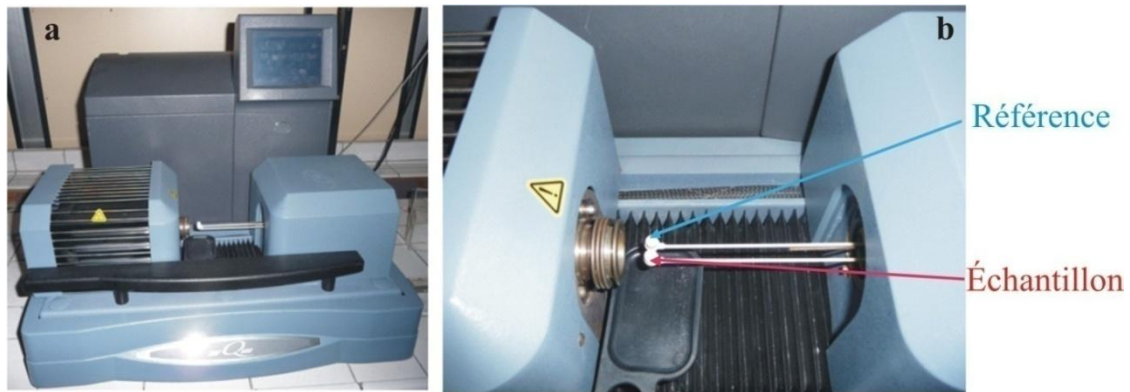


Figure 16 : a) Analyser thermogravimétrique Q600 SDT, b) Intérieur Q600 SD

### II.11.3. Mode opératoire

La nacelle est tarée dans les conditions de l'expérience (atmosphère, ...). L'échantillon à analyser est broyé puis introduit dans la nacelle pour obtenir une masse comprise entre 10 et 20 mg. Différent gaz protecteur peuvent être utilisés selon la nature des phases considérées : vide, Ar et O<sub>2</sub>. Dans notre cas, les conditions suivantes ont été choisies : gaz protecteur N<sub>2</sub> (20 mL/min), mélange porteur (60 mL/min). La gamme de température s'étale entre la température ambiante et 900°C pour des vitesses de montée de 1 ou 5°C.min<sup>-1</sup>.

## II.12. Exploitation des résultats du plan d'expériences

Le calcul des effets des facteurs (a,b,c,d,e) peut être effectué très facilement avec un simple tableur. Rappelons que l'expression du modèle linéaire est extrêmement simple (**Équation 1**) et ne tient pas compte des couplages entre facteurs. Ce calcul des effets n'est détaillé que pour la réponse « taille des particules (nm) » ; ce sont les mêmes étapes qui sont appliquées pour les réponses « Pollution DRX » et « Pollution MET » (pour cette dernière, la réponse quantitative est définie par une échelle arbitraire décrite au **Chapitre 2**). **Le Erreur ! source du renvoi introuvable.** représente les résultats pour la réponse « taille des particules (nm) » vis-à-vis de la matrice de codage présentée dans le texte : les valeurs de la taille sont dispersées de part et d'autre de la cible (20 nm).

$$\text{Taille des particules } (T_p) = \text{constante} + aA + bB + cC + dD + eE$$

**Équation 1** : Expression mathématique de la taille des particules en fonction de cinq facteurs du broyage identifiés (A-temps, B-milieu, C-vitesse, D-matériau et E-nombre de billes) et de leurs effets respectifs a, b, c, d et e.

**Tableau 3 : Matrice des essais à réaliser dans le cadre de notre plan d'expériences**

Essai n°	Constante	A = Temps (h)	B = Milieu	C = Vitesse (rpm)	D = Matériau	E = Nb billes	Taille des particules (nm)
1	1	-1	-1	-1	1	1	61
2	1	1	-1	-1	-1	-1	23
3	1	-1	1	-1	-1	-1	15
4	1	1	1	-1	1	1	15
5	1	-1	-1	1	-1	1	32
6	1	1	-1	1	1	-1	19
7	1	-1	1	1	1	-1	21
8	1	1	1	1	-1	1	11

Le meilleur jeu de coefficients est déterminé à partir des valeurs expérimentales des résultats d'essais par régression linéaire. En appelant X la matrice du modèle, Y le vecteur des réponses et Z le vecteur des coefficients du modèle, il est possible de montrer que les coefficients du modèle peuvent être calculés à partir de l'équation matricielle suivante :

$$Z = ({}^tXX)^{-1} \cdot {}^tXY$$

**Équation 2** : calcul des coefficients du modèle (Z) avec X la matrice du modèle et Y le vecteur des réponses.

Comme la table L<sub>8</sub> du plan d'expériences est orthogonale, les coefficients du modèle peuvent être calculés selon l'**Équation 2**, à l'aide de la fonction « sommeprod » d'Excel, moyennée ensuite par le nombre d'expériences (8). Les valeurs brutes de ces coefficients sont rassemblées, pour chaque facteur et chaque réponse, dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4 : Coefficients du modèle Équation 1 = valeurs brutes des effets pour chaque réponse**

Réponse	Constante	Temps	Milieu	Vitesse	Matériau	Nb billes	Somme des valeurs absolues
Taille des particules	24,59	-7,67	-9,07	-3,88	4,39	5,03	30,04
Pollution DRX	5,78	3,23	0,53	2,98	-5,78	2,98	15,48
Pollution MET	2,88	0,63	-0,38	1,38	-0,38	0,38	3,13

Pour être représentées de la façon la plus claire possible, les valeurs des effets sont ensuite normées par rapport à la somme, pour chaque réponse, des valeurs absolues. Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le **Tableau 5** et peuvent être affichés sous forme d'histogramme (**Figure 36** du **Chapitre 2**), lançant ensuite la discussion autour des réglages des différents facteurs à choisir pour minimiser les réponses étudiées.

À noter qu'il est également possible d'utiliser la représentation de Pareto : dans cette dernière, la contribution de chaque facteur est égale au carré de la valeur de son effet divisé par la somme des carrés de tous les effets. Mais cette méthode a pour conséquence de privilégier de façon excessive les effets prépondérants.

<i>Tableau 5 : Valeurs normées des effets des facteurs pour chaque réponse.</i>						
<b>Réponse</b>	<b>Constante</b>	<b>Temps</b>	<b>Milieu</b>	<b>Vitesse</b>	<b>Matériau</b>	<b>Nb billes</b>
<i>Taille des particules</i>	-26%	-30%	-13%	15%	17%	-26%
<i>Pollution DRX</i>	21%	3%	19%	-37%	19%	21%
<i>Pollution MET</i>	20%	-12%	44%	-12%	12%	20%

### III. Chapitre 3

#### III.1. Paramètres de maille pour les nouvelles solutions solides

##### III.1.1. $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ ( $5 \leq x < 20$ )

<i>Tableau 6 : Paramètres de maille de la solution solide de type tysonite <math>\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}</math>, obtenus par affinement Rietveld de données DRX.</i>							
$\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$	x = 0	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10	x = 0.13	x = 0.15	x = 0.17
a (Å)	6.9544(1)	6.9475(1)	6.9439(1)	6.9369(1)	6.9327(1)	6.9254(1)	6.9217(1)
c (Å)	7.1205(2)	7.1221(1)	7.1219(2)	7.1226(2)	7.1218(1)	7.1226(1)	7.1234(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	298.24(2)	297.71(1)	297.39(2)	296.82(2)	296.43(1)	295.84(1)	295.56(1)

##### III.1.2. $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 10$ )

<i>Tableau 7 : Paramètres de maille de la solution solide de type tysonite <math>\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}</math>, obtenus par affinement Rietveld de données DRX.</i>						
$\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$	x = 0	x = 0.01	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10
a (Å)	7.1298(1)	7.1300(1)	7.1305(1)	7.1310(1)	7.1307(1)	7.1300(1)
c (Å)	7.2859(1)	7.2870(1)	7.2903(1)	7.2946(2)	7.2980(1)	7.3023(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	320.76(1)	320.83(1)	321.01(1)	321.24(1)	321.36(1)	321.50(1)

##### III.1.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ ( $0 \leq x \leq 10$ )

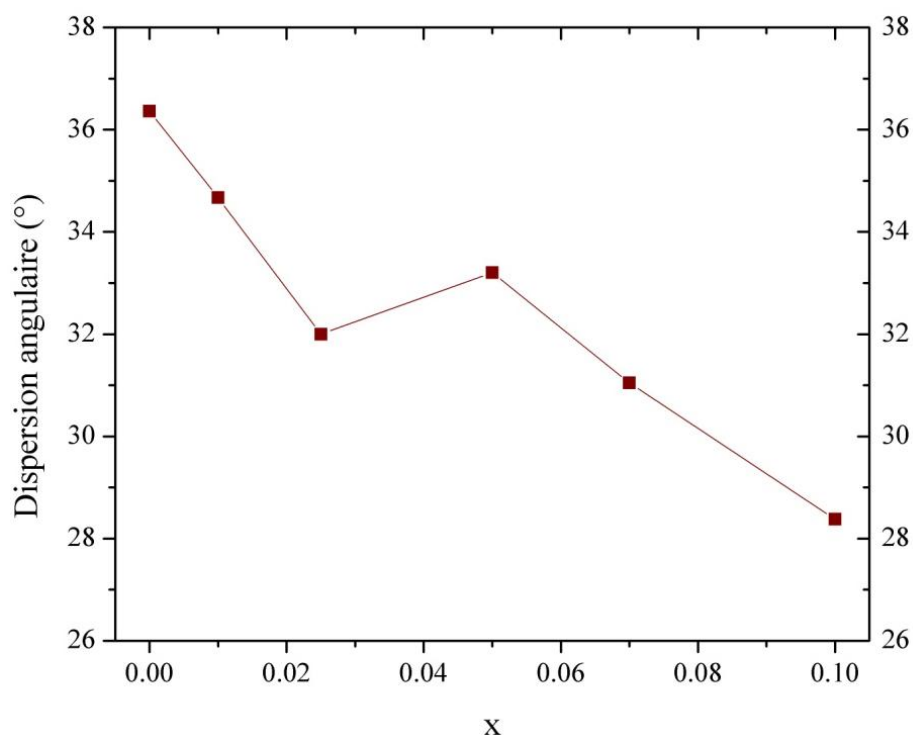
<i>Tableau 8 : Paramètres de maille de la solution solide de type tysonite <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}</math>, obtenus par affinement Rietveld de données DRX.</i>						
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$	x = 0	x = 0.01	x = 0.025	x = 0.05	x = 0.07	x = 0.10
a (Å)	7.1876(1)	7.1875(1)	7.1853(1)	7.1860(1)	7.1847(1)	7.1816(1)
c (Å)	7.3523(1)	7.3532(1)	7.3535(1)	7.3572(1)	7.3596(1)	7.3640(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	328.95(1)	328.97(1)	328.77(1)	329.02(1)	329.01(1)	328.92(1)

### III.2. Distances (Ce,Sr)-F dans la solution solide $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$

**Tableau 9 : Distances (Ce,Sr)-F < à 3 Å issues des affinements des données de DRX.**

Atome 1	Atome 2	$x = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.025$	$x = 0.05$	$x = 0.07$	$x = 0.10$
(Ce,Sr)	F1	2.417(3)	2.410(2)	2.407(3)	2.413(2)	2.427(2)	2.446(3)
		2.452(4)	2.475(4)	2.441(5)	2.445(5)	2.460(5)	2.487(13)
		2.643(7)	2.636(6)	2.756(9)	2.708(7)	2.691(9)	2.635(9)
		3.012(5)	2.994(4)	2.902(5)	2.955(5)	2.929(6)	2.926(12)
	<F1>	2.631	2.629	2.627	2.631	2.626	2.623
	F2 3x	2.395(5)	2.432(2)	2.465(2)	2.435(2)	2.430(3)	2.432(3)
	F3 3x	2.430(1)	2.424(1)	2.329(1)	2.360(1)	2.361(1)	2.379(1)

### III.3. Dispersion angulaire suivant x ( $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ )



**Figure 17 :** Évolution de la dispersion angulaire (Ce,Sr)-F1-(Ce,Sr) suivant x dans la solution solide  $Ce_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ .  
 $x$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ).

