# THESE

Présentée à

**L'Université du Maine**

Pour obtenir le titre de

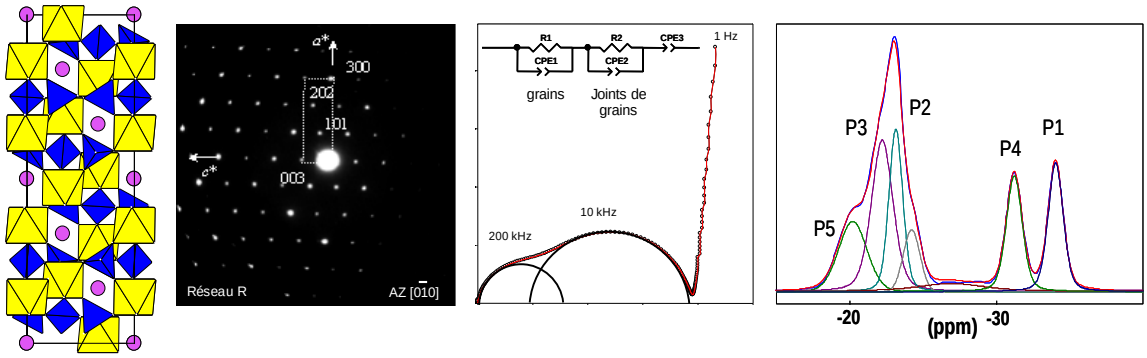
# DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU MAINE

**Mention Chimie de l'Etat Solide**

Par


# Maud BARRE


## Synthèse, structure et propriétés de nouveaux composés de type NASICON $A_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($A = Li^+, Na^+$ ; $Ln = La^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}$)




*Soutenue publiquement le 14 décembre 2007, devant le jury composé de :*

| | | |
|---|---|---|
| Président | **M. Claude DELMAS** | Directeur de recherche CNRS, ICMCB Bordeaux |
| Rapporteur | **M. Michele CATTI** | Professeur, Université de Milano Bicocca |
| Rapporteur | **M. Olivier MENTRE** | Chargé de recherche CNRS, ENSC Lille |
| Examinateur | **Mme. Odile BOHNKE** | Directeur de recherche CNRS, LdOF Le Mans |
| Directeur de Thèse | **M. Joël EMERY** | Professeur Emerite, LPEC Le Mans |
| Directeur de Thèse | **M. Jean-Louis FOURQUET** | Professeur Emerite, LdOF Le Mans |

**2007**

- Le point remplace la virgule comme séparateur décimal.
- Les références bibliographiques sont indiquées à la fin de chaque chapitre.
- Légende des illustrations de la page de garde :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |

1. Projection de la structure type NASICON $AM_2(XO_4)_3$
2. Cliché de diffraction MET obtenu pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$
3. Diagramme d'impédance obtenu pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 75°C
4. Spectre RMN 1D du $^{31}P$ obtenu pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante

*A ma famille,*

*A mes amis.*

*« Si le problème a une solution, il ne sert à rien de s'inquiéter.*
*Mais s'il n'en a pas s'inquiéter ne change rien. »*

Proverbe tibétain

*« Les chercheurs, en France, cherchent surtout à joindre les deux bouts. »*

Paris. Cédric Klapisch

# *Remerciements*

En considérant mes stages de maitrise et de DEA, et bien sûr ma thèse, ce sont presque cinq années que j'ai passées au Laboratoire des Oxydes et Fluorures. Cette période m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont beaucoup apporté et beaucoup appris et que je tiens à remercier ici.

Je souhaite en premier lieu, remercier M. Marc Leblanc, directeur du laboratoire, pour son accueil et pour l'attention qu'il a portée à mes travaux de recherche durant toutes ces années.

J'adresse toute ma reconnaissance à M. Jean Louis Fourquet et M. Joël Emery qui ont dirigé cette thèse, m'ont guidée dans mes travaux et m'ont transmis des connaissances précieuses.

Je remercie vivement M. Michele Catti, M. Claude Delmas et M. Olivier Mentré d'avoir accepté de juger ce travail et de s'être déplacés, parfois d'assez loin, pour assister à la soutenance. Je les remercie également pour leurs commentaires constructifs et leurs conseils avisés.

Au cours de cette thèse, différentes collaborations extérieures se sont développées. Je souhaite ainsi remercier M. Daniele Mazza de m'avoir accueillie au sein du Département de Science des Matériaux et Ingénierie Chimique du Polytecnico de Turin et de m'avoir initiée à la dynamique moléculaire. Je remercie également M. Pierre Florian pour les expériences RMN effectuées au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température d'Orléans, Mme. Emmanuelle Suard pour la diffraction des neutrons à l'Institut Laüe Langevin de Grenoble, M. Daniel Tétard pour les tests de frittage HIP réalisés au Laboratoire de Science des procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces de l'Université de Limoges, M. Claude Estournes pour les tests de frittage SPS effectués à la Plate Forme Nationale de Frittage Flash du CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et enfin, M. Sylvain Marinel du Laboratoire CRISMAT de l'Université de Caen pour les essais de frittage micro-onde.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme. Marie-Pierre Crosnier Lopez et Mlle. Françoise Le Berre, mes encadrantes, qui m'ont accueillie dans leur équipe dès mon stage de maitrise. Elles m'ont fait découvrir le travail de laboratoire et m'ont enseigné de nombreuses techniques. Je les remercie pour leur disponibilité, leur aide précieuse et leurs conseils tant au niveau de mon travail de recherche que pendant la rédaction de ce manuscrit.

Je n'oublie pas, bien sûr, Marie Hélène Chambrier et Hélène Shreiner qui ont participé à cette thèse à travers leurs travaux de stage de Master I et d'IUT.

Je souhaite également remercier Mme. Odile Bohnké de m'avoir initiée à l'électrochimie et plus particulièrement de m'avoir guidée lors des expériences de spectroscopie d'impédance.

Merci aussi à M. François Goutenoire pour ses idées et ses conseils, notamment pour la diffraction des rayons X.

Je tiens à remercier Cyrille Galven pour sa disponibilité et son aide tout au long de cette thèse.

J'aimerais remercier l'ensemble de membres du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à ce travail, et notamment Brigitte Chevet, pour son aide dans les diverses démarches administratives et pour sa participation occasionnelle à nos fameuses « pauses thé ».

Un très grand merci à Anne Marie Mercier - notre fournisseur officiel de twix et de bonne humeur – pour sa disponibilité, son aide, ses conseils et surtout son humour !

J'en arrive maintenant à mes collègues thésards, stagiaires, ingénieurs… - brefs « les jeunes du labo » - certains sont partis, les autres sont restés…

Dans le désordre, un grand merci à : Ania, Nasreddine, Freddy, Ramzy, Karim, Olivier, Julien, Amandine, Nghi, Sandie, Anthony, Jérôme (GG la tache), Charlotte (pleureuse de rire), Mickaël (Mic-Mic – Gache patate) et Céline (allez le MSB !!!).

Merci aussi à Marco et Alberto qui m'ont fait découvrir un petit morceau d'Italie.

Sandrine : merci de m'avoir fait profiter de ton expérience et de tes connaissances, merci pour tes nombreux coups de main (notamment l'impression du manuscrit). Mais surtout merci pour ta bonne humeur, ta simplicité et ton rire!

Enfin, je termine avec celles qui m'ont supportée (dans tous les sens du terme) et ont partagé les meilleurs comme les moins bons moments : les fous rires et les délires, les coups blues et les coups de sang, les grandes discussions et les mini-débats, les pauses thé et les rouleaux de printemps, les matchs du MSB et les concerts de Krêposuk…

Gaelle (Doudoune) et Marie Hélène (Mamache) : MERCI, MERCI, MERCI. Je vous souhaite le meilleur pour la suite et espère que nos chemins se recroiseront très vite.

**SOMMAIRE**


Introduction ..... 1

Chapitre I : Bibliographie ..... 4

Introduction ..... 4

1. La structure NASICON ..... 5

1.1. Structure de $NaZr_2(PO_4)_3$ ..... 5

1.2. La famille NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$ ..... 6

1.3. Les particularités cristallographiques des composés NASICON ..... 9

1.3.1. Influence du cation A sur les paramètres de maille ..... 9

1.3.2. Valence de liaison ($\Sigma BV_{exp}$) ..... 10

1.3.3. Agitations thermiques élevées du cation A ..... 11

2. Propriétés des composés NASICON ..... 12

2.1. Conduction ionique ..... 12

2.2. Intercalation électrochimique ..... 13

2.3. Expansion thermique ..... 14

2.4. Autres propriétés ..... 15

3. La phase $LiZr_2(PO_4)_3$ ..... 16

3.1. Structure ..... 16

3.1.1. La phase $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$ ..... 16

3.1.2. La phase $\beta$-$LiZr_2(PO_4)_3$ ..... 18

3.2. Propriétés physiques ..... 19

3.2.1. La phase $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$ ..... 19

3.2.2. La phase $\beta$-$LiZr_2(PO_4)_3$ ..... 20

4. Les phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 21

4.1. Structure ..... 21

4.2. Propriétés physiques ..... 22

Conclusion ..... 24

Références ..... 25

Chapitre II : Synthèse et techniques ..... 28
Introduction ..... 28
1. Synthèse ..... 29
1.1. Synthèse par voie solide ..... 29
1.2. Synthèse par voie solide avec broyage planétaire ..... 29
1.3. Synthèse par voie sol-gel ..... 30
1.4. Méthode des complexes polymérisables ..... 30
2. Analyses thermiques ..... 32
2.1. ATD/ATG ..... 32
2.2. Dilatométrie ..... 32
3. Mise en forme et frittage ..... 32
3.1. Mise en forme ..... 32
3.1.1. Pressage uniaxial ..... 32
3.1.2. Pressage isostatique ..... 32
3.2. Frittage ..... 33
3.2.1. Broyage planétaire ..... 33
3.2.2. Ajout d'agents de frittage ..... 34
3.2.3. Frittage « flash » ..... 34
3.2.4. Compression isostatique à chaud ..... 34
3.2.5. Frittage par micro-ondes ..... 35
3.2.6. Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering - SPS) ..... 35
4. Caractérisation structurale : diffraction sur poudre ..... 36
4.1. Diffraction des rayons X ..... 36
4.1.1. Température ambiante ..... 36
4.1.2. Thermodiffraction ..... 36
4.2. Diffraction des neutrons ..... 36
4.3. Résolution structurale ..... 37
4.3.1. Méthode de Rietveld ..... 37
4.3.2. Facteurs de confiance de l'affinement Rietveld ..... 39
5. Résonance magnétique nucléaire ..... 39
5.1. Expérience MAS (rotation à l'angle magique) ..... 40
5.1.1. Expériences 1D ..... 41
5.1.2. Expériences 2D ..... 42
5.2. Mesures de temps de relaxation spin-réseau ..... 43

6. Mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance ..44
6.1. Linéarité ..... 45
6.2. Stationnarité ..... 46
6.3. Exploitation des diagrammes ..... 46
7. Microscopie électronique en transmission ..... 48
7.1. Présentation générale ..... 48
7.2. Le mode diffraction ..... 49
7.3. Le mode image ..... 51
8. Simulations de dynamique moléculaire et conduction statique ..... 52
8.1. Dynamique moléculaire ..... 52
8.2. Simulations de conduction statique ..... 53
Références ..... 54

Chapitre III : $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 55
Introduction ..... 55
1. Synthèse ..... 56
2. Caractérisation structurale ..... 58
2.1. Température ambiante ..... 58
2.1.1. Diffraction des rayons X ..... 58
2.1.2. Diffraction des neutrons ..... 63
2.2. Evolution en température ..... 66
2.2.1. Evolution structurale ..... 66
2.2.2. Evolution des paramètres des mailles ..... 68
3. RMN du solide ..... 70
3.1. RMN MAS du $^{31}P$ ..... 70
3.2. Expérience double quanta ..... 72
3.3. Discussion ..... 72
4. Microscopie électronique en transmission ..... 73
4.1. Mode diffraction ..... 73
4.2. Mode image ..... 76
5. Conduction ionique ..... 80

6. Chemins de diffusion ..... 81
6.1. Dynamique moléculaire ..... 82
6.2. Simulation de conduction statique ..... 83
Conclusion ..... 86
Références ..... 87

Chapitre IV : systèmes Li-La-Zr-P-O et Na-La-Zr-P-O ..... 88
Introduction ..... 88
1. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 89
1.1. Synthèse ..... 89
1.2. Caractérisation structurale ..... 90
1.2.1. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 0.5$ ..... 90
1.2.1.1. $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3) à 700 °C ..... 92
1.2.2. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0.6 \leq x \leq 0.9$ ..... 96
1.2.2.1. Etude structurale de $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8) ..... 96
1.2.2.2. Microscopie électronique en transmission : $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 101
1.2.3. Solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 1$ ..... 102
1.3. Conduction ionique ..... 104
1.3.1. Mise en forme et frittage ..... 104
1.3.1.1. Frittage classique : recuit à haute température ..... 104
1.3.1.2. Frittage « flash » ..... 106
1.3.1.3. Compression isostatique à chaud ..... 107
1.3.1.4. Frittage par micro-ondes ..... 107
1.3.1.5. Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering - SPS) ..... 107
1.3.1.6. Bilan ..... 108
1.3.2. Spectroscopie d'impédance ..... 108
1.4. RMN du solide ..... 112
1.4.1. Etude du noyau $^{7}Li$ ..... 112
1.4.1.1. Expériences MAS ..... 112
1.4.1.2. Aspect dynamique : mode statique ..... 113
1.4.2. Etude du noyau $^{31}P$ ..... 120
1.4.2.1. Description des spectres ..... 121
1.4.1.2. Expériences de dynamique : mesures de $T_1$ ..... 123
1.4.3. Bilan : dynamique des systèmes $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 125

2. $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 127
2.1. Synthèse ..... 127
2.2. Caractérisation structurale ..... 127
2.2.1. $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6) ..... 127
2.2.1.1. Température ambiante ..... 127
2.2.1.2. Evolution en température et expansion thermique ..... 131
2.2.2. Solution solide $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 1$ ..... 132
2.3. Conduction ionique ..... 133
2.3.1. Mise en forme et frittage ..... 133
2.3.2. Spectroscopie d'impédance ..... 133
Conclusion ..... 135
Références ..... 137

Chapitre V : systèmes avec d'autres terres rares ..... 139
Introduction ..... 139
1. $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 140
1.1. Synthèse ..... 140
1.2. $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8) ..... 141
1.2.1. Caractérisation structurale à température ambiante ..... 141
1.2.2. Evolution en température ..... 145
1.2.2.1. Evolution structurale ..... 145
1.2.2.2. Expansion thermique ..... 147
1.2.2.3. Microscopie électronique en transmission ..... 148
1.3. Autres termes de la série $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6) 149
1.3.1. $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6) ..... 149
1.3.1.1. Caractérisation structurale à température ambiante ..... 149
1.3.1.2. Evolution en température ..... 150
1.3.2. $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.4) et $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.2) ..... 151
1.3.2.1. Caractérisation structurale à température ambiante ..... 151
1.3.2.2. Evolution en température ..... 153
1.3.3. $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0) ..... 156
1.3.4. Solution solide $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ $(0 \leq x \leq 1)$ ..... 157
1.4. Conduction ionique ..... 158
1.4.1. Mise en forme et frittage ..... 158
1.4.2. Spectroscopie d'impédance ..... 159

2. $Li_{1-x}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Yb_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 161
2.1. Synthèse ..... 161
2.2. Caractérisation structurale ..... 161
3. $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ..... 163
3.1. Synthèse ..... 164
3.2. Caractérisation structurale ..... 164
3.2.1. Température ambiante ..... 165
3.2.2. Evolution en température et expansion thermique ..... 167
3.2.3. Solution solide $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ..... 168
Conclusion ..... 169
Références ..... 170

Conclusion générale ..... 171

# Introduction générale

Les dispositifs de stockage d'énergie comme les batteries, connaissent un essor important dans le contexte industriel et environnemental actuel. Dans ce cadre, la nécessité d'élaborer de nouveaux électrolytes solides a conduit au développement des thématiques de recherche concernant la mobilité ionique au sein des matériaux cristallisés. Par exemple de nombreux travaux ont été menés sur les oxydes de type pérovskite ($ABO_3$) et notamment sur le composé $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO)[1,2] qui présente une conductivité ionique par les ions $Li^+$ de l'ordre de $10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ pour x = 0.1 à température ambiante. On peut citer également les conducteurs ioniques à l'oxygène comme la zircone stabilisée[3] (YSZ pour Yttria Stabilized Zirconia) ou les composés LAMOX ($La_2Mo_2O_9$ et ses dérivés).[4]

Parmi les matériaux présentant des propriétés de conduction ionique remarquables, les composés de la famille NASICON (NAtrium Super Ionic CONductor) ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Cette famille regroupe un ensemble de phases de même type structural de formule générale $A_xM_2(XO_4)_3$. La première d'entre elles, $NaZr_2(PO_4)_3$, fut synthétisée dès 1967 par Sljukic et al.,[5] et sa structure fut résolue l'année suivante par Hagman et Kierkegaard.[6] Mais c'est en 1976 que Hong et Goodenough[7,8] mirent en évidence leur comportement de bons conducteurs ioniques et d'isolants électroniques, à travers l'étude de la série de phases $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) avec par exemple une conductivité ionique de l'ordre de 0.2 $S.cm^{-1}$ pour x = 2 à 573 K. Depuis ces travaux, la stabilité de la structure autorisant un grand nombre de substitutions, les composés de type NASICON ont été largement développés dans la perspective d'une utilisation dans les batteries, les capteurs ou les électrodes. Ces études ont non seulement mis en évidence d'autres propriétés caractéristiques comme leur faible expansion thermique mais aussi des propriétés plus spécifiques aux formulations synthétisées telles que l'insertion/extraction de lithium ou de sodium, le magnétisme, la luminescence ou le stockage de gaz. On peut signaler également que des composés NASICON à l'état vitreux ont été étudiés dans le but d'élaborer notamment des phases amorphes conducteurs ioniques.

Dans ce contexte international, l'objectif de ce travail de thèse est d'essayer d'établir des relations entre la structure et les propriétés de conduction ionique pour des composés appartenant à la famille NASICON. Notre choix s'est porté sur des stœchiométries inédites, de formulation $A_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, où A est un métal alcalin ($Li^+$, $Na^+$) et Ln une terre rare ($La^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Yb^{3+}$), qui présentent un triple intérêt : d'une part, la substitution des ions monovalents par des ions trivalents entraîne la création de lacunes au sein du réseau, susceptibles de favoriser la migration des porteurs de charge ; d'autre part, les ions $Ln^{3+}$ peuvent être à l'origine de l'existence d'une conduction ionique dans les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ comme l'ont montré Tamura et al.;[9] enfin, l'utilisation, dans le squelette

$[M_2(PO_4)_3]^-$, d'atomes de zirconium très difficilement réductibles permet de minimiser les risques d'apparition de conduction électronique.

Le manuscrit présentant l'ensemble des résultats de ces travaux s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre propose une étude bibliographique des composés de la famille NASICON. Leurs caractéristiques structurales sont décrites ainsi que leurs principales propriétés physiques. Les phases $LiZr_2(PO_4)_3$ et $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, apparentées aux systèmes étudiés lors de cette thèse, sont abordées de façon plus détaillée.

Dans le second chapitre sont présentées les méthodes de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées, telles que la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre, la RMN du solide, la spectroscopie d'impédance ou encore la microscopie électronique en transmission.

Le chapitre III est entièrement consacré à l'étude de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. En effet, si celle-ci fut signalée dès 1994 par Alami Talbi et al.,[10] sa structure n'avait pas été résolue. La caractérisation cristallographique réalisée par diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi que par RMN du solide et microscopie électronique en transmission, est donc largement détaillée. De plus, afin de comparer les propriétés de conduction ionique de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à celles des autres phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ reportées par Tamura et al.,[9] une étude en spectroscopie d'impédance a également été menée. Celle-ci a ensuite été complétée par des calculs de dynamique moléculaire et des simulations de conduction statique décrivant la mobilité des ions $La^{3+}$ au sein du réseau NASICON.

Le chapitre IV traite de l'étude des systèmes Li-La-Zr-P-O et Na-La-Zr-P-O. Dans ces phases, les cations monovalents $Li^+$ ou $Na^+$ sont substitués par des cations trivalents $La^{3+}$ entraînant, par conséquent, la création de lacunes au sein du réseau NASICON ($Li^+/Na^+ \rightarrow 1/3La^{3+} + 2/3\square$). Les structures de ces phases ainsi que leur propriétés de conduction ionique ont donc été étudiées afin de déterminer l'influence de ces substitutions sur la répartition des cations dans le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ et sur la mobilité des porteurs de charge. Dans ce chapitre est également présentée un étude de la mise en forme et du frittage des échantillons utilisés lors des expériences de spectroscopie d'impédance.

Enfin, le dernier chapitre a pour but d'étudier l'influence de la nature de la terre rare sur les caractéristiques cristallographiques des phases des systèmes A-Ln-Zr-P-O. Il propose donc une comparaison des structures des solutions solides $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ $Li_{1-x}Yb_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{1-x}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Les propriétés de conduction ionique des phases $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ étudiées par spectroscopie d'impédance sont également présentées.

## REFERENCES

(1) Inaguma Y. ; Liquan C. ; Itoh M. ; Nakamura T. ; Uchida T. ; Ikuta H. ; Wakihara M. ; *Solid State Com.* **1993**, *86*, 689.

(2) Belous A. G. ; Novitskaya G. N. ; Polyanetskaya S. V. ; Gornichov Y. I. ; *Russian J. Inorg. Chem.* **1987**, 3*2,* 156.

(3) Steele B. C. H. ; Takahashi T. ; High Conductivity Solid Ionic Conductors, recent trends and applications, World Scientific, Singapore 1989, 402.

(4) Lacorre P. ; Goutenoire F. ; Bohnke O. ; Retoux R. ; Laligant Y. ; *Nature*. **2000**, *404*, 856.

(5) Sljukic M. ; Matkovic B. ; Prodic B. ; Scavnicar S. ; *Croatia Chemica Acta*. **1967**, *39*, 145.

(6) Hagman L. O. ; Kierkegaard P. ; *Acta Chem. Scand*. **1968**, *2,* 1822.

(7) Hong H. Y-P. ; *Mater. Res. Bull*. **1976**, *11,* 173.

(8) Goodenough J. B. ; Hong H. Y-P. ; Kafalas J. A. ; *Mater. Res. Bull*. **1976**, *11*, 203.

(9) a) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *J. Alloys Comp*. **2001**, *323-324,* 540.

b) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Solid State Ionics*. **2002**, *154-155*, 767.

(10) Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Parent C. ; Rabardel L. ; Le Flem G. ; *J. Solid State Chem*. **1994**, *110*, 350.

# Chapitre I

# Bibliographie

# Chapitre I

## Bibliographie

Ce premier chapitre propose une présentation générale de la famille des composés de type NASICON.

Après une description détaillée de la structure caractéristique de ces phases, leurs principales propriétés physiques, telles que la conduction ionique ou leur faible expansion thermique, sont évoquées une à une. A travers cette étude sont également présentées différentes compositions ou solutions solides qui ont été élaborées dans le but d'améliorer ces propriétés.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre aborde les différents travaux reportés dans la littérature sur les phases $LiZr_2(PO_4)_3$ et $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ qui présentent des structures et des compositions proches des phases étudiées au cours de cette thèse.

# 1. La structure NASICON

Le terme NASICON représente une famille de composés de même type structural dont le premier élément $NaZr_2(PO_4)_3$ fut synthétisé en 1967 par Sljukic et al.,[1] sa structure ayant été résolue l'année suivante par Hagman et Kierkegaard.[2]

## 1.1. Structure de $NaZr_2(PO_4)_3$

Ce composé cristallise dans le système trigonal et sa structure adopte le groupe d'espace $R\bar{3}c$ ($Z = 6$, $a \approx 8.5$ Å et $c \approx 22$ Å).[2] Celle-ci peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $ZrO_6$ reliés entre eux par les sommets, chaque oxygène appartenant simultanément à deux polyèdres $PO_4$ et $ZrO_6$. Cet ensemble constitue le squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ (figure I. 1).

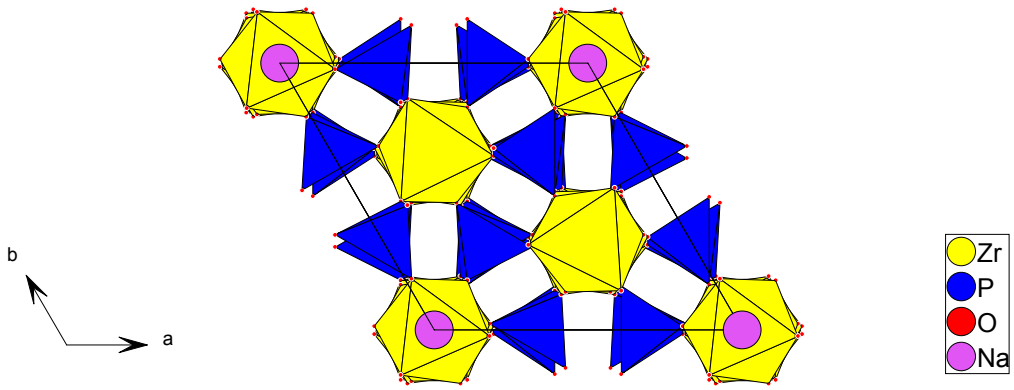



**Figure I. 1 :**
Projection de la structure de $NaZr_2(PO_4)_3$ selon la direction [001]

Le motif de base $Zr_2(PO_4)_3$ appelé « motif lanterne » en raison de sa forme, est constitué de deux octaèdres $ZrO_6$ pontés par trois tétraèdres $PO_4$ et est lié à six autres motifs identiques (figure I. 2). Ces motifs sont disposés parallèlement à la direction [001] délimitant ainsi un réseau de cavités. Le centre de ces cavités correspond au site 6b (0, 0, 0), communément appelé site M1, et est entièrement occupé par les cations $Na^+$. Ce site de symétrie $\bar{3}$ possède une coordinence 6, les oxygènes formant un antiprisme autour de l'atome central. Il est situé entre deux motifs $Zr_2(PO_4)_3$ suivant la direction [001] et la succession de ces sites forme des colonnes $O_3ZrO_3NaO_3ZrO_3$ le long de cet axe.

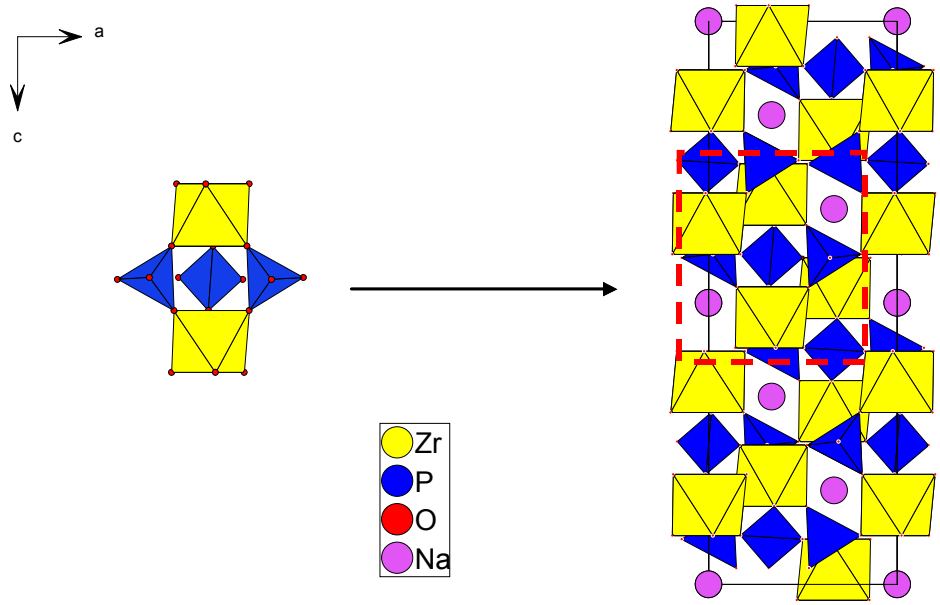



**Figure I. 2 :**
Description de la structure en tant qu'alignement de « motifs lanterne »

## 1.2. La famille NASICON $A_xM_2(XO_4)_3$

La taille des cavités et la stabilité du réseau NASICON ont conduit à l'obtention de nombreuses phases appartenant à ce type structural. On peut ainsi remplacer totalement ou partiellement non seulement les cations A, mais aussi les atomes centraux des octaèdres $MO_6$ et des tétraèdres $XO_4$. Il est également possible d'effectuer des substitutions par des cations de degrés d'oxydation différents adoptant le même type de coordinence. Le changement de charge électrique globale du réseau est alors compensé par les cations A qui peuvent présenter des états d'oxydation allant de +1 à +4. Des cations de même type peuvent donc occuper différents sites, de même qu'un site peut être occupé par des cations de tailles et de degrés d'oxydation différents.

Un certain nombre de substitutions rencontrées dans la littérature sont données ci-dessous :

- A : cations monovalents ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$…), divalents ($Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$, …), trivalents ($Al^{3+}$, $Y^{3+}$, $Ln^{3+}$…) ou encore tétravalents ($Zr^{4+}$, $Hf^{4+}$…)
- M : $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Sc^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Cr^{3+}$, $Yb^{3+}$, $Zr^{4+}$, $Hf^{4+}$, …
- X : cations de petite taille ($Si^{4+}$, $P^{5+}$, $As^{5+}$,…)

Pour certains de ces composés, les substitutions effectuées peuvent entraîner des pertes de symétrie pouvant résulter de la répartition des cations A et/ou des distorsions du squelette $M_2(XO_4)_3$. Ainsi, les phases $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$,[3,4] $La_{0.33}Ti_2(PO_4)_3$[5] et $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$[6] cristallisent dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. Dans ce groupe, les positions de type M1

correspondent alors à deux sites différents 3a (0, 0, 0) et 3b (0, 0, ½) qui sont, pour ces composés, occupés de façon inégale. Dans ce type de phases, on observe que la flexibilité du réseau lui permet de s'adapter à l'occupation des sites de type M1. Ainsi, dans le cas où un des deux sites 3a ou 3b est vide, certains auteurs ont remarqué que l'antiprisme entourant le site vide se dilate selon c par rapport à celui qui contient le cation A.[7] Parallèlement les distances M-O proches du site M1 vide sont plus courtes que les distances M-O proches du site M1 occupé. Par exemple dans la phase $Na_{0.25}Eu_{0.25}Ti_2(PO_4)_3$ où les ions $Na^+$ et $Eu^{3+}$ sont ordonnés sur la moitié des sites M1, El Jazouli et al.[7] ont montré que la distance cation-oxygène (2.489 Å) est plus courte que la distance entre le centre du site vacant et les atomes d'oxygène l'entourant (2.596 Å). De même, dans cette phase, les distances Ti-O proches d'un site M1 vide (1.859 Å) sont plus courtes que celles qui sont proches d'un site occupé (1.982 Å). Plus récemment, Bykov et al.[8] ont montré que le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ permettait de décrire l'arrangement des cations A sur un tiers des sites M1 dans les phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, à l'exception de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. Ces phases seront décrites plus précisément dans la suite de ce chapitre. D'autre part, une maille monoclinique C2/c a été également proposée dès 1976 par Hong et al.[9] pour le composé $Na_3Zr_2(Si_2PO_{12})$ à basse température. Dans cette maille, l'arrangement des octaèdres et des tétraèdres du squelette NASICON est conservé bien que le réseau soit distordu. Enfin, comme noté dans la littérature,[10,11] on constate dans les phases au lithium que quand la taille du cation tétravalent augmente (Sn, Hf, Zr) une variété triclinique à basse température est observée. Il est intéressant de préciser que pour certains de ces composés, la variété $R\bar{3}c$ peut être obtenue par chauffage. Ainsi, cette transition de type ordre-désordre est observée à température ambiante pour le composé $LiHf_2(PO_4)_3$[11] et à 150°C pour le composé $LiSn_2(PO_4)_3$.[10]

Quelque soit le groupe d'espace adopté, on rencontre dans la littérature trois types de sites interstitiels de géométries différentes pour les cations A :

- le site appelé M1 (en position 6b (0,0,0) dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$)

Ce site M1 est celui qui est occupé par les cations $Na^+$ dans $NaZr_2(PO_4)_3$ dont la structure a été décrite précédemment (un atome par maille). C'est le site le plus stable et il est occupé préférentiellement par le cation A dans la plupart des composés $A_xM_2(XO_4)_3$ lorsque $x \leq 1$. Ce site peut être plein, comme dans $NaZr_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$)[2] et $NaTi_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$),[12] mais il peut aussi n'être que partiellement occupé, à 50% comme dans $Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$)[13] et à 33% comme dans $La_{0.33}Ti_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}$ ).[5]

• les sites appelés M2 (en position 18e (x,0,¼) dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$)

Ces sites de symétrie 2 sont au nombre de trois par maille. Ils se situent entre les colonnes de motifs $M_2(XO_4)_3$ et sont connectés aux sites M1 formant un réseau tridimensionnel de tunnels qui permettent dans certains cas la migration des cations A. Ces sites sont très spacieux et possèdent une coordinence qui peut varier selon la distorsion du squelette NASICON et/ou la taille du cation A. Ils sont souvent occupés dans les composés $A_xM_2(XO_4)_3$ où $x \geq 1$, on observe alors généralement une occupation mixte des sites M1 et M2 (figure I. 3).

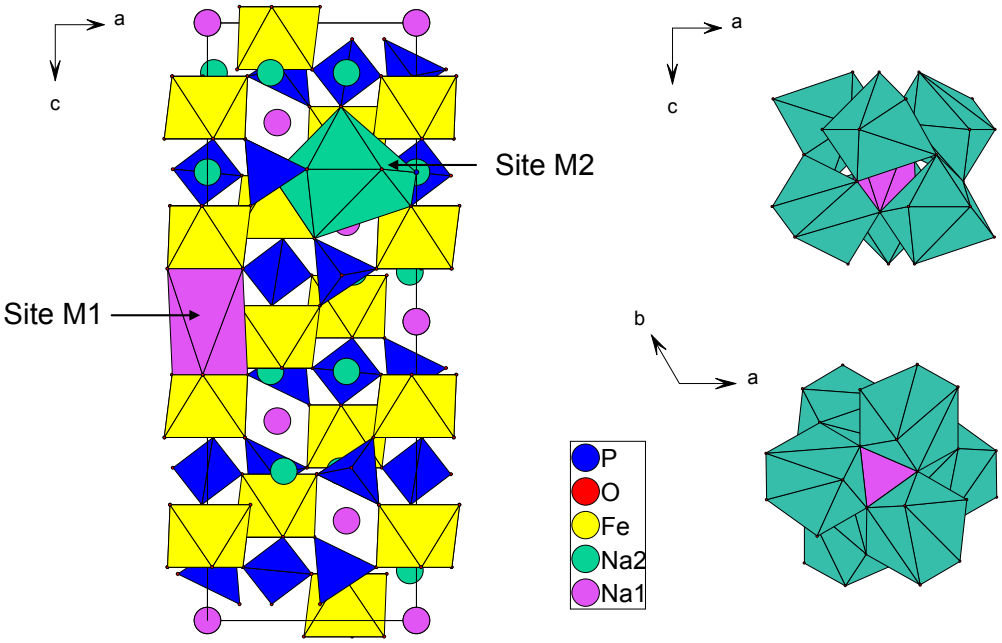



**Figure I. 3 :**
Projection de la structure de γ-$Na_3Fe_2(PO_4)_3$[14] et mode de connexion entre les polyèdres $Na(M1)O_6$ et $Na(M2)O_8$

Ainsi, dans le cas de $Na_3MgZr(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$),[15] les sites M1 et M2 sont partiellement occupés (respectivement à 89 et 70%), alors que dans $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}$),[16] le site M1 est vide, le site M2 étant plein.

• le site appelé M3 (en position 36f (x,y,z) dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$)

Ce site intermédiaire (un atome par maille) entre M1 et M2, de symétrie 32, ne peut être occupé que par de petits cations comme le lithium dans la phase $LiZr_2(PO_4)_3$ qui sera décrite dans ce chapitre.[17]

Afin de mettre en évidence ces différents sites pour les cations A, la formule générale des composés de type NASICON pourrait s'écrire :

$$A(M1_{0\rightarrow1})A(M2_{0\rightarrow3})A(M3_{0\rightarrow1})M_2(XO_4)_3$$

Il est important de souligner l'existence de composés NASICON de formulation □$M_2(XO_4)_3$ c'est-à-dire ne possédant pas de cation de type A. On peut citer par exemple, la phase $Nb_2(PO_4)_3$ [18] ou encore $V_2(PO_4)_3$.[19] Ces exemples démontrent la grande stabilité de ce type structural en l'absence de cation A, ce qui est peu fréquent dans le cas de structures ouvertes possédant des tunnels et de grandes cavités.

Compte tenu du nombre de sites disponibles pour le cation A et de la grande flexibilité de la structure, de nombreuses solutions solides ont été également étudiées dans le but de favoriser certaines propriétés telles que la conduction ionique et l'expansion thermique. Dans ce cadre, l'influence de la nature des cations (charge et taille) sur les caractéristiques cristallographiques a été plus particulièrement examinée. Ainsi, en 1976, Hong[9] a publié une étude sur la solution solide complète $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) montrant qu'une distorsion monoclinique était observée au milieu du domaine ($1.8 \leq x \leq 2.2$) avec un groupe d'espace C2/c, toutes les autres compositions adoptant le groupe spatial $R\bar{3}c$. D'autre part, Mentre et al.[12] ont étudié la solution solide complète entre $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}$) et $NaTi_2(PO_4)_3$ ($R\bar{3}c$). Ils ont montré que le groupe d'espace restait $R\bar{3}$ jusqu'au terme $Ca_{0.25}Na_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ tandis que pour des compositions plus riches en sodium, la répartition lacune/calcium/sodium est telle que le groupe d'espace devient $R\bar{3}c$. Une transition $R\bar{3} \rightarrow R\bar{3}c$ peut d'ailleurs être obtenue par chauffage (pour x = 0.3, à 920°C).[12] Enfin, pour la solution solide $Na_{1-2x}Mn_xTi_2(PO_4)_3$ dont les termes extrêmes $NaTi_2(PO_4)_3$ et $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ cristallisent respectivement en $R\bar{3}c$ et $R\bar{3}$, Fakrane et al.[20] ont constaté que l'introduction d'une petite quantité de manganèse (x = 0.1) conduisait immédiatement à la perte du plan de glissement c. On constate ainsi que l'on rencontre différentes situations dans la littérature sans qu'une règle générale puisse être proposée.

## 1.3. Les particularités cristallographiques des composés NASICON

La flexibilité du squelette a amené de nombreux auteurs à s'intéresser à l'influence de la taille et du degré d'oxydation des cations A sur la structure, et plus particulièrement sur les paramètres de maille.[21-27] Plusieurs propriétés caractéristiques du squelette NASICON ont ainsi pu être mises en évidence.

### 1.3.1. Influence du cation A sur les paramètres de maille

Dans les squelettes $[M_2(PO_4)_3]^-$ où M = Ge, Ti, Sn ou Zr, la substitution d'un cation A occupant le site M1 par un autre cation de degré d'oxydation identique et de rayon atomique supérieur entraîne une augmentation du paramètre c tandis que le paramètre a

diminue.[21,22,23] Cette évolution a notamment été observée lors l'étude de la série $AZr_2(PO_4)_3$, où A est un métal alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), décrite par Lenain et al.[23] en 1987. De même, en 1997, Brochu et al.[24] ont montré que dans les composés $Cd_{0.5-x}Sr_xZr_2(PO_4)_3$, la substitution des ions $Cd^{2+}$ ($r_i$ = 0.95 Å) par les ions $Sr^{2+}$ ($r_i$ = 1.18 Å) entraîne une diminution du paramètre a, de 8.8368 Å pour x = 0 à 8.704 Å pour x = 0.5, associée à un accroissement du paramètre c, de 22.286 Å pour x = 0 à 23.38 Å pour x = 0.5. Ce phénomène a été expliqué par Alamo[25] en 1993 grâce à un modèle présentant la rotation concertée des tétraèdres $PO_4$ et des octaèdres $MO_6$ qui permet l'étirement du site M1 le long de l'axe c facilitant ainsi l'accueil d'un cation A de plus grande taille.

Dans le cas de la substitution du cation A par un cation de degré d'oxydation supérieur, une augmentation du paramètre c et une diminution du paramètre a ont également été observées. Delmas et al.[26] ont expliqué cette évolution en considérant la répulsion électrostatique et le taux d'occupation du site M1. En effet, une substitution par un cation de degré d'oxydation supérieur entraîne l'augmentation du nombre de lacunes au sein du site M1 et ainsi une diminution de la répulsion cation-cation entre les colonnes $O_3MO_3AO_3MO_3$ impliquant une diminution du paramètre a. D'autre part, la cohésion des colonnes $O_3MO_3AO_3MO_3$, parallèles à l'axe c, est assurée par les liaisons cation-oxygène du site M1. La diminution du taux d'occupation de ces sites entraîne une diminution de la cohésion de ces colonnes et donc une augmentation du paramètre c. Pour illustrer ce comportement, on peut citer l'exemple des phases $ATi_2(PO_4)_3$ où A = $Na^{+1}$, $Ca^{2+}_{0.5}$ et $La^{3+}_{O.33}$ pour lesquelles Senbhagaraman et al.[27] ont reporté les paramètres de maille respectifs a = 8.49 ; 8.38 et 8.29 Å d'une part et c = 21.81 ; 22.02 et 22.42 Å d'autre part.

### 1.3.2. Valence de liaison ($\Sigma$ $BV_{exp}$)

Appliqué vers les années 1980-1990 à la cristallographie par Brown et Brese,[28,29] le concept de valence de liaison permet de valider une structure déterminée par diffraction des rayons X ou des neutrons, l'utilisation de cette méthode étant clairement supérieure à celle de la simple somme des rayons ioniques dans de nombreux cas. Ainsi, la valence d'une liaison $\nu_{ij}$ entre deux atomes i et j est définie telle que la somme de toutes les valences ($\Sigma$ $BV_{exp}$) pour un atome i donné doit être égale à la valence théorique de cet atome i. La valence $\nu_{ij}$ d'une liaison peut être calculée à partir d'une formule empirique qui dépend à la fois de la distance $d_{ij}$ entre ces deux atomes i et j et d'un paramètre $R_{ij}$ tabulé. Elle s'écrit alors : $\nu_{ij} = \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b]$ où b = 0.37 Å. La participation d'un anion j au polyèdre de coordination d'un cation i peut alors se discuter en fonction de sa contribution à la valence du cation i.

Dans les composés de type NASICON, quelque soit la formulation considérée, la taille des cavités qui accueillent les cations A est en général trop importante par rapport au rayon de ces cations. Ceci se traduit dans la plupart des cas par une somme de valence de liaison ($\Sigma$ $BV_{exp}$) trop faible par rapport à la valeur attendue ($BV_{théo}$)[29] ainsi que par une agitation thermique importante. Ces écarts sont observés que la structure soit résolue par diffraction des rayons X (poudre/monocristal) ou par diffraction des neutrons (poudre), montrant ainsi que cette caractéristique n'est pas un artéfact dû à une mauvaise localisation des atomes légers. Le tableau I. 1 ci-dessous rassemble des exemples choisis de composés NASICON présentant cette caractéristique, composés pour lesquels nous avons calculé la valence de liaison pour le cation A à partir des données structurales.

**Tableau I. 1 :** Exemples de composés présentant des sommes de valence de liaison faibles pour les cations A

| Composé | Groupe spatial | Données | $\Sigma$ $BV_{exp}$ | $BV_{théo}$ | Ecart (%) | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$ | $R\bar{3}c$ | neutrons | Li1 (36f) : 0.49<br>Li2 (18e) : 1.15 | 1<br>1 | - 41 %<br>+ 15 % | 17-b |
| $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | $R\bar{3}$ | RX poudre | Mn1 (3a) : 1.47<br>Mn2 (3b) : 1.01 | 2<br>2 | - 27 %<br>- 50 % | 6 |
| $NaZr_2(PO_4)_3$ | $R\bar{3}c$ | RX monocristal | 0.79 | 1 | - 21 % | 9 |
| $Ce_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ | $P\bar{3}c1$ | RX poudre | 1.34 | 3 | - 56 % | 8 |
| $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | $R\bar{3}$ | RX poudre | 1.30 | 2 | - 35 % | 24 |
| $Pb_{0.5}FeNb(PO_4)_3$ | $R\bar{3}c$ | RX poudre | 1.57 | 2 | - 22 % | 7 |
| $Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ | $R\bar{3}c$ | neutrons | 1.79 | 2 | - 11 % | 13 |

### 1.3.3. Agitation thermique élevée du cation A

Une autre caractéristique fréquemment rencontrée dans les composés de type NASICON concerne le facteur d'agitation thermique isotrope du cation A qui est anormalement élevé. Ainsi, dans $Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$,[13] ce facteur est 4 fois plus élevé que celui du titane, 10 fois plus important que celui du zirconium dans $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$[8] ou encore 6 fois plus grand dans $Cd_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.[24] Si ce comportement peut être attendu dans le cas d'un petit cation A, il est plus étonnant de l'observer pour de gros cations pour lesquels la taille de la cage est plus adaptée. Quoi qu'il en soit, une agitation thermique élevée impose de s'interroger sur une possible délocalisation du cation A dans sa cavité, délocalisation pouvant éventuellement être à l'origine d'une conduction ionique si la structure présente des chemins de conduction accessibles aux cations A.

# 2. Propriétés des composés NASICON

Si les composés NASICON ont d'abord été développés pour leurs propriétés remarquables de conduction ionique, ils présentent d'autres propriétés caractéristiques comme, par exemple, leur faible expansion thermique. De plus, la grande diversité de formulations possibles a permis l'élaboration de nouvelles phases présentant des propriétés plus spécifiques comme le magnétisme, la luminescence ou le stockage de gaz.[30,31]

## 2.1. Conduction ionique

Les propriétés de conduction ionique des phases de structure NASICON ont été signalées pour la première fois en 1976 par Hong[9] et Goodenough[32] pour les phases de type $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). En effet, si les deux termes limites de cette solution solide $NaZr_2(PO_4)_3$ et $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ présentent des résistivités importantes, les valeurs de conductivité ionique obtenues pour les compositions telles que $1.8 < x < 2.4$ sont très proches de celles de l'alumine $\beta$. Par exemple, la composition $x = 2$ ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) présente une conductivité ionique de 0.2 $S.cm^{-1}$ à 573 K associée à une énergie d'activation de 0.29 eV.[32]

La structure de type NASICON n'est pas favorable à l'existence d'une conduction électronique. Cela s'explique par la trop grande distance qui sépare les éléments de transition M (4.5-5.0 Å) et la présence des groupements isolants $XO_4$ qui forment des obstacles à la propagation des électrons en empêchant le recouvrement des orbitales.

L'intérêt porté aux phases de structure NASICON suite aux travaux de Hong[9] explique la très grande variété de composés rapportés dans la littérature. Cela a permis de mettre en évidence les paramètres structuraux importants à l'origine de la migration des cations tels que la géométrie des sites interstitiels occupés par les cations A ou encore la stabilité et la flexibilité du réseau $M_2(XO_4)_3$. En effet, de nombreux auteurs[12,33-35] se sont intéressés à l'influence de la nature des cations constituant la structure sur les propriétés de conduction ionique, élaborant ainsi de nouvelles compositions ou de nouvelles solutions solides. Parmi les facteurs favorisant le déplacement des porteurs de charges, on peut notamment citer l'augmentation du nombre de sites vacants induite par la substitution des cations de la phase initiale par des cations de degré d'oxydation plus élevés comme dans les solutions solides $Ca_{1-x}Na_{2x}Ti_4(PO_4)_6$[12] et $Na_{1.5}Nb_{0.3}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.[33] En revanche, la substitution d'un cation du squelette $[M_2(XO_4)_3]^-$ par un autre cation de degré d'oxydation plus faible, comme par exemple dans la solution solide $Na_{1+x}Zr_{2-x}L_x(PO_4)_3$ (L = Cr, Yb),[34] permet d'augmenter le nombre de porteurs de charge A et ainsi d'améliorer la conductivité ionique de la phase. Enfin, la substitution du cation M par un cation de plus petite taille peut également permettre

d'augmenter la flexibilité du squelette et par conséquent d'élargir les « bottlenecks » facilitant ainsi le passage des cations A. Ce phénomène a, par exemple, été observé dans la solution solide $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$.[35]

Si de nombreux composés présentant une conduction ionique par les ions lithium et sodium ont été répertoriés, certaines études ont également montré la capacité de cations trivalents ou même tétravalents à diffuser dans le réseau NASICON. Ainsi pour les composés $(Nd_{0.1}Zr_{0.9})_{40/39}Nb(PO_4)_3$ et $HfNb(PO_4)_3$,[36,37] les conductivités ioniques rapportées sont de l'ordre de $10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ à 600°C et sont associées à des énergies d'activation de l'ordre de 0.6 eV.

- Chemins de conduction

Les auteurs qui se sont intéressés aux chemins de conduction empruntés par le sodium dans les phases $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ont montré que cette conduction ionique est tridimensionnelle contrairement à celle de l'alumine $\beta$ qui est bidimensionnelle.[38] Ces études ont également révélé que la conductivité ionique est étroitement liée à la structure des matériaux. Ainsi, les compositions qui possèdent la meilleure conductivité ionique sont celles qui présentent une distorsion monoclinique à basse température et une transition de phase vers la maille rhomboédrique aux environs de 400 K. Les investigations menées par Wuensh et al.[39] puis par Kohler et al.[40] ont montré que dans cette maille idéale, le sodium occupe simultanément les sites de type M1 et M2 et que le chemin de conduction entre ces deux sites n'est pas rectiligne mais présente une forme courbe. Plus tard, Boilot et al.[41] ont mis en évidence l'existence d'un site intermédiaire appelé mid-Na, le maximum d'occupation de ce site étant directement lié au maximum de conductivité observé pour la composition x = 2. Ces résultats ont été confirmés par le modèle de chemin de conduction proposé par Mazza[42] en 2001, qui a également montré l'importance de la rotation concertée des octaèdres encadrant le site M1 entraînant l'élargissement des « bottlenecks ». On note ainsi que la taille et la forme de ces goulots d'étranglement dépend de la taille des unités octaédriques et tétraédriques ainsi que de la température qui contrôle leur ouverture.

## 2.2. Intercalation électrochimique

Plusieurs groupes de recherche[43-45] ont mis en évidence des propriétés intéressantes d'intercalation/désintercalation de lithium ou de sodium. Ces procédés sont rendus possibles par la présence au sein de la structure de cations M réductibles tels que le titane, le fer ou le cuivre. Ainsi dans la phase $Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, la réduction simultanée du cuivre et du titane permet de synthétiser une série de composés $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ tels que $0 \leq x \leq 3.5$ dans lesquels les atomes de cuivre et de lithium sont répartis dans les sites de type M2.[46,47] De même dans les phases $Mn_{(0.5-x)}Ca_xTi_2(PO_4)_3$, il est possible d'intercaler jusqu'à 2 atomes de

lithium, ce qui entraîne la redistribution des cations $Mn^{2+}$ et $Ca^{2+}$ au sein des sites M1.[43] Ces composés trouvent leur application dans des dispositifs de stockage d'énergie et dans l'élaboration d'électrodes positives au sodium ou au lithium. Par exemple, des cycles de charge et décharge permettent d'intercaler ou d'extraire des ions $Li^+$ dans la phase $Li_3Fe_2(XO_4)_3$ (X = P, As) grâce à l'oxydo-réduction du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$.[45] Certains auteurs comme Tillement[48] ont également montré la possibilité d'introduire dans la structure NASICON, dans les positions des cations A et M, des éléments de transition sous deux valences différentes afin d'améliorer la conductivité électronique et d'obtenir ainsi des composés à conduction mixte. Enfin, l'intercalation électrochimique de cations tels que $Li^+$ a permis, dans certains cas, d'obtenir des précisions sur les positions de ces atomes difficiles à localiser par diffraction des rayons X. On peut citer ainsi l'étude électrochimique de la phase $Li_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}(PO_4)_3$.[49] En effet, grâce à la comparaison des potentiels d'intercalation obtenus avec ceux couramment observés pour les sites M1 et M2, Aatiq et al. [49] ont montré que les ions $Li^+$ occupent le sites M1 dans cette phase initiale et que les cations intercalés se répartissent ensuite au sein des sites M2.

## 2.3. Expansion thermique

Une autre propriété caractéristique des composés NASICON est leur faible expansion thermique. Elle fut mise en évidence dès 1979 par Boilot et Salanie[50] qui travaillaient sur les phases $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. Alamo et al.[51] ont ensuite montré que cette faible expansion thermique globale est due à l'évolution anisotrope des paramètres de maille. En effet, dans la maille idéale ($R\bar{3}c$), lorsque la température augmente le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente. Ces mêmes auteurs ont ensuite proposé un modèle expliquant ce comportement particulier.[23] Celui-ci repose sur la rotation couplée des octaèdres $MO_6$ et des tétraèdres $XO_4$ qui entraîne l'allongement des sites M1 selon c et la diminution simultanée du paramètre a. Ce modèle a également été proposé pour expliquer l'évolution des paramètres de maille avec la taille du cation interstitiel, évolution décrite dans la partie structurale de ce chapitre.

Si ces observations peuvent être généralisées à la plupart des composés cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$, la situation est souvent inversée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ avec une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c lorsque la température augmente. La principale différence entre ces deux mailles réside dans l'occupation du site M1. En effet, dans la majorité des phases cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$, ce site n'est que partiellement occupé entraînant ainsi l'apparition de lacunes. Lightfoot et al. ont alors démontré que dans la phase $Sr_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ où les sites pleins et les

sites vacants sont parfaitement ordonnés, on observe avec la température, une expansion de la taille du site occupé tandis que celle du site vacant se contracte.[5,52] Cette évolution conduit à des coefficients d'expansion thermique quasi-nuls pour le paramètre c et positif pour le paramètre a. Ce phénomène d'expansion/contraction des sites pleins et vacants a permis d'expliquer le comportement thermique de nombreuses phases.

Enfin, de nombreux résultats concernant l'expansion thermique des phases NASICON ont été résumés par Pet'kov et Orlova[53] qui ont essayé d'en extraire les principes qui la gouvernent. Il apparaît que le taux d'occupation des sites M1 et M2 et la taille du cation A jouent un rôle clé. En effet, ce sont les phénomènes de contraction ou dilatation de ces sites qui semblent avoir l'influence la plus importante sur l'expansion thermique globale des phases NASICON. Le tableau I. 2 ci-dessous regroupe des exemples d'expansions thermiques déterminées pour des phases cristallisant dans les groupes d'espace $R\bar{3}$ et $R\bar{3}c$.

**Tableau I. 2 :** Exemples de coefficients d'expansion thermique de composés NASICON

| Composé | Groupe d'espace | $\alpha_a$ ($x10^{-6}$ $K^{-1}$) | $\alpha_c$ ($x10^{-6}$ $K^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $NaZr_2(PO_4)_3$[54] | $R\bar{3}c$ | -5.5 | 23.8 |
| $NaTi_2(PO_4)_3$[55] | $R\bar{3}c$ | -5.3 | 20.8 |
| $LiZr_2(PO_4)_3$[56] | $R\bar{3}c$ | -4.8 | 23.9 |
| $LiGe_2(PO_4)_3$[57] | $R\bar{3}c$ | -0.8 | 22 |
| $Sr_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$[58] | $R\bar{3}$ | 3.6 | -1.2 |
| $Sr_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$[58] | $R\bar{3}$ | 13.2 | -0.02 |
| $Ba_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$[59] | $R\bar{3}$ | 5.4 | -1.8 |
| $Ca_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$[58] | $R\bar{3}$ | -2.57 | 7.74 |
| $Ca_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$[58] | $R\bar{3}$ | 6.99 | 1.31 |
| $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$[5] | $R\bar{3}$ | 12.44 | -1.53 |
| $NbZr(PO_4)_3$[60] | $R\bar{3}c$ | -3.2 | 8.1 |

Ce tableau montre cependant que tous les composés n'obéissent pas aux modèles proposés par Alamo[51] puis Lightfoot[52] puisqu'il existe des phases possédant le même groupe d'espace, comme $Sr_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$ et $Ca_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$[58] qui présentent des expansions thermiques opposées.

## 2.4. Autres propriétés

La diversité des compositions possibles a permis l'élaboration de phases à propriétés spécifiques. Par exemple, les phases $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ et $(La_{1-x}Eu_x)_{1/6}Pb_{1/3}Zr_2(PO_4)_{17/6}(SiO_4)_{1/6}$ qui contiennent des éléments optiquement actifs présentent des propriétés de luminescence

intéressantes.[6,30] Certaines phases comme $Na_3Zr_2Si_{12}PO_{12}$ ont également été développées dans le but d'une application en tant que base de capteurs de gaz $CO_2$.[31]

# 3. La phase $LiZr_2(PO_4)_3$

Les différents composés synthétisés lors de ces travaux de thèse ont été étudiés grâce au modèle structural de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$. Celle-ci est donc présentée plus précisément ci-dessous.

Mis en évidence par Sljukic et al. dès 1967,[1] ce composé a fait l'objet de nombreuses études structurales car il présente un important polymorphisme. En effet, selon le mode de synthèse utilisé plusieurs variétés ont été répertoriées.

## 3.1. Structure

### 3.1.1. La phase $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$

Cette phase synthétisée au dessus de 1100°C correspond à la forme NASICON du composé $LiZr_2(PO_4)_3$. Elle présente une transition structurale avec la température ce qui conduit à l'existence de deux formes $\alpha$ et $\alpha$'.

• *La variété $\alpha$*

Cette variété est stable au dessus de 60°C et présente une structure de type NASICON idéale ($R\bar{3}c$ , Z = 6, a = 8.855 Å et c = 22.144 Å). La position du lithium au sein du squelette NASICON a été déterminée récemment par Catti et al.[17,56] grâce à la diffraction des neutrons. A 150°C, celui-ci est réparti inégalement sur deux sites : Le premier, correspondant au site M3 décrit précédemment et appelé Li1, est occupé par 90% du lithium et est délocalisé en position générale 36f (0.0252, 0.1836, 0.0015) autour du site M1. La symétrie $\bar{3}$ du site M1 génère ainsi 6 sites reliés entre eux, une seule de ces 6 positions étant réellement occupée. Le polyèdre de coordination du lithium est un tétraèdre distordu (1.919 Å < $d_{Li-O}$ < 2.449 Å). Les atomes de lithium restants (10%) occupent le deuxième site appelé Li2 en position 18e (0.90, 0, ¼) différent du site M2. Ils possèdent une coordinence 4 et les distances Li-O (1.892 et 1.96 Å) sont plus courtes que dans le site Li1.

Lorsque la température augmente, le site Li1 se vide partiellement au profit de Li2. Cela conduit à une répartition de 78% du lithium en Li1 et 22% en Li2 à 600°C. L'évolution des populations des deux sites présente une discontinuité autour de 400°C. Les coefficients d'expansion thermique calculés à 150°C montrent que lorsque la température augmente, le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente ($\alpha_a$ = - 4.86 x $10^{-6}$ $°C^{-1}$ et

$\alpha_c$ = 23.9 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$).[56] Ce phénomène est caractéristique des composés NASICON cristallisant dans le groupe d'espace R $\bar{3}$ c.

• *La variété α'*

Au dessous de 60°C, on observe une distorsion de la structure NASICON qui conduit à la variété α'. Il a longtemps été supposé que celle-ci cristallisait dans une maille monoclinique C2/c.[61] Cependant, Iglesias et al. ont montré récemment qu'elle présente en réalité une maille triclinique (C $\bar{1}$, a = 15.334 Å, b = 8.716 Å, c = 9.114 Å, α = 89.316°, β = 123.757°, γ = 90.670°) semblable à celles qui ont été observées pour les phases $LiHf_2(PO_4)_3$ et $LiSn_2(PO_4)_3$.[10,62] Cette maille est base centrée, c'est pourquoi on utilise le groupe d'espace non conventionnel C $\bar{1}$ pour décrire la structure. Les atomes de lithium sont répartis statistiquement sur deux sites [63] correspondant à des positions entourant les sites M1 et M2 de la structure idéale rhomboédrique. Le lithium possède une coordinence tétraédrique irrégulière.

Il a été montré que la transition structurale entre ces deux variétés α et α' est réversible et présente un léger hystérésis. De plus, la température de transition qui se situe autour de 60°C peut légèrement être modifiée selon le type de synthèse (sol-gel, voie solide…).[66] Enfin, la cinétique de cette transition étant assez lente, on observe en général la coexistence des deux formes α et α'. Des projections des deux formes α et α' de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$ sont présentées sur le figure I. 4.

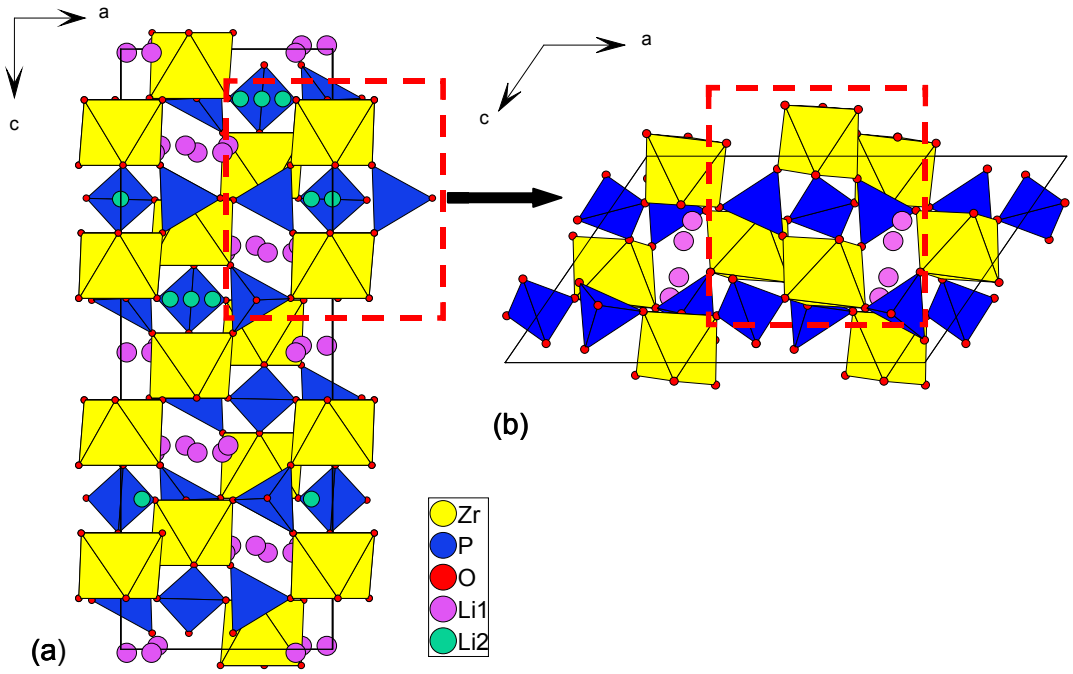



**Figure I. 4 :**
Transition structurale de la variété α (a) rhomboédrique vers la variété α' triclinique (b) de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$

### 3.1.2. La phase β-$LiZr_2(PO_4)_3$

Synthétisée au dessous de 900°C, la phase $LiZr_2(PO_4)_3$ présente une structure NASICON déformée appelée phase β.[64] Celle-ci existe également sous deux variétés β et β'.

*• La variété β*

Cette phase est observée à T > 300°C et cristallise dans une maille orthorhombique proche de celle de β-$Fe_2(SO_4)_3$ (Pbna, Z = 4, a = 8.84303 Å, b = 8.94120 Å, c = 12.41301 Å).[64] Cette structure peut également être décrite comme un réseau d'octaèdres $ZrO_6$ et de tétraèdres $PO_4$. Cependant l'enchaînement de ceux-ci est différent de celui de la structure NASICON. Les atomes de lithium sont répartis sur quatre sites tétraédriques.

*• La variété β'*

Au dessous de 300°C, on observe une distorsion de la structure qui conduit à une maille monoclinique ($P2_1/n$, Z = 4, a = 8.81277 Å, b = 8.94520 Å, c = 12.37540 Å, β = 90.80°).[64] Cette structure est très proche de celle de la variété β. Les modifications structurales étant dues aux atomes de lithium qui sont ordonnés sur un seul site tétraédrique.

La figure I. 5 propose des projections des deux variétés β et β' de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$.

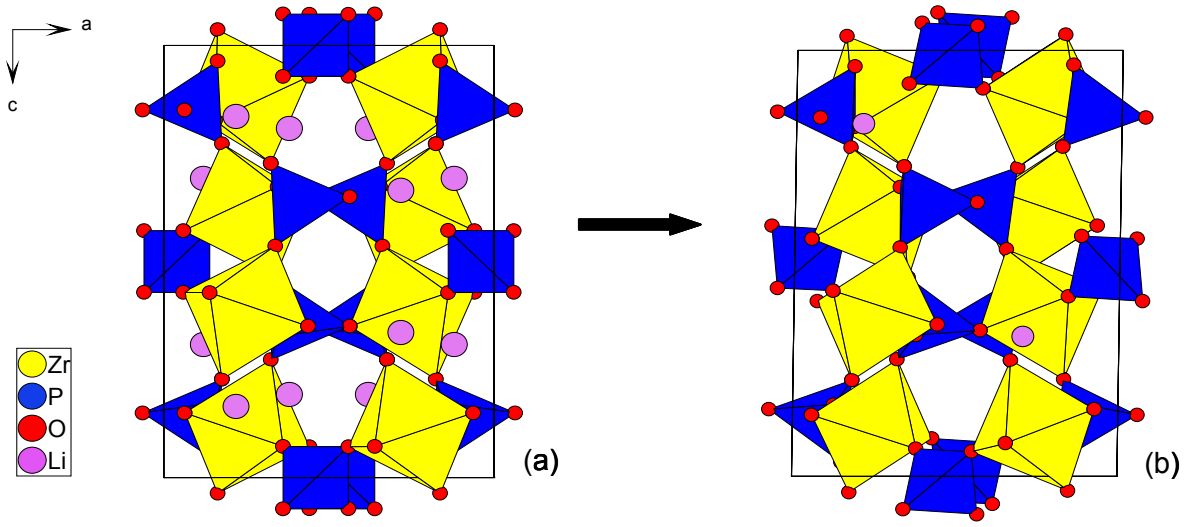



**Figure I. 5 :**
Transition de la variété β orthorhombique (a) vers la variété β' monoclinique (b) de la phase β-$LiZr_2(PO_4)_3$

La transition structurale entre les variétés β et β' est réversible. En revanche, il n'a pas été observé de transition entre les formes α et β.

