UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET VALIDATION THÉORIQUES ET/OU EXPÉRIMENTALE DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES POUR LES BATTERIES ET LES PILES À COMBUSTIBLE À DES TEMPÉRATURES INTERMÉDIAIRES (IT-SOFC)

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
SEIFEDDINE BDEY

Juin 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai. Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

COMITÉ D'ÉVALUATION DE LA THÈSE

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Jacques Huot	Directeur de recherche
François Allard	Codirecteur de recherche
Pedro Núñez	Codirecteur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Jacques Huot	Directeur de recherche
François Allard	Codirecteur de recherche
Thomas Auvray	Président de jury
Mihaela Cibian	Évaluateur interne
Teofilo Rojo	Évaluateur externe

Thèse soutenue le 22 Avril 2026

Dédicace

Je dédie ce travail à:

***Mon cher papa** qui a toujours cru en moi et a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études.*

***Ma chère mère** que je ne cesse de remercier pour tout ce qu'elle m'a donné. Que Dieu la récompense pour tous ces bienfaits.*

***Ma chère épouse** pour son amour, sa patience et son soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Sans elle, ce travail n'aurait pas vu le jour.*

À mes frères.

À mes amis.

À tous mes professeurs.

"Dans le milieu de la difficulté se trouve l'opportunité"

Albert Einstein

"L'important, ce n'est pas la destination, mais le voyage en lui-même"

Robert Louis Stevenson

Remerciements

À l'issue de cette étape essentielle de mon parcours, je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à toutes les personnes qui ont accompagné, soutenu et inspiré cette recherche.

Je suis extrêmement reconnaissant envers mes encadrants, le **Professeur Jacques Huot**, mon directeur de recherche, ainsi que les **Professeurs François Allard** et **Pedro Núñez**, mes codirecteurs de recherche, pour leur encadrement rigoureux et pour m'avoir permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions. Je leur exprime ma profonde gratitude pour leurs efforts constants, leurs précieux conseils et la clairvoyance dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail. Leur rigueur scientifique, leur dévouement à la recherche et leur enthousiasme ont été pour moi une source d'inspiration et m'ont permis de mener à bien cette thèse dans les meilleures conditions.

Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance au **Professeur Gabriel Antonius**, dont l'implication et la disponibilité ont largement contribué à la réussite de ce travail. Ses échanges constructifs, ses conseils avisés et son expertise ont enrichi cette recherche à de nombreux égards.

J'exprime également mes vifs remerciements au comité d'évaluation pour avoir accepté d'examiner ma thèse. Un merci infiniment sincère au Président du jury, **Professeur Thomas Auvray**, ainsi qu'aux examinateurs**, Professeure Mihaela Cibian** et **Professeur Teofilo Rojo**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter l'évaluation de ce travail et d'avoir consacré de leur temps à une analyse attentive, détaillée et pertinente de ce manuscrit. J'apprécie profondément la qualité de leur expertise et me réjouis à l'idée de recevoir leurs commentaires et suggestions, qui contribueront sans aucun doute à enrichir et renforcer cette recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement le **Dr. Ahmed Hourri**, agent de recherche à l'Institut de recherche sur l'hydrogène, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et le temps qu'il m'a généreusement consacré. Son écoute et ses orientations m'ont permis de bien faire les choses.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance au **Dr. Ayoub Tanji**, Chargé de projets R&D au Centre de Métallurgie du Québec. Grâce à lui, j'ai eu la chance incomparable de réaliser plusieurs stages qui ont profondément marqué mon parcours. Je le remercie pour son accompagnement bienveillant, sa patience et son sens du partage, qui ont été pour moi une véritable source d'apprentissage et d'inspiration. Notre relation professionnelle s'est également enrichie au fil du temps pour devenir une véritable amitié, que j'apprécie sincèrement.

Je remercie de tout cœur mes parents, **Mondher** et **Souad**, sans qui je ne serais jamais devenu la personne que je suis aujourd'hui. Votre soutien indéfectible, vos sacrifices silencieux et vos encouragements constants ont été la fondation sur laquelle j'ai pu construire chaque étape de mon parcours. Vous avez été ma force lorsque je doutais, mon repère lorsque je me perdais, et mon refuge dans les moments difficiles. Maman, tes prières, ton amour sans limite et ta tendresse inépuisable m'accompagnent depuis le premier jour. C'est auprès de toi que j'ai puisé l'énergie, la persévérance et le courage qui m'ont permis d'avancer et de surmonter chaque obstacle. Rien de tout cela n'aurait été possible sans toi.

Mille mercis à mon épouse **Soukaina**, que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de cette thèse, et qui a été le plus beau cadeau que la vie m'ait offert durant cette période. Ta présence a apporté lumière et équilibre dans une étape souvent difficile. Merci pour ta patience, ta compréhension et ton soutien constant, qui m'ont aidé à aller au bout de ce travail. Je t'aime.

Mes remerciements vont également à mon ancienne collègue de laboratoire et amie de toujours, **Dr. Manel Sonni**, une personne toujours serviable et d'une grande gentillesse. Je n'oublierai jamais nos discussions, nos échanges scientifiques, son aide constante dans mes recherches, ses conseils avisés et surtout sa présence rassurante dans les moments d'urgence. J'ai réellement eu la chance d'avoir une amie comme elle, une personne exceptionnelle à laquelle je suis profondément reconnaissant.

Je remercie aussi **Dr. Nour Dissem**, qui m'a recommandée auprès de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène. Grâce à elle, j'ai pu intégrer cet environnement de travail exceptionnel.

Je ne saurais terminer sans remercier tous les membres de notre groupe, anciens comme nouveaux, ainsi que mes amis. Je n'oublierai jamais les moments où vous avez célébré mes anniversaires, ni toutes les activités partagées. Les rires, la bonne humeur et ces instants de légèreté ont été essentiels pour recharger les batteries. **Je choisis de ne citer aucun nom afin de n'oublier personne, car chacun d'entre vous a compté à sa manière**. Merci de m'avoir rappelé qu'il existait une vie en dehors de la thèse.

Résumé

Les matériaux polyanioniques à base d'oxydes solides constituent une classe de solides inorganiques largement explorée comme électrolytes solides, notamment dans des applications telles que les batteries tout-solide et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), en raison de leur facilité de synthèse ainsi que de leur stabilité thermique et chimique élevée à haute température. Ces matériaux jouent un rôle clé dans le développement de dispositifs électrochimiques de nouvelle génération, où la conductivité ionique, la stabilité chimique, ainsi que la compatibilité avec les autres composants sont des critères essentiels. Dans ce contexte, la recherche actuelle s'oriente vers la synthèse des oxydes céramiques à structures ouvertes, riches en lacunes ou en canaux ioniques, capables de favoriser la mobilité d'ions tels que O^{2-}, H^{+}, Na^{+} ou Li^{+}, selon l'application visée.

La présente recherche a exploré de nouvelles familles de structures de conducteurs ioniques et présente leurs mécanismes de conduction. Les objectifs spécifiques du projet de thèse sont la synthèse et la validation théorique et/ou expérimentale des oxydes céramiques polyanioniques, dans le but d'identifier des matériaux aptes à être utilisés comme électrolytes solides pour la conduction d'ions ou de protons.

Un nouveau composé de formulation **$Na_3Al_3(AsO_4)_4$** a été préparé avec succès pour la première fois sous forme de monocristal par une réaction à l'état solide à partir d'un flux, et la structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure présente une structure anionique bidimensionnelle et manifeste les caractéristiques de la conduction ionique. Une simulation des chemins de conduction des ions Na^{+} dans le réseau anionique, utilisant le modèle BVSE (Bond Valence Site Energy). Le matériau présente une barrière énergétique relativement faible (0,409 eV), répondant au critère d'électrolyte solide.

Une étude détaillée sur la synthèse, la détermination structurale et la caractérisation du composé **$NaNi_2As_3O_{10}$** a été menée. La structure cristalline du matériau, construite sur une structure anionique 3D, a révélé des tunnels bien définis favorisant le mouvement du Na^{+}. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et l'énergie du site de valence de liaison (BVSE) ont été utilisées pour étudier les propriétés électriques

et la migration du Na^+. La conductivité de l'échantillon atteint 4,58 $\times 10^{-5}$ S.cm^{-1} à 575 °C. Nos calculs BVSE montrent que la structure cristalline permet des voies de migration 1D des ions sodium au sein du réseau $NaNi_2As_3O_{10}$ avec une barrière d'énergie de calcul de 1,11 eV.

La synthèse en phase solide de la pérovskite **$NdInO_3$** a été réalisée pour la première fois par la méthode céramique. Sa structure cristalline a été déterminée par affinement de Rietveld et confirmée par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés électriques du $NdInO_3$ ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans des conditions atmosphériques sèches et humides. À 550 °C, la conductivité totale du matériau synthétisé en air humide (4,987 $\times 10^{-7}$ S·cm^{-1}) est d'un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée en air sec (4,244 $\times 10^{-8}$ S·cm^{-1}), ce qui confirme que la conductivité protonique contribue de manière significative à la conductivité globale du $NdInO_3$ à des températures intermédiaires. L'incorporation de vapeur d'eau est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans la structure. Par ailleurs, une approche de modélisation par DFT a été utilisée afin de fournir une compréhension approfondie des mécanismes de migration de l'oxygène et d'évaluer les barrières énergétiques associées aux différentes trajectoires de diffusion dans le composé étudié.

Mots-clés: matériaux polyanioniques, électrolytes solides, structure cristalline, spectroscopie d'impédance électrochimique, conduction ionique, chemins de migration, calculs DFT.

Abstract

Polyanionic materials based on solid oxides represent a class of inorganic solids that are widely explored as solid electrolytes, particularly in applications such as all-solid-state batteries and solid oxide fuel cells (SOFCs), due to their ease of synthesis and high thermal and chemical stability at elevated temperatures. These materials play a key role in the development of next-generation electrochemical devices, where ionic conductivity, chemical stability, and compatibility with other components are essential criteria. In this context, current research is focused on the synthesis of ceramic oxides with open frameworks, rich in vacancies or ionic channels, capable of promoting the mobility of ions such as O^{2-}, H^{+}, Na^{+}, or Li^{+}, depending on the targeted application.

The present research aims to explore new families of ionic conductor structures and to study their ionic conduction behavior. The specific objectives of this PhD project are the theoretical and/or experimental synthesis and validation of polyanionic compounds, in order to maximize the chances of identifying efficient ionic or protonic conductors.

The new compound with the formula **$Na_3Al_3(AsO_4)_4$** was successfully synthesized for the first time as a single crystal via a solid-state reaction using a flux method. Its crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound exhibits a two-dimensional anionic framework and shows characteristics indicative of ionic conduction. A simulation of the Na^{+} ion conduction pathways within the anionic network was carried out using the Bond Valence Site Energy (BVSE) model. The material displays a relatively low energy barrier (0.409 eV), which meets the typical requirements for a solid electrolyte.

A detailed study was conducted on the synthesis, structural determination, and characterization of the compound **$NaNi_2As_3O_{10}$**. The crystal structure of the material, based on a three-dimensional anionic framework, revealed well-defined tunnels that facilitate Na^{+} ion transport. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Bond Valence Site Energy (BVSE) analysis were employed to investigate the electrical properties and sodium ion migration. The conductivity of the sample reaches 4.58×10^{-5} $S \cdot cm^{-1}$ at 575 °C. Our BVSE calculations show that the crystal structure enables 1D

migration pathways for sodium ions within the $NaNi_2As_3O_{10}$ framework, with a calculated energy barrier of 1.11 eV.

The solid-state synthesis of the perovskite **$NdInO_3$** was carried out for the first time using the ceramic method. Its crystal structure was determined by Rietveld refinement and confirmed by calculations based on density functional theory (DFT). The electrical properties of $NdInO_3$ were investigated using electrochemical impedance spectroscopy under both dry and humid atmospheric conditions. At 550 °C, the total conductivity of the synthesized material in humid air (4.987×10^{-7} S·cm^{-1}) is one order of magnitude higher than that measured in dry air (4.244×10^{-8} S·cm^{-1}), confirming that proton conductivity makes a significant contribution to the overall conductivity of $NdInO_3$ at intermediate temperatures. The incorporation of water vapor is attributed to the presence of oxygen vacancies in the structure. Furthermore, a DFT modeling approach was employed to gain an in-depth understanding of the oxygen migration mechanisms and to evaluate the associated energy barriers along the various diffusion pathways in the studied compound.

Keywords: Polyanionic materials, solid electrolytes, crystal structure, Electrochemical impedance spectroscopy, ionic conduction, migration pathways, DFT calculations.

Table des matières

Remerciements……..i
Résumé……iv
Abstract……...vi
Table des matières……viii
Liste des figures……...xi
Liste des tableaux……xiii
Liste des équations……xiii
Liste des abréviations……xiv

CHAPITRE 1 : Introduction et contexte

1.1. Introduction générale……1
1.2. Conducteurs ioniques inorganiques pour dispositifs électrochimiques…….3
1.2.1. Les batteries……..3
1.2.1.1. Définition et principe de fonctionnement……3
1.2.1.2. Composants d'une batterie rechargeable……4
1.2.1.2.1. Les matériaux d'électrodes……..4
1.2.1.2.2. Electrolyte……....4
1.2.1.3. Problématique et motivation des travaux sur les électrolytes des batteries……11
1.2.2. Les piles à combustible à oxides solides……..13
1.2.2.1. Définition et principe de fonctionnement……...13
1.2.2.2. Composants d'une pile à combustible à oxyde solide……15
1.2.2.2.1. Les matériaux d'électrodes…….....15
1.2.2.2.2. Electrolyte……...15
1.2.2.3. Problématique et motivation des travaux sur les électrolytes de SOFC….25
1.3. Conductivité ionique des matériaux céramiques……26
1.3.1. Bref historique…….....27
1.3.2. Mécanisme de conduction ionique dans les solides……27
1.4. Objectifs et méthodologies……..29
1.5. Organisation de la thèse……...30
Références bibliographiques……..32

CHAPITRE 2 : Méthodes expérimentales

2.1. Synthèse de monocristaux et de poudres polycristallines……..…….41
2.1.1. La méthode céramique……..42
2.1.2. La méthode de combustion……...42
2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X……..…....43
2.2.1. Principe…….44
2.2.2. Diffraction de rayons X sur monocristal……...44
2.2.3. Diffraction de rayons X poudre…….....44
2.2.3.1. La méthode de Rietveld……..45
2.3. La validation de la structure : BVS et CHARDI……48
2.3.1. Le modèle valences de liaisons (the bond valence sum model BVS)……...48
2.3.2. La méthode distribution de charge (CHARDI……..50
2.4. La simulation des chemins de de migration : The Bond Valence Site Energy (BVSE)……...61
2.5. Préparations de matériaux denses……...50
2.5.1. Mise en forme de la poudre……...51
2.5.2. Processus de frittage……..51
2.5.3. Mesure de la densité relative des pastilles…….……52
2.5.4. La microscopie électronique à balayage……....52
2.6. La spectroscopie d'impédance…….……53
2.6.1. Modélisation avec des circuits équivalents…….……...56
2.6.2. Montage expérimentale pour les mesures d'impédance…….……58
2.6.3. Cellule d'impédance……..59
2.6.4. Simulation et affinement des spectres d'impédance complexe…….60
Références bibliographiques……...63

CHAPITRE 3 : Article 1

3.1. Contenu de l'article 1 publié…….……...66
3.2. Résumé de l'article 1 publié dans "Journal of Solid State Chemistry…….……66
Article 1..…….…….67

CHAPITRE 4 : Article 2

4.1. Contenu de l'article 2 publié……...75
4.2. Résumé de l'article 2 publié dans "Journal of Alloys and Compounds……...75
Article 2…….....76

CHAPITRE 5 : Article 3

5.1. Contenu de l'article 3 publié.……..93
5.2. Résumé de l'article 3 soumis dans "Journal of Ceramics International……..93
Article 3……..95

CHAPITRE 6 : Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives……..110

Liste des figures

Figure 1.1 : Illustration schématique d'une batterie Li-ion……....3

Figure 1.2 : Structure cristalline de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (a) tétragonal (groupe spatial $I4_1/acd$) et (b) cubique (groupe spatial $Ia\bar{3}d$)……. …...…….……..5

Figure 1.3 : (a) Structure cristalline de $LiM_2(PO_4)_3$ de type NASICON, et (b) illustration du goulot d'étranglement triangulaire formé par les atomes d'oxygène entre les sites T1 et T2.....7

Figure 1.4 : Représentation schématique (a) de la structure cristalline et (b) du goulot d'étranglement pour la migration des ions Li^+ la structure pérovskite $Li_{3x}La_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$……....8

Figure 1.5 : Projection de la structure LISICON dans le plan ab……..……9

Figure 1.6 : Structure cristalline du γ-Li_3PO_4, électrolyte solide de type LISICON...9

Figure 1.7 : La structure cristalline tétragonale de $Li_{10}GeP_2S_{12}$ contient des tétraèdres P_2S_4 et des tétraèdres $(Ge_{0.5}P_{10.5})S_4$, avec des sites de lithium partiellement occupés dans les canaux selon l'axe c…….....……11

Figure 1.8 : Evolution du nombre de publications dédiées à l'emploi du Na pour le stockage de l'énergie et dates clés……..……...12

Figure 1.9 : Schéma d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) avec électrolyte conducteur d'ions oxyde. ……...……....13

Figure 1.10 : Schéma d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) avec électrolyte conducteur de protons. ……...…….....14

Figure 1.11 : Structure cristalline de la CeO_2 non dopée (cube de droite) et la CeO_2 dopée avec un lanthanide Ln^{+3} (cube de gauche), comportant une lacune d'oxygène (petite sphère jaune)…….……....17

Figure 1.12 : Différentes structures cristallines de la zircone en fonction de la température…….…….....17

Figure 1.13 : Structures cristalline de LSG……..……19

Figure 1.14 : Structure de type pyrochlore. …….....20

Figure 1.15 : (a) Structure cristalline de la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ (b) Représentation schématique de la couche O3 montrant l'ordre des lacunes O.…21

Figure 1.16 : Structure du β-$La_2Mo_2O_9$, formée par des antitétraèdres rigides [OLa_3Mo]…….....22

Figure 1.17 : Les structures cristallines du $BaCeO_3$ a températures distinctes : (a) à 200 ºC, (b) à 300 ºC, (c) à 500 ºC et (d) à 950 ºC…..…….....……....24

Figure 1.18 : (a) conduction de courant électrique dans PbF_2 (b) variation de la conductivité ionique et la chaleur de PbF2 en fonction de la température…….27

Figure 2.1 : Schéma de la méthode de combustion. ……..……...……43

Figure 2.2 : Loi de Bragg sur la diffraction……..……...……44

Figure 2.3: Exemple d'un écran d'affinement par le logiciel TOPAS. ……...…48

Figure 2.4 : Fenêtre d'exécution du programme softBV. ……...…49

Figure 2.5 : a) Cartes d'énergie BVSE 3D de $Na_3La(AsO_4)_2$ montrant les voies possibles de diffusion des ions Na^+ (isosurfaces jaunes). (b) Profils énergétiques le long des coordonnées réactionnelles : canaux 2D (ligne bleue pointillée) et canaux 3D (ligne verte pointillée). Leur intersection forme une voie de conduction 3D continue pour les ions Na^+……..……...……52

Figure 2.6 : Évolution d'un échantillon soumis à une technique de frittage a) Échantillon non fritté b) Début du frittage c) Échantillon fortement fritté...…..…53

Figure 2.7 : (a) Microscope électronique à balayage et système d'acquisition des données (b) Image des pastilles recouvertes d'une couche de carbone.… ……54

Figure 2.8 : Diagramme de Nyquist d'un matériau idéal avec une unique contribution. ……56

Figure 2.9 : Diagramme de Nyquist dans le cas idéal ($f_b >> f_{gb} >> f_{el}$)……..…57

Figure 2.10 : Schéma de montage expérimental pour effectuer les mesures d'impédance……...……..……60

Figure 2.11 : Schéma du montage expérimental pour les mesures d'impédance avec la cellule à gaz, indiquant les détails des connexions. …….....…61

Figure 2.12 : Ecran d'affinement par Z-view. …….……60

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Valeurs typiques de la capacité pour les différents processus d'un matériau céramique …….59

Liste des équations

Equation 1.1 : La conductivité (σ) associée aux porteurs de charge……...….28

Equation 1.2 : La densité de porteurs de charge mobiles par unité de volum…..…28

Equation 1.3 : La loi de Nernst-Einstein ……...……..……28

Equation 1.4 : L'expression de la mobilité……..……28

Equation 1.5 : La fréquence de saut de l'ion mobile……..……28

Equation 1.6 : La conductivité électrique ……...……29

Equation 1.7 : La loi phénoménologique de type……29

Equation 2.1 : La loi de Bragg……...……..……44

Equation 2.2 : L'expression de la fonction minimisée ……45

Equation 2.3 : Les intensités calculées ……...…..……46

Equation 2.4 : La fonction de type Pseudo-Voigt …...……46

Equation 2.5 : La somme d'une fonction Lorentzienne ……..……46

Equation 2.6 : La somme d'une fonction Gaussienne……...……..……46

Equation 2.7 : La largeur à mi-hauteur……..……46

Equation 2.8 : Facteur de profil, R-pattern……...……47

Equation 2.9 : Résidu pondéré de profil, R-weighted pattern……..……47

Equation 2.10 : Le facteur R de Bragg……..……...……47

Equation 2.11 : Le résidu aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques……..……47

Equation 2.12 : Le ''Goodness-Of-Fit"……..……47

Equation 2.13 : La somme de valences de liaisons individuelles……..…49

Equation 2.14 : La somme des valences de liaison S_{A-X}…….……51

Equation 2.15 : Energie absolue $E_{BVSE}(Na)$……...…51

Equation 2.16 : La masse volumique……..……53

Equation 2.17 : Le potentiel appliqué à l'échantillon……..……55

Equation 2.18 : Le courant traversant l'échantillon…….……55

Equation 2.19 : L' impédance complexe…….……55

Equation 2.20 : La quantité complexe de L' impédance……..……55

Equation 2.21 : La fréquence de relaxation ……56

Equation 2.22 : L'impédance totale …….……57

Equation 2.23 : La composante réelle de l'impédance……57

Equation 2.24 : La composante imaginaire de l'impédance…….……57

Equation 2.25 : L'équation cartésienne de l'impédance …….……57

Equation 2.26 : L'impédance de la CPE…….**...**……..……59

Equation 2.27 : La fréquence de relaxation de la CPE ……...……59

Equation 2.28 : La capacité réelle de la CPE……..……59

Liste des abréviations

BVS:	**B**ond **V**alence **S**um
BVSE:	**B**ond **V**alence **S**ite **E**nergy
CD ou **CHARDI:**	**C**harge **D**istribution
CPE:	**C**onstant **P**hase **E**lement
DRX:	**D**iffraction des **R**ayons **X**
LISICON:	**L**ithium **S**uper **I**onic **C**onductor
MEB:	**M**icroscopie **E**lectronique à **B**alayage
SIC:	**S**pectroscopie d'**I**mpédance **C**omplexe
SIE:	**S**pectroscopie d'**I**mpédance **E**lectrochimique
SOFC	**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell
u.v.:	**U**nité de **v**alence

Chapitre 1

Introduction et Contexte

Chapitre 1

Introduction et Contexte

1.1. Introduction générale

Dans les pays développés, l'accès à l'énergie est devenu un acquis : éclairage, communication et transport fonctionnent de manière quasi instantanée grâce aux combustibles fossiles, dont l'exploitation a profondément transformé nos sociétés au cours des deux derniers siècles. Cependant, ces ressources non renouvelables, formées sur des centaines de millions d'années, s'épuisent progressivement, tandis que leur usage intensif contribue fortement aux émissions de CO_2 et au réchauffement climatique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la transition énergétique, un processus crucial visant à remplacer progressivement les énergies fossiles par des sources d'énergie plus durables, propres et renouvelables, comme l'hydroélectricité, le solaire, l'éolien ou encore la biomasse. Bien que l'hydroélectricité soit une énergie propre et stable, elle reste dépendante de conditions géographiques spécifiques. Les énergies solaire et éolienne, quant à elles, sont prometteuses mais souffrent encore d'une production intermittente. L'énergie nucléaire, souvent présentée comme une alternative bas carbone, pose des défis majeurs en matière de sécurité et de gestion des déchets.