### III.4. Dispersion angulaire suivant x ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ )

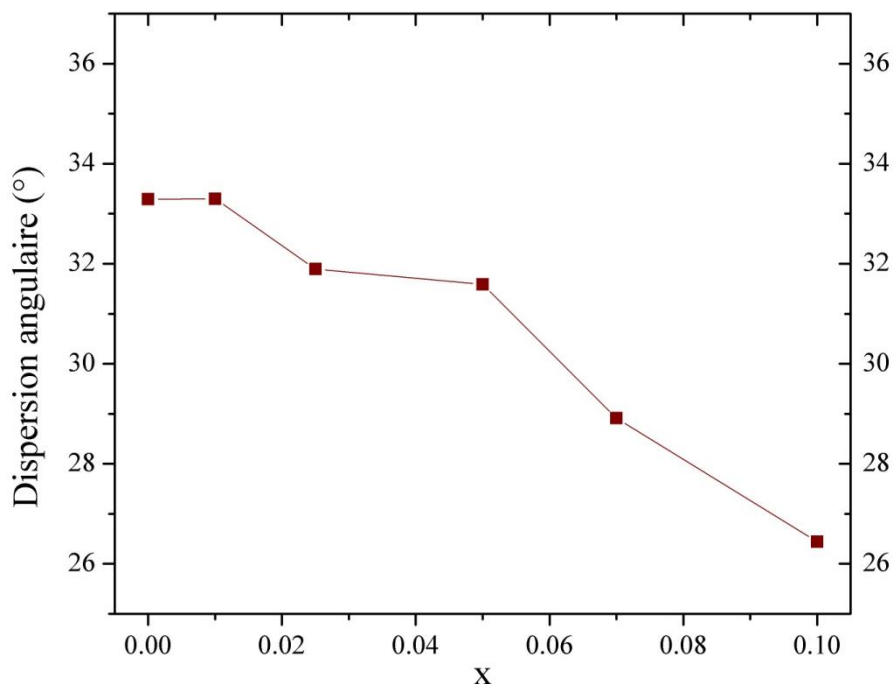


Figure 18 : Évolution de la dispersion angulaire (La,Sr)-F1-(La,Sr) suivant x dans la solution solide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.07, 0.10$ ).

### III.5. Reconstruction des spectres RMN ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ )

#### III.5.1. $\text{LaF}_3$

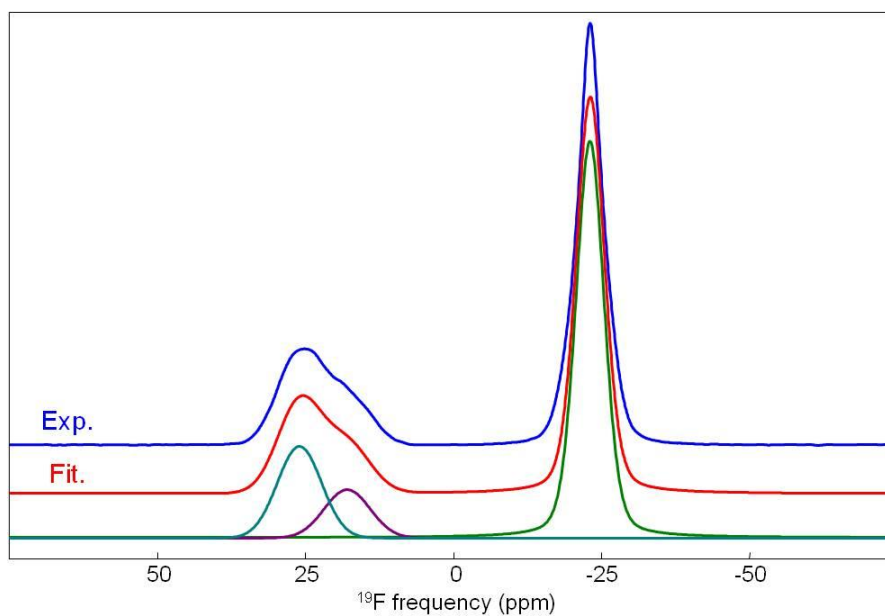
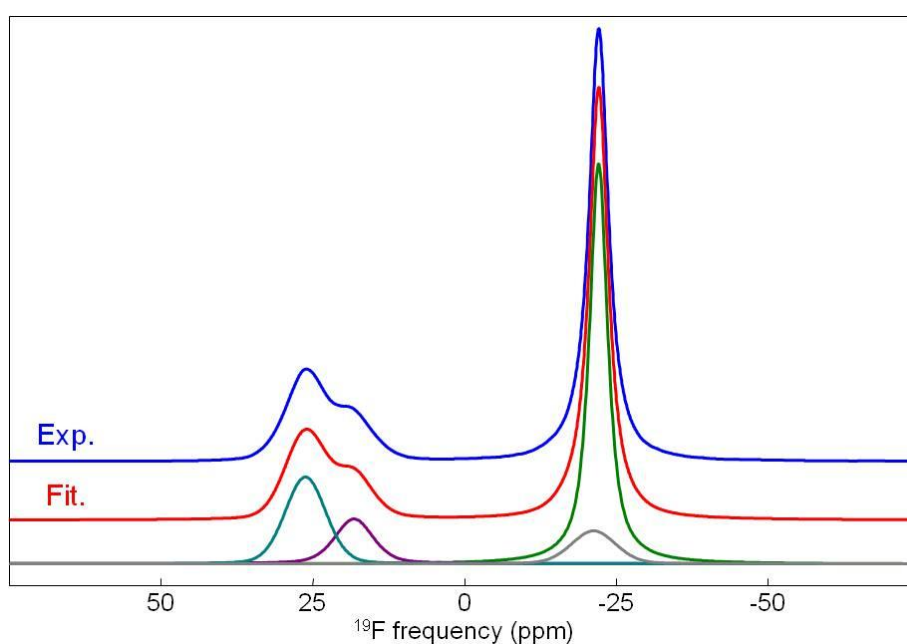


Figure 19 : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{LaF}_3$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 10**).

**Tableau 10 :** Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 19**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle\delta_{iso}\rangle$ ) des résonances F2 et F3.

$\delta_{iso}$	LW	I	Attribution	$\langle\delta_{iso}\rangle$
-23.1	5.6	66.7	F1	/
17.9	9.1	11.9	F3	23.1
26.0	8.8	21.5	F2	

### III.5.2. $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$

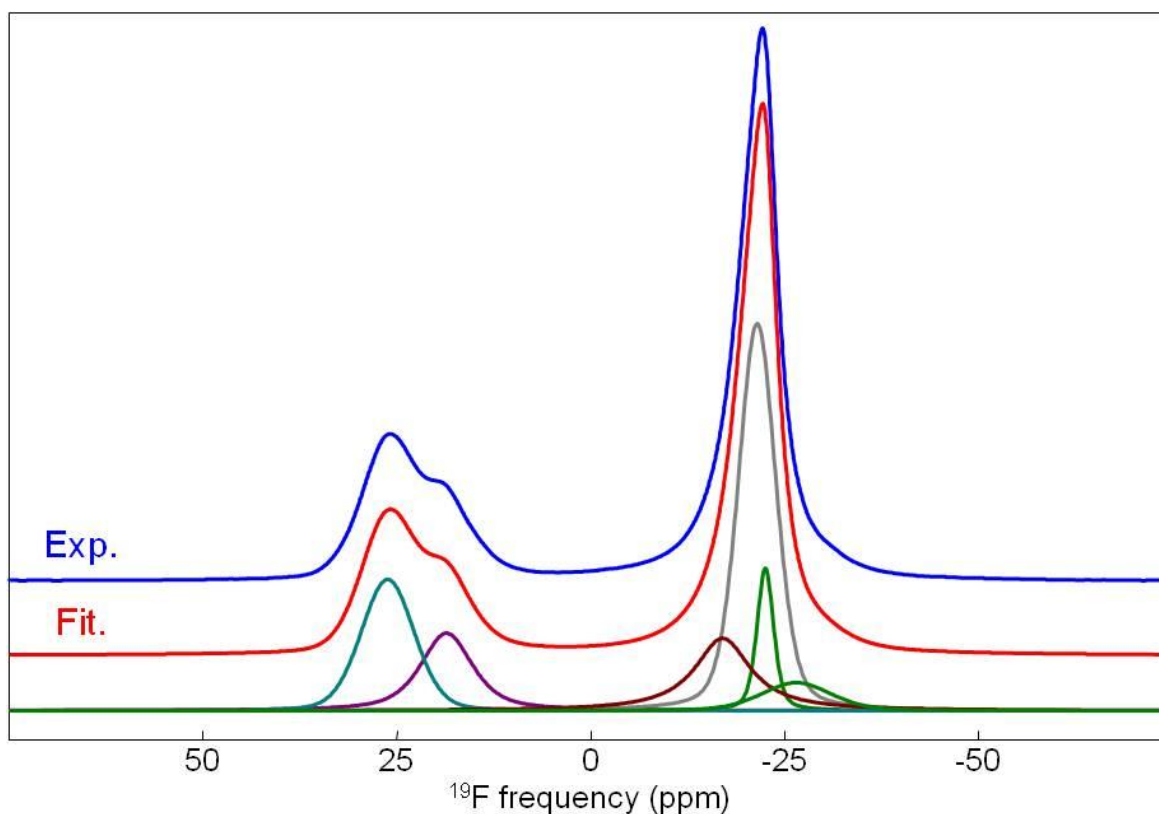


**Figure 20 :** Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 11**).

**Tableau 11 :** Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 20**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle\delta_{iso}\rangle$ ) des résonances de F1 et de F2 et F3.

$\delta_{iso}$	LW	I	Attribution	$\langle\delta_{iso}\rangle$
-22.1	3.6	58.2	F1	-22.0
-21.3	8.6	8.9	F1	
18.2	7.4	11.5	F3	23.4
26.2	7.9	21.4	F2	

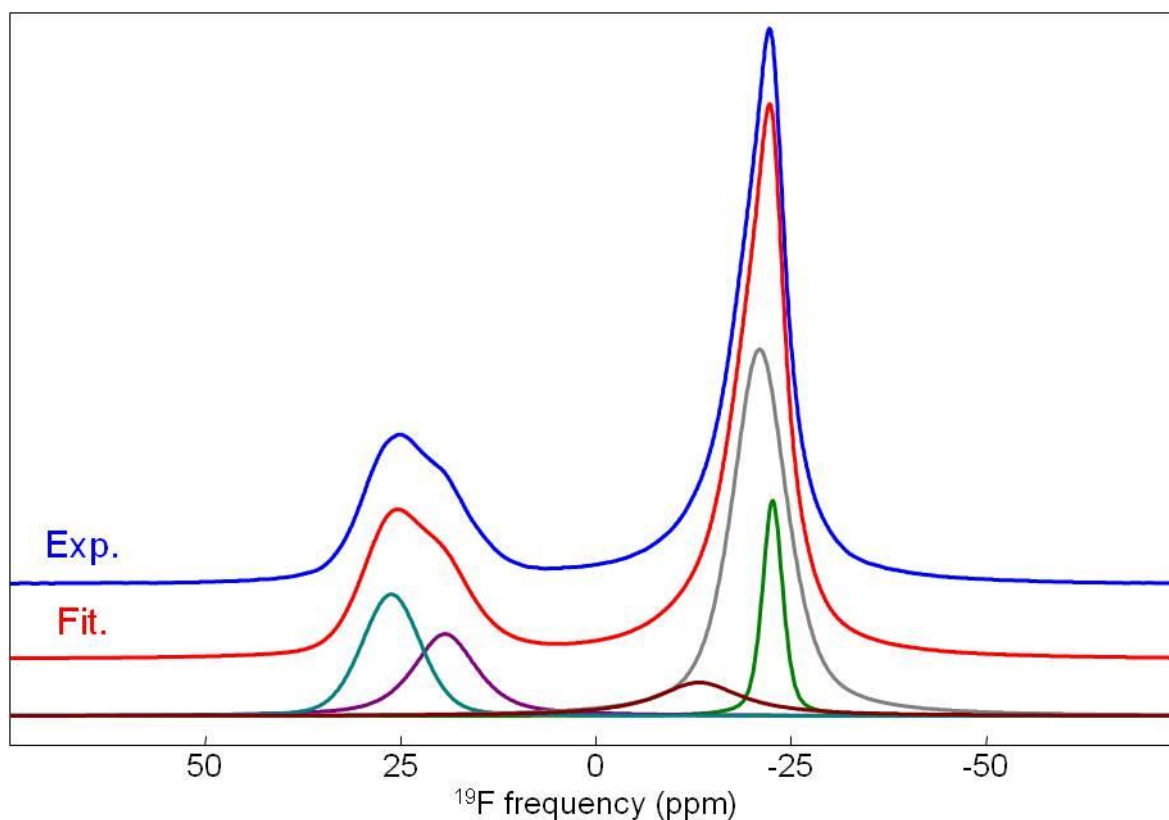


III.5.3.  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ 

**Figure 21** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 12**).

**Tableau 12** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 21**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle\delta_{iso}\rangle$ ) des résonances de F1 et de F2 et F3.