## 3.2. Propriétés physiques

La comparaison des conductivités ioniques mesurées sur les phases $\alpha$ et $\beta$-$LiZr_2(PO_4)_3$ montre que la variété $\alpha$ présente les meilleures propriétés de conduction. En effet, à température ambiante, les valeurs déterminées pour les phases $\alpha$' et $\beta$' sont respectivement $\sigma = 5 \times 10^{-8}$ S.cm$^{-1}$ et $\sigma = 1 \times 10^{-10}$ S.cm$^{-1}$ tandis qu'à 300°C, les valeurs obtenues pour les phases $\alpha$ et $\beta$ sont $\sigma = 1 \times 10^{-2}$ S.cm$^{-1}$ et $\sigma = 5 \times 10^{-4}$ S.cm$^{-1}$.[65]

La mobilité du lithium dans ces phases a été étudiée par mesures de conduction ionique, RMN du solide, dynamique moléculaire et diffraction des neutrons.

### 3.2.1. La phase $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$

- RMN et spectroscopie d'impédance

Dès 1986, l'évolution des temps de relaxation transversaux ($T_2$) des noyaux $^7$Li et $^{31}$P en fonction de la température, mesurée par Petit et al.[61] en RMN du solide, a montré l'existence de différents comportements pour la variété $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$ qui ont ensuite été confirmés par des mesures de conductivité.

La première variation de comportement se situe autour de 60°C et est également mise en évidence par la diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. Elle correspond à la transition structurale de la maille triclinique $\alpha$' vers la maille rhomboédrique $\alpha$. Au dessous de 60°C, l'énergie d'activation déterminée à partir du tracé de l'évolution de la conductivité ionique avec la température ($\log(\sigma T) = f(1/T)$), est de l'ordre de 0.65 eV, tandis qu'au dessus de la transition structurale, l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 0.76 eV.

La seconde modification a lieu entre 280 et 350°C et n'est pas détectée par analyse thermique. D'autre part, elle ne s'accompagne pas de transition structurale, la diffraction des rayons X indiquant que le réseau conserve une symétrie $R\bar{3}c$. L'énergie d'activation déterminée à partir des mesures de conductivité après cette modification de comportement est de l'ordre de 0.44 eV. Avec une conductivité ionique élevée et une énergie d'activation faible, la phase $\alpha$-$LiZr_2(PO_4)_3$ présente alors les propriétés d'un super conducteur ionique.

Ces résultats peuvent être corrélés à l'évolution des spectres RMN du $^7$Li. En effet, ceux-ci montrent une diminution de la largeur des raies qui indique que les interactions dipolaires sont moyennées, ce phénomène étant directement lié à la mobilité du lithium. Ainsi, au dessous de 60°C, les larges raies observées correspondent à la relaxation du $^7$Li dans un réseau rigide. Après la première transition, les raies s'affinent légèrement indiquant l'apparition d'un mouvement local des ions lithium. Enfin, au dessus de 350°C l'affinement considérable des raies est caractéristique d'une mobilité à plus longue distance.

En revanche, les énergies d'activation déterminées à partir des temps de relaxation longitudinaux ($T_1$) mesurés par Arbi et al.[67] pour la phase $\alpha$' (T < 60°C) et Sudreau et al.[66] pour la phase $\alpha$ (T > 60°C) sont respectivement égales à Ea($\alpha$') = 0.43 eV et Ea($\alpha$) = 0.22. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs obtenues par spectroscopie d'impédance. Ces différences ont été expliquées par un phénomène de corrélation croisée dû aux mouvements locaux du lithium auxquels est sensible la RMN du solide qui est une sonde locale contrairement à la spectroscopie d'impédance.

- Diffraction des neutrons et dynamique moléculaire

En 2001, Padma Kumar et Yashonath[65] ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire afin de mieux comprendre le déplacement du lithium au sein du réseau NASICON, notamment à haute température, après la seconde modification de comportement mise en évidence par Petit et al.[61]. Ils ont montré que cette variation s'accompagne d'une migration du lithium du site M1 vers le site M2 et ont identifié une position intermédiaire entre ces deux sites appelée Mid-Li. L'énergie d'activation calculée pour cette migration Ea = 0.39 eV est assez proche de celle qui avait été déterminée par Sudreau et al. (0.43 eV).[66]

Cependant, ces résultats sont assez contradictoires avec la structure décrite en 2003 par Catti et al.[56] qui ont confirmé grâce à une étude en diffraction des neutrons que les sites M1 et M2 sont inoccupés dans la phase $LiZr_2(PO_4)_3$. En revanche, le site intermédiaire Li1 (site M3 de la structure NASICON) décrit par ces auteurs, et mentionné précédemment dans l'étude structurale, est très proche du site Mid-Li mis en évidence par Padma Kumar et Yashonath.[65] La variation de comportement observée en RMN du solide et en conduction ionique peut alors être expliquée par la migration d'une partie des ions $Li^+$ du site Li1 vers le site Li2 observée vers 400°C.

### 3.2.2. La phase $\beta$-$LiZr_2(PO_4)_3$

Dans cette phase, la transition structurale de la forme $\beta$' vers la forme $\beta$ entraîne également une discontinuité dans l'évolution de la conduction ionique en fonction de la température.[64] Les énergies d'activation déterminées par spectroscopie d'impédance pour les formes $\beta$' et $\beta$ sont respectivement Ea = 0.91 eV (T< 300°C) et Ea = 0.28 eV (T > 300°C). Bien que les valeurs de conductivité ionique soient faibles,[64] la RMN du solide montre l'existence d'un mouvement local des atomes de lithium qui se traduit par une diminution de la largeur des raies du $^7Li$ avec la température.[66]

La différence de mobilité du lithium au sein des phases de type $\alpha$ et $\beta$ peut s'expliquer par l'environnement de celui-ci. En effet, les cavités occupées par le lithium dans la variété $\alpha$ sont plus volumineuses et donc plus favorables au déplacement des cations interstitiels.[64]

# 4. Les phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 4.1. Structure

Ces phases furent synthétisées pour le première fois en 1994 par Alami Talbi et al.[68] par voie sol-gel. Si les investigations structurales ont mis en évidence leur parenté avec les composés de structure NASICON, les tentatives d'indexation des diagrammes RX dans des mailles de type NASICON connues ($R\bar{3}c$ et $R\bar{3}$) ont révélé l'existence de raies supplémentaires incompatibles avec ces groupes d'espace.[69] Ainsi, leur structure cristalline précise, celle de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ mise à part, ne fut résolue qu'en 2006 par Bykov et al.[8].

L'ensemble de ces composés cristallise dans une maille trigonale ($P\bar{3}c1$, $Z = 6$, $a \approx 8.7$ Å, $c \approx 22.5$ Å). Cette maille est très proche de la maille NASICON idéale. La perte de symétrie s'explique par les positions des ions $Ln^{3+}$ qui sont ordonnés sur seulement un tiers des sites correspondant au site M1 de la structure idéale. Ainsi, les cations trivalents occupent des sites antiprismatiques en position 2b (0,0,0) (figure I. 6).

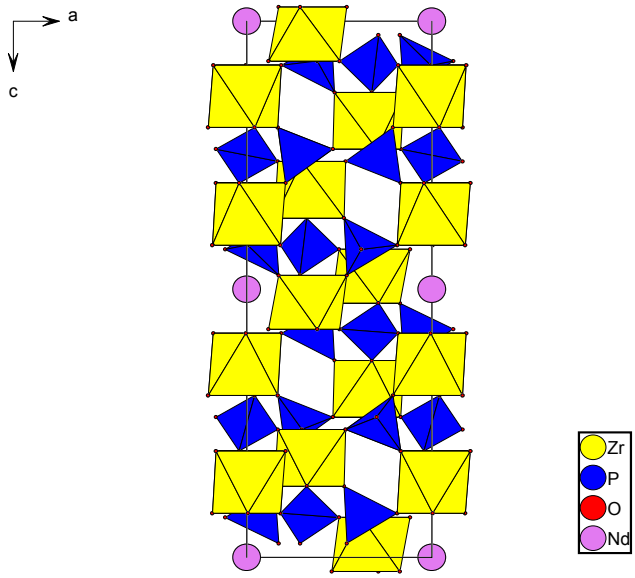



**Figure I. 6 :**
Projection de la structure de $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ selon la direction [010]

On peut noter également que les paramètres d'agitation thermique calculés pour les lanthanides dans ce type de structure sont élevés pour des atomes de cette taille. Ceux-ci

sont associés à des distances Ln-O longues comparé à la somme des rayons ioniques de $Ln^{3+}$ en coordinence 6 et $O^{2-}$ en coordinence 2.

L'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la nature du lanthanide a montré que lorsque le rayon de celui-ci augmente, le paramètre c et le volume augmentent tandis que le paramètre a diminue. Ce résultat est cohérent avec les évolutions observées pour la plupart des composés NASICON.

## 4.2. Propriétés physiques

Dans un premier temps, ces phases furent signalées pour leur faible expansion thermique. En effet, Alami Talbi et al.[68,70] ont déterminé des coefficients d'expansion thermique entre 25 et 900°C de l'ordre de 1.4 x $10^{-6}$ $°C^{-1}$ et 2.0 x $10^{-6}$ $°C^{-1}$ pour les phases $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Eu_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ respectivement. En 1997, Heintz et al.[69] ont également montré que la cristallisation de ces phases débute vers 800°C puis qu'elles se décomposent rapidement à partir de 900°C, sans perte de masse et avec la formation de $ZrP_2O_7$, $Zr_2O(PO_4)_2$ et $LnPO_4$. Cette faible différence entre les températures de cristallisation et de décomposition rend difficile l'obtention d'échantillons purs et bien cristallisés. Cela explique également les difficultés rencontrées pour la densification des échantillons par frittage classique.

En 2000, Tamura et al.[71] ont mis en évidence les propriétés de conduction électrique de la phase $Sc_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. Les mesures effectuées sous différentes pressions d'oxygène ont donné les mêmes résultats démontrant ainsi que ce sont les espèces ioniques qui sont responsables de la conduction et non les électrons. Une électrolyse en courant continu a permis d'identifier les ions $Sc^{3+}$ comme étant les porteurs de charges. Le même type de conduction ionique par les cations trivalents a ensuite été observé dans la plupart des composés $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($Y^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ et $Lu^{3+}$).[72] Cette étude a également révélé l'influence de la voie de synthèse et de la cristallinité des échantillons sur la conductivité, puisqu'il a été démontré que les phases préparées par broyeur planétaire (BP) sont jusqu'à trois fois plus conductrices que celles qui sont synthétisées par voie sol-gel (SG).[73] La comparaison entre ces valeurs de conductivité ionique selon le mode de synthèse ainsi que les énergies d'activation correspondantes obtenues à 600°C pour des phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont regroupées dans le tableau I. 3 ci dessous.

**Tableau I. 3 :** Conductivités ioniques à 600°C des phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$[73]

| Cation trivalent | Conductivité ($S.cm^{-1}$) | | Energie d'activation (eV) | |
|---|---|---|---|---|
| | SG | BP | SG | BP |
| Sc | $9.07 \times 10^{-6}$ | $2.91 \times 10^{-5}$ | 0.70 | 0.62 |
| Lu | $3.36 \times 10^{-6}$ | $9.23 \times 10^{-6}$ | 0.74 | 0.67 |
| Tm | $2.95 \times 10^{-6}$ | $6.30 \times 10^{-6}$ | 0.74 | 0.62 |
| Er | $6.30 \times 10^{-6}$ | $7.74 \times 10^{-6}$ | 0.68 | 0.59 |
| Y | $5.05 \times 10^{-6}$ | $5.05 \times 10^{-6}$ | 0.66 | 0.57 |

Ces valeurs sont comparables à celles qui ont été mesurées pour les tungstates de type structural $Sc_2(WO_4)_3$ qui sont d'autres électrolytes solides conducteurs par les cations trivalents.[74]

Enfin, en 2001, Bois et son équipe[75] ont montré que la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ est un composé intéressant pour le stockage et l'immobilisation de déchets nucléaires comme les actinides. Ce composé présente en effet de nombreux avantages comme la stabilité du réseau NASICON et une grande capacité de stockage. De plus, il est résistant aux radiations et très peu soluble dans l'eau.

## CONCLUSION

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre a montré que les composés de type NASICON ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis une quarantaine d'années dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques. Ces travaux ont donné lieu à l'élaboration de nouvelles compositions et solutions solides à travers la substitution des différents cations de la phase.

La caractérisation de ces composés a permis de mettre en évidence d'intéressantes propriétés telles que la conduction ionique, le stockage de gaz et la luminescence. A travers ces études, les auteurs ont cherché à dégager différentes règles gouvernant l'évolution structurale de ces phases. On peut citer par exemple les modèles proposés pour expliquer la faible expansion thermique des composés de type NASICON.

## REFERENCES


(1) Sljukic M. ; Matkovic B. ; Prodic B. ; Scavnicar S. ; *Croatia Chemica Acta*. **1967**, *39*, 145.

(2) Hagman L. O. ; Kierkegaard P. ; *Acta Chem. Scand*. **1968**, *2,* 1822.

(3) Senbhagaraman S. ; Guru Row T. N. ; Umarji A. M. ; *Solid State Com*. **1989**, *71,* 609.

(4) Senbhagaraman S. ; Guru Row T. N. ; Umarji A. M. ; *J. Mater. Chem.* **1993**, *3, 3*.

(5) Lightfoot P. ; Woodcock D.A. ; Jorgensen J. D. ; Short S. ; *Int. J. Inorg. Mater*. **1999**, *1,* 53.

(6) Mouline A. ; Alami M. ; Brochu R. ; Olazcuaga R. ; Parent C. ; Le Flem G. ; *Mater. Res. Bull*. **2000**, *35,* 899.

(7) El Jazouli A. ; El Bouari A. ; Fakrane H. ; Housni A. ; Lamire M. ; Mansouri I. ; Olazcuaga R. ; Le Flem G. ; *J. Alloys and Comp.* **1997**, *262*, 49.

(8) Bykov D. M. ; Gobechiya E. R. ; Kabalov Yu. K. ; Orlova A. I.; Tomolin S. V. ; *J. Solid State Chem*. **2006**, *179,* 3101.

(9) Hong H. Y-P. ; *Mater. Res. Bull*. **1976**, *11,* 173.

(10) Iglesias J. E. ; Sanz J.; Martinez-Juarez A.; Rojo J. M.; *J. Solid State Chem*. **1997**, *130,* 322.

(11) Paris M. A.; Martinez-Juarez A.; Rojo J. M.; Iglesias J. E.; Sanz J.; *Chem. Mater.* **1997**, *9,* 1430.

(12) Mentre O. ; Abraham F. ; Deffontaines B. ; Vast P. ; *Solid State Ionics.*. **1994**, *72,* 293.

(13) Woodcock D. A. ; Lightfoot P. ; R. I. Smith R. I. ; *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2631

(14) Masquelier C. ; Wurm C. ; Rodriguez-Carjaval J. ; Gaubicher J. ; Nazar L. ; *Chem. Mater.* **2000**, *12,* 525.

(15) Chakir M. ; El Jazouli A. ; de Waal D. ; *J. Solid State Chem*. **2006**, *179*, 1883.

(16) Aatiq A. ; Ménétrier M. ; Croguennec L. ; Suard E. ; Delmas C. ; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2971.

(17) Catti M. ; Stramare S. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137,* 489.

(18) Leclair A. ; Borel M.-M. ; Grandin A. ; Raveau B. ; *Acta Cryst*. **1989**, *C45*, 699.

(19) Gopalakrishan J. ; Kasthuri Rangan K. ; *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 745.

(20) Fakrane O. ; Aatiq F. ; Lamire M. ; El Jazouli A. ; Delmas C. ; *Ann. Chim. Sci. Mater.* **1998**, *23,* 81.

(21) Alamo J. ; Roy R. ; McKinstry H. A. ; *Bull. Amer. Cer*. *Soc.* **1982**, *61,* 333.

(22) Alamo J. ; Roy R. ; *J. Mater. Sci.* **1986**, *21,* 444.

(23) Lenain G. E. ; McKinstry H. A. ; Alamo J. ; Agrawol D. K. ; *J. Mater. Sci*. **1987**, *22*, 17.

(24) Brochu R. ; El-Yacoubi M. ; Louer M. ; Serghini A . ; Alami M. ; Louer D. ; *Mater. Res. Bull*. **1997**, *32-1*, 15

(25) Alamo J. ; *Solid State Ionics*. **1993**, *63-65,* 547.

(26) Delmas C. ; Cherkaoui F. ; Hagenmuller P. ; *Mater*. *Res. Bull.* **1986**, *21,* 469.

(27) Senbhagaraman S. ; Umarji A. M. ; *J. Solid State Chem*. **1990**, *85*, 169.

(28) Brown I. D. ; *Structure and Bonding in Crystals* **1981**, *2,* 1.

(29) Brese N. E. ; O'Keeffe M. ; *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192.

(30) Bakhaus K. ; Cherkaoui F. ; Benadad A. ; El Jouhari N. ; Savariault J.M. ; Dexpert Ghys J. ; *J. Solid State Chem*. **1999**, *146,* 499.

(31) Aono H. ; Itagaki Y. ; Sadaoka Y. ; *Sensors and Actuators B,* **2007**

(32) Goodenough J. B. ; Hong H. Y-P. ; Kafalas J. A. ; *Mater. Res. Bull*. **1976**, *11*, 203.

(33) Verissimo C. ; Garrido F. M. S. ; Alves O. L. ; Calle P. ; Martinez-Juarez A. ; Iglesias J. E. ; Rojo J. M. ; *Solid State Ionics*, **1997**, *100,* 127.

(34) Delmas C. ; Viola J. C. ; Olazcuaga R. ; Le Flem G. ; Hagenmuller P. ; *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16,* 83.

(35) Maldanodo Manso P. ; Losilla E. R. ; Martinez-Laru M. ; Aranda M. A. G. ; Bruque S. ; Mouahid F. E. ; Zahir M. ; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1879.

(36) Hasegawa Y. ; Imanaka N. ; *J. Alloys and Comp*. **2005**, *408-412*, 661.

(37) Imanaka N. ; Itaya M. ; Veda T. ; Adachi G.; *Solid State Ionics*. **2002**, *154-155*, 319.

(38) Köhler H. ; Schultz H. ; Melnikov O. ; *Mater. Res. Bull*. **1983**, *18*, 1143.

(39) Wuensh B. J. ; Schioler L. J. ; Prince E. ; "Proceedings of the conference on High temperature Solid Oxide Electrolytes, August 16-17, 1983"; Cations Conductors; **1983,** *2*, 55.

(40) Köhler H. ; Schultz H. ; *Mater. Res. Bull*. **1985**, *20*, 1461.

(41) Boilot J. P. ; Collin G. ; Colomban P. ; *J. Solid State Chem.* **1988***, 73,* 160.

(42) Mazza D.; *J. Solid State Chem*. **2001**, *156*, 154.

(43) Aatiq A. ; Ménétrier M. ; El Jazouli A. ; Delmas C.; *Solid State Ionics.* **2002**, *150*, 391.

(44) Cushing B. L. ; Goodenough J. B. ; *J. Solid State Chem*. **2001**, *162*, 176.

(45) Masquelier C. ; Padhi A. K. ; Nanjundaswamy K. S. ; Goodenough J. B. ; *J. Solid State Chem*. **1998**, *135*, 228.

(46) Brussereau L. ; Olazcuaga R. ; Dance J. M. ; Delmas C. ; Le Flem G. ; *J. Alloys and Comp.* **1992**, *188*, 110.

(47) Boireau A. ; Soubeyroux J. L. ; Olazcuaga R. ; Delmas C. ; Le Flem G. ; *Solid State Ionics* **1993,** *63-65*, 484.

(48) Tillement O. ; Angenault J. ; Couturier J. C. ; Quarton M. ; *Solid State Ionics*. **1991**, *44*, 299.

(49) Aatiq A. ; Delmas C. ; El Jazouli A. ; *J. Solid State Chem*. **2001**, 158, 169.

(50) Boilot J. P. ; Salanie J. P. ; *Mater. Res. Bull*. **1979**, *14*, 1469.

(51) Alamo J. ; Roy R. ; *Comm. Amer. Cer. Soc*. **1984**, *67*, C78.

(52) Woodcock D.A. ; Lightfoot P. ; Ritter C. ; *Chem. Com.* **1998**, 107.

(53) Pet'Kov V. I. ; Orlova A. I. ; *Inorg. Mater*. **2003**, *39,* 1013.

(54) Pet'Kov V. I. ; Orlova A. I. ; Kasantsev G. N. ; *J. Thermal Anal. Calorim.* **2001**, *66*, 623.

(55) Woodcock D. A. ; Lightfoot P. ; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9,* 2907.

(56) Catti M. ; Comotti A. ; Di Blas S. ; *Chem. Mater.* **2003**, *15,* 1628.

(57) Brochu R. ; Loüer M. ; Alami M. ; *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32,* 113.

(58) Govindan Kutty K. V. ; Asuvathraman R. ; Sridharan R. ; *J. Mater. Sci.* **1998**, *33,* 4007.

(59) Limaye S. Y. ; Agrawal D. K. ; Roy R. ; Mehrotra Y. ; *J. Mater. Sci.* **1991**, *26,* 93.

(60) Oota T. ; Yamai I. ; *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, *69,* 1.

(61) Petit D. ; Sapoval B. ; *Solid State Ionics.* **1986**, *21,* 293.

(62) Iglesias J. E. ; Pecharroman C. ; *Solid State Ionics*. **1998**, *112,* 309.

(63) Catti M.; Stramare S. ; Ibberson R. M. ; *Solid State Ionics.* **1999**, *123,* 173.

(64) Catti M.; Morgante N. ; Ibberson R. M. ; *J. Solid State Chem*. **2000**, *152,* 340.

(65) Padma Kumar P. ; Yashonath S. ; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105,* 6785.

(66) Sudreau F. ; Petit D. ; Boilot J. P. ; *J. Solid State Chem*. **1989**, *83,* 78.

(67) Arbi K. ; Ayadi Trabelsi M. ; Sanz J. ; *J. Mater. Chem*. **2002**, *12,* 2985.

(68) Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Parent C. ; Rabardel L. ; Le Flem G. ; *J. Solid State Chem*. **1994**, *110*, 350.

(69) Heintz J. M. ; Rabardel L. ; Al Qaraoui M. ; Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Le Flem G. ; *J. Alloys Comp*. **1997**, *250*, 515.

(70) Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Parent C. ; Rabardel L. ; Delmas C. ; Le Flem G. ; *J. Alloys Comp*. **1992**, *118*, 117.

(71) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137*, 423.

(72) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *J. Alloys Comp*. **2001**, *323-324,* 540.

(73) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Solid State Ionics*. **2002**, *154-155*, 767.

(74) Kobayashi Y. ; Egawa T. ; Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1649.

(75) Bois L. ; Guittet M.J. ; Carrot F. ; Trocellier P. ; Gauthier-Soyer M. ; *J. Nucl. Mater.* **2001**, *297,* 129.

# Chapitre II

# Synthèse et techniques

# Chapitre II

## Synthèse et techniques

Ce chapitre rassemble toutes les méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail :

les différentes voies de synthèse, de mise en forme et de frittage, de même que les techniques utilisées pour caractériser la structure et les propriétés physiques, telles que la diffraction des rayons X et des neutrons, la microscopie électronique en transmission, la RMN du solide ou encore la spectroscopie d'impédance.

# 1. Synthèse

Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse des composés NASICON $LiZr_2(PO_4)_3$[1,2] et $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$.[3,4] Ces voies classiques ont donc été appliquées à l'ensemble des compositions étudiées, mais les difficultés rencontrées dans la préparation de certaines phases ont conduit à la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de chimie douce par complexes polymérisables.

## 1.1. Synthèse par voie solide

La voie solide-solide classique à haute température est la plus couramment utilisée pour la synthèse de poudres cristallisées des composés NASICON.[1,2] Les produits de départ ($Li_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $Ln_2O_3$, $ZrO_2$ et $NH_4H_2PO_4$), pris en proportions stœchiométriques, sont mélangés intimement dans un mortier d'agate. Afin de décomposer les carbonates, une première étape de recuit est effectuée dans un creuset en platine à 600°C pendant 4 heures. La poudre obtenue est ensuite pastillée, à l'aide d'une presse uniaxiale, dans un moule de 13 mm de diamètre sous une pression d'environ 10 tonnes. La température du second recuit entre 1000°C et 1200°C dépend de la composition de la phase. Deux impuretés sont parfois observées : $ZrP_2O_7$ qui peut être éliminée par un second recuit à la même température et $Zr_2O(PO_4)_2$ qui, elle, ne peut être éliminée par un traitement thermique supplémentaire.

Remarque : les carbonates sont conservés dans une étuve à 100°C afin d'éviter tout risque d'hydratation tandis que les oxydes de terre rare $Ln_2O_3$ sont chauffés 12H à 1000°C avant utilisation afin de supprimer les traces éventuelles de $Ln(OH)_3$.

## 1.2. Synthèse par voie solide avec broyage planétaire

Cette méthode a été employée par Tamura et al. pour la synthèse de composés de formule générale $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$.[3] Elle permet de former des grains de très petite taille améliorant ainsi la réactivité des produits.

Principe du broyeur planétaire :

Le broyeur planétaire du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine permet de travailler avec deux jarres simultanément.

Les poudres sont versées dans des jarres qui contiennent chacune 6 billes d'environ 10 mm de diamètre. Les jarres sont ensuite couvertes et solidement fixées sur des plates-formes, tournantes et indépendantes, elles-même fixées sur un plateau qui tourne en sens inverse (figure II. 1).

La réduction de la taille des grains résulte des chocs entre l'appareillage (jarres + billes) et la

poudre. Afin de réduire au maximum les risques de pollution de l'échantillon, due à la corrosion des jarres et des billes, on utilise un appareillage en zircone. Cette technique ne permet de travailler qu'avec de petites quantités (~1 g).

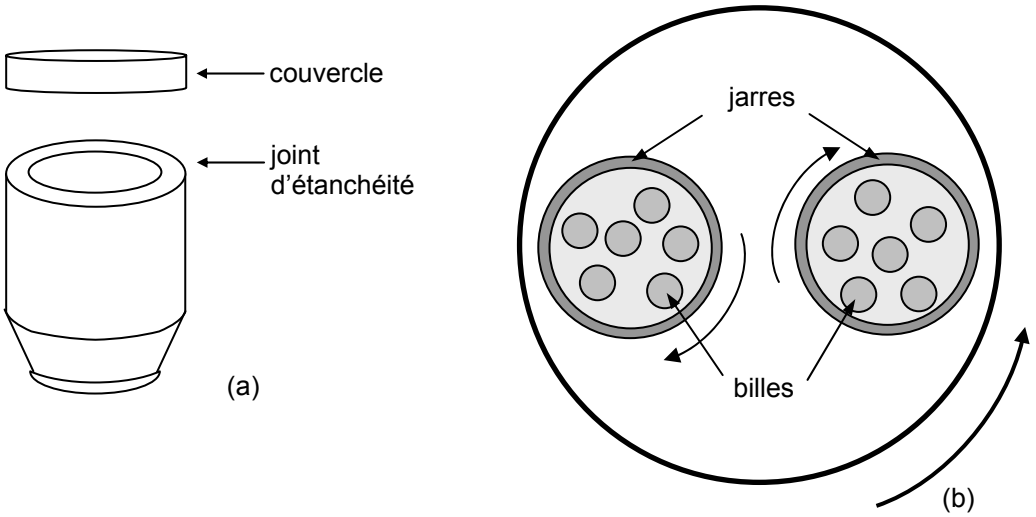



**Figure II. 1 :**
Schéma d'une jarre (a) et du principe de rotation du broyeur planétaire (b)

Les composés de départ ($Li_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $Ln_2O_3$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et $NH_4H_2PO_4$) sont introduits en proportions stœchiométriques et broyés pendant 12 heures à une vitesse d'environ 700 tours/minute. On obtient une phase amorphe métastable qui est ensuite pastillée avant de subir un recuit de 12 heures entre 900°C et 1200°C selon la composition de la phase.

## 1.3. Synthèse par voie sol-gel

La voie sol-gel est une méthode connue déjà appliquée à la synthèse de composés de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$.[4] Les composés $Li_2CO_3$, $Ln_2O_3$ et $ZrOCl_2$ $8H_2O$ sont dissous en proportion stœchiométrique dans l'acide nitrique dilué (~2N). L'addition d'une solution aqueuse de $NH_4H_2PO_4$ provoque alors l'apparition d'un gel dont l'eau est ensuite évaporée. Le précipité obtenu est séché, broyé puis pastillé avant d'être chauffé par recuits successifs dont la température dépend de la composition.

## 1.4. Méthode des complexes polymérisables

Cette méthode de Pechini modifiée[5] (figure II. 2) consiste à distribuer uniformément puis à immobiliser les cations de la phase dans un réseau rigide de polyesters ramifiés qui est ensuite éliminé par recuit. Les tailles des grains obtenus sont très inférieures à celles issues des synthèses par voie solide classique, augmentant ainsi la réactivité. De plus, la décomposition du polymère lors du recuit permet un apport d'énergie supplémentaire pour la

cristallisation de la phase. Ainsi ce procédé favorise-t-il la formation de phases parfois difficiles à synthétiser par voie classique.

Les composés de départ sont pesés en proportions stœchiométriques.

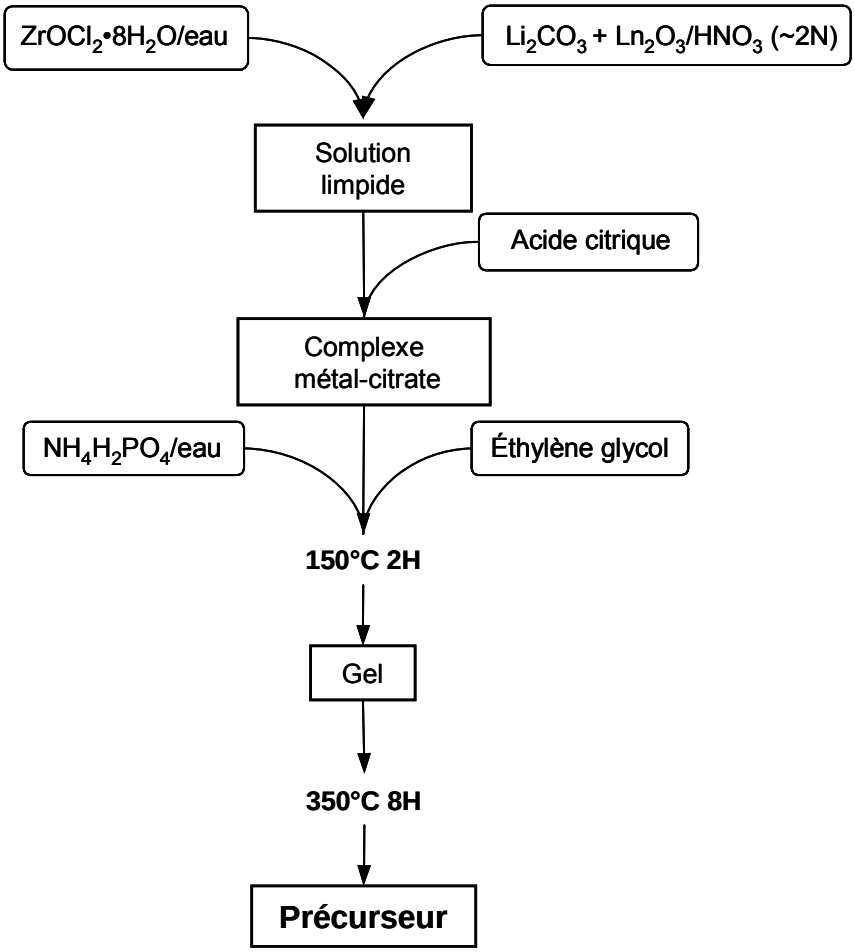



**Figure II. 2 :**
Synthèse par méthode complexe polymérisable : méthode Pechini modifiée

Des solutions de $Li_2CO_3$ ($Na_2CO_3$) et $Ln_2O_3$ dissous dans l'acide nitrique dilué (~2N) sont mélangées à une solution aqueuse de $ZrOCl_2$ $8H_2O$. Un large excès d'acide citrique (CA) (rapport molaire CA/M = 15/1 avec M = [Li] + [La] + [Zr]) est ajouté au mélange qui est maintenu sous agitation pendant une heure de sorte à favoriser la formation des complexes cations-citrate. On ajoute ensuite une solution aqueuse de $NH_4H_2PO_4$ ainsi que l'éthylène glycol (EG) (rapport molaire CA/EG = 1/4). La réaction polyestérification entre CA et EG est accélérée par chauffage à 100°C conduisant à la formation d'un gel visqueux qui est séché à 150°C. La pyrolyse du polymère est effectuée à 350°C. On obtient alors un solide noir appelé « précurseur ». Une analyse thermique ATD/ATG montre que ce précurseur se décompose à environ 500°C. On effectue plusieurs recuits successifs entre 500°C et 1100°C en suivant l'évolution de la cristallisation de la phase par diffraction des rayons X.

# 2. Analyses thermiques

## 2.1. ATD/ATG

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) permettent de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon ainsi que son comportement thermique (fusion, cristallisation, transition de phase). Elles ont été réalisées à l'aide d'un appareil Thermal Analysis Instruments SDT 2960. L'échantillon ainsi que la référence ($\alpha$-$Al_2O_3$) sont placés dans des nacelles de platines suspendues au fléau d'une balance équipée d'un détecteur optique, deux thermocouples mesurant simultanément la température de chaque nacelle. Les mesures ont été réalisées sous air entre la température ambiante et 1200°C. La quantité d'échantillon utilisée est de l'ordre de 20 mg.

## 2.2. Dilatométrie

Une étude dilatométrique doit être effectuée préalablement aux essais de frittage. Cette technique permet de mesurer en fonction de la température et du temps, l'évolution du retrait dû au rapprochement des grains au sein de la pastille. Les mesures ont été effectuées grâce à un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de construction verticale avec un équipement en alumine fonctionnant dans une gamme de température allant de 20 à 1600°C.

# 3. Mise en forme et frittage

## 3.1. Mise en forme

### 3.1.1. Pressage uniaxial

Les mesures de RMN du solide en température et de conduction ionique sont réalisées sur des pastilles de 5 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. Pour faciliter l'étape de pastillage on ajoute à la poudre quelques gouttes d'alcool polyvinylique (éliminé par chauffage de 6h à 500°C) et on broie l'ensemble. Le mélange est ensuite pressé uniaxialement dans un moule de 5 mm de diamètre sous environ 7500 bars.

### 3.1.2. Pressage isostatique

Le pressage isostatique permet de compacter les poudres uniformément et de compenser les cassures qui se forment perpendiculairement à l'axe de pressage lors du pastillage uniaxial.

Les pastilles sont placées dans un ballon de baudruche vidé d'air puis introduites dans la

chambre d'une presse isostatique hydraulique.

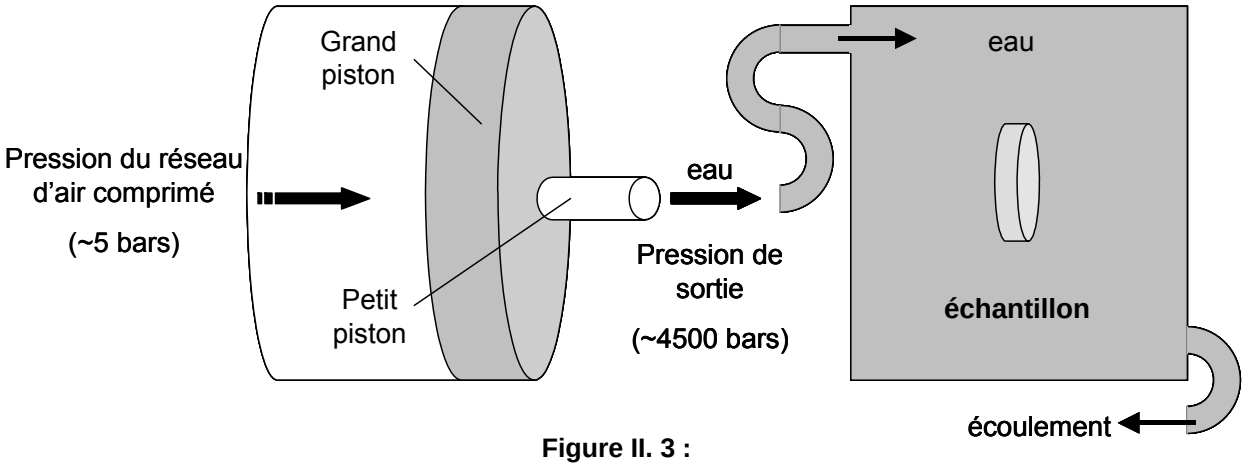



**Figure II. 3 :**
Principe de fonctionnement de la presse isostatique

Le principe de fonctionnement de la presse est présenté en figure II. 3. Il repose sur la relation P = F/S où P est la pression, F la force et S la surface sur laquelle la force est exercée. Une force relativement faible est appliquée sur une grande surface et transmise à la surface plus petite d'un piston qui sert à compresser l'eau présente dans la chambre dans laquelle se trouve l'échantillon. La pression est ainsi multipliée et peut atteindre 5000 bars. Pour les échantillons étudiés on utilise une pression d'environ 4500 bars.

## 3.2. Frittage

L'étude des propriétés physiques, notamment la conduction ionique, nécessite l'utilisation d'échantillons de compacités élevées. En effet, la présence de défauts microstructuraux tels que les joints de grains ou les pores peuvent interférer dans les mesures de propriétés électriques rendant difficile l'extraction de la contribution des grains à la conduction ionique.
Les composés NASICON sont connus pour présenter des compacités relativement faibles (entre 60 et 70%).[6,7] De plus, la synthèse par la méthode des complexes polymérisables entraîne la formation de grains de petites tailles qui s'agglomèrent entre eux et qui rendent difficile l'étape de pastillage.

### 3.2.1. Broyage planétaire

Le broyage planétaire permet l'obtention de grains de taille uniforme nécessaires à la préparation d'échantillons de compacités élevées. Il est appliqué ici sur la phase déjà synthétisée.
Afin de réduire les risques de pollution, on utilise un appareillage (jarres + billes) en zircone. Une masse d'environ 0,3 g de poudre est introduite dans chaque jarre ainsi que 6 billes d'environ 10 mm de diamètre. On ajoute ensuite de l'éthanol jusqu'à couvrir les billes. Le

broyage des grains dans cette suspension permet une meilleure dispersion et réduit la violence des chocs. En effet, les broyages réalisés sans éthanol conduisent rapidement à la formation de poudres amorphes. La vitesse de broyage utilisée est d'environ 500 tours/min. A la fin de la manipulation, l'éthanol est éliminé par évaporation.

### 3.2.2. Ajout d'agents de frittage

Afin d'améliorer le frittage d'échantillons, il est possible d'utiliser des aides chimiques telles que ZnO,[8] $LiNO_3$,[9] $TiO_2$[10] ou $B_2O_3$[11] qui fonctionnent comme des liants au sein de la pastille. Ajoutées à la phase après la synthèse, elles ne doivent pas s'insérer dans le composé mais favoriser la croissance des grains et réduire la résistance des joints de grains en formant un flux qui permet la diffusion de la matrice.
Pour l'étude de l'influence de ces aides chimiques sur le frittage, celles-ci ont été mélangées en différentes proportions aux échantillons par broyage planétaire puis l'ensemble est pastillé. Afin de comparer leur efficacité, l'ensemble des pastilles a subi le même traitement thermique de 6H à 900°C.

### 3.2.3. Frittage « flash »

Le frittage « flash » permet de densifier les pastilles en réduisant les risques de décomposition de la phase. Il consiste à introduire dans un four chaud (1300°C à 1450°C selon la composition) la pastille placée dans un creuset de platine. Après 5 minutes, on effectue une trempe à l'air.

### 3.2.4. Compression isostatique à chaud

Ces tests ont été réalisés au Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces de l'Université de Limoges. La Compression Isostatique à Chaud (CIC) ou Hot Isostatic Pressing (HIP) consiste à appliquer sur l'échantillon une pression gazeuse (Argon) à chaud, afin d'obtenir une densification isotrope et un matériau homogène. Pour les échantillons ayant une porosité ouverte, il est nécessaire d'enfermer le produit dans une enveloppe de Pyrex, qui sert de paroi étanche et transmet la pression au matériau. Nos échantillons ont d'abord été compactés isostatiquement à froid dans une gaine en latex sous une pression de 200 MPa pendant 2 minutes. Le barreau obtenu a ensuite été placé dans un tube de Pyrex. L'espace libre entre le produit et la paroi a été garni avec du nitrure de bore pour constituer une barrière de diffusion et éviter toute réaction entre le produit et le Pyrex. L'ensemble a été dégazé sous un vide de $10^{-3}$ mbar pendant une dizaine d'heure à 450°C, puis le tube a été scellé sous vide avant d'être placé dans l'enceinte de compression isostatique à chaud. Le cycle de température et de pression subi par l'échantillon est

représenté sur la figure II. 4.

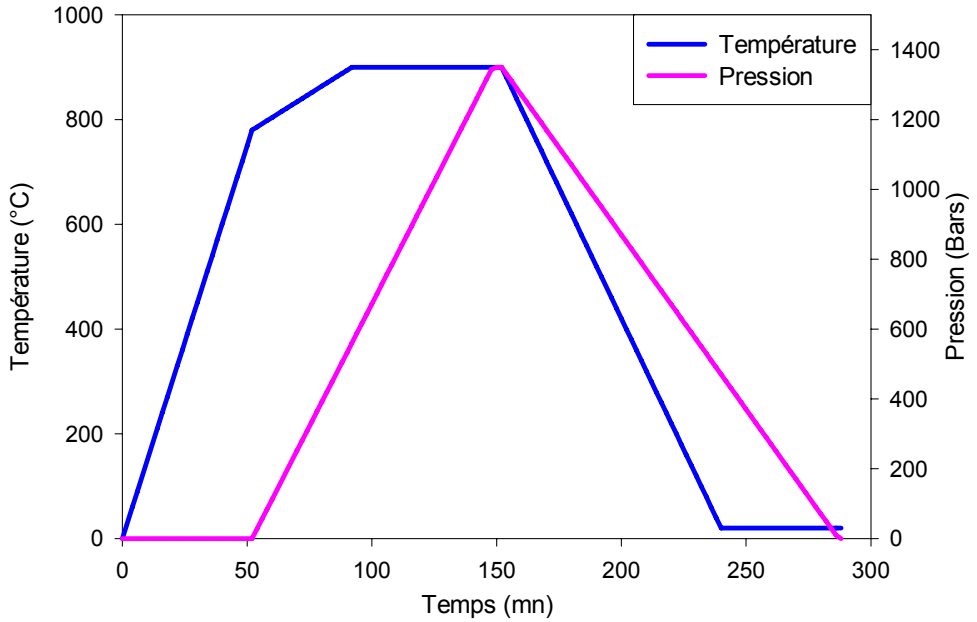



**Figure II. 4 :**
Cycle de température et de pression en compression isostatique à chaud

### 3.2.5. Frittage par micro-ondes

Les essais de frittage par micro-ondes ont été réalisés au Laboratoire CRISMAT de l'Université de Caen. Le chauffage par micro-ondes repose sur un mécanisme de pertes diélectriques consécutif à la présence d'un champ électrique et qui dépend du facteur de perte du matériau considéré. Les échantillons ont été chauffés en mode Transverse Electrique TE103 avec un champ électrique E parallèle à l'axe de la pastille et une puissance de l'ordre de 250 W. Le temps d'irradiation est inférieur à une minute. Avec ce mode, le matériau est très absorbant (chauffage volumique à cœur) mais il se refroidit très rapidement par sa surface.

### 3.2.6. Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering – SPS)

Les tests de frittage SPS ont été effectués à la Plate Forme Nationale de Frittage Flash du CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Le frittage flash par plasma est une technique de densification rapide des pastilles. Elle diffère des méthodes classiques par la source de chaleur qui n'est pas externe mais qui est obtenue par le passage d'un courant à travers l'enceinte et l'échantillon lui même, si celui-ci est conducteur. L'échantillon est placé dans un moule en graphite de 8 mm de diamètre sur lequel on exerce une pression uni-axiale. On applique ensuite un courant continu de quelques volts et 8000 A par impulsions de 3 ms. Cette technique permet d'atteindre des

températures élevées (1000°C) très rapidement et ainsi de réduire les risques de décomposition en température de la phase.
Les pastilles obtenues subissent ensuite un recuit de 5h à 800°C afin d'éliminer le carbone graphite. Puis, elles sont polies de sorte à régulariser leur géométrie et à éliminer les traces de carbone restantes.

Remarque : la compacité des pastilles est calculée par pesée et mesure de leurs dimensions

# 4. Caractérisation structurale : diffraction sur poudre

## 4.1. Diffraction des Rayons X

### 4.1.1. Température ambiante

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont enregistrés grâce à un diffractomètre Panalytical X'pert Pro (mode $\theta/\theta$, échantillon fixe) muni d'un détecteur linéaire X'celerator. La radiation utilisée est celle du cuivre ($K\alpha_1$ / $K\alpha_2$ : 1.54056 Å / 1.54433 Å).

Deux types de diagrammes sont enregistrés :

- les diagrammes dits de « routine », utilisés pour le suivi de cristallisation des phases, sont enregistrés entre 5° et 60° $2\theta$ avec un pas de 0.033° et un temps de comptage par pas de 50 s sur des échantillons lissés.
- les études structurales sont menées à partir de diagrammes enregistrés entre 5° et 110° $2\theta$ (les diagrammes de nos composés n'apportant pas d'information au delà de 110°) avec un pas de 0.017° et un temps de comptage de 250 s par pas. Afin de limiter les erreurs dues à l'orientation préférentielle, les enregistrements sont effectués sur des échantillons saupoudrés.

### 4.1.2. Thermodiffraction

Les diagrammes sont enregistrés sur le même diffractomètre, équipé d'un four Anton Paar HTK 1200 entre 8° et 110° $2\theta$ avec un pas de 0.017° et un temps de comptage de 200 s par pas. Un délai de 20 minutes est appliqué après chaque augmentation de 100°C.

## 4.2. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est indispensable à la détermination des positions des atomes d'oxygène. En effet, ce sont des atomes légers qui ont un facteur de diffusion atomique trop faible aux rayons X pour être localisés avec une bonne précision.
Les diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés entre 0° et 140° $2\theta$, pour un

temps total d'acquisition de 4 H, sur le diffractomètre D2B du réacteur à haut flux de l'Institut Laüe Langevin (ILL) à Grenoble. D2B est un diffractomètre haute résolution à deux axes caractérisé par un angle de take off de 135°. La longueur d'onde des neutrons $\lambda \approx 1.57$ Å est sélectionnée par réflexion sur le plan (335) d'un monochromateur focalisant le germanium. Le multidétecteur courbe est constitué de 64 détecteurs $^3$He espacés de 2.5°. Le diagramme final est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 64 détecteurs. Pour l'enregistrement, l'échantillon est placé dans un container en vanadium.

## 4.3. Résolution structurale

Après détermination du décalage de zéro et affinement des paramètres de maille en mode « pattern matching », les diagrammes sont affinés par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof[12] et les calculs de Fourrier différence permettant la localisation des atomes sont effectués grâce au logiciel GFOURIER.[13]

### 4.3.1. Méthode de Rietveld[14]

La méthode de Rietveld consiste à ajuster le profil calculé sur le profil observé, à partir d'une hypothèse structurale, en tenant compte des intensités diffractées et du profil du diffractogramme de poudre. Cette méthode est basée sur la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la fonction suivante :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{où :}$$

- $W_i$ : poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec $w_i = 1/s_i^2$ ($s_i$ étant la variance assignée à l'observation $y_i$)
- $y_i$ : intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $y_{ic}$ : intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Le calcul d'intensité en chaque point i de position $2\theta$ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ci}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + S\sum_K L_k F_K^2 \Omega_{iK}(2\theta_i - 2\theta_K) A_K P_K \quad \text{où :}$$

- $y_{bi}$ : intensité du fond continu
- S : facteur d'échelle
- $L_K$ : facteur de Lorentz-polarisation
- $F_K$ : facteur de structure
- $\Omega_{iK}$ : fonction de profil
- $A_K$ : fonction d'asymétrie

- $P_K$ : fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle

L'intensité du fond continu ($y_{bi}$) est estimée par interpolation entre des points sélectionnés.

La fonction de forme normalisée $\Omega_{iK}$ modélise la répartition de l'intensité autour du pic « K » à la position $\theta_K$. La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de diffraction X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{iK}(2\theta) = \eta L(2\theta,H) + (1-\eta)G(2\theta,H) \quad \text{où :}$$

- $L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_K}[1 + 4(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_k})^2]^{-1}$

- $G(2\theta) = \frac{2}{H_K}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\exp[-4\ln 2(\frac{2\theta - 2\theta_K}{H_k})^2]$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe.

La largeur à mi-hauteur $H_K$ est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres U,V et W :

$$H_K^2 = U\text{tg}^2\theta + V\text{tg}2\theta + W$$

La minimisation de la fonction conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II. 1 :** paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld[14]

| | |
|---|---|
| Paramètres structuraux | Paramètres de maille<br>Positions atomiques<br>Taux d'occupation des sites<br>Facteurs d'agitation thermique* |
| Paramètres de profils de raies | Facteur d'échelle<br>Forme des raies<br>Paramètres de résolution (U, V, W)<br>Asymétrie des raies |
| Paramètres d'enregistrement | Décalage de zéro<br>Bruit de fond |

*Remarque : au cours des affinements par le programme Fullprof, afin de limiter le nombre de paramètres à affiner, les mêmes facteurs d'agitation thermique sont attribués aux atomes de même nature.

### 4.3.2. Facteurs de confiance de l'affinement Rietveld[14]

Plusieurs facteurs de confiance sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le résidu de profil : $$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

- Le résidu pondéré du profil : $$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

- Le résidu de Bragg : $$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k}$$

$I_k$ est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée $\Omega_{ik}$ selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

- Le résidu attendu : $$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. La valeur N+P+C représente ainsi le nombre de degrés de liberté et ce résidu dépend donc essentiellement de la statistique de comptage.

- La valeur du fit : $$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

## 5. Résonance magnétique nucléaire

Les expériences RMN ont été effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 (DSX), pour les températures comprises entre environ -150°C et 150°C, et au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température à Orléans pour les températures allant de l'ambiante jusqu'à

1000°C. Les expériences de dynamique (mesures de $T_1$) ont été réalisées à l'aide d'une sonde statique afin d'atteindre une large gamme de température allant de -150°C à 1000°C, tandis qu'une sonde équipée de la rotation à l'angle magique (Magique Angle Spinning – MAS) a été utilisée pour les expériences de haute résolution.

Le tableau II. 2 donne les principales caractéristiques des noyaux présents dans les échantillons étudiés. Parmi ceux-ci, les noyaux en importante abondance naturelle tels que $^{7}$Li, $^{31}$P et $^{139}$La sont les plus intéressants. Cependant, $^{139}$La possédant un fort moment quadripolaire, source de difficultés d'observation, nos études se sont limitées aux noyaux $^{7}$Li et $^{31}$P.

**Tableau II. 2 :** Caractéristiques des noyaux présents dans les échantillons étudiés.

| Noyau | Spin | Abondance (%) | $\gamma$ ($10^6$ rd $s^{-1}T^{-1}$) | $Q10^{-28}m^2$ | Sensibilité relative | $\nu_0$ à 2.3488T |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{6}$Li | 1 | 7.42 | -39.368 | $-8.4\ 10^{-4}$ | $8.5\ 10^{-3}$ | -14.716 |
| $^{7}$Li | 3/2 | 92.58 | -103.901 | -0.045 | 0.29 | -38.863 |
| $^{91}$Zr | 5/2 | 11.23 | 24.958 | -0.21 | $9.48\ 10^{-3}$ | 9.33 |
| $^{138}$La | 5 | 0.089 | -32.292 | -0.47 | $9.9\ 10^{-2}$ | -13.193 |
| $^{139}$La | 7/2 | 99.91 | -37.7879 | 0.21 | $5.92\ 10^{-2}$ | -14.126 |
| $^{31}$P | ½ | 100 | -108.394 | 0 | $6.6\ 10^{-2}$ | -40.481 |
| $^{17}$O | 5/2 | 0.037 | -36.280 | $62.6\ 10^{-2}$ | $2.91\ 10^{-2}$ | -3.628 |

$^{31}$P possédant un spin ½, il est soumis aux interactions dipolaires (homo et hétéro-nucléaires) et de déplacement chimique. Ses propriétés de relaxation seront donc essentiellement gouvernées par les interactions dipolaires. Le noyau $^{7}$Li est dit quadripolaire car il possède un spin 3/2 et est donc soumis en plus à l'interaction quadripolaire. Celle-ci est très faible du fait du faible moment quadripolaire. Sa relaxation sera donc également essentiellement gouvernée par l'interaction dipolaire. Les fréquences de résonance du phosphore $^{31}$P et du lithium $^{7}$Li sont respectivement $\nu_0$ ($^{31}$P) = 121.444 MHz et $\nu_0$ ($^{7}$Li) = 116.589 MHz. L'amplitude du champ radio fréquence utilisé pour le $^{31}$P est $\nu_1$ = 70 kHz. L'excitation des noyaux de $^{7}$Li, d'amplitude $\nu_1$ = 64 kHz, est non sélective, c'est à dire qu'elle permet d'irradier l'ensemble des transitions (la transition centrale entre les niveaux 1/2 et -1/2 ainsi que les transitions satellites entre 1/2 et 3/2 d'une part et entre -1/2 et -3/2 d'autre part).

## 5.1. Expériences MAS (rotation à l'angle magique)

La RMN du solide utilisée en mode MAS, à température ambiante, permet de distinguer les sites chimiquement différents occupés par les atomes. En Effet, la résonance des noyaux observés est influencée par l'environnement chimique de ceux-ci à travers l'interaction de déplacement chimique. Par exemple, le noyau $^{31}$P est particulièrement intéressant puisqu'il

est sensible à la présence ou non d'atomes de lanthane en seconds voisins et apporte donc des informations sur la répartition de ces cations au sein du réseau.

### 5.1.1. Expériences 1D

Les matériaux solides présentent des spectres RMN avec des raies larges comparés à ceux des liquides. Cela s'explique par le fait que les atomes du solide ont des positions fixes (aux vibrations près) ce qui n'est pas le cas dans les liquides où les interactions sont moyennées par le mouvement brownien des molécules.

Les expérience MAS permettent de s'affranchir d'une partie de ces interactions et d'observer sur le spectre des raies isotropes dont les positions ne dépendent que du déplacement chimique. L'échantillon est introduit sous forme de poudre dans un rotor de 4 mm dont le bouchon est équipé d'ailettes qui sont entraînées par un flux d'air et permettent ainsi la mise en rotation. La rotation du rotor sur lui même, incliné à 54.74° (angle magique) par rapport à la direction du champ $B_0$, permet de réduire les interactions dipolaires et quadripolaires et l'anisotropie de déplacement chimique. Le logiciel DMFIT[15] est utilisé pour obtenir les grandeurs caractéristiques de chacune des raies composant un spectre : la largeur de raie, sa forme (gaussienne ou lorentzienne ou mélange des deux), les positions des pics et le pourcentage de chaque contribution. Un exemple de spectre 1D est présenté en figure II. 5 tandis que les paramètres des expériences utilisées pour les noyaux $^{31}P$ et $^{7}Li$ sont rassemblés dans le tableau II. 3.

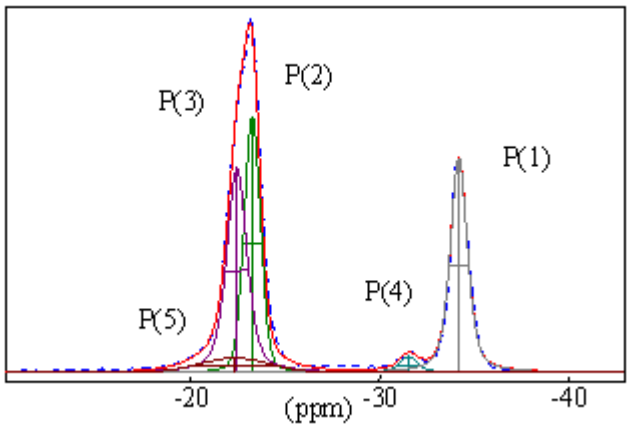



**Figure II. 5 :**
Exemple de spectre RMN 1D MAS du $^{31}P$

**Tableau II. 3 :** Paramètres des expériences RMN 1D du $^{31}P$ et du $^{7}Li$

| Noyau | $^{31}P$ | $^{7}Li$ |
|---|---|---|
| Longueur d'impulsion | 3.57 µs | 4.5 µs |
| Temps mort | 10 µs | 7.14 µs |
| Temps de recyclage | 1000 s | 3 s |
| Fréquence de résonance | 121.443 MHz | 116.589 MHz |
| Vitesse de rotation Mas | 10 kHz | 10 kHz |
| Nombre de scan | 8 | 32 |
| Nombre de points | 1024 | 1024 |
| Référence 0 ppm | $H_3PO_4$ (85%) | LiCl |

### 5.1.2. Expériences 2D

Si la rotation à l'angle magique permet d'améliorer la résolution et la sensibilité des expériences RMN, elle supprime également le couplage dipolaire. Ce couplage permet pourtant d'obtenir des informations sur la topologie du milieu par l'intermédiaire des liaisons à travers l'espace induites par cette interaction. Afin de déterminer la connectivité entre les noyaux d'une même espèce, il est alors nécessaire de procéder à des expériences double quanta. Le noyau $^{31}P$ ayant un spin I = ½, l'expérience double quanta nécessite le couplage de 2 spins. Ainsi dans ce type d'expérience, seuls apparaissent les spins couplés sur le spectre 2D (figure II. 6).

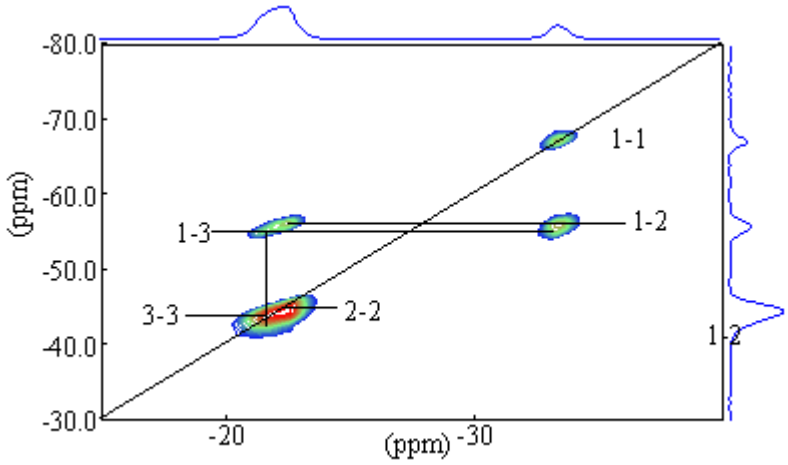



**Figure II. 6 :**
Exemple de spectre RMN 2D MAS du $^{31}P$

L'interaction dipolaire est moyennée à zéro par la rotation à l'angle magique grâce à une seconde modulation induite par une séquence d'impulsion dont l'amplitude du champ radio-fréquence est synchronisée avec la rotation. La séquence que nous avons utilisée est la séquence POSTC7 qui recouple l'interaction dipolaire homonucléaire.[16,17] L'amplitude du champ radio-fréquence est de 70 kHz pour une fréquence de rotation de 10 kHz. Un spectre

de corrélation 2D est symétrique par rapport à la diagonale. Lorsqu'on commence l'acquisition, le signal est caractérisé par les interactions de couplage dipolaire entre les spins. On obtient alors des pics diagonaux intenses qui correspondent au signal normal (couplage entre noyaux de même déplacement chimique) et des pics hors diagonale qui correspondent aux noyaux couplés de déplacements chimiques différents.

L'ensemble des paramètres d'enregistrement des expériences 2D pour le noyau $^{31}P$ est présenté dans le tableau II. 4.

**Tableau II. 4 :** Paramètres des expériences RMN 2D du $^{31}P$

| **Noyau** | **$^{31}P$** |
|---|---|
| Longueur d'impulsion | 3.57 μs |
| Temps mort | 10 μs |
| Temps de recyclage | 40 s |
| Fréquence de résonance | 121.443 MHz |
| Vitesse de rotation MAs | 10 kHz |
| Nombre de scan | 16 |
| Nombre de points | 256*196 |
| Référence 0 ppm | $H_3PO_4$ (85%) |

Le noyau $^{31}P$ possédant un temps de relaxation spin réseau très long (plusieurs dizaines de secondes à température ambiante), les séquences d'acquisition 2D commencent par un peigne de saturation permettant d'utiliser des temps de recyclage courts. Ce peigne est composé d'un série d'impulsions $\pi/2$ séparées par un délai de l'ordre du $T_2$ (temps caractérisant la perte de cohérence de l'aimantation transverse) permettant d'éliminer l'aimantation dans toutes les directions (état paramagnétique hors champ). Ce peigne est alors suivi d'un délai de 40 s permettant à l'aimantation de se reconstituer dans la direction du champ. Une impulsion de $\pi/2$ permet alors d'observer le signal RMN.

## 5.2. Mesures de temps de relaxation spin-réseau

Après application d'une impulsion, le système de spins du noyau étudié est dans un état hors d'équilibre. Les échanges d'énergie avec le réseau permettent alors son retour vers l'équilibre thermodynamique. Le temps mis par les spins à revenir à l'équilibre est appelé temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-réseau et est noté $T_1$. L'inverse de ce temps correspond donc à la vitesse d'échange d'énergie des spins avec le réseau. La mesure des temps de relaxation en fonction de la température apporte donc des renseignements sur la dynamique des noyaux observés au sein du réseau.

Les mesures de temps de relaxation du phosphore $^{31}P$ et du lithium $^{7}Li$ ont été respectivement réalisées aux fréquences de résonance $\nu_0$ = 121.444 MHz et

$\nu_0$ = 116.589 MHz.

La séquence utilisée est la méthode de saturation qui ne nécessite pas de connaître l'ordre de grandeur du $T_1$ et du $t_{90}$. L'évolution de l'amplitude du signal suit la fonction :

$$M(\tau) = M_0\left[1 - 2\alpha \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right]$$

Où $M_0$ représente l'aimantation à l'équilibre, $\alpha$ un paramètre proche de ½ et $\tau$ le temps. Lors de l'expérience, on mesure l'aimantation M en fonction du temps $\tau$ pour chaque température. La valeur du $T_1$ est déterminée par traitement des courbes M = f($\tau$) à l'aide du programme Origin en utilisant l'équation ci dessus.

Pour chaque échantillon, les temps de relaxation sont mesurés entre -150 et 1000°C. Les mesures entre -150 et 150°C ont été effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine. L'échantillon utilisé sous forme de pastille de 5 mm de diamètre est fixé sur un support en Altuglas et placé au centre de la bobine de la sonde. Les basses températures sont atteintes grâce à un courant d'azote tandis que les températures plus élevées sont obtenues par flux d'air chaud. A chaque nouvelle température, un délai de stabilisation d'environ 20 minutes est appliqué avant le début des mesures. Les mesures au-dessus de 150°C ont été effectuées au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température à Orléans, les pastilles sont placées dans un conteneur et entourées de nitrure de bore qui favorise la diffusion de la chaleur. Les hautes températures sont obtenues par chauffage laser ($CO_2$) qui impose un délai de stabilisation court de 3 minutes pour des raisons de stabilité du laser sur une longue période de chauffe. Cette façon de procéder conduit à une faible amplitude de signal et donc à une perte de précision pour les noyaux, comme le $^{31}P$, dont les $T_1$ sont longs. Un étalonnage du laser sur un composé de référence permet d'établir une correspondance entre la puissance de chauffe et la température appliquée au cours de nos expériences.

## 6. Mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en fonction de la fréquence de celle-ci. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de séparer les phénomènes physiques en fonction de leur vitesse : on observe les phénomènes rapides à hautes fréquences et, à l'inverse, les phénomènes lents à basses fréquences. Ces expériences ont été réalisées grâce à un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique 1296.

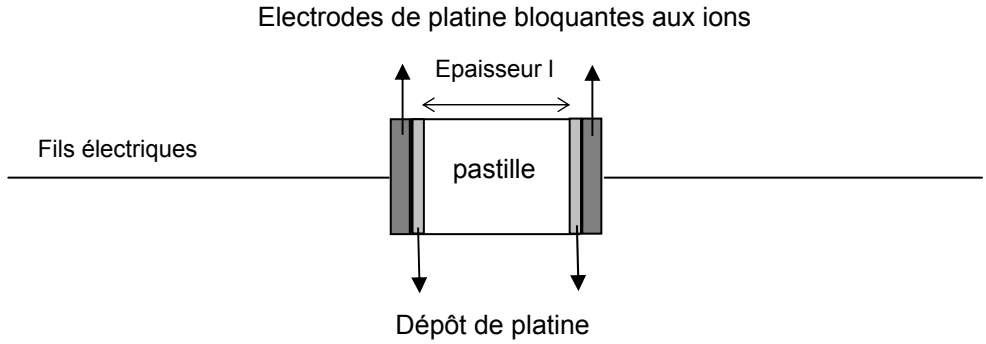



**Figure II. 7 :**
Schéma d'une cellule de mesure

Les mesures sont effectuées sur des pastilles de compacités élevées. Afin d'améliorer le contact électrode-pastille, on effectue un dépôt de platine par pulvérisation cathodique (~15 nm), sur chaque face. Ces dépôts de platine ont été réalisés au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé avec un appareil Sputter Coater POLARON SC7620 (3 minutes, 17 mA). Enfin, la pastille est placée entre deux électrodes de platine bloquantes aux ions (figure II. 7). La cellule de mesure est placée dans un four Carbolite MTF 12/38/250 préalablement étalonné. Les mesures sont réalisées sous azote sec ou sous air, dans une gamme de fréquence allant de 10 MHz à 0.1 Hz.
On ne peut déterminer l'impédance d'un système que si celui-ci est linéaire et stationnaire. On vérifie donc ces deux conditions avant chaque série de mesures.