Face à cette intermittence et aux nouveaux besoins du réseau énergétique moderne, le développement de technologies performantes de stockage et de conversion de l'énergie s'impose comme un enjeu majeur. Ces technologies jouent un rôle clé pour garantir la stabilité, la disponibilité et la flexibilité des systèmes énergétiques fondés sur les énergies renouvelables.

Le développement de ces technologies repose principalement sur la conception de matériaux fonctionnels présentant des performances optimales en matière de stockage et de conversion de l'énergie, notamment au sein des dispositifs

électrochimiques tels que les batteries et les piles à combustible. Au cours des deux dernières décennies, les composés polyanioniques à structure ouverte ont fait l'objet de recherches intensives en raison de leur potentiel dans les technologies de conversion et de stockage d'énergie, notamment dans les piles à combustible et les batteries. Leur stabilité thermique, leur conductivité ionique élevée et leur large fenêtre électrochimique en font des candidats prometteurs pour les batteries solides rechargeables et les piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire. La majorité de ces composés possèdent des structures cristallines ajustables et polyvalentes, formées d'unités tétraédriques polyanioniques de type [$(XO_4)^{mn-}$; X = S, P, Si, As, Mo, W, V, etc.], liés de manière covalente à des polyèdres MO_x (où M désigne un métal de transition à faible valence, avec un nombre de coordination de 3 à 6). L'association de ces unités, connectées par partage de sommets ou d'arêtes, génère une grande diversité de structures cristallines dotées d'une charpente anionique particulièrement stable.

En outre, l'application commerciale des céramiques polyanioniques nécessite non seulement une compréhension approfondie de leurs propriétés électrochimiques, mais également une connaissance détaillée de leurs caractéristiques structurales. Dans cette optique, plusieurs travaux ont été consacrés à la synthèse et à l'étude structurale de ces matériaux à charpente polyanionique, dans le but de développer de nouveaux composés présentant une conductivité ionique élevée, utilisables notamment dans les batteries et les piles à combustible à oxyde solide (*SOFC*).

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre démarche, orientée vers la conception et la caractérisation de nouveaux oxydes céramiques polyanioniques présentant une diversité de structures, incluant, sans s'y limiter, des composés à base d'arséniates. L'objectif est d'identifier des architectures susceptibles de favoriser la conduction ionique, une propriété clé pour les applications dans les dispositifs électrochimiques tels que les batteries et les *SOFC*. En explorant une large gamme de compositions et de structures, nous cherchons à établir des corrélations entre les propriétés structurales, physico-chimiques et les performances ioniques, dans le but de développer des matériaux fonctionnels adaptés aux batteries et aux *SOFC.*

1.2. Conducteurs ioniques inorganiques pour dispositifs électrochimiques

1.2.1. Les batteries

1.2.1.1. Définition et principe de fonctionnement

Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques, deux électrodes séparées par un électrolyte qui convertit de manière réversible, ou non, une énergie chimique stockée en énergie électrique à travers une réaction d'oxydo-réduction.

Les batteries sont classées en deux catégories, selon que les réactions chimiques impliquées soient réversibles ou non réversibles :

- Une cellule électrochimique primaire est un système dont les réactions chimiques sont irréversibles. Elle peut donc délivrer de l'énergie une seule fois.
- À l'inverse, une cellule électrochimique secondaire (ou accumulateur secondaire) peut être chargée et déchargée plusieurs fois, le stockage de l'énergie se faisant grâce à des réactions réversibles.

Les batteries au lithium-ion et au sodium-ion sont des exemples d'accumulateurs secondaires.

Une cellule est constituée de deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un électrolyte et connectées par un circuit électrique externe (Fig. 1.1). Durant la décharge de la batterie, une réaction d'oxydation se déroule à l'électrode négative (l'anode), alimentant en électrons le circuit électrique, qui réduit les métaux de transition du matériau d'électrode positive (la cathode) en consommant ses électrons. Simultanément, l'électroneutralité du système est assurée par la migration des espèces ioniques (Li^+ ou Na^+) au sein de l'électrolyte. Au cours de la charge, le processus est inversé. Ici, les électrons se déplacent alors de l'électrode positive vers l'électrode négative. Ainsi, l'oxydation se déroule au niveau de la cathode et la réduction au niveau de l'anode et l'énergie électrique est restaurée à la batterie. La charge de la batterie est une réaction forcée, elle a besoin d'énergie externe.

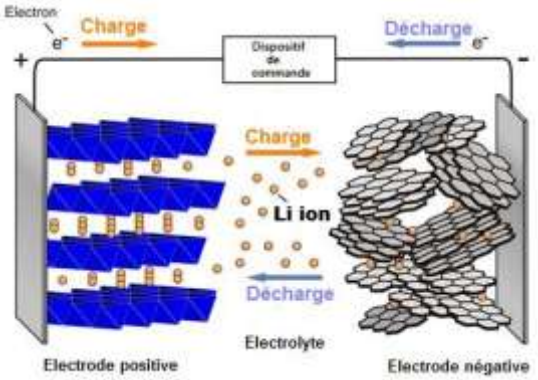


Fig. 1.1. Illustration schématique d'une cellule Li-ion.

1.2.1.2. Composants d'une batterie rechargeable

1.2.1.2.1. Les matériaux d'électrodes

Dans une batterie, le choix des matériaux d'électrodes positive et négative se révèle d'une importance considérable pour optimiser les performances électrochimiques comme la densité d'énergie-puissance, la durée de vie, la sécurité et le coût. Afin de pouvoir être utilisé dans des batteries, les deux matériaux d'électrodes doivent satisfaire un certain nombre de critères :

- une bonne réversibilité électrochimique et structurale (extraction/insertion des ions).
- des capacités massique et volumique élevées.
- une bonne conductivité mixte électronique et ionique.
- une longue durée de vie.
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

1.2.1.2.2. Electrolyte

L'utilisation d'un électrolyte adapté est une nécessité pour le bon fonctionnement d'une batterie. Pourtant, ce composant essentiel de la batterie doit remplir certains critères :

- une haute conductivité ionique σ_i
- une conductivité électrique σ_e négligeable ; la conductivité électronique de l'électrolyte est la source du phénomène dit d'autodécharge.
- une grande plage de stabilité en potentiel et en température et une non-réactivité avec les matériaux d'électrode.

Les électrolytes peuvent être liquides (organiques ou aqueux) ou solides (polymères et céramiques). Dans les batteries commerciales actuelles, les électrolytes organiques liquides sont largement utilisés pour leur conductivité ionique élevée et leur bonne mouillabilité, mais la faible stabilité thermique, en particulier la facilité d'inflammabilité et les fuites, les expose à des problèmes de sécurité. Les électrolytes inorganiques solides semblent prometteurs comme alternatives aux systèmes à liquides organiques en raison de leur potentiel d'amélioration de la sécurité et d'atteindre une puissance et une densité d'énergie élevées [1-3].

a) Structures cristallines des électrolytes à oxyde solide pour batteries

Au cours des dernières décennies, un grand nombre de matériaux inorganiques notamment les matériaux de type grenat (garnet), NASICON, pérovskite, LISICON et les électrolytes de type sulfures, etc. [4-7], ont été étudiés de manière expérimentale et théorique en tant que candidats potentiels à l'électrolyte solide.

- **Type Grenat (Garnet)**

L'électrolyte solide de type grenat $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) et ses dérivés sont considérés comme les électrolytes solides oxydes les plus prometteurs [8], en raison de leur haute conductivité ionique du lithium (10^{-3} à 10^{-4} $S \cdot cm^{-1}$) à température ambiante, de leur large fenêtre de stabilité électrochimique, et de leur bonne stabilité chimique avec le lithium métallique.

Le LLZO existe sous deux phases cristallines distinctes : une phase tétragonale, stable à basse température (≤ 650 °C) (Fig. 1.2a) [9] et présentant une conductivité ionique relativement faible (~10^{-4} $mS \cdot cm^{-1}$ [10]), et une phase cubique (Fig. 1.2b), plus recherchée, stable à haute température (> 650 °C), qui offre une conductivité ionique environ cent fois supérieure à celle de la phase tétragonale (de l'ordre de 0,1 à 1 $mS \cdot cm^{-1}$ [11-12]).

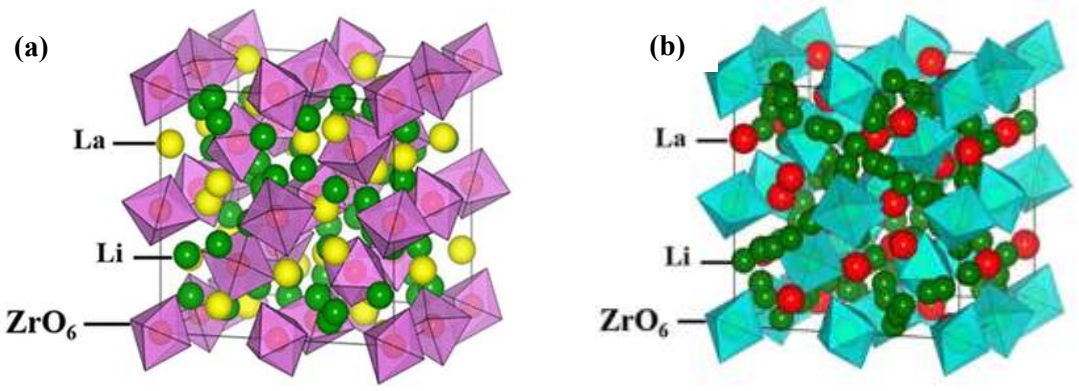


Fig. 1.2. Structure cristalline de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ **(a)** tétragonal (groupe spatial $I4_1/acd$) et **(b)** cubique (groupe spatial $Ia\bar{3}d$) (réutilisée avec permission).

Pour obtenir cette phase cubique, une température de frittage élevée est nécessaire afin d'assurer la transition de la phase tétragonale vers la phase cubique [13,14]. Le frittage de LLZO cubique par la méthode traditionnelle de réaction à l'état solide nécessite une température comprise entre 1150 et 1230 °C [15].

Bien que des techniques comme le frittage par étincelles plasmatiques [16], le frittage par pressage à chaud [17] et d'autres méthodes permettent de réduire légèrement la température, celle-ci reste néanmoins supérieure à 1000 °C.

En général, pour obtenir une structure cubique stable du LLZO, il est recommandé de recourir à un dopage élémentaire (avec des éléments comme Ta, Al, Ga, Nb, Mg, etc.) [18]. Le dopage permet également d'améliorer la densité relative de l'électrolyte.

Il existe toutefois certains inconvénients du LLZO qui ne peuvent être ignorés, notamment sa stabilité chimique limitée en présence d'eau. À température ambiante, le LLZO réagit avec l'eau pour former de l'hydroxyde de lithium (LiOH), lequel réagit ensuite avec le dioxyde de carbone (CO_2) pour former du carbonate de lithium (Li_2CO_3).

- **Type NASICON**

Le NASICON (Na Super Ionic Conductor), dont la formule générale est $AM_2(BO_4)_3$, est un terme introduit pour la première fois par J. Goodenough [19] et H. Hong [20] en 1976 à la suite de leurs travaux sur $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 < x < 0{,}16$) ($0 \leq x \leq 3$), dont la teneur en sodium varie de 0 à 4 afin de satisfaire la neutralité de charge. Les électrolytes de type NASICON contenant du lithium peuvent être obtenus par substitution de Na^+ par Li^+ sur le site A, et leur formule peut s'écrire $LiM_2(PO_4)_3$, où M peut être Ti, Ge, Zr, ou d'autres éléments. La charpente anionique de NASICON est constituée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres MO_6 (M = Ti, Ge, Zr), formant une structure tridimensionnelle (Fig. 1.3) [19]. Cette famille d'électrolytes a suscité un intérêt croissant lorsque le système $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ a été découvert pour sa conductivité ionique élevée.

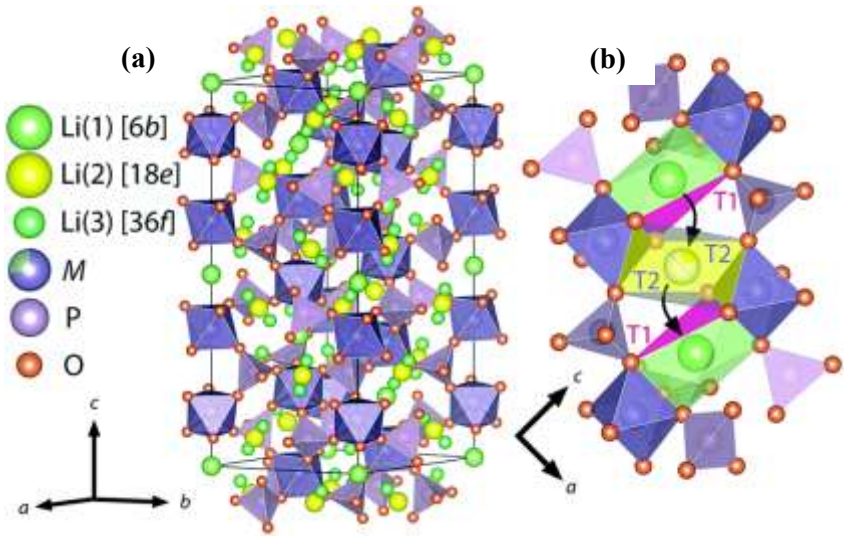


Fig. 1.3. **(a)** Structure cristalline de $LiM_2(PO_4)_3$ de type NASICON, et **(b)** illustration du goulot d'étranglement triangulaire formé par les atomes d'oxygène entre les sites T1 et T2 (réutilisée avec permission).

Les composés $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$, préparés par substitution partielle de Ti^{4+} ou Ge^{4+} par Al^{3+}, présentent une conductivité ionique améliorée, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ à 25 °C, ce qui approche celle des électrolytes liquides [21]. Cependant, les éléments métalliques tétravalents (Ti^{4+}, Hf^{4+}) présents dans les électrolytes solides de type NASICON peuvent être réduits par le lithium métallique, ce qui entraîne une distorsion de la structure cristalline, limitant ainsi leur utilisation dans les batteries au lithium métal à haute densité énergétique.

- **Type Perovskite**

L'électrolyte solide de formule $Li_{3x}La_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$ ($0 < x < 0,16$) possède une structure de type ABO_3, où les ions Li et La occupent les sites A (au centre de la maille), tandis que les ions Ti occupent les sites B (aux coins). Les ions oxygène forment des goulots d'étranglement qui créent des barrières potentielles pour la migration des ions Li^+ d'un site A vers un site A voisin (Fig. 1.4) [22]. Dans les oxydes solides à structure pérovskite, le mécanisme de conduction des cations Li^+ est basé sur un mouvement par transition ion-lacune, permettant d'atteindre une conductivité ionique volumique (dans le grain) pouvant aller jusqu'à 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ pour $x = 0,1$. à température ambiante [23].

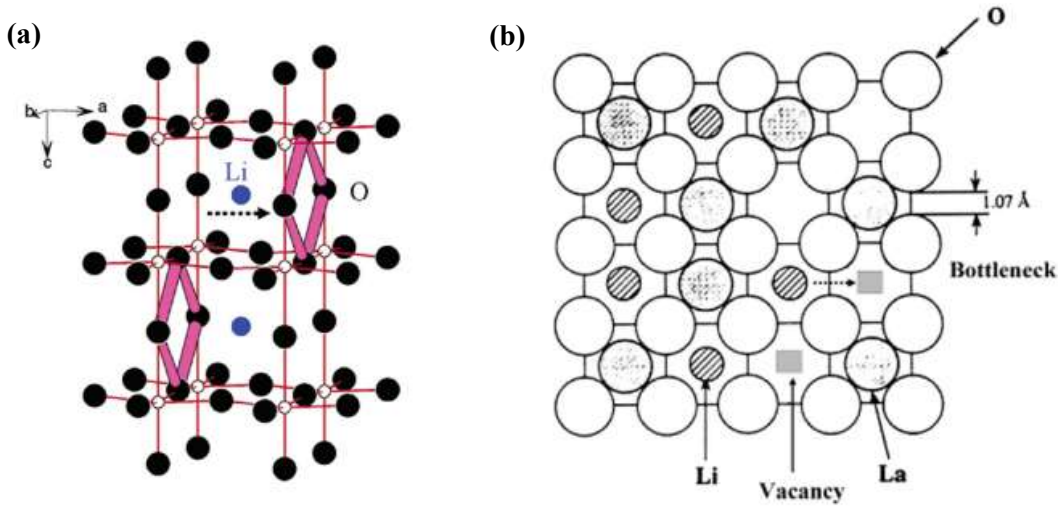


Fig. 1.4. Représentation schématique **(a)** de la structure cristalline et **(b)** du goulot d'étranglement pour la migration des ions Li^+ la structure pérovskite $Li_{3x}La_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}TiO_3$ (réutilisée avec permission).

Cependant, la résistance aux joints de grains est beaucoup plus élevée que celle du grain, constitue un obstacle majeur à l'obtention d'une conductivité ionique totale élevée. Des études menées sur les conditions de frittage et le dopage élémentaire ont donné des résultats prometteurs, permettant d'augmenter la conductivité ionique totale de pérovskite jusqu'à $3{,}17 \times 10^{-4}$ S·cm^{-1} à 25 °C [24].

En outre, en raison de la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} lors d'une réaction avec le lithium métallique, l'utilisation $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) dans les batteries au lithium métal avancées est fortement limitée.

- **Type LISICON**

Les structures de type LISICON (lithium super ionic conductor) incluent des composés tels que Li_4SiO_4, γ-Li_3PO_4 et $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$.

Hong a été le premier à rapporter un électrolyte solide de type LISICON, avec la composition $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, qui a montré une conductivité ionique de $1{,}3 \times 10^{-1}$ S·cm^{-1} à 300 °C [25].

Dans le cas de la structure $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, le réseau cristallin est formé par $[Li_{11}Zn(GeO_4)]^{3-}$, tandis que les trois autres ions Li^+ peuvent diffuser librement entre des positions interstitielles du réseau (Fig. 1.5) [25]. Les goulots d'étranglement entre ces positions interstitielles sont suffisamment larges pour permettre le mouvement des cations Li^+, et chaque anion O^{2-} est lié à quatre cations du réseau (Li^+, Zn^{2+}, Ge^{4+}), mais possède une liaison faible avec les ions Li^+ mobiles.

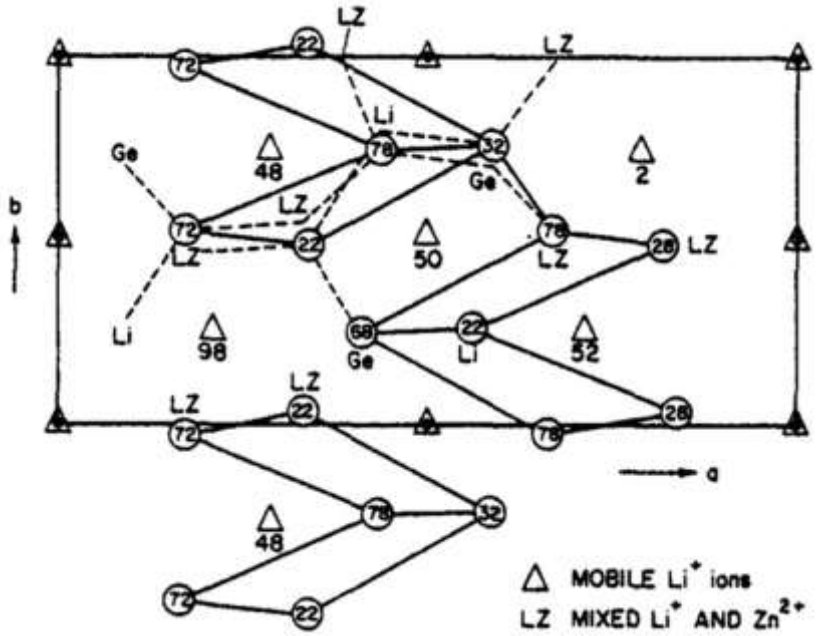


Fig. 1.5. Projection de la structure LISICON dans le plan ab (réutilisée avec permission).

D'autre part, et dans le γ-Li_3PO_4 pur, il n'y a aucun ion Li^+ occupant les positions interstitielles (Fig. 1.6) [26], si bien que les ions Li^+ ne peuvent diffuser que par un mécanisme basé sur les lacunes, ce qui entraîne une faible conductivité ionique.

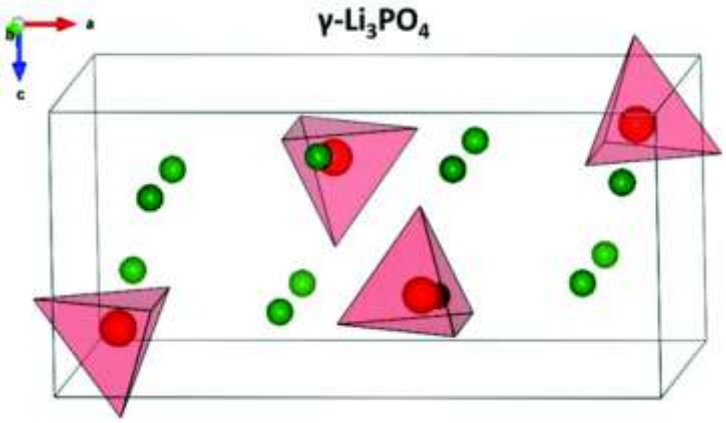


Fig. 1.6. Structure cristalline du γ-Li_3PO_4, électrolyte solide de type LISICON (réutilisée avec permission).

Cependant, la conductivité ionique de $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ reste trop faible pour une utilisation pratique, et des études supplémentaires sont nécessaires pour son application dans les batteries tout solide (*ASSB*) et autres dispositifs.

- **Électrolytes solides de type sulfure (Sulfide Solid Electrolytes)**

Les électrolytes solides de type sulfure présentent une conductivité ionique plus élevée que les électrolytes solides à base d'oxydes, comparable à celle des électrolytes liquides, voire supérieure. Cela est dû au plus grand rayon ionique et à la plus faible électronégativité de S^{2-} par rapport à O^{2-}, ce qui entraîne une force de liaison plus faible avec les ions Li^+ et une plus grande concentration d'ions Li^+ mobiles [27]. De plus, ses électrolytes solides offrent d'autres avantages, notamment une bonne flexibilité, une facilité de mise en forme, ainsi qu'un excellent contact interfacial avec les électrodes [28].

