



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite

Annie-Kim Landry, Gillian R. Goward, Dany Carlier, Frédéric Le Cras,
Brigitte Pecquenard

► **To cite this version:**

Annie-Kim Landry, Gillian R. Goward, Dany Carlier, Frédéric Le Cras, Brigitte Pecquenard. Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite. Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion - GFECI 2021, Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion, Mar 2021, Visioconférence, France. hal-04566370

HAL Id: hal-04566370

<https://hal.science/hal-04566370>

Submitted on 2 May 2024

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

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

Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite

Annie-Kim Landry^{a,b}, Gillian R. Goward^c, Dany Carlier^b, Frédéric Le Cras^a, Brigitte Pecquenard^b

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38054 Grenoble, France

^b CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, 33600 Pessac, France

^c McMaster Univ., Hamilton ON, Canada

Le remplacement de l'électrolyte liquide utilisé dans les accumulateurs Li-ion actuels par un électrolyte solide ininflammable et plus stable (électro)chimiquement constitue une voie privilégiée pour l'amélioration de la sécurité des batteries. Parmi les composés inorganiques conducteurs d'ions Li^+ envisagés, les matériaux de structure anti-pérovskite Li_3OX apparaissent comme des candidats intéressants du fait de leur bonne conductivité ionique et de leur faible densité. En 2012, Zhao *et al.* ont obtenu une conductivité ionique atteignant $0,85 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à température ambiante pour le composé Li_3OCl (1).

Dans le cadre de cette étude, des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ont été synthétisés et caractérisés afin de mieux comprendre la relation entre la structure et la mobilité ionique des ions lithium dans ces composés. Pour ces matériaux, la structure cubique favorise une plus grande mobilité ionique induite par les chemins de diffusion isotropes (1-3). Le composé Li_2HOCl présente une transition de phase structure orthorhombique/structure cubique aux alentours de 37°C menant à une augmentation de la conductivité ionique d'un ordre de magnitude. Afin de stabiliser la phase cubique à température ambiante, le ratio Li/H a été modifié et le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a été synthétisé.

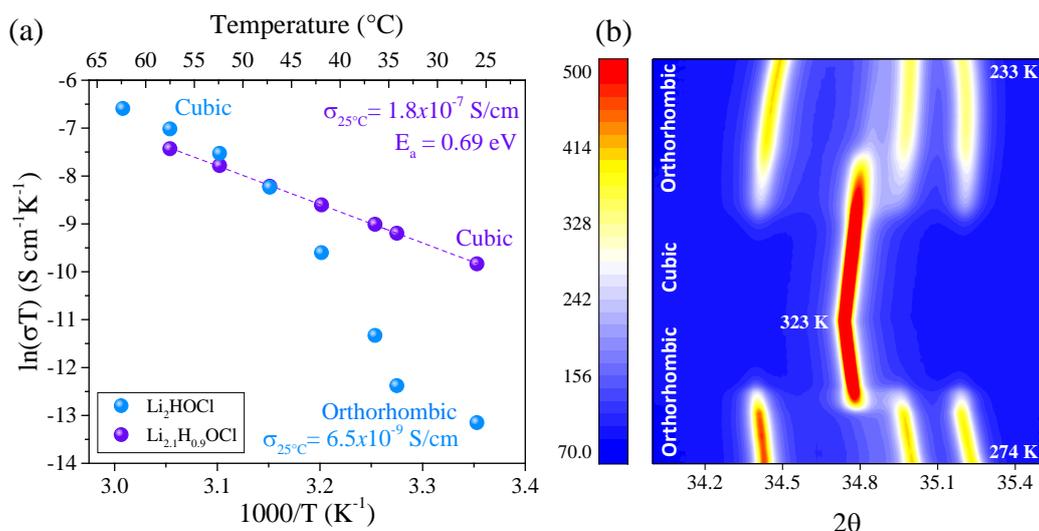


Figure 1 : (a) Droites d'Arrhenius obtenues par SIE sur les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et (b) diffraction synchrotron en température de Li_2HOCl .