## 6.1. Linéarité

Un système est linéaire si la réponse du courant I(t) à une perturbation de potentiel U(t) est déterminée par une équation différentielle linéaire d'ordre m sur I(t) :

$$b_0 \frac{d^m I(t)}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} I(t)}{dt^{m-1}} + \cdots + b_m I(t) = a_0 \frac{d^n U(t)}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} U(t)}{dt^{n-1}} + \cdots + a_n U(t)$$

Si la perturbation est sinusoïdale ($U(t) = U_m \sin \omega t$), alors la réponse du système linéaire est aussi sinusoïdale $I(t) = I_m \sin (\omega t+\varphi)$.
Expérimentalement, pour vérifier qu'un système est linéaire, on effectue une série de mesures en appliquant différentes tensions. Si les spectres obtenus sont semblables, on peut conclure que le système étudié est linéaire dans cet intervalle de tensions. Dans le cas d'un système électrochimique, cette condition n'est accessible que si la perturbation est de faible amplitude.

## 6.2. Stationnarité

Une augmentation de température engendre, généralement, une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il est nécessaire d'attendre un certain délai pour que le système devienne stationnaire. Ce délai dépend de chaque électrolyte solide, il faut donc le déterminer avant de commencer toute mesure. Pour cela on mesure l'impédance du système en fonction du temps après une augmentation de température définie. L'observation des résultats permet alors d'évaluer le délai d'attente avant de commencer les mesures après chaque changement de température.

Ces conditions de linéarité et stationnarité sont vérifiées avant chaque série de mesures. On constate que ces systèmes sont linéaires entre 50 et 400mV et qu'ils deviennent stationnaires 30 minutes après une augmentation de température de 50°C. Pour l'ensemble des échantillons, les mesures sont effectuées avec une tension de travail alternative de 200 mV et un délai de 30 minutes après chaque montée en température.

## 6.3. Exploitation des diagrammes

L'impédance Z(w) = Z' + j Z'' est représentée dans le plan complexe (plan de Nyquist) en traçant le diagramme -Z''= f (Z'), où Z'' est la partie imaginaire et Z' la partie réelle. Un diagramme d'impédance caractéristique d'un électrolyte solide est représenté en figure II. 8.

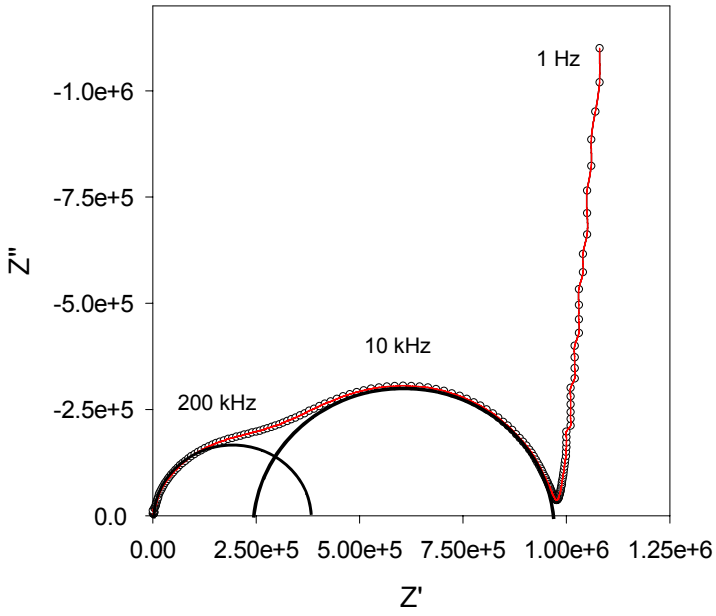



**Figure II. 8 :**
Exemple de diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist

Les données sont analysées grâce à un modèle électrique équivalent déterminé à partir des phénomènes physiques responsables du courant. En effet, le courant qui parcourt le

système en réponse à la polarisation électrique est la somme de plusieurs courants provenant, d'une part, du mouvement de translation des ions mobiles dans le matériau, et d'autre part, de la polarisation des dipôles présents dans l'électrolyte. Ainsi, les conducteurs ioniques solides présentent le comportement électrique d'un circuit de type RC. Dans le plan de Nyquist, la variation en fréquence de l'impédance complexe d'un tel circuit se présente alors sous la forme d'un demi-cercle dont l'intersection avec l'axe des réels donne la résistance du système. L'observation sur le diagramme de deux demi-cercles enchevêtrés indique l'existence de deux relaxations dues au mouvement des ions à travers les grains et les joints de grains. La polarisation aux électrodes correspond au comportement d'un condensateur qui se traduit sur le spectre par la présence d'une droite à basse fréquence.
Le modèle électrique équivalent utilisé pour l'affinement de l'ensemble des diagrammes d'impédance est représenté ci-dessous (figure II. 9)

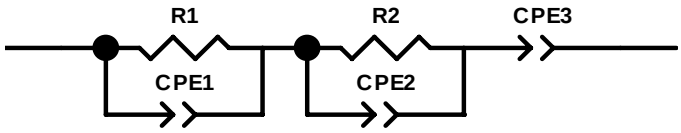



**Figure II. 9 :**
Modèle électrique équivalent au système étudié

où :

$R_1$ et $R_2$ représentent les résistances des grains et des joints de grains

$CPE_1$ et $CPE_2$ sont liées à la polarisation des dipôles dans le matériau

$CPE_3$ est lié à la polarisation aux électrodes

Remarque : une CPE (« constant phase element ») est utilisée à la place d'une capacité pure pour rendre compte du décentrage des demi-cercles par rapport à l'axe des réels, ce phénomène étant lié à l'inhomogénéité électrique du matériau. Les valeurs de CPE couramment rencontrées sont de $10^{-11}$ F pour les grains, $10^{-10}$ F pour les joints de grains et $10^{-6}$ F pour la polarisation aux électrodes.

Pour chaque diagramme, les valeurs des résistances et des CPE utilisées dans le modèle électrique équivalent sont affinées à l'aide du logiciel ZView 2.70.[18]

Les valeurs des conductivités exprimées en $S.cm^{-1}$ sont alors déduites des résistances affinées grâce à la relation : $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{s} = \frac{f}{R}$

où f (facteur de forme) = $\frac{l}{s}$ avec l : épaisseur de la pastille (cm) et s : sa surface ($cm^2$)

# 7. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'étude de composés cristallisés. Elle donne accès à différents types d'informations :

- la morphologie des échantillons est donnée par l'observation des grains en mode image basse résolution
- les clichés de diffraction permettent de caractériser la symétrie des phases obtenues et de détecter éventuellement des taches de surstructure, notamment en cas d'échantillons substitués
- l'imagerie haute résolution renseigne sur la structure à l'échelle atomique du matériau

Le MET du Laboratoire des Oxydes et Fluorures employé ici est un JEOL 2010 fonctionnant à 200 kV et équipé d'une sonde pour la microanalyse X (composition des échantillons). Un porte-objet à double inclinaison (±30°) est utilisé de manière à observer le plus grand nombre possible de plans du réseau réciproque sur un même cristal.

Pour préparer les échantillons, une très faible quantité de produit est mise en suspension dans l'éthanol puis soumise aux ultrasons afin d'améliorer la dispersion des particules. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille de cuivre, recouverte d'un film de carbone amorphe troué afin de favoriser au maximum une orientation aléatoire des cristallites. Cette membrane de carbone favorise l'évacuation des charges et limite donc la dégradation éventuelle du composé. Enfin, il est important de rappeler ici que les électrons interagissent fortement avec la matière et qu'ils pénètrent peu dans le matériau. Pour que les conditions d'observation soient donc optimales, les cristallites observés doivent être très minces, c'est-à-dire presque transparents aux électrons (≤ 100Å).

## 7.1. Présentation générale

La source d'électrons est un monocristal de $LaB_6$ taillé en pointe, chauffé à environ 2000°C. Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel (200 kV) dans le canon à électrons, le courant obtenu étant de quelques microampères. Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur l'échantillon par deux lentilles qui constituent le système condenseur. Une zone très petite de l'échantillon est ainsi éclairée (environ 1 $\mu m^2$), puis les électrons traversent l'objet et interagissent avec lui. Les interactions les plus importantes entre les électrons incidents et la matière sont essentiellement de type électrostatique.

Après avoir traversé et interagi avec l'objet, les électrons entrent dans le système optique proprement dit, composé de quatre lentilles. La première, la lentille objectif, donne de l'objet la figure de diffraction dans son plan focal arrière et une image dans son plan focal image, grossie environ cent fois (figure II. 10). La lentille suivante, appelée lentille intermédiaire, permet de sélectionner comme plan objet soit l'image de l'objet (mode image) soit son

diagramme de diffraction (mode diffraction). Les deux autres lentilles électromagnétiques situées en aval assurent le grandissement ultérieur. L'observation se fait soit sur un écran fluorescent, soit sur un moniteur TV tandis que l'enregistrement est réalisé sur des films photographiques.

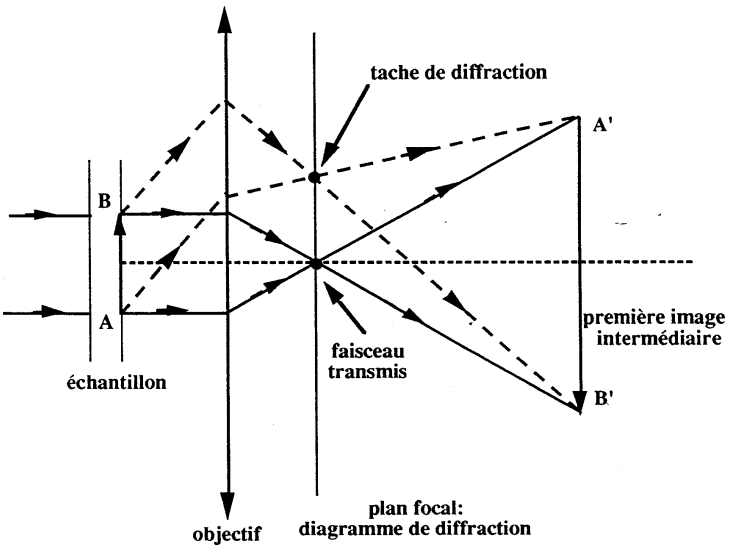



**Figure II. 10 :**
Trajet des faisceaux transmis et diffractés à travers l'objectif

## 7.2. Le mode diffraction

Compte tenu de la très petite longueur d'onde des électrons, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant les paramètres du réseau réciproque et peut être assimilé à son plan tangent dans le domaine angulaire où les réflexions ont une intensité appréciable. Le diagramme de diffraction, observé sur un écran ou un film photographique perpendiculaire au faisceau incident, correspond donc à une section plane très peu déformée de l'espace réciproque passant par l'origine. Il se déduit de l'intersection de la sphère d'Ewald avec les nœuds du réseau réciproque. Ainsi, lorsque le faisceau est parallèle à une rangée [uvw], le diagramme reproduit un plan réciproque (uvw)* passant par l'origine , les taches observées correspondant aux réflexions hkl qui satisfont la relation de zone hu+kv+lw=0. La tache centrale représente alors l'intersection du faisceau directement transmis avec l'écran et est indexée 000 tandis que les autres taches représentent les intersections des faisceaux diffractés avec l'écran et sont indexées hkl.

En pratique, on positionne un diaphragme de sélection d'aire dans le plan image de la lentille objectif ; il permet de sélectionner la partie d'un cristal que l'on veut observer. Puis on oriente le cristal étudié suivant une incidence correspondant généralement à une zone [uvw] importante, donc de petits indices.

La longueur d'onde des électrons utilisés en MET est très petite par rapport aux paramètres cristallins usuels : $\lambda << d_{hkl}$. On assimile donc sinθ à l'angle θ, et la condition de Bragg dans l'approximation aux petits angles devient :

$$2\theta_B = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \text{ ou encore } d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R_{hkl}}$$

où L est la longueur de la chambre, λ la longueur d'onde et $R_{hkl}$ la distance entre la tache de diffraction et le centre (figure II. 11).

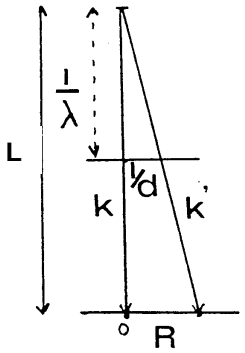



**Figure II. 11 :**
Schéma du principe de reconstitution du réseau réciproque

Le mode diffraction permet d'étudier le réseau réciproque et d'accéder aux paramètres de maille, à la symétrie et au symbole d'extinction.

Lorsqu'on ne connaît pas l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer une série de clichés en inclinant l'échantillon autour d'un axe de rotation du réseau réciproque grâce au tilt du porte échantillon et de reconstituer ainsi le plan réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation en tenant compte des angles d'inclinaison. Le principe de la reconstitution du réseau réciproque est présenté sur la figure II. 12.

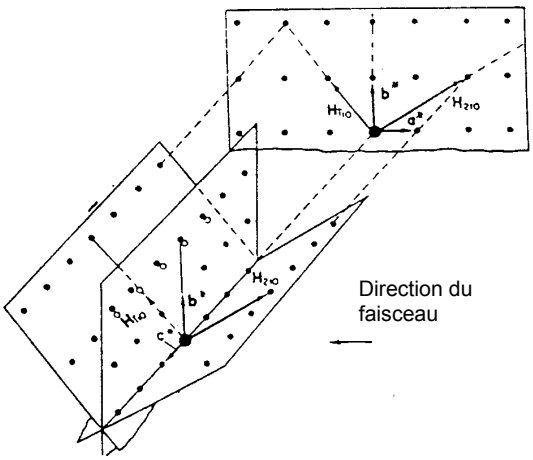



**Figure II. 12 :**
Schéma du principe de reconstitution du réseau réciproque

## 7.3. Le mode image

Une image est observable lorsqu'elle présente un contraste, c'est-à-dire un écart d'intensité entre les points de l'image. Deux effets participent à la formation du contraste : l'absorption (le rayonnement varie en intensité) et la diffusion (le rayonnement varie en direction). Dans le cas d'un MET, c'est la diffusion qui est prépondérante : les différences d'absorption étant généralement faibles par suite de l'épaisseur nécessairement très réduite de l'échantillon, le rayonnement varie principalement en direction d'un point à l'autre de la face de sortie. Un diaphragme (appelé diaphragme objectif ou de contraste) placé dans le plan focal de la lentille objectif arrête une partie des faisceaux diffusés ou diffractés. Le contraste est produit par soustraction de ces faisceaux (ils ne participeront pas à la formation de l'image) et on parle de contraste par diffusion ou diffraction.

Cas de l'imagerie haute résolution

Si on positionne un diaphragme objectif suffisamment large pour laisser passer le faisceau transmis et les faisceaux diffractés les plus proches, on recueille sur l'écran d'observation une figure d'interférence entre tous ces faisceaux. L'image, lorsqu'elle est suffisamment agrandie, présente alors toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant à l'ensemble du cliché de diffraction sélectionné. Elle est constituée d'une juxtaposition de points blancs et noirs alignés, avec des distances entre ces alignements égales aux distances réticulaires dans le cristal réel. Il est donc possible d'interpréter une telle micrographie comme une image agrandie de la projection de colonnes atomiques parallèlement au faisceau incident (figure II. 13).

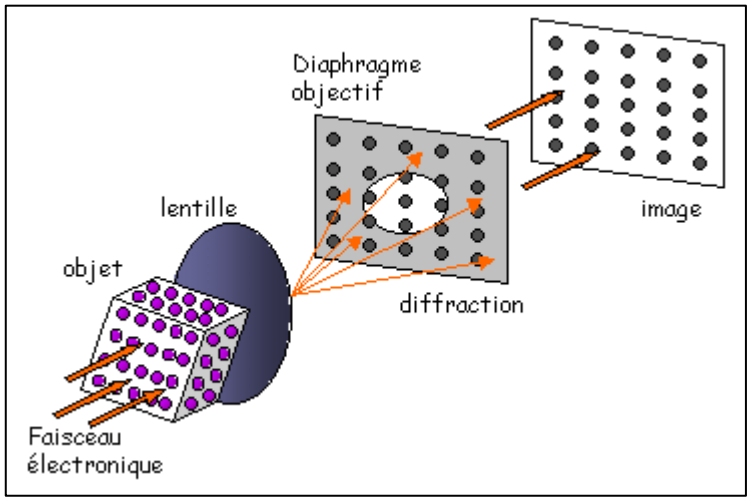



**Figure II. 13 *:***
Principe de la formation d'images de structures cristallines en MET à très haute résolution[19]

Pour une interprétation plus quantitative et pour pouvoir associer les points de l'image à des colonnes atomiques, il est nécessaire d'effectuer des simulations sur ordinateur en tenant compte de tous les paramètres qui peuvent intervenir (épaisseur, composition et orientation de l'échantillon d'une part, alignement, focalisation, aberrations de la lentille d'autre part) et de comparer les images calculées à celles enregistrées expérimentalement. Le contraste variant en général beaucoup avec la défocalisation et l'épaisseur de la zone observée, les images sont systématiquement calculées pour différentes valeurs de la défocalisation et de l'épaisseur formant ainsi des « séries focales ». Pour cela nous avons utilisé le programme JEMS[20] avec le formalisme du multi-couches (multi-slice).

Ce mode image permet d'observer directement le réseau réel et ainsi de mettre en évidence d'éventuels défauts tels que l'intercroissance, le maclage, les défauts d'empilement, le désordre…

## 8. Simulations de dynamique moléculaire et conduction statique

Les calculs de dynamique moléculaire ainsi que les simulations de conduction statique ont été effectués en collaboration avec le Professeur D. Mazza au Département de Science des Matériaux et Ingénierie Chimique du Polytecnico de Turin (Italie)

### 8.1. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à étudier les trajectoires possibles d'ions ou d'ensembles d'atomes au cours du temps. Les mouvements atomiques sont simulés en appliquant les lois de la mécanique classique newtonnienne. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie. Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est influencé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps. A partir des énergies potentielles et cinétiques calculées par la mécanique classique, on peut déterminer, la force, l'accélération, la vitesse et enfin la nouvelle position de chaque atome.

Les expériences ont été menées grâce aux logiciels fournis par Accelrys. Les calculs ont été effectués par le module Forcite et les graphiques ont été générés grâce au programme Materials Studio.

Une maille multiple (2a*2b*c) est construite à partir des résultats des affinements RX et neutrons. Les seules contraintes appliquées au système sont les paramètres de maille. En effet, afin de permettre à tous les atomes de se déplacer sans contrainte de symétrie, les calculs ont été effectués avec des modèles périodiques dans le groupe d'espace P1. Avant chaque simulation, une optimisation géométrique a été réalisée en utilisant les champs de

force de valence. L'échelle de temps dynamique est 1 fs et le temps total de simulation est 400 ps.

## 8.2.Simulations de conduction statique

L'énergie des ions en mouvement peut être calculée en utilisant les mêmes lois que la dynamique moléculaire, en forçant, cette fois, les cations $La^{3+}$ à se déplacer au sein de la maille, selon une trajectoire choisie. A chaque nouvelle position (x,y,z), il est possible de calculer l'énergie potentielle de l'ion. Ce procédé consiste donc à suivre la trajectoire présentant l'énergie la plus basse à partir des positions cristallographiques La1, La2 et La3. A chaque nouvelle étape, un jeu de positions est alors généré et le cation est placé sur la position correspondant à l'énergie potentielle la plus faible. On simule ainsi l'effet d'une force électrique externe agissant sur l'ion. Après une certaine trajectoire, l'ion peut atteindre une seconde position cristallographique de la maille si le chemin de conduction est favorable. On peut alors tracer l'évolution de l'énergie potentielle du cation en fonction de la distance parcourue, les points les plus élevés correspondant aux barrières énergétiques (« bottlenecks »).

## REFERENCES


(1) Catti M. ; Stramare S. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137,* 489.

(2) Iglesias J. E. ; Pecharroman C. ; *Solid State Ionics*. **1998**, *112,* 309.

(3) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Solid State Ionics*. **2002**, *154-155*, 767.

(4) Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Parent C. ; Rabardel L.. ; Le Flem G. ; *J. Solid State Chem*. **1994**, *110*, 350.

(5) a) Pechini M.P. ; *U.S. Patent 3. 330, 697*, **1967**.

b) Kakihana M. ; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6, 7*.

(6) Leo C. J. ; Subba Rao G. V. ; Chowdari B. V. R. ; *Solid State Ionics.* **2003**, *159*, 357.

(7) Adachi G.-Y. ; Imanaka N. ; Aono H. ; *Adv. Mater.* **1998**, *8*, 127.

(8) Park D.-H. ; Son K.-Y. ; Lee J.-H. ; Kim J.-J. ; Lee J.-S. ; *Solid State Ionics.* **2004**, *172*, 431.

(9) Kabayashi Y. ; Tabuchi M. ; Nakamura O. ; *J. Power Sources.* **1997**, *68*, 407.

(10) Takeuchi T. ; Betourne E. ; Sinclair D. C. ; Tabuchi M. ; West A. R. ; Kageyama H. ; *Solid State Ionics.* **1999**, *120*, 33.

(11) Hasegawa Y. ; Hoshiyama T. ; Tamura S. ; Imanaka N. ; *J. New Mater. Electrochemical Systems.* **2007**, *10*, 177.

(12) Rodriguez-Carvajal J. ; Program FULLPROF.2K, Version 3.20, **2005**, Institut Laüe- Langevin, Grenoble.

(13) Gonzales-Platas J. ; Rodriguez-Carvajal J. ; *Graphic FourierProgram GFOURIER*, Version 3.200, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France, **2003**.

(14) Young R. A. ; The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5, **1993**, Owford Science Publication, England

(15) Massiot D. ; Fayon F. ; Capron M. ; King I. ; Le Calvé S. ; Alonso B. ; Durand J.-O. ; Bujoli B. ; Gan Z. ; Hoaston G. ; *Magn. Reson. in Chem.* **2002**, *40,* 70.

(16) Lur Y. K. ; Kurur N. D. ; Helmle M. ; Johannessen O. ; Nielsen N. C. ; Lewitt M. H. ; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242,* 304.

(17) Howy M. ; Jakobsen F. ; Eden M. ; Lewitt M. H. ; Nielsen N. C. ; *J. Chem.Phys.* **1996**, *108,* 9631.

(18) Johnson D. ; "Zview Software". **2005**, 2.6, Scribner Associates, Inc.

(19) Colliex C. ; « La microscopie électronique », *Que sais-je ?*, **1998**.

(20) Stadelman P. A. ; Ultramiscroscopy 21, 131 (version 2.081w2005), **1987**.

# Chapitre III

$La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

# Chapitre III

## Etude structurale et caractérisation de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. L'étude structurale en température a été réalisée à l'aide de la diffraction sur poudre des neutrons et des rayons X, complétée par la RMN du phosphore $^{31}P$ et par la microscopie électronique à transmission.

Tamura et al.[1] ayant montré l'existence d'une conduction ionique par les cations trivalents dans les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($Y^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ et $Lu^{3+}$), la mobilité des ions $La^{3+}$ au sein de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a également été étudiée. Les mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance ont été effectuées ainsi que des calculs de dynamique moléculaire et de simulation de conduction statique afin de déterminer les chemins de conduction empruntés par les porteurs de charge dans la structure NASICON.

# 1. Synthèse

Les premiers essais de synthèse de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont rapidement montré que cette phase était difficile à obtenir pure et bien cristallisée car la température de synthèse est très proche de la température de décomposition. C'est pourquoi nous avons été amenés à tester différentes voies de synthèse, présentées dans le chapitre précédent, en vue de trouver la plus adaptée.

Quelle que soit la température de recuit utilisée, la voie solide classique, avec ou sans broyage, planétaire a systématiquement abouti à des mélanges de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et d'impuretés telles que $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$, présentes en assez grandes quantités. C'est pourquoi ces deux méthodes ont été rapidement écartées. D'autres essais ont alors été menés par la voie sol-gel décrite par Alami Talbi et al.,[2] qui ont conduit à l'obtention, après 24 H de recuit à 775°C, de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ pure mais mal cristallisée. Des recuits supplémentaires ont permis d'améliorer la cristallisation mais ont entraîné l'apparition des impuretés $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$. Dans ces conditions, nous avons tenté la méthode des complexes polymérisables[3] qui a conduit à la formation d'une phase pure et bien cristallisée après deux traitements thermiques successifs réalisés à 800°C et 1000°C suivis d'un recuit final de 2 H à 1100°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les poudres obtenues par différentes méthodes sont présentés en figure III. 1.

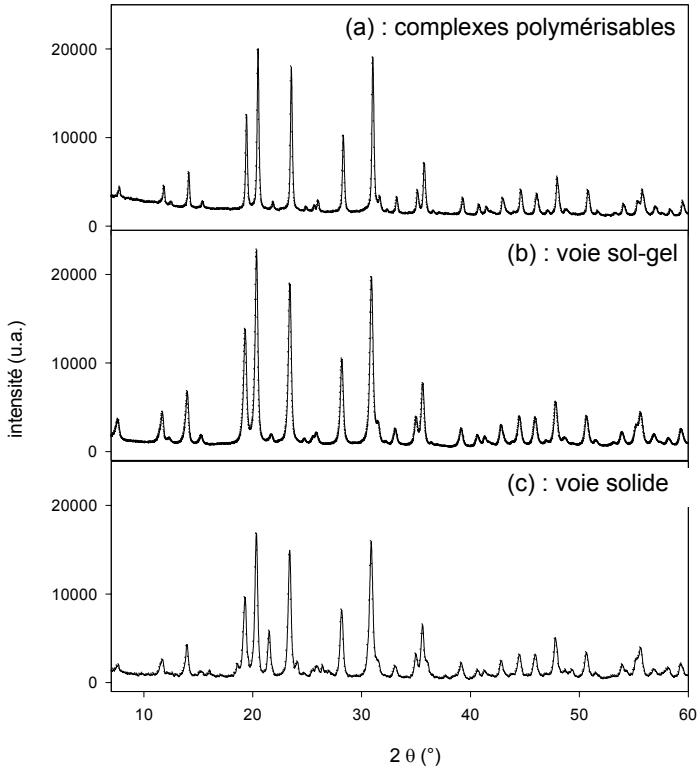



**Figure III. 1 :**
Diagrammes de diffraction des rayons X de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ obtenu par différentes méthodes

Ils montrent que la méthode des complexes polymérisables (Pechini modifiée) conduit à une phase plus pure et mieux cristallisée. C'est donc cette méthode qui a été retenue pour la synthèse de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$.

Afin de limiter l'apparition éventuelle d'impuretés lors du refroidissement, nous avons réalisé sur un échantillon, une trempe à l'air à la fin du recuit à 1100°C. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant (figure III. 2a) s'est avéré légèrement différent de celui obtenu pour un échantillon refroidi naturellement dans le four (figure III. 2b). On s'aperçoit notamment qu'une raie située vers 12° 2θ disparaît totalement dans le cas l'échantillon trempé. En revanche, si on applique un refroidissement très lent et contrôlé après l'étape à 1100°C (vitesse de 100°C par heure avec des paliers de 2h tous les 50°C), l'intensité de cette même raie augmente (figure III. 2c). Cette différence montre que l'équilibre thermodynamique de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ est long à s'établir et qu'il est nécessaire de refroidir très lentement pour l'atteindre (cinétique très lente).

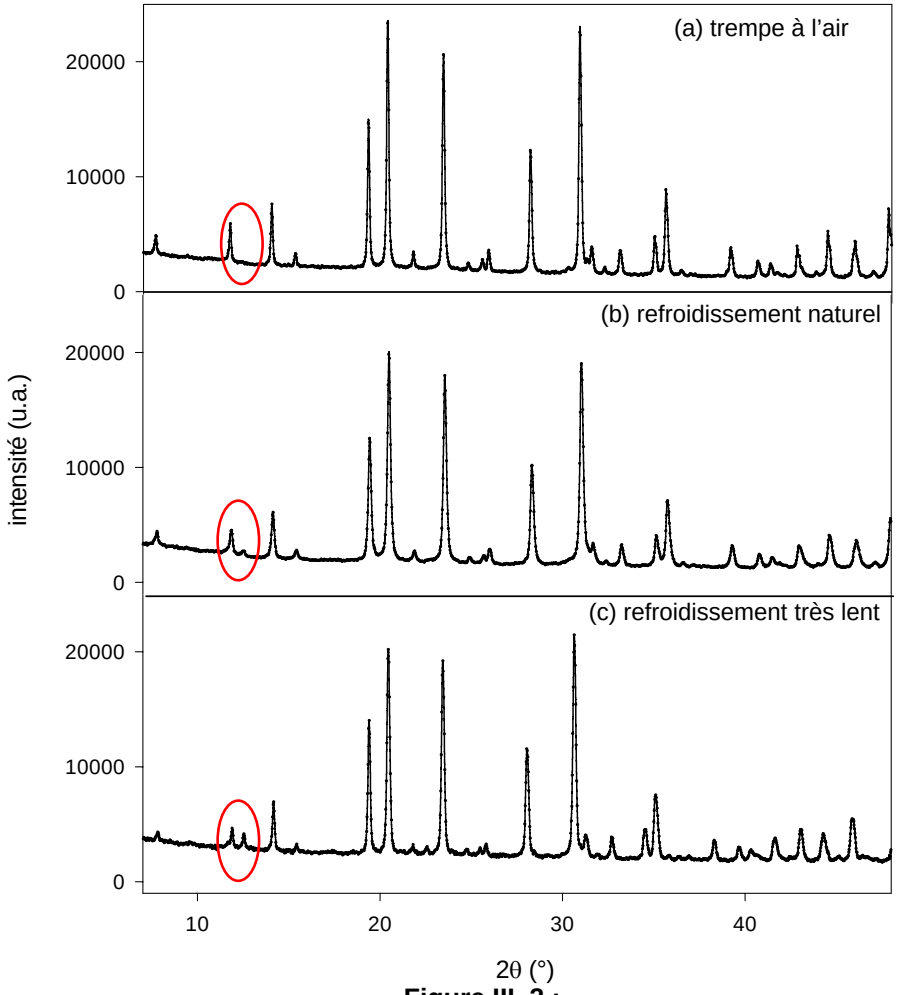



**Figure III. 2 :**

Diagrammes de diffrcation de rayons X obtenus après différents types de refroidissement

C'est donc l'échantillon (c) synthétisé par la méthode des complexes polymérisables, et refroidi très lentement après le recuit à 1100°C, qui a été utilisé pour l'étude présentée dans la suite de ce chapitre.

# 2. Caractérisation structurale

## 2.1. Température ambiante

### 2.1.1. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ peut être facilement indexé dans une maille hexagonale dont les paramètres (a = 8.7080 (3) Å et c = 23.1710 (1) Å) sont proches de ceux proposés par Alami Talbi et al.[2] qui ont été les premiers à signaler l'existence de ce composé. Cependant, certaines raies ($2\theta$ = 7.60° et 15.25°), ne peuvent être indexées dans les groupes d'espace rhomboédriques $R\bar{3}$ et $R\bar{3}c$ fréquemment rencontrés dans la famille des composés NASICON.[4-6] De même, les raies (003) et (101) sont incompatibles avec la présence d'un plan de glissement c comme celui qui est observé dans les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ décrites ultérieurement par Bykov et al.[7] dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$. Les affinements Rietveld[8] ont donc été entrepris dans le groupe d'espace centrosymétrique $P\bar{3}$.

L'utilisation des méthodes directes n'a pas permis de résoudre la structure car trop de réflexions se superposent sur le diagramme. Les positions atomiques ont donc été déterminées par comparaison et transposition dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ des positions décrites par Lightfoot et al.[4] de la phase analogue au titane qui cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. Le tableau III. 1 regroupe ces transpositions appliquées aux atomes du squelette NASICON $[M_2(PO_4)_3]^-$ et aux ions $La^{3+}$. On peut alors remarquer que le nombre de paramètres de positions à affiner est grandement augmenté. En effet, de 17 paramètres (dont 12 pour les atomes d'oxygène) dans le groupe d'espace $R\bar{3}$, on obtient 51 paramètres (dont 36 pour les atomes d'oxygène) dans le groupe d'espace $P\bar{3}$. Dans ces conditions, l'affinement des positions atomiques conduit à des distances cations-oxygènes peu raisonnables. Cela est probablement lié à la qualité moyenne de la cristallisation de la phase, mais aussi à la médiocre localisation des atomes d'oxygène par la diffraction sur poudre des rayons X. Ceci nous a amenés à contraindre les distances P-O et Zr-O à respectivement 1.52 Å et 2.10 Å (avec une erreur standard de 0.01 Å) lors des affinements avec le programme Fullprof.[9]

**Tableau III. 1 :** Transpositions des positions atomiques résultant du passage de $R\bar{3}$ à $P\bar{3}$

| Atome | $R\bar{3}$ (n°148) $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ [4] | $P\bar{3}$ (n°147) $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ |
|---|---|---|
| $La^{3+}$ | 3a (*), (0, 0, 0)<br>3b, (0, 0, ½) | 1a,(0,0,0)<br>1b, (0,0,1/2)<br>2 × 2d, (1/3, 2/3, z):<br>z ≈ 2/3 et 2/3+1/2 |
| $M^{4+}$ (Ti/Zr) | 2 × 6c, (0, 0, z):<br>z = 0.1469 and 0.6424 | 2 × 2c, (0, 0, z) :<br>*z ≈ 0.14 and 0.65*<br>4 x 2d (1/3, 2/3, z) :<br>z ≈ 0.02, 0.31, 0.53 and 0.80 |
| $P^{5+}$ | 18f, (x, y, z) :<br>0.2854, 0.0047, 0.2517 | 3 × 6g, (x, y, z) :<br>*0.28, 0.99, 0.25*<br>*0.95, 0.33, 0.58*<br>0.62, 0.66, 0.92 |
| $O^{2-}$ | 4 × 18f, (x, y, z) :<br>… | 12 × 6g, (x, y, z) :<br>… |

* dans la phase $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$, les ions $La^{3+}$ occupent le site 3a (0,0,0)

Dans un premier temps, seules les positions des atomes formant le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ ont été affinées, confirmant la conservation de la structure de type NASICON. Les calculs de Fourier différence, réalisés ensuite grâce au programme Gfourier[10], ont révélé l'existence de 4 sites disponibles pour les ions $La^{3+}$ : 1a (0,0,0) (La1), 1b (0,0,1/2) (La2), 2d (1/3,2/3,0.66) (La3) et 2d' (1/3,2/3,0.16) (La4). Ces sites correspondent aux positions de type M1 et sont identiques à ceux qui avaient été déduits de la transposition des sites occupés par les atomes de lanthane dans la phase $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$. Le programme Fullprof[9] ne permettant pas d'affiner simultanément les taux d'occupation des 4 sites proposés pour les ions $La^{3+}$ tout en contraignant la quantité totale d'atomes, plusieurs distributions possibles ont été testées par simulation de diagrammes de diffraction des rayons X qui ont ensuite été comparés au diagramme expérimental. Cette méthode permet également de mettre en évidence les raies du diagramme de diffraction des rayons X directement liées à la répartition de ces atomes au sein des sites de type M1.

#### 2.1.1.1. Répartition des ions $La^{3+}$ sur les sites de type M1

La figure III. 3 présente les résultats des différentes simulations qui ont été effectuées en fonction de la répartition des deux ions $La^{3+}$ au sein des sites de type M1. Cette figure montre que le diagramme obtenu pour la première simulation (sites 1a et 1b pleins) est celui qui se rapproche le plus du diagramme expérimental. Cependant, la raie située à 12.3° $2\theta$ ne peut pas être expliquée par une occupation des sites 1a et 1b seuls, puisque son intensité ne dépend, d'après les simulations 4 et 5, que de l'occupation d'au moins un des deux sites 2d.

On choisit alors de répartir majoritairement les atomes de lanthane dans les sites 1a et 1b et d'en placer également un petite quantité dans les sites 2d et 2d'.

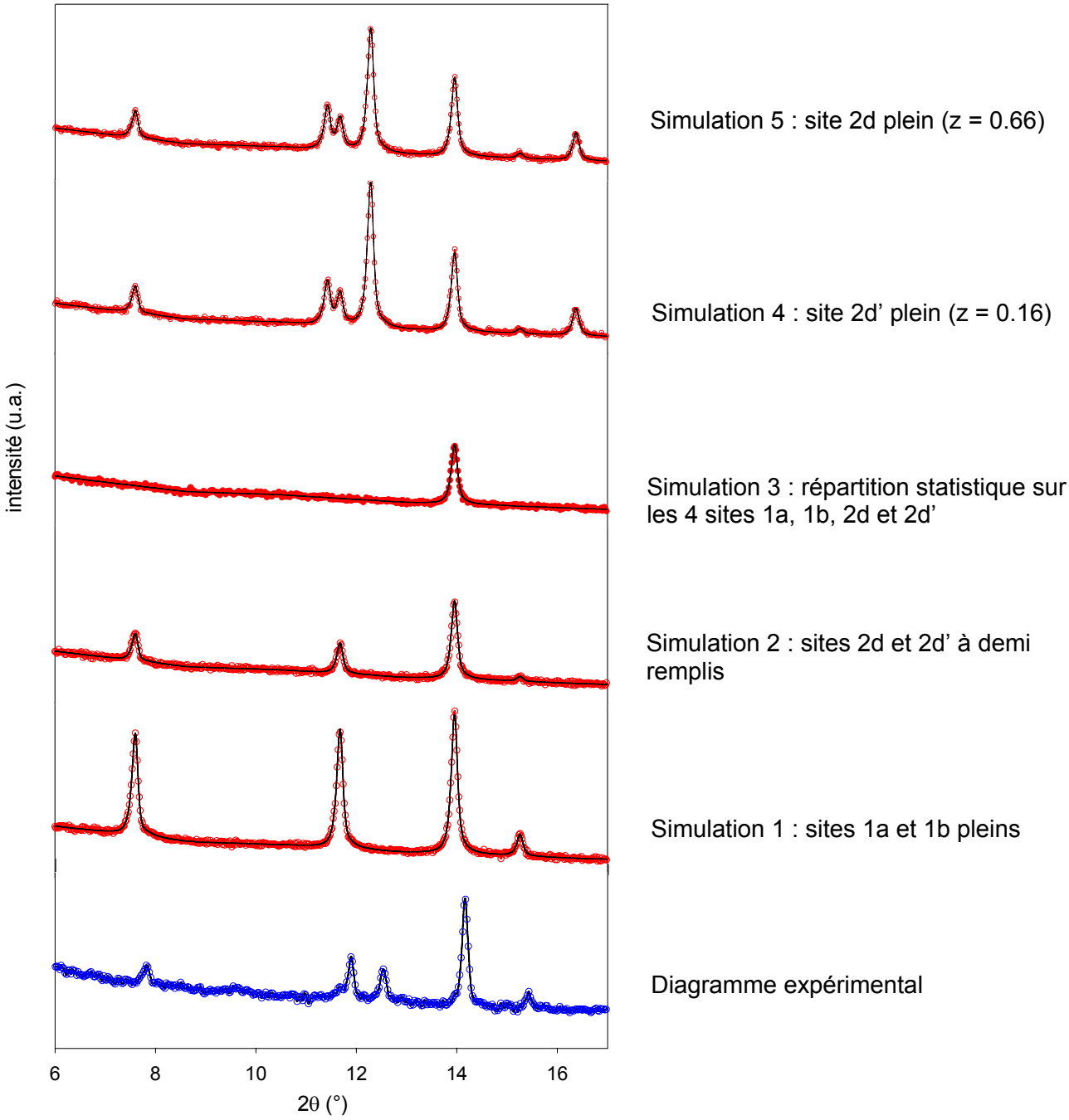



**Figure III. 3 :**
Comparaison à la même échelle des diagrammes simulés pour différentes répartitions des ions $La^{3+}$ et du diagramme expérimental de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Les affinements des positions et des taux d'occupation, réalisés ensuite grâce au programme Fullprof,[9] révèlent que le site 2d' (La4) est en fait inoccupé et que les deux atomes de lanthane sont répartis ainsi : 1 atome dans le site 1a (La1) qui est donc plein, 0.56 atome dans le site 1b (La2) et 0.44 dans le site 2d (z = 0.667) (La3). Le calcul de Fourrier différence à la fin des affinements ne révèle aucun pic résiduel et les facteurs de

confiance obtenus sont satisfaisants. Ces derniers ainsi que les différents paramètres affinés sont rassemblés dans le tableau III. 2.

**Tableau III. 2 :** Résultats des affinement structuraux RX et neutrons pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante

| | RX | Neutrons ($\lambda$ = 1.5491 Å) |
|---|---|---|
| Groupe d'espace | $P\bar{3}$ | $P\bar{3}$ |
| Z | 6 | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 102 | 95 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.78 (3) | Pseudo-Voigt, 0.86 (1) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7080 (3) | a = 8.7378 (2) |
| | c = 23.1710 (1) | c = 23.2156 (7) |
| Paramètres de profil | u = 0.81 (2) | u = 0.093 (6) |
| | v = -0.27 (1) | v = -0.22 (1) |
| | w = 0.066 (2) | w = 0.315 (5) |
| | x = -0.012 (1) | x = -0.0052 (1) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = -0.087 (4) | $P_1$ = 0.021 (3) |
| | $P_2$ = 0.002 (1) | $P_2$ = 0.0056 (9) |
| $R_{Bragg}$ | 5.23 % | 3.66 % |
| $R_p$ | 12.50 % | 7.66 % |
| $R_{wp}$ | 11.40 % | 7.80 % |
| $R_{exp}$ | 5.03 % | 4.57 % |
| $\chi^2$ | 5.15 | 2.91 |

Les positions atomiques ainsi déterminées et affinées sont regroupées dans le tableau III. 3. Ce tableau présente également les facteurs d'agitation thermique isotrope affinés. Compte tenu du grand nombre d'atomes, le même facteur d'agitation thermique est attribué à tous les atomes de même type.

On observe pour les ions $La^{3+}$ des facteurs d'agitation thermique très élevés. C'est pourquoi, afin de comprendre comment vibrent les atomes de lanthane, une agitation thermique anisotrope leur a été affectée lors d'un nouvel affinement du diagramme de diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III. 4.

Comme le montre ce tableau, les atomes de lanthane vibrent fortement selon les directions [100] et [010] tandis que leur déplacement selon l'axe c parait quasi-nul. Cette agitation thermique anisotrope est représentée au sein de la structure (figure III. 5) par de larges ellipses dans le plan (a,b).

**Tableau III. 4 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4$

| | Site | Occupation | x neutron | *x RX* | y neutron | *y RX* | z neutron | *z RX* | B ($10^{-2}Å^2$) neutron | *B ($10^{-2}Å^2$) RX* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | *2c* | 1 | 0 | *0* | 0 | *0* | 0.1501 (9) | *0.1523 (3)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| Zr2 | *2c* | 1 | 0 | *0* | 0 | *0* | 0.6526 (9) | *0.6469 (3)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| Zr3 | *2d* | 1 | 1/3 | *1/3* | 2/3 | *2/3* | 0.8104 (9) | *0.8106 (3)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| Zr4 | *2d* | 1 | 1/3 | *1/3* | 2/3 | *2/3* | 0.5241 (9) | *0.5210 (4)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| Zr5 | *2d* | 1 | 1/3 | *1/3* | 2/3 | *2/3* | 0.3131 (9) | *0.3113 (4)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| Zr6 | *2d* | 1 | 1/3 | *1/3* | 2/3 | *2/3* | 0.026 (1) | *0.0214 (4)* | 1.78 (4) | *0.67 (8)* |
| P1 | *6g* | 1 | 0.2875 (8) | *0.302 (1)* | 0.002 (1) | *0.008 (1)* | 0.2487 (3) | *0.2563 (3)* | 1.82 (4) | *0.6 (1)* |
| P2 | *6g* | 1 | 0.9514 (8) | *0.957 (1)* | 0.3186 (9) | *0.339 (1)* | 0.5819 (3) | *0.5836 (4)* | 1.82 (4) | *0.6 (1)* |
| P3 | *6g* | 1 | 0.6202 (9) | *0.618 (1)* | 0.6769 (9) | *0.679 (1)* | 0.9210 (3) | *0.9224 (3)* | 1.82 (4) | *0.6 (1)* |
| O1 | *6g* | 1 | 0.1679 (8) | *0.197 (2)* | 0.952 (2) | *0.051 (3)* | 0.1957 (5) | *0.2135 (8)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O2 | *6g* | 1 | 0.826 (1) | *0.854 (4)* | 0.288 (2) | *0.311 (5)* | 0.5309 (4) | *0.5287 (9)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O3 | *6g* | 1 | 0.538 (1) | *0.526 (4)* | 0.667 (2) | *0.661 (5)* | 0.8627 (3) | *0.8650 (7)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O4 | *6g* | 1 | 0.034 (2) | *0.027 (4)* | 0.836 (2) | *0.792 (3)* | 0.7006 (5) | *0.6849 (6)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O5 | *6g* | 1 | 0.734 (1) | *0.768 (3)* | 0.166 (1) | *0.199 (4)* | 0.0234 (3) | *0.028 (1)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O6 | *6g* | 1 | 0.322 (2) | *0.416 (3)* | 0.481 (1) | *0.524 (4)* | 0.3690 (4) | *0.368 (1)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O7 | *6g* | 1 | 0.188 (1) | *0.197 (2)* | 0.172 (1) | *0.216 (3)* | 0.0890 (6) | *0.103 (1)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O8 | *6g* | 1 | 0.889 (1) | *0.860 (2)* | 0.504 (1) | *0.499 (3)* | 0.4312 (6) | *0.4189 (7)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O9 | *6g* | 1 | 0.539 (1) | *0.514 (2)* | 0.834 (1) | *0.831 (3)* | 0.7606 (6) | *0.7445 (6)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O10 | *6g* | 1 | 0.828 (1) | *0.796 (3)* | 0.825 (1) | *0.815 (1)* | 0.5838 (5) | *0.5909 (9)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O11 | *6g* | 1 | 0.498 (1) | *0.501 (2)* | 0.121 (1) | *0.113 (2)* | 0.9266 (6) | *0.9237 (9)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| O12 | *6g* | 1 | 0.147 (1) | *0.192 (1)* | 0.473 (1) | *0.434 (2)* | 0.2603 (5) | *0.2583 (8)* | 2.37 (2) | *0.3 (1)* |
| La1 | *1a* | 1 | 0 | *0* | 0 | *0* | 0 | *0* | 7.2 (3) | *6.4 (1)* |
| La2 | *1b* | 0.56 (5) | 0 | *0* | 0 | *0* | 1/2 | *1/2* | 7.2 (3) | *6.4 (1)* |
| La3 | *2d* | 0.22 (3) | 1/3 | *1/3* | 2/3 | *2/3* | 0.667 (5) | *0.666 (3)* | 7.2 (3) | *6.4 (1)* |

**Tableau III. 4 :** Paramètres d'agitation thermique anisotrope des ions $La^{3+}$ dans $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

| Atome | $\beta_{11}$ | $\beta_{22}$ | $\beta_{33}$ | $\beta_{12}$ | $\beta_{13}$ | $\beta_{23}$ | Beq ($10^{-2}$ Å²) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La1 | 0.052 (8) | 0.052 (8) | 0.0001 (5) | 0.026 (4) | 0 | 0 | 7.76 |
| La2 | 0.047 (9) | 0.047 (9) | 0.0005 (5) | 0.024 (5) | 0 | 0 | 6.86 |
| La3 | 0.042 (5) | 0.042 (5) | 0.0005 (3) | 0.021 (2) | 0 | 0 | 6.82 |

### 2.1.2. Diffraction des neutrons

Les expériences de diffraction des neutrons, réalisées à l'Institut Laüe Langevin de Grenoble, ont été utilisées dans le but de préciser les positions des atomes légers comme les atomes d'oxygène ou de phosphore. Les affinements sont entrepris en contraignant les distances P-O à 1.52 Å avec une erreur standard de 0.01 Å et confirment les résultats obtenus avec la diffraction des rayons X (tableau III. 3). On remarque que si la diffraction des neutrons permet d'obtenir une meilleure précision sur les positions des atomes légers, elle aboutit également à des valeurs de facteurs d'agitation thermique isotropes plus cohérentes que celles qui avaient été obtenues à partir des données de diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction des neutrons calculé et observé ainsi que les facteurs de confiance correspondant aux résultats des affinements sont présentés respectivement sur la figure III. 4 et dans le tableau III. 2. On observe dans ce tableau que les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons sont assez différents. Cette différence importante empêche toute tentative d'affinement couplé des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons. C'est pourquoi les deux études ont été présentées séparément.

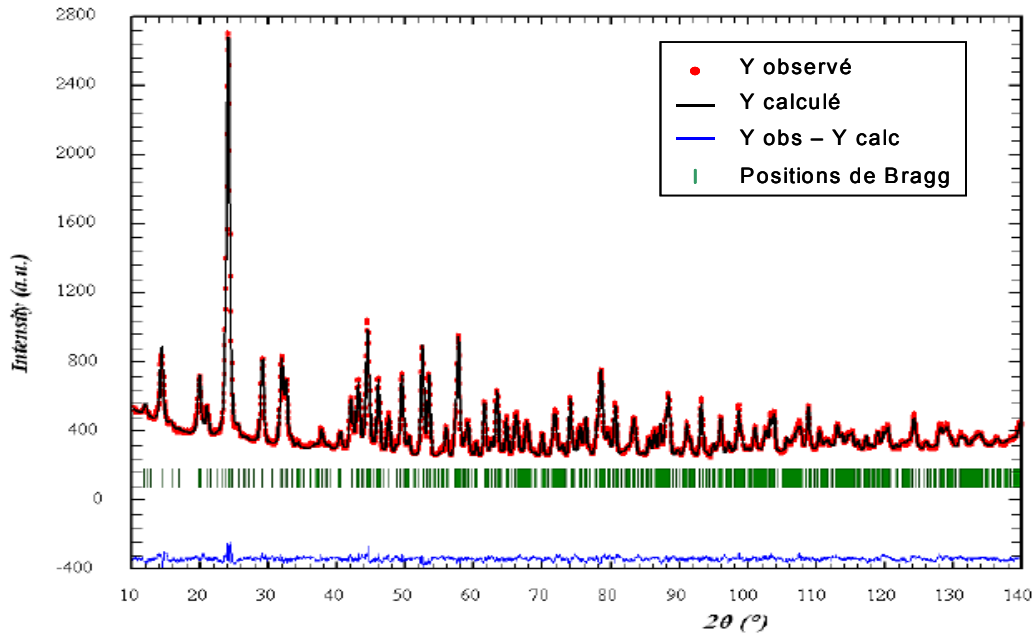



**Figure III. 4 :**
Diagrammes de diffraction des neutrons calculé et observé de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

En revanche, le tableau III. 4 montre que les positions atomiques déterminées à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons demeurent tout de même très proches.

Une projection de la structure de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (a,c) est représentée sur la figure III. 5.

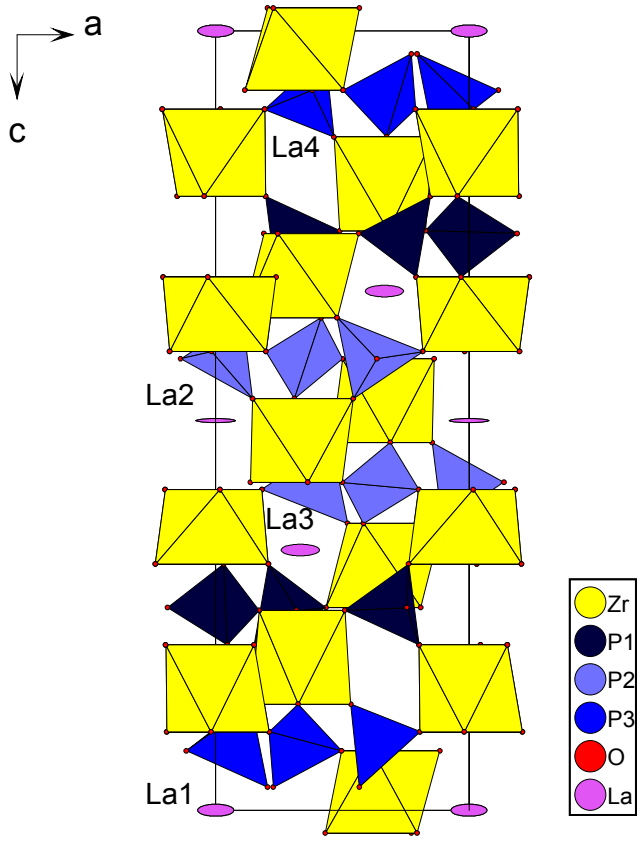



**Figure III. 5 :**
Projection de la structure de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

L'étude structurale de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a donc montré que celle-ci cristallise dans une maille hexagonale adoptant le groupe d'espace $P\bar{3}$, groupe d'espace inédit dans la famille des composés NASICON. Dans cette maille, la structure du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$, rencontrée dans les autres composés de type NASICON de plus haute symétrie, est préservée et présente des distances interatomiques et des valences de liaison cohérentes avec celles qui sont décrites dans la littérature[4-7] (tableaux III. 5 et III. 6). L'abaissement en symétrie est expliqué par la distribution particulière des ions $La^{3+}$ dans les sites appelés La1, La2 et La3.

Les ions $La^{3+}$, en coordinence 6, présentent des facteurs d'agitation thermique importants. Les distances La-O calculées (tableau III. 5) sont également élevées par rapport à la somme des rayons ioniques des ions $La^{3+}$ et $O^{2-}$ ($r_{La3+}$ = 1.032 Å en coordinence 6 et $r_{O2-}$ = 1.35 Å en coordinence 2).[11] Elles sont donc logiquement associées à des valences de liaison trop faibles par rapport aux valeurs attendues (tableau III. 6). Ce phénomène est fréquemment rencontré

dans les composés de cette famille et est notamment observé dans le cas d'une autre phase au lanthane, $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ dans laquelle les ions $La^{3+}$ sont ordonnés sur deux tiers des sites 3a (0, 0, 0).[4] Les calculs réalisés à partir des données de diffraction des neutrons conduisent à une somme de liens de valence de 2.33 associée à des distances La-O de 2.52 Å. Ceci a déjà été présenté dans le chapitre I.

**Tableau III. 5 :** Distances interatomiques (Å) calculées pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données issues de la diffraction des neutrons

| Octaèdres $ZrO_6$ | Tétraèdres $PO_4$ | Antiprismes $LaO_6$ |
|---|---|---|
| Zr1-O1 : 3 × 2.02 (2)<br>Zr1-O7 : 3 × 2.12 (2)<br><Zr1-O> : 2.07 | P1-O1 : 1.49 (1)<br>P1-O4 : 1.507 (9)<br>P1-O9 : 1.53 (2)<br>P1-O12 : 1.53 (1)<br><P1-O> : 1.51 | La1-O7 : 6 × 2.60 (2) |
| Zr2-O4 : 3 × 1.95 (2)<br>Zr2-O10 : 3 × 2.20 (2)<br><Zr2-O> : 2.08 | | |
| Zr3-O9 : 3 × 2.02 (2)<br>Zr3-03 : 3 × 2.16 (2)<br><Zr3-O> : 2.09 | P2-O2 : 1.50 (1)<br>P2-O6 : 1.51 (1)<br>P2-O8 : 1.52 (1)<br>P2-O10 : 1.54 (1)<br><P2-O> : 1.52 | La2-O10 : 6 × 2.47 (2) |
| Zr4-O8 : 3 × 2.04 (2)<br>Zr4-O2 : 3 × 2.07 (2)<br><Zr4-O> : 2.05 | | |
| Zr5-O6 : 3 × 2.04 (2)<br>Zr5-O12 : 3 × 2.06 (2)<br><Zr5-O> : 2.05 | P3-O3 : 1.52 (1)<br>P3-O5 : 1.53 (1)<br>P3-O7 : 1.55 (1)<br>P3-O11 : 1.55 (1)<br><P3-O> : 1.54 | La3-O9 : 3 × 2.7 (2)<br>La3-O8 : 3 × 2.9 (2)<br><La3-O> : 2.8 |
| Zr6-O5 : 3 × 2.02 (2)<br>Zr6-O11 : 3 × 2.16 (2)<br><Zr6-O> : 2.09 | | |

**Tableau III. 6 :** Valences de liaison calculées pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ suivant la règle de Zachariasen[12]

| Atomes | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | O7 | O8 | O9 | O10 | O11 | O12 | Σ | Σthéo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Zr1** | *3×0.80* | | | | | | *3×0.61* | | | | | | **4.23** | 4 |
| **Zr2** | | | | *3×0.96* | | | | | | *3×0.48* | | | **4.32** | 4 |
| **Zr3** | | | *3×0.80* | | | | | | *3×0.55* | | | | **4.05** | 4 |
| **Zr4** | | *3×0.75* | | | | | | *3×0.70* | | | | | **4.35** | 4 |
| **Zr5** | | | | | | *3×0.75* | | | | | | *3×0.71* | **4.38** | 4 |
| **Zr6** | | | | | *3×0.80* | | | | | | *3×0.55* | | **4.05** | 4 |
| **P1** | *1.21* | | | *1.23* | | | | | *1.30* | | | *1.35* | **5.09** | 5 |
| **P2** | | *1.18* | | | | *1.31* | | *1.28* | | *1.26* | | | **5.03** | 5 |
| **P3** | | | *1.27* | | *1.21* | | *1.16* | | | | *1.17* | | **4.81** | 5 |
| **La1** | | | | | | | *6×0.32* | | | | | | **1.92** | 3 |
| **La2** | | | | | | | | | | *6×0.45* | | | **2.70** | 3 |
| **La3** | | | | | | | | *3×0.15* | *3×0.22* | | | | **1.11** | 3 |
| **Σ** | **2.01** | **1.93** | **2.07** | **2.19** | **2.01** | **2.06** | **2.09** | **1.98** | **2.07** | **2.19** | **1.72** | **2.06** | | |
| **Σthéo** | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | |

## 2.2. Evolution en température

Au cours des essais de synthèse, l'étude des différents modes de refroidissement a mis en évidence l'influence de la température sur la structure de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les différents échantillons (trempé à 1100°C, refroidis naturellement ou très lentement) présentent des différences significatives qui révèlent l'existence éventuelle d'une transition de phase. C'est pourquoi une étude de l'évolution de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ en température a été entreprise grâce à la themodiffraction de rayons X. Cette étude a été effectuée sur le même échantillon que celui qui a été utilisé pour la caractérisation structurale à température ambiante (synthèse par la méthode des complexes polymérisables et refroidissement lent).

### 2.2.1. Evolution structurale

Les diagrammes de thermodiffraction des rayons X enregistrés pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ entre 25 et 1000°C sont présentés sur la figure III. 6.

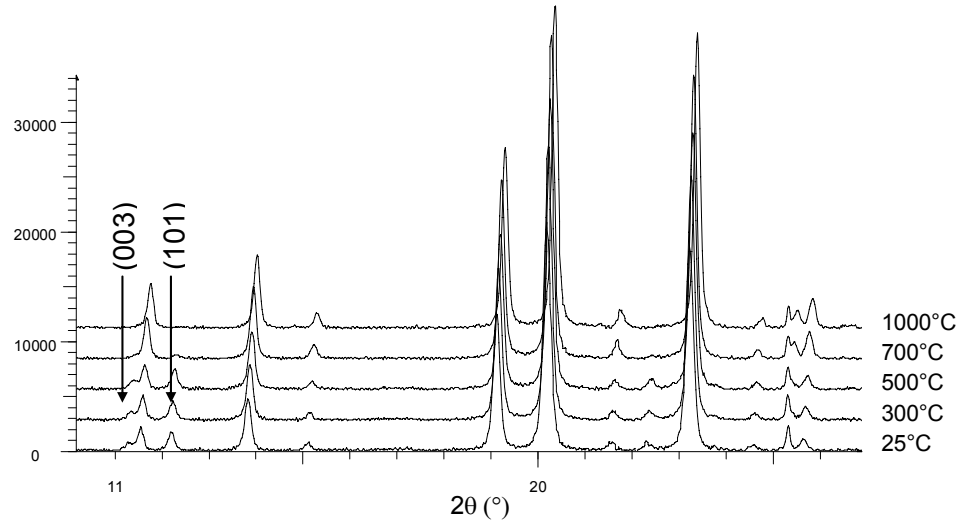



**Figure III. 6 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Si aucune modification significative n'est mise en évidence au dessous de 500°C, à partir de cette température, on observe une diminution progressive de l'intensité des raies (003) et (101) jusqu'à leur disparition complète autour de 1000°C. Les simulations présentées précédemment dans l'étude de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante ont montré que les intensités de ces raies étaient directement liées à la répartition des ions $La^{3+}$ au sein du squelette NASICON. L'occupation des quatre sites disponibles pour les atomes de lanthane a donc été étudiée en fonction de la température. Le traitement des diagrammes de thermodiffraction montre ainsi qu'au dessus de 500°C, le site La3 (2d (1/3,2/3,0.66)) se vide progressivement dans le site La2 (1b (0,0,1/2)) (figure III. 7), le site La1 (1a (0,0,0)) demeurant totalement occupé.

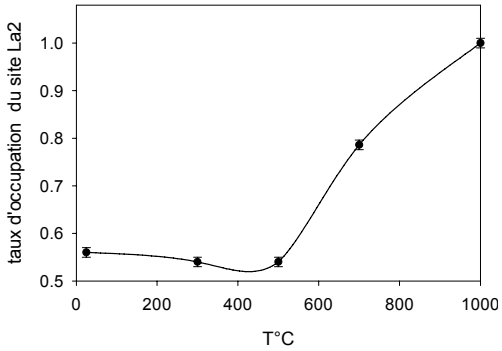



**Figure III. 7 :**
Taux d'occupation du site La2 en fonction de la température

A 1000°C, cette évolution conduit finalement à une mise en ordre des ions $La^{3+}$ sur les sites La1 et La2 qui sont pleins. Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré à cette température peut alors être indexé dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$. Ce groupe d'espace plus symétrique est celui qui a été déterminé après cette étude par Bykov et al.[7] pour les autres phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante. Les affinements structuraux ont été réalisés en utilisant des positions atomiques directement transposées du groupe d'espace $P\bar{3}$ vers le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ démontrant clairement que le squelette NASICON est peu déformé et que cette transition structurale $P\bar{3} \rightarrow P\bar{3}c1$ est principalement due à la répartition des ions $La^{3+}$ dans le réseau $[Zr_2(PO_4)_3]^-$. Le tableau III. 7 regroupe les résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X à 1000°C, tandis que les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes déterminés et affinés à 1000°C sont présentés dans la tableau III. 8.

**Tableau III. 7 :** Résultats de l'affinement structural par diffraction des rayons X pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 1000°C

| | RX |
|---|---|
| Groupe d'espace | $P\bar{3}c1$ |
| Z | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 78 |
| Peak shape, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.50(1) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7290(1) |
| | c = 23.2201(4) |
| Paramètres de profil | u = 0.095(4) |
| | v = -0.060(3) |
| | w = 0.032(1) |
| | x = -0.004(1) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = -0.030(3) |
| | $P_2$ = 0.007(1) |
| $R_{Bragg}$ | 3.27% |
| $R_p$ | 8.86% |
| $R_{wp}$ | 8.33% |
| $R_{exp}$ | 4.62% |
| $\chi^2$ | 3.24 |

**Tableau III. 8 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 1000°C

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$Å$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 4c | 1 | 0 | 0 | 0.1513 (1) | 0.85(2) |
| Zr2 | 4d | 1 | 1/3 | 2/3 | 0.8123 (1) | 0.85 (2) |
| Zr3 | 4d | 1 | 1/3 | 2/3 | 0.5246 (1) | 0.85 (2) |
| P1 | 6f | 1 | 0.2880 (8) | 0 | 1/4 | 0.43 (6) |
| P2 | 12g | 1 | 0.9540 (5) | 0.3256 (7) | 0.5766 (2) | 0.43 (6) |
| O1 | 12g | 1 | 0.202 (1) | 0.961 (1) | 0.1937 (3) | 2.17 (9) |
| O2 | 12g | 1 | 0.825 (1) | 0.271 (1) | 0.5285 (4) | 2.17 (9) |
| O3 | 12g | 1 | 0.503 (1) | 0.651 (2) | 0.8741 (4) | 2.17 (9) |
| O4 | 12g | 1 | 0.1848 (9) | 0.205 (1) | 0.0961 (4) | 2.17 (9) |
| O5 | 12g | 1 | 0.874 (1) | 0.498 (1) | 0.4229 (5) | 2.17 (9) |
| O6 | 12g | 1 | 0.539 (1) | 0.830 (1) | 0.7535 (5) | 2.17 (9) |
| La | 2b | 1 | 0 | 0 | 0 | 7.5 (1) |

Enfin, l'obtention, à température ambiante, de diagrammes de diffraction des rayons X identiques avant et après la montée à 1000°C, indique que cette transition de phase est réversible bien qu'elle soit très lente.

Il est également important de signaler que cette transition structurale n'a pu être mise en évidence par analyse thermique ATD/ATG. Ceci peut s'expliquer d'une part, par le caractère progressif et donc la cinétique très lente de cette transition et d'autre part, par la faible différence entre les deux structures décrites dans les groupes d'espaces $P\bar{3}$ et $P\bar{3}c1$.

### 2.2.2. Evolution des paramètres de maille

L'affinement de l'ensemble des diagrammes de thermodiffraction des rayons X a également permis d'étudier l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (figure III. 8).