Il existe trois principaux types d'électrolytes solides céramiques cristallins à base de sulfures :

Le Thio-LISICON, l'argyrodite, et les électrolytes type $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) [7].

Les électrolytes céramiques thio-LISICON de formule $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ (pour $0 < x < 1$) ont suscité une grande attention ces dernières années en raison de leurs excellentes propriétés.

Par ailleurs, en partant de Li_4GeS_4, de nouveaux électrolytes solides thio-LISICON de formule $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ont été préparés par dopage partiel du P^{5+} aux sites occupés par Ge^{4+} [28]. La conductivité ionique a augmenté avec la teneur en phosphore (P) et a atteint un maximum de $2{,}17 \times 10^{-3}$ S·cm^{-1} à 25 °C pour $x = 0{,}75$.

Les électrolytes solides de type argyrodite, de formule générale Li_6PS_5X (X = Cl, Br, I), sont devenus des matériaux de référence pour les électrolytes solides (SSE) dans les batteries tout-solide.

Le composé Li_6PS_5Cl présente une conductivité ionique pouvant atteindre $2{,}4 \times 10^{-2}$ S·cm^{-1}. Un autre exemple de ces électrolytes, Li_6PS_5I, affiche une conductivité ionique de $3{,}6 \times 10^{-7}$ S·cm^{-1} à température ambiante, tandis que Li_6PS_5Br présente une conductivité bien plus élevée, comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} S·cm^{-1} [29].

Comparé à la plupart des électrolytes solides de type sulfure, le $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) a été plus largement étudié. Sa conductivité ionique est comparable à celle des électrolytes liquides, dont la conductivité dépasse 10^{-2} S·cm^{-1} à température ambiante [30]. Sa structure cristalline est constituée de tétraèdres $(Ge_{0.5}P_{0.5})S_4$, de tétraèdres PS_4, ainsi que de sites de lithium partiellement occupés, comme le montre la Fig. 1.7 [31]. Le LGPS présente des canaux le long de l'axe c, qui favorisent la migration des ions lithium.

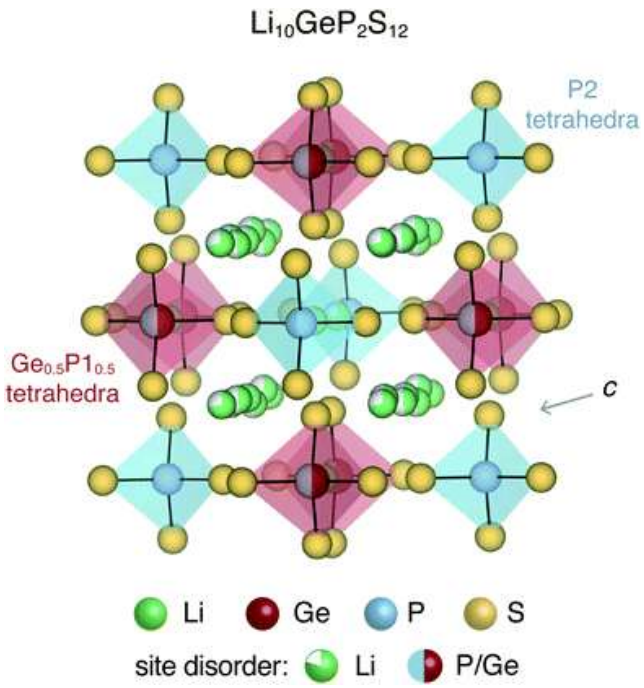


Fig. 1.7. La structure cristalline tétragonale de $Li_{10}GeP_2S_{12}$ contient des tétraèdres P_2S_4 et des tétraèdres $(Ge_{0.5}P_{10.5})S_4$, avec des sites de lithium partiellement occupés dans les canaux selon l'axe c (réutilisée avec permission).

Malgré ces conductivités ioniques élevées, qui favorisent des cycles de charge-décharge rapides dans les batteries tout-solide, ces matériaux présentent plusieurs défis critiques : complexité de synthèse, modifications structurales au cours du traitement, sensibilité inhérente à l'humidité, fenêtre de stabilité électrochimique restreinte, ainsi que des problèmes liés à l'interface électrolyte/électrode.

Néanmoins, et bien que les électrolytes à base de sulfures présentent une très bonne conductivité ionique à température ambiante, ils sont fortement hygroscopiques et très sensibles à l'humidité et aux composants de l'air, ce qui représente une limite importante pour leur manipulation et leur stabilité.

1.2.1.3. Problématique et motivation des travaux sur les électrolytes de batteries

Pour répondre aux besoins en énergie, d'importants efforts de recherche ont été consacrés au développement des batteries lithium-ion, qui sont finalement devenues la source d'énergie dominante pour les appareils portables tels que les ordinateurs portables, les smartphones, les appareils photo, etc. [32-33]. Actuellement, l'augmentation des coûts, la toxicité élevée et le risque de pénurie des réserves de lithium orientent la recherche vers des solutions alternatives à faible coût.

Ainsi, les batteries sodium-ion font actuellement l'objet de recherches approfondies en tant qu'alternative aux batteries lithium-ion pour les applications de stockage d'énergie à grande échelle, en raison du prix plus bas, de leur caractère écologique et de l'abondance naturelle des ressources en sodium [34-35].

Malgré que les accumulateurs au sodium ou sodium-ion aient fait l'objet de travaux dans les années 70, ils bénéficient d'un regain d'intérêt majeur depuis 2011, comme en témoigne le nombre de publications croissant qui leur sont consacrées, avec environ 130 articles pour la seule année 2014 (Fig. 1.8). Cet élan s'est également manifesté par la tenue en 2013 du premier congrès international consacré aux accumulateurs Na-ion. Cet intérêt est suscité par le besoin d'alternatives viables à l'utilisation du lithium.

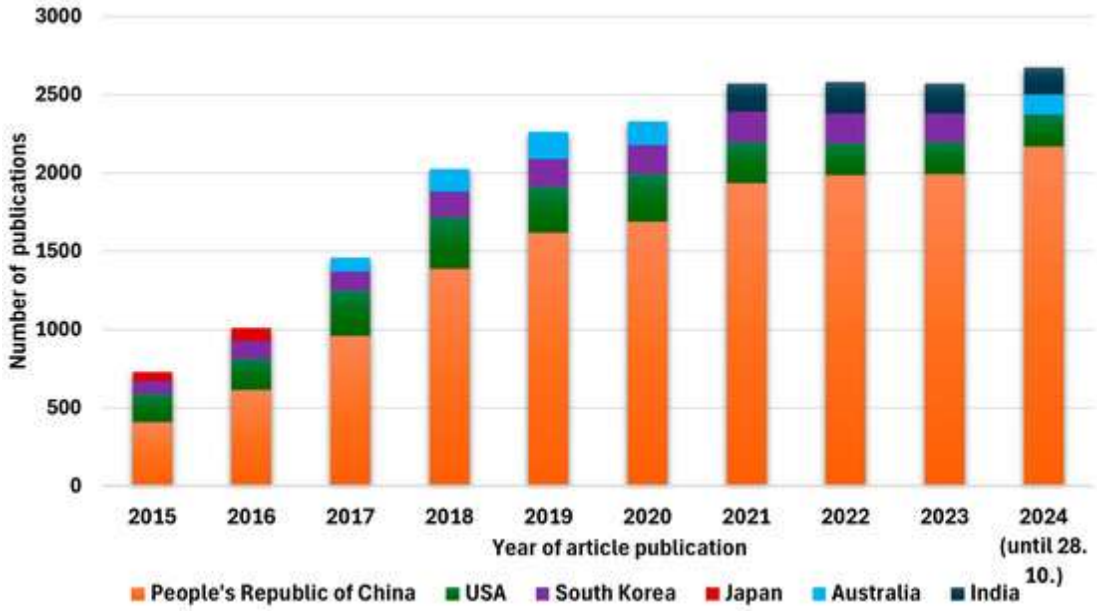


Fig. 1.8: Evolution du nombre de publications dédiées à l'emploi du Na pour le stockage de l'énergie et les dates clés.

1.2.2. Les piles à combustible à oxydes solides

1.2.2.1. Définition et principe de fonctionnement

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques capables de transformer l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique en une seule étape.

Contrairement à une pile métal-ion ou une batterie, une pile à combustible a la capacité de produire de l'énergie de façon infinie tant que le combustible et l'oxydant sont fournis aux électrodes. Seule la dégradation ou le mauvais fonctionnement des composants limite la durée de fonctionnement pratique des piles à combustible.

Les piles à combustible à oxydes solides sont basées sur la capacité de certains oxydes à permettre le transport d'ions oxyde, comme le montre la Fig. 1.9.

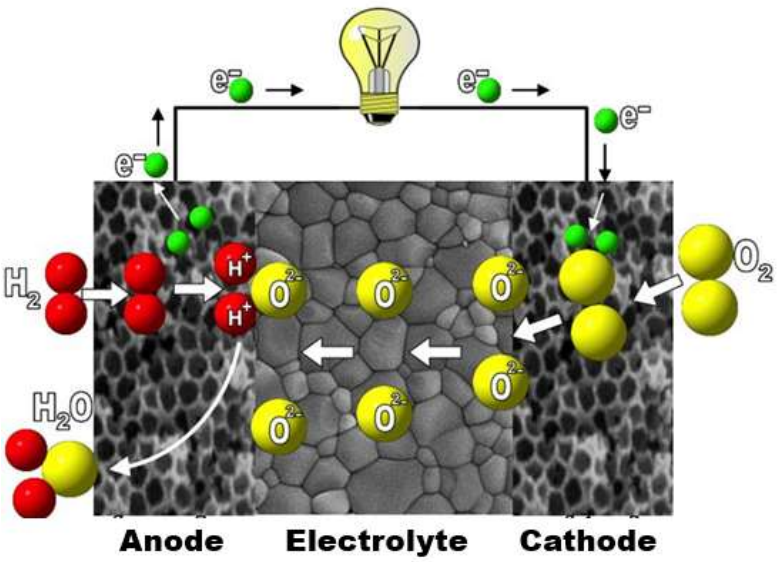


Fig. 1.9. Schéma d'une pile à combustible à oxyde solide (*SOFC*) avec électrolyte conducteur d'ions O^{2-}.

Une pile à combustible à oxydes solides est composée de trois éléments principaux : deux électrodes (anode et cathode) et un électrolyte solide (Fig. 1.9). À des températures modérément élevées, le combustible (H_2, CO ou méthane) fourni à l'anode est oxydé, libérant des électrons qui circulent dans un circuit externe, générant ainsi un courant électrique (Eq. 1.1), et provoquant simultanément la réduction d'un oxydant pour former des ions oxyde qui traversent l'électrolyte jusqu'à l'anode (Eq. 1.2), où ils se combinent avec les protons pour former uniquement de l'eau comme produit de réaction (Eq. 1.3).

$$\text{Anode :}\begin{cases} H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e' \\ CO + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e' \\ CH_4 + 4O^{2-} \longrightarrow 4H_2O + CO_2 + 2e' \end{cases} \quad \text{(Eq.1.1)}$$

$$\text{Cathode :} \quad O_2 + 4e' \longrightarrow 2O^{2-} \quad \text{(Eq.1.2)}$$

$$\text{Réaction globale :} \quad H_{2\,(g)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(g)} \quad \text{(Eq.1.3)}$$

Au sein des piles SOFC, on distingue un autre type de piles à combustible qui fonctionne avec des électrolytes conducteurs de protons à température intermédiaire. Dans ce cas, les protons générés par la réaction d'oxydation à l'anode sont transportés à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode, où ils réagissent avec les ions oxyde pour former de l'eau, tandis que les électrons circulent dans le circuit externe de l'anode vers la cathode. La Fig. 1.10 présente un schéma du fonctionnement d'une pile à électrolyte conducteur protonique.

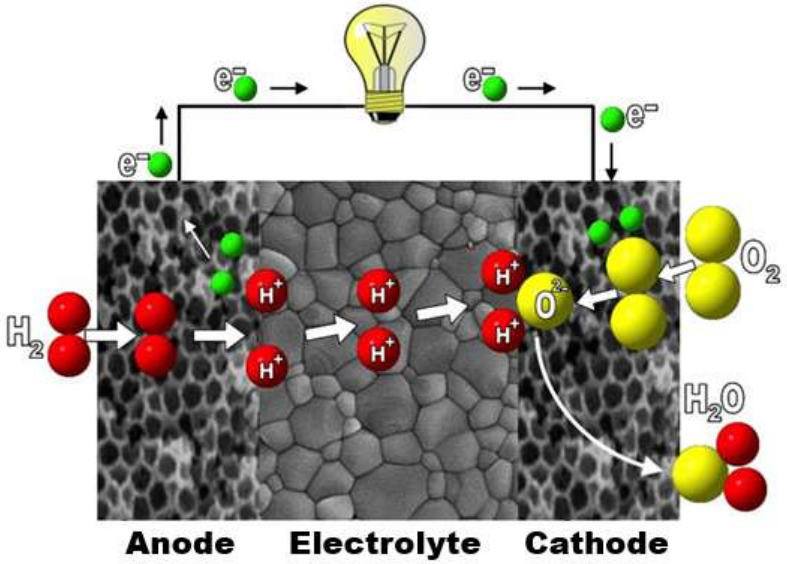


Fig. 1.10. Schéma d'une pile à combustible à oxyde solide (*SOFC*) avec un électrolyte conducteur de protons.

Le principal avantage des piles à conduction protonique, comparées à celles à conduction par ions oxyde, est leur température de fonctionnement plus basse, autour de 500 à 600 °C. Cela est dû à la plus grande mobilité des protons, et donc à une énergie d'activation plus faible. De plus, le fait que la formation de l'eau se produise à l'interface cathode-électrolyte évite la dilution du combustible à l'anode, augmentant ainsi le rendement de la pile.

1.2.2.2. Composants d'une pile à combustible à oxyde solide

1.2.2.2.1. Les matériaux d'électrodes

Les matériaux utilisés pour la cathode et l'anode doivent répondre à des exigences similaires. La cathode doit notamment présenter une bonne conductivité mixte (ionique et électronique), une porosité élevée, ainsi qu'une activité catalytique suffisante pour la réduction de l'oxydant. De son côté, l'anode, où se produit l'oxydation électrochimique du combustible, doit également être un conducteur mixte afin d'assurer le transport des ions et des électrons.

La cathode est responsable de fournir les sites de réaction où se produit la réduction de l'oxygène pour générer les ions oxyde. Le matériau de cathode le plus utilisé est la pérovskite $(La,Sr)MnO_3$.

Le matériau d'anode le plus utilisé est le cermet Ni-YSZ, bien que celui-ci présente des problèmes de dépôt de carbone lorsqu'il fonctionne directement avec des hydrocarbures à haute température. C'est pourquoi plusieurs matériaux d'anode sont à l'étude pour éviter cet inconvénient, comme les pérovskites simples ou doubles : $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$-δ et Sr_2MgMoO_6 [36-37].

1.2.2.2.2. Electrolyte

La fonction principale de l'électrolyte dans les piles *SOFC* est de séparer l'oxydant du combustible et de permettre la diffusion des ions oxyde ou des protons (H^+) entre la cathode et l'anode, où ils participent à l'oxydation électrochimique du combustible. Par conséquent, un bon électrolyte doit répondre aux exigences suivantes pour fonctionner correctement dans une pile à combustible à oxyde solide :

- **Stabilité et étanchéité :** L'électrolyte doit être étanche aux gaz afin d'éviter tout mélange entre les différents gaz. Il doit donc présenter une densité relative proche de 100 % et être stable mécaniquement et chimiquement, aussi bien dans l'atmosphère réductrice du côté de l'anode que dans l'atmosphère oxydante du côté de la cathode.
- **Conductivité :** Il est essentiel que l'électrolyte possède une conductivité ionique élevée, et ce à la température la plus basse possible, afin de minimiser les pertes ohmiques. En parallèle, sa conductivité électronique doit rester faible pour éviter le passage direct des électrons à travers l'électrolyte, ce qui entraînerait une chute de tension et une perte de puissance produite.

- **Compatibilité :** L'électrolyte doit être chimiquement et physiquement compatible avec les matériaux des électrodes aux températures de fonctionnement et de mise en forme des piles, afin d'éviter la formation de phases intermédiaires à l'interface électrode-électrolyte, susceptibles d'altérer les performances de la pile. Il doit également présenter des coefficients de dilatation thermique similaires à ceux des autres composants, afin d'éviter la formation de fissures lors des cycles thermiques.

a) Structures cristallines des électrolytes pour SOFC

La conduction des ions oxyde est une propriété que l'on retrouve uniquement dans certains électrolytes oxydes possédant des structures et caractéristiques spécifiques. Parmi les électrolytes les plus connus, on peut citer : les structures fluorite (CeO_2, ZrO_2), les pérovskites à base de $LaGaO_3$, les matériaux à structure pyrochlore ($A_2B_2O_7$), les brownmillerites ($Ba_2In_2O_5$), ainsi que les électrolytes basés sur les LAMOX ($La_2Mo_2O_9$). Les électrolytes à conduction protonique sont plus rares, les plus étudiés étant les pérovskites à base de $BaCeO_3$ et de $BaZrO_3$.

- **Structure de de type Fluorite**

Les électrolytes à structure fluorite ont été les plus largement étudiés. Un grand nombre de travaux portant sur la zircone stabilisée pour des applications dans les piles à combustible à oxyde solide. Il existe essentiellement deux familles d'électrolytes à structure fluorite : ceux à base de zircone (ZrO_2) et ceux à base de céria (CeO_2) dopée. Ces deux matériaux possèdent une structure cubique à faces centrées (*fcc* : *face-centred cubic*), avec les ions métalliques situés aux sommets et au centre des faces du cube, et les anions occupant toutes les cavités tétraédriques (Fig. 1.11) [38]. Ces composés ne présentent pas de lacunes d'oxygène intrinsèques ; il est donc nécessaire d'introduire un dopant ayant un état d'oxydation inférieur à celui du Zr^{4+} et du Ce^{4+} afin de créer des lacunes d'oxygène et d'augmenter la conductivité ionique (Fig. 1.11).

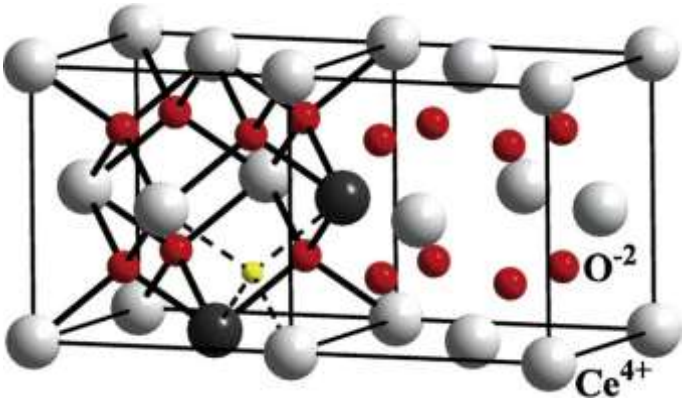


Fig. 1.11. Structure cristalline de la CeO_2 non dopée (cube de droite) et la CeO_2 dopée avec un lanthanide Ln^{+3} (cube de gauche), comportant une lacune d'oxygène (petite sphère jaune).

L'oxyde de zirconium existe sous trois polymorphes différents selon la température : monoclinique, tétragonal et cubique. À température ambiante, la zircone présente une structure monoclinique, qui devient tétragonale à environ 1170 °C, puis cubique à 2370 °C comme illustré à la Fig. 1.12 [39].

L'ajout de dopants dans la structure du ZrO_2 permet de stabiliser la structure fluorite cubique à température ambiante. Les dopants les plus couramment utilisés pour stabiliser la zircone sont: CaO, Y_2O_3, MgO, Sc_2O_3 ainsi que d'autres oxydes de terres rares, avec des niveaux de substitution compris entre 8 et 12 % [40-41]. Ces substitutions entraînent la création de lacunes d'oxygène extrinsèques pour compenser l'excès de charge, ce qui favorise la mobilité des ions oxyde via ces lacunes.

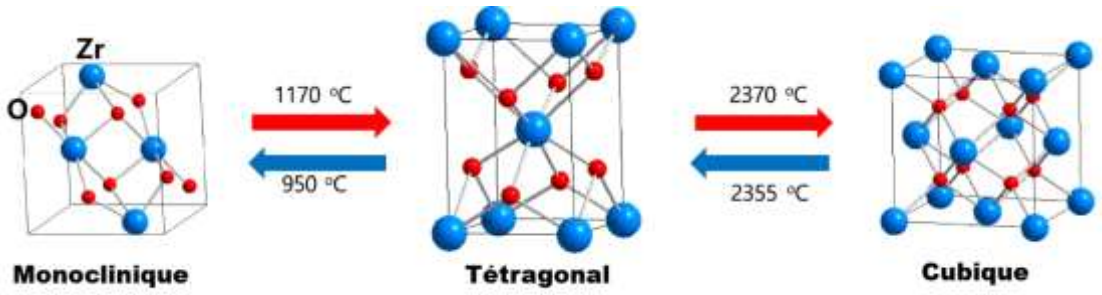


Fig. 1.12. Différentes structures cristallines de la zircone en fonction de la température (réutilisée avec permission).

La conductivité ionique maximale des matériaux à base de ZrO_2 est atteinte lorsque la concentration en dopants est proche du minimum nécessaire pour stabiliser complètement la structure fluorite cubique [42]. De plus, la conductivité dans la zircone stabilisée est d'autant plus élevée que le rayon ionique du substituant est

proche de celui du Zr^{4+} (0,84 Å), la substitution par Sc^{3+} (0,87 Å) donnant ainsi les valeurs de conductivité les plus élevées.

Les électrolytes à base de zircone stabilisée à l'oxyde de scandium présentent des valeurs de conductivité plus élevées. Toutefois, ces matériaux présentent plusieurs inconvénients, tels que le coût élevé du scandium et un vieillissement prématuré du matériau à haute température. Par conséquent, la composition la plus couramment utilisée, en raison de sa plus grande stabilité à la fois mécanique et chimique, est la zircone dopée à 8 % de Y_2O_3, connue sous le nom de YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{0.92}$). Cependant, sa conductivité n'atteint 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ qu'au-dessus de 1000 °C [43], ce qui implique que ce matériau doit fonctionner à très haute température pour obtenir un rendement élevé.

Ces températures de fonctionnement élevées posent plusieurs problèmes déjà évoqués, tels que l'instabilité mécanique, le vieillissement prématuré des matériaux, des réactions indésirables entre les différents composants de la pile, et limitent également le choix d'électrodes plus économiques qui pourraient fonctionner à basse température.

Les électrolytes à base d'oxyde de cérium font l'objet de nombreuses études, car ils présentent une conductivité ionique plus élevée que le YSZ à des températures plus basses, ainsi qu'un coût inférieur comparé à d'autres électrolytes pour basse température, tels que ceux basés sur la structure pérovskite, comme $LaGaO_3$.

Dans la céria, le rayon ionique de Ce^{4+} est suffisamment grand pour permettre une large substitution par des dopants. Toutefois, les meilleurs dopants sont ceux dont le rayon ionique est le plus proche de celui du Ce^{4+}, tels que Sm^{3+} et Gd^{3+}. Par exemple, la composition $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ présente une conductivité ionique de 0,01 $S \cdot cm^{-1}$ à 500 °C [44-46].

