

Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux

Gilles Lancel

▶ **To cite this version:**

Gilles Lancel. Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066011 . tel-01347445

HAL Id: tel-01347445

https://theses.hal.science/tel-01347445

Submitted on 21 Jul 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

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité : Physique et Chimie des matériaux (Ecole doctorale 397)

Présentée par : **Gilles Lancel**

Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux

---

Thèse encadrée par Christel Laberty-Robert et Damien Bregiroux

Soutenance prévue le 16 février 2016, devant un jury composé de :

Sara CAVALIERE	Maître de conférences à l'ICGM	Rapporteur
Brigitte PECQUENARD	Professeur à l'ICMCB	Rapporteur
Jean-Marie TARASCON	Professeur au Collège de France	Examinateur
Mathieu MORCRETTE	Directeur du LRCS	Examinateur
Philippe STEVENS	Chercheur senior, EDF	Encadrant
Christel LABERTY-ROBERT	Professeur au LCMCP	Directrice de thèse
Damien BREGIROUX	Maître de conférences au LCMCP	Co-encadrant de thèse

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I – État de l'art 5

1.1 Introduction 6

1.2 La batterie lithium air : principe des différentes technologies 6

1.2.1 Électrolyte organique 7
1.2.2 Électrolyte aqueux 9
1.2.3 Autres concepts 12
1.2.4 Conclusions 13

1.3 Les membranes hybrides comme protection de l'anode de lithium 14

1.3.1 Matériaux hybrides 14
1.3.2 Présentation du polymère 15
1.3.3 Présentation du conducteur solide des ions lithium 16
1.3.3.1 Etat de l'art de différents conducteurs solides 16
1.3.3.2 Voies de synthèse de phases NASICON 27
1.3.3.3 Granulométrie 31
1.3.3.4 Frittage 32
1.3.3.5 Stabilité chimique 33
1.3.3.6 Caractérisation électrochimique du conducteur solide LATP 36

1.4 Le procédé d'élaboration : l'electrospinning 37

1.4.1 Principe 37
1.4.2 Dispositif 39
1.4.3 Présentation sommaire des différents paramètres liés au procédé d'élaboration 40
1.4.4 Réalisation de fibres hybrides 42
1.4.5 Réalisation de fibres inorganiques 44

1.5 Conclusions et perspectives de travail 46

Chapitre II – Synthèse de poudres et réalisation de membranes à partir de suspensions 51

2.1 Introduction 52

2.2 Synthèses de poudres 54

2.2.1 Synthèse de LATP par voie « solide-solide » 54

2.2.2 Synthèse de LATP par coprécipitation 60
2.2.3 Synthèse de LATP par le procédé Pechini 67
2.2.4 Synthèse de LTP par chimie douce 73
2.2.5 Synthèse de LTP et LATP assistée par micro-ondes 76

2.3 Comparaison des différentes voies de synthèses et discussion 90

2.4 Synthèse de membranes hybrides à partir de poudres 95

2.4.1 Stabilité dans l'environnement chimique de la batterie lithium-air 96
2.4.2 Réalisation de membranes hybrides en une seule étape à partir de suspensions. 97
2.4.3 Réalisation de fibres inorganiques par frittage 102
2.4.4 Conclusion 103

2.5 Conclusions du chapitre II 103

Chapitre III – Fabrication de membranes à partir de fibres inorganiques obtenues par electrospinning de précurseur sol-gel 107

3.1 Introduction 108

3.2. Formulation et caractérisation du sol 110

3.2.1 Quelques rappels 110
3.2.2 Formulation du sol 114
3.2.3 Rhéologie du sol 118

3.3 Synthèse de poudre de LATP de référence par voie sol-gel 119

3.3.1 Effet du traitement thermique 120
3.3.2 Morphologie des poudres et attrition 122
3.3.3 Frittage 124
3.3.4 Performances électrochimiques 128
3.3.5 Conclusions 131

3.4 Réalisation de membranes hybrides à partir de fibres de LATP 132

3.4.1 Protocole expérimental 132
3.4.2 Synthèses de fibres de LATP à humidité ambiante 135
3.4.3 Synthèse de nanofibres de LATP en atmosphère « sèche » 137
3.4.3.1 Extrusion par electrospinning 137
3.4.3.2 Calcination du réseau de nanofibres 139
3.4.3.3 Imprégnation et caractérisation de la membrane hybride 146
3.4.3.4 Conclusions 153
3.4.4 Synthèse de fibres de LATP en atmosphère humide 153
3.4.4.1 Extrusion par electrospinning 153
3.4.4.2 Calcination du réseau de fibres 157

3.4.4.3 Imprégnation et caractérisation de la membrane hybride 158
3.4.4.4 Conclusions 163
3.4.5 Tests électrochimiques 164
3.4.5.1 Chronoampérométrie 164
3.4.5.2 Demi-cellule 166
3.4.6 Conclusions 169

3.5 Conclusions du chapitre III 169

Conclusion générale 171

Références bibliographiques 179

Annexes 189

Annexe 1 : Synthèse de LTP en milieu sels fondus 190

Annexe 2 : Synthèse de LTP et de LATP assistée par micro-onde 192

Annexe 3 : Réalisation de membranes à partir de fibres de LLTO 193

3.1 Synthèse de poudre de référence 193
3.2 Synthèse de fibres de la pérovskite $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$ 197
3.3 Réalisation de membranes et caractérisation 199

Annexe 4 : Formulation aqueuse pour la réalisation de nanofibres de LATP 200

Annexe 5 : Techniques de caractérisation utilisées 202

5.1 Mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz (méthode BET) 202
5.2 Microscopie électronique à balayage 202
5.3 Microscopie électronique à transmission 203
5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique 203
5.5 Diffraction des rayons X 206
5.6 ICP (Inductively Coupled Plasma) 207
5.7 Sonde ionique focalisée 208
5.8 Reconstruction 3D à partir d'images 208
5.9 Analyse Mécanique Dynamique (DMA) 209

Abréviations

BET	Méthode de Brunauer-Emmett-Teller pour la determination de la surface spécifique par adsorption de gaz
DMA	Dynamical Mechanical Analysis (analyse mécanique dynamique)
DRX	Diffraction des rayons X
Ea	Énergie d'activation
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (Analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X)
FEG	Field Emission Gun (canon à émission de champ)
FIB	Focused Ion Beam (Sonde Ionique Focalisée)
JCPDS	Joint Commitee on Powder Diffraction Standard
LATP	Phosphate de lithium, aluminium, titane $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x=0-0,5)
LiPON	Lithium Phosphorous Oxynitride
LLTO	Titanate de lithium, lanthane $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
NASICON	Na^+ Super Ionic CONductor (superconducteur ionique du Na^+), structure dans laquelle cristallise le LATP.
OCV	Open Circuit Voltage (Potentiel de Circuit Ouvert)
PLA	Protected Lithium Anode (anode de lithium protégée)
PVDF-HFP	Poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)

Introduction

Le stockage s'impose de plus en plus comme un défi au cœur des problématiques de l'énergie. Après un XX^{e} siècle dominé par les moteurs thermiques, le véhicule à moteur électrique regagne du terrain, notamment grâce aux nouvelles normes environnementales. Malgré la chute du prix du pétrole, les ventes de véhicules électriques sont en constante augmentation, mais leur déploiement massif est encore limité par les performances des batteries actuelles. Le développement de l'électronique portable est depuis ses débuts dépendant des performances des batteries. Historiquement, ce marché est un moteur de leur expansion. Enfin, la transition énergétique et l'utilisation massive d'énergies renouvelables ne se feront qu'à la condition d'un stockage stationnaire efficace et bon marché de l'électricité. Malgré la simplicité conceptuelle apparente des batteries, leur évolution est historiquement très lente comparée par exemple à la loi de Moore de la microélectronique : entre les technologies plomb-acide et lithium-ion, le gain d'énergie spécifique n'est que d'un facteur 5. Il aura tout de même fallu plus d'un siècle et une véritable révolution en science des matériaux pour y arriver[1].

Aujourd'hui, un large panel de technologies est à l'étude dans le domaine du stockage électrochimique : redox flow[2], batteries au sodium[3], lithium-soufre[4], métal-air[5] et en particulier lithium-air[6]. Très prometteuse, la batterie lithium-air à électrolyte aqueux présente une énergie spécifique ainsi qu'une densité d'énergie théorique bien plus élevées que les technologies actuelles[7], comme indiqué sur la figure 1. Ces valeurs permettraient la conception de voitures électriques ayant l'autonomie d'une voiture à essence. L'industrie aéronautique s'intéresse aussi à cette technologie. Alors que l'E-Fan, un avion monoplace 100 % électrique basé sur le lithium-ion a déjà traversé la Manche, Airbus travaille aujourd'hui sur le concept Volt'air qui serait basé sur la technologie lithium-air.

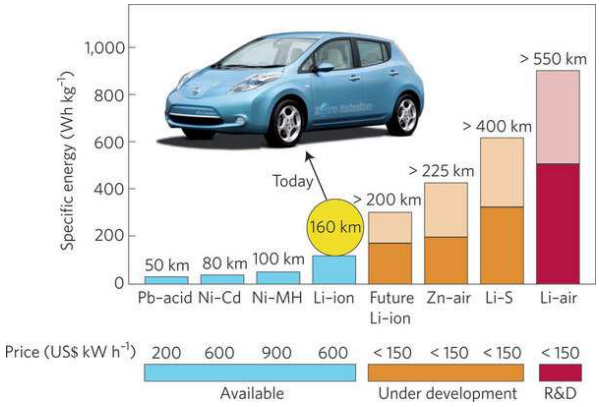


Figure 1 : Énergies spécifiques de différentes technologies de batteries, et application au véhicule électrique. L'estimation des coûts a été réalisée par le US Advances Battery Consortium. Reproduit de [7].

Les batteries lithium-air présentent toutefois un certain nombre de verrous technologiques, notamment la forte réactivité de l'anode métallique de lithium. Dans le cas d'une batterie lithium-air à électrolyte aqueux, il est nécessaire de protéger cette anode de l'électrolyte. Pour cela, un dispositif mettant en jeu deux électrolytes solides successifs a été proposé par Visco *et al.*[8] (Protected Lithium Anode, ou PLA). Ce dispositif comprend par exemple une couche mince de 1,2 µm de LiPON (Lithium Phosphorus OxyNitride) stable au contact du lithium et une couche de 250 µm de LATP ($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$) stable au contact de l'électrolyte alcalin. Ces électrolytes étanches permettent d'éviter la réaction du lithium métallique avec l'eau, ainsi que la formation de dendrites. En revanche, ils sont fragiles et entraînent une chute ohmique importante par leur résistivité propre et par la multiplication des interfaces engendrée.

Dans le domaine de l'énergie, les nanomatériaux ainsi que les composites hybrides trouvent sans cesse de nouvelles applications. Pour les séparateurs de batteries plusieurs approches ont été explorées, comme l'utilisation de matériaux hybrides pour améliorer la conductivité ionique des électrolytes dans les batteries Li-ion[9–12]. D'autres approches visent à sceller un électrolyte solide et le rendre hydrophobe dans une batterie primaire Li-H_2O[13]. Récemment, des membranes hybrides SiO_2/PVDF-HFP ont été utilisées comme électrolyte dans des piles à combustible, soit en intégrant des particules de silice à une matrice polymère[14], soit en mettant en forme directement un mélange de précurseur sol-gel et de polymère[15]. Cette approche permet de séparer les propriétés de conduction ionique et les propriétés mécaniques

en deux composants. Ainsi, la partie inorganique supporte la conduction du proton et la partie polymère donne flexibilité et résistance mécanique à la membrane. Ces approches permettent d'obtenir des particularités inédites en combinant deux domaines tant à l'échelle macroscopique que microscopique, voire moléculaire[16].

L'objectif de cette thèse est de transposer cette méthodologie au domaine des batteries lithium-air, afin de remplacer intégralement ou en partie le séparateur existant entre le lithium métal et l'électrolyte aqueux. La mise en forme d'un tel matériau hybride est rendue possible par l'utilisation d'un procédé innovant d'extrusion électro-assistée, plus connu sous le nom d' « electrospinning »[17]. Ce procédé permet une mise en forme rapide d'une membrane hybride organique-inorganique. Le matériau est déposé sous forme d'une fibre de diamètre microscopique à nanoscopique qui permet un séchage rapide et minimise la ségrégation de phases. De la sorte, un matériau multi-échelle est obtenu où les deux domaines sont intimement liés par des interactions électrostatiques (désigné comme hybride de classe I)[16].

Une telle membrane doit être étanche à l'électrolyte aqueux et posséder une bonne résistance mécanique, tout en conservant une conductivité du Li^+ la plus élevée possible. La membrane doit également être stable chimiquement à son environnement et bien s'intégrer dans la batterie, en particulier aux interfaces où la résistance interfaciale, et donc la chute ohmique, doit être minimisée. Pour cela, la composition en surface de la membrane devra être contrôlée, avec une concentration suffisante de conducteur ionique.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à un état de l'art des batteries lithium-air, des électrolytes solides et du procédé d'electrospinning. Les chapitres deux et trois décrivent le développement de membranes hybrides en utilisant deux approches. Une première voie consiste à synthétiser des poudres du conducteur ionique LATP, et à réaliser des membranes hybrides à partir de ces poudres. Une deuxième approche détaillée dans le chapitre 3 utilise des nanofibres inorganiques réalisées par extrusion d'un précurseur sol-gel, qui sont ensuite imprégnées de polymère pour former des membranes hybrides.

Chapitre I

État de l’art

1.1 Introduction

Ce chapitre présente les différentes catégories de batteries lithium-air, et en particulier celles à base d'électrolyte alcalin. Les avantages et les verrous technologiques de cette batterie seront exposés, ainsi que les solutions que cette thèse se propose d'apporter via la réalisation d'une membrane hybride pour la protection de l'anode de lithium métallique. Le choix des composants de cette membrane sera explicité par un état de l'art des matériaux typiquement utilisés. Une autre partie décrira la méthode de mise en forme, l'electrospinning, ainsi que ses paramètres clés. Enfin, une dernière partie expliquera l'organisation et les perspectives de ce travail de thèse.

1.2 La batterie lithium air : principe des différentes technologies

En se basant sur la seule masse des réactifs, les concepts de batteries lithium-air présentent des énergies spécifiques et des densités d'énergie théoriques extrêmement élevées : 3505 $Wh.kg^{-1}$ et 3436 $Wh.L^{-1}$ pour le lithium-air organique, 3582 $Wh.kg^{-1}$ et 2234 $Wh.L^{-1}$ pour le lithium-air alcalin. Si l'on se base sur une autre technologie de batteries en développement, la technologie lithium-soufre, il y a aujourd'hui un facteur 7 entre les packs réalisés par l'entreprise Sion Power et l'énergie spécifique théorique, et atteindre un facteur 4 prochainement est considéré comme réaliste. Si l'on applique ces facteurs aux batteries lithium-air, cela donne une valeur entre 500 et 900 $Wh.kg^{-1}$, qui est déjà 3 à 6 fois supérieure au lithium-ion actuel. En se basant sur la Nissan Leaf et son pack de 218 kg, cela permettrait une autonomie de 550 à 1000 km, soit une valeur équivalente aux voitures à essence actuelles. Une telle autonomie, combinée à un prix projeté faible (<150 US$/kWh contre 350 US$/kWh pour le Li-ion actuel[18]) permettrait un développement massif du véhicule électrique à l'échelle mondiale. Sous réserve que l'électricité utilisée soit produite de manière propre, cela constituerait un pas de plus dans la lutte contre le réchauffement climatique et pour le développement durable.

Le concept de pile lithium-air (non rechargeable) a été décrit pour la première fois par des chercheurs de Lockheed[19] en 1978. Cependant, des verrous technologiques importants ralentissent considérablement le développement de la filière. Les plus importants sont la protection de l'électrode lithium métallique face à l'électrolyte, la formation de dendrites, et la cinétique de l'électrode à air.

Une batterie lithium-air présente donc un intérêt certain en termes d'énergie spécifique et de densité d'énergie. Il existe cependant plusieurs technologies distinctes. Cette partie vise à comparer leurs avantages et inconvénients respectifs.

1.2.1 Électrolyte organique

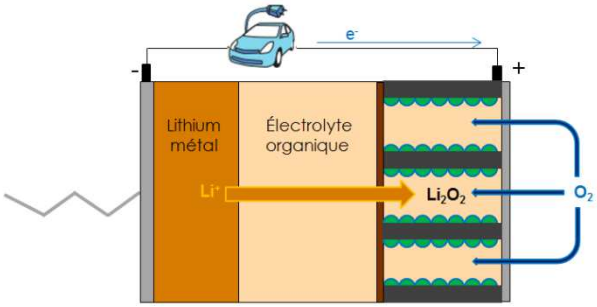


Figure I.1 : Schéma de principe de la batterie lithium-air à électrolyte organique.

Dans la batterie lithium-air à électrolyte aprotique[20] (Figure I.1), le dioxygène est d'abord réduit en ion superoxyde O_2^- pour former l'intermédiaire instable LiO_2. Ce dernier se dismute ensuite pour former le produit de décharge Li_2O_2. La réaction complète s'écrit :

$$2\,Li + O_2 \rightarrow Li_2O_2 \quad (1)$$

Les électrolytes organiques sont déjà très connus pour les batteries lithium-ion. Ils possèdent des conductivités ioniques allant jusqu'à 10 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C pour le LP30 (1M $LiPF_6$ dans un mélange éthylène carbonate:diméthyl carbonate 1:1). Cette conductivité est faible par rapport aux électrolytes aqueux, mais plus élevée que la plupart des électrolytes solides. Ils souffrent cependant de plusieurs inconvénients. Le nombre de transport du lithium dans ces électrolytes est inférieur à 1. Ils sont inflammables et coûteux. Enfin, aucun électrolyte organique ne s'est avéré stable à la fois au contact de l'ion superoxyde généré à la cathode, et au contact du lithium métallique.

Dans le cas d'un système ouvert comme une batterie lithium-air, le solvant utilisé doit également posséder une faible pression de vapeur et un haut point d'ébullition[7]. La cinétique

de décharge requiert une bonne solubilité et diffusivité de O_2. De plus, ils doivent autant que possible faire barrière entre le lithium métal et les réactifs présents dans l'air : N_2, CO_2, H_2O.

Les travaux de Johnson *et al.*[21] ont montré l'influence du solvant sur le mécanisme de réduction de l'oxygène. Notamment, les solvants à faible pouvoir donneur, tels que l'acétonitrile (AN) ou le diméthoxyéthane (DME), favorisent une précipitation du produit de décharge Li_2O_2 (isolant) à la surface de la cathode. L'électrode est ainsi passivée à des épaisseurs aussi faibles que 5 nm de Li_2O_2. Au contraire, les solvants à haut pouvoir donneur, tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le 1-méthylimidazole (Me-Im) favorisent une nucléation en solution, ce qui évite la passivation de la cathode et augmente largement la cyclabilité de la cellule.

Historiquement, les premiers travaux de Abraham et Jiang rapportent l'utilisation de $LiPF_6$ dans un gel de polyacrylonitrile/carbonate d'éthylène/carbonate de propylène[22]. Récemment, Bruce *et al.* ont démontré une décomposition des solvants carbonatés et des éthers dans la batterie lithium-air.

Un solvant très étudié est le DMSO. Il possède une température d'ébullition de 189 °C et un pouvoir donneur élevé. Xu *et al.* rapportent notamment l'utilisation de LiTFSI dissous dans le DSMO comme électrolyte[23]. La cellule est cyclée 5 fois. Le comportement après ces 5 cycles n'est pas précisé. Peng *et al.* (équipe de Peter G. Bruce) rapportent l'utilisation d'un électrolyte $LiClO_3$-DMSO montrant 95 % de rétention de capacité après 100 cycles[24], mais notent l'instabilité du DMSO au contact du lithium métal. Des travaux récents confirment ce résultat[25–27]. Les travaux de Schroeder *et al.* étudient la stabilité du DMSO, mais uniquement du côté de la cathode. Ils montrent notamment la formation d'une SEI stable dans le temps[28] à la surface d'une cathode composée de nanotubes de carbone et d'un catalyseur à base de ruthénium. D'autres travaux montrent la stabilité du DMSO au contact du produit de décharge Li_2O_2[29].

Face aux problèmes d'instabilité des solvants, Visco *et al.* ont proposé l'utilisation d'une anode de lithium protégée (PLA) dans une cellule lithium-air organique[30]. Une vitrocéramique commerciale « Ohara » de composition $Li_{1+x+y}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-q}Ti_q)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ est utilisée, mais la couche d'interface entre le lithium et la vitrocéramique n'est pas précisée. Ce dispositif

évite la dégradation de l'électrolyte, ici le diméthylformamide. Dans cette publication, 7 cycles sont effectués à une densité de courant de 0,1 $mA.cm^{-2}$.

Avantages	Inconvénients
Électrolytes connus, conductivités élevées par rapport à la plupart des électrolytes solides (mais faible par rapport à un électrolyte aqueux). Meilleure densité d'énergie ($Wh.L^{-1}$) théorique.	Électrolytes inflammables, toxiques, coûteux. Électrolytes chimiquement instables. Formation de dendrites Batterie sensible à l'eau et au CO_2, nécessite du dioxygène purifié. Le produit de décharge bloque les pores de la cathode en formant une couche isolante. Faible efficacité et faible puissance dues à la polarisation de l'électrode air.[6]

Tableau I.1: Avantages et inconvénients de la batterie lithium-air à électrolyte organique

1.2.2 Électrolyte aqueux

Dans un électrolyte aqueux, les difficultés principales résident dans la protection du lithium métal, et dans la stabilité et la cinétique de l'électrode air[31]. Une couche de protection doit donc être utilisée à l'anode. Plusieurs stratégies ont été étudiées pour la protection de l'anode. La passivation en milieu aqueux[32,33] ou l'utilisation de polymères hydrophobes et conducteurs[34] n'ont pas réussi à empêcher le passage de l'eau. La technologie lithium-air à électrolyte alcalin a été l'objet d'un regain d'intérêt depuis 2004, en partie grâce aux travaux de Visco *et al.*[30,35,36]. Cette équipe, qui a déposé de nombreux brevets, propose une solution innovante pour protéger l'anode de lithium (figure I.2). Il s'agit d'utiliser une anode de lithium protégée (Protected Lithium Anode, PLA). Cette protection est obtenue par superposition de deux électrolytes. Le premier est stable au contact du lithium métal, comme du LiPON ou du Li_3N, et mesure typiquement 1 µm d'épaisseur. L'autre est stable au contact de l'électrolyte alcalin, comme la vitrocéramique commercialisée par Ohara Inc de composition $Li_{1+x+3z}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_{3z}P_{3-z}O_{12}$ et d'épaisseur 150-250 µm. Cette anode protégée s'est révélée stable pendant plus de 2 ans dans un électrolyte aqueux 4 M NH_4Cl + 2 M LiCl [30].

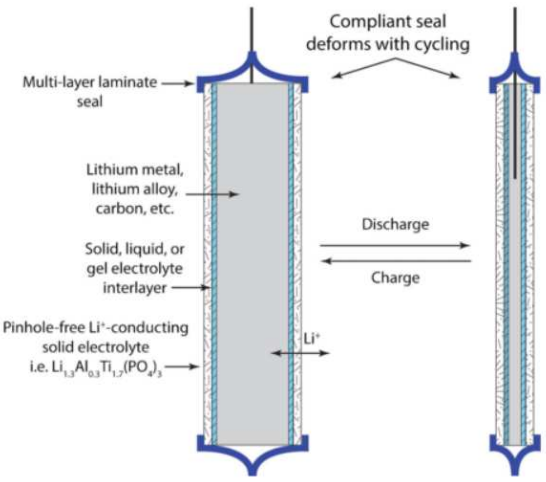


Figure I.2 : Schéma de l'anode protégée proposée par Visco *et al.*

Quand un électrolyte aqueux est utilisé, il participe à la réaction électrochimique. Les réactions et les performances de la batterie dépendent alors du pH de la solution et des ions en solution. De manière générale, les demi-équations mises en jeu aux électrodes sont :

$$Li = Li^+ + e^-$$ à l'électrode négative (2)

$$O_2 + 4\,e^- + 2\,H_2O = 4\,HO^-$$ à l'électrode positive (3)

Au cours de la décharge, la concentration de l'électrolyte augmente graduellement, jusqu'à entrainer la précipitation du produit de décharge. Le produit de décharge va dépendre des ions en solution. Des travaux en électrolyte acide ont porté sur la décharge sous forme de LiCl[20] ou de Li_2SO_4 [37]. Un électrolyte acide présente l'avantage d'éviter la formation de carbonates. Néanmoins, en cas de défaut de la protection à l'anode, la vitesse de corrosion du lithium est très rapide et peut mener à une explosion. De plus, l'énergie spécifique est plus faible qu'avec un électrolyte alcalin, c'est pourquoi ces derniers sont plus souvent utilisés. Il a été démontré que le lithium se passive en milieu alcalin, sa réactivité est donc insuffisante pour entrainer une explosion[20]. Cette réaction dégrade cependant la batterie de manière irrémédiable.

Les travaux de Stevens *et al.*[38,39] ont contribué au développement des batteries lithium-air à électrolyte alcalin sur plusieurs aspects : cyclabilité, capacité surfacique et coût des matériaux. Ils sont notamment à l'origine de l'utilisation d'une troisième électrode qui joue le rôle d'électrode positive à la charge (Oxygen Evolution Reaction). Jusqu'à 3000 h de fonctionnement, avec des matériaux bon marché comme l'acier inoxydable, ont ainsi été obtenues[40]. La batterie lithium-air conçue par Stevens *et al.* est illustrée sur la figure I.3.

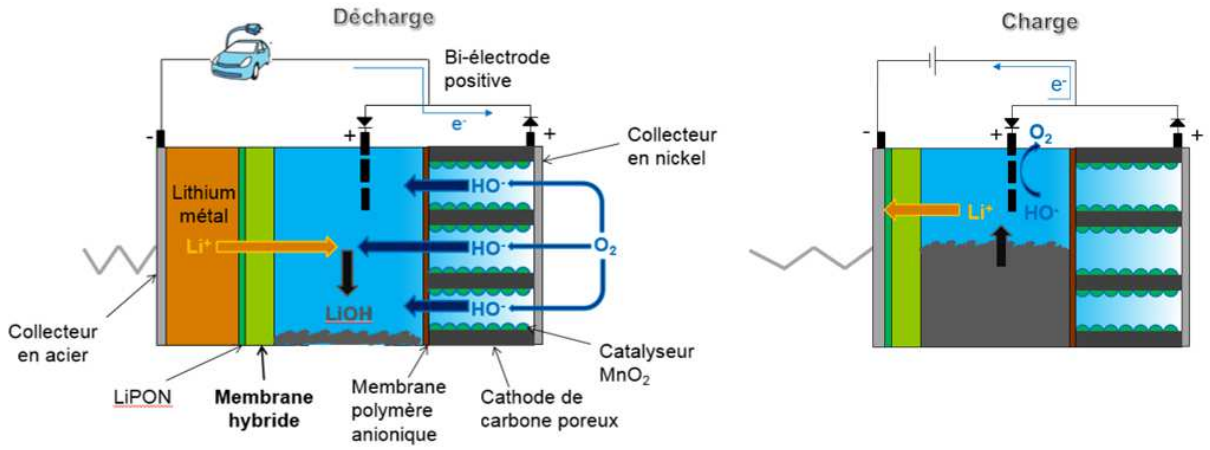


Figure I.3 : Principe de fonctionnement de la batterie lithium-air à électrolyte alcalin développée par Stevens *et al*.

Le produit de décharge est ici LiOH. Or, la limite de solubilité de LiOH dans un électrolyte aqueux est de 5,25 M à température ambiante. S'arrêter à cette limite et stocker le produit de décharge uniquement en solution donnerait une densité d'énergie à peine égale à celle du lithium-ion actuel. Pour obtenir un réel avantage en terme d'énergie spécifique, la lithine doit pouvoir précipiter dans le compartiment central. Cette précipitation ne doit alors pas avoir lieu sur l'anode car elle bloquerait le passage des ions Li^+. En réponse à ce problème, une fine barrière de polymère cationique peut être utilisée. Cette couche favorise la précipitation au fond du compartiment[38].

De même, la précipitation du LiOH ne doit pas avoir lieu dans les pores de la cathode, où les sites électrochimiquement actifs et l'air seraient alors bloqués. Pour empêcher ce phénomène, une membrane anionique est ajoutée entre la cathode et l'électrolyte. Le rôle de cette membrane est de permettre le passage des ions hydroxydes et de bloquer les ions Li^+. De plus, elle empêche la formation de Li_2CO_3 à partir du CO_2 de l'air. Ces travaux mènent à l'obtention d'électrode à air avec plus de 1000 h de fonctionnement, qui permettent la précipitation du LiOH dans le compartiment central de la batterie[41,42]. Ces récentes avancées ont permis l'élaboration de batteries lithium-air à électrolyte alcalin effectuant plus de 100 cycles sans dégradation[38].

Une autre approche est suivie par Imanishi *et al.* [6], qui proposent l'utilisation d'un électrolyte polymère au contact du lithium métal. Le système étudié est

Li|PEO_{18}LiTFSI|LATP|HAc-H_2O-LiAc|carbone, air. Le système effectue 15 cycles, avec une énergie spécifique de 779 $Wh.kg^{-1}$.

La majorité des recherches portant sur les électrolytes alcalins, les avantages et les inconvénients de cette technologie sont résumés dans le tableau I.2.

Avantages	Inconvénients
Assemblage sous atmosphère ambiante Précipitation des produits dans le compartiment central Fonctionnement à l'air ambiant	Electrolyte solide : faible conductivité et fragilité Electrode air sensible au CO_2, nécessite une membrane anionique de protection

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de la batterie lithium-air à électrolyte alcalin

1.2.3 Autres concepts

Kumar *et al.* proposent en 2010 un concept de batterie lithium-air tout solide[43]. La cellule étudiée est Al|Li|PC|GC|PC|Carbon+GC, où GC correspond à une vitrocéramique de composition LAGP, et où PC correspond à une membrane polymère/céramique de composition PEO, LiBETI, Li_2O et nitrure de bore. L'épaisseur totale de l'empilement est de 3 à 6 mm. La tension à circuit ouvert est de 3,10 V, en accord avec la réaction supposée :

$$2\,Li + O_2 \rightarrow Li_2O_2 \quad E_0 = 3{,}10\ V \quad (4)$$

Le produit de décharge est stocké dans les pores de la cathode. Il est intéressant de noter que la cathode est ici un mélange de téflon, noir de carbone et vitrocéramique LAGP broyée. Les formulations testées contiennent jusqu'à 75 % en masse de LAGP, ce qui améliore la réversibilité de l'électrode air[44]. Les auteurs expliquent ce phénomène par une action catalytique du LAGP, et par une contribution à la conduction des O^{2-}. Une des cellules réalisées atteint 40 cycles de 2 h à 105 °C et 0,1 mA. Cela correspond à une très faible capacité de 4 $mAh.g^{-1}$.

Inaguma *et al.*[45] ont réalisé une cellule lithium-air hybride, en combinant un électrolyte aqueux et un électrolyte organique 1,0 M $LiClO_4$ dans dans un mélange éthylène carbonate:diméthyl carbonate 1:1 (Figure I.4). L'électrolyte solide $Li_{0,29}La_{0,57}TiO_3$ de structure pérovskite, frittée sous forme d'un tube de 2 mm d'épaisseur, joue le rôle de séparateur. Une charge de 245 h à 0,06 mA.cm^{-2} a été effectuée, ce qui correspond à 14,7 mAh.cm^{-2}. Au moins 5 cycles de 4 h ont été effectués à une densité de courant de 0,12 mA.cm^{-2}, ce qui correspond à 0,48 mAh.cm^{-2}. Ces capacités surfaciques restent faibles comparées à d'autres travaux[39] rapportant plus de 100 mAh.cm^{-2}. La densité d'énergie n'est pas indiquée. L'électrolyte organique utilisé est connu pour être instable au contact du lithium métal.

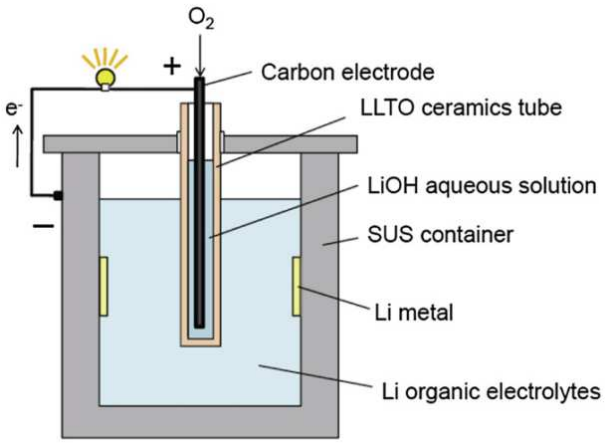


Figure I.4 : Concept de batterie lithium-air hybride reproduit de [45].

1.2.4 Conclusions

L'utilisation d'une PLA (Protected Lithium Anode) a donc permis de nombreuses avancées dans le développement de batteries lithium-air, mais l'épaisseur de la couche de protection entraine une importante chute ohmique. Sa fragilité limite de plus la conception de batteries aux cellules prismatiques. Enfin, elle est peu adaptée aux déformations inhérentes au cyclage d'une électrode de lithium métal. Le développement d'une membrane qui joue le rôle d'électrolyte solide étanche, flexible et d'une épaisseur assez fine pour limiter la chute ohmique est donc un enjeu important du développement des batteries lithium-air.

Cette membrane doit également être autoportante, hydrophobe, avec une résistance mécanique et chimique suffisante pour son intégration dans la batterie. La chute ohmique

qu'elle provoque dans la batterie doit également être la plus faible possible. Pour cela, il faut à la fois diminuer son épaisseur et augmenter sa conductivité ionique.

1.3 Les membranes hybrides comme protection de l'anode de lithium

Dans ce sous chapitre, le choix des matériaux organique et inorganique pour la réalisation de membranes hybrides sera présenté.

1.3.1 Matériaux hybrides

Les hybrides sont des matériaux comprenant une phase organique et une phase inorganique, et où le mélange des phases intervient à une échelle inférieure à 100 nm. On peut en définir deux grandes catégories : les hybrides de classe I où les interactions inorganiques sont de type electrostatique (Van der Walls, liaisons H…), et les hybrides de classe II où les interactions sont covalentes ou iono-covalentes[16]. Les procédés de fabrication diffèrent entre ces deux catégories.

Plusieurs travaux font référence à des matériaux hybrides pour la protection du lithium métal. Notamment, l'utilisation de poudre de conducteurs solides dispersée dans le poly(oxyde d'éthylène) pour la protection d'une anode de lithium métallique a été rapportée[9]. La stabilité des particules n'est cependant pas avérée et seulement 10 cycles sont effectués.

Dans deux autres études, un séparateur composé de nanofibres de polyacrylonitrile contenant des particules de conducteur solide du lithium (LLTO ou LATP) est réalisé. Il est ensuite imprégné d'électrolyte organique de type LP30 (1M $LiPF_6$ dans un mélange éthylène carbonate :diméthyl carbonate 1 :1)[11,12]. Le dispositif présente une rétention de 95 % de la capacité après 50 cycles.

Plusieurs matériaux ont également été développés pour les batteries lithium-air à électrolyte alcalin. Notamment, une céramique conductrice poreuse est rendue étanche par l'utilisation de résine époxy[46]. La même stratégie est adoptée en utilisant le poly(vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) au lieu de la résine époxy, pour une pile lithium/H_2O[13].

Très récemment, Aetukuri *et al.*[47] ont proposé l'utilisation d'une membrane hybride LATP/cyclooléfine dans les batteries lithium-air à électrolyte organique. Cette membrane est

basée sur une monocouche de particules microniques de LATP, reliées entre elles par le polymère. Le but recherché est de prévenir mécaniquement la formation de dendrites. Jusqu'à 30 cycles de 30 min sont effectués, avec une densité de courant de 250 µA.cm^{-2}, sans dégradation. Cela correspond à une très faible densité d'énergie par rapport aux autres systèmes lithium-air précédemment décrits.

Enfin, un travail très récent[48] présente une membrane hybride pour la protection de l'anode de lithium métal dans une batterie lithium-air à électrolyte alcalin. La membrane est composée de particules de conducteur ionique $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{0,5}(PO_4)_3$ (LAGP) dans une matrice PVDF:PEO:$LiBF_4$. Le sel $LiBF_4$ dissous dans le PEO permet d'assurer la percolation des particules de LATP entre elles. Un des inconvénients de cette approche est la solubilité du PEO dans l'électrolyte aqueux. Ainsi, la batterie réalisée n'effectue qu'un seul cycle.

Dans le cadre de cette thèse, les membranes hybrides développées au laboratoire sont composées d'une phase inorganique conductrice du lithium, et d'un polymère stable au contact de l'électrolyte alcalin.

1.3.2 Présentation du polymère

Le polymère utilisé doit garantir l'étanchéité de la membrane, sa tenue mécanique, et être stable dans l'environnement chimique de la batterie (LiOH concentré, éventuellement lithium métal). Plusieurs travaux dans la littérature montrent une amélioration de l'étanchéité de céramiques poreuses conductrice du lithium par l'ajout de polymère. Thokchom *et al.*[49] rapportent ainsi l'utilisation de polyéthylène, qui permet de rendre étanche une céramique de LATP. Zhang *et al.*[50] décrivent une approche similaire basée sur une résine de polyépoxyde, qui permet de contrôler l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 200 µm par une opération de polissage. Une approche similaire est menée par Cook *et al.*[13] pour la réalisation de piles Li-H_2O primaires. Le polymère utilisé est le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). Ces trois approches garantissent l'étanchéité de l'électrolyte hybride, grâce à l'ajout de polymère.

Dans ce travail, deux voies de réalisation de membranes hybrides seront étudiées. Dans la première voie, le polymère sera directement extrudé par le procédé d'electrospinning. Dans la seconde voie, le polymère sera ajouté par la suite. Afin de comparer ces deux voies de réalisation de membranes, il est préférable d'utiliser les mêmes matériaux et notamment le

même polymère. Le polymère utilisé doit donc être compatible avec le procédé d'electrospinning. Dans le cas du polyéthylène, l'usage de solvants aromatiques ou chlorés complique son utilisation. En revanche, un polymère présentant toutes les caractéristiques recherchées et déjà utilisé pour la réalisation de membranes hybrides par electrospinning[15] est le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP).

Le polymère utilisé dans les membranes hybrides conçues dans cette thèse sera donc un PVDF-HFP commercial de Solvay, le Solef 21216. Il présente de nombreux avantages : bonne tenue mécanique, flexibilité, très grande stabilité chimique et thermique, et facilité de mise en forme. Sa masse molaire élevée (570-600 kDa) permet son extrusion facile sous forme de fibres par electrospinning. Pour une première approche, il constituera la partie organique de toutes les membranes réalisées lors de la thèse, bien que l'utilisation d'autres polymères soit très riche de perspectives.

1.3.3 Présentation du conducteur solide des ions lithium

Dans cette partie, le choix de l'électrolyte solide sera justifié. Ses propriétés seront détaillées en termes de granulométrie, frittage, performances électrochimiques et stabilité chimique.

1.3.3.1 Etat de l'art de différents conducteurs solides

Il existe de multiples électrolytes solides pour la conduction du lithium. Ici un état de l'art est présenté, basé notamment sur plusieurs revues[51,52]. Précédemment, nous avons défini les critères essentiels pour intégrer ces matériaux dans les batteries Li-air. Ces critères sont une bonne conductivité ionique du lithium, une facilité de mise en forme ainsi qu'une bonne stabilité dans l'environnement chimique de la batterie. Dans le cas d'une batterie lithium-air à électrolyte aqueux, il s'agit d'une solution saturée de LiOH. Dans l'idéal, un tel électrolyte serait stable également au contact du lithium métal, ce qui éviterait l'usage d'un second électrolyte pour protéger l'anode métallique. Enfin, la conductivité électronique doit être la plus faible possible pour limiter les phénomènes d'auto-décharge. Les principaux électrolytes solides sont donc résumés dans le tableau I.3 selon ces critères. Les valeurs de conductivité indiquées sont mesurées à température ambiante (25 °C). Dans le cas des céramiques, les

valeurs sont mesurées sur des échantillons denses. Certains types d'électrolytes solides ne sont pas traités ici, comme les polymères conducteurs[53], les cristaux « plastiques »[54] ou les anti-pérovskites[55–57].

La stabilité électrochimique de ces électrolytes est également rappelée. Des travaux très récents[58] de simulation affirment que certains électrolytes solides connus pour être stables au contact du lithium (LiPON, LGPS), seraient en réalité thermodynamiquement instables (Figure I.5). Leur stabilité proviendrait de la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interface), de la même manière que les électrolytes organiques dans les batteries lithium-ion. Des travaux expérimentaux récents, notamment des études par XPS de l'interface lithium/LiPON confirment ces résultats[59]. Cependant, ces travaux nécessitent d'être complétés par d'autres résultats expérimentaux.

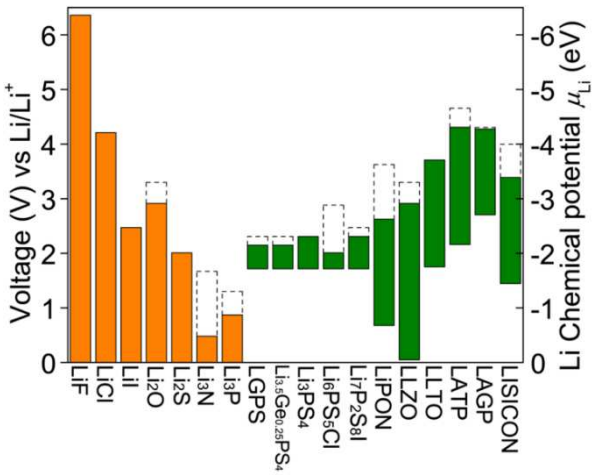


Figure I.5 : Stabilité thermodynamique des électrolytes solides classiques de protection du lithium métal.

Famille	Oxydes					Sulfures, autres		
Type	**NASICON**	**Li-β, β''-alumine**	**Perovskite $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$**	**Perovskite $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$**	**Grenat $Li_7La_3Zr_2O_{12}$**	**Thiophosphates $Li_{10}GeP_2S_{12}$, Li_6PS_5X…**	**LiPON**	**Li_3N**
Structure	Réseau ouvert [51] (céramique, vitrocéramique)	Feuillets [60] (monocristal)	Empilement compact [51]	Empilement compact [51] (monocristal)	Réseau ouvert [51]	Réseau ouvert	Verre	Feuillets [61] (monocristal)
σ_{tot} ($S.cm^{-1}$) à l'ambiante	**4×10^{-3} S/cm** [62]	**$2{,}7 \times 10^{-3}$ S/cm** [60]	**5×10^{-4} S/cm** [45]	**10^{-3} S/cm** [52]	**8×10^{-4} S/cm** [63]	**10^{-2} S/cm** [64]	**3×10^{-6} S/cm** [52]	**6×10^{-3} S/cm** [64]
E_a (eV)	**0,35** [62]	**0,24** [60]	**0,45**	**0,3** [52]	**0,3** [65]	**0,25** [64]	**0,45** [52]	/
Stabilité dans H_2O	**Oui** [66,67]	**Non** [20]	**Oui** [45]	**Oui** [45]	**Oui** [68]	**Non** [69]	**Non**	**Non** [52]
Stabilité dans LiOH	Discutée [67,70–72]	**Non** [20]	**Oui** [45]	**Oui** [45]	**Non** [68]	**Non** [69]	**Non**	**Non** [52]
Stabilité vs lithium	**Non** [73]	**Oui** [74]	**Non** [45]	**Non** [45]	**Oui** [68]	**Oui** [64]	**Oui**	**Oui** [52]

Tableau I.3 : Performances des principaux électrolytes solides actuels

β-alumine

La β-alumine a été identifiée en 1916 comme forme allotropique de l'alumine[75]. Sa formule est 11 Al_2O_3 – x Na_2O (x=1-1,6). Ce composé existe sous deux formes cristallines : β (hexagonal) et β'' (rhomboédrique)[60] . Sa structure est composée de feuillets d'alumine entre lesquels sont confinés les ions sodium. Ce n'est pourtant que beaucoup plus tard que son utilité est découverte. En 1962, des chercheurs du laboratoire de Robert Collongues[76] mettent en évidence la β''-alumine. Puis en 1967, les chercheurs de la Ford Motor Company Yung-Fang YuYao, J.T. Kummer et Neill Weber montrent que la β-alumine peut être utilisée comme électrolyte solide, en rupture totale avec les électrolytes liquides utilisés à l'époque. Certes des matériaux comme AgI étaient déjà connus comme électrolytes solides, mais les perspectives d'applications étaient bien plus réduites de par leur faible stabilité et leur coût. Cette découverte initiera un nouveau domaine de recherche à part entière, celui des superconducteurs ioniques.

Par la suite, la β-alumine sera évaluée pour la conduction du lithium, avant d'être abandonnée au profit d'autres matériaux. En effet, elle présente une conductivité anisotrope : son excellente conductivité dans la direction parallèle aux feuillets (jusqu'à 2,7 10^{-3} $S.cm^{-1}$ à température ambiante, voir Tableau I.3) chute d'un facteur 1000 dans la direction perpendiculaire aux feuillets. Pour une utilisation sous forme de céramique, des matériaux ayant une bonne conductivité dans les trois dimensions tels que le NASICON seront privilégiés. De plus, la β-alumine lithiée est obtenue par échange d'ions Ag^+ puis Li^+ dans les nitrates fondus[77], ce qui augmente largement sa complexité de production.

Nitrure de lithium Li_3N

Le nitrure de lithium (Li_3N), est un cristal ionique utilisé pour la conduction du lithium. Sa structure est hexagonale, et peut être décrite comme un empilement successif de plans composés soit de Li_2N, soit de Li. Cela crée deux sites d'occupation du lithium : Li(1) dans le plan composé de lithium, et Li(2) dans le plan composé de Li_2N [61]. Sa bonne conductivité (10^{-3} $S.cm^{-1}$ pour un polycristal) est contrebalancée par sa faible stabilité électrochimique, et par sa difficulté de mise en forme. De par sa structure cristallographique, la conductivité d'un monocristal de Li_3N est fortement anisotropique : 100 fois plus grande dans le sens des feuillets que dans la direction perpendiculaire.

Un procédé simple a récemment été décrit pour former une couche protectrice de Li_3N polycristallin à la surface d'une feuille de lithium métallique[78]. Après 1h sous un flux d'azote à température ambiante, une couche d'au moins 160 nm d'épaisseur est formée. De bonnes capacités au cyclage sont démontrées : dans un montage de cellule symétrique, la résistance interfaciale est de 100 Ω à l'origine et de 110 Ω après 200 cycles. Enfin, la croissance du lithium se fait de manière homogène sous le Li_3N, sans apparition de dendrites.

Sulfures

La famille des thio-LISICON a été introduite pour la première fois par Kanno *et al.*[79]. Le remplacement des anions oxygène par du soufre dans $Li_{4-2x}Zn_xGeO_4$, plus gros et plus polarisable, a pour objectif d'améliorer la mobilité du lithium dans la structure. Alors que la conductivité de $Li_{4-2x}Zn_xGeS_4$ n'est pas améliorée par la substitution et que le composé Li_4GeS_4 ne présente qu'une conductivité ionique de $2{,}0.10^{-7}$ S.cm^{-1}, l'introduction de lacunes de lithium via l'ajout de phosphore P^{5+} mène au composé $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ possédant l'une des conductivités du lithium les plus élevées dans un électrolyte solide ($\sigma = 2{,}2.10^{-3}$ S.cm^{-1}). Depuis, d'autres travaux sur cette famille de matériaux ont permis de substituer l'étain au germanium[80], en conservant une conductivité satisfaisante ($\sigma = 7.10^{-5}$ S.cm^{-1}).

La phase $Li_{10}GeP_2S_{12}$ a été découverte par Kamaya en 2011 [64]. Ce matériau monocristallin possède une conductivité de 12 mS.cm^{-1} à 25 °C et une énergie d'activation de 0,25 eV avec une fenêtre de stabilité électrochimique de plus de 5V. Ces performances sont excellentes pour un électrolyte solide. Cependant, l'utilisation de germanium peut être problématique, de par sa rareté et donc son prix. Des travaux de simulation montrent que la substitution du germanium par l'étain ou le silicium ne modifierait que de très peu les propriétés de ce cristal. Sa nature très hygroscopique est cependant un frein à son utilisation.

Une très haute conductivité ionique a également été mesurée par Feng *et al.* dans les matériaux de type ICF (inorganic chalcogenide framework), allant jusqu'à 18 mS.cm^{-1} à 25 °C. Ces réseaux de formule générale $[In_xS_y]^{q-}$ ou $[M_xIn_yS_z]^{q-}$ ont cependant l'inconvénient de ne fonctionner que sous une humidité relative supérieure à 30%, ce qui limite leur application dans

les batteries lithium-air à électrolyte aqueux, où le rôle du séparateur est d'isoler l'anode métallique de l'eau.

Les matériaux sulfurés vitreux et vitrocéramiques sont également très étudiés comme électrolytes solides, notamment le système Li_2S-P_2S_5-LiI[81]. Dans certains cas, une vitrocéramique aura une conductivité plus élevée que celle observée dans le cas d'un matériau polycristallin. En effet, les joints de grains dans la céramique se comportent généralement comme une barrière à la diffusion des ions Li^+, ce qui diminue leur conductivité ionique.

LiPON (Lithium Phosphorus Oxynitride)

Le LiPON a été découvert en 1992 par Bates *et al.* [82]. Il s'agit d'un matériau vitreux utilisé sous forme de couches minces d'épaisseur de l'ordre du micron. Sa conductivité ionique est de 1 à 3,3 x 10^{-6} $S.cm^{-1}$ et sa conductivité électronique est de 10^{-14} $S.cm^{-1}$ à température ambiante[83]. L'intérêt majeur de ce matériau est l'excellente stabilité qu'il confère aux matériaux d'anode : plus de 40 000 cycles ont été reportés sur des batteries en couches minces[83]. Typiquement, il est obtenu par pulvérisation cathodique radiofréquence en utilisant une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote. Dans ces conditions, ses performances varient selon le ratio N/P, la puissance radiofréquence, la densité de la cible, la distance cible-substrat et la pression d'azote[84].

D'autres voies de synthèse ont également été développées afin de diminuer l'épaisseur du dépôt, comme la pulvérisation par faisceau d'ions[85] et le dépôt par couches atomiques (ALD)[86].

LLTO (pérovskite)

Contrairement à d'autres alcalins, le lithium a la propriété de pouvoir migrer facilement dans des structures compactes, notamment de par son faible rayon ionique (0,6 Å).[87]

Un matériau très étudié en tant qu'électrolyte solide est la céramique dite « LLTO » (de Lithium Lanthanum Titanium Oxide), $Li_{3x}La_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$, de structure perovskite[52]. La conductivité maximale est obtenue pour x = 0,11. Un monocristal présente alors une conductivité ionique allant jusqu'à 10^{-3} $S.cm^{-1}$, et une énergie d'activation de 0,3-0,4 eV. Sous forme de céramique, sa conductivité ionique[45] est de 5 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$, et sa conductivité électronique[88] est de

5×10^{-10} S.cm^{-1} à température ambiante. L'obtention de céramiques denses nécessite un frittage de 1000 à 1200°C, ce qui entraine une évaporation du lithium sous forme de Li_2O et complique le contrôle de la stœchiométrie. À noter que cet électrolyte est instable au contact du lithium métallique, à cause de la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+}.

Plusieurs procédés sont décrits dans la littérature pour l'obtention de la poudre de LLTO, notamment par voie solide-solide[45] mais également par des procédés plus innovants, comme les micro-ondes[89] ou le sol-gel[90–92]. Ces procédés ont pour intérêt la synthèse de poudres de granulométrie contrôlée à l'échelle nanométrique, pour diminuer la température de frittage et éviter les problèmes de perte de lithium ou de formation de phases secondaires.

Cette céramique est utilisée notamment comme séparateur pour batterie lithium-air aqueuse[45], ainsi que comme anode pour batterie lithium-ion[92].

Grenats

Certains électrolytes présentent une structure ouverte, composée d'un squelette covalent anionique où migrent les ions Li^+. C'est le cas notamment de la phase de formule générale $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Ta, Nb), découverte par Thangadurai et Weppner. La phase $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ sera développée par la suite. Sa stabilité face au lithium métal, et sa large fenêtre électrochimique de 6V en font un matériau prometteur pour les batteries au lithium « tout-solide ». Dans la batterie Li-air à électrolyte alcalin, le frein majeur à son développement est sa faible stabilité en milieu LiOH concentré[68].

Dans la littérature, le matériau est synthétisé par voie solide-solide[93,94]. Une conductivité ionique de $7{,}6.10^{-4}$ S.cm^{-1} est obtenue lors de l'ajout de Germanium, à hauteur d'1% en masse[63]. Cet ajout permet en effet de stabiliser la phase cubique qui présente une conductivité importante, et permet d'éviter la phase tétragonale qui au contraire présente une conductivité faible. D'autres voies de synthèse ont été mises en œuvre comme la mécanosynthèse[65] et la méthode Pechini[68].

LISICON

Le terme LISICON (Lithium Super Ionic Conductor) a été utilisé pour la première fois en 1978[95], pour décrire la phase $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$. La structure cristalline est celle de γ-Li_3PO_4. La conductivité est relativement faible (10^{-6} $S.cm^{-1}$ à 25 °C). Cependant, cette phase est instable vis-à-vis du lithium.

Enfin, un système très étudié dans la littérature et typique des électrolytes solide du lithium est la céramique de structure NASICON.

Famille des NASICON

Les céramiques de structure NASICON (Na^+ Super Ionic CONductor) sont utilisées dans différentes applications. Leur première application est comme électrolyte solide dans les batteries suivantes : Na-ion et Li-ion tout solide, Li-air aqueux. Ce type de céramique couplée à une phase conductrice électronique peut également être utilisée comme matériau d'insertion à l'électrode d'une batterie[96,97]. Les phases NASICON ont aussi été étudiées comme électrode sélective pour la détection du CO_2 et du sodium[98]. Enfin, Fu *et al.* [99] ont publié en 2013 les propriétés photocatalytiques d'une vitrocéramique de NASICON, notamment pour l'oxydation de l'acétaldéhyde en CO_2.

Le système NASICON de structure $AM_2^{IV}(PO_4)_3$ est formé d'unités $M_2(PO_4)_3$, où deux octaèdres MO_6 sont connectés par les sommets à trois tétraèdres PO_4. Cette structure familièrement appelée structure « lanterne » génère des canaux de conduction où peuvent migrer les cations A (lithium, sodium…) (Figure I.6). Le groupe d'espace de cette structure est *R-3C*[73].

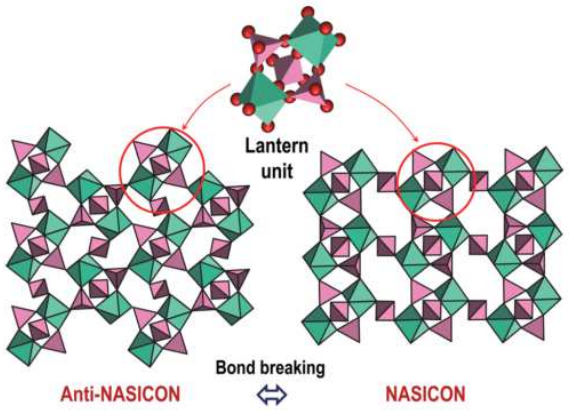


Figure I.6 : Structure en lanterne des phases NASICON (rhombohédriques) et anti-NASICON (monocliniques). Reproduit de [100]**.**

Quatres types de sites interstitiels sont rencontrés dans la littérature pour les cations A:

- Le site M1 est situé au centre d'un octaèdre d'ions « oxygène » et correspond à la position de Wyckoff 6b (0, 0, 0) dans ce groupe d'espace. C'est le site le plus stable.
- Dans les phases $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x=0,2-0,5), il a été montré que les atomes de lithium supplémentaires se placent sur un site M1' en position 6a (0,0, ¼)[101].
- Les sites M2, au nombre de 3, sont situés à chaque coude des canaux de conduction et correspondent aux positions de Wyckoff 18e (x, 0, ¼).
- Le site M3 est présent notamment dans la phase α-$LiZr_2(PO_4)_3$ où il se situe entre les sites M1 et M2[102]. Il correspond à la position de Wyckoff 36f (x,y,z).

La structure NASICON a été résolue pour la première fois en 1968 [103]. Des travaux ont ensuite démontré une bonne conductivité ionique du sodium dans la phase $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, (particulièrement pour x = 2).

Des travaux ont alors visé à utiliser cette structure comme électrolyte solide du lithium. Cependant, la phase similaire $Li_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ne montre qu'une faible capacité à conduire le lithium : les ions Li^+ ont un rayon ionique et une polarisabilité trop faible pour migrer librement dans cette structure[62]. Des travaux d'optimisation ont été menés pour améliorer la conductivité de ces phases. Ainsi, la conduction du lithium dans la structure NASICON augmente considérablement lors de la substitution de Zr^{4+} par Ti^{4+}, qui possède un rayon ionique plus petit[52]. La céramique $LiTi_2(PO_4)_3$, dite LTP, présente alors une conductivité totale de

10^{-6} S.cm^{-1} à température ambiante. Dans cette phase, tous les atomes de lithium se situent sur le site M1[104].

Les valeurs de conductivité sont encore augmentées en substituant une partie des ions Ti^{4+} par Al^{3+} et Li^{+}. Une conductivité de 1 x 10^{-3} S.cm^{-1} est alors atteinte pour la composition $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$ (LATP) , sur des céramiques de densité supérieure à 97% obtenues à base de poudres synthétisées par voie Pechini[105]. Cette amélioration de la conductivité trouve plusieurs explications différentes dans la littérature. Tout d'abord, le fait d'augmenter la concentration de porteurs de charge augmente la conductivité, d'après l'équation de Nernst-Einstein :

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i \quad (5)$$

De plus, sous l'effet d'un champ électrique, les ions sont mis en mouvement et empruntent une voie de migration du type M1-M2-M1[106]. Il a été montré que la taille du site interstitiel ainsi que la taille du « bottleneck » présent sur ce chemin de conduction (Figure I.7), impacte directement l'énergie d'activation du mouvement des ions Li^{+}. Il n'existe cependant pas d'étude qui décrit les chemins de conduction mettant en jeu le site M1'.

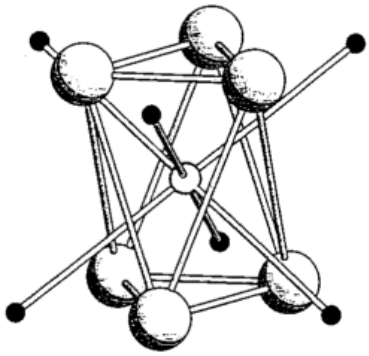


Figure I.7 : « bottleneck » présent sur le chemin M1-M2-M1 des ions Li^{+}. Les sphères noires représentent les ion Li^{+}, les sphères blanches représentent les ions O^{2-}. Figure reproduite de [106].

Afin d'améliorer la conductivité de ces systèmes, une large variété de compositions chimiques ont déjà été explorées[107]. Par exemple, Aono *et al.*[73] ont étudié différents cations tétravalent en substitution au titane (Tableau I.4). Il s'est avéré que le maximum de conductivité ionique, et le minimum d'énergie d'activation sont obtenus dans le cas du titane, pour un volume de la maille proche de 1300 Å.

Cation tétravalent	**Ge^{4+}**	**Ti^{4+}**	**Hf^{4+}**
Rayon ionique (Å)	0,540	0,605	0,710
Volume de la maille ($Å^3$)	1218	1309	1486
Ea(intra-grain) (eV)	0,38	0,30	0,42
σ totale max ($S.cm^{-1}$)	$2,4 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$

Tableau I.4 : Effet du cation tétravalent sur les propriétés électriques de $Li_{1.3}Al_{0.3}M_{1.7}(PO_4)_3$

De très nombreuses substitutions ont également été décrites[107]. Il est notamment possible de remplacer une partie du phosphore par du vanadium[108], du niobium[109] ou du silicium[110]. Il est également possible de remplacer une partie du titane par du fer ou du chrome[111].

Un maximum de conductivité de $2,4 \times 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ à l'ambiante est atteint pour la céramique de composition $Li_{1,7}Al_{0,3}Ti_{1,6}Si_{0,4}P_{2,6}O_{12}$, avec une densité de 94%[110]. La meilleure conductivité rapportée à ce jour est de $4,22 \times 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ pour une vitrocéramique de composition $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ [112]. À noter que la conductivité électronique du matériau $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x=0,3-0,4) est 4 à 5 ordres de grandeurs plus faible que sa conductivité ionique[113–115].

Le produit commercial le plus utilisé est la vitrocéramique développée par Ohara Corporation. La membrane est obtenue après fusion du système Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2 et polissage. Le produit est commercialisé à des épaisseurs de 150 µm et 250 µm. Ces membranes possèdent une conductivité de 1×10^{-4} $S.cm^{-1}$ à l'ambiante. La valeur de conductivité relativement faible par rapport à l'état de l'art peut s'expliquer par la présence de phases parasites, notamment $AlPO_4$ en quantité importante (Figure I.8).

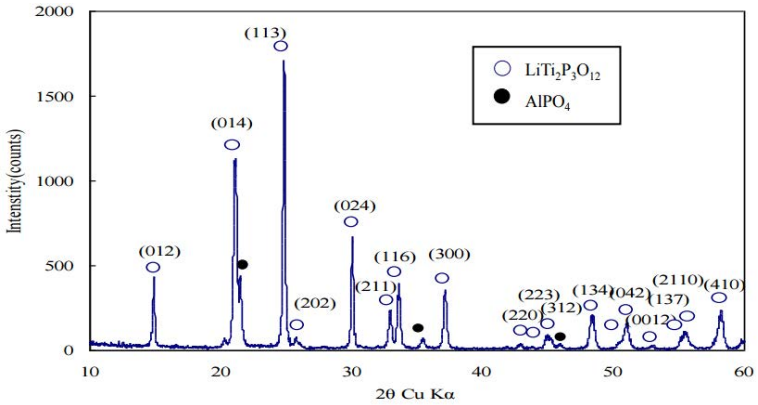


Figure I.8 : Diagramme de diffraction des rayons X de la vitrocéramique Ohara Corporation. Reproduite de [116]

En conclusion, parmi les électrolytes solides décrits dans la littérature il n'existe pas de matériau stable à la fois au contact du lithium-métal et de l'électrolyte alcalin utilisé dans les batteries lithium-air aqueuses. La réalisation d'une PLA nécessitera donc l'emploi d'un empilement de deux matériaux. Le LiPON a été retenu pour ses performances comme matériau de protection de l'anode de lithium. Parmi les électrolytes solides du lithium rapportés dans la littérature, le LLTO et les électrolytes de structure NASICON combinent une bonne stabilité en milieu alcalin et une bonne conductivité ionique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix de limiter l'étude des phases NASICON à la composition $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, avec x = 0,3-0,4 (LATP). En effet, cette composition est atteignable par de nombreuses synthèses référencées dans la littérature qui seront décrites par la suite. Elle est connue pour posséder une bonne conductivité ionique du Li^+. Enfin, sa composition n'implique que des éléments bon marchés et abondants. Le LLTO sera également brièvement étudié, mais sa température élevée de traitement thermique et sa composition incluant du lanthane restreignent son utilisation.

1.3.3.2 Voies de synthèse de phases NASICON

. Dans cette section, nous allons présenter les différentes méthodes de synthèse de poudres de structure NASICON décrites dans la littérature (Tableau I.5). La synthèse de vitrocéramique est indiquée à titre de comparaison. Ces synthèses seront ensuite discutées en vue de la réalisation de membranes hybrides via les deux stratégies décrites dans l'introduction.

La première stratégie de synthèse, décrite en une seule étape, implique l'utilisation de suspension formée de particules pré-formées, dispersées dans un solvant. Cette suspension doit être compatible avec le procédé d'electrospinning. Pour cette première approche, une synthèse permettant de réaliser facilement de grandes quantités de poudre est nécessaire. La poudre obtenue devra être pure et composée de particules sub-micrométriques et peu agglomérées. Ces poudres devront être dispersables dans le solvant du polymère.

La seconde stratégie porte sur la réalisation de nanofibres inorganiques par electrospinning. Pour cette approche, les précurseurs doivent être mis en solution. Cette solution doit être stable dans le temps et adaptée au procédé d'electrospinning. Les fibres sont ensuite calcinées et la phase LATP pure doit être obtenue. Les fibres seront par la suite imprégnées de polymère afin d'assurer l'étanchéité de la membrane.

Voie	Substitution x =	Précurseurs	Traitement thermique	Taille de particule	Frittage et densité	Performances	Avantages	Inconvénients
Solide-solide[62] **1990**	0,3	TiO_2 Li_2CO_3 $NH_4H_2PO_4$ Al_2O_3	2x 2 h 900 °C	microniques	100 MPa 2 h 1000 °C 96%	**7 x 10^{-4} S.cm^{-1}** Ea = 0,35 eV	**Synthèse de référence Conductivité**	**Impuretés Particules microniques**
Pechini[117] **2007**	0,4	$Ti(OnBu)_4$ $LiNO_3$ $NH_4H_2PO_4$ $Al(NO_3)_3.9H_2O$	4 h 150 °C 4 h 500 °C 2 h 800 °C	50-1000 nm	200 MPa 6 h 950 °C 97%	6 x 10^{-4} S.cm^{-1} Ea = 0,29 eV	**Particules sub-micrométriques**	
Sol-gel[118] **2015**	0,5	$Ti(OiPr)_4$ $LiNO_3$ $NH_4H_2PO_4$ $Al(NO_3)_3.9H_2O$	3 h 600 °C	50 nm	100 MPa 5 h 880 °C 99 %	7 x 10^{-4} S.cm^{-1}	**Particules nanométriques Conductivité**	**Impureté des poudres Stabilité de la solution**
Co-précipitation[119] **2013**	0,3	Ti(OiPr)4 LiOAc $NH_4H_2PO_4$ $Al(OsBu)_3$	2 h 30 850 °C	400-1000 nm	10 min 850 °C (SPS) 97%	2 x 10^{-4} S.cm^{-1}	**Particules sub-micrométriques**	
Vitrocéramique[112] **1997**	$14Li_2O$-$9Al_2O_3$-$38TiO_2$-$39P_2O_5$ (mol %)	Li_2O TiO_2 P_2O_5 Al_2O_3	1h 700°C 2h 1450°C 2 h 550°C 12 h 950 °C	/	/	**10^{-3} S.cm^{-1}** Ea = 0,33 eV	**Conductivité**	**Multi-étapes Stoechiométrie en lithium Composition chimique**
Hydrothermale[120] **1992**	0	LiOH (H_2TiO_3) H_3PO_4	400°C 5h	microniques	255 MPa 800 °C 10h	/	**Température de synthèse**	**Particules microniques Conductivité**
Explosion[121]	0,3	Li_2CO_3 Al_2O_3 TiO_2 $NH_4H_2PO_4$	Flamme > 1000 °C Trempe dans N_2 liquide	microniques /	/	10^{-5} S.cm^{-1} E_a = 0,55 eV		**Particules microniques Impuretés Conductivité**

Tableau I.5 : Principales voies de synthèse rapportées dans la littérature du matériau LATP de composition $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x=0-0,5)

La première synthèse du matériau est exposée par Aono *et al*[62]. en 1990. Il s'agit d'une synthèse par voie solide-solide. Cette synthèse a largement été étudiée pour la phase LATP[62,73,109,122,123] et servira donc de référence. Ce type de synthèses implique des traitements thermiques à haute température (900 – 1000 °C), et mène généralement à des particules microniques et agglomérées. Des impuretés sont systématiquement rapportées.

Les synthèses de poudre en voie humide ont également été largement décrites. Ces approches permettent généralement l'obtention de la phase à plus basse température. La phase LATP a par exemple été réalisée par coprécipitation[28,119,124–126]. Ainsi, Duluard *et al.* (Tableau I.5) rapportent l'obtention de la phase LATP pure après un traitement thermique de 2 h 30 à 850 °C.

De nombreux travaux de la littérature détaillent la synthèse de LATP par voie sol-gel[113,115,118,127–130]. Cependant, il s'agit dans de nombreux cas de réactions de co-précipitation, ne permettant pas la réalisation d'un précurseur stable sous forme liquide. Ma *et al.* (Tableau I.5) relatent en 2015 la synthèse de poudre de LATP par voie sol-gel. La phase cristalline est obtenue après un traitement thermique à 600 °C pendant 3 h. À noter, la présence de l'impureté $AlPO_4$ en quantités importantes ; cette phase peut être gênante pour la conductivité ionique. Après compactage des poudres et frittage à 880 °C pendant 5 h, la phase LATP est obtenue pure. Cependant, cette voie de synthèse entraine une gélification en moins d'une heure ce qui ne convient pas au procédé d'electrospinning.

Afin d'abaisser la température de traitement thermique et de mieux contrôler la morphologie des poudres, des synthèses ont été réalisées par le procédé Pechini[105,117,131,132]. Ce procédé, qui permet d'améliorer l'homogénéité du précurseur avant l'étape de calcination, sera détaillé dans le chapitre II. A noter que LATP s'obtient après un traitement thermique à 800°C pendant 2 h (cf. Tableau I.5, les travaux de Xu et al.) En deçà de cette température, il semble difficile d'obtenir la phase pure et cristalline.

La synthèse de la phase LTP ($LiTi_2(PO_4)_3$) par voie hydrothermale a été décrite par Ado *et al*.. Elle est obtenue après un traitement thermique à 400 °C pendant 5 h. Cette température est plus basse que celles décrites dans les autres voies de synthèse. De manière générale, la phase LTP est typiquement obtenue pure à plus basse température que la phase LATP, où l'impureté $AlPO_4$ est très souvent observée. Néanmoins, malgré cette diminution de la

température de synthèse, il n'est pas possible de réduire la taille des particules qui restent microniques.