On observe que les paramètres a et c augmentent avec la température conduisant à une augmentation globale du volume de maille. Leur évolution présente toutefois un accident autour de 500°C, cette température correspondant au début de la migration des ions $La^{3+}$ du site La3 vers le site La2. Les coefficients d'expansion thermique entre 25°C et 1000°C calculés à partir de cette variation sont respectivement $\alpha_a$ = 2.47 x $10^{-6}$°$C^{-1}$ et $\alpha_c$ = 2.17 x $10^{-6}$°$C^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec la faible expansion thermique couramment observée dans les composés de type NASICON. En revanche, l'accroissement simultané des paramètres a et c ne correspond pas aux modèles proposés par Woodcock[13] et Lenain[14] pour les phases cristallisant respectivement dans les groupes d'espace $R\bar{3}c$ et $R\bar{3}$. Ces modèles reposent sur la dilatation

ou la contraction des sites de type M1. Les sites correspondants dans la maille $P\bar{3}$ et disponibles pour les ions $La^{3+}$ ont donc été plus précisément étudiés. Ils sont au nombre de quatre : le site La1 (1a) est plein, le site La2 (1b) se rempli progressivement avec la température tandis que le site La3 (2d) se vide progressivement et enfin le site La4 (2d') est vide.

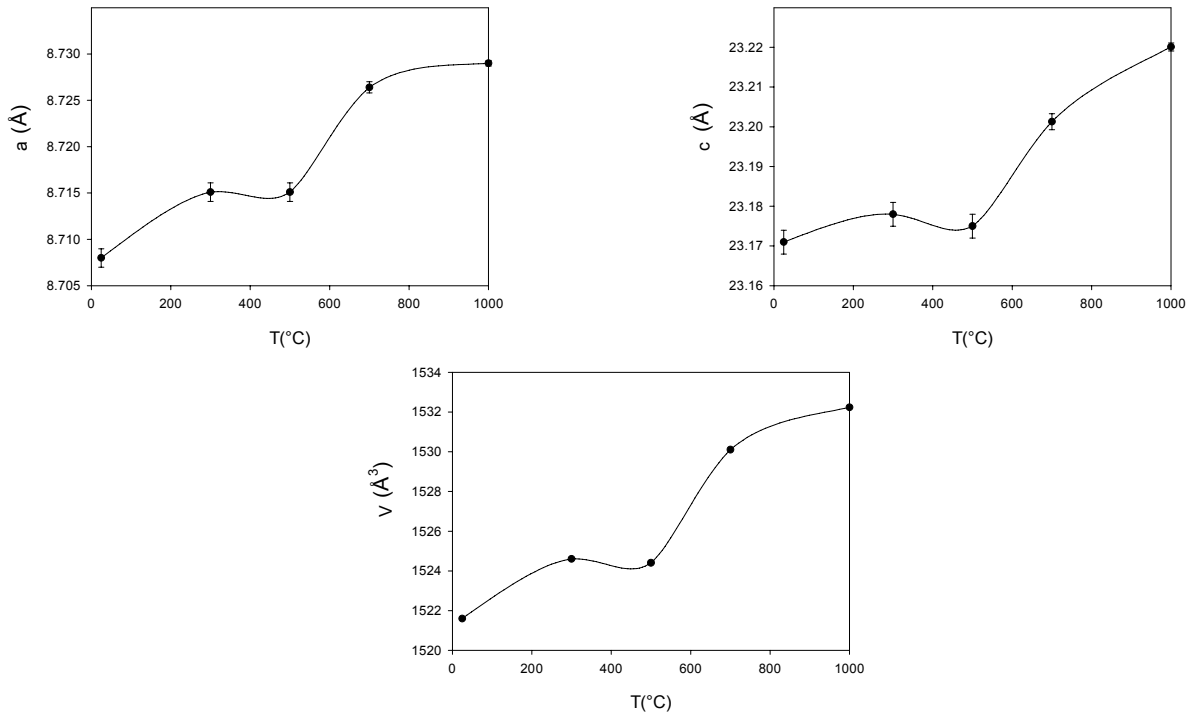



**Figure III. 8 :**
Evolution des paramètres et du volume de la maille entre 25 et 1000°C

La figure III. 9 représente l'évolution en température de la hauteur des antiprismes $LaO_6$ correspondant à la distance entre les deux faces triangulaires de l'antiprisme.

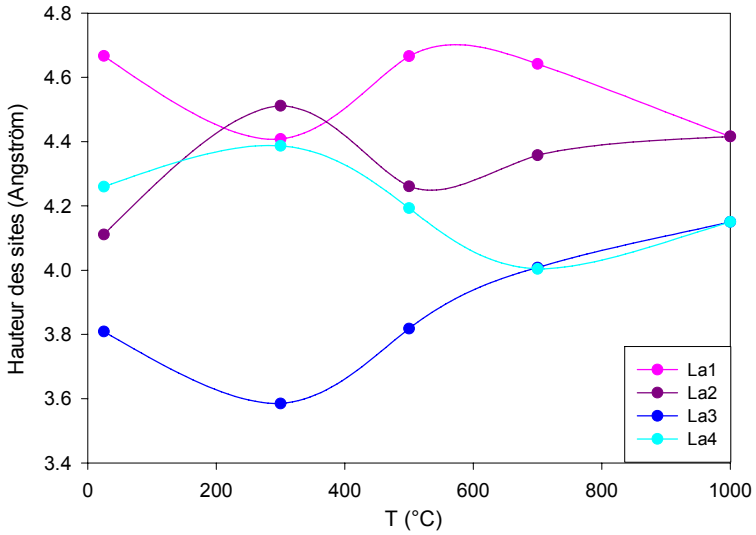



**Figure III. 9 :**
Evolution de la hauteur des sites occupés par les ions $La^{3+}$ de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ entre 25 et 1000°C

Sur cette figure, contrairement à la description de Woodcock et al.,[13] on n'observe pas de contraction du site vacant (La4) ni de dilatation du site plein (La1) quand la température augmente. En revanche, au sein d'une même colonne **La1**$O_3ZrO_3$**La2**$O_3ZrO_3$ ou **La3**$O_3ZrO_3$**La4**$O_3ZrO_3$, on remarque que la hauteur de l'antiprisme $La1O_6$ présente une évolution inverse de celle de $La2O_6$ de même que pour $La3O_6$ et $La4O_6$. A 1000°C, les sites pleins de même taille (La1 et La2) correspondent au site 2b dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ et les sites vides (La3 et La4) au site 4b. On peut penser que la faible expansion thermique observée pour l'axe c est due à la compensation des évolutions de la taille des deux sites appartenant à une même colonne.

## 3. RMN du solide

Le noyau $^{139}La$ étant difficilement observable du fait de son moment quadripolaire et de la faible quantité d'atomes de lanthane au sein de la structure, les expériences de RMN ont été menées sur le noyau $^{31}P$. En effet, ce noyau est très sensible à son environnement chimique et permet d'obtenir des informations sur la structure et notamment sur la répartition des ions $La^{3+}$ dans les sites de type M1.

### 3.1. RMN MAS du $^{31}P$

Les expériences de RMN du solide en mode haute résolution ont été réalisées, à température ambiante, à l'aide d'une sonde équipée de la rotation à l'angle magique (Magique Angle Spinning/MAS). Les mesures RMN en mode MAS ne pouvant être effectuées à haute température, des trempes ont été utilisées dans le but de figer les structures observées en thermodiffraction des rayons X. L'étude a été réalisée sur trois échantillons différents : le premier correspond à la phase refroidie très lentement qui a été étudiée par diffraction des rayons X (a), le second est un échantillon trempé à 700°C (b) tandis que le dernier a été trempé à 1000°C (c). Les spectres obtenus pour ces trois échantillons sont présentés sur la figure III. 10.

Ces spectres ont été analysés et affinés grâce au programme DMFIT.[15] Les mêmes types de raies ont pu être utilisés pour affiner les trois spectres. Les déplacements chimiques isotropes ($\delta_{iso}$), largeurs de raies et intensités ainsi déterminés pour chaque échantillon sont regroupés dans le tableau III. 9.

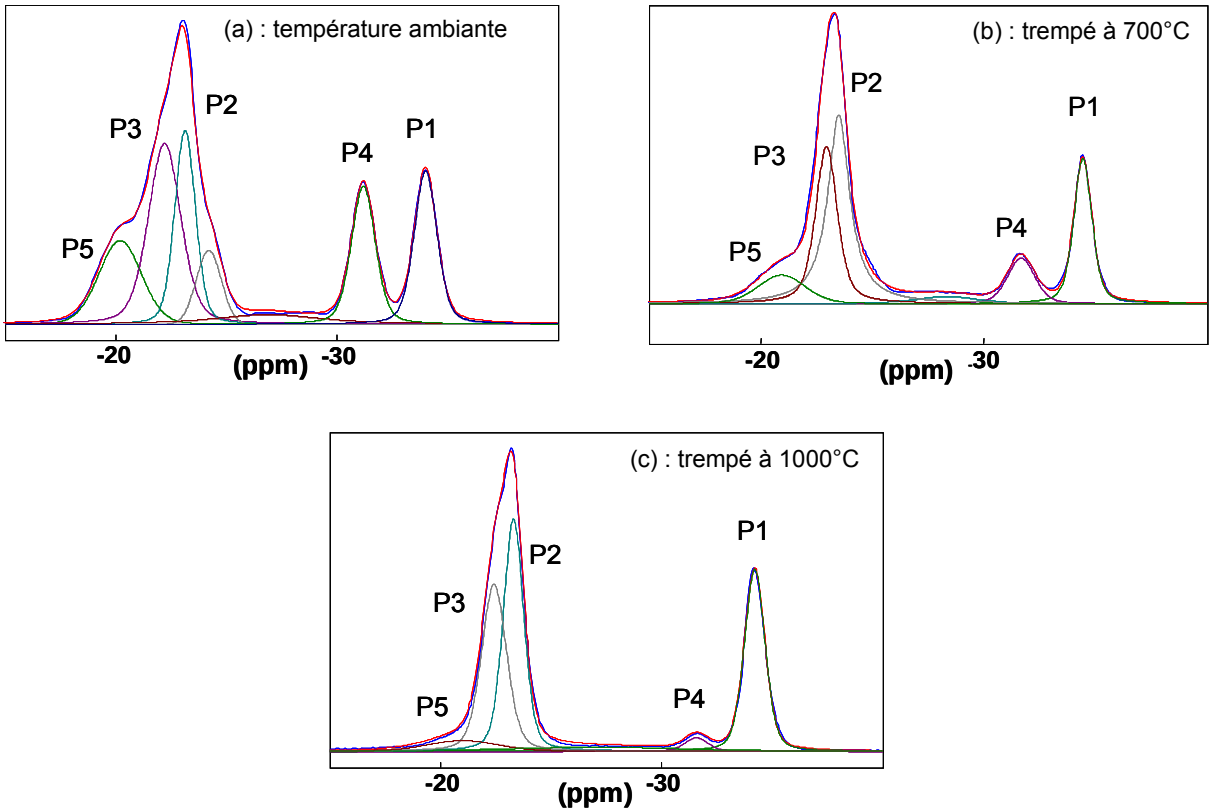



**Figure III. 10 :**
Spectres RMN MAS du $^{31}P$ pour 3 échantillons de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ : à température ambiante (a), trempé à 700°C (b) et trempé à 1000°C (c)

**Tableau III. 9 :** Résultats de l'affinement des spectres RMN MAS du $^{31}P$ dans $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

| Raie | 25°C (a) | | | 700°C (trempé) (b) | | | 1000°C (trempé) (c) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 |
| P(1) | -34.2 | 1.1 | 16 | -34.4 | 1.0 | 19 | -34.2 | 1.1 | 26 |
| P(2) | -23.1 | 1.0 | 17 | -23.4 | 1.2 | 36 | -23.3 | 1.1 | 32 |
| P(3) | -22.2 | 1.7 | 25 | -22.8 | 1.1 | 25 | -22.4 | 1.3 | 29 |
| P(4) | -31.2 | 1.3 | 15 | -31.7 | 1.4 | 8 | -31.6 | 1.2 | 2 |
| P(5) | -20.2 | 2.3 | 14 | -20.9 | 2.5 | 9 | -21.0 | 3.9 | 6 |

Les 5 raies déterminées par affinement du spectre 1D peuvent être attribuées à 5 sites de phosphore chimiquement différents. En effet, bien que dans la maille $P\bar{3}$, les atomes de phosphore soient placés sur seulement 3 sites cristallographiques (P1, P2 et P3 représentés sur la figure III. 5), ils possèdent des environnements chimiques différents qui s'expliquent par la distribution particulière des atomes de lanthane au sein du squelette NASICON. On remarque également sur les spectres des échantillons trempés à 700°C et à 1000°C la disparition progressive des raies P(4) et P(5).

## 3.2. Expérience double quanta

Afin de mettre en évidence les corrélations entre ces sites, une expérience double quanta a également été réalisée. Le spectre 2D correspondant est présenté en figure III. 11.

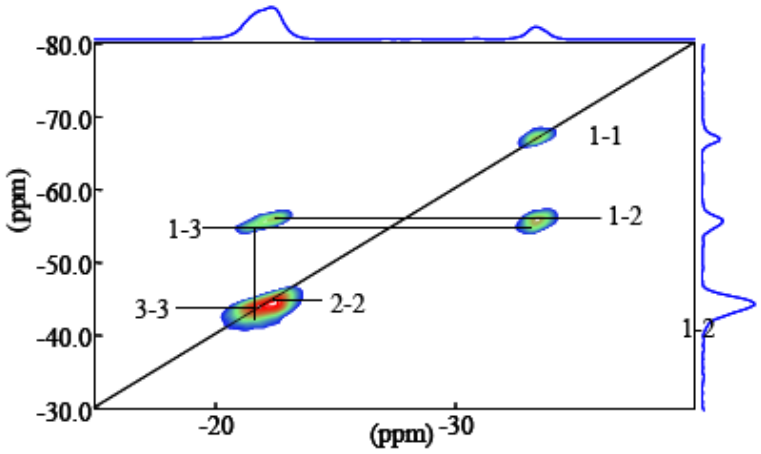



**Figure III. 11 :**
Spectre RMN double quanta (DQ) du $^{31}P$ dans $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Sur la figure III. 11, on observe que les sites P(1), P(2) et P(3) sont autocorrélés (pics (1-1), (2-2) et (3-3)). De plus, le site P(1) est intercorrélé avec les sites P(2) et P(3) tandis que P(2) et P(3) ne sont pas corrélés. Cela suggère que ces trois premiers sites appartiennent à un même domaine homogène. D'autre part, les sites P(4) et P(5) ne présentent aucune corrélation ni avec P(1), P(2) ou P(3), ni avec eux-mêmes. On peut donc penser que ce deux sites correspondent à un autre domaine de la même phase.

## 3.3. Discussion

La RMN du solide montre que les trois échantillons étudiés sont en fait constitués d'au moins deux types de domaines. On peut considérer que le premier de ces domaines, associé aux raies P(1), P(2) et P(3), correspond aux mailles dans lesquelles les ions $La^{3+}$ sont ordonnés sur les sites 1a (La1) et 1b (La2). L'attribution des raies à chaque atome de phosphore s'effectue alors en considérant son déplacement chimique qui est influencé par la présence d'atomes de lanthane en tant que seconds voisins. La raie P(1) peut être attribuée aux atomes de phosphore situés dans le site P1 (figure III. 5) qui ne possèdent pas d'atome de lanthane comme second voisin, tandis que les raies P(2) et P(3) sont attribuées aux atomes de phosphore occupant les sites P2 et P3. Quant aux raies P(4) et P(5), elles appartiennent à un autre domaine et peuvent être expliquées par l'existence de mailles dans lesquelles les atomes de lanthane sont ordonnés sur les sites 1a (La1) et 2d (La3) mis en évidence par la diffraction des rayons X.
La disparition progressive des raies P(4) et P(5), observée sur les spectres des échantillons trempés à 700°C et à 1000°C, peut donc être expliquée par le déplacement progressif des ions $La^{3+}$ du site La3 vers le site La2, phénomène mis en évidence par la thermodiffraction des

rayons X. On remarque cependant que pour l'échantillon trempé à 1000°C, les raies P(4) et P(5) n'ont pas totalement disparu contrairement à ce qui est attendu en considérant la mise en ordre des atomes de lanthane sur les sites La1 et La2 observée par diffraction des rayons X à cette température. Ce phénomène résulte probablement d'une vitesse de trempe insuffisante pour figer efficacement la structure observée à 1000°C. Enfin, on peut noter que pour ajuster le spectre de l'échantillon à température ambiante et celui trempé à 700°C, il a été nécessaire d'ajouter une contribution supplémentaire. Celle-ci correspond à respectivement 13% du phosphore total pour l'échantillon à température ambiante et à 3% pour l'échantillon trempé à 700°C. Cette contribution disparaît totalement dans l'échantillon trempé à 1000°C. Elle peut être attribuée à un nouveau domaine présentant un autre type de distribution des atomes de lanthane au sein du squelette NASICON et dont la taille ne serait pas assez importante pour être détectée par diffraction des rayons X ou des neutrons.

## 4. Microscopie électronique en transmission

L'étude en microscopie électronique en transmission a été réalisée à partir de l'échantillon synthétisé par la méthode des complexes polymérisables et utilisé pour l'étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons. Toutes les particules observées sont petites (< 100 nm), bien cristallisées et de forme irrégulière.

### 4.1. Mode diffraction

Les reconstitutions du réseau réciproque, réalisées sur un grand nombre de cristallites à partir de clichés de diffraction, montrent l'existence d'une maille de type NASICON de paramètres a ≈ 8.7 Å et c ≈ 23.2 Å. Cependant, les conditions d'extinction des taches observées sont incompatibles avec le groupe d'espace $P\bar{3}$ mis en évidence par la diffraction des rayons X et des neutrons. En effet, elles conduisent toutes au symbole d'extinction R---. De plus, une étude plus approfondie des diagrammes de diffraction révèle une évolution de l'intensité des taches pendant l'exposition sous le faisceau d'électrons. D'autres reconstitutions ont alors été testées en utilisant une irradiation moins importante de l'échantillon (≈ 8 $pA.cm^{-2}$ pour un grossissement de 80 x $10^3$ au lieu des 30 $pA.cm^{-2}$ utilisés habituellement) et ont mis en évidence une transformation des diagrammes de diffraction pendant l'observation. Malgré la faible intensité du faisceau d'électrons, il n'a pas été possible d'effectuer une reconstitution dans le groupe d'espace $P\bar{3}$, la cinétique de transition étant trop rapide pour permettre d'effectuer une série de clichés présentant le symbole d'extinction P---. En revanche, des clichés ont pu être réalisés sur différents cristallites durant la transformation et sont présentés sur les figures III. 12 et III. 13.

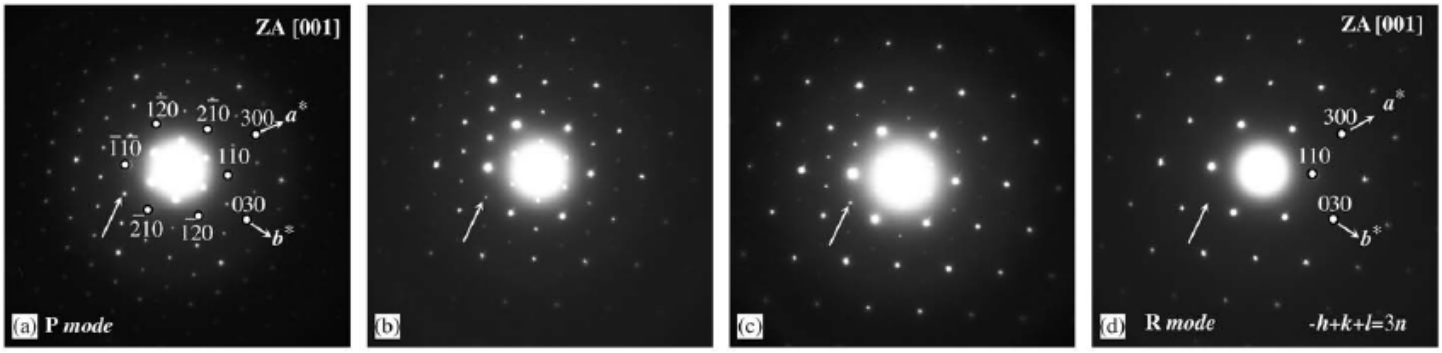



**Figure III. 12 :**
Clichés de diffraction de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ au début (a), pendant (b et c) et après (d) la transformation P-c- → R--- sur l'axe de zone [001]

Sur les clichés de la figure III. 12 correspondant à l'axe de zone [001], on remarque la disparition progressive des taches incompatibles avec le symbole d'extinction R--- (-h + k + l = 3n). Par exemple, l'intensité de la tache indiquée par une flèche blanche sur les clichés et interdite par le mode de réseau R diminue nettement tandis que les intensités des taches autorisées demeurent inchangées. De même, des clichés correspondant à l'axe de zone [100] et permettant de suivre trois étapes successives de la transformation sont présentés sur la figure III. 13 (a, b, c).

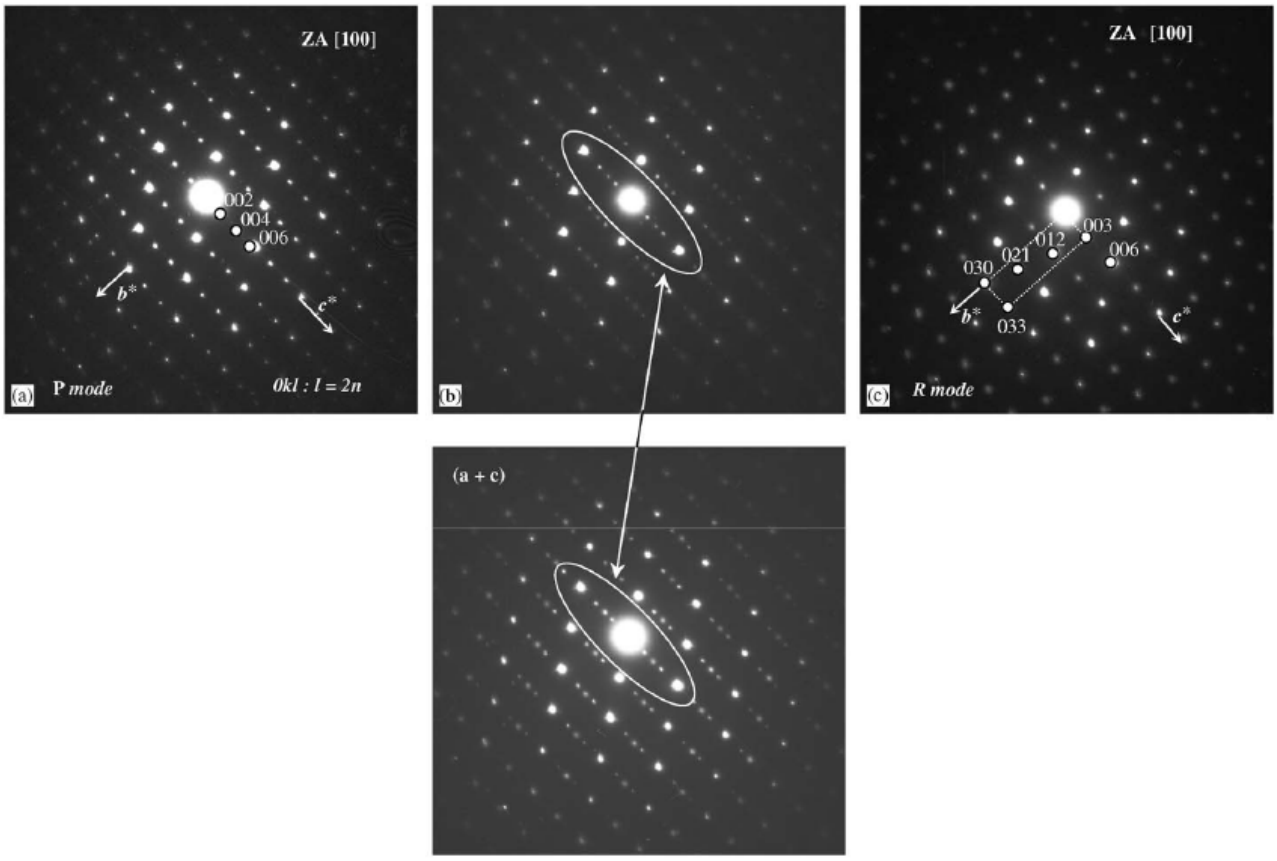



**Figure III. 13 :**
Clichés de diffraction de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ au début (a), pendant (b) et après (c) la transformation P-c- → R--- sur l'axe de zone [100] et superposition des clichés a et c (d)

Sur le premier cliché (III. 13a), obtenu au début de la transformation, on observe des conditions d'existence des taches (h0l, l = 2n) correspondant à un plan de glissement c et conduisant au symbole d'extinction P-c-. Sur le dernier cliché (III. 13c), à la fin de la transformation, on retrouve les conditions d'existence correspondant au symbole R--- en accord avec les résultats précédents obtenus pour l'axe de zone [001]. Entre ces deux étapes, une situation intermédiaire (III. 13b) est observée avec la coexistence des deux modes P-c- et R---. Ainsi, la superposition des clichés a et c conduit au cliché (a+c) qui est parfaitement identique au cliché expérimental b. On peut noter que ce mode de réseau P-c- est compatible avec le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ obtenu pour la variété haute température lors de l'étude en thermodiffraction X. Une transition $P\bar{3} \rightarrow P\bar{3}c1$ doit avoir lieu au début de l'exposition mais elle est trop rapide pour être observée. Cette transition P-c- → R--- est irréversible puisqu'un cristallite exposé au faisceau conserve le symbole d'extinction R--- même une semaine après l'irradiation.

Pendant cette transformation, les paramètres de maille ne sont pas modifiés comme le prouve la superposition possible des clichés a et c. Cela indique que le squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ est préservé. De plus, les analyses EDX effectuées au début et à la fin de l'observation sous le faisceau ne révèlent aucun changement de composition de la phase. Il semble donc que l'on reste en présence du même objet.

Afin d'essayer de comprendre cette transition, on procède alors à un examen attentif des positions atomiques du squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ déterminées dans le groupe d'espace $P\bar{3}$, examen qui révèle que celles-ci sont proches d'une symétrie de type R. De plus, comme l'a montré l'étude structurale au début de ce chapitre, ces positions peuvent facilement être transposées du groupe d'espace $P\bar{3}$ vers les groupes d'espace $R\bar{3}$ ou $P\bar{3}c1$. La principale différence entre ces trois groupes concerne en fait la distribution des ions $La^{3+}$ au sein du réseau (figure III. 14). Ainsi, dans le groupe d'espace $P\bar{3}$, il existe quatre sites possibles pour les atomes de lanthane (1a, 1b, 2d (z ≈ 0.66) et 2d (z ≈ 0.16)), tandis que dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$, seulement deux sites sont disponibles (2b qui correspond aux sites 1a et 1b de $P\bar{3}$ et 4d qui correspond aux sites 2d et 2d'). Enfin dans le groupe d'espace $R\bar{3}$, les deux sites disponibles 3a et 3b sont liés respectivement aux sites 1a et 2d d'une part et 1b et 2d' d'autre part. La transition structurale $P\bar{3}c1 \rightarrow R\bar{3}$ observée lors de l'irradiation de l'échantillon par le faisceau d'électrons peut donc être expliquée par un déplacement des ions $La^{3+}$ entraînant une nouvelle distribution de ceux-ci sur les sites disponibles du réseau NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ qui reste inchangé.

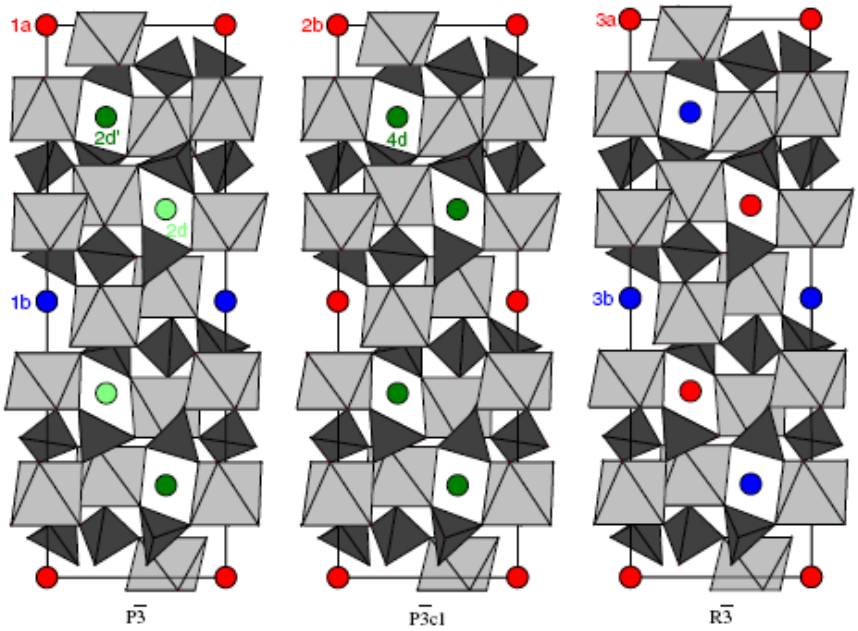



**Figure III. 14 :**

Projection dans le plan (a, c) de la structure de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans les trois groupes d'espace P $\bar{3}$, P $\bar{3}$ c1 et R $\bar{3}$ montrant les différents sites disponibles pour les ions $La^{3+}$

## 4.2. Mode image

Afin de compléter ces observations, une étude en mode image haute résolution, selon la direction $\vec{a}$, a également été menée. Cette orientation a été choisie car elle permet de séparer les différents sites occupés par les atomes de lanthane.

On remarque d'abord que les cristallites exposés au faisceau perdent lentement leur orientation tandis qu'une amorphisation progressive est observée sur les parties les plus fines des cristaux, ce phénomène conduisant à des images d'assez moyenne qualité. Malgré tout, un cliché a pu être réalisé et est présenté en figure III. 15.

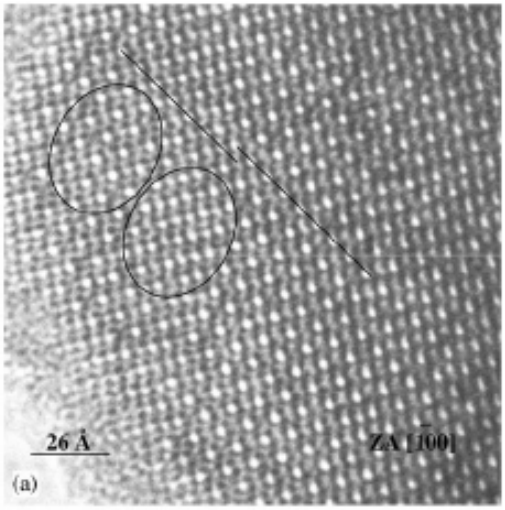



**Figure III. 15 :**

Image haute résolution d'un cristallite de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Sur cette image, on remarque deux contrastes différents, indiqués par les zones entourées, tandis que les deux lignes mettent en évidence un décalage des colonnes de taches claires.

Afin de corréler cette image à la structure du composé, des simulations d'images sont nécessaires. Pour cela, un modèle atomique doit être établi dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ mis en évidence par l'étude en mode diffraction. En considérant que la structure NASICON est préservée, les positions atomiques dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ peuvent être calculées par transposition directe des coordonnées déterminées dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ par diffraction des neutrons. Le groupe $R\bar{3}$ étant plus symétrique, les coordonnées atomiques de la maille $P\bar{3}$ doivent être rassemblées par groupe de trois positions reliées entre elles par des translations proches de celles impliquées par le réseau R (1/3,2/3,2/3 et 2/3,1/3,1/3). Un exemple de transposition est proposé ci-dessous :

dans la maille $P\bar{3}$, les atomes Zr1, Zr3 et Zr4 (tableau III. 3) peuvent être associés par translation :

Zr1 : *2c* (**0,0,0.1501**)

Zr3 : *2d* (1/3,2/3,0.8104) ≡ $\vec{t}_{(1/3,2/3,2/3)}$ + (**0,0,0.1437**)

Zr4 : *2d* (1/3,2/3,0.5241) ≡ (2/3,1/3,0.4759) ≡ $\vec{t}_{(2/3,1/3,1/3)}$ + (**0,0,0.1426**)

La coordonnée z d'un atome de zirconium ainsi transposée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ peut alors être facilement calculée :

$$z = \frac{0.1501 + 0.1437 + 0.1426}{3} \approx 0.145$$

On en déduit alors les nouvelles coordonnées de l'atome de zirconium dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ : Zr *6c* (**0,0,0.145**)

L'ensemble des positions atomiques ainsi calculées dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ est présenté dans le tableau III. 10.

**Tableau III. 10** : Modèle atomique calculé pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}$

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z |
|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.145 |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.647 |
| P | 18f | 1 | 0.286 | 0.999 | 0.251 |
| O1 | 18f | 1 | 0.177 | 0.983 | 0.196 |
| O2 | 18f | 1 | 0.030 | 0.828 | 0.702 |
| O3 | 18f | 1 | 0.205 | 0.170 | 0.094 |
| O4 | 18f | 1 | 0.824 | 0.806 | 0.590 |
| La1 | 3a | x* | 0 | 0 | 0 |
| La2 | 3b | y* | 0 | 0 | 1/2 |

* x + y = 1/3

Les distances interatomiques déterminées d'après ces positions (tableau III. 11) correspondent à des valeurs tout à fait cohérentes avec les rayons ioniques ($r_{Zr4+}$ = 0.72 Å, $r_{P5+}$ = 0.17 Å, $r_{La3+}$ = 1.03 Å et $r_{O2-}$ = 1.40 Å)[11] ce qui permet de valider ce modèle.

**Tableau III. 11 :** Distances interatomiques (Å) calculées à partir du modèle $R\bar{3}$ proposé

| Octaèdres $ZrO_6$ | Tétraèdre $PO_4$ | Antiprismes $LaO_6$ |
|---|---|---|
| Zr1-O1 : 3 × 2.011<br>Zr1-O3 : 3 × 2.039<br><Zr1-O> : 2.025 | P1-O1 : 1.415<br>P1-O2 : 1.512<br>P1-O3 : 1.516<br>P1-O4 : 1.557<br><P1-O> : 1.500 | La1-O3 : 6 × 2.747 |
| Zr2-O2 : 3 × 2.086<br>Zr2-O4 : 3 × 2.093<br><Zr2-O> : 2.089 | | La2-O4 : 6 × 2.645 |

Comme il n'est pas possible de connaître la répartition exacte des atomes de lanthane sur les sites disponibles, trois hypothèses ont été testées pour la simulation d'images. Les calculs ont été effectués à partir du modèle atomique proposé ci-dessus selon l'axe de zone $[\bar{1}00]$ pour une maille quadruple (2 x b, 2 x c) (figure III. 16). Une projection de la maille est également représentée sur chaque image simulée. Pour la première situation (a), les deux ions $La^{3+}$ sont placés dans le site 3a qui est alors occupé aux deux tiers. Dans le second cas (b), c'est le site 3b qui est occupé au deux tiers et enfin pour la dernière hypothèse (c), les deux ions $La^{3+}$ sont répartis statistiquement sur les sites 3a et 3b qui sont donc occupés chacun au tiers. Pour une épaisseur proche de 52 Å et une valeur de focus de –80 nm (proche de la valeur de Scherzer), dans chacun des trois cas, les taches les plus claires correspondent aux colonnes de sites vides du lanthane.

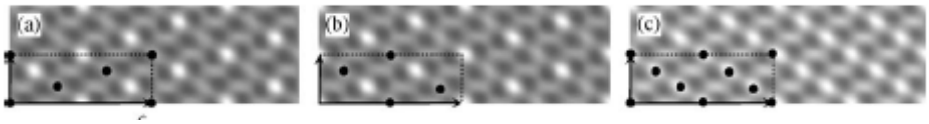



**Figure III. 16 :**
Images simulées d'un cristallite de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ pour trois types de répartition des ions $La^{3+}$ : dans le site 3a (a), dans le site 3b (b) et dans les sites 3a et 3b (c)

On peut remarquer que les simulations a (site 3a) et b (site 3b) sont identiques et peuvent être superposées en utilisant une simple translation et que ce type de contraste correspond à celui observé sur l'image expérimentale. Le décalage des colonnes de taches claires observé sur l'image expérimentale (figure III. 15) peut alors être expliquée soit par un maclage du cristallite avec un seul type de distribution des ions $La^{3+}$ sur les sites 3a ou 3b, soit par l'existence de deux domaines correspondant aux deux types d'occupation des sites 3a et 3b.

Sur la figure III. 17, les simulations ont été superposées à l'image haute résolution dans l'hypothèse de l'existence de plusieurs domaines. Les différentes mailles sont également

dessinées : en haut de la figure, celles correspondant à l'occupation des sites 3a et en bas, celles qui correspondent à l'occupation des sites 3b. Entre ces deux types de maille, le contraste observé peut être attribué à une situation intermédiaire avec une occupation simultanée des sites 3a et 3b (figure III.16.c) ou à un joint de grain entre les deux domaines non parallèle à la direction d'observation. Pour faciliter l'interprétation, les mailles correspondantes ont été dessinées sous la figure III. 17.

En conclusion, cette étude en microscopie électronique en transmission a donc permis de mettre en évidence une transition structurale irréversible P-c- → R--- induite par le faisceau d'électrons. Cette transition a été expliquée par le déplacement des ions $La^{3+}$ entre les sites de type M1 au sein d'un réseau NASICON inchangé. En revanche, la rapidité de la transformation des cristallites au cours de l'exposition n'a pas permis d'observer la forme $P\bar{3}$ mise en évidence par l'étude structurale de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante. Il est également à noter que la forme R--- de cette phase n'a pas pu être obtenue au moyen d'autres techniques. Par exemple, le chauffage de l'échantillon à des températures supérieures à 1000°C (température de transition $P\bar{3} \rightarrow P\bar{3}c1$) entraîne sa décomposition avant toute observation d'une modification structurale supplémentaire

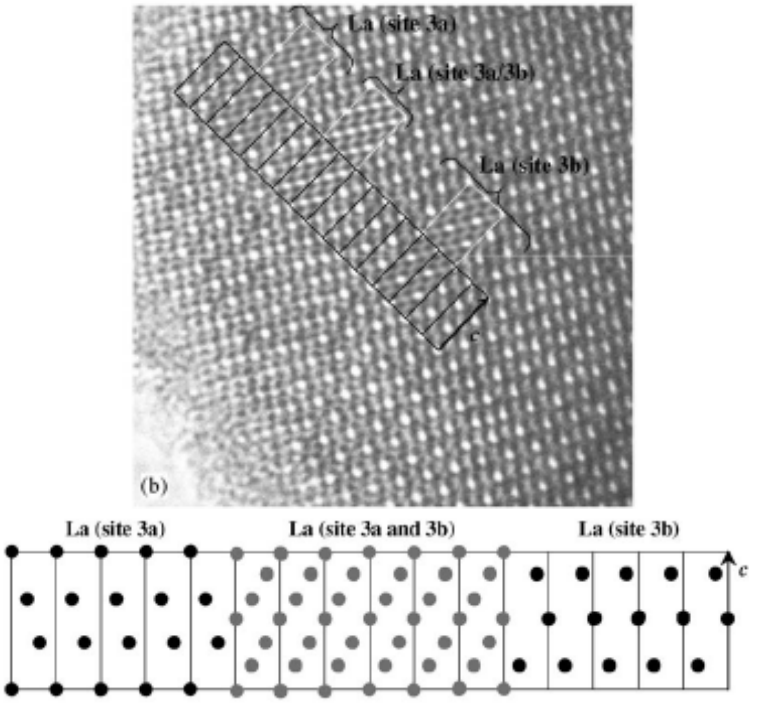



**Figure III. 17 :**
Comparaison des images simulées avec l'image haute résolution expérimentale d'un cristallite de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 5. Conduction ionique

La caractérisation structurale de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ par diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi que par microscopie électronique en transmission, a montré l'existence de transitions structurales induites par la migration des ions $La^{3+}$ entre les sites de type M1. De plus, en 2001, Tamura et al.[1] ont mis en évidence des propriétés de conduction ionique par les cations trivalents dans les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($Y^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Er^{3+}$, $Tm^{3+}$ et $Lu^{3+}$). C'est pourquoi des mesures de conductivité ont également été entreprises pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$.

Les propriétés électriques de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont été étudiées par spectroscopie d'impédance entre 25°C et 575°C sous air et sous azote sec. Les mesures ont été effectuées sur une pastille de 5 mm de diamètre et 2.9 mm d'épaisseur. Celle-ci a été obtenue après broyage planétaire de l'échantillon et pressage uni-axial puis isostatique, et a ensuite été densifiée par la méthode du « frittage flash » présentée de le chapitre II. Ce procédé a permis d'obtenir une compacité d'environ 85%, meilleure que celles obtenues par frittage classique (~70%) tout en évitant l'apparition de phases annexes.

Les expériences menées sous azote sec et sous air ont conduit aux mêmes résultats indiquant ainsi que la conduction est de type ionique et non électronique.

La figure III. 18 présente un diagramme d'impédance caractéristique obtenu à 225°C et tracé dans le plan de Nyquist.

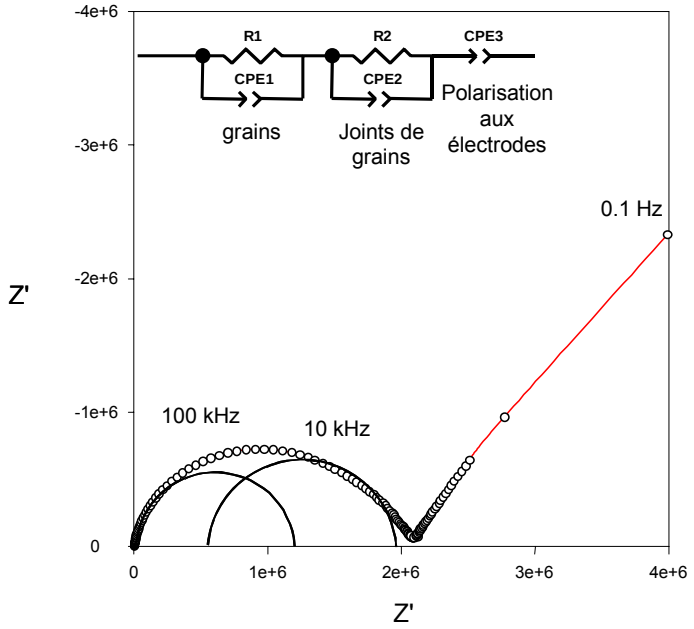



**Figure III. 18 :**
Diagramme d'impédance de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 225°C et circuit électrique équivalent utilisé pour les affinements

La droite observée à basse fréquence est attribuée à la polarisation aux électrodes (C = 0.1-10 μF) et confirme l'existence d'une conduction ionique. La forme du demi cercle à haute fréquence indique la présence de deux relaxations différentes qui se chevauchent et qui correspondent à la migration des ions à travers les grains et les joints de grains.

Quelle que soit la température, les diagrammes ont été affinés en utilisant le programme Zview[16] à l'aide du même circuit équivalent représentant ces deux relaxations et la polarisation aux électrodes (figure III. 18). Au dessus de 225°C, les deux relaxations ne peuvent être affinées séparément et sont alors modélisées par une résistance seule. La figure III. 19 représente l'évolution de la conduction des grains et de la conduction totale (grains + joints de grains) en température, tracée selon l'équation : $\log(\sigma T) = f(1000/T)$. Cette évolution suit une loi de type Arrhénius telle que : $\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{T}\exp(-\frac{Ea}{RT})$

On peut donc en déduire l'énergie d'activation correspondant à la conductivité des grains : Ea = 0.57 eV. Cette valeur est très proche de celles qui ont été mises en évidence par Tamura et al.[1] pour la conduction par les cations trivalents dans les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. A 25°C, la conductivité ionique attribuée aux grains est très faible et vaut $\sigma$ = 3.22 $10^{-10}$ $S.cm^{-1}$. Enfin, à 575 °C, la conductivité totale obtenue ($\sigma$ = 7.03 $10^{-5}$ $S.cm^{-1}$) est supérieure à celles qui ont été reportées par Tamura et al.[1] pour les autres terres rares dans les phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, synthétisées par voie sol-gel et par broyage planétaire.

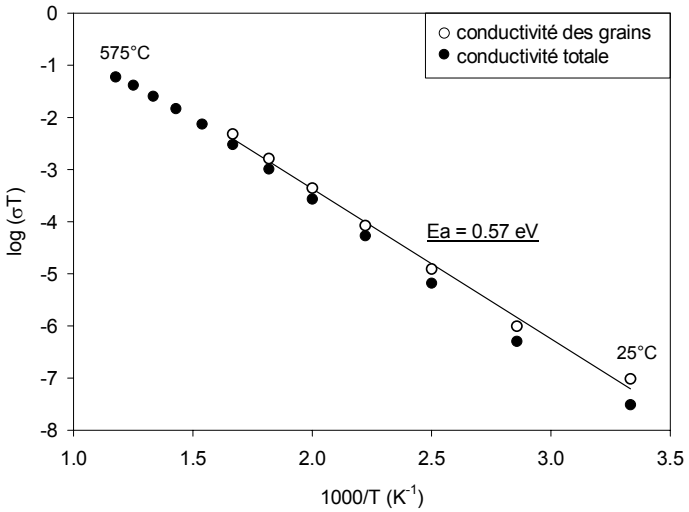



**Figure III. 19 :**
Conductivité ionique de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ en fonction de la température

## 6. Chemins de diffusion

Les mesures effectuées en spectroscopie d'impédance ont montré l'existence d'une conduction ionique par les cations $La^{3+}$ dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. Afin d'étudier plus précisément la mobilité des atomes de lanthane dans le réseau NASICON et de déterminer les

chemins de conduction empruntés par ces porteurs de charge, des calculs de dynamique moléculaire ainsi que des simulations de conduction statique ont été entrepris. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le professeur D. Mazza, au Département de Science des Matériaux et d'Ingénierie Chimique de l'école Polytechnique de Turin.

## 6.1. Dynamique moléculaire

Les calculs de dynamique moléculaire ont été effectués en utilisant une maille quadruple construite à partir des paramètres et des positions atomiques déterminés par la diffraction des neutrons. Afin de refléter le mieux possible les taux d'occupation des sites par les ions $La^{3+}$, les 8 atomes de lanthane ont été distribués de la manière suivante : 4 atomes occupent les sites La1, 2 atomes occupent les sites La2 et enfin 2 atomes occupent les sites La3. Il est important de noter que l'optimisation géométrique, réalisée avant les calculs de simulations, conduit à une structure très peu modifiée ce qui valide le modèle atomique déterminé lors de l'étude structurale.

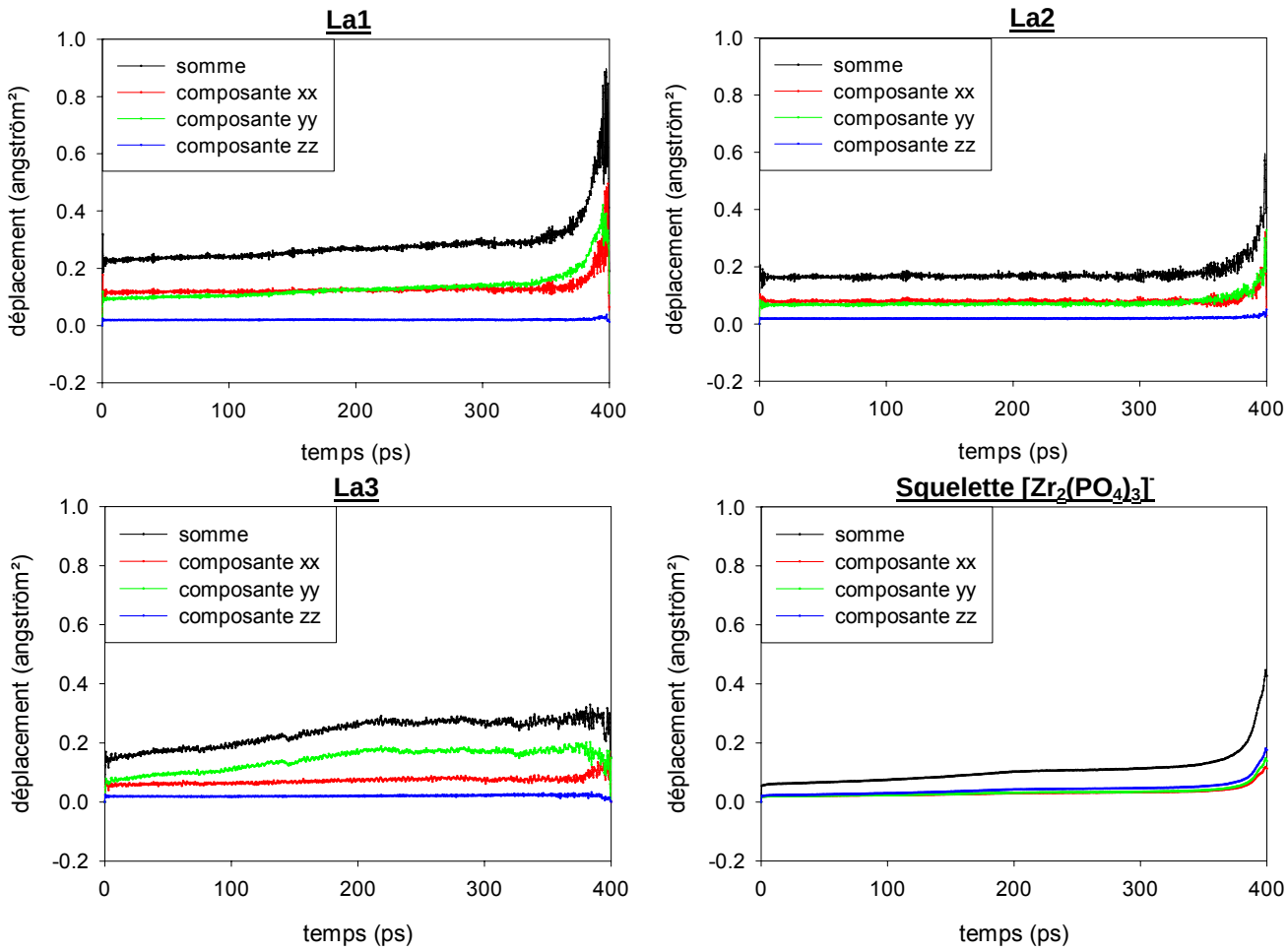



**Figure III. 20 :**
Diagrammes représentant le déplacement global des atomes de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ en fonction du temps de simulation

Lors des simulations, aucun « saut » entre les sites attribués aux atomes de lanthane n'a été observé même avec la technique du recuit. Cela peut être dû au temps de simulation qui serait trop court pour permettre d'observer un déplacement à longue distance. En revanche, il est possible de calculer le déplacement global de chaque atome. Ces résultats sont regroupés sur la figure III. 20 qui représente les déplacements des atomes en fonction du temps de simulation.
On remarque que le tracé correspondant au squelette NASICON est très lissé, phénomène dû au grand nombre d'atomes considérés lors du calcul de simulation.

Même si les temps de simulations sont courts, il est possible d'évaluer les coefficients de diffusion correspondant à chaque atome de lanthane et de les comparer au coefficient de diffusion global des autres atomes de la structure. Afin de négliger les valeurs de la fin des simulations qui peuvent être erronées, seul le domaine compris entre 5 et 350 ps a été considéré. Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau III. 12.

**Tableau III. 12 :** Coefficients de diffusion calculés pour les atomes de lanthane et les autres atomes du squelette NASICON

| Atomes | Diffusion totale D ($10^{-8}$ cm².s$^{-1}$) | Dx | Dy | Dz |
|---|---|---|---|---|
| La1 | 0.43299 | 0.13160 | 0.54198 | 0.00704 |
| La2 | 0.09095 | 0.009530 | 0.12426 | 0.02168 |
| La3 | 0.62244 | 0.15702 | 0.72132 | 0.04205 |
| $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ | 0.36532 | 0.14478 | 0.16975 | 0.25292 |

En comparant ces résultats, on observe que l'atome de lanthane en position La2 est le moins mobile. En revanche, les atomes de lanthane ont globalement une plus grande mobilité que les atomes qui composent le squelette NASICON. On remarque également que la diffusion des atomes de lanthane est plus importante selon les directions [100] et [010]. Ce comportement est cohérent avec les déplacements thermiques anisotropes calculés à partir des données de diffraction des rayons X.

## 6.2. Simulation de conduction statique

Toutes les tentatives de détermination d'un chemin de conduction favorable à partir des sites La1 et La2 ont échoué. En effet , quelque soit la direction du déplacement, les courbes énergétiques (figure III. 21) montrent clairement un minimum situé exactement sur la position cristallographique attribuée aux atomes de lanthane.

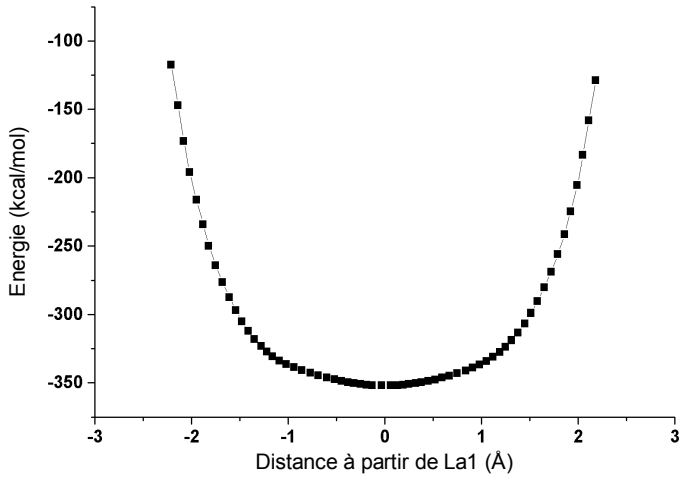



**Figure III. 21 :**
Chemin de conduction énergétique à partir de La1 selon la direction [121]

Cela indique que les ions $La^{3+}$ occupant les sites La1 et La2 ont correctement été localisés lors de l'étude structurale, mais aussi qu'ils ne semblent pas pouvoir se déplacer d'un site à l'autre.

Les choses sont différentes pour les atomes occupant le site La3. Après différents essais, un chemin énergétique favorable a été mis en évidence selon la direction de départ [121] et toutes les directions équivalentes dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ (figure III. 22).

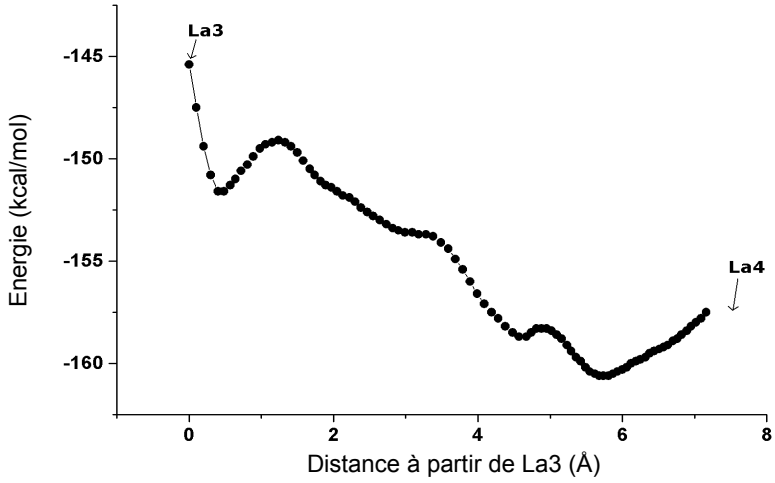



**Figure III. 22 :**
Chemin de conduction énergétique à partir de La3 selon la direction [121]

Comme le montre la figure III. 22, ce chemin conduit au site La4 qui est vide selon les affinements de diffraction des rayons X et des neutrons. La3 est une position légèrement moins énergétique que les ions peuvent quitter avec une énergie d'activation d'environ 3 kcal/mol. Une fois que l'atome de lanthane a rejoint la position La4, il peut la quitter de nouveau et se déplacer vers un autre site La3 avec une énergie d'activation de l'ordre de 12 kcal/mol. Ce chemin de conduction semble traverser un site intermédiaire proche du site de type M2 bien que les caractérisations structurales entreprises par diffraction des rayons X et des neutrons

n'aient pas révélé la présence d'atome de lanthane dans ce site. On note cependant que le site de type M2 peut être est occupé par les cations A dans certains composés NASICON et a été mis en évidence lors de l'étude des chemins de conduction dans les phases $Na_{(1+x)}Zr_2Si_xP_{(3-x)}O_{12}$.[17,18] Enfin, ce chemin emprunté par les ions n'est pas qu'un segment mais génère grâce à ses équivalents symétriques un réseau de chemins connectés entre eux. Les figures III. 23 et III. 24 représentent ces chemins de conduction empruntés par les ions $La^{3+}$ entre les site La3 et La4 à travers la structure NASICON. A droite de ces représentations, sont proposées des projections de la structure de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dessinées grâce au logiciel Diamond,[19] mettant en évidence la position du site M2.

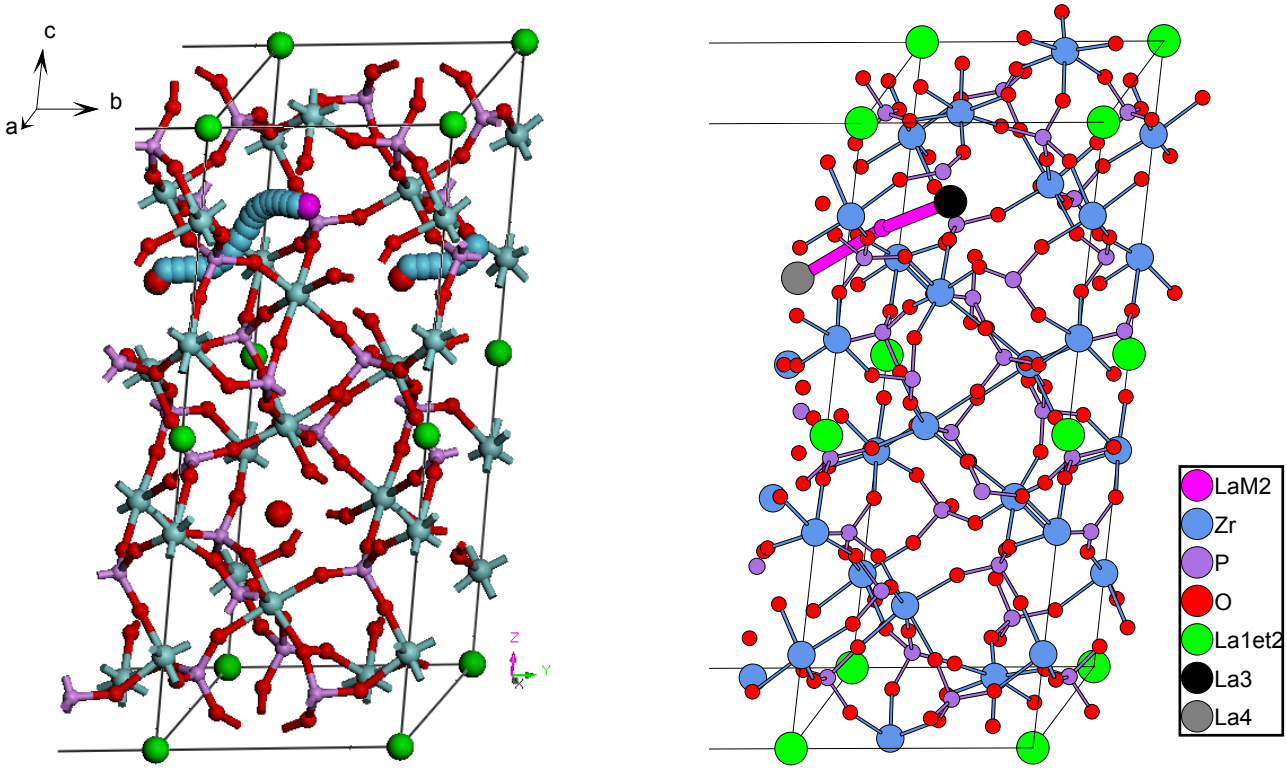



**Figure III. 23 :**
Chemin emprunté par les ions $La^{3+}$ entre les sites La3 et La4

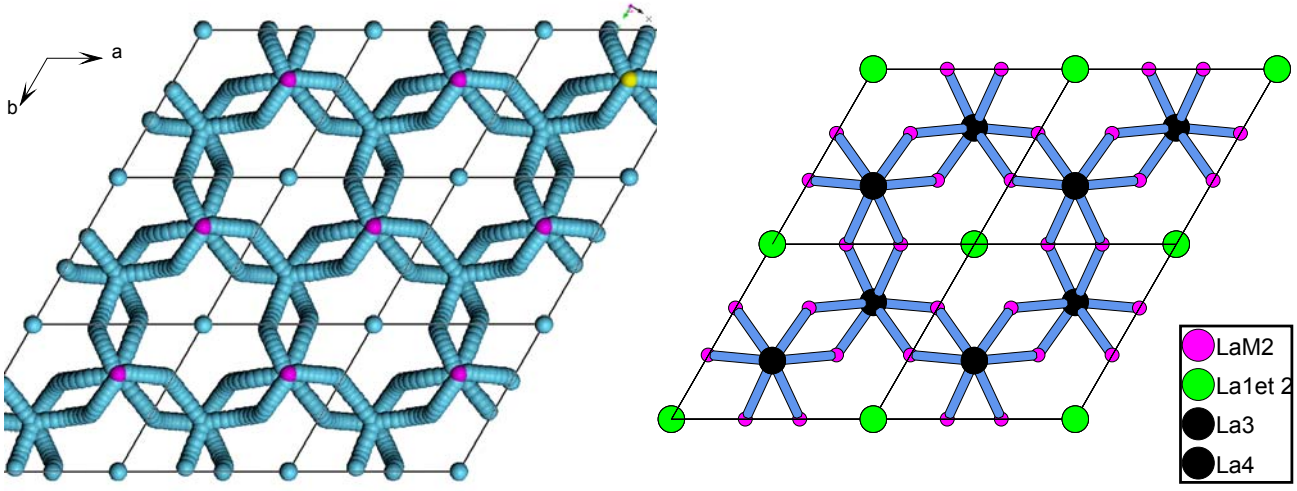



**Figure III. 24 :**
Réseau de chemins empruntés par les ions $La^{3+}$ entre les sites La3 et La4

## CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons montré que la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise, à température ambiante, dans une maille hexagonale adoptant le groupe d'espace $P\bar{3}$. Ce groupe d'espace, inédit dans la famille des composés NASICON, est différent de celui qui a été décrit ultérieurement par Bykov et al. pour la structure des autres phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X et des neutrons a montré que cet abaissement de symétrie est en fait dû principalement à la distribution particulière des atomes de lanthane au sein des sites M1 de la structure NASICON, le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ restant inchangé.

L'évolution de cette distribution, notamment entre les sites La2 et La3, mise en évidence par thermodiffraction des rayons X, entraîne une transition structurale, à 1000°C, vers le groupe d'espace $P\bar{3}c1$. Cette évolution a été confirmée par l'étude du $^{31}P$ en RMN du solide.

La microscopie électronique en transmission a, quant à elle, révélé l'existence d'une transition structurale P-c- → R--- induite par le faisceau d'électrons. Cette transition a pu également être expliquée par l'évolution de la répartition des ions $La^{3+}$ au sein des type M1.

Il est important de rappeler qu'une transformation sous le faisceau d'électrons a déjà été observée par notre groupe sur des phases de type Ruddlesden Popper.[20]

Ces études ont donc mis en évidence la capacité des ions $La^{3+}$ à se déplacer au sein de la structure, ces résultats devant être corrélés aux facteurs d'agitation thermique élevés obtenus pour les atomes de lanthane.

Enfin, les expériences de spectroscopie d'impédance ont confirmé l'existence d'une conduction ionique dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, bien que les valeurs de conductivité ainsi obtenues soient faibles. Les tentatives de détermination de chemin de conduction ont montré que les porteurs de charge semblent migrer entre les sites La3 et La4. Les sites de lanthane mis en jeu par la conduction ionique (La3 et La4) seraient alors différents de ceux dont les taux d'occupation évoluent avec la température (La2 et La3).

## REFERENCES


(1) a) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *J. of Alloys and Compounds.* **2001**, *323-324*, 540.

b) Tamura S. ; Imanaka N. ; Adachi G. ; *Solid State Ionics*. **2002**, *154-155*, 767.

(2) Alami Talbi M. ; Brochu R. ; Parent C. ; Rabardel L. ; Le Flem G. ; *J. Solid State Chem*. **1994**, *110*, 350.

(3) a) Pechini M.P. ; *U.S. Patent 3. 330, 697*, **1967**.

b) Kakihana M. ; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6, 7*.

(4) Lightfoot P. ; Woodcock D.A. ; Jorgensen J. D. ; Short S. ; *Int. J. Inorg. Mat*. **1999**, *1,* 53.

(5) Hagman L. O. ; Kierkegaard P. ; *Acta Chem. Scand*. **1968**, *2,* 1822.

(6) Senbhagaraman S. ; Guru Row T. N. ; Umarji A. M. ; *Solid State Com*. **1989**, *71,* 609.

(7) Bykov D. M. ; Gobechiya E. R. ; Kabalov Yu. K. ; Orlova A. I.; Tomolin S. V. ; *J. Solid State Chem*. **2006**, *179,* 3101.

(8) Young R. A. ; The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5, **1993**, Owford Science Publication, England

(9) Rodriguez-Carvajal J. ; Program FULLPROF.2K, Version 3.20, **2005**, Institut Laüe- Langevin, Grenoble

(10) Gonzales-Platas J. ; Rodriguez-Carvajal J. ; *Graphic FourierProgram GFOURIER*, Version 3.200, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France, **2003**.

(11) Shannon R. D. ; *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 752.

(12) Brese N. E. ; O'Keeffe M. ; *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.

(13) Woodcock D. A. ; Lightfoot P. ; Ritter C. ; *Chem. Com.* **1998**, 107.

(14) Lenain G. E. ; McKinstry H. A. ; Alamo J. ; Agrawol D. K. ; *J. Mater. Science*. **1987**, *22*, 17.