Le principal inconvénient de l'utilisation de la céria dopée comme électrolyte dans les *SOFC* réside dans la réduction partielle du Ce^{4+} en Ce^{3+} dans les conditions réductrices de l'anode (Steele 2000). Cela entraîne deux effets majeurs : d'une part, une augmentation significative et indésirable de la conductivité électronique de type-n, par transfert d'électrons entre atomes de cérium voisins ayant des états d'oxydation différents ; d'autre part, une expansion de la maille cristalline due au rayon ionique plus grand du Ce^{3+} par rapport au Ce^{4+}, ce qui entraîne inévitablement des problèmes mécaniques [47]. Par conséquent, l'utilisation de la céria comme électrolyte est limitée à un intervalle de basses températures, en dessous de 600 °C, où ces problèmes sont minimisés.

♦ Structure de type Perovskite

Le premier à avoir découvert la conductivité des ions oxyde dans les matériaux de type pérovskite fut Takahashi *et al*., à travers des études sur l'aluminate de lanthane dopé au calcium [48], ouvrant ainsi la voie à des recherches approfondies, parmi lesquelles celles de Goodenough, qui a caractérisé un grand nombre de pérovskites et identifié le galate de lanthane dopé ($LaGaO_3$) comme l'un des plus performants [49].

Différents dopants ont été introduits dans la structure du $LaGaO_3$ afin d'augmenter la concentration de lacunes d'oxygène, aussi bien sur les sites La^{3+} que Ga^{3+} [50-51]. En suivant le principe selon lequel une distorsion minimale du réseau favorise une plus grande mobilité des ions oxyde, il a été montré que l'introduction de Sr^{2+} conduit à une conductivité supérieure à celle obtenue avec du calcium ou du baryum.

La composition optimale est atteinte par un double dopage sur les sites A et B de la pérovskite, avec la formule $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM) (Fig. 1.13), dont la conductivité atteint 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ à 800 °C [52].

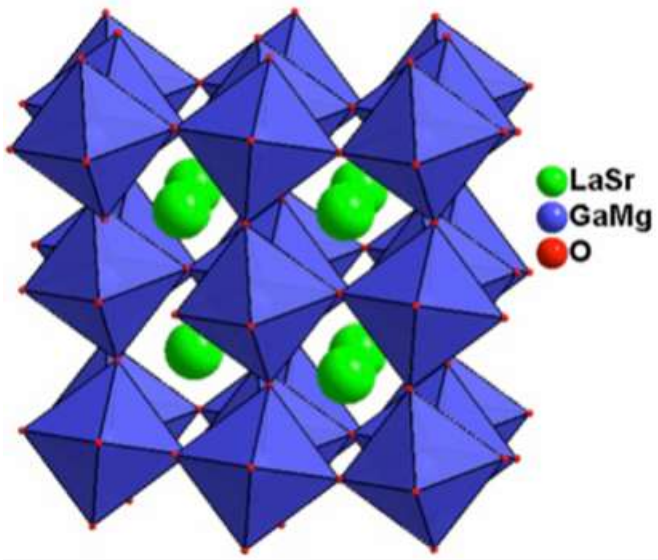


Fig. 1.13. Structures cristalline de LSGM ($LaGaO_3 \longrightarrow La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$). (réutilisée avec permission)

Les inconvénients des matériaux à base de $LaGaO_3$ incluent la possible réduction et volatilisation de l'oxyde de gallium, ainsi que la formation de phases indésirables, aussi bien lors de la synthèse que sous atmosphère réductrice. À cela s'ajoutent le coût élevé du gallium et une réactivité importante avec des électrodes de type pérovskite ou des anodes métalliques, telles que le nickel.

D'autres pérovskites présentant une conductivité ionique modérée et de formule générale $LnBO_3$ (où Ln représente un lanthanide, et B = Al, In, Sc) suscitent un intérêt notable depuis de nombreuses années, en particulier les aluminates, en raison de leur coût réduit et de leur haute stabilité en conditions réductrices. Toutefois, leur conductivité ionique reste inférieure à celle des matériaux de référence tels que LSGM et YSZ [48], et ils présentent également une faible aptitude à la frittabilité.

- **Structure de de type Pyrochlore**

Les composés à structure pyrochlore, de formule générale $A_2B_2O_7$, dérivent du minéral $Ca_2Nb_2O_6F$. Leur structure peut être considérée comme une structure de type fluorite $(A,B)O_2$, comportant une vacance d'oxygène par formule unitaire. Les cations A et B forment deux sous-réseaux tétraédriques indépendants et entrelacés. La Fig. 1.14 illustre cette structure, notamment la coordination polyédrique BO_6.

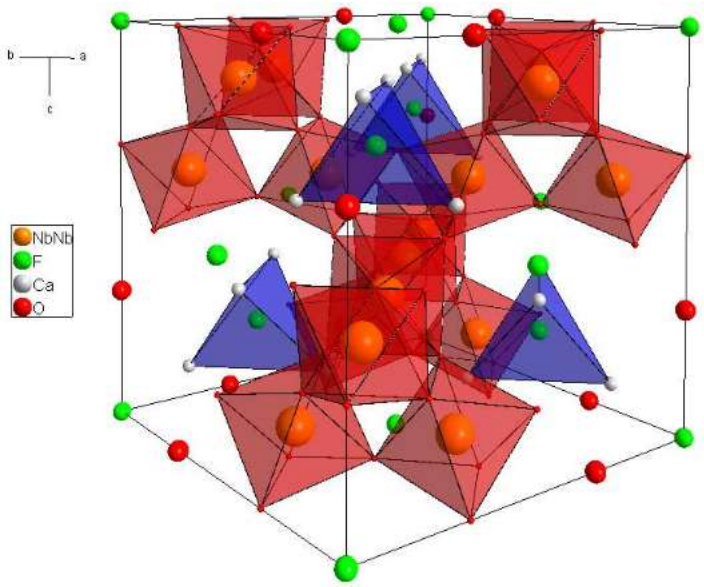


Fig. 1.14. Structure de type pyrochlore (réutilisée avec permission).

Les valeurs de conductivité les plus élevées ont été obtenues pour les systèmes $Gd_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$, proposés par le groupe de H. Tuller du MIT. La conductivité ionique de $Gd_2Ti_2O_7$ augmente en présence d'un dopant accepteur, tel que le calcium, substitué sur les sites Gd. Les valeurs maximales de conductivité, pour x = 0,1 à 0,3, sont de l'ordre de 3,3 à 4,9 × 10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ à 1000 °C [53-54].

En parallèle, le dopage sur les sites B de la structure pyrochlore constitue également une stratégie efficace pour améliorer la conduction ionique. Par exemple, les titanates de formule générale $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-\delta}$ présentent des valeurs élevées de conductivité ionique [55].

- **Électrolytes à structure de type Brownmillerite**

La structure des électrolytes de type brownmillerite est caractérisée par des couches alternées de pérovskites, où les octaèdres BO_6 partagent leurs sommets avec des couches de tétraèdres BO_4 (Fig. 1.15) [56]. Certaines de ces phases subissent une transition de phase accompagnée d'un désordre significatif dans le sous-réseau oxygène, comme observé pour le $Ba_2In_2O_5$. Cette transition rend floue la distinction entre la structure brownmillerite désordonnée et la pérovskite déficiente en oxygène.

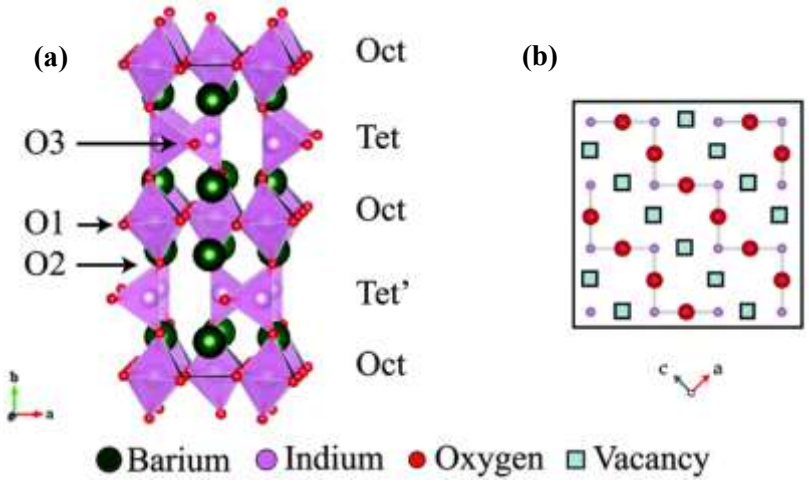


Fig. 1.15. (a) Structure cristalline de la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ (b) Représentation schématique de la couche O3 montrant l'ordre des lacunes O (réutilisée avec permission).

Les premières études sur la conductivité ionique des brownmillerites ont été réalisées par Goodenough et al. sur la phase $Ba_2In_2O_5$ [57]. À 800 °C, la conductivité est proche de 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$, puis elle augmente brutalement avec la température, atteignant environ 0,1 $S \cdot cm^{-1}$ au-delà de ce seuil. Cette hausse est liée à une transition de phase ordre–désordre dans le sous-réseau d'oxygène, correspondant au passage d'une structure pérovskite ordonnée à une pseudo-pérovskite désordonnée.

La substitution de In^{3+} par des cations tétravalents tels que Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, ou encore le remplacement partiel de Ba^{2+} par La^{3+}, permet de stabiliser la pérovskite cubique désordonnée, ce qui améliore le transport ionique dans une plage de

températures intermédiaires, avec des conductivités supérieures à celles des matériaux à base de zircone.

De nombreuses brownmillerites présentent également une haute conductivité protonique en atmosphère humide, entre 300 et 700 °C [49]. Cependant, l'instabilité de ces céramiques dans cette atmosphère, combinée à leur forte réactivité avec le CO_2 ambiant et leur réduction facile, complique leur utilisation comme électrolytes.

- **Électrolytes à base de $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX)**

Une autre famille d'électrolytes solides particulièrement intéressante est celle des matériaux à base de molybdate de lanthane ($La_2Mo_2O_9$), qui présentent une structure cristalline distincte de celle des électrolytes traditionnels. Ce composé est caractérisé par une transition de phase réversible à environ 580 °C, de type ordre–désordre, résultant d'une réorganisation du sous-réseau d'oxygène [58-59]. Lors de cette transition de phase, la conductivité ionique augmente de près de deux ordres de grandeur, atteignant une valeur de 6×10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ à 800 °C, comparable à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

Le polymorphe β, de haute conductivité, peut être décrit comme un réseau d'antitétraèdres [OLa_3Mo] reliés entre eux, formant des canaux dans lesquels se trouvent les atomes d'oxygène O_2 et O_3, responsables de la mobilité des ions oxyde dans la structure (voir Fig. 1.16).

En revanche, le polymorphe α, stable à basse température, présente une superstructure 2×3×4 dérivée du polymorphe β, avec une légère distorsion de type monoclinique.

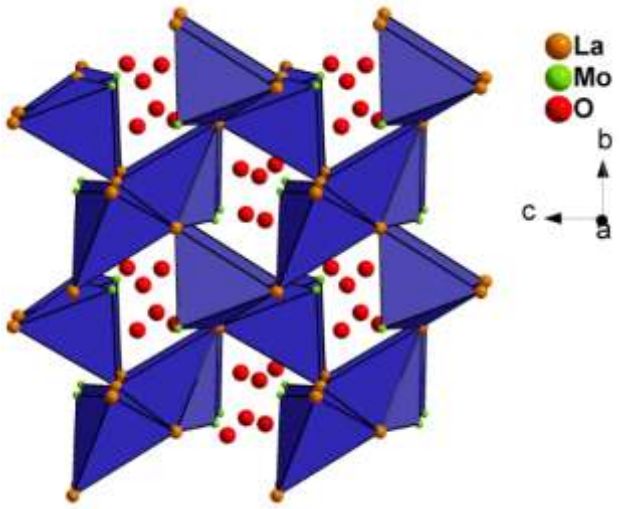


Fig. 1.16. Structure du β-$La_2Mo_2O_9$, formée par des antitétraèdres rigides [OLa_3Mo].

Afin de stabiliser le polymorphe β, actif à haute température, et d'améliorer sa stabilité en atmosphère réductrice, divers dopants ont été partiellement substitués sur les sites La et Mo de la structure du $La_2Mo_2O_9$, donnant lieu à une nouvelle classe de conducteurs ioniques connue sous le nom de LAMOX, de formules générales $La_{1-x}A_xMo_2O_9$ (A = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}) et $La_2Mo_{2-\gamma}B_\gamma O_9$ (B = Re^{6+}, S^{2-}, W^{6+}, Cr^{6+}, V^{5+}) [60-61].

Parmi les dopants étudiés, le tungstène (W) est l'un des plus prometteurs, car il améliore significativement la stabilité du matériau dans des conditions réductrices, en raison de son état de réduction moins prononcé comparé à celui du molybdène [62-63].

Le principal inconvénient des matériaux LAMOX réside dans leur faible stabilité en atmosphère réductrice, en raison de la réduction facile du Mo^{6+} vers des états d'oxydation inférieurs. Ce phénomène entraîne, d'une part, une contribution électronique significative à la conductivité, et d'autre part, un changement structural pouvant aller jusqu'à l'amorphisation du matériau.

- **Structure du $BaCeO_3$ et $BaZrO_3$**

Les premières études cristallographiques réalisées sur le $BaCeO_3$ ont été menées en 1934 par Hoffman et ces collaborateurs [64], bien que la structure n'ait été résolue qu'en 1972 par Jacobson [65]. La conduction protonique dans ces matériaux n'a été découverte qu'en 1980, grâce aux travaux menés par Iwahara *et al*. Depuis lors, de nombreuses études ont été consacrées à leur structure, à leurs propriétés de transport et à leur stabilité chimique [66-67].

Le cérate de baryum pur présente différentes transitions de phase à haute température. La structure et les transitions de phase ont été étudiées à l'aide de nombreuses techniques : diffraction des rayons X, diffraction de neutrons, spectroscopie Raman, etc. [68-70]. Les différentes structures adoptées par le $BaCeO_3$ en fonction de la température sont représentées dans la Fig. 1.17.

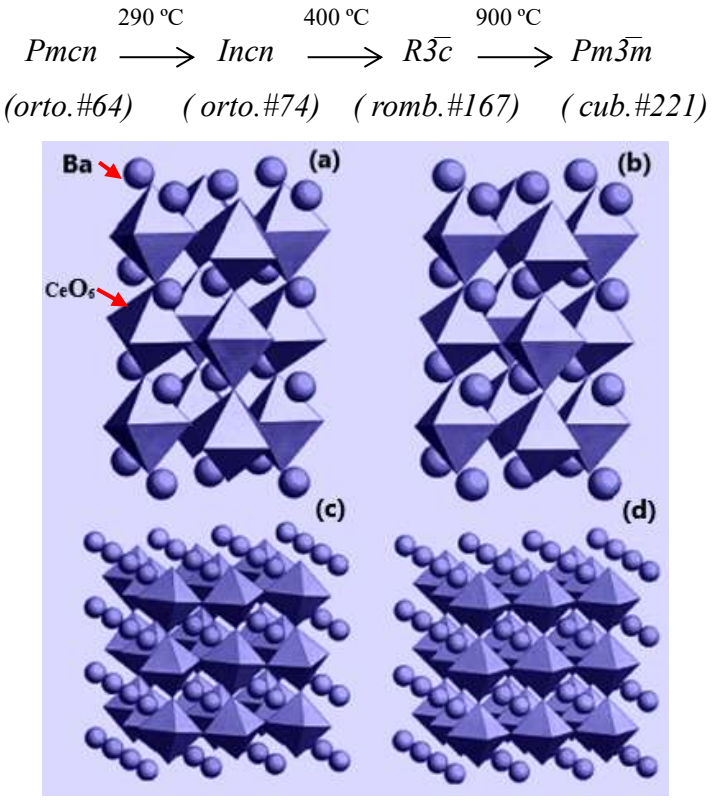


Fig. 1.17. Les structures cristallines du $BaCeO_3$ a températures distinctes : **(a)** à 200 ºC, **(b)** à 300 ºC, **(c)** à 500 ºC et **(d)** à 950 ºC (réutilisée avec permission).

Pour augmenter la conductivité ionique dans les cérates de baryum, différentes substitutions ont été réalisées, notamment sur le site occupé par le Ce^{4+}, afin de créer des lacunes en oxygène. Les métaux les plus utilisés comme dopants sont des éléments lanthanides à état d'oxydation +3, tels que Nd^{3+}, Gd^{3+} et Sm^{3+} [71-72], bien que le dopant le plus utilisé soit Y^{3+}.

En général, les dopants ayant un plus petit rayon ionique produisent une moindre distorsion de la maille cristalline dans le $BaCeO_3$, ce qui conduit à des valeurs de conductivité plus élevées. Les cérates de baryum sont les électrolytes céramiques qui présentent les valeurs les plus élevées de conductivité protonique en dessous de 600 °C.

Au-dessus de 800 °C, la contribution des ions oxyde (O^{2-}) à la conductivité totale devient plus importante, et une conductivité électronique de type p significative est également observée dans cette région de haute température. Ces matériaux pourraient donc être utilisés comme conducteurs protoniques dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnant en dessous de 800 °C, où la conductivité ionique est majoritaire.

Cependant, ces matériaux ne sont pas exempts d'inconvénients. Parmi les plus importants, on peut citer les températures élevées de synthèse et de densification, pouvant atteindre 1600 °C, lorsque la méthode conventionnelle à l'état solide est utilisée. Ces hautes températures de frittage entraînent une perte partielle de BaO par évaporation ainsi qu'une ségrégation de CeO_2 [73]. Une façon de réduire la température de préparation de ces matériaux consiste à utiliser des méthodes de synthèse par précurseurs. Une autre stratégie consiste à introduire de petites quantités de métaux de transition comme additifs de frittage, ce qui permet de réduire considérablement la température de frittage, à des valeurs comprises entre 1300 et 1400 °C. Parmi les différents additifs de frittage étudiés, le zinc (Zn) et le cobalt (Co) semblent être les plus efficaces [74-75]. Sans aucun doute, le principal inconvénient des électrolytes à base de $BaCeO_3$, pour des applications pratiques, est leur faible stabilité face à la carbonatation. Ces matériaux se décomposent complètement en carbonate de baryum ($BaCO_3$) et oxyde de cérium (CeO_2) dans une atmosphère riche en CO_2, ce qui limite leur utilisation avec des hydrocarbures comme carburant. Par conséquent, pour que les cérates de baryum soient compétitifs face à d'autres électrolytes tels que la cérie ou la zircone dopée, il est nécessaire de résoudre les problèmes de densification et de stabilité en atmosphère de CO_2.

Les zirconates de baryum ont également fait l'objet de nombreuses études au fil des ans, en raison de leur plus grande stabilité à haute température et en atmosphère de CO_2, comparativement au $BaCeO_3$. Le $BaZrO_3$ présente une structure cristalline cubique, similaire à celle du $BaCeO_3$, avec un groupe spatial Pm-3m. Le principal inconvénient du $BaZrO_3$ réside dans sa température de densification élevée, pouvant atteindre 1800 °C, ainsi que dans sa forte résistance électrique aux joints de grains [76]. Pour surmonter ce problème, on étudie actuellement les phases du système $BaZr_{1-x}Ce_xO_{3-\delta}$, qui présentent une température de densification plus basse lorsque la teneur en zirconium diminue, ainsi qu'une résistance moindre aux joints de grains et une meilleure stabilité en atmosphère de CO_2 [77-78].

1.2.2.3. Problématique et motivation des travaux sur les électrolytes de SOFC

Une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est un dispositif électrochimique en céramique qui convertit directement l'énergie chimique du carburant en énergie électrique avec un rendement élevé et de faibles émissions de CO_2 [79-80]. Ces piles céramiques sont parmi les solutions les plus propres et prometteuses pour atteindre une

société neutre en carbone. Grâce à leur fonctionnement à haute température, ces piles céramiques offrent en outre une efficacité énergétique nettement supérieure à celle des piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ou des piles alcalines, avec des rendements électriques pouvant dépasser 60 % en mode simple et atteindre des valeurs encore plus élevées en cogénération. Les SOFC se divisent en deux catégories selon le type de porteur de charge dans l'électrolyte : les SOFC classiques utilisant des conducteurs d'ions oxyde (O-SOFC), tels que le matériau le plus couramment utilisé, le ZrO_2 dopé au Y_2O_3, apprécié pour sa bonne conductivité ionique (0,1 S/cm) et sa stabilité à 1000 °C, ainsi que la céria dopée [81-82], et les piles à combustible céramiques protoniques (PCFC) qui utilisent des céramiques conductrices de protons comme électrolytes [83-84]. Cependant, en raison des températures élevées de fonctionnement (700–1000 °C) des SOFC classiques, des efforts de recherche importants ont été menés pour développer des électrolytes conducteurs de protons et ainsi réduire la température de fonctionnement des SOFC à moins de 600 °C. Cette réduction améliore la compatibilité thermique des matériaux, diminue les coûts de fabrication et de matériaux, et favorise la commercialisation de cette technologie.

1.3. Conductivité ionique des matériaux céramiques

L'électricité peut être transportée dans les matériaux sous forme de charges portées par des ions. Cette conduction ionique, couramment observée dans les liquides ioniques et les solutions électrolytiques, a également été mise en évidence dans certains solides dès la fin du XX^{e} siècle. Elle est une caractéristique de certains cristaux à liaisons ioniques, tels que NaCl, KBr ou AgBr, qui présentent une bonne conductivité uniquement à l'état fondu ou dissous, car les ions sont alors libres de se déplacer.

À l'état solide, les ions y sont fortement liés dans le réseau cristallin, et la conductivité ionique devient notable (souvent > 10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$) que lorsque la température dépasse environ la moitié de leur température de fusion (exprimée en kelvins) [85]. Ce comportement est lié à l'activation thermique de la mobilité ionique dans le réseau cristallin.

1.3.1. Bref historique

La capacité de certains solides à conduire le courant électrique est bien connue, comme en témoigne l'existence même des métaux, dont la conductivité ≈ 10^5 S.cm^{-1}. Cette propriété a longtemps été exclusivement attribuée au mouvement des électrons. L'apport des ions dans la conductivité de certains solides n'a été mis en évidence qu'au XIX^e siècle. C'est notamment Michaël Faraday qui note en 1834 [86] que certains solides comme Ag_2S et PbF_2 présentent un accroissement de leurs propriétés de conduction lorsqu'ils sont portés à haute température et ce, avant même l'incandescence ou la fusion [87]. Ces résultats sont plutôt contre-intuitifs dans le cas de milieux non liquides ou non fondus, en particulier pour des solides cristallins au réseau ordonné. Il convient donc de comprendre les mécanismes à l'origine des mouvements des espèces chargées, des ions en l'occurrence, dans les solides.