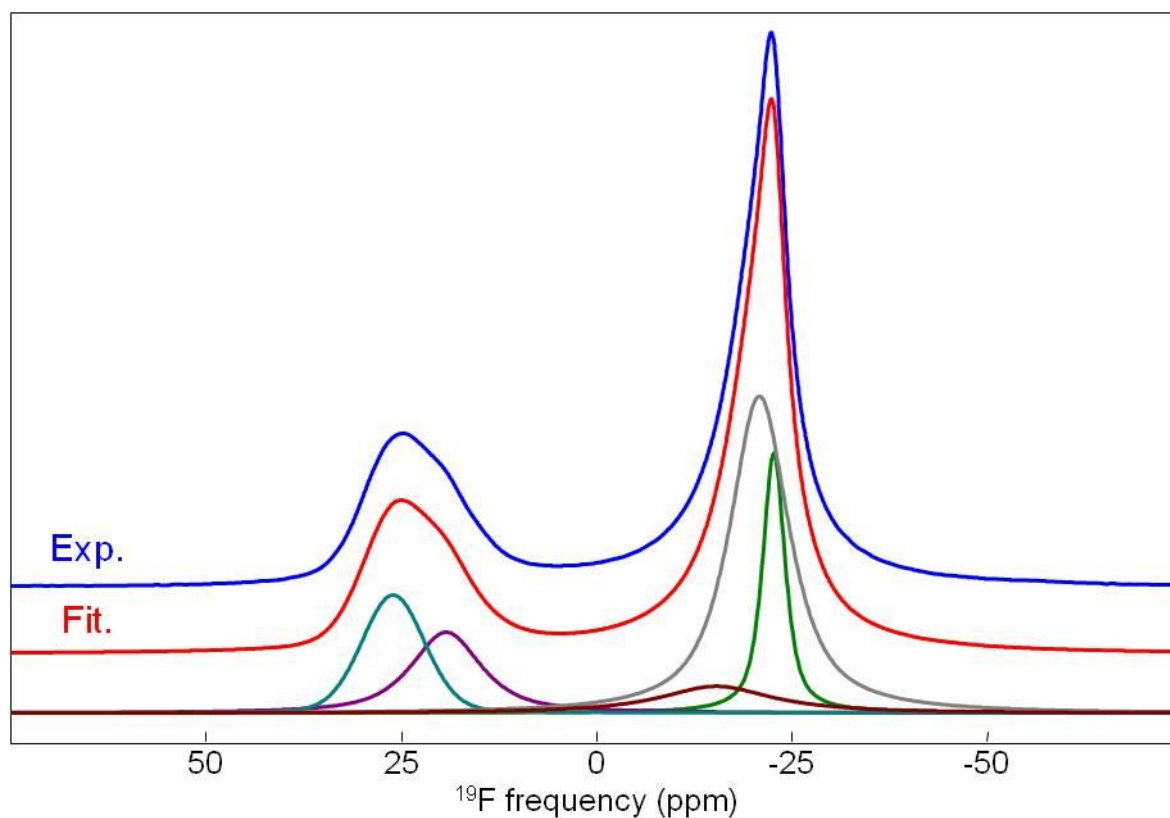
$\delta_{iso}$	LW	I	Attribution	$\langle\delta_{iso}\rangle$
-22.6	2.5	7.1	F1	-21.1
-21.5	5.7	41.0	F1	
-17.1	8.7	14.7	F1	
-26.5	10.6	5.5	F1	
18.6	7.9	12.9	F3,F2	23.1
26.2	8.0	18.7	F2,F3	

III.5.4.  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

**Figure 22** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 13**).

**Tableau 13** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 22**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle\delta_{iso}\rangle$ ) des résonances de F1 et de F2 et F3.

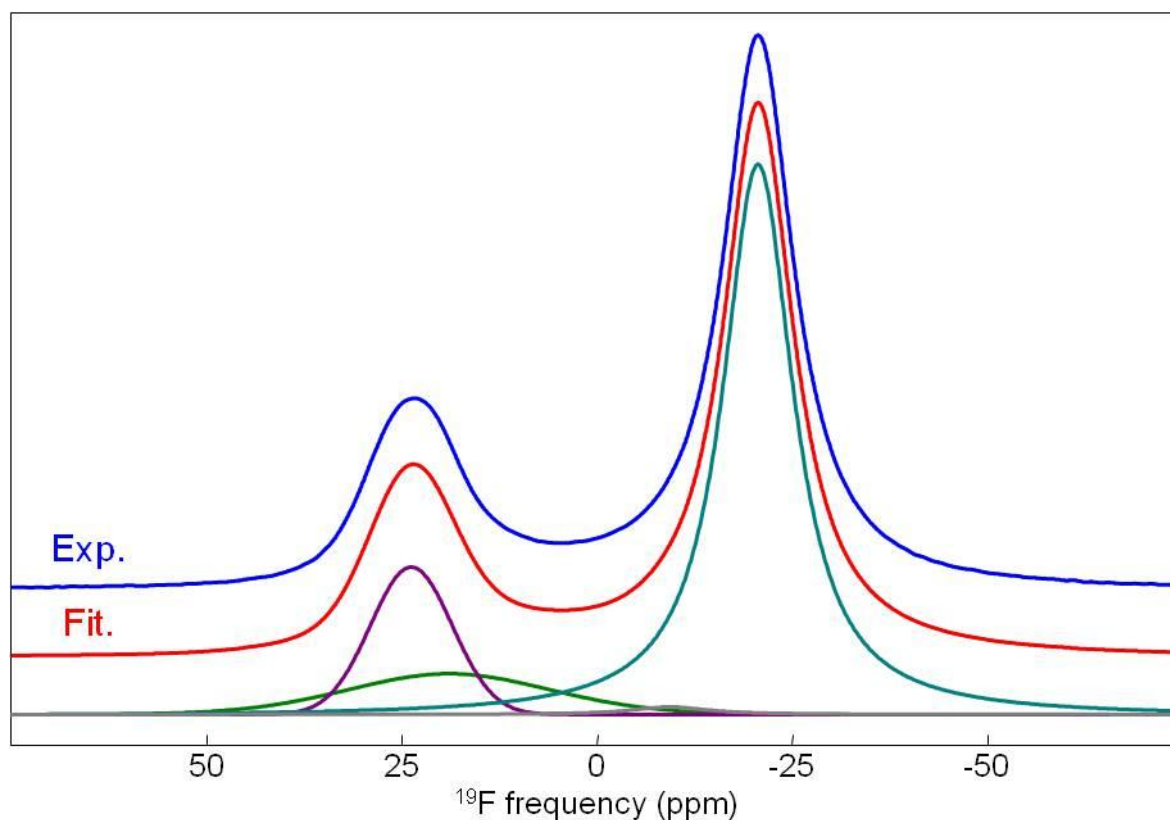
$\delta_{iso}$	$LW$	$I$	Attribution	$\langle\delta_{iso}\rangle$
-22.6	3.0	10.7	F1	-20.3
-21.0	8.3	51.7	F1	
-13.2	13.1	8.2	F1	
19.3	9.5	13.4	F3,F2	23.1
26.2	8.8	16.0	F2,F3	

III.5.5.  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{F}_{2.93}$ 

**Figure 23** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{F}_{2.93}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 14**).

**Tableau 14** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 23**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle\delta_{iso}\rangle$ ) des résonances de F1 et de F2 et F3.

$\delta_{iso}$	$LW$	$I$	Attribution	$\langle\delta_{iso}\rangle$
-22.7	3.4	14.7	F1	-20.6
-20.8	9.0	48.4	F1	
-15.3	17.5	8.0	F1	
19.3	10.6	14.1	F3,F2	22.8
26.1	9.5	14.8	F2,F3	

III.5.6.  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ 

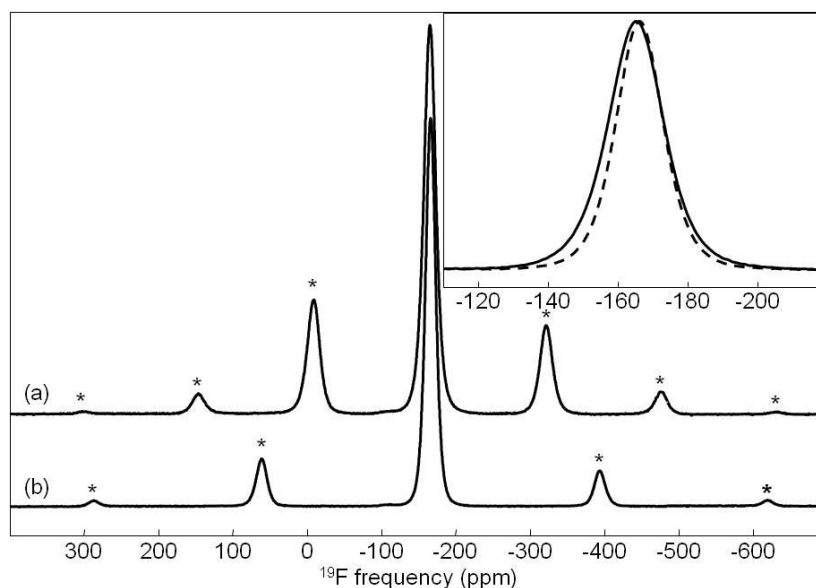
**Figure 24 :** Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{F}_{2.90}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 15**).

**Tableau 15 :** Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 24**, leurs attributions respectives et le déplacement chimique moyen ( $\langle \delta_{iso} \rangle$ ) des résonances de F1 et de F2 et F3.

$\delta_{iso}$	$LW$	$I$	Attribution	$\langle \delta_{iso} \rangle$
-9.4	12.0	1.1	F1	-20.5
-20.6	10.9	71.9	F1	
18.9	31.0	11.5	F3,F2	21.7
23.7	12.3	15.6	F3,F2	

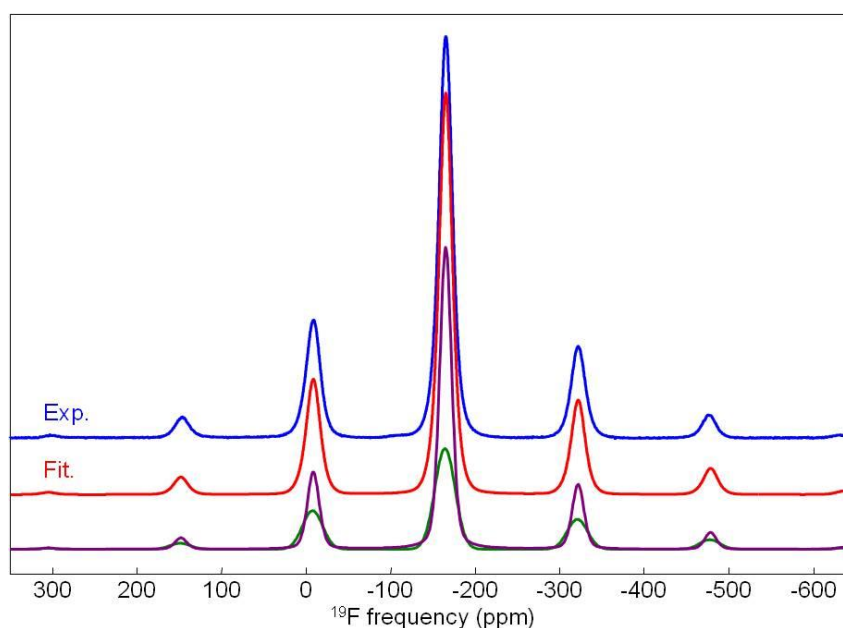
### III.6. SmF<sub>3</sub> de structure orthorhombique

#### III.6.1. Spectre RMN MAS <sup>19</sup>F (44 kHz)



**Figure 25 :** Spectre de RMN MAS de <sup>19</sup>F de SmF<sub>3</sub>, de structure orthorhombique, à une fréquence de rotation de (a) 44 kHz ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ) et (b) 64 kHz ( $T = 64^{\circ}\text{C}$ ). Un zoom sur les raies isotropes (courbe pointillée à 64 KHz) est proposé en encart. Les étoiles désignent les bandes de rotation et les spectres sont normés par rapport au pic le plus intense.