(15) Massiot D. ; Fayon F. ; Capron M. ; King I. ; Le Calvé S. ; Alonso B. ; Durand J.-O. ; Bujoli B. ; Gan Z. ; Hoaston G. ; *Magn. Reson. in Chem.* **2002**, *40,* 70.

(16) Johnson D. ; "Zview Software". **2005**, 2.6, Scribner Associates, Inc.

(17) Wuensh B. J. ; Schioler L. J. ; Prince E. ; "Proceedings of the conference on High temperature Solid Oxide Electrolytes, August 16-17, 1983"; Cations Conductors; **1983,** *2*, 55.

(18) Köhler H. ; Schultz H. ; *Mater. Res. Bull*. **1985**, *20*, 1461.

(19) Bergerhoff G. ; Programme Diamond, version 2.1 c, **1999**.

(20) Crosnier-Lopez M. P. ; Bhuvanesh N. S. P. ; Duroy H. ; Fourquet J. L. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 136.

# Chapitre IV

# Systèmes Li-La-Zr-P-O et Na-La-Zr-P-O

# Chapitre IV

## Etude structurale et caractérisation des systèmes A-La-Zr-P-O (A = Li, Na)

Ce chapitre présente une étude des phases de formules générales $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Les termes limites $LiZr_2(PO_4)_3$[1] et $NaZr_2(PO_4)_3$[2] cristallisent dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ tandis que le structure de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ est décrite dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ (chapitre III), cet abaissement de symétrie étant dû à la répartition des cations $La^{3+}$ au sein du squelette NASICON.

Une étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que par microscopie électronique en transmission a donc été entreprise afin de vérifier l'existence de solutions solides $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et de déterminer l'influence de la répartition des cations monovalents et trivalents sur la structure de ces composés.

Des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ afin de déterminer l'influence de la substitution des ions $Li^+$ par les ions $La^{3+}$ ($Li^+ \rightarrow 1/3La^{3+} + 2/3\square$) sur les propriétés de conduction. A titre de comparaison la conduction ionique des phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ a également été étudiée.

Enfin, l'étude de la mobilité des ions $Li^+$ dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ a été complétée grâce à des expériences de dynamique en RMN du solide sur les noyaux $^7Li$ et $^{31}P$.

# 1. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 1.1. Synthèse

La préparation des phases du système Li-La-Zr-P-O a nécessité la réalisation d'un grand nombre d'essais de synthèse par les différentes voies présentées dans le chapitre II. En effet, afin de comparer les propriétés des différentes phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et d'étudier leur évolution en fonction de x, il s'est avéré essentiel de rechercher une méthode de synthèse unique permettant de préparer l'ensemble des compositions. Tout comme pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, la préparation de poudres pures et bien cristallisées est rendue difficile car les températures de synthèse et de décomposition sont très proches dans ce type de composé.

Les essais réalisés ont montré que certaines techniques présentées dans le chapitre II ne pouvaient pas être appliquées à la synthèse de l'ensemble des composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x < 1$). Par exemple, la synthèse par voie solide classique (12 H à 1200°C) permet d'obtenir des phases pures et bien cristallisées uniquement pour $x \leq 0.5$. Pour les compositions telles que $x \geq 0.6$, le même traitement thermique entraîne l'apparition des impuretés $LaPO_4$ et $Zr_2O(PO_4)_2$, indiquant un début de décomposition de la phase. Toutes les tentatives de recuits à des températures inférieures ont abouti à des phases de cristallisation trop moyenne. Les synthèses utilisant un broyage planétaire des poudres avant les traitements thermiques à haute température ont conduit à un résultat similaire. Ces méthodes de synthèse par voie solide ont donc été écartées.

La voie sol-gel, quant à elle, a permis de synthétiser l'ensemble des composés, après un recuit de 6 H à 1200°C pour les phases telles que $x \leq 0.5$ et à 1000°C pour les phases telles que $x \geq 0.6$. Cependant, ces recuits conduisent à une cristallisation médiocre qui n'a pu être améliorée par recuits supplémentaires sans entraîner l'apparition des impuretés $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$.

Enfin, des phases pures et assez bien cristallisées ont été obtenues par la méthode des complexes polymérisables[3] et ce, quelle que soit la composition. Après un premier recuit de 6 H à 800°C suivi de 6 H à 1000°C, les traitements thermiques utilisés sont respectivement de 4 H à 1200°C pour $0 \leq x \leq 0.5$ et de 6 H à 1100°C pour $0.6 \leq x \leq 0.9$.

Lors de ces synthèses, l'étude de différents modes de refroidissement (trempe, refroidissement naturel, refroidissement très lent) a montré que celui-ci n'a pas d'influence sur le composé final contrairement à ce qui a été observé pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les poudres obtenues ne présentent aucune différence.

Il est à noter que, quel que soit le mode de synthèse utilisé, la température de recuit est fonction de la composition. Ainsi, les phases riches en lanthane ($0.6 \leq x \leq 0.9$) doivent être synthétisées à plus basse température que les phases riches en lithium ($0 \leq x \leq 0.5$). Cette observation est cohérente avec le comportement thermique de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, décrite dans le chapitre précédent, qui se décompose autour de 1000°C. Les composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ne présentent donc pas tous la même stabilité thermique.

Compte tenu des résultats, l'ensemble de l'étude présentée dans ce chapitre a donc été réalisé à partir d'échantillons préparés par la méthode des complexes polymérisables et refroidis naturellement dans le four.

Enfin, dans le but d'optimiser les études menées en RMN du solide et en diffraction des neutrons, tous les composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont été synthétisés à partir de carbonate de lithium enrichi en $^7Li$.

## 1.2. Caractérisation structurale

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X des composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et leur comparaison avec ceux des phases $LiZr_2(PO_4)_3$ et $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont mis en évidence l'existence d'une solution solide continue ($0 \leq x \leq 1$), qui se subdivise en trois domaines : $0 \leq x \leq 0.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$ et $x = 1$ qui correspond au composé $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ décrit dans le chapitre III.

### 1.2.1. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 0.5$

Ces phases, les plus riches en lithium, présentent un comportement comparable à celui qui a été décrit dans la littérature[1,4,5] pour le terme limite $LiZr_2(PO_4)_3$ ($x = 0$) lorsqu'il est synthétisé au dessus de 1100°C. En effet, à température ambiante, les diagrammes enregistrés révèlent tous l'existence d'un mélange de deux formes : la première correspond à la variété $\alpha$ de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$ (maille rhomboédrique NASICON, $R\bar{3}c$),[1b,4] tandis que la seconde forme, appelée variété $\alpha$', résulte d'une distorsion de la structure NASICON en une maille triclinique $C\bar{1}$ .[1a,5]

La figure IV. 1 représente l'évolution en température du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 0.3$). Quand la température augmente, la variété triclinique $\alpha$' disparaît progressivement, conduisant à partir de 600°C, à la variété $\alpha$ seule (rhomboédrique $R\bar{3}c$). Cette coexistence des deux variétés, observée sur un large domaine de température, indique que la cinétique de la transition structurale $\alpha' \rightarrow \alpha$ est très lente.

Enfin, la similitude des diagrammes enregistrés à température ambiante, avant et après la montée à 800°C, indique que cette transition est réversible.

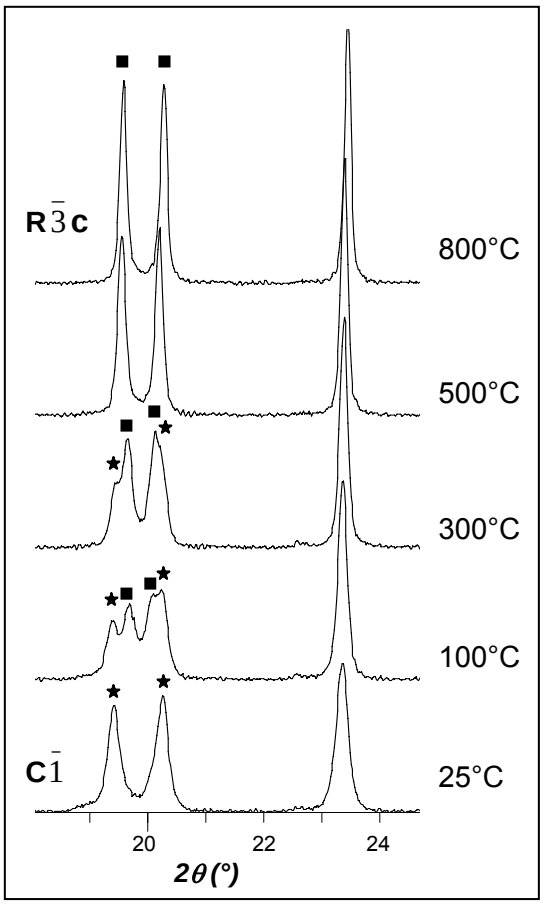



**Figure IV. 1 :**
Diagrammes de thermodiffraction des rayons X de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3) enregistrés entre 25°C et 800°C

L'affinement, en mode pattern matching, des thermodiffractogrammes ainsi enregistrés pour l'ensemble des composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que $0 \leq x \leq 0.5$ a montré que le domaine de température pour lequel les deux variétés $\alpha$ et $\alpha$' coexistent dépend de la valeur de x. Le tableau IV. 1 donne les températures de fin de transition structurale de la variété $\alpha$' (C$\bar{1}$) vers la variété $\alpha$ (R$\bar{3}$c) en fonction de la composition : on observe donc que cette température augmente avec le taux de lanthane dans la phase.

**Tableau IV. 1 :** Domaines de coexistence des variétés $\alpha$ et $\alpha$' dans les composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que $0 \leq x \leq 0.5$

| x \ T (°C) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $C\,\bar{1}$ | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | | | |
| 0.1 | $C\,\bar{1} + R\,\bar{3}\,c$ | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | | | |
| 0.2 | $C\,\bar{1} + R\,\bar{3}\,c$ | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | | | |
| 0.3 | $C\,\bar{1} + R\,\bar{3}\,c$ | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | | | |
| 0.4 | $C\,\bar{1} + R\,\bar{3}\,c$ | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | | | |
| 0.5 | $C\,\bar{1} + R\,\bar{3}\,c$ | | | | | | $R\,\bar{3}\,c$ | |

Une étude structurale complète, par diffraction des rayons X et des neutrons à 700°C, a été menée sur un de ces composés, $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3), et est présentée ci-après.

#### 1.2.1.1. $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3) à 700°C

- Détermination des positions atomiques par diffraction des neutrons

Si l'important chevauchement des raies ne permet pas l'affinement des diagrammes en mode Rietveld[6] de façon satisfaisante à température ambiante, celui-ci a pu être réalisé à 700°C, température à laquelle le composé $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise dans la maille NASICON $R\,\bar{3}\,c$ seule. Cette étude a été effectuée à partir de données issues de la diffraction des neutrons en utilisant, comme modèle de départ, les positions atomiques déterminées par Catti et al.[1] pour le squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ dans la phase $LiZr_2(PO_4)_3$. Après affinement de ces positions, les atomes de lanthane ont été localisés à partir des cartes de Fourrier différence[7] dans le site de type M1 en position 6b (0,0,0), en fixant le taux d'occupation d'après la teneur nominale en ions $La^{3+}$ de la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (0.6 ion par maille). Après cette étape, l'affinement conduit à des facteurs de confiance relativement élevés (Rp = 14.0 % et $R_{Bragg}$ = 7.20 %), ce qui peut s'expliquer par le fait que la contribution des ions $Li^+$ n'a pas encore été prise en compte. Malheureusement, les positions des atomes de lithium n'ont pu être déterminées même en utilisant la diffraction des neutrons : la carte de Fourrier différence[7] ne révèle aucun pic négatif résiduel malgré l'utilisation d'un échantillon enrichi en $^7Li$. Cela peut être du à la trop faible teneur de la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ en ions $Li^+$. Afin de compléter la structure et d'optimiser les résultats, les ions $Li^+$ (4.2 ions par maille) ont alors été placés sur les positions déterminées par Catti et al.[1] lors de l'étude de la phase $LiZr_2(PO_4)_3$. L'amélioration des facteurs de confiance (Rp = 12.9 % et $R_{Bragg}$ = 5.73 %) obtenus après l'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques ainsi déterminées suggère que le modèle utilisé est cohérent. Les résultats de l'affinement en mode Rietveld[6] pour la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ sont regroupés dans le tableau IV. 2. D'autre part, les positions atomiques et les facteurs

d'agitation thermique affinés sont rassemblés dans le tableau IV. 3 tandis que la figure IV. 2 représente le diagramme de diffraction des neutrons.

**Tableau IV. 2 :** Résultats des affinements structuraux de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des neutrons

| | Neutrons ($\lambda$ = 1.549 Å) |
|---|---|
| Température | 700°C |
| Groupe d'espace | R $\bar{3}$ c |
| Z | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 64 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.64(2) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7990 (3) |
| | c = 22.7049 (4) |
| Paramètres de profil | u = 0.15 (4) |
| | v = -0.33 (1) |
| | w = 0.321 (5) |
| | x = -0.001 (1) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = 0.013 (3) |
| | $P_2$ = 0.005 (1) |
| $R_{Bragg}$ | 5.73 % |
| $R_p$ | 12.9 % |
| $R_{wp}$ | 11.6 % |
| $R_{exp}$ | 5.14 % |
| $\chi^2$ | 5.11 |

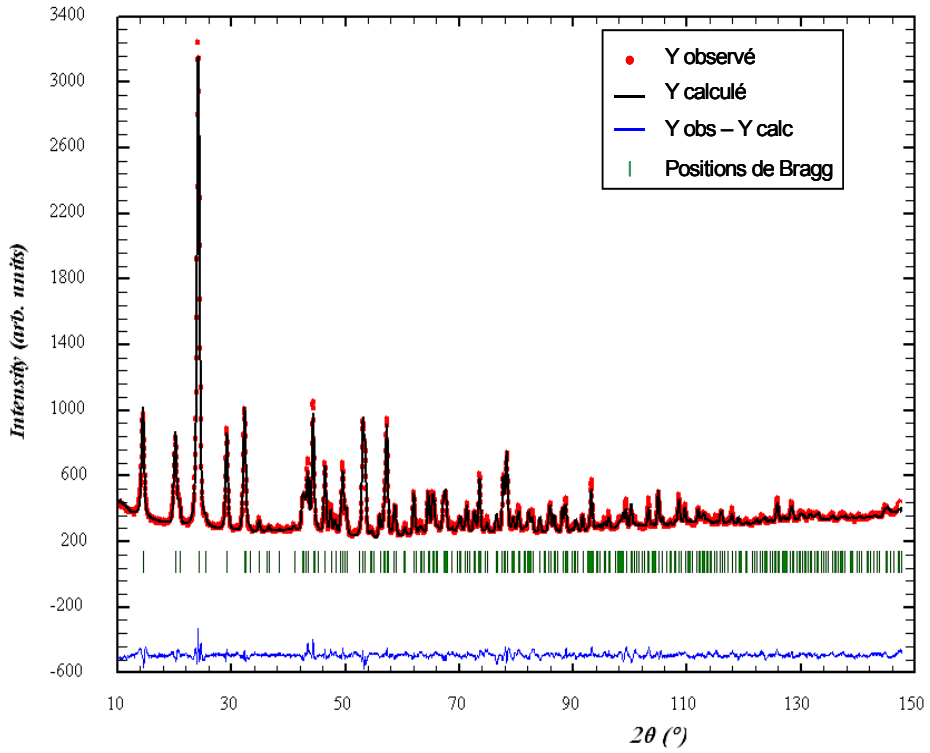



**Figure IV. 2 :**
Diagrammes de diffraction des neutrons calculé, observé et différence pour la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$

**Tableau IV. 3 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (groupe d'espace $R\bar{3}c$)

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$Å²) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr | 12c | 1 | 0 | 0 | 0.1439 (1) | 2.26 (7) |
| P | 18e | 1 | 0.2864 (4) | 0 | 1/4 | 2.53 (8) |
| O1 | 36f | 1 | 0.1788 (4) | 0.9759 (4) | 0.1963 (1) | 4.77 (8) |
| O2 | 36f | 1 | 0.1975 (3) | 0.1732 (3) | 0.0891 (1) | 3.99 (8) |
| La | 6b | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 9.3 (9) |
| Li | 36f | 0.117 | 0.034 (7) | 0.152 (6) | 0.008 (2) | 1.0 (8) |

La figure IV. 3, ci-dessous, représente une projection de la structure de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (a,c). (Les atomes de lanthane et de lithium n'occupent, en réalité, que partiellement leurs sites respectifs).

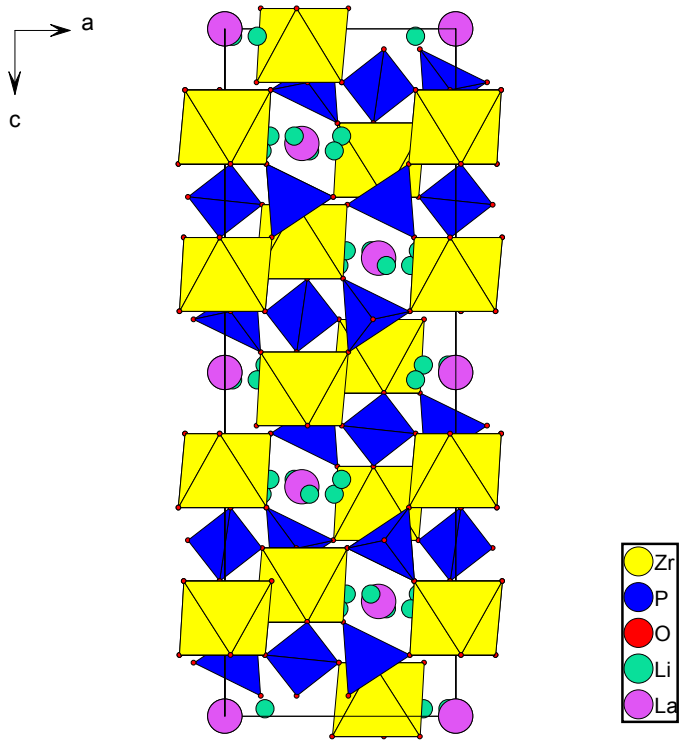



**Figure IV. 3 :**
Projection de la structure de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (010)

Dans cette structure, les ions $Li^+$ occupent le même type de cavités que les ions $La^{3+}$ mais sont légèrement excentrés par rapport au site M1 où se trouvent les cations $La^{3+}$. Leur environnement est constitué de deux atomes d'oxygène proches (2.26 Å et 2.29 Å) et de deux autres plus éloignés (2.41 Å et 2.42 Å). Les distances interatomiques calculées pour le squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ conduisent à des sommes de valence de liaison cohérentes (tableau IV. 4).[2,4,8,9] En revanche pour les atomes de lanthane, occupant partiellement le site

M1 (10 %) et entourés de 6 atomes d'oxygène formant un antiprisme, on observe une somme de valence de liaison faible par rapport à la valeur attendue (1.9 pour une distance La-O de 2.60 Å) et un facteur d'agitation thermique très élevé (9.3 x $10^{-2}$ Å²) pour un atome de cette taille. Ce phénomène déjà rencontré dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre III) est également fréquemment observé (cf chapitre I) dans la plupart des composés de type NASICON et est dû au volume important des cavités formées par le réseau $[Zr_2(PO_4)_3]^-$.

**Tableau IV. 4 :** Distances interatomiques (d) et sommes de valence de liaison (Σ) calculées pour $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des neutrons.

| **Octaèdres $ZrO_6$** | | **Tétraèdres $PO_4$** | | **Antiprisme $LaO_6$** | | **Tétraèdres $LiO_4$** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d (Å) | Σ | d (Å) | Σ | d (Å) | Σ | d (Å) | Σ |
| Zr-O1 : 3 × 2.07 (4)<br>Zr-O2 : 3 × 2.06 (3)<br><Zr1-O> : 2.06 | 4.2 | P-O1 : 2 × 1.49 (3)<br>P-O2 : 2 × 1.52 (2)<br><P1-O> : 1.50 | 5.3 | La-O2 : 6 × 2.60 (3) | 1.9 | Li-O1 : 2.41 (1)<br>Li-O2 : 2.26 (1)<br>Li-O2 : 2.29 (1)<br>Li-O2 : 2.42 (1) | 0.2 |

- Expansion thermique

L'affinement en mode pattern matching de l'ensemble des thermodiffractogrammes des rayons X enregistrés entre 25°C et 1000°C a permis d'étudier l'expansion thermique de la variété α (R $\bar{3}$ c) qui est présente quelle que soit la température. Les évolutions des paramètres a et c en fonction de la température sont présentées sur la figure IV. 4.

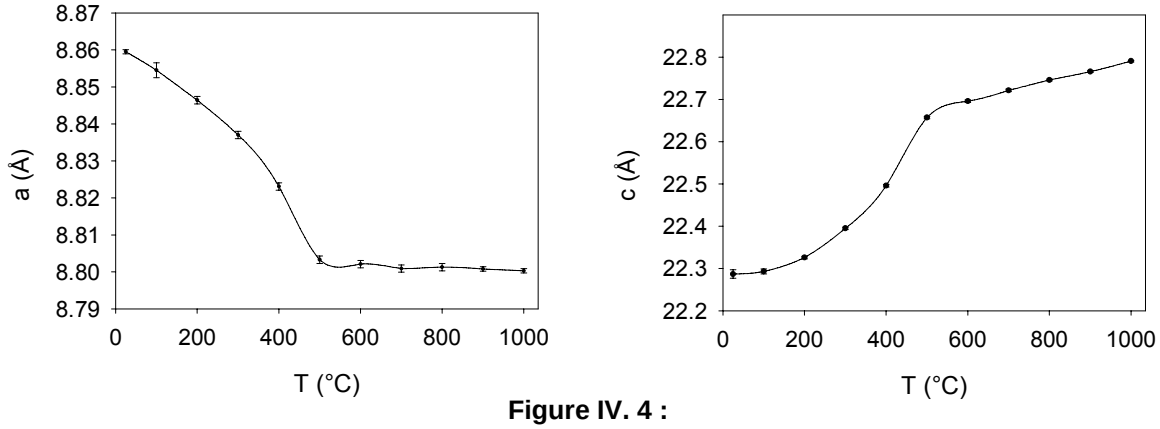



**Figure IV. 4 :**
Evolution des paramètres a et c en fonction de la température pour la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$

On observe que les paramètres a et c présentent des comportements inverses, avec une diminution du paramètre a tandis que le paramètre c augmente, conduisant à une très faible augmentation du volume de maille (de V = 1515.17 $Å^3$ à 25°C à V = 1529.1 $Å^3$ à 1000°C). Pour chacun d'eux, on a deux types de variations de part et d'autre de 500°C, cette température correspondant à la limite du domaine de coexistence des deux variétés α (R $\bar{3}$ c) et α' (C $\bar{1}$ ). Les coefficients d'expansion thermique calculés entre 25°C et 500°C sont

$\alpha_a$ = -13.23 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ et $\alpha_c$ = 37.87 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ tandis qu'entre 500°C et 1000°C, $\alpha_a$ = -0.77 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ et $\alpha_c$ = 10.75 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$. Ce phénomène est en accord avec la faible expansion thermique des composés NASICON cristallisant dans une maille $R\bar{3}c$ décrite par Alamo[10] et Lenain.[11]

### 1.2.2. $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0.6 \leq x \leq 0.9$

Pour les composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que $0.6 \leq x \leq 0.9$, quelle que soit la température d'enregistrement, aucune évolution des diagrammes de diffraction n'est observée, ceux-ci étant tous indexés dans une maille rhomboédrique de paramètres proches de ceux des composés de type NASICON ($a \approx 8.7$ Å et $c \approx 23.0$ Å). Cependant, certaines raies sont incompatibles avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ décrit pour la maille NASICON idéale.[2] Par exemple, les raies situées à 11.5° et 12.3° sur les diagrammes de diffraction des rayons X et respectivement indexées (003) et (101) révèlent l'absence de plan de glissement de type c. Les affinements en mode Rietveld[6] ont donc été menés en utilisant le groupe d'espace $R\bar{3}$ où le site de type M1 correspond à deux positions différentes : 3a (0,0,0) et 3b (0,0,1/2).

Dans ce groupe de phases, le terme $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ a fait l'objet d'une étude plus approfondie par diffraction des neutrons et des rayons X, étude présentée ci-après.

#### 1.2.2.1. Etude structurale de $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8)

- Détermination des positions atomiques

Cette étude structurale a été réalisée à partir de diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés à température ambiante et à 600°C. Le modèle de $Ca_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$ décrit par Mentré et al.[8] a été utilisé pour la détermination des positions atomiques du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$. La carte de Fourrier différence, calculée grâce au programme GFou,[7] a permis de localiser les atomes de lanthane sur les sites de type M1. Au départ, les ions $La^{3+}$ ont été répartis statistiquement sur les deux sites 3a et 3b dont les taux d'occupation ont ensuite été affinés en contraignant la quantité totale d'atomes de lanthane par maille à 1.6 (valeur impliquée par la formulation $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$). Au cours de l'affinement, on remarque que le site 3a se vide progressivement jusqu'à devenir inoccupé. On fixe alors l'ensemble des ions $La^{3+}$ sur le site 3b. Cette situation est différente de celle observée pour la phase $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$, étudiée par Lightfoot et al.,[12,13] dans laquelle les deux ions $La^{3+}$ de la maille sont distribués sur le site 3a seulement. Bien que les tentatives de localisation des atomes de lithium aient échoué en raison de la faible teneur de ces phases en ions $Li^+$, les affinements conduisent à des facteurs de confiance très corrects (tableau IV. 5). De plus,

comme le montre la figure IV. 5, on observe un bon accord entre le diagramme expérimental issu de le diffraction des neutrons et le diagramme calculé lors de l'affinement.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés à température ambiante et à 600°C sont rassemblés dans le tableau IV. 6.

**Tableau IV. 5 :** Résultats des affinements structuraux de $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ issus des données de diffraction des neutrons

| | Neutrons ($\lambda$ = 1.5491 Å) | Neutrons ($\lambda$ = 1.5491 Å) |
|---|---|---|
| Température | 25°C | 600°C |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}$ | $R\bar{3}$ |
| Z | 6 | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 60 | 66 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.41 (2) | Pseudo-Voigt, 0.49 (2) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7161 (1) | a = 8.7365 (2) |
| | c = 23.0729 (5) | c = 23.0754 (6) |
| Paramètres de profil | u = 0.125 (4) | u = 0.141 (4) |
| | v = -0.29 (1) | v = -0.36 (1) |
| | w = 0.302 (5) | w = 0.324 (4) |
| | x = -0.003 (1) | x = -0.002 (1) |
| Parametres d'asymétrie | $P_1$ = 0.010 (3) | $P_1$ = 0.005 (3) |
| | $P_2$ = 0.004 (1) | $P_2$ = 0.004 (1) |
| $R_{Bragg}$ | 5.15 % | 4.69 % |
| $R_p$ | 9.22 % | 9.91 % |
| $R_{wp}$ | 9.57 % | 9.87 % |
| $R_{exp}$ | 3.16 % | 3.69 % |
| $\chi^2$ | 9.20 | 7.14 |

Sur la figure IV. 5 est présentée la comparaison entre le diagramme expérimental de diffraction des neutrons et le diagramme calculé lors de l'affinement, ainsi qu'une partie du diagramme de diffraction des rayons X à bas angle mettant en évidence les raies indexées (003) et (101) incompatibles avec le plan de glissement c du groupe d'espace $R\bar{3}c$ de la maille NASICON idéale.[2]

**Tableau IV. 6** : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope affinés pour $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$ Å²) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Température ambiante** | | | | | | |
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.1425 (2) | 0.58 (7) |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.6485 (2) | 0.67 (8) |
| P | 18f | 1 | 0.2829 (4) | -0.0067 (5) | 0.2484 (2) | 0.78 (5) |
| O1 | 18f | 1 | 0.1586 (5) | 0.9392 (5) | 0.1963 (2) | 2.42 (9) |
| O2 | 18f | 1 | 0.0049 (5) | 0.8108 (5) | 0.6979 (1) | 2.00 (7) |
| O3 | 18f | 1 | 0.2196 (4) | 0.1608 (4) | 0.0960 (1) | 0.79 (6) |
| O4 | 18f | 1 | 0.8152 (4) | 0.8183 (4) | 0.5875 (1) | 0.80 (6) |
| La | 3b | 0.533 | 0 | 0 | 1/2 | 5.9 (5) |
| **600°C** | | | | | | |
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.1413 (2) | 0.72 (6) |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.6494 (2 | 0.72 (6) |
| P | 18f | 1 | 0.2853 (5) | -0.0036 (7 | 0.2488 (3 | 1.08 (6) |
| O1 | 18f | 1 | 0.1646 (8) | 0.9452 (7) | 0.1954 (2) | 3.6 (1) |
| O2 | 18f | 1 | 0.0096 (6) | 0.8157 (7) | 0.6989 (2) | 2.7 (1) |
| O3 | 18f | 1 | 0.2161 (6) | 0.1649 (6) | 0.0956 (2) | 1.7 (1) |
| O4 | 18f | 1 | 0.8196 (6) | 0.8158 (6) | 0.5875 (2) | 1.5 (1) |
| La | 3b | 0.533 | 0 | 0 | 1/2 | 6.3 (7) |

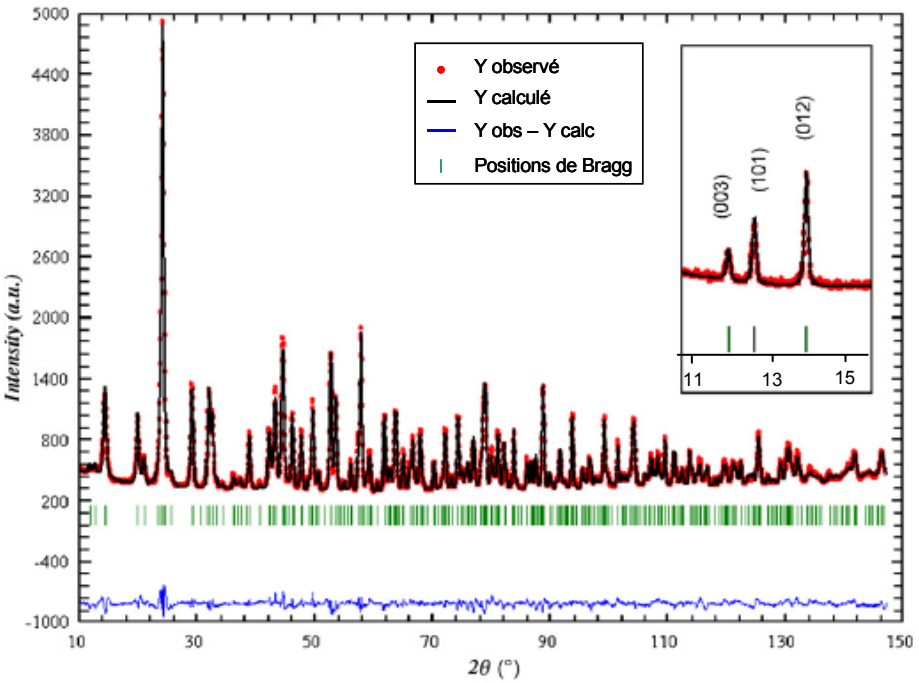



**Figure IV. 5 :**
Diagrammes de diffraction des neutrons calculé, observé et différence pour la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et zoom à bas angle du diagramme de diffraction des rayons X

On remarque, d'après ce tableau, que l'augmentation de température n'entraîne pas de modification majeure de la structure. Les ions $La^{3+}$, notamment, restent localisés dans le site 3b et ne semblent pas diffuser à travers le réseau, contrairement à ce qui a été mis en évidence pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre III). Ceci est observé pour toutes les autres compositions du domaine $0.6 \leq x \leq 0.9$.

Comme pour les phases plus riches en lithium, les faibles sommes de valence de liaison calculées pour les ions $La^{3+}$ sont associées à des facteurs d'agitation thermique élevés tandis que les atomes du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ présentent des distances interatomiques et des sommes de valence de liaison satisfaisants (tableau IV. 7).

**Tableau IV. 7 :** Distances interatomiques (d) et sommes de valence de liaison ($\Sigma$) calculées pour $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des neutrons à température ambiante.

| **Octaèdres $ZrO_6$** | | **Tétraèdres $PO_4$** | | **Antiprismes $LaO_6$** | |
|---|---|---|---|---|---|
| d (Å) | $\Sigma$ | d (Å) | $\Sigma$ | d (Å) | $\Sigma$ |
| **Température ambiante** | | | | | |
| Zr1-O1 : 3 × 2.123 (5)<br>Zr1-O3 : 3 × 2.014 (4)<br><Zr1-O> : 2.069 | 4.1 | P-O1 : 1.520 (5)<br>P-O2 : 1.499 (6)<br>P-O3 : 1.518 (4)<br>P-O4 : 1.537 (7)<br><P-O> : 1.519 | 5.2 | La-O4 : 6 × 2.573 (4) | 2.0 |
| Zr2-O2 : 3 × 2.019 (5)<br>Zr2-O4 : 3 × 2.118 (5)<br><Zr2-O> : 2.069 | 4.1 | | | | |
| **600°C** | | | | | |
| Zr1-O1 : 3 × 2.135 (6)<br>Zr1-O3 : 3 × 2.000 (6)<br><Zr1-O> : 2.068 | 4.2 | P-O1 : 1.542 (6)<br>P-O2 : 1.482 (6)<br>P-O3 : 1.499 (6)<br>P-O4 : 1.535 (5)<br><P-O> : 1.514 | 5.3 | La-O4 : 6 × 2.569 (4) | 2.0 |
| Zr2-O2 : 3 × 2.007 (6)<br>Zr2-O4 : 3 × 2.142 (6)<br><Zr2-O> : 2.075 | 4.1 | | | | |

Une projection, dans le plan (a,c), de la structure de la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante est proposée sur la figure IV. 6. Sur cette figure, on observe que la structure de la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ est très proche de celles de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ et de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentées précédemment. La principale différence réside en fait dans la distribution des ions $La^{3+}$ au sein des sites de type M1.

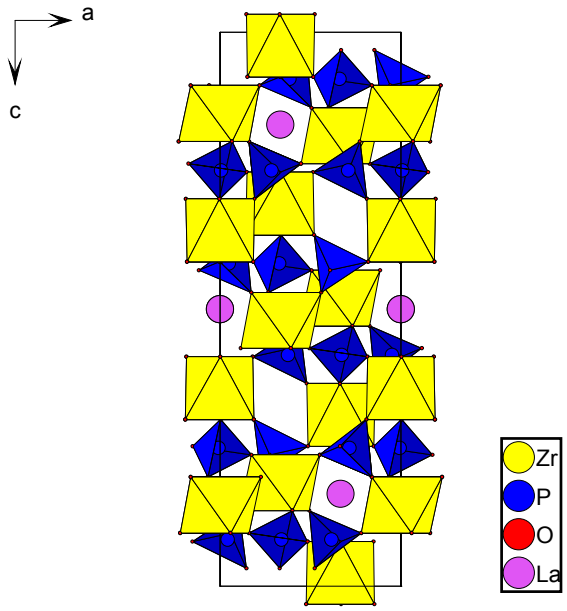



**Figure IV. 6 :**
Projection de la structure de $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (010) à température ambiante

- Expansion thermique

Comme pour les composés plus riches en lithium, l'évolution des paramètres de maille avec la température a été tracée à partir des résultats des affinements réalisés en mode pattern matching sur des diffractogrammes des rayons X enregistrés entre 25°C et 1000°C (figure IV. 7).

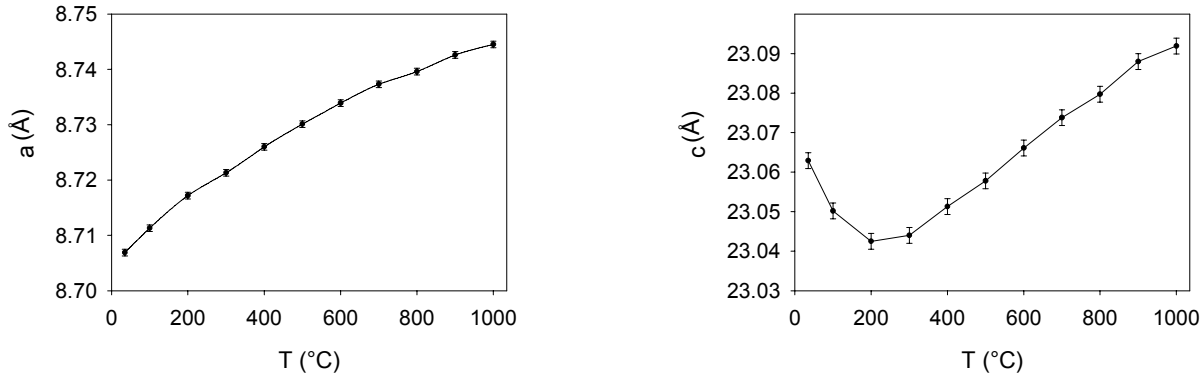



**Figure IV. 7 :**
Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

Cette figure révèle un comportement de la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ différent de celui qui a été décrit pour la plupart des composés cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$.[12-14] En effet, si l'on observe bien une augmentation régulière du paramètre a conduisant à un coefficient d'expansion thermique $\alpha_a$ = 4.48 x $10^{-6}$ $°C^{-1}$, l'évolution du paramètre c est particulière. Au dessous de 200°C celui ci diminue avec la température et présente une

évolution en accord avec les modèles proposés dans la littérature. En revanche, à partir de 200°C, on constate un augmentation qui conduit à un coefficient d'expansion thermique moyen positif entre 25°C et 1000°C $\alpha_c$ = 1.30 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$. Si on considère les deux domaines d'évolution séparément, on obtient des coefficients d'expansion tels que $\alpha_{c1}$ = -5.36 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ entre 25°C et 200°C et $\alpha_{c2}$ = 2.68 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ entre 200°C et 1000°C.

Il est important de noter que la température correspondant au minimum du paramètre c diminue avec la valeur de x. Ainsi, pour la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6) ce minimum est observé aux environs de 450°C.

Afin d'expliquer cette évolution des paramètres de maille, on calcule à partir des positions atomiques déterminées grâce à la diffraction des neutrons, la hauteur des antiprismes entourant les sites 3a et 3b (tableau IV. 8). Celle-ci correspond à la distance entre les deux faces triangulaires de chaque antiprisme. On remarque que la hauteur du site 3b occupé est plus petite que celle du site 3a vide en accord avec ce qui a été décrit dans la littérature.[12] Quelle que soit la température, ces hauteurs varient peu, contrairement au modèle proposé par Lightfoot et al.[12,13] qui repose sur la dilatation des sites occupés associée à une contraction des sites vacants avec la température. Une étude plus approfondie de l'évolution de la structure avec la température, par thermodiffraction des neutrons sur des échantillons mieux cristallisés, serait nécessaire à la description de cette expansion thermique.

**Tableau IV. 8 :** Hauteurs des antiprismes calculées pour $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des neutrons à 25°C et 600°C

| hauteur | 25°C | 600°C |
|---|---|---|
| **site 3a (vide)** | 4.41 Å | 4.43 Å |
| **site 3b (occupé)** | 4.04 Å | 4.04 Å |

#### 1.2.2.2. Microscopie électronique en transmission : $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

L'utilisation du MET en mode diffraction a permis de réaliser des reconstitutions du réseau réciproque de la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ sur différents cristallites. Celles-ci aboutissent toutes à une maille hexagonale de paramètres a ≈ 8.7 Å et c ≈ 23.0 Å. Les conditions d'existence des taches observées correspondent au symbole d'extinction R---. De plus, la présence de taches de type 00l incompatibles avec la condition l = 6n, confirme l'absence de plan de glissement c. Pour exemple, deux clichés de diffraction réalisés selon deux axes de zone différents sont présentés sur la figure IV. 8.

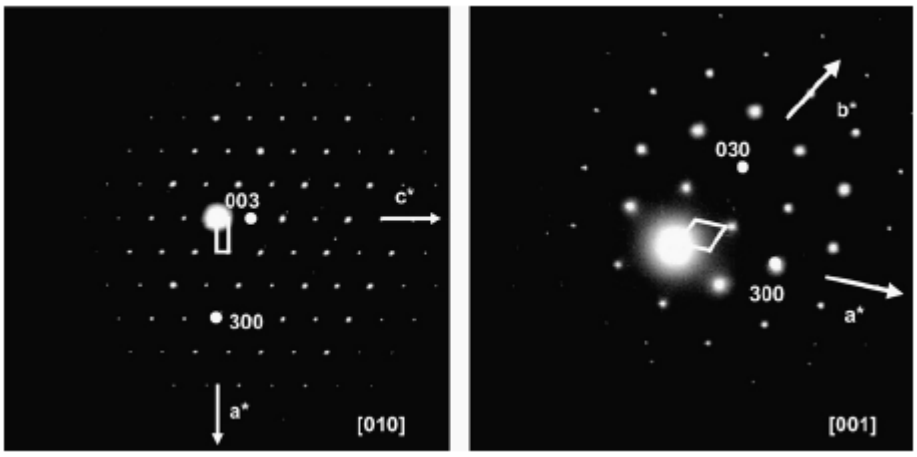



**Figure IV. 8 :**
Clichés de diffraction de la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ selon les axes de zone [010] et [001]

Cette étude en microscopie en transmission a donc permis de confirmer le groupe d'espace $R\bar{3}$ mis en évidence par la diffraction des rayons X et des neutrons pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $0.6 \leq x \leq 0.9$. On remarque également qu'aucune transformation ne se produit lors de l'exposition de l'échantillon au faisceau d'électrons contrairement à ce qui avait été observé pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre III).

### 1.2.3. Solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 1$

Cette étude structurale a montré que les composés de formulation générale $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallisent à 800°C dans une maille hexagonale de type NASICON mais qu'ils se répartissent en trois domaines selon x : $R\bar{3}c$ pour $0 \leq x \leq 0.5$, $R\bar{3}$ pour $0.6 \leq x \leq 0.9$ et $P\bar{3}$ pour x = 1 ($La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, chapitre III) (figure IV. 9).

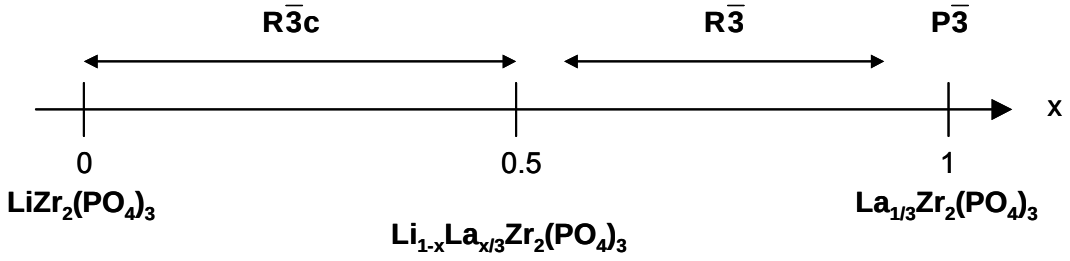



**Figure IV. 9 :**
Représentation schématique de l'évolution du groupe d'espace à 800°C
dans la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

On constate donc un abaissement de symétrie lorsque le taux de lanthane dans la phase augmente résultant essentiellement de la distribution des ions $La^{3+}$ au sein des sites de type M1.

Malgré l'existence de ces trois domaines, il est possible d'étudier l'évolution des paramètres de maille à 800°C en fonction de la composition, toutes les phases cristallisant dans une maille hexagonale à cette température. La figure IV. 10 représente cette évolution, obtenue à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés affinés en mode pattern matching.

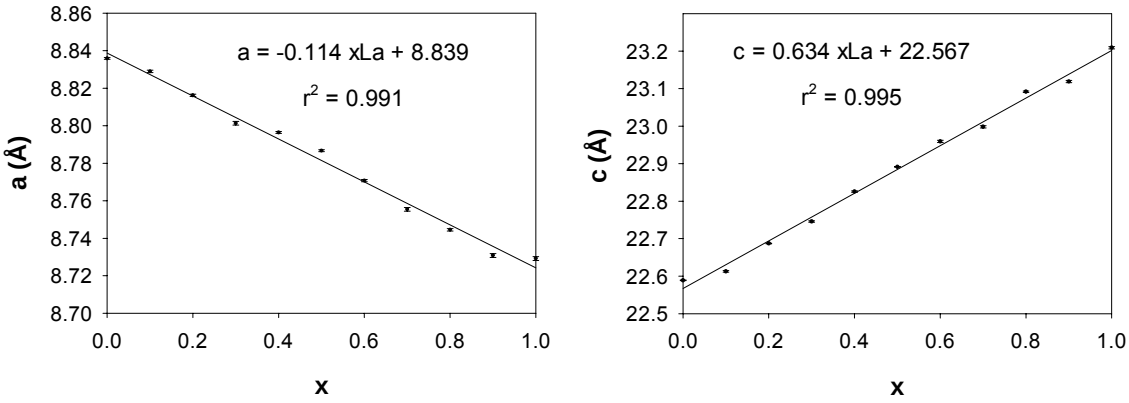



**Figure IV. 10 :**
Evolution à 800°C des paramètres de la maille hexagonale en fonction de la composition dans la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

On observe sur cette figure qu'indépendamment du groupe d'espace présenté par les différentes compositions, les paramètres de mailles évoluent linéairement avec la composition selon une loi de Végard : le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente. Ce phénomène peut être expliqué grâce au modèle proposé par Delmas et al.[15] qui repose sur la répulsion et le taux d'occupation des sites M1. En effet, la substitution des atomes de lithium par des atomes de lanthane entraîne l'apparition de lacunes selon $Li^+ \rightarrow 1/3\ La^{3+} + 2/3\ \square$. Cette augmentation du nombre de lacunes avec x conduit alors à une diminution de la répulsion cation-cation entre les colonnes $O_3ZrO_3LaO_3ZrO_3$ et donc à une diminution de paramètre a. Quant à l'augmentation du paramètre c, elle peut être due à la substitution de petits cations monovalents $Li^+$ ($r_{Li+}$ = 0.76 Å en coordinence [6])[16] par des cations trivalents $La^{3+}$ de taille plus importante ($r_{La3+}$ = 1.032 Å en coordinence [6])[16]. Ainsi, lorsque l'on mesure la hauteur des antiprismes entourant les sites M1 pour les phases $LiZr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, à 800°C, on obtient respectivement : 3.622 Å, 3.799 Å, 4.017 Å (moyenne des sites 3a et 3b) et 4,253 Å (moyenne des sites 1a, 1b, 2d et 2d').

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'existence d'une véritable solution solide continue de formulation $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ entre le terme x = 0 ($LiZr_2(PO_4)_3$) et le terme x = 1 ($La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$).

## 1.3. Conduction ionique

La substitution des ions monovalents $Li^+$ par les ions trivalents $La^{3+}$ entraînant l'apparition de lacunes au sein des sites M1, des mesures de conductivité sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont été réalisées par spectroscopie d'impédance afin de déterminer l'influence de ces sites vacants sur cette propriété. Ces mesures nécessitant l'utilisation d'échantillons de forme régulière (calcul précis du facteur de forme) et de compacité élevée, des essais d'optimisation de la mise en forme et du frittage de ces phases ont été préalablement entrepris.

### 1.3.1. Mise en forme et frittage

Les composés NASICON sont connus pour présenter des compacités relativement faibles (60 à 70%).[17,18] Ceci s'explique par la décomposition rapide à haute température des phases qui rend difficile l'application des méthodes classiques de densification par recuit. C'est pourquoi une étude comparative de différentes techniques de frittage des échantillons a été menée. Pour cela, nous avons choisi de réaliser toutes ces expériences à partir d'un composé de la série $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, ne présentant qu'une seule variété à température ambiante : $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$. Tous les échantillons utilisés sont issus de la même synthèse (méthode des complexes polymérisables). Pour cette phase, une pastille préparée par pressage uni-axial puis isostatique, n'ayant subi aucun autre traitement particulier, présente un taux de compacité d'environ 63 %. Cette valeur sera utilisée comme référence dans l'étude présentée ci-après.

#### 1.3.1.1. Frittage classique : recuit à haute température

- Dilatométrie

Les paramètres de temps et de température à utiliser lors des essais de frittage classique ont été déterminés grâce à une étude dilatométrique réalisée sur une pastille de 5 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. La figure IV. 11 représente l'évolution du retrait de la pastille en fonction de la température et du temps. Afin d'éviter la décomposition de la phase une température limite de 1000°C a été choisie.

Sur cette figure, on observe qu'après environ 5 h à 1000°C, le retrait n'est que de 0.15 %. Cette valeur montre qu'un recuit à haute température n'est pas une méthode de frittage efficace pour les composés étudiés. En effet, pour obtenir un retrait correct, un traitement thermique plus long ou à plus haute température serait nécessaire, ce qui entraînerait la décomposition de la phase.

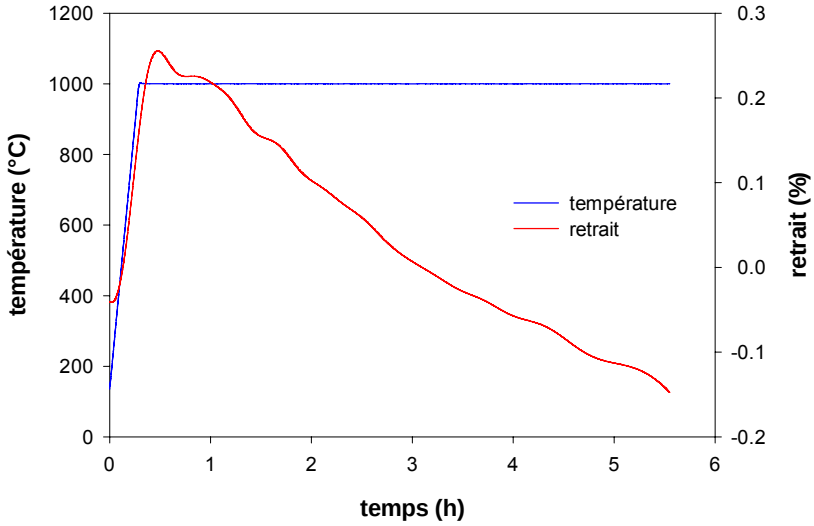



**Figure IV. 11 :**
Diagramme dilatométrique à 1000°C pour la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

- Broyage planétaire avant recuit

L'influence de la dispersion des poudres et de l'uniformité de la taille des grains sur la compacité des échantillons a été étudiée en comparant des pastilles préparées par pressage uni-axial puis isostatique de poudres, issues de la synthèse, broyées au broyeur planétaire à 500 tours/minute pendant différentes durées. Après pastillage, tous les échantillons ont subi le même traitement thermique à 900°C pendant 6h. Tous les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour chaque pastille sont identiques et montrent qu'à cette température, la phase n'est pas décomposée. Les compacités calculées pour chaque échantillon sont présentées dans le tableau IV. 9.

**Tableau IV. 9** : Taux de compacité des pastilles obtenues après différentes durées de broyage

| Durée de broyage (min) | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 120 | 240 | 360 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Taux de compacité (%) | 61.5 | 64.0 | 65.4 | 68.2 | 71.6 | 72.3 | 74.1 | 73.8 |

Ce tableau indique que la compacité des pastilles croît assez rapidement avec le temps de broyage jusqu'à atteindre un maximum pour environ 4 heures. Si on augmente le temps de broyage, la densification des pastilles ne s'améliore pas.

- Ajout d'agents de frittage avant recuit

Des essais de frittage par ajout d'aides chimiques ont été réalisés en utilisant les composés ZnO,[19] $LiNO_3$,[20] $TiO_2$[21] et $B_2O_3$[22] qui jouent le rôle de liant au sein de la pastille. Ces agents de frittage ont été ajoutés en différentes quantités et intimement mélangés à la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ avant l'élaboration des pastilles. Les échantillons ont ensuite subi

un traitement thermique de 6 H à 900°C, cette température permettant d'éviter les risques de décomposition de la phase.

Avec l'oxyde de zinc ZnO, quelles que soient les proportions utilisées, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur l'échantillon après le recuit à 900°C, indique la présence en quantité non négligeable du composé $Zn_{1/2}Zr_2(PO_4)_3$. Cela montre que cet agent de frittage réagit avec la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ et ne peut donc pas être utilisé pour cette étude. En revanche, pour les composés $LiNO_3$, $TiO_2$ et $B_2O_3$, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que ceux-ci n'ont pas réagi avec la phase étudiée. Les taux de compacité calculés en fonction des quantités ajoutées pour chaque agent de frittage sont rassemblés dans le tableau IV. 10.

**Tableau IV. 10 :** Taux de compacité calculés pour les ajouts des agents de frittage $LiNO_3$, $TiO_2$ et $B_2O_3$

| **Composé** | **$LiNO_3$** | | **$TiO_2$** | | | | **$B_2O_3$** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ajout (% molaire)** | 30 | 50 | 5 | 10 | 20 | 30 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| **Taux de compacité (%)** | 64.3 | 63.8 | 60.8 | 61.4 | 66.1 | 63.6 | 64.2 | 67.3 | 63.1 | 61.7 |

D'après ce tableau, on remarque que les composés $LiNO_3$, $TiO_2$ et $B_2O_3$ ne sont pas des aides chimiques efficaces pour le frittage de la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ puisqu'ils ne permettent pas d'améliorer la compacité des pastilles préparées. En effet, les taux de compacité calculés pour chaque agent de frittage sont très proches de celui qui avait été calculé dans le cas de la pastille de référence (63 %).

#### 1.3.1.2. Frittage « flash »

- Sans broyage planétaire

Le frittage « flash », à 1450°C pendant 5 minutes, d'une pastille préparée par pressage uni-axial puis isostatique a permis d'obtenir une compacité d'environ 78 %. Le diagramme de diffraction des rayons X de la surface de la pastille enregistré ensuite montre que ce traitement thermique n'entraîne pas de décomposition de la phase. En revanche la diminution de la largeur des raies du diffractogramme indique une augmentation de la taille des grains et une amélioration de la cristallisation. Ainsi, bien que la compacité obtenue ne soit pas encore très élevée, cette technique semble être une méthode de frittage assez efficace puisque le taux de compacité de la pastille a pu être amélioré d'environ 15 % en comparaison avec celui d'un échantillon n'ayant subi aucun traitement (63 %).

- Avec broyage planétaire

Des essais de frittage combinant un broyage planétaire préalable (4 heures à 500 tours/minutes) et le chauffage « flash » ont également été réalisés. Ils aboutissent à un taux de compacité d'environ 85% qui représente une amélioration significative par rapport aux résultats obtenus par frittage classique.

#### 1.3.1.3. Compression isostatique à chaud

Les essais de compression isostatique à chaud, dont le principe est décrit dans le chapitre II, ont été réalisés au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface de l'Université de Limoges. Deux cycles de température à 900°C et 1000°C ont été testés. Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les échantillons obtenus ont, d'une part, montré que la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ ne s'est pas décomposée et, d'autre part, révélé la présence en assez grande quantité de nitrure de bore à la surface des pastilles. Ce composé utilisé comme enveloppe de l'échantillon au cours de l'expérience peut être éliminé par polissage. Les taux de compacité calculés pour les cycles à 900°C et 1000°C sont respectivement de l'ordre de 68 % et 71 %. Cette technique n'a donc pas permis d'améliorer significativement le frittage des échantillons.

De plus, il est important de noter que la forme irrégulière des échantillons obtenus par cette technique rend difficiles les calculs de facteurs de forme nécessaires à la conversion des résistances mesurées par spectroscopie d'impédance.

#### 1.3.1.4. Frittage par micro-ondes

Les deux essais, réalisés au CRISMAT de l'Université de Caen, ont montré que nos composés absorbent le rayonnement micro-ondes, indiquant que cette technique de frittage peut s'appliquer à ces matériaux. Malheureusement, les résultats obtenus pour l'instant ne sont pas satisfaisants. En effet, le premier échantillon a été porté à très haute température et s'est cassé, tandis que pour le second, en tentant de contrôler au mieux la température, la pastille ne s'est pas brisée mais le frittage obtenu n'est pas homogène. De plus les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les pastilles ont révélé la présence, en assez grande quantité des impuretés, $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$ indiquant la décomposition de la phase. Faute de temps, cette méthode n'a pas pu être optimisée.

#### 1.3.1.5. Frittage flash par plasma (Spark Plasma Sintering – SPS)

Trois essais de frittage SPS ont été réalisés à la Plate-forme Nationale de Frittage Flash du CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Les paramètres de ces expériences

ainsi que les taux de compacité obtenus pour chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau IV. 11 ci-desous.

**Tableau IV. 11 :** Paramètres et résultats des expériences de frittage SPS

| Echantillon | Température (°C) | Palier de température (min) | Pression (MPa) | Palier de pression (min) | Taux de compacité (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **A** | 1000°C | 3 | 50 | 1 | 87 |
| **B** | 1000°C | 3 | 100 | 4 | 85 |
| **C** | 1100°C | 3 | 50 | 1 | 98 |

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que le frittage flash par plasma permet d'améliorer significativement la compacité des échantillons. On note en particulier le très bon taux de compacité obtenu pour l'échantillon C (98 %). Cependant, pour cette pastille, le diagramme de diffraction des rayons X révèle la présence d'impuretés $Zr_2O(PO_4)_3$ qui indiquent un début de décomposition de la phase. L'analyse des diffractogrammes révèle également la présence, à la surface des pastilles, de traces de carbone qui sont éliminées par recuit à 800°C puis polissage.

#### 1.3.1.6. Bilan

Les techniques ayant permis d'améliorer le plus efficacement la densification des pastilles sont le frittage SPS (échantillons A et B) et le frittage flash à haute température de poudres broyées préalablement au broyeur planétaire. Ces deux méthodes conduisent à des taux de compacité de l'ordre de 85 % tout en évitant la décomposition de la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$. Si cette valeur n'est certes pas très élevée, elle représente néanmoins une amélioration significative en comparaison avec la valeur obtenue par frittage classique (63 %).

La méthode associant le broyeur planétaire au frittage flash à haute température, plus facile à mettre en œuvre car réalisable au Laboratoire, est celle qui a été choisie pour la densification de l'ensemble des composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Les taux de compacité des pastilles ainsi obtenues sont compris entre 83 et 87 %.

### 1.3.2. Spectroscopie d'impédance

Les mesures de conduction électrique des composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont été effectuées par spectroscopie d'impédance entre 75°C et 525°C sous atmosphère d'azote déshydraté. Quelle que soit la valeur de x, on obtient un diagramme d'impédance

caractéristique d'un conducteur ionique dont un exemple, représenté dans le plan de Nyquist, est proposé sur la figure IV. 12.

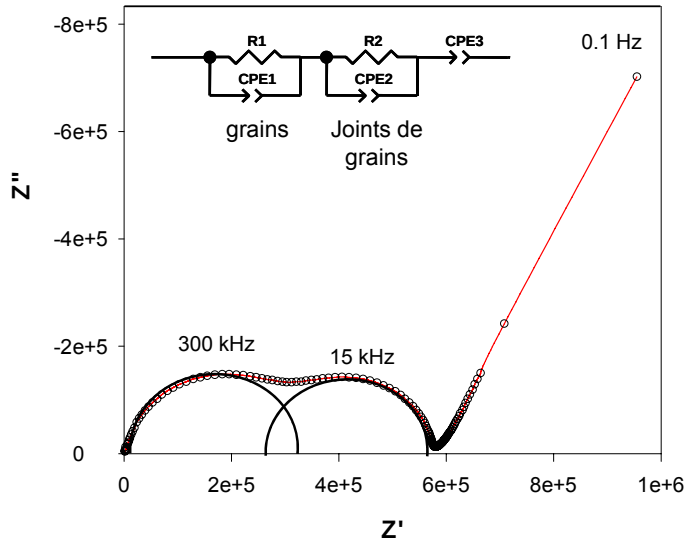



**Figure IV. 12 :**
Exemple de diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist obtenu pour la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 75°C

Sur ce diagramme, la droite observée à basse fréquence est attribuée au phénomène de polarisation aux électrodes qui confirme l'existence d'une conduction ionique. Entre 75°C et 225°C, on observe, à haute fréquence, deux demi-cercles enchevêtrés qui correspondent aux deux processus de relaxation dus à la diffusion des ions à travers les grains et les joints de grains. Les résistances caractéristiques de ces deux contributions peuvent être affinées séparément grâce au modèle électrique équivalent représenté sur la figure IV. 12 et permettent ainsi de déterminer les valeurs des conductivités ioniques correspondantes. Comme le montrent les exemples représentés sur la figure IV. 13, quelle que soit la valeur de x, le tracé de l'évolution de la conductivité ionique des grains en fonction de la température selon l'équation $\log(\sigma T) = f(1000/T)$ montre que celle-ci suit une loi de type Arrhénius telle que :

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{T}\exp(-\frac{Ea}{RT})$$

On peut alors en déduire les valeurs des énergies d'activation caractéristiques pour chaque compositions. Les valeurs des conductivités ioniques des grains à 75°C ($\sigma_{grains}$), ainsi que les énergies d'activation (Ea) déterminées pour toutes les compositions étudiées, sont rassemblées dans le tableau IV. 12. Au delà de 225°C, on observe un seul demi-cercle. Il est donc impossible de séparer les contributions de grains et de joints de grains. On détermine alors une résistance globale dont on déduit la conductivité ionique totale (grains +

joints de grains) de l'échantillon. Les valeurs des conductivités totales ($\sigma_{totale}$) obtenues à 75°C et à 525°C sont également reportées dans le tableau IV. 12.

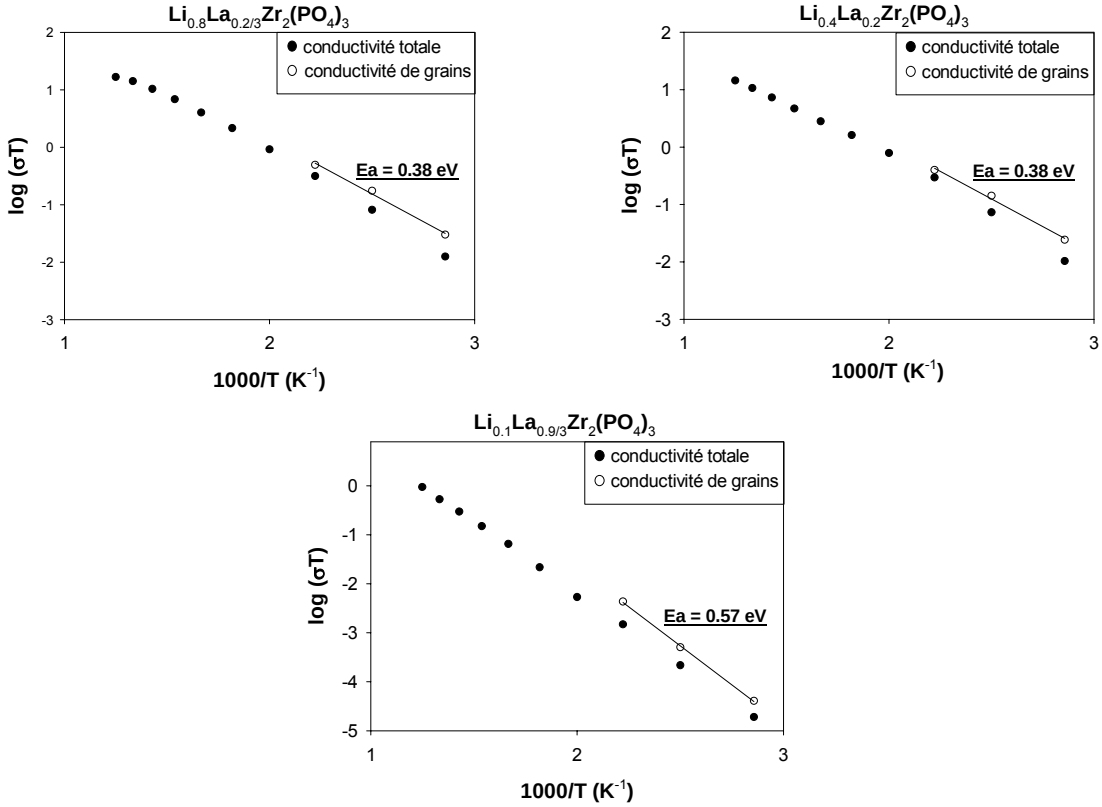



**Figure IV. 13 :**
Conductivités ioniques des phases $Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.1}La_{0.9/3}Zr_2(PO_4)_3$ en fonction de la température

**Tableau IV. 12 :** Conductivités ioniques et énergies d'activation des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

| x | $\sigma_{grains}$ (S.cm$^{-1}$) (75°C) | Ea (eV) | $\sigma_{totale}$ (S.cm$^{-1}$) (75°C) | $\sigma_{totale}$ (S.cm$^{-1}$) (525°C) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 6.7 (1) $10^{-5}$ | 0.42 (3) | 2.6 (2) $10^{-5}$ | 2.5 (1) $10^{-2}$ |
| 0.1 | 5.1 (1) $10^{-5}$ | 0.42 (3) | 2.3 (3) $10^{-5}$ | 1.2 (1) $10^{-2}$ |
| 0.2 | 8.6 (2) $10^{-5}$ | 0.38 (4) | 3.6 (4) $10^{-5}$ | 2.1 (1) $10^{-2}$ |
| 0.3 | 7.0 (1) $10^{-5}$ | 0.40 (3) | 3.1 (3) $10^{-5}$ | 2.6 (1) $10^{-2}$ |
| 0.4 | 5.7 (2) $10^{-5}$ | 0.39 (4) | 2.5 (4) $10^{-5}$ | 1.9 (1) $10^{-2}$ |
| 0.5 | 4.1 (2) $10^{-5}$ | 0.41 (4) | 1.2 (3) $10^{-5}$ | 9.2 (1) $10^{-3}$ |
| 0.6 | 7.0 (2) $10^{-5}$ | 0.38 (4) | 2.9 (4) $10^{-5}$ | 1.8 (1) $10^{-2}$ |
| 0.7 | 3.2 (1) $10^{-5}$ | 0.41 (3) | 4.2 (2) $10^{-6}$ | 4.1 (1) $10^{-3}$ |
| 0.8 | 5.2 (1) $10^{-6}$ | 0.49 (3) | 2.6 (3) $10^{-6}$ | 5.6 (1) $10^{-3}$ |
| 0.9 | 1.2 (2) $10^{-7}$ | 0.57 (3) | 5.4 (4) $10^{-8}$ | 1.2 (1) $10^{-3}$ |
| 1 | 2.8 (1) $10^{-9}$ | 0.57 (3) | 1.4 (3) $10^{-9}$ | 2.1 (1) $10^{-4}$ |

On remarque d'après ce tableau que la conductivité ionique des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ n'évolue pas régulièrement avec la valeur de x (figure IV. 14). En effet, si on observe un maximum de la conductivité des grains à 75°C pour la phase

$Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.2), les valeurs obtenues pour les compositions telles que $0 \leq x \leq 0.7$ sont de même ordre de grandeur et sont associées à des énergies d'activation proches des valeurs qui ont été rapportées dans la littérature pour la phase $LiZr_2(PO_4)_3$ (x = 0).[23] D'autre part, pour les compositions x = 0.8 et x = 0.9, les conductivités ioniques sont plus faibles et les énergies d'activation correspondantes plus élevées. Afin d'expliquer cette évolution, il est important de noter que la conductivité ionique d'une phase est non seulement liée au nombre de porteurs de charge mais aussi à leur mobilité au sein du réseau. Ainsi, la substitution des ions $Li^+$ par les ions $La^{3+}$ entraîne simultanément l'apparition de lacunes favorisant le déplacement des ions et la diminution de la quantité d'ions mobiles. Pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $0 \leq x \leq 0.7$, il semble donc que ces deux phénomènes se compensent, conduisant ainsi à des valeurs de conductivités ioniques comparables. En revanche, les faibles conductivités obtenues pour les plus importantes valeurs de x (0.8 et 0.9) peuvent être attribuées à un nombre trop faible de porteurs de charge. De plus, celles-ci sont associées à des énergies d'activation élevées qui semblent indiquer que dans ces phases le réseau est moins flexible, rendant ainsi la migration des ions plus difficile. Enfin, pour les phases les plus riches en lithium ($0 \leq x \leq 0.5$), on constate que contrairement aux observations de Sudreau et al.[23] pour la phase $LiZr_2(PO_4)_3$, les évolutions de la conductivité avec la température ne présentent aucun accident malgré l'existence d'une transition structurale. Cela peut s'expliquer par la très faible cinétique de cette transition, les études structurales ayant montré que celle-ci s'étend sur un large domaine de température.