La phase LATP n'a pas été obtenue à notre connaissance par un chauffage micro-onde. Seuls les travaux sur la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) par Güler *et al.* en 2006[133] et Wu *et al.* [97] en 2013 sont référencés. La phase NTP pure est obtenue en 10 min de traitement thermique, avec des tailles de grains inférieures à 100 nm, à partir de précurseurs solides. En revanche, cette synthèse vise à préparer un matériau d'anode et inclut donc jusqu'à 25 m% de graphite. Or, ce graphite apporte une conductivité électronique néfaste pour la réalisation d'un électrolyte solide. Afin d'adapter cette synthèse, il est donc nécessaire de trouver un moyen d'éliminer le graphite après la synthèse, ou de ne pas en utiliser. L'absence de graphite dans la synthèse pourrait entrainer un chauffage moins homogène par micro-ondes ou l'utilisation de puissance plus importante, qui pourrait entrainer une taille moyenne de particules plus élevée.

1.3.3.3 Granulométrie

La granulométrie des poudres de LATP varie fortement selon les synthèses, allant de 50 nm pour la synthèse sol-gel[118] à plusieurs microns par voie solide-solide[134]. Les facteurs influençant la taille de grains sont le procédé de mise en forme, les réactifs utilisés, ainsi que la température et la durée du traitement thermique utilisées. Le niveau d'agglomération peut également fortement varier. Les synthèses par la voie « solide-solide » mènent généralement à des particules très agglomérées voire dans certains cas « préfrittées ».

Cette taille de grain va de plus être modifiée pendant le frittage et aura tendance à augmenter. Le matériau LATP ayant une conductivité intra−grain bien plus importante que la conductivité au joint de grain[73], augmenter la taille des grains devrait logiquement augmenter la conductivité totale, en minimisant l'influence du joint de grain. Cependant, une augmentation de la taille des grains diminue la réactivité de la poudre, ce qui limite le frittage et entraine une augmentation de la porosité des céramiques. Jackman *et al.*[134] prennent également en compte l'influence des microfissures dans la conductivité totale. Ces microfissures sont observées lorsque la taille des grains devient supérieure ou égale à 1,6 µm. Après les phases secondaires telles que TiP_2O_7 et TiO_2 qui sont décrites comme isolantes les microfissures sont estimées comme la seconde cause des faibles conductivités au joint de grain de LATP.

Face aux problèmes d'agglomération des poudres, différents procédés de broyage peuvent être utilisés. Les broyeurs vibrants constituent une bonne solution à l'échelle du laboratoire, et permettent de désagglomérer rapidement de petites quantités de poudre, typiquement 5 à 20 g. L'attrition, un procédé de broyage hautement énergétique, permet d'obtenir des particules de taille submicrométrique. L'inconvénient est l'obtention d'une haute polydispersité des tailles de particules et la présence possible d'impuretés issues des jarres et des billes de broyage. Une autre voie envisageable pour réduire la taille des grains est l'ablation laser dans un liquide, qui permet d'atteindre avec un laser picoseconde des tailles de particules de l'ordre du nanomètre avec une bonne polydispersité. Cette voie est cependant hautement énergétique et n'est pas forcément applicable à la céramique LATP.

1.3.3.4 Frittage

D'après Aono *et al.*[73], l'augmentation de conductivité de la céramique lors de l'ajout de cations trivalents tel Al^{3+} n'est pas tant due à la taille des canaux ioniques qu'à une bien meilleure « frittabilité » du matériau. En effet, passer de $LiTi_2(PO_4)_3$ à $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ n'affecte que peu l'énergie d'activation de la conductivité ionique intra-grain. En revanche, la densité des pastilles est largement augmentée, ce qui a pour effet d'accroitre la conductivité (Tableau I.6). Ce résultat est confirmé lors de l'ajout de fondants tels que Li_2O, qui améliorent grandement la conductivité totale des pastilles de $LiM_2(PO_4)_3$, jusqu'à des valeurs de l'ordre de 4×10^{-4} S.cm^{-1} pour $LiTi_2(PO_4)_3$. Les résultats sont rapportés dans le tableau I.6.

Étude de Aono *et al.* 1990				
	LTP	LTP + 0,3 Li_2O	LATP	
Densité relative	66 %	97 %	97 %	
Conductivité (298K)	2×10^{-6} S.cm^{-1}	4×10^{-4} S.cm^{-1}	7×10^{-4} S.cm^{-1}	
Étude de Chang *et al.* 2005				
	LTP classique	LTP SPS	LATP classique	LATP SPS
Densité relative	76 %	94 %	83 %	97 %
Conductivité (298K)	3×10^{-6} S.cm^{-1}	10^{-5} S.cm^{-1}	5×10^{-5} S.cm^{-1}	2×10^{-4} S.cm^{-1}

Tableau I.6 : Comparaison de deux études sur le frittage de LTP/LATP

Cet argument est contredit en 2005 par Chang *et al.*[108], qui comparent les conductivités de LTP et LATP, obtenues après un frittage classique et un frittage SPS. La conductivité de LTP passe de $2{,}7.10^{-6}$ S.cm^{-1} (d = 76%, frittage classique) à $1{,}4.10^{-5}$ S.cm^{-1} (d = 97%, frittage SPS) en passant du frittage classique au frittage SPS. Une céramique LATP frittée par SPS dans les mêmes conditions donne une conductivité totale de 2×10^{-4} S.cm^{-1}.

Contrairement à d'autres références de la littérature, les températures utilisées par Chang *et al.* tant en frittage classique qu'en frittage SPS sont de 1100 °C. Ces températures mènent à l'évaporation du lithium sous forme de Li_2O, et à l'apparition de phases parasites. Dans cette publication, la seule information sur la pureté des phases est un diagramme de diffraction X qui montre la présence de TiP_2O_7. Cette phase est reconnue pour être néfaste pour la conductivité ionique.

Ces résultats suggèrent tout de même que l'augmentation de conductivité de deux ordres de grandeur lors de l'ajout d'aluminium dans le cas du frittage classique, provient à la fois de la meilleure densification des pastilles et des propriétés intrinsèques du matériau (volume de la maille élémentaire, mécanisme de conduction ionique, proportion de lithium).

Les travaux de la littérature montrent que la densification de la céramique LATP a toujours été problématique[73,122,123,135]. C'est l'une des raisons pour laquelle les procédés de cristallisation à partir de verres se sont développés[49,135–137].

1.3.3.5 Stabilité chimique

Stabilité face au lithium métallique

Parmi les conducteurs ioniques du lithium, la céramique LATP égale pratiquement les performances du monocristal Li_3N tout en étant beaucoup plus stable à l'air et dans l'eau. Le LATP n'est en revanche pas stable au contact d'une électrode de lithium métallique : la réduction des cations Ti^{4+} en Ti^{3+} se produit et dégrade le matériau. Cela complique son utilisation dans les batteries lithium-air.

Une étude de Huang et al en 2011 compare l'effet de la substitution du germanium au titane sur la stabilité chimique. Le LATP est comparé au matériau $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (dit

LAGP). Pour cela, un électrolyte hybride est réalisé. Les conducteurs solides sous forme de poudre sont dispersés dans du poly(oxyde d'éthylène).

Les deux membranes hybrides LAGP/PEO et LATP/PEO sont alors comparés dans le système Li|PEO+LATP/LAGP|$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. La membrane hybride contenant LATP présente une meilleure conductivité (0,19 $mS.cm^{-1}$ contre 0,11 $mS.cm^{-1}$), mais la membrane contenant LAGP supporte mieux le cyclage (Figure I.9). D'autres sources affirment que le LAGP n'est pas stable au contact du lithium métal, mais sans le justifier[50].

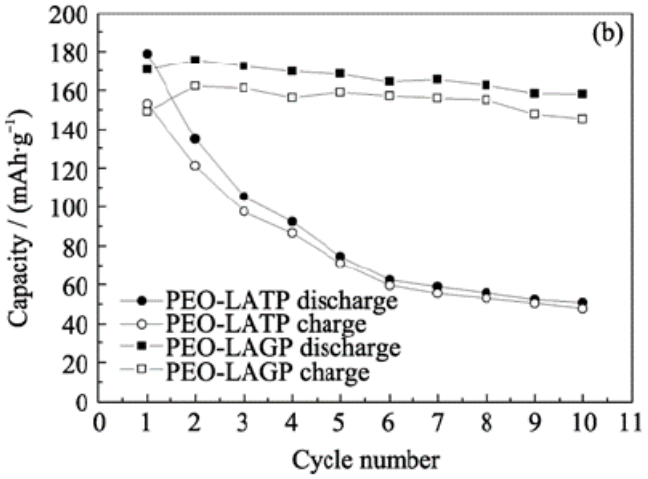


Figure I.9 : Évolution de la capacité massique en fonction du nombre de cycles pour des membranes hybrides PEO-LATP/LAGP. Reproduit de [9].

L'intégration de $LiHf_2(PO_4)_3$ au contact de lithium métallique dans une batterie tout solide a également été réalisée[138]. Le système étudié est Li|$LiHf_2(PO_4)_3$|$LiMn_2O_4$. Aucune dégradation n'est décrite malgré les essais en température allant jusqu'à 148 °C. Aucune étude de cyclabilité d'une telle batterie ou de la stabilité de cet électrolyte au contact du lithium métal n'est référencée dans la littérature. En vue d'une application dans les batteries lithium-air à électrolyte alcalin, le matériau se doit d'être également stable au contact d'une solution saturée de lithine. Or, aucune étude n'existe non plus sur sa stabilité dans la lithine concentrée.

L'utilisation du matériau $LiHf_2(PO_4)_3$ en protection d'une anode de lithium métallique a été brevetée par Visco *et al.*[8]. Or, dans le texte du brevet il est clairement indiqué que la céramique est utilisée en combinaison avec une couche interstitielle stable au contact du lithium

métal : Li_3N, Li_3P, LiI, LiBr, LiCl, LiF ou LiPON. Cela semble suggérer que la céramique est instable au contact du lithium métallique.

Stabilité face à l'électrolyte alcalin

Un autre point essentiel est la stabilité de LATP face à l'électrolyte alcalin. En 2008, Imanishi *et al.* montrent que la vitrocéramique commerciale Ohara précédemment décrite est relativement stable dans l'eau pure. L'immersion pendant 1 mois entraine une faible dégradation de la conductivité, attribuée à la formation d'une phase secondaire au joint de grain[139]. La même équipe publie en 2009 les effets de l'immersion du même matériau dans une solution aqueuse de LiOH 1M[72]. L'analyse par diffraction des rayons X de la vitrocéramique indique une dégradation avec la formation de Li_3PO_4 au bout d'une semaine. Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent un changement de la morphologie de surface au bout de 8 mois d'immersion. La spectroscopie d'impédance électrochimique révèle que l'immersion pendant 8 mois provoque une diminution de la conductivité d'un facteur 100.

Une publication de Jackman *et al.* en 2013[70] donne des résultats différents. Le matériau étudié est ici une poudre de $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ pure obtenue chez Ceramatec Inc. Les pastilles faites à partir de cette poudre ont été immergées 1 mois dans une solution bouillante de LiOH saturée. Leur conductivité mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique n'est pas modifiée. Aucune perte de poids n'a été mesurée ainsi qu'aucun changement de microstructure visible par microscopie électronique à balayage. De même, aucune nouvelle phase n'a été constatée par diffraction des rayons X. Les solutions ont été analysées par ICP (Inductively Coupled Plasma) pour chercher une éventuelle concentration en métaux en cas de dissolution de la pastille. Aucune trace de dégradation de LATP n'a été détectée.

Dans la même publication, une dégradation notable est observée dans une solution de LiCl contenant 220 ppm de sodium. Pourtant le matériau LATP est décrit comme stable en solution de LiCl saturée[67]. La dégradation est donc due au sodium. La substitution du sodium au lithium dans la structure est spontanée à température ambiante, et conduit à une expansion locale du réseau qui dégrade le matériau. Cette substitution est observée à des concentrations en sodium aussi basses que 10 ppm.

En conclusion, dans les mêmes conditions la dégradation observée sur une vitrocéramique n'a pas été observée sur une céramique de LATP.

1.3.3.6 Caractérisation électrochimique du conducteur solide LATP

Dans la littérature, le matériau LATP a été très largement caractérisé pour ses propriétés de conduction du Li^+. Pour ce faire, la poudre de LATP est très souvent frittée sous forme de pastilles[62,119,124,132]. Des électrodes d'or ou de platine sont alors déposées par dépôt physique sur les deux faces de la pastille, puis la conductivité est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique sur la gamme 10^7-1 Hz. Cette méthode est décrite en annexe. Dans cette méthode, il est très important d'effectuer la mesure dans un domaine linéaire. L'amplitude de la mesure est donc importante, or de manière générale elle est très peu mentionnée. Lorsqu'elle est mentionnée elle est souvent de 100 mV_{rms}[108,123,126,140], bien que certaines études utilisent des amplitudes aussi basses que 5 mV_{rms}[130]. À température ambiante, il n'est pas possible de séparer les contributions de l'intra-grain et du joint de grain. Ainsi, une seule contribution est systématiquement obtenue, suivie d'une pente à basse fréquence associée à la contribution de l'électrode bloquante (Figure I.10). Cette contribution à basse fréquence est généralement associée à une diffusion semi-infinie de type Warburg bien que la phase soit supérieure à 45°. La fréquence au sommet du demi-cercle est peu mentionnée. Quand elle l'est, elle varie de 1kHz[137] à 200 kHz[131].

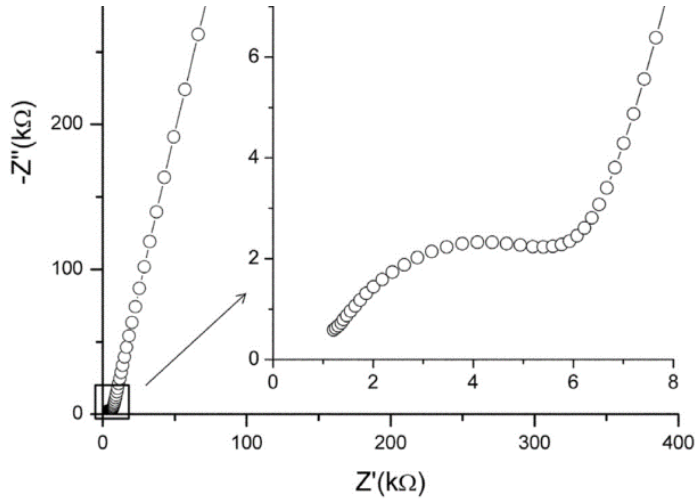


Figure I.10 : Diagramme de Nyquist obtenu sur une pastille de LATP à 25 °C. Reproduit de [110]

1.4 Le procédé d'élaboration : l'electrospinning

Ces dernières années, les matériaux 1D nanostructurés ont suscités un intérêt grandissant, tant sur le plan scientifique qu'industriel[141]. Des applications sont possibles dans de nombreux domaines comme la filtration, la médecine, l'électronique ou l'énergie. Plusieurs procédés de synthèse existent aujourd'hui comme l'extrusion par soufflage, l'auto-assemblage et l'extrusion électro-assistée ou electrospinning. Ce dernier se démarque autant par sa polyvalence, sa simplicité de mise en œuvre que par sa transposition facile à des échelles industrielles. Malgré sa simplicité, le procédé dépend d'une multitude de paramètres décrits plus bas, ce qui permet d'obtenir une très grande variété de morphologies.

L'electrospinning est un procédé connu de longue date, mais dont les applications et l'industrialisation ne datent que de quelques années. Déjà en 1600, le physicien anglais W. Gilbert note qu'une goutte d'eau déposée sur une surface sèche prend une forme conique lorsqu'on approche un morceau d'ambre préalablement frictionné. La première utilisation sera la fabrication de soie artificielle par l'utilisation de charges électriques, qui est décrite par Hagiwaba *et al.* en 1929 [142]. Dès 1934, un brevet est déposé pour la fabrication de fibres de plastiques par ce procédé, mais sans réelle application commerciale. C'est en URSS qu'une première application industrielle voit le jour, avec la production de fibres pour masques à gaz sous le nom de filtres Petryanov[141]. Cette application reste tout de même limitée, et il faut attendre les années 1990 pour que ce procédé soit activement étudié dans le milieu académique, notamment par le groupe de Reneker[143]. Il est aujourd'hui de plus en plus étudié pour des applications dans les domaines de l'énergie, de la médecine ou encore de la catalyse.

1.4.1 Principe

Le principe est de vaincre la tension de surface d'un liquide en imposant un fort champ électrique, typiquement 100-500 $kV.m^{-1}$ sur une distance de 10-25 cm[142]. Sous l'influence du champ électrique, le corps du liquide se charge et la goutte perlant à la pointe se déforme jusqu'à un point critique où émerge un jet de liquide. Ce phénomène, qui a été décrit pour la première fois par Geoffrey Taylor[144] en 1969 est nommé usuellement cône de Taylor (Figure I.11).

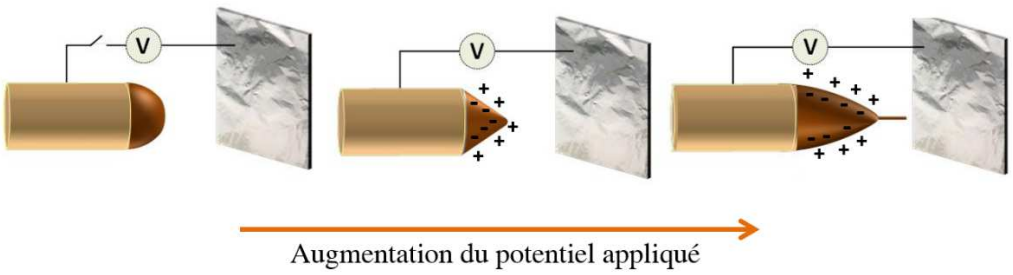


Figure I.11 : Principe de la formation du cône de Taylor

En approchant du substrat, le jet accélère et s'étire alors que le solvant s'évapore. Lorsque les forces radiales de répulsion produites par les charges électriques deviennent plus importantes que les forces de cohésion du jet, une zone d'instabilité du jet apparait[145] (Figure I.12).

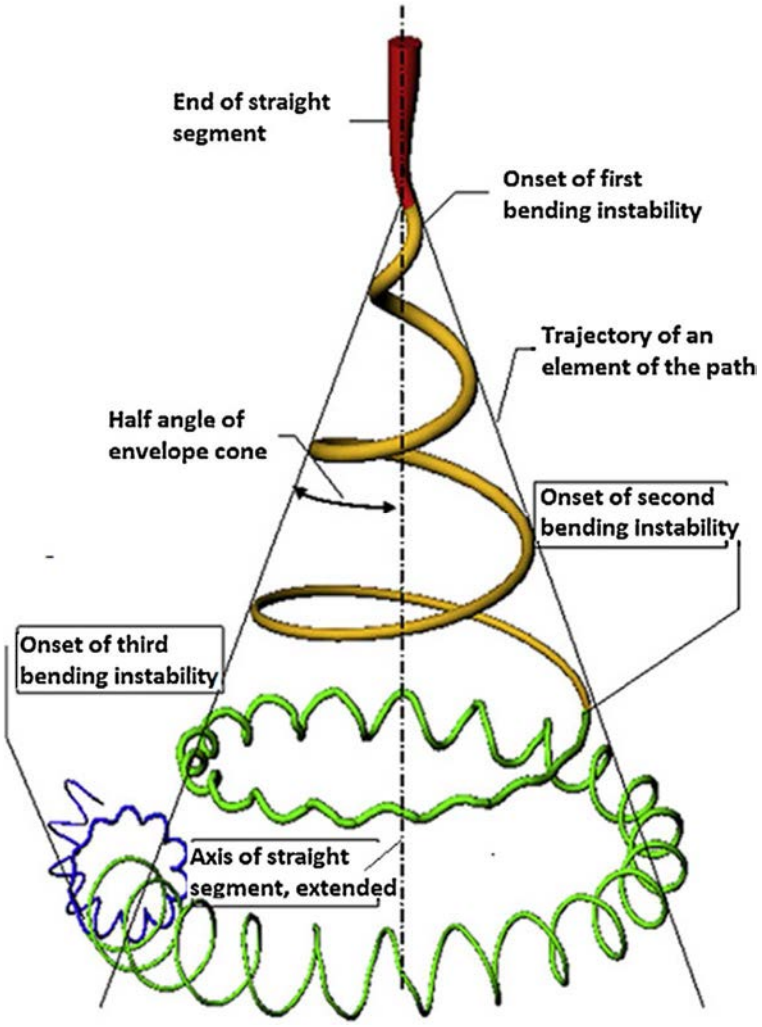


Figure I.12 : Illustration des instabilités présentes pendant l'extrusion. Reproduit de [145]

Le jet peut également se scinder pour former plusieurs fibres branchées. Ces phénomènes participent à la réduction du diamètre du jet[146]. L'évaporation du solvant mène progressivement à la solidification du jet sous forme de fibres. Généralement, l'enchevêtrement des chaines polymères empêche la rupture de la fibre solide ainsi générée[147].

1.4.2 Dispositif

Le dispositif est typiquement composé d'un générateur de haute tension relié à un réservoir, typiquement une seringue par laquelle est injecté le fluide à déposer : polymère dissous, fondu, avec précurseur sol-gel ou particules en suspension. La pointe par laquelle est injecté le liquide correspond à l'électrode de travail, à laquelle est connecté électriquement le substrat, qui constitue la contre-électrode. Ce substrat peut avoir une forme variée : une surface plane, une grille, ou encore un rouleau tournant sur lui-même. Dans ce dernier cas, la vitesse de rotation peut influencer l'alignement des fibres dans la membrane. L'alignement des électrodes peut être vertical ou horizontal. L'injection peut être par piston ou par gravité. La vitesse d'injection peut être contrôlée par un pousse-seringue. Enfin, une chambre climatique est préférable afin de contrôler l'humidité et la température. Le dispositif utilisé dans le cadre de cette thèse est illustré sur la Figure I.13.

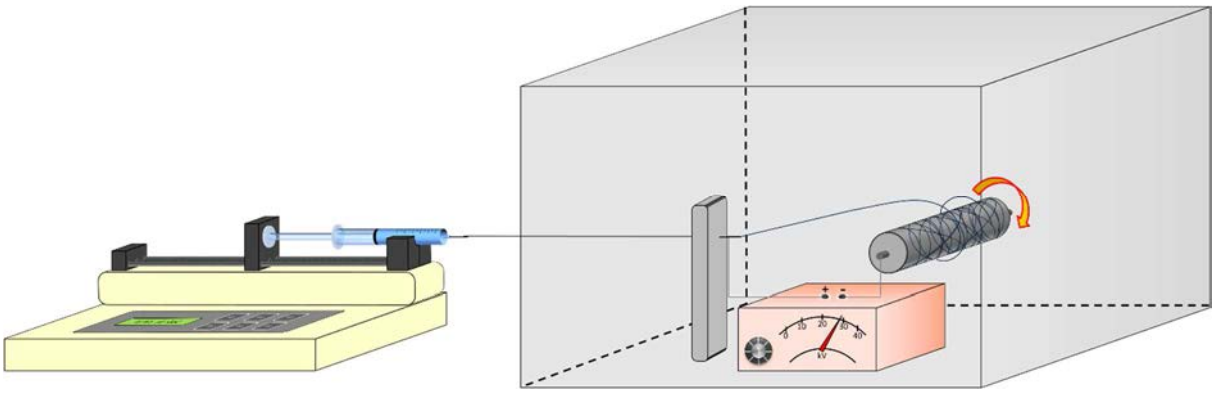


Figure I.13 : Configuration d'electrospinning utilisée dans ce travail

Ces différents paramètres du dispositif vont déterminer les propriétés du dépôt. Au-delà du dispositif, les paramètres de la solution tels que la concentration, la viscosité ou la conductivité vont également avoir un impact.

1.4.3 Présentation sommaire des différents paramètres liés au procédé d'élaboration

Le procédé d'extrusion électro-assistée possède un grand nombre de paramètres sensibles et interdépendants, permettant d'obtenir des géométries de fibres très différentes.

Couple Polymère- Solvant

Le premier paramètre à prendre en compte est la nature du polymère à mettre en forme. La composition chimique du polymère, mais également sa longueur de chaine et sa réticulation vont influencer sur le procédé. La température de transition vitreuse ainsi que la solubilité du polymère jouent également un rôle. Le solvant utilisé doit être un solvant polaire. Ses caractéristiques influencent la vitesse de séchage des fibres (pression de vapeur saturante, température d'ébullition).

L'electrospinning de polymères en solutions aqueuses est référencé dans la littérature[148], notamment de polyoxyde d'éthylène, de polyvinylpyrrolidone et d'alcool polyvinylique. Cette perspective est intéressante du point de vue de l'industrialisation du procédé : l'eau est bon marché et non toxique.

Visco-élasticité

Dans les solutions d'electrospinning, elle va typiquement de 10 à plusieurs centaines de $mPa.s^{-1}$. En 1969, Taylor associait déjà le phénomène d'electrospinning à la viscosité de la solution. De manière générale, il est constaté qu'une viscosité minimale est nécessaire pour former un cône de Taylor stable. La visco-élasticité d'une solution est notamment liée à la masse molaire du polymère utilisé et à sa concentration.

Concentration

De manière générale, augmenter la concentration en polymère améliore l'uniformité des fibres et augmente leur diamètre. À l'inverse, la diminution de la concentration en polymère va favoriser l'apparition de défauts (Figure I.14), typiquement des « perles » alignées le long des fibres[149].

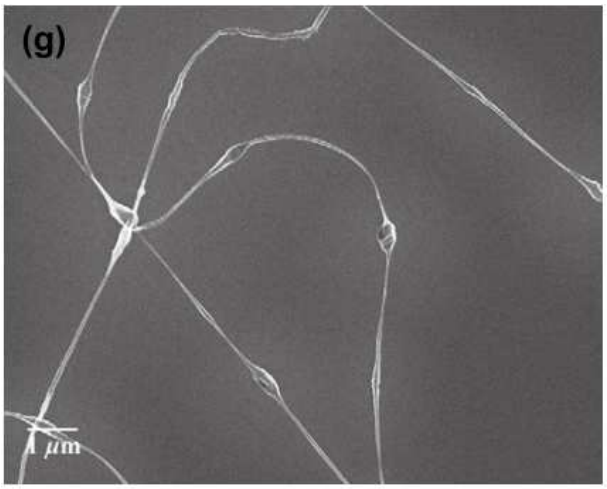


Figure I.14 : Phénomène d'apparition de "perles", reproduit de [150]

Conductivité

Augmenter la conductivité de la solution, par exemple par ajout d'additifs ou par modification du pH, augmente la densité de charges à la surface du jet. Cela entraine une diminution du diamètre initial du jet en sortie du cône de Taylor, et une diminution du débit de matière. Stranger *et al.* ont proposé un modèle d'orifice virtuel pour expliquer ce phénomène[146]. En augmentant la conductivité et en diminuant simultanément la concentration, il est possible d'obtenir des fibres de quelques nanomètres de diamètre[142].

Dispositif

Enfin, au regard du dispositif lui-même la distance buse-collecteur va jouer sur le séchage de la fibre et est donc essentiel. Le champ électrique imposé est également très important. Il est responsable de la déformation de la goutte initiale et de l'initiation du phénomène. Diminuer le champ réduira la continuité de la fibre, jusqu'à un point critique de rupture du cône de Taylor. La vitesse d'injection possède également son importance : pour un

champ électrique donné, il y a une plage de vitesses d'injection pour laquelle le cône de Taylor est stable. En dessous, on observe une compétition entre spray et electrospinning. Au-dessus, on a formation de fibres par intermittence. Enfin, les conditions ambiantes sont également importantes: pression, humidité, température. Dans le cas particulier de l'electrospinning d'un précurseur sol-gel, l'humidité de l'air et la température vont jouer sur la vitesse d'hydrolyse et donc sur la transition sol-gel.

Ces paramètres très variés vont permettre une très grande polyvalence de l'electrospinning, en terme de de matériaux, microstructure et de macrostructures[145]. Quelques exemples sont donnés par la suite.

1.4.4 Réalisation de fibres hybrides

Le procédé d'electrospinning permet d'obtenir des fibres allant de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur à quelques nanomètres, de manière rapide et contrôlée. Une des applications de l'electrospinning est la mise en forme de matériaux hybrides à partir de suspensions. Le séchage rapide permet alors l'obtention d'un matériau homogène. Cette rapidité permet de limiter la ségrégation des phases au sein de la fibre, un point essentiel pour la réalisation de matériaux hybrides. Les intérêts sont multiples ; la formation de nouvelles propriétés nanocomposites ; l'intégration de matériau actif dans une matrice support pour la catalyse ou la détection chimique et biochimique. Un exemple est donné sur la figure I.15 [149]

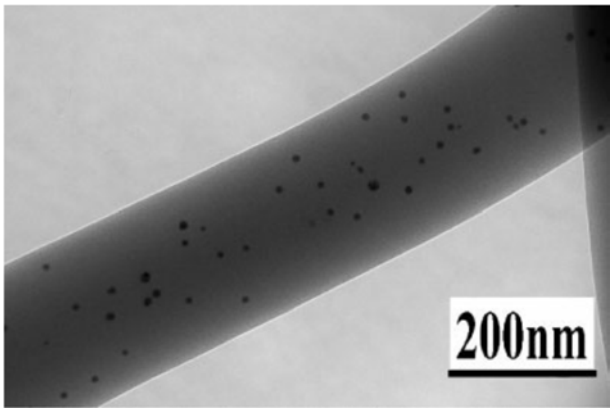


Figure I.15 : Dispersion de nanoparticules d'or dans une fibre de PVP, reproduit de [149]

L'extrusion d'une suspension de MWCNTs (Multi Walled Carbon Nano Tubes) dans une solution DMF/polyacrylonitrile est également décrite dans la référence[151]. Le but recherché ici est un renfort mécanique des fibres de polymère par les nanotubes.

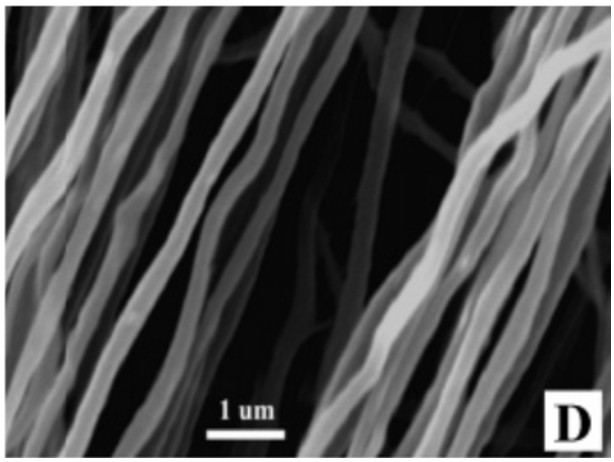


Figure I.16 : Fibres alignées de polyacrylonitrile contenant 10 % en masse de MWCNTs. Reproduit de [151]

En fonction des conditions opératoires, l'electrospinning permet un alignement des nanotubes de carbone le long des fibres. De plus, le dépôt sur un support tournant (10 $m.s^{-1}$) et l'ajustement des paramètres du procédé permettent que les fibres elles-mêmes soient alignées entre elles (Figure I.16). Le matériau obtenu présente une résistance mécanique améliorée dans la direction des fibres : le module de Young est augmenté de 144 % pour seulement 20 % en masse de MWCNTs par rapport au polymère seul.

Depuis 2002, nous constatons le couplage de l'electrospinning avec le procédé sol-gel[152–155]. Cette approche a été développée pour préparer des membranes hybrides conductrices du proton[15]. L'electrospinning de précurseurs de silice, des alcoxydes fonctionnalisés ou pas, mélangés avec un polymère, le PVDF-HFP, dans le diméthylformamide donne des réseaux de fibres entremêlées. Ces fibres présentent des structures fractales où les phases organiques et inorganiques sont intimement mélangées. Cette séparation de phases à différentes échelles (structure hiérarchique) est obtenue grâce au procédé d'electrospinning qui permet une mise en forme rapide du matériau et fige l'état obtenu en solution. Une bonne conductivité protonique est obtenue combinée à une bonne résistance mécanique. Cependant, dans ces membranes la conduction protonique est due à la présence d'eau dans la membrane, qui assure le transport du

proton. A noter que l'approche doit être différente pour la protection de l'anode dans une batterie lithium-air, où le passage de l'eau doit être évité.

1.4.5 Réalisation de fibres inorganiques

Au-delà de la réalisation de fibres hybrides, de nombreux travaux présentant la genèse de fibres totalement inorganiques sont également référencés dans la littérature[147,152,156]. L'electrospinning est généralement réalisé à partir de précurseurs moléculaires. Généralement, les précurseurs moléculaires sont extrudés avec un polymère organique, afin d'ajuster la visco-élasticité de la solution et de permettre la formation d'une fibre. Cependant des études ont montré la faisabilité de l'electrospinning d'un polymère inorganique obtenu par le procédé sol-gel pour obtenir différents matériaux comme par exemple Al_2O_3[157], SiO_2[158] ou TiO_2[159] (Figure I.17). Aucun polymère support n'est ici utilisé. L'inconvénient de cette approche est un diamètre de fibres supérieur au micron, et la difficulté à préparer le polymère inorganique présentant les bonnes caractéristiques physico-chimiques.

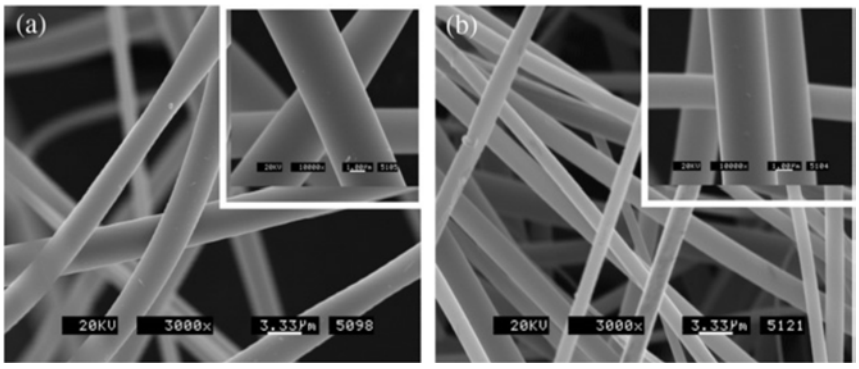


Figure I.17 : Fibres d'oxyde de titane déposées sans polymère support. Le diamètre moyen est de 2,3 µm. a) après dépôt b) anatase, après calcination à 250°C. Échelle : 3,33 µm. Reproduit de [159].

Certains travaux rapportent la réalisation de nanofibres inorganiques à partir de particules préformées. Par exemple, Wessel *et al.*[160] rapportent la fabrication de nanofibres de TiO_2 à partir d'une suspension de nanoparticules amorphes. La taille des particules n'est pas précisée, leur surface spécifique mesurée par adsorption de gaz est de 321 $m^2.g^{-1}$. Après calcination à 550 °C, des fibres inorganiques sont obtenues, dont la porosité dépend du solvant

et du polymère utilisé. Horzum *et al.*[161] rapportent la synthèse de fibres composites SiO_2/CeO_2 et $SiO_2/LiCoO_2$ à partir de nanoparticules de silice de 20 nm. Dans cet exemple, la cohésion de la fibre est assurée par les précurseurs de cérium dans un cas, de lithium et cobalt dans l'autre cas, qui sont présents sous forme de sels de nitrate.

D'autres travaux font références à l'utilisation d'un précurseur de type Pechini. Notamment, Kim *et al.*[162] obtiennent une fibre composée de nano-domaines Al_2O_3/ZrO_2. Cai *et al.*[163] rapportent la synthèse de fibres composite rutile/titanate de zinc, obtenues en électro-déposant un mélange contenant un précurseur Pechini et de la polyvinylpyrrolidone. Qin *et al.* [164] publient en 2013 la synthèse de nanofibres de $LaBO_3$:(Eu^{3+}, Tb^{3+}) à partir d'un précurseur de type Pechini et d'un polymère. Les oxydes des métaux correspondants sont dissous à chaud dans une solution aqueuse d'acide nitrique contenant de l'acide citrique. Une deuxième solution contenant du polyvinylpyrrolidone dissous dans un mélange éthanol/diméthylformamide, est ajoutée et le mélange des deux solutions est électrospinné (Figure I.18).

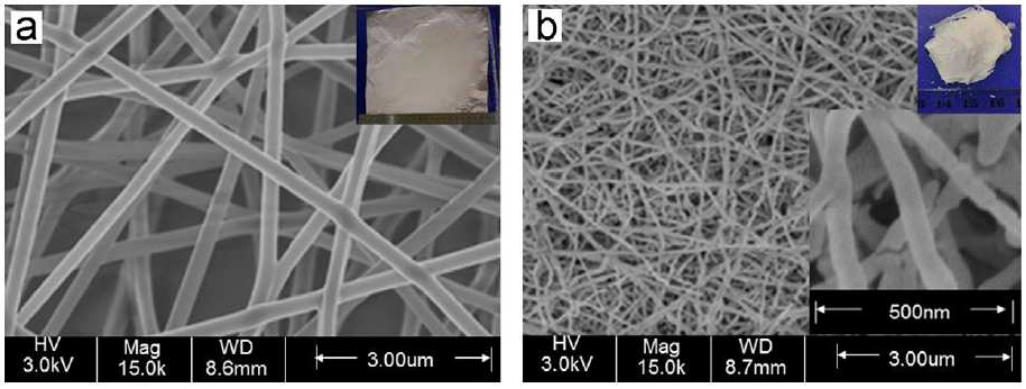


Figure I.18 : Fibres de $LaBO_3$ (a) Avant calcination (b) Après calcination à 750 °C pendant 6h. Reproduit de [164].

Plus récemment des matériaux d'électrode pour batteries ont été obtenus sous forme de nanofibres inorganiques par electrospinning, notamment $Na_3V_2(PO_4)_3$[165,166], $LiFePO_4$[167] et $Li(MnNiFe)O_2$. L'intérêt de cette approche est d'obtenir une électrode autosupportée de surface spécifique élevée. Très récemment, une anode composée de nanofibres de silicium recouvertes de carbone a été développée par Favors *et al.*[168] pour les batteries lithium-ion. 650 cycles sont effectués, avec une capacité de 900 $mAh.g^{-1}$.

Enfin, en 2015 deux équipes ont publié simultanément la synthèse de nanofibres de LLTO par electrospinning, à partir d'un précurseur sol-gel. Yang *et al.*[169] montrent une meilleure compaction sous forme de pastilles, et une meilleure frittabilité. Liu *et al.*[170] décrivent la réalisation d'un électrolyte hybride PAN/$LiClO_4$/LLTO pour les batteries lithium-ion. Dans ce dernier travail, la conductivité ionique à température ambiante de l'électrolyte PAN/$LiClO_4$ seul est de 2 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$. Cette conductivité augmente et est de 2 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$ lors de l'ajout de 15 % en masse de fibres de LLTO.

En conclusion, plusieurs voies d'obtention d'une membrane hybride sont envisageables par electrospinning. Il est possible de réaliser des membranes hybrides à partir de suspensions, et également de réaliser des fibres inorganiques en combinant le procédé sol-gel et l'electrospinning.

1.5 Conclusions et perspectives de travail

L'objectif de cette thèse est d'élaborer une membrane flexible, conductrice d'ions Li^+ et étanche à l'eau pour la protection de l'anode de lithium métallique dans une batterie lithium-air à électrolyte aqueux.

Nous avons fait le choix de synthétiser des conducteurs ioniques à base d'oxydes métalliques, car comme vu précédemment, les approches rapportées dans la littérature basées sur les électrolytes polymère n'ont pas permis d'empêcher le passage de l'eau. Certains oxydes présentent de plus des propriétés de conduction ionique prometteuse à température ambiante. Parmi ces oxydes, le $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ présente une bonne conductivité et possède l'avantage d'être stable au contact du lithium métal, mais n'a pas été étudié car instable dans l'électrolyte alcalin. Dans un second temps, il faut considérer les difficultés de mise en forme. Par exemple, un matériau comme la β-alumine dont la conductivité est anisotrope ne sera utilisable sous forme de fibre que si nous sommes susceptibles de l'orienter. Cela complique son utilisation, d'autant plus que ce matériau nécessite déjà des échanges d'ions successifs pour obtenir la phase lithiée. Enfin, une telle membrane nécessitant une bonne conductivité ionique, les matériaux trop faiblement conducteurs comme le LISICON $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ seront exclus.

La céramique étudiée en priorité pour intégration dans une membrane hybride conductrice d'ions lithium dans ce travail est donc le LATP. Une large bibliographie existe déjà

sur la synthèse et la mise en forme de ce matériau. Plusieurs synthèses notamment se font par la voie sol-gel ou le procédé Pechini. Ces voies donnent accès à un précurseur liquide suffisamment stable pour envisager sa mise en forme par electrospinning, et la réalisation de fibres inorganiques. La conductivité du matériau est bonne, jusqu'à 10^{-3} $S.cm^{-1}$ sous forme de pastille dense. Sa stabilité en solution de lithine concentrée est validée dans la littérature, dans le cas d'une céramique. Son inconvénient est la difficulté à intégrer l'aluminium dans la structure, ce qui peut causer l'apparition de phases parasites comme $AlPO_4$ amorphe ou cristallisé et compliquer le contrôle de la stœchiométrie. Par ailleurs, il a été montré l'effet néfaste de cette phase sur les propriétés de conduction. Les substitutions basées sur des éléments coûteux comme le germanium et le hafnium ne seront pas étudiées.

La céramique LLTO (Lithium Lantane Titanium Oxide) est également intéressante pour la conduction du lithium. Ce matériau est stable au contact d'une solution de lithine concentrée, et a déjà été utilisé dans une batterie lithium-air aqueuse. Une conductivité ionique de $5\ 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ a été reportée dans la littérature, ce qui est du même ordre de grandeur que dans la céramique LATP. Enfin, la synthèse du matériau par sol-gel a déjà été réalisée avec succès avec plusieurs précurseurs et solvants différents. L'inconvénient réside dans le traitement thermique qui est plus énergivore que pour LATP, à des températures de 1000 à 1200 °C. De plus, ces températures entrainent une sublimation non négligeable du lithium et donc un écart à la stœchiométrie. Cet écart risque d'être d'autant plus grand que la surface spécifique d'un tapis de fibres électrospinnées, et donc la surface d'échange avec l'air, est importante. Il peut cependant être compensé par ajout initial d'un excès de lithium. Cet ajout sera quantifié en se basant sur une analyse élémentaire des poudres obtenues après traitement thermique.

L'obtention d'un matériau hybride nécessite le mélange des phases à plusieurs échelles, notamment à une échelle nanométrique, et donc la synthèse de nanoparticules. En outre, des nanoparticules amèneront une meilleure stabilité des suspensions et éviteront les problèmes de bouchage de la buse lors du procédé. Une autre raison d'obtenir des particules nanométrique est l'obtention de fibres inorganiques par frittage de particules, une approche qui nécessite des particules réactives. Une suspension de nanoparticules est extrudée sous forme de fibres. Ces fibres sont ensuite calcinées pour éliminer le polymère et fritter les particules entre elles. Cela permet d'obtenir des fibres sans passer par l'utilisation d'un précurseur sol-gel. Pour ces raisons, des synthèses qui n'ont pour l'instant pas été appliqués au matériau LATP sont

envisagés en vue d'obtenir des nanoparticules non agglomérées : en milieu sels fondus, par micro-ondes et par une voie à basse température.

Les différentes voies de synthèse de la phase inorganique, et les procédés de mise en forme de la membrane sont schématisées dans la figure I.19. Il faut noter que cette stratégie est applicable à plusieurs conducteurs ioniques, et que ces voies pourront être testées sur les NASICONs et dans une certaine mesure sur les phases perovskites LLTO (lithium lanthane titanate).

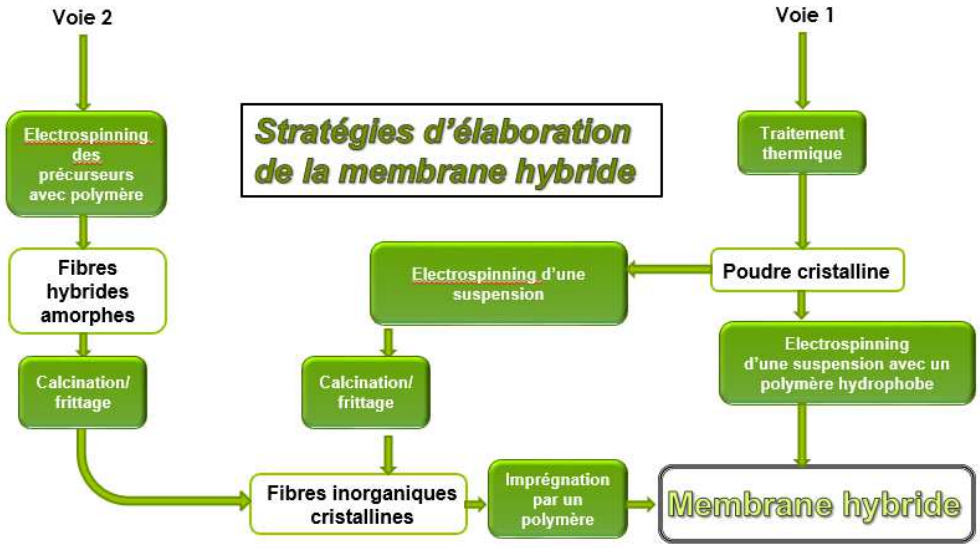


Figure I.19 : Voies envisagées pour la mise en forme de la membrane hybride

La **voie 1** est applicable à plusieurs méthodes de synthèse de la phase inorganique, qui doit ici être obtenue sous forme de poudre. Les durées et les températures de traitement thermique sont propres à chaque synthèse. Une fois la poudre cristalline obtenue, elle est mise en suspension dans une solution de diméthylformamide contenant le PVDF-HFP. La stabilité de la suspension dépendra de la taille des particules ainsi que de l'ajout éventuel d'agents dispersants. Cette voie présente l'avantage de réaliser la membrane hybride en une seule étape.

Une variante est ensuite possible : il s'agit de réaliser un traitement thermique afin de pyrolyser le polymère et de fritter les particules sous forme de fibres inorganiques. Si ces fibres restent cohérentes elles peuvent être alors imprégnées de polymère comme dans la voie 2.

La **voie 2** n'est applicable qu'aux synthèses où le précurseur peut être maintenu stable en solution le temps du procédé, typiquement la voie sol-gel. Le polymère est ajouté au

précurseur, puis la solution est extrudée. Les fibres hybrides amorphes ainsi obtenues sont alors calcinées, afin de cristalliser la phase inorganique et d’éliminer la phase organique. Les fibres inorganiques ainsi obtenues peuvent alors être imprégnées par un polymère hydrophobe. Le frittage des fibres entre elles sera contrôlé par les conditions de traitement thermique. Le seuil de percolation dans la membrane sera différent, de celui obtenu dans le cas de la mise en œuvre de particules. L’intérêt de cette voie est d’avoir la phase inorganique sous forme de fibres interconnectées, formant un réseau inorganique continu. Cela devrait amener une bien meilleure continuité des chemins de conduction ionique.

Chapitre II

Synthèse de poudres et réalisation de membranes à partir de suspensions

2.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la synthèse de membranes hybrides à partir de poudres de LATP ($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ avec x = 0,3-0,4). Dans cette approche, les poudres seront mises en suspensions avec le copolymère PVDF-HFP. Ces suspensions seront ensuite extrudées par electrospinning afin d'obtenir en une seule étape une membrane étanche et conductrice du lithium. Cette stratégie présente plusieurs avantages :

- Les membranes hybrides ne nécessiteront pas de calcination ultérieure, qui pourrait conduire à des problèmes de retrait importants. Ce retrait important pourrait entraîner une discontinuité au cœur du matériau, due à des phénomènes d'agrégation.
- Les propriétés de conduction ionique et d'étanchéité de la membrane finale sont contrôlées par le taux d'inorganique. Ce dernier est optimisé lors de la formulation des suspensions.
- Les particules inorganiques sont synthétisées et caractérisées indépendamment. Elles doivent remplir les conditions suivantes :
    - Une phase LATP pure, c'est-à-dire exempte de phases parasites qui pourraient limiter la conductivité ionique.
    - Une bonne conductivité ionique du lithium. La caractérisation de cette conductivité se fera par spectroscopie d'impédance électrochimique sur pastilles frittées. Les valeurs mesurées sur pastilles devront être de l'ordre de 10^{-4} $S.cm^{-1}$, valeur caractéristique de la littérature.
    - Une morphologie des particules et des agglomérats permettant la réalisation de suspensions stables et dispersées. Ce paramètre est important afin d'éviter l'obstruction de la buse lors du procédé d'electrospinning.

Pour obtenir ces particules, nous choisirons une voie de synthèse robuste permettant la préparation rapide de grandes quantités de poudre.

Cette approche en une seule étape implique que le taux de charge en LATP soit suffisant pour être continu à travers la membrane, afin d'assurer une bonne conductivité ionique. À noter que la conduction se fait alors via les contacts particule-particule. Cette stratégie implique également d'avoir un réseau organique assez dense pour assurer l'étanchéité de la membrane.

Ces caractéristiques pourront être contrôlées, en particulier, par les paramètres procédés : la vitesse d'injection, le champ électrique, la distance buse-substrat. Des posts-traitements comme le pressage à chaud des membranes pourront être effectués pour améliorer l'étanchéité.

Dans l'hypothèse où les contacts particule-particule mèneraient à des conductivités insuffisantes, une seconde approche est envisagée. Cette seconde approche vise à calciner les membranes hybrides obtenues afin d'entraîner un frittage des particules entre elles. Si la fraction volumique des particules au sein d'une fibre est suffisante, et que leur répartition est assez homogène, ce frittage permettra d'obtenir des fibres inorganiques de LATP continues. Ce réseau de fibres pourra par la suite être imprégné de polymère, afin d'obtenir une membrane hybride en deux étapes.

Ce chapitre se découpe donc en deux parties. L'objectif de la première partie est de mettre en œuvre différentes méthodes de synthèse de poudres de LATP, avec un contrôle précis de leur composition, de leur structure et de leur morphologie. Une synthèse par voie solide-solide servira de référence. Par la suite, différentes synthèses mettant en œuvre des températures et des durées de traitement thermique les plus faibles possible seront étudiées, afin de limiter la taille des particules et leur préfrittage. Nous étudierons une synthèse par coprécipitation et une synthèse par le procédé Pechini[171], à partir de stratégies décrites dans la littérature.
Parallèlement, des voies de synthèse innovantes pour le matériau LATP seront explorées. En particulier, nous nous sommes intéressés à des synthèses par chauffage micro-onde, afin d'obtenir de grandes quantités de poudres en des temps très courts. Une voie de synthèse par chimie douce à une température inférieure à 300 °C a également été explorée. Enfin, une voie de synthèse en milieu sels fondus a été étudiée, afin de réaliser des nanoparticules non agglomérées à haute température.

Les caractéristiques des poudres obtenues par ces différentes voies de synthèse seront discutées en fonction de leur pureté, de leur morphologie et de leur conductivité sur pastilles frittées. Les poudres les plus prometteuses seront alors utilisées dans le procédé d'electrospinning pour la synthèse de membranes hybrides.

La seconde partie consistera à préparer des membranes hybrides à partir de ces poudres et à les caractériser électriquement. La formulation des suspensions sera dans un premier temps étudiée. Les paramètres procédés seront ensuite optimisés. Différents taux de charge en inorganiques seront étudiés. La microstructure des membranes sera caractérisée par

microscopie électronique. La conductivité ionique sera mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

2.2 Synthèses de poudres

Dans ce sous-chapitre, plusieurs voies de synthèse de poudres de LTP et LATP seront détaillées. Le frittage de ces poudres sera également abordé, afin de réaliser des pastilles denses. Ces pastilles seront caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer leurs propriétés de conduction des ions lithium.

2.2.1 Synthèse de LATP par voie « solide-solide »

La première synthèse de LATP étudiée est une synthèse en voie sèche à haute température ou encore appelée solide-solide. Cette approche est la plus simple à mettre en œuvre. La composition visée est $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. Dans cette synthèse, les réactifs solides sont directement cobroyés afin d'améliorer la réactivité du mélange de départ par une diminution de la taille des particules. Un contact plus intime entre les réactifs est ainsi obtenu, améliorant l'homogénéité des cations dans le mélange réactif. Même si l'étape de broyage conduit à des mélanges plus homogènes, les synthèses solide-solide mettent en jeu plusieurs traitements thermiques à 900°C conduisant souvent à des particules agrégées, voire préfrittées.

Dans la littérature, Best *et al.* comparent différentes synthèses solide-solide de LATP. Les synthèses ont toutes été faites à partir de réactifs de haute pureté, préalablement séchés. Cependant, la présence de phases parasites comme $AlPO_4$ est systématiquement observée[122]. Les meilleures performances en terme de conductivité sont obtenues par Aono *et al.*[62] en 1990 pour la phase $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. Cependant, il est à noter qu'aucun diffractogramme n'est présenté. La conductivité obtenue est de l'ordre de 7×10^{-4} S.cm^{-1} à température ambiante sur une pastille de densité relative de 97 %. Dans un premier temps, nous avons reproduit cette synthèse et le mode opératoire adopté est résumé sur la figure II.1.

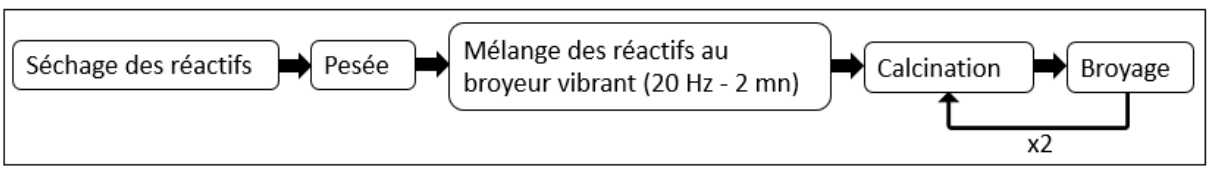


Figure II.1 : Mode opératoire de la synthèse solide-solide.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse sont le carbonate de lithium (Li_2CO_3 99,99 %, Sigma Aldrich), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 99 %, 50 nm, Sigma Aldrich), l'oxyde de titane (TiO_2 anatase 99,7 %, 20 nm, Sigma Aldrich), ainsi que le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$ 99,99 %, Sigma Aldrich). Les précurseurs ont été conservés en dessiccateur sur gel de silice (Sigma Aldrich) 24 h avant d'être pesés. Ils ont ensuite été cobroyés à sec dans des jarres en acier inoxydable, avec des billes en acier inoxydable, à l'aide d'un broyeur vibrant Retsch MM400 à 20 Hz pendant 2 min. Ce type de broyeur permet un broyage rapide et efficace de petites quantités de poudre, typiquement de 2 à 10 g. Le mélange broyé a ensuite été calciné dans un creuset en porcelaine émaillée, sous air avec une rampe de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 900 °C et maintenu 2 h à cette température. Le refroidissement s'est fait par inertie du four. La réaction globale de synthèse est la suivante :

$$0{,}65\ Li_2CO_3 + 0{,}15\ Al_2O_3 + 1{,}7\ TiO_2 + 3\ NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3 + \ 0{,}65\ CO_2 + 4{,}5\ H_2O + 3\ NH_3$$

La poudre est broyée à nouveau après calcination pour réduire la taille des agglomérats. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu après ce traitement thermique présente les pics caractéristiques de la phase LATP et des impuretés comme $AlPO_4$, TiP_2O_7, $Li_4P_2O_7$ (Figure II.2.a.). Pour éliminer ces impuretés, nous avons broyé les poudres obtenues et nous les avons chauffées à nouveau dans les mêmes conditions. Les cycles de broyage et calcination ont été reproduits jusqu'à trois fois. Nous remarquons que ce traitement permet d'éliminer les impuretés TiP_2O_7, $Li_4P_2O_7$ dès le deuxième cycle (cf. Figures II.2.b). En revanche, même après trois cycles, l'impureté $AlPO_4$ tridymite (00-048-0652) est toujours présente en quantité très faible (Figure II.2.c).

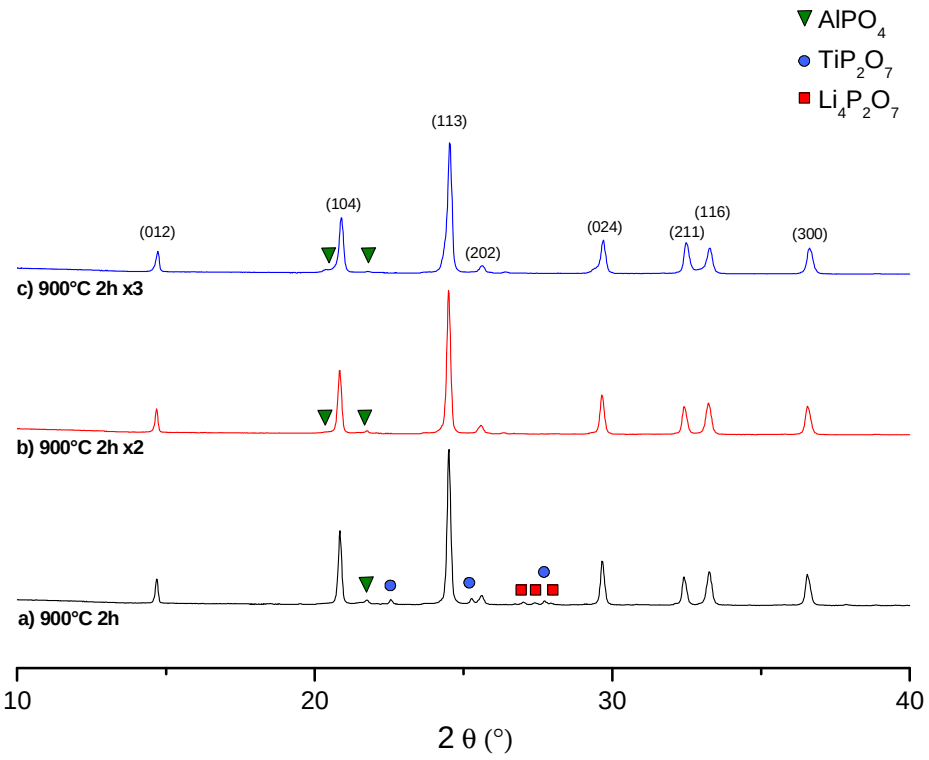


Figure II.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase LATP synthétisée par voie solide-solide. a) Les précurseurs sont cobroyés et calcinés à 900 °C, 2 h sous air. b) Un deuxième cycle de broyage et calcination est effectué dans les mêmes conditions (900 °C, 2 h sous air). c) Un troisième cycle de broyage et calcination est effectué dans les mêmes conditions (900 °C, 2 h sous air).

Le troisième cycle n'ayant pas entraîné d'amélioration de la pureté de la phase LATP, les poudres ont été synthétisées par la suite avec deux cycles de broyage-calcination suivis d'un broyage final. Ces poudres ont été analysées par microscopie électronique à balayage et à transmission (Figure II.3), afin d'étudier leur morphologie.

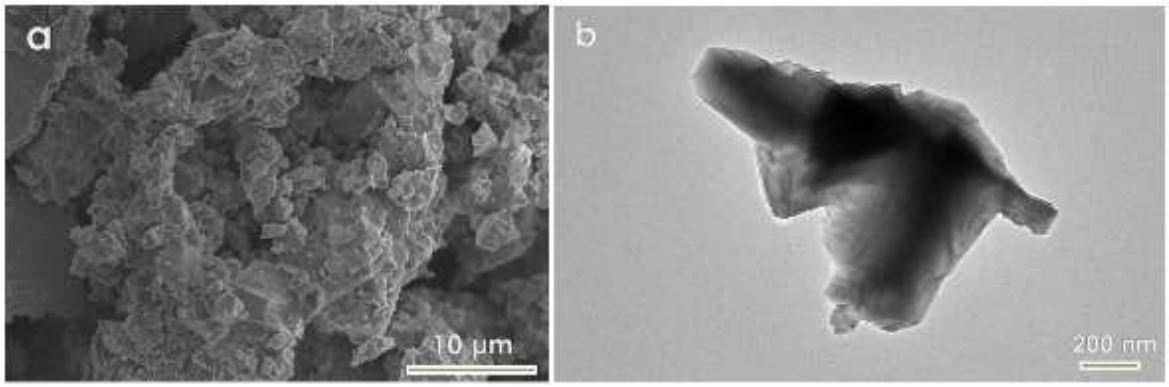


Figure II.3 : Morphologie des particules de LATP obtenues par voie solide-solide. a) microscopie électronique à balayage. b) microscopie électronique à transmission

Les particules obtenues sont polydisperses, microniques et agglomérées ou préfrittées. Les agglomérats font typiquement plusieurs dizaines de microns (Figure II.3.a). La microscopie à transmission (Figure II.3.b) montre des particules bien facettées et microniques. La surface spécifique de ces poudres, déterminée par adsorption de gaz, est de 1 $m^2.g^{-1}$. Dans le cas idéal de particules sphériques monodisperses et non agglomérées, cette surface correspondrait à des particules de 1,7 µm de diamètre. La surface spécifique est donc en accord avec la morphologie observée. Ces résultats sont typiques d'une voie de synthèse solide-solide.

Des pastilles ont été réalisées à partir de ces poudres pour déterminer leur conductivité ionique. Les poudres ont été compactées dans un moule en acier inoxydable de diamètre 13 mm par pressage uniaxial. Dans ce type de pressage, il existe une pression maximale que l'on peut appliquer sur la pastille, liée au fait que les isobares sont parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe d'application de la charge. Au-delà de cette pression, il se produit un phénomène de feuilletage. Ce phénomène est caractérisé par une séparation en couches horizontales de la pastille. Pour éviter ce phénomène, les pastilles de LATP ont systématiquement été préparées par application d'une pression de 225 MPa pendant 30 secondes.

Les poudres obtenues par synthèse solide-solide et compactées dans ces conditions présentent une densité relative à cru de 63 %. Les pastilles ont ensuite été chauffées dans un creuset en porcelaine émaillée sous air à 950 °C, avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$ et maintenues à cette température pendant 6 h. Le refroidissement s'est fait par inertie du four. Les pastilles ont été « chamottées », c'est-à-dire recouvertes d'une poudre de LATP de même composition, afin de limiter l'évaporation du lithium sous forme de Li_2O et de conserver la stœchiométrie en lithium présent initialement dans la pastille. Le diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille obtenue après frittage à 950 °C et polissage (Figure II.4.b) présente la phase LATP pure.

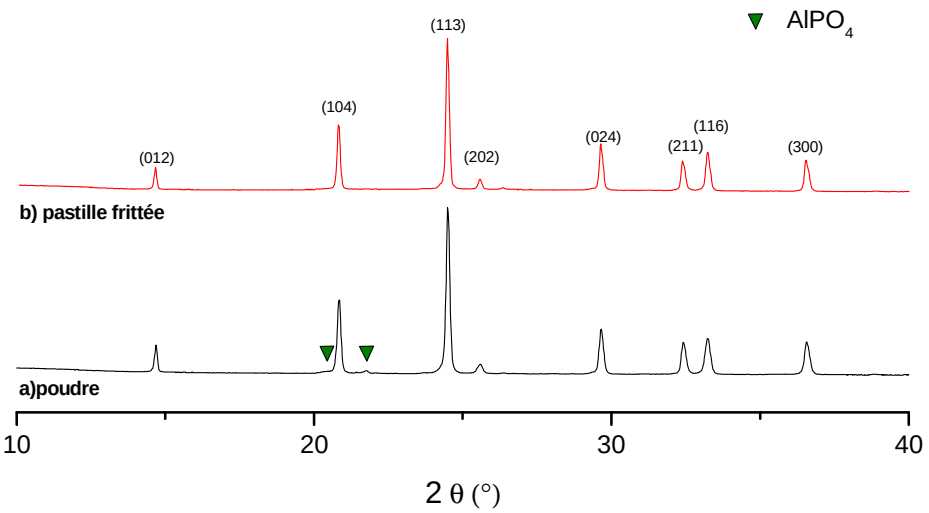


Figure II.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X . a) poudre initiale. b) pastille frittée à 950 °C pendant 6 h.

La densité relative après frittage est typiquement de 76 %. Cette faible densité s'explique par la faible surface spécifique de la poudre initiale, qui est donc peu réactive. La surface des pastilles a été caractérisée par microscopie à balayage (Figure II.5), et met en évidence une mauvaise densification entre les particules.

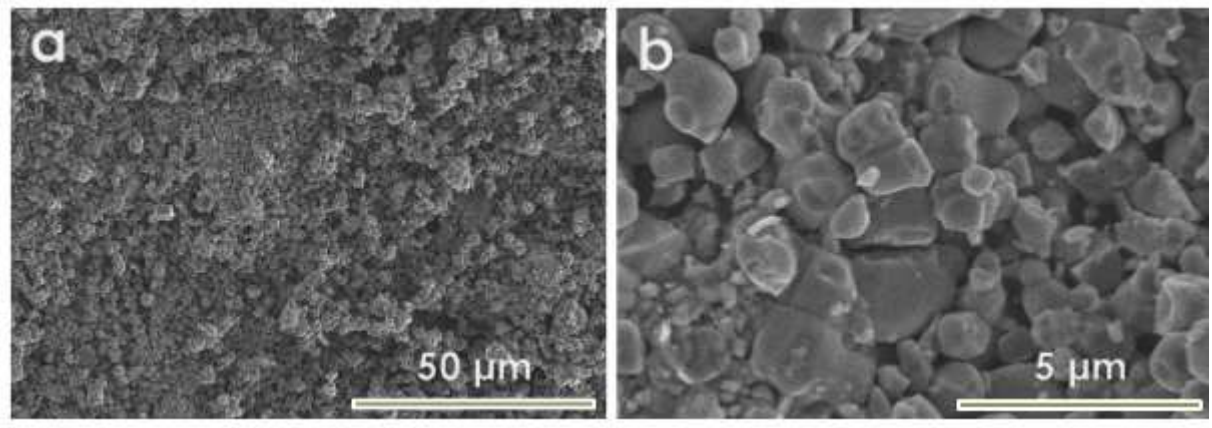


Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage de la surface des pastilles frittées, synthèse solide-solide.

Des électrodes d'or de 100 nm d'épaisseur ont par la suite été déposées sur chaque face des pastilles. La conductivité ionique a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante. Les résultats de cette analyse peuvent être tracés dans un diagramme de Nyquist (Figure II.6). Dans le cas du matériau LATP, le demi-cercle associé à la résistance intragrain n'est généralement pas visible à température ambiante. Le demi-cercle

observé correspond à la résistance des joints de grain. Les mesures ont été effectuées pour des fréquences variant entre 1 MHz et 1 Hz, et le logarithme des fréquences de mesure est reporté sur les diagrammes. La tension stationnaire a été fixée à 0 V et l'amplitude de la tension alternative a été fixée à 100 mV_{rms} afin de rester dans le domaine de mesure linéaire. Afin de déterminer la résistance totale, le diagramme obtenu a été modélisé par un circuit équivalent avec un élément de phase constante pour tenir compte du décentrage du demi-cercle par rapport à l'axe des réels (annexe 5.4).

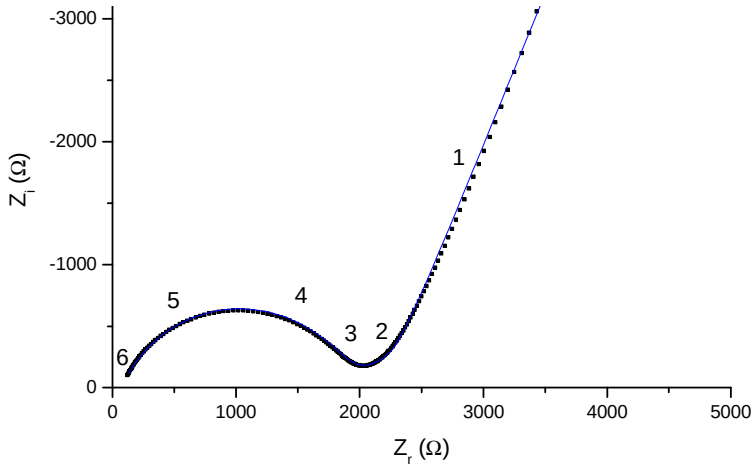


Figure II.6 : Diagramme d'impédance d'une pastille de LATP obtenue par synthèse solide-solide (densité relative 76 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur les diagrammes. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 12,4 mm de diamètre et 1,9 mm d'épaisseur.

La conductivité peut alors être déterminée à partir de l'équation :

$$\sigma = \frac{\delta}{RS} \quad (6)$$

avec σ la conductivité ($S.cm^{-1}$), δ l'épaisseur (cm), R la résistance (Ω), S la surface (cm^2).

Une conductivité totale de 8 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ est déterminée. Cette valeur est plus faible que celle rapportée dans la littérature[62], et peut s'expliquer notamment par une densité plus faible des pastilles réalisées.

La voie de synthèse solide-solide est donc une méthode de synthèse simple de la phase LATP, qui permet de réaliser de grandes quantités de poudre. Ses inconvénients sont la présence d'$AlPO_4$ malgré plusieurs traitements thermiques, et des particules agglomérées associées à des surfaces spécifiques faibles, ce qui joue directement sur la densité des pastilles obtenues ainsi

que sur leur conductivité ionique. Nous remarquons que la phase $AlPO_4$ tridymite est observée à 900 °C mais disparaît à 950 °C.

2.2.2 Synthèse de LATP par coprécipitation

La deuxième synthèse de LATP étudiée est une synthèse par coprécipitation. Cette approche permet d'une part l'obtention de grandes quantités de poudre à l'échelle du laboratoire, typiquement 5 à 20 g, et d'autre part met en jeu des températures et des temps de calcination plus faibles que ceux utilisés dans les synthèses solide-solide. La croissance et l'agglomération des particules sont ainsi limitées. Plusieurs synthèses par coprécipitation ont été référencées pour le matériau LATP. Par exemple, les travaux de Huang *et al.*[125] et de Schroeder *et al.*[124] permettent l'obtention de la phase LATP avec $AlPO_4$ comme impureté. Seuls les travaux de Duluard *et al.*[119] permettent d'obtenir la phase LATP pure, à 850 °C (2 h 30). La composition visée est $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. Dans un premier temps, nous avons repris les conditions expérimentales de Duluard *et al.* (Figure II.7).