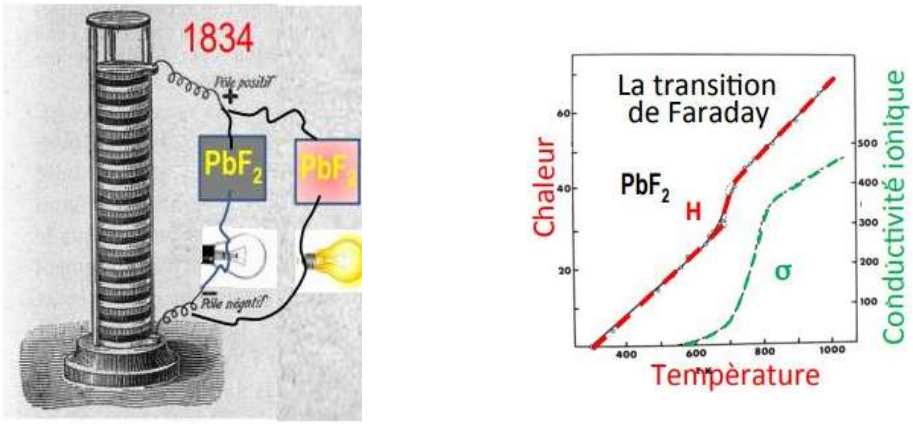


Fig. 1.18: (a) conduction de courant électrique dans PbF_2 (b) variation de la conductivité ionique et la chaleur de PbF2 en fonction de la température.

1.3.2. Mécanisme de conduction ionique dans les solides

La conductivité électrique est une conséquence du mouvement des porteurs de charge, des ions ou des électrons ou à défaut des trous, entraînée par un champ électrique.

Dans le cas de la conduction ionique, le mouvement des ions se produit par une succession de sauts thermiquement activés au-dessus de barrières de potentiel, permettant aux ions de se déplacer entre des sites cristallographiques équivalents.

Ces barrières énergétiques sont déterminées par la structure locale du matériau (géométrie du réseau, interactions ioniques, défauts...), et leur hauteur peut être modifiée par l'application d'un champ électrique, facilitant ainsi la migration ionique.

Par ailleurs, la conductivité (σ) associée aux porteurs de charge peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma = nq\mu \quad \text{(Eq 1.1)}$$

Où n est la densité volumique de porteurs de charge mobiles, q la charge électrique de l'espèce mobile et μ sa mobilité.

La densité de porteurs de charge mobiles par unité de volume est thermiquement activée. Sa dépendance avec la température suit la loi d'Arrhenius :

$$n = Cexp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) \quad \text{(Eq 1.2)}$$

Où E_c est l'énergie de création de porteurs mobiles, C la densité totale de porteurs de charge par unité de volume, k_B la constante de Boltzman et T la température.

D'autre part, l'expression de la mobilité est déduite du coefficient de diffusion D de l'ion à partir de la loi de Nernst-Einstein :

$$\mu\, k_B T = ZeD \quad \text{(Eq 1.3)}$$

Avec D est le coefficient de diffusion de l'espèce chargée considérée, Z est le nombre de charges portées par l'espèce et e est la charge élémentaire, soit $1{,}602\times10^{-19}$ C.

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D = \frac{q}{k_B T} \gamma\lambda^2 \nu \quad \text{(Eq 1.4)}$$

Où γ est la probabilité de saut de l'ion entre deux sites voisins, λ est la distance du saut de la charge d'un site à l'autre et ν la fréquence de saut de l'ion mobile qui est aussi thermiquement activée :

$$\nu = \nu_0 exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad \text{(Eq 1.5)}$$

avec ν_0 est la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre et E_m est l'énergie de migration des porteurs mobiles.

Ainsi, en combinant les équations de σ (1), n (2) et μ (3), la conductivité électrique peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \frac{Cq^2}{k_B T} \gamma \lambda^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_C + E_m}{k_B T}\right) \quad \text{(Eq 1.6)}$$

où la somme de E_c et E_m représente l'énergie d'activation macroscopique E_a mesurée.

Le plus souvent la conductivité (σ), réécrite de façon plus simplifiée, permet de retrouver une loi phénoménologique de type Arrhenius :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{(Eq 1.7)}$$

Avec σ la conductivité en $S.cm^{-1}$, σ_0 le facteur pré-exponentiel en $S.cm^{-1}.K$ et E_a l'énergie d'activation en eV.

La lecture de l'évolution de la conductivité en fonction de la température permet de déduire la valeur de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel. Ce dernier, issue des mesures électriques, dépend de la densité totale de porteurs de charge C, de la distance moyenne du saut λ et de la fréquence moyenne d'apparition du saut ν_0 qui sont directement liés aux caractéristiques structurales du matériau.

1.4. Objectifs et méthodologies

Les matériaux polyanioniques constituent aujourd'hui une classe de composés d'intérêt majeur dans le développement d'électrolytes solides pour les batteries tout solide et les piles à combustible, en raison de leur potentiel à répondre aux exigences de performance des dispositifs électrochimiques avancés. Motivé par cette perspective, le travail de recherche présenté dans cette thèse vise la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux céramiques polyanioniques, dans le but d'identifier des électrolytes solides performants adaptés aux batteries et aux piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire.

Les objectifs spécifiques du projet de thèse sont :

- Synthèse des matériaux d'oxydes solides par différentes méthodes (céramique, sol-gel, liophilization, auto-combustion, etc…)
- Les efforts de synthèse seront complétés par une étude de la structure cristalline des matériaux à l'aide de méthodes de caractérisation telles que la diffractométrie des rayons X (DRX), la microscopie électronique, etc….
- Caractérisation microstructurale des matériaux afin d'établir une corrélation entre la microstructure et les performances électrochimiques.
- Étude des propriétés électrochimiques des conducteurs protoniques par spectroscopie d'impédance complexe (SIC).
- Simulation des chemins de migration des ions mobiles dans la structure cristalline par le modèle BVSE et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour recueillir davantage d'informations sur les propriétés de conduction ionique qui sont hors de portée des études expérimentales.

1.5. Organisation de la thèse

À la suite de nos efforts de synthèse, six nouveaux composés ont pu être isolés, parmi lesquels figurent **$Na_3Al_3(AsO_4)_4$**, **$NaNi_2As_3O_{10}$**, ainsi que **$NdInO_3$**, un oxyde de type pérovskite. Ces phases cristallines présentent des topologies variées, reflétant la diversité structurale recherchée, et constituent une base prometteuse pour l'étude de leurs propriétés conductrices et de leur potentiel pour les applications visées.

Ce manuscrit s'articule en cinq parties :

Le premier chapitre introduit les principes fondamentaux du fonctionnement des dispositifs électrochimiques, ainsi que les critères de performance associés à chacun de leurs composants. Il présente également des exemples de matériaux de référence en matière de conducteurs ioniques, notamment pour les batteries et les *SOFC*. Par ailleurs, le mécanisme de conduction ionique dans les solides est également abordé dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est, dans un premier temps, consacré à la description des méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des oxydes céramiques, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation structurale et microstructurale mises

en œuvre au cours de ce travail de recherche. Dans un second temps, la technique électrochimique utilisée pour la caractérisation des matériaux, la spectroscopie d'impédance complexe, est présentée de manière plus détaillée, en précisant les différentes approximations et équations employées pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux dans chaque cas.

Le troisième chapitre est essentiellement consacré à l'étude structurale de la phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$. Les méthodes de somme de valence de liaison (BVS), de distribution de charge (CD), ainsi que les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés afin de valider le modèle structural proposé. De plus, des calculs de somme de valence de liaison par le logiciel softBV ont été réalisés pour visualiser les chemins de conduction des ions Na^+ et évaluer l'espace libre disponible pour leur migration au sein de la maille unitaire.

Le quatrième chapitre de ce travail porte sur la préparation de la poudre d'arséniate $NaNi_2As_3O_{10}$ et la vérification de sa pureté. Le modèle structural affiné a été validé à l'aide des méthodes BVS (somme de valence de liaison) et CD (distribution de charge), puis confirmé par une relaxation structurale complète dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le composé $NaNi_2As_3O_{10}$ a été caractérisé par plusieurs techniques, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Par ailleurs, des chemins de migration ionique favorables ont été visualisés grâce au modèle BVSE (Bond Valence Site Energy), permettant d'établir une corrélation entre le mouvement des ions sodium et la structure cristalline du matériau.

Dans le cinquième chapitre, le composé $NdInO_3$, présentant une structure pérovskite et prometteur pour sa conductivité protonique à température intermédiaire, a été synthétisé par la méthode de réaction à l'état solide. Sa structure cristalline ainsi que ses propriétés électriques ont été caractérisées expérimentalement. En complément des mesures d'impédance, des calculs DFT ont été réalisés afin d'identifier les chemins de migration de l'oxygène les plus favorables et de déterminer les barrières énergétiques associées. Cette approche combinée fournit des informations précieuses sur les mécanismes de transport ionique qui gouvernent les performances de $NdInO_3$.

Une conclusion générale clôturera ce travail et des perspectives envisagées seront proposées.

Références Bibliographiques

[1] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces, Chem. Rev. 120 **(2020):** 6820–6877

[2] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries, Adv. Mater. 30 **(2018):** 1705702.

[3] T. Inoue, K. Mukai, Are all-solid-state lithium-ion batteries really safe? Verification by differential scanning calorimetry with an all-inclusive microcell, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 **(2017)**: 1507–1515.

[4] K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries, Acta Mater. 61 **(2013)**: 759–770.

[5] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, Chem. Rev. 116 **(2016):** 140–162.

[6] B. Boukamp, R. Huggins, Lithium ion conductivity in lithium nitride, Phys. Lett. A 58 **(1976):** 231–233.

[7] F. Zhenga, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, Li Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, J. Power Sources. 389 **(2018):** 198–213.

[8] Z. Qin, X. Meng, Y. Xie, D. Qian, H. Deng, D. Mao, L. Wan, Y. Huang, Fast Li-ion transport pathways via 3D continuous networks in homogeneous garnet-type electrolyte for solid-state lithium batteries Energy Storage Mater., 43 **(2021):** 190–201.

[9] G.V. Alexander, I.M S, R. Murugan, Review on the critical issues for the realization of all-solid-state lithium metal batteries with garnet electrolyte: interfacial chemistry, dendrite growth, and critical current densities. Ionics 27 **(2021):** 4105–4126.

[10] S. Wang, A. La Monaca, G. P. Demopoulos, Composite solid-state electrolytes for all solid-state lithium batteries: progress, challenges and outlook, Energy Adv., 4 **(2025):** 11.

[11] A. Sazvar, H. Sarpoolaky, M. Golmohammad, Enhanced densification and ionic conductivity of LLZO by flash sintering, Adv. Appl. Ceram. 122 **(2023):** 336–346.

[12] T. Alam, A. Das, Investigation of low-temperature synthesis strategy for a cubic phase $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, Cryst. Res. Technol. 59 **(2024).**

[13] N. Zhao, W. Khokhar, Z. Bi, C. Shi, X. Guo, L.-Z. Fan, Solid Garnet Batteries, C.-W. Nan, Joule, 3 **(2019)**: 1190–1199.

[14] Wang, K. Fu, S. P. Kammampata, D. W. McOwen, A. J. Samson, L. Zhang, G. T. Hitz, A. M. Nolan, E. D. Wachsman, Y. Mo, V. Thangadurai, L. Hu, Garnet-Type Solid-State Electrolytes: Materials, Interfaces, and Batteries, Chem. Rev., 120 **(2020)**: 4257–4300.

[15] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, Angew. Chem., Int. Ed., 46 **(2007)**: 7778–7781.

[16] S.-W. Baek, J.-M. Lee, T. Y. Kim, M.-S. Song and Y. Park, Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid-state batteries, J. Power Sources, 249 **(2014)**: 197–206.

[17] J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, J. Wolfenstine, Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, Nanotechnology, 24 **(2013)**: 424005.

[18] L. Shen, L. Wang, Z. Wang, C. Jin, L. Peng, X. Pan, J. Sun, R. Yang, Preparation and characterization of Ga and Sr co-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnet-type solid electrolyte, Solid State Ionics, 339 **(2019)**: 114992.

[19] J. Goodenough, H.-P. Hong, J. Kafalas, Fast Na^+-ion transport in skeleton structures, Mater. Res. Bull. 11 **(1976)**: 203–220.

[20] H.-P. Hong, Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, Mater. Res. Bull. 11 **(1976)**: 173–182.

[21] J. K. Feng, L. Lu and M. O. Lai, Lithium storage capability of lithium ion conductor $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$, J. Alloys Compd., 501 **(2010)**: 255–258.

[22] J. Lu, Y. Li, Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review. J Mater Sci: Mater Electron 32 **(2021):** 9736–9754.

[23] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, Chem.Mater., 15 (**2003)**: 3974–3990.

[24] H. T. T. Le, R. S. Kalubarme, D. T. Ngo, S. Y. Jang, K. N. Jung, K. H. Shin, C. J. Park, Citrate gel synthesis of aluminum-doped lithium lanthanum titanate solid electrolyte for application in organic-type lithium–oxygen batteries, J. Power Sources, 274 **(2015)**: 1188–1199.

[25] H. Y. P. Hong, Crystal structure and ionic conductivity of $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors, Mater. Res. Bull., 13 **(1978)**: 117–124.

[26] A. Jonderiana, E. McCalla, The role of metal substitutions in the development of Li batteries, part II: solid electrolytes, Mater. Adv., 2 **(2021):** 2846-2875.

[27] M. Tatsumisago, A. Hayashi, Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium and Sodium Batteries, Int. J. Appl. Glass Sci. 5 **(2014)**: 226–235.

[28] R. Kanno, M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 System, J. Electrochem. Soc. 148 **(2001)**: A742–A746.

[29] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system, Solid State Ionics 130 **(2000)**: 97–104.

[29] C. Yu, S. Ganapathy, J. Hageman, L. Van Eijck, E.R. Van Eck, L. Zhang, M. Wagemaker, Facile synthesis toward the optimal structure-conductivity characteristics of the argyrodite Li_6PS_5Cl solid-state electrolyte, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (39) **(2018)**: 33296–33306.

[30] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A lithium superionic conductor, Nat. Mater., 10 **(2011)**: 682–686.

[31] P. Gorai, H. Long, E. Jones, S. Santhanagopalan, V. Stevanović, Defect chemistry of disordered solid-state electrolyte $Li_{10}GeP_2S_{12}$, J. Mater. Chem. A, 8 **(2020):** 3851-3858.

[32] R. Pitchai, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Nanostructured cathode materials: a key for better performance in Li-ion batteries, J. Mater. Chem., 21 **(2011)**: 11040-11051.

[33] A. Manthiram, A.V. Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion, Energy Environ. Sci., 1 **(2008)**: 621-638.

[34] V. Alekseenko, A. Alekseenko, The abundances of chemical elements in urban soils, J. Geochem. Explor, 147 **(2014)**: 245-249.

[35] V.M. Goldschmidt, The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, J. Chem. Soc. **(1937)**: 655-673.

[36] S. Tao, J. T. S. Irvine, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, Nat. Mater., 2 **(2003)**: 320.

[37] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough, Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells, Science 312 **(2006)**: 254.

[38] M. Melchionna, P. Fornasiero, The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications, Materials Today, 17 **(2014):** 349-357.

[39] MK. Han, Advances and challenges in zirconia-based materials for dental applications. J. Korean Ceram. Soc., 61 **(2024):** 783–799.

[40] S. C. inghal, K.Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications, Elservier, Oxford (**2004**).

[41] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives, J. of Power Sources, 140 **(2005)**: 280-296.

[42] T.H. Etsell, S.N.Flengas, Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes. Chemical Review, 70 **(1970)**: 339-376.

[43] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, Solid State Ion., 174 **(2004)**: 135-149.

[44] H. Inaba, H. Tagawa, Effect of Y on the Properties of Sm-Doped Ceria for IT-SOFC Applications, Solid State Ion., 83 **(1996)**: 1-16.

[45] B. C. H. Steele, High conductivity Solid Ionic Conductor, Ed. T. Takahashi, world scientific, Singapore, **(1989)**.

[46] J.A. Kilner, R.J. Brook, A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides, Solid State Ion., 6 (1982): 237-252.

[47] M. Mogensen, N.M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, Solid State Ion., 129 **(2000)**: 63-94.

[48] T. Takahashi, H. Iwahara, Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell, Energy Conversion, 11 **(1971)**: 105-111.

[49] J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, Y.S. Zhen, Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures, Solid State Ion., 52 **(1992)**: 105-109.

[50] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of $LaGaO_3$-based perovskite type oxide, Solid State Ion., 79 **(1995)**: 147-151.

[51] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, Y. Takita, Oxygen Surface Exchange and Diffusion in the New Perovskite Oxide Ion Conductor $LaGaO_3$, J. Am. Chem. Soc., 119 **(1997)**: 2747–2748.

[52] M. Feng, J. Goodenough, A Superior Oxide-Ion Electrolyte, Chemistry, Materials Science, 14 **(1995)**.

[53] S. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller, Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants, Solid State Ion., 72 **(1994)**: 59-66.

[54] S.A. Kramer, H.L. Tuller, A novel titanate-based oxygen ion conductor: $Gd_2Ti_2O_7$, Solid State Ion., 82 **(1995)**: 15-23.

[55] S.N. Savvin, A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, J.C. Ruiz-Morales, L.G. Shcherbakova, P. Nuñez, Stability of $(Ln_{0.8}Ca_{0.1}Ln'_{0.1})_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy, Yb; Ln′=Ce, Tb) and $(Tb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{7-\delta}$ pyrochlores under redox conditions, Solid State Ion., 225 **(2012)**: 457-463.

[56] R. Dervişoğlu, D. S. Middlemiss, F. Blanc, L. A. Holmes, Y-Lin Lee, D. Morgan, C. P. Gre, Joint experimental and computational ^{17}O solid state NMR study of Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 **(2014):** 2597-2606.

[57] J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen, Oxide-ion conduction in $Ba_2In_2O_5$ and $Ba_3In_2MO_8$ (M=Ce, Hf, or Zr), Solid State Ion., 44 **(1990)**: 21-31.

[58] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$, Nature, 404 **(2010)**: 856-8.

[59] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Synthesis and characterization of $La_2Mo_2O_9$ obtained from freeze-dried precursors, 177 **(2004)**: 2378-2386.

[60] G. Corbel, Y. Laligant, F. Goutenoire, E. Suard, P. Lacorre, Effects of Partial Substitution of Mo^{6+} by Cr^{6+} and W^{6+} on the Crystal Structure of the Fast Oxide-Ion Conductor Structural Effects of W6+, P. Chem. Mater., 17(18) **(2005):** 4678-4684.

[61] Collado J A, Aranda M A G, Cabeza A, et al. Synthesis, structures, and thermal expansion of the $La_2W_{2-x}Mo_xO_9$ series. Journal of Solid State Chemistry, 167(1) **(2002)**: 80–85.

[62] Marrero-Lopez D, Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales J C, et al. Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials. Electrochimica Acta, 50 (22) **(2005)**: 4385–4395.

[63] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, M.C. Martín-Sedeño, P. Núñez, Applicability of $La_2Mo_{2-y}WyO_9$ materials as solid electrolyte for SOFCs, Solid State Ion., 178 **(2004)**: 1366-1378.

[64] A. Hoffmann, Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie. 28 **(1935)**: 65-77.

[65] A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, The structures of $BaCeO_3$, $BaPrO_3$ and $BaTbO_3$ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites, B28 **(1972)**: 956.

[66] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ion., 3–4 **(1981)**: 359-363.

[67] H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells Using Perovskite-Type Oxide Based on $BaCeO_3$, Journal of the Electrochemical Society 137(2) **(1990)** 462-465.

[68] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications, Solid State Ion., 79 **(1995)**: 161-170.

[69] S. Loridant, L. Abello, E. Siebert, G. Lucazeau, Correlations between structural and electrical properties of $BaCeO_3$ studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy, Solid State Ion., 78 **(1995)**: 249-258.

[70] B.-T Melekh, V.M Egorov, Yu.M Baikov, N.F Kartenko, Yu.N Filin, M.E Kompan, I.I Novak, G.B Venus, V.B Kulik, Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ prepared by inductive melting, Solid State Ion., 97 **(1997)**: 465-470.

[71] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, Simultaneous doping with La^{3+} and Y^{3+} for Ba^{2+} - and Ce^{4+} -sites in $BaCeO_3$ and the ionic conduction, Solid State Ion., 120 **(1990)**: 51-60.

[72] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate, Solid State Ion., 179 **(2008)**: 21-26.

[73] M. Amsif, D. Marrero-López, A. Magrasó, J. Peña Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, Synthesis and characterisation of $BaCeO_3$-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors, J. Eur. Ceram. Soc. 29 **(2009)**: 131-138.

[74] A-M. Azad, S. Subramaniam, T. Wan Dung, On the development of high-density barium metazirconate ($BaZrO_3$) ceramics, J. Alloys Compd. 334 **(2002)**: 118-130.

[75] D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, J.R. Frade, Grain boundary conductivity of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping, Electrochimica Acta, 51 **(2006)**: 6463-6469.

[76] S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu, Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites, J. Mater. Sci. 36 **(2001)**: 1149-1160.

[77] Z. Zhong, Stability and conductivity study of the $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95}$ systems, Solid State Ion., 178 **(2007)**: 213-220.

[78] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S.Licoccia, E. Traversa, Tailoring the chemical stability of $Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs), Solid State Ion., 179 **(2008)**: 558-564.

[79] S.Y. G´omez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, Renew. Sustain. Energy Rev. 61 **(2016)**: 155–174.

[80] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, Nature 414 **(2001)**: 345–352.

[81] J. B. Goodenough, Oxide-Ion Electrolytes, Annu. Rev. Mater. Res., 32 **(2003)**: 91-128.

[82] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, S. J. Skinner, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, Chem. Soc. Rev., 37 **(2008)**: 1568-1578.

[83] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, Chem. Soc. Rev. 39 **(2010)**: 4355–4369.

[84] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, Annu. Rev. Mater. Res. 33 **(2003)**: 333–359.

[85] M. Aniya, H. Sadakuni, E. Hirano, Ionic Conductors: Effect of Temperature on Conductivity and Mechanical Properties and Their Interrelations, Crystals 11 **(2021)**: 1008.

[86] M. Faraday, Experimental Researches in Electricity Art. 1339. London: Taylor and Francis **(1839)**.

[87] K. Funke, Sci. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension. Technol. Adv. Mater., 14 (**2013)**: 043502.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Chapitre 2
Méthodes Expérimentales

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description des méthodes de synthèse employées pour la préparation des matériaux céramiques, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation structurale et microstructurale mises en œuvre au cours de ce travail de recherche.

Dans un second temps l'approche BVSE (Bond-Valence-Sum Energy), un modèle permettant d'établir une corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés électriques des matériaux étudiés.

Par ailleurs, ce travail fait appel à la spectroscopie d'impédance complexe, utilisée pour la caractérisation électrique des matériaux céramiques obtenus, est présentée en détail. Les différentes approximations et équations utilisées pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux sont également exposées de manière approfondie.

2.1. Synthèse de monocristaux et de poudres polycristallines

Il existe diverses méthodes d'élaboration de matériaux céramiques à partir de poudres polycristallines, telles que la voie sèche, la lyophilisation, la méthode sol-gel, la coprécipitation, la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes, etc. Dans le cadre de nos tentatives de synthèse, deux voies ont été utilisées : la voie solide avec broyage à billes, et la méthode de combustion.

2.1.1. La méthode céramique

La méthode de synthèse par voie sèche est la plus couramment utilisée en chimie du solide et dans l'industrie, en raison de sa simplicité. Elle repose sur une réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances solides, qui sont intimement mélangées.