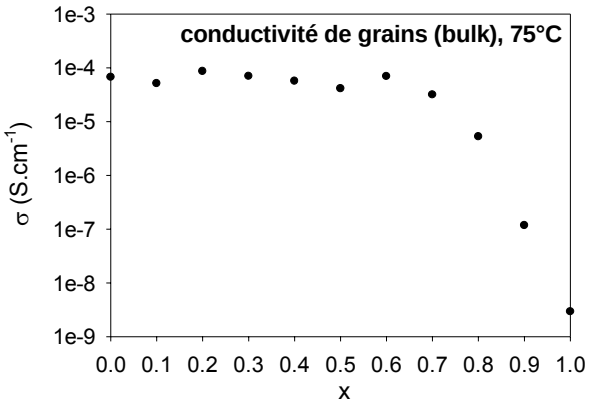



**Figure IV. 14 :**
Evolution de la conductivité de grains à 75°C en fonction du taux de substitution dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

Il est important de noter que dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $x \neq 1$, les ions $Li^+$ semblent être les seuls porteurs de charge responsables de la conduction ionique. En effet, les diagrammes obtenus lors d'expériences réalisées avec des électrodes de lithium ne présentent pas de polarisation aux électrodes.

## 1.4. RMN du solide

Les mesures en RMN du solide ont permis de compléter les analyses précédentes en apportant un point de vue local sur les propriétés structurales et dynamiques des systèmes $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$.

### 1.4.1. Etude du noyau $^7Li$

$^7Li$ est un noyau quadripolaire dont le moment est relativement faible (Q = - 0.045 $10^{-28}$ $m^2$) et dont le rapport gyromagnétique est important ($\gamma$ = 103.901 $10^6$ $rd.s^{-1}.T^{-1}$). A chaque site devrait alors correspondre une transition centrale entre les niveaux 1/2 et -1/2 ainsi que deux transitions satellites entre les niveaux -1/2 et -3/2 d'une part et 1/2 et 3/2 d'autre part. Pourtant ces transitions satellites n'ont été observées sur aucun spectre. Cela peut s'expliquer par un paramètre quadripolaire faible, une haute symétrie des sites ou encore un élargissement dipolaire important (les expériences en température présentées dans la suite de cette étude ont permis d'éliminer cette 3$^{ème}$ hypothèse).

#### 1.4.1.1. Expériences MAS

Un spectre RMN rend compte de phénomènes statiques (hors dynamiques) généralement associés à la structure pour laquelle les informations sont obtenues en observant la multiplicité et la forme des raies. A cette fin, les expériences en rotation à l'angle magique (MAS) ont été réalisées à température ambiante à $\nu_{rot}$ = 10 kHz pour les composés $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3), $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6), $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.7) et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8). Les spectres obtenus sont présentés sur la figure IV. 15.

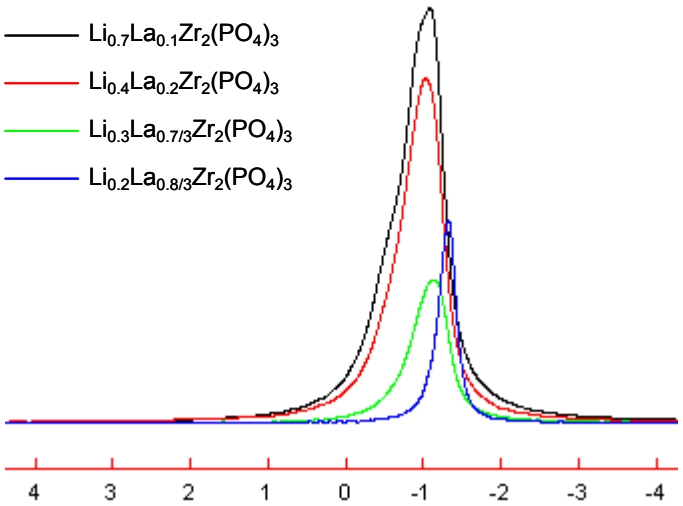



**Figure IV. 15 :**
Spectres MAS du $^7Li$ de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

**Tableau IV. 13 :** Paramètres d'affinement des spectres MAS du $^{7}Li$

| | Position (ppm) ±0.3 | | | | Largeur (ppm) ±0.1 | | | | %±2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **x** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** |
| **Li1** | -1.4 | -1.2 | -1.1 | -0.9 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 31 | 32 | 32 | 24 |
| **Li2** | -1.3 | -1.0 | -0.7 | -0.6 | 0.2 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 46 | 41 | 38 | 30 |
| **Li3** | -1.2 | -0.8 | -1.0 | -1.0 | 0.3 | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 23 | 27 | 37 | 46 |

On constate d'abord que l'intensité des raies (aire sous la courbe) augmente avec le taux de lithium. De plus, l'affinement de chaque spectre, dont les résultats sont présentés dans le tableau IV. 13, permet de discerner 3 contributions dont les proportions varient avec x.

Les études cristallographiques des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ n'ayant pas permis de localiser les atomes de lithium au sein de la structure NASICON il est difficile d'attribuer ces 3 contributions. Elles suggèrent cependant l'existence de 3 environnements chimiquement différents pour chaque composition étudiée. D'autre part, le déplacement quadripolaire au second ordre étant négligeable, les positions des raies dépendent essentiellement du déplacement chimique. Sur la base de relations empiriques bien établies,[24,25] le pic présentant le déplacement le plus négatif peut alors être attribué aux liaisons Li-O les plus longues ainsi qu'aux sites de coordinences les plus élevées. Suivant cette hypothèse, les résultats présentés dans le tableau IV. 13 suggèrent donc l'existence de trois types de distances Li-O différents. De plus, les pourcentages de chaque contribution peuvent être corrélés à la quantité de noyaux $^{7}Li$ correspondant à chaque type d'environnement. On observe ainsi que pour les phases les plus pauvres en lithium (x = 0.8 ; 0.7 et 0.6), « l'environnement chimique » Li2 est majoritaire, tandis que pour la phase $Li_{0.7}Li_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3), c'est l'environnement Li3 qui devient majoritaire. On note également que pour la phase $Li_{0.7}Li_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, on n'observe pas de contribution supplémentaire, malgré la présence de deux variétés structurales ($\alpha$ $R\bar{3}c$ + $\alpha$' $C\bar{1}$). Cela semble montrer que dans ces deux variétés, les atomes de lithium possèdent le même type d'environnement chimique.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'existence, pour les atomes de lithium, de trois environnements chimiques différents dont l'importance évolue avec la composition. Cependant, l'attribution de ces environnements à des sites cristallographiques nécessite de localiser précisément les ions $Li^{+}$ au sein de la structure. Pour cela une étude plus approfondie de ces phases en diffraction des neutrons (temps d'enregistrement plus long), avec des échantillons de meilleure qualité (purs et mieux cristallisés) doit être envisagée.

#### 1.4.1.2. Aspect dynamique : mode statique

Le temps de relaxation longitudinal ($T_1$) d'un noyau caractérise la vitesse d'échange d'énergie entre les spins et le réseau, et apporte ainsi des renseignement sur la dynamique

du système. Dans le cadre de cette étude, les temps de relaxation du $^{7}Li$ ont été mesurés par spectroscopie RMN, en fonction de la température, pour quatre échantillons $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.3), $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6), $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.7) et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8). Les expériences ont été réalisées en utilisant deux types de sondes RMN dans lesquelles les échantillons sont statiques (sans rotation à l'angle magique). L'une autorise une variation de température entre –150°C et 150°C avec une précision de 0.1°C, l'autre, pour laquelle le chauffage est obtenu par laser, est dédiée aux très hautes températures (CRMHT à Orléans) avec une précision d'environ 5%.

- Description des spectres statiques

La figure IV. 16 donne les spectres $^{7}Li$ obtenus en expérience statique pour les différents échantillons à température ambiante.

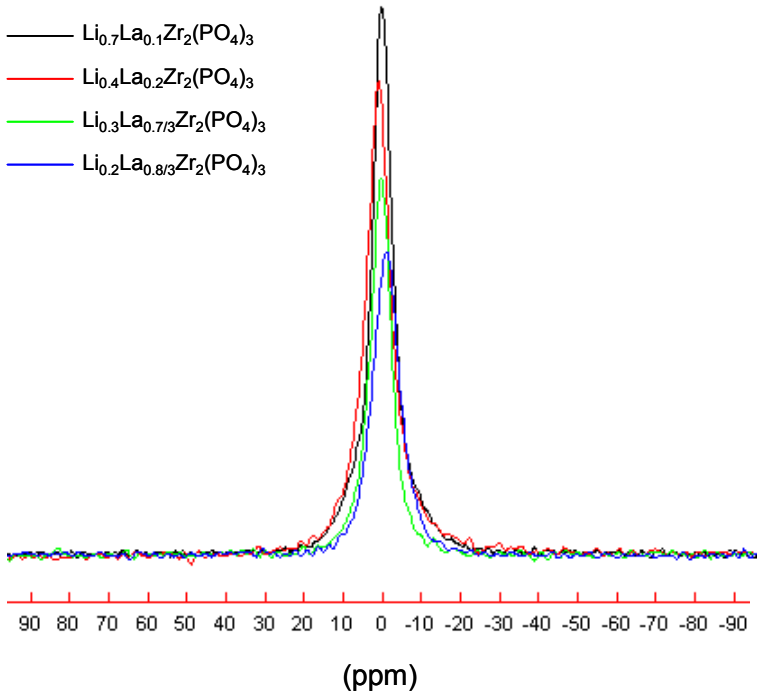



**Figure IV. 16 :**
Spectres statiques du $^{7}Li$ obtenus pour $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ , $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

Sur ces spectres, aucune transition satellite n'est observée indiquant que l'interaction quadripolaire est négligeable. Dans ce cas, le noyau $^{7}Li$ peut être dans un site avec un gradient de champ électrique faible ou encore l'interaction quadripolaire peut être moyennée à zéro par le mouvement. Quelle que soit la température ou l'échantillon étudié, une seule raie est nécessaire à l'ajustement des spectres. Ce résultat met en évidence l'importance de l'interaction dipolaire qui contribue à un élargissement notoire des raies avec pour conséquence le non discernement des trois contributions observées en haute résolution. La forme de cette raie est la superposition d'une gaussienne dans la proportion $x_G$ et d'une

lorentzienne de même largeur et de même position dans la proportion $x_L = (1 - x_G)$. Il est généralement admis que la contribution gaussienne rend compte d'un élargissement d'origine statique (en particulier du désordre) tandis que la contribution lorentzienne rendrait plutôt compte de phénomènes dynamiques. Le graphe de la figure IV. 17 représente l'évolution de la proportion $x_G$ en fonction de la température. A basse température, la contribution gaussienne est la même pour toutes les compositions. En revanche, lorsque la température augmente, cette proportion décroît d'autant plus vite que l'échantillon est riche en lithium.

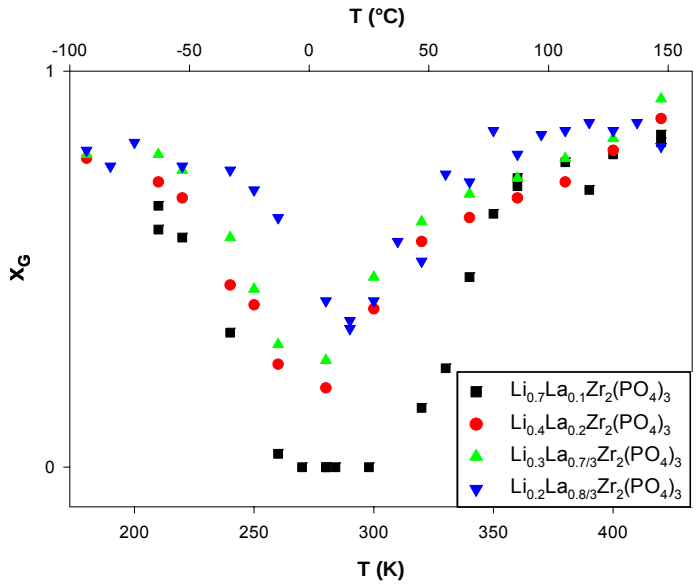



**Figure IV. 17 :**
Evolution de la proportion $x_G$ avec la température pour $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

Il apparaît clairement que la contribution gaussienne diminue avec la température d'environ –100°C à 25°C, indiquant que le système devient de plus en plus dynamique. Cependant à partir de cette dernière température, cette contribution recommence à augmenter. Ce comportement rarement observé est très surprenant car on s'attend à ce qu'à haute température la forme de la raie devienne purement lorentzienne en raison de la dynamique qui s'accentue. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de plusieurs sites et d'une contribution importante de l'interaction dipolaire à l'élargissement. La possibilité d'un désordre statique est alors envisageable avec l'hypothèse suivante : à basse température, la largeur de raie d'origine dipolaire est la plus importante (de l'ordre de 20 ppm). Puis, quand la température augmente, le mouvement commence à moyenner cette interaction et la raie devient de plus en plus lorentzienne jusqu'à une température limite où la contribution lorentzienne est du même ordre de grandeur que la contribution gaussienne. A partir de cette température, la largeur continue de décroître mais la contribution gaussienne reste majoritaire.

La largeur de raie est également une caractéristique du spectre sensible à la dynamique et donc un bon indicateur du mouvement. Dans le régime rapide, sa valeur est donnée par $\Delta = \langle M^2 \rangle \tau_c$ montrant qu'elle décroît comme le temps de corrélation avec $\langle M^2 \rangle$ la valeur du second moment en réseau rigide ($\approx$ carré de la largeur de raie en réseau rigide). L'évolution de la largeur de raie des spectres statiques du $^7$Li en fonction de la température est représentée sur la figure IV. 18.

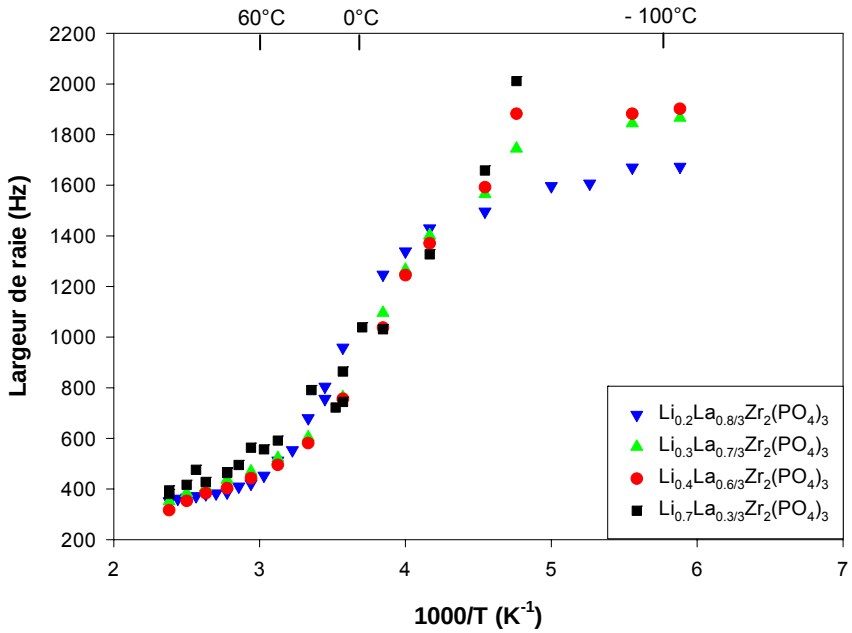



**Figure IV. 18 :**
Evolution de la largeur de raie du $^7$Li pour des échantillons statiques en fonction de la température

La largeur de raie en réseau rigide (sans mouvement c'est à dire à basse température) diminue quand x augmente, indiquant clairement le rôle de l'interaction dipolaire ({$^7$Li-$^7$Li} et {$^7$Li-$^{31}$P} pour les plus importantes). D'autre part, pour toutes les compositions cette largeur diminue quand la température augmente. A partir d'environ 60°C, cette diminution est plus lente et semble tendre vers une limite à haute température. Cet effet appelé rétrécissement par le mouvement indique que dès les basses températures (-100°C), les ions lithium se mettent en mouvement par rapport à leur environnement et les interactions à l'origine de l'élargissement des raies sont en partie moyennées. Les largeurs quittent alors leurs valeurs de réseau rigide.

- Temps de relaxation spin-réseau : $T_1$

Pour un mouvement activé, l'une des caractéristiques générales de la courbe de $T_1$ en fonction de la température est la présence d'un minimum séparant le régime lent $\omega_0\tau_c << 1$ (basse température) du régime rapide $\omega_0\tau_c << 1$ (haute température) avec $\omega_0 = 2\pi\nu_0$,

$\nu_0$ = 116 MHz la fréquence de Larmor du $^7$Li et $\tau_c$ le temps de corrélation des fluctuations induisant la relaxation. Lorsque le minimum est observé, $\tau_c$ peut alors être évalué à la température correspondant par la relation $\omega_0\tau_c \cong 1$. De façon générale, pour un spin 3/2, deux temps de relaxation sont prévus par la théorie dans le régime lent avec des proportions bien précises (80% pour le temps long et 20% pour le temps court), tandis qu'un seul temps caractérise la relaxation dans le régime rapide.[26-30] En fait, au cours de nos expériences, malgré le passage d'un régime à l'autre, un seul temps a été observé à toute température et pour tous les échantillons. Ceci indique que pour les 3 environnements chimiques différents mis en évidence par les expérience MAS, la relaxation spin-réseau est la même. Cette situation n'est pas exceptionnelle et a été rencontrée dans beaucoup d'échantillons comme par exemple dans $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO).[31]

La figure IV. 19 donne les taux de relaxation spin-réseau $R_1 = 1/T_1$ du $^7$Li en fonction de la température et de la composition.

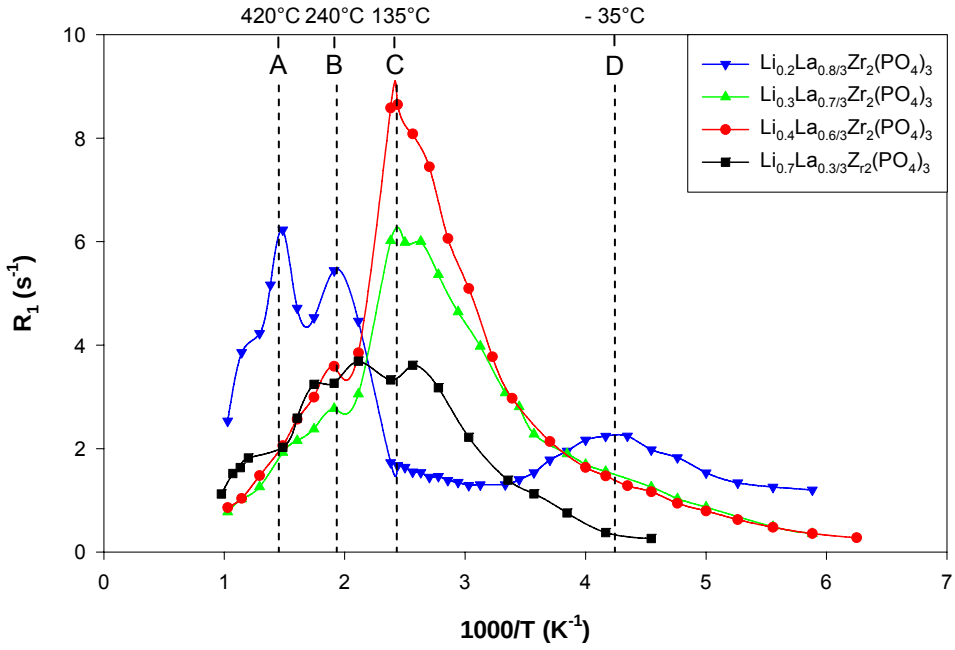



**Figure IV. 19 :**
Taux de relaxation spin-réseau du $^7$Li en fonction de la température

Quelle que soit la composition étudiée, les temps de relaxation varient avec la température. Plusieurs maxima, que nous notons A, B, C et D, sont observés. Les maxima A et B sont moins marqués dans $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ que dans $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ mais sont toujours visibles sous forme d'épaulements, ce qui permet d'éliminer l'éventualité d'un artéfact. Dans $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, le pic C est très faible et ne s'observe que par la variation de pente de la courbe $R_1$(1000/T). En revanche, le pic D bien visible dans $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ ne l'est pas dans les autres composés, mais ces derniers présentent tout de même un élargissement du pic C vers les basses températures.

Enfin, on remarque que $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ présente une limite de réseau rigide (basses températures) plus élevée que les autres composés et qui peut être due à la présence d'électrons de conduction ou d'un mouvement peu activé.

L'existence de maxima indique également que les temps de relaxation (ou $R_1(1000/T)$) sont associés à des phénomènes activés. Les énergies d'activation sont évaluées en ajustant les courbes de $T_1$ grâce à l'équation :

(1) $$\frac{1}{T_1} = C\left(2J_1(\omega_0) + 2J_2(\omega_0)\right)$$

avec $J_n(\omega_0)$ la densité spectrale associée aux fluctuations $\langle A_n(t)A_n(0)\rangle$ des paramètres de réseau $A_n$ intervenant dans le Hamiltonien de spin. Le paramètre C dépend de l'interaction A et de l'amplitude des fluctuations. Pour l'interaction dipolaire entre le spin I et le spin S, ce coefficient a pour expression $C = \left[\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r^3}\hbar\right]^2$ où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h, constante de Planck), $\mu_0$ = $4\pi 10^{-7}$ la perméabilité du vide, $\gamma_a$ est le facteur gyromagnétique du spin a et r est la distance d'approche des deux spins I et S mesurant l'amplitude de la fluctuation. Pour un spin I de moment quadripolaire Q subissant une fluctuation de gradient de champ électrique d 'amplitude $eV_{zz}$ et d'asymétrie $\eta$, C est donnée par $C = \frac{9}{10}\left[\frac{e^2 Q V_{zz}}{\hbar 2I(2I-1)}\right]^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)$.

Le modèle BPP (Bloembergen, Purcell et Pound)[32] correspond à une fonction de corrélation exponentielle $g_n(t) = \delta_n e^{-\frac{t}{\tau_c}} = \langle A_n(t)A_n(0)\rangle$ conduisant au taux de relaxation spin-réseau donné par :

(2) $$\frac{1}{T_1} = C\left(\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2}\right)$$

Pour un mouvement activé, le temps de corrélation est donné par :

(3) $$\tau_c = \tau_c^0 \exp\frac{Ea}{RT}$$ avec Ea l'énergie d'activation

Dans la relation (3) le temps de corrélation $\tau_c$ caractérise le mouvement de l'ion alors que le paramètre Ea caractérise la profondeur des puits de potentiel. Ea donne la pente du pic dans la courbe du temps de relaxation et $\tau_c$ donne sa position définie par $\omega_0\tau_c$~1

Sur chaque maximum de $R_1(1000/T)$ la relation $\omega_0\tau_c \cong 1$ est vérifiée. L'amplitude de ces maxima dépend de la constante C, de la relation (1) et (2). Ces maxima permettent de déduire 4 temps de corrélation dont trois (A, B et C) semblent indépendants de la composition. Le temps de corrélation est le même pour ce trois pics et vaut 1.4 $10^{-9}$s à la température de l'ordre de 420°C pou A, 240°C pour B et 135°C pour C. En revanche, le

maximum du pic D évolue avec la composition vers les temps de corrélation courts. A ces 4 temps de corrélation doivent être attribués 4 processus de relaxation différents.

L'analyse du pic C (135°C) montre que celui-ci possède une amplitude maximale pour $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$. Ceci signifie que si le nombre d'atomes de lithium est une grandeur importante, un autre paramètre intervient également. La modification de l'amplitude de ce pic est liée au paramètre C de la relation 1 et comme la nature de l'interaction ne peut changer, cette évolution provient de la variation de l'amplitude des fluctuations. Celles-ci dépendent non seulement du nombre de noyaux $^7Li$ mais aussi de leur mobilité. Ainsi, la comparaison de l'évolution du maximum d'amplitude du pic C avec les mobilités, calculées à partir des données de conduction ionique pour chaque composition, met en évidence une similitude de comportement (tableau IV. 14).

**Tableau IV. 14 :** Energies d'activation, conductivités et mobilités ioniques des différents échantillons

| Composé | Ea (eV) | σ à 135°C ($10^{-4}$ S.cm$^{-1}$) | Mobilité ionique à 135°C ($10^{-11}$m$^2$V$^{-1}$s$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.49 | 0.34 | 2.68 |
| $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.41 | 1.58 | 8.73 |
| $Li_{0.4}La_{0.6}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.38 | 3.55 | 14.00 |
| $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.4 | 0.34 | 8.79 |

Ce résultat n'est pas surprenant car dans le cadre général du théorème de fluctuation/dissipation,[33] la mobilité $\mu$ à la fréquence angulaire $\omega$ est donnée par la relation :

$$\mu(\omega) = \beta \int_0^\infty dt \cdot e^{i\omega t} \langle \vec{u}(t)\vec{u}(0) \rangle$$

avec $\beta$ = 1/kT où k est la constante de Boltzmann. Cette relation fait intervenir la fonction de corrélation des fluctuations des vitesses $\vec{u}(t)$ et donc celles des positions auxquelles l'interaction dipolaire est sensible. On peut donc conclure que l'amplitude du pic C est reliée à la variation de l'amplitude des fluctuations ou de la mobilité des ions $Li^+$.

Dans le tableau IV. 15 sont reportés les résultats correspondant aux courbes calculées à l'aide de la somme de 4 processus BPP (relation 1) et représentées sur la figure IV. 19. ce choix de 4 processus est dicté par la présence de 4 maxima. Ces processus sont caractérisés par des temps de corrélation $\tau_c^0$ (relation 2) et des énergies d'activation assez différents. De plus, l'observation de cette multitude de pics de relaxation, qui dans cette première analyse conduit à introduire 4 mouvements en ne considérant que le lithium, est peu banale.

**Tableau IV. 15 :** Paramètres utilisés pour ajuster les courbes expérimentales de $T_1$ du $^7Li$ avec 4 contributions de type modèle BPP[32]

| | Cint $10^{+10}$ ($s^{-2}$) | | | | $\tau_c$($10^{-12}$s) | | | | $E_a$(eV) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **x** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** | **0.8** | **0.7** | **0.6** | **0.3** |
| **Pic A** | 0.1 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| **Pic B** | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| **Pic C** | 0.9 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| **Pic D** | 0.2 | 0.8 | 0.2 | 0.8 | 0.15 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 0.17 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

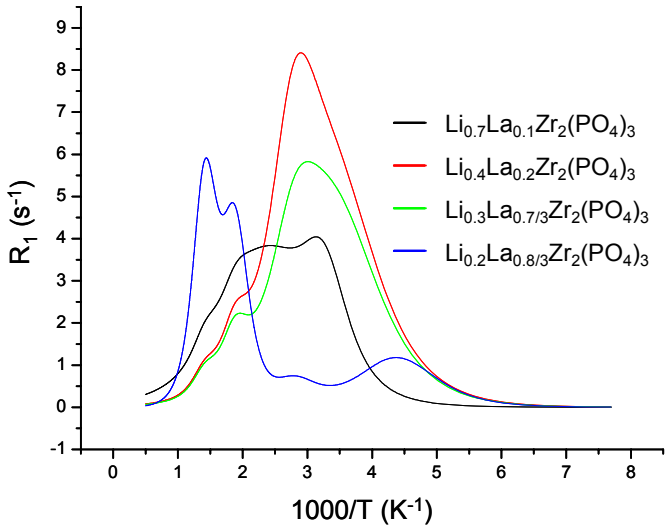



**Figure IV. 20 :**
Construction des courbes $R_1$(1000/T) pour les différents échantillons à l'aide de 4 modèles BPP[32]

Les courbes de la figure IV. 20 rendent effectivement compte du comportement du taux de relaxation avec la température. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces résultats sont différentes de celles obtenues par conduction. C'est un fait général que les énergies d'activation tirées des deux types d'expériences diffèrent car le $T_1$ rend essentiellement compte de mouvement à courtes distances.[31] Cependant, les paramètres Cint ne permettent pas de conclure quant aux types d'interactions mises en jeu. En effet, la fonction de corrélation correspondant au modèle BPP n'est pas nécessairement celle de la diffusion de particule dans un réseau. De plus, associer 4 types de mouvement aux ions $Li^+$ semble prématuré. Quoiqu'il en soit cette figure montre la complexité des processus de relaxation dans ces échantillons.

### 1.4.2. Etude du noyau $^{31}P$

L'étude du comportement dynamique du $^{31}P$ dans quelques compositions a permis d'apporter des compléments à l'analyse du comportement du $^7Li$. Compte tenu des temps de relaxation importants du $^{31}P$, les expériences haute température n'ont pu être réalisées dans de bonnes conditions et sur tous les échantillons.

### 1.4.2.1. Description des spectres

La figure IV. 21 représente l'évolution des largeurs de raie du phosphore relevées sur les spectres réalisés en mode statique pour les composés $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$.

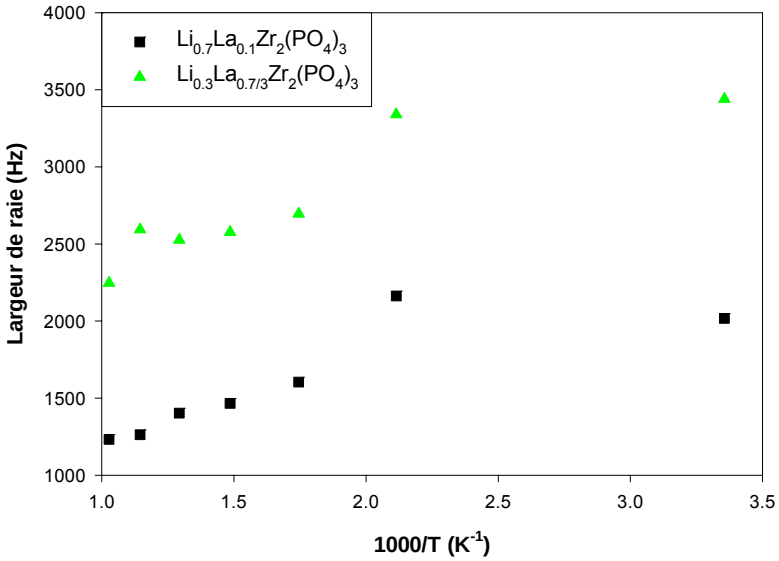



**Figure IV. 21 :**
Largeur de raie du $^{31}P$ en fonction de la température

Comme le montre la figure IV. 20, la largeur de raie du $^{31}P$ diminue quand la concentration en lithium augmente. Ceci est surprenant car on pourrait s'attendre à ce que la largeur augmente avec l'interaction dipolaire {$^{7}Li$-$^{31}P$}. Or, il semble que l'introduction de lithium détruise une source d'élargissement de la raie du $^{31}P$. Ce phénomène peut être expliqué par une diminution du nombre de sites chimiquement différents caractérisée par un nombre de raies plus faible, ce qui en mode statique se traduit par une diminution de la largeur de la seule raie observée. On peut également supposer l'existence d'une anisotropie réduite ou d'effets dynamiques.

Les spectres MAS du $^{31}P$, réalisés à température ambiante, pour l'ensemble des composés étudiés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont présentés sur la figure IV. 22 tandis que leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau IV. 16. Pour les composés $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, le spectre est constitué de 4 raies tandis que le spectre de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ en comporte 7. Cette différence peut être attribuée au fait que cette dernière phase présente 2 variétés à température ambiante ($\alpha$-$R\bar{3}c$ et $\alpha$'-$C\bar{1}$), tandis que les autres phases n'en présentent qu'une seule ($R\bar{3}$). Ainsi le noyau $^{31}P$ semble plus sensible à la distorsion structurale présente dans $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ que le noyau $^{7}Li$ pour lequel on observe le même nombre de raies quelle que soit la composition. Ce nombre de raies, différent du nombre de sites cristallographiques occupés

par les atomes de phosphore, peut s'expliquer, comme dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre III) par la distribution des cations $La^{3+}$ dans le squelette NASICON. Par ailleurs, l'hypothèse d'un élargissement des raies du $^{31}P$ dans $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$, en comparaison avec celles de $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, dû à une plus grande multiplicité des sites, doit être écartée. D'autre part, les positions des 4 ou 7 raies des spectres occupent des plages spectrales comparables, respectivement de l'ordre de 4 et 4.5 ppm. L'écart de 0.5 ppm de ces plages ne peut donc pas expliquer les 1500 Hz (10.4 ppm) de différence en largeurs de raies statiques. En revanche, le spectre statique du phosphore dans $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ présente une plus forte anisotropie de déplacement chimique qui est la cause d'une largeur plus importante dans cet échantillon.

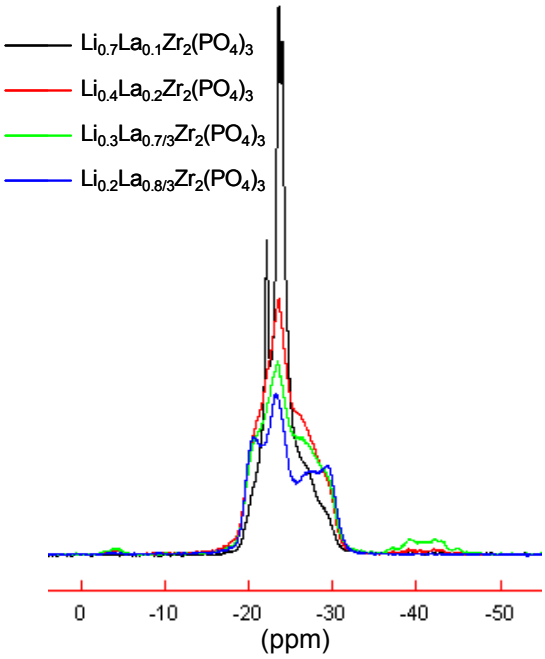



**Figure IV. 22 :**
Spectre MAS du $^{31}P$ pour les composés $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

**Tableau IV. 16 a :** Résultats des affinements des spectres MAS du $^{31}P$ pour les phases $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

| raies | $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ | | | $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ | | | $Li_{0.4}La_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 |
| **1** | -20.28 | 2.04 | 20.6 | -20.37 | 2.27 | 16.8 | -21.01 | 3.17 | 29.2 |
| **2** | -23.09 | 2.86 | 42.6 | -23.08 | 3.07 | 45.0 | -23.29 | 2.23 | 28.8 |
| **3** | -26.86 | 3.13 | 20.4 | -26.45 | 3.26 | 24.4 | -26.09 | 4.05 | 33.7 |
| **4** | -29.34 | 2.23 | 16.4 | -29.09 | 2.50 | 13.8 | -29.13 | 2.30 | 8.3 |

**Tableau IV. 16 b :** Résultats des affinements des spectres MAS du $^{31}P$ pour la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$

| raies | $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ | | |
|---|---|---|---|
| | $\delta_{iso}$ (ppm) ±0.2 | Largeur de raie (ppm) ±0.1 | %±1 |
| **1** | -21.93 | 0.40 | 4.2 |
| **2** | -22.82 | 4.22 | 45.1 |
| **3** | -23.33 | 0.42 | 6.9 |
| **4** | -23.70 | 1.39 | 20.2 |
| **5** | -23.80 | 0.31 | 3.6 |
| **6** | -26.72 | 3.35 | 16.9 |
| **7** | -29.20 | 1.83 | 3.1 |

### 1.4.2.2. Expériences de dynamique : mesures de $T_1$

L'évolution des taux de relaxation spin-réseau $R_1(1000/T)$ du $^{31}P$ mesurés pour les composés $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ est représentée sur la figure IV. 23.

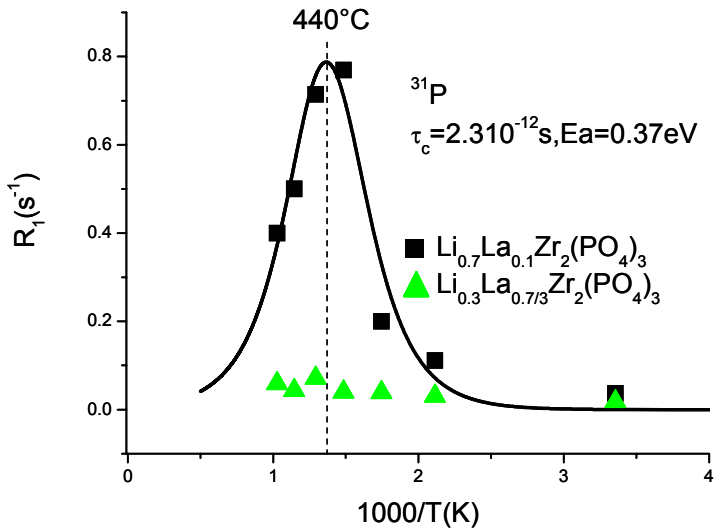



**Figure IV. 23 :**
Taux de relaxation spin-réseau du $^{31}P$ en fonction de la température
(Les symboles représentent les résultats expérimentaux et la ligne continue le calcul avec les paramètres indiqués)

Bien que les résultats aient été analysés avec une seule exponentielle, les précisions de ces mesures ne permettent pas de conclure s'il y a un ou deux temps de relaxation. La figure IV. 22 montre que les deux échantillons ont un comportement identique dans le réseau rigide (basse température). On constate que $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$ possède un temps de relaxation

plus court que $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$ tout comme il possède une largeur de raie plus faible. Les deux composés présentent un maximum de $R_1(1000/T)$ (très peu marqué pour $Li_{0.3}La_{0.7/3}Zr_2(PO_4)_3$) à des températures très proches correspondant à des temps de corrélation quasi-identiques. Cette figure montre également l'importance de la composition donc de la quantité de lithium dans la relaxation du $^{31}P$. On en déduit comme précédemment un coefficient C (relation 1) qui varie essentiellement avec l'amplitude des fluctuations de l'interaction mais surtout avec le nombre d'atomes de lithium. Bien que ne participant pas à la conduction, le noyau $^{31}P$ est sensible à celle-ci par l'intermédiaire de la relaxation croisée avec les noyaux $^{7}Li$. Ce résultat permet alors de comprendre l'origine du pic A (ou B) de la courbe $R_1(1000/T)$ du $^{7}Li$. En effet, ce pic apparaît à une température très proche de celle du maximum de la courbe $R_1(1000/T)$ du $^{31}P$ suggérant un phénomène de relaxation croisée entre les atomes de phosphore et de lithium. Cependant si on prend en compte l'ensemble des phénomènes de relaxation croisée possibles, ceux-ci peuvent se produire entre $^{7}Li$ et $^{31}P$ ou $^{7}Li$ et $^{139}La$. Le cas où 3 noyaux différents sont impliqués dans les phénomènes de relaxation croisée n'a pas, à notre connaissance, été étudié à ce jour ni d'un point de vue théorique ni d'un point de vue expérimental. Dans notre cas, si on se réfère aux résultats du $^{31}P$, c'est essentiellement le mouvement de $^{7}Li$ qui pilote la relaxation. $^{139}La$ et $^{31}P$ peuvent, dans une première approximation, être déconnectés car $^{31}P$ n'a pas de mouvement et celui de $^{139}La$ peut être supposé faible. La relaxation de $^{7}Li$ peut être dans un premier temps rapportée à deux relaxations croisées indépendantes. Soulignons cependant qu'il s'agit d'une approximation dans le but d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux de $^{7}Li$. La relaxation de l'aimantation longitudinale entre deux spin différents I et S soumis à la relaxation croisée vérifie les équations de Solomon[34,35] indiquant que l'évolution d'une espèce de polarisation est sensible à l'autre espèce:

(4) $$\frac{d}{dt}\langle I_z\rangle = -\frac{1}{T_1^{II}}\langle I_z\rangle - \sigma_{IS}\langle S_z\rangle \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt}\langle S_z\rangle = -\frac{1}{T_1^{SS}}\langle S_z\rangle - \sigma_{SI}\langle I_z\rangle$$

Les coefficients $T_{aa}$ et $\sigma_{ab}$ sont donnés par :

(5) $$\frac{1}{T_i^{aa}} = \frac{1}{10}\frac{\mu_0^2\hbar^2\gamma_a^2\gamma_b^2}{16\pi^2 r^6}\tau_c\left\{\frac{1}{1+(\omega_a-\omega_b)^2\tau_c^2}+\frac{3}{1+\omega_a^2\tau_c^2}+\frac{6}{1+(\omega_a+\omega_b)^2\tau_c^2}\right\} \text{ et}$$

(6) $$\sigma_{ab} = \frac{1}{10}\frac{\mu_0^2\hbar^2\gamma_a^2\gamma_b^2}{16\pi^2 r^6}\tau_c\left\{\frac{6}{1+(\omega_a+\omega_b)^2\tau_c^2}-\frac{1}{1+(\omega_a-\omega_b)^2\tau_c^2}\right\}$$

La résolution de ces équations différentielles permet de montrer que la montée de l'aimantation d'un type particulier dépend de deux temps faisant intervenir $T_{aa}$ et $\sigma_{ab}$ pour celle de type a par exemple. A titre indicatif, l'allure de $T_{aa1}$ en fonction de la température, pour $^{7}Li$ couplé avec $^{31}P$, est représentée sur la figure IV. 24. Il est possible d'obtenir une courbe similaire pour le couple {$^{7}Li$-$^{139}La$}. On peut signaler que l'épaulement vers les hautes

températures est dû aux deuxième et troisième termes de l'expression (5), le terme faisant intervenir la différence de fréquences apportant la contribution la plus importante. On peut ainsi expliquer l'origine des épaulements observés sur les courbes $R_1(1000/T)$ du $^{7}Li$ et montrer que le processus de la relaxation peut être complexe sans pour autant qu'il y ait plusieurs mouvements des atomes de lithium. En effet, les ions $Li^+$ voient l'ensemble des noyaux $^{139}La$ et $^{31}P$ avec des couplages et des temps de corrélation différents. Compte tenu du comportement du $T_1$ du $^{31}P$, on peut donc supposer que les courbes $R_1(1000/T)$ du $^{7}Li$ portent la marque de ces relaxations croisées. Le pic B serait alors attribué à la relaxation croisée {$^{7}Li$-$^{31}P$} tandis que les calculs montrent que le pic A correspondrait à la relaxation croisée {$^{7}Li$-$^{139}La$}.

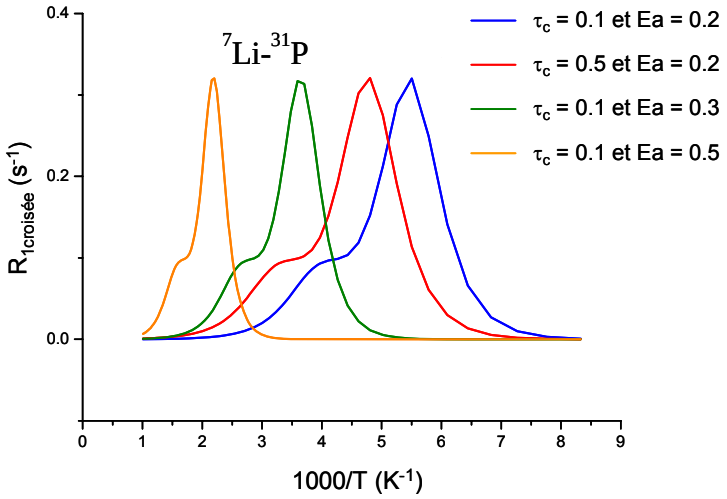



**Figure IV. 24 :**
Comportement du temps de relaxation $T_{aa}$ avec la température pour le couple $^{7}Li$-$^{31}P$ soumis à la relaxation croisée

### 1.4.3. Bilan : dynamique des systèmes $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

Les expériences RMN en modes haute résolution et statique, réalisées sur les noyaux $^{7}Li$ et $^{31}P$ ont non seulement permis de mettre en évidence les différents environnements chimiques de ces atomes, mais aussi, elles ont révélé le caractère complexe de la dynamique des systèmes $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Ainsi, à partir de l'ensemble des observations, nous avons reconstruit, sur la figure IV. 25, les pics A, B, C de relaxation du $^{7}Li$ pour les différentes compositions à l'aide d'un seul temps de corrélation (un seul mouvement) et en différentiant les couplages par leurs énergies d'activation. Les mécanismes envisagés sont la relaxation croisée pour les pics A {$^{7}Li$-$^{31}P$} et B {$^{7}Li$-$^{139}La$} et une relaxation dipolaire {$^{7}Li$-$^{7}Li$}. On peut souligner qu'une relaxation croisée {$^{7}Li$-$^{7}Li$} entre deux atomes de lithium de fréquences différentes aurait pu aussi être envisagée ; elle a cependant été écartée car elle aurait conduit à une contribution vraiment très importante à cause du terme différence de la

relation (5) et (6). Le temps de corrélation utilisé est $\tau_c^0=10^{-12}$ s la distance r des relations (5) et (6) a été fixée à 1 et l'amplitude des pics est contrôlée par le paramètre Cint censé rendre compte de l'amplitude des fluctuations. Les énergies d'activation sont fixées pour toutes les contributions. Seuls les paramètres Cint changent d'une composition à l'autre et sont donnés dans le tableau IV.17.

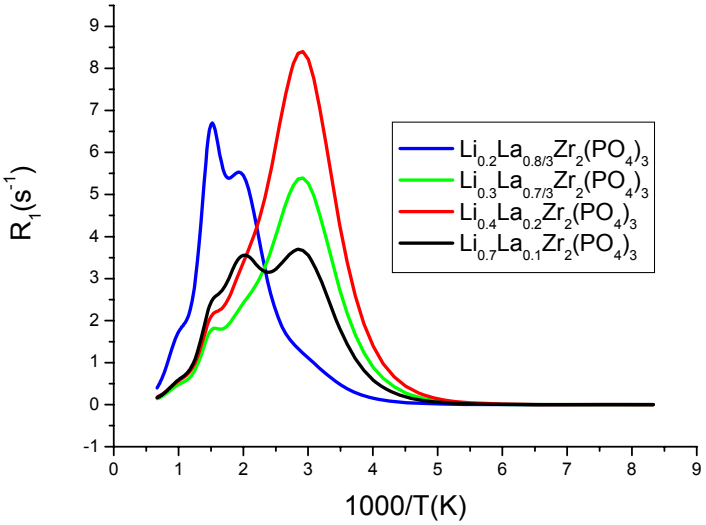



**Figure IV. 25 :**
Pics de relaxation A, B et C reconstruits avec un seul temps de corrélation et différentes énergies d'activation

**Tableau IV. 17 :** Paramètres Cint des pics de relaxation A, B et C dans les différentes compositions et énergies d'activation attribuées à chaque contribution

| | Cint ($10^{+10}$ $s^{-2}$) | | | | Ea (eV) |
|---|---|---|---|---|---|
| **x** | **0.3** | **0.6** | **0.7** | **0.8** | |
| **Pic A** | 2.2 | 2 | 2 | 4.5 | 0.6 |
| **Pic B** | 16 | 2 | 10 | 22 | 0.3 |
| **Pic C** | 8.1 | 10 | 10 | 2 | 0.2 |

Ainsi, la présence de 4 pics de relaxation ne signifie pas nécessairement 4 mouvements puisqu'un seul mouvement d'un atome de lithium peut être ressenti par non seulement un autre atome de lithium mais aussi par des atomes de phosphore ou de lanthane. Cette complexité du mouvement du lithium nous a conduit vers une interprétation justifiée par la relaxation du $^{31}P$ et les épaulements à haute température dans la courbe du taux de relaxation de $^{7}Li$. Nos calculs préliminaires montrent alors que la relaxation croisée permet d'expliquer trois de ces pics avec un seul mouvement de temps de corrélation $\tau_c^0=10^{-12}$ s. Les couplages mis en jeu introduisent trois énergies d'activations différentes correspondant à un système à trois puits d'énergie. En revanche, le pic D (à basse température) de la courbe de relaxation du $^{7}Li$ obtenue pour la phase $Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ reste inexpliqué par la

relaxation dipolaire. La possibilité d'une interaction quadripolaire due à un gradient de champ électrique fluctuant lié à la présence de sites lacunaires pourrait alors être envisagée.

## 2. $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

Les travaux réalisés sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ayant montré que celles-ci présentent un comportement différent selon la valeur de x, une étude des phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ a également été entreprise afin de comparer leurs structures ainsi que leurs propriétés de conduction ionique.

### 2.1.Synthèse

L'ensemble des phases de compositions $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que x = 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 a été synthétisé par la même voie que celle qui a été utilisée dans le cas de phases homologues au lithium, la méthode des complexes polymérisables.[3] Les différents essais réalisés ont montré que des phases pures et bien cristallisées sont obtenues après deux recuits successifs de 6 H à 900°C puis 1000°C suivis d'un refroidissement naturel dans le four. Contrairement aux phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, ce traitement thermique a pu être appliqué à l'ensemble des valeurs de x du système, toutes les phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentant la même stabilité.

### 2.2.Caractérisation structurale

La structure des phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre. Les compositions telles que $0.2 \leq x \leq 0.8$ conduisent toutes au même type de diagramme présentant des raies caractéristiques des structures de type NASICON. Cette étude cristallographique a donc été menée en procédant par comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour chaque composition avec ceux des phases déjà connues $NaZr_2(PO_4)_3$,[2] $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre III) et $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre IV, 1ère partie).

Dans la suite de cette étude, nous avons choisi de présenter plus précisément un des termes du système Na-La-Zr-P-O : $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6)

#### 2.2.1. $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6)

##### 2.2.1.1. Température ambiante

La figure IV. 26 représente les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les phases $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $NaZr_2(PO_4)_3$ , $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$.

On constate sur cette figure que le diffractogramme des rayons X enregistré pour la phase $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ est très proche de celui qui a été obtenu pour la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ cristallisant dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. D'autre part, il présente des raies, notamment à bas angle (11.5° et 12.3°), incompatibles avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$ utilisé pour décrire pour la phase $NaZr_2(PO_4)_3$.[2]

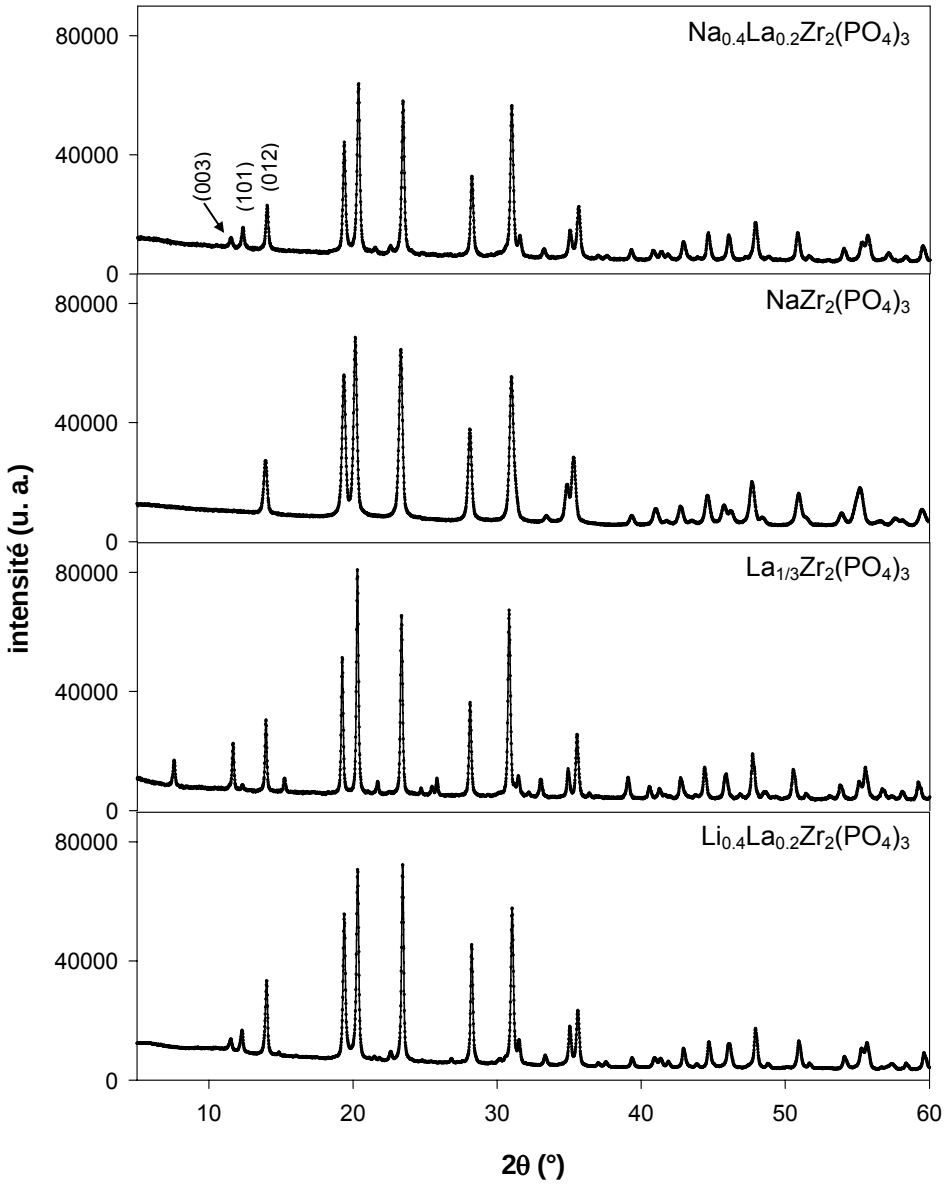



**Figure IV. 26 :**
Diagrammes de diffraction des rayons X de $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$, $NaZr_2(PO_4)_3$, $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

Les affinements structuraux en mode Rietveld[6] ont donc été entrepris en utilisant les positions des atomes du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ déterminées pour la phase $Li_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}$. A cette étape des affinements, alors que seuls les atomes du

squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ sont placés, l'utilisation de contraintes des distances Zr-O à 2.10 Å (avec une erreur standard de 0.01 Å) est nécessaire afin d'éviter la divergence du système. Les positions des atomes de lanthane et de sodium ont ensuite été déterminées par calculs de Fourrier différence[7] qui indiquent l'existence de pics résiduels correspondant aux sites de type M1 : 3a (0,0,0) et 3b (0,0,1/2). Les cations $Na^+$ et $La^{3+}$ ont alors été répartis dans les deux sites, leurs taux d'occupation respectifs étant affinés en respectant la formulation $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ (2.4 $Na^+$ + 1.2 $La^{3+}$ par maille). Après la détermination de l'ensemble des positions atomiques, le système restant stable, les contraintes de distances imposées au début de l'affinement ont pu être levées. Le système converge alors rapidement avec des facteurs de confiance très satisfaisants, comme le montrent les résultats des affinements présentés dans le tableau IV. 18.

**Tableau IV. 18 :** Résultats des affinements structuraux de $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des rayons X

| | RX |
|---|---|
| Température | 25°C |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}$ |
| Z | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 72 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.68 (2) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7322 (3) |
| | c = 23.0852 (9) |
| Paramètres de profil | u = 0.18 (1) |
| | v = -0.038 (9) |
| | w = 0.039 (1) |
| | x = 0.0023 (6) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = 0.009 (4) |
| | $P_2$ = 0.0052 (5) |
| $R_{Bragg}$ | 3.34 % |
| $R_p$ | 10.3 % |
| $R_{wp}$ | 9.67 % |
| $R_{exp}$ | 6.96 % |
| $\chi^2$ | 1.93 |

Le tableau IV. 19 rassemble les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique déterminés et affinés, à température ambiante, grâce à la diffraction des rayons X sur poudre pour la phase $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$.

**Tableau IV. 19 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$ Å²) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.1467 (2) | 0.26 (5) |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.6450 (2) | 0.26 (5) |
| P | 18f | 1 | 0.2858 (8) | 0.994 (1) | 0.2513 (5) | 1.05 (1) |
| O1 | 18f | 1 | 0.177 (1) | 0.997 (1) | 0.2008 (5) | 0.8 (1) |
| O2 | 18f | 1 | 0.060 (1) | 0.834 (1) | 0.6932 (5) | 0.8 (1) |
| O3 | 18f | 1 | 0.210 (1) | 0.163 (2) | 0.0901 (5) | 0.8 (1) |
| O4 | 18f | 1 | 0.810 (2) | 0.811 (2) | 0.5910 (5) | 0.8 (1) |
| La | 3a | 0.40 | 0 | 0 | 0 | 5.6 (4) |
| Na1 | 3a | 0.53 (3) | 0 | 0 | 0 | 5.6 (4) |
| Na2 | 3b | 0.27 (3) | 0 | 0 | 1/2 | 8.6 (5) |

On note dans ce tableau que les affinements conduisent à une distribution des cations $Na^+$ et $La^{3+}$ au sein des sites M1 telle que les atomes de lanthane sont localisés uniquement sur le site 3a, tandis que les atomes de sodium sont répartis sur les sites 3a et 3b. Là encore, on remarque les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique isotropes déterminés pour les ions $La^{3+}$ et $Na^+$, associées à des distances cation-oxygène trop longues, et par conséquent à des sommes de valence de liaison trop faibles (tableau IV. 20). Ce phénomène a déjà été décrit dans le chapitre I relatif à la bibliographie.[9,13,36] Ce tableau indique également que, malgré le relâchement des contraintes à la fin des affinements, les valeurs de distances et des sommes de valences de liaison obtenues sont très correctes pour les atomes de zirconium et de phosphore.

Il est important de noter que cette distribution des cations $La^{3+}$ sur les sites 3a seulement a été observée pour tous des composés $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ étudiés.

**Tableau IV. 20 :** Distances interatomiques (d) et sommes de valence de liaison (Σ) calculées pour $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des rayons X.

| **Octaèdres $ZrO_6$** | | **Tétraèdres $PO_4$** | | **Antiprismes (La/Na)$O_6$** | |
|---|---|---|---|---|---|
| d (Å) | Σ | d (Å) | Σ | d (Å) | Σ |
| Zr1-O1 : 3 × 2.00 (1)<br>Zr1-O3 : 3 × 2.12 (1)<br><Zr1-O> : 2.06 | 4.3 | P-O1 : 1.51 (6)<br>P-O2 : 1.59 (6)<br>P-O3 : 1.53 (6)<br>P-O4 : 1.46 (5)<br><P-O> : 1.53 | 5.1 | La1-O3 : 6 × 2.66 (1) | 1.58 |
| | | | | Na1-O3 : 6 × 2.66 (1) | 0.58 |
| Zr2-O2 : 3 × 2.09 (1)<br>Zr2-O4 : 3 × 2.07 (1)<br><Zr2-O> : 2.08 | 3.9 | | | Na2-O4 : 6 × 2.67 (1) | 0.57 |

La figure IV. 27 représente une projection de la structure de la phase $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (a,c).

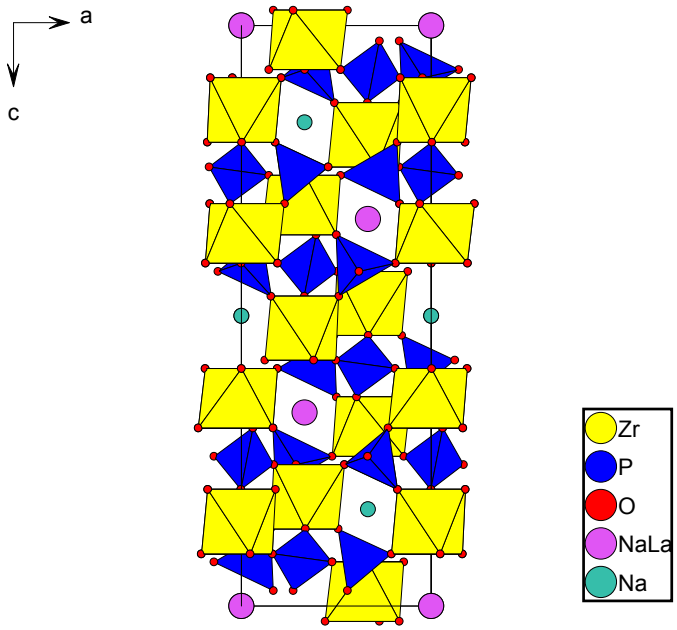



**Figure IV. 27 :**
Projection de la structure de $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (010)

Comme l'illustre cette projection, la structure du squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ est préservée et l'abaissement de symétrie par rapport à la structure idéale du composé $NaZr_2(PO_4)_3$ (groupe d'espace $R\bar{3}c$) est due, là encore, à la répartition des cations A ($Na^+$ et $La^{3+}$) sur les sites de type M1.

### 2.2.1.2. Evolution en température et expansion thermique

Les diagrammes de thermodiffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés entre 25°C et 800°C pour les composés $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Ils sont tous indexables dans une maille de type NASICON en conservant le groupe d'espace $R\bar{3}$, indiquant ainsi que ces phases ne présentent pas de transition structurale dans le domaine de température étudié.

- Expansion thermique

L'expansion thermique de la phase $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$ a été étudiée grâce à l'affinement en mode pattern matching des thermodiffractogrammes enregistrés entre 25°C et 800°C. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température est présentée sur la figure IV. 28.

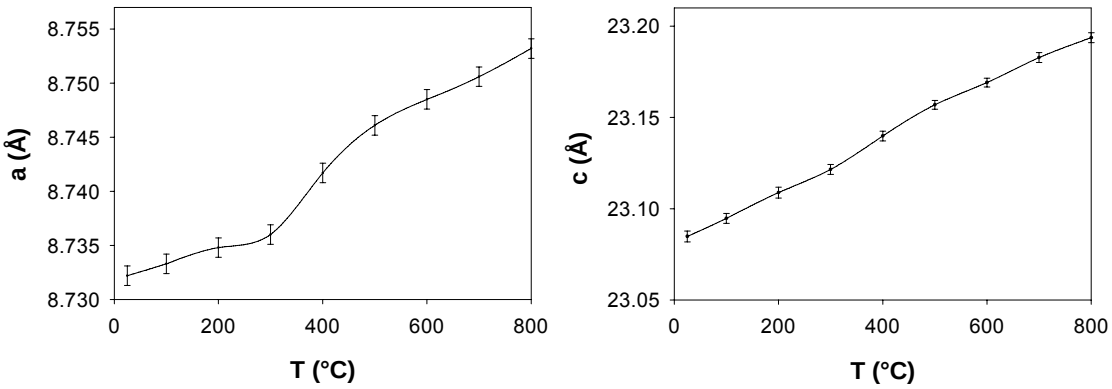



**Figure IV. 28 :**
Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de la température pour la phase $Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$

On observe sur ces graphes une augmentation simultanée des paramètres a et c avec la température. Cependant, elle reste relativement faible comme le montrent les valeurs des coefficients d'expansion thermique $\alpha_a$ = 3.10 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$ et $\alpha_c$ = 6.09 x $10^{-6}$ °$C^{-1}$. Cet accroissement simultané des deux paramètres de maille est un phénomène particulier dans la famille des composés de type NASICON qui présentent le plus souvent une expansion thermique anisotrope. On peut penser que cette évolution s'explique par la répartition des cations $Na^+$ et $La^{3+}$ au sein des sites 3a et 3b.

### 2.2.2. Solution solide $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $0 \leq x \leq 1$

Cette étude a donc montré que les phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentent toutes une structure de type NASICON, mais que pour $0.2 \leq x \leq 0.8$, ils cristallisent dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ tandis que les bornes limites x = 0 $(NaZr_2(PO_4)_3)^2$ et x = 1 $(La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3)$ cristallisent respectivement dans les groupes $R\bar{3}c$ et $P\bar{3}$. La substitution des ions $Na^+$ par les ions $La^{3+}$ entraîne donc un abaissement de symétrie sans modification majeure du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$. Cette préservation de la maille hexagonale, permet d'étudier l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (figure IV. 29).

On constate sur cette figure que la substitution des ions $Na^+$ par les ions $La^{3+}$ conduit à une diminution progressive du paramètre a tandis que le paramètre c augmente régulièrement. Cette évolution inverse des paramètres de maille avec x a déjà été observée pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et peut être due, comme le suggère le modèle de Delmas et al.,[15] à la différence de taille des cations $Na^+$ et $La^{3+}$ et à l'apparition de lacunes impliquée par la substitution d'un cation monovalent par un cation trivalent.