#### III.6.2. Reconstruction du spectre (44 kHz)

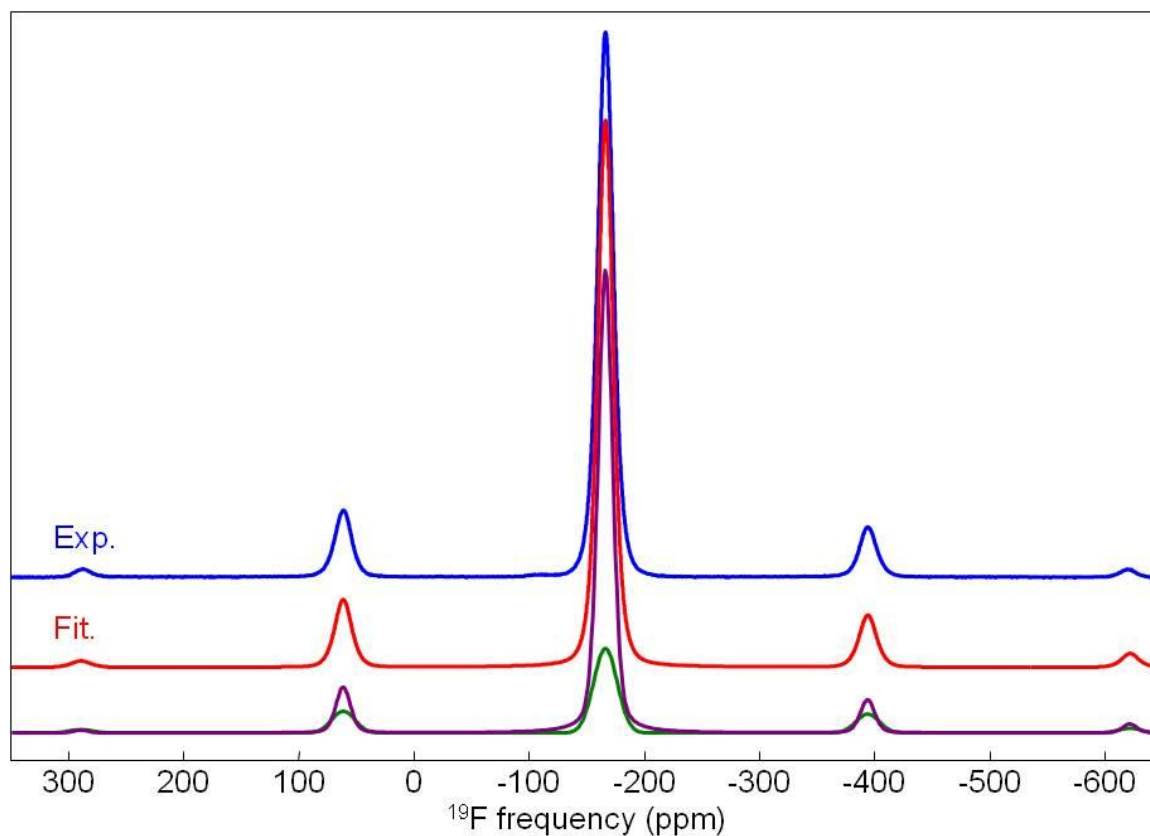


**Figure 26 :** Spectres RMN MAS (44 kHz) de <sup>19</sup>F, expérimental et calculé, de SmF<sub>3</sub> orthorhombique. Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 16**).

**Tableau 16 :** Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 26**.

$\delta_{iso}$	$LW$	$I$
-164.3	28.1	36.9
-165.2	16.6	63.1

### III.6.3. Reconstruction du spectre (64 kHz)



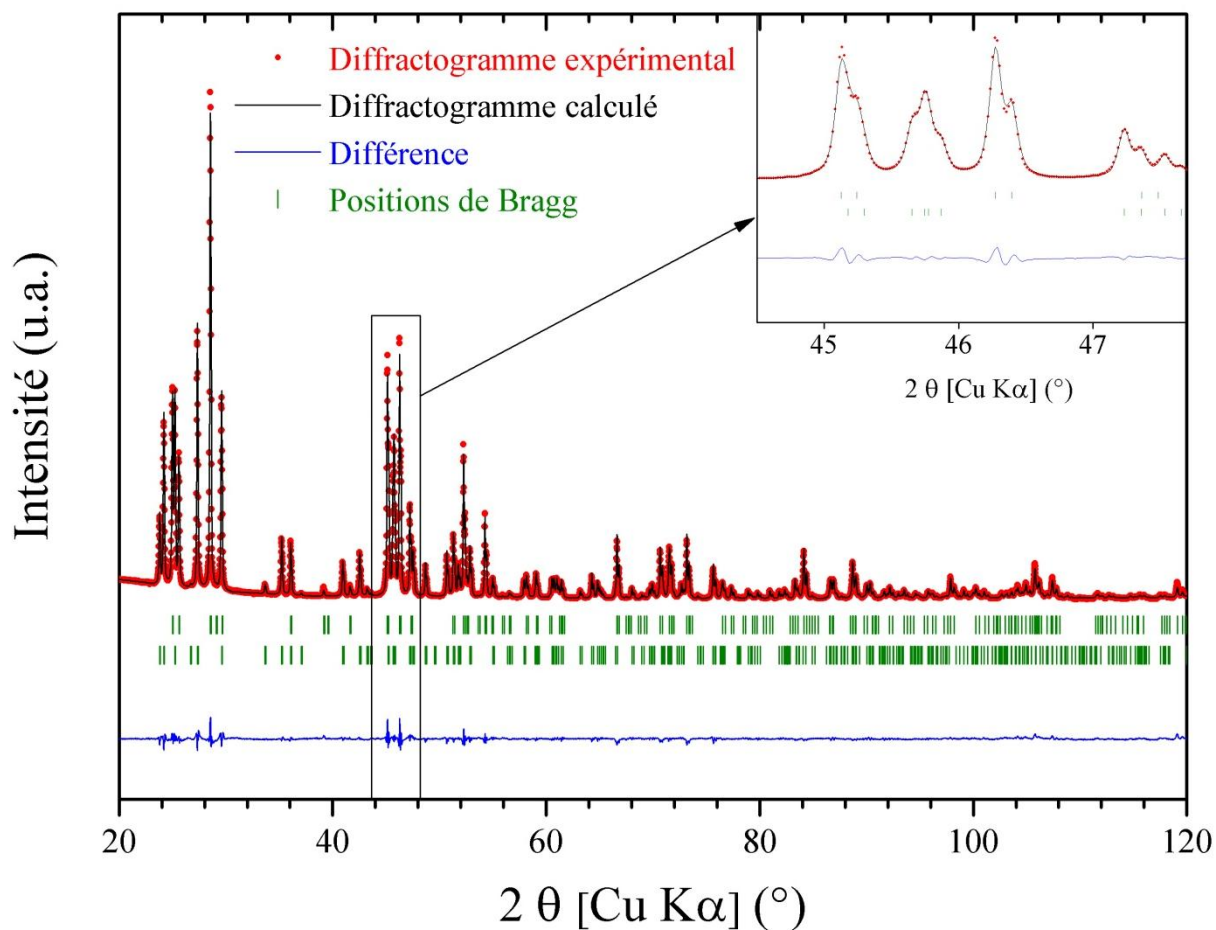
**Figure 27 :** Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{SmF}_3$  orthorhombique. Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 17**).

**Tableau 17 :** Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 27**.

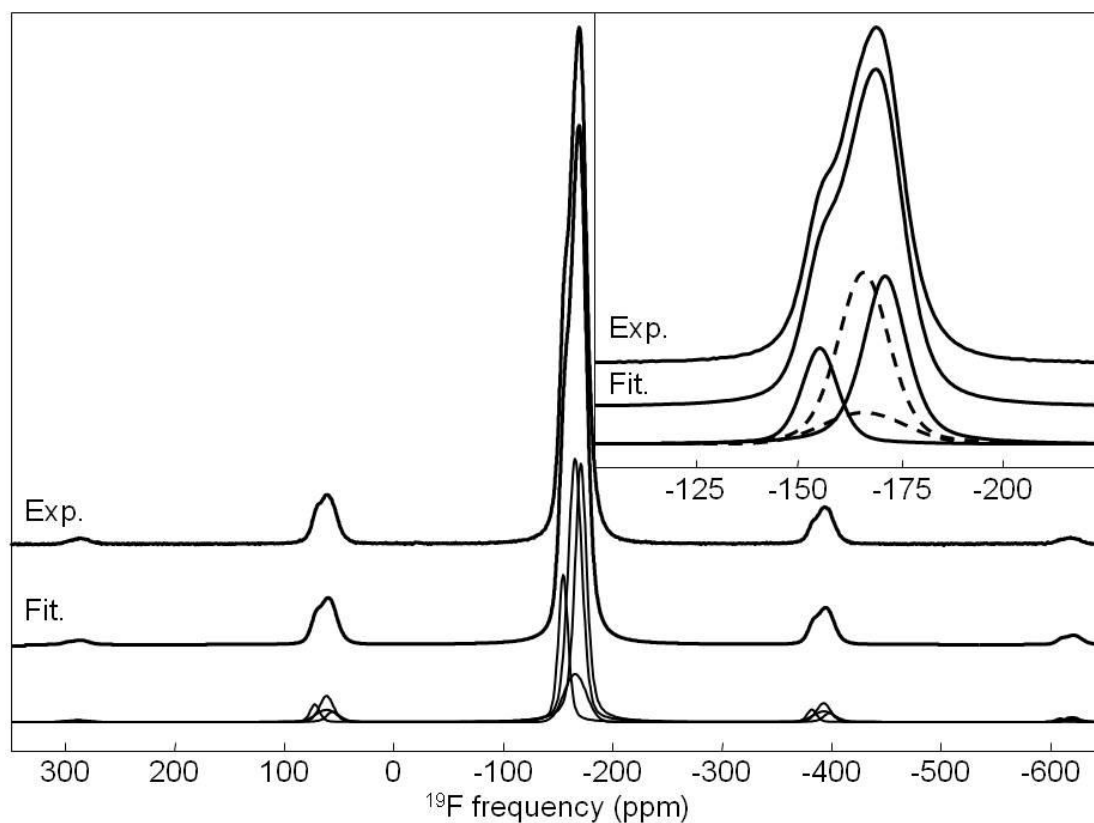
$\delta_{iso}$	$LW$	$I$
-166.1	24.0	25.2
-166.0	14.9	74.8

### III.1. Reconstruction du spectre RMN du mélange des $\text{SmF}_3$ de types orthorhombique et tysonite

#### III.1.1. Diagrammes DRX expérimental et calculé du mélange



**Figure 28** : Diffractogrammes RX (expérimental et calculé) du mélange  $\text{SmF}_3$ , de structure tysonite (49% en masse) et orthorhombique (51% en masse).

III.1.2. Reconstruction du spectre

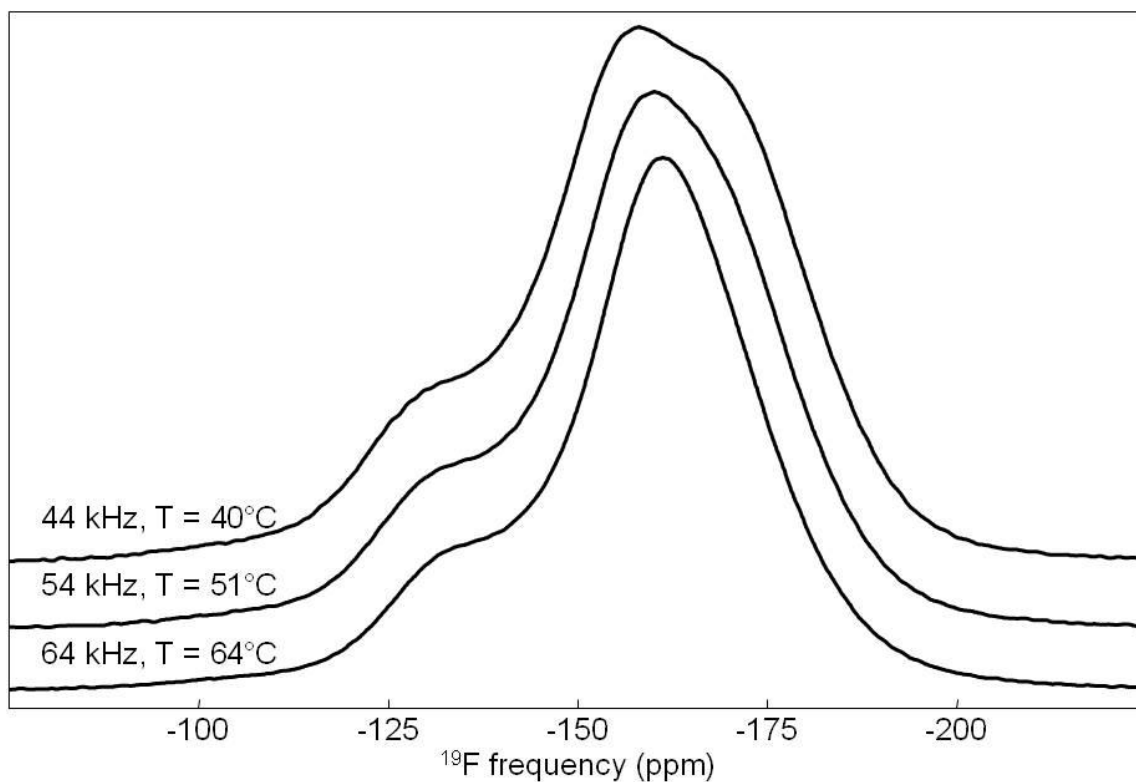
**Figure 29** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, du mélange  $\text{SmF}_3$  orthorhombique et tysonite. Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 18**).