L'avantage de cette technique réside dans sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation préalable des précurseurs.

La synthèse par la méthode céramique se fait simplement en deux étapes :

(i) **Le traitement préliminaire :** les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités voulues et mélangées soigneusement par broyage dans un mortier en agate. La poudre obtenue est placée dans un récipient fait d'un matériau réfractaire dont la température de fusion est très élevée. Ces récipients sont généralement des creusets ou nacelles en porcelaine, en alumine, en silice, en platine, etc… Le mélange est préchauffé à différentes températures pour la décomposition des carbonates et des nitrates.

(ii) **Synthèse de monocristaux :** La germination et la croissance cristalline : dans une seconde étape, on broie à nouveau le mélange obtenu à la sortie du four et on le porte à la température correspondante à un état dit « pâteux » du mélange (mélange partiellement fondu). Cet état sera maintenu, dans notre cas, pendant plusieurs jours pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Finalement, le mélange subit un refroidissement lent de 5°C /h jusqu'à l'ambiante et lavé à l'eau bouillante afin de séparer les cristaux.

(iii) **Synthèse de poudres polycristallines :** Après le traitement préliminaire, la poudre subit plusieurs cycles de chauffage à différentes températures, avec des broyages intermédiaires, jusqu'à l'obtention d'un matériau monophasé.

2..1.2. La méthode de combustion

La synthèse par combustion représente une alternative efficace en comparaison avec les autres méthodes de synthèse classique pour l'obtention d'une large gamme de matériaux (céramiques, matériaux à l'échelle nanométrique, etc…) pour une variété d'applications avancées. Son intérêt se manifeste notamment dans la rapidité extrême, la facilité de mise en œuvre et les économies d'énergie et de temps. Les réactifs de départ sont généralement des nitrates et une molécule organique (comme l'urée, la glycine ou l'acide citrique) utilisée comme combustible. Pour obtenir des matériaux par la méthode de combustion, une solution est préparée à partir des réactifs de départ dans un solvant approprié, généralement de l'eau, puis mélangé avec une solution aqueuse de NH_3 pour amener le pH~7. Au moyen d'une déshydratation sur une plaque chauffante à 120°C, on obtient la transformation du sol initial en un gel homogène, sans précipitation des cations en solution. Le gel est placé dans un four préchauffé pour

initier la réaction de combustion. Une fois le gel déshydraté et gonflé, la réaction de combustion, prend part, due à la présence de nitrate d'ammonium, en libérant une grande quantité de chaleur.

Ce procédé permet de produire directement le produit final souhaité, bien que dans certains cas un traitement thermique ultérieur de la poudre synthétisée soit nécessaire pour favoriser la formation de la phase désirée et calciner la matière organique. L'énergie libérée par l'auto-propagation de cette réaction exothermique permet au système d'atteindre des hautes températures [1].

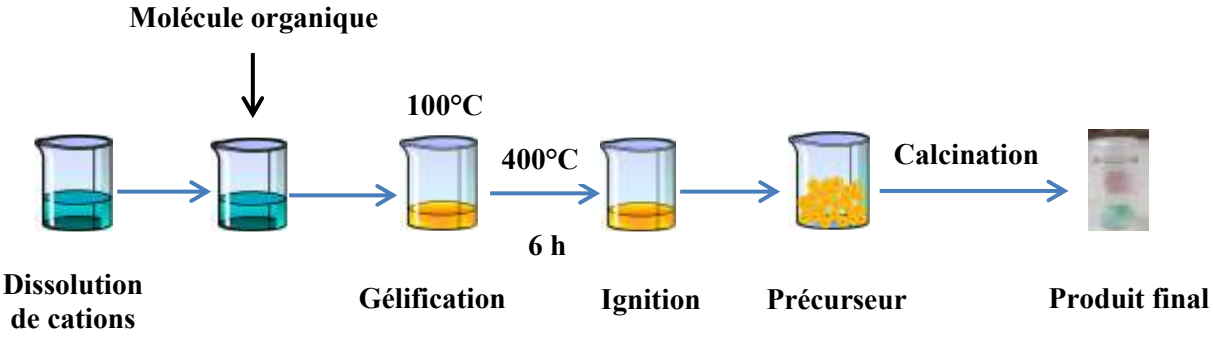


Fig. 2.1. Schéma de la méthode de combustion.

2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Selon Hoffman [2], l'une des étapes les plus essentielles en cristallographie est la détermination de la structure cristalline d'un composé, car elle permet d'expliquer l'ensemble de ses propriétés (chimiques, physiques, biologiques, etc.). C'est dans ce contexte que la diffraction des rayons X, technique non destructive indispensable à l'étude des matériaux, joue un rôle majeur pour la caractérisation structurale des solides cristallins. Depuis la découverte de Max Von Laue en 1912, que les rayons X étaient diffractés par des cristaux, la détermination d'une structure cristalline a traversé plusieurs stades marqués par la réécriture de l'équation de Laue en une forme intuitive appelée «loi de Bragg», le développement des méthodes de phasage couplé à celui de l'outil informatique et le perfectionnement des diffractomètres.

2.2.1. Principe

Lors de l'irradiation d'un réseau cristallin, caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl}, avec un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ, il n'y a diffraction par ce réseau que si la loi, dite de Bragg, est vérifiée : (Fig. 2.2)

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{(Eq 2.1)}$$

où n est un entier faisant référence à l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires et θ est l'angle d'incidence du rayonnement.

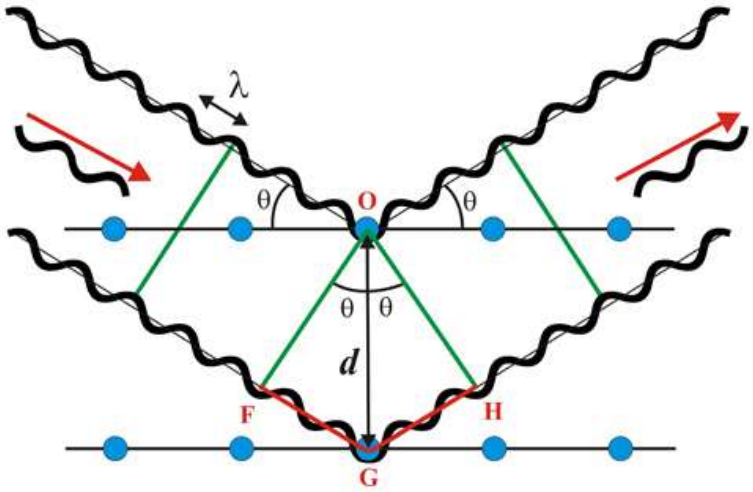


Fig. 2.2. Loi de Bragg sur la diffraction.

2.2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

La collecte des données de diffraction des rayons X sur monocristal a été faite sur un diffractomètre automatique qui possède quatre degrés de liberté de type Rigaku Oxford Diffraction SuperNOVAg.

2.2.3. Diffraction des rayons X sur poudre

Des diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont collectés pour vérifier la pureté des poudres synthétisées et confirmer chaque phase. Les diffractogrammes ont été enregistrés, avec la radiation CuKα1,2 (1,54056/1,54433 Å), à la température ambiante et à l'aide de deux diffractomètres (Brucker Focus et PANalytical X´Pert). Les acquisitions de « routine » ont été effectuées dans un domaine angulaire de 5 à 80°.

L'échantillon, broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre assez fine, est préalablement saupoudré sur le support d'échantillon plat d'une façon à obtenir un échantillon sous forme d'un disque et que l'on évite de lisser en surface pour ne pas créer une orientation préférentielle des grains qui conduirait à favoriser certains plans de diffraction.

Pour obtenir des diffractogrammes de rayons X, le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle d'incidence θ. Le rayonnement diffracté est enregistré en fonction de l'angle de diffraction 2θ.

Pour mener à bien l'identification des phases, les diagrammes expérimentaux obtenus sont exploités en premier lieu par le logiciel X'Pert HighScore [3] qui communique rapidement des informations sur la cristallinité et l'ensemble de phases qui peuvent exister dans la poudre, dans le cas d'une poudre polyphasée. La confirmation de la pureté des poudres synthétisées n'est possible qu'avec un affinement par la méthode de Rietveld [4] des diffractogrammes mesurés.

2.2.3.1. La méthode de Rietveld

En 1969, le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld a développé une méthode permettant l'analyse très fine en diffraction des rayons X sur poudre. Cette méthode consiste à ajuster le profil du diagramme de diffraction expérimental à un profil calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte.

Les programmes d'affinement de structure, et non la détermination de la structure, reposent sur la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statique. L'expression de la fonction minimisée est la suivante :

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad \text{(Eq 2.2)}$$

où $\omega_i = (1/\sigma_i)^2$ représente le poids attribué à l'intensité expérimentale de chaque point de mesure, σ_i la variance assignée à l'observation y_{obs} et y_{calc} sont respectivement l'intensité observée et calculée.

La sommation porte sur tous les points de diffractogramme. Les intensités calculées en chaque point i sont déterminés en sommant des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes ainsi que le fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{phase} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^{K} j_{\Phi K}.L_{p\Phi K}.O_{\Phi K}.M|F_{\Phi K}|^2.\Omega_{I\Phi K} \qquad \text{(Eq 2.3)}$$

avec y_{bi} intensité du bruit de fond au pas i (position 2θi),

S_{φ} facteur d'échelle de la phase φ entre les valeurs calculées et observées

$j_{\varphi k}$ facteur de multiplicité de la k^{ème} réflexion,

$L_{p\varphi k}$ facteur de Lorentz-polarisation,

$O_{\varphi k}$ facteur correctif prenant en compte l'effet d'orientation préférentielle,

M facteur correctif de l'absorption,

$|F_{\Phi K}|$ facteur de structure et $\Omega_{i\varphi k}$ fonction de profil des raies

La fonction $\Omega_{i\Phi k}$ rendant compte du profil des pics est décrite par une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) normalisée qui résulte de la somme d'une fonction Lorentzienne L(2θ) et d'une Gaussienne G(2θ), η étant le paramètre de mélange.

$$PV(2\theta_i, H) = \eta L(2\theta_i, H) + (1 - \eta)G(2\theta_i, H) \qquad \text{(Eq 2.4)}$$

Où

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H}\left[1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]^{-1} \qquad \text{(Eq 2.5)}$$

et

$$G(2\theta) = \frac{2}{H}\left[\frac{Ln2}{\pi}\right]^{1/2} exp\left[\frac{-4Ln2}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right] \qquad \text{(Eq 2.6)}$$

$$H^2 = FWHM^2 = Utan^2\theta + Vtan\theta + W \qquad \text{(Eq 2.7)}$$

H= FWHM est la largeur à mi-hauteur qui dépend de l'angle 2θ et de la taille des cristallites. U, V et W sont des paramètres liés à l'instrument et ils sont ajustables.

La validation d'un affinement est plus délicate que celle d'un affinement de structure de monocristaux basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Afin d'évaluer l'affinement, plusieurs facteurs, dites facteurs de reliabilité, ont été introduits qui permettent de quantifier l'accord entre les diffractogrammes expérimental et simulé.

Les facteurs de confiance fréquemment utilisés sont :

Facteur de profil, R-pattern, $R_p = \frac{\sum(y_i - y_{ci})}{\sum y_i}$ (Eq 2.8)

Résidu pondéré de profil, R-weighted pattern, $R_{wp} = [M/\sum w_i {y_i}^2]^{1/2}$ (Eq 2.9)

Il est également habituel de calculer le facteur R de Bragg, basé sur les intensités intégrées, pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure.

$$R_B = \frac{\sum_k \left| I_k - I_k^{cal} \right|}{\sum_k I_k} \quad \text{(Eq 2.10)}$$

Le facteur de Bragg constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Le résidu aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obsi})^2}} \quad \text{(Eq 2.11)}$$

Un autre facteur peut être calculé, le ''Goodness-Of-Fit'':

$$GOF = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \chi^2 / (N - P + C) \quad \text{(Eq 2.12)}$$

où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de contraintes entres ces paramètres. Le paramètre statistique GOOF devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi, mais dans la pratique sa valeur est plus élevée.

Dans la majorité des programmes d'affinement, l'ajustement entre le modèle calculé et le diffractogramme expérimental est représenté sur l'écran par la superposition des deux diffractogrammes, et de la courbe de différence ainsi que les positions de Bragg qui apparaissent en dessous Fig. 2.3, qui est le cas pour le logiciel TOPAS [5].

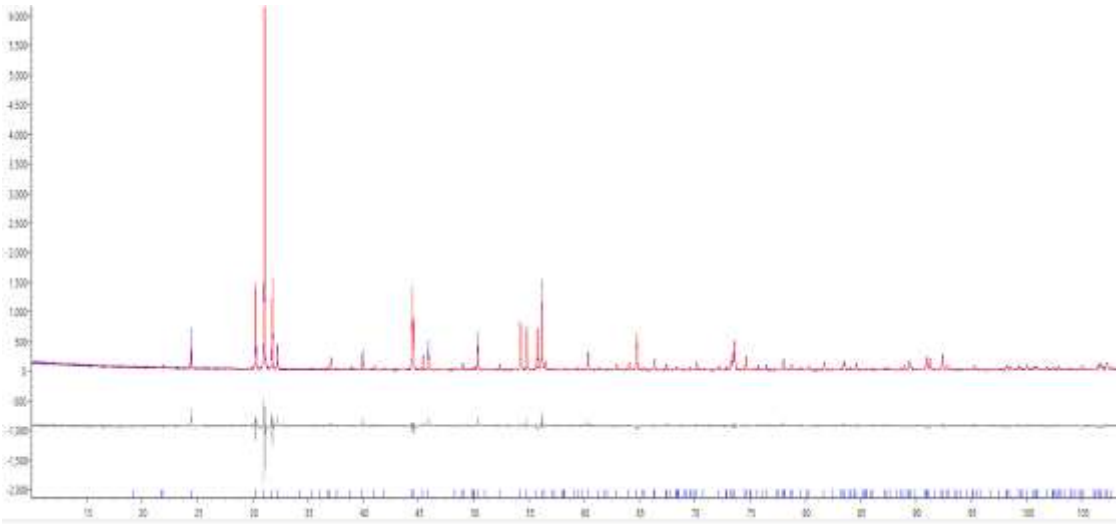


Fig. 2.3. Exemple d'un écran d'affinement par le logiciel TOPAS.

2.3. La validation de la structure: BVS et CHARDI

2.3.1. Le modèle de valences de liaisons (the bond valence sum model BVS)

Le concept de valences de liaisons a été introduit par Pauling en 1929 (principe de valence électrostatique de Pauling) pour expliquer l'organisation des molécules organiques relativement simples. Ce concept de la valence électrostatique ne prend pas en compte l'effet de la longueur de la liaison : les forces de liaison sont égales pour toutes les liaisons d'un polyèdre. Ce résultat est correct seulement pour des polyèdres réguliers, où toutes les liaisons ont la même longueur. Lorsque le polyèdre de coordination n'est plus régulier, la force de liaison calculée d'après Pauling devient seulement une approximation, d'autant imprécise que le polyèdre est déformé, c'est le cas par exemple des cations alcalins. Ce principe a été développé par Byström & Wilhelmi [6]. Zachariasen [7] et Brown [8] en introduisant des corrélations empiriques entre les longueurs des liaisons et leurs valences pour obtenir des estimations de valences des différentes liaisons, par exemple, dans les polyèdres de coordination asymétriques des métaux de transition.

La somme de valences de liaisons individuelles v_{ij}, entre l'atome i et les atomes environnants j, doit être égale à la valence V_i de l'atome i considéré théoriquement égale à son degré d'oxydation [9], et v_{ij} dépend de la distance d_{ij} entre les deux atomes considérés :

$$V_i = \sum v_{ij} = \sum \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b_{ij}] \qquad \text{(Eq 2.13)}$$

R_{ij} et b_{ij} étant des paramètres empiriques où la valeur de R_{ij} est la longueur de liaison correspondant à une valence unité. Les paramètres empiriques R_{ij} et b_{ij} utilisés dans nos calculs sont ceux proposés par Swenson et coll. [10]. Ils ont l'avantage par rapport aux paramètres conventionnels, de prendre en compte l'effet de la polarisabilité de l'ion considéré, par le biais d'une valeur b_{ij} adaptée à chacune des liaisons X-O. Ce calcul peut se faire, moyennant le programme SoftBV [11] (*fenêtre d'exécution dans la Fig. 2.4*).

Actuellement, le calcul de valences de liaisons constitue un outil précieux dans les déterminations structurales ; il permet la vérification rapide de la plausibilité d'une solution de structure [12-14], la localisation d'atomes légers tel que l'hydrogène, la distinction d'ions isoélectroniques (tel que Al^{3+} de Si^{4+}), la détermination des taux d'occupation des sites partiellement occupés, etc.

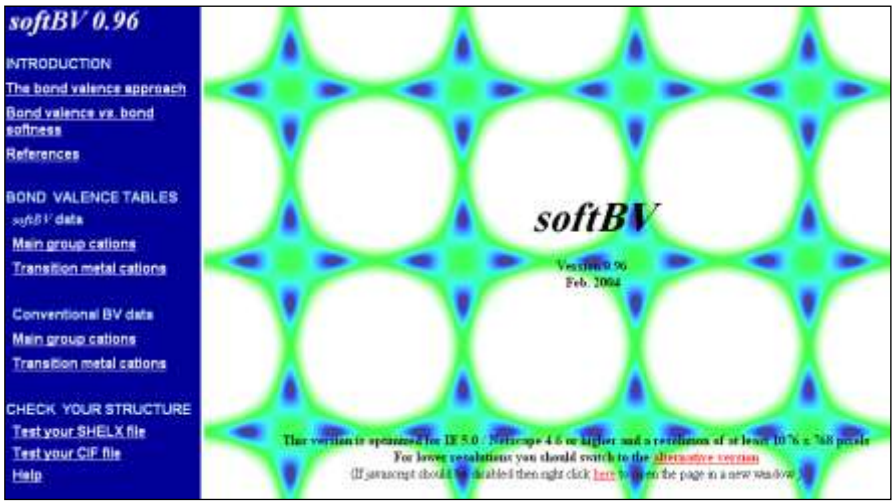


Fig. 2.4. Fenêtre d'exécution du programme softBV.

2.3.2. La méthode de distribution de charge (CHARDI)

La méthode CHARDI ou CD, introduite par Hoppe et al. [15] et améliorée ensuite par Nespolo et al. [16], est le développement le plus récent de la théorie classique de la force de liaison et diffère de l'approche BVS par l'exploitation des distances interatomiques seulement, au lieu d'employer des courbes empiriques. Cette méthode s'appuie sur le calcul du Nombre de Coordination Effectif (en anglais : *Effective Coordination Number* ECoN) autour d'un atome central M ($q > 0$) qui est coordonné à des atomes X ($q < 0$), q étant le nombre d'oxydation formel. Les données nécessaires pour réaliser une étude par la méthode CHARDI sont les positions atomiques (distances interatomiques) et les nombres d'oxydation formels q des cations et des anions. L'ECoN est un nombre réel qui tient compte non seulement du nombre d'atomes autour d'un atome M central donné, mais aussi de leurs poids en termes de distances correspondantes, c'est donc la généralisation du nombre de coordination à valeurs non entières. Pour un polyèdre régulier ou quasi-régulier (toutes les distances M-X identiques) l'ECoN correspond au nombre de coordination classique. La contribution partielle de chaque ligand X dans l'ECoN de l'atome central M est pondérée par son nombre d'oxydation et on obtient ce que nous appelons « charge » notée Q. Pour une structure correctement résolue, les charges Q des cations doivent correspondre aux nombres d'oxydation q et le facteur de dispersion σ [17], mesurant la déviation des charges calculées par rapport aux nombres d'oxydation, doit être minimal (généralement $\sigma<0,08$ pour les cations).

La méthode CD a servi pour élucider la non-stœchiométrie de $YbFeMnO_4$ [18], le déficit anionique de $Na_7As_{11}O_{31}$ [19] et pour examiner les changements structuraux, par exemple, en fonction de la température et de la pression [18].

2.4. La simulation des chemins de migration : The Bond Valence Site Energy (BVSE)

L'approche BVSE est une méthode de simulation efficace, adaptée à l'étude de la conductivité ionique dans les solides. Elle permet d'identifier les voies de transport possibles pour les ions mobiles dans le réseau cristallin, ainsi que d'estimer les valeurs des barrières énergétiques, comme l'illustre l'exemple de la Fig. 2.5. Ce modèle, récemment développé par Adams et ses collaborateurs, fournit des caractéristiques de transport ionique réalistes, comparables à celles calculées par la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT) ou par les simulations de dynamique moléculaire (MD) [20].

Dans La théorie de la valence de liaison est basée sur le principe de l'électroneutralité locale, selon lequel l'état d'oxydation d'un ion doit être proche de la somme des valences de liaison S_{A-X} des liaisons reliant le cation A à l'anion X. Cette relation peut être exprimée par l'équation empirique proposée par Brown et Altermatt [21]:

$$S_{A-X} = exp[\,(R_{0,A-X} - R_{A-X})/b_{A-X}] \qquad \text{(Eq 2.14)}$$

où :

R_{A-X} est la longueur de liaison expérimentale entre A et X,

R_{0A-X} *est* une valeur tabulée correspondant à la longueur de liaison idéale pour le couple A–X,

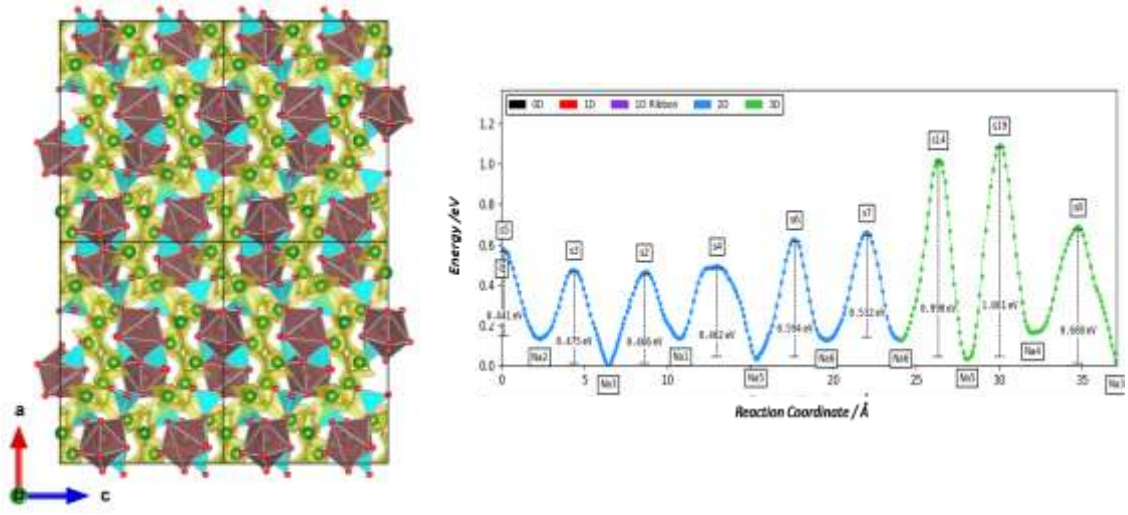
b est une constante empirique, généralement égale à 0,37 Å [21].