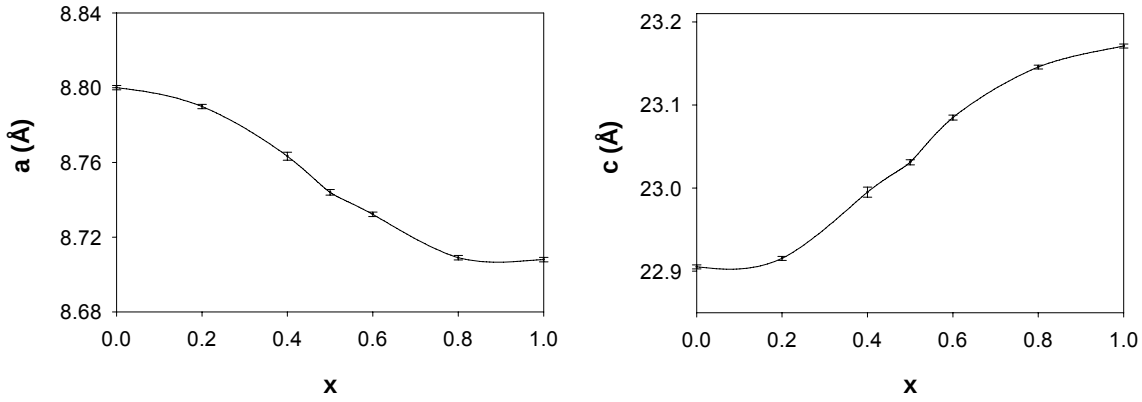



**Figure IV. 29 :**
Evolution à température ambiante des paramètres de la maille hexagonale en fonction de la composition dans la solution solide $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 2.3. Conduction ionique

### 2.3.1. Mise en forme et frittage

De même que pour $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, les pastilles utilisées pour les mesures de conduction électrique ont été préparées par pressage uni-axial puis isostatique de poudres broyées au broyeur planétaire pendant 4 H puis densifiées par frittage flash à 1300°C pendant 5 min. Pour chaque échantillon, un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré après le traitement thermique afin de vérifier l'absence d'impuretés indiquant la décomposition des phases. Les taux de compacité des pastilles ainsi obtenues sont de l'ordre de 84 à 86%.

### 2.3.2. Spectroscopie d'impédance

Les expériences de spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre 75°C et 525°C dans une atmosphère d'azote déshydraté. Un diagramme caractéristique des composés $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ est représenté dans le plan de Nyquist sur la figure IV. 29.

La présence sur ce diagramme d'une droite à basse fréquence attribuée au phénomène de polarisation aux électrodes permet de vérifier l'existence d'une conduction ionique. Comme pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, un circuit électrique équivalent modélisant les contributions de grains et de joints de grains (Figure IV. 30) a été utilisé pour l'affinement de l'ensemble des diagrammes enregistrés. Pour tous les échantillons, entre 75°C et 275°C, ces deux relaxations peuvent être affinées séparément permettant ainsi d'obtenir les valeurs des conductivités ioniques des grains ($\sigma_{grains}$), de tracer leurs évolutions en fonction de la température selon une loi de type Arrhénius et donc d'en déduire les énergies d'activation correspondantes. Cependant, au dessus de 275°C, il est impossible de séparer les deux

contributions (grains et joints de grains), une résistance globale, dont est déduite la conductivité ionique totale ($\sigma_{totale}$) de l'échantillon, est alors déterminée. Les conductivités ainsi obtenues à 75°C et 525°C pour les différentes compositions sont reportées dans le tableau IV. 21 avec les énergies d'activation correspondantes.

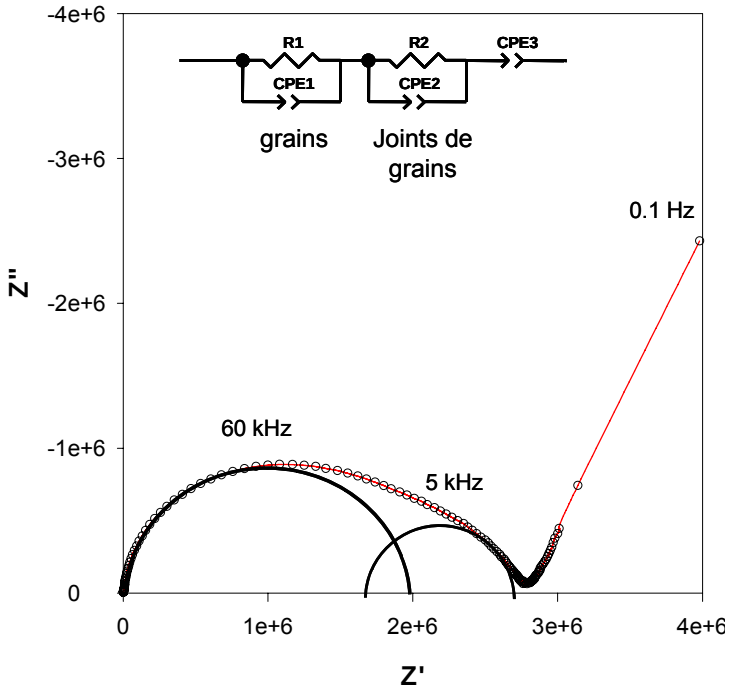



**Figure IV. 30 :**
Diagramme d'impédance de $Na_{0.6}La_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 225°C représenté dans le plan de Nyquist

**Tableau IV. 21 :** Conductivités ioniques et énergies d'activation des phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

| x | $\sigma_{grains}$ (S.cm$^{-1}$) (75°C) | Ea (eV) | $\sigma_{totale}$ (S.cm$^{-1}$) (75°C) | $\sigma_{totale}$ (S.cm$^{-1}$) (525°C) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2.8 (2) $10^{-9}$ | 0.66 (4) | 1.5 (4) $10^{-9}$ | 1.02 (1) $10^{-4}$ |
| 0.2 | 3.3 (2) $10^{-9}$ | 0.63 (4) | 1.6 (4) $10^{-9}$ | 2.45 (1) $10^{-4}$ |
| 0.4 | 7.6 (2) $10^{-9}$ | 0.57 (4) | 3.2 (4) $10^{-9}$ | 4.91 (1) $10^{-4}$ |
| 0.6 | 3.8 (1) $10^{-9}$ | 0.62 (3) | 1.2 (4) $10^{-9}$ | 1.59 (1) $10^{-4}$ |
| 0.8 | 2.0 (2) $10^{-11}$ | 0.80 (4) | 1.0 (4) $10^{-11}$ | 1.67 (1) $10^{-5}$ |
| 1 | 2.8 (1) $10^{-9}$ | 0.57 (3) | 1.4 (3) $10^{-9}$ | 2.15 (1) $10^{-4}$ |

On constate d'après ce tableau, que quel que soit x, les phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentent des conductivités ioniques assez faibles et de même ordre de grandeur. De plus, celles-ci sont associées à des énergies d'activation élevées qui traduisent la difficulté des ions à se déplacer au sein du réseau. Ce tableau montre également que la substitution des ions $Na^+$ par les ions $La^{3+}$ et, par conséquent, l'apparition de lacunes sur le site M1, ne semblent pas améliorer significativement leurs propriétés de conduction.

## Conclusion

L'étude structurale des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ a mis en évidence l'existence de deux solutions solides continues, apparentées à la famille NASICON, qui présentent des caractéristiques cristallographiques différentes.

La solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ se subdivise en trois domaines cristallographiques. Pour $0 \leq x \leq 0.5$, les composés adoptent un comportement similaire à celui qui a été décrit pour la phase $LiZr_2(PO_4)_3$,[1] lorsqu'elle est synthétisée au dessus de 1100°C. A haute température, on observe la structure NASICON idéale (variété $\alpha$ - $R\bar{3}c$) tandis qu'à plus basse température c'est la distorsion triclinique de cette phase (variété $\alpha$' - $C\bar{1}$) qui est obtenue. La transition lente $\alpha' \rightarrow \alpha$ est réversible et sa température dépend de la valeur de x. Pour $0.6 \leq x \leq 0.9$, les composés cristallisent dans une maille adoptant le groupe d'espace $R\bar{3}$ et aucune modification structurale avec la température n'est observée.

La solution solide $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ présente un comportement différent. Quel que soit x tel que $0.2 \leq x \leq 0.8$, les phases cristallisent dans une maille adoptant le groupe d'espace $R\bar{3}$, tandis que pour x = 0 ($NaZr_2(PO_4)_3$),[2] on observe une structure NASICON idéale avec le groupe d'espace $R\bar{3}$.

Pour ces deux solutions solides l'abaissement de symétrie peut être attribué à la distribution particulière des ions $La^{3+}$ au sein des sites M1 du réseau NASICON. Néanmoins, dans les phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, cette perte de symétrie semble intervenir quel que soit le taux de substitution, tandis que pour les composés $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, on observe que la structure idéale de $LiZr_2(PO_4)_3$ est conservée jusqu'à x = 0.5. Ce comportement peut être du au fait que les ions $Na^+$ sont répartis dans les mêmes sites que les ions $La^{3+}$. Cependant la détermination précise des positions des atomes de lithium dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ serait nécessaire pour compléter cette comparaison.

D'autre part, cette étude a confirmé le comportement particulier de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ qui adopte le groupe d'espace $P\bar{3}$. En effet, même pour les très faibles teneurs en lithium ou sodium, on observe une mise en ordre des ions $La^{3+}$ entraînant la perte des caractéristiques de la structure de cette phase.

D'autre part, les expériences de spectroscopie d'impédance ont montré que l'apparition, au sein du réseau NASICON, de lacunes induites par la substitution des cations $Li^+$ ou $Na^+$ par les cations $La^{3+}$, n'entraîne pas d'amélioration significative des propriétés de conduction ionique de ces phases. De plus ces études révèlent que les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont de bien meilleurs conducteurs ioniques que les phases $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. Cela peut

s'expliquer par la différence de rayons ioniques entre ces deux cations ($r_{Li+}$ = 0.60 Å et $r_{Na+}$ = 0.99 Å).[16]

Enfin les études en RMN du solide des noyaux $^{31}P$ et $^{7}Li$, menées sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, ont révélé l'existence de plusieurs contributions qui peuvent être attribuées aux différents environnements chimiques de ces deux types d'atomes. De plus, les expériences en mode statique ont mis en évidence la complexité de la relaxation des noyau $^{7}Li$ qui semble reposer sur des phénomènes de relaxation croisée avec les autres atomes de lithium, de phosphore et de lanthane.

## REFERENCES


(1) a) Catti M. ; Stramare S. ; Ibberson R. M. ; *Solid State Ionics.* **1999**, *123,* 173.

b) Catti M. ; Stramare S. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137,* 489.

(2) Hagman L. O. ; Kierkegaard P. ; *Acta Chem. Scand*. **1968**, *2,* 1822.

(3) a) Pechini M.P. ; *U.S. Patent 3. 330, 697*, **1967**.

b) Kakihana M. ; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6, 7*.

(4) Catti M. ; Comotti A. ; Di Blas S.; *Chem. Mat.* **2003**, *15,* 1628.

(5) Iglesias J. E. ; Pecharroman C. ; *Solid State Ionics*. **1998**, *112,* 309.

(6) Young R. A. ; The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5, **1993**, Owford Science Publication, England.

(7) Gonzales-Platas J. ; Rodriguez-Carvajal J. ; *Graphic FourierProgram GFOURIER*, Version 3.200, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France, **2003**.

(8) Mentre O. ; Abraham F. ; Deffontaines B. ; Vast P. ; *Solid State Ionics*. **1994**, *72,* 293.

(9) Bykov D. M. ; Gobechiya E. R. ; Kabalov Yu. K. ; Orlova A. I.; Tomolin S. V. ; *J. Solid State Chem.* **2006**, *179,* 3101.

(10) Alamo J. ; Roy R. ; *Comm. Amer. Cer. Soc*. **1984**, *67*, C78.

(11) Lenain G. E. ; McKinstry H. A. ; Alamo J. ; Agrawol D. K. ; *J. Mater. Science*. **1987**, *22*, 17.

(12) Lightfoot P. ; Woodcock D.A. ; Jorgensen J. D. ; Short S. ; *Int. J. Inorg. Mat*. **1999**, *1,* 53.

(13) Woodcock D.A. ; Lightfoot P. ; Ritter C. ; *Chem. Com.* **1998**, 107.

(14) Pet'Kov V. I. ; Orlova A. I. ; *Inorg. Mat..* **2003**, *39*, 1013.

(15) Delmas C. ; Cherkaoui F. ; Hagenmuller P. ; *Mater*. *Res. Bull.* **1986**, *21.*

(16) Shannon R. D. ; *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 752.

(17) Leo C. J. ; Subba Rao G. V. ; Chowdari B. V. R. ; *Solid State Ionics.* **2003**, *159*, 357.

(18) Adachi G.-Y. ; Imanaka N. ; Aono H. ; *Adv. Mater.* **1998**, *8*, 127.

(19) Park D.-H. ; Son K.-Y. ; Lee J.-H. ; Kim J.-J. ; Lee J.-S. ; *Solid State Ionics.* **2004**, *172*, 431.

(20) Kabayashi Y. ; Tabuchi M. ; Nakamura O. ; *J. Power Sources.* **1997**, *68*, 407.

(21) Takeuchi T. ; Betourne E. ; Sinclair D. C. ; Tabuchi M. ; West A. R. ; Kageyama H. ; *Solid State Ionics.* **1999**, *120*, 33.

(22) Hasegawa Y. ; Hoshiyama T. ; Tamura S. ; Imanaka N. ; *J. New Mater. Electrochemical Systems.* **2007**, *10*, 177.

(23) Sudreau F. ; Petit D. ; Boilot J. P. ; *J. Solid State Chem*. **1989**, *83,* 78.

(24) Alam T.M. ; Conzone S. ; Brow R.K. ; *J. non Cryst. Solids.* **1999**, *258*, 140.

(25) Xu Z. ; Stebbins J. ; *Sol. Stat. NMR.* **1995**, *5*,103.

(26) McLachlan A.D. ; *Proc. R. Soc.* **1964**, *A280*, 271.

(27) Hubbard P.S. ; *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 985.

(28) Bull T.E. ; *J. Magn. Res.* **1972**, *8*, 384.

(29) Petit D. ; Korb J.P. ; *J. Phys.* **1988**, *B37*,5761.

(30) Delville A. ; Porion P. ; Faugère A.M. ; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104 (7)*, 1546.

(31) Emery J. ; Bohnké O. ; Fourquet J-L. ; Buzaré J-Y. ; Florian P. ; Massiot D. ; *J.Phys. Condens. Mater.* **2002**, *14*, 523.

(32) Bloembergen N. ; Purcell E.M. ; Pound R.V. ; *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679.

(33) Kubo R. ; Toda M. ; Hashitsume N. ; " Statistical Physics I and II", 2ème edition Springer-Verlag Heidelberg **1983** (Springer serie in solid-state science)

(34) Solomon I. ; *Phys. Rev.* **1955**, 99.

(35) Abragam A. "Les principes du magnétisme nucléaire" *Presses Universitaires de France* **1961**, Paris.

(36) Mouline A. ; Alami M. ; Brochu R. ; Olazcuaga R. ; Parent C. ; Le Flem G. ; *Mater. Res. Bull*. **2000**, *35,* 899.

# Chapitre V

# Systèmes avec d’autres terres rares

# Chapitre V

## Systèmes avec d'autres terres rares

Les études présentées dans les chapitres précédents ont montré que la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise dans un groupe d'espace inédit dans la famille des NASICON, et différent de celui des autres phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (respectivement $P\bar{3}$ et $P\bar{3}c1$). De plus, les phases de la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentent un comportement différent selon la valeur de x.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de la nature de la terre rare sur les caractéristiques cristallographiques au travers de différentes solutions solides : $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{1-x}Yb_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{1-x}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$.

# 1. $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 1.1. Synthèse

Les phases de compositions $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.0 ont été synthétisées grâce à la méthode des complexes polymérisables (Pechini modifiée, chapitre II).[1] Après les premiers recuits réalisés à 700°C pendant 6 H puis à 900°C pendant la même durée, on obtient des phases pures avec des particules de petite taille présentant une assez mauvaise cristallisation (figure V. 1a). Les tentatives de recuits classiques, entreprises dans le but d'améliorer la cristallisation ayant mené à l'apparition des impuretés $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$ en quantité non négligeable, un autre type de recuit appelé « chauffage flash » a été testé. Il consiste à introduire directement dans un four à 1350°C, les échantillons issus du recuit à 900°C sous forme de pastille puis à effectuer une trempe à l'air après cinq minutes. Cette méthode présente un bon compromis puisqu'elle a permis d'obtenir des poudres mieux cristallisées, avec des tailles de particules environ dix fois plus grandes (figure V. 1b), tout en limitant l'apparition des impuretés $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$. Afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique des phases, les échantillons ont ensuite subi un dernier recuit à 500°C suivi d'un refroidissement très lent (100°C par heure avec une étape de 2 H tous les 50°C) jusqu'à la température ambiante.

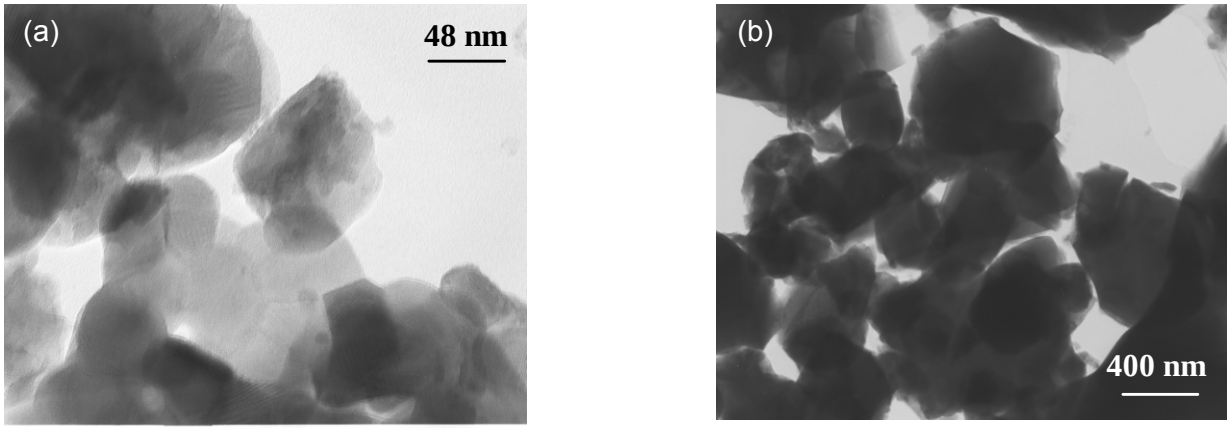



**Figure V. 1 :**
Images MET basse résolution montrant la taille des particules avant (a) et après (b) 5 minutes à 1350°C pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8)

Une étude structurale approfondie, par diffraction des rayons X et des neutrons, a été entreprise sur l'échantillon le mieux cristallisé : $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8).

## 1.2. $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.8)

### 1.2.1. Caractérisation structurale à température ambiante

L'examen du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre enregistré à température ambiante révèle clairement la présence de raies caractéristiques des composés de type NASICON (figure V. 2). Cependant, ce diagramme présente des raies supplémentaires par rapport à ceux de $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$[2] et □α-$LiZr_2(PO_4)_3$,[3,4] composés extrêmes d'une éventuelle solution solide $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (figure V. 2).

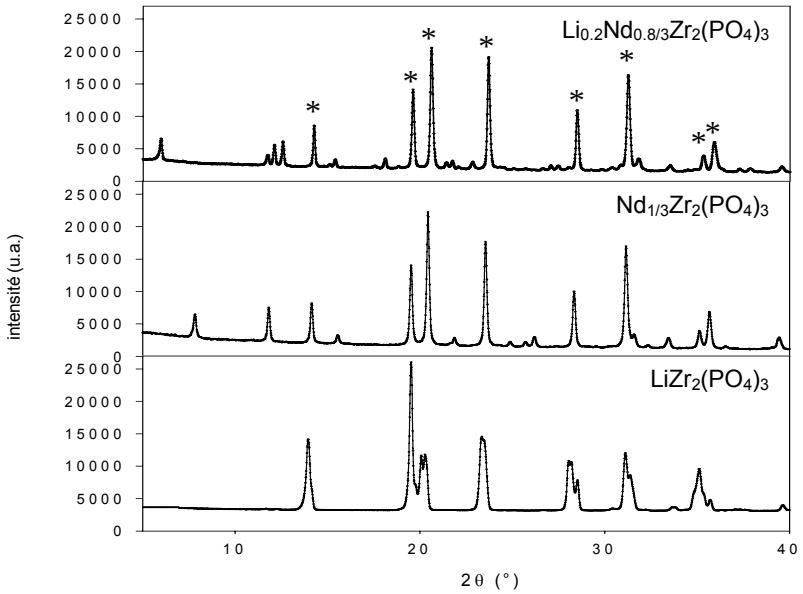



**Figure V. 2 :**
Comparaison des digrammes de diffraction des rayons X de $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $LiZr_2(PO_4)_3$ enregistrés à température ambiante (* : raies NASICON caractéristiques)

Les essais de détermination de maille par les méthodes d'indexation automatique à l'aide des logiciels TREOR-90[5] et DICVOL-91[6] n'ayant pas apporté de solution satisfaisante, une étude en microscopie électronique en transmission a été entreprise sur plusieurs cristallites. Les clichés de diffraction réalisés selon les axes de zone [0 $\bar{1}$ 0] et [001] sont présentés sur la figure V. 3.

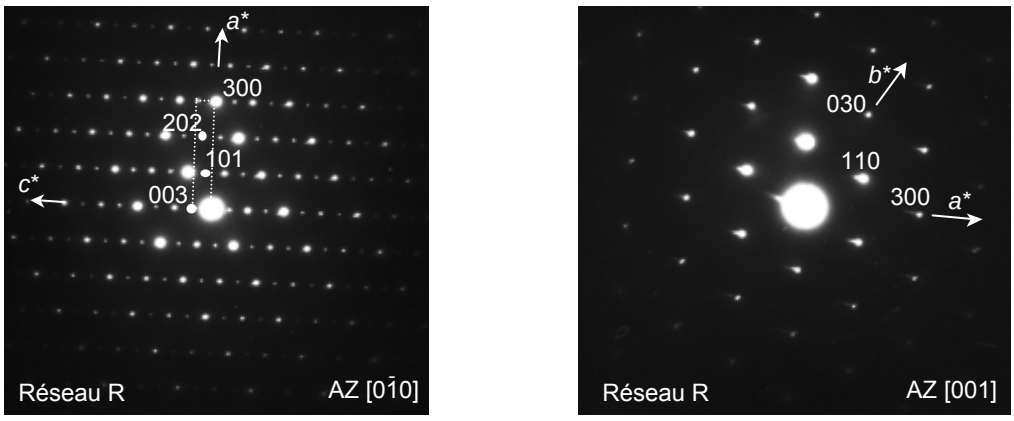



**Figure V. 3 :**
Clichés de diffraction MET selon les axes de zone [0 $\bar{1}$ 0] et [001]

La reconstitution du réseau réciproque révèle l'existence d'une maille hexagonale de paramètres a ≈ 8.7 Å et c ≈ 46.1 Å correspondant au doublement du paramètre c de la maille NASICON classique. Les conditions d'existence des taches impliquent le symbole d'extinction R--- compatible avec les groupes d'espace centrosymétriques $R\bar{3}$ et $R\bar{3}m$ ainsi qu'avec leurs équivalents non centrosymétriques. La comparaison des paramètres de maille ainsi déterminés avec les paramètres caractéristiques des composés NASICON suggère que la structure du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ est préservée, le doublement du paramètre c pouvant alors s'expliquer par une distribution particulière des cations $Nd^{3+}$ au sein des cavités du réseau.

La maille double déterminée par l'étude MET permet d'indexer l'ensemble des raies du diagramme de diffraction des rayons X dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ couramment rencontré dans les composés de type NASICON. En considérant que la structure de type NASICON est alors effectivement préservée et compte tenu du nombre important d'atomes dans cette nouvelle maille, nous avons choisi de transposer les positions atomiques du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ d'une maille simple $R\bar{3}$ vers la maille double à partir du modèle atomique de $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$.[7]

La structure cristalline de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ a ensuite été affinée en couplant les diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, en mode Rietveld.[8] En effet, si les neutrons sont plus sensibles aux atomes légers comme les atomes d'oxygène et de phosphore, les rayons X permettent d'étudier plus précisément la répartition des ions $Nd^{3+}$ au sein de la structure. L'affinement ainsi réalisé conduit à des facteurs de confiance très satisfaisants et ce, sans utiliser de contraintes de distances Zr-O ou P-O (tableau V. 1).

**Tableau V. 1 :** Résultats des affinement structuraux à température ambiante

| | RX | Neutrons (λ = 1.5947 Å) |
|---|---|---|
| Température | 25°C | 25°C |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}$ | $R\bar{3}$ |
| Z | 12 | 12 |
| Nombre de paramètres affinés | 126 | 126 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.68 (2) | Pseudo-Voigt, 0.87 (4) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7160 (3) | a = 8.7160 (3) |
| | c = 46.105 (1) | c = 46.105 (1) |
| Paramètres de profil | u = 0.42 (1) | u = 0.35 (5) |
| | v = -0.080 (7) | v = -0.37 (6) |
| | w = 0.0201 (8) | w = 0.32 (2) |
| | x = -0.0075 (8) | x = -0.008 (1) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = 0.041 (3) | $P_1$ = 0.029 (8) |
| | $P_2$ = -0.0088 (8) | $P_2$ = 0.019 (2) |
| $R_{Bragg}$ | 3.17 % | 3.34 % |
| $R_p$ | 10.7 % | 9.09% |
| $R_{wp}$ | 9.65 % | 10.7 % |
| $R_{exp}$ | 6.93 % | 8.75 % |
| $\chi^2$ | 1.94 | 1.49 |

Les positions des atomes de néodyme ont été déterminées par calculs de Fourrier différence[9] réalisés après l'affinement complet des positions des atomes constituant le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$. Ces calculs ont révélé l'existence de trois sites pour les ions $Nd^{3+}$ (3a (0,0,0) ; 3b (0,0,1/2) et 6c (0,0,z) avec $z \approx 0.75$), correspondant aux positions de type M1 décrites dans de nombreux composés NASICON.[10,11] Leurs taux d'occupation ont été affinés en contraignant le nombre total d'atomes de néodyme à 3.2 atomes par maille (valeur impliquée par la formulation $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$). A la fin de l'affinement, on observe une répartition des ions $Nd^{3+}$ telle que 3 atomes occupent le site 3a (0,0,0) qui est alors plein, le restant des atomes de néodyme (0.2) occupant le site 3b (0,0,1/2) et le site 6c (0,0,z) demeurant vide.

A ce stade de l'affinement, seuls les atomes de lithium n'ont pas été placés et ce, malgré l'utilisation de la diffraction des neutrons. Comme dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (chapitre IV), cela peut s'expliquer par la trop faible teneur en ions $Li^+$ de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$. On a donc choisi de ne pas tenir compte de leur contribution, les affinements conduisant malgré tout à de bons résultats.

Les postions atomiques déterminées et affinées pour la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ ainsi que les facteurs d'agitation thermique correspondants sont rassemblés dans le tableau V. 2, tandis que la figure V. 4 représente une projection dans le plan (a,c) de la structure de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$.

**Tableau V. 2 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope déterminés par affinement couplé des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$Å$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.0742 (1) | 1.54 (2) |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.5734 (1) | 1.54 (2) |
| Zr3 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.3210 (1) | 1.54 (2) |
| Zr4 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.8241 (1) | 1.54 (2) |
| P1 | 18f | 1 | 0.282 (1) | 0.004 (2) | 0.6265 (3) | 2.6 (1) |
| P2 | 18f | 1 | 0.288 (1) | 0.999 (2) | 0.1247 (3) | 2.6 (1) |
| O1 | 18f | 1 | 0.203 (2) | 0.061 (2) | 0.1025 (3) | 2.07 (8) |
| O2 | 18f | 1 | 0.185 (2) | 0.994 (2) | 0.5993 (3) | 2.07 (8) |
| O3 | 18f | 1 | 0.937 (2) | 0.765 (2) | 0.3452 (3) | 2.07 (8) |
| O4 | 18f | 1 | 0.956 (2) | 0.775 (2) | 0.8475 (4) | 2.07 (8) |
| O5 | 18f | 1 | 0.164 (2) | 0.218 (2) | 0.0482 (3) | 2.07 (8) |
| O6 | 18f | 1 | 0.171 (2) | 0.192 (2) | 0.5443 (3) | 2.07 (8) |
| O7 | 18f | 1 | 0.195 (2) | 0.001 (2) | 0.2943 (3) | 2.07 (8) |
| O8 | 18f | 1 | 0.183 (2) | 0.976 (2) | 0.7991 (4) | 2.07 (8) |
| Nd1 | 3a | 1 | 0 | 0 | 0 | 7.2 (3) |
| Nd2 | 3b | 0.07 (1) | 0 | 0 | 1/2 | 7.2 (3) |

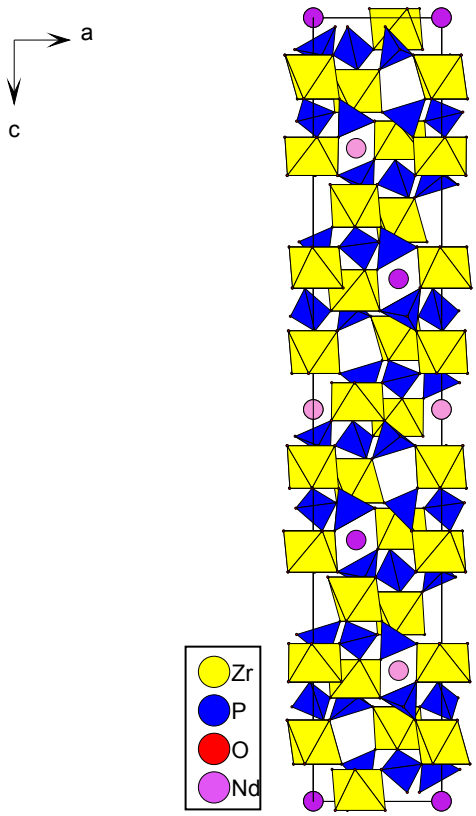



**Figure V. 4 :**
Projection de la structure de $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans le plan (a,c)

Comme l'illustre cette figure, la structure du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ caractéristique des composés de type NASICON est effectivement conservée. Les distances Zr-O et P-O ainsi que les sommes de valence de liaison calculées présentent des valeurs proches de celles qui sont rapportées dans la littérature[2] pour le même type de structure (tableau V. 3).

**Tableau V. 3 :** Distances interatomiques (d) et sommes de valence de liaison (Σ) calculées pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

| **Octaèdres $ZrO_6$** | | **Tétraèdres $PO_4$** | | **Antiprismes $NdO_6$** | |
|---|---|---|---|---|---|
| d (Å) | Σ | d (Å) | Σ | d (Å) | Σ |
| Zr1-O1 : 3 × 2.04 (5)<br>Zr1-O5 : 3 × 2.09 (5)<br><Zr1-O> : 2.06 | 4.2 | P1-O2 : 1.49 (6)<br>P1-O3 : 1.55 (6)<br>P1-O5 : 1.55 (6)<br>P1-O7 : 1.48 (5)<br><P1-O> : 1.52 | 5.3 | Nd1-O5 : 6 × 2.80 (9) | 0.9 |
| Zr2-O2 : 3 × 2.03 (5)<br>Zr2-O6 : 3 × 2.08 (5)<br><Zr2-O> : 2.05 | 4.3 | | | | |
| Zr3-O3 : 3 × 2.15 (5)<br>Zr3-O7 : 3 × 2.10 (5)<br><Zr3-O> : 2.12 | 4.6 | P2-O1 : 1.51 (6)<br>P2-O4 : 1.52 (6)<br>P2-O6 : 1.53 (9)<br>P2-O8 : 1.46 (5)<br><P2-O> : 1.51 | 5.4 | Nd2-O6 : 6 × 2.59 (9) | 1.6 |
| Zr4-O4 : 3 × 2.10 (5)<br>Zr4-O8 : 3 × 2.06 (5)<br><Zr4-O> : 2.08 | 4.0 | | | | |

Le doublement du paramètre c, phénomène encore jamais observé pour ce type de phase, est donc essentiellement dû à la distribution particulière des ions $Nd^{3+}$ au sein des sites de type M1. On observe également que les distances Nd-O, caractéristiques des antiprismes $NdO_6$, sont longues par rapport à la somme des rayons des ions $Nd^{3+}$ (0.983 Å pour un cation en coordinence 6) et $O^{2-}$ (1.35 Å).[12] Cela conduit à des sommes de valence de liaison trop faibles (0.9 et 1.6) qui sont associées à des facteurs d'agitation thermique élevés pour des atomes de cette taille (tableau V. 2). Cette situation, qui a déjà été observée dans des composés de type NASICON a base de terres rares,[2] a été présentée dans le chapitre I.

### 1.2.2. Evolution en température

Afin de comparer l'évolution de la structure de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ avec celles qui ont déjà été mises en évidence pour les phases du système Li-La-Zr-P-O, des études complémentaires ont été menées en thermodiffraction des rayons X ainsi qu'en microscopie électronique en transmission.

#### 1.2.2.1. Evolution structurale

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés entre 25°C et 1000°C. Si au dessous de 600°C, aucune évolution significative n'est observée, à partir de cette température, comme le montre la figure V. 5, on remarque que l'intensité des raies responsables du doublement du paramètre c diminue progressivement (par exemple la raie (101)). A 1000°C, celles-ci ont totalement disparu et le diagramme de diffraction des rayons X peut alors être indexé dans une maille R $\bar{3}$ simple.

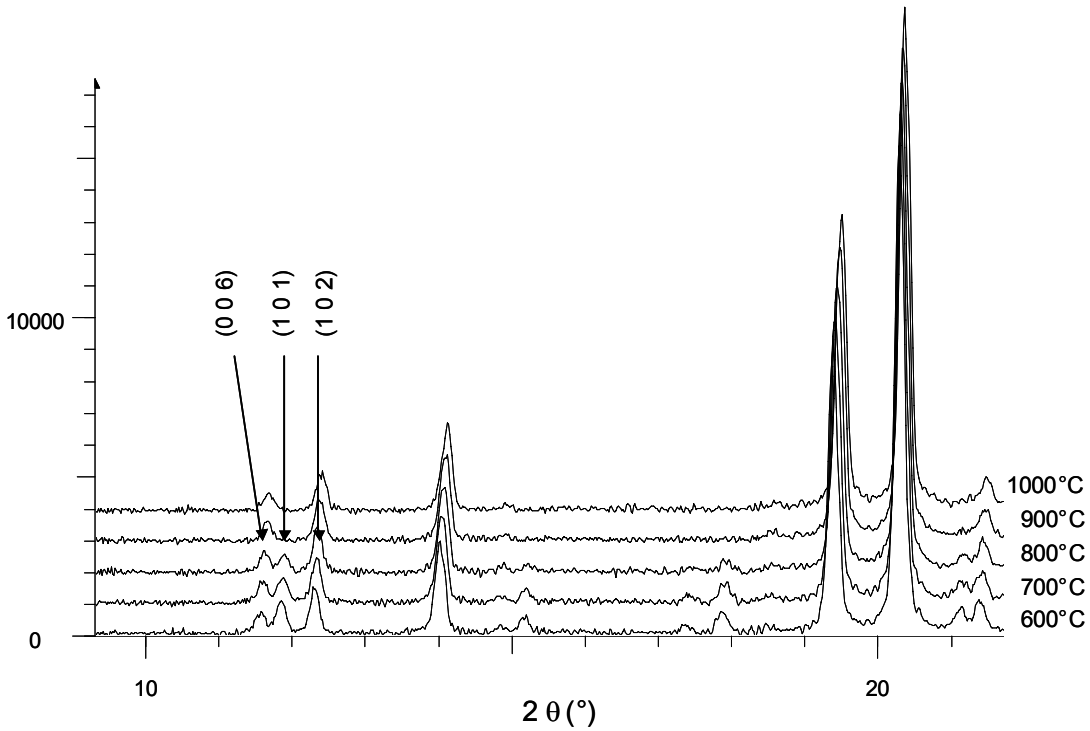



**Figure V. 5 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

Les affinements structuraux des diagrammes de thermodiffraction des rayons X réalisés entre 600°C et 1000°C montrent qu'à partir de 800°C, le site 3a de la maille double $R\bar{3}$ se vide progressivement au profit du site 3b (Figure V. 6).

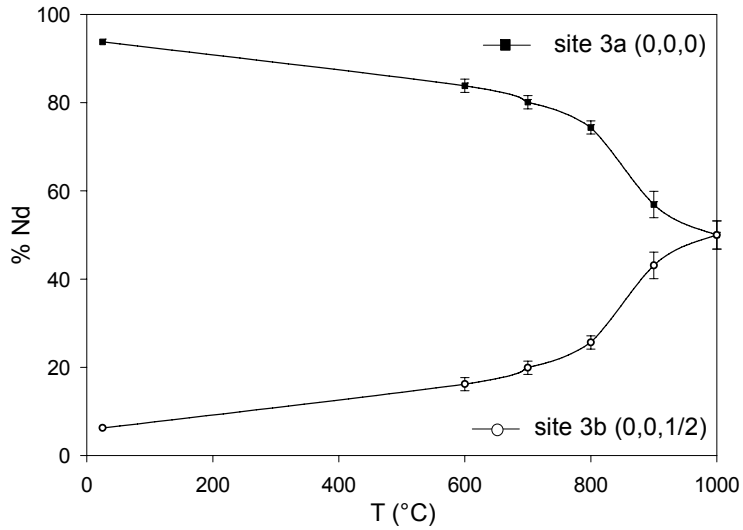



**Figure V. 6 :**
Evolution en fonction de la température des taux d'occupation des sites 3a (Nd1) et 3b (Nd2) dans $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

Cela conduit, à 1000°C, à des taux d'occupation identiques pour ces deux sites impliquant une répartition statistique des ions $Nd^{3+}$. On observe alors par conséquent la perte du doublement du paramètre c. A 1000°C, l'affinement réalisé en utilisant une maille simple et des contraintes de distances Zr-O et P-O (à respectivement 2.10 Å et 1.52 Å) converge rapidement vers des facteurs de confiance très satisfaisants (tableau V. 4).

**Tableau V. 4 :** Résultats des affinements structuraux RX pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

| | RX |
|---|---|
| Température | 1000°C |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}$ |
| Z | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 69 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.56 (2) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.7520 (1) |
| | c = 22.9246 (4) |
| Paramètres de profil | u = 0.048 (2) |
| | v = -0.039 (2) |
| | w = 0.0191 (3) |
| | x = 0.0004 (1) |
| Paramètres d'asymétrie | $P_1$ = -0.016 (3) |
| | $P_2$ = 0.011 (1) |
| $R_{Bragg}$ | 4.79 % |
| $R_p$ | 12.6 % |
| $R_{wp}$ | 9.54 % |
| $R_{exp}$ | 6.00 % |
| $\chi^2$ | 2.53 |

Le tableau V. 5, ci dessous, rassemble les positions atomiques affinées à 1000°C dans la maille $R\bar{3}$ simple, à partir du diagramme de diffraction des rayons X, ainsi que les facteurs d'agitation thermique.

**Tableau V. 5 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 1000°C déterminés par diffraction des rayons X sur poudre

| Atomes | Site | Occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$Å$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.1484 (1) | 1.03 (4) |
| Zr2 | 6c | 1 | 0 | 0 | 0.3567 (1) | 1.03 (4) |
| P | 18f | 1 | 0.285 (1) | 0.989 (1) | 0.2531 (2) | 1.6 (1) |
| O1 | 18f | 1 | 0.175 (1) | 0.962 (2) | 0.2020 (4) | 3.6 (1) |
| O2 | 18f | 1 | 0.046 (1) | 0.825 (1) | 0.6945 (3) | 3.6 (1) |
| O3 | 18f | 1 | 0.220 (1) | 0.168 (1) | 0.0922 (3) | 3.6 (1) |
| O4 | 18f | 1 | 0.815 (1) | 0.817 (1) | 0.5804 (3) | 3.6 (1) |
| Nd | 3a | 0.53 | 0 | 0 | 0 | 7.7 (1) |

On remarque dans ce tableau que comme pour les autres phases décrites dans les chapitres précédents (III & IV), les atomes de néodyme présentent un facteur d'agitation thermique très élevé. Celui ci est associé à des distances Nd-O (2.74 Å) trop longues et par conséquent à une somme de valence de liaison trop faible (1.1).

Enfin, on peut noter que le diagramme de diffraction des rayons X enregistré après le retour à la température ambiante montre que la transition structurale de la maille double vers la maille simple est totalement réversible et révèle que le procédé de diffusion des atomes de néodyme au sein du réseau NASICON est assez rapide. Cependant, malgré la facilité des ions $Nd^{3+}$ à se déplacer, le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ semble se relaxer plus lentement comme l'indique la différence entre les paramètres de maille obtenus à température ambiante avant et après la transition à 1000°C (a = 8.7190 (3) Å et c = 46.061 (1) Å d'une part et a = 8.7160 (3) Å et c = 46.105 (1) Å d'autre part).

#### 1.2.2.2. Expansion thermique

L'évolution des paramètres de maille avec la température a été étudiée à partir des affinements de profil réalisés sur les thermodiffractogrammes des rayons X enregistrés entre 25°C et 1000°C et est représentée sur la figure V. 7. Dans le domaine de température étudié, on observe une augmentation progressive du paramètre a tandis que le paramètre c diminue, conduisant ainsi à une expansion thermique globale très faible (à 25°C, V = 3033.3 Å$^3$ et à 1000°C, 2V = 3041.4 Å$^3$).

Les coefficients d'expansion calculés pour les paramètres a et c entre 25°C et 1000°C sont respectivement $\alpha_a$ = 4.2 x $10^{-6}$ °C$^{-1}$ et $\alpha_c$ = -5.7 x $10^{-6}$ °C$^{-1}$. Ce type d'évolution est fréquemment décrit pour les phases de type NASICON cristallisant dans une maille de

groupe d'espace $R\bar{3}$.[7,13] En 1998, Lightfoot et al.[7,14] ont expliqué cette faible expansion thermique par un phénomène de compensation entre la dilatation des sites M1 occupés et la contraction des sites vacants. Dans le cas de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, on observe en fait une très faible évolution de la hauteur des sites occupés (4.269 Å à 25°C et 4.227 Å à 1000°C) tandis que la hauteur des sites vacants diminue significativement (4.548 Å à 25°C et 3.686 Å à1000°C).

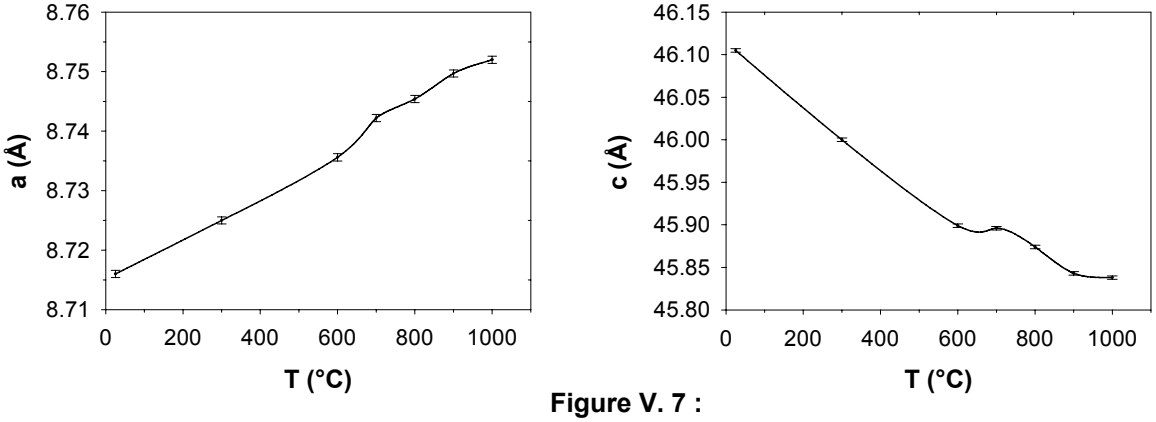



**Figure V. 7 :**
Evolution des paramètres de la maille entre 25 et 1000°C pour la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

### 1.2.2.3. Microscopie électronique en transmission

Comme dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, pour laquelle une transition inédite du groupe d'espace $P\bar{3}$ vers le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ a été observée (chapitre III), une modification structurale induite par le faisceau d'électrons a également été mise en évidence pendant l'étude MET de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$. En effet, au cours de l'exposition sous le faisceau, l'intensité des taches impliquant le doublement du paramètre c diminue progressivement jusqu'à leur disparition complète impliquant ainsi une transition de la maille double vers la maille simple $R\bar{3}$. Cette transition est illustrée sur la figure V. 8 ci dessous.

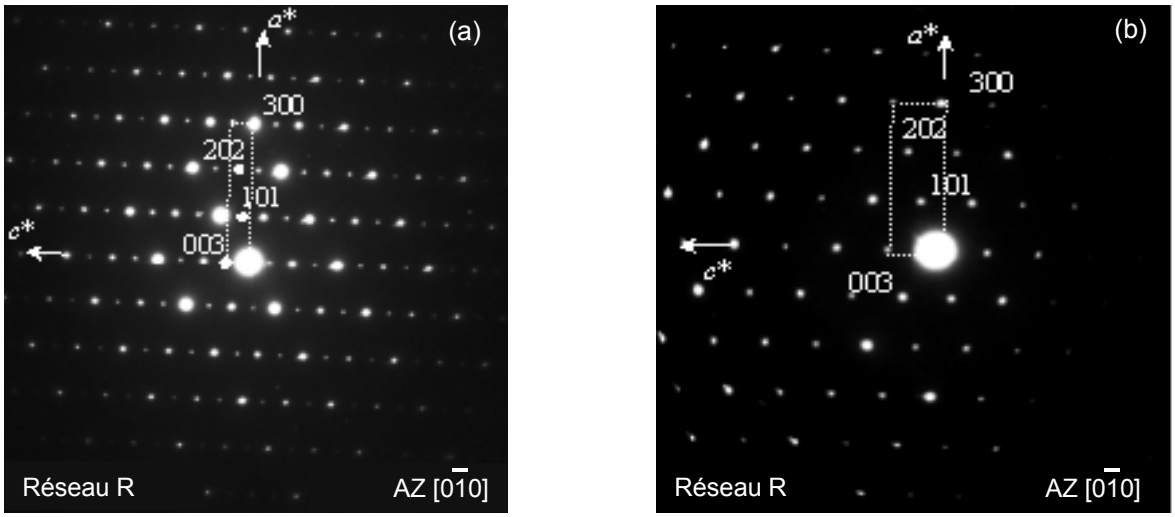



**Figure V. 8 :**
Clichés de diffraction de $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ avant (a) et après (b) la transition de la maille double vers la maille simple sur l'axe de zone [0 $\bar{1}$ 0]

En effet, sur le cliché de diffraction réalisé selon l'axe de zone [0 $\bar{1}$ 0] au début de l'exposition (cliché a), on observe bien une différence d'intensité entre les taches correspondant à une maille simple et celles correspondant à la maille double. Sur le cliché b réalisé sur le même cristallite et selon le même axe de zone, la disparition des taches impliquant le doublement du paramètre c indique la fin de la transition. Cette transition est donc semblable à celle qui a été mise en évidence lors de l'étude en thermodiffraction des rayons X et qui résulte du déplacement des ions $Nd^{3+}$ au sein du squelette NASICON : l'occupation statistique des sites 3a et 3b implique la perte du doublement du paramètre c.

## 1.3. Autres termes de la série $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6)

Malgré les nombreux essais de synthèses, ces composés n'ont pu être obtenus purs (présence de $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$) et présentent tous une cristallisation assez moyenne qui n'a pu être améliorée. C'est pourquoi une caractérisation structurale complète n'a pu être menée. En revanche, il est possible d'étudier leurs diagrammes de diffraction des rayons X par comparaison avec ceux des phases de compositions proches déjà connues ($Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$) et affinement en mode pattern matching.[8]

### 1.3.1. $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.6)

#### 1.3.1.1. Caractérisation structurale à température ambiante

La figure V. 9 présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à température ambiante pour les phases $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$.

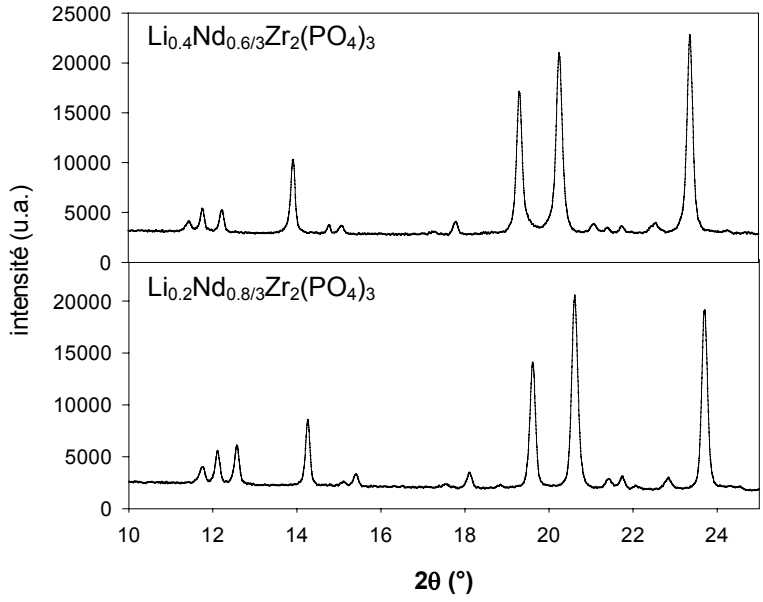



**Figure V. 9 :**
Diagrammes de diffraction des rayons X de $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ enregistrés à température ambiante

Cette figure montre que les diagrammes de diffraction des rayons X, obtenus à température ambiante pour les deux phases, sont très proches, ce qui permet de supposer que la phase $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise également dans une maille de groupe d'espace $R\bar{3}$ présentant un doublement du paramètre c. Cette hypothèse est confirmée par un affinement en mode pattern matching qui conduit aux paramètres de maille a = 8.7300 (3) Å et c = 45.996 (1) Å et à des facteurs de confiance tout à fait satisfaisants ($R_p$ = 11.0%, $R_{wp}$ = 9.7%, $R_{exp}$ = 6.5% et $\chi^2$ = 2.2).

Puisque la phase $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$ présente le même type de maille que $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à température ambiante, une étude en thermodiffraction des rayons X a été ensuite réalisée afin de comparer l'évolution structurale en température de ces deux composés.

#### 1.3.1.2. Evolution en température

La figure V. 10 représente l'évolution en température des diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$. A partir de 700°C, on observe la disparition de raies correspondant au doublement du paramètre c (exemple : raie (101)) indiquant, comme pour la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, l'existence d'une transition structurale de la maille $R\bar{3}$ double vers une maille $R\bar{3}$ simple. A 1000°C, les raies incompatibles avec un plan de glissement c disparaissent (exemple : raies (003) et (101) correspondant aux raies (006) et (102) de la maille double – figure V. 10) ce qui permet d'indexer le diagramme dans une maille simple avec un groupe d'espace $R\bar{3}c$. Ces transitions $R\bar{3}$ maille double $\rightarrow$ $R\bar{3}$ maille simple $\rightarrow$ $R\bar{3}c$ maille simple sont réversibles.

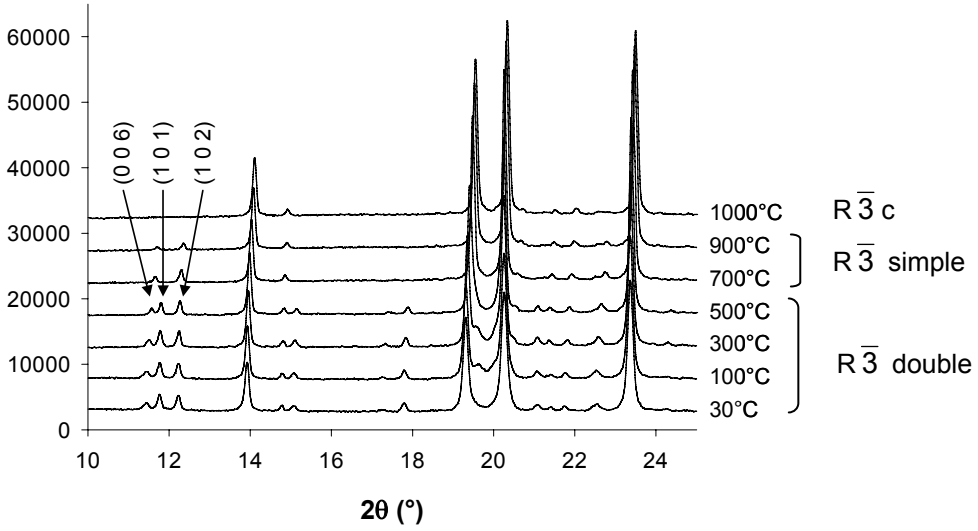



**Figure V. 10 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X de la phase $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$

### 1.3.2. $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.4) et $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.2)

#### 1.3.2.1. Caractérisation structurale à température ambiante

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à l'ambiante pour les phases $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, sont comparables et sont partiellement représentés sur la figure V. 11 où figurent également, à titre de comparaison, ceux des phases $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$.

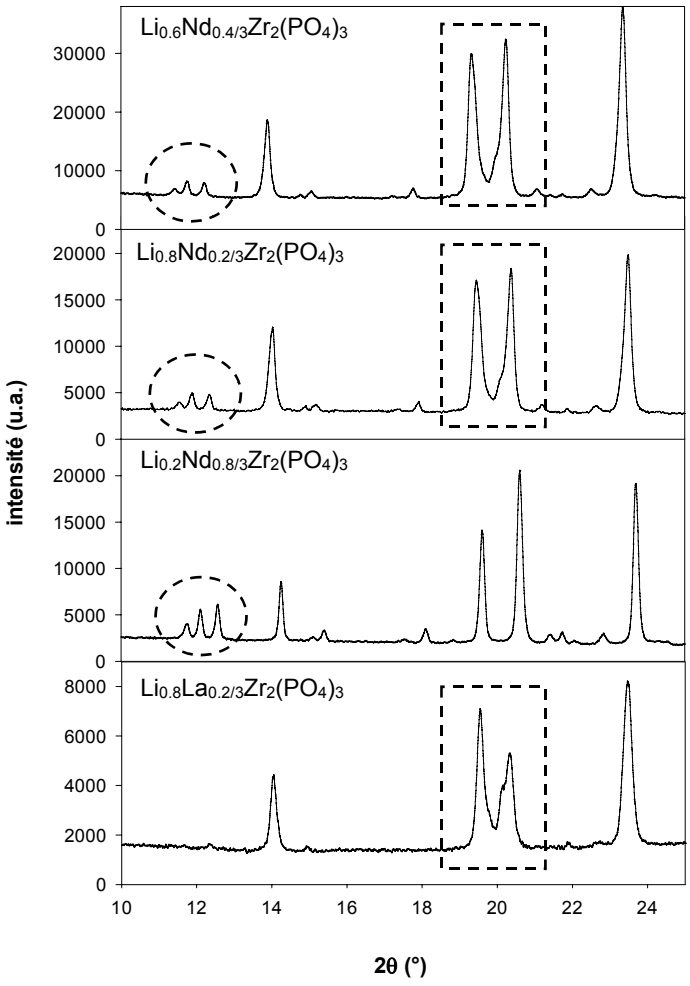



**Figure V. 11 :**
Diagrammes de diffraction des rayons X de $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ enregistrés à température ambiante

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X de $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ et de $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, on retrouve les 3 raies à bas angle, caractéristiques de la maille double (groupe d'espace $R\bar{3}$) de $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 25°C. Pourtant, les affinement des diagrammes montrent que cette maille seule ne permet pas d'indexer correctement l'ensemble des réflexions, notamment vers $2\theta = 20°$ où l'on observe deux épaulements à l'intérieur du doublet. La forme de ce doublet est comparable à celle qui est observée pour $Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ dont la caractérisation structurale a mis en évidence la coexistence des

deux variétés $\alpha$ ($R\bar{3}c$ maille simple) et $\alpha$' ($C\bar{1}$) à température ambiante (chapitre précédent).

A partir des similitudes observées entre $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.8}La_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, l'indexation du diagramme de diffraction des rayons X de $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ a été réalisée avec comme hypothèse de départ, la coexistence de deux variétés : maille double $R\bar{3}$ + maille triclinique $C\bar{1}$. Comme le montre la figure V.12 (a), ce modèle ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante des épaulements observés au niveau du doublet situé vers $2\theta = 20°$.

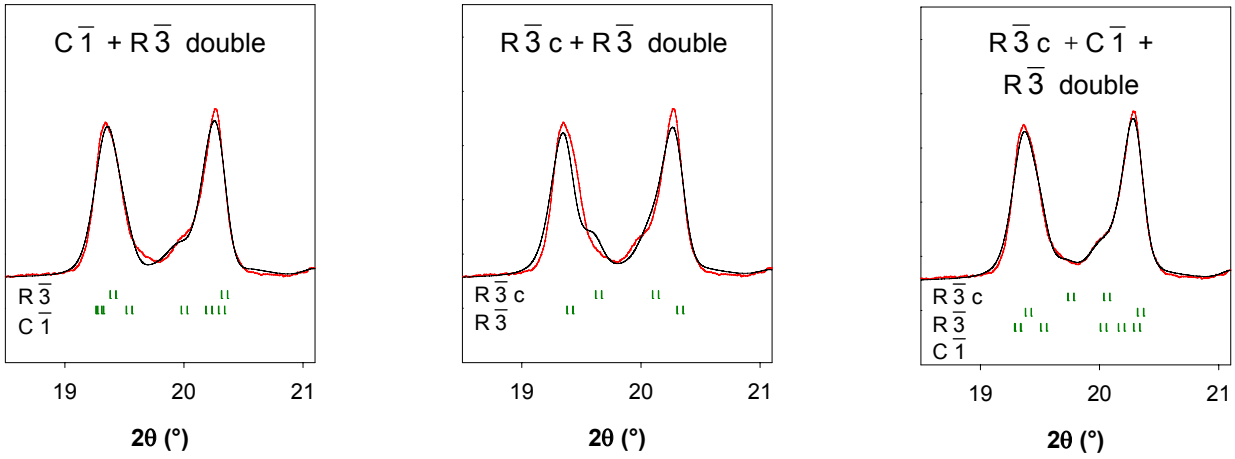



**Figure V. 12 :**
Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X de $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$, enregistré à température ambiante

Deux autres hypothèses doivent alors être envisagées :

2ème hypothèse : coexistence de deux variétés → maille double $R\bar{3}$ + maille simple $R\bar{3}c$

3ème hypothèse : coexistence de trois variétés → maille double $R\bar{3}$ + maille simple $R\bar{3}c$ + maille triclinique $C\bar{1}$.

Les résultats de ces affinements sont illustrés sur la figure V. 12 par l'agrandissement du diagramme de diffraction au niveau des raies situées autour de 20°.

Comme le montre la figure V. 12, les meilleurs affinements sont obtenus avec la première hypothèse (maille double $R\bar{3}$ + maille triclinique $C\bar{1}$) et surtout avec la troisième (maille double $R\bar{3}$ + maille hexagonale $R\bar{3}c$ + maille triclinique $C\bar{1}$) écartant à priori la deuxième. Cependant cette étude à température ambiante seule ne permet pas de conclure quant à l'indexation du diagramme de diffraction des rayons X, les différences entre les deux affinements n'étant pas assez significatives sur l'ensemble des diagrammes de diffraction.
Pour nous aider à trancher entre les différentes hypothèses, nous avons décidé de suivre le comportement en température de ces phases grâce à la thermodiffraction des rayons X.

### 1.3.2.2. Evolution en température

Les thermodiffractogrammes enregistrés pour la phase $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont représentés sur la figure V. 13.

On observe d'abord sur cette figure une évolution progressive et régulière de l'intensité de certaines raies, notamment de celles situées autour de $2\theta$ = 20°. Il apparaît clairement dès 100°C, que ce doublet est en fait constitué d'au moins quatre raies. En effet, l'intensité des deux épaulements situés à l'intérieur du quadruplet à l'ambiante (signalés par des flèches rouges sur la figure) augmente avec la température, tandis que l'intensité des deux raies externes diminue. A partir de 700°C, ces deux raies ont complètement disparu. On observe également la disparition simultanée des raies correspondant au doublement du paramètre c (ex : raie 101) ainsi que de celles qui sont incompatibles avec un plan de glissement permettant au dessus de cette température d'indexer parfaitement les diagrammes de diffraction dans une maille NASICON simple avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. On peut donc déduire qu'entre 100°C et 500°C, le quadruplet résulte de la coexistence des deux variétés : $R\bar{3}$ maille double et $R\bar{3}c$ maille simple. Les affinements des diagrammes enregistrés confirment cette hypothèse.

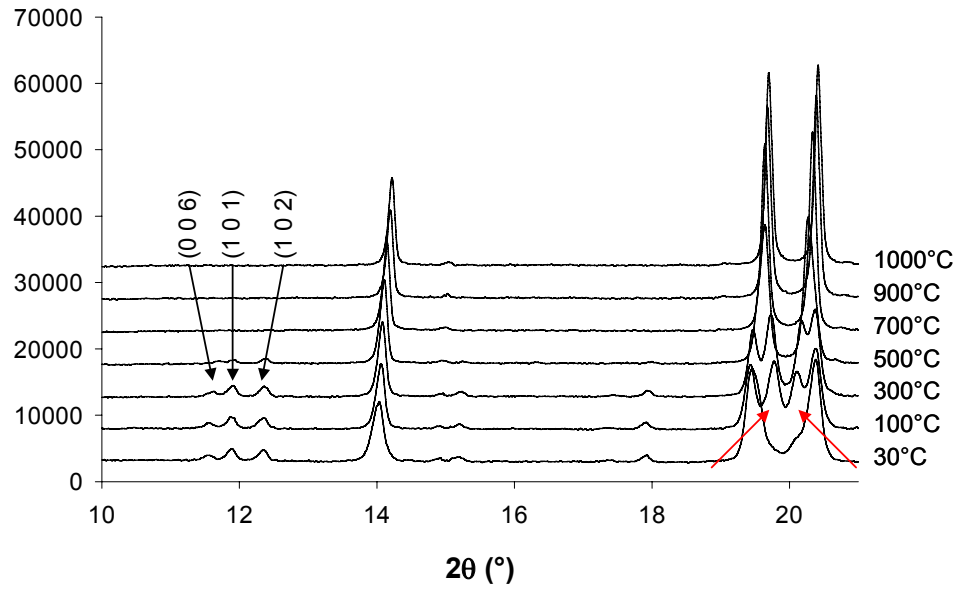



**Figure V. 13 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X de la phase $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$

En prenant en compte cette évolution en température, on peut reconsidérer les hypothèses 1 et 3 pour l'exploitation du diagramme de diffraction des rayons X à l'ambiante :

<u>1ère hypothèse (maille double $R\bar{3}$ + maille triclinique $C\bar{1}$) :</u> dans cette hypothèse, les raies situées à l'intérieur du « quadruplet » sont indexées grâce à la maille triclinique $C\bar{1}$. Or on vient de montrer qu'elles appartiennent à la variété $R\bar{3}c$. Ceci permet donc, d'exclure cette

hypothèse, hypothèse d'autant moins probable que l'intensité de ces raies augmentant avec la température, la proportion de la variété C$\bar{1}$ dans la phase augmenterait avec la température. Ceci est contraire à ce qui est couramment observé : quand la température augmente les transitions vers des mailles plus symétriques sont favorisées. C'est d'ailleurs ce qui avait été vu lors de l'étude de la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ : la proportion de la variété $\alpha$' (C$\bar{1}$) dans les composés tels que $0 \leq x \leq 0.5$ diminuait progressivement avec la température jusqu'à disparaître totalement au profit de la forme en R$\bar{3}$c. Notons tout de même que l'augmentation de la variété C$\bar{1}$ avec la température pourrait être observée si l'échantillon n'était pas dans son état d'équilibre thermodynamique. Cependant, après la synthèse à 1350°C, un recuit de l'échantillon à 500°C suivi d'un refroidissement très lent a été effectué montrant que l'échantillon était bien dans son état d'équilibre.

3ème hypothèse (maille double R$\bar{3}$ + maille triclinique C$\bar{1}$ + maille simple R$\bar{3}$c) : dans cette hypothèse, c'est la maille simple R$\bar{3}$c, variété haute température, qui permet d'indexer les raies situées à l'intérieur du quadruplet, raies dont l'intensité croit avec la température. Ce modèle est cohérent avec ce qui a été observé dans l'étude en température. En revanche, en utilisant cette troisième hypothèse lors de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X en mode pattern matching, on obtient des paramètres de maille très différents pour la maille double R$\bar{3}$ (a = 8.7339 (5) Å et c = 45.989 (3) Å = 2 x 22.9945 Å) et la maille simple R$\bar{3}$c (a = 8.856 (2) Å et c = 22.190 (8) Å). Cette différence de paramètres pourrait s'expliquer par la coexistence de deux phases de compositions différentes, l'une étant plus riche en lithium et l'autre plus riche en néodyme. Une question se pose alors : comment expliquer dans ce cas, qu'à 1000°C, on ait une seule phase de maille simple R$\bar{3}$c ? Il faudrait envisager une homogénéisation de la composition sous l'effet de la température. De plus, si on avait une phase riche en néodyme, on devrait observer en température l'apparition d'une variété de maille simple R$\bar{3}$ avant celle de la maille simple R$\bar{3}$c comme on l'a vu lors de l'étude des phases riche en néodyme ($Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ ou $Li_{0.4}Nd_{0.6/3}Zr_2(PO_4)_3$). Ce n'est pas le cas ici, à moins que l'homogénéisation de la composition se produise à une température plus basse que la température de transition R$\bar{3}$ maille double $\rightarrow$ R$\bar{3}$ maille simple.