**Tableau 18** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 29**, et leurs attributions respectives.

$\delta_{iso}$	$LW$	$I$	Attribution
-166.1	24.0	13.0	Phase orthorhombique
-166.0	14.9	38.8	Phase orthorhombique
-171.3	12.7	32.1	Phase tysonite, F1
-155.3	10.4	16.1	Phase tysonite, F2 & F3

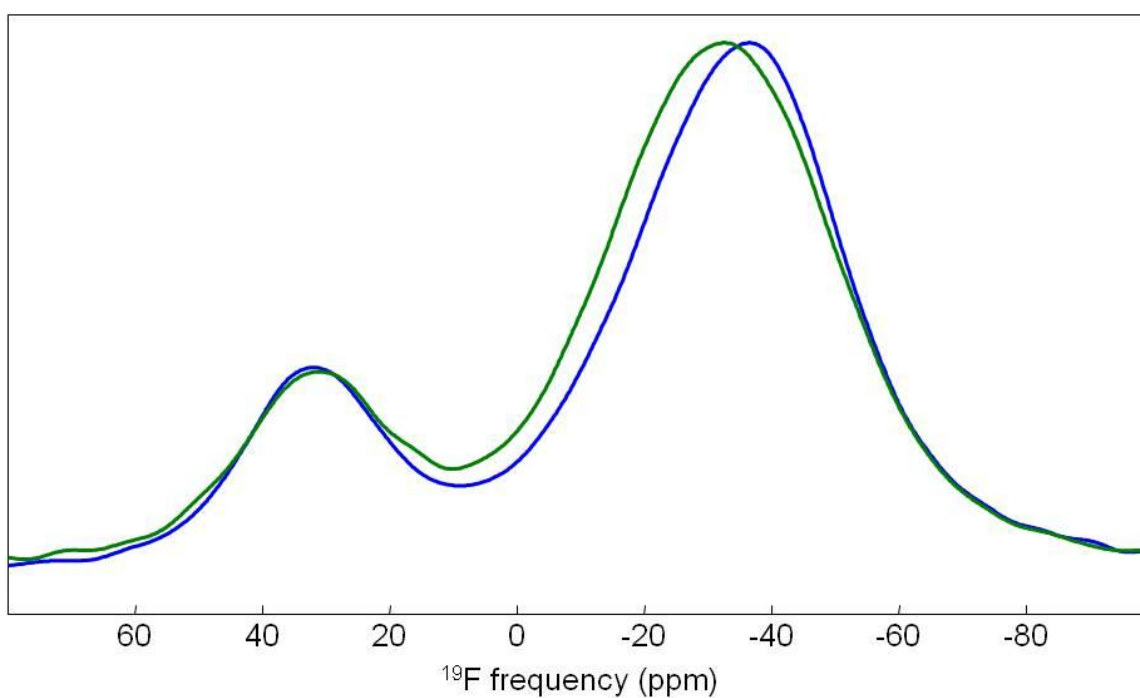


### III.2. Spectres RMN de $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ à différentes vitesses de rotation



**Figure 30 :** Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS de  $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  à différentes vitesses de rotation. Les spectres sont normés par rapport au pic le plus intense.

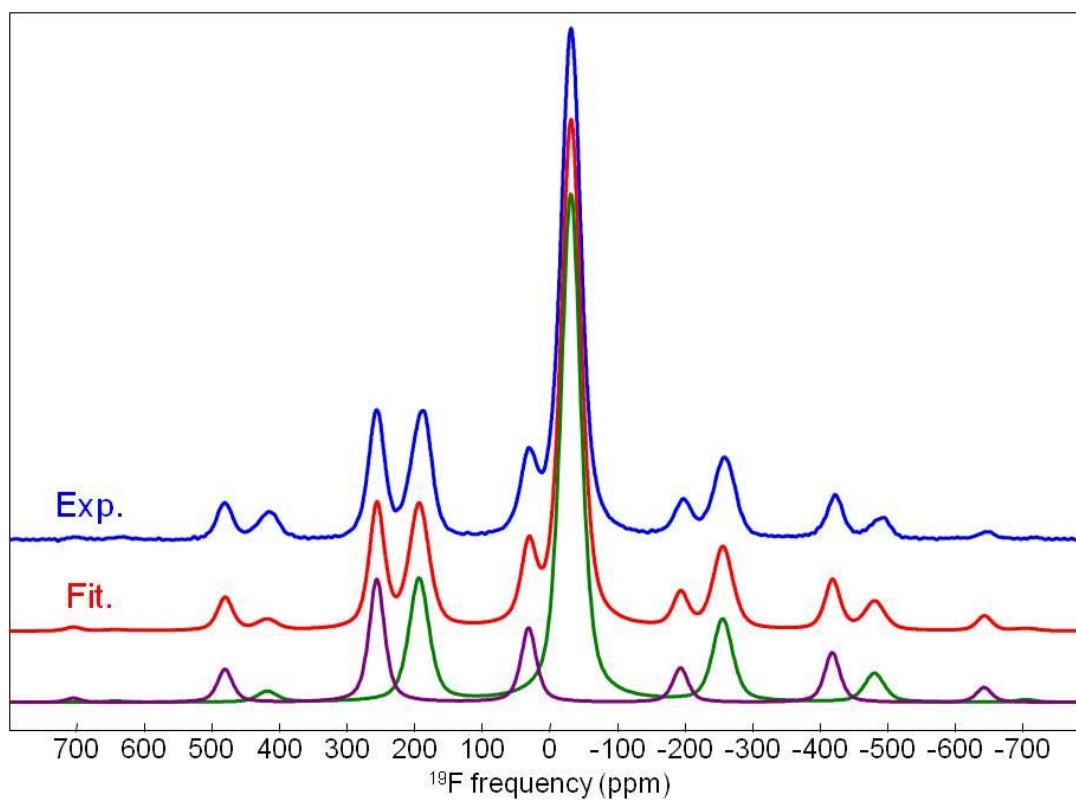
### III.3. Spectres RMN de $\text{CeF}_3$ à différentes températures



**Figure 31 :** Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS de  $\text{CeF}_3$  à  $64^\circ\text{C}$  (64 kHz, en bleu) et  $51^\circ\text{C}$  (54 kHz, en vert).

### III.4. Reconstruction des spectres RMN ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ )

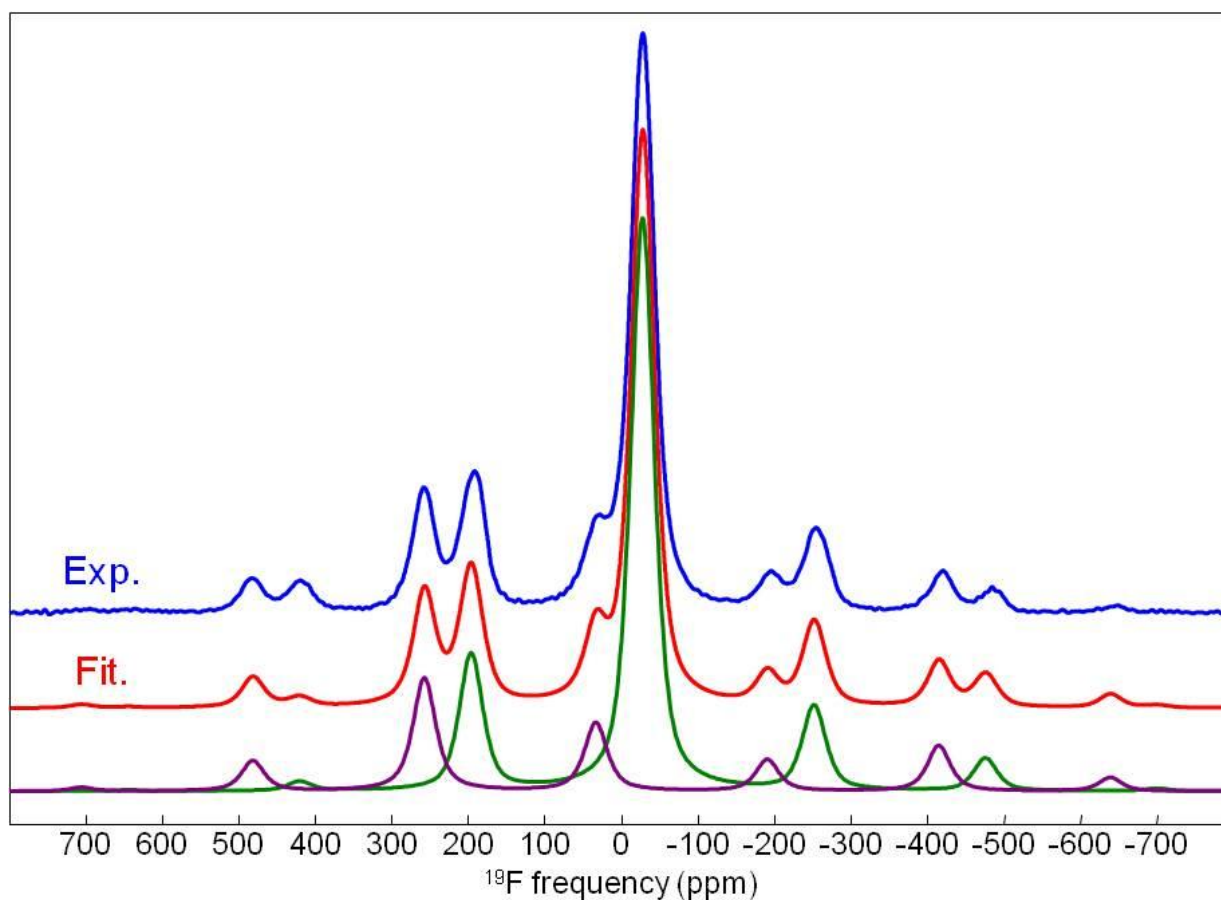
#### III.4.1. $\text{Ce}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$



**Figure 32** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{Ce}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{F}_{2.99}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 19**).

**Tableau 19** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), anisotropes ( $\delta_{csa}$ , ppm), paramètres d'asymétrie ( $\eta_{csa}$ ), largeurs de raies ( $LW$ , ppm) et intensités relatives ( $I$ , %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 32**, et leurs attributions respectives.

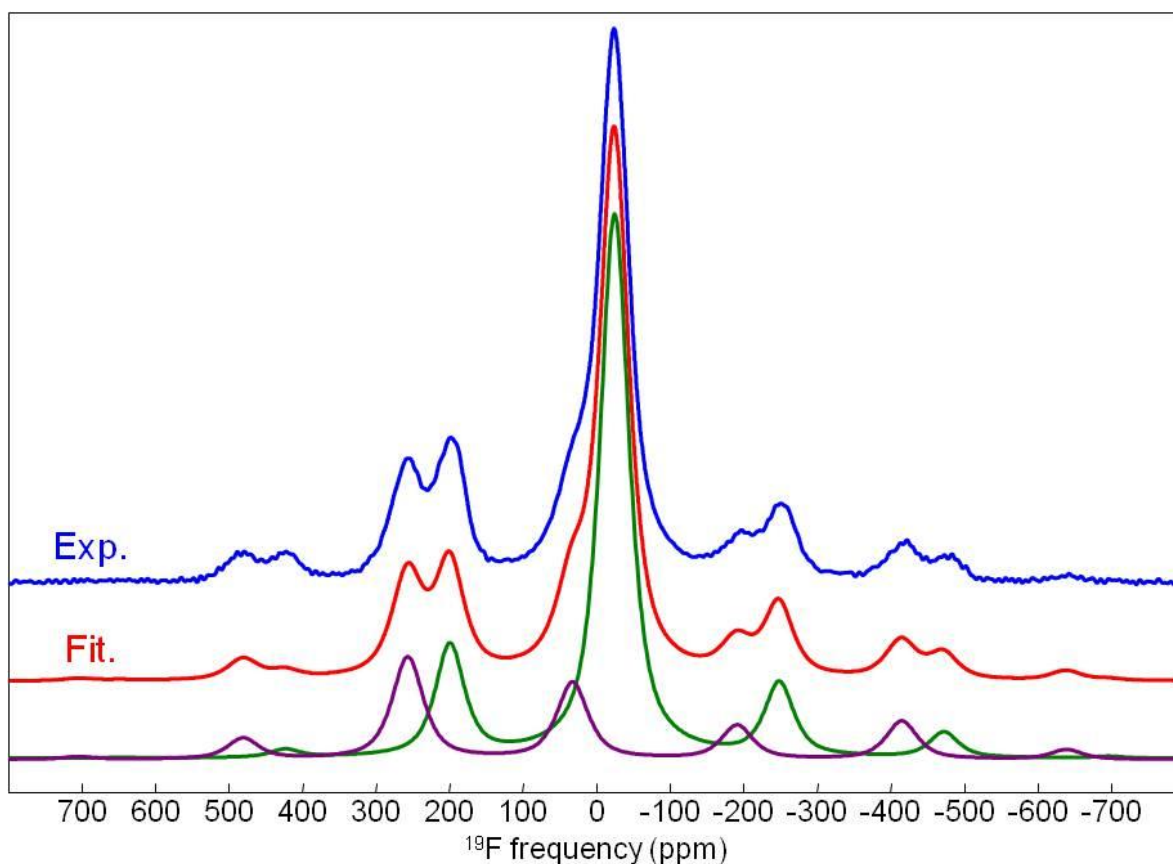
$\delta_{iso}$	$\delta_{csa}$	$\eta_{csa}$	$LW$	$I$	Attribution
-31.1	-360	0.35	35.0	73.9	F1
31.4	-764	0	27.0	26.1	F2 et F3

III.4.2.  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ 

**Figure 33** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 20**).

**Tableau 20** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), anisotropes ( $\delta_{csa}$ , ppm), paramètres d'asymétrie ( $\eta_{csa}$ ), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour le spectre calculé de la **Figure 33**, et leurs attributions respectives.