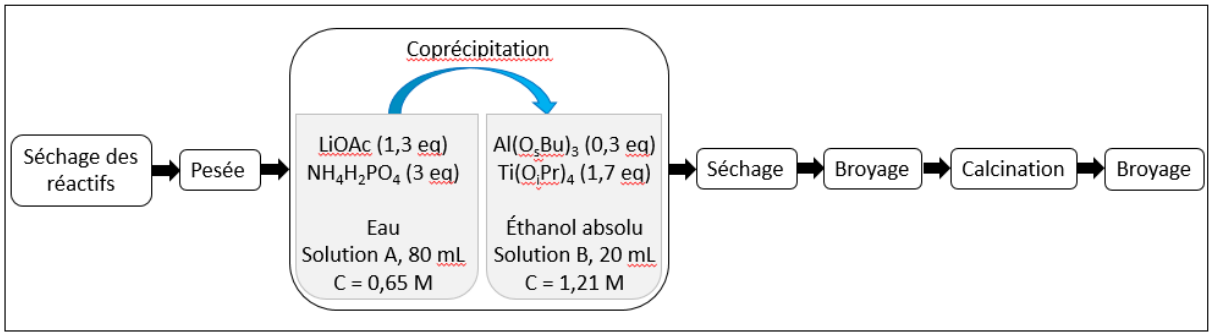


Figure II.7 : Mode opératoire de la synthèse par coprécipitation d'après Huang *et al.*

Les précurseurs utilisés sont l'acétate de lithium (LiOAc, 99,99 %, Sigma Aldrich), le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$, 99,99 %, Sigma Aldrich), le tri-sec-butoxyde d'aluminium ($Al(O_sBu)_3$, 98 %, ABCR) et l'isopropoxyde de titane ($Ti(O_iPr)_4$, 98 %, ABCR). Les sels ont été conservés en dessiccateur sur gel de silice (Sigma Aldrich) 24 h avant d'être pesés. Le tri-sec-butoxyde d'aluminium a été conservé et pesé en boîte à gants.

Deux solutions sont préparées. Une solution A est obtenue en dissolvant l'acétate de lithium et le phosphate d'ammonium monobasique dans l'eau osmosée à une concentration totale de 0,65 M. Une solution B est obtenue en dissolvant le tri-sec-butoxyde d'aluminium et

l'isopropoxyde de titane dans l'éthanol absolu (VWR analar Normapur) à une concentration de 1,21 M. Le rapport eau/éthanol est de 80/20 v/v.

La coprécipitation est réalisée en versant brusquement la solution A dans la solution B sous agitation. Le large excès d'eau va entraîner une coprécipitation rapide des réactifs, et favoriser la nucléation à la croissance. Après 2 h d'agitation, le précipité ainsi obtenu est séché à l'étuve à 80 °C pendant 48 h. Le précipité est alors broyé à sec dans des jarres en acier inoxydable, à l'aide d'un broyeur vibrant Retsch MM400 à 20 Hz pendant 2 min.

La poudre obtenue est alors analysée par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie sous air, dans un creuset en platine, avec une rampe de 10 °C.min^{-1} (Figure II.8).

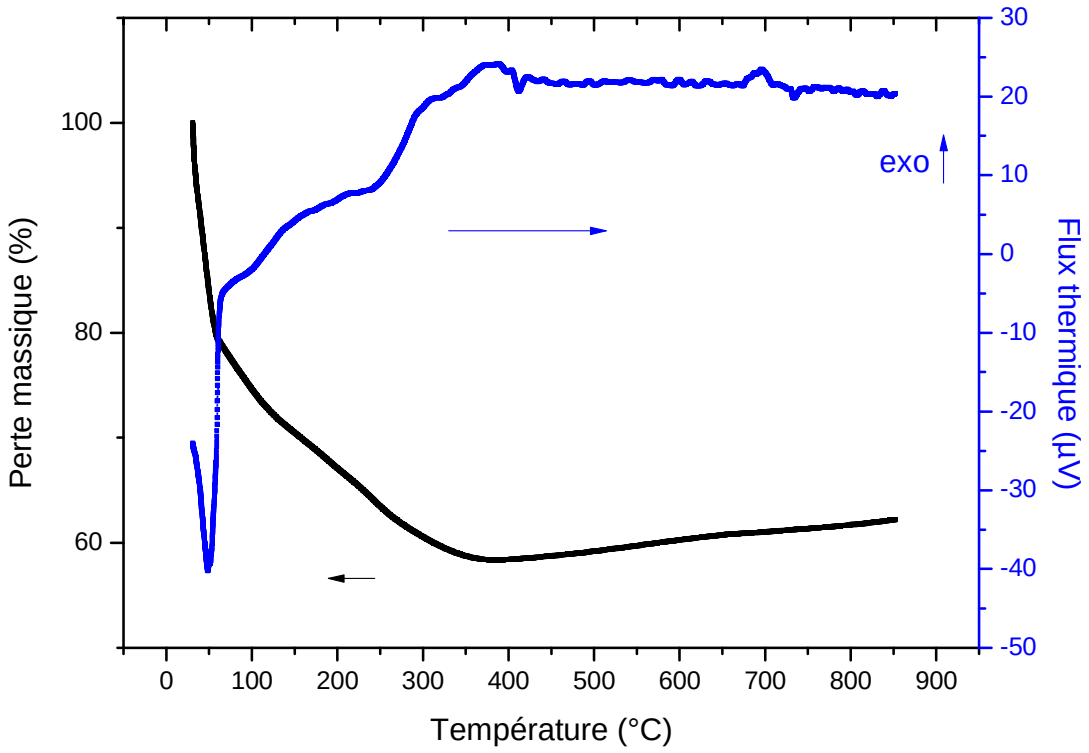


Figure II.8 : Analyse thermique du précurseur coprécipité. En bleu, l'analyse thermique différentielle. En noir, la thermogravimétrie.

La réaction globale de cette synthèse est la suivante :

$$1{,}3\ LiO_2C_2H_3 + 0{,}3\ AlO_3C_{12}H_{27} + 1{,}7\ TiO_4C_{12}H_{28} + 3\ NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} LATP + 29{,}4\ CO_2 + 37{,}1\ H_2O + 3\ NH_3$$

L'analyse thermique du précurseur montre un départ de la matière organique entre 20 et 400 °C. Cette étape correspond à l'évaporation de l'eau et à la décomposition des précurseurs sous la forme de CO_2 et NH_3. La dérive observée après 400 °C en thermogravimétrie provient

de la poussée d'Archimède. L'analyse thermique différentielle montre un pic exothermique à 700 °C qui correspond à la cristallisation de la phase LATP, en accord avec les travaux de Duluard *et al.*[119].

Le précurseur coprécipité est alors chauffé dans un creuset en porcelaine émaillée, sous air, avec une rampe de 2 °C.min^{-1}, et maintenue 2 h 30 à des températures comprises entre 400 °C et 850 °C. Le refroidissement s'est fait par inertie du four. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus après ces traitements thermiques sont présentés sur la figure II.9.

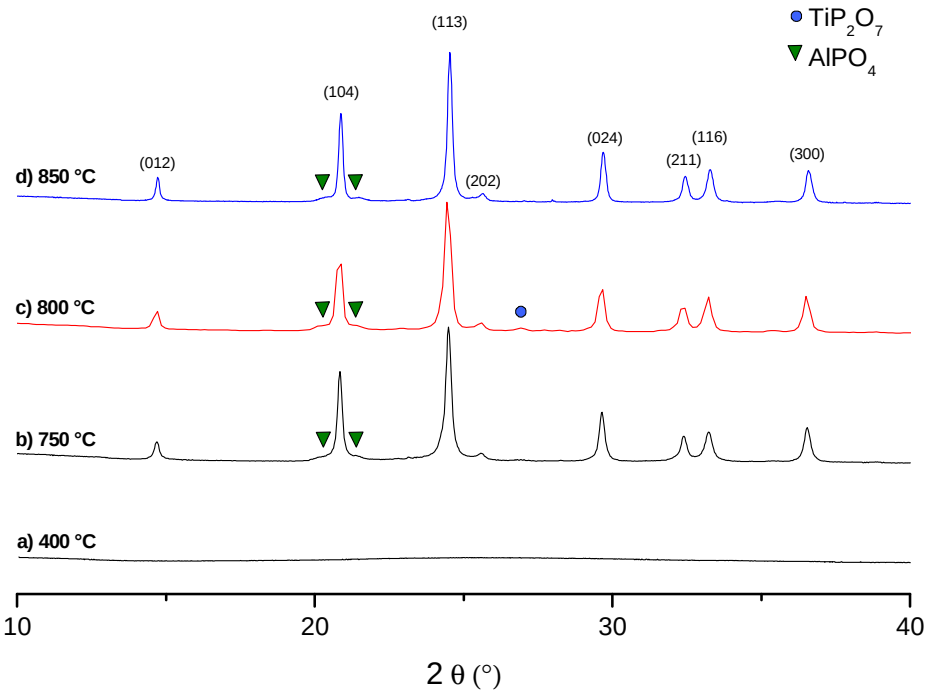


Figure II.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur la phase LATP après calcination à différentes températures. a) 400 °C. b) 750 °C. c) 800 °C. d) 850 °C.

À 400 °C, un précipité amorphe est observé. De 750 °C à 850 °C, la phase LATP est obtenue avec la présence d'épaulements sur le pic (104), caractéristiques de la phase $AlPO_4$ (tridymite). Ces épaulements sont présents quel que soit le traitement thermique. À 800 °C, la phase TiP_2O_7 est observée. La température de traitement thermique choisie par la suite sera donc de 750 °C. Les travaux de Duluard *et al.* montrent la présence de la phase $Li_4P_2O_7$ à partir de 900 °C et au-delà. Ainsi, des traitements thermiques à ces températures n'ont donc pas été étudiés.

L'effet de la durée de traitement thermique a également été étudié (Figure II.10). En effet, un traitement plus long pourrait permettre d'obtenir une meilleure homogénéité au sein du matériau. Le précurseur a donc été chauffé à 750 °C avec une rampe de 2 °C.min^{-1} et maintenu 5 h à cette température. Cependant, nous observons toujours la phase $AlPO_4$.

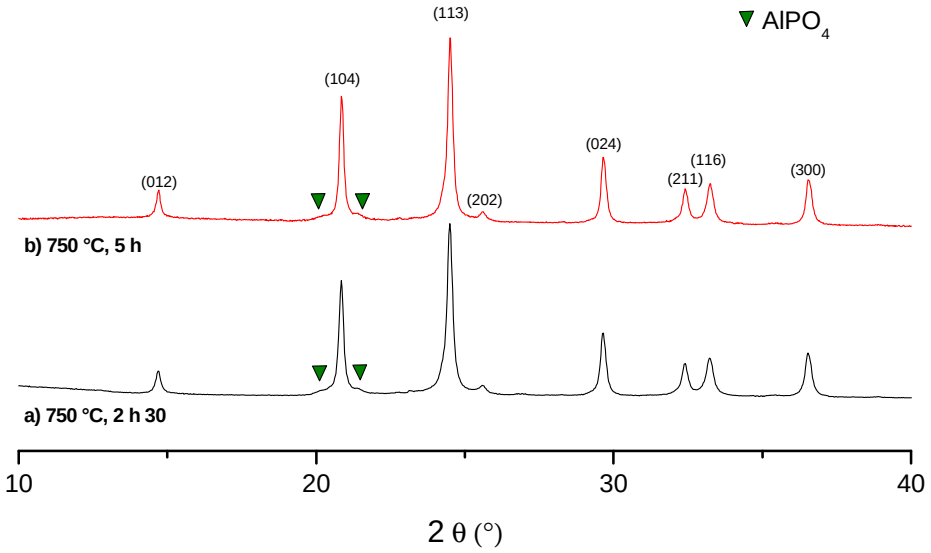


Figure II.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur la phase LATP après calcination à 750 °C, avec une rampe de 2 °C.min^{-1}. a) 2 h 30. b) 5 h.

Enfin, l'effet de la rampe de montée en température a été étudié de 1 à 5 °C.min^{-1} et les résultats montrent que ce résultat n'influence pas la nature des phases obtenues.

Nous avons également étudié l'impact du précurseur de titane sur la pureté de la phase. En effet, il existe différents alcoxydes de titane qui présentent une réactivité différente[172]. Nous avons reproduit le protocole précédent en remplaçant l'isopropoxyde de titane par le n-butoxyde de titane. Le précipité obtenu est chauffé dans un creuset en porcelaine émaillée avec une rampe de 5 °C.min^{-1} à 750 °C et maintenu 2 h 30 à cette température. Le refroidissement est fait par inertie du four. Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure II.11.b.) montrent la présence de la phase TiP_2O_7 en très faible quantité ainsi que $AlPO_4$ sous une forme cristalline différente de celles précédemment observées.

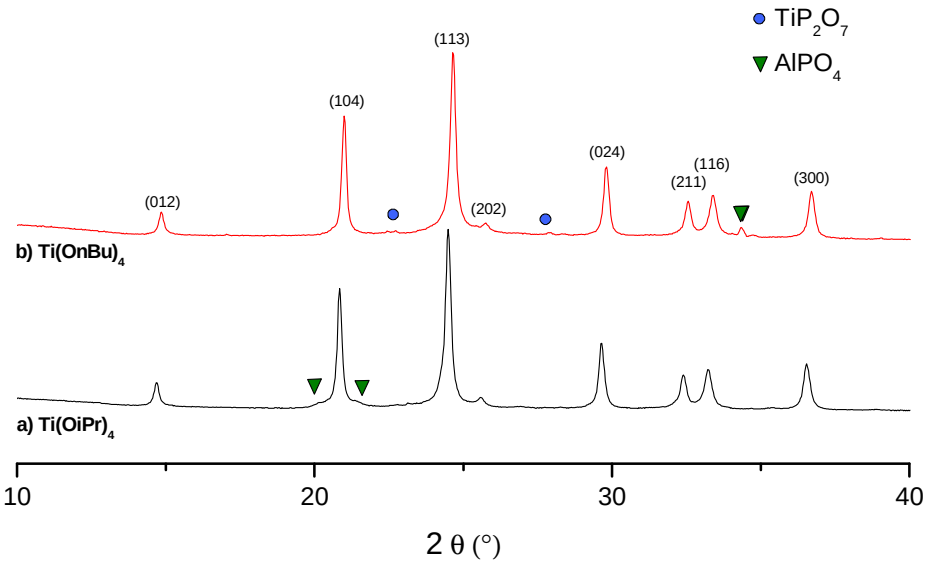


Figure II.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur la phase LATP calcinée à 750 °C pendant 2 h 30 (5 °C/min). a) avec $Ti(O_iPr)_4$ comme précurseur de titane. b) avec $Ti(O_nBu)_4$ comme précurseur de titane.

Ce résultat montre que, contrairement à d'autres paramètres comme la rampe de montée en température ou la durée de traitement thermique, le précurseur de titane a bien un effet sur les phases parasites obtenues. La synthèse est donc reproduite avec le même précurseur à d'autres températures : 800 °C et 850 °C. On observe la phase $AlPO_4$ en faible quantité ; cette phase a déjà été mise en évidence dans le cas de la synthèse de référence. La morphologie des poudres calcinées à 750 °C pendant 2 h 30 (5 $°C.min^{-1}$) est caractérisée par microscopie (Figure II.12).

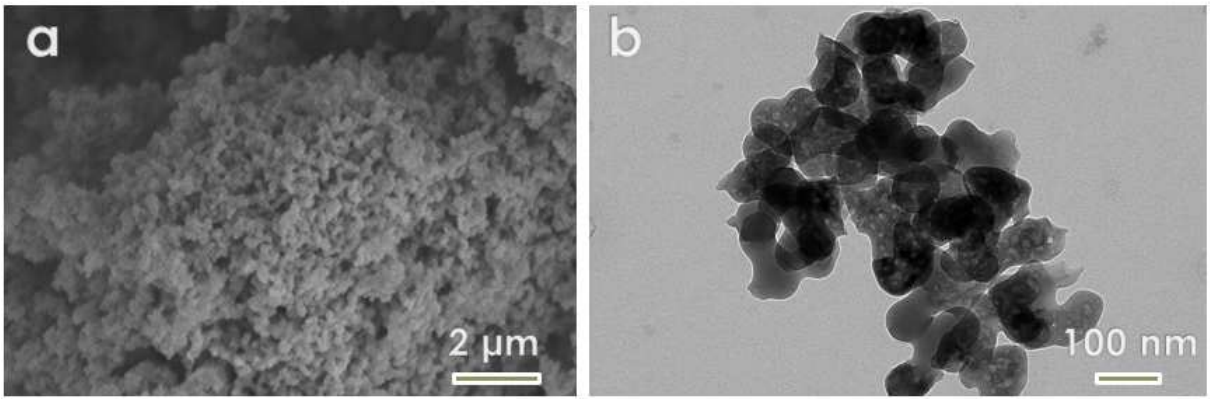


Figure II.12 : Images obtenues par a) microscopie à balayage et b) microscopie à transmission de particules de LATP obtenues par coprécipitation, 750 °C, 2h30, 5 $°C.min^{-1}$.

La microscopie à balayage montre des particules monodisperses d'environ 100 nm ; ces particules sont agglomérées et la taille des agglomérats poreux est de plusieurs microns. La microscopie à transmission met en évidence des pores sphériques à l'intérieur des agglomérats, qui se forment probablement lors du dégagement de gaz lors de la calcination.

Dans le cas idéal de particules sphériques monodisperses et non agglomérées de 100 nm, la surface spécifique calculée serait de 20 $m^2.g^{-1}$. Cependant, la surface spécifique de ces poudres, déterminée par adsorption de gaz, est de 15 $m^2.g^{-1}$. L'écart entre la valeur estimée et celle calculée est relié au caractère aggloméré des particules.

Des pastilles ont été réalisées à partir de ces poudres pour déterminer leur conductivité ionique. Les poudres ont été compactées dans un moule en acier inoxydable de diamètre 13 mm par pressage uniaxial à 225 MPa pendant 30 secondes. Leur densité à cru est de 54 %. Cette densité plus faible que dans le cas de la synthèse solide-solide (qui était de 63 %) s'explique par la porosité intragrain, la taille nanométrique des particules et leur caractère plus monomodal. Les pastilles ont alors été chauffées dans un creuset en porcelaine émaillée sous air à 950 °C, avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$ et maintenues à cette température pendant 6 h. Le refroidissement s'est fait par inertie du four. Les pastilles ont également été « chamottées » pour conserver la stœchiométrie en lithium. La densité finale des pastilles obtenues est typiquement de 84 %. Le diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille obtenue après frittage à 950 °C et polissage (Figure II.13.b.) présente la phase LATP pure.

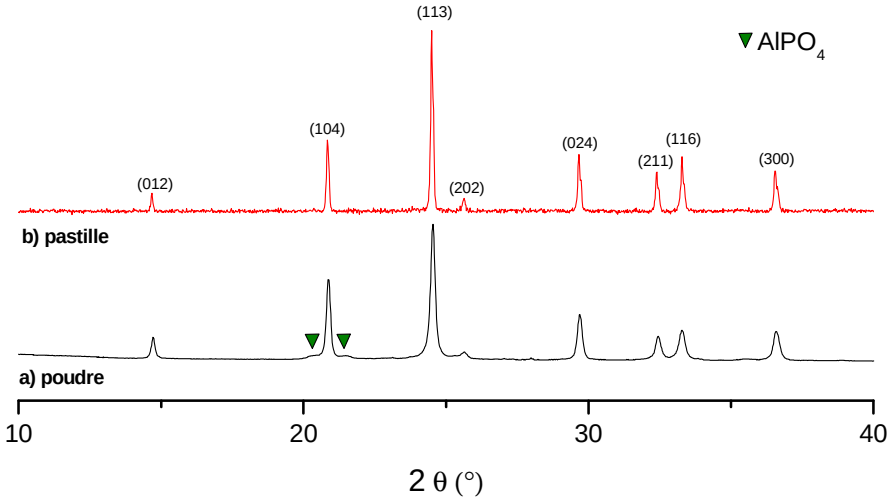


Figure II.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus a) sur la poudre de LATP obtenue par coprécipitation et calcinée à 750 °C pendant 2 h 30. b) sur la pastille polie obtenue après frittage (950 °C pendant 6 h).

Le traitement thermique des poudres à 950 °C pendant 6 h permet donc d'éliminer l'impureté $AlPO_4$. On constate également un affinement significatif des pics lié à l'élargissement des domaines cristallins lors du frittage. La microstructure de surface des pastilles est caractérisée par microscopie à balayage. (Figure II.14).

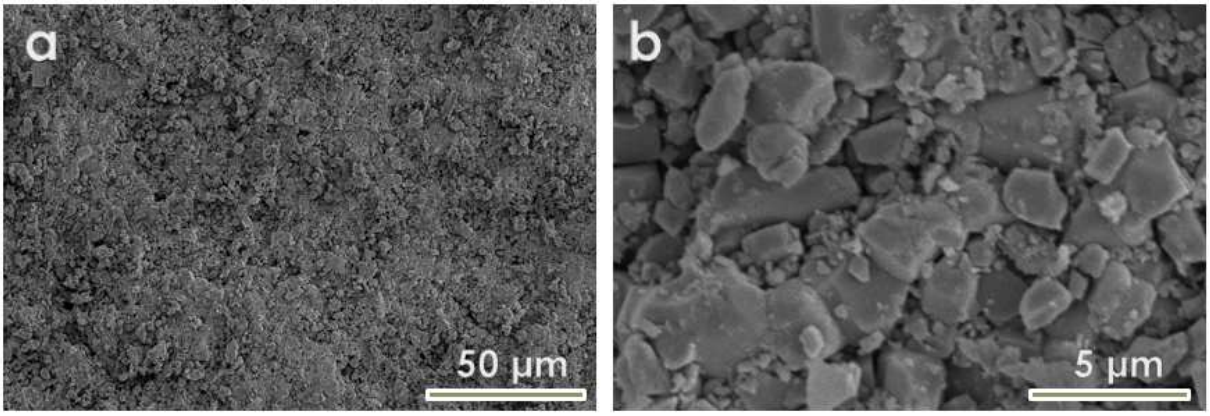


Figure II.14 : Microstructure des pastilles après frittage à 950 °C pendant 6 h. a) Grandissement x1000. b) Grandissement x10000

On constate que le frittage à 950 °C a fortement augmenté la taille des grains qui sont ici micrométriques. Ce comportement est caractéristique d'une poudre réactive. La composition chimique des pastilles, déterminée par EDX[1], est estimée à $Li_{1,3}Al_{0,34}Ti_{1,55}P_{2,86}O_{12,25}$ avec une incertitude de ±10 %, ce qui est en bon accord avec la stœchiométrie attendue $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}P_3O_{12}$.

La conductivité ionique a ensuite été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante (Figure II.15).

[1] L'analyse EDX ne permet pas la détection du lithium. La valeur indiquée est une estimation.

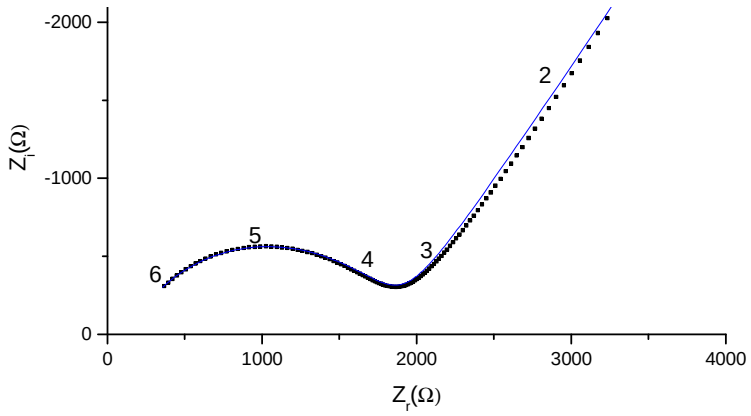


Figure II.15 : Diagramme d'impédance d'une pastille de LATP obtenue par coprécipitation (densité 84 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur les diagrammes. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 11,7 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6-1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

De ces mesures, nous en déduisons une conductivité totale de 7 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ (densité 84 %). Une conductivité maximale de 2 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$, sur une pastille densifiée à 97 % par frittage SPS est reportée dans les travaux de Duluard[119]. L'écart de conductivité peut s'expliquer par la méthode de frittage, et des conditions de frittage non optimisées qui mènent à une densité moindre, dans notre cas.

En conclusion, la synthèse par coprécipitation permet de réaliser dans un temps court des quantités importantes à l'échelle du laboratoire (5 à 20 g) de poudre de LATP. Cette phase est obtenue à 750 °C mais contient la phase $AlPO_4$ en petite quantité. À cette température, les particules sont nanométriques et faiblement agglomérées. Des pastilles de LATP pures et denses à 84 % ont pu être réalisées à une température de 950 °C. Les valeurs de conductivité sont plus faibles que dans les travaux reproduits. Cela peut s'expliquer par un frittage non optimisé des pastilles.

Afin d'obtenir le matériau LATP pur à la température la plus basse possible, une synthèse par le procédé Pechini a été étudiée.

2.2.3 Synthèse de LATP par le procédé Pechini

Le procédé Pechini est une synthèse de poudre en voie humide, qui a été développée pour améliorer l'homogénéité du précurseur avant l'étape de calcination[171]. Cela permet

d'obtenir le matériau pur à des températures de calcination plus faibles. Pour ce faire, les cations sont complexés en solution aqueuse par un acide carboxylique α-hydroxylé, typiquement l'acide citrique. Un polyol comme l'éthylène glycol est alors ajouté et la solution est chauffée pour promouvoir une polyestérification entre l'acide et l'éthylène glycol (Figure II.16).

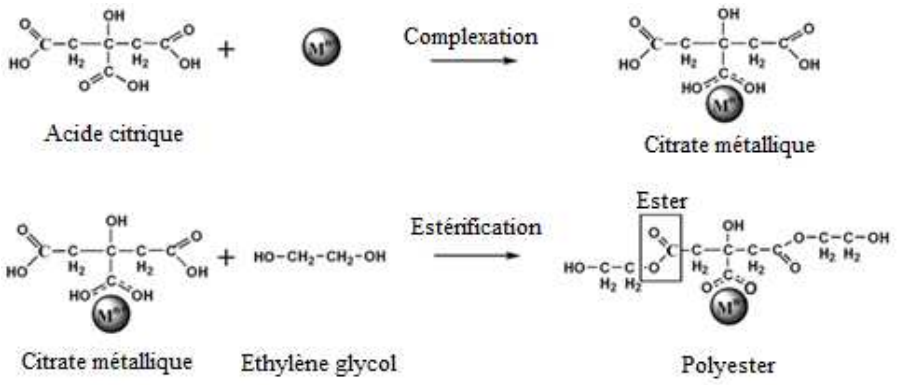


Figure II.16 : Principe du procédé Pechini

L'eau est ensuite évaporée pour obtenir une résine. Les cations sont alors répartis de manière homogène au sein de la résine. Cette résine est ensuite calcinée pour obtenir le matériau final. Le mode opératoire utilisé a été publié en 2007 par Xu *et al.*[117]. Dans un premier temps, nous avons repris les conditions expérimentales de cette synthèse (Figure II.17).

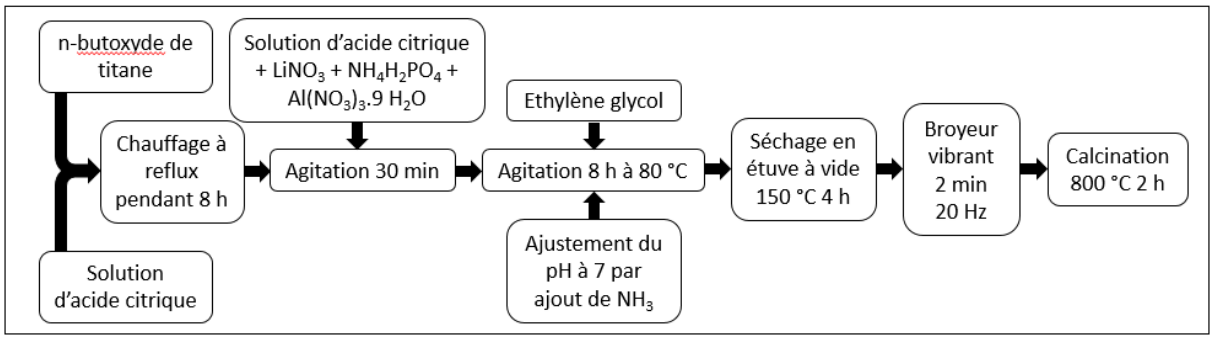


Figure II.17 : Mode opératoire de la synthèse de poudre de LATP par le procédé Pechini.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse sont le nitrate de lithium (99,99 %, Sigma Aldrich), le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$, 99,99 %, Sigma Aldrich), le nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$, 99,99 % Sigma Aldrich) et le n-butoxyde de titane ($Ti(O_nBu)_4$, 98 %, ABCR). Les sels ont été conservés en dessiccateur sur gel de silice

(Sigma Aldrich) 24 h avant d'être pesés. La composition visée est $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$. À chaque étape la concentration [Li+Al+Ti] est fixée à 0,2 M et le ratio molaire métal:acide citrique est fixé à 2:1. Le ratio molaire acide citrique:éthylène glycol est fixé à 1:1.

Dans un ballon en verre de 500 mL, le n-butoxyde de titane est ajouté dans une solution aqueuse d'acide citrique (99 %, Sigma Aldrich), ce qui entraine sa précipitation. La suspension est chauffée à reflux pendant 8 h, ce qui entraîne la dissolution du précipité. Une fois la solution refroidie, une solution contenant le nitrate de lithium, le phosphate d'ammonium monobasique et le nitrate d'aluminium nonahydrate est ajoutée. Enfin, un équivalent d'éthylène glycol (Sigma Aldrich, 99,5 %) par rapport à l'acide citrique est ajouté et le pH est ajusté à 7 par ajout d'ammoniaque 28 % (VWR, analar normapur). La solution obtenue est alors chauffée à 80 °C en bain d'huile et laissée sous agitation pendant 8 h, afin de promouvoir la polyestérification. Une augmentation de la viscosité est observée.

Le solvant est alors évaporé à l'étuve à vide pendant 4 h à 150 °C. Une résine noire est ainsi obtenue. Cette résine est ensuite broyée avec un broyeur vibrant Retsch MM 400 dans une jarre en acier avec une bille en acier à 20 Hz pendant 2 min. La poudre obtenue est alors chauffée dans un creuset en porcelaine émaillée sous air à 800 °C, avec une rampe de 5 °C.min^{-1}, et laissée 2 h à cette température. Le refroidissement s'est fait par inertie du four.

Sur la base des paramètres de synthèse publiés par Xu *et al.*, la phase LATP pure n'a pas été obtenue (Figure II.18.a.). Plusieurs paramètres de synthèse susceptibles d'influer sur l'homogénéité des cations dans la résine ont alors été étudiés. Il s'agit du pH, de la quantité d'acide citrique, de la durée de l'étape de polyestérification, et enfin du précurseur de titane. La rampe de montée en température a également été étudiée. Cependant, ces variations n'ont pas permis d'améliorer la pureté des poudres synthétisées.

Les paramètres température et durée de traitement thermique ont donc été également étudiés, et la phase NASICON a été obtenue pure dans le cas du traitement thermique suivant : 900 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1} (Figure II.18.b.).

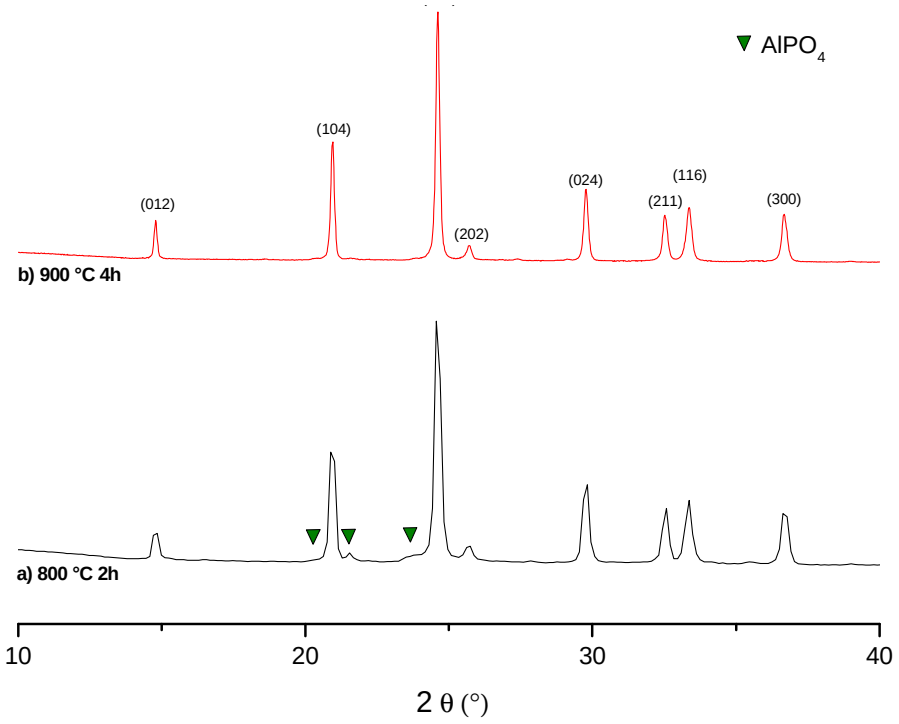


Figure II.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X, effet de la température sur la pureté de la phase LATP obtenue par la voie Pechini.

Les poudres calcinées à 900 °C pendant 4 h sont très agglomérées et nous les avons donc broyées à l'aide d'un broyeur vibrant, à 20 Hz pendant 2 min, puis analysées par microscopie électronique à balayage (Figure II.19.a et b) et microscopie électronique à transmission (Figure II.19.c.). Nous remarquons que ce broyage permet d'obtenir des poudres mieux dispersées dont la taille des agglomérats est inférieure au micron.

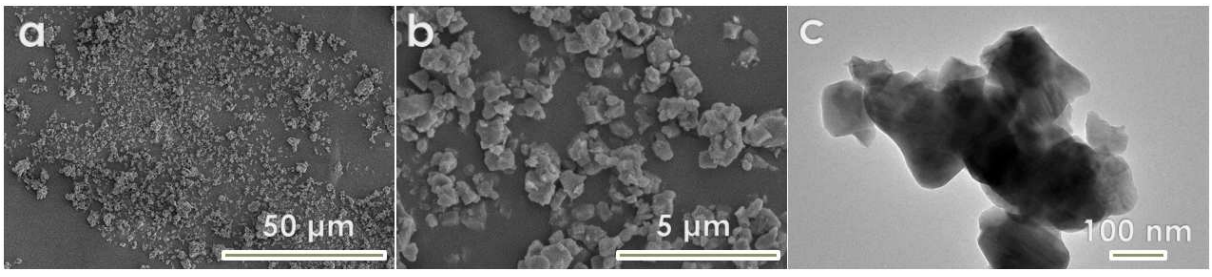


Figure II.19 : Microstructure des poudres obtenues après calcination à 900 °C pendant 4 h et broyage. a et b) microscopie électronique à balayage. c) microscopie électronique à transmission.

La surface spécifique de ces poudres est mesurée à 4 $m^2.g^{-1}$ par adsorption de gaz. Des pastilles ont été réalisées à partir de ces poudres pour déterminer leur conductivité ionique. Les poudres ont été compactées dans un moule en acier inoxydable de diamètre 13 mm par pressage uniaxial à 225 MPa pendant 30 secondes. Leur densité à cru est de 59 %. Les pastilles ont alors été chauffées dans un creuset en porcelaine émaillée sous air à 950 °C, avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$ et maintenues à cette température pendant 6 h. Le refroidissement s'est fait par inertie du four. Les pastilles ont également été chamottées. La densité finale des pastilles obtenues est typiquement de 81 %. Le diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille obtenue après frittage à 950 °C et polissage (Figure II.20.b.) présente la phase LATP pure.

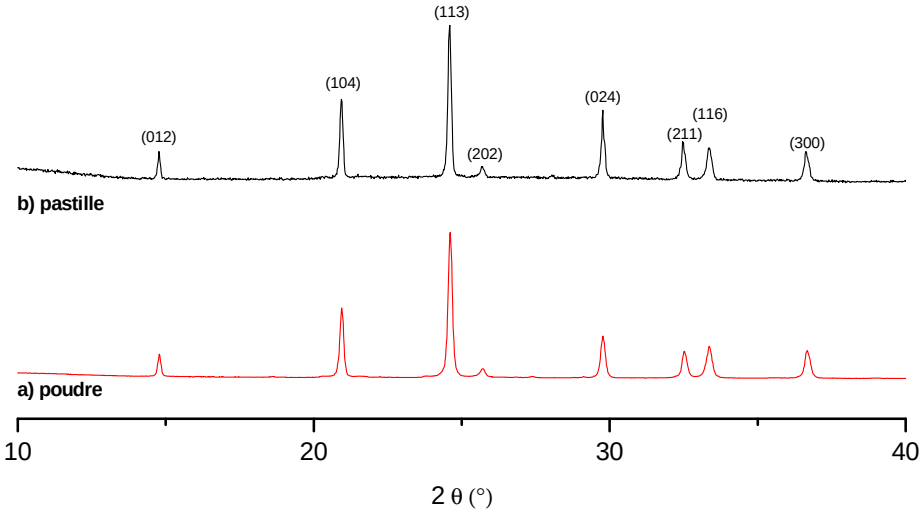


Figure II.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus a) sur la poudre de LATP obtenue par le procédé Pechini calcinée à 900 °C pendant 4 h. b) sur la pastille polie obtenue après frittage à 950 °C pendant 6 h.

La microstructure de surface des pastilles a ensuite été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure II.21).

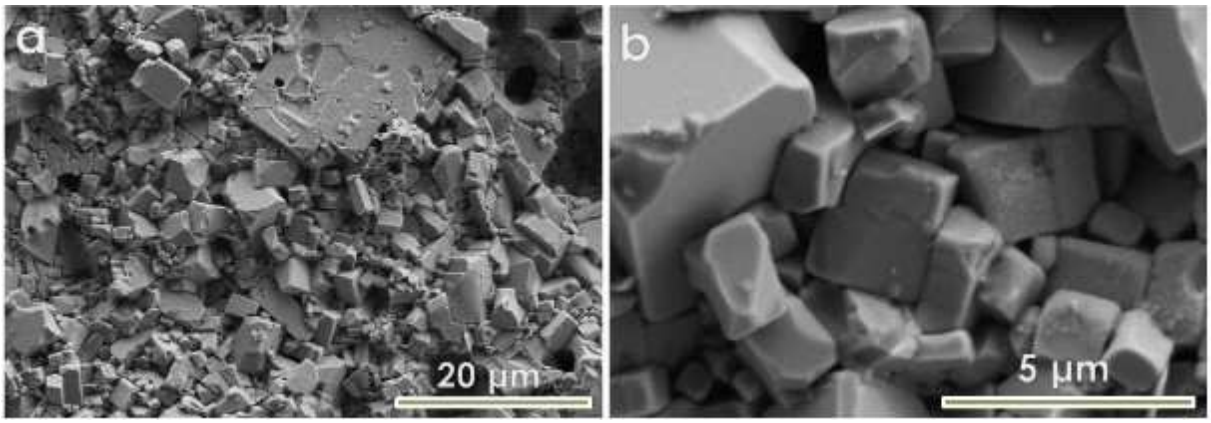


Figure II.21 : Microstructure des pastilles après frittage à 950 °C pendant 6 h, microscopie électronique à balayage.

La composition chimique des pastilles, déterminée par EDX[2], est $Li_{1,4}Al_{0,36}Ti_{1,64}P_{2,86}O_{12,14}$ avec une incertitude de ±10 %, ce qui est en bon accord avec la stœchiométrie attendue $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}P_3O_{12}$. Enfin, la conductivité ionique a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante. Le diagramme de Nyquist obtenu est présenté sur la figure II.22.

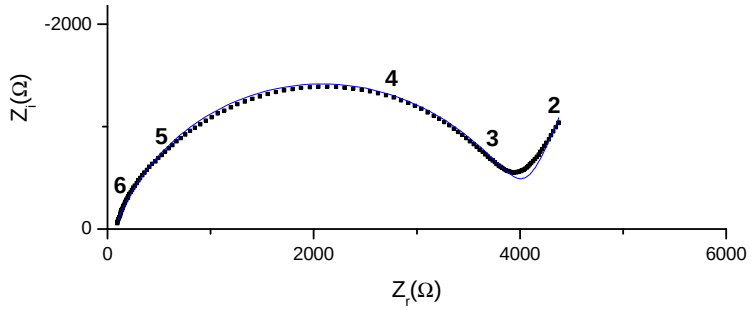


Figure II.22 : Diagramme d'impédance d'une pastille de LATP obtenue par le procédé Pechini (densité 81 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 12,0 mm de diamètre et 2,3 mm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6-100 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

Une conductivité totale de 5 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$ est alors déterminée, qui est en bon accord avec la densité de la pastille. Contrairement aux synthèses solide-solide et coprécipitation, la synthèse Pechini permet donc l'obtention de la phase LATP pure à 900 °C. La présence éventuelle d'$AlPO_4$ est en dessous du seuil de détection du diffractomètre. La complexation des

[2] L'analyse EDX ne permet pas la détection du lithium. La valeur indiquée est une estimation.

cations par un polyester a bien amélioré l'homogénéité de composition chimique avant calcination. La composition testée en EDX est en accord avec la composition visée. En contrepartie, la température de 900 °C a entraîné une augmentation de la taille des particules, et leur agglomération.

2.2.4 Synthèse de LTP par chimie douce

La synthèse de phases de structure NASICON se fait habituellement à des températures élevées, afin d'éviter l'apparition de phases parasites. La littérature référence des températures allant de 650 °C pour des synthèses de $LiTi_2(PO_4)_3$ par voie hydrothermale[120] à 1500 °C pour l'obtention de vitrocéramiques[137]. Ces températures peuvent être abaissées, notamment par l'emploi de réactifs intimement mélangés comme dans le procédé Pechini[131,173] ou par voie hydrothermale, mais restent élevées. Les températures typiques de synthèse de la phase NASICON sodée et lithiée rapportées dans la littérature sont résumées dans le tableau II.1.

Voie de synthèse	Hydrothermale	Pechini	Solide-solide
$NaTi_2(PO_4)_3$	250 °C [174]	600 °C [173]	1000 °C [175]
$LiTi_2(PO_4)_3$	400 °C [120]	650 °C [131]	900 °C [62]

Tableau II.1 : Températures de synthèse de la phase NASICON rapportées dans la littérature.

Pour certaines synthèses (hydrothermale, Pechini) la phase sodée est obtenue à plus basse température que la phase lithiée. De plus, des travaux rapportent une insertion systématique du sodium dans le matériau LATP en solution aqueuse[70]. Ces éléments laissent penser que la phase sodée est plus stable que la phase lithiée.

Récemment, des travaux ont rapporté la synthèse de la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ à une température aussi basse que 85 °C[176]. Ceci est rendu possible grâce à l'utilisation d'un précurseur amorphe de titane de type $TiO(OH)_2.xH_2O$, ainsi que NaH_2PO_4 dans l'acide phosphorique à 85 %. Ce résultat est extrêmement intéressant dans le cadre de cette étude.

En effet, même si la phase sodée s'obtient à plus basse température que la phase lithiée, cette voie de synthèse pourrait abaisser la température de synthèse de $LiTi_2(PO_4)_3$. Par exemple,

une température de synthèse inférieure à 200 °C serait un énorme avantage pour la réalisation d'une membrane hybride. D'une part, cela permettrait de cristalliser la phase conductrice du lithium dans la membrane sans dégrader le polymère, permettant la réalisation de membranes hybrides par voie sol-gel en une seule étape.

D'autre part, cela permettrait l'usage de précurseurs organométalliques pouvant créer des liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques dans le matériau. De manière générale, un matériau hybride basé sur des liaisons covalentes (hybride de classe II) présente généralement de meilleures propriétés mécaniques[17]. Dans notre cas, cela pourrait également jouer sur l'étanchéité à l'eau de la membrane. La réalisation de membranes hybrides de classe II grâce à cette voie de synthèse serait donc une perspective intéressante.

Dans un premier temps, la synthèse de la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ a été reproduite au laboratoire par la voie basse température ainsi que par une voie solide-solide à titre de comparaison.

Pour synthétiser $NaTi_2(PO_4)_3$ par voie solide-solide, les précurseurs utilisés sont le carbonate de sodium (Na_2CO_3 99 %, Sigma Aldrich), l'oxyde de titane (TiO_2 anatase 99,7 %, 20 nm, Sigma Aldrich), ainsi que le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$ 99 %, Sigma Aldrich). Les précurseurs ont été conservés en dessiccateur sur gel de silice (Sigma Aldrich) 24 h avant d'être pesés. Ils ont ensuite été cobroyés à sec dans des jarres en acier inoxydable, avec des billes en acier inoxydable, à l'aide d'un broyeur vibrant Retsch MM400 à 20 Hz pendant 2 min. Le mélange réactionnel a été chauffé jusqu'à 600 °C et laissé 30 min à cette température. Le mélange est alors broyé à nouveau, chauffé à 1000 °C et laissé 24 h à cette température. Dans les deux cas, la rampe de montée en température est de 5 °C.min^{-1} et le refroidissement s'est effectué par inertie du four.

Pour cette synthèse à basse température, nous avons dans un premier temps synthétisé le précurseur amorphe de titane. Pour cela, 3 mL de $TiCl_4$ ont été ajoutés dans 75 mL d'eau osmosée, ce qui entraine une précipitation d'oxyhydroxyde de titane amorphe[176]. Le pH a ensuite été modifié jusqu'à une valeur de 6 avec une solution de NaOH 1M afin de précipiter tout le titane présent en solution. La suspension ainsi obtenue a alors été soumise à six cycles dispersion-ultrasonication-centrifugation-redispersion dans l'eau osmosée, afin d'éliminer NaCl. Le précipité amorphe restant a été séché sous flux d'air sec à température ambiante pendant 24 h, puis sa composition a été déterminée par thermogravimétrie. Le caractère amorphe a été vérifié par diffraction des rayons X.

Le phosphate de sodium monobasique ($NaH_2PO_4.2H_2O$, 99 %, Sigma Aldrich), le précurseur de titane amorphe et l'acide phosphorique (H_3PO_4, 85%, Sigma Aldrich) ont été cobroyés dans un mortier à la stœchiométrie 1:2:2. La suspension obtenue est placée dans un creuset en porcelaine émaillé et mise à l'étuve à 85 °C pendant 5 h 30. Après ce traitement, une poudre blanche est obtenue.

Les poudres synthétisées par ces deux méthodes sont alors caractérisées par diffraction des rayons X (Figure II.23).

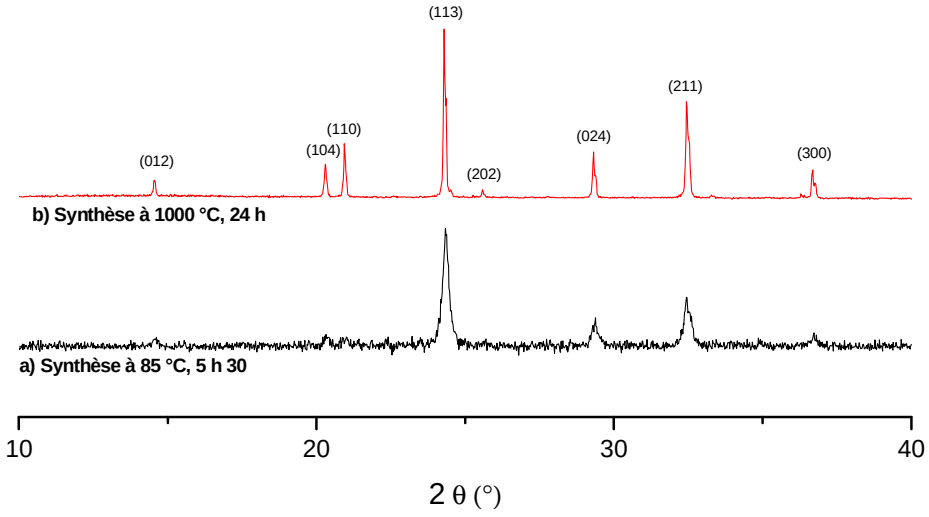


Figure II.23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de $NaTi_2(PO_4)_3$ synthétisées. a) 85 °C, 5 h 30. b) 1000 °C, 24 h.

Nous constatons que les deux voies de synthèse ont permis l'obtention de la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ pure. En particulier, la phase a bien été obtenue à une température de 85 °C, ce qui est beaucoup plus bas que les autres voies de synthèse décrites dans la littérature.

La synthèse a donc été adaptée à la phase $LiTi_2(PO_4)_3$. Pour cela, le phosphate de lithium monobasique ($LiH_2PO_4.2H_2O$, 99 %, Sigma Aldrich), le précurseur de titane amorphe, et de l'acide phosphorique (H_3PO_4, 85%, Sigma Aldrich) sont cobroyés dans un mortier à la stœchiométrie 1:2:2. La suspension obtenue est placée dans un creuset en porcelaine émaillé et mise à l'étuve à des températures de 150 à 300 °C pendant 5 h 30. Les poudres obtenues sont analysées par diffraction des rayons X (Figure II.24).

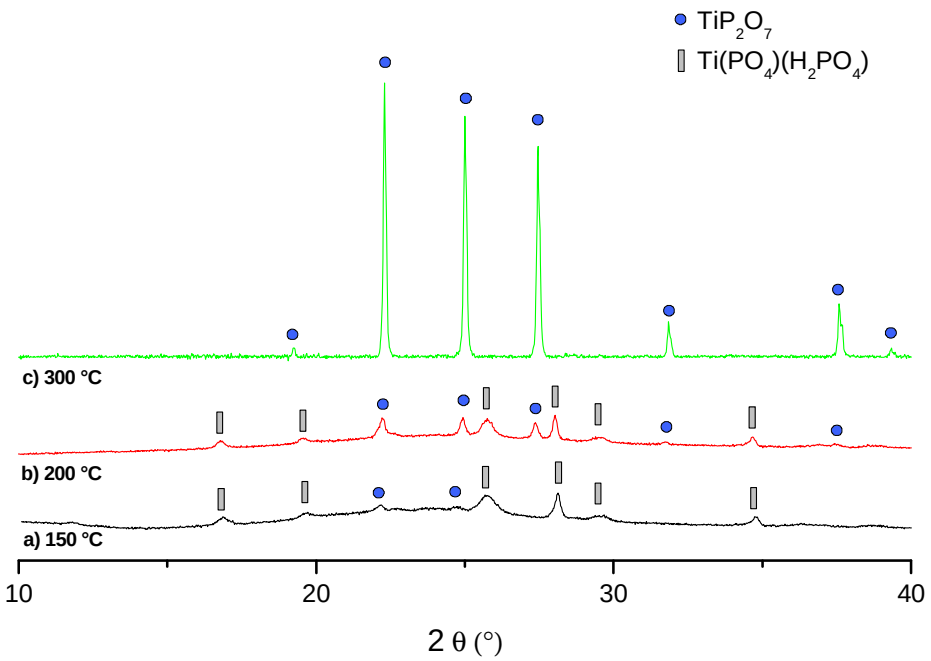


Figure II.24 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus après calcination sous air du précurseur amorphe. a) 150 °C, b) 200 °C, c) 300 °C.

Quelles que soient les températures mises en œuvre, la phase NASICON n'a pas pu être obtenue. Les précurseurs cristallisent sous forme de TiP_2O_7. L'expérience a été reproduite en présence d'aluminium, mais ici non plus la phase NASICON n'a pas pu être obtenue.

Les travaux de la littérature (Tableau II.1) montraient une obtention à plus basse température de la phase NASICON sodée par rapport à la phase lithiée. Les résultats obtenus ici confirment cette tendance. Dans les conditions où la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ est obtenue en présence de sodium, la phase TiP_2O_7 est obtenue en présence de lithium. Pour aller plus loin dans cette analyse, il serait intéressant de déterminer les enthalpies de formation des phases $NaTi_2(PO_4)_3$ et $LiTi_2(PO_4)_3$, et de les comparer à celle de TiP_2O_7.

2.2.5 Synthèse de LTP et LATP assistée par micro-ondes

Récemment, les matériaux d'électrode $NaTi_2(PO_4)_3$ [97,133] et $Li_3V_2(PO_4)_3$ [177] ont été synthétisés via un chauffage assisté par micro-onde. A notre connaissance, cette voie n'a pas encore été explorée pour la synthèse de matériaux d'électrolyte solide comme les phases $LiTi_2(PO_4)_3$ et $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$.

Les micro-ondes décrivent la gamme de 300 MHz à 300 GHz du spectre électromagnétique. Ce type d'ondes est utilisé typiquement pour les communications, les applications alimentaires, médicales et enfin pour le chauffage et la densification des matériaux. Les fréquences les plus souvent utilisées sont fixées par la loi dans les domaines médicaux, scientifiques et industriels à 915 MHz et 2,45 GHz.

La différence principale avec un mode de chauffage conventionnel est le mécanisme de transfert d'énergie. Dans un four classique, le transfert d'énergie se fait par conduction, convection et rayonnement depuis les parois du four. Dans un four micro-onde, le transfert d'énergie est effectué directement du magnétron à l'échantillon par rayonnement micro-onde[178]. L'absorption de l'échantillon va donc être déterminante. Le mode d'absorption est différent dans les milieux liquides et solides. Dans un solvant polaire, les micro-ondes entraînent une oscillation des molécules de solvant et donc une augmentation de la température.

Dans un milieu solide, le mécanisme de chauffage va dépendre du matériau considéré. Pour les oxydes, c'est la composante électrique de l'onde qui va entraîner un chauffage. L'énergie de l'onde est dissipée dans l'échantillon par polarisation des dipôles permanents, des nuages électroniques et/ou par conduction de charges mobiles, ions ou électrons[179]. À une fréquence de 2,45 GHz, les charges peuvent ne plus suivre la fréquence imposée et un déphasage δ apparaît, nécessitant d'introduire une permittivité complexe ε* = ε' - jε''. On a alors :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (7)$$

ε' est la constante diélectrique du matériau, et décrit sa capacité à être polarisé par le champ électrique. La partie imaginaire ε'' traduit sa capacité à transformer l'énergie micro-ondes en chaleur. tan δ est nommé le facteur de perte, et donne une mesure de la capacité du matériau à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur, à une fréquence et une température donnée.

Ce facteur va déterminer la puissance absorbée par l'échantillon. Il est important de noter que, dans le cas d'un matériau conducteur, la conductivité va également entrer en jeu. L'expression de la puissance absorbée par l'échantillon découle de la loi de Joule et s'écrit :

$$P = (2\pi f\varepsilon' \tan(\delta) + \sigma)\, E^2 \quad (8)$$

Cette équation contient deux termes, décrivant les pertes diélectriques et les pertes par conduction. On voit que la conductivité électrique va augmenter la puissance absorbée par

l'échantillon. On voit également que pour obtenir un bon rendement énergétique, le matériau devra être positionné dans un maximum du champ électrique E.

Plusieurs types de fours micro-onde existent. Les fours à cavité monomode utilisent un phénomène de résonance pour amplifier le champ électromagnétique. L'absorption est alors très efficace. Dans un four à cavité multimode comme les fours domestiques, le milieu réactionnel n'absorbera pas forcément les micro-ondes, et un matériau dit suscepteur, comme le graphite, doit être utilisé[97,180].

Dans un premier temps, la faisabilité de cette synthèse est testée dans un micro-onde domestique. Un micro-onde domestique est une cavité multimode. Les ondes électromagnétiques se réfléchissent sur les parois et développent un réseau d'ondes stationnaires. On dit que l'on a une cavité résonante[181]. La superposition des ondes de même fréquence et de même amplitude entraîne l'apparition de ventres de vibration, où le champ électrique est maximum. Cela provoque l'apparition de points chauds lors du chauffage. Une bonne répétabilité des synthèses requiert donc de repérer leur emplacement. Ces points chauds sont détectés en utilisant un papier buvard humide. Les synthèses seront ensuite effectuées dans un creuset positionné précisément au même point chaud du four. Les creusets utilisés sont constitués d'alumine poreuse, et peuvent supporter des rampes de montée en température de plusieurs centaines de degrés par minute. Le creuset est lui-même positionné sur un bloc d'alumine poreuse afin de l'isoler de la cavité métallique du four. Le schéma du montage est résumé sur la figure II.25.a.

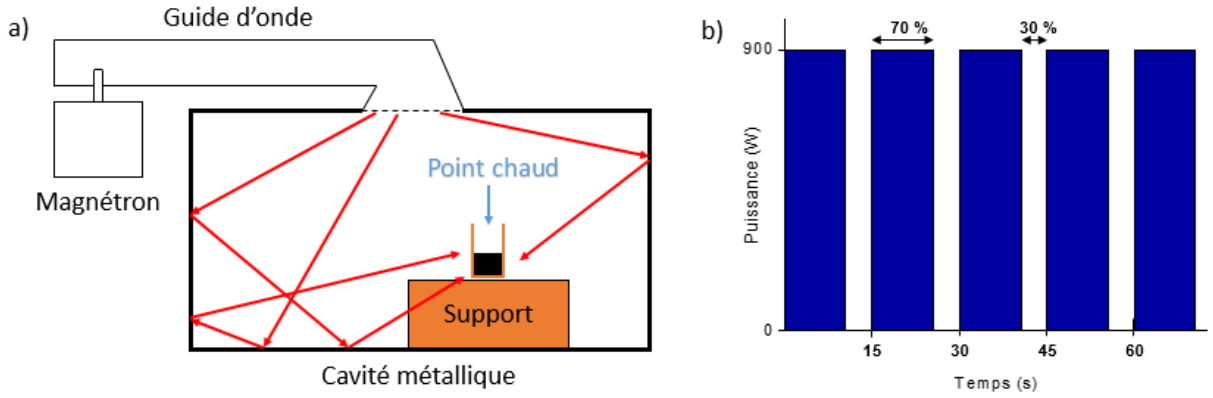


Figure II.25 : a) schéma du montage réalisé pour la synthèse en four multimode. b) profil de puissance dans un four micro-onde domestique, pour une puissance requise de 70 %.

Enfin, dans un four micro-onde domestique la commande de puissance du magnétron est contrôlée en modulant la largeur d'impulsion (Figure II.25.b.). La variation de puissance s'effectue par la proportion de temps d'allumage sur un cycle temporel fixe, ici 15 secondes.

Dans un premier temps, la synthèse du matériau $LiTi_2(PO_4)_3$ est réalisée. Les précurseurs sont ceux de la synthèse solide-solide précédemment décrite, mais sans précurseur d'aluminium. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3 99,99%, Sigma Aldrich), l'oxyde de titane (TiO_2 anatase 99,7%, 20 nm, Sigma Aldrich) et le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$ 99,99%, Sigma Aldrich) aux rapports molaires 0,5/2/3 sont cobroyés à sec 2 minutes à 20 Hz dans des jarres en acier inoxydable, avec des billes en acier inoxydable, à l'aide d'un broyeur vibrant Retsch MM400 pour assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel.

On constate que cette composition est faiblement absorbante, et que l'échantillon ne chauffe pas. Par la suite, les précurseurs seront donc cobroyés avec 25 % en masse de graphite (99 %, 5 µm, Sigma Aldrich). 0,500 g du mélange réactionnel sont alors prélevés et introduits dans un creuset en alumine poreuse, qui est positionné au point chaud préalablement détecté. Le diamètre intérieur du creuset est de 16 mm et la hauteur occupée par le mélange réactionnel est typiquement de 3 mm.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour différentes puissances de chauffe et différentes durées de traitement thermique sont rassemblés dans la figure II.26.

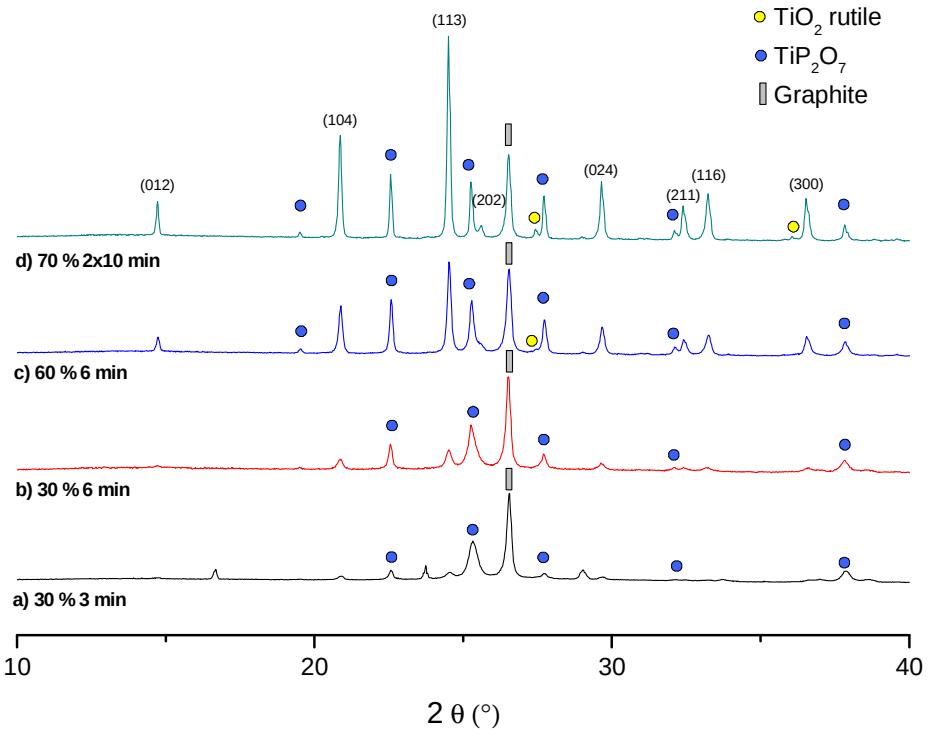


Figure II.26 : Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet du traitement thermique. Les pics de la phase LTP sont indexés. a) 30 % , 3 min. b) 30 %, 6 min. c) 60 % , 6 min. d) 70 %, 2 x 10 min.

Augmenter la puissance et la durée du traitement thermique mène à l'obtention d'un mélange de $LiTi_2(PO_4)_3$, TiO_2 rutile et TiP_2O_7. Les meilleurs résultats en terme de pureté (Figure II.26.d.) sont obtenus en faisant plusieurs cycles de chauffe : chauffage des réactifs pendant 10 min, broyage de la poudre avec un mortier en agate et chauffage du mélange broyé pendant 10 min. Néanmoins, la présence de phases parasites en quantité est toujours observée. Ces phases parasites correspondent à un défaut de lithium dans le milieu réactionnel. Nous l'avons attribué à l'évaporation du lithium sous forme de Li_2O. Ceci indique que les températures atteintes lors de cette synthèse sont supérieures à 950 °C. L'écart à la stœchiométrie visée peut s'écrire :

$$\boldsymbol{LiTi_2(PO_4)_3 \rightarrow 0,5\, Li_2O \uparrow + 1,5\, TiP_2O_7 + 0,5\, TiO_2}$$

Pour vérifier cette hypothèse, l'expérience est reproduite avec un excès de carbonate de lithium variant de + 30% à + 50%. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure II.27.

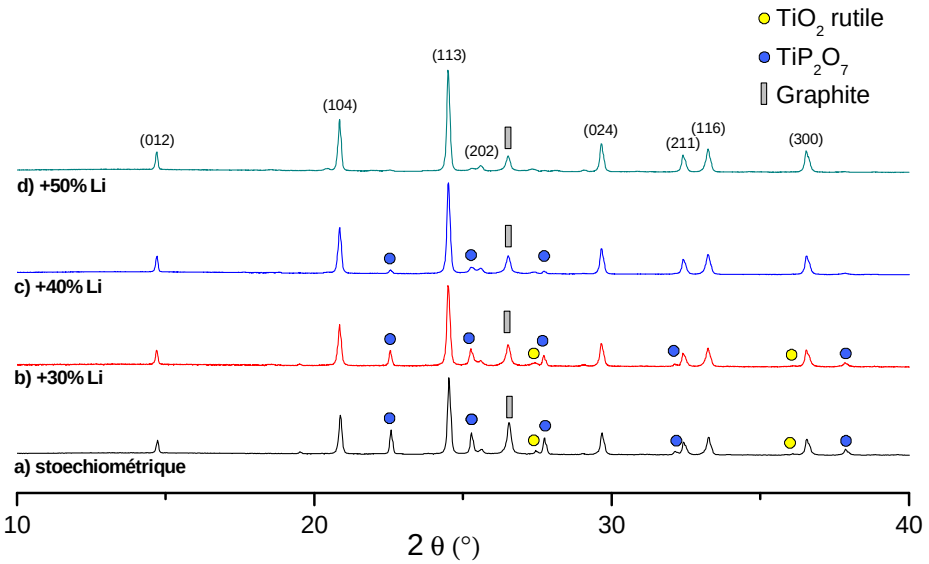


Figure II.27 : Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet de l'excès de sel de lithium sur la pureté de la phase LTP.

On constate que l'ajout d'un excès de sel de lithium réduit la proportion de la phase TiP_2O_7 (Figure II.27.a, b, c). Pour un excès de lithium de 50 %, les seules phases observées sont LTP et le suscepteur graphite (Figure II.27.d.).

Le mélange de $LiTi_2(PO_4)_3$ et de graphite doit alors être séparé. Cependant, le graphite est extrêmement résistant aux attaques chimiques en solution, il est donc impossible de le dissoudre sélectivement. Il est possible de le calciner à haute température sous oxygène, mais la synthèse perdrait alors tout son intérêt. La solution que nous avons alors envisagée est d'effectuer une séparation sélective en jouant sur l'affinité des phases en présence par l'utilisation de solvants de nature chimique différente. En effet, les particules de graphite sont hydrophobes et se dispersent facilement dans des solvants apolaires, tandis que les particules d'oxyde sont hydrophiles et se dispersent plus facilement dans des solvants polaires. Le mélange de poudres est dans un premier temps broyé 2 min à 20 Hz au broyeur vibrant puis dispersé dans un mélange biphasique heptane/eau. La suspension est soumise à 30 minutes de sonication à l'ambiante puis simplement agitée pendant 2 min. A l'issue de cette étape, la séparation a bien eu lieu : le graphite se trouve dans la phase apolaire et le LTP dans la partie polaire. La séparation est illustrée dans l'annexe 2. La poudre de $LiTi_2(PO_4)_3$ présente en suspension dans la phase aqueuse est prélevée par centrifugation puis séchée à l'étuve pendant 24 h à 70 °C. La microstructure des particules de LTP est présentée sur la figure II.28. Les particules sont de taille micrométrique et agglomérées. Certains agglomérats sont préfrittés, caractéristique d'une synthèse par voie solide. Les agglomérats sont de l'ordre de la dizaine de

microns. Cette microstructure est cohérente avec la surface spécifique mesurée par adsorption de gaz qui est de 1 $m^2.g^{-1}$.

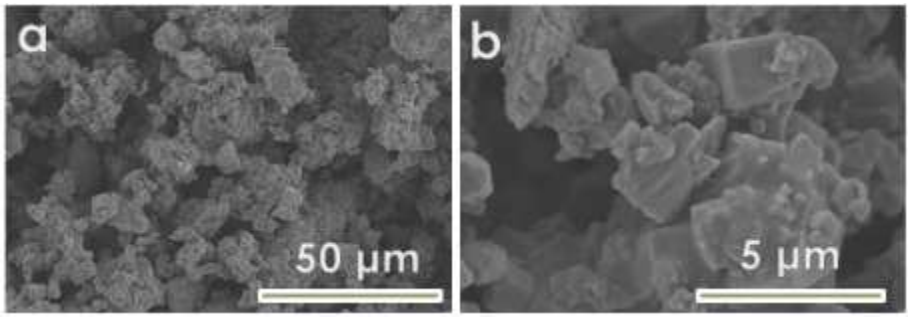


Figure II.28 : Microscopie électronique à balayage des particules de LTP obtenues par chauffage micro-onde. a) Grandissement x 1000. b) Grandissement x 10000.

La composition chimique des poudres a été déterminée par EDX[3] à $LiTi_{2,20}P_{3,17}O_{11,63}$ avec une incertitude de ±10 %, ce qui est en bon accord avec la stœchiométrie attendue $LiTi_2P_3O_{12}$.

La poudre obtenue est alors compactée à 225 MPa pendant 30 secondes et frittée à 950 °C pendant 6 h. La perte de masse après frittage est inférieure à 1 % ; cette faible perte de masse signale que la quantité de graphite non extraite est négligeable. La Figure II.29 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur la poudre avant frittage et sur la pastille après frittage. Nous remarquons que ce traitement n'entraîne pas de modification structurale.

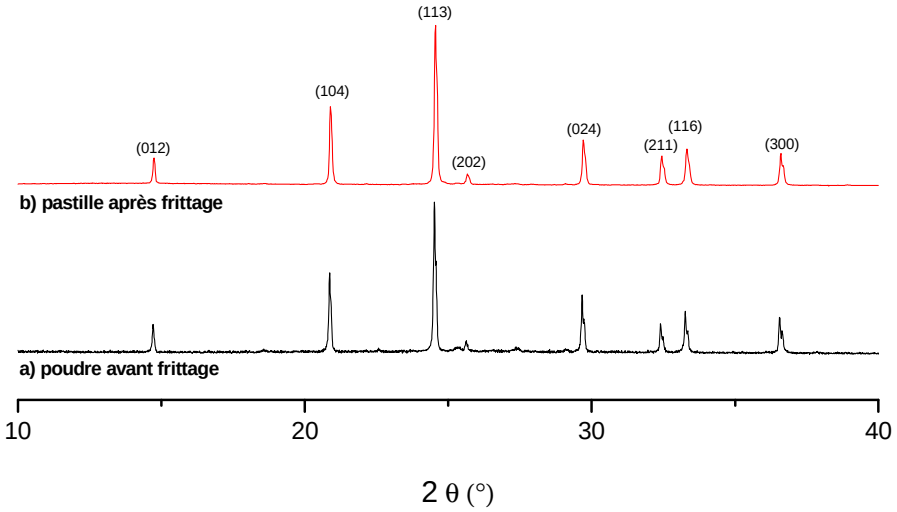


Figure II.29 : Diagrammes de diffraction des rayons X.a) Poudre avant frittage. b) Pastille après frittage (950 °C, 6 h).

[3] L'analyse EDX ne permet pas la détection du lithium. La valeur indiquée est une estimation.

Avant frittage, la densité relative à cru de la pastille est de 67 %. Elle est de 72 % après frittage. Cette faible densification peut s'expliquer par une poudre peu réactive, avec des tailles de grains et d'agglomérats élevées et une faible surface spécifique. La phase $LiTi_2(PO_4)_3$ est également connue pour être difficile à densifier[62,135].