La conductivité ionique des deux matériaux a été étudiée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et est présentée à la *Figure 1a*. À température ambiante, le composé de structure cubique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{Cl}$ présente une plus forte conductivité ionique que le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique, mais au-delà de 45°C , les deux composés ont une conductivité équivalente. Cette évolution est due à un changement structural de la phase orthorhombique ($Pmmm$) vers la phase cubique ($Pm\bar{3}m$) mis en évidence par diffraction synchrotron en température pour le composé Li_2HOCl (figure 1b)

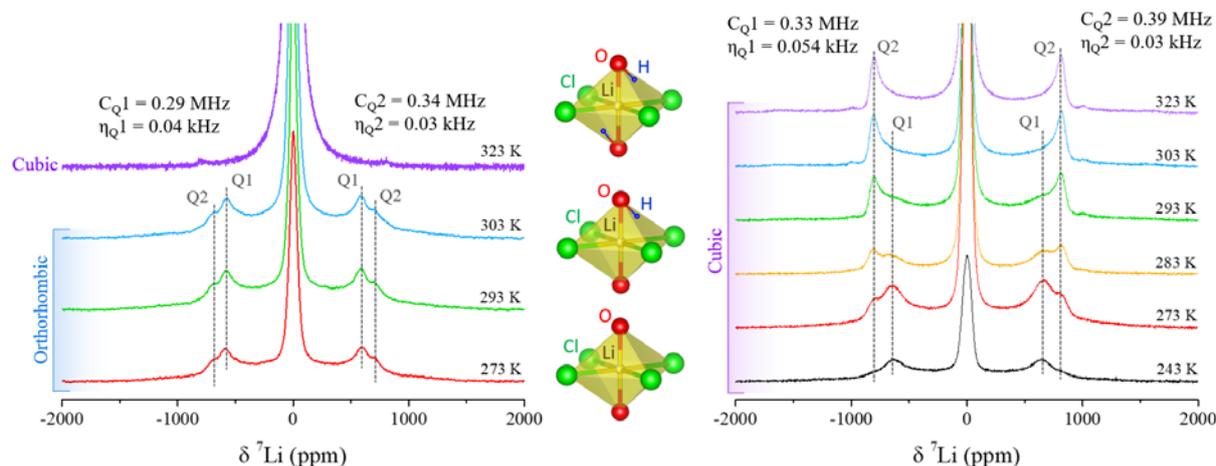


Figure 2 : ^7Li RMN en statique (a) Li_2HOCl et (b) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ entre 243 K et 323 K

L'analyse de ces matériaux par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de mieux comprendre la relation entre la structure locale et la mobilité ionique. Des analyses ^7Li et ^1H RMN ont été réalisées en température, en statique et en rotation à l'angle magique, mais également par RMN à gradient de champ pulsé. Les analyses ^7Li RMN en statique permettent d'observer des interactions quadripolaires du premier ordre qui seraient associées à différents sites du lithium et sont présentées à la *Figure 2*. Pour le composé Li_2HOCl , les interactions Q1 et Q2 disparaissent entre 303 et 323 K lors de la transition de la phase orthorhombique/ cubique. Pour le composé cubique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, ces interactions sont toujours présentes aux différentes températures et seraient associées à des sites de lithium non-mobiles.

D'autres matériaux de structure anti-pérovskite dans lesquels l'halogène est partiellement ou totalement remplacé par un superhalogène (BH_4^- , BF_4^- et AlH_4^-) ont été étudiés par la théorie de la fonctionnelle de la densité par Fang *et al.* Ces études semblent montrer que les matériaux Li_3OBH_4 et $\text{Li}_3\text{OCl}_{0,5}(\text{BH}_4)_{0,5}$ pourraient atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} S/cm (4). Sun *et al.* ont d'ailleurs synthétisé le Na_3OBH_4 présente une conductivité de $4,4 \times 10^{-3}$ S/cm à 300 K (5). Ces éléments nous ont conduits à la préparation et à la caractérisation (DRX, SEI) de nouveaux matériaux à partir de LiBH_4 .

Références :

- (1) Y. Zhao and L. L. Daemen *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15042.
- (2) M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira and A. El-Azab *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5470.
- (3) [3] X. Lü, J. W. Howard, A. Chen, J. Zhu, S. Li, G. Wu, P. Dowden, H. Xu, Y. Zhao and Q. Jia *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500359.
- (4) H. Fang, S. Wang, J. Liu, Q. Sun and P. Jena *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13373.
- (5) Y. Sun, Y. Wang, X. Liang, Y. Xia, L. Peng, H. Jia, H. Li, L. Bai, J. Feng, H. Jiang and J. Xie *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 5640.