$\delta_{iso}$	$\delta_{csa}$	$\eta_{csa}$	LW	I	Attribution
-27.8	-359	0	36.5	72.7	F1
33.3	-763	0	35.5	27.3	F2 et F3

III.4.3.  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

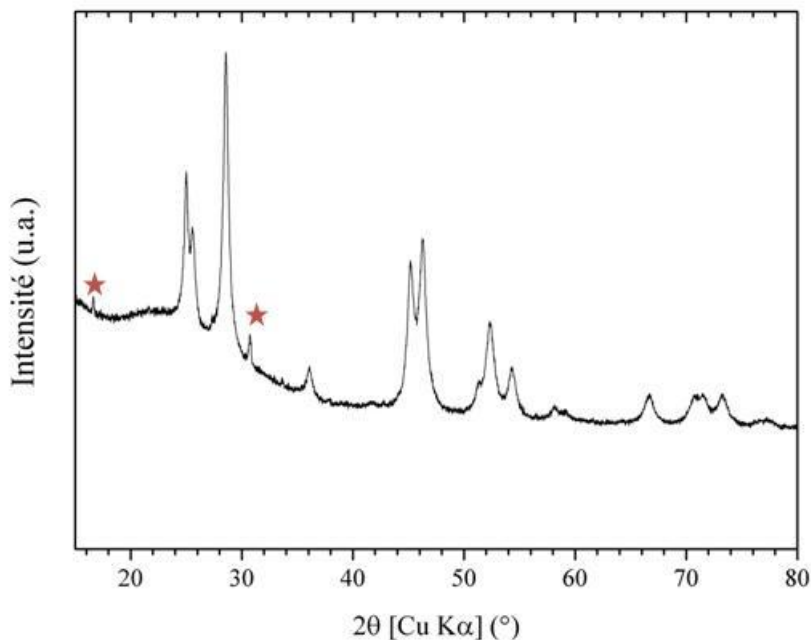
**Figure 34** : Spectres RMN MAS (64 kHz) de  $^{19}\text{F}$ , expérimental et calculé, de  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Les résonances utilisées pour le spectre calculé sont présentées en-dessous des spectres (leurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 21**).

**Tableau 21** : Déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{iso}$ , ppm), anisotropes ( $\delta_{csa}$ , ppm), paramètres d'asymétrie ( $\eta_{csa}$ ), largeurs de raies (LW, ppm) et intensités relatives (I, %) des résonances utilisées pour les spectres calculés de la **Figure 34**, et leurs attributions respectives.

$\delta_{iso}$	$\delta_{csa}$	$\eta_{csa}$	LW	I	Attribution
-24.2	-336	0.2	47.1	71.7	F1
33.1	-695	0	50.5	28.3	F2 et F3

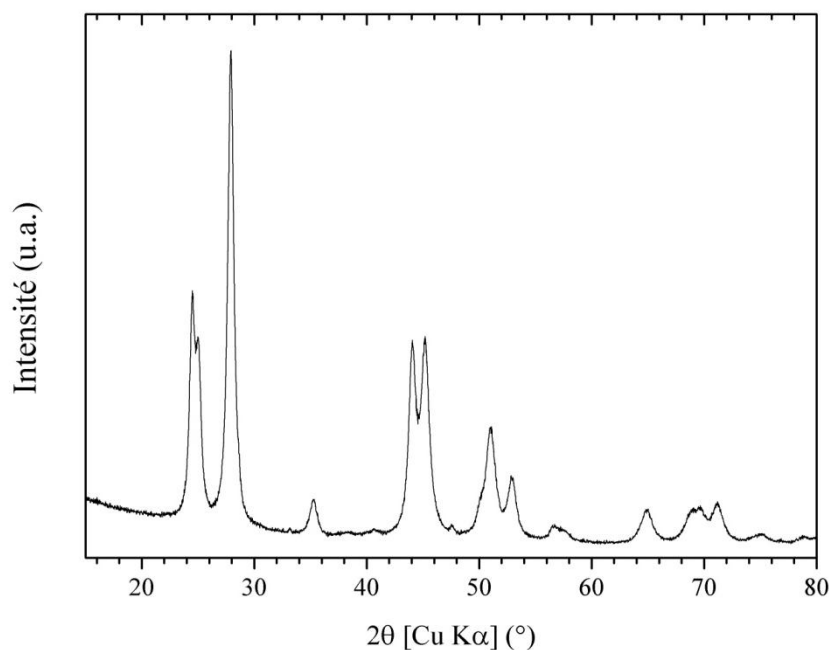
### III.5. Diffractogrammes RX des poudres mécanobroyées

#### III.5.1. $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



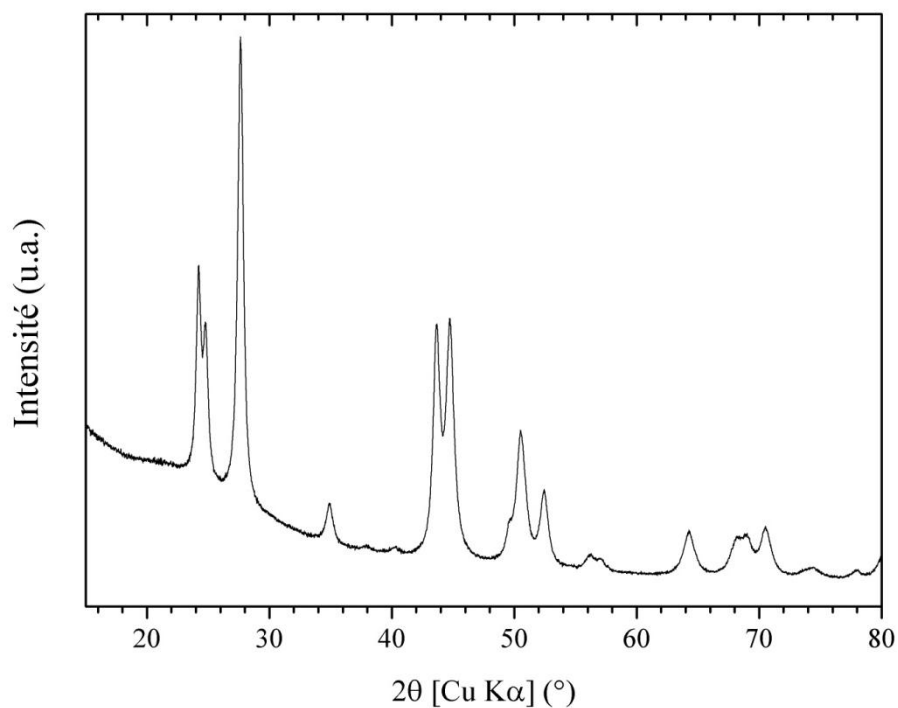
**Figure 35 :** Diffractogramme DRX de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes). Les étoiles indiquent la présence d'une impureté non identifiée : il s'agit probablement de  $\text{SmF}_3$  orthorhombique mais les affinements ne sont pour l'heure pas concluants.

#### III.5.2. $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



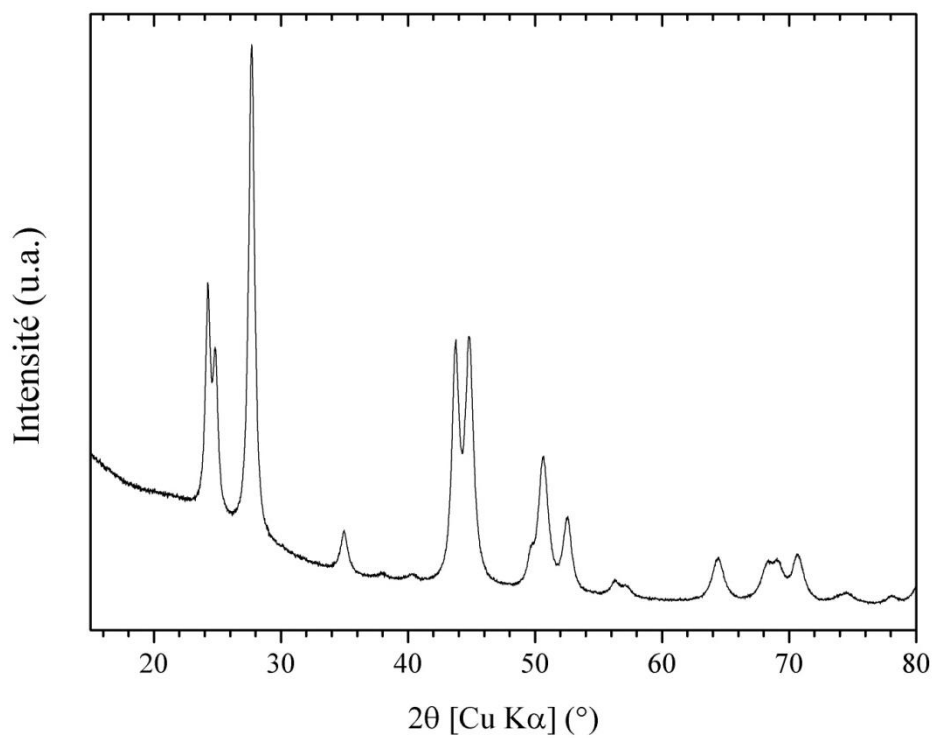
**Figure 36 :** Diffractogramme DRX de  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes).

III.5.3.  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 37 :** *Diffractogramme DRX de  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes).*

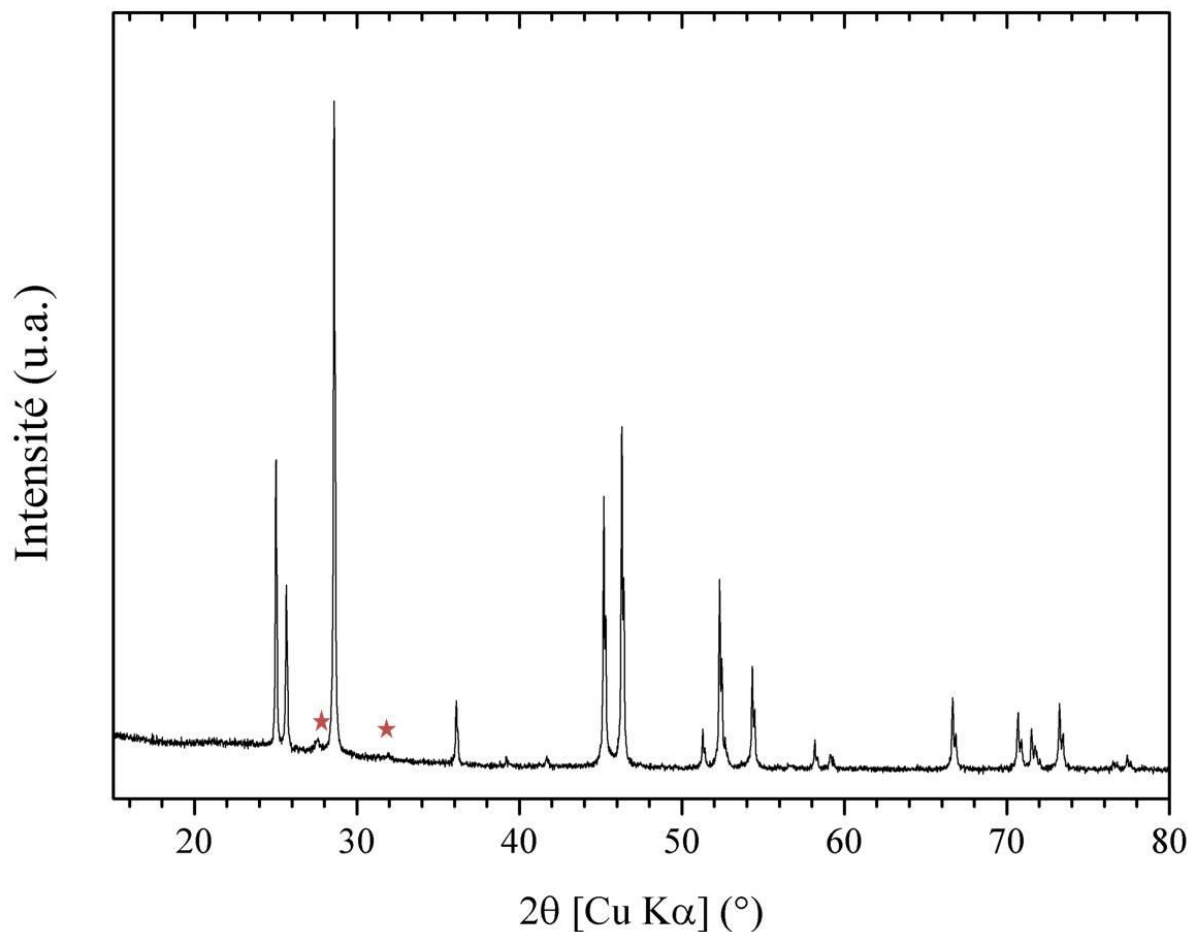
III.5.4.  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