Des mesures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le diagramme d'impédance obtenu à température ambiante est reporté sur la figure II.30.

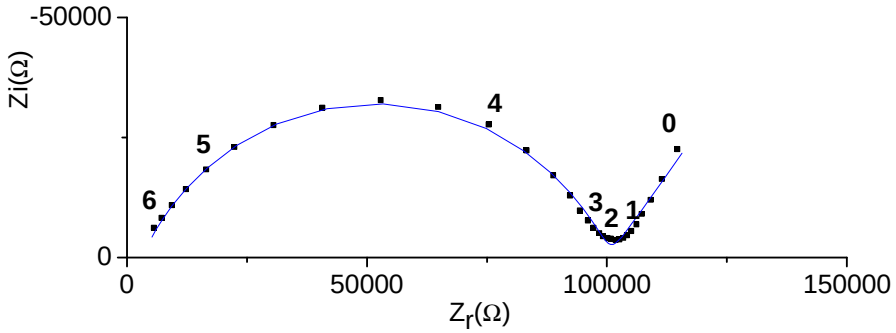


Figure II.30 : Diagramme de Nyquist d'une pastille de $LiTi_2(PO_4)_3$ obtenue par synthèse assistée par micro-ondes (densité 72 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 12,5 mm de diamètre et 2,8 mm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6-1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

La conductivité ionique est de 2 x 10^{-6} $S.cm^{-1}$, cette valeur est du même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature pour la céramique $LiTi_2(PO_4)_3$ avec des densités comparables[62].

La synthèse de $LiTi_2(PO_4)_3$ assistée par micro-onde ayant été un succès, elle a été reproduite pour la phase $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3 99,99%, Sigma Aldrich, excès de 50 %), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 99 %, 50 nm, Sigma Aldrich), l'oxyde de titane (TiO_2 anatase 99,7%, 20 nm, Sigma Aldrich) et le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$ 99,99%, Sigma Aldrich) aux rapports molaires 0,97/0,15/1,70/3 sont cobroyés à sec 2 minutes à 20 Hz comme précédemment, avec 25 % en masse de graphite par rapport à la masse de réactifs. Un traitement à une puissance de 70 % pendant 2 x 10 min permet l'obtention de la phase LATP accompagnée de graphite. Après extraction du graphite de la même manière que précédemment, la phase LATP est obtenue pure (Figure II.31).

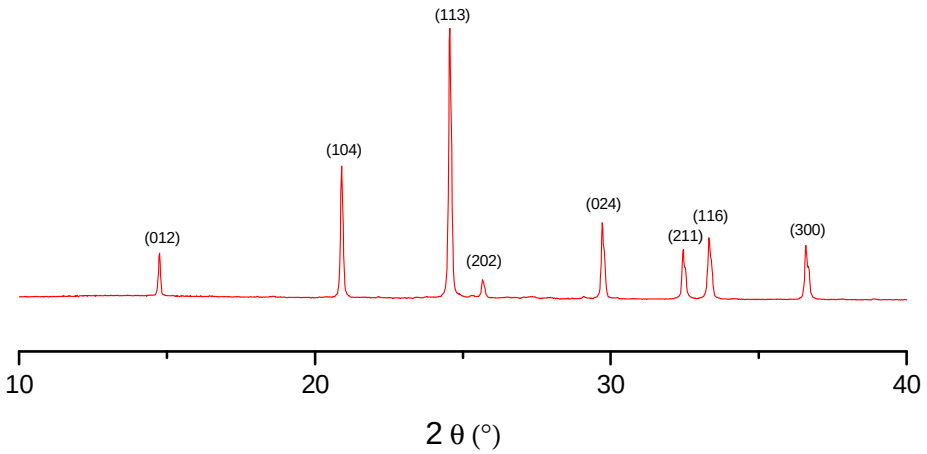


Figure II.31 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase LATP pure obtenue.

La poudre de LATP est alors caractérisée en microscopie. La figure II.32 présente la morphologie des particules de LATP, obtenues après extraction du graphite.

Les particules présentent une géométrie rhomboédrique (*R-3c*), avec des faces bien définies. Cette morphologie est certainement liée aux températures élevées mises en jeu au cours du traitement, qui permettent une mobilité importante des cations.

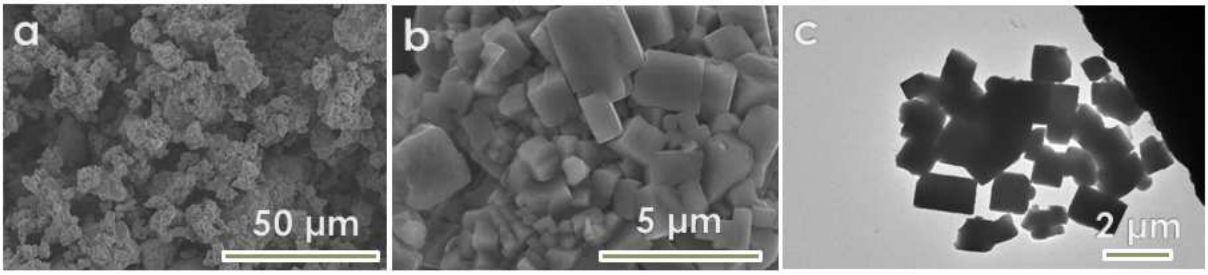


Figure II.32 : Morphologie des particules de LATP obtenues par synthèse assistée par micro-onde. a et b) microscopie à balayage. c) microscopie à transmission.

La composition chimique des poudres a été déterminée par EDX[4] à $Li_{1,3}Al_{0,31}Ti_{1,87}P_{2,87}O_{11,95}$ avec une incertitude de ±10 %, ce qui est en bon accord avec la stœchiométrie attendue $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}P_3O_{12}$.

La poudre obtenue est alors compactée à 225 MPa et frittée à 950 °C pendant 6 h. La Figure II.33 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur la pastille avant et après frittage. Nous remarquons que ce traitement n'entraîne pas de modification structurale.

[4] L'analyse EDX ne permet pas la détection du lithium. La valeur indiquée est une estimation.

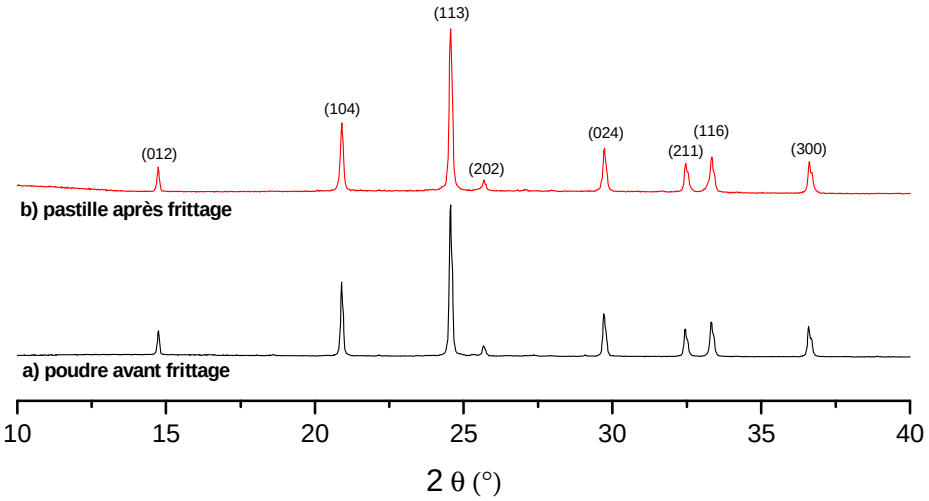


Figure II.33 : Diagrammes de diffraction des rayons X, montrant l'effet du frittage sur la pureté de la phase LATP.

La surface des pastilles a ensuite été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure II.34).

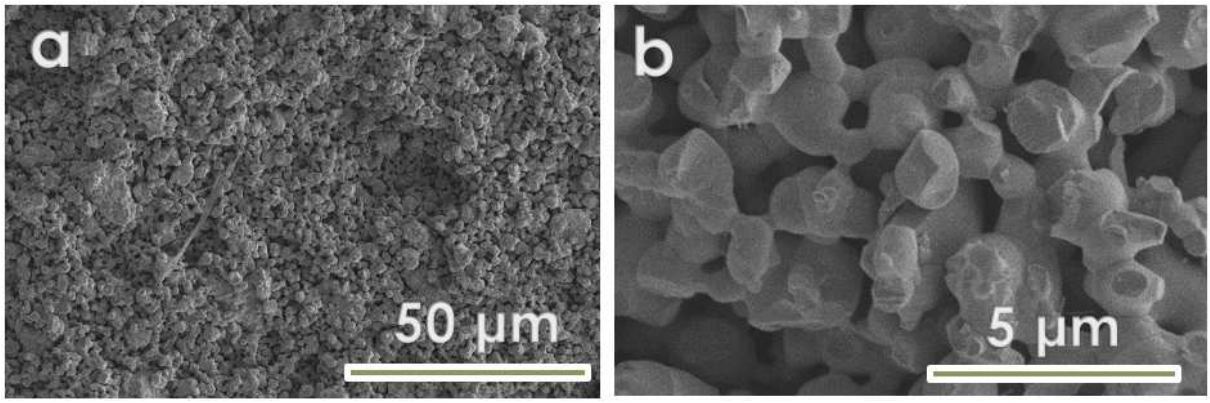


Figure II.34 : Microstructure de surface des pastilles, microscopie électronique à balayage.

La surface des pastilles montre une céramique peu densifiée, avec de faibles tailles de cols entre les grains. La taille des grains est de l'ordre du micromètre. La microstructure correspond à la densité relative mesurée. Comme précédemment, la pastille est métallisée et caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le diagramme d'impédance obtenu à température ambiante est reporté sur la figure II.35.

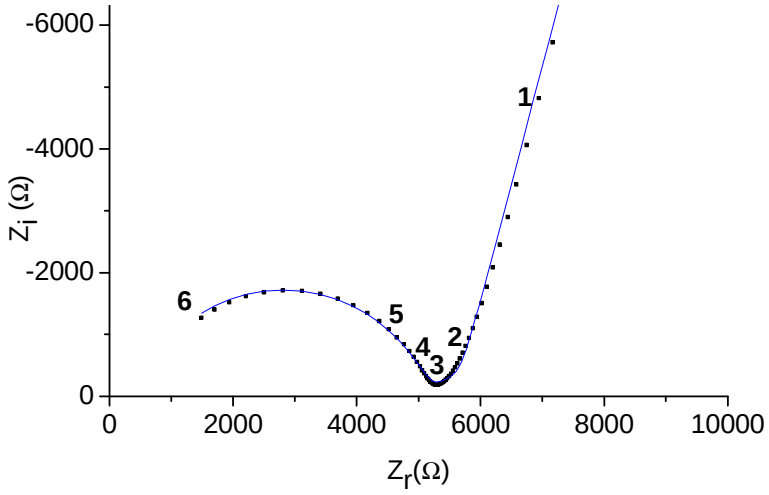


Figure II.35 : Diagramme de Nyquist d'une pastille de $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ obtenue par synthèse assistée par micro-ondes (densité 70 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 12,7 mm de diamètre et 2,8 mm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6-1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

La conductivité ionique est de 4 x 10^{-5} $S.cm^{-1}$, cette valeur est relativement faible pour le matériau LATP, ce qui s'explique par la faible densification obtenue sur pastille.

Ces résultats préliminaires ayant démontré la possibilité d'obtenir la phase LATP par chauffage micro-onde, cette méthode de synthèse a été transposée sur un micro-onde monomode de laboratoire. Les essais ont été réalisés au laboratoire CRISMAT à Caen.

Deux précurseurs ont été étudiés, sans excès de lithium. Le premier a été réalisé par voie solide en broyant au broyeur vibrant à 20 Hz pendant 2 min le carbonate de lithium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane et le phosphate d'ammonium monobasique, dans les rapports molaires 0,65/0,15/1,70/3. Le précurseur est ensuite calciné à 500 °C pendant 1 h, puis broyé à nouveau.

Le second est un précurseur réalisé par voie sol-gel. La synthèse de LATP par cette voie sera abordée plus en détail dans le chapitre III. Les réactifs utilisés sont le butoxyde de titane (98 %, ABCR), l'acide phénylphosphonique (99 %, Sigma Aldrich), le nitrate de lithium (99,99 %, Sigma Aldrich) et le nitrate d'aluminium nonahydrate (99,99 %, Sigma Aldrich). Le précipité réalisé par cette voie a été calciné à 500 °C pendant 1 h, puis broyé au broyeur vibrant à 20 Hz pendant 2 min.

Par la suite, 2,00 g de précurseur ont été placés dans un creuset en alumine poreuse de diamètre intérieur 23 mm, et calcinés dans différentes conditions (Tableau II.2).

Échantillon	Puissance imposée	Température de surface	Durée de la rampe	Durée du palier
Solide.a	200 W	900 °C	35 s	120 s
Solide.b	200 W	900 °C	37 s	300 s
Solide.c	240 W	1000 °C	70 s	300 s
Sol-gel.a	200 W	800 °C	78 s	120 s
Sol-gel.b	260 W	900 °C	72 s	300 s

Tableau II.2: Traitements thermiques effectués dans le cadre de cette étude.

La première synthèse étudiée est la synthèse par voie solide. La figure II.36 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X collectés pour différents traitements thermiques.

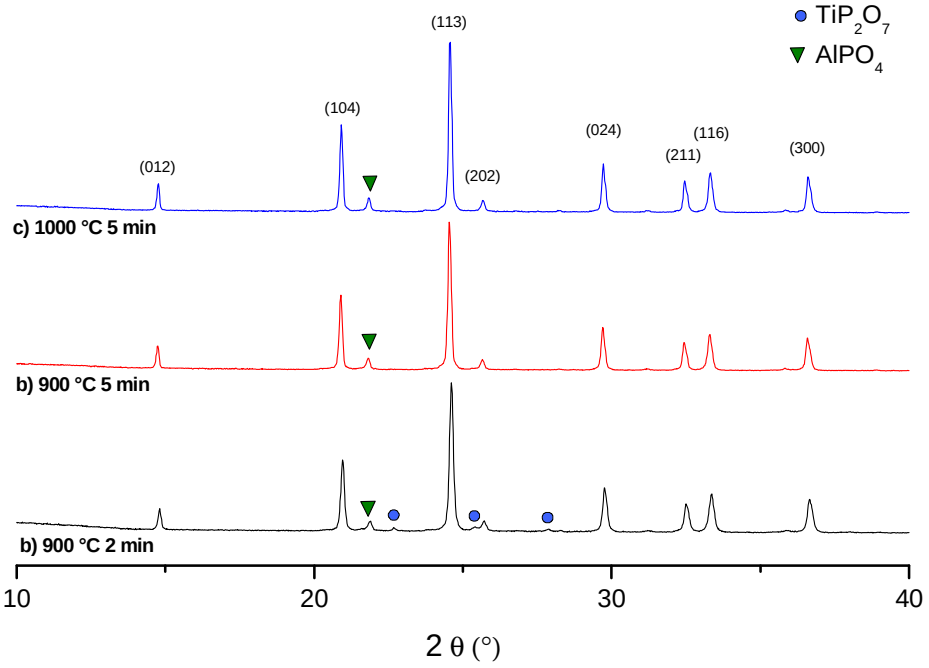


Figure II.36 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les poudres synthétisées par chauffage micro-onde monomode. Précurseur de la voie solide-solide.

Nous constatons que, pour un traitement thermique à 900 °C pendant 2 min (Figure II.36.a), les phases parasites TiP_2O_7 et $AlPO_4$ sont observées. Des traitements thermiques plus longs et à

plus haute température (Figure II.36.b. et c.) permettent d'éliminer la phase TiP_2O_7, mais entraînent la présence de la phase $AlPO_4$ en quantités plus importantes.

Dans les synthèses précédemment décrites, nous avons constaté que la phase $AlPO_4$ disparaissait en augmentant la température du traitement thermique, notamment lors du frittage à 950 °C. Ici, en augmentant la température et la durée de traitement thermique, on constate une augmentation du pic associé à $AlPO_4$. Une explication est la démixtion de la phase $AlPO_4$ due à une évaporation du lithium, suivant l'équation :

$$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3 \rightarrow \frac{3x}{4}Li_2O\uparrow + \frac{2-x}{2}LiTi_2(PO_4)_3 + x\,AlPO_4 + \frac{x}{8}P_4O_{10}\uparrow$$

De plus, la structure de la phase d'$AlPO_4$ observée est différente de celles constatées dans les synthèses précédentes. Il s'agit de la phase cristobalite qui est normalement observée à partir de 1000 °C[182]. Cela montre que des écarts importants peuvent exister entre la température au cœur de l'échantillon et la température de surface, ce qui peut expliquer la perte de lithium et la formation de la cristobalite.

Un précurseur réalisé par voie sol-gel a également été calciné par chauffage micro-onde. Le mode de synthèse de ce précurseur est détaillé dans le chapitre III. La figure II.37 présente les diagrammes de diffraction des rayons X collectés pour différents traitements thermiques.

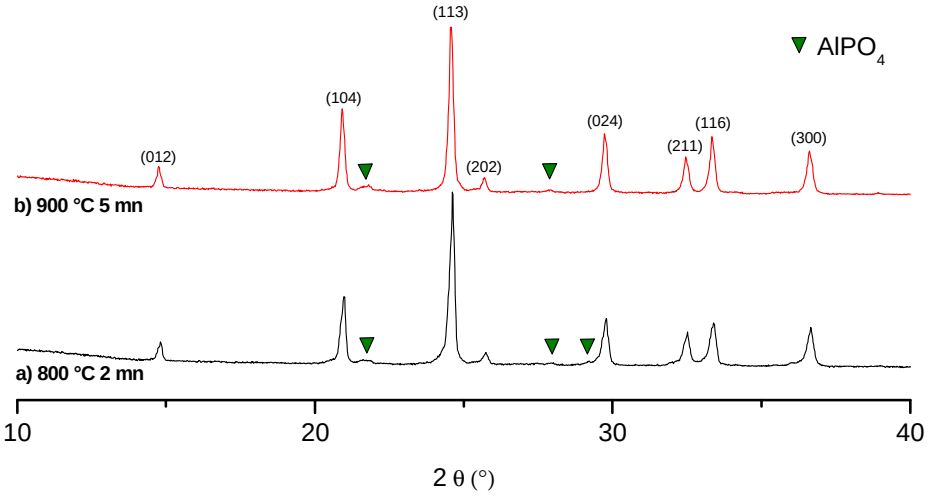


Figure II.37 : Diagrammes de diffraction des rayons X de LATP synthétisé par chauffage micro-onde à partir du précurseur sol-gel.

Ici aussi, la présence de la phase $AlPO_4$ cristobalite en faible quantité est observée. Cela montre un défaut de lithium dû à l'évaporation de Li_2O et un chauffage plus important au cœur

du milieu réactionnel qui stabilise la phase $AlPO_4$ haute température. La microstructure des poudres obtenues a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure II.38).

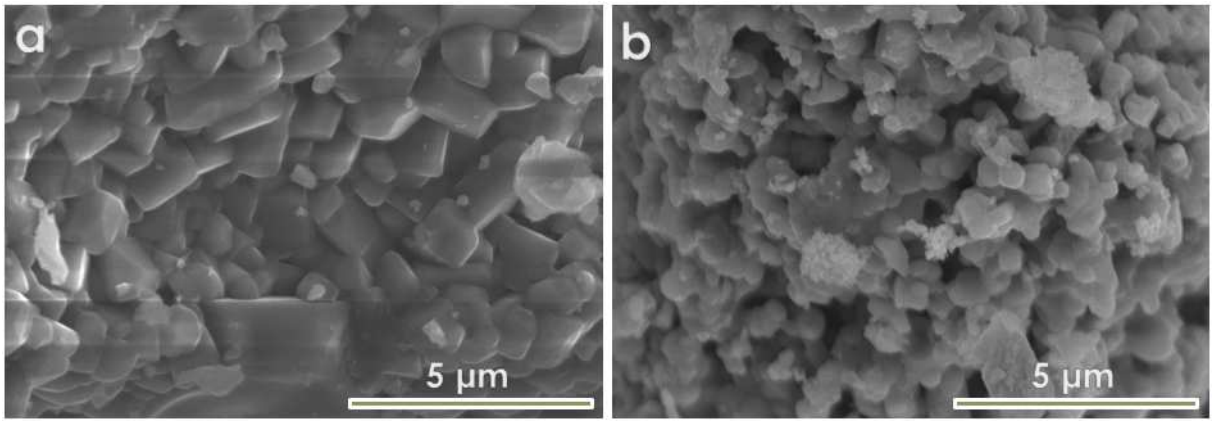


Figure II.38 : Microstructure des poudres obtenues par synthèse sol-gel. a) Four tubulaire, 900 °C pendant 2 h. b) Four micro-onde monomode, 800 °C pendant 2 min.

On voit que, malgré une température de synthèse pouvant être localement plus élevée, la courte durée de traitement thermique diminue de manière importante la taille des particules et leur préfrittage.

Une nouvelle méthode de synthèse du matériau LATP a ainsi été développée et optimisée. La phase NASICON a été obtenue pure en 20 mn de traitement thermique dans un four micro-onde domestique. L'expérience a été reproduite dans un four micro-onde monomode de laboratoire, et a permis d'obtenir le matériau LATP en 2 mn, avec néanmoins la présence d'$AlPO_4$ en faible quantité. La disparition de cette phase parasite est attendue en reproduisant l'expérience en présence d'un excès de lithium.

2.3 Comparaison des différentes voies de synthèses et discussion

Six synthèses du matériau LATP ont été étudiées. Une synthèse en milieu sels fondus, décrite en annexe, ainsi qu'une synthèse à une température proche de l'ambiante ont été étudiées mais n'ont pas permis l'obtention de la phase. En revanche, quatre synthèses ont permis l'obtention du matériau pur, sous forme de poudre ou de pastille. Trois voies de synthèses ont été effectuées dans un four tubulaire de laboratoire par chauffage conventionnel : i) la synthèse solide-solide, ii) la coprécipitation, iii) le procédé Pechini. Une nouvelle voie de synthèse par chauffage micro-onde a également été développée et a permis d'obtenir le matériau LATP pur en seulement 20 min. Dans la section qui suit, nous allons discuter les résultats obtenus sur ces quatre synthèses. Le Tableau II.3 rassemble les différentes caractéristiques physico-chimiques des poudres synthétisées en fonction des 4 synthèses sélectionnées. La composition du matériau est $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0,3 - 0,4).

Synthèse	Traitement thermique	Taille de particules (MEB/MET)	Surface spécifique (BET)	Impuretés (DRX)
Solide-solide x = 0,3	900 °C 2 h x 2	1 µm	1 $m^2.g^{-1}$	$AlPO_4$
Coprécipitation x = 0,3	750 °C 2 h 30	100 nm	15 $m^2.g^{-1}$	$AlPO_4$
Pechini x = 0,4	900 °C 4 h	500 nm	4 $m^2.g^{-1}$	pur
Solide-solide assistée par micro-ondes x = 0,3	900 W, 70 % 2 x 10 min	1 µm	1 $m^2.g^{-1}$	pur

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques des poudres synthétisées.

Seules la synthèse assistée par micro-onde et la synthèse par le procédé Pechini ont permis d'obtenir la phase LATP pure sous forme de poudres. Sur les synthèses solide-solide et coprécipitation, la phase $AlPO_4$ tridymite est observée en faible quantité. Cette impureté disparaît cependant après un traitement thermique à 950 °C. Les particules obtenues sont sub-micrométriques pour la synthèse Pechini et nanométriques pour la coprécipitation. Les

synthèses solide-solide effectuées dans un four tubulaire conventionnel ou dans un four micro-onde multimode mènent à des particules micrométriques et préfrittées.

Les tailles de cristallites (Tableau II.4) ont été déterminées en utilisant en première approximation la formule de Scherrer pour chacune de ces voies de synthèse. L'analyse est basée sur l'élargissement des pics, corrigée de l'élargissement instrumental (annexe 5.5). Nous remarquons que ces tailles varient entre 26 nm et 88 nm. Les plus faibles tailles sont observées dans le cas de la synthèse Pechini et par coprécipitation, où les températures mises en jeu sont les plus basses. Cependant, les tailles de cristallites calculées par cette méthode représentent avant tout une limite basse de la taille réelle. En effet, même en éliminant l'élargissement dû à l'instrument, d'autres facteurs peuvent jouer en plus de la dimension des cristallites.

Pechini 800 °C	**Pechini 900 °C**	**coprécipitation 750 °C**	**solide-solide 900 °C**	**micro-onde (solide-solide)**
26 nm	39 nm	32 nm	43 nm	88 nm

Tableau II.4 : Tailles de cristallites calculées à partir des diagrammes de rayons X par la formule de Scherrer pour les différentes voies de synthèse de LATP.

Ces résultats montrent la difficulté à obtenir la phase LATP pure. Souvent les impuretés suivantes : TiP_2O_7, $Li_4P_2O_7$, $LiTiPO_5$, TiO_2 rutile et plusieurs phases d'$AlPO_4$ sont observées. Nous avons constaté que :

- Les phases TiO_2 rutile et TiP_2O_7 se forment lorsque le mélange réactionnel est pauvre en lithium. Ces conditions sont souvent atteintes lorsque les températures de synthèse mises en jeu sont supérieures à 950 °C. Elle a été observée, en particulier, lors du chauffage micro-onde, ou une partie du lithium s'évapore lors du chauffage.
- La phase $LiTiPO_5$ se forme lorsque le mélange réactionnel est plus riche en lithium. Ceci a été mis en évidence dans le cadre de la synthèse de $LiTi_2(PO_4)_3$ assistée par micro-onde. Nous avons préparé des pastilles de $LiTi_2(PO_4)_3$ en présence de Li_2O afin d'améliorer la densification. Les pastilles ont été compactées dans les mêmes conditions que précédemment et ensuite frittées à 950 °C pendant 6 h. Nous remarquons que les pastilles frittées en présence de Li_2O présentent la phase LATP (Figure II.39). On peut supposer que l'excès de phosphore résultant s'est évaporé sous forme de P_4O_{10} pendant le traitement thermique, d'après la réaction :

$$LiTi_2(PO_4)_3 + 0{,}1\ Li_2O \rightarrow 0{,}8\ LiTi_2(PO_4)_3 + 0{,}4\ LiTiPO_5 + \ 0{,}05\ P_4O_{10}\uparrow$$

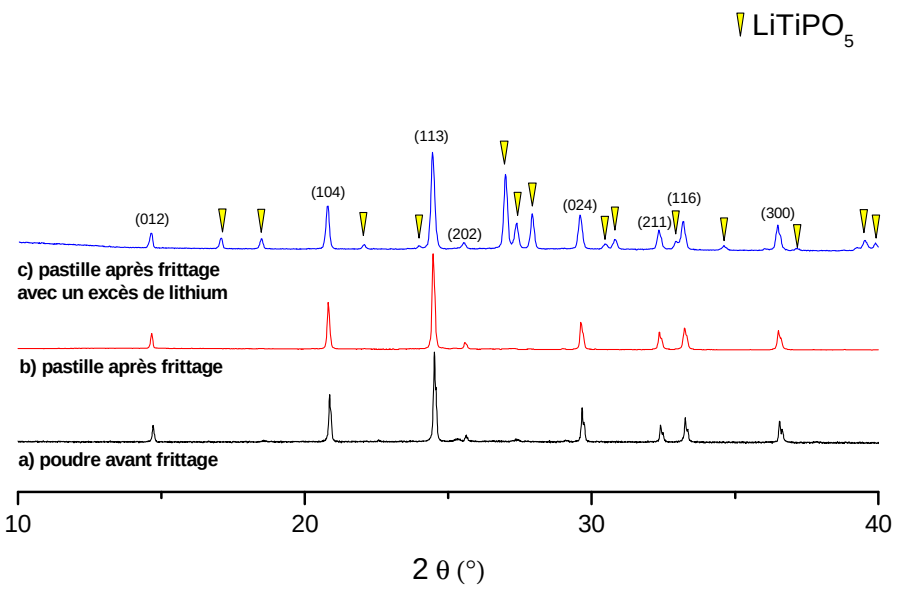


Figure II.39 : Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet d'un excès de lithium sur la pureté cristalline d'une poudre de $LiTi_2(PO_4)_3$ obtenue par synthèse assistée par micro-ondes. a) poudre avant frittage. b) pastillé frittée. c) pastille frittée avec 0,1 équivalent de Li_2O.

Nous avons évalué les propriétés électriques de la phase $LiTi_2(PO_4)_3$. Les pastilles de $LiTi_2(PO_4)_3$ sans excès de lithium possèdent une densité relative de 72 % et une conductivité de 2 x 10^{-6} S.cm^{-1}. En revanche, la pastille frittée en présence de Li_2O possède une densité relative plus élevée, de l'ordre de 90 %, et une conductivité de 2 x 10^{-5} S.cm^{-1}. Nous observons donc un facteur 10 entre ces deux conductivités. Etant donné que la conductivité ionique de la phase $LiTiPO_5$ est faible, de l'ordre de 10^{-5} S.cm^{-1} à 400 °C[183], ces résultats mettent en évidence l'impact de la densité des pastilles sur les mesures électriques et sont cohérents avec les observations de Aono *et al.*[62]

- La présence de différentes phases d'$AlPO_4$ a été observée. La plus récurrente est la phase $AlPO_4$ tridymite, qui apparait lorsque les synthèses sont effectuées à trop basse température et lorsque l'homogénéité du précurseur initial n'est pas bonne. Ces impuretés sont également citées dans la littérature. Nous remarquons également que même lorsque les auteurs affirment avoir des phases pures, un épaulement à côté du pic (104) est souvent visible sur les diffractogrammes. Enfin, lors de traitements haute

température comme les synthèses par chauffage micro-onde ou le frittage de pastilles à des températures supérieures ou égales à 1000 °C, nous avons constaté la présence de la phase $AlPO_4$ cristobalite. La démixtion de cette phase est associée à l'évaporation de lithium sous forme de Li_2O.

Les propriétés électriques des différentes poudres de LATP ont été mesurées sur des pastilles frittées à 950°C pendant 6 heures dans différentes conditions et les résultats sont rassemblés dans le tableau II.5. Ce traitement a été choisi en accord avec les travaux de la littérature[117,125]. Rappelons que pour ce traitement, les pastilles ont été « chamotées » afin de limiter les pertes de lithium, et leur surface a été polie après frittage. Dans ces conditions, aucune phase parasite liée à une perte de lithium n'a été détectée par diffraction des rayons X.

Voie de synthèse	**Conditions de synthèse**	**Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**	**Impuretés après frittage**	**Densité relative**	**Conductivité à l'ambiante ($S.cm^{-1}$)**
solide-solide	900 °C 2h x2	1	non	76 %	8×10^{-5}
coprécipitation	750 °C 2h30	15	non	84%	7×10^{-5}
Pechini	800 °C 2h	4	non	81 %	5×10^{-5}
micro-onde	20 min 630 W	1	non	70 %	4×10^{-5}

Tableau II.5 : Densité et conductivité des pastilles réalisées à partir de chaque voie de synthèse.

Nous remarquons que, quelles que soient les méthodes de synthèse mises en œuvre, les densités obtenues sont plus faibles que les valeurs rapportées dans la littérature. Cela peut s'expliquer par l'utilisation d'étapes de broyage, ainsi que de méthodes de compaction des poudres et de frittages, différentes. Comme l'objectif principal de notre étude est de synthétiser ces poudres pour les mettre en forme par la méthode « d'electrospinning », nous n'avons pas optimisé l'étape de frittage. Dans la figure II.40, nous avons tracé les valeurs de conductivité ionique mesurées pour chacune des synthèses en fonction de la porosité des pastilles et les meilleurs résultats publiés dans la littérature [62,117–119,125,126]. À titre comparatif, nous avons aussi rapporté les valeurs obtenues dans le cadre d'une synthèse sol-gel développée dans le chapitre III. Il convient de préciser que des mesures électriques ont également été effectuées sur des

pastilles obtenues seulement en compactant les poudres de LATP par la synthèse Pechini. Les conditions de synthèse sont les suivantes : pressage uniaxial à 225 MPa pendant 30 s. La densité à cru de ces pastilles est typiquement de 59 %. Les conductivités mesurées sont de l'ordre de 2 x 10^{-7} S.cm^{-1}. Ces valeurs sont 2 à 3 ordres de grandeur plus faibles que les valeurs après frittage à 950 °C pendant 6 h, ce qui peut s'expliquer par la faible densité et l'absence de formation de cols aux joints de grains.

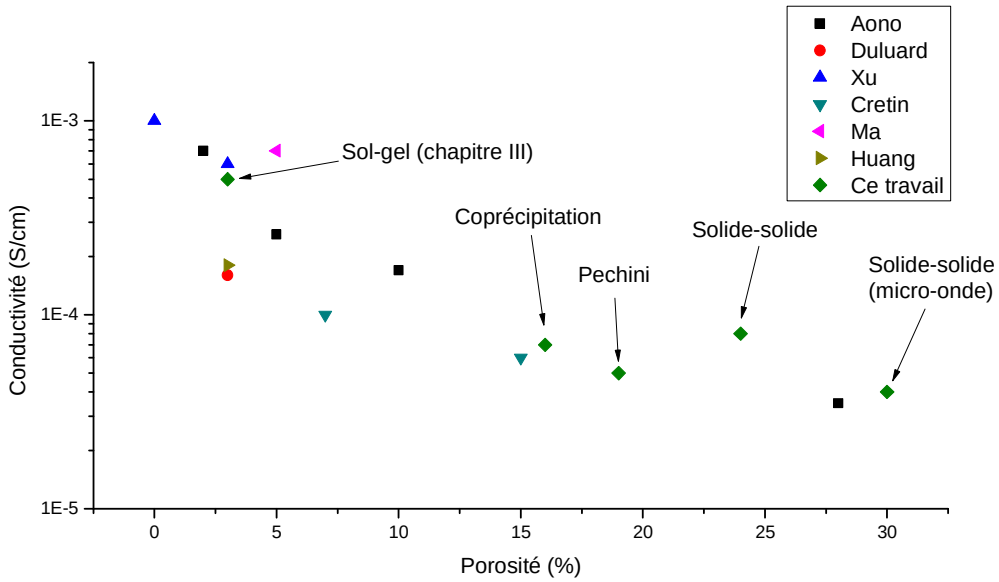


Figure II.40 : Comparaison des conductivités et des densités obtenues aux meilleurs résultats obtenus dans la littérature pour la phase $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0,3 - 0,4).

Nous constatons que :

- À porosité équivalente, les conductivités ioniques obtenues dans ce travail sont équivalentes à celles obtenues dans la littérature. Les meilleures valeurs sont obtenues dans le cas de la synthèse sol-gel.
- Les conductivités mesurées dans ce travail sont plus faibles que celles obtenues dans la littérature parce que les densités obtenues dans notre travail sont plus faibles (en moyenne de l'ordre de 80 %, sauf dans le cas de la synthèse sol-gel ou les densités relatives sont de l'ordre 97 %).

Ces résultats montrent que les poudres de LATP synthétisées dans cette étude présentent les propriétés électriques adéquates pour être intégrées dans des membranes hybrides par le procédé d'electrospinning.

Six synthèses du matériau LATP ont été réalisées au laboratoire. Deux ont permis l'obtention de poudres de LATP pures. Leurs performances électriques ont été mesurées après les avoir frittées sous forme de pastilles. La synthèse à basse température dans H_3PO_4 a permis d'obtenir la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ en partant d'un précurseur sodé, mais la phase $LiTi_2(PO_4)_3$ n'a pas pu être obtenue en partant d'un précurseur lithié.

Dans la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec les poudres issues de la synthèse par la voie Pechini et par coprécipitation. Nous avons accès ainsi à des poudres qui présentent des granulométries différentes.

2.4 Synthèse de membranes hybrides à partir de poudres

Ce chapitre est dédié à la synthèse de membranes hybrides, à partir des poudres précédemment étudiées. Ces membranes hybrides sont constituées d'un polymère, le PVDF-HFP et des poudres de LATP. Les membranes synthétisées devront présenter une conductivité ionique satisfaisante pour limiter la chute ohmique dans le dispositif. Cette conductivité dépendra i) de l'homogénéité et de la fraction volumique de particules de LATP dans la membrane, ii) de la répartition et de la connectivité de ce réseau et en particulier du contact particule-particule, iii) et enfin de sa répartition et/ou accessibilité en surface. Les membranes devront être également étanches à l'eau. Pour cela, elles devront présenter une porosité faible et donc une densité importante. Ce paramètre dépendra cette fois-ci du réseau organique et en particulier de son homogénéité et des interfaces organique/inorganique. Ces dernières doivent être les plus intimes possible afin de limiter la pénétration d'eau. Pour cela, des post-traitements thermiques pourront être mis en place afin de mieux répartir le polymère à la surface de la membrane.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons mis en place deux stratégies (Figure II.41) :

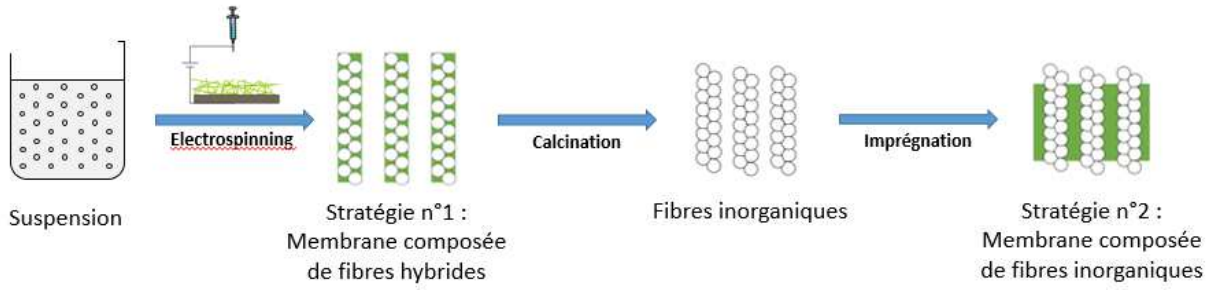


Figure II.41 : Stratégies d'élaboration de membranes hybrides à partir de suspensions

- Stratégie n°1 : les membranes hybrides sont réalisées en une seule étape. Les fibres issues de cette préparation seront des fibres hybrides composées des poudres de LATP et du polymère PVDF-HFP. Ici, la fraction volumique de poudres de LATP est importante. Dans le cas de cette approche, le polymère, le PVDF-HFP et les particules de LATP sont mélangés et cette suspension est extrudée par electrospinning pour synthétiser la membrane.
- Stratégie n°2 : les membranes contenant les fibres hybrides sont calcinées dans le but d'éliminer le polymère et de fritter les particules entre elles. Les fibres inorganiques ainsi préparées sont par la suite imprégnées de polymère afin de réaliser la membrane hybride finale.

Le polymère sélectionné pour la réalisation des membranes hybrides est un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) commercial de Solvay, le Solef 21216. Il présente de nombreux avantages : bonne tenue mécanique, flexibilité et une très grande stabilité chimique et thermique. Sa masse molaire élevée (570-600 kDa) permet son extrusion facile sous forme de fibres par electrospinning. Le solvant utilisé sera le diméthylformamide (DMF). Ce solvant polaire permet de dissoudre le Solef 21216 à température ambiante, il est peu volatil, et donc adapté au procédé d'electrospinning.

2.4.1 Stabilité dans l'environnement chimique de la batterie lithium-air

Dans un premier temps, nous avons validé l'utilisation du conducteur ionique LATP et du PVDF-HFP par des tests de stabilité chimique en milieu LiOH concentré. En effet, nous avons montré dans le chapitre I qu'il existait une controverse sur la stabilité de LATP en milieu alcalin. Une pastille de LATP réalisée par le procédé Pechini et frittée à 950 °C pendant 6 h a donc été immergée dans une solution aqueuse de LiOH 2 M (Alfa Aesar, 98 %) pendant 1 mois. Le même test a été effectué sur une membrane de PVDF-HFP faite par drop casting à partir d'une solution à 9 % en masse dans le DMF. Les microstructures ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (Figure II.42).

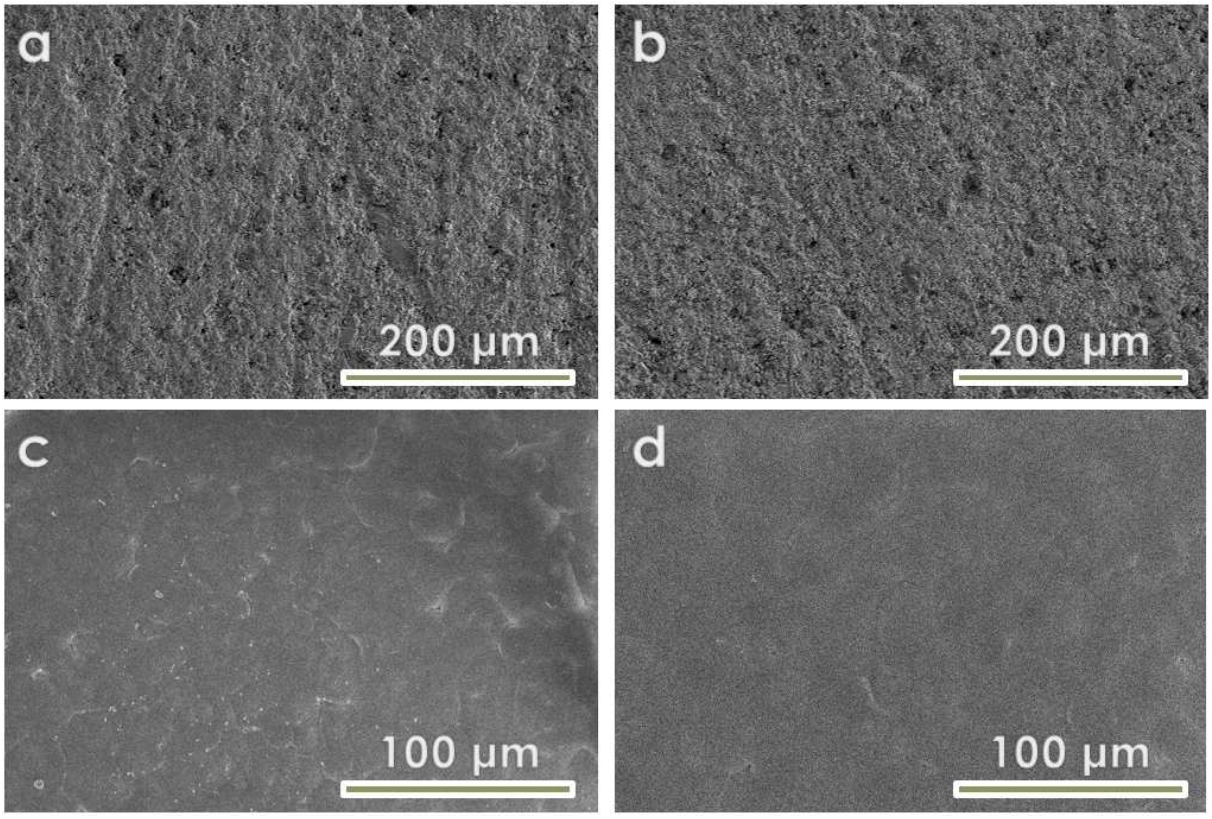


Figure II.42 : Résultats des tests de stabilité en milieu LiOH concentré. a) LATP avant immersion. b) LATP après immersion pendant 1 mois. c) PVDF-HFP avant immersion. d) PVDF-HFP après immersion pendant 1 mois.

Ces images montrent que ce traitement n'a pas entraîné de modification de la surface du PVDF-HFP ou de LATP. Aucune perte de poids n'est également constatée. Ce test valide l'utilisation du PVDF-HFP et du LATP pour la réalisation des membranes hybrides.

2.4.2 Réalisation de membranes hybrides en une seule étape à partir de suspensions.

Nous avons, dans un premier temps, réalisé des membranes contenant seulement du PVDF-HFP par electrospinning afin de déterminer les conditions expérimentales optimales. La formulation optimale est 0,937 g de PVDF-HFP pour 10 mL de DMF, ce qui correspond à une solution de PVDF-HFP concentrée à 9 % en masse.

Pour synthétiser les membranes hybrides, nous avons suivi le protocole suivant :

- Dans un flacon en verre borosilicaté de 20 mL, des masses de 0,95 g à 8,00 ± 0,01 g de poudre de LATP ont été ajoutées à une solution de 10 mL de DMF. Les particules ont

alors été dispersées à l'aide d'une canne à ultrasons, à 20 W pendant 10 min. La suspension est conservée dans un bain de glace pour éviter son échauffement.

- 0,937 g de PVDF-HFP sont alors ajoutés à cette suspension pour atteindre une teneur de 9 % massique par rapport au solvant. 10 mg de Triton X-100 sont ajoutés pour stabiliser la suspension. Le mélange est agité 24 h avant d'être extrudé par electrospinning.

Dans un premier temps, les particules utilisées sont issues de la synthèse par le procédé Pechini. La taille des particules est de l'ordre de 500 nm. Les dépôts ont été effectués sur une feuille d'aluminium fixée à un collecteur cylindrique tournant à une vitesse de 200 tr.min^{-1}. Le diamètre intérieur de la buse est de 600 µm. La distance buse-collecteur est de 10 cm. Le volume injecté est de 1 mL. Les suspensions sont placées sous agitation entre chaque dépôt. Après le dépôt, les membranes sont décollées du collecteur et séchées à l'étuve à 70 °C pendant 24 h. L'épaisseur est de l'ordre de 200 µm. La Figure II.43 montre l'effet des paramètres du procédé sur la microstructure du dépôt obtenu.

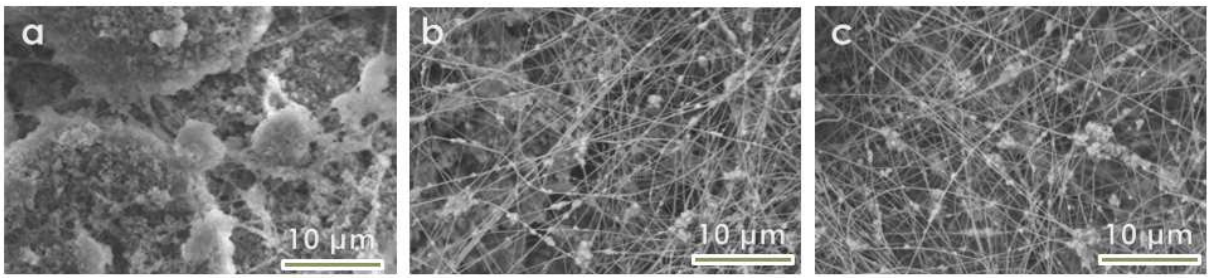


Figure II.43 : Effet des paramètres procédé sur la microstructure des dépôts. Les membranes réalisées contiennent 60 % en volume de LATP. a) 200 µL.min^{-1}, 30 kV. b) 100 µL.min^{-1}, 20 kV. c) 100 µL.min^{-1}, 30 kV.

Nous constatons qu'une vitesse d'injection supérieure à 100 µL.min^{-1} entraîne la formation de membranes inhomogènes, due à la projection de gouttes (Figure II.43.a.). Ce phénomène est connu dans la littérature en tant qu'electrospray[184]. Les particules sont alors majoritairement agglomérées. À une vitesse d'injection de 100 µL.min^{-1} et une tension de 20 kV (Figure II.43.b.), le dépôt est majoritairement composé de fibres incluant les particules de LATP. Cependant, nous observons par endroit des particules agglomérées, signe d'un phénomène d'electrospray. À une tension de 30 kV, le dépôt est uniquement composé de fibres incluant les particules (Figure II.43.c.). Ces conditions de dépôt serviront donc de référence.

Afin de caractériser la répartition des particules de LATP dans les fibres, ces membranes ont également été caractérisées par électrons rétrodiffusés (Figure II.44.b.).

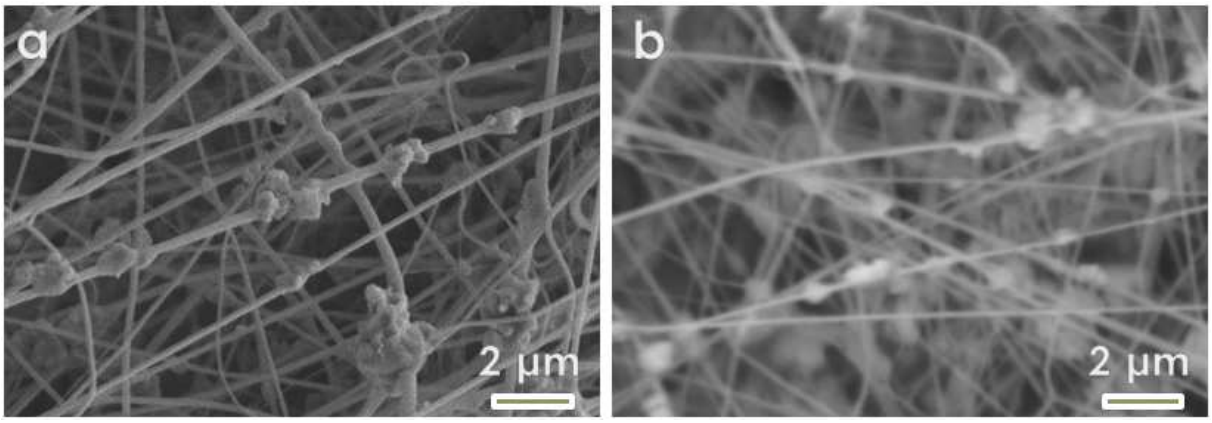


Figure II.44 : Microstructure de la membrane de référence, microscopie électronique à balayage. a) Électrons secondaires. b) Électrons rétrodiffusés.

Ces caractérisations montrent une répartition des particules le long des fibres. Nous n'observons pas d'agrégation excessive des particules entre elles. Cette absence de ségrégation entre les deux phases montre que les conditions de dépôts utilisées sont favorables à la réalisation de membranes hybrides. En revanche, l'assemblage des particules le long des fibres n'est pas homogène, ce qui traduit un contact particule-particule le long des fibres faible.

La quantité d'inorganique dans la membrane hybride va influencer les propriétés électriques : plus la quantité d'inorganique sera importante, meilleures seront les propriétés électriques. Mais, cette quantité d'inorganique influence aussi les propriétés rhéologiques de la suspension et donc la mise en forme des suspensions. Nous avons donc synthétisé des membranes qui présentent des fractions d'inorganique différentes, variant entre 40 et 80 % volumique par rapport au PVDF-HFP. Ces membranes ont par la suite été caractérisées par microscopie électronique à balayage (Figure II.45).

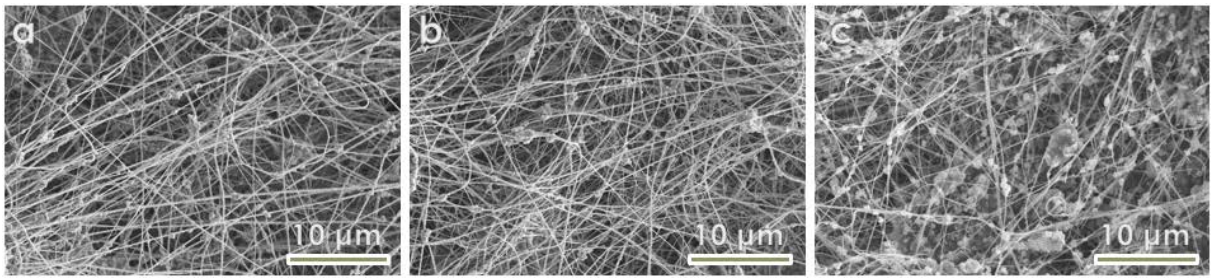


Figure II.45 : Effet de la fraction volumique de LATP sur la microstructure des membranes. a) 40 %. b) 60 %. c) 80 %.

Nous constatons qu'entre 40 et 60 %, la microstructure des fibres n'est que peu affectée. En revanche, à une fraction volumique de 80 %, la concentration de particules dans la solution affecte l'extrusion sous forme de fibres et des inhomogénéités sont constatées. Même dans ces conditions, nous n'observons pas une distribution homogène des particules le long des fibres. Les microstructures obtenues montrent que, quelles que soient les conditions, les particules ne sont pas distribuées de manière homogène le long de la fibre de polymère et les contacts « particule-particule » au sein des fibres sont faibles.

Ce phénomène peut être attribué aux conditions de dépôt. Dans le chapitre I, nous avons vu qu'un champ électrique élevé favorisait une diminution du diamètre de la fibre. Dans ce travail, l'obtention d'un dépôt homogène composé de fibres incluant les particules de LATP a nécessité un champ électrique élevé (300 $kV.m^{-1}$). Ces conditions mènent à une microstructure où le diamètre final de la fibre est inférieur au diamètre des particules de LATP.

Afin de déterminer l'effet du diamètre des particules sur la morphologie des fibres, nous avons réalisé des membranes à partir des poudres de LATP synthétisées par coprécipitation. Le mode opératoire suivi est le même que précédemment. La fraction volumique de LATP est de 60 %. La microstructure des membranes est caractérisée par microscopie à balayage et les résultats sont rassemblés sur la figure II.46.

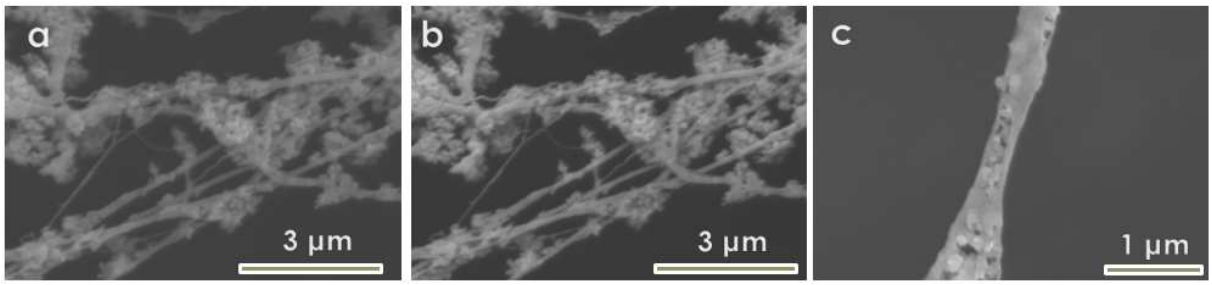


Figure II.46 : Microstructures des membranes obtenues à partir de poudres de coprécipitation. Images de microscopie électronique à balayage a) Électrons secondaires. b) Électrons rétrodiffusés. c) Électrons secondaires.

Dans ce cas, nous constatons que la répartition des particules le long des fibres est bien meilleure (Figure II.46.a et b). Contrairement aux membranes précédentes, les membranes réalisées à partir de nanoparticules permettent un contact intime entre les particules (Figure II.46.c). Ces résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

i) Lorsque la taille des particules est inférieure au diamètre des fibres, la répartition des particules dans les fibres est plus homogène et des contacts particule-particule sont observés (Figure II.47.a).

ii) Lorsque la taille des particules est plus importante, les particules sont alignées le long des fibres sans être en contact (Figure II.47.b).

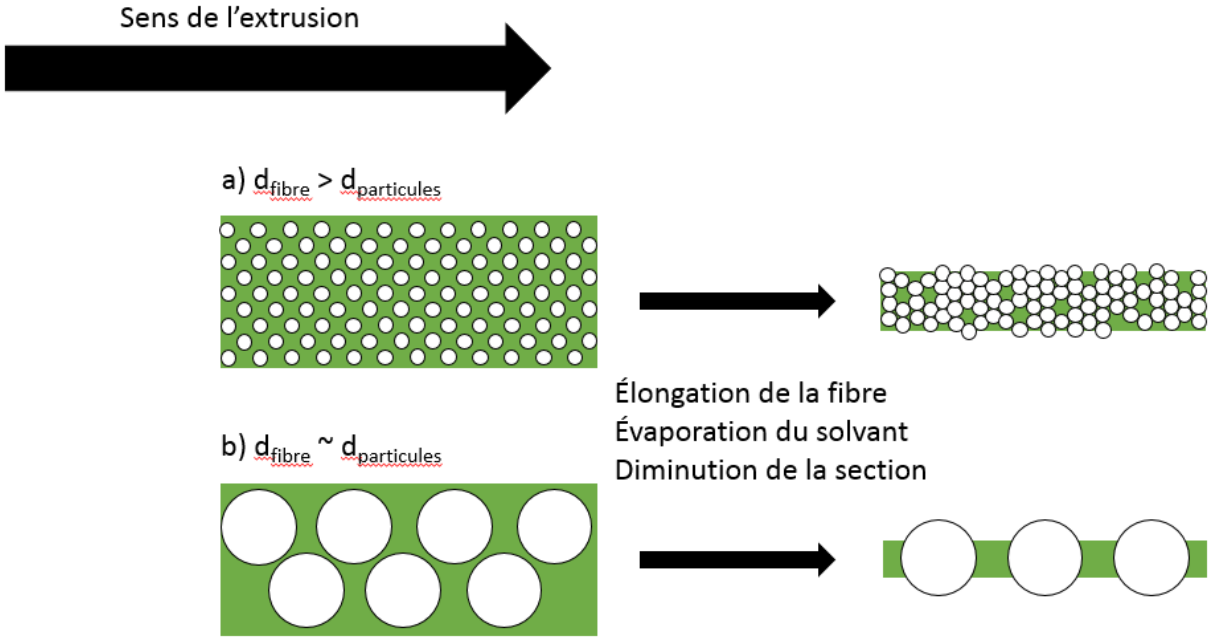


Figure II.47 : Schéma des microstructures obtenues par electrospinning de suspensions, en fonction de la taille des particules**.**

Cette organisation se produit lors de la solidification de la fibre via le processus d'évaporation du solvant, au cours de l'electrospinning. On sait qu'au cours de l'extrusion, la section de la fibre peut diminuer d'un facteur 20 entre la sortie du cône de Taylor et le collecteur[185]. Lorsque les particules présentes en suspension sont de taille nanométrique, elles sont capables de se réorganiser au sein de la fibre au cours de l'extrusion. Le contact entre particules est donc conservé malgré l'élongation. En revanche, dans le cas de particules de taille plus importante l'extrusion va entraîner la désolidarisation des particules entre elles et elles se retrouvent dispersées le long de la fibre.

Les propriétés électriques de ces membranes ont été évaluées par des mesures d'impédance à température ambiante, dans la gamme 10^6-1 Hz, à une amplitude de 100 mV_{rms}. Aucune des membranes réalisées n'a présenté de conductivité mesurable en spectroscopie d'impédance électrochimique. Le comportement observé est celui d'une capacité. L'absence de conductivité s'explique par la répartition inhomogène des particules le long des fibres, et par le manque de contacts entre particules. De plus, les travaux que nous avons menés sur les poudres seulement compactées ont montré que l'absence de frittage des particules entre elles limite fortement la conductivité. Pour ces raisons, nous avons étudié une autre stratégie, qui vise à optimiser le contact « particule-particule ».

2.4.3 Réalisation de fibres inorganiques par frittage

Dans cette sous-partie, nous présentons la calcination des membranes obtenues précédemment. Les particules étant alignées le long des fibres, le phénomène attendu est un frittage des particules entre elles et l'obtention de fibres inorganiques. Les membranes testées ont été réalisées à des fractions volumiques de 40, 60 et 80 % à partir des synthèses Pechini, et à des fractions volumiques de 60 % par coprécipitation.

Un échantillon de 1 cm^2 est prélevé au centre de la membrane et placé dans un creuset en porcelaine émaillé. L'échantillon est ensuite chauffé sous air à 800 °C, avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$, et laissé 2 h à cette température. Le refroidissement est effectué par inertie du four. Les membranes sont ensuite prélevées et caractérisées par microscopie électronique à balayage (Figure II.48).

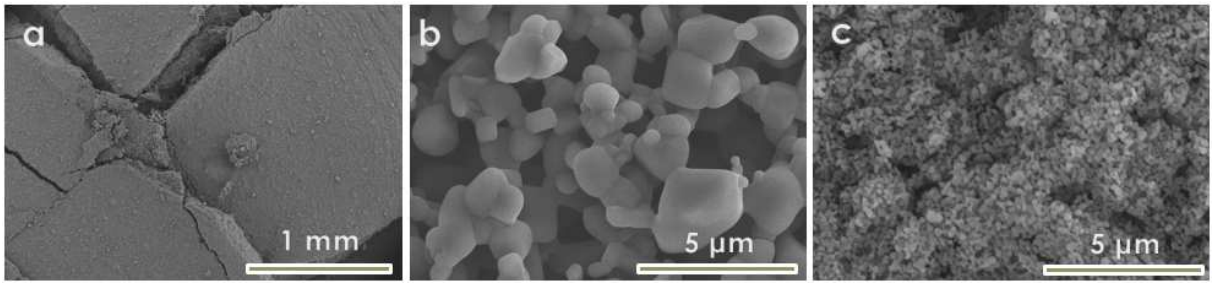


Figure II.48 : Aspect de membrane après calcination. Taux de charge 60 % volumique. a et b) La poudre utilisée a été synthétisée par le procédé Pechini. c) La poudre utilisée a été synthétisée par coprécipitation.

Cette stratégie n'a pas permis l'obtention de fibres inorganiques cohérentes. Sur toutes les membranes calcinées, on a constaté un frittage des particules entre elles qui s'accompagne d'un effondrement du réseau. Cette approche a déjà été décrite dans la littérature, mais en utilisant des nanoparticules peu agglomérées[186]. La taille plus importante des particules de LATP, et leur caractère aggloméré, ont limité l'obtention d'un réseau continu de particules inorganiques le long des fibres. L'utilisation de liant stables jusqu'à la température de frittage pourrait éventuellement assurer la cohésion des particules pour conserver la morphologie de fibres.

2.4.4 Conclusion

Ces stratégies pour synthétiser des membranes hybrides en une seule étape n'ont pas permis d'obtenir des membranes qui conduisent le lithium, même à des fractions volumiques élevées de LATP. Ce résultat s'explique par la difficulté à garder les particules en contact le long des fibres, ainsi que par l'absence de frittage des particules entre elles.

De plus, la réalisation de fibres inorganiques par calcination d'une fibre contenant des particules de LATP n'a pas fonctionné.

2.5 Conclusions du chapitre II

Ce chapitre a présenté la synthèse de poudres du matériau LATP effectuée à travers la mise en place de six voies de synthèse. Les voies solide-solide, coprécipitation et Pechini ont été reproduites avec succès de travaux publiés dans la littérature, parfois après ajustement des paramètres expérimentaux.

En parallèle, trois voies de synthèses innovantes ont été étudiées : synthèse en sels fondus, synthèse assistée par micro-onde et synthèse en voie aqueuse basse température.

La voie de synthèse en milieu sels fondus, qui visait à réaliser des nanoparticules non agglomérées à haute température, n'a pas permis l'obtention de la phase LTP (annexe 1). Une synthèse à basse température a été reproduite, et a permis d'obtenir la phase $NaTi_2(PO_4)_3$ à 85 °C. Cette synthèse n'a cependant pas pu être adaptée au matériau LATP. En revanche, la synthèse assistée par micro-onde des phases LTP et LATP, non décrite dans la littérature, a été réalisée avec succès au laboratoire. Cette synthèse mène à l'obtention de phases pures, avec une taille de grain sub-micrométrique, en des temps beaucoup plus rapides que les synthèses classiques.

Les poudres obtenues par ces différentes voies de synthèse ont été comparées notamment en termes de pureté et de microstructure. Elles ont également été frittées sous forme de pastilles, ce qui a permis la comparaison de leurs performances électrochimiques. Combinant une bonne pureté, une bonne morphologie et une conductivité acceptable (5×10^{-5} S.cm^{-1}), la poudre obtenue par procédé Pechini a été choisie pour préparer des membranes hybrides. La poudre issue de la synthèse par coprécipitation a également été étudiée. Cette synthèse permet l'obtention de nanoparticules dont la taille est de l'ordre de 100 nm. Bien que contenant l'impureté $AlPO_4$ en faible quantité, elle a aussi été utilisée pour la préparation de membranes hybrides.

L'influence des paramètres du procédé d'electrospinning sur la microstructure de ces membranes a alors été caractérisée. La vitesse d'injection, le champ électrique et le taux de charge en particules inorganiques ont été particulièrement étudiés. Nous avons constaté des microstructures différentes selon le rapport entre la taille des particules et la taille des fibres. Les membranes réalisées par cette approche en une seule étape n'ont pas présenté de conductivité ionique mesurable. Ce phénomène est attribué à un mauvais contact « particule-particule » dans la membrane.

Bien que ces premières approches dans la réalisation d'une membrane hybride n'aient pas donné les résultats attendus, elles ont aidé à mieux comprendre le matériau. Notamment, cette étude nous a permis de définir les paramètres qui gouvernent le frittage et l'apparition de phases parasites. De plus, une nouvelle synthèse du matériau LATP a pu être développée.

Ces résultats montrent les limites de l'utilisation de particules, notamment au niveau de la percolation et de la qualité des interfaces particule-particule pour la conduction ionique.

Même en améliorant le taux de charge des membranes, ainsi que la morphologie et la pureté des poudres, la mauvaise qualité des joints de grains en l'absence de frittage entraîne systématiquement une chute ohmique importante au sein du matériau. En effet, la conductivité totale du matériau LATP est dictée par la conductivité aux joints de grain plus que par la conductivité intragrain. Un joint de grain optimisé, et donc un frittage optimisé des particules entre elles, est essentiel pour garantir une bonne conductivité.

Dans cette optique, le chapitre suivant explorera non pas l'intégration de particules isolées dans une matrice polymère, mais l'imprégnation par le polymère d'un réseau inorganique autosupporté fait à partir de fibres inorganiques.

Chapitre III

Fabrication de membranes à partir de fibres inorganiques obtenues par electrospinning de précurseur sol-gel

3.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation d'un réseau de fibres inorganiques de LATP conductrices du lithium, et son imprégnation par un polymère afin de réaliser des membranes hybrides, flexibles, étanches et conductrices des ions Li^+. Le matériau LLTO a également été étudié (annexe 3), mais s'est avéré moins prometteur et n'est pas traité dans ce chapitre. Les membranes hybrides réalisées serviront ensuite comme protection du lithium métal dans les batteries lithium-air aqueuses. Une couche d'interface sera présente entre le lithium métal et la membrane hybride pour éviter la réduction du LATP par le lithium métal. Le schéma de principe de ces membranes est indiqué sur la figure III.1. Le mode d'élaboration sera détaillé par la suite.

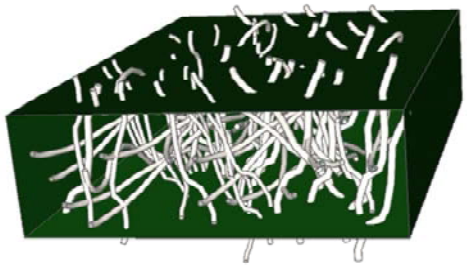


Figure III.1 : Schéma de principe des membranes hybrides développées à partir de précurseurs sol-gel (en gris sont représentées les fibres de LATP et en vert est représenté le polymère PVDF-HFP).

Nous avons montré dans le chapitre II que la réalisation en une étape de la membrane hybride permettait d'obtenir des membranes flexibles avec une répartition homogène des particules de LATP. Il a cependant été observé que la conduction du lithium basée sur de simples contacts particule-particule était fortement limitée. L'objectif de cette seconde approche est donc de réaliser un réseau continu de fibres de LATP interconnectées. Pour cela, la phase inorganique sera mise en forme dans une première étape par le procédé d'electrospinning, à partir d'un précurseur sol-gel. Le procédé permettra la réalisation d'un réseau de fibres amorphes contenant les précurseurs de la phase conductrice ionique. Dans un second temps, ces fibres seront calcinées afin d'obtenir un réseau de fibres inorganiques interconnectées et conductrices d'ions lithium. Dans une troisième étape, ces fibres seront imprégnées par un polymère hydrophobe afin de finaliser la membrane hybride et de garantir son étanchéité à l'eau. Cette approche multi-étapes est plus complexe, mais devrait permettre

d'assurer une conductivité plus élevée que par l'approche décrite dans le chapitre précédent, par la continuité du réseau inorganique. Cette méthode de mise en forme du polymère devrait également améliorer l'étanchéité des membranes, car l'imprégnation du polymère se fait de manière séparée de la mise en forme des fibres. Les différentes étapes du procédé sont résumées sur la figure III.2.

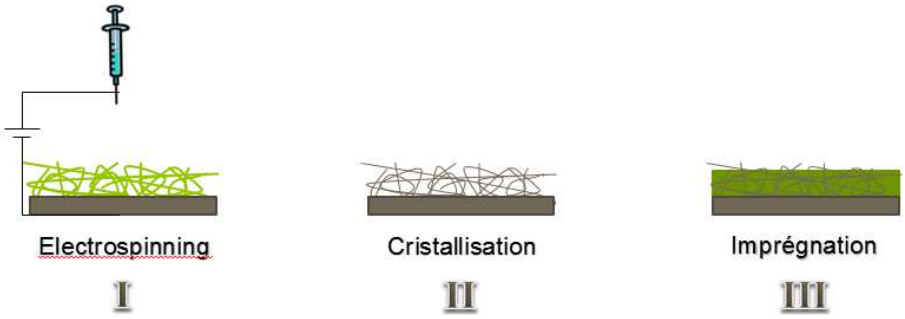


Figure III.2 : Étapes de réalisation de la membrane hybride. I) Extrusion sous forme de fibres du précurseur amorphe. II) Calcination des fibres afin de cristalliser la phase conductrice du lithium. III) Imprégnation du réseau inorganique obtenu par un polymère hydrophobe.

Plusieurs synthèses par voie sol-gel existent pour le matériau LATP[118,124,126,129,130]. Cependant, aucun des modes opératoires décrits dans la littérature n'a permis la réalisation de précurseurs stables dans le temps et compatibles avec le procédé d'electrospinning. Une nouvelle synthèse sol-gel du matériau LATP a donc été développée. À partir de la formulation établie comme formulation de référence (chapitre III.2.), plusieurs conditions de fabrication des fibres seront discutées en termes de répétabilité du procédé, ainsi que de pureté et de microstructure du réseau inorganique après calcination. Pour chaque condition, les membranes obtenues après imprégnation seront caractérisées et les propriétés seront discutées en matière de conductivité et d'étanchéité et de propriétés mécaniques.