A ce stade de l'étude, et pour confirmer la présence de la variété C$\bar{1}$ à température ambiante, nous avons décidé d'enregistrer des diagrammes de diffraction à basse température, jusqu'à 77K. En effet, C$\bar{1}$ étant une variété basse température, on peut s'attendre à observer une simplification du diagramme de diffraction des rayons X résultant d'une transition R$\bar{3}$ / R$\bar{3}$c $\rightarrow$ C$\bar{1}$. Ce travail a été effectué à CAEN au Laboratoire du

CRISMAT. Il a montré que, quelle que soit la température, le diagramme reste quasiment identique à celui de l'ambiante, ce qui n'apporte donc aucun renseignement supplémentaire.

En conclusion, même si l'hypothèse 3 semble la plus cohérente (maille double $R\bar{3}$ + maille triclinique $C\bar{1}$ + maille simple $R\bar{3}c$), il reste encore des précisions à apporter. Pour cela, il faudrait disposer d'échantillons très bien cristallisés et coupler ce travail de diffraction des rayons X à une étude de diffraction des neutrons.

A partir de ces résultats il est tout de même possible de tracer l'évolution en température des paramètres des mailles $R\bar{3}$ double et $R\bar{3}c$ simple, affinés en mode pattern matching (figure V. 14).

Remarque : à température ambiante, les paramètres de maille sont issus de l'affinement réalisé selon l'hypothèse 3 (maille double $R\bar{3}$ + maille triclinique $C\bar{1}$ + maille simple $R\bar{3}c$)

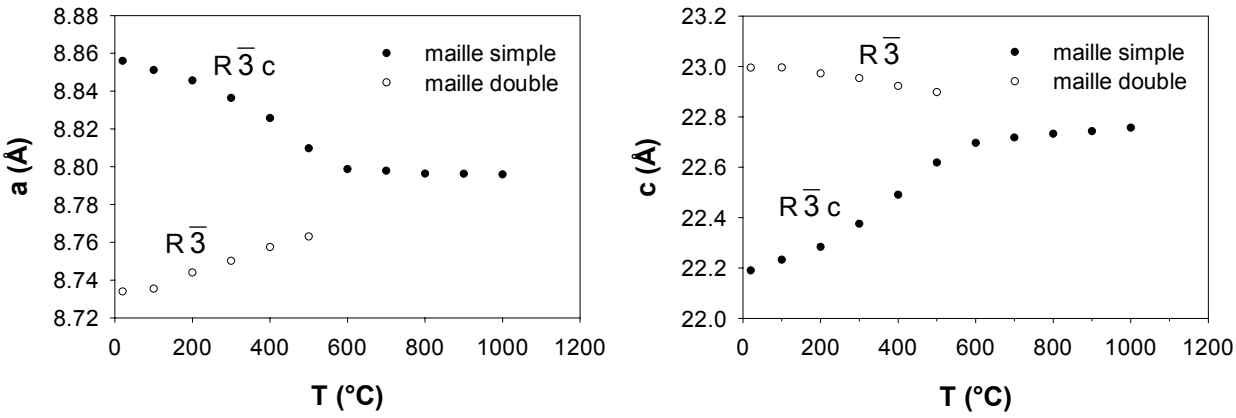



**Figure V. 14 :**
Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de la température pour la phase $Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$

Comme l'illustre cette figure, les paramètres a et c présentent des évolutions inverses dans les mailles $R\bar{3}$ double et $R\bar{3}c$ simple. On retrouve ici des comportements couramment observés dans les composés de type NASICON[13,14] avec une expansion thermique anisotrope inversée entre les groupes d'espace $R\bar{3}$ et $R\bar{3}c$. On remarque également que l'évolution des paramètres a et c obtenue pour la maille $R\bar{3}c$ est très proche de celle qui a été observée dans la phase $Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$.

Enfin, il est important de noter que toutes les transitions observées au cours du chauffage sont réversibles et que les résultats de cette étude peuvent s'appliquer à la phase $Li_{0.6}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$. Cette dernière présente également un diagramme de diffraction des rayons X complexe à température ambiante et cristallise dans une maille simple adoptant le groupe d'espace $R\bar{3}c$ au dessus de 700°C.

### 1.3.3. $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0)

Cette phase, décrite à température ambiante par Bykov et al. en 2006,[2] cristallise dans une maille simple (groupe d'espace $P\bar{3}c1$). Elle présente une structure très proche de la structure NASICON idéale avec une distribution particulière des ions $Nd^{3+}$ sur les sites de type M1 (site 2b plein et site 4d vide). Afin de comparer les évolutions des différentes phases du système Li-Nd-Zr-P-O avec la température et compte tenu du déplacement rapide des ions $Nd^{3+}$ dans $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, une étude en thermodiffraction des rayons X de la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a également été entreprise.

L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ avec la température est présentée sur la figure V. 15.

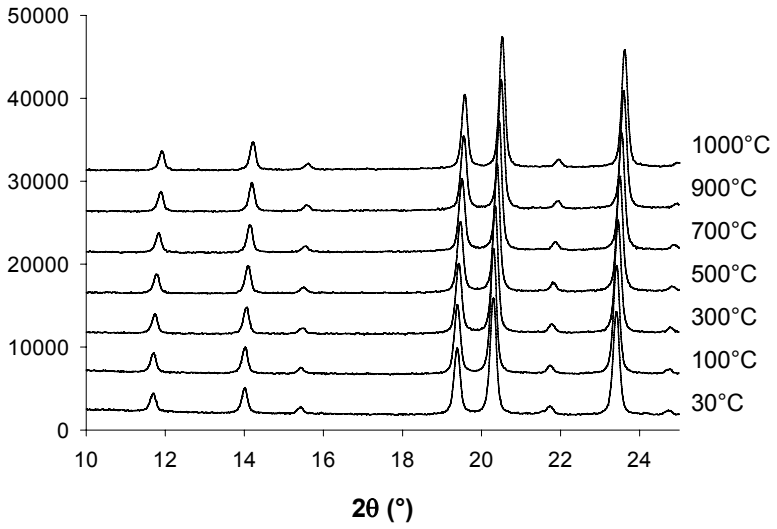



**Figure V. 15 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X de la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$

Cette figure montre que la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ne présente aucune transition structurale entre 25 et 1000°C, l'ensemble de ces diagrammes pouvant être indexé par la même maille dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ décrite par Bykov et al.[2] Ce résultat est plutôt surprenant puisqu'il montre que la répartition des ions $Nd^{3+}$ n'est pas modifiée par l'augmentation de température alors que dans la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, un déplacement des ions $Nd^{3+}$ est observé dès 600°C avec même l'obtention d'une répartition homogène des ions $Nd^{3+}$ dans les sites de type M1 à 1000°C.

Comme pour $La_{/3}Zr_2(PO_4)_3$ une étude par microscopie électronique a montré une transformation des clichés de diffraction sous le faisceau : dans un premier temps, les conditions h0l avec l = 2n correspondant au symbole d'extinction P-c- sont observées, en accord avec l'étude par diffraction des rayons X ; après quelques secondes d'observation, l'intensité de certaines tâches diminue jusqu'à disparition complète, conduisant alors aux conditions d'existence d'un système rhomboédrique (–h + k+ l = 3n) (figure V. 16). Ainsi,

l'énergie transmise par les électrons incidents est capable de modifier la structure du composé, la transformation s'effectuant vers le symbole d'extinction R---. Les clichés de diffraction avant et après la transformation étant superposables, les paramètres de maille semblent conservés.

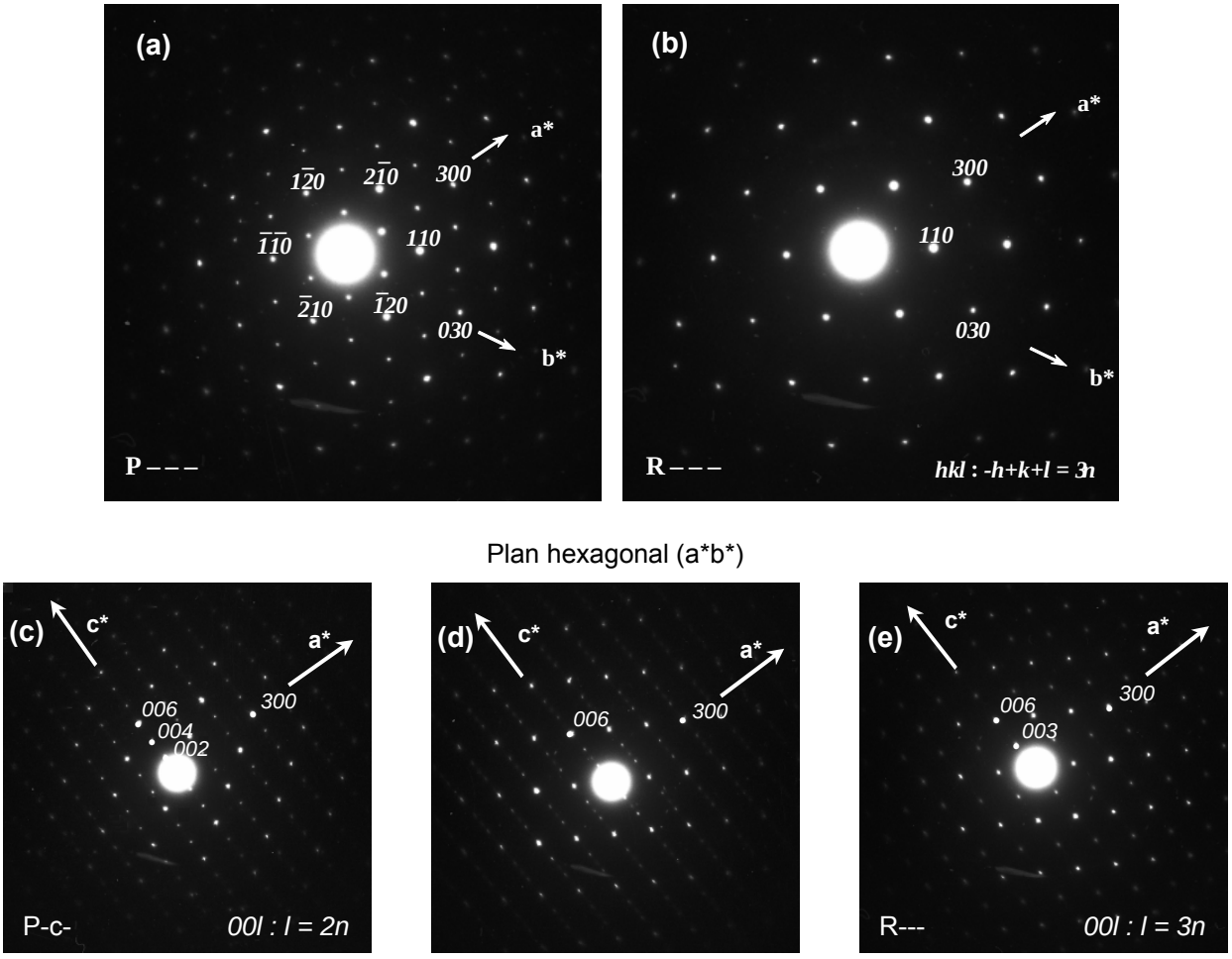



**Figure V. 16** :
Clichés de diffraction de $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ au début de la transformation (a et c), pendant (d) et après (b et e) selon deux axes de zone

### 1.3.4. Solution solide $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Cette étude a montré que dans les composés $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, la substitution d'une partie des ions $Li^+$ par les ions $Nd^{3+}$ entraîne des caractéristiques structurales différentes de celles décrites pour les termes limites $LiZr_2(PO_4)_3$ (x = 0 ; $R\bar{3}c$)[15] et $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 1 ; $P\bar{3}c1$).[2] Ainsi, à température ambiante et quelle que soit la valeur de x, la répartition particulière des ions $Nd^{3+}$ au sein du squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ entraîne le doublement du paramètre c (groupe d'espace $R\bar{3}$ ). Pour les phases les plus riches en lithium (x = 0.2 et 0.4), cette variété $R\bar{3}$ maille double coexiste avec d'autres variétés que nous n'avons pas pu identifier avec certitude. A haute température (1000°C), l'ensemble des composés

$Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise dans une maille hexagonale simple ($R\bar{3}c$). Il est alors possible de tracer l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution des ions $Li^+$ par les ions $Nd^{3+}$ (figure V. 17).

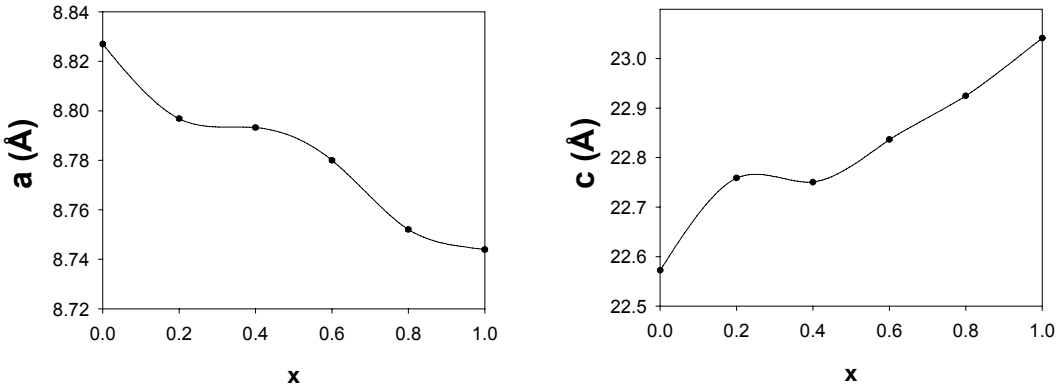



**Figure V. 17 :**
Evolution à 1000°C des paramètres de la maille hexagonale en fonction de x dans la solution solide $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

Sur cette figure, on constate tout d'abord que cette évolution des paramètres à 1000°C confirme l'existence d'une solution solide complète entre $LiZr_2(PO_4)_3$ et $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. Enfin, comme pour les solutions solides $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ étudiées précédemment, les paramètres a et c présentent des évolutions inverses : lorsque la teneur en néodyme augmente, le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente. Cette évolution est cohérente avec le modèle proposé par Delmas et al..[16] La substitution des cations $Li^+$ par des cations $Nd^{3+}$ et des lacunes (selon le schéma $Li^+ \rightarrow 1/3Nd^{3+} + 2/3\square$) entraîne une diminution de la répulsion entre les colonnes $O_3ZrO_3NdO_3ZrO_3$ et donc une diminution du paramètre a. L'augmentation du paramètre c s'explique quant à elle par la différence de rayon ionique entre les cations $Li^+$ et les cations $Nd^{3+}$ ($r_{Li+}$ = 0.60 Å et $r_{Nd3+}$= 0.983)[12]. En revanche et contrairement à ce que nous avons observé pour la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, cette évolution n'est pas linéaire. Une telle situation a déjà été observée par P. Maldonaldo-Manso et al. dans le cas des composés $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ pour lesquels le paramètre a passe par un maximum quand le taux de lithium augmente.[17]

## 1.4. Conduction ionique

Les propriétés de conduction électrique de ces phases ont été étudiées par spectroscopie d'impédance afin de les comparer avec celles qui ont été mises en évidence pour les solutions solides $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$.

### 1.4.1. Mise en forme et frittage

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons mis en forme par pressage uni-axial puis isostatique de poudres, issues de la synthèse, broyées au broyeur planétaire pendant

4 H. Les pastilles obtenues ont ensuite été densifiées par frittage flash à 1300°C pendant 5 min. Les taux de compacité ainsi obtenus sont de l'ordre de 83 %. Afin de vérifier que les phases ne se sont pas décomposées, pour chaque échantillon, un diagramme de diffraction des rayons X de la surface de la pastille été enregistré après le traitement thermique.

### 1.4.2. Spectroscopie d'impédance

Les expériences de spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre 75°C et 525°C sous une atmosphère d'azote déshydraté. La figure V. 18 représente un diagramme caractéristique des composés $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, tracé dans le plan de Nyquist.

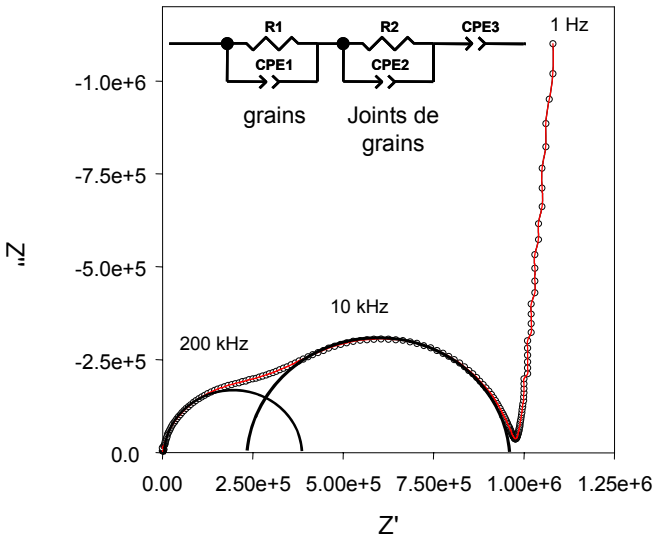



**Figure V. 18 :**
Diagramme d'impédance de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 75°C représenté dans le plan de Nyquist et circuit électrique équivalent

Ce diagramme présente un droite à basse fréquence qui peut être attribuée au phénomène de polarisation aux électrodes, indiquant ainsi l'existence d'une conduction ionique. Les deux demi-cercles enchevêtrés, observés à haute fréquence, correspondent, quant à eux, aux deux processus de relaxation dus à la diffusion des ions au sein des grains et des joints de grains. Le modèle électrique équivalent utilisé pour l'affinement de l'ensemble des diagrammes est représenté sur la figure V. 18. Entre 75°C et 225°C, les contributions de grains et de joints de grains peuvent être affinées séparément conduisant à la détermination des conductivités ioniques correspondantes. Au delà de 225°C, les deux processus de relaxation ne pouvant être séparés, on détermine la conductivité ionique totale (grains + joints de grains) des échantillons. Les valeurs de ces conductivités ioniques obtenues à 75°C et 525°C sont rassemblées dans le tableau V. 6.

**Tableau V. 6 :** Conductivités ioniques et énergies d'activation des phases $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

| x | $\sigma_{grains}$ ($S.cm^{-1}$) (75°C) | Ea (eV) | $\sigma_{totale}$ ($S.cm^{-1}$) (75°C) | $\sigma_{totale}$ ($S.cm^{-1}$) (525°C) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 6.7 (1) $10^{-5}$ | 0.42 (3) | 2.6 (4) $10^{-5}$ | 2.5(1) $10^{-2}$ |
| 0.2 | 2.2 (2) $10^{-5}$ | 0.42 (4) | 7.6 (4) $10^{-6}$ | 2.1 (1) $10^{-2}$ |
| 0.4 | 6.4 (2) $10^{-5}$ | 0.38 (3) | 3.2 (4) $10^{-5}$ | 1.9 (1) $10^{-2}$ |
| 0.6 | 1.1 (1) $10^{-5}$ | 0.43 (3) | 8.2 (4) $10^{-6}$ | 1.8 (1) $10^{-2}$ |
| 0.8 | 4.9 (1) $10^{-6}$ | 0.47 (3) | 8.7 (4) $10^{-7}$ | 5.6 (1) $10^{-3}$ |
| 1 | 1.1 (1) $10^{-7}$ | 0.53 (3) | 4.9 (4) $10^{-8}$ | 2.0 (1) $10^{-4}$ |

Pour l'ensemble des compositions $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, les évolutions de la conductivité ionique des grains ainsi que de la conductivité totale en fonction de la température ont été tracées selon l'équation $\log(\sigma T) = f(1000/T)$. La figure V. 19 représente le graphe ainsi obtenu pour la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$.

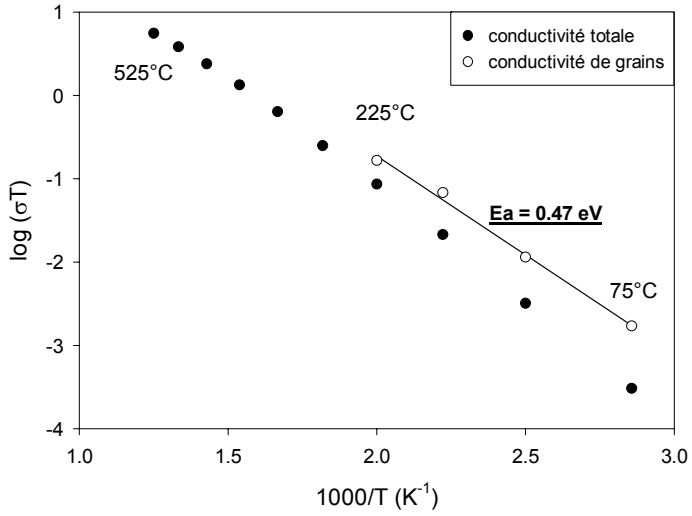



**Figure V. 19 :**
Conductivité ionique de la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ en fonction de la température

Entre 75°C et 225°C, quelle que soit la valeur de x, l'évolution de la conductivité ionique des grains suit une loi de type Arrhénius telle que :

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{T}\exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

On en déduit alors les valeurs des énergies d'activation caractéristiques de chaque phase. Celles-ci sont également reportées dans le tableau V. 6.

Ce tableau montre que les conductivité ioniques des phases $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ainsi que les énergies d'activations correspondantes sont comparables à celles qui ont été obtenues pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$. De même, on note que les composés les plus riches en lithium sont également les plus conducteurs. D'autre part, on remarque que la conductivité ionique

déterminée pour la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 1) à 75°C est environ cent fois supérieure à celle qui avait été déterminée pour la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($\sigma$ = 2.82 $10^{-9}$ $S.cm^{-1}$) malgré la faible différence de rayon ionique entre les cations $Nd^{3+}$ et $La^{3+}$ ($r_{Nd3+}$ = 0.99 Å et $r_{La3+}$ = 1.04 Å).[12] On peut donc supposer que dans la phase $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, le squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ est plus flexible et facilite ainsi le passage des ions $Nd^{3+}$ d'un site à l'autre.
Enfin, pour les phases telles x ≠ 1, les diagrammes d'impédance obtenus lors des expériences réalisées avec des électrodes de lithium ne présentent pas de polarisation aux électrodes. On peut donc penser que, comme pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, seuls les ions $Li^+$ sont responsables de la conduction ionique.

Cette étude a donc montré que si les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ possèdent des propriétés de conduction ionique comparables, elles présentent, en revanche, des structures cristallines légèrement différentes. La caractérisation structurale réalisée grâce à la diffraction des neutrons et des rayons X a révélé que ces différences sont en fait dues à la répartition particulière des terres rares au sein de squelette NASICON qui, lui, reste inchangé.

Afin de compléter ces résultats, une étude exploratoire d'autres systèmes dans lesquels les atomes de lithium sont substitués par une terre rare a été entreprise.

## 2. $Li_{1-x}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Yb_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

### 2.1. Synthèse

Les composés des systèmes Li-Gd-Zr-P-O et Li-Yb-Zr-P-O ont été synthétisés grâce à la méthode des complexes polymérisables.[1] Comme pour la solution solide $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, on remarque que les températures de cristallisation et de décomposition des phases $Li_{1-x}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Yb_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont très proches quelle que soit la valeur de x. Il est alors difficile de synthétiser des composés purs et bien cristallisés. Les différents essais ont montré que les meilleurs échantillons ont été obtenus après un recuit de 6 H à 700°C puis 6 H à 900°C suivi d'un « chauffage flash » de 5 min à 1200°C. Cependant, il est important de noter que les poudres ainsi préparées présentent tout de même une cristallisation très moyenne et comportent des impuretés en faible quantité ($LnPO_4$, $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$).

### 2.2. Caractérisation structurale

Compte tenu de la qualité médiocre de nos échantillons, seuls des affinements en mode pattern matching à partir de données de diffraction des rayons X entre 25°C et 1000°C ont été réalisés.

Comme pour les solutions solides précédemment étudiées, on retrouve deux domaines, correspondant aux phases riches et pauvres en lithium.

A titre d'exemple, les diagrammes de thermodiffraction enregistrés pour les phases $Li_{0.6}Gd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.6}Yb_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont présentés sur la figure V. 20.

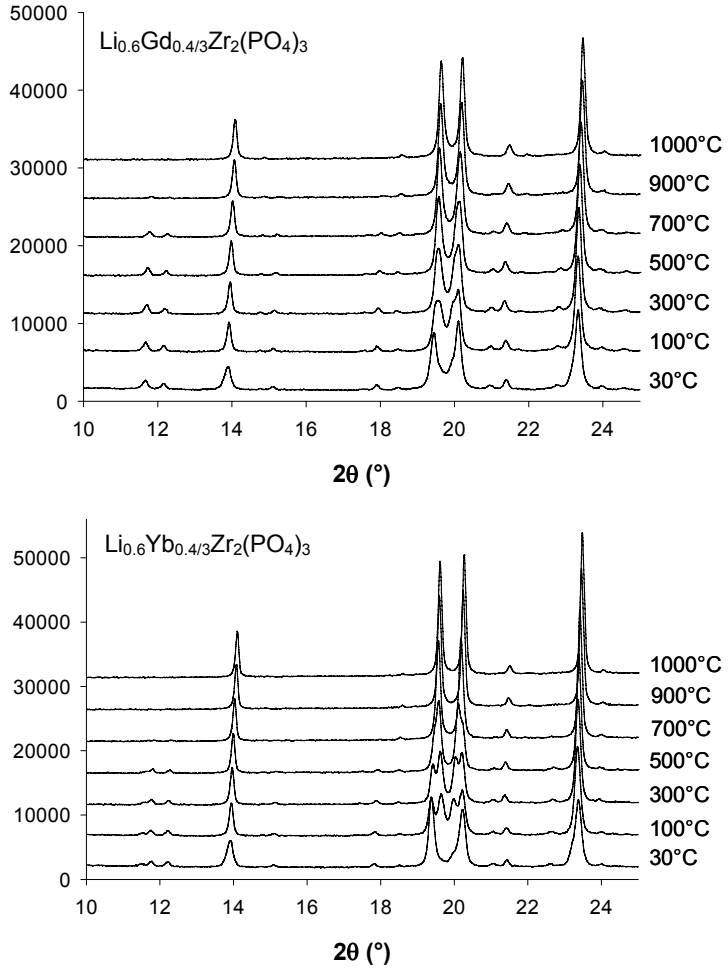



**Figure V. 20 :**
Evolution des diagrammes de thermodiffraction des rayons X des phases $Li_{0.6}Gd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.6}Yb_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$

D'après ces diagrammes, les phases $Li_{0.6}Gd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{0.6}Yb_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ présentent un comportement comparable à celui de la phase $Li_{0.8}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$. A basse température, il y a coexistence de plusieurs variétés comme le montre le quadruplet à 20° $2\theta$ : l'une adopte le groupe d'espace $R\bar{3}$ et présente un paramètre c doublé par rapport à celui de la maille NASICON classique, le ou les autres phases n'ont pas pu être analysées avec certitude (cf $Li_{0.8}Nd_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$). Ce doublement de paramètre est très probablement dû à une répartition particulière des terres rares au sein des sites de type M1 du réseau $[Zr_2(PO_4)_3]^-$, présentant ainsi un comportement différent de celui des phases du système Li-La-Zr-P-O décrites dans le chapitre IV. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de taille des terres rares, les ions $La^{3+}$ possédant le rayon ionique le plus important de cette famille d'éléments. Lorsque la température augmente, les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à 1000°C peuvent être indexés grâce à une maille simple (groupe

d'espace $R\bar{3}c$). La température de cette transition structurale $R\bar{3}$ maille double $\rightarrow$ $R\bar{3}c$ maille simple augmente quand le taux de lithium diminue. Ainsi, pour les phases pauvres en lithium, la transition n'est plus observée et la maille double $R\bar{3}$ est conservée jusqu'à 1000°C.

A haute température, l'ensemble de ces phases cristallisent dans la maille NASICON classique adoptant le groupe d'espace $R\bar{3}c$ pour les phases riches en lithium ou $R\bar{3}$ pour les phases pauvres.

On peut tracer l'évolution des paramètres de maille à 1000°C en fonction du rayon ionique de la terre rare pour une composition $Li_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ donnée. La figure V. 21 présente le graphe ainsi tracé pour les phases $Li_{0.6}Ln_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$. Cette figure montre que lorsque le rayon de la terre rare augmente, le paramètre c augmente linéairement tandis que le paramètre a diminue. Pour ce dernier on remarque cependant le caractère particulier de l'ion $La^{3+}$.

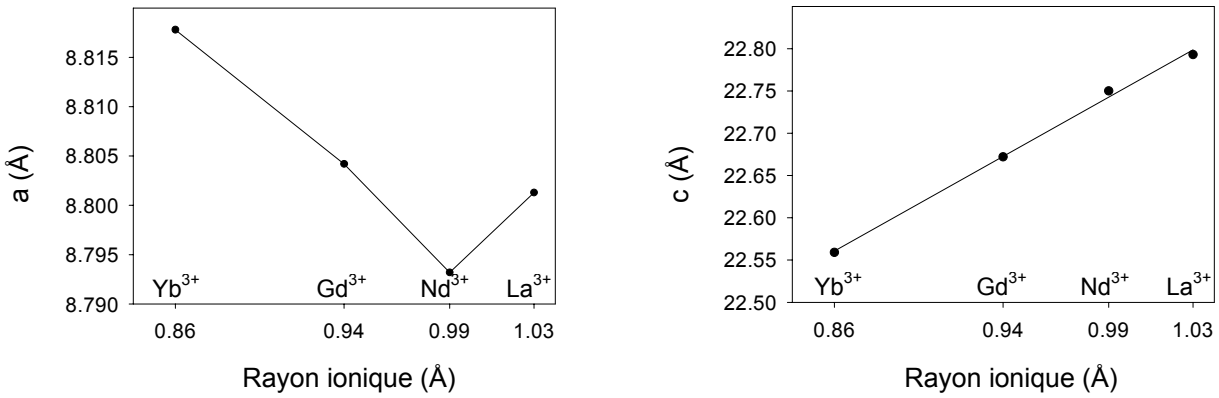



**Figure V. 21 :**
Evolution à 1000°C des paramètres de maille en fonction du rayon ionique de la terre rare pour les phases $Li_{0.6}Ln_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$

## 3. $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$

Dans le chapitre III, la caractérisation structurale de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a révélé que celle-ci cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{3}$, tandis que dans la littérature, Bykov et al.[2] ont décrit en 2006 la structure de la phase $Gd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans $P\bar{3}c1$. Ceci est lié principalement à la répartition de la terre rare au sein des sites de type M1 du réseau NASICON comme on peut le voir sur la figure V. 22. Ce travail concerne la substitution progressive des ions $Gd^{3+}$ par les ions $La^{3+}$ afin d'étudier l'éventuelle influence de cette substitution sur les caractéristiques structurales.

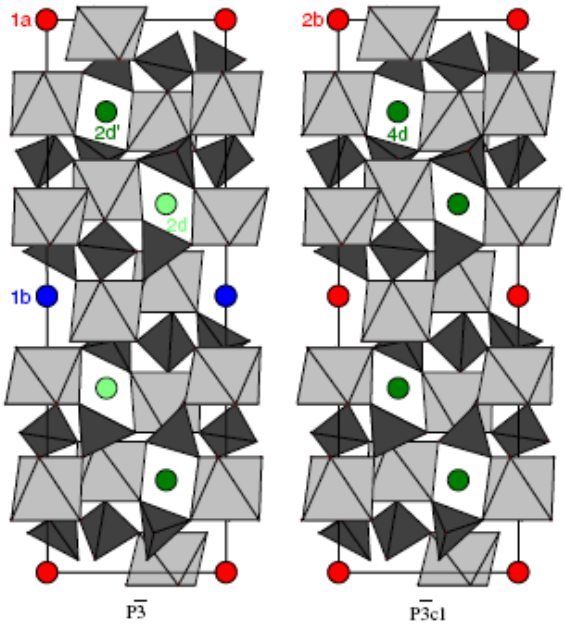



**Figure V. 22 :**

Projection de la structure de $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ dans les groupes d'espace P $\bar{3}$ , P $\bar{3}$ c1 montrant les différents sites disponibles pour les ions $Ln^{3+}$

## 3.1. Synthèse

L'ensemble des composés $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 et 1.0) a été préparé grâce à la même voie de synthèse que la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ : la méthode des complexes polymérisables.[1] Pour les composés tels que $0 \leq x \leq 0.6$, des phases pures et assez bien cristallisées ont été obtenues après traitements thermiques successifs de 4 H à 700°C, 800°C puis 900°C suivis d'un dernier recuit de 2 H à 1100°C. En revanche, les différents essais de synthèse ayant montré que les phases les plus riches en gadolinium se décomposent à plus basse température (apparition des impuretés $ZrP_2O_7$ et $Zr_2O(PO_4)_2$), le dernier recuit appliqué aux composés tels que $0.8 \leq x \leq 1$ a été limité à 6h à 950°C.

## 3.2. Caractérisation structurale

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés pour les composés $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ montrent qu'ils sont, à l'exception de celui de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, tous identiques à celui de $Gd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. On en déduit que l'ensemble des phases $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $0.2 \leq x \leq 1$ cristallise dans une maille adoptant le groupe d'espace P $\bar{3}$ c1.

Une étude structurale plus approfondie réalisée pour le terme x = 0.8 ($La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$) est présentée ci-dessous.

### 3.2.1. Température ambiante

Les affinements structuraux en mode Rietveld[8] ont été entrepris en utilisant le modèle atomique décrit par Bykov et al.[2] pour les phases de type $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ cristallisant dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$. Après affinement des positions des atomes du squelette $[Zr_2(PO_4)_3]^-$, les calculs de Fourrier différence[7] ont permis de localiser les terres rares, deux sites de type M1 étant proposés, un site 2b (0, 0, 0) et un site 4d (1/3, 2/3, z ; $z \approx 0.17$). La répartition des lanthanides a alors été étudiée en insérant la terre rare majoritaire au sein de ces deux sites puis en affinant leurs taux d'occupation respectifs. La deuxième terre rare a ensuite été répartie sur ces mêmes sites en tenant compte des proportions précédemment obtenues ainsi que du nombre d'atomes induit par la formulation du composé (0.4 $La^{3+}$ + 1.6 $Gd^{3+}$ par maille). A la fin de l'affinement, on constate que les deux lanthanides occupent seulement le site 2b (0,0,0). Les résultats des affinements ainsi que les positions atomiques déterminées pour la phase $La_{0.2}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ sont rassemblés dans les tableaux V. 7 et V. 8. Il est important de noter que des contraintes de distances Zr-O et P-O à respectivement 2.10 Å et 1.52 Å (erreur standard 0.01) ont du être utilisées lors de l'affinement par le programme Fullprof. Ceci est dû au nombre important de paramètres affinés liés aux atomes d'oxygène et à la mauvaise précision quant à leur localisation.

**Tableau V. 7 :** Résultats des affinements structuraux de $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des rayons X

| | RX |
|---|---|
| Température | 25°C |
| Groupe d'espace | $P\bar{3}c1$ |
| Z | 6 |
| Nombre de paramètres affinés | 98 |
| Profil de raie, $\eta$ | Pseudo-Voigt, 0.69 (1) |
| Paramètres de maille (Å) | a = 8.777 (1) |
| | c = 22.893 (2) |
| Paramètres de profil | u = 0.17 (2) |
| | v = -0.06 (1) |
| | w = 0.03 (1) |
| | x = 0.0004 (1) |
| Paramètres d'asymétrie | P1 = 0.034 (2) |
| | P2 = 0.0063 (4) |
| $R_{Bragg}$ | 3.00 % |
| $R_p$ | 10.3 % |
| $R_{wp}$ | 8.96 % |
| $R_{exp}$ | 7.85 % |
| $\chi^2$ | 1.30 |

**Tableau V. 8 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à 1000°C

| Atomes | Site | Taux d'occupation | x | y | z | B ($10^{-2}$Å$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zr1 | 4c | 1 | 0 | 0 | 0.151 (1) | 0.08 (1) |
| Zr2 | 4d | 1 | 1/3 | 2/3 | 0.813 (1) | 0.08 (1) |
| Zr3 | 4d | 1 | 1/3 | 2/3 | 0.528 (1) | 0.08 (1) |
| P1 | 6f | 1 | 0.293 (3) | 0 | ¼ | 0.58 (2) |
| P2 | 12g | 1 | 0.943 (2) | 0.317 (2) | 0.580 (1) | 0.58 (2) |
| O1 | 12g | 1 | 0.175 (3) | 0.955 (5) | 0.197 (1) | 0.34 (2) |
| O2 | 12g | 1 | 0.825 (5) | 0.286 (6) | 0.527 (1) | 0.34 (2) |
| O3 | 12g | 1 | 0.536 (3) | 0.687 (6) | 0.864 (1) | 0.34 (2) |
| O4 | 12g | 1 | 0.177 (3) | 0.170 (3) | 0.086 (2) | 0.34 (2) |
| O5 | 12g | 1 | 0.886 (3) | 0.507 (3) | 0.426 (2) | 0.34 (2) |
| O6 | 12g | 1 | 0.536 (3) | 0.838 (3) | 0.758 (1) | 0.34 (2) |
| La | 2b | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 4.6 (4) |
| Gd | 2b | 0.8 | 0 | 0 | 0 | 4.6 (4) |

Les deux terres rares occupent le même site 2b (0,0,0) et sont donc le long des arêtes de la maille. Cette répartition a été observée pour l'ensemble des phases $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ quelle que soit la valeur de x, $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ mis à part, puisque dans cette dernière, les atomes de lanthane sont répartis au sein des trois sites 1a, 1b, et 2d (groupe d'espace $P\overline{3}$) (chapitre III).

Les distances interatomiques calculées à partir des positions présentées ci-dessus, ainsi que les valences de liaison de chaque cation sont reportées dans le tableau V. 9.

**Tableau V. 9 :** Distances interatomiques (d) et sommes de valence de liaison (Σ) calculées pour $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ à partir des données de diffraction des rayons X.

| Octaèdres $ZrO_6$ | | Tétraèdres $PO_4$ | | Antiprismes (La/Gd)$O_6$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| d (Å) | Σ | d (Å) | Σ | d (Å) | Σ |
| Zr1-O1 : 3 × 2.07 (4)<br>Zr1-O4 : 3 × 2.13 (3)<br><Zr1-O> : 2.10 | 3.88 | P1-O1 : 2 × 1.50 (3)<br>P1-O6 : 2 × 1.50 (3)<br><P1-O> : 1.50 | 5.35 | La/Gd-O4 : 6 × 2.63 (1) | 1.41 |
| Zr2-O3 : 3 × 2.07 (1)<br>Zr2-O6 : 3 × 2.06 (1)<br><Zr2-O> : 2.06 | 4.26 | P2-O2 : 1.52 (4)<br>P2-O3 : 1.52 (3)<br>P2-O4 : 1.53 (3)<br>P2-O5 : 1.56 (3)<br><P2-O> : 1.53 | 4.89 | | |
| Zr3-O2 : 3 × 2.09 (1)<br>Zr3-O5 : 3 × 2.04 (1)<br><Zr3-O> : 2.06 | 4.28 | | | | |

On observe dans ce tableau que malgré l'application de contraintes sur les distances Zr-O et P-O, les valences de liaison obtenues pour les atomes Zr2, Zr3 et P1 sont nettement

supérieures aux valeurs attendues (4 pour les ions $Zr^{4+}$ et 5 pour les ions $P^{5+}$). Cela montre qu'une étude en diffraction des neutrons serait nécessaire à la détermination plus précise des positions atomiques des atomes d'oxygène. D'autre part, on remarque la somme de lien de valence de liaison trop faible attribuée aux cations $La^{3+}$ et $Gd^{3+}$. Celle-ci est associée à des distances interatomique trop longue ainsi qu'à des facteurs d'agitation thermiques très élevés pour des atomes de cette taille. Ce phénomène a été présenté dans le chapitre I qui concerne la bibliographie.

### 3.2.2. Evolution en température et expansion thermique

Les diagrammes de thermodiffraction des rayons X sur poudre enregistrés entre 25°C et 1000°C pour l'ensemble des composés $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ peuvent tous être indexés dans une maille adoptant le groupe d'espace $P\bar{3}c1$, indiquant ainsi que ces phases ne présentent aucune transition structurale dans le domaine de température étudié.

L'expansion thermique de la phase $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ a été étudiée à partir de l'affinement en mode pattern matching des thermodiffractogrammes enregistrés entre 25°C et 1000°C. La figure V. 23 représente l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température.

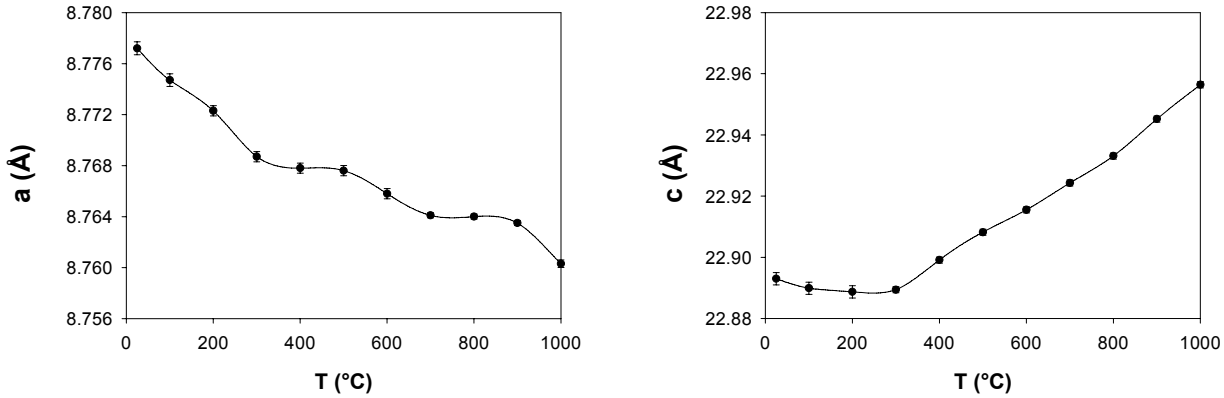



**Figure V. 23 :**
Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de la température pour la phase $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$

On constate sur cette figure que les paramètres de maille ont des évolutions inverses lorsque la température augmente : diminution du paramètre a et augmentation du paramètre c. Les coefficients d'expansion thermique calculés entre 25°C et 1000°C sont $\alpha_a = -1.99 \times 10^{-6}$ °C$^{-1}$ et $\alpha_c = 2.83 \times 10^{-6}$ °C$^{-1}$. Ces valeurs montrent que la phase $La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$ présente une expansion thermique très faible comme beaucoup de composés NASICON.[11] En revanche, elle présente une évolution différente de celle de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ pour laquelle on observe une augmentation simultanée des paramètres a et c avec la température. On peut supposer que cette différence est expliquée par la distribution des terres rares au sein de la maille. Cependant, une étude plus approfondie de

l'évolution de la structure de la phase avec la température serait nécessaire à la description de ce phénomène.

### 3.2.3. Solution solide $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Le travail précédent a montré que l'ensemble des composés $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que $0 \leq x \leq 1$ cristallisait dans une maille hexagonale à température ambiante. Il est donc possible de tracer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la valeur de x (figure V. 24).

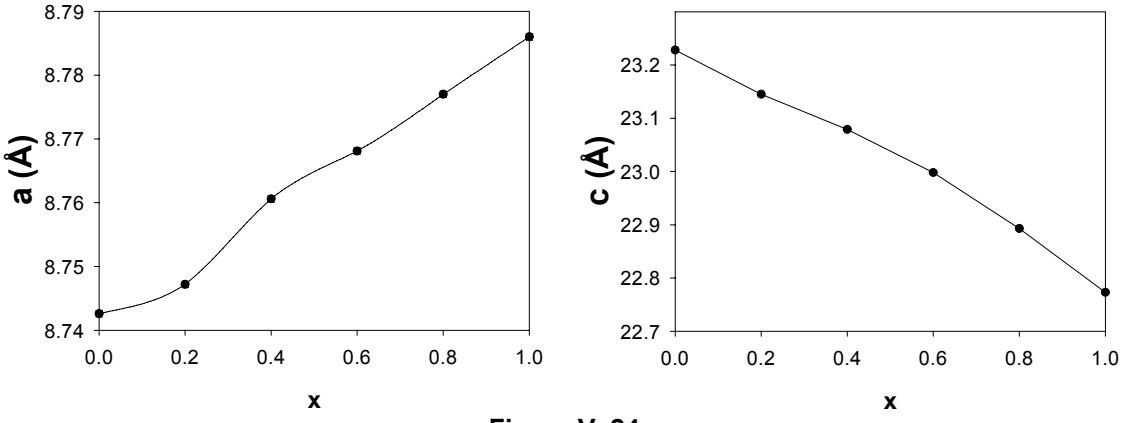



**Figure V. 24 :**
Evolution à température ambiante des paramètres de maille des phases $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ en fonction de x.

Dans cette solution solide, on observe une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c lorsque le taux de substitution du lanthane par le gadolinium augmente. Cette évolution régulière est cohérente avec les différences de rayons ioniques des ions $La^{3+}$ et $Gd^{3+}$ ($r_{La3+}$ = 1.03 Å et $r_{Gd3+}$ = 0.94 Å).[12] En effet, ce phénomène a été expliqué par Alamo[18] en 1993 grâce à un modèle reposant sur la rotation concertée des tétraèdres $PO_4$ et des octaèdres $MO_6$ qui permet l'étirement ou la contraction du site M1 le long de l'axe c s'adaptant ainsi à la taille du cation A qui l'occupe.

## CONCLUSION

La caractérisation structurale des phases de type $Li_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (avec Ln = $Nd^{3+}$, $Gd^{3+}$ ou $Yb^{3+}$) a révélé l'existence de solutions solides continues pour $0 \leq x \leq 1$ qui présentent un comportement différent de celui qui a été décrit dans le chapitre IV pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$.

En effet, pour les composés $Li_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que $0 < x < 1$, on observe, à température ambiante, le doublement du paramètre c de la maille NASICON classique. Ce phénomène, non observé dans les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, s'explique par la distribution particulière des ions $Ln^{3+}$ au sein des sites de type M1. Lorsque la température augmente, les taux d'occupation de ces sites s'équilibrent conduisant à la perte du doublement du paramètre c et ainsi à une transition structurale vers une maille NASICON simple. Cette transition structurale, également mise en évidence par microscopie électronique en transmission lors de l'exposition de l'échantillon sous le faisceau d'électrons, révèle la capacité des ions $Ln^{3+}$ à se déplacer au sein du réseau NASICON.
Par ailleurs, les composés riches en lithium (x = 0.6 et 0.8) présentent des diagrammes de diffraction des rayons X complexes à température ambiante. Ceux-ci ont pu être indexés grâce à un mélange de plusieurs variétés déjà reportées pour les phases de type NASICON ($R\bar{3}$ double + $R\bar{3}c$ simple + $C\bar{1}$). Cependant une étude plus approfondie, en diffraction des neutrons par exemple, sur des échantillons de meilleure qualité (pureté + cristallisation), serait nécessaire pour confirmer cette indexation.

D'autre part, l'étude des phases $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $x \neq 1$, a montré que celles-ci cristallisent toutes dans une maille hexagonale adoptant le groupe d'espace $P\bar{3}c1$, quelque soit la température, tandis que la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ est la seule à adopter le groupe d'espace $P\bar{3}$.

L'ensemble de ces résultats montre le caractère particulier des phases au lanthane par rapport aux systèmes étudiés avec d'autres terres rares. On peut rappeler que le cation $La^{3+}$ est le plus gros de la famille des lanthanides, qu'il est également le plus polarisable et qu'il ne présente pas d'orbitale 4f.

## REFERENCES


(1) a) Pechini M.P. ; *U.S. Patent 3. 330, 697*, **1967**.

b) Kakihana M. ; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, *6, 7*.

(2) Bykov D. M. ; Gobechiya E. R. ; Kabalov Yu. K. ; Orlova A. I.; Tomolin S. V. ; *J. Solid State Chem*. **2006**, *179,* 3101.

(3) Catti M. ; Comotti A. ; Di Blas S. ; *Chem. Mat.* **2003**, *15,* 1628.

(4) Catti M. ; Stramare S. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137,* 489.

(5) TREOR-90, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symetries, Werner P.E. ; Erickson L. ; Westdal J. ; *J. Appl. Crystallogr*. **1985**, 18, 367.

(6) DICVOL-91, Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by successives dichotomy method, Boultif A.; Louër D.; *J. Appl. Crystallogr*. **1991**, 24, 987.

(7) Lightfoot P. ; Woodcock D.A. ; Jorgensen J. D. ; Short S. ; *Int. J. Inorg. Mat*. **1999**, *1,* 53.

(8) Young R. A. ; The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5, **1993**, Owford Science Publication, England

(9) Gonzales-Platas J. ; Rodriguez-Carvajal J. ; *Graphic FourierProgram GFOURIER*, Version 3.200, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, France, **2003**.

(10) Hagman L. O. ; Kierkegaard P. ; *Acta Chem. Scand*. **1968**, *2,* 1822.

(11) Mentre O. ; Abraham F. ; Deffontaines B. ; Vast P. ; *Solid State Ionics.*. **1994**, *72,* 293.

(12) Shannon R. D. ; *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 752.

(13) Alamo J. ; Roy R. ; *Comm. Amer. Cer. Soc*. **1984**, *67*, C78

(14) Woodcock D.A. ; Lightfoot P. ; Ritter C. ; *Chem. Com.*. **1998**, 107.

(15) a) Catti M. ; Stramare S. ; *Solid State Ionics*. **2000**, *136-137,* 489.

b) Catti M. ; Comotti A. ; Di Blas S. ; *Chem. Mater*. **2003**, *15*, 1628.

(16) Delmas C. ; Cherkaoui F. ; Hagenmuller P. ; *Mater*. *Res. Bull.* **1986**, *21,* 469 .

(17) Maldonado-Manso P. ; Martin-Sedeno M. C. ; Bruque S. ; Sanz J. ; Losilla E. R. Solid State Ionics. **2007**, *178*, 43.

(18) Alamo J. ; *Solid State Ionics*. **1993**, *63-65,* 547.

# Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés NASICON de formule générale $A_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (où A = $Li^+$, $Na^+$ et Ln = $La^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Yb^{3+}$) dans le but de déterminer l'influence de la substitution des cations monovalents ($Li^+$, $Na^+$) par des cations trivalents ($Ln^{3+}$) sur leurs structures et leur propriétés de conduction ionique.

Dans un premier temps, ces travaux nous ont conduits à développer une technique de synthèse habituellement peu utilisée pour la préparation de phases de type NASICON. En effet, les nombreux essais réalisés pour tous les composés, ont montré que la méthode de chimie douce par complexes polymérisables (Pechini modifiée) a permis d'obtenir des échantillons de meilleure qualité (meilleur compromis entre pureté et cristallisation) que par les voies solide ou sol-gel classiques. D'autre part, la nécessité d'utiliser des échantillons de compacités élevées pour les mesures de conductivité ionique, nous a amenés à étudier différentes techniques de frittage, les composés NASICON présentant en général des taux de compacité de l'ordre de 70%. Les essais réalisés n'ont pas tous été concluants et les compacités obtenues ne sont pas encore très élevées. Néanmoins, la méthode associant le broyage planétaire des poudres au frittage flash à haute température a permis d'améliorer significativement les taux de compacité des pastilles préparées (85%) en comparaison avec ceux obtenus par frittage classique (63%).

L'étude structurale des différentes phases synthétisées, par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre, a révélé l'influence de la répartition des cations $Ln^{3+}$ au sein du squelette NASICON $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ sur les caractéristiques cristallographiques des composés. Notamment, la caractérisation de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a mis en évidence un groupe d'espace inédit dans la famille des composés NASICON : $P\bar{3}$. L'abaissement de symétrie par rapport au groupe d'espace $P\bar{3}c1$, utilisé ultérieurement par Bykov et al. pour décrire les autres phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, s'explique par la distribution particulière des ions $La^{3+}$ au sein de 3 sites correspondant aux positions de type M1. Des pertes de symétrie induites par la mise en ordre des ions $La^{3+}$ au sein de ces mêmes sites M1, ont également été observées dans les solutions solides $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($x > 0.5$) et $Na_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($x > 0.2$). Pour les solutions solides $Li_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, les choses sont différentes : dans les phases telles que $0 < x < 1$, le classement des ions $Ln^{3+}$ au sein des sites M1 entraîne un doublement du paramètre c de la maille NASICON classique. Il est à noter que pour l'ensemble de ces phases les ions $Li^+$ n'ont jamais pu être localisés malgré l'utilisation de la diffraction des neutrons sur des échantillons enrichis en $^7Li$.

Ces résultats mettent également en évidence le caractère particulier des phases au lanthane, et notamment de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, par rapport aux systèmes étudiés avec d'autres

terres rares. Cela est confirmé par l'étude de la solution solide $La_{(1-x)/3}Gd_{x/3}(PO_4)_3$, l'ensemble des composés tels que x > 0 pouvant être décrit dans le groupe d'espace $P\bar{3}c1$ avec une occupation mixte d'un tiers des sites M1 par les ions $La^{3+}$ et $Gd^{3+}$.

Les études menées en thermodiffraction des rayons X ont révélé l'existence, pour certaines de ces phases, de transitions structurales induites par la diffusion des ions $Ln^{3+}$ dans le réseau NASICON. Ainsi, dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, lorsque la température augmente, on observe une mise en ordre progressive des ions $La^{3+}$ le long des arêtes de la maille, entraînant, vers 1000°C, une transition du groupe d'espace $P\bar{3}$ vers le groupe d'espace $P\bar{3}c1$. De même, dans les phases $Li_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que 0 < x < 1, une transition vers une maille NASICON simple est observée : les populations des deux sites occupés par les ions $Ln^{3+}$, dans la maille NASICON double, s'équilibrent lorsque la température augmente, conduisant ainsi à la perte du doublement du paramètre c.

Cette capacité des ions $Ln^{3+}$ à se déplacer au sein du réseau $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ a été confirmée par les observations réalisées en microscopie électronique en transmission. En effet, pour les phases $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, des transitions P-c- → R--- induites par le faisceau d'électrons ont été observées, celles-ci pouvant être aussi expliquées par un changement de la répartition des terres rares dans les sites M1. Il faut noter que pour ces phases, le mode de réseau R n'a jamais pu être observé hors du microscope. D'autre part, dans la phase $Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$, une transition de la maille $R\bar{3}$ double vers la maille $R\bar{3}$ simple a également été mise en évidence lors de l'exposition de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Là encore, une modification de la distribution des ions $Nd^{3+}$ dans la structure semble être à l'origine de cette transformation.

Les expériences entreprises en RMN du solide ont apporté des informations complémentaires quant à la structure des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et à la dynamique de ces systèmes. Notamment, l'étude du noyau $^{31}P$ en mode haute résolution dans la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ a confirmé l'évolution en température de la répartition des ions $La^{3+}$ observée en thermodiffraction des rayons X. Pour les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ tels que x = 0.3, 0.6, 0.7 et 0.8, l'étude des noyaux $^{31}P$ et $^{7}Li$ en modes haute résolution et statique a mis en évidence les différents environnements chimiques des atomes de phosphore et de lithium et la complexité des mécanismes de relaxation du lithium reposant sur des phénomènes de relaxation croisée $\{^{7}Li\text{-}^{31}P\}$ et $\{^{7}Li\text{-}^{139}La\}$ et de relaxation dipolaire $\{^{7}Li\text{-}^{7}Li\}$.

Les mesures de conductivité ionique effectuées sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$, $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Ln_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ ont toutes montré que la substitution d'ions monovalents par des ions trivalents ne semble pas améliorer les propriétés de conduction malgré la création de lacunes au sein du réseau. De plus, les expériences de polarisation,

réalisées avec des électrodes de lithium sur les phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ telles que $x < 1$, ont indiqué que dans ce type de phase, les ions $Li^+$ sont les seuls responsables de la conduction ionique. Pourtant, on observe également une conduction ionique dans les phases $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Nd_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$. Enfin, les simulations de conduction statique ont montré l'existence de chemins de conduction pour les ions $La^{3+}$ entre les sites La3 et La4. Ces résultats sont cohérents avec les phénomènes observés en thermodiffraction des rayons X, en microscopie électronique en transmission ainsi qu'en RMN du solide qui laissent supposer que les ions $La^{3+}$ et $Nd^{3+}$ peuvent diffuser au sein de la structure

A la suite de ces travaux, plusieurs perspectives se dégagent dans le but de compléter les résultats obtenus :

- L'étude plus approfondie des phases $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ et $Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ en diffraction des neutrons, avec l'enregistrement de diagrammes plus lents sur des composés de meilleure qualité (pureté et cristallisation), afin de déterminer les positions des ions $Li^+$.
- La synthèse de nouveaux composés substitués $La_{1/3}Zr_{2-x}M_x(P_{1-y}X_yO_4)_3$ afin de déterminer l'influence de la nature des autres éléments du squelette NASICON sur la répartition des atomes de lanthane. On peut rappeler par exemple que la phase $La_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ cristallise dans le groupe d'espace $R\overline{3}$.
- L'étude des autres compositions de la solution solide $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ en RMN du solide afin de compléter les résultats obtenus et notamment ceux qui concernent la relaxation du $^7Li$.
- L'étude de la mobilité des ions $La^{3+}$ à travers la réalisation d'échanges $La^{3+}/H^+$ à partir de la phase $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ et la comparaison de cette nouvelle phase avec celle obtenue par échange ionique avec le lithium.
- L'étude de l'influence de la méthode de synthèse utilisée sur les propriétés de conduction ionique des phases. Pour les phases $Ln_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, Tamura et al. ont obtenu des conductivités différentes selon le mode de synthèse, par voie sol-gel ou par voie solide classique précédée d'un broyage planétaire.

# Annexes

# ANNEXE

## Tableaux récapitulatifs des paramètres de mailles obtenus au cours des affinements structuraux pour l'ensemble des composés étudiés

**$La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$**

| T (°C) | a (Å) | c (Å) | V(Å$^3$) | xLa2 |
|---|---|---|---|---|
| **25** | 8,7080 | 23,171 | 1521,6 | 0,56 |
| **300** | 8,7151 | 23,178 | 1524,6 | 0,54 |
| **500** | 8,7151 | 23,175 | 1524,4 | 0,54 |
| **700** | 8,7264 | 23,201 | 1530,1 | 0,786 |
| **1000** | 8,7290 | 23,220 | 1532,2 | 1 |

**$Li_{0.7}La_{0.1}Zr_2(PO_4)_3$**

| T (°C) | a (Å) | c (Å) | V (Å$^3$) |
|---|---|---|---|
| **25** | 8,8595 | 22,287 | 1507,4 |
| **100** | 8,8545 | 22,293 | 1513,6 |
| **200** | 8,8464 | 22,326 | 1513,1 |
| **300** | 8,8370 | 22,395 | 1514,6 |
| **400** | 8,8231 | 22,496 | 1516,6 |
| **500** | 8,8033 | 22,657 | 1520,7 |
| **600** | 8,8021 | 22,696 | 1522,8 |
| **700** | 8,8009 | 22,721 | 1524,1 |
| **800** | 8,8013 | 22,746 | 1525,9 |
| **900** | 8,8008 | 22,766 | 1527,1 |
| **1000** | 8,8003 | 22,791 | 1528,6 |

**$Li_{0.2}La_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$**

| T (°C) | a (Å) | c (Å) | V (Å$^3$) |
|---|---|---|---|
| **35** | 8,7069 | 23,063 | 1514,18 |
| **100** | 8,7113 | 23,050 | 1514,86 |
| **200** | 8,7172 | 23,043 | 1516,39 |
| **300** | 8,7213 | 23,044 | 1517,94 |
| **400** | 8,7260 | 23,051 | 1520,04 |
| **500** | 8,7301 | 23,058 | 1521,92 |
| **600** | 8,7339 | 23,066 | 1523,76 |
| **700** | 8,7373 | 23,074 | 1525,47 |
| **800** | 8,7396 | 23,080 | 1526,68 |
| **900** | 8,7426 | 23,088 | 1528,25 |
| **1000** | 8,7445 | 23,092 | 1529,19 |

# ANNEXE

**$Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (800°C)**

| x | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **0** | 8,8359 | 22,589 |
| **0,1** | 8,8290 | 22,613 |
| **0,2** | 8,8162 | 22,687 |
| **0,3** | 8,8013 | 22,746 |
| **0,4** | 8,7964 | 22,826 |
| **0,5** | 8,7867 | 22,891 |
| **0,6** | 8,7707 | 22,959 |
| **0,7** | 8,7554 | 22,998 |
| **0,8** | 8,7445 | 23,092 |
| **0,9** | 8,7308 | 23,119 |
| **1** | 8,7292 | 23,209 |

**$Na_{0.4}La_{0.2}Zr_2(PO_4)_3$**

| T (°C) | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **25** | 8,7322 | 23,085 |
| **100** | 8,7333 | 23,095 |
| **200** | 8,7348 | 23,109 |
| **300** | 8,7360 | 23,122 |
| **400** | 8,7417 | 23,140 |
| **500** | 8,7461 | 23,157 |
| **600** | 8,7485 | 23,169 |
| **700** | 8,7506 | 23,183 |
| **800** | 8,7532 | 23,194 |

**$Na_{1-x}La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ (température ambiante)**

| x | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **0** | 8,8000 | 22,905 |
| **0,2** | 8,7899 | 22,915 |
| **0,4** | 8,7633 | 22,995 |
| **0,5** | 8,7440 | 23,031 |
| **0,6** | 8,7322 | 23,085 |
| **0,8** | 8,7090 | 23,146 |
| **1** | 8,7080 | 23,171 |

# ANNEXE

**$Li_{0.2}Nd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$**

| T (°C) | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **25** | 8,7160 | 46,105 |
| **300** | 8,7250 | 46,000 |
| **600** | 8,7356 | 45,899 |
| **700** | 8,7422 | 45,896 |
| **800** | 8,7454 | 45,874 |
| **900** | 8,7497 | 45,843 |
| **1000** | 8,7520 | 45,838 |

**$Li_{0.8}Nd_{0.2/3}Zr_2(PO_4)_3$**

| | R-3 double | | R-3c simple | |
|---|---|---|---|---|
| **T (°C)** | **a (Å)** | **c (Å)** | **a (Å)** | **c (Å)** |
| **20** | 8,7339 | 22,995 | 8,8560 | 22,190 |
| **100** | 8,7354 | 22,995 | 8,8511 | 22,233 |
| **200** | 8,7439 | 22,972 | 8,8456 | 22,283 |
| **300** | 8,7502 | 22,953 | 8,8364 | 22,375 |
| **400** | 8,7575 | 22,922 | 8,8256 | 22,490 |
| **500** | 8,7630 | 22,898 | 8,8097 | 22,618 |
| **600** | | | 8,7986 | 22,696 |
| **700** | | | 8,7978 | 22,718 |
| **800** | | | 8,7964 | 22,732 |
| **900** | | | 8,7963 | 22,743 |
| **1000** | | | 8,7959 | 22,757 |

**$Li_{1-x}Nd_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$ (1000°C)**

| x | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **0** | 8,8269 | 22,572 |
| **0,2** | 8,7968 | 22,759 |
| **0,4** | 8,7932 | 22,750 |
| **0,6** | 8,7800 | 22,836 |
| **0,8** | 8,7520 | 22,925 |
| **1** | 8,7439 | 23,041 |

# ANNEXE

**$Li_{0.6}Ln_{0.4/3}Zr_2(PO_4)_3$ (1000°C)**

| | $r_{Ln3+}$ (Å) | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|---|
| **$Yb^{3+}$** | 0,86 | 8,8178 | 22,559 |
| **$Gd^{3+}$** | 0,94 | 8,8042 | 22,672 |
| **$Nd^{3+}$** | 0,99 | 8,7932 | 22,750 |
| **$La^{3+}$** | 1,03 | 8,8013 | 22,793 |

**$La_{0.2/3}Gd_{0.8/3}Zr_2(PO_4)_3$**

| T | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **25** | 8,7772 | 22,893 |
| **100** | 8,7747 | 22,890 |
| **200** | 8,7723 | 22,889 |
| **300** | 8,7687 | 22,889 |
| **400** | 8,7678 | 22,899 |
| **500** | 8,7676 | 22,908 |
| **600** | 8,7658 | 22,916 |
| **700** | 8,7641 | 22,924 |
| **800** | 8,7640 | 22,933 |
| **900** | 8,7635 | 22,945 |
| **1000** | 8,7603 | 22,956 |

**$La_{(1-x)/3}Gdx_{/3}Zr_2(PO_4)_3$ (température ambiante)**

| x | a (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| **0** | 8,7426 | 23,228 |
| **0,2** | 8,7472 | 23,145 |
| **0,4** | 8,7606 | 23,079 |
| **0,6** | 8,7681 | 22,998 |
| **0,8** | 8,7770 | 22,893 |
| **1** | 8,7860 | 22,773 |

## Publications issues de cette thèse

1. "Room temperature crystal structure of $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, a NASICON-type compound"
   M. Barré, M. P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, J. Emery, E. Suard and J. L. Fourquet, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 6605.

2. "Electron-irradiation induced phase transformation in $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ : $La^{3+}$ displacement in a preserved NASICON framework"
   M. P. Crosnier-Lopez, M. Barré, F. Le Berre, J. L. Fourquet, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 2714.

3. "$La^{3+}$ diffusion in the Nasicon-type compound $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ : X-ray thermodiffraction, $^{31}P$ NMR and ionic conductivity investigations."
   M. Barré, F. Le Berre, M. P. Crosnier-Lopez, O. Bohnké, J. Emery, J. L. Fourquet, *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 5486.

4. "Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution : $Li_{1-x}La_{x/3}Zr_2(PO_4)_3$"
   M. Barré, M.P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, E. Suard, J. L. Fourquet, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 1021.

5. "Double NASICON-type cell : unexpected $Nd^{3+}$ distribution in $Li_{0,2}Nd_{0,8/3}Zr_2(PO_4)_3$"
   M. Barré, M. P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, O. Bohnké, E. Suard, J. L. fourquet, *Dalton Transactions*, 2007, acceptée.