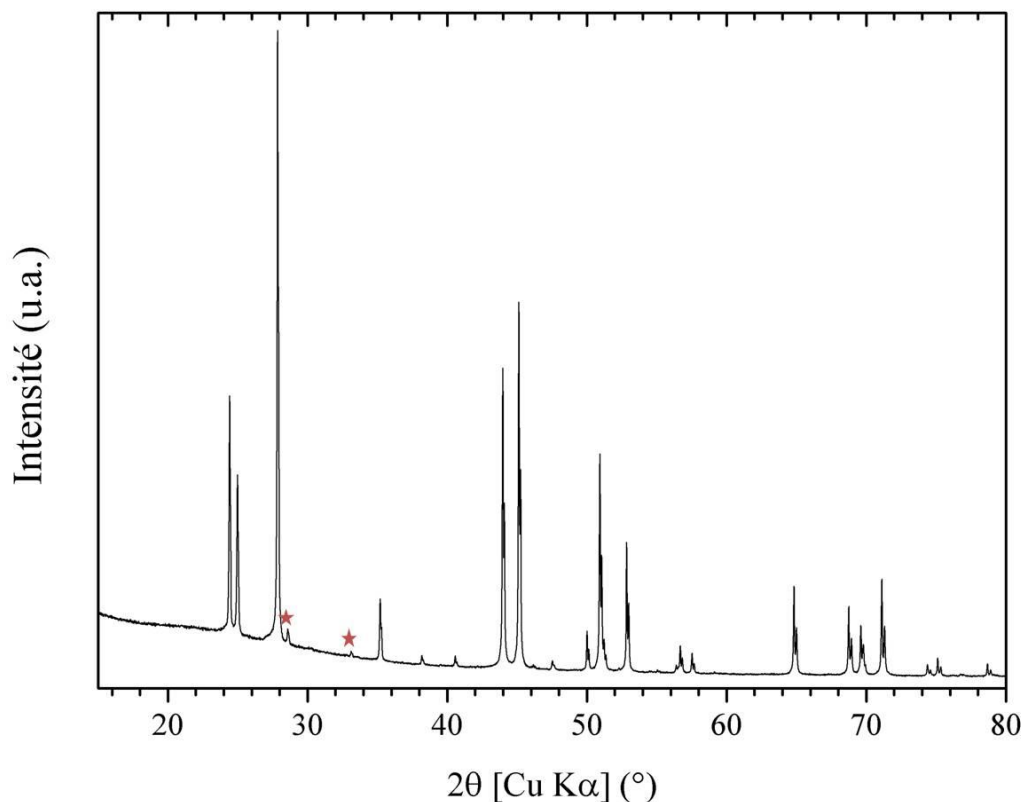
**Figure 38 :** *Diffractogramme DRX de  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes).*

### III.6. Diffractogrammes RX des poudres mécanobroyées et mises en forme en tant que pastilles frittées

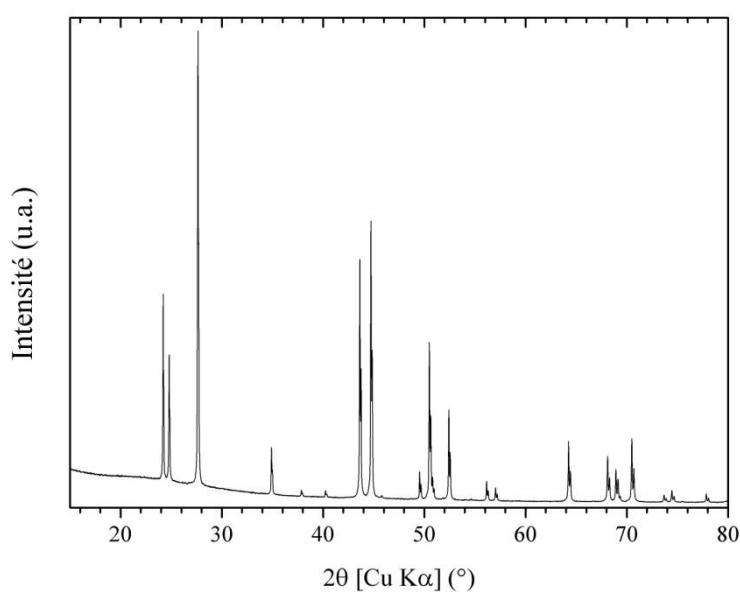
#### III.6.1. $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 39 :** Diffractogramme DRX de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes) puis fritté (900°C, 24 h). Les étoiles indiquent la présence d'une impureté non identifiée : il s'agit probablement de  $\text{SmF}_3$  orthorhombique mais les affinements ne sont pour l'heure pas concluants.

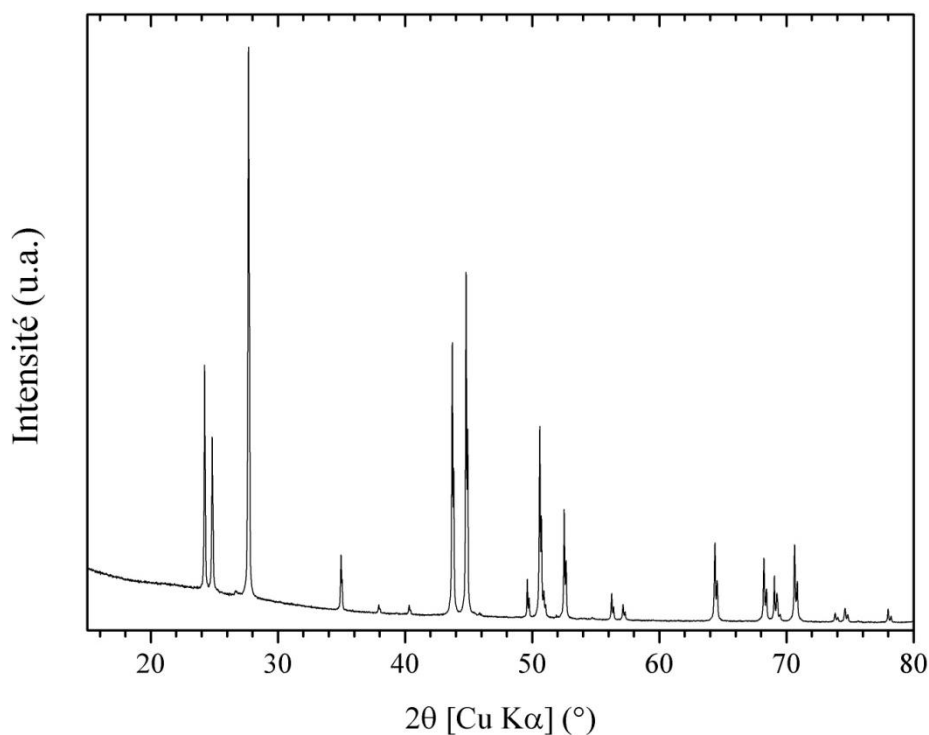
III.6.2.  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

**Figure 40 :** Diffractogramme DRX de  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes) puis fritté (900°C, 24 h). Les étoiles indiquent la présence d'une petite quantité d'impureté CeOF ( $\approx 1\%$  en masse).

III.6.3.  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

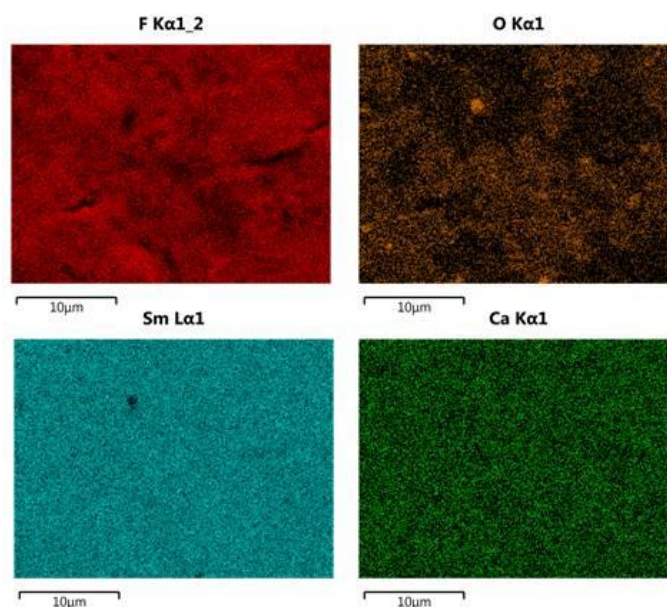
**Figure 41 :** Diffractogramme DRX de  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircone, sous 10 billes) puis fritté (900°C, 24 h).



III.6.4.  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

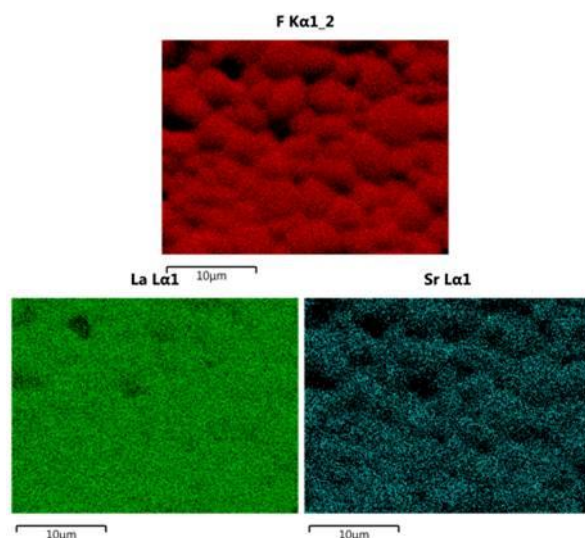
**Figure 42 :** Diffractogramme DRX de  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  nanosynthétisé par broyage (12 h, 400 rpm, en milieu sec, dans une jarre en zircon, sous 10 billes) puis fritté (900°C, 24 h).

## III.7. Cartographies EDX des poudres mécanobroyées

III.7.1.  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ 

**Figure 43 :** Cartographies EDX réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) sur une pastille frittée (900°C, 24 h) de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ .

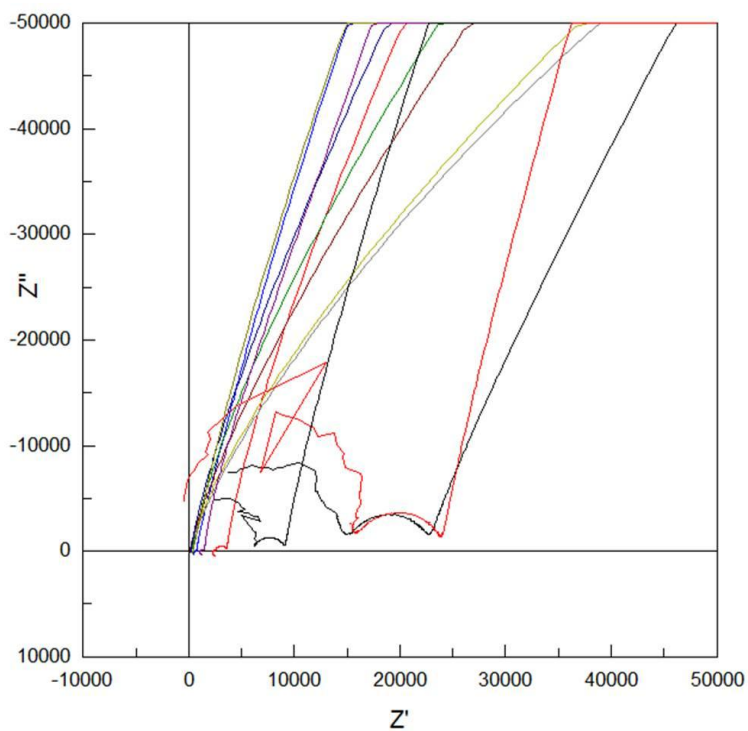
### III.7.2. $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 44 :** Cartographies EDX réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) sur une pastille frittée (900°C, 24 h) de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ .

## III.8. Diagrammes de Nyquist de ces nouvelles solutions solides

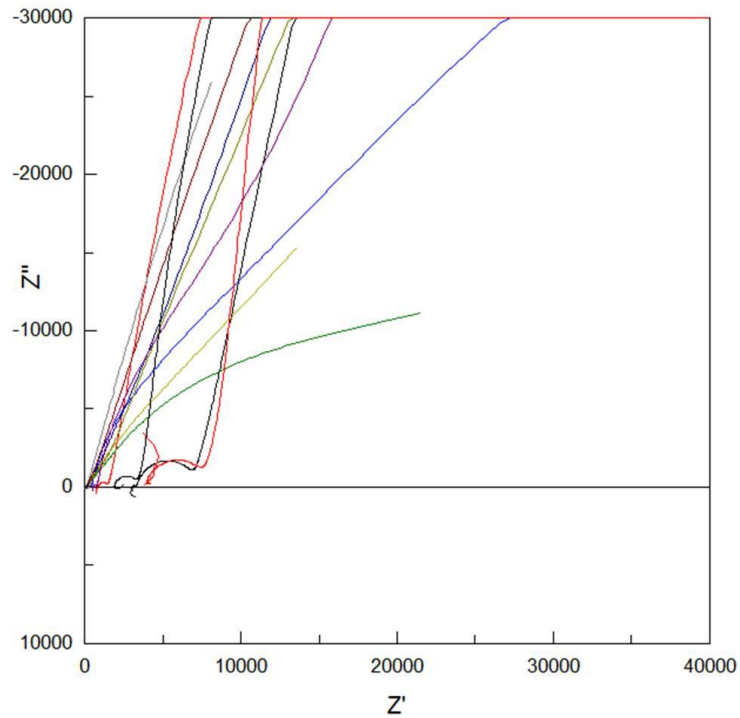
### III.8.1. $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 45 :** Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{Sm}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisé dans un diagramme de Nyquist lors d'une mesure d'impédance (cf. programme en **Figure 10**).

Les températures les plus élevées correspondent aux impédances les plus faibles.

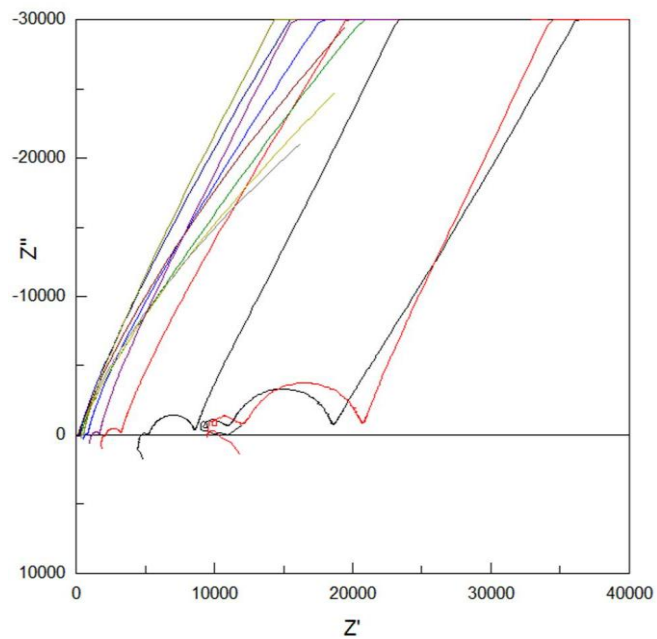
### III.8.2. $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 46 :** Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisé dans un diagramme de Nyquist lors d'une mesure d'impédance (cf. programme en **Figure 10**).

Les températures les plus élevées correspondent aux impédances les plus faibles.

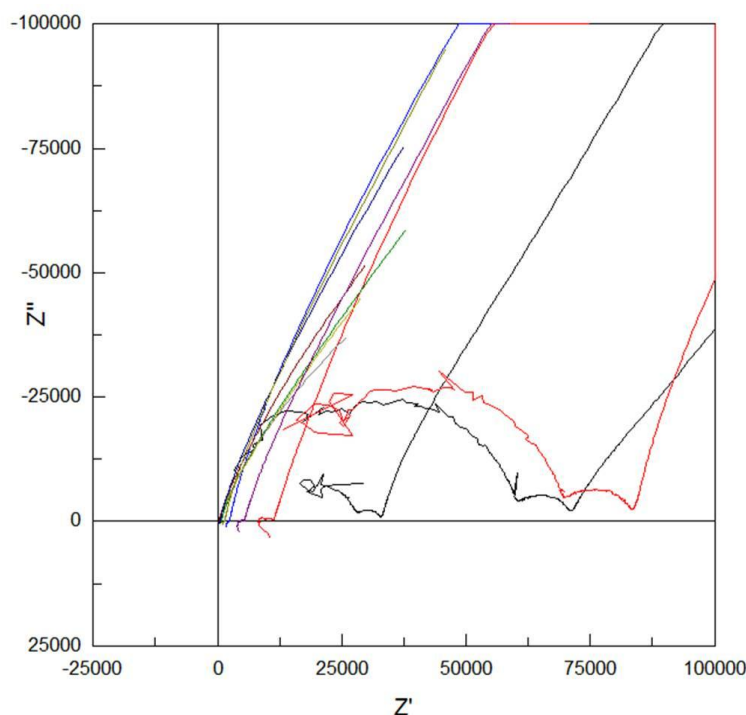
### III.8.3. $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 47 :** Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisé dans un diagramme de Nyquist lors d'une mesure d'impédance (cf. programme en **Figure 10**).

Les températures les plus élevées correspondent aux impédances les plus faibles.

### III.8.4. $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$



**Figure 48** : Capture d'écran de la représentation de l'impédance d'une pastille frittée de  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  mécanosynthétisé dans un diagramme de Nyquist lors d'une mesure d'impédance (cf. programme en **Figure 10**).

Les températures les plus élevées correspondent aux impédances les plus faibles.

## Références

- (1) E. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature*, 1959, **83**, 1802-1803.
- (2) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580-594.
- (3) D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76.
- (4) G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **11**, 1369-1371.
- (5) J. B. Hasting, W. Thomlinson, D. E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.*, 1984, **17**, 85-95.
- (6) P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 79-83.
- (7) J. Pannetier (ILL, Grenoble), "Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres", Form. Perm. (CNRS), Nantes, Mai (1995).
- (8) J. Ian Langford, D. Louër, *Powder Diffraction, Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**, 131-234.
- (9) "The Rietveld Method", Edité par R. A. Young, 1993, IUCr Monographs on Crystallography **5**, Oxford Science Publications, England.
- (10) "EVA", Application Program for X-ray powder diffraction, 1996-98, **v4.0**, ©Socabim.
- (11) "HIGHSCORE PLUS" Application Program for X-ray powder diffraction, 2004, **v2.0**, Panalytical B.V.

- (12) "TREOR-90", A semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, P. E. Werner, L. Erickson, J. Westdal, *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, **18**, 367-370.
- (13) "DICVOL-91", Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by successive dichotomy method, A. Boulton, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, **24**, 987-993.
- (14) A. Le Bail, *Powder Diffraction*, 2004, **19**, 249-254.
- (15) P. M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, 1968, **1**, 108-113.
- (16) G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, 1979, **12**, 60-65.
- (17) D. E. Appleman, H. T. Evans Jr., Job 9214 : " Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data ", 1973, U.S. Geological Survey Computer Contribution **20** (NTIS Document PB2-16188).
- (18) "CELREF", J. Laugier, A. Filhol, 1978.
- (19) A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447-452.
- (20) "FULLPROF", J. Rodriguez-Carvajal, LLB (CEA-CNRS), 1998, **v3.5d**.
- (21) "WINPLOTR", T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, LLB, (CEA-CNRS), avril 2009.
- (22) "SHELXS-86", G. M. Sheldrick, in *Crystallographic computing 3*, 1985, Eds G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Oxford University Press, 175.
- (23) A. Le Bail, *Materials Science Forum*, 2001, **378-381**, 65-70.
- (24) International Tables for X-ray Crystallography, 1974, **Vol. IV**, Birmingham : Kynoch Press (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- (25) H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 1967, **22**, 151-152.
- (26) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65-71.
- (27) R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 467-474.
- (28) P. Scherrer, *Gött. Nachr.*, 1918, **2**, 98-100.
- (29) A. J. C. Wilson, "X-Ray Optics", 1962, **2<sup>nd</sup> Edition**, Methuen, London.
- (30) H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures", 1974, Ed Wiley, London.
- (31) J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, **11**, 10-14.
- (32) J. I. Langford, National Bureau of Standards Special Publication, 1980, **567**, 255-269.
- (33) F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 975-976.



## **Titre : Électrolytes solides fluorés pour batteries tout solide à ions F<sup>-</sup>**

**Résumé :** Ce travail porte sur la synthèse, la mise en forme et la caractérisation de solutions solides de type tysonite RE<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (RE = La, Sm, Ce et M = Ba, Ca, Sr). Dans un premier temps, une démarche d'étude rigoureuse est mise en place pour la solution solide dite de référence, La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub>. Les synthèses menées à l'état solide aboutissent à une maîtrise de la composition chimique et à l'établissement de lois de variations des paramètres structuraux. Une meilleure compréhension de l'influence de la structure sur la mobilité des ions F<sup>-</sup> est également acquise. L'influence du frittage dans l'obtention de bonnes valeurs de conductivité ionique est également à souligner. Dans un second temps, les effets de la nanostructuration par mécanobroyage sur les propriétés de conductivité sont évalués. L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences mène à la mise au point des réglages optimums de broyage. Il apparaît alors que la synthèse des électrolytes peut être accélérée et mise à l'échelle tout en gardant des valeurs optimales de conductivité. Enfin, la démarche déterminée est appliquée à d'autres solutions solides de type tysonite et à la recherche du conducteur ionique le plus performant. Si les composés issus de la substitution Ce/Sr ou encore Sm/Ca semblent les plus prometteurs, la plus grande stabilité chimique de la solution solide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> est le compromis idéal pour l'utiliser comme électrolyte solide lors des mesures électrochimiques des batteries.

### **Mots clés :**

Fluorures, solutions solides de type tysonite, conductivité ionique, synthèse à l'état solide, RMN <sup>19</sup>F, diffraction des neutrons, évolutions structurales, spectroscopie d'impédance, nanostructuration, broyage planétaire, techniques de mise en forme

---

## **Title : Fluoride solid electrolytes for Fluoride Ion Battery**

**Abstract :** This work deals with the synthesis, shaping and characterization of RE<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> (RE = La, Sm, Ce et M = Ba, Ca, Sr) tysonite-type solid solutions. In a first part, one meticulous approach has been set up for La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> solid solution, chosen as a reference. The solid-state synthesis of these materials led to a better knowledge of their chemical composition (Vegard's laws) and of the structure-ionic mobility correlations. The impact of the sintering process on the ionic conductivity is also highlighted. In a second part, the effects of the nanostructuration conducted by ball-milling of the microcrystalline samples are evaluated. The use of the Design of Experiments methodology led to identify the optimum milling conditions. It appears that the synthesis of electrolytes can be sped- and scaled-up, while keeping high ionic conductivity properties. At last, this approach is applied on other tysonite-type solid solutions, to look for the best electrolyte. The Ce/Sr and Sm/Ca substitutions generate very promising ionic conductors but not really (electro)chemically stable compounds. A compromise has been found with the choice of the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>3-x</sub> solid solution as the FIB electrolyte for the electrochemical performances tests, regarding its higher chemical stability.

### **Keywords :**

Fluorides, tysonite-type solid solutions, ionic conductivity, solid state synthesis, <sup>19</sup>F NMR, neutron diffraction, structural evolution, impedance spectroscopy, nanostructuration, ball-milling, pellets shaping

---