3.2. Formulation et caractérisation du sol

3.2.1 Quelques rappels

Le terme sol-gel est l'abréviation de l'anglais « solution gelification », et correspond à une condensation contrôlée d'un solide à partir de monomères en solution. Le procédé sol-gel utilise deux grandes classes de réactifs : les réactifs inorganiques, comme les sels métalliques, et les réactifs organiques ou organométalliques, comme les alcoxydes. Dans les deux cas, la condensation d'un réseau inorganique nécessite la présence d'une fonction hydroxyle. Plusieurs réactions de condensation sont possibles, comme indiqué sur la figure III.3.

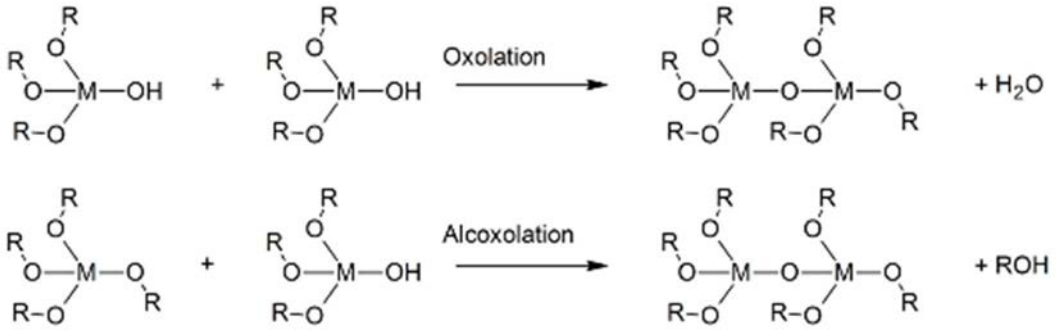


Figure III.3 : Réactions de condensation.

Les sels métalliques sont généralement utilisés en solution aqueuse. La présence d'une fonction hydroxyle et donc la possibilité de condensation sont alors dictées par le type de cation en solution et le pH du milieu. La nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation peut notamment être estimée à partir de sa charge formelle[187].

Pour ce qui est des réactifs de type alcoxyde, ils sont généralement utilisés dans un solvant organique avec une concentration en eau contrôlée. La condensation est ici rendue possible par la réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde (Figure III.4).

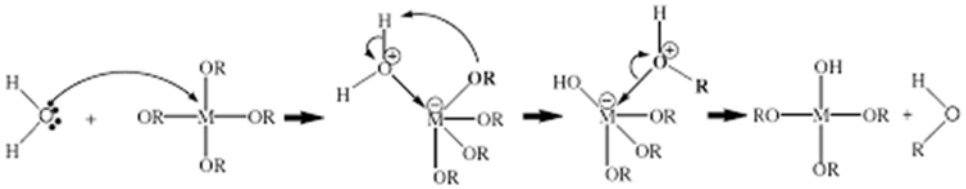


Figure III.4 : Réaction d'hydrolyse d'un alcoxyde.

Dans le cas d'un solvant organique, l'eau joue donc le rôle de réactif. Il est alors possible de contrôler finement le taux d'hydrolyse de la réaction, et ainsi la cinétique d'hydrolyse[188]. Le taux d'hydrolyse est alors défini par le rapport $[H_2O]/[M(OR)_n]$. Ce taux d'hydrolyse va permettre de contrôler la réactivité des alcoxydes et *in fine* la géométrie des oligomères formés. Par exemple, un taux d'hydrolyse ($h < 1$) mène à la formation de polymère inorganique linéaire, alors qu'un excès d'eau ($h > 4$) conduit à l'obtention d'un polymère branché, sous la forme d'un gel ou d'un précipité[172]. Ainsi le procédé sol-gel mettant en œuvre des réactifs alcoxydes permet généralement un meilleur contrôle de la condensation et de la morphologie des objets réalisés, notamment en termes de dispersité en taille[189].

La réactivité des cations en solution est très variable. Ainsi, les précurseurs de silice possèdent généralement une réactivité faible, et nécessitent une catalyse acide ou basique qui jouera sur la morphologie du condensat. Au contraire, les métaux de transition possèdent une très forte réactivité, en particulier le titane[190]. Cette réactivité s'explique par le fait que :

- Les métaux de transition sont beaucoup plus électropositifs que le silicium, et donc bien plus sensibles aux attaques de nucléophiles comme l'eau ou un hydroxyde métallique.
- Les nuages électroniques de ces métaux sont plus étendus, ce qui leur permet d'atteindre des sphères de coordination de plus de 4 ligands. Notamment, le titane est stable dans une coordinence 6. À l'état d'alcoxyde $Ti(OR)_4$, il subit donc une frustration de coordination qui le rend d'autant plus réactif[190].

La mise en forme par le procédé sol-gel de matériaux à base de titane nécessite donc la stabilisation de ces précurseurs. En fonction de la nature du milieu réactionnel, les paramètres à contrôler seront différents. En milieu aqueux, le pH de la solution est un paramètre important alors qu'en milieu organique, la réactivité pourra être ajustée par le taux d'hydrolyse et par

l'utilisation d'inhibiteurs tels que l'acétylacétone et l'acide acétique[188], qui ont la propriété de complexer et de stabiliser le centre métallique (Figure III.5). En milieu aqueux comme en milieu organique, la concentration est un paramètre clé.

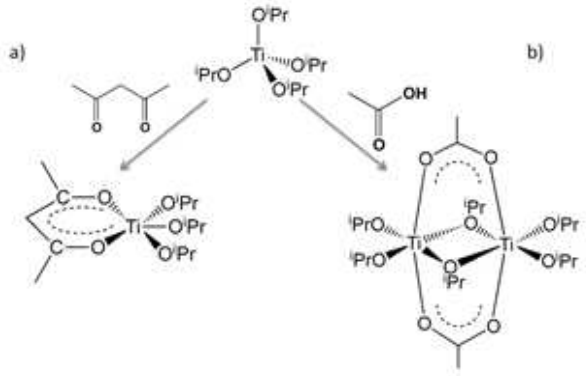


Figure III.5 : Stabilisation de l'isopropoxyde de titane par l'acétylacétone (a) ou l'acide acétique (b).

Les réactions d'hydrolyse et de condensation mènent à la formation d'un sol. Un sol est une solution comprenant des oligomères déjà condensés, mais de taille colloïdale (inférieure au micron), conservant les propriétés d'un liquide. Au cours du temps, ce sol évolue pour former un gel, dans lequel la croissance des oligomères en solution s'est étendue à tout le volume disponible. Ils forment un réseau en 3 dimensions, dans lequel le liquide est piégé. Cette transition sol-gel doit être contrôlée pour permettre la mise en forme des matériaux par différents procédés (cf. Figure III.6)[191].

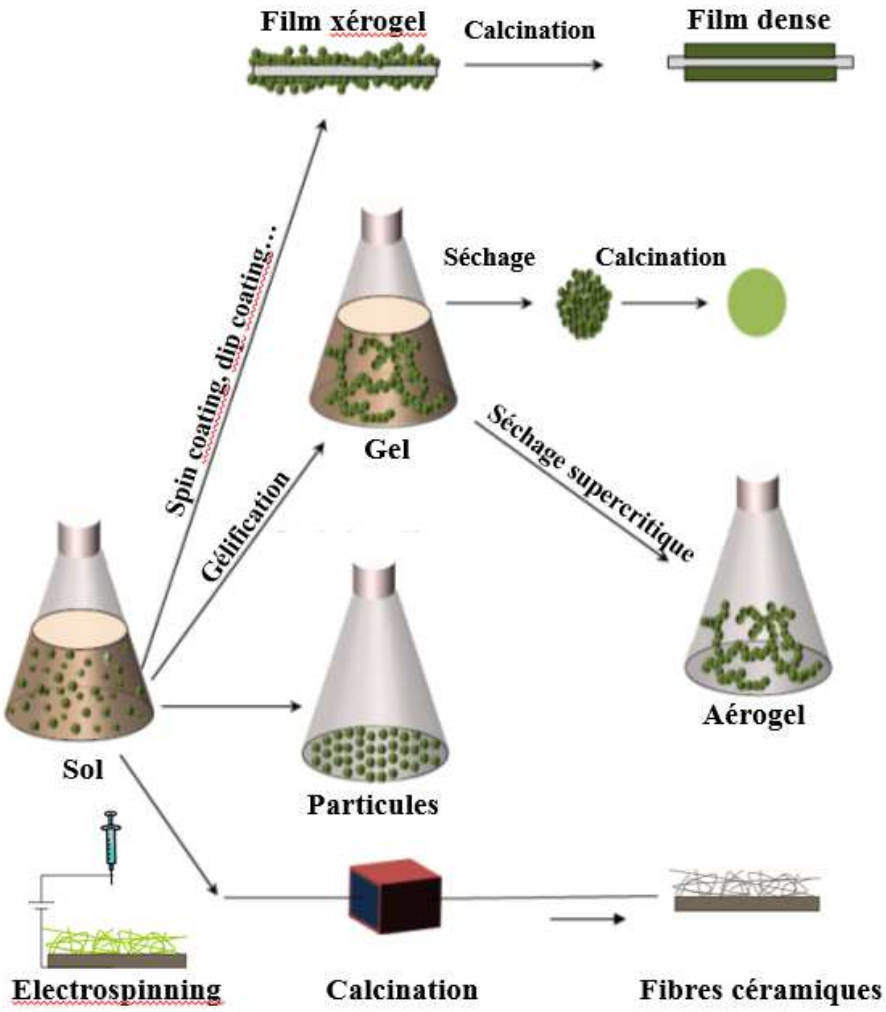


Figure III.6 : Exemples de mises en forme couplées au procédé sol-gel.

Un point important de ce travail consistera à formuler un sol assez stable pour éviter la précipitation ou la gélification sur le temps nécessaire au procédé à température ambiante. Ce sol devra être adapté au procédé d'electrospinning pour être condensé sous forme de fibres. De plus, la phase LATP issue de l'étape de calcination de ces fibres devra être obtenue pure.

3.2.2 Formulation du sol

La réalisation de fibres inorganiques par electrospinning nécessite généralement l'utilisation d'un polymère support au sol afin d'obtenir les conditions expérimentales requises, notamment en termes de viscosité, pour la fabrication de fibres. Son rôle est également d'assurer la cohérence de la fibre pendant l'extrusion, via l'enchevêtrement des chaînes polymères. Cependant, des travaux récents décrivent l'extrusion d'un sol de titane préalablement mûri. Dans ce cas, la taille des chaînes oligomères est suffisante pour permettre la mise en forme sans l'ajout de polymère[159]. Cette approche, viable pour un matériau simple comme le TiO_2, complexifie néanmoins le procédé. Le sol doit être préalablement mûri à 80 °C et sa viscosité mesurée régulièrement. La durée pendant laquelle la solution peut être mise en forme par electrospinning, *i.e.* sans précipitation ou gélification, n'est pas indiquée. Enfin, cette approche mène à des fibres micrométriques. Dans notre cas, du fait de la complexité du matériau formé (le quinternaire $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$), il est difficile de contrôler la taille et l'homogénéité des chaînes oligomères à cause des différences de réactivité des différents cations. Un polymère support s'est donc révélé nécessaire.

Quand un sol stable est obtenu, la réactivité des espèces en solution va jouer un rôle fondamental sur les propriétés du dépôt obtenu par electrospinning. Une façon de l'estimer est de mesurer le temps de gel.

Un temps de gel court, de l'ordre de l'heure, est caractéristique d'une trop grande réactivité, *i.e.* une croissance rapide des oligomères en solution. Cette condition favorise une augmentation rapide de la viscosité de la solution, qui n'est pas souhaitable car elle entraîne l'obstruction intermittente de la buse pendant le procédé d'electrospinning. Généralement, des fibres polydisperses en taille et des problèmes de répétabilité sont alors observés.

Un temps de gel trop long, c'est-à-dire des précurseurs trop peu réactifs, va empêcher la condensation des espèces au cours du procédé. Cela entraîne également plusieurs problèmes. Des espèces peuvent quitter le milieu réactionnel par évaporation au cours du traitement thermique, ce qui empêche la formation de la phase LATP pure. Le dépôt peut également être obtenu sous forme liquide.

La première partie de notre étude a donc été de définir les conditions expérimentales de préparation du sol, qui conduisent à i) un temps de gel adéquat permettant la mise en forme du

sol, ii) une condensation suffisante des espèces au cours du procédé afin d'obtenir des fibres solides avant séchage et iii) l'obtention de la phase LATP pure après calcination.

Dans un premier temps, les réactifs utilisés sont le nitrate de lithium (Alfa Aesar 99 %), le nitrate d'aluminium nonahydrate (Alfa Aesar 99 %), et la solution n-butoxyde de titane (ABCR 98 %) : acétylacétone (Sigma Aldrich 99 %) (1:1 molaire). Nous avons dû travailler avec des mélanges de solvants comme THF/DMF (1:1) afin d'éviter l'obstruction de la buse lors du dépôt et d'augmenter la stabilité du sol. Les réactifs utilisés ont été conservés en dessiccateur en présence de gel de silice (Sigma Aldrich) afin de limiter l'adsorption d'eau. Le tétrahydrofurane et le diméthylformamide (VWR analaR normapur) ont été séchés sur tamis moléculaire (3Å, Sigma Aldrich).

À l'aide d'un pipetman Eppendorf 10 mL Research Plus, 10 mL de chaque solvant sont transférés dans un flacon en verre de 60 mL. Sous agitation, 0,400 g de PVDF-HFP (Solef 21216, Solvay) sont alors ajoutés. Afin de dissoudre le polymère, le mélange est agité pendant 24 h. Les réactifs sont alors ajoutés. La composition des fibres visée est $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$.

Au cours de la formulation, une précipitation a très souvent été observée à l'étape d'ajout du précurseur de phosphate. Les ions phosphates sont connus pour être de très bons complexants des métaux de transition[192]. Plusieurs travaux rapportent leur coprécipitation en solution avec le titane[119,130,193]. Dans notre cas, certains comme $NH_4H_2PO_4$ ou $(NH_4)_2HPO_4$ sont trop réactifs et entraînent une précipitation. Différents précurseurs de phosphore ont donc été expérimentés.

Des essais ont été réalisés avec le triéthylphosphate (99,8 %, Aldrich). Les rapports molaires (Li/Al/Ti/P) sont les suivants 1,4:0,4:1,6:3. Le taux d'hydrolyse est h = 2 et la concentration est de 1,67 M. La solution finale est extrudée par electrospinning dans les conditions suivantes : une tension de 16 kV, une vitesse d'injection de 30 $\mu L.min^{-1}$ et une distance buse-collecteur de 10 cm à humidité et température ambiante.

Cette formulation permet d'obtenir un sol stable pendant plusieurs heures et des fibres en electrospinning, comme l'attestent les images de microscopie électronique à balayage, obtenues après calcination à 900 °C pendant 2 h (Figure III.7).

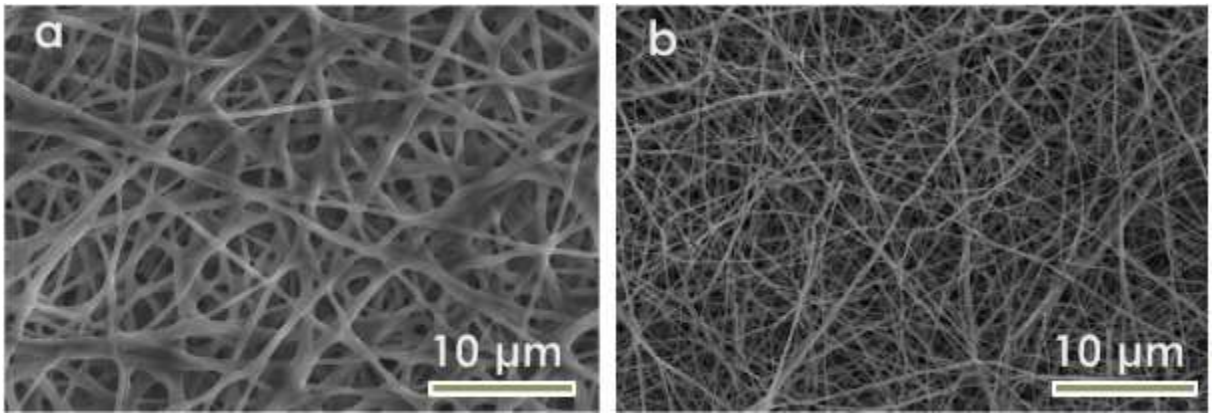


Figure III.7 : Microstructure des membranes réalisées avec le précurseur triéthylphosphate, microscopie à balayage. a) après dépôt. b) après calcination à 900 °C, 2 h, 5 °C.min^{-1}.

Cependant, les analyses par diffraction des rayons X mettent en évidence la formation de phases secondaires ($Li_4Ti_5O_{12}$, TiO_2 rutile, Al_5LiO_8), exemptes de phosphore (Figure III.8).

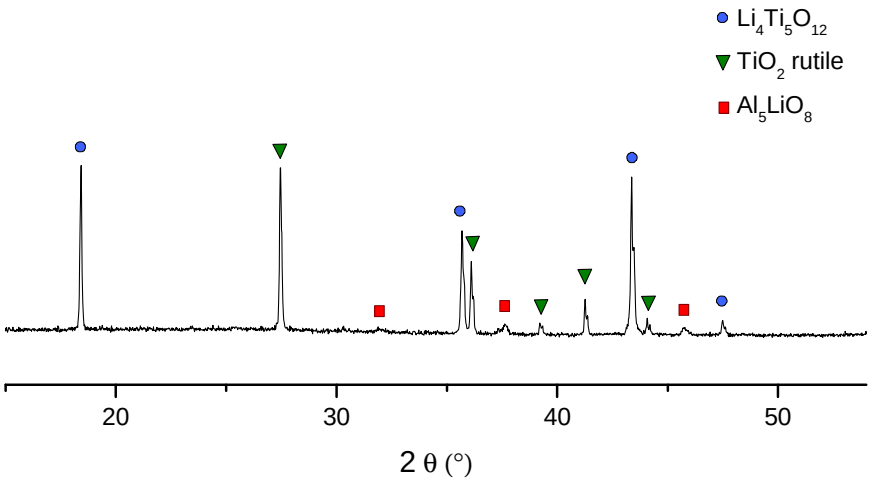


Figure III.8 : Diffraction des rayons X de nanofibres synthétisées à partir de triéthylphosphate. Température de calcination : 900 °C, 2 h, sous air.

Ce résultat s'explique par la faible réactivité du précurseur de phosphore, qui conduit par la suite à son évaporation dès 200 °C lors du traitement thermique des fibres.

Par la suite, nous avons utilisé l'acide phénylphosphonique, comme source de phosphore. La présence d'une fonction phényle sur le phosphore a suffisamment inhibé la réactivité du précurseur pour formuler des sols stables plusieurs jours. Cet effet peut s'expliquer par la présence de seulement deux groupements hydroxyles, et par la gêne stérique due au groupement phényle.

De même, plusieurs rapports titane:acétylacétone ont été expérimentés, afin d'améliorer le temps de gel du précurseur et de diminuer le bouchage de la buse. Ainsi, le temps de gel de la solution est supérieur à 15 jours pour 3 équivalents d'acétylacétone. Cependant, il s'est révélé impossible de réaliser des fibres solides par electrospinning pour cette formulation. Quelles que soient les conditions expérimentales, le dépôt obtenu se présente sous la forme d'un liquide ; les précurseurs n'ont pas condensé pendant ou après extrusion. En revanche, avec une solution contenant 1 équivalent d'acétylacétone par titane, il est possible d'obtenir des nanofibres par electrospinning. Le temps de gel de la solution est cependant de 1 h 30. Ce temps de gel extrêmement court n'est pas adapté au procédé d'electrospinning. Les formulations présentées par la suite comprennent donc 2 équivalents d'acétylacétone par titane. Le temps de gel est alors de 7 jours.

Dans la formulation finale, les réactifs sont donc le nitrate de lithium ($LiNO_3$ 99,99 %, Alfa Aesar), le nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al(NO_3)_3.9H_2O$ 99,99 %, Alfa Aesar), la solution n-butoxyde de titane ($Ti(O_nBu)_4$ 98 %, ABCR) : acétylacétone ($C_5H_8O_2$ 99 %, Sigma Aldrich) (1:2 molaire) et l'acide phénylphosphonique ($PhPO_3H_2$ 99 %, Sigma Aldrich), dans le mélange THF/DMF (1:1).

Comme précédemment, une concentration de 20 $g.L^{-1}$ de PVDF-HFP pour 1,67 M de réactifs est adoptée. La solution est limpide. Elle est extrudée avec une tension de 20 kV, une distance buse-collecteur de 10 cm, une vitesse d'injection de 50 $\mu L.min^{-1}$ à une humidité inférieure à 10 $g(eau).m^{-3}$. Les membranes sont séchées 24 h à l'étuve à 70 °C afin d'éliminer le solvant résiduel Les membranes ainsi que la microstructure des membranes obtenues sont reportées sur la figure III.9. Les caractérisations effectuées sur ces membranes montrent la présence de fibres, cristallines après le traitement à 900 °C pendant 2 h. La phase LATP est obtenue pure.

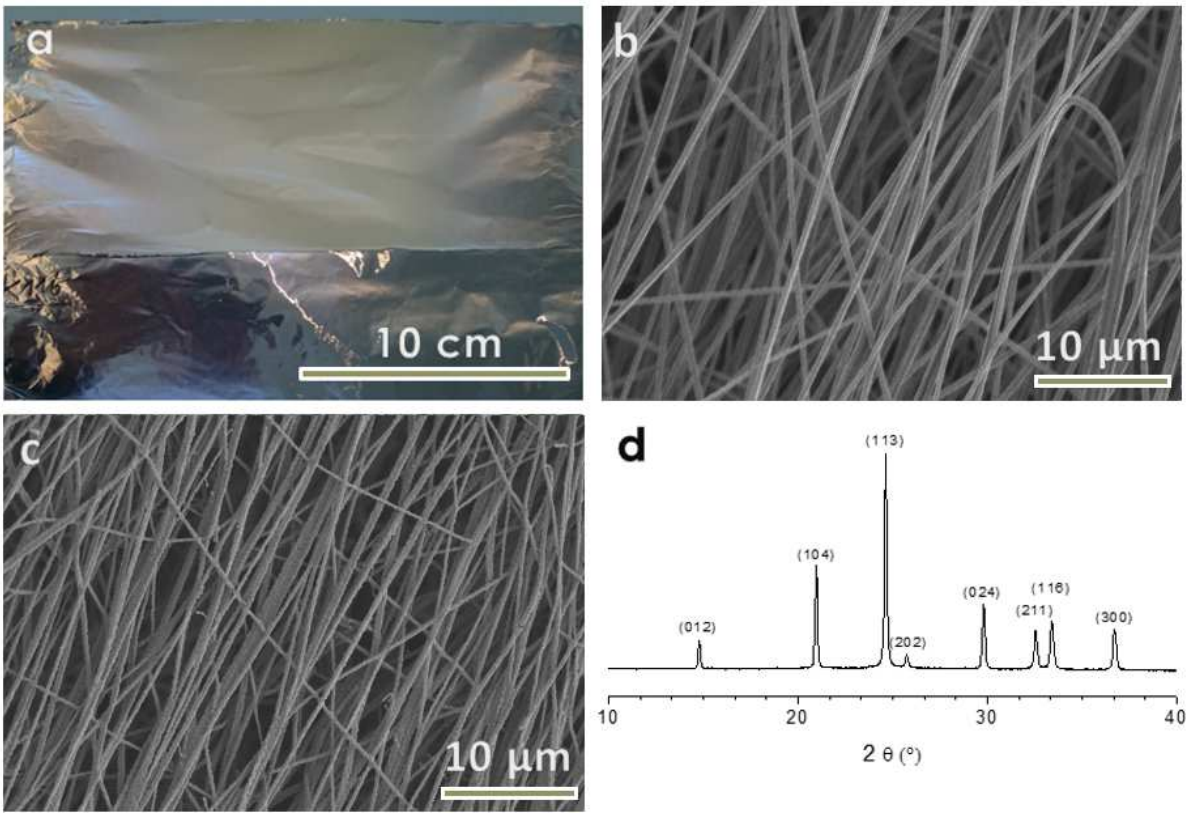


Figure III.9 : a) morphologie des membranes obtenues. b) microstructure de la membrane avant calcination, microscope électronique à balayage. c) microstructure du réseau inorganique de LATP après calcination à 900 °C, 2 h. d) diagramme de diffraction des rayons X après calcination. La phase LATP est pure.

3.2.3 Rhéologie du sol

La rhéologie de ces solutions a été également étudiée afin de mesurer leur viscosité dynamique et d'évaluer leur comportement sous contrainte. Ce test montre si la formulation obtenue possède un comportement de liquide ou de suspension. Par ailleurs, nous souhaitions mesurer les propriétés en fonction du temps de vieillissement de la solution. Par exemple, la viscosité de la solution doit évoluer le moins possible au cours du dépôt et entre les différents dépôts par souci de reproductibilité. Dans notre cas, elle doit être stable au moins pendant 4 h qui est le temps typique d'utilisation. Les résultats sont rapportés sur la figure III.10.

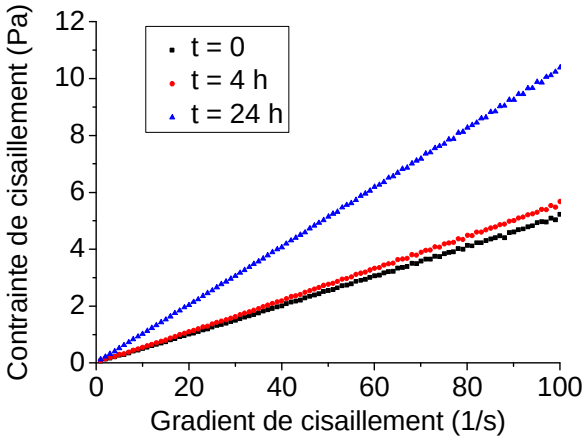


Figure III.10 : Propriétés rhéologiques du sol de référence à différents temps de mûrissement.

La courbe de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement est linéaire, ce qui est caractéristique d'un fluide newtonien[194]. Cela signifie que la taille des colloïdes en solution reste suffisamment petite pour ne pas entraîner un comportement rhéo-épaississant caractéristique d'une suspension. La constante de proportionnalité correspond à la viscosité dynamique. Les valeurs sont rapportées dans le tableau III.1.

Temps de mûrissement (h)	**0**	**4**	**24**
Viscosité dynamique (mPa.s)	50	54	105

Tableau III.1 : Viscosité dynamique du sol en fonction du temps de mûrissement.

Bien que le comportement reste le même, on constate que la viscosité dynamique a doublé après 24 h de mûrissement. Après 4 h en revanche, l'évolution reste inférieure à 10 %. Ces résultats montrent que l'évolution des sols est suffisamment faible pendant le temps du procédé, et valident leur utilisation pour une mise en forme par le procédé d'electrospinning.

3.3 Synthèse de poudre de LATP de référence par voie sol-gel

Au cours de ce travail de thèse, nous avons reproduit plusieurs synthèses par voie sol-gel de LATP référencées dans la littérature[124,129,130]. Ce travail n'a pas permis l'obtention d'une solution stable en présence d'un polymère support, nécessaire au procédé d'electrospinning. Une nouvelle synthèse a donc été développée au laboratoire (cf. chapitre 3.2). Nous avons

souhaité avant d'élaborer des fibres par electrospinning à partir de ces sols, caractériser les poudres issues de ces sols. Cette approche est importante car elle nous a permis d'optimiser le traitement thermique afin d'obtenir une phase LATP pure et d'étudier la densification de ces matériaux. De cette étude, nous avons réalisé des céramiques denses, à partir desquelles nous avons évalué la conductivité ionique à température ambiante et en fonction de la température.

Nous rappelons que la composition ciblée est $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$. Tout d'abord, les réactifs utilisés ont été conservés en dessiccateur en présence de gel de silice (Sigma Aldrich) afin de limiter l'adsorption d'eau. Le tétrahydrofurane (VWR analaR normapur) a été séché sur tamis moléculaire (3Å, Sigma Aldrich). L'absence de peroxydes a été testée à l'aide d'iodure de potassium. En effet, pendant un stockage prolongé, les éthers peuvent former des peroxydes. Comme le solvant va être éliminé à l'évaporateur rotatif, la présence de peroxydes pourrait entraîner une explosion.

Le butoxyde de titane (ABCR, 98 %) a préalablement été mélangé à 2 équivalents d'acétylacétone (Sigma Aldrich, 99 %), afin de le stabiliser. Les principales étapes de la synthèse des poudres à partir de ces sols sont décrites ci-dessous. $100 \pm 0,6$ mL de tétrahydrofurane (VWR analaR normapur) sont tout d'abord ajoutés dans un ballon en verre de 250 mL. Le précurseur titane:acétylacétone (1:2), l'acide phénylphosphonique (Sigma Aldrich, 99 %), le nitrate d'aluminium nonahydrate (Alfa Aesar, 99,99 %) et le nitrate de lithium (Alfa Aesar, 99,99 %) ont ensuite été ajoutés dans le rapport molaire 1,6:3:0,4:1,4 à une concentration de 1,67 M. Après complète dissolution, le solvant a été éliminé à l'évaporateur rotatif et le gel résultant a été calciné à 500 °C pendant 2 h sous flux d'air. La poudre résultante a été broyée à l'aide d'un mortier en agate. Elle a ensuite été chauffée sous air dans un creuset en porcelaine émaillée avec une rampe de 5 °C.min^{-1} à des températures de 700 °C à 950 °C et maintenue 2 h à cette température. Le refroidissement a été fait par inertie du four.

3.3.1 Effet du traitement thermique

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la température sur la cristallisation de LATP à partir de ce précurseur. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont rassemblés dans la figure III.11.

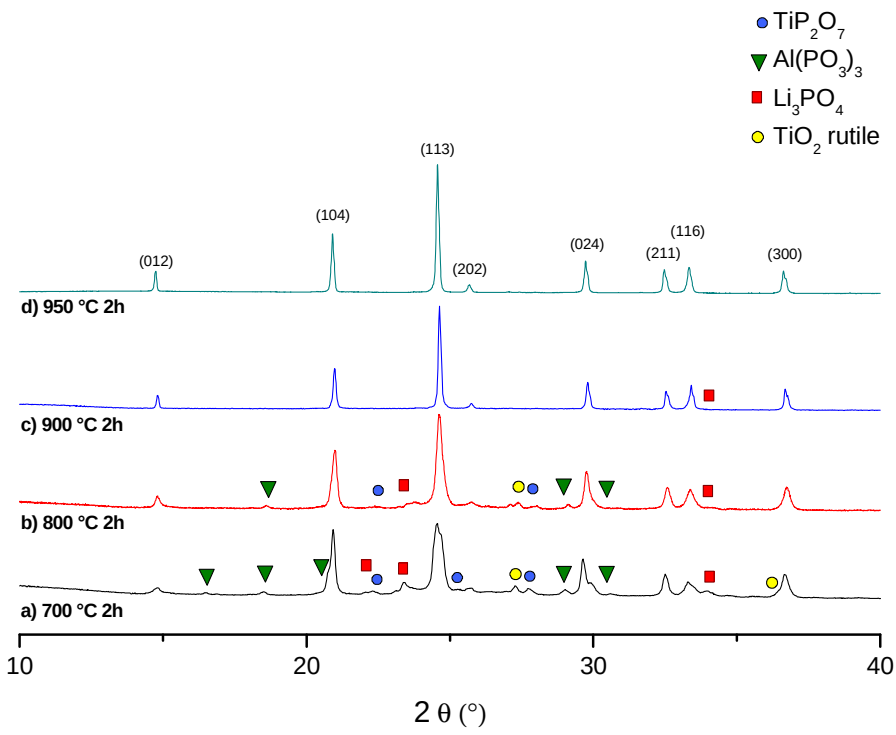


Figure III.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X du précurseur sol-gel calciné à différentes températures. a) 700 °C, 2 h. b) 800 °C, 2 h. c) 900 °C, 2 h. d) 950 °C, 2 h.

Nous remarquons la présence de la phase LATP à partir de 700 °C (Figure III.11.a). Entre 700 °C et 900 °C (Figure III.11.b et c), plusieurs phases parasites : TiO_2 rutile, $Al(PO_3)_3$, TiP_2O_7 et Li_3PO_4 sont également présentes. Seule, la calcination à 950 °C pendant 2 h (Figure III.11.d) permet l'obtention de la phase LATP pure.

Les résultats de la littérature mettent en évidence la difficulté de l'aluminium à s'insérer dans la structure NASICON[28]. Souvent, nous avons observé la formation de différentes phases de phosphate d'aluminium, $AlPO_4$ cristallin, au cours des synthèses précédentes (chapitre II). Cette phase peut également être présente sous forme amorphe. La présence de cette phase peut influencer les propriétés de conduction, en particulier si celle-ci se trouve aux joints de grains. Nous avons donc analysé plus en détail le diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Le Bail[195], afin de vérifier que l'aluminium s'insère dans la structure. En effet, l'intégration de l'aluminium dans la structure cristalline se traduit par une diminution des paramètres de maille.

Le diagramme de LATP obtenu après calcination du sol à 950 °C sous air pendant 2 h a été affiné en mode Le Bail, et l'écart entre les diagrammes calculé et expérimental est montré

dans la figure III.12. Les valeurs extraites de l'affinement en mode Le Bail sont comparées à des valeurs publiées dans la littérature et sont rassemblées dans le tableau III.2.

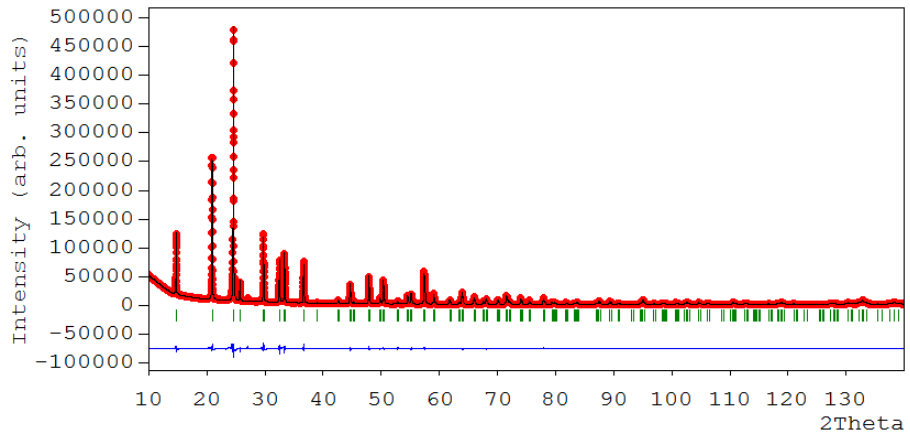


Figure III.12 : Affinement en mode Le Bail de la structure de la poudre obtenue par voie sol-gel, logiciel Fullprof. La courbe bleue montre l'écart entre le diagramme calculé et le diagramme expérimental. R_{wp} = 9,60 %.

Composition	a, b (Å)	c (Å)
Valeurs rapportées pour $LiTi_2(PO_4)_3$ [131]	8,513	20,878
Valeurs rapportées pour $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, x=0,3 [108]	8,495	20,809
Valeurs calculées pour $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$, x=0,4 obtenu par synthèse sol-gel	8,485	20,797

Tableau III.2 : Paramètres de maille de la phase NASICON, pour différentes compositions de la littérature et calculés pour la phase synthétisée au laboratoire.

Nous remarquons que les valeurs calculées pour a, b et c sont comparables à celles obtenues dans la littérature et sont plus faibles que celles observées pour $LiTi_2(PO_4)_3$. Ce résultat montre que l'aluminium s'insère dans la structure cristalline. La taille moyenne des cristallites après correction de l'erreur instrumentale est supérieure à 100 nm.

3.3.2 Morphologie des poudres et attrition

La morphologie des particules obtenues après calcination du sol à 950 °C pendant 2 h a été caractérisée par microscopie à balayage et les résultats sont rassemblés dans la figure III.13.

Compte tenu des traitements mis en jeu, les particules de LATP sont agglomérées avec des tailles d'agglomérat de 10 à 100 µm. La surface spécifique de ces poudres déterminée par adsorption de gaz est faible, de l'ordre de 1 m^2/g.

Compte tenu de ces observations, nous avons par la suite réalisé un broyage par attrition afin de préparer des céramiques à partir de ces particules pour étudier leur conductivité ionique. La poudre de LATP est donc attritée dans une jarre en zircone avec des billes en zircone. Les conditions utilisées sont les suivantes : 250 mL d'eau osmosée et 500 g de billes sont ajoutés pour 50 g de poudre de LATP, l'attrition est effectuée à 600 $tr.min^{-1}$ pendant 4 h. La morphologie des poudres obtenues après attrition a été caractérisée par microscopie à balayage (Figures III.13.b et III.13.c).

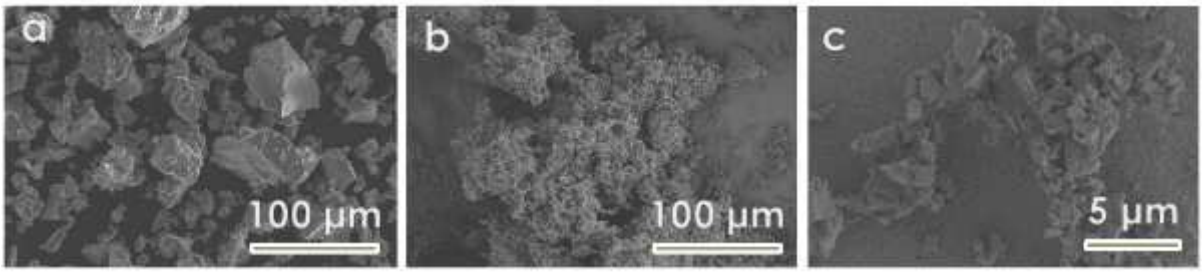


Figure III.13 : Microscopie électronique à balayage de la poudre de LATP obtenue après calcination à 950 °C pendant 2 h du sol. a) avant attrition. b et c) après attrition.

Nous remarquons que les poudres sont toujours agglomérées avec des tailles d'agglomérat plus petites (2-5 µm) que celles observées précédemment (50 µm). La surface spécifique des poudres attritées est de 7 $m^2.g^{-1}$, ce qui est plus élevé que ce que l'on pourrait attendre de la microstructure.

Souvent l'attrition peut entraîner une amorphisation de la surface des particules ou la présence d'impuretés. La morphologie des particules a donc été analysée par microscopie à transmission et les résultats sont rassemblés dans la figure III.14. Les particules ont été abrasées au cours de l'attrition. Nous constatons la présence de deux populations : des particules de quelques centaines de nanomètres et des particules dont le diamètre est typiquement de quelques dizaines de nanomètres. Ces dernières comportent des domaines cristallins associés à la phase LATP (Figure III.14.b) et une couche amorphe en surface.

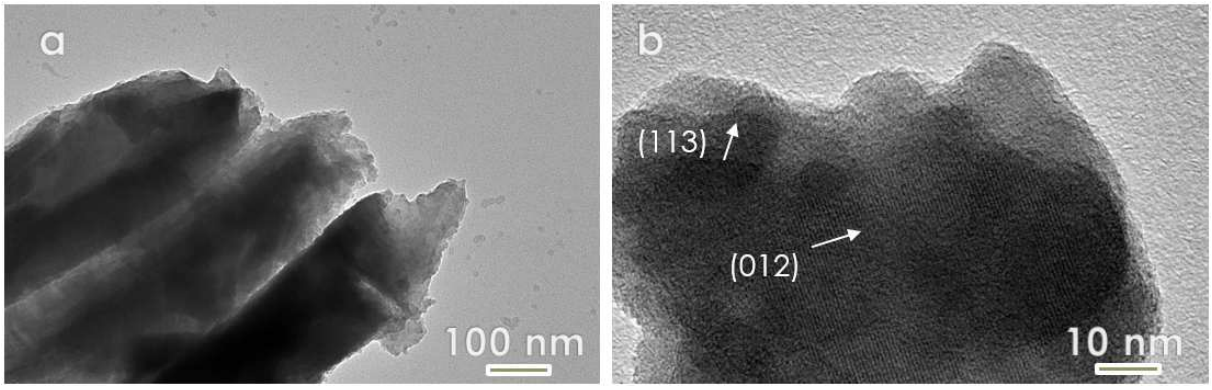


Figure III.14 : Microscopie à transmission des particules de LATP après attrition. a) grandissement x 26000. b) grandissement x 265000.

3.3.3 Frittage

L'objectif de cette étude sur poudre est de déterminer leur conductivité ionique. Pour cela, nous avons réalisé des pastilles denses. La poudre de LATP attritée est tout d'abord compactée sous forme de pastilles, dans un moule en acier inoxydable de diamètre 13 mm, à des pressions de 38 à 225 MPa pendant 30 s. Les pastilles sont ensuite frittées pendant 6 h à différentes températures. La montée en température est de 5 °C.min^{-1}. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four. Les pastilles ont été « chamottées », afin d'éviter la perte de lithium au cours du frittage. À température et durée de frittage constantes, l'évolution de la densité relative des pastilles en fonction de la compaction à cru est montrée sur la figure III.15.

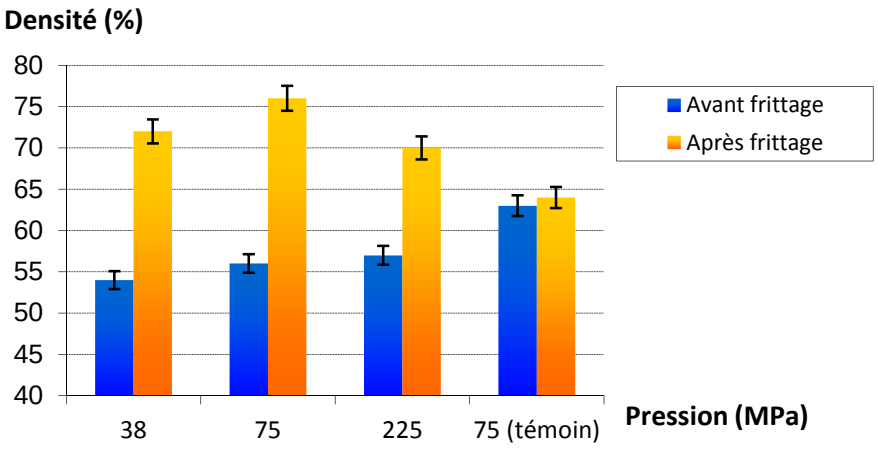


Figure III.15 : Effet du pressage sur la densification des pastilles de LATP. Le frittage est effectué à 950 °C pendant 6 h. Le témoin est une poudre non attritée.

Dans cette figure, les résultats obtenus dans le cadre d'une poudre témoin de LATP, non attritée, sont aussi représentés. Elle montre que:

- la pastille témoin, qui présente la meilleure densité à cru (62 %), présente une densité après frittage la plus faible (63 %).
- la meilleure densité après frittage (76 %) est obtenue sur une poudre attritée, compactée à 75 MPa pendant 30 secondes.

La poudre témoin présente la meilleure densité à cru, mais l'étape de frittage n'a pas entraîné de densification. Les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure III.13.a) montrent une poudre très polydisperse en taille et favorable à la compaction. En effet, la présence de particules de tailles différentes permet aux petites particules de venir se placer dans les espaces créés par l'empilement des grosses particules[196]. En revanche, la faible surface spécifique mesurée sur ces poudres (1 $m^2.g^{-1}$) indique que la poudre est peu réactive, ce qui peut expliquer l'absence de densification après le traitement thermique.

La poudre « attritée » présente une densité à cru moins importante quelles que soient les conditions expérimentales de compaction utilisées. Cela est lié à la taille plus petite des particules ainsi qu'à leur caractère plus monomodal. Cependant, les valeurs de densité obtenues après frittage restent faibles (de 70 à 76 %).

L'effet de la température de frittage a donc également été étudié (Figure III.16).

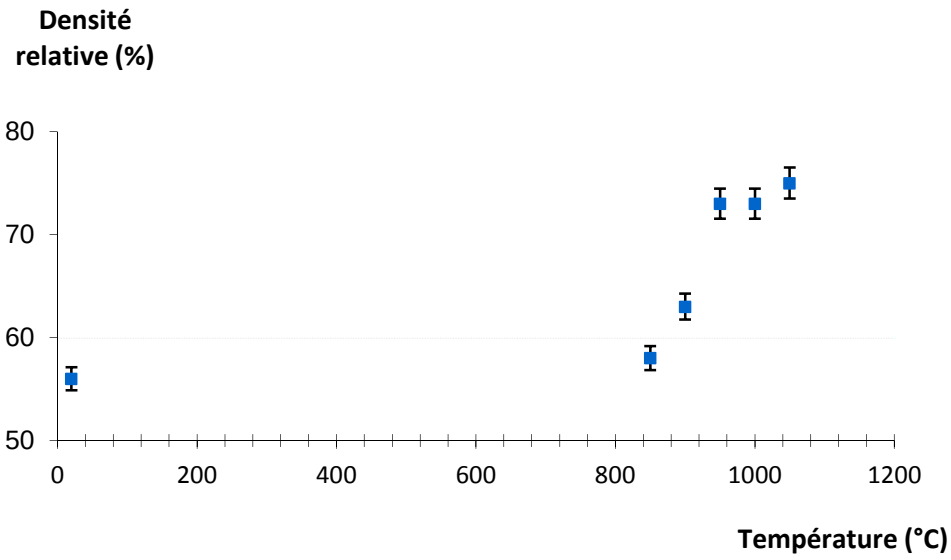


Figure III.16 : Effet de la température de frittage sur la densification. La durée du frittage est de 2 h. Les poudres ont été compactées à 75 MPa pendant 30 s.

La densification a lieu entre 850 °C et 950 °C. La densité des pastilles n'augmente plus après 950 °C. Au vu de la surface spécifique obtenue et de la densification observée, on peut considérer que l'étape d'attrition a activé le frittage de la poudre. Une densité plus élevée que 76 % est attendue. De plus, l'aspect macroscopique des pastilles n'est pas homogène. Les pastilles sont friables, malgré la présence de zones translucides signe d'un matériau bien densifié. La microstructure des pastilles est donc caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure III.17). La pastille témoin réalisée à partir de poudre non attritée (Figure III.17.a) présente une microstructure poreuse cohérente avec la nature non réactive de la poudre. Les pastilles réalisées à partir de poudres attritées (Figures III.17.b et c) présentent une microstructure dense, mais comportant de nombreuses fissures et un phénomène de croissance anormale des grains. Dans ce cas, les joints de grains possèdent une énergie trop élevée qui leur permet de dépasser les pores. Ces derniers jouent normalement le rôle de points d'ancrage. La porosité devient cette fois-ci intragranulaire (Figure III.17.c). Ce phénomène modifie la loi de répartition de la taille des grains, avec l'apparition de très gros grains.

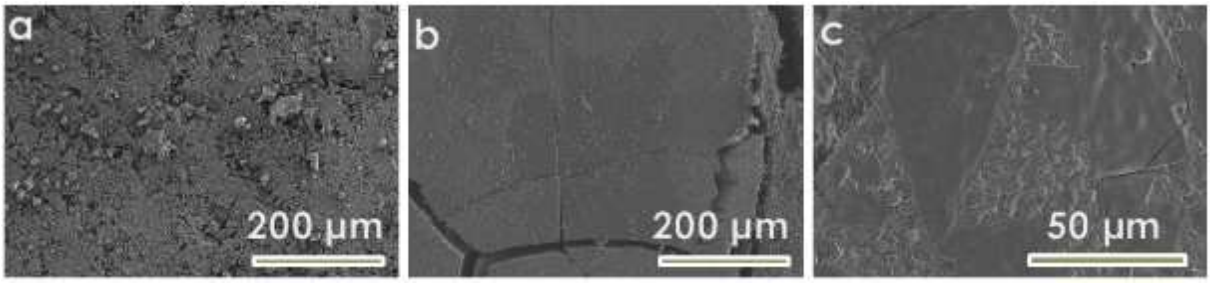


Figure III.17 : Influence de l'attrition sur la microstructure des pastilles frittées à 950 °C pendant 6 h, microscopie à balayage. a) pastille faite à partir de poudre non attritée. b et c) pastille faite à partir de poudre attritée.

La conductivité ionique du matériau LATP étant meilleure dans les grains qu'aux joints de grains, on pourrait penser que ce phénomène est positif. Cependant, dans le cas du matériau LATP, il a été montré qu'une taille de grains supérieure à 1,6 µm était susceptible d'entraîner l'apparition de microfissures qui dégradent fortement la conductivité[197]. Cela s'explique par une forte anisotropie des coefficients d'expansion thermique dans la structure NASICON[198]. Dans notre cas, la présence de grains de taille supérieure à 50 µm a entraîné une fissuration systématique des pastilles ce qui explique leur faible densité.

Le grossissement anormal des grains observé est attribué à l'amorphisation de surface constatée sur les poudres attritées. La poudre est donc dispersée dans l'eau osmosée à une concentration de 10 $g.L^{-1}$ par sonication, 30 min à température ambiante. Une augmentation de la conductivité de l'eau osmosée est mesurée, attribuée à la dissolution de la phase amorphe. La poudre est alors soumise à trois cycles de dispersion/centrifugation.

La poudre est ensuite compactée et frittée dans les mêmes conditions que précédemment. La densité à cru est alors de 53 %, et la densité après frittage de 67 %. La microstructure des pastilles obtenues est caractérisée par microscopie (Figure III.18.a). On constate que le phénomène de croissance anormale des grains a été éliminé par l'étape de lavage. Cependant, la microstructure des pastilles montre une porosité élevée, caractéristique d'une poudre peu réactive au frittage.

Afin d'améliorer la densité des céramiques, des pastilles de LATP ont alors été réalisées par frittage Spark Plasma Sintering (SPS) à partir de poudres lavées. Le frittage a été effectué dans un moule en graphite, ce qui a entraîné la réduction partielle du Ti^{IV} en Ti^{III} dans le matériau. Cela s'observe par une couleur bleu nuit des pastilles frittées. Après densification, les pastilles ont été soumises à un traitement thermique à 800 °C, 12 h sous air dans un four classique. Après ce traitement, les pastilles ont retrouvé leur couleur blanche d'origine. La meilleure densité relative est de 97 %, elle est obtenue pour un traitement à 900 °C pendant 1 min, avec une rampe de montée et de descente en température de 98 $°C.min^{-1}$. La microstructure des pastilles a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Nous remarquons que la microstructure de la pastille est dense (Figure III.18.b), ce qui confirme les mesures de densité relative.

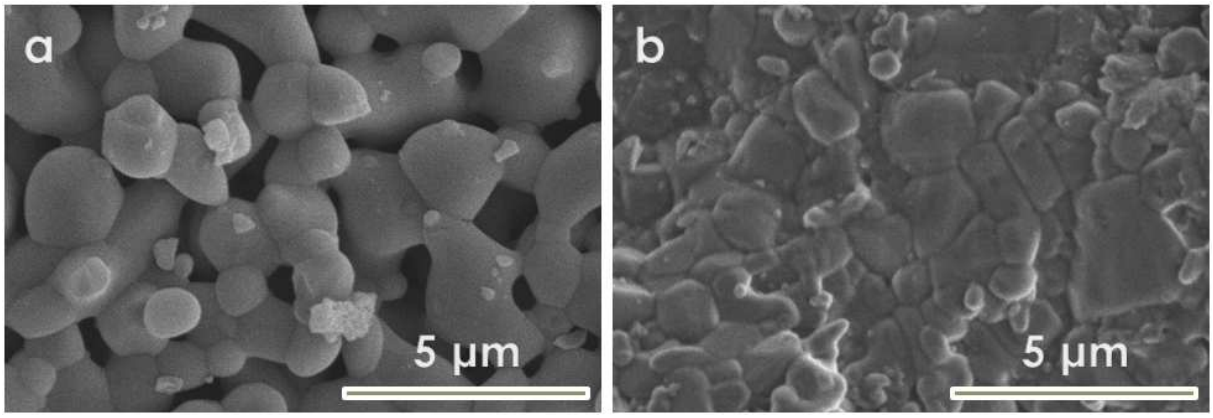


Figure III.18 : Microstructure de surface des pastilles, microscopie électronique à balayage. a) frittage classique à 950 °C, pendant 6 h. b) frittage SPS à 900 °C pendant 1 min.

Les pastilles obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été rassemblés dans la figure III.19. Nous remarquons que ce traitement n'entraîne pas la formation de nouvelle phase, la phase LATP pure est obtenue.

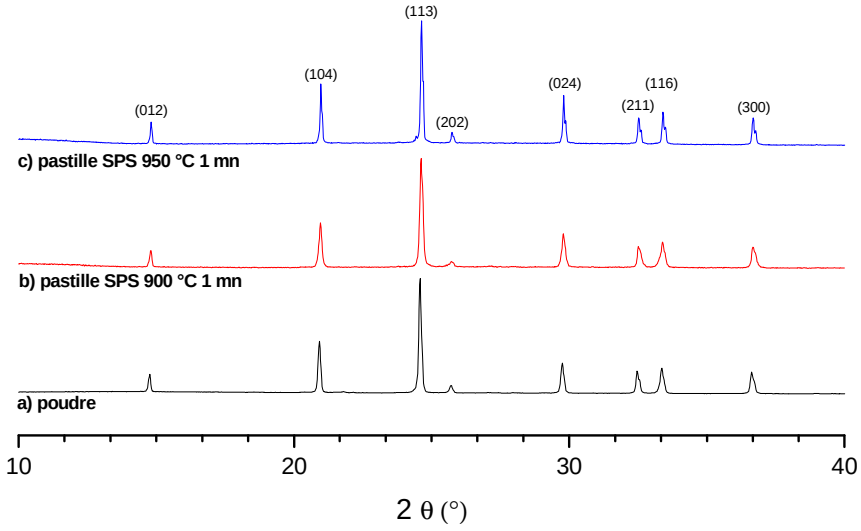


Figure III.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des céramiques denses a) poudre initiale. b) après frittage SPS à 900 °C, 1 min. c) après frittage SPS à 950 °C, 1 min.

3.3.4 Performances électrochimiques

Les performances électrochimiques de ces pastilles ont été déterminées. Pour cela, des électrodes d'or de 100 nm d'épaisseur ont été déposées sur chaque face. La conductivité ionique a ensuite été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique, avec une amplitude de 100 mV_{rms}, sur la plage de fréquences 10^6 à 1 Hz. Le diagramme de Nyquist mesuré à température ambiante de la pastille frittée à 900 °C pendant 1 min est reporté sur la figure III.20. La conductivité ionique totale est déterminée en associant le circuit équivalent décrit en annexe.

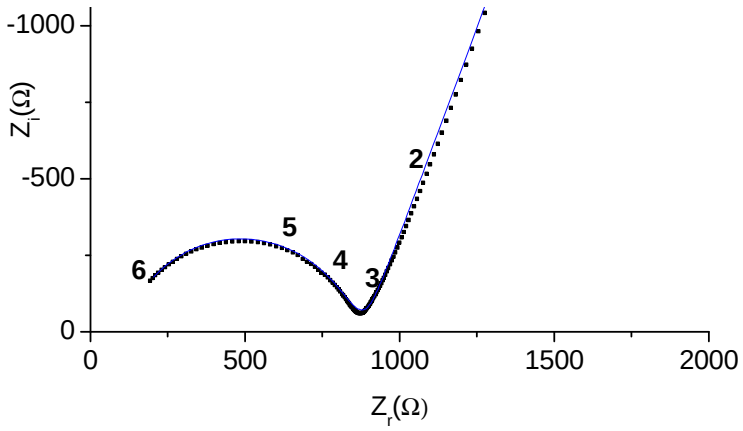


Figure III.20 : Diagramme d'impédance d'une pastille de LATP obtenue par frittage SPS à 900 °C pendant 1 min (densité 97 %). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur les diagrammes. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La pastille caractérisée mesure 10 mm de diamètre et 3,3 mm d'épaisseur.

Les conditions de frittage, les densités relatives obtenues et les conductivités mesurées sur ces pastilles sont résumées dans le tableau III.3.

Température (°C)	Durée (min)	Densité relative	Conductivité
900	Rampe 9 min Plateau 1 min	95 %	2 x 10^{-4} S.cm^{-1}
950	Rampe 9 min Plateau 1 min	93 %	1 x 10^{-4} S.cm^{-1}
900	Rampe 10 min Plateau 1 min	97 %	5 x 10^{-4} S.cm^{-1}
950	Rampe 10 min Plateau 1 min	93 %	2 x 10^{-4} S.cm^{-1}

Tableau III.3 : Effet des conditions de frittage SPS sur la densité relative et la conductivité des pastilles de LATP.

Ces résultats montrent que :

- des densités de 97 % peuvent être obtenues après un frittage à 900 °C pendant 1 min,
- les traitements à plus hautes températures n'améliorent pas la densité finale (93 % à 950 °C pendant 1 min au lieu de 97 % à 900 °C pendant 1 min),

- les conductivités ioniques mesurées varient de 1 à 5 x 10^{-4} S.cm^{-1} en fonction de la densité finale des pastilles. Les meilleures conductivités sont obtenues dans le cas des pastilles qui présentent les plus fortes densités.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature où des conductivités de l'ordre de 10^{-4} S.cm^{-1} ont été mesurées pour cette composition[117,125], et où une légère diminution de la densité est observée pour des frittages SPS à des températures au-delà de 900 °C[119].

Les mesures de conductivité ont été effectuées à différentes températures puisque la conduction des ions lithium dans LATP est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhenius. En mesurant la conductivité ionique par des mesures d'impédance à différentes températures, et en traçant la droite Ln (σT) = f(1/T) il est ainsi possible de déterminer l'énergie d'activation (Figure III.21).

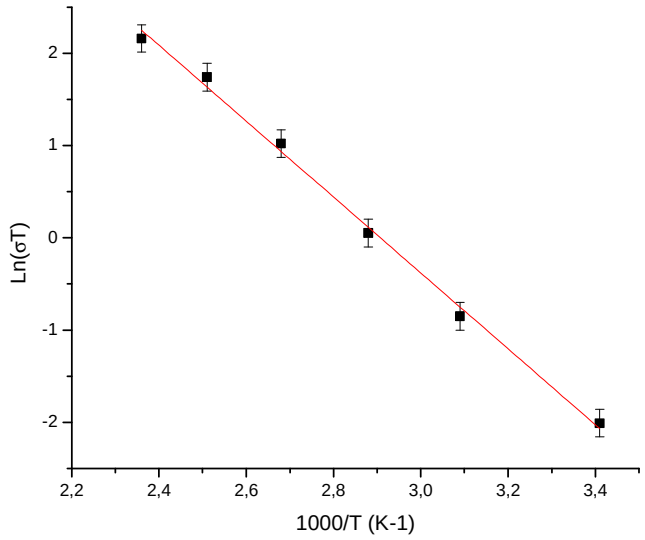


Figure III.21 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la température obtenue sur une pastille de LATP, frittée par SPS à 900 °C sous air pendant 1 min.

L'énergie d'activation calculée est de E_a = 0,35±0,03 eV. Elle est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour le matériau LATP, qui vont typiquement de 0,29 à 0,55 eV[117,121].

3.3.5 Conclusions

Nous avons mis au point une nouvelle synthèse par voie sol-gel du matériau LATP, adaptée au procédé d'electrospinning. La poudre issue de cette synthèse après traitement thermique à haute température (950 °C) est cristalline et les particules sont agglomérées. La taille des agglomérats est de plusieurs dizaines de micromètres. Ces poudres ont été attritées pour diminuer la taille des agglomérats à quelques microns afin de préparer des céramiques denses, pour évaluer leur conductivité ionique. Plusieurs traitements de frittage (classique et par SPS) ont été étudiés et les meilleures densités ont été obtenues par frittage SPS. En effet, des densités de 97 % ont été obtenues. La conductivité ionique (Li^+) de ces phases a été mesurée à l'ambiante ; elle est de 5 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs référencées dans la littérature. Les énergies d'activation calculées à partir de mesures effectuées à différentes températures sont de 0,35 ± 0,03 eV. Ces valeurs sont similaires à celles observées dans la littérature.

Ces résultats nous ont permis de définir les conditions de traitements thermiques qui conduisent aux poudres de LATP pures. De plus, nous avons vérifié que ces poudres présentent la bonne structure cristalline et des valeurs de conductivité comparables à celles de la littérature. Nous allons maintenant aborder l'élaboration de fibres de LATP à partir de ces formulations.

3.4 Réalisation de membranes hybrides à partir de fibres de LATP

Ce sous-chapitre traite de la synthèse de membranes hybrides à partir de fibres de LATP préformées. Dans un premier temps, le protocole expérimental sera décrit afin de présenter les différentes étapes de cette synthèse : i) extrusion des précurseurs sous forme de fibres, ii) synthèse du réseau de fibres de LATP interconnectées et iii) imprégnation du réseau de fibres par un polymère hydrophobe.

De nombreuses conditions de dépôt par electrospinning ont été expérimentées, seules les plus pertinentes seront présentées et discutées. Plus précisément, les dépôts seront présentés en fonction du taux d'humidité présent dans l'atmosphère lors de l'electrospinning. En effet, ce paramètre est critique pour obtenir un dépôt de fibres uniforme, et joue sur la porosité du dépôt et donc sur la microstructure des fibres.

Enfin, nous présenterons et discuterons les propriétés électrique et mécanique de ces membranes, pour terminer par leur intégration dans une demi-cellule.

3.4.1 Protocole expérimental

Comme précédemment, les réactifs utilisés ont été conservés en dessiccateur en présence de gel de silice (Sigma Aldrich) afin de limiter l'adsorption d'eau. Le tétrahydrofurane et le diméthylformamide (VWR analaR normapur) ont été séchés sur tamis moléculaire (3Å, Sigma Aldrich). À l'aide d'un pipetman Eppendorf 10 mL Research Plus, 10 mL de chaque solvant sont transférés dans un flacon en verre de 60 mL. Sous agitation, 0,400 g de PVDF-HFP (Solef 21216, Solvay) sont alors ajoutés. Afin de dissoudre le polymère, le mélange est agité pendant 24 h.

Le mélange n-butoxyde de titane (ABCR 98 %) : acétylacétone (Sigma Aldrich 99 %) (1:2 molaire), l'acide phénylphosphonique (Sigma Aldrich, 99 %), le nitrate de lithium (Sigma Aldrich 99 %) et le nitrate d'aluminium hexahydrate (Sigma Aldrich 99 %) sont ensuite ajoutés, à température ambiante, sous agitation en respectant les rapports molaires suivants : 1,6:3:1,4:0,4. Après dissolution des réactifs et homogénéisation, la solution obtenue est limpide. Elle est alors prélevée dans une seringue et extrudée sous forme de fibres par electrospinning.

Le schéma du procédé d'electrospinning est rappelé sur la figure III.22. L'optimisation des paramètres procédé a été réalisée de la manière suivante : i) fixer la distance buse-collecteur

ii) fixer la vitesse d'injection iii) varier la tension (0 à 30 kV) de façon à obtenir un cône de Taylor stable. En effet, ce dernier est stable pour un domaine de tension défini :

i) en dessous de ce domaine, le débit extrudé est insuffisant, la solution s'accumule à la buse et donc goutte. Cela empêche le contrôle de l'épaisseur déposée et peut entraîner un dépôt sous forme d'électrospray, c'est-à-dire la projection de gouttes au lieu de l'extrusion sous forme de fibres.

ii) au-dessus de ce domaine, la vitesse d'extrusion est supérieure à la vitesse d'injection ce qui entraîne l'épuisement de la goutte et l'intermittence du cône de Taylor. Cela conduit généralement à l'apparition de perles le long de la fibre[199].

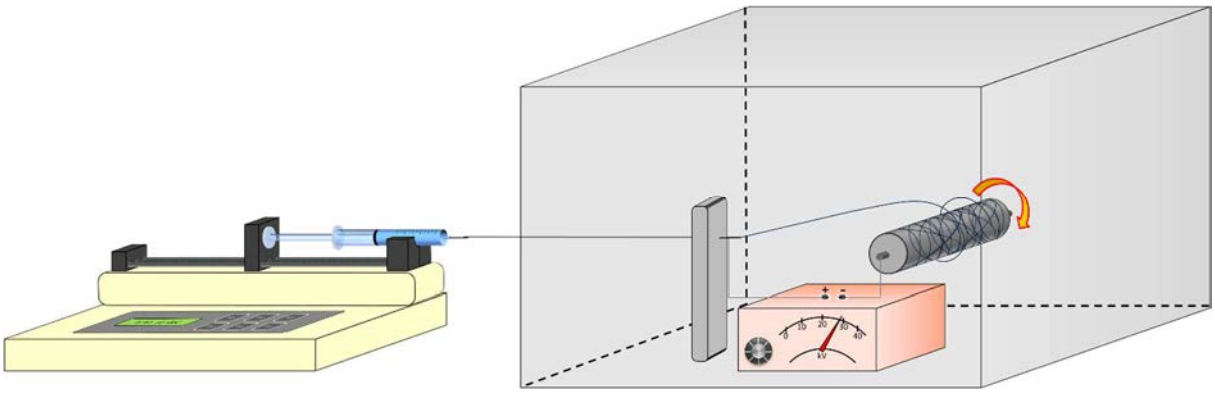


Figure III.22 : Schéma du procédé de dépôt par electrospinning.

Cependant, même si le cône semble stable, il peut y avoir compétition entre electrospinning et électrospray. Nous avons donc vérifié la formation de fibres par un test visuel appelé « bridging test». Une pince est positionnée en sortie de la buse ; si le dépôt joint les deux extrémités de la pince, alors il y a production de fibres. Ce test est ensuite complété par la caractérisation par microscopie électronique à balayage pour vérifier que les membranes sont composées uniquement de fibres.

De plus, certaines conditions d'electrospinning permettent l'obtention de fibres, mais entraînent la formation d'un dépôt en 3 dimensions. Le dépôt est extrêmement poreux et atteint très rapidement plusieurs centimètres d'épaisseur. Même après des essais de compaction de ce dépôt très poreux, il ne nous a pas été possible de réaliser des membranes.

Rappelons qu'après l'étape d'electrospinning, les fibres sont amorphes et un traitement thermique est nécessaire pour éliminer la phase organique et cristalliser la phase LATP. Ce traitement thermique entraîne un retrait très important des membranes (Figure III.23.a). Afin

de limiter ce retrait et de conserver la planéité du dépôt, la membrane est placée entre deux wafers de silicium avant la calcination. Le centre de la membrane est donc découpé aux dimensions 5 x 5 cm et placé sur un wafer de même taille. Ces dimensions ont été choisies de manière à avoir une épaisseur homogène. Un second wafer est déposé au-dessus de la membrane, sans effectuer de pression afin de ne pas modifier la porosité du dépôt.

Enfin, nous avons constaté que l'intégrité du réseau de fibres n'est conservée que pour un certain volume de solution injecté (Figure III.23.c). Ce volume minimum va être influencé par les conditions de dépôt et la température de traitement thermique. En dessous de cette limite, l'épaisseur de la membrane n'est pas suffisante et le réseau de fibres obtenu est désagrégé (Figure III.23.b).



Figure III.23 : Effet de la préparation de l'échantillon sur la morphologie du réseau de fibres inorganiques après calcination à 850 °C pendant 2 h. Dépôt effectué à une humidité inférieure à 1,5 g(eau).m^{-3}. a) Calcination dans un creuset en porcelaine émaillée, volume injecté 0,5 mL. b) Calcination entre deux wafers de silicium, volume injecté 0,5 mL. c) Calcination entre deux wafers de silicium, volume injecté 1 mL**.**

À la suite de cette étape de calcination, le réseau de fibres de LATP est imprégné dans différentes conditions afin d'obtenir une membrane hybride étanche et résistante mécaniquement. La solution d'imprégnation utilisée est une solution de PVDF-HFP dans du diméthylformamide. D'autres solvants plus volatils (acétone, tétrahydrofurane) ont été utilisés mais n'ont pas permis d'obtenir des membranes homogènes. Des tests préliminaires montrent qu'une solution trop concentrée, *i.e.* 9 % en masse de PVDF-HFP dans le DMF, dégrade systématiquement le réseau de fibres. Des solutions à 3 % et 6 % en masse de PVDF-HFP dans le DMF ont donc été utilisées.

Ce mode opératoire va entrainer une microstructure différente sur les deux faces de la membrane. Dans ce document, lors de la discussion sur la microstructure des membranes

hybrides, la face au contact du support sera nommée la face S, et la face au contact de l'air sera nommée la face A (Figure III.24).

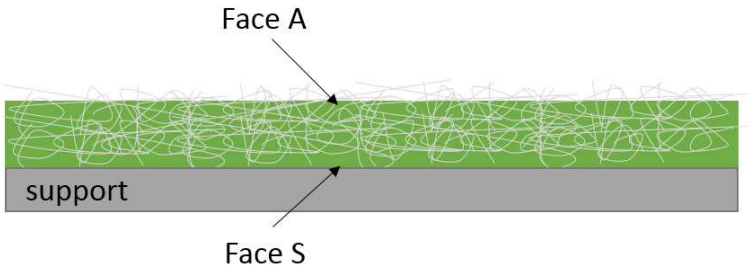


Figure III.24 : Schéma des deux faces de la membrane hybride lors de l'étape d'imprégnation.

Dans la suite du chapitre, nous allons discuter de la microstructure du réseau de fibres de LATP en fonction des conditions d'humidité de la chambre lors de l'electrospinning. Il est à noter que cette microstructure peut influencer l'étape d'imprégnation.

3.4.2 Synthèses de fibres de LATP à humidité ambiante

Dans un premier temps, l'extrusion sous forme de fibres de la solution contenant le précurseur sol-gel a été effectuée à humidité ambiante, qui est typiquement de 6 g(eau).m^{-3}. Le dépôt a été réalisé sur une feuille d'aluminium connectée à la masse et fixée à un collecteur cylindrique de 3 cm de diamètre tournant à une vitesse angulaire de 200 tr.min^{-1}. Le diamètre intérieur de la buse est de 600 µm. Le volume injecté est de 1 mL. Plusieurs distances, tensions et vitesses d'injection ont été testées. Après dépôt, les membranes ainsi réalisées sont ensuite séchées à l'étuve à 70 °C pendant 24 h afin d'éliminer le solvant résiduel.