La somme des valences de liaison, souvent exprimée en « unités de valence » arbitraires, peut être ramenée à une échelle d'énergie absolue en exprimant la valence de liaison comme un potentiel interatomique de type Morse entre le cation mobile A^+ et l'anion X^- :

$$E_{BVSE}(Na) = \sum_x D_0 \left[\sum_{i=1}^{N} \left(\left(\frac{s_{A-X}}{s_{min,A-X}}\right)^2 - \frac{2.s_{A-X}}{s_{min,A-X}} \right)\right] + E_{repulsion} \qquad \text{(Eq 2.15)}$$

où D_0 est l'énergie de dissociation de la liaison, et $E_{Répulsion}$ représente les répulsions coulombiennes entre deux cations (ou anions) différents.

Les calculs BVSE sont réalisés à l'aide du logiciel softBV [22], en se basant sur le fichier d'informations cristallographiques (CIF) comme donnée d'entrée. Les trajectoires de migration des ions mobiles sont calculées pour la maille unitaire du modèle structural, laquelle est divisée en une grille avec une résolution de 0,1 Å. Davantage de détails sur l'approche softBV, les équations mathématiques, ainsi que le type de champ de force utilisé dans le modèle de calcul, sont disponibles dans la référence [22]. La connectivité des isosurfaces (chemins de migration) est visualisée à l'aide du logiciel VESTA [23].



(a) *(b)*

Fig. 2.5. a) Cartes d'énergie BVSE 3D de $Na_3La(AsO_4)_2$ montrant les voies possibles de diffusion des ions Na^+ (isosurfaces jaunes). (b) Profils énergétiques le long des coordonnées réactionnelles : canaux 2D (ligne bleue pointillée) et canaux 3D (ligne verte pointillée). Leur intersection forme une voie de conduction 3D continue pour les ions Na^+ [24].

2.5. Préparation de matériaux denses

Pour une caractérisation électrique correcte des matériaux céramiques et afin que les mesures soient reproductibles, il est important que leur densité relative soit supérieure à 90% par rapport à la valeur théorique obtenue à partir des données cristallographiques.

2.5.1. Mise en forme de la poudre

Pour la préparation d'échantillons denses, destinés aux études des propriétés électriques et les analyses microstructurales d'échantillons, les poudres pures sont compactées uni axialement sous une force de 0,5-1 tonnes pendant 1-5 min. Les matrices utilisées sont cylindriques avec un contre poinçon et un poinçon en acier inoxydable, et ont des diamètres de 10 et 13 mm.

2.5.2. Processus de frittage

Le frittage peut être décrit comme étant la production d'un matériau dense à partir d'un agglomérat de poudre, par l'action de la chaleur, sans la fusion d'au moins un de ses constituants. L'étape de frittage consiste à chauffer, à une température stable et pendant une durée déterminée, les poudres compactes afin d'en éliminer la porosité.

Cette opération se caractérise par un retrait volumique et la coalescence des grains comme le montre la Fig. 2.6.

Après broyage et mise en forme, les pastilles obtenues ont été frittées dans un four électrique, à haute température, pour obtenir une densité relative élevée. Cette densité est calculée par la méthode géométrique en fonction de ses dimensions et de sa masse. La durée de frittage est estimée à dix heures avec une vitesse de chauffage et de refroidissement égale à 5 °C/min.

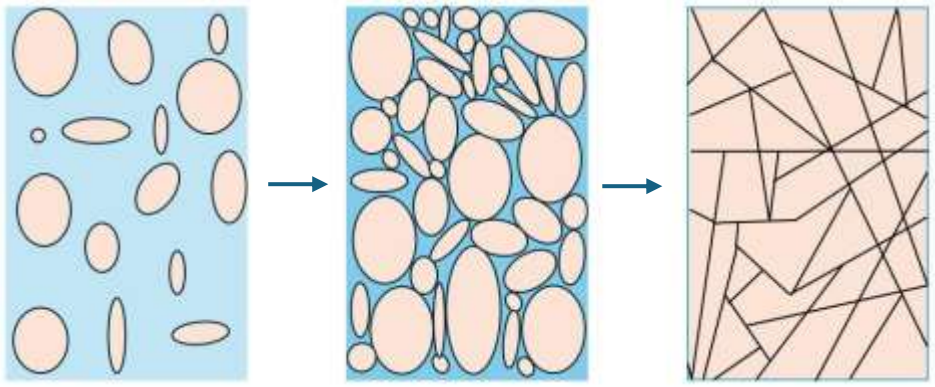


Fig. 2.6. Évolution d'un échantillon soumis à une technique de frittage
a) Échantillon non fritté b) Début du frittage c) Échantillon fortement fritté.

2.5.3. Mesure de la densité relative des pastilles

La densité relative, appelée aussi taux de densification, des pastilles frittées est calculée par la méthode géométrique en fonction de ses dimensions et de sa masse. La masse (m) de l'échantillon est déterminée par pesée. Son volume (v) est calculé à partir des mesures géométriques des pastilles considérées cylindriques, avec une précision de 0, 01 mm (pied à coulisse). La masse volumique ρ_{geo} déterminée selon la relation :

$$\rho_{geo}=\frac{m}{V}=\frac{m}{e.s}=\frac{m}{e\pi\frac{d^2}{4}} \qquad \text{(Eq 2.16)}$$

Le rapport entre la masse volumique calculée géométriquement (ρ_{geo}) et la masse volumique déterminée à partir de l'affinement par diffraction des rayons X (ρ_{DRX}) sur monocristal, permet de calculer la densité relative τ de la pastille :

$$\%\,\tau = \frac{\rho_{geo}}{\rho_{DRX}} \times 100.$$

2.5.4. La microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer les détails de surface (la topographie) des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. L'opération est assez simple et consiste en un faisceau d'électrons très fin de 2 à 50 nm de diamètre focalisé sur l'échantillon et un détecteur qui collecte le signal de la surface de l'échantillon, ce qui donne une image. L'étude des matériaux dans le présent travail a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (ZEISS EVO 15). Avant de prendre des photos, les échantillons frittés subissent un polissage très poussé de leurs surfaces (poli miroir). Puis, ces dernières sont soumises à un choc thermique à 80% de la température de frittage en Kelvin pendant 30 min afin de révéler leurs microstructures. Pour l'analyse, les pastilles frittées sont placées sur un support cylindrique en aluminium avec une bande de graphite. Celles-ci sont recouvertes d'une fine couche de carbone de 1 à 5 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique, fournissant aux échantillons la conductivité électronique nécessaire pour empêcher leur chargement lors de l'acquisition d'images Fig. 2.7.



(a) ***(b)***

Fig. 2.7. (a) Microscope électronique à balayage et système d'acquisition des données (b) Image des pastilles recouvertes d'une couche de carbone.

2.6. La spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance est une technique assez courante qui donne accès à un grand nombre d'informations sur les mécanismes de conduction dans les matériaux céramiques. Il consiste à l'application d'une perturbation d'un champ alternatif de fréquence variable et de très faible amplitude sur l'échantillon.

Le potentiel appliqué à l'échantillon est de la forme :

$$U(t) = U_0(cos\omega t) \quad \text{(Eq 2.17)}$$

où U_0 est l'amplitude du signal, ω la fréquence angulaire variable de l'oscillation et t le temps.

La variation continue du potentiel appliqué sur l'échantillon fait que le champ électrique change constamment de direction, évitant ainsi l'accumulation de charge sur les électrodes et réduisant la polarisation.

Le courant traversant l'échantillon est également fonction de la fréquence :

$$I(t) = I_0(cos\omega t + \varphi) \quad \text{(Eq 2.18)}$$

où I_0 est l'amplitude du courant et θ la différence de phase entre le potentiel appliqué et le courant. Cette dernière valeur est égale à zéro dans le cas où il n'y a qu'un composant résistif et non capacitif, comme dans le cas d'un métal.

Par conséquent, la notation complexe appliquée aux deux dipôles de base permet de calculer leur impédance complexe comme quotient entre le potentiel et le courant :

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi} = |Z|e^{-i\varphi} \quad \text{(Eq 2.19)}$$

Par conséquent, l'impédance est une quantité complexe qui peut être séparée en parties réelles et imaginaires dans le plan complexe d'impédance, telles que :

$$Z(\omega) = |Z|\cos\varphi - i|Z|\sin\varphi = Z' - iZ'' \quad \text{(Eq 2.20)}$$

Les valeurs d'impédance obtenues expérimentalement sont présentées dans un diagramme de Nyquist dans lequel la partie imaginaire Z''(ω)=Im[Z(ω)] de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle Z'(ω)=Re[Z(ω)] dont la seule variable de la fonction impédance complexe est la pulsation ω. Le diagramme de Nyquist le plus simple se trouve dans les matériaux monocristallins avec un mécanisme de conduction unique et la représentation dans le plan d'impédance

complexe est un demi-cercle de rayon R_b et de centre sur l'axe réel ($R_b/2$, 0). Les points situés à droite du diagramme correspondent à la basse fréquence et R_b correspond à la résistance ohmique du matériau en courant continu Fig. 2.8.

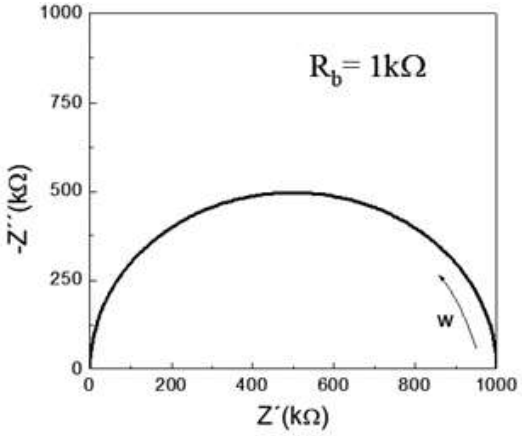


Fig. 2.8. Diagramme de Nyquist d'un matériau idéal avec une unique contribution.

Dans les matériaux polycristallins, les espèces conductrices doivent traverser l'intérieur des grains et les interfaces entre elles. La résistance trouvée par les ions dans le joint de grain est différente de celle de l'intérieur du grain et ils ont également une capacité différente associée. Cela entraîne l'apparition de deux arcs dans les spectres d'impédance, l'un associé à l'intérieur du grain (bulk) et l'autre à la limite du grain (*grain boundary*). D'autres processus se produisent également à très basse fréquence, en raison de la diffusion des ions d'oxyde et des processus de transfert de charge qui se produisent à l'interface électrode / électrolyte. Pour le cas idéal illustré à la Fig. 2.9, où les processus apparaissent séparés, la résistance de chacune de ces contributions peut être facilement obtenue à partir de l'intersection de chaque demi-cercle avec l'axe réel. La valeur de la résistance R représente le diamètre de cercle, la valeur de la capacité détermine la distribution des fréquences le long du cercle.

L'aspect du plan de Nyquist est donc non représentatif de la capacité du circuit dans le domaine des capacités où le demi-cercle est entièrement visible. La capacité peut également être déterminée à partir de la fréquence au maximum de la partie imaginaire du spectre d'impédance (fréquence de relaxation) en fonction de la relation suivante :

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC} \text{ (en fréquence)} \qquad \text{(Eq 2.21)}$$

Dans le cas idéal de la Fig. 2.9, les fréquences de relaxation des trois processus sont très différentes les unes des autres ($f_b >> f_{gb} >> f_{el}$) et pour cette raison, les trois demi-cercles apparaissent séparés. Alors que dans les cas réels, ces demi-cercles apparaissent souvent en chevauchement, il est nécessaire de recourir à un ajustement à l'aide des circuits électriques équivalents, comme nous le verrons dans la section suivante.

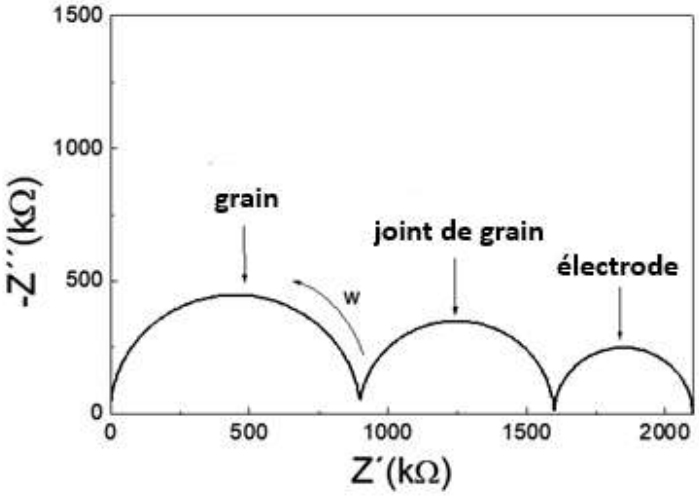


Fig. 2.9. Diagramme de Nyquist dans le cas idéal ($f_b >> f_{gb} >> f_{el}$).

2.6.1. Modélisation avec des circuits équivalents

Pour un processus unique, il est possible d'étudier le système en utilisant un circuit équivalent formé par une résistance et un condensateur en parallèle.

Pour un circuit RC en parallèle, l'impédance totale est donnée par :

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + jR\omega C} \qquad \text{(Eq 2.22)}$$

où R est la résistance, C la capacité et ω la fréquence angulaire.

La composante réelle et imaginaire de l'impédance peut être écrite comme suit :

$$Z'(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{(\frac{1}{R})^2 + (\omega RC)^2} \qquad \text{(Eq 2.23)}$$

et

$$Z''(\omega) = \frac{\omega RC}{(\frac{1}{R})^2 + (\omega RC)^2} \qquad \text{(Eq 2.24)}$$

En regroupant Z' et Z″, on obtient une équation (Z', Z'') :

$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'')^2 = \frac{R^2}{4} \qquad \text{(Eq 2.25)}$$

Cette équation cartésienne représente une circonférence et on montre qu'un circuit RC en parallèle est un demi-cercle dans le plan complexe de l'impédance de rayon R/2 et de centre (R /2, 0).

La modélisation par un circuit RC correspond à un échantillon massif comme un monocristal ou une poudre parfaitement homogène. Dans les matériaux polycristallins, où différents procédés existent, deux ou trois arcs de cercle au moins peuvent être observés. À partir des valeurs de capacités, vous pouvez affecter chaque demi-cercle des spectres à un certain processus :

- Le premier demi-cercle, à hautes fréquences, est représentatif d'une relaxation due au mouvement des ions à l'intérieur des grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance du matériau au mouvement ionique et à une capacité liée à la polarisation diélectrique des grains. La résistance, ou résistance intra-granulaire R_g, associée au facteur de forme de l'échantillon, permet de calculer la conductivité. Pour un oxyde, la capacité est généralement de l'ordre 10^{-11}-10^{-12} F.
- Le deuxième arc de cercle, à fréquences intermédiaires, représente la relaxation due au mouvement des ions dans les joints de grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance due au blocage des porteurs de charge par les joints de grain et une capacité liée à la polarisation diélectrique dans les joints de grains. La résistance des joints de grains ou résistance intergranulaire est R_{jg}. Dans ce cas, la polarisation des joints de grains donne naissance à une capacité beaucoup plus élevée de l'ordre de 10^{-9}-10^{-8} F du fait de la faible épaisseur des joints de grains comparée à celle des grains.
- Le troisième arc de cercle, à plus basses fréquences, est représentatif des phénomènes d'électrodes. Ce phénomène est soit une polarisation de la double couche si l'électrode est totalement bloquante aux ions, soit une réaction de transfert de charge si l'électrode n'est pas bloquante et si une réaction électrochimique a lieu, soit une diffusion s'opposant à la migration si les ions diffusent au sein de l'électrode. Les capacités mises en jeu dans ces derniers cas sont plutôt de l'ordre de 10^{-6} F.

Dans le Tableau 2.1 les valeurs typiques de capacités pour les différents processus qui se déroulent dans un matériau céramique [25].

Tableau 2.1. Valeurs typiques de la capacité pour les différents processus d'un matériau céramique [25].

Processus	Capacité ($F.cm^{-1}$)
Intérieur de grain	10^{-12}
Phases secondaires	10^{-11}
Limite de grain	10^{-8}-10^{-11}
Interface matériau / électrode	10^{-5}-10^{-7}
Réactions électrochimiques	10^{-4}

Pour rendre compte des données expérimentales, et notamment du fait que les différents processus ne sont pas centrés sur l'axe réel du plan complexe, mais apparaissent souvent décalés sous l'axe réel, d'autres dipôles ont été introduits. L'élément de phase constante (Constant Phase Element) CPE, est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité Q (exprimé en $F.s^{1-n}$) et un exposant n. Elle produit une impédance ayant un angle de phase ß (appelé aussi angle de dépression). Cet angle de dépression ß, déplacement du centre de l'arc par rapport à l'axe réel, est lié aux inhomogénéités du matériau et rend la fréquence de relaxation non unique, mais une distribution discrète autour d'une certaine valeur. L'élément CPE s'avèrera indispensable pour la modélisation des données expérimentales.

L'impédance de la CPE aurait pour expression :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \qquad \text{(Eq 2.26)}$$

où n prend des valeurs dans l'intervalle $0 \leq n \leq 1$, et il est lié à l'angle de dépression ß.

Pour le cas particulier (n = 1), nous avons la même valeur d'impédance que celle d'un condensateur pur.

Vous pouvez trouver une relation entre la capacité réelle, C, et la pseudo-capacitance, Q, en comparant leurs fréquences de relaxation:

$$\omega_i = (R_i C_i)^{-1} = (R_i Q_i)^{-1/n_i} \qquad \text{(Eq 2.27)}$$

d'où il suit que

$$C_i = Q_i^{1/n} (R_i)^{(1-n_i)/n_i} \qquad \text{(Eq 2.28)}$$

2.6.2. Montage expérimental pour les mesures d'impédance

Les mesures d'impédance complexe sont réalisées sur des pastilles plus ou moins compactes dans le montage expérimental présenté sur la Fig. 2.10. Les faces de chaque pastille sont préalablement enduites d'une laque d'argent ou de platine, qui doit être calcinée pour éliminer la résine organique et obtenir une bonne adhésion et conductivité des électrodes. La température de calcination des électrodes est toujours inférieure à celle du frittage des pastilles, afin d'éviter toute modification de la microstructure. Le choix (Ag, Au ou Pt) dépend de la température de frittage de la pastille. Pour des températures inférieures à 700 °C on doit utiliser une électrode en Ag. Après le dépôt de la laque d'argent, la pastille doit être calcinée à 500 °C pour éliminer la résine organique et assurer un bon contact électrique entre l'échantillon et les jonctions électriques en platine du porte-échantillon. Dans ce cas, la température maximale pour les mesures électriques est 600 °C pour ne pas faire fondre l'argent qui peut diffuser dans la pastille. Pour des températures de frittage supérieures à 900 °C, on utilise souvent une laque de platine et on chauffe la pastille avec l'électrode de Pt à 900 °C pendant 2h pour éliminer les additifs organiques de la peinture de Pt. Pour des températures intermédiaires, on peut utiliser la laque d'Or.

Pour effectuer les mesures d'impédance, un analyseur de fréquence, le modèle Solartron 1260, offre une plage de fréquences utiles comprise entre 1 mHz et 1 MHz. La perturbation *ac* utilisée est de 0,5 V. Le programme ZPlot [26] est disponible pour l'acquisition informatique de données et un logiciel (CDT v.3.0) [27] a été également conçu pour le régulateur de température (Eurotherm 808, 2408 et 2604), exécuté à partir du programme ZPlot. Cela permet d'effectuer des mesures de manière entièrement automatisée.

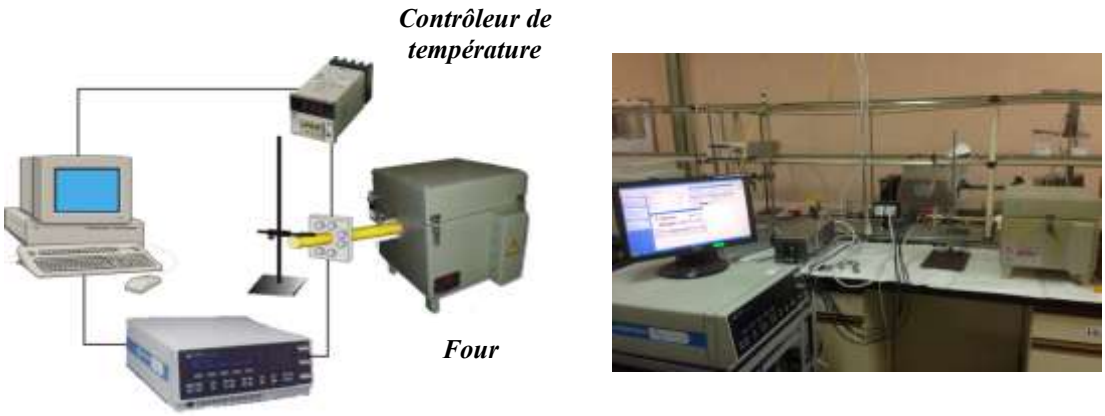


Fig. 2.10. Schéma de montage expérimental pour effectuer les mesures d'impédance.

2.6.3. Cellule d'impédance

Les mesures d'impédance à haute température ont été effectuées avec une cellule constituée principalement d'un tube d'alumine avec quatre trous longitudinaux qui forme le corps de la cellule (Fig. 2.10). La pastille est placée à une extrémité du tube, comprimée avec les électrodes de platine à l'aide de deux ressorts et d'un fil métallique en nichrome (alliage Cr-Ni) résistant aux températures élevées. Les connexions électriques se trouvent à l'autre extrémité de la cellule : l'électrode de travail, la contre-électrode, les références et les connexions du thermocouple. Pour trois tubes minces avec double perforation longitudinale chacun, les fils de platine correspondants sont introduits pour assurer les connexions électriques entre la pastille et l'analyseur de fréquence et un thermocouple situé à quelques millimètres de la pastille pour obtenir une valeur correcte de la température de l'échantillon à tout moment.

Le thermocouple de type S est constitué de deux fils de Pt et de Pt-10% Rh. L'électrode de travail et sa référence sont court-circuitées sur l'échantillon même, de même que la contre-électrode et sa référence. Avec cette cellule de 4 contacts, la résistance mesurée par l'analyseur d'impédance est due uniquement à l'échantillon, sans aucune contribution ohmique associée aux fils de platine qui connectent l'analyseur d'impédance à la pastille, ce qui permet de mesurer des valeurs de résistance aussi basses que 0,01 Ω.