Les conditions permettant l'obtention de fibres et les microstructures associées sont rassemblées dans la figure III.25. Leur diamètre et leur homogénéité sont influencés par la distance de dépôt et la tension appliquée (cf. Figure III.25.a et III.25.c). Les meilleurs résultats en termes d'homogénéité sont obtenus pour une tension de 20 kV, une vitesse d'injection de 100 µL.min^{-1} et une distance de 15 cm.

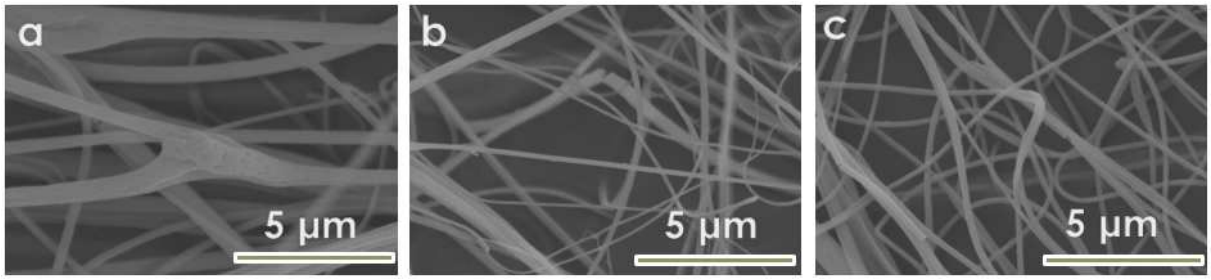


Figure III.25 : Effet des paramètres procédé sur la microstructure des fibres. a) 20 kV, 100 µL.min^{-1}, 10 cm. b) 14 kV, 20 µL.min^{-1}, 10 cm. c) 20 kV, 100 µL.min^{-1}, 15 cm.

La composition chimique de ces fibres a été étudiée par microscopie à balayage en réalisant des images dans le mode électrons rétrodiffusés (Figure III.26). Nous constatons que les fibres obtenues sont homogènes, *i.e.* nous n'observons pas de ségrégation.

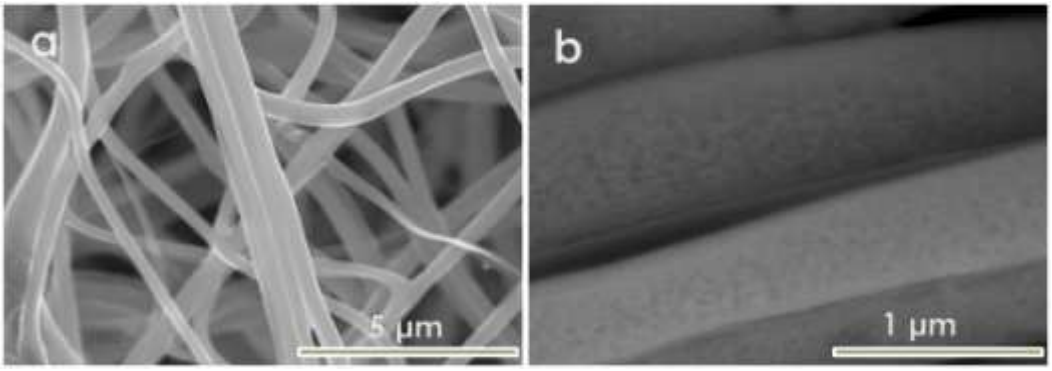


Figure III.26 : Morphologie et composition d'une fibre amorphe après electrospinning. a) image en électrons secondaire. b) image en électrons rétrodiffusés.

Ces premiers essais ont montré la faisabilité de l'extrusion du précurseur sol-gel par electrospinning. Cependant, ces conditions de dépôt conduisent, avec les évolutions de l'humidité ambiante, à des dépôts en 3 dimensions au cours du temps, qui ne permettent pas la réalisation de membranes homogènes (cf. Figure III.27). Le dépôt à humidité ambiante est donc abandonné. Par la suite, les dépôts ont été effectués dans une enceinte climatique, à humidité contrôlée.



Figure III.27 : Macrostructures du dépôt observées pour des paramètres procédé identiques. Dépôt réalisé à humidité ambiante.

3.4.3 Synthèse de nanofibres de LATP en atmosphère « sèche »

Dans un premier temps, des membranes ont donc été réalisées en enceinte climatique sous atmosphère dite « sèche », *i.e.* avec un taux d'humidité inférieur à 1,5 g(eau).m^{-3}, ce qui correspond à 10 % d'humidité relative à 20 °C. La température est typiquement comprise entre 20 et 25 °C. Ces conditions devraient permettre d'avoir des conditions de dépôt stables et donc de mieux contrôler la morphologie des fibres et d'obtenir une meilleure répétabilité. Le contrôle de l'humidité est effectué en faisant circuler un flux d'air sec. Dans ces conditions expérimentales, il est attendu que le renouvellement de l'air favorise l'évaporation du solvant et accélère ainsi la solidification de la fibre. En revanche, le faible taux d'humidité va limiter la cinétique d'hydrolyse du précurseur alcoxyde, et donc sa condensation.

3.4.3.1 Extrusion par electrospinning

Dans ces conditions d'humidité, nous avons préparé des membranes en faisant varier la tension et la vitesse d'injection. La distance buse-collecteur a été fixée à 10 cm et le volume injecté est de 1 mL. Le dépôt est effectué sur un collecteur cylindrique tournant à une vitesse de 200 tr.min^{-1}. La figure III.28 rassemble les différentes microstructures de dépôt obtenues.

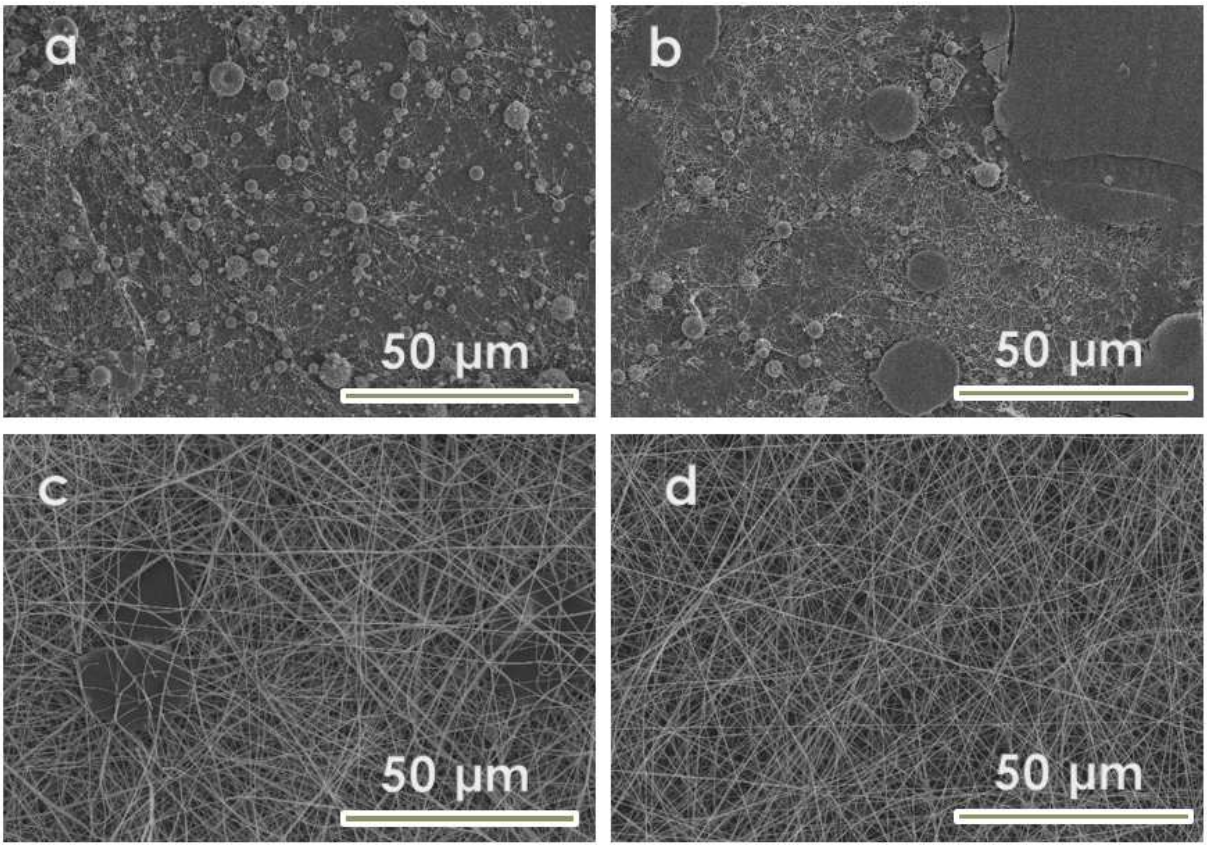


Figure III.28 : Microstructure des dépôts obtenue en atmosphère dite « sèche ». Distance buse-collecteur de 10 cm, 1 mL injecté. a) 30 kV, 50 µL/min. c) 30 kV, 30 µL/min. c) 20 kV, 15 µL/min. d) 20 kV, 10 µL/min.

Un dépôt uniquement composé de fibres est obtenu pour une tension de 20 kV et une vitesse d'injection de 10 µL/min. En comparaison avec les cas précédents, un cône de Taylor stable est obtenu pour des vitesses d'injection beaucoup plus faibles. Aussi, le diamètre des fibres est plus petit ; les fibres présentent un diamètre moyen de 210 nm, avec un écart type de 60 nm.

Parallèlement, ces expériences ont confirmé l'importance du taux d'humidité lors du dépôt sur la macrostructure obtenue. Contrairement aux dépôts effectués à humidité ambiante, ici le dépôt est plan et homogène. Ainsi qualitativement, nous pouvons définir deux régimes de dépôt :

- un régime à faible humidité (inférieure à 4 g(eau).m^{-3}) où la fibre formée par electrospinning forme un dépôt plan.
- un régime à haute humidité où la fibre formée croît dans une macrostructure en trois dimensions.

Cette croissance est associée à une rigidification de la fibre plus rapide au cours du dépôt. En effet, le taux d'humidité joue sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des cations en solution. Afin d'obtenir un dépôt homogène, la formulation de « référence » est extrudée sur un collecteur cylindrique tournant à 200 $tr.min^{-1}$, dans les conditions standards : 20 kV, 10 $\mu L.min^{-1}$, 10 cm, avec une humidité inférieure à 1,5 $g(eau).m^{-3}$. Le volume injecté est de 1 mL. Dans ces conditions, le dépôt fait typiquement 20 cm de large et 110 µm d'épaisseur (Figure III.29.a). Les membranes sont séchées 24 h à l'étuve à 70 °C afin d'éliminer le solvant résiduel La zone centrale est alors prélevée et placée entre deux wafer de silicium pour l'étape suivante de calcination (Figure III.29.b).



Figure III.29 : Morphologie du dépôt effectué sur collecteur tournant. a) après dépôt. b) centre prélevé sur un wafer de 5 cm de côté.

3.4.3.2 Calcination du réseau de nanofibres

Les membranes obtenues après extrusion sont ensuite calcinées afin d'éliminer la partie organique et de cristalliser la phase LATP. Le profil thermique choisi est celui défini dans la partie synthèse des poudres : une rampe de 5 $°C.min^{-1}$ et un plateau de 2 h. Des températures de 800 à 950 °C ont été expérimentées. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont rassemblés dans les figures III.30 et III.31.

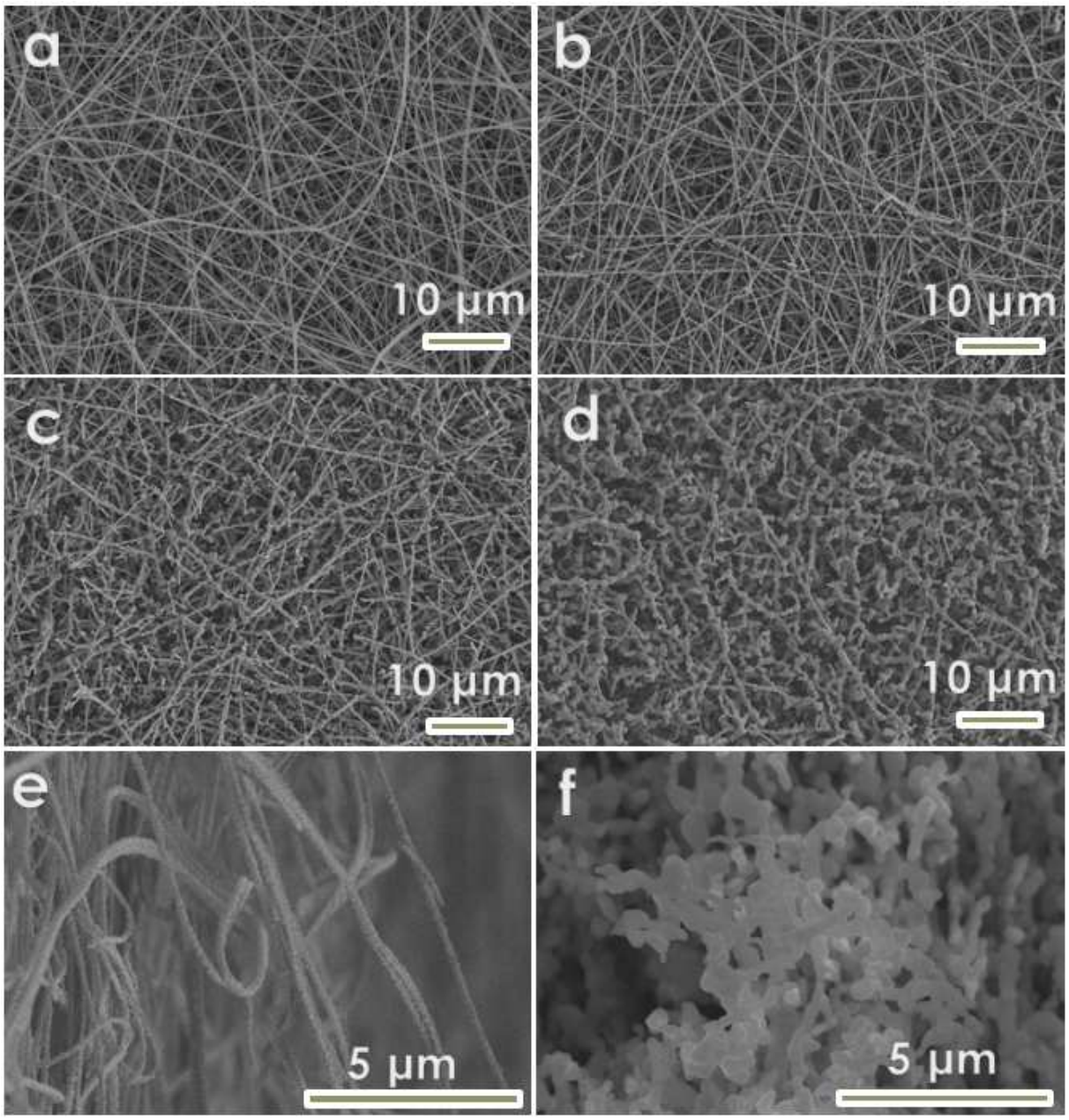


Figure III.30 : Images MEB du réseau inorganique après traitement thermique. a) 800 °C, 2 h. b) 850 °C, 2 h. c) 900 °C, 2 h. d) 950 °C, 2 h. e) vue en coupe, 800 °C, 2 h. f) vue en coupe, 950 °C, 2 h.

Nous remarquons que les fibres sont conservées jusqu'à 850 °C (cf. Figures III.30 a, b, e). À cette température, le diamètre des fibres est de l'ordre de la centaine de nanomètres. À 900 et 950 °C, nous observons des agglomérats de particules frittées et peu de fibres. La structure du dépôt est beaucoup plus dense. Le grossissement des grains et le frittage des fibres entre elles entraînent une perte de la morphologie « fibreuse » (cf. Figures III.30 d, f).

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que la phase LATP se forme dès 800 °C, avec la présence d'une impureté en faible quantité $AlPO_4$ (cf. Figure III.31.a). Ce comportement est différent de celui observé dans le cas de la synthèse des poudres où à cette température plusieurs phases secondaires étaient observées. Nous pensons que le mode d'élimination du solvant joue un rôle sur la répartition des cations dans le matériau amorphe. Dans le cas des poudres réalisées précédemment, un séchage lent du sol à l'évaporateur rotatif a pu entraîner une ségrégation des cations et une homocondensation. Ce n'est pas le cas dans le procédé d'electrospinning, où l'évaporation du solvant a lieu principalement lors du temps de vol de la fibre. À 900 °C, la phase pure est donc obtenue.

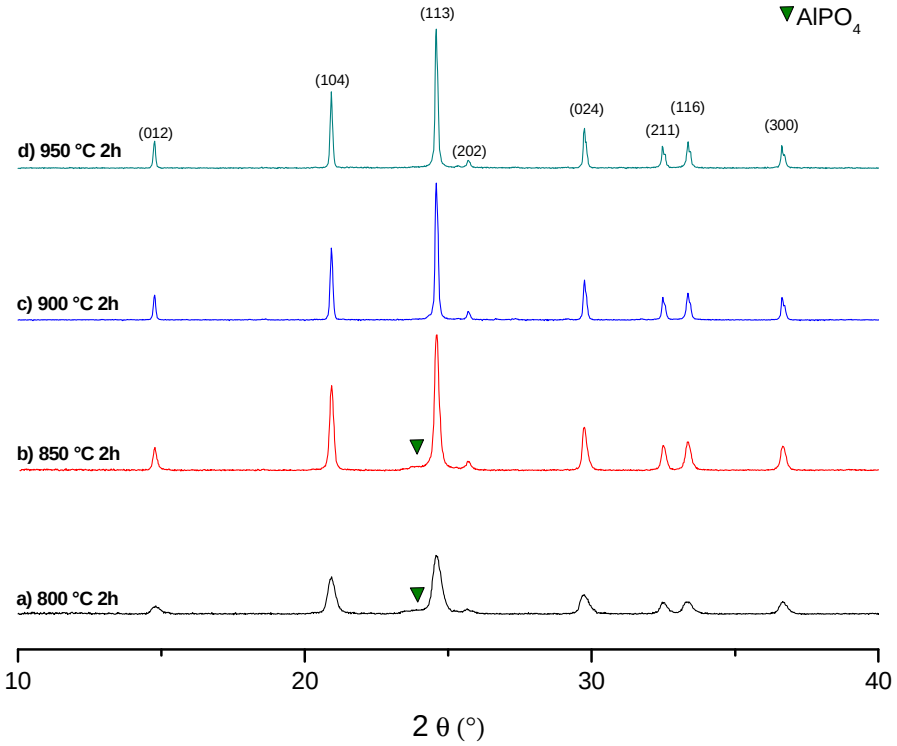


Figure III.31 : Diagrammes de diffraction des rayons X de nanofibres de LATP calcinées à différentes températures. a) 800 °C pendant 2 h. b) 850 °C pendant 2 h. c) 900 °C pendant 2 h. d) 950 °C pendant 2 h.

Afin de conserver la morphologie des fibres tout en obtenant la phase LATP pure, nous avons ensuite étudié l'impact du palier de calcination sur la morphologie des fibres. Les résultats obtenus par microscopie à balayage sont rassemblés dans la figure III.32. Comme attendu, le palier joue sur la densification du réseau de fibres : plus il est important, plus les particules au sein de la fibre frittent entre elles. Un palier de 1 min à 950 °C permet de conserver la morphologie des fibres, cependant la présence de l'impureté $AlPO_4$ est alors observée.

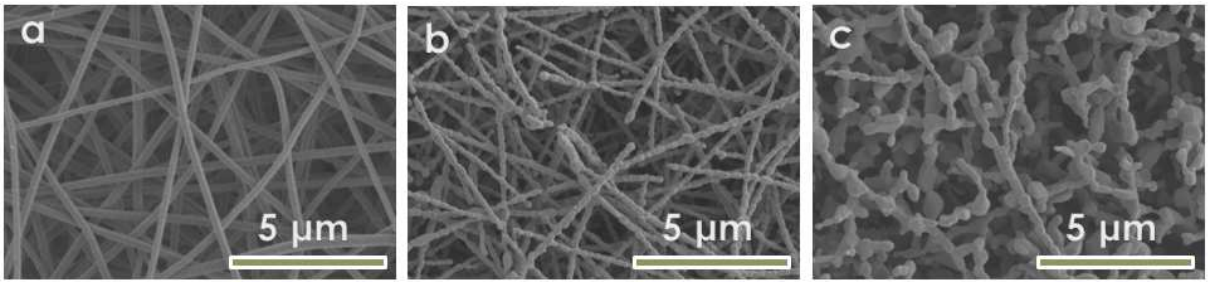


Figure III.32 : Effet de la durée de traitement thermique sur la morphologie des fibres inorganiques. a) avant traitement. b) 950 °C, 1 min, 5 °C/min. c) 950 °C, 2 h, 5 °C/min.

Afin de définir les conditions exactes de traitement thermique, des tests préliminaires d'imprégnation ont été effectués sur des dépôts calcinés à 950 °C et 900 °C pendant 2 h, puisque ce sont eux qui présentent la phase LATP pure. Ces expériences ont mis en évidence un effondrement du réseau inorganique lors de l'étape d'imprégnation. Nous en concluons que le réseau inorganique obtenu à ces températures est beaucoup trop fragile : la cohérence des fibres n'est pas suffisante dans les 3 directions de l'espace pour pouvoir assurer la cohésion du réseau inorganique lors de l'imprégnation. En revanche, ce phénomène n'est pas observé dans le cas des tapis de fibres obtenus à 850 °C. Malgré la présence d'épaulement associé à la phase parasite $AlPO_4$, ce traitement est choisi dans la suite de l'étude car il permet de conserver la cohésion du réseau de fibres inorganiques après imprégnation. La présence de cette phase parasite pourra cependant impacter la conductivité.

Avant l'étape d'imprégnation, nous avons donc étudié plus en détail ce réseau de fibres inorganiques formé à 850 °C pendant 2 h sous air (Figure III.33).

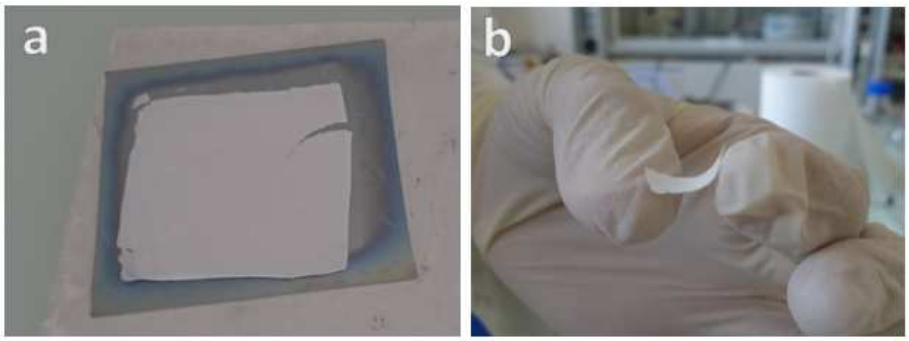


Figure III.33 : a) morphologie du dépôt après calcination à 850 °C pendant 2 h avec une rampe de 5 °C.min^{-1}. Le volume injecté est de 1 mL. b) flexibilité d'un réseau de nanofibres de 50 µm d'épaisseur.

Après calcination, le dépôt est cohérent et un retrait de seulement 35 % est observé (cf. Figure III.33.a). De plus, le réseau de nanofibres obtenu peut être manipulé et présente une certaine flexibilité (cf. Figure III.33.b). Cette flexibilité peut être expliquée par le faible diamètre des fibres, qui mesurent entre 100 et 200 nanomètres de diamètre, et par l'épaisseur micrométrique du dépôt (environ 50 µm). Néanmoins, le matériau est cristallin, il reste donc moins flexible que des fibres vitreuses.

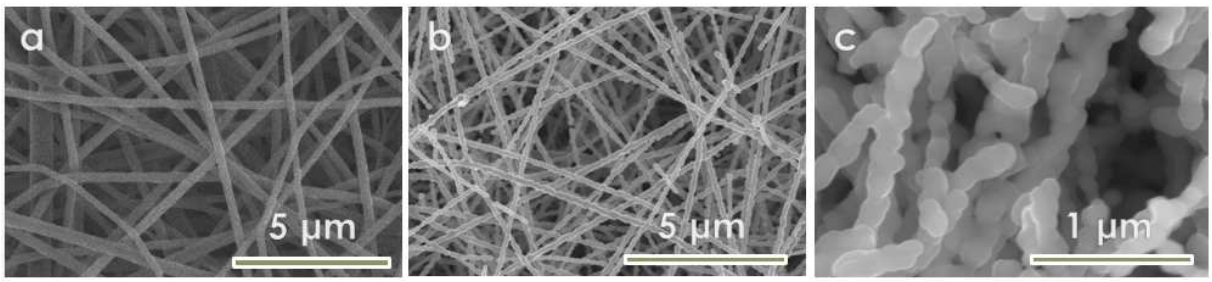


Figure III.34 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage à effet de champ. a) fibres après electrospinning, grossissement x10000. b) fibres calcinées à 850 °C pendant 2 h, avec une rampe de 5 °C.min^{-1}, grossissement x10000. c) fibres calcinées dans les mêmes conditions, grossissement x50000.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage à effet de champ (cf. Figure III.34) de ce réseau inorganique mettent en évidence :

- des fibres homogènes, monodisperses, entremêlées et interconnectées. Le diamètre des fibres est compris entre 100 et 200 nm.
- l'assemblage des particules le long de la fibre. Leur diamètre est celui de la fibre.

En calcinant des dépôts de plus faibles épaisseurs dans les mêmes conditions, des tapis de fibres d'une épaisseur aussi basse que 10 µm ont pu être obtenus (Figure III.35). La continuité du dépôt sur toute la surface du wafer n'est cependant pas assurée dans ces conditions. Ce point pourrait être amélioré en modifiant la composition des fibres avant calcination et le traitement thermique.

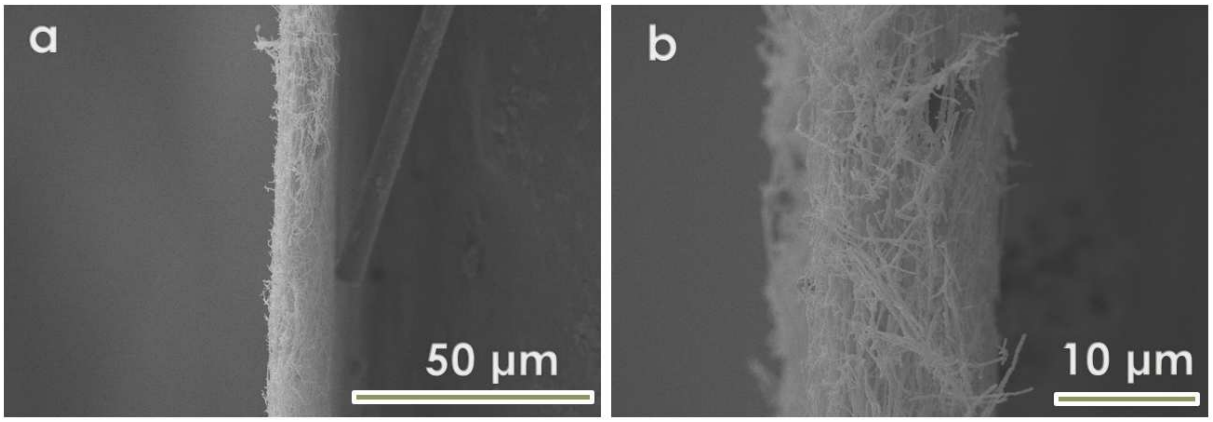


Figure III.35 : Vue en coupe du réseau de fibres inorganiques de 10 µm d'épaisseur, calciné à 850 °C pendant 2 h. Microscopie électronique à balayage.

Une étude par microscopie à transmission a également été réalisée (cf. Figure III.36). Nous confirmons que les fibres sont constituées de particules monodisperses et interconnectées (cf. Figure III.36.a). De plus, la taille des particules est identique au diamètre des fibres (cf. Figures III.36.a et III.36.b). Nous constatons également qu'il n'y a aucune orientation préférentielle des grains le long des fibres. Nous avons également analysé la microstructure obtenue aux joints de grains et nous n'observons pas de ségrégation de phases secondaires à l'interface (Figures III.36.c et III.36.d).

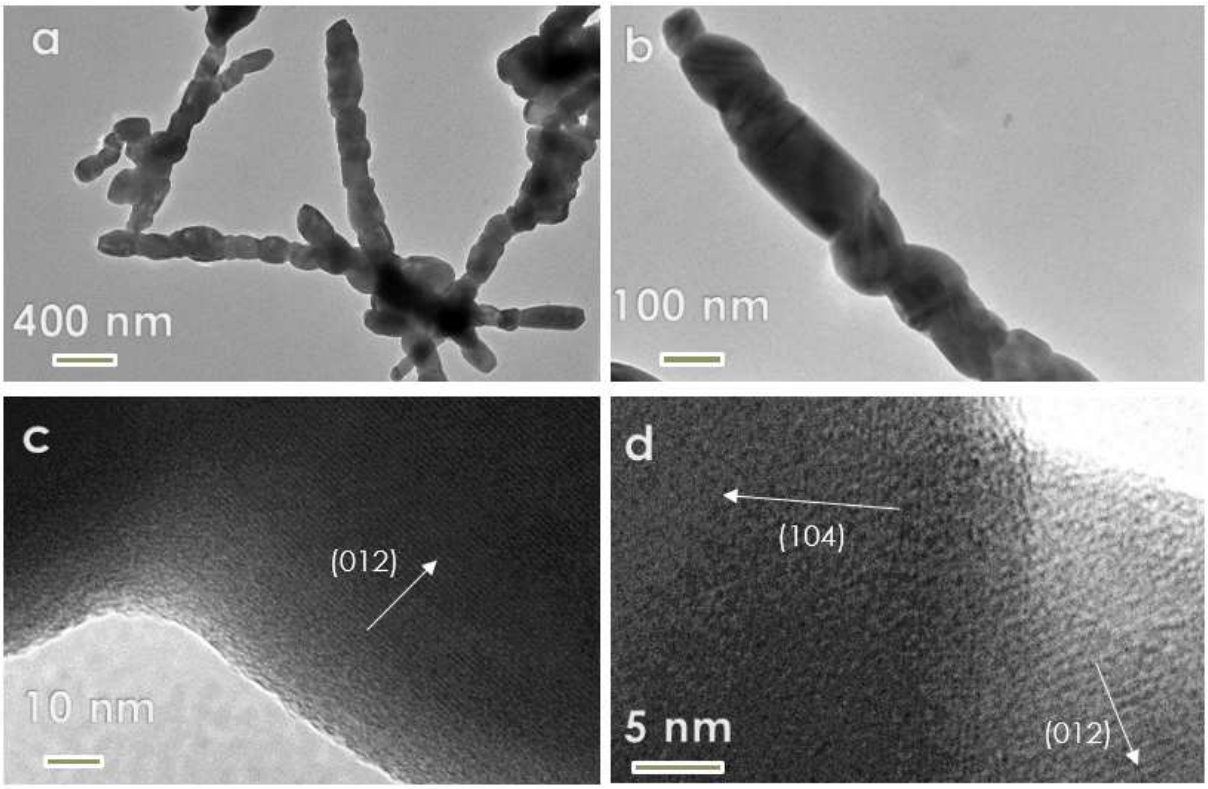


Figure III.36 : Nanofibres de LATP, microscopie à transmission. a) faible grandissement montrant plusieurs fibres interconnectées. b) grandissement intermédiaire, aspect d'une fibre seule. c et d) joints de grains.

Dans un premier temps, les propriétés électriques du réseau de nanofibres seul ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. La tenue mécanique avant imprégnation étant limitée, il s'est avéré impossible de placer l'échantillon sous vide pour le métalliser. Les fibres ont donc directement été placées entre deux électrodes d'acier inoxydable dans une cellule de type swagelok® (Figure III.37.a.).

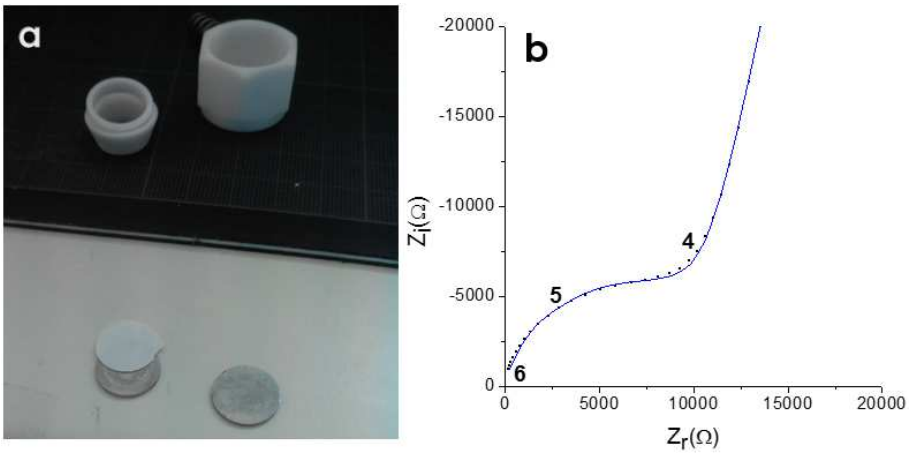


Figure III.37 : Caractérisation électrique d'un réseau de nanofibres de 50 µm d'épaisseur. a) montage dans la cellule de type swagelok®. b) Diagramme d'impédance. Le logarithme des fréquences de mesure a été rapporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6 – 1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

La chute ohmique mesurée (Figure III.37.b.) correspond à une conductivité de 3 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$. Cette valeur est nettement plus faible que celles mesurées sur des pastilles denses présentées précédemment. Cela s'explique par l'absence de métallisation, qui entraine un mauvais contact entre l'électrode et l'électrolyte solide, ainsi que par la porosité du dépôt et la présence de la phase parasite $AlPO_4$ en faible quantité.

3.4.3.3 Imprégnation et caractérisation de la membrane hybride

Le réseau de fibres obtenu après dépôt est imprégné par différentes quantités de polymère directement sur le wafer de silicium, afin d'obtenir une membrane hybride. La solution utilisée est une solution à 3 % massique de PVDF-HFP dans le DMF. Deux imprégnations successives sont réalisées, avec des masses de solution allant de 190 mg à 1100 mg. Après chaque imprégnation, le solvant est évaporé à l'étuve à 70 °C pendant 24 h. Les membranes réalisées dans ces conditions font typiquement 50 µm d'épaisseur.

Lors de l'imprégnation, la masse de solution ajoutée est pesée. Connaissant sa concentration, il est possible de déterminer la masse de PVDF-HFP ajoutée à une membrane. Connaissant la masse de PVDF-HFP et la masse totale de la membrane, il est possible d'estimer la fraction volumique de PVDF-HFP dans une membrane par rapport au LATP. La masse de fibres de LATP déduite de ce calcul est en bon accord avec la masse du réseau de fibres

inorganiques de référence calciné, qui est de l'ordre de 30 mg. Les caractérisations suivantes seront présentées en fonction de la fraction volumique de PVDF-HFP ajouté dans la membrane hybride.

La morphologie des membranes aux différentes étapes de la fabrication est rappelée sur la figure III.38.

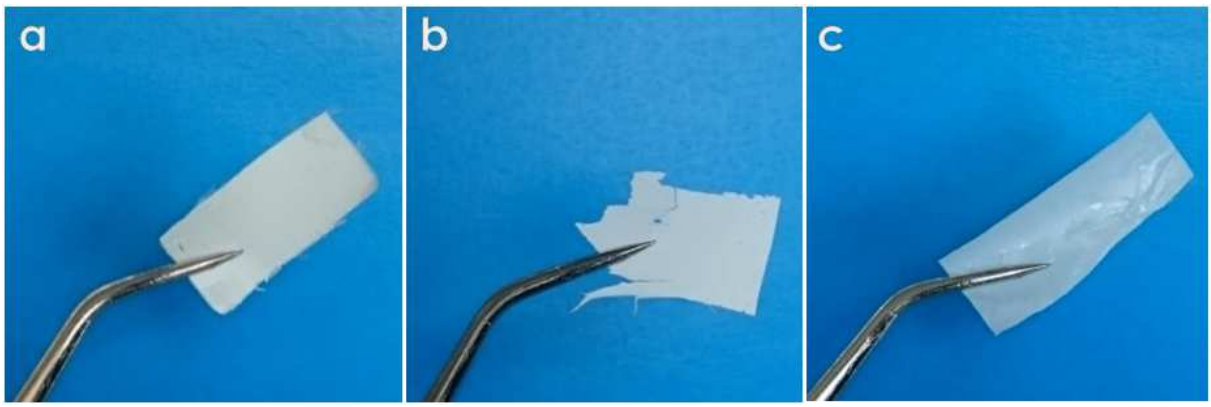


Figure III.38 : Aspect des membranes aux différentes étapes de la fabrication. a) Après electrospinning. b) Après calcination à 850 °C pendant 2 h. c) Après imprégnation. Membrane contenant 66 % de fraction volumique de PVDF-HFP.

Deux propriétés sont importantes pour l'application visée : l'étanchéité et la conduction ionique des ions Li^+. Rappelons que le rôle de ces membranes est de protéger le lithium métallique de l'électrolyte aqueux. Elles sont placées à l'interface LIPON/électrolyte aqueux.

Le dispositif de test d'étanchéité est basé sur la différence de conductivité entre une solution d'eau osmosée et une solution saturée de LiCl (Figure III.39).

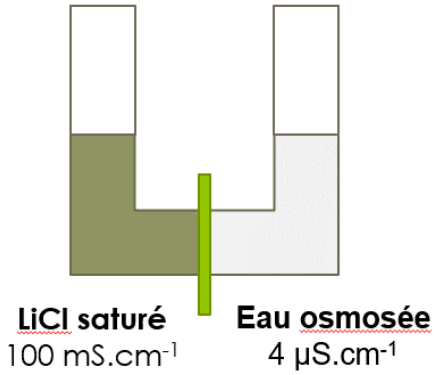


Figure III.39 : Schéma du dispositif de test de l'étanchéité des membranes.

Les membranes testées positivement n'ont pas vu d'évolution de la conductivité de l'eau osmosée sur une période de 24 h. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de passage d'ions à travers la membrane. C'est le comportement attendu en l'absence de différence de potentiel appliquée.

Afin d'évaluer les propriétés électriques des membranes, des électrodes d'or circulaires de 7 mm² et de 100 nm d'épaisseur ont été déposées au centre des membranes, sur les deux faces. La figure III.40 montre une vue en coupe réalisée par microscopie optique, sur une membrane prise en résine.

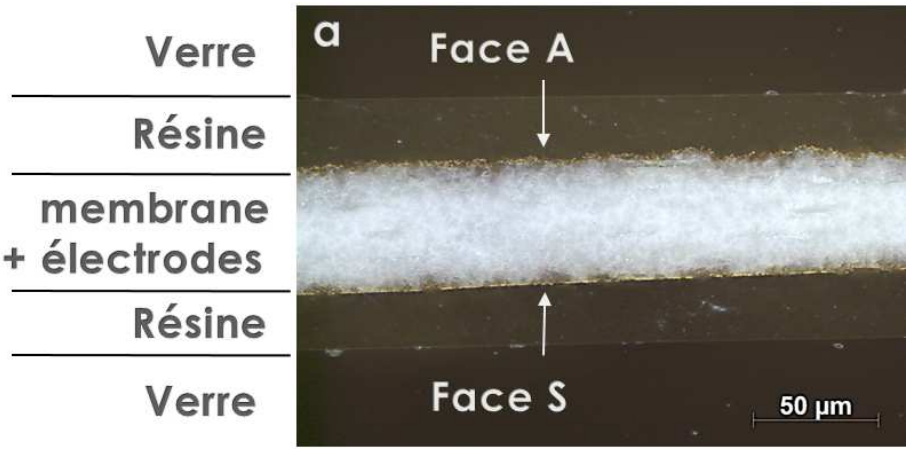


Figure III.40 : Vue en coupe d'une membrane hybride après dépôt de l'électrode d'or. Microscopie optique. Membrane contenant 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP.

Les propriétés électriques ont été évaluées par des mesures d'impédance à température ambiante. La tension stationnaire a été fixée à 0 V, l'amplitude de la tension alternative a été

fixée à 100 mV_{rms} et les mesures ont été effectuées pour des fréquences variant entre 1 MHz et 1 Hz. Le diagramme de Nyquist obtenu sur une membrane hybride contenant 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP est rapporté sur la figure III.41.

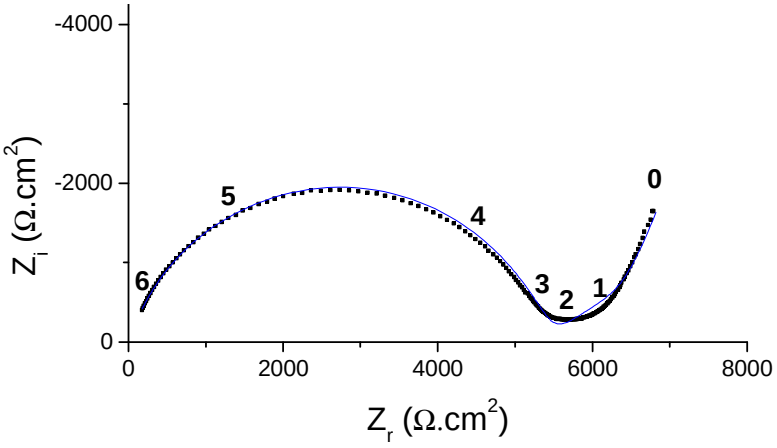


Figure III.41 : Diagramme d'impédance d'une membrane hybride comprenant 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP. Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La membrane caractérisée mesure 50 µm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6 – 1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

Une conductivité totale de 10^{-6} $S.cm^{-1}$ est déterminée. Des membranes de différentes fractions volumiques de PVDF-HFP ont été caractérisées de la même manière. Leur étanchéité a également été caractérisée par le procédé décrit précédemment (Figure III.39). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure III.42.

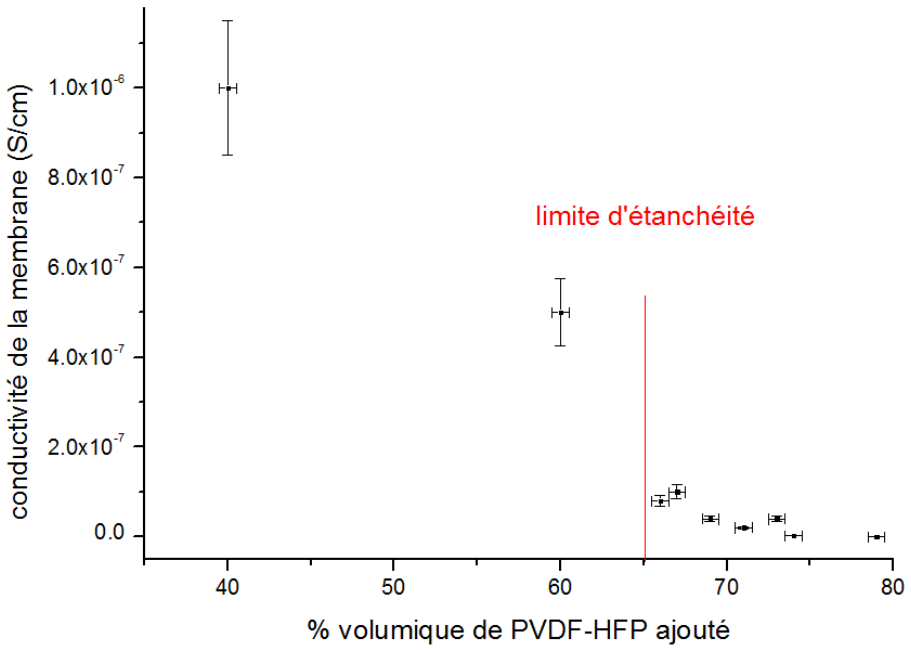


Figure III.42 : Évolution de la conductivité et de l'étanchéité des membranes en fonction de la fraction volumique de PVDF-HFP ajoutée.

Ces résultats montrent à l'ambiante :

- pour des fractions volumiques en PVDF-HFP > 65 %, des membranes hybrides étanches avec des conductivités ioniques inférieures ou égales à 1 x 10^{-7} S.cm^{-1}. La plus faible chute ohmique mesurée sur une membrane étanche est de 35 kΩ.cm^2.
- pour des fractions volumiques en PVDF-HFP < 65 %, des membranes hybrides non étanches avec des conductivités ioniques allant jusqu'à 1 x 10^{-6} S.cm^{-1} pour les plus faibles fractions volumiques en PVDF-HFP (40 %). Une chute ohmique de 5 kΩ.cm^2 est mesurée.

Des membranes contenant des fractions de PVDF-HFP plus faibles que 60 % présentent une tenue mécanique trop faible, et n'ont pu être séparées sans dommage du support en silicium.

Les valeurs de conductivité sont plus faibles (2 à 3 ordres de grandeur) que celles observées sur les céramiques denses. Ce résultat s'explique par le fait qu'une partie de la membrane, le PVDF-HFP, ne conduit pas les ions Li^+. Ces résultats mettent aussi en évidence le compromis à trouver entre une conductivité suffisante et une étanchéité.

La fraction volumique de polymère ajouté a été reliée à la microstructure des membranes par microscopie électronique à balayage (Figure III.43).

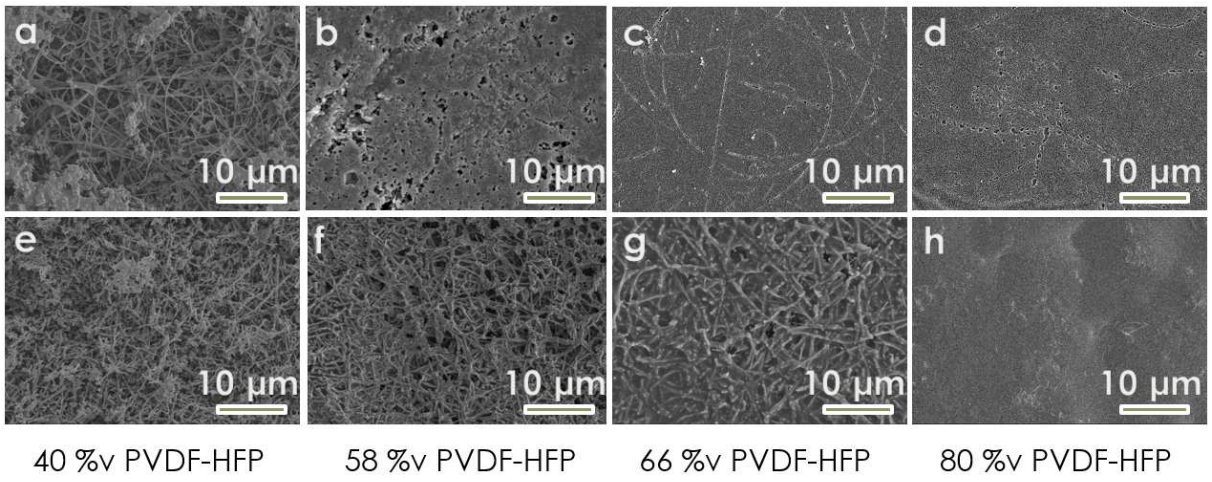


Figure III.43 : Effet de l'imprégnation sur la microstructure des membranes, à différentes fractions volumiques de LATP. a, b, c, d) face S de la membrane. e, f, g, h) face A de la membrane.

En augmentant la proportion de polymère ajouté, on peut voir que la face A est progressivement recouverte. À une fraction volumique de 80 % de PVDF-HFP, les fibres ne sont plus accessibles en surface et la membrane ne conduit plus. La face S, qui est située en bas au moment de l'imprégnation, est rapidement imprégnée de polymère. En revanche, des fibres restent accessibles. Lors de la calcination, une partie des fibres réagit avec le substrat en silicium et y adhère. Elles sont arrachées lors du décollement de la membrane, laissant leur extrémité exposée.

Les propriétés mécaniques des membranes ont été évaluées par DMA (Dynamical Mechanical Analysis). Le principe de la mesure est décrit en annexe 5.9. Une membrane contenant 66 % de fraction volumique de PVDF-HFP présente un module de conservation de 6 GPa. En comparaison, une membrane de référence comprenant uniquement le PVDF-HFP et réalisée dans les mêmes conditions présente un module de conservation de 1 GPa. Il y a donc un effet de renforcement des propriétés mécaniques dû à la présence des fibres de LATP dans la membrane.

Une question importante est de savoir comment le réseau de nanofibres dans l'épaisseur de la membrane est affecté lors de l'étape d'imprégnation. Des vues en coupe sont donc réalisées sur une membrane hybride contenant 66 % volumiques de PVDF-HFP. Pour cela, les membranes ont été prises en résine et polies, puis observées au microscope à balayage.

Cependant, le polissage a entraîné un phénomène de beurrage du polymère qui a empêché l'observation directe des fibres au sein du matériau (Figure III.44).

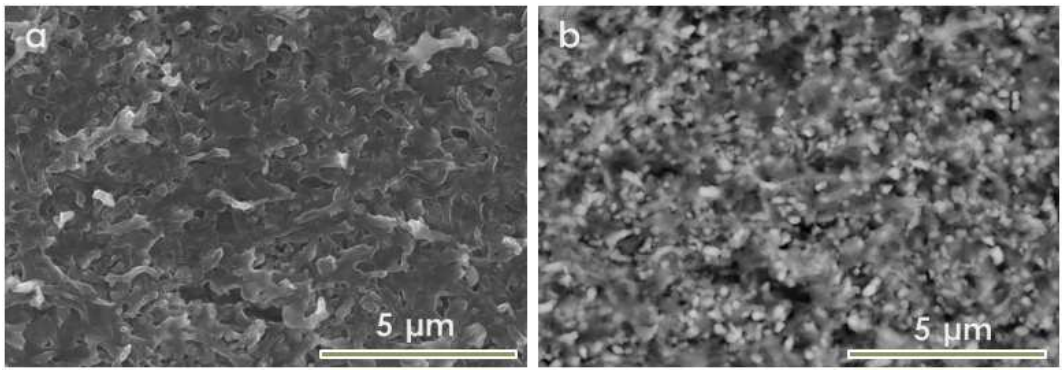


Figure III.44 : Microscopie à effet de champ sur vue en coupe polie de membrane contenant 66 % volumique de PVDF-HFP. a) électrons secondaires. b) électrons rétrodiffusés.

Afin d'effectuer une coupe nette et d'observer le cœur de l'échantillon, une sonde ionique focalisée (FIB) est utilisée. Cette méthode utilise un faisceau d'ions gallium accélérés pour détruire sélectivement des zones de l'échantillon. Grâce à cette technique, une série d'images successives espacées de 50 nm a été réalisée afin de reconstruire le réseau de nanofibres en trois dimensions. Cependant, sur cette série de membranes, la taille des fibres est trop faible et le contraste n'est pas assez bon pour permettre une bonne segmentation des images. La reconstruction n'a donc pas pu être effectuée. Cependant, les images réalisées (Figure III.45) nous renseignent sur la microstructure au cœur de l'échantillon. On peut voir notamment que la membrane présente une porosité fermée (Figure III.45.b), ce qui est cohérent avec son caractère étanche.

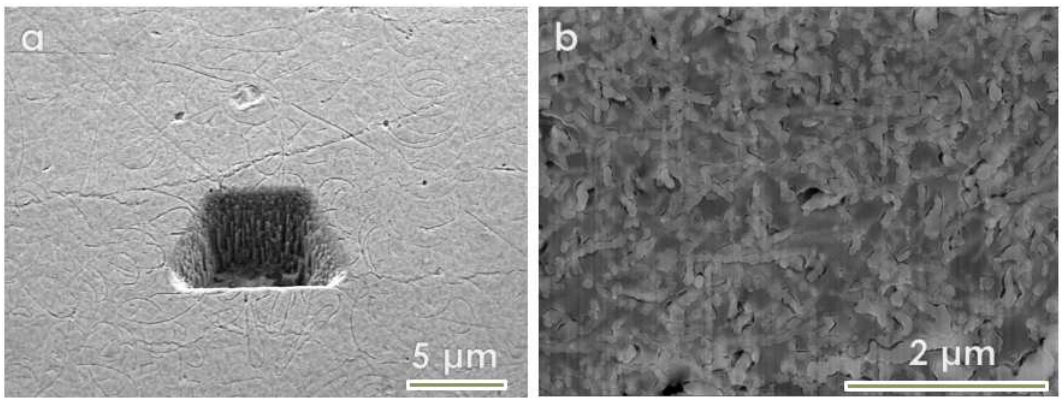


Figure III.45 : Vues en coupe d'une membrane contenant 66 % volumiques de PVDF-HFP, réalisées par sonde ionique focalisée. a) vue d'ensemble de l'échantillon, face S. b) vue en coupe de la membrane.

3.4.3.4 Conclusions

L'extrusion du précurseur de « référence » en atmosphère sèche a permis d'obtenir une membrane hybride formée de nanofibres amorphes à température ambiante. La calcination de cette membrane a permis l'obtention d'un réseau de nanofibres cristallisées de LATP. Ce réseau formé de nanofibres de LATP entremêlées a été imprégné par un polymère hydrophobe le PVDF-HFP pour réaliser des membranes hybrides conductrices du Li^+.

Plusieurs membranes ont été synthétisées avec des fractions volumiques de PVDF-HFP allant de 40 à 80 %. L'étanchéité et la conductivité ionique de ces membranes ont été évaluées. Nous remarquons que les valeurs de conductivité les plus élevées (1×10^{-6} S.cm^{-1}) sont obtenues pour une fraction volumique faible de 40 %. Cependant, ces membranes ne sont pas étanches à l'eau. L'étanchéité des membranes est assurée seulement pour des fractions volumiques en PVDF-HFP supérieures à 66 %. Mais ces membranes présentent des conductivités plus faibles, de l'ordre 1×10^{-7} S.cm^{-1}.

Ce dépôt présente cependant plusieurs inconvénients. Les conditions opératoires sont très restreintes en termes de vitesse d'injection et de champ électrique. La température de calcination est limitée à 850 °C par un phénomène de frittage des fibres et entraîne la présence de la phase parasite $AlPO_4$ en faible quantité. De plus, la taille nanométrique des fibres entraîne une imprégnation imparfaite, et la présence de pores dans la membrane est observée.

3.4.4 Synthèse de fibres de LATP en atmosphère humide

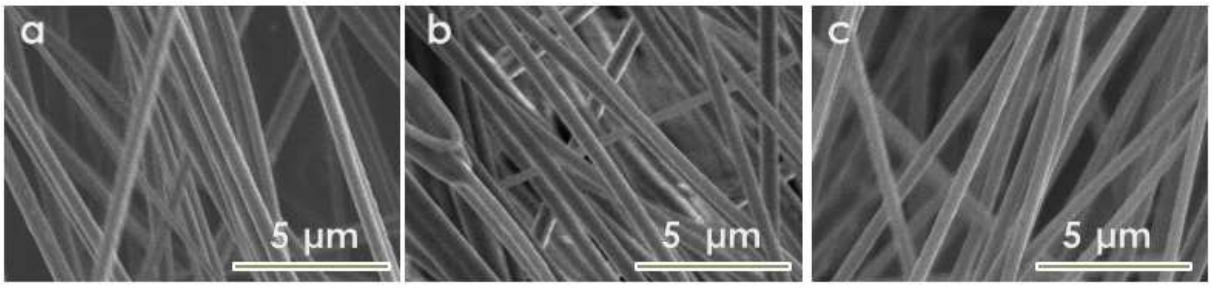
Dans cette partie, nous avons étudié la synthèse de fibres de LATP à humidité élevée (10-20 g(eau).m^{-3}). En effet, l'humidité favorise la condensation du sol et limite l'évaporation du solvant. Nous allons étudier dans cette section comment ce paramètre va influencer la morphologie du réseau inorganique, *i.e.* le diamètre des fibres et des particules.

3.4.4.1 Extrusion par electrospinning

Les dépôts ont été effectués sur une feuille d'aluminium connectée à la masse et fixée à un collecteur cylindrique. Nous avons vu précédemment qu'une humidité élevée pouvait entraîner une croissance en trois dimensions du dépôt. Une solution proposée ici est d'augmenter la vitesse de rotation du collecteur cylindrique. Par la suite, elle sera fixée à

600 tr.min^{-1}. La distance buse-collecteur est de 10 cm. La tension est de 20 kV. Le volume injecté est de 0,5 mL.

Une première série de dépôts a été réalisée à une humidité de 10 g(eau).m^{-3}. La microstructure des dépôts a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure III.46). Nous constatons que les fibres obtenues présentent un diamètre plus important que lorsque l'atmosphère de dépôt ne contient pas d'eau. Avec la vitesse d'injection, nous remarquons des fibres de diamètre équivalent avec une meilleure homogénéité puisqu'une diminution de l'écart-type est observée. Ce résultat diffère des conclusions d'autres travaux de la littérature, où l'augmentation de la vitesse d'injection accroît le diamètre final des fibres[200].



Vitesse d'injection	10 µL.min^{-1}	30 µL.min^{-1}	50 µL.min^{-1}
Diamètre (écart-type)	460 (120) nm	460 (80) nm	450 (40 nm)

Figure III.46 : Effet de la vitesse d'injection sur la microstructure du dépôt par electrospinning, microscopie électronique à balayage. a) 10 µL.min^{-1}, b) 30 µL.min^{-1}, c) 50 µL.min^{-1}.

Lors du procédé d'electrospinning (cf. Figure I.12), la solution va progressivement se solidifier sous la forme d'une fibre collectée sur le support. Dans le cas de l'extrusion d'un polymère en solution, cette solidification est liée à l'évaporation du solvant. Par exemple, des travaux de la littérature ont montré qu'une augmentation de l'humidité entraînait une diminution du diamètre des fibres. Une augmentation de la pression de vapeur d'eau dans la chambre du procédé limite l'évaporation et ralentit le phénomène de solidification, ce qui favorise l'étirement de la fibre et la réduction de son diamètre[150,201]. Dans le cas de l'extrusion d'un précurseur sol-gel, la solidification provient à la fois de l'évaporation du solvant et de la condensation des réactifs. Or, l'étape de condensation des réactifs nécessite une première étape d'hydrolyse. La condensation est donc cinétiquement liée à la concentration d'eau. Cette eau provient de deux sources : l'eau initialement présente en solution et l'eau présente dans l'atmosphère pendant le procédé. Dans la suite du chapitre, nous allons comparer i) l'effet de l'eau au cours de l'étape d'hydrolyse, et ii) l'effet de l'eau sur l'évaporation du solvant et l'étape

de condensation lors de la formation de la membrane hybride, et comment cela affecte la microstructure du réseau de fibres hybrides obtenu.

Dans la formulation de référence, le taux d'hydrolyse est de 2, l'eau est apportée par le précurseur d'aluminium. Dans la formulation qui suit, un volume donné d'eau osmosée a été préalablement mélangé au solvant afin d'avoir un taux d'hydrolyse final cinq fois plus élevé.

Les deux formulations ont alors été extrudées sous différentes humidités. La distance buse-collecteur est de 10 cm. La tension appliquée est de 20 kV. Le dépôt est effectué sur un collecteur cylindrique tournant à la vitesse de 600 tr.min^{-1}. La vitesse d'injection est de 10 µL.min^{-1}. Les microstructures des dépôts obtenus sont décrites sur la Figure III.47.

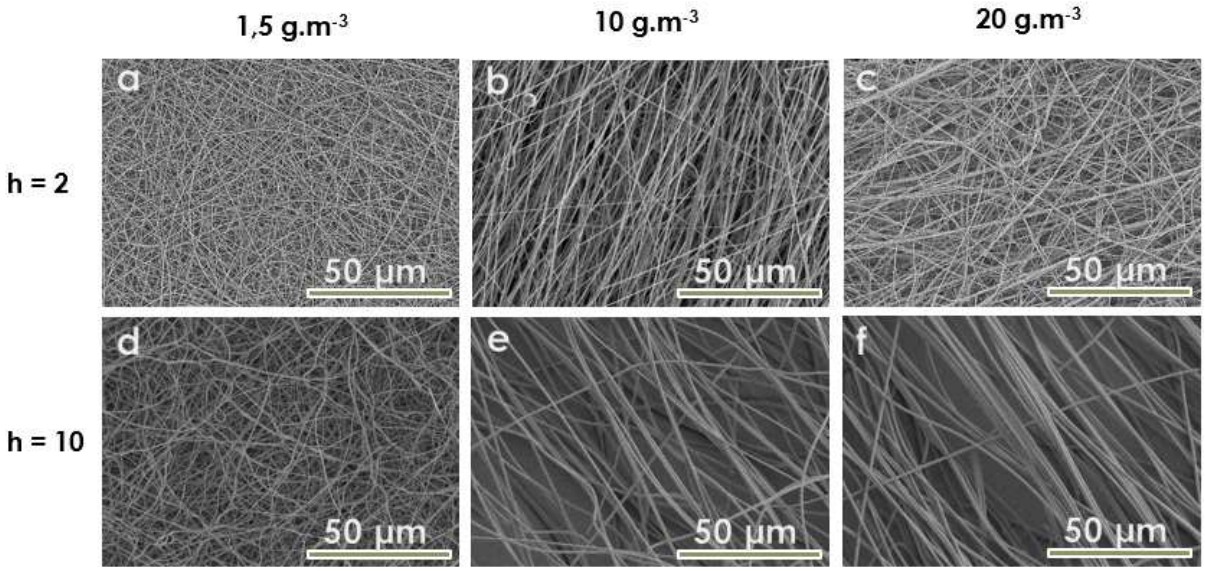


Figure III.47 : Effet de l'humidité ambiante et du taux d'hydrolyse sur la morphologie du dépôt, microscope à balayage. a) 1,5 g(eau).m^{-3}, h=2. b) 10 g(eau).m^{-3}, h=2. c) 20 g(eau).m^{-3}, h=2. d) 1,5 g(eau).m^{-3}, h=10. e) 10 g(eau).m^{-3}, h=10. f) 20 g(eau).m^{-3}, h=10.

Le diamètre des fibres a été mesuré pour chacune des microstructures obtenues. La Figure III.48 montre l'évolution de la moyenne et de l'écart-type du diamètre des fibres.

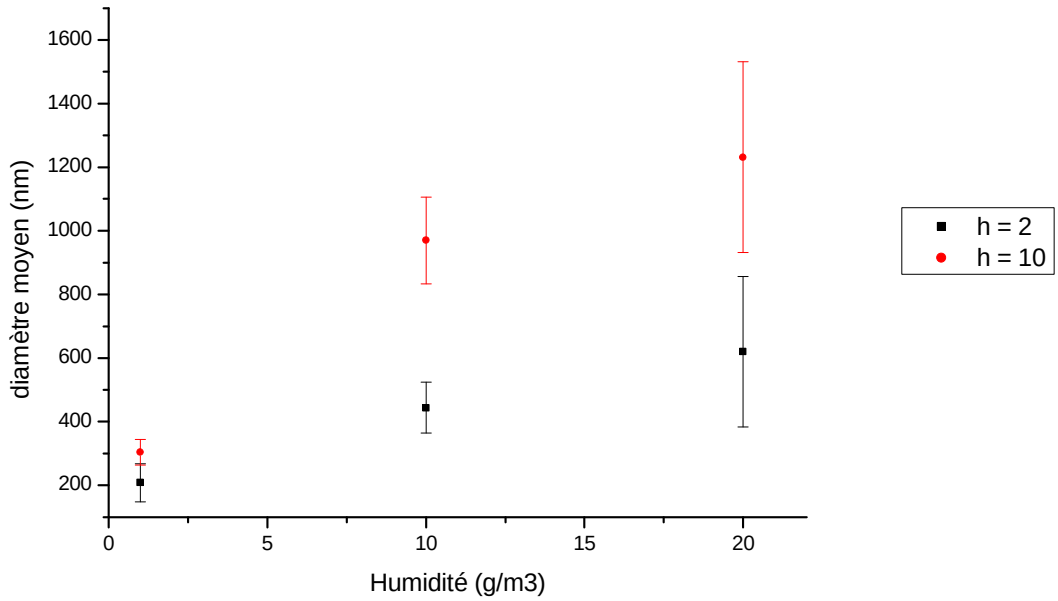


Figure III.48 : Évolution du diamètre moyen des fibres. Les barres représentent l'écart-type.

Pour un taux d'humidité fixé, nous constatons que le diamètre moyen des fibres augmente avec le taux d'hydrolyse, de même que la polydispersité. Pour un taux d'hydrolyse donné (h = 2 ou h = 10), nous remarquons que le taux d'humidité influence le diamètre des fibres obtenu. Il augmente avec ce paramètre. Nous remarquons que l'écart entre les points obtenus pour h = 2 ou h = 10 augmente avec le taux d'humidité, ce qui indique que l'influence de ce dernier est plus importante lorsque le taux d'hydrolyse dans la solution initiale est élevé. Dans ce dernier cas, la solidification est plus rapide favorisant la formation de fibres avec des diamètres plus grands (jusqu'à 1,2 µm).

Un autre effet constaté porte sur l'alignement des fibres au cours du dépôt. Dans les mêmes conditions expérimentales, les dépôts effectués à 10 et 20 g(eau).m^{-3} sont composés de fibres orientées dans le sens de la rotation. Le dépôt effectué à une faible humidité ne présente pas d'alignement des fibres. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une différence de la vitesse de la fibre au cours de l'extrusion, selon les conditions de dépôt. Quand la fibre possède une vitesse proche de la vitesse de la surface du collecteur, un alignement des fibres est observé. Quand la vitesse de la fibre est très supérieure à la vitesse de la surface du collecteur, on n'observe pas d'alignement.

Dans la suite de l'étude, nous avons choisi d'effectuer les dépôts dans une enceinte contenant 10 g(eau).m^{-3}, avec une distance buse-collecteur de 10 cm, une tension de 20 kV, une vitesse d'injection de 50 µL.min^{-1}. Le volume injecté est de 0,5 mL. Les membranes sont

séchées 24 h à l'étuve à 70 °C afin d'éliminer le solvant résiduel. Une photographie des dépôts est présentée sur la figure III.49.



Figure III.49 : Photographie des membranes hybrides obtenues par electrospinning. Le dépôt fait 18 cm de large.

La zone centrale est prélevée afin d'être calcinée. Elle mesure typiquement 41 µm d'épaisseur.

3.4.4.2 Calcination du réseau de fibres

Les dépôts obtenus sont alors calcinés à 900 °C sous air pendant 2 h afin d'obtenir un réseau inorganique de LATP cristallin. Les dépôts sont homogènes et continus (Figure III.50). Par rapport aux dépôts effectués en atmosphère « sèche », l'intégrité du dépôt est conservée après calcination pour une épaisseur initiale plus faible.

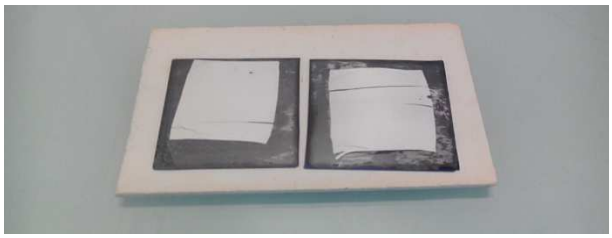


Figure III.50 : Photographie des morphologies obtenues après calcination

Les dépôts obtenus sont par la suite caractérisés par microscopie électronique à balayage (cf. Figure III.51). Le réseau inorganique est formé de fibres homogènes qui présentent un diamètre moyen de 270 nm et un écart-type de 50 nm. Contrairement aux dépôts effectués en atmosphère sèche, la microstructure des fibres est conservée à cette température de calcination. Ceci est à relier au diamètre des fibres plus important, qui permet de mieux accommoder le phénomène de retrait qui se produit lors de la cristallisation.

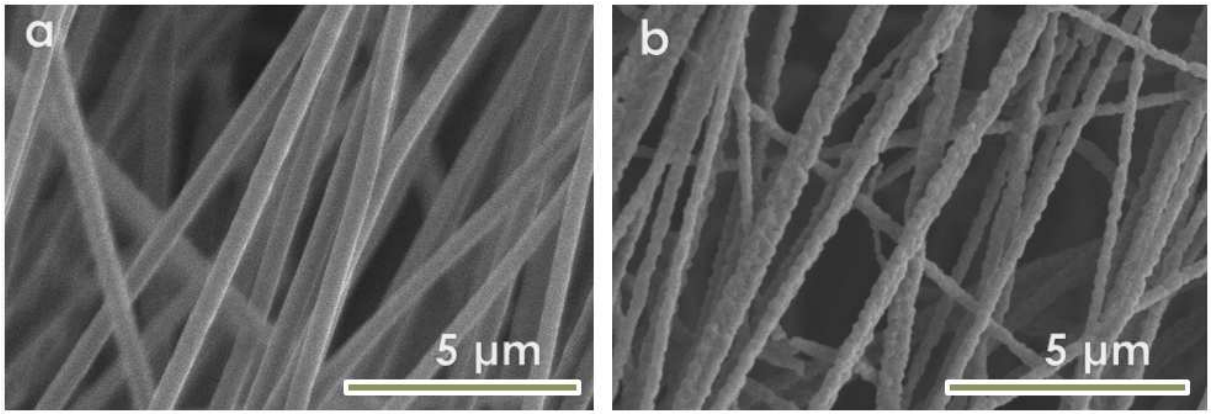


Figure III.51 : Images MEB du réseau inorganique obtenu sous une humidité de 10 $g.m^{-3}$. a) avant calcination. b) après calcination à 900 °C, 2 h avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$.

Enfin, à la différence des dépôts précédents, nous n'observons pas la formation de phase secondaire après ce traitement thermique (cf. Figure III.52). La phase LATP pure est obtenue.

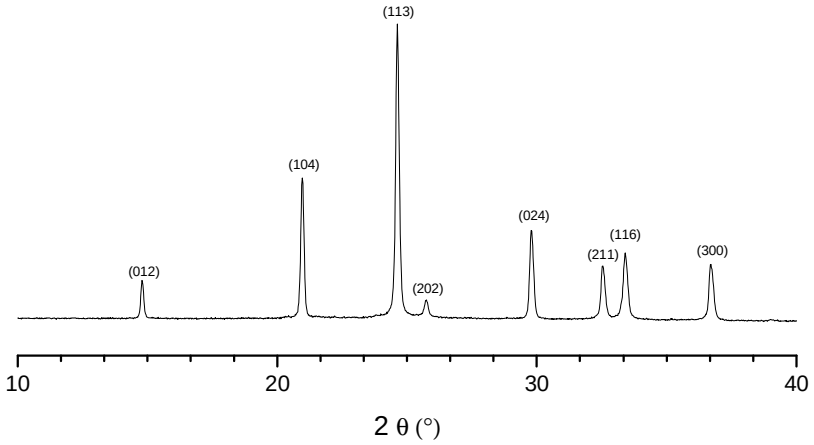


Figure III.52 : Diagramme de diffraction des rayons X des fibres de LATP calcinées à 900 °C pendant 2 h avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$.

3.4.4.3 Imprégnation et caractérisation de la membrane hybride

Le réseau inorganique de fibres précédemment élaboré est imprégné par une solution de DMF dans laquelle le PVDF-HFP a été préalablement dissous, avec une fraction massique de 6 %. Des réseaux de fibres inorganiques réalisés dans les mêmes conditions sont imprégnés par différentes masses de solution comprenant le polymère. La masse de solution ajoutée va de 420 à 830 mg et l'imprégnation est réalisée en une seule étape. Comme précédemment, le

solvant est évaporé à l'étuve à 70 °C pendant 24 h. Les membranes réalisées dans ces conditions font typiquement de 17 à 20 µm d'épaisseur. Les fractions volumiques de PVDF-HFP ajoutées vont de 79 à 88 %. Ces fractions volumiques sont plus élevées que précédemment. En effet, les membranes imprégnées d'une quantité plus faible de polymère n'ont pas pu être décollées du support sans nuire à leur intégrité. Cela est lié à une épaisseur du réseau inorganique plus faible.

La microstructure des membranes a été observée par microscopie électronique à balayage et les résultats sont présentés Figure III.53. Les membranes sont composées de fibres, observables sur les deux faces des membranes. Cette microstructure est susceptible de varier localement.

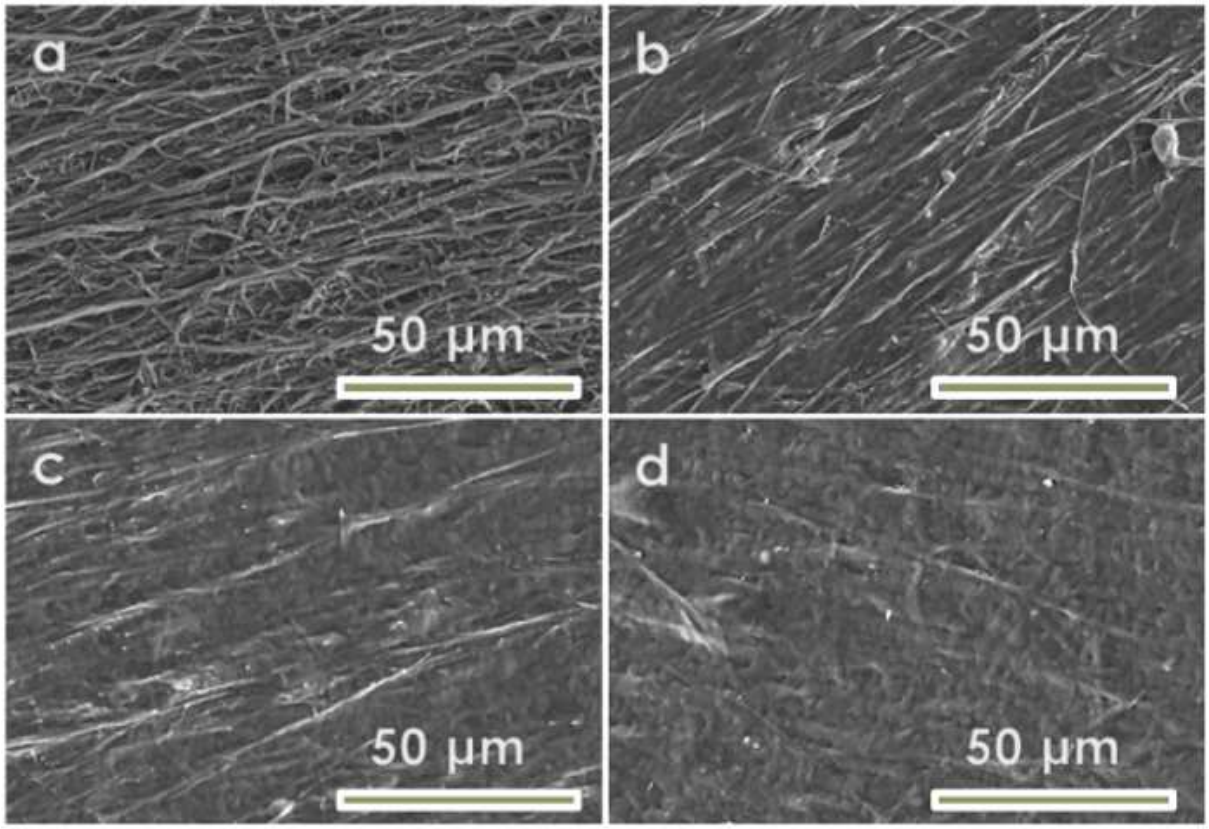


Figure III.53 : Images de microscopie électronique à balayage. a) Face A, fraction volumique de PVDF-HFP de 80 %. b) Face A, fraction volumique de PVDF-HFP de 83 %. c) Face A, fraction volumique de PVDF-HFP de 87 %. d) Face S, fraction volumique de PVDF-HFP de 87 %.

Afin de caractériser la microstructure de la membrane dans son épaisseur, un échantillon de 5 mm de côté est découpé au centre d'une membrane hybride contenant 83 % de fraction volumique de PVDF-HFP. Cet échantillon est bloqué entre deux lames de verre, puis imprégné sous vide d'une résine contenant un colorant fluorescent. La surface est ensuite polie afin

d'accéder à une vue en coupe de l'échantillon. Les clichés de microscopie optique sont rassemblés dans la figure III.54.

En champ clair, les images mettent en évidence une membrane homogène sur toute l'épaisseur (cf. Figures III.54.a et III.54.c). L'épaisseur mesurée est comprise entre 17 et 19 µm. Nous n'observons pas de trous ou de zones uniquement composées de polymère. Rappelons que la face S est au contact du silicium pendant l'imprégnation, et la face A au contact de l'air. La différence de rugosité entre les deux faces est bien visible sur la figure III.54.c. Pour s'assurer que le PVDF-HFP a bien pénétré au cœur du réseau de fibres, la membrane est également observée en fluorescence (cf. Figure III.54.b). Les résultats obtenus confirment l'homogénéité de la membrane.

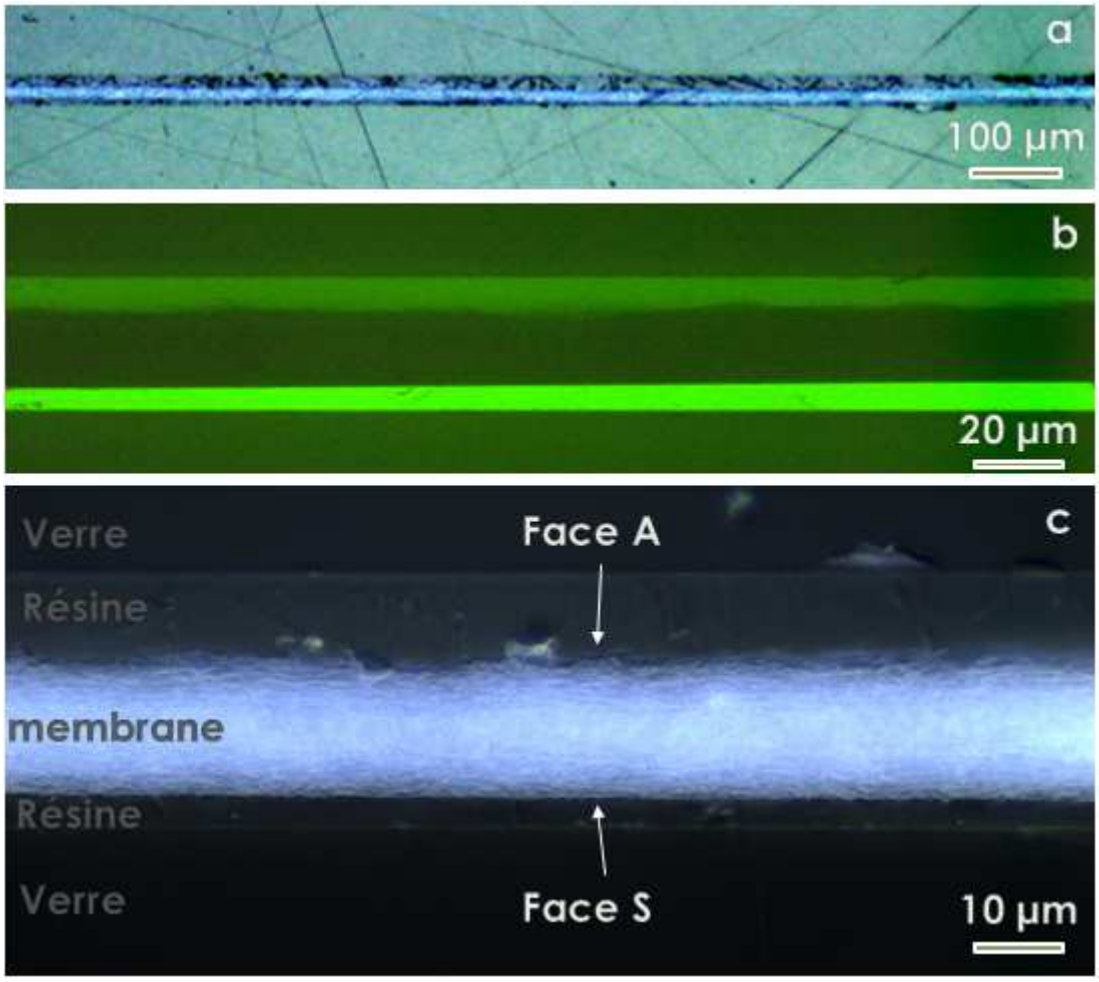


Figure III.54 : Vue en coupe polie de la membrane de référence contenant 17 % volumique de LATP. a) Champ clair, grandissement x10. b) Fluorescence, grandissement x50. c) Champ clair, grandissement x100.

La caractérisation microstructurale de ces membranes a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à une sonde ionique focalisée. L'intérêt de cette approche est de pouvoir effectuer des images de coupes nettes et de vérifier la continuité des fibres dans le volume de la membrane. Des séries de 50 images ont été prises par pas de 200 nm. La segmentation et l'alignement des images à l'aide du logiciel Fiji a permis la reconstruction de la membrane dans un espace à trois dimensions (annexe 5.8). Cette visualisation nous a permis de vérifier l'intégrité des fibres et leur répartition dans le volume de la membrane. Les résultats sont présentés dans la Figure III.55.

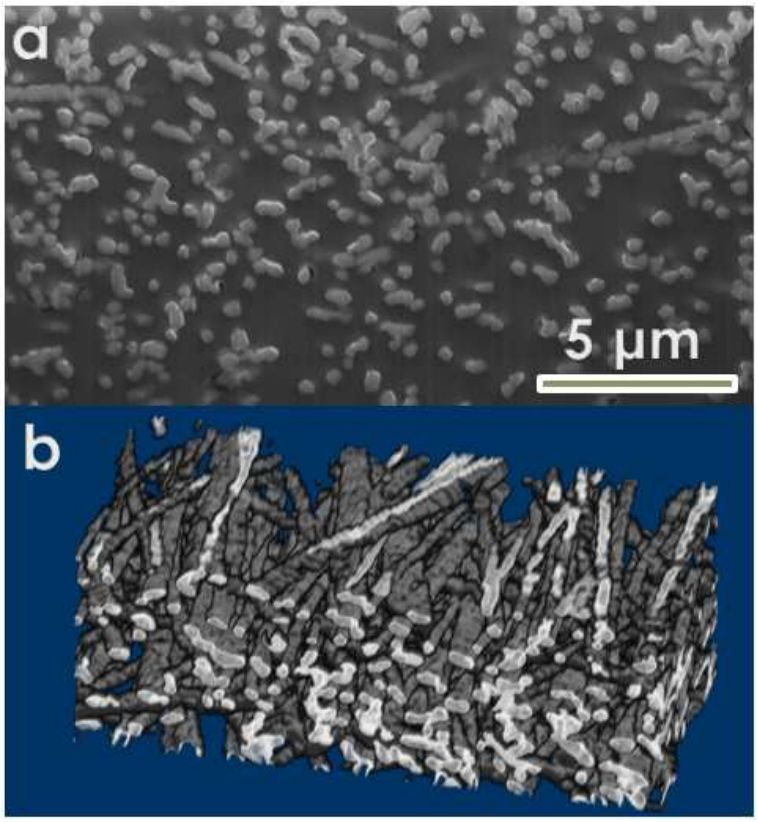


Figure III.55 : a) Microscopie électronique à balayage d'une coupe de la membrane hybride contenant 17 % de fraction volumique de LATP. b) Reconstruction des fibres LATP dans la membrane à partir des images de microscopie électronique à balayage.

Cette analyse nous montre que :

- les fibres sont homogènes et non ségrégées,
- les fibres sont majoritairement parallèles à la surface de la membrane,
- les fibres sont entourées de polymère PVDF-HFP avec une très faible porosité,
- ces résultats confirment que le réseau de fibres n'est pas endommagé lors de l'étape d'imprégnation.

L'étanchéité des membranes hybrides réalisées avec différentes fractions volumiques d'inorganique a ensuite été testée. Leur conductivité a été mesurée à l'ambiante, comme décrit précédemment. Le diagramme de Nyquist obtenu sur une membrane hybride contenant 21 % de fraction volumique de LATP est rapporté sur la figure III.56.

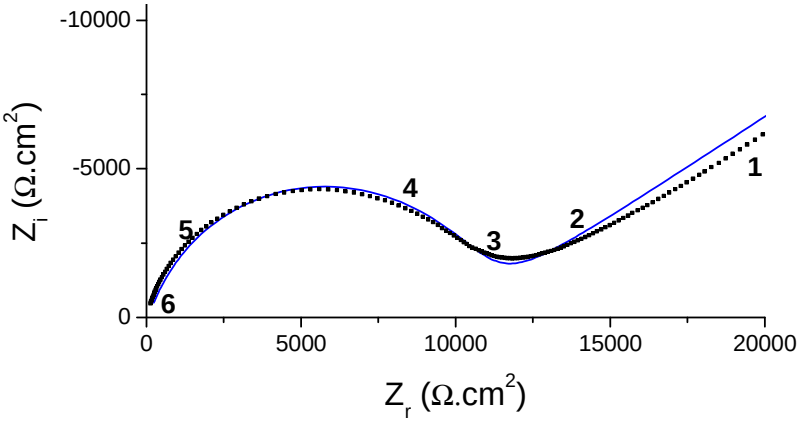


Figure III.56 : Diagramme d'impédance d'une membrane hybride comprenant 79 % de fraction volumique de PVDF-HFP. Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur le diagramme. Le modèle équivalent correspond à la courbe bleue. La membrane caractérisée mesure 19 µm d'épaisseur. La mesure a été effectuée sur la plage de fréquence 10^6 – 1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

La figure III.57 résume les résultats obtenus pour cette série de membranes hybrides.

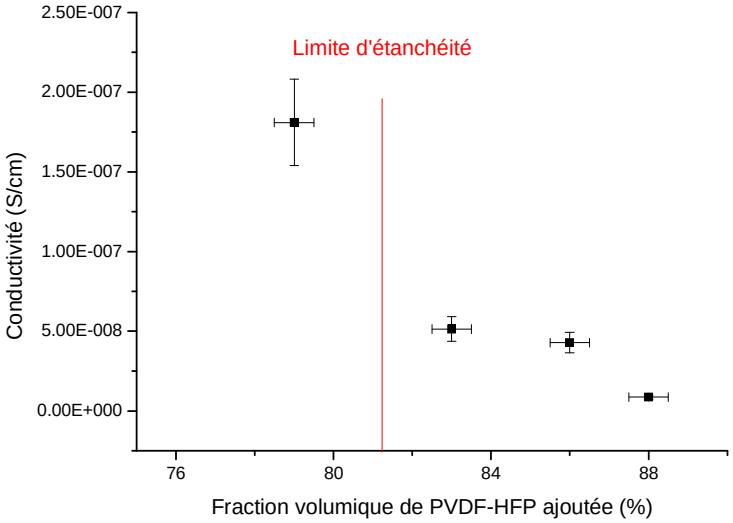


Figure III.57 : Evolution de la conductivité et de l'étanchéité des membranes en fonction de la fraction volumique de PVDF-HFP ajoutée.

Ces résultats montrent que :

- pour des fractions volumiques inférieures à 82 %, les membranes ne sont pas étanches et la conductivité ionique est de 2 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$. La chute ohmique est de 11 $k\Omega.cm^2$.
- pour des fractions volumiques supérieures à 82 %, les membranes sont étanches et la conductivité ionique est de l'ordre de 5 x 10^{-8} Scm^{-1}. La chute ohmique est de 40 $k\Omega.cm^2$.

Comparées aux résultats obtenus sur les membranes hybrides élaborées en atmosphère dite « sèche », les valeurs de conductivité sont beaucoup plus faibles, malgré la phase LATP pure. Ceci est à relier à la microstructure de la membrane. Nous avons remarqué un alignement des fibres dans le plan de la membrane, qui est défavorable au phénomène de conduction transversal. De plus, une étanchéité est obtenue pour des fractions volumiques en PVDF-HFP beaucoup plus élevées (82 % pour un dépôt effectué en atmosphère humide contre 66 % pour un dépôt effectué en atmosphère dite « sèche »). Ce dernier résultat peut s'expliquer par l'épaisseur de la membrane qui est d'environ 20 µm contre 50 µm en atmosphère dite « sèche ». La diminution de l'épaisseur est un point positif pour la réduction de la chute ohmique, mais le moindre défaut dans la membrane entraînera la diffusion de l'eau.

Des essais de DMA ont été réalisés. Une membrane contenant 79 % de fraction volumique de PVDF-HFP présente un module de conservation de 10 GPa dans l'axe perpendiculaire à la majorité des fibres, et de 20 GPa dans l'axe parallèle aux fibres. Ces valeurs sont plus élevées que dans la série de membranes précédente malgré une fraction volumique de fibres de LATP plus faible. Cela peut s'expliquer par la microstructure des fibres, ainsi que par une porosité plus faible.

3.4.4.4 Conclusions

L'extrusion de la solution de référence a été réalisée à des taux d'humidité contrôlés importants afin d'étudier l'impact de ce paramètre sur la microstructure des membranes hybrides. Parallèlement, nous avons également fait varier le taux d'hydrolyse qui influence les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation. Nous avons remarqué que ces deux

paramètres influencent le diamètre des fibres du réseau inorganique. Des fibres avec un diamètre compris entre 250 nm et 1,2 µm ont été élaborées.

Après calcination, les dépôts sont cohérents et la phase LATP pure a été obtenue à 900 °C pendant 2 h. Après imprégnation, les membranes hybrides synthétisées sont homogènes et présentent une épaisseur d'environ 20 µm d'épaisseur. À la différence des membranes précédentes, un alignement des fibres dans le plan de la membrane est observé. À une vitesse de rotation du collecteur égale, cet alignement n'est pas observé quand l'electrospinning est réalisé à une humidité de 1,5 g(eau).m^{-3}.

De manière générale, les dépôts effectués à une humidité élevée ont montré une bien meilleure tolérance aux variations des paramètres du procédé, comme la vitesse d'injection. Les conditions de dépôt retenues ont permis de conserver la microstructure des fibres après une calcination à 900 °C pendant 2 h. Des fibres de diamètre sub-micrométrique contenant la phase LATP pure ont ainsi pu être obtenues. Des réseaux de fibres inorganiques cohérents ont pu être obtenus à des épaisseurs plus faibles que précédemment. Cela a permis la réalisation de membranes hybrides homogènes d'épaisseur inférieure à 20 µm. Enfin, les membranes réalisées dans ces conditions présentent un module de flexion plus important, qui peut s'expliquer par une porosité quasi-inexistante.

Cependant, les tests d'étanchéité et de conductivité effectués sur ces membranes hybrides mettent en évidence des valeurs de conductivité plus faibles et un seuil d'étanchéité plus restreint (fraction volumique de PVDF-HFP de 82 % ici contre 66 % précédemment). Ces résultats ont été expliqués par l'orientation des fibres dans la membrane et par les épaisseurs atteintes moins importantes (20 µm d'épaisseur contre 50 µm d'épaisseur dans les conditions dites « sèches »).

3.4.5 Tests électrochimiques

Les membranes hybrides les plus prometteuses en termes d'étanchéité et de conductivité ont été testées en chronoampérométrie et en demi-cellule, afin d'évaluer leurs propriétés pour les batteries lithium-air à électrolyte aqueux.

3.4.5.1 Chronoampérométrie

Un montage de chronoampérométrie à deux électrodes a été réalisé, afin de caractériser les performances électrochimiques des membranes hybrides dans un environnement proche des

conditions de la batterie : électrolyte alcalin (LiOH, 2 M). Le schéma de la cellule et les demi-réactions électrochimiques associées sont décrits sur la figure III.58.

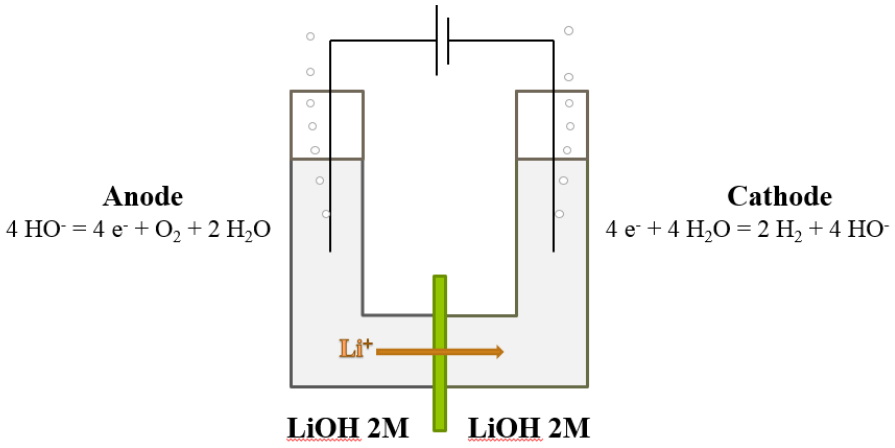


Figure III.58 : Schéma de la cellule de chronoampérométrie et les demi-réactions électrochimiques associées

La membrane est tout d'abord fixée entre deux compartiments remplis d'une solution de LiOH 2M (99 %, Sigma Aldrich). L'étanchéité est assurée par des joints de PDMS. Les électrodes sont des grilles de nickel. La surface de la membrane exposée est de 0,5 cm². Un potentiel de 5 V est alors imposé et le courant est suivi en fonction du temps (cf. Figure III.59.a). En parallèle, des mesures d'impédance sont réalisées au temps initial et après 10 h (cf. Figure III.59.b). Ces mesures d'impédance sont effectuées dans la gamme 100 kHz – 1 Hz avec une amplitude de 100 mV_{rms}.

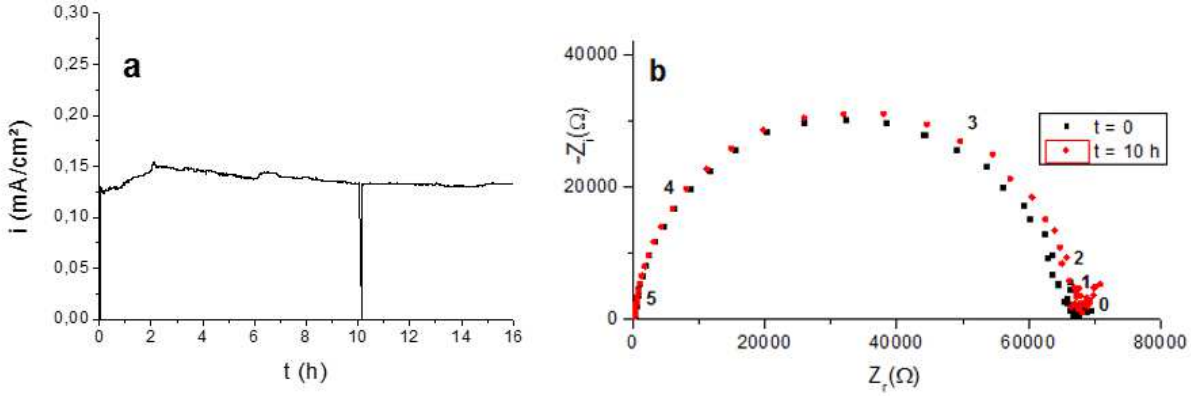


Figure III.58 : a) Chronoampérométrie réalisée sur une membrane hybride de 50 µm d'épaisseur contenant 66 % volumique de PVDF-HFP. b) Diagrammes de Nyquist effectués au temps initial et après 10 h. Le logarithme des fréquences est indiqué sur le diagramme.

Les courbes de chronoampérométrie mettent en évidence un courant faible (0,15 $mA.cm^{-2}$) mais stable au cours du temps. Les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle, caractéristique du joint de grain de la céramique LATP. Contrairement aux échantillons métallisés (Figures III.41, III.56), la contribution capacitive à basse fréquence a ici disparue. Cela confirme que cette contribution provenait de l'électrode.

La chute ohmique est de 34 $k\Omega.cm^2$, ce qui correspond à une conductivité de 1×10^{-7} $S.cm^{-1}$ Nous remarquons que la valeur estimée est en accord avec les valeurs déterminées précédemment par spectroscopie d'impédance en condition sèche sur un échantillon métallisé.

3.4.5.2 Demi-cellule

Ces membranes ont ensuite été testées en demi-cellule dans une batterie lithium-air à électrolyte aqueux. Pour cela, une couche de LiPON ainsi qu'un collecteur en acier 316L ont été déposés sur la face S des membranes par pulvérisation cathodique haute fréquence à magnétron, pour former une anode de lithium protégée. Le dépôt de LiPON a été effectué à partir d'une cible de Li_3PO_4 de diamètre 3 pouces. Une pulvérisation réactive a été réalisée sous azote pour obtenir un oxynitrure de lithium. Sans sortir l'échantillon de l'enceinte, le collecteur est alors déposé à partir d'une cible en acier 316L de diamètre 3 pouces, sous argon. La caractérisation de l'empilement réalisé par microscopie optique est rapportée sur la figure III.60. Les épaisseurs observées correspondent aux épaisseurs attendues : environ 0,5 µm pour le collecteur de courant, et environ 1,2 µm pour le LiPON. La membrane hybride utilisée est une membrane réalisée en atmosphère humide, calcinée à 900 °C pendant 2 h et imprégnée de 84 % de fraction volumique de PVDF-HFP. On observe localement une couche d'environ 4,7 µm d'épaisseur sur la face A de la membrane, associée au PVDF-HFP, signe que le polymère est ici en excès.

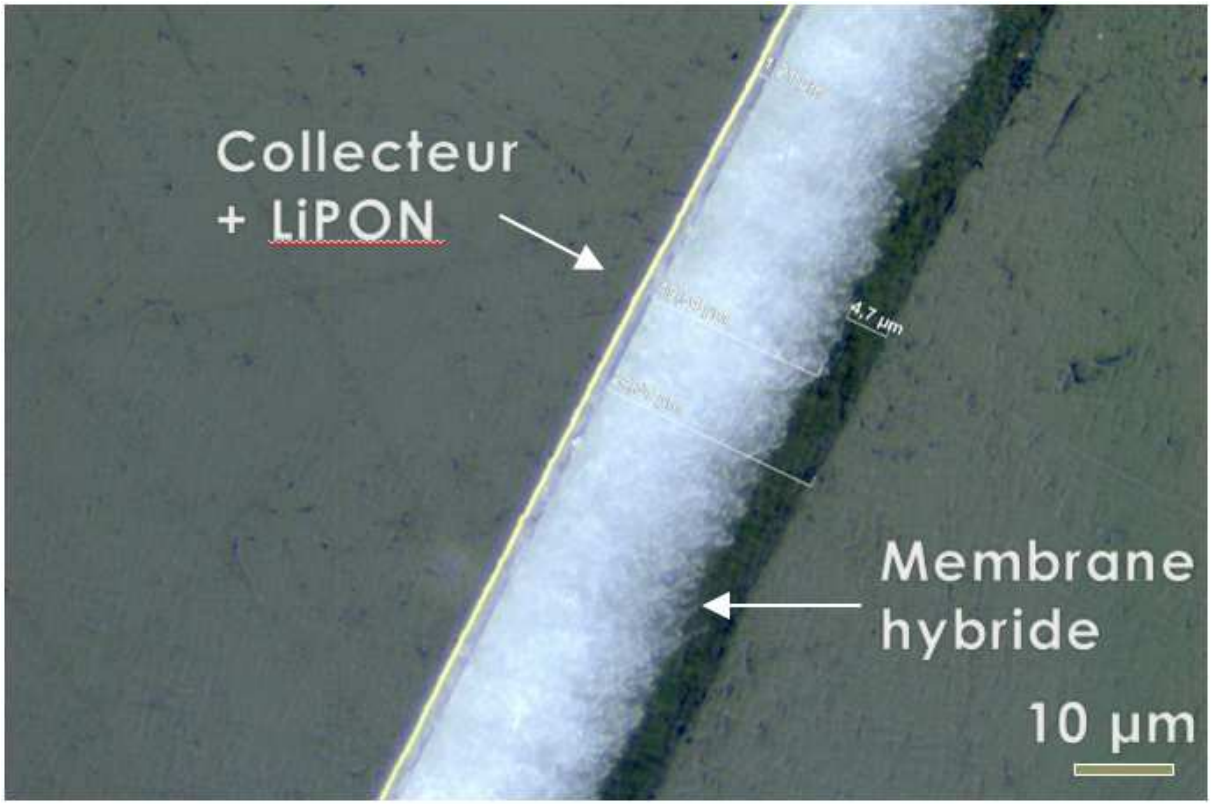


Figure III.60 : Dépôt du LiPON et du collecteur de courant sur la membrane hybride, microscopie optique.

La membrane est alors scellée dans un cadre en résine. La surface du collecteur est nettoyée avec de l'hexane, puis un tissu d'acier est collé à l'aide d'une laque colloïdale de graphite. Une mousse est ajoutée afin de conserver une pression mécanique et de maintenir le contact. Enfin, le dispositif est fermé à l'aide d'une lame de verre. Le dispositif est immergé dans une cellule électrochimique. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de LiOH 2 M (Alfa Aesar, 98 %). La contre-électrode est une grille de nickel. Une électrode de référence Hg/HgO [KOH 1M] est utilisée. Le montage est schématisé sur la Figure III.61.

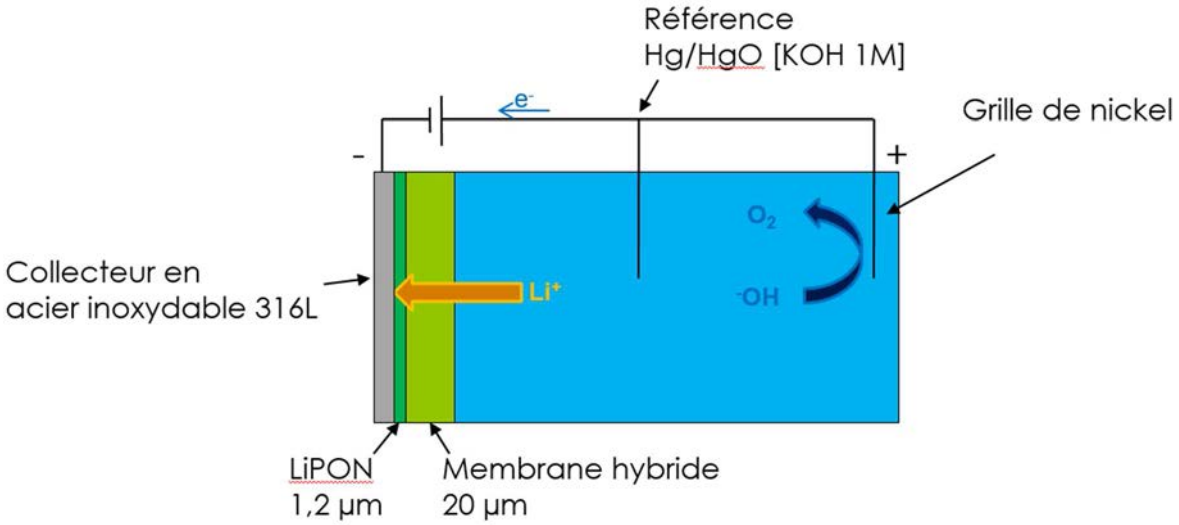


Figure III.61 : Montage de l'anode de lithium protégée en demi-cellule.

Le potentiel a été varié de 0 à -4 V par rapport à la référence, à une vitesse de 20 $mV.s^{-1}$. La courbe de voltammétrie cyclique obtenue est présentée sur la figure III.62 et comparée à la référence, la vitrocéramique Ohara. Cette courbe nous indique qu'il y a réduction de l'eau à l'électrode de travail. Ce résultat nous indique que l'eau a traversé la membrane, même si cette membrane avait passé les tests d'étanchéité précédents.

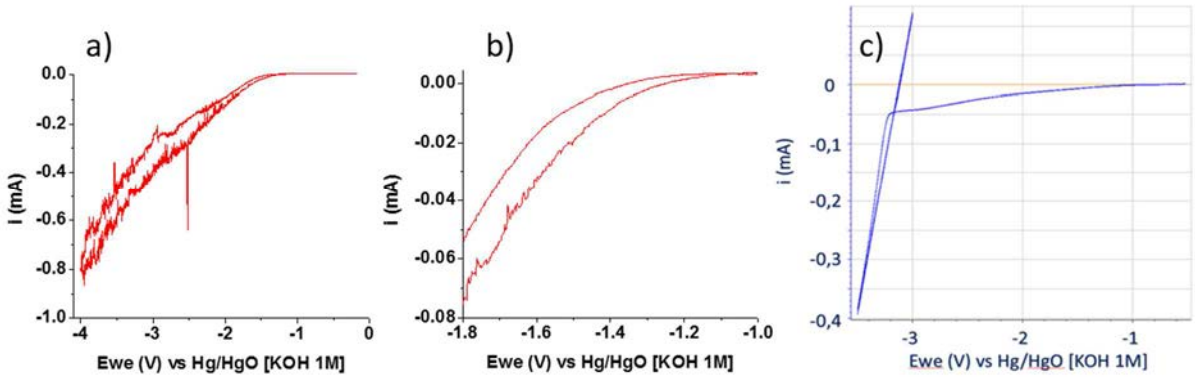


Figure III.62 : Voltammétries cycliques obtenues dans le cas d'une demi-cellule. a et b) Membrane hybride réalisée à humidité élevée contenant 84 % de fraction volumique de PVDF-HFP. c) Vitrocéramique Ohara.

La morphologie de surface des membranes est observée par microscopie optique et révèle la présence de fissures (Figure III.63). Ces fissures sont probablement générées lors du

montage en cellule. En effet, cette étape inclut une phase dans laquelle la membrane est tirée, ce qui peut provoquer ces fissures.

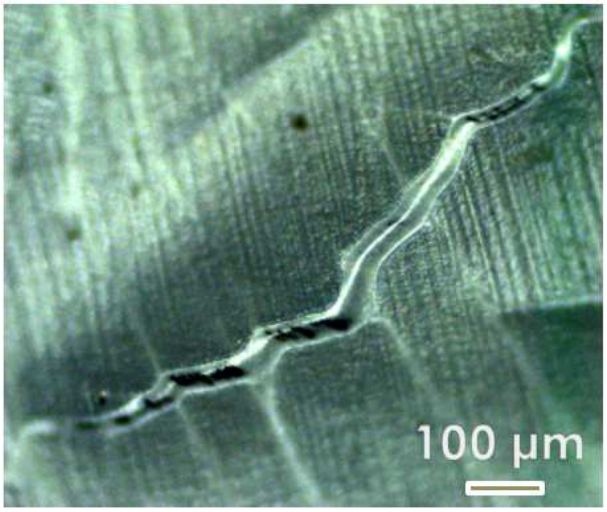


Figure III.63 : Microscopie optique, fissures observées après le test en demi-cellule.

3.4.6 Conclusions

Les tests effectués dans un montage de chronoampérométrie sont cohérents avec ceux obtenus au cours des caractérisations précédentes sur des échantillons métallisés. Ils montrent une bonne stabilité de la conductivité des membranes au cours du temps. Les premiers tests en demi-cellule montrent la difficulté d'intégrer cette membrane dans le dispositif électrochimique visé. Le passage d'eau a été détecté, qui provient de l'apparition de fissures au cours du montage des membranes en demi-cellule.

3.5 Conclusions du chapitre III

Dans ce chapitre, un électrolyte solide flexible et conducteur du lithium a été réalisé. Il se distingue des électrolytes basés sur des gels ou des polymères conducteurs, en ce que la conduction ionique a lieu uniquement via la céramique LATP ce qui évite le passage d'eau.

Afin de réaliser ce matériau, une nouvelle synthèse sol-gel de LATP adaptée au procédé d'electrospinning a été développée. Des pastilles denses à 97 % ont été réalisées comme références par SPS (Spark Plasma Sintering). Des mesures électriques à température ambiante et en température ont été effectuées et les valeurs de conductivité et d'énergie d'activation sont comparables avec celles obtenues dans la littérature.

Une solution adaptée au procédé d'electrospinning a été formulée et caractérisée en termes de temps de gel et de rhéologie. L'utilisation de cette solution en electrospinning a permis la réalisation de fibres amorphes contenant les réactifs de la phase LATP. Une étape de calcination a permis d'obtenir la phase LATP pure sous forme de fibres. Au cours de cette étude, nous avons montré que la microstructure du réseau de fibres inorganiques dépendait i) des paramètres liés au sol et en particulier le taux d'hydrolyse, ii) des paramètres « procédé » et en particulier du taux d'humidité dans la chambre de dépôt, de la tension, de la vitesse d'injection, de la distance buse-collecteur et de la vitesse de rotation du collecteur, iii) du traitement thermique et en particulier de la température et de la durée de traitement thermique. Le contrôle de ces paramètres a permis de synthétiser un réseau de fibres inorganiques, flexible et cristallin. Le diamètre des fibres ainsi que leur orientation peuvent être contrôlés.

Ce réseau de fibres inorganiques a ensuite été imprégné par un polymère hydrophobe, le PVDF-HFP afin de synthétiser des membranes hybrides flexibles, étanches et conductrices des ions Li^+. Plusieurs séries de membranes présentant des fractions volumiques de LATP, des organisations et des diamètres de fibres différents ont été préparées. Les performances électriques et mécaniques de ces membranes ainsi que leur étanchéité à l'eau ont été évaluées. Ces propriétés dépendent de la fraction volumique de LATP dans la membrane et de la microstructure du réseau inorganique initial. Les meilleures conductivités mesurées sur les membranes étanches sont cependant faibles, de l'ordre de 10^{-6} S/cm. Cela s'explique par la porosité inhérente à la mise en forme de la phase LATP sous forme de fibres, et par la présence de polymère inerte en surface des membranes. En revanche, nous avons montré que l'étape d'imprégnation ne dégradait pas le réseau de fibres de LATP. Un effet de renforcement mécanique apporté par les fibres inorganique a été mis en évidence.

Des tests préliminaires ont mis en évidence des difficultés pour l'intégration de cette membrane hybride dans les batteries lithium-air à base d'électrolyte aqueux. L'étape de dépôt du LiPON doit encore être adaptée aux caractéristiques propres de la membrane hybride, et des membranes plus épaisses doivent être réalisées afin de mieux résister à ce dépôt. Compte tenu de ces éléments, les propriétés de conduction des membranes sont encore faibles, mais nous avons dégagé de nombreuses perspectives afin d'optimiser cette conductivité.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la réalisation d'une membrane hybride flexible, étanche à l'eau et conductrice des ions lithium, pour la protection du lithium métal dans les batteries lithium-air à électrolyte alcalin. Les électrolytes basés sur des gels ou des polymères conducteurs combinent déjà flexibilité et conduction des ions lithium, mais ne garantissent pas l'étanchéité à l'eau. Pour répondre à ce critère, nous avons proposé dans ce travail de thèse la conception d'une membrane hybride, composée d'une phase inorganique conductrice des ions lithium et d'une phase polymère inerte, le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) assurant la tenue mécanique et l'étanchéité.

L'objectif de cette thèse était donc d'explorer plusieurs voies de synthèse de cette membrane en se basant sur un procédé économique et industrialisable, l'electrospinning. Un état de l'art des batteries lithium-air et des électrolytes solides conducteurs d'ions lithium nous a permis de sélectionner les matériaux conducteurs ioniques les plus adaptés pour cette application. Les critères de choix ont été la stabilité électrochimique du matériau, une conductivité ionique élevée à température ambiante ainsi qu'une composition basée sur des éléments abondants. Satisfaisant à ces critères, le $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0,3-0,4) de structure NASICON (LATP) a été préférentiellement étudié. Le LLTO de structure pérovskite a également été étudié à titre de comparaison, mais la présence de terres rares dans sa composition ($Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$), sa température de synthèse élevée et sa plus faible conductivité restreignent son utilisation.

La première voie de réalisation de membranes hybrides a consisté tout d'abord à synthétiser des poudres de LATP, et à les intégrer dans une matrice polymère par le procédé d'electrospinning. Cette voie a pour avantage la simplicité du procédé, qui se fait en une seule étape. Au cours de cette étude, plusieurs synthèses innovantes ont été explorées pour la préparation de LATP. Des synthèses en milieu sel fondu et par chimie douce n'ont pas permis l'obtention de la phase LATP. En revanche, une synthèse flash par chauffage micro-ondes a permis l'obtention de particules sub-micrométriques de LATP en 2 min seulement de traitement thermique. Par rapport à une synthèse conventionnelle, ce type de chauffage a permis de diminuer la taille des particules et de contrôler leur état d'agglomération. La synthèse de LATP étant très énergivore, cette approche est également prometteuse en terme d'économies d'énergie. Des synthèses par voie solide-solide, par coprécipitation et par le procédé Pechini, décrites dans la littérature, ont également été reproduites. Les poudres obtenues ont été comparées en termes de granulométrie, de pureté, de composition chimique et de performances

électrochimiques. Les poudres synthétisées par coprécipitation et par le procédé Pechini ont été retenues pour la réalisation de suspensions adaptées au procédé d'electrospinning.

L'extrusion électroassistée de ces suspensions a permis la réalisation de membranes hybrides incluant des particules du conducteur ionique LATP. Cette méthode de mise en forme a évité la ségrégation de phase ainsi que l'agrégation des particules. Dans les membranes réalisées, les particules de LATP sont alignées le long des fibres. En revanche, la conductivité de ces systèmes s'est révélée limitée par l'absence de frittage et donc par l'absence de col de frittage ce qui entraine une faible surface de contact entre les grains. Pour améliorer la conductivité du réseau inorganique, des traitements thermiques à différentes températures (frittage) ont été étudiés mais ont systématiquement mené à l'effondrement du réseau de fibres inorganiques.

La seconde voie de réalisation de membranes hybrides a été de coupler la chimie sol-gel au procédé d'electrospinning. Pour cela, une synthèse sol-gel a été adaptée de travaux de la littérature[92] pour le matériau LLTO. En revanche, aucune synthèse référencée dans la littérature n'a pu convenir au procédé d'electrospinning pour le matériau LATP. Une nouvelle voie de synthèse a donc été développée au laboratoire. Dans le but d'établir une référence, des poudres de LATP ont été réalisées par cette voie. Afin de réaliser des pastilles denses les poudres ont dû être attritées puis frittées sous forme de pastilles. Les conductivités mesurées, sont de l'ordre de 5×10^{-4} $S.cm^{-1}$ sur des pastilles densifiées à 97 % et ces résultats s'inscrivent parmi les meilleures valeurs rapportées dans la littérature pour ce matériau.

Le couplage de la chimie sol-gel au procédé d'electrospinning a permis avec succès de de synthétiser des nanofibres amorphes. Le réseau de fibres obtenu a par la suite été calciné pour cristalliser la phase conductrice du lithium, puis imprégné par une matrice polymère dense. Cette approche a d'abord été menée sur la phase LLTO, puis adaptée pour la phase LATP, plus prometteuse.

Nous avons mis en évidence l'impact de la formulation des solutions sur le procédé d'electrospinning. L'optimisation de paramètres comme le type d'inhibiteur, le taux d'inhibiteur, le taux d'hydrolyse, la nature des réactifs, leur concentration, la concentration de polymère ainsi que le mélange de solvants a permis la réalisation de solutions stables et adaptées au procédé d'electrospinning. L'ajustement des paramètres liés au procédé comme le champ électrique, la distance buse-collecteur, la vitesse de rotation du collecteur, la vitesse d'injection et l'humidité ambiante ont permis la réalisation de nanofibres et le contrôle de leur

morphologie, de leur orientation et de leur diamètre. Les aspects liés à la macrostructure du dépôt comme son épaisseur, sa densité et son homogénéité ont également été pris en compte.

Les fibres amorphes obtenues ont alors été calcinées, afin de cristalliser la phase conductrice des ions lithium. Très récemment, la synthèse de fibres sub-micrométriques de LLTO a été publiée par une autre équipe, en utilisant le même procédé[169]. En revanche, la synthèse de nanofibres du matériau LATP n'est pas à notre connaissance rapportée dans la littérature. Dans ce travail, des fibres inorganiques, bien cristallisées et exemptes de phases parasites, ont été synthétisées pour les phases LATP et LLTO. Ces fibres sont interconnectées et forment un réseau cristallin homogène, poreux et flexible. Ce tapis de fibres présente des épaisseurs variant de 10 à 50 µm en fonction des conditions opératoires. Dans ce cadre, l'étape de calcination des fibres a été optimisée en termes de durée et de température. Dans le cas particulier du matériau LLTO, le traitement thermique à haute température (1000 °C) entraîne l'évaporation du lithium. La stœchiométrie a donc dû être contrôlée par ICP. Pour le matériau LATP, nous avons également observé l'importance du substrat sur la planéité et l'homogénéité du réseau de fibres inorganiques après calcination. De plus, une épaisseur minimale propre à chaque condition de dépôt a été déterminée, pour laquelle l'intégrité du réseau de fibres est maintenue.

L'imprégnation du réseau inorganique obtenu a ensuite été effectuée par le polymère fluoré, le PVDF-HFP, dissout dans un solvant. Le choix du solvant et la concentration du polymère ont été soigneusement adaptés afin d'obtenir une membrane homogène et dense, et de ne pas dégrader le réseau inorganique. La masse de polymère ajoutée à l'imprégnation a été variée, afin d'étudier l'effet de la fraction volumique de fibres dans les membranes sur leurs propriétés d'étanchéité et de conductivité. Quand la masse de polymère est augmentée, un remplissage de la porosité est observé mais en même temps qu'un recouvrement des fibres en surface. Les meilleures conductivités, de l'ordre de 10^{-6} S.cm^{-1}, ont été obtenues dans le cas d'une membrane contenant 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP avec des résistances surfaciques de 5 kΩ cm^2. Cependant, l'étanchéité de cette membrane n'est pas assurée. La vitrocéramique Ohara, qui constitue l'état de l'art pour ce matériau, possède une résistance surfacique de 150 Ω cm^2. L'écart n'est que d'un facteur 30, et de nombreuses perspectives sont envisagées pour diminuer la résistance des membranes. À la différence des membranes commerciales produites par Ohara, ces membranes hybrides possèdent l'avantage d'être flexibles. À l'heure actuelle, les meilleures membranes qui sont capables de remplir à la fois

les critères d'étanchéité à l'eau et de conductivité présentent une résistance surfacique de 35 kΩ.cm^2 pour une épaisseur de 50 µm, ce qui correspond à une conductivité des ions Li^+ de 10^{-7} S.cm^{-1}. Un renforcement des propriétés mécaniques a également été observé dans les membranes hybrides par rapport au polymère seul, d'un facteur 6 à 20.

Un écart de plus de trois ordres de grandeurs a été constaté entre la conductivité ionique des pastilles de LATP de référence et celle de membranes hybrides étanches. La continuité du réseau inorganique dans la membrane a donc été vérifiée par des expériences de microscopie à effet de champ couplée à une sonde ionique focalisée. Le réseau inorganique a ainsi pu être reconstruit en trois dimensions. Aucune dégradation des fibres n'a été observée. La conductivité relativement faible des membranes n'est donc pas due à un effondrement du réseau inorganique lors de l'imprégnation. En revanche, les paramètres pouvant limiter la conductivité sont la porosité du réseau inorganique, la présence de polymère en surface des fibres après l'imprégnation et l'orientation des fibres dans la membrane qui se font dans le plan de la membrane.

Les résultats obtenus ouvrent la voie à des améliorations des propriétés des membranes, présentées ci-après.

L'augmentation de la densité de fibres inorganiques

La porosité du réseau inorganique pourrait être adaptée en effectuant une compression contrôlée du réseau de fibres amorphes avant calcination. Une augmentation de la conductivité des membranes est attendue.

L'élimination du polymère en surface

Plusieurs post-traitements ont été étudiés afin d'éliminer la couche de polymère en surface. Les traitements UV et ozone se sont révélés inefficaces, de par la grande inertie chimique du PVDF-HFP. En revanche, les traitements de surface basés sur les solvants diméthylformamide et acétone permettent la dissolution du polymère. Ils n'ont cependant pas permis d'agir de manière suffisamment contrôlée pour exposer les fibres en surface sans nuire à l'étanchéité de la membrane. Des mélanges de solvants pourraient permettre une dissolution plus lente et ainsi mieux contrôler l'attaque de la surface des membranes. Un gonflement de la membrane est en revanche attendu, qui pourrait nuire à l'interface polymère-céramique.

Des traitements thermiques ont été expérimentés afin de promouvoir le fluage du polymère, d'améliorer sa répartition en surface et éventuellement de combler la porosité

résiduelle des membranes. Ces tests ont permis un fluage du polymère, mais ont entraîné le recouvrement des fibres en surface et une chute de la conductivité. Le contrôle de l'accessibilité en surface des fibres est donc une fois de plus problématique.

Le choix du polymère

Dans cette thèse, nous avons étudié en particulier la phase inorganique et optimisé les conditions d'obtention d'un réseau de nanofibres répétable et homogène en épaisseur. L'étude de l'imprégnation de ce réseau s'est en revanche centrée sur le polymère PVDF-HFP. L'étude d'autres polymères est riche de perspectives. Par exemple, un polymère de la famille des poly(méthyl-métacrylate) qui soit photodégradable permettrait l'élimination contrôlée du polymère en surface des membranes, et permettrait une meilleure accessibilité des fibres. Ce polymère pourrait être polymérisé in-situ à partir de monomères, ce qui éliminerait la porosité résiduelle due à l'utilisation de solvant.

L'orientation contrôlée des fibres dans la membrane

Par ailleurs, nous avons constaté que les paramètres procédés avaient un impact important sur l'orientation des fibres au sein de la membrane. Une optimisation est nécessaire, afin d'obtenir à la fois une bonne orientation des fibres dans la membrane et une homogénéité de l'épaisseur du dépôt. Il existe également des contre-électrodes qui permettent le tissage de fibres. Cette technique pourrait être utilisée afin de préparer un tissu de fibres de LATP. Les fibres seraient organisées dans les 3 dimensions de l'espace, et cela devrait permettre d'améliorer les propriétés de conduction. De plus, des travaux récents dans la littérature ont mené à l'obtention de nanofibres de TiO_2 orientées verticalement par electrospinning[202]. Les auteurs réalisent un dépôt épais de nanofibres alignées contenant le précurseur de titane. Le dépôt est imprégné de résine puis découpé à l'aide d'un simple couteau. Une couche de 27 µm d'épaisseur de nanofibres orientées verticalement est ainsi réalisée. Adapter ces travaux aux nanofibres de LATP permettrait une amélioration de la conductivité des membranes. L'utilisation d'un microtome permettrait d'atteindre des épaisseurs inférieures à 10 µm. Enfin, une autre perspective plus simple à mettre en place serait de réaliser un dépôt épais de fibres orienter horizontalement par electrospinning, puis de les orienter verticalement et de les presser à chaud. L'épaisseur du dépôt initial devra être suffisante, puisqu'elle correspondra à la largeur de la membrane finale.

L'optimisation de la composition chimique

Dans ce travail, la composition chimique des fibres de LATP a été fixée à $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$. Des substitutions basées sur le silicium et le germanium rendraient la composition de la solution d'electrospinning plus complexe mais cela permettrait un gain d'un facteur 3 sur la conductivité ionique du matériau[110,112].

La caractérisation des nanofibres après extrusion et après calcination

Le précurseur sol-gel utilisé a permis pour la première fois de réaliser des nanofibres du conducteur ionique LATP. La solidification de la fibre au cours du dépôt a pu être reliée à la condensation des précurseurs sol-gel en modifiant le taux d'hydrolyse et l'humidité ambiante au cours du dépôt. Pour aller plus loin, l'étude par RMN du ^{31}P des fibres réalisées dans ces différentes conditions donnerait une information sur les mécanismes de condensation pendant l'extrusion.

Après calcination, un réseau de fibres de 50 µm d'épaisseur s'est avéré flexible. Des essais mécaniques en flexion sont nécessaires afin d'évaluer précisément cette flexibilité. Des mesures de nanoindentations pourraient également être réalisées sur une fibre seule, par microscopie à force atomique, afin de comparer leur module élastique aux échantillons massifs.

La réalisation de membranes asymétriques

Des travaux récents portent sur la réalisation de membranes asymétriques par electrospinning[203]. Il est en effet possible de réaliser des membranes où chaque face possède une composition chimique, une microstructure et des propriétés différentes. Les applications envisagées sont essentiellement médicales. Dans notre cas, ce type d'approche ouvre des perspectives intéressantes. Il serait envisageable de réaliser une membrane hybride bifonctionnelle dont une face soit composée de fibres de LATP stable au contact de l'électrolyte alcalin, l'autre face étant composée de fibres stables au contact du lithium métal. Le matériau utilisé pourrait être par exemple le grenat $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Cette membrane seule permettrait la réalisation d'anode de lithium protégée.

Des perspectives d'utilisation de nanofibres inorganiques sont envisageables dans le domaine du lithium-ion et du sodium-ion. L'ajout de nanoparticules conductrice ionique dans des électrolytes gel ou polymère permet d'augmenter leur conductivité[9,11,12]. Des nanofibres de conducteur ionique LLTO et LATP pourraient également entraîner une augmentation de la conductivité, tout en amenant un effet de renfort mécanique. Des nanofibres de

$NaTi_2(PO_4)_3$/carbone pourraient également être utilisées comme électrode autosupportée dans les batteries sodium-ion. La surface spécifique déjà élevée des nanofibres issues du procédé d'electrospinning pourrait être encore améliorée en générant une mésoporosité à l'aide de tensioactifs.

L'utilisation d'une anode de lithium protégée basée sur un électrolyte solide a déjà été rapportée dans les technologies lithium-air à électrolyte organique[30] et lithium-soufre[204]. Dans le premier cas, elle permet de prévenir la décomposition du solvant à l'anode. Dans le second cas, elle bloque la migration des polysulfures solubles, qui jouent le rôle de médiateurs et induisent une forte auto-décharge. Sous réserve de diminuer la chute ohmique, les membranes hybrides développées dans cette thèse seraient des candidates intéressantes pour ce type d'application, puisque les contraintes en termes d'étanchéité sont moins fortes.

Actuellement, le principal verrou technologique des batteries lithium-air à électrolyte aqueux est la fragilité de l'électrolyte solide utilisé à l'anode, et sa résistance surfacique. Ce travail de thèse aura permis de réaliser un nouveau type d'électrolyte solide flexible, étanche et conducteur du lithium, non rapporté actuellement dans la littérature. Ce nouvel électrolyte a fait l'objet d'un dépôt de brevet[205]. De nombreuses perspectives sont envisagées pour augmenter la conductivité et diminuer l'épaisseur de ces membranes hybrides, qui sont prometteuses pour des applications dans les batteries lithium-air à électrolyte alcalin, à électrolyte organique ainsi que dans les batteries lithium-soufre.

Références bibliographiques

1. Armand, M. & Tarascon, J.-M. Building better batteries. *Nature* **451,** 652–657 (2008).
2. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science (80-.).* **334,** 928–935 (2011).
3. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chaical Rev.* (2014). doi:/10.1021/cr500192f
4. Demir-Cakan, R. *et al.* Cathode composites for Li-S batteries via the use of oxygenated porous architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 16154–16160 (2011).
5. Toussaint, G., Stevens, P., Akrour, L., Rouget, R. & Fourgeot, F. Development of a rechargeable zinc-air battery. *ECS Trans.* **28,** 25–34 (2010).
6. Imanishi, N. & Yamamoto, O. Rechargeable lithium–air batteries: characteristics and prospects. *Mater. Today* **17,** 24–30 (2014).
7. Bruce, P. G., Freunberger, S. a, Hardwick, L. J. & Tarascon, J.-M. Li-O2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **11,** 19–29 (2012).
8. Yevgeniy Nimon, Lutgard De Jonghe, S. V. Solid electrolytes based on lithium hafnium phosphate for active metal anode protection. US20060078790 A1
9. Huang, L.-Z., Wen, Z.-Y., Jin, J. & Liu, Y. Preparation and Characterization of PEO-LATP/LAGP Ceramic Composite Electrolyte Membrane for Lithium Batteries. *J. Inorg. Mater.* **27,** 249–252 (2012).
10. Chen, H. C., Lin, F. J. & Chen, C. C. Polyacrylonitrile electrolytes 1 . A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN , LiClO 4 and a -Al 2 O 3. **150,** 327–335 (2002).
11. Liang, Y., Lin, Z., Qiu, Y. & Zhang, X. Fabrication and characterization of LATP/PAN composite fiber-based lithium-ion battery separators. *Electrochim. Acta* **56,** 6474–6480 (2011).
12. Liang, Y. *et al.* Preparation and electrochemical characterization of ionic-conducting lithium lanthanum titanate oxide/polyacrylonitrile submicron composite fiber-based lithium-ion battery separators. *J. Power Sources* **196,** 436–441 (2011).
13. Cook, C. C. & Wagner, M. J. Ceramic/polymer solid electrolyte based lithium water primary battery. *Electrochim. Acta* **89,** 778–783 (2013).
14. Niepceron, F. *et al.* Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *J. Memb. Sci.* **338,** 100–110 (2009).
15. Maneeratana, V., Bass, J. D., Azaïs, T., Patissier, A. & Vallé, K. Fractal Inorganic − Organic Interfaces in Hybrid Membranes for Effi cient Proton Transport. 2872–2880 (2013).
16. Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **15,** 3559 (2005).
17. Laberty-Robert, C., Vallé, K., Pereira, F. & Sanchez, C. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **40,** 961–1005 (2011).
18. IEA. *Global EV outlook 2015*.
19. Bauman, F and Littauer, E. L. No Title. *Proc. 26th Power Sources Conf.* **229,** (1978).
20. Christensen, J. *et al.* A Critical Review of Li/Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **159,** R1 (2012).
21. Johnson, L. *et al.* The role of LiO2 solubility in O2 reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O2 batteries. *Nat. Chem.* **6,** 1091–9 (2014).
22. Abraham, K. M. & Jiang, Z. A Polymer Electrolyte − Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery TECHNICAL PAPERS ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium / Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 1–5 (1996).
23. Xu, D., Wang, Z., Xu, J., Zhang, L. & Zhang, X. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li–O2 batteries. *Chem. Commun.* **48,** 6948 (2012).
24. Peng, Z., Freunberger, S. a., Chen, Y. & Bruce, P. G. A Reversible and Higher-Rate Li-O2

Battery. *Science (80-.).* **337,** 563–566 (2012).
25. Kwabi, D. G. *et al.* Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **5,** 2850–2856 (2014).
26. Younesi, R., Norby, P. & Vegge, T. A New Look at the Stability of Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile in Li-O2 Batteries. *ECS Electrochem. Lett.* **3,** A15–A18 (2014).
27. McCloskey, B. D., Burke, C. M., Nichols, J. E. & Renfrew, S. E. Mechanistic insights for the development of Li–O_2 battery materials: addressing Li_2O_2 conductivity limitations and electrolyte and cathode instabilities. *Chem. Commun.* **51,** 12701–12715 (2015).
28. Key, B., Schroeder, D. J., Ingram, B. J. & Vaughey, J. T. Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries. *Chem. Mater.* **24,** 287–293 (2012).
29. Schroeder, M. a. *et al.* DMSO–Li_2O_2 Interface in the Rechargeable Li–O_2 Battery Cathode: Theoretical and Experimental Perspectives on Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 11402–11411 (2015).
30. Visco, S. J. *et al.* Aqueous and nonaqueous lithium-air batteries enabled by water-stable lithium metal electrodes. *J. Solid State Electrochem.* 1443–1456 (2014). doi:10.1007/s10008-014-2427-x
31. Lu, J. *et al.* Aprotic and Aqueous Li-O2 Batteries. *Chem. Rev.* **114,** 5611–5640 (2014).
32. Littauer, E. L. & Tsai, K. C. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes : I. Transient Passivation. *J. Electrochem. Soc.* **123,** 771–776 (1976).
33. Littauer, E. L. & Tsai, K. C. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes: II. Mechanical Passivation. *J. Electrochem. Soc.* **123,** 964–969 (1976).
34. Welna, D. T., Stone, D. a. & Allcock, H. R. Lithium-ion conductive polymers as prospective membranes for lithium-seawater batteries. *Chem. Mater.* **18,** 4486–4492 (2006).
35. Steven J. Visco, Yevgeniy S. Nimon, B. D. K. Ionically conductive membranes for protection of active metal anodes and battery cells. US20090297935 A1
36. Visco, S. J., Nimon, E., Katz, B., De Jonghe, L. C. & Chu, M. Y. Lithium Metal Aqueous Batteries. in *12th Int. Meet. Lithium Batter. Nara, Japan* (2004).
37. Steven J. Visco, Jonghe Lutgard C. De, Yevgeniy S. Nimon, Alexei Petrov, K. P. Aqueous lithium/air battery cells. CA 2727266 A1 (2010).
38. Stevens, P. *et al.* Development of a Lithium Air Rechargeable Battery. *ECS Trans.* **28,** 1–12 (2010).
39. Stevens, P., Toussaint, G., Puech, L. & Vinatier, P. Very High Specific Area Lithium-Air Battery. *ECS Trans.* **50,** 1–11 (2013).
40. Moureaux, F., Stevens, P., Toussaint, G. & Chatenet, M. Development of an oxygen-evolution electrode from 316L stainless steel: Application to the oxygen evolution reaction in aqueous lithium–air batteries. *J. Power Sources* **229,** 123–132 (2013).
41. Bertolotti, B. *et al.* Stability in alkaline aqueous electrolyte of air electrode protected with fluorinated interpenetrating polymer network membrane. *J. Power Sources* **274,** 488–495 (2015).
42. Bertolotti, B., Chikh, L., Vancaeyzeele, C., Alfonsi, S. & Fichet, O. Assemblies of protective anion exchange membrane on air electrode for its efficient operation in aqueous alkaline electrolyte. *J. Power Sources* **274,** 636–644 (2015).
43. Kumar, B. *et al.* A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* **157,** A50 (2010).
44. Kumar, B. & Kumar, J. Cathode for Solid-State Lithium-Oxygen Cells: Roles of Nasicon Glass-Ceramics. *J. Electrochem. Soc.* **157,** A611–A616 (2010).
45. Inaguma, Y. & Nakashima, M. A rechargeable lithium–air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator. *J. Power Sources* **228,** 250–255 (2013).
46. Zhang, P. *et al.* Water-stable lithium ion conducting solid electrolyte of the Li1.4Al0.4Ti1.6−xGex(PO4)3 system (x=0–1.0) with NASICON-type structure. *Solid State Ionics* **253,** 175–180 (2013).

47. Aetukuri, N. B. *et al.* Flexible Ion-Conducting Composite Membranes for Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5,** (2015).
48. Safanama, D., Damiano, D., Rao, R. P. & Adams, S. Lithium conducting solid electrolyte Li1+xAlxGe2−x(PO4)3 membrane for aqueous lithium air battery. *Solid State Ionics* **262,** 211–215 (2014).
49. Thokchom, J. S. & Kumar, B. Water durable lithium ion conducting composite membranes from the Li2O-Al2O3-TiO2-P2O5 glass-ceramic. *J. Electrochem. Soc.* **154,** A331–A336 (2007).
50. Zhang, M. *et al.* Water-stable lithium anode with Li1.4Al0.4Ge1.6(PO4)3–TiO2 sheet prepared by tape casting method for lithium-air batteries. *J. Power Sources* **235,** 117–121 (2013).
51. Sebastian, L. & Gopalakrishnan, J. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspectiveBased on a lecture delivered at the international symposium 'Materials for Energy: Batteries and Fuel Cells', November 2002, Madrid, Spain. *J. Mater. Chem.* **13,** 433–441 (2003).
52. Knauth, P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* **180,** 911–916 (2009).
53. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **195,** 4554–4569 (2010).
54. Shekibi, Y., Gray-Weale, A., MacFarlane, D. R., Hill, A. J. & Forsyth, M. Nanoparticle Enhanced Conductivity in Organic Ionic Plastic Crystals: Space Charge versus Strain Induced Defect Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **111,** 11463–11468 (2007).
55. Deng, Z., Radhakrishnan, B. & Ong, S. P. Rational Composition Optimization of the Lithium-Rich $Li_3OCl_{1-x}Br_x$ Anti-Perovskite Superionic Conductors. *Chem. Mater.* **27,** 3749–3755 (2015).
56. Lü, X. *et al.* Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity. *Chem. Commun.* **50,** 11520–11522 (2014).
57. Zhao, Y. & Daemen, L. L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 15042–15047 (2012).
58. Zhu, Y., He, X. & Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First Principles Calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 151006114532008 (2015). doi:10.1021/acsami.5b07517
59. Schwöbel, A., Hausbrand, R. & Jaegermann, W. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics* **273,** 51–54 (2015).
60. Kahn, A. *et al.* A Typical Solid Electrolyte. **45,** 981–1013 (1984).
61. Takahashi, T. *Recent trends in high conductivity solid electrolytes and their applications : an overview*. (1989).
62. Aono, H. Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate. *J. Electrochem. Soc.* **137,** 1023 (1990).
63. Huang, M., Dumon, A. & Nan, C.-W. Effect of Si, In and Ge doping on high ionic conductivity of Li7La3Zr2O12. *Electrochem. commun.* **21,** 62–64 (2012).
64. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10,** 682–686 (2011).
65. Düvel, A., Kuhn, A., Robben, L., Wilkening, M. & Heitjans, P. Mechanosynthesis of Solid Electrolytes : Preparation , Characterization , and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped Li 7 La 3 Zr 2 O 12 Crystallizing with Cubic Symmetry. (2012).
66. Zhang, T. *et al.* Li/Polymer Electrolyte/Water Stable Lithium-Conducting Glass Ceramics Composite for Lithium–Air Secondary Batteries with an Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **155,** A965 (2008).
67. Shimonishi, Y. *et al.* A study on lithium/air secondary batteries—Stability of the NASICON-type lithium ion conducting solid electrolyte in alkaline aqueous solutions. *J. Power Sources* **196,** 5128–5132 (2011).
68. Shimonishi, Y. *et al.* Synthesis of garnet-type Li7−xLa3Zr2O12−1/2x and its stability in aqueous solutions. *Solid State Ionics* **183,** 48–53 (2011).
69. Chen, H. M., Maohua, C. & Adams, S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17,** 16494–16506 (2015).

70. Jackman, S. D. & Cutler, R. a. Stability of NaSICON-type Li1.3Al0.3Ti1.7P3O12 in aqueous solutions. *J. Power Sources* **230,** 251–260 (2013).
71. Ding, F. *et al.* H+ diffusion and electrochemical stability of Li1+x+yAlxTi2−xSiyP3−yO12 glass in aqueous Li/air battery electrolytes. *J. Power Sources* **214,** 292–297 (2012).
72. Hasegawa, S. *et al.* Study on lithium/air secondary batteries—Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass–ceramics with water. *J. Power Sources* **189,** 371–377 (2009).
73. Aono, H. High Li+ Conducting Ceramics. *Acc. Chem. Res.* **27,** 265–270 (1994).
74. Lu, Y., Tu, Z. & Archer, L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.* **13,** 961–969 (2014).
75. Arribart, H. History of Recent Science and Technology, 'Beta-alumina'. (2001). at <authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Beta-alumina.htm>
76. Thery, J. & Briancon, D. Chimie minérale - sur les propriétés d'un nouvel aluminate de sodium NaAl5O8. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **254,** 2782 (1962).
77. Koh, J.-H., Weber, N. & Virkar, A. V. Synthesis of lithium-beta-alumina by various ion-exchange and conversion processes. *Solid State Ionics* **220,** 32–38 (2012).
78. Wu, M., Wen, Z., Liu, Y., Wang, X. & Huang, L. Electrochemical behaviors of a Li3N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. *J. Power Sources* **196,** 8091–8097 (2011).
79. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y. & Irie, M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics* **130,** 97–104 (2000).
80. Kaib, T. *et al.* New Lithium Chalcogenidotetrelates, LiChT: Synthesis and Characterization of the Li + -Conducting Tetralithium ortho- Sulfidostannate Li 4 SnS 4. *Chem. Mater.* **8,** 2–10 (2012).
81. Ujiie. Ujiie, J of S.S. El.Chem., 2013 (Li2S-P2S5-LiI glass-ceramic).pdf.
82. BATES, J. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics* **53-56,** 647–654 (1992).
83. Yu, X. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.* **144,** 524 (1997).
84. Hamon, Y. *et al.* Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films. *Solid State Ionics* **177,** 257–261 (2006).
85. Nowak, S., Berkemeier, F. & Schmitz, G. Ultra-thin LiPON films – Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries. *J. Power Sources* **275,** 144–150 (2015).
86. Kozen, A. C., Pearse, A. J., Lin, C.-F., Noked, M. & Rubloff, G. W. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON. *Chem. Mater.* **27,** 5324–5331 (2015).
87. England, W. a., Goodenough, J. B. & Wiseman, P. J. Ion-exchange reactions of mixed oxides. *J. Solid State Chem.* **49,** 289–299 (1983).
88. Bohnke, C. & Fourquet, J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics* **91,** 21–31 (1996).
89. Bhat, M. H., Miura, A., Vinatier, P., Levasseur, A. & Rao, K. J. Microwave synthesis of lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* **125,** 557–562 (2003).
90. Wohrle T. Sol-Gel Synthesis of the lithium-ion conducting perovskite LLTO. Effect of synthesis and thermal treatments on the structure and conducting properties. **2,** 442–445 (1996).
91. Qian, D. *et al.* Lithium Lanthanum Titanium Oxides: A Fast Ionic Conductive Coating for Lithium-Ion Battery Cathodes. *Chem. Mater.* **24,** 2744–2751 (2012).
92. Hua, C., Fang, X., Wang, Z. & Chen, L. Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate. *Electrochem. commun.* **32,** 5–8 (2013).
93. Gupta, A. *et al.* Optimum lithium-ion conductivity in cubic Li7−xLa3Hf2−xTaxO12. *J. Power Sources* **209,** 184–188 (2012).
94. Narayanan, S., Ramezanipour, F. & Thangadurai, V. Enhancing Li Ion Conductivity of Garnet-Type Li 5 La 3 Nb 2 O 12 by Y- and Li-Codoping : Synthesis , Structure , Chemical Stability , and Transport Properties. (2012).
95. Hong, H. Y.-P. Crystal Structure And Ionic Conductivity of Li14Zn(GeO4)4 and Other New Li+ Superionic Conductors. *Mater. Res. Bull.* **13,** 117–124 (1978).

96. Wessells, C., La Mantia, F., Deshazer, H., Huggins, R. a. & Cui, Y. Synthesis and Electrochemical Performance of a Lithium Titanium Phosphate Anode for Aqueous Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **158,** A352 (2011).
97. Wu, W., Mohamed, A. & Whitacre, J. F. Microwave Synthesized NaTi2(PO4)3 as an Aqueous Sodium-Ion Negative Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **160,** A497–A504 (2013).
98. Fabry, P., Gros, J. P., Million-Brodaz, J. F. & Kleitz, M. Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na+-selective electrode. *Sensors and Actuators* **15,** 33–49 (1988).
99. Fu, J. Photocatalytic activity of glass ceramics containing Nasicon-type crystals. *Mater. Res. Bull.* **48,** 70–73 (2013).
100. Masquelier, C. & Croguennec, L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. *Chem. Rev.* **113,** 6552–91 (2013).
101. Dashjav, E. & Tietz, F. Neutron Diffraction Analysis of NASICON-type Li 1+ x Al x Ti 2- x P 3 O 12. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **640,** 3070–3073 (2014).
102. Catti, M. & Stramare, S. Lithium location in NASICON-type Li+ conductors by neutron diffraction : II. Rhombohedral a-LiZr2(PO4)3 at T=423 K. *Solid State Ionics* **136,** 489–494 (2000).
103. Hagman, L. & Kierkega, P. Crystal structure of NaM2(PO4)3 Me=Ge, Ti, Zr. *Acta Chem. Scand.* **22,** 1822 (1968).
104. Aatiq, A., M??n??trier, M., Croguennec, L., Suard, E. & Delmas, C. On the structure of Li3Ti2(PO4)3. *J. Mater. Chem.* **12,** 2971–2978 (2002).
105. Xu, X., Wen, Z., Yang, X. & Chen, L. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique. *Mater. Res. Bull.* **43,** 2334–2341 (2008).
106. Martı, A., Pecharroma, C., Iglesias, J. E. & Rojo, M. Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li + Ion Conduction in NASICON Materials of Composition LiMM ′ (PO 4) 3 ; M , M ′) Ge , Ti , Sn , Hf. **2,** 372–375 (1998).
107. Anantharamulu, N. *et al.* A wide-ranging review on Nasicon type materials. *J. Mater. Sci.* **46,** 2821–2837 (2011).
108. Chang, C.-M., Lee, Y. Il, Hong, S.-H. & Park, H.-M. Spark Plasma Sintering of LiTi2(PO4)3-Based Solid Electrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.* **88,** 1803–1807 (2005).
109. Wong, S. *et al.* Towards elucidating microscopic structural changes in Li-ion conductors Li Ti Al [PO] and Li Ti Al [PO] [MO]. *J. Mater. Chem.* **8,** 2199–2203 (1998).
110. Yi, E. *et al.* Materials that can replace liquid electrolytes in Li batteries: Superionic conductivities in Li1.7Al0.3Ti1.7Si0.4P2.6O12. Processing combustion synthesized nanopowders to free standing thin films. *J. Power Sources* **269,** 577–588 (2014).
111. Zhang, P. *et al.* High lithium ion conductivity solid electrolyte of chromium and aluminum co-doped NASICON-type LiTi2(PO4)3. *Solid State Ionics* **272,** 101–116 (2015).
112. Thokchom, J. S. & Kumar, B. The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass–ceramic. *J. Power Sources* **195,** 2870–2876 (2010).
113. Wu, X. M. *et al.* Preparation and characterization of lithium-ion-conductive Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3 thin films by the solution deposition. *Thin Solid Films* **425,** 103–107 (2003).
114. Xu, X., Wen, Z., Yang, X., Zhang, J. & Gu, Z. High lithium ion conductivity glass-ceramics in Li2O–Al2O3–TiO2–P2O5 from nanoscaled glassy powders by mechanical milling. *Solid State Ionics* **177,** 2611–2615 (2006).
115. Kunshina, G. B., Efremov, V. V. & Lokshin, E. P. Microstructure and ionic conductivity of lithium-aluminum titanophosphate. *Russ. J. Electrochem.* **49,** 725–731 (2013).
116. Nakajima, K., Katoh, T., Inda, Y. & Hoffman, B. Lithium Ion Conductive Glass Ceramics : Properties and Application in Lithium Metal Batteries. *Symp. Energy Storage Beyond Lithium Ion* (2010).
117. Xu, X., Wen, Z., Wu, J. & Yang, X. Preparation and electrical properties of NASICON-type structured Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3 glass-ceramics by the citric acid-assisted sol–gel method.

Solid State Ionics **178,** 29–34 (2007).
118. Ma, Q., Xu, Q., Tsai, C.-L., Tietz, F. & Guillon, O. A Novel Sol-Gel Method for Large-Scale Production of Nanopowders: Preparation of Li $_{1.5}$ Al $_{0.5}$ Ti $_{1.5}$ (PO $_{4}$) $_{3}$ as an Example. *J. Am. Ceram. Soc.* **5,** n/a–n/a (2015).
119. Duluard, S. *et al.* Lithium conducting solid electrolyte Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3 obtained via solution chemistry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33,** 1145–1153 (2013).
120. Ado, K., Saito, Y., Asai, T., Kageyama, H. & Nakamura, O. Li+ ion conductivity of Li1+xMxTi2-x(PO4)3 (M: Sc3+, Y3+). *Solid state Ionics* **56,** 723–727 (1992).
121. Imanaka, N., Shimizu, T. & Adachi, G. Lithium conducting amorphous solid electrolytes obtained by explosion method. *Solid State Ionics* **62,** 167–171 (1993).
122. Best, A. S. *et al.* Characterization and impedance spectroscopy of substituted Li1.3 Al0.3 Ti1.7 (PO4)3-x(ZO4)x (Z=V,Nb) ceramics. **126,** 191–196 (1999).
123. Best, a. S., Forsyth, M. & MacFarlane, D. R. Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on Li1+xAlxTi2-x(PO4)3: Impedance, X-ray and NMR studies. *Solid State Ionics* **136-137,** 339–344 (2000).
124. Schroeder, M., Glatthaar, S. & Binder, J. R. Influence of spray granulation on the properties of wet chemically synthesized Li1.3Ti1.7Al0.3(PO4)3 (LATP) powders. *Solid State Ionics* **201,** 49–53 (2011).
125. Huang, L. *et al.* Electrochemical properties of Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3 synthesized by a co-precipitation method. *J. Power Sources* **196,** 6943–6946 (2011).
126. Cretin, M. & Fabry, P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System Li 1 + x Al x A 2 À x IV (PO 4) 3 with A IV = Ti or Ge and 0 x 0 . 7 for Use as Li + Sensitive Membranes. **19,** (1999).
127. Wu, X., Li, R., Chen, S. & He, Z. Synthesis and characterization of Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3-coated LiMn2O4 by wet chemical route. *Rare Met.* **28,** 122–126 (2009).
128. Chen, H., Tao, H., Zhao, X. & Wu, Q. Fabrication and ionic conductivity of amorphous Li–Al–Ti–P–O thin film. *J. Non. Cryst. Solids* **357,** 3267–3271 (2011).
129. Wu, X. M., Li, X. H., Zhang, Y. H., Xu, M. F. & He, Z. Q. Synthesis of Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3 by sol–gel technique. *Mater. Lett.* **58,** 1227–1230 (2004).
130. Kotobuki, M. & Koishi, M. Preparation of Li1.5Al0.5Ti1.5(PO4)3 solid electrolyte via a sol–gel route using various Al sources. *Ceram. Int.* **39,** 4645–4649 (2012).
131. Mariappan, C. R., Galven, C., Crosnier-Lopez, M.-P., Le Berre, F. & Bohnke, O. Synthesis of nanostructured LiTi2(PO4)3 powder by a Pechini-type polymerizable complex method. *J. Solid State Chem.* **179,** 450–456 (2006).
132. Xu, X., Wen, Z., Gu, Z., Xu, X. & Lin, Z. Preparation of nanostructured Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3 glass-ceramics by a citrate process. *Chem. Lett.* **34,** 512 (2005).
133. Güler, H. & Kurtuluş, F. A rapid synthesis of sodium titanium phosphate, NaTi2(PO4)3 by using microwave energy. *Mater. Chem. Phys.* **99,** 394–397 (2006).
134. Jackman, S. D. & Cutler, R. a. Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP. *J. Power Sources* **218,** 65–72 (2012).
135. Wolfenstine, J., Allen, J. L., Sumner, J. & Sakamoto, J. Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered LiTi2(PO4)3. *Solid State Ionics* **180,** 961–967 (2009).
136. Fu, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li2O-Al2O3-TiO2-P2O5. *Solid State Ionics* **96,** 195–200 (1997).
137. Soman, S., Iwai, Y., Kawamura, J. & Kulkarni, A. Crystalline phase content and ionic conductivity correlation in LATP glass–ceramic. *J. Solid State Electrochem.* **16,** 1761–1766 (2012).
138. Martínez-Juárez, a., Amarilla, J. M., Iglesias, J. E. & Rojo, J. M. Ionic conductivity of LiHf2(PO4)3 with NASICON-type structure and its possible application as electrolyte in lithium batteries. *J. Braz. Chem. Soc.* **8,** 261–264 (1997).
139. Imanishi, N. *et al.* Lithium anode for lithium-air secondary batteries. *J. Power Sources* **185,** 1392–1397 (2008).

140. Mariappan, C. R., Gellert, M., Yada, C., Rosciano, F. & Roling, B. Grain boundary resistance of fast lithium ion conductors: Comparison between a lithium-ion conductive Li–Al–Ti–P–O-type glass ceramic and a Li1.5Al0.5Ge1.5P3O12 ceramic. *Electrochem. commun.* **14,** 25–28 (2012).
141. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C. & Pisignano, D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. *Macromol. Mater. Eng.* **298,** 1–17 (2013).
142. Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46,** 5670–5703 (2007).
143. Srinivasan, G. & Reneker, D. H. Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers. *Polym. Int.* **36,** 195–201 (1995).
144. Taylor, G. Electrically Driven Jets. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **313,** 453–475 (1969).
145. Sun, B. *et al.* Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Prog. Polym. Sci.* **39,** 862–890 (2014).
146. Stranger, J. *et al.* Effect of charge density on the Taylor cone in electrospinning. **23,** 1956–1961 (2009).
147. Ramakrishna, S. *et al.* Electrospun nanofibers: solving global issues. *Mater. Today* **9,** 40–50 (2006).
148. Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. & Park, W. H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer (Guildf).* **45,** 2959–2966 (2004).
149. Wang, Y. *et al.* Fabrication of Au / PVP Nanofiber Composites by Electrospinning. (2007). doi:10.1002/app
150. Tripatanasuwan, S., Zhong, Z. & Reneker, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer (Guildf).* **48,** 5742–5746 (2007).
151. Hou, H. *et al.* Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes. **81,** 967–973 (2005).
152. Ramaseshan, R., Sundarrajan, S., Jose, R. & Ramakrishna, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. *J. Appl. Phys.* **102,** 111101 (2007).
153. Madhugiri, S., Zhou, W., Ferraris, J. P. & Balkus, K. J. Electrospun mesoporous molecular sieve fibers. *Microporous Mesoporous Mater.* **63,** 75–84 (2003).
154. Lee, S. W. *et al.* Preparation of SiO2/TiO2 composite fibers by sol–gel reaction and electrospinning. *Mater. Lett.* **61,** 889–893 (2007).
155. Song, M. Y., Ahn, Y. R., Jo, S. M., Kim, D. Y. & Ahn, J.-P. TiO2 single-crystalline nanorod electrode for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **87,** 113113 (2005).
156. Dai, Y., Liu, W., Formo, E., Sun, Y. & Xia, Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polym. Adv. Technol.* **22,** 326–338 (2011).
157. Larsen, G., Velarde-Ortiz, R., Minchow, K., Barrero, A. & Loscertales, I. G. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. *J. Am. Chem. Soc.* **125,** 1154–1155 (2003).
158. Choi, S., Lee, S., Im, S., Kim, S. & Joo, Y. Silica nanofibers from electrospinning/sol-gel process. *J. Mater. Sci. Lett.* **22,** 891–893 (2003).
159. Son, W. K., Cho, D. & Park, W. H. Direct electrospinning of ultrafine titania fibres in the absence of polymer additives and formation of pure anatase titania fibres at low temperature. *Nanotechnology* **17,** 439–443 (2005).
160. Wessel, C., Ostermann, R., Dersch, R. & Smarsly, B. M. Formation of inorganic nanofibers from preformed TiO2 nanoparticles via electrospinning. *J. Phys. Chem. C* **115,** 362–372 (2011).
161. Horzum, N. *et al.* Hierarchically structured metal oxide/silica nanofibers by colloid electrospinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4,** 6338–6345 (2012).
162. Kim, H. & Kim, H. Nanofiber of ultra-structured aluminum and zirconium oxide hybrid. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6,** 505–509 (2006).

163. Cai, Z. *et al.* Synthesis and characterization of zinc titanate fibers by sol-electrospinning method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61,** 49–55 (2012).
164. Qin, C., Qin, L., Chen, G. & Lin, T. One-dimensional Eu3+ and Tb3+ doped LaBO3 nanofibers: Fabrication and improved luminescence performances. *Mater. Lett.* **106,** 436–438 (2013).
165. Liu, J. *et al.* 197 Electrospun Na3V2(PO4)3/C nanofibers as stable cathode materials for sodium-ion batteries. *Nanoscale* **6,** 5081–6 (2014).
166. Li, H., Bai, Y., Wu, F., Li, Y. & Wu, C. Budding willow branches shaped Na3V2(PO4)3/C nanofibers synthesized via an electrospinning technique and used as cathode material for sodium ion batteries. *J. Power Sources* **273,** 784–792 (2015).
167. Shao, D. *et al.* Coaxial electrospinning fabrication and electrochemical properties of LiFePO4/C/Ag composite hollow nanofibers. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24,** 4718–4724 (2013).
168. Favors, Z. *et al.* Towards Scalable Binderless Electrodes: Carbon Coated Silicon Nanofiber Paper via Mg Reduction of Electrospun SiO2 Nanofibers. *Sci. Rep.* **5,** 8246 (2015).
169. Yang, T., Li, Y. & Chan, C. K. Enhanced lithium ion conductivity in lithium lanthanum titanate solid electrolyte nanowires prepared by electrospinning. *J. Power Sources* **287,** 164–169 (2015).
170. Liu, W. *et al.* Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers. *Nano Lett.* **15,** 2740–2745 (2015).
171. Pechini, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. (1967).
172. Turova, N., Turevskaya, E., Kessler, V. & Yanovskaya, M. *Chemistry of Metal Alkoxides*. (2002).
173. Velchuri, R., Kumar, V., Devi, R., Seok, S. Il & Vithal, M. Low temperature preparation of a NaTi2(PO4)3 by sol-gel method. *Int. J. Nanotechnol.* **7,** 1077–1086 (2010).
174. Shimanouchi-Futagami, R., Nishimora, M. & Nishizawa, H. Hydrothermal synthesis and electric conductivity of the NASICON-related solid solution, Na1+2xTi2BxP3-xO12. *J. Mater. Sci. Lett.* (2000).
175. Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, a. & Hagenmuller, P. A nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi2(PO4)3. *Mater. Res. Bull.* **22,** 631–639 (1987).
176. Sun, F., Wang, R., Jiang, H. & Zhou, W. Synthesis of sodium titanium phosphate at ultra-low temperature. *Res. Chem. Intermed.* **39,** 1857–1864 (2012).
177. Yao, J. *et al.* Microwave assisted sol–gel synthesis of chlorine doped lithium vanadium phosphate. *Ceram. Int.* **39,** 2165–2170 (2013).
178. Haque, K. E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *Int. J. Miner. Process.* **57,** 1–24 (1999).
179. Marinel, S. Aspects fondamentaux et pratiques du frittage micro-ondes. (2006).
180. Menéndez, J. a. *et al.* Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* **91,** 1–8 (2010).
181. Poux, M., Cognet, P. & Gourdon, C. *Génie des procédés durables : Du concept à la concrétisation industrielle*. (2010).
182. Debnath, R., Chaudhuri, J. & Glass, C. Surface-Bound Selective of Tridymite Aluminum Phosphate Growth and Stabilization. **168,** 163–168 (1992).
183. Robertson, A., Fletcher, J. G., Skakle, J. M. S. & West, A. R. Synthesis of LiTiPO5 and LiTiAsO5 with the a-Fe2PO5 Structure. 53–59 (1994).
184. Ahmed, F. E., Lalia, B. S. & Hashaikeh, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination* **356,** 15–30 (2015).
185. Agarwal, S., Greiner, A. & Wendorff, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **38,** 963–991 (2013).
186. Wanasekara, N. D., Matolyak, L. E. & Korley, L. T. J. Tunable Mechanics in Electrospun Composites via Hierarchical Organization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 22970–22979 (2015).
187. Jolivet, J.-P. *De la solution à l'oxyde*. (1994).
188. Blanchard, J., Ribot, F., Sanchez, C., Bellot, P.-V. & Trokiner, A. Structural characterization of

titanium-oxo-polymers synthesized in the presence of protons or complexing ligands as inhibitors. *J. Non. Cryst. Solids* **265,** 83–97 (2000).
189. Bradley, Mehrotra & Gaur. *Metal alkoxides*. (1978).
190. Rozes, L. *et al.* in *Chem. Organo-Hybrids Synth. Charact. Funct. Nano-Objects* (2015).
191. Grosso, D. *et al.* Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14,** 309–322 (2004).
192. L.G., S. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. *Chem. Soc. London* **Special Pu,**
193. Yu, J. C., Zhang, L., Zheng, Z. & Zhao, J. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. *Chem. Mater.* **15,** 2280–2286 (2003).
194. Lencastre, A. *Hydraulique générale*. (1957).
195. Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO6 by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* **23,** 447–452 (1988).
196. Jouenne, C. A. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. (Septima, Paris, 2001).
197. Jackman, S. D. & Cutler, R. a. Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP. *J. Power Sources* **218,** 65–72 (2012).
198. Woodcock, D. a. & Lightfoot, P. Comparison of the structural behaviour of the low thermal expansion NZP phases MTi2(PO4)3 (M = Li, Na, K). *J. Mater. Chem.* **9,** 2907–2911 (1999).
199. Kheoussi, N. Contribution a l'étude et à la caractérisation de nanofibres obtenies par électro-filage, application aux domaines médical t composite. (2010).
200. Fridrikh, S. V., Yu, J. H., Brenner, M. P. & Rutledge, G. C. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. *Phys. Rev. Lett.* **90,** 144502 (2003).
201. Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, a. L. & Reneker, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer (Guildf).* **48,** 6913–6922 (2007).
202. Krishnamoorthy, T., Thavasi, V., Subodh G, M. & Ramakrishna, S. A first report on the fabrication of vertically aligned anatase TiO2 nanowires by electrospinning: Preferred architecture for nanostructured solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4,** 2807 (2011).
203. Morgado, P. I., Aguiar-Ricardo, A. & Correia, I. J. Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship. *J. Memb. Sci.* **490,** 139–151 (2015).
204. Yu, X., Bi, Z., Zhao, F. & Manthiram, A. Hybrid Lithium-Sulfur Batteries with a Solid Electrolyte Membrane and Lithium Polysulfide Catholyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 16625–31 (2015).
205. Stevens, P., Toussaint, G., Lancel, G., Laberty-Robert, C., Bregiroux, D., Sanchez, C., Procédé de fabrication d'une membrane flexible étanche à l'eau et conductrice ionique. Numéro de demande internationale PCT/FR2015/053497.
206. Kimura, T. Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.* 75–100 (2011). doi:10.5772/20472
207. Ni, J.-F., Zhou, H.-H., Chen, J.-T. & Zhang, X.-X. Molten salt synthesis and electrochemical properties of spherical LiFePO4 particles. *Mater. Lett.* **61,** 1260–1264 (2007).
208. Cao, X., Xie, L., Zhan, H. & Zhou, Y. Facile preparation of Ag2V4O11 nanoparticles via low-temperature molten salt synthesis method. *Inorg. Mater.* **44,** 886–889 (2008).
209. Popovic, L., Waal, D. De & Boeyens, J. C. a. Correlation between Raman wavenumbers and P-O bond lengths in crystalline inorganic phosphates. *J. Raman Spectrosc.* **36,** 2–11 (2005).
210. Naidu, P. & Virkar, A. Low-Temperature TiO2-SnO2 Phase Diagram Using the Molten-Salt Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **81,** 2176–2180 (1998).
211. Thévenaz, P., Ruttimann, U. E. & Unser, M. A Pyramid Approach to Subpixel Registration Based on Intensity. *IEE Trans. Image Process.* **7,** 27–41 (1998).
212. Schmid, B., Schindelin, J., Cardona, C., Longair, M. & Heisenberg, M. A high-level 3D visualization API for Java and ImageJ. *BMC Bioinformatics* 274 (2010).

Annexes

Annexe 1 : Synthèse de LTP en milieu sels fondus

La synthèse de LATP dans les sels fondus n'est pas référencée dans la littérature. Ce type de synthèse permet d'influer sur la taille et la morphologie des particules, et d'obtenir des particules à plus faible température que par voie solide-solide[206]. Les synthèses de la phase LATP se faisant à haute température, les particules sont systématiquement agrégées. Une voie de synthèse en sels fondus pourrait permettre l'obtention de particules nanométriques et et non agrégées.

La synthèse en milieu sels fondus est une méthode permettant généralement d'excellentes vitesse de réaction et un bon contrôle sur la morphologie des particules. Cela s'explique par le très fort pouvoir solvatant des sels, ainsi que la vitesse de diffusion rapide des ions dans le sel fondu. Récemment, le matériau $LiFePO_4$ a été synthétisé dans KCl fondu[207] avec une bonne pureté, mais les particules font de 3 à 5 µm. Cependant, d'autres synthèses en milieu sel fondus permettent l'obtention de particules nanométriques, par exemple la synthèse de $Ag_2V_4O_{11}$ dans $LiNO_3$ fondu[208].

Nous avons donc exploré cette voie de synthèse pour la phase LTP. Le solvant utilisé est le mélange LiCl/KCl (ABCR, 99 %) à la composition de l'eutectique (59,2/40,8% molaire). Ce dernier fond à 353 °C. Nous avons fait le choix de travailler avec un sel de lithium, qui sera également pour nous la source de lithium. Les précurseurs utilisés pour la synthèse sont l'oxyde de titane (TiO_2 anatase 99,7 %, 20 nm, Sigma Aldrich) ainsi que le phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$ 99,99 %, Sigma Aldrich). Les précurseurs ont été conservés en dessiccateur sur gel de silice (Sigma Aldrich) 24 h avant d'être pesés. Ils ont ensuite été co-broyés à sec dans des jarres en acier inoxydable, avec des billes en acier inoxydable, à l'aide d'un broyeur vibrant Retsch MM400 à 20 Hz pendant 2 min.

Le mélange réactionnel est chauffé pendant 2 h à 750°C ou 850 °C avec une rampe de 5 °C.min^{-1}. Une fois refroidi, le mélange est soumis à 8 cycles de dispersion/centrifugation dans l'eau osmosée, jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage tende vers celle de l'eau osmoséé, indiquant l'élimination complète des sels.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A1. Nous remarquons que quelle que soit la température et la durée de traitement thermique, cette approche ne nous a pas permis d'obtenir la phase désirée.

	750 °C	850 °C
2 h	Li_3PO_4, TiO_2 rutile	Li_3PO_4, TiO_2 rutile
6 h	Li_3PO_4, TiO_2 rutile, **$LiTiPO_5$**	Li_3PO_4, TiO_2 rutile

Tableau A1 : Synthèse en milieu sels fondus, phases obtenues en fonction du traitement thermique

La phase $LiTiPO_5$ comprenant les trois cations est obtenue à 750 °C, 6h. L'expérience est répétée en remplaçant l'anatase par un précipité de titane $TiO(OH)_2$ amorphe, et cela mène à un pic de $LiTiPO_5$ plus intense. Cependant, la phase NASICON n'est pas obtenue. L'expérience est répétée avec $TiCl_4$ sans générer l'apparition de la phase NASICON.

Quelles que soient les conditions, l'excès de lithium dans le milieu réactionnel entraine la formation de phases riches en lithium, telles que Li_3PO_4 ou $LiTiPO_5$. Il apparait donc nécessaire de changer de solvant. Les conditions standards sont donc reproduites dans KNO_3, à 750 °C 6 h, mais cela ne mène pas à l'apparition de la phase NASICON. Le solvant KNO_3 est limité à 750 °C par sa faible température de décomposition.

Enfin, un précurseur amorphe issu de la synthèse par le procédé Pechini est testé dans KCl à 900 °C, 4h. Aucune trace de la phase NASICON n'est observée.

La synthèse en milieu sels fondus permet dans certains cas d'obtenir des morphologies de particules inédites, à des vitesses rapides. Dans le cas du matériau LTP, la synthèse n'a pas été possible et la phase n'a jamais été observée. La phase majoritairement obtenue est Li_3PO_4. Le point de fusion de Li_3PO_4 est de 1220 °C[209], il est donc solide aux températures de synthèse étudiées. Sa précipitation élimine le phosphore du milieu réactionnel, et empêche donc l'obtention de la phase NASICON. La solubilité de Li_3PO_4 dans l'eutectique LiCl/KCl n'est pas connue.

Le point critique des synthèses en sels fondus est bien sûr la solubilité des réactifs. La solubilité du TiO_2 dans l'eutectique LiCl/KCl est faible :16 ppm à 900 °C[210]. Cette dissolution peut également être limitée cinétiquement, notamment par l'absence d'agitation. L'usage de nanoparticules d'anatase ou d'un précipité nanométrique amorphe aide à son passage en solution.

La synthèse dans LiCl/KCl entraine un excès de lithium dans le milieu réactionnel, et la formation de la phase $LiTiPO_5$. La synthèse a été reproduite dans KNO_3 et dans KCl, mais la phase NASICON n'a pas été obtenue.

Annexe 2 : Synthèse de LTP et de LATP assistée par micro-onde

La synthèse de LTP et de LATP dans un micro-onde multimode a nécessité l'ajout aux réactifs de 25% en masse de particules de graphite micrométriques. Afin d'éliminer ces particules après la synthèse, une méthode de séparation a été développée, basée sur les affinités particule/solvant. Le mélange de poudres est dans un premier temps broyé 2 min à 20 Hz au broyeur vibrant puis dispersé dans un mélange biphasique heptane/eau. La suspension est soumise à 30 minutes de sonication à l'ambiante puis simplement agitée pendant 2 min. À l'issue de cette procédure, les particules d'oxyde se situent dans la phase aqueuse tandis que les particules de graphite se situent dans la phase organique.



Figure A2.1 : Synthèse de LTP en micro-onde multimode avec suscepteur graphite, séparation des particules entre l'eau et l'heptane.

Annexe 3 : Réalisation de membranes à partir de fibres de LLTO

La synthèse de particules de composition $Li_{0,330}La_{0,557}TiO_3$ de structure pérovskite a été réalisée par une méthode sol-gel adaptée de Hua et al.[92]. La synthèse d'origine se fait dans l'éthanol. Dans la formulation finale l'éthanol a été remplacé par le tétrahydrofurane et un équivalent d'acétylacétone a été ajouté.

3.1 Synthèse de poudre de référence

Afin d'évaluer les propriétés intrinsèques de conductivité du matériau, le LLTO a d'abord été synthétisé sous forme de poudres. Ces poudres ont été caractérisées en termes de morphologie, pureté, composition chimique, et frittées sous forme de pastilles afin de déterminer leurs conductivités.

Les réactifs utilisés ont été conservés en dessiccateur en présence de gel de silice (Sigma Aldrich) afin de limiter l'adsorption d'eau. Le tétrahydrofurane (VWR analaR normapur) a été séché sur tamis moléculaire (3Å, Sigma Aldrich). L'absence de péroxydes a été testée à l'aide d'iodure de potassium.

100±0,6 mL de tétrahydrofurane (VWR analaR normapur) sont prélevés dans une éprouvette graduée et ajoutés dans un ballon en verre de 250 mL. Sous agitation, 0,648 g de $LiNO_3$ (Sigma Aldrich 99%), 6,870 g de $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma Aldrich 99%) et 9,693 g de $Ti(O_nBu)_4$ (ABCR 98%) sont ajoutés. Une fois les précurseurs dissouts, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le précipité obtenu est alors broyé à l'aide d'un mortier. Le mélange broyé est ensuite chauffé sous air avec une rampe de 5 °C.min^{-1} à une température de 1000 °C et maintenu 1 à 10 h à cette température. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four.

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu après ce traitement thermique présente (Figure A3.1.a.) les pics caractéristiques de la phase LLTO, ainsi que l'impureté $Li_2La_2Ti_3O_{10}$. Pour éliminer cette impureté, l'expérience a été reproduite avec un traitement thermique de 10h (Figure A3.1.b.). Nous remarquons que la phase pure est alors obtenue.

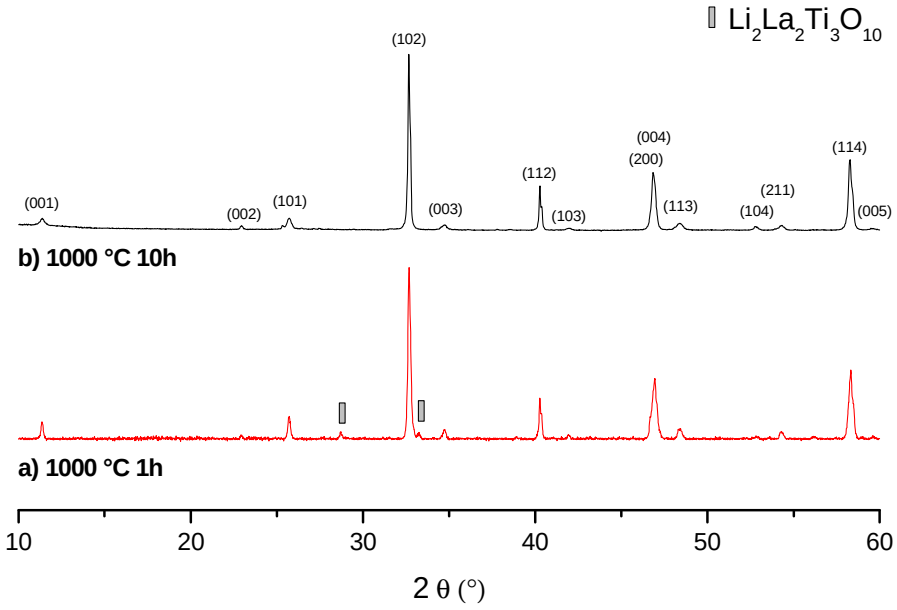


Figure A3.1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Li_{0,330}La_{0,557}TiO_3$. a) calcination à 1000 °C pendant 1h. b) calcination à 1000 °C pendant 10h.

La microstructure de la poudre pure obtenue après 10h de calcination a été analysée par microscopie à balayage (Figure A3.2).

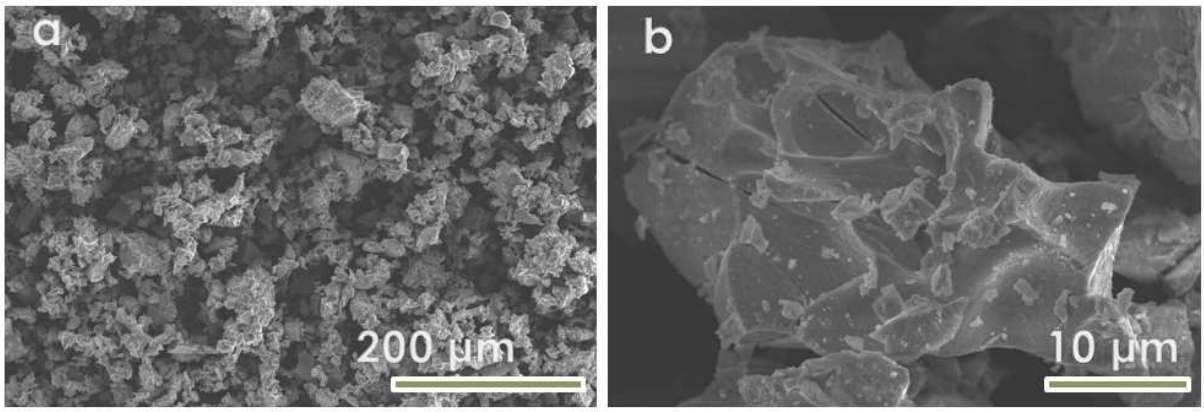


Figure A3.2: Morphologie des particules de LLTO, microscope à balayage. a) grandissement x200. b) grandissement x3000.

De même, la morphologie des particules de la même poudre a été analysée par microscopie à transmission (Figure A3.3).

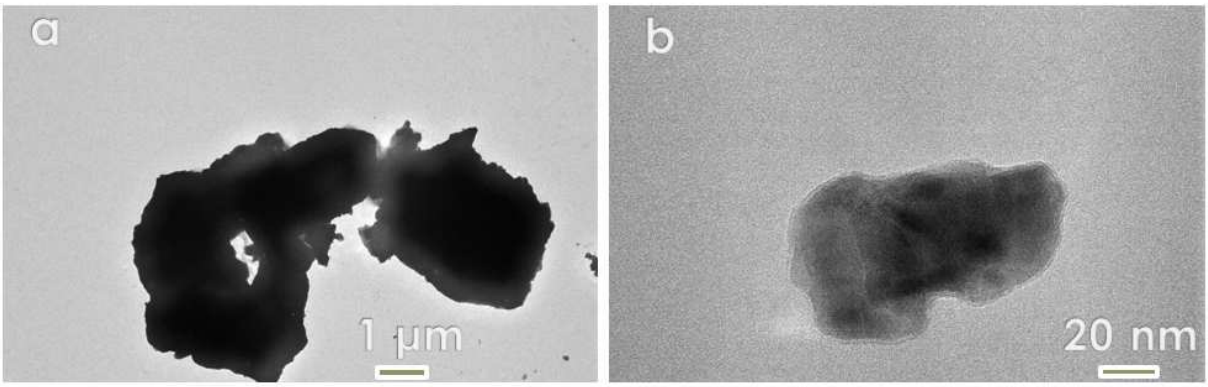


Figure A3.3 : Morphologie des particules de LLTO, microscope à transmission. a) grandissement x2000. b) grandissement x110000.

Les particules obtenues sont polydisperses et microniques. La surface spécifique des poudres est déterminée par adsorption de gaz est inférieur à 1 $m^2.g^{-1}$. Dans le cas idéal de particules sphériques monodisperses, cela correspond à un diamètre de 1,7 µm, ce qui est cohérent avec les morphologies observées par microscopie.

La composition chimique des poudres a été contrôlée par spectrométrie à torche à plasma. Les traitements thermiques à 1000 °C de 1h et 10h ont respectivement menés à la perte de 10% et 40% du lithium initialement présent. La synthèse a donc été reproduite en ajoutant un excès de 40% de lithium afin d'obtenir la bonne stoechiométrie. La pureté des poudres ainsi obtenue a été contrôlée par diffraction des rayons X.

Ces poudres ont ensuite été broyées à l'aide d'un broyeur vibrant pendant 2 min, puis frittées sous forme de pastilles. Les conditions de frittage étudiées sont récapitulées dans le tableau A3.

Type de frittage	**Température**	**Durée**	**Pression**	**Densité relative**	**Conductivité**
Classique	1050 °C	2 h	227 MPa	60 %	6×10^{-7} $S.cm^{-1}$
Classique	1200 °C	10 h	227 MPa	75 %	1×10^{-7} $S.cm^{-1}$
SPS	1050 °C	Rampe 5 min Plateau 1 min	127 MPa	97 %	/

SPS	1200 °C	Rampe 6 min Plateau 1 min	127 MPa	96 %	/

Tableau A3 : Densité relative et conductivité en fonction des conditions de frittage des poudres de LLTO.

Les pastilles frittées dans un four classique ont été « chamotées » afin de limiter les pertes de Li_2O par évaporation. La rampe est fixée à 5 °C.min^{-1}. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four.

Lors du frittage SPS, la rampe de montée et de descente en température est fixée à 100°C.min^{-1}. Le frittage SPS, effectué dans un moule en graphite, a partiellement réduit le Ti^{IV} en Ti^{III}. Cela s'observe à la couleur bleu nuit des pastilles après frittage. Ces pastilles sont donc soumises à un traitement thermique de 800 °C, 12h, sous air. Après ce traitement les pastilles ont retrouvé leur couleur jaune d'origine.

L'effet du frittage est contrôlé par diffraction des rayons X sur la surface polie des pastilles. Le frittage classique n'a pas généré l'apparition de nouvelles phases, en revanche le frittage SPS a systématiquement entrainé l'apparition de la phase $Li_2La_2Ti_3O_{10}$.

Le frittage classique à plus haute température et sur une plus longue durée a permis une meilleure densification de la pastille, mais conduit à une moins bonne conductivité. Cela pourrait s'expliquer par des pertes plus importante de lithium, malgré le chamotage. Cependant la composition chimique de ces pastilles n'a pas pu être contrôlée par ICP pour vérifier cette hypothèse.

En conclusion, la synthèse sol-gel de LLTO a permis d'obtenir des poudres dont la morphologie a été caractérisée par microscopie et adsorption de gaz. Leur pureté a été contrôlée par diffraction des rayons X. Leur stoechiométrie en lithium a été ajustée par spectrométrie à torche à plasma. Ces poudres ont ensuite été frittées sous forme de pastille pour caractériser leur conductivité ionique. Les valeurs sont faibles, notamment à cause d'une faible densité des pastilles.

3.2 Synthèse de fibres de la pérovskite $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$

La formulation étudiée est une solution de tétrahydrofurane contenant 0,82 M de réactifs, et 30g.L^{-1} de PVDF-HFP. Le temps de gel de cette formulation est supérieur à 15 jours. Le taux d'hydrolyse est h=3,34.

Les réactifs utilisés ont été conservés en dessiccateur afin d'empêcher l'absorption d'eau par les nitrates. Le tétrahydrofurane a été séché sur tamis moléculaire. Dans un flacon de 60 mL sont ajoutés sous agitation 20 mL de tétrahydrofurane (VWR analaR normapur), et 0,600 g de PVDF-HFP (Solvay). Le flacon fermé est ensuite portée à 60 °C dans un bain d'huile, et maintenu 4 h sous agitation jusqu'à dissolution complète du polymère.

Une fois la solution refroidie, 0,130 g de $LiNO_3$ (Sigma Aldrich 99%), 1,374 g de $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma Aldrich 99%) et 2,52 g de la solution $Ti(O_nBu)_4$ (ABCR 98%) : acétylacétone (Sigma Aldrich 99 %) 1:1 sont ajoutés sous agitation. Après dissolution des réactifs, le sol obtenu est limpide. Il est alors prélevé dans une seringue et extrudé sous forme de fibres par electrospinning. Le volume injecté est de 1 mL. Le dépôt est effectué à humidité ambiante, typiquement de 6 g(eau).m^3. La figure A3.4 montre la microstructure des membranes obtenues en fonction des paramètres d'electrospinning.

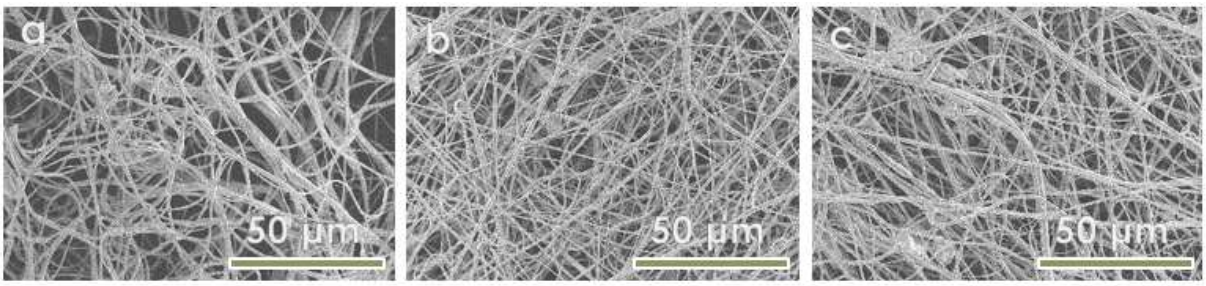


Figure A3.4 : Effet des paramètres procédé sur l'homogénéité du dépôt, microscope à balayage. a) 10 cm, 24 kV, 100 µL.min^{-1}. b) 10 cm, 12 kV, 20 µL.min^{-1}. c) 10 cm, 14 kV, 30 µL.min^{-1}.

Le dépôt le plus homogène (Figure A3.4.b) est obtenu à 10 cm, 20 kV, 50µL/min. La buse doit être débouchée fréquemment. Les fibres obtenues dans ces conditions sont tout de même polydisperses. Le réseau amorphe ainsi obtenu est ensuite calciné à différentes températures et la microstructure est observée au microscope à balayage (Figure A3.5).

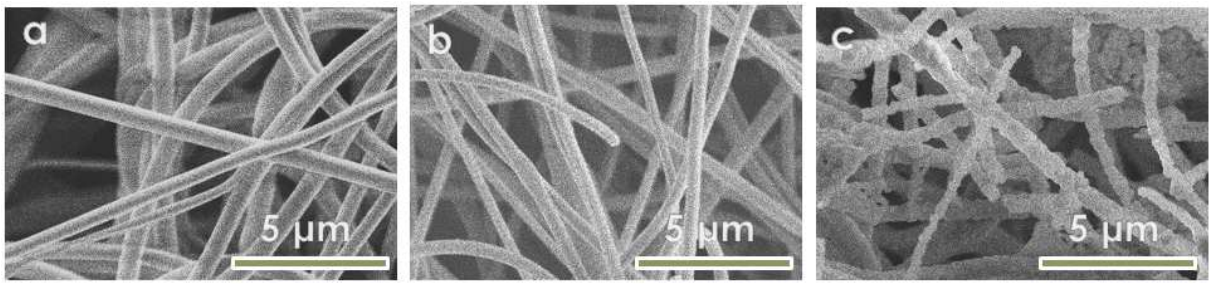


Figure A3.5: Effet du traitement thermique sur le dépôt de fibres, microscope à balayage. a) avant traitement thermique. b) traité à 500 °C, 1 h, 5 °C.min^{-1}. c) traité à 1000 °C, 10 h, 5 °C.min^{-1}.

Les dépôts calcinés sont également caractérisés par diffraction des rayons X. Le dépôt est amorphe à 500 °C. À 1000 °C, la phase LLTO est obtenue, pure.

Les fibres calcinées contenant la phase LLTO pure ont également été caractérisées par microscopie à effet de champ (Figure A3.6)

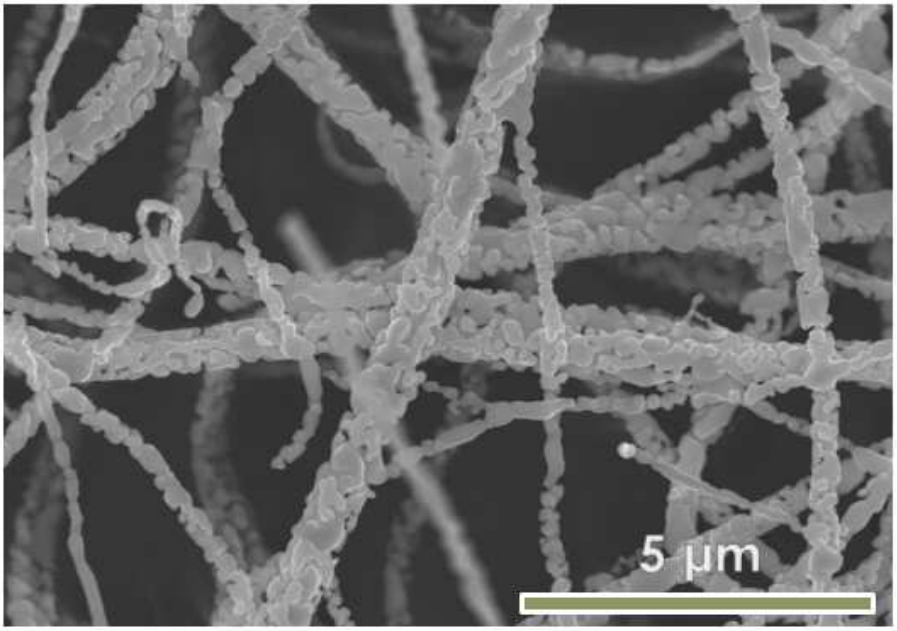


Figure A3.6 : Aspect du réseau inorganique après calcination 1000 °C pendant 10 h. Microscopie électronique à effet de champ.

3.3 Réalisation de membranes et caractérisation

Des membranes hybrides ont été réalisées à partir de fibres de LLTO calcinées dans les conditions précédentes. Un excès de lithium a été ajouté dans la composition des fibres en accord avec les analyses par ICP.

La figure A3.7 présente la microstructure des membranes obtenues en fonction de leur fraction volumique de fibres de LLTO.

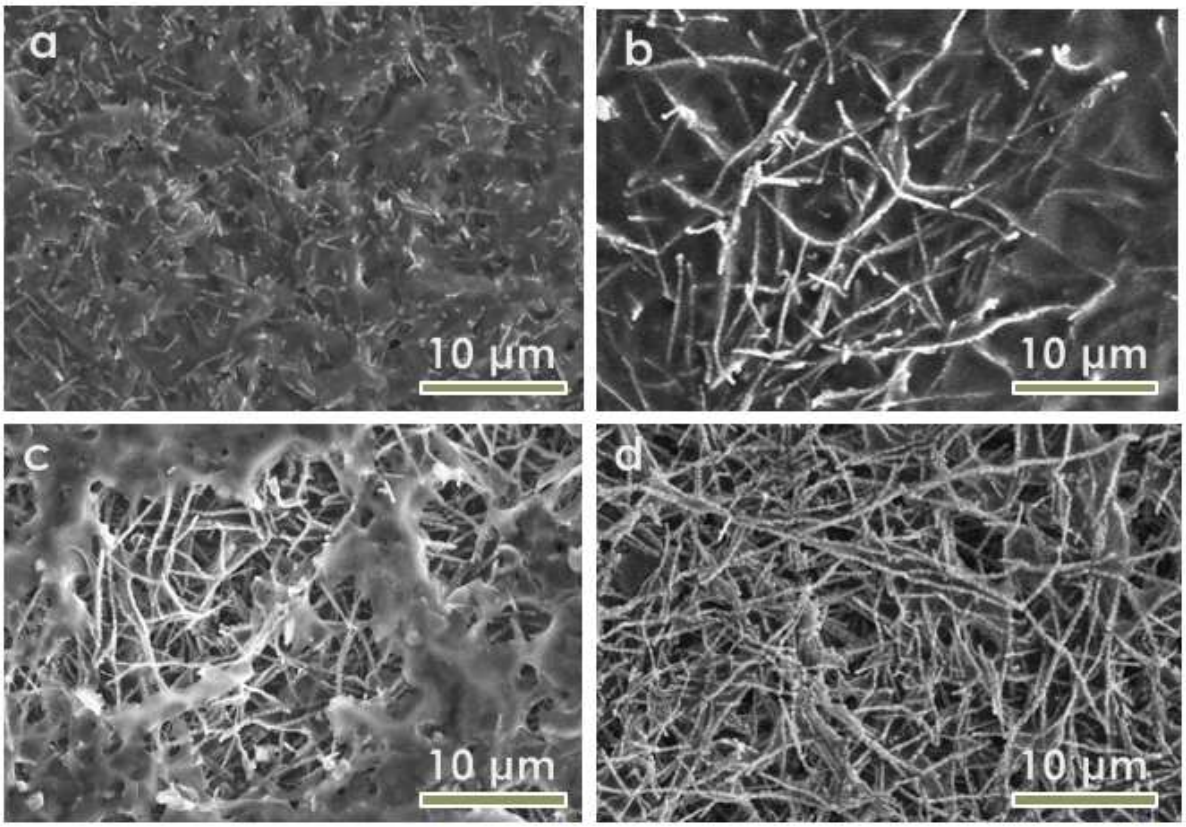


Figure A3.7 : Aspect de surface des membranes hybrides obtenues, microscope électronique à balayage, grandissement x3000. a) 80 % de fraction volumique de PVDF-HFP, face S. b) 80 % de fraction volumique de PVDF-HFP, face A. c) 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP, face S. d) 40 % de fraction volumique de PVDF-HFP, face A.

Un maximum de conductivité de 2 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$ a été mesuré sur une membrane contenant 40 % en fraction volumique de PVDF-HFP. La membrane n'est cependant pas étanche dans ces conditions.

L'utilisation d'une synthèse sol-gel de LLTO modifiée a permis son application au procédé d'electrospinning, et l'obtention d'un réseau inorganique de nanofibres. La pureté cristalline, la microstructure, la composition chimique et la morphologie de ce réseau ont pu être entièrement modulés en jouant sur les paramètres du procédé et du traitement thermique. Ce réseau inorganique a ensuite été imprégné d'un polymère de référence pour obtenir une membrane hybride flexible et conductrice du lithium.

Le matériau LLTO a cependant montré plusieurs limites. Sa conductivité est souvent citée dans la littérature comme étant 10^{-3} $S.cm^{-1}$. Or, il s'agit de sa conductivité intra-grain, et le joint de grain de ce matériau est souvent très résistif ce qui abaisse sa conductivité totale. De plus, l'obtention de phases pures requiert un traitement thermique long à une température de 1000 °C. Cette température entraine des pertes de lithium et complique le contrôle de sa stoechiométrie. Ce fait est particulièrement problématique dans le cadre de cette étude, où l'optimisation des propriétés des membranes hybrides requiert l'étude de microstructures très variées, ayant des surfaces spécifiques différentes.

Ces éléments ont justifié la recherche d'une nouvelle formulation sol-gel pour le matériau LATP, qui soit adaptée au procédé d'electrospinning.

Annexe 4 : Formulation aqueuse pour la réalisation de nanofibres de LATP

Une formulation aqueuse pour la synthèse de nanofibres de LATP présenterait un avantage en termes de sûreté et de coûts. Une formulation en solution aqueuse a donc été développée, mais n'est pas encore assez aboutie pour permettre la réalisation de membranes hybrides.

5,94 g d'isopropoxyde de titane sont dissous dans 200 mL de l'alcool parent (isopropanol). 2 équivalents d'acide citrique monohydrate soit 8,79 g sont ensuite ajoutés, ce qui entraine une complexation du titane en solution. Le solvant est alors éliminé à l'évaporateur rotatif, puis à l'étuve sous vide à 60 °C pendant 8 h. Un dépôt blanc et sec constitué de citrate de titane est obtenu. Ce dépôt est redissous dans 50 mL d'eau osmosée. Le pH de la solution est alors ajusté de 0,6 à 4,5 par ajout d'1,4 mL d'ammoniaque. Les réactifs et le polymère support sont alors ajoutés : $NH_4H_2PO_4$, LiH_2PO_4, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ et 0,8 g de

polyvinylpyrrolidone de haute masse molaire (1300 $kg.mol^{-1}$). La solution ainsi constituée peut être stockée plusieurs mois sans précipiter.

La solution est ensuite extrudée en electrospinning. L'humidité est inférieure à 1,5 $g(eau).m^{-3}$. La distance buse-collecteur est de 10 cm. La tension est de 24 kV. La vitesse d'injection est de 8 $\mu L.min^{-1}$. Le collecteur est une feuille d'aluminium placée sur un support fixe. Le volume injecté est de 1 mL.

Les membranes obtenues de cette manière sont calcinées à 400 °C et 800 °C pendant 2 h avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four. La microstructure des membranes est alors caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure A4.1).

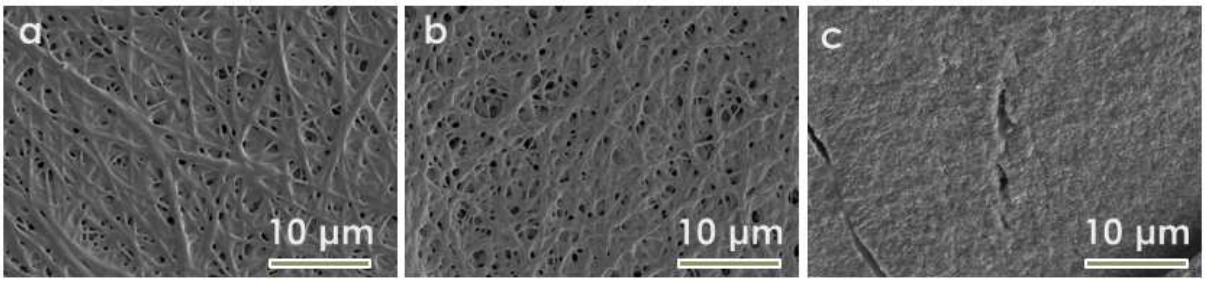


Figure A4.1 : Microstructure des membranes réalisées à partir d'un précurseur aqueux. a) ambiante. b) 400 °C 2 h 5 Cmn c) 850 °C 2 h 5 Cmn

Cette formulation permet l'obtention de nanofibres. Cependant leur microstructure est encore trop dense et le traitement thermique entraine un frittage des fibres et la perte de leur morphologie. La formulation et les conditions du procédé restent à optimiser.

Annexe 5 : Techniques de caractérisation utilisées

5.1 Mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz (méthode BET)

La surface spécifique des échantillons a été déterminée par adsorption d'azote sur un appareil de marque Belsorp max. Les résultats ont été traités selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Le diamètre théorique des particules a été calculé à partir de la surface spécifique des poudres, afin de déterminer l'accord entre ce résultat et la taille de particule mesurée par microscopie électroniqe à balayage. Dans le cas idéale de particules sphériques et monodisperses, leur diamètre moyen s'exprime alors :

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \times \rho}$$

Avec D_{BET} le diamètre moyen théorique (µm), S_{BET} la surface spécifique mesurée par BET ($m^2.g^{-1}$) et ρ la densité théorique du matériau ($g.cm^{-3}$).

5.2 Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope Hitachi S-3400N. Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'aide d'une couche de 10 nm d'or. Les analyses dispersives en énergie (EDX) ont été réalisées à l'aide d'un détecteur EDX Oxford X-Max. Une couche de 10 nm de carbone a été préalablement déposée sur les échantillons.

Les images de nanofibres à fort grandissement ont été effectuées sur un microscope électronique à effet de champ (SEM-FEG). Le microscope utilisé est un Hitachi SU-70, et l'analyse a été menée à l'Institut des Matériaux de Paris Centre (IMPC FR2482), sous la supervision de David Montero.

Des essais ont été effectués pour automatiser la mesure du diamètres des fibres obtenues par electrospinning. Ces essais ont été réalisés avec le plugin DiameterJ pour le logiciel Fiji. Les avantages d'une analyse automatisée sont de moyenner le résultat par un grand nombre de mesures, et d'éliminer l'erreur liée à l'opérateur. Cependant, la segmentation des images s'est révélée imparfaite par cette technique. La mesure du diamètre des fibres a donc été effectuée

« manuellement », à l'aide du logiciel Fiji. Les moyennes et écart-type ont été déterminées sur un échantillon de 100 mesures, prises sur plusieurs images faites à un grossissement identique.

5.3 Microscopie électronique à transmission

Cette technique permet à la fois de caractériser la taille et la forme des particules, ainsi que les plans de diffraction atomique dans les échantillons cristallisés. Le microscope utilisé est un FEI Tecain Spirit 120 équipé d'une caméra CCD Gatan Orius 1000 située en bas de colonne.

5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à sonder un système électrochimique sur un large spectre de fréquences, afin de déterminer les processus électrochimiques et électroniques en jeu dans ce système et leur fréquence propre associée. Cette méthode est utilisée dans divers domaine de recherche et permet de caractériser des processus physico-chimiques variés (corrosion, réactions chimiques d'interface et de surface, transport de masse, vitesse de réaction, microstructure, mobilité des espèces et propriétés de conduction électriques…). Dans le cas des électrolytes solides, elle permet de déterminer la conductivité ionique d'un matériau, et de différencier les résistances propres aux interfaces internes du système (joints de grains, électrodes…).

La technique consiste à imposer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence variable f (de pulsation $\omega = 2\pi f$) au système étudié, et à analyser sa réponse. Dans notre cas, une tension sinusoïdale $v(\omega) = V_s \exp(j\omega t)$ est appliquée. Il en résulte un courant $i(\omega) = I_s \exp j(\omega t - \varphi)$, avec φ le déphasage du courant par rapport à la tension. L'impédance du système à une fréquence donnée est alors définie par le nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{v(\omega)}{i(\omega)} = |Z|\exp(j\varphi)$$

Le module et l'argument de ce nombre complexe vont alors dépendre de la fréquence. Pour que l'analyse soit valide, il est important de travailler dans un domaine linéaire. Or, les électrolytes solides, et tout particulièrement les interfaces qu'ils contiennent, exhibent des propriétés fortement non-linéaires. L'amplitude de la tension excitatrice doit donc être

suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire (Figure A5.1). Quand c'est le cas, l'impédance est indépendante de l'amplitude V_s.

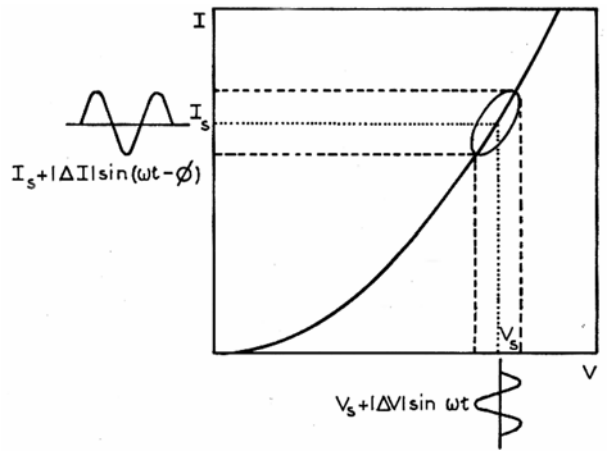


Figure A5.1 : Principe de l'analyse d'un système non linéaire. L'ellipse observée porte le nom d'ellipse de Lissajous.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance peuvent être visualisés dans les représentations de Bode ou de Nyquist. Dans ce travail, les résultats ont systématiquement été présentés dans la représentation de Nyquist. Dans cette représentation, l'extrémité du vecteur $\vec{Z}(f)$ est représentée dans le plan complexe $Z_i = f(Z_r)$ pour chaque fréquence analysée. Cette représentation permet de séparer les différentes contributions du système étudié. Dans le cas d'un électrolyte solide, ces contributions sont idéalement des demi-cercles dont le diamètre donne la résistance associée à la contribution (Figure A5.2).

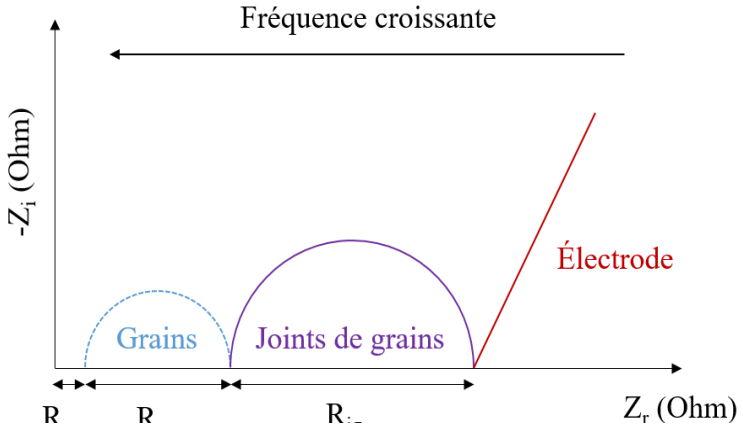


Figure A5.2 : Représentation de Nyquist dans le cas d'une céramique conductrice ionique au contact d'une électrode bloquante

- R_{mes} est la résistance externe de mesure qui est dépendante de la longueur des fils de connexion et des appareils utilisés.
- Le premier arc de cercle, aux hautes fréquences, est représentatif des propriétés intra-granulaire de la céramique. Dans le cas des matériaux étudiés dans cette thèse (LATP et LLTO), cette contribution n'est pas visible à température ambiante car la fréquence caractéristique du phénomène est trop élevée pour l'appareil utilisé. Cette contribution peut être observée en diminuant la température, par exemple à -60 °C[140].
- Le second arc de cercle, aux moyennes fréquences, représente la contribution des joints de grains. R_{jg} est la résistance de cette contribution.
- La droite à basse fréquence est observée dans le cas d'une électrode bloquante, par exemple une couche d'or, qui entraine un comportement capacitif.

En pratique, les échantillons caractérisés sont non-idéaux (distribution des tailles de grains, porosité, inhomogénéités…), et une dispersion des temps de relaxation est donc observée. Cela se traduit par un décentrage du demi-cercle par rapport à l'axe des abscisses (Figure A5.3).

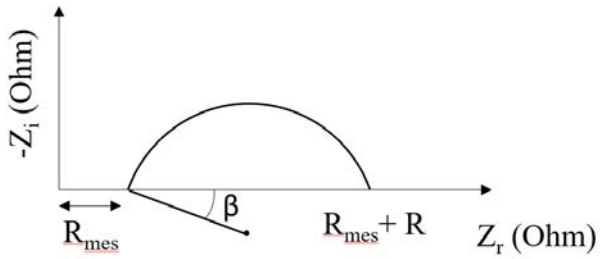


Figure A5.3 : Écart à l'idéalité et dispersion des temps de relaxation.

Ce comportement peut être modélisé un circuit équivalent incluant un CPE (Constant Phase Element). Le circuit équivalent utilisé dans ce travail pour déterminer la résistance des électrolytes solide (pastilles et membranes) est indiqué sur la figure A5.4.

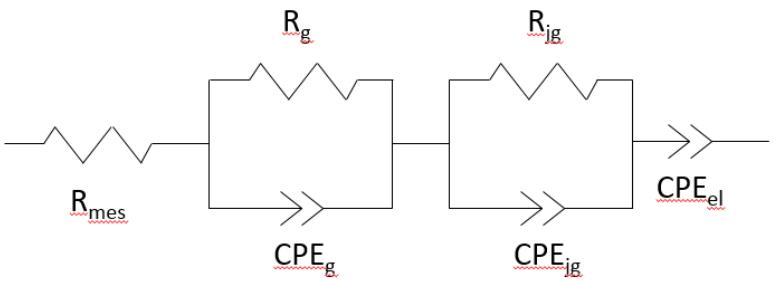


Figure A5.4 : Circuit équivalent utilisé dans ce travail

À température ambiante, la contribution associée à la résistance intragrain du matériau LATP n'est pas visible dans les gammes de fréquence étudiées. Il n'est donc pas possible de séparer la résistance de mesure R_{mes} due à l'appareillage de la résistance intragrain R_g. La résistance R_{mes} a donc été considérée comme négligeable, et la résistance totale retenue pour le calcul de la conductivité est $R_{tot} = R_g+R_{jg}$. La contribution de l'électrode est également modélisée par un CPE pour tenir compte de sa non-idéalité. Cette contribution a systématiquement été observée sur des échantillons métallisés, mais disparait dans la configuration de chronoampérométrie en l'absence d'électrode blocante (3.4.5.1).

La mesure d'impédance a été effectuée avec un impédancemètre Solartron SI1260. Dans le cas d'échantillons fortement impédant, un module SI1296 dielectric interface a été utilisé. Les diagrammes ont été modélisés sur le logiciel Zview.

5.5 Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des échantillons a été effectuée sur un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker, opérant en mode Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur à scintillation LinxEye en fente variable et équipé d'un filtre de nickel. Dans le cas de l'affinement en mode Lebail, l'acquisition a été effectuée en fente fixe.

La largeur à mi-hauteur des pics a été déterminée en utilisant le logiciel Fullprof. La taille des cristallites a ensuite été déterminée en appliquant la formule de Debye-Scherrer :

$$t_c = \frac{K\lambda}{\beta_c \cos(\theta)}$$

Avec :

- t_c la taille moyenne des cristallites.
- K une constante, ici prise à 0,89.
- λ la longueur d'onde du rayonnement incident, ici 1,5409 Å.
- β_c la largeur à mi-hauteur du pic considéré, corrigée de la composante instrumentale.
- θ l'angle de Bragg.

L'instrument utilisé entraine un élargissement des pics β_I qui est fonction de l'angle. Cet élargissement a été déterminé en affinant en mode Le Bail une référence de corindon. Sur chaque pic, l'élargissement corrigé β_c est obtenu par l'équation :

$$\beta_c = \sqrt{\beta^2 - {\beta_I}^2}$$

Cette analyse a été effectuée sur les pics dans la gamme de 10 à 40°. La taille des cristallites rapportée est la moyenne des valeurs obtenues. D'autres facteurs pouvant influencer la largeur à mi-hauteur des pics, cette analyse est faite dans un but de comparaison des voies de synthèse entre elles.

5.6 ICP (Inductively Coupled Plasma)

Le matériau LLTO possède de bonnes propriétés d'électrolyte solide, et sa mise sous forme de nanofibres a été réalisée avec succès. Cependant, la température très élevée de crystallisation de cette phase, 1000 °C, mène à l'évaporation de lithium sous la forme de LiO_2 et complique le contrôle de sa stoechiométrie.

Cette évaporation est d'autant plus problématique que la phase $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ reste stable pour x=0 à 0,11. La perte d'une partie du lithium ne se voit donc pas forcément en diffraction des rayons X. Enfin, le lithium n'apparait pas en analyses EDX ou FRX.

Une bonne solution pour le contrôle de la stoechiométrie du matériau LLTO est la spectrométrie par torche à plasma. L'échantillon est préalablement dissous dans une solution de HCl 20% à 130 °C. La solution est ensuite nébulisée dans un plasma d'argon ce qui ionise les atomes de l'échantillon. Leur désexcitation émet un photon caractéristique de chaque élément, rendant possible le dosage quantitatif des éléments présents dans l'échantillon initial.

		Théorique (ppm)			**ICP (ppm)**		
description	perte de Li (%)	Lithium	Lanthane	Li/La	Lithium	Lanthane	Li/La
fibres, 1000°C 1h	10 %	11,78	397,81	0,0296	10,14	382,9	0,026
fibres, 1000°C 10h	76 %	11,59	391,58	0,0296	2,8	398,25	0,007
poudre, 1000°C 1h	8 %	11,75	396,8	0,0296	11	405,35	0,027
poudre, 1000°C 10h	40 %	12,12	409,45	0,0296	7,1	401,85	0,017

Table A5 : effet du traitement thermique sur la composition du matériau LLTO, analyse ICP-OES

Un traitement thermique de 1000°C pendant 10h peut entrainer jusqu'à 76 % de pertes en lithium, modifiant complètement la stœchiométrie.

5.7 Sonde ionique focalisée

Afin d'accéder à la microstructure du réseau inorganique après l'étape d'imprégnation, des analyses ont été effectuées à l'aide d'une sonde ionique focalisée à l'institut de physique du globe. L'appareil utilisé est un Zeiss Crossbeam Auriga. Les membranes analysées ont été métallisées puis une zone de 20 µm de côté a été creusée à l'aide d'un faisceau de gallium. Un décapage a ensuite été effectué dans l'épaisseur de la membrane par pas de 200 nm, et une image a été prise à chaque pas par microscopie à balayage.

5.8 Reconstruction 3D à partir d'images

La reconstruction en trois dimensions du réseau de nanofibres a été effectuée avec le logiciel Fiji. La série d'images a été convertie en « stack », puis a été segmentée

La série d'image présente naturellement une dérive, due à l'angle d'observation au moment de la découpe de l'échantillon par sonde ionique focalisée. Pour cette raison, le plugin

StackReg d'alignement des images est utilisé sur le logiciel Fiji. L'algorithme utilisé est issu de Thévenaz *et al.*[211]. Le « stack » d'images a alors été recadré en utilisant le plugin Crop3D. La visualisation en 3D a été effectuée à l'aide du plugin VolumeViewer développé par Schmid *et al.*[212].

5.9 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La caractérisation des propriétés mécaniques des membranes hybrides a été réalisée par analyse mécanique dynamique en torsion. L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ de pulsation ω, et la contrainte de cisaillement résultante $\sigma^*(\omega)$ est mesurée. Le rapport des deux donne le module complexe de torsion :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma*(\omega)}{\gamma*(\omega)} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

La partie réelle G'(ω) correspond au module de conservation, qui caractérise la composante élastique du matériau. La partie imaginaire G''(ω) correspond au module de perte, et caractérise le comportement visqueux du matériau.

Les analyses ont été effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR302, à température ambiante. Les échantillons utilisés sont des éprouvettes rectangulaires de dimensions 5 mm x 30 mm. L'analyse a été effectuée en mode balayage d'amplitude de rotation à une pulsation de 1 $rad.s^{-1}$.

Sur toutes les membranes hybrides caractérisées, le module de perte s'est avéré négligeable par rapport au module de conservation (< 1 %). C'est le comportement attendu à température ambiante. Compte tenu des conditions expérimentales choisies, les propriétés mécaniques ont été comparées seulement en terme de module de conservation.