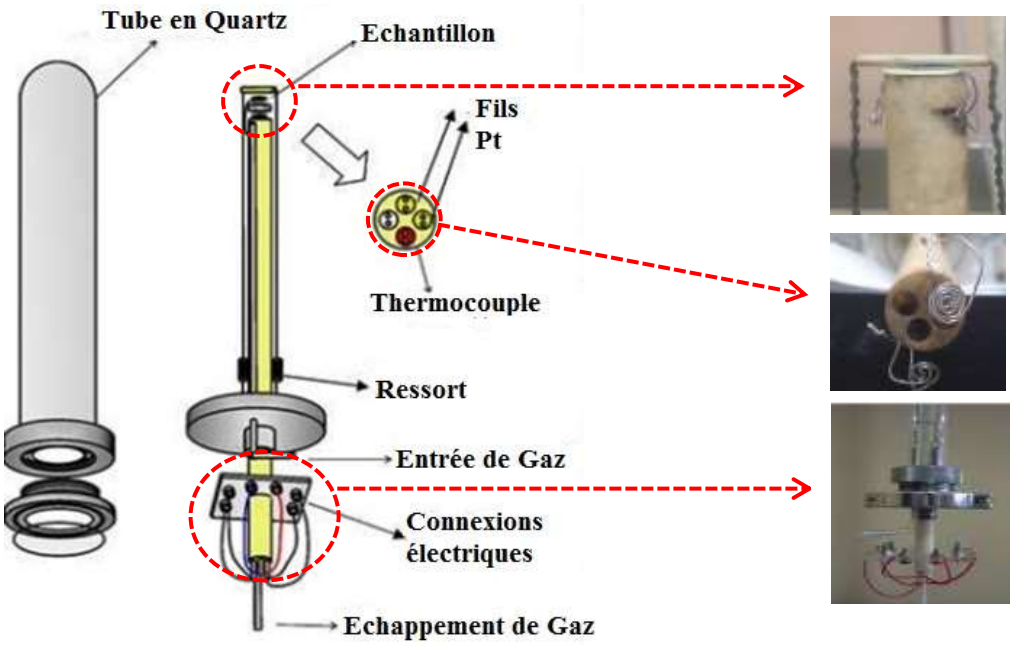


Fig. 2.10. Schéma du montage expérimental pour les mesures d'impédance avec la cellule à gaz, indiquant les détails des connexions.

2.6.4. Simulation et affinement des spectres d'impédance complexe

Tous les diagrammes de Nyquist ont été analysés par la technique des moindres carrés non linéaires à l'aide du logiciel Z-View [28] au moyen d'un circuit électrique équivalent Z-View fournit toutes les fonctionnalités nécessaires à l'analyse détaillée des données d'impédance utiliser une routine très puissante et facile : un montage d'un circuit équivalent permet l'interprétation des données d'impédance brute et extraire les différents paramètres électriques. Lorsqu'on observe un excellent accord entre les courbes d'impédance théorique et expérimentale, cela signifie que le circuit équivalent proposé décrit bien les propriétés électriques de l'échantillon étudié (Fig. 2.11).

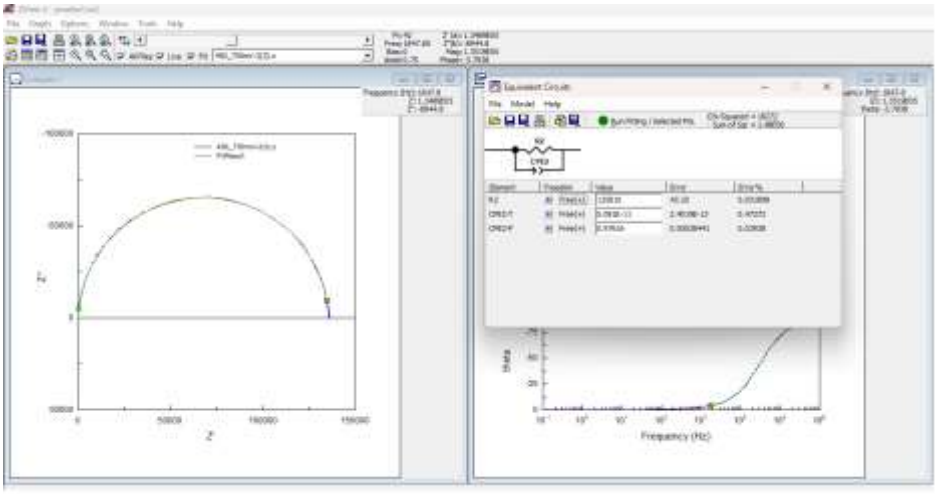


Fig. 2.11. Ecran d'affinement par Z-view.

Références Bibliographiques

[1] K. C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update. Solid State Mater. Sci., 6 **(2002)**: 507–512.

[2] R. Hoffmann, Crystal-Cloudy, Crystal-Clear, Am. Sci. 86 (1), **(1998)**: 15-18.

[3] PANalytical BV, Almelo, Les Pays-Bas **(2004)**.

[4] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. 2 **(1969)**: 65-71.

[5] A. A. Coelho, TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, J. Appl.Crystallogr. 51 (1) **(2018):** 210–218.

[6] A. Byström, K.A. Wilhelmi, The Crystal Structure of $(NH_4)_2Cr_2O_7$. With a Discussion of the Relation between Bond Number and Interatomic Distances. Acta Chem. Scand. 5 **(1951)**: 1003-1010.

[7] W. H. Zachariasen, Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and of related compounds of transuranic elements Acta Crystallogr. 7 **(1954)**: 795-799.

[8] I.D. Brown, The Chemical Bond in Inorganic Chemistry - The Bond Valence Model. IUCr monographs on Crystallography 12, Oxford University Press **(2002)**.

[9] I.D. Brown, Chemical and steric constraints in inorganic solids. Acta Crystallogr. B 48 **(1992)**: 553-572.

[10] J. Swenson, S. Adams, Mixed Alkali Effect in Glasses. Phys. Rev. Lett. 90 **(2003)**:155507.

[11] Softbv web page by Pr. Stefan Adams **<** http://www.softbv.net/**>.**

[12] K. Waltersson, A method, based upon `bond-strength' calculations, for finding probable lithium sites in crystal structures. Acta Crystallogr. A 34 **(1978)**: 901-905.

[13] S. Adams, K.H. Ehses, J. Spilker, Proton ordering in the Peierls-distorted hydrogen molybdenum bronze $H_{0.33}MoO_3$: structure and physical properties Acta Crystallogr. B 49 **(1993)**: 958-967.

[14] R.L Withers, S. Schmid, J. G. Thompson, Compositionally and/or displacively flexible systems and their underlying crystal chemistry. Prog. J. Solid State Chem. 26 **(1998)**: 91-96.

[15] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.P. Muller, K. Bernet. Less Common. J Met.156 **(1989)**: 105-122.

[16] M**.** Nespolo, G. Ferraris, G. Ivaldi, R. Hoppe, Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedral. Acta Crystallogr. B 57 **(2001)**: 652-664.

[17] S. Adams, O. Moretzki, E. Canadell, Global instability index optimizations for the localization of mobile protons. Solid State Ionics 168 **(2004)**: 281-290.

[18] M. Nespolo, M. Isobe, J. Iida, N. Kimizuka, Crystal structure and charge distribution of $YbFeMnO_4$. Acta Crystallogr. B 56 **(2000)**: 805-810.

[19] A. Guesmi, A. Driss, M. Nespolo, Synthesis, crystal structure and charge distribution of $Na_7As_{11}O_{31}$: An oxygen-deficient layered sodium arsenate. J. Solid State Chem. 179 **(2006)**: 2466-2471.

[20] Y. Nishitani, S. Adams, K. Ichikawa, T. Tsujita, Evaluation of magnesium ion migration in inorganic oxides by the bond valence site energy method, Solid State Ionics 315 **(2018)**: 111–115.

[21] I.D. Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, Acta Crystallogr. B41 **(1985)**: 244–247.

[22] H. Chen, L.L. Wong, S. Adams, SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors, Acta Crystallogr. B B75 **(2019)**: 18–33.

[23] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 **(2011)**: 1272–1276.

[24] S. Bdey, S.N. Savvin, N. Fakhar Bourguiba, P. Núnez, Synthesis, crystal structure and Na^+ transport in $Na_3La(AsO_4)_2$, J. Solid State Chem. 305 **(2022)**: 122644.

[25] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, Adv. Mat. 2 **(1990)**: 132-138.

[26] D. Johnson, Zplot, ZView,Electrochemical Impedance Softwar, version 2.3b,Scriber Associates, Inc., Southern Pines, NC. **(2002)**.

[27] Ruiz-Morales, J. C. "Controlador de temperatura CDT v3.0" **(mayo 2002)**, nº registro: TF-176-02.

[28] D. Johnson, Zview version 3.2b, Scribner Associates, Inc. **(1990-2010)**, Southern Pines, North Carolina.

Chapitre 3

Synthèse, étude structurale et simulation des voies de migration du Na^+ de la nouvelle phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$

Chapitre 3

Article 1 publié : Synthèse, étude structurale et simulation des voies de migration du Na^+ de la nouvelle phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$

3.1. Contenu de l'article 1 publié

Le contenu présenté dans ce chapitre correspond au texte intégral de l'article publié dans le journal "Journal of Solid State Chemistry": **Bdey, S.**, Boussadoune, N., Allard, F., Huot, J., Antonius, G., Bourguiba, N.F. and Nuñez, P., Synthesis, structural study, and Na^+ migration pathways simulation of the new phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$. Journal of Solid State Chemistry, 330, (2024), p.124459. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124459.

3.2. Résumé de l'article 1 publié dans "Journal of Solid State Chemistry"

Le nouveau composé de formulation $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ a été préparé avec succès pour la première fois sous forme de monocristal par une réaction à l'état solide à partir d'un flux, et la structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa charpente anionique ouverte et la localisation des ions Na nous ont encouragés à étudier le mouvement du sodium dans la structure cristalline au moyen de la méthode de l'énergie du site de valence de liaison (BVSE). Une simulation des chemins de conduction des cations mobiles Na^+ dans le réseau anionique révèle que le matériau présente une barrière énergétique relativement faible, répondant aux critères d'un électrolyte solide. Cette étude confirme aussi que la structure cristalline et la prédiction des voies de migration ionique préférées sont les clés pour accélérer la mise en œuvre technologique de nouveaux matériaux.

Journal of Solid State Chemistry 330 (2024) 124459

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc

Synthesis, structural study, and Na^+ migration pathways simulation of the new phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$

Seifeddine Bdey [a,b,c,**], Nesrine Boussadoune [c], François Allard [c], Jacques Huot [c], Gabriel Antonius [c], Noura Fakhar Bourguiba [b], Pedro Nuñez [a,d,*]

[a] Departamento de Química, Universidad de La Laguna, PO Box 456, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain
[b] University of Tunis El Manar, Faculty of Sciences, Laboratory of Materials Crystal Chemistry and Applied Thermodynamics, LR15ES01, El Manar II, 2092, Tunis, Tunisia
[c] Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada
[d] Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, PO Box 456, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
X-ray diffraction
Crystal structure
BVSE calculation
Migration paths

ABSTRACT

Single crystals of the novel arsenate, $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ have been isolated and their structure has been determined by X-ray diffraction experiment. $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ crystallizes in the monoclinic space group C2/c with a = 19.837 (1) Å; b = 6.448(3) Å; c = 10.437(6) Å, β = 91.986 (3)° and Z = 2. The structural model was confirmed by both bond valence sum (BVS), charge distribution (CHARDI) validation tools and density functional theory (DFT) method. The empirical activation energy for sodium migration channels within the crystal structure was estimated by the bond valence site energy landscape (BVSE) map method. With an energy barrier of 0.409 eV, the crystal structure features 3D networks of pathways suitable for Na^+ ion migration.

1. Introduction

In recent times, all-solid-state batteries have fascinated the research community, replacing the highly flammable aprotic liquid electrolytes with nonflammable and robust solid-state electrolytes (SSEs) is widely considered as an effective way to improve the battery's energy density and at the same time maintain battery safety at a certain level [1–5]. To date, three main kinds of solid-state electrolytes (SSE) have been explored: Solid Polymer Electrolytes (SPE), Inorganic Solid Electrolytes (ISE), also called ceramic electrolytes (CE), and Solid Composite Electrolytes (SCE) [6–8]. Among them, inorganic oxide solid electrolytes provide particular advantages in thermal stability, ion conductivity, and wide electrochemical window [9–11].

Furthermore, the identification of rechargeable battery materials is still relying on experimental serendipity and traditional trial-and-error methods which are inefficient and time consuming for the technological implementation. Increasingly, computational chemistry methods including ab initio molecular dynamics (MD) simulations or barrier height nudge elastic band (NEB) calculations and especially density functional theory (DFT) method have been proven useful to accelerate materials discovery by data mining process and high throughput calculation [12–14]. However, such calculations, alkali migration pathway simulation and activation energy estimation, can be very expensive and much more time-consuming. Recently, Adams and co-workers [15–17] developed a new rapid and dependable bond valence site energy-based screening method with very low computational cost to identify fast ion-conducting solid materials and the migration pathways.

In this work, we have prepared and determined the crystal structure of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ from the single-crystal data by XRD. The proposed structural model is validated by the bond valence sum (BVS) [18,19], the charge distribution (CD) [20,21] methods and basic density functional theory (DFT) calculations. In addition, we have performed the soft-bond valence sum calculations to visualize the Na-ion conduction channels and free space available for Na-ion conduction within the unit cell [17].

2. Experimental section

Single crystals of the compound $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ were grown from the

* Corresponding author. Departamento de Química, Universidad de La Laguna, PO Box 456, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain.
** Corresponding author. Departamento de Química, Universidad de La Laguna, PO Box 456, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain.
E-mail address: pnunez@ull.edu.es (P. Nuñez).

https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124459
Received 17 July 2023; Received in revised form 2 November 2023; Accepted 14 November 2023
Available online 19 November 2023
0022-4596/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

melt obtained by thoroughly mixing and heating $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich, 99,99 %), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,99 %) and of $NH_4H_2AsO_4$ (prepared separately as described elsewhere [22], JCPDS 01–775). Typically, $NH_4H_2AsO_4$ was prepared by starting heating As_2O_3 in concentrated nitric acid HNO_3 in a reflux for 3 days. The obtained solution was further heated to 100 °C and kept at this temperature until most of the water and excess of HNO_3 has been removed. The resulting $H_5As_3O_{10}$ was calcined at 300 °C for 12 h to obtain arsenic pentoxide. This As_2O_5 was dissolved in hot water (70 °C) and then mixed with aqueous NH_3 solution to bring its pH to 4.2. The solid $NH_4H_2AsO_4$ was isolated and used as a precursor for the preparation of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$, as mentioned above. The analytical grade reagents were used as purchased without further purification. The as prepared $NH_4H_2AsO_4$ and the commercial reagents were weighted in the molar ratio Na:Al:As = 3:3:4. After first grinding, the mixture was placed in an alumina crucible and heated at 400 °C during 12 h in ambient air to expel volatiles species. The resulting mixture was milled again and heated at 800 °C, kept at this temperature over a period of 3 days and then slowly cooled down (cooling rate 5 °C h^{-1}) to 700 °C followed by a natural cooling to room temperature. The crucible extracted from the furnace with the bulk product was washed with boiling water to dissolve the flux. The colorless crystals of parallelepiped shape and optimal size were easily isolated.

In order to determine and refine its structure, suitable colorless single crystals of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ for XRD were selected from the reaction products on the basis of the size and sharpness of the diffraction spots. The data were collected in the range from 4.4° to 74.43° on a Rigaku Oxford Diffraction SuperNOVAg diffractometer equipped with a graphite monochromator and using Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å). For experimental details for data collection data collection details, see Table 1.

Structure solution using Patterson function and subsequent weighted full-matrix least-squares refinements based on F^2 were performed with SHELX-2012 [23] computer program as implemented in the software package WinGX 2014.1 [24]. At the beginning only the atomic positions of aluminum, arsenic and some oxygen atoms were determined using the heavy atom method, and the remaining atoms were found from successive Fourier difference refinements performed in agreement with the conventional geometric parameters in the literature, the final values of the reliability factors R1 and w$R2$ converged to 0.0226 and 0.0606 respectively. The obtained atomic coordinates and equivalent displacement parameters are summarized in Table 2. The main interatomic distances of the polyhedral coordination in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ are listed in Table 3. The full set of data is available via the CIF file and can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/structures on quoting the deposit number CSD-434180 for $Na_3Al_3(AsO_4)_4$. We note that this unit cell corresponds to the conventional cell, and the lattice vectors of the conventional cell can be expressed in terms of the primitive vectors with the scaling matrix ((2,1,0), (1,0,0), (0,0,1)).

The correctness of the refined structural model was fulfilled by both structure validation tools, Bond Valence Sums (BVS) [18] and Charge Distribution analysis (CD) [20]. We performed the calculations of BVS and CD using the SoftBV [19] and CHARDI-IT [21] programs respectively, although having different formulations. The BVS computation shows that the calculated valences V(i) are in good agreement with the oxidation states of the different species with the global instability index [25] GII = 0.02 v.u. (valence units). The Charge Distribution analysis also confirms the structure with a dispersion factor on the cations of σ = 0.05 (both GII and σ measure the deviation of the computed valences and charges respectively from the formal oxidation number). The outcome of both calculations is presented in Table 4.

Table 1
Summary of crystallographic data, recording conditions and structure refinement results for $Na_3Al_3(AsO_4)_4$.

Crystal data	
Empirical formula	$Na_3Al_3(AsO_4)_4$
Crystal system; space group	Monoclinic; C2/c
Unit cell dimensions	a = 19.837(1) Å; b = 6.448 (3) Å; c = 10.437(6)Å;
β	91.986 (4)°
Volume; Z	1334.03 (2) $Å^3$; 2
Formula weight; $\rho_{calc.}$	1411.18 g mol^{-1}
Absorption coefficient (μ)	15.62 mm^{-1}
Crystal sharp; Color	Parallelepiped, Transparent
Crystal size	0.12 × 0.067 × 0.045 mm^3
Data collection	
Diffractometer	Rigaku Oxford DiffractionSuperNOVAg
Wavelength; Temperature	$\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5418 Å; 293 K
Theta range for data collection	4.4° ≤ θ ≤ 74.43°
Limiting indices	−22≤ h ≤ 23, −5≤k ≤ 7, −11≤l ≤ 12
Scan mode	ω/2θ
Absorption correction	Gaussian
Reflections collected	4170
Independent reflections	1186
Observed reflections[I > 2σ(I)]	1160
Refinement	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices [I > 2σ(I)]	R = 0.023; wR = 0.061
Reflections; parameters	1186; 124
$\Delta\rho_{max;}$ $\Delta\rho_{min}$(e$Å^{-3}$)	0.76; −0.49
Goodness of fit (S)	1.18

3. Results and discussion

The new phase $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ has been prepared by the first time from melted salts of $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ and $NH_4H_2AsO_4$ in a stoichiometric ratio of 3:3:4. Single crystals were separated away by washing the flux with boiling water and were selected for X-ray diffraction measurements.

3.1. Crystal structure description

The asymmetric unit of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ consists of two irregulars AlO_6 octahedra and the As(1)O_4 tetrahedron forming a ring by vertex sharing, the second As(2)O_4 tetrahedra is linked to the Al(1)O_6 octahedra by sharing an edge with Al2O_6. The charge compensation in the structure is ensured by two sodium ions Na^+ (Fig. 1). The two As sites in tetrahedral coordination are slightly distorted, as it is indicated by the Effective Coordination Numbers, ECoN(As1) = 3.98 and ECoN(As2) = 3.93, respectively. The mean distance and the weighted mean distance of As–O in these AsO_4 tetrahedra are quite similar. The mean distances in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ (As1–O = 1.674 Å and As2–O = 1.694 Å) are in good accordance with those observed in our previous works $Na_3La(AsO_4)_2$ (As1–O = 1.680 Å and As2–O = 1.682 Å) [26] and $Na_3Bi_2(AsO_4)_3$ (As1–O = 1.720 Å and As2–O = 1.672 Å) [27] for arsenic atoms adopts usual tetrahedral coordination.

Table 2
Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters ($Å^2$) in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}*/U_{eq} ($Å^2$)
Al1	8f	0.34228 (5)	0.52143 (16)	0.7523 (10)	0.00718 (2)
Al2	4d	0.25000	0.25000	0.5000	0.00667 (3)
As1	8f	0.40873 (18)	0.32411 (6)	0.51124 (4)	0.00569 (14)
As2	8f	0.20309 (19)	0.48225 (6)	0.24402 (4)	0.00576 (14)
Na1	8f	0.41561 (9)	0.36253 (3)	0.5249 (19)	0.02274 (4)
Na2	4e	0.50000	0.37475 (12)	0.75000 (3)	0.01575 (5)
O1	8f	0.41082 (13)	0.4576 (4)	0.3732 (2)	0.0106 (5)
O2	8f	0.33931 (13)	0.1718 (4)	0.5082 (3)	0.0093 (5)
O3	8f	0.40212 (13)	0.5071 (4)	0.6258 (2)	0.0090 (5)
O4	8f	0.47568 (13)	0.1844 (4)	0.5478 (3)	0.0137 (6)
O5	8f	0.26546 (12)	0.4364 (4)	0.3612 (2)	0.0074 (5)
O6	8f	0.26368 (12)	0.5344 (4)	0.1336 (2)	0.0077 (5)
O7	8f	0.15727 (13)	0.6854 (4)	0.2836 (3)	0.0109 (5)
O8	8f	0.15604 (12)	0.2776 (4)	0.2052 (2)	0.0102 (5)

Table 3
Selected interatomic distances (Å) for $Na_3Al_3(AsO_4)_4$.

$Al1O_8$ octahedron		$Al2O_8$ octahedron	
Al1–O5	1.809 (3)	Al2–O2^{iv}	1.840 (3)
Al1–O8^{vii}	1.827 (3)	Al2–O2	1.840 (3)
Al1–O3^{iii}	1.928 (3)	Al2–O6^{xii}	1.916 (2)
Al1–O6	1.950 (3)	Al2–O6^{iii}	1.916 (2)
Al1–O7^{xiii}	1.978 (3)	Al2–O5^{iv}	1.981 (3)
Al1–O1	1.991 (3)	Al2–O5	1.981 (3)
$As1O_4$ tetrahedron		**$As2O_4$ tetrahedron**	
As1–O4	1.639 (3)	As2–O7	1.655 (3)
As1–O1	1.680 (3)	As2–O8	1.658 (3)
As1–O3	1.688 (3)	As2–O6	1.727 (2)
As1–O2	1.691 (3)	As2–O5	1.734 (2)
$Na1O_7$ polyhedron		**$Na2O_6$ octahedron**	
Na1–O3^{vii}	2.315 (3)	Na2–O5^{ix}	2.450 (3)
Na1–O5^{viii}	2.406 (3)	Na2–O5	2.450 (3)
Na1–O4^{v}	2.511 (3)	Na2–O8^{x}	2.472 (3)
Na1–O3	2.531 (3)	Na2–O8^{iii}	2.472 3)
Na1–O2	2.627 (3)	Na2–O3	2.475 (3)
Na1–O7^{vi}	2.777 (3)	Na2–O3^{ix}	2.475 (3)
Na1–O8^{viii}	2.926 (3)		

Symmetry codes: (i)−x,−y+1,−z+2; (ii)−x,−y+2,−z+2; (iii)−x+1,−y+2,−z+2; (iv)−x+1,−y+1,−z+2; (v)x+1,y,z; (vi)−x+1,−y+1,−z+1; (vii)x+1,y−1,z; (viii)x,y−1,z; (ix)−x+2,−y+1,−z+1; (x)x−1,y,z; (xi)x−1,y+1,z+1; (xii)x,y+1,z; (xiii)x−1,y+1,z; (xiv)−x+2,−y,−z+1.

Table 4
Results of CD and BVS analysis of cation polyhedra in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$.

Cation	q(i).sof(i)	Q(i)	V(i).sof(i)	CN(i)	ECoN(i)	d_{ar}(i)	d_{med}(i)
Al1	3	2.94	2.97	6	5.69	1.914	1.914
Al2	3	3.11	2.98	6	5.79	1.912	1.911
As1	5	4.90	5.16	4	3.98	1.676	1.674
As2	5	5.14	5.06	4	3.93	1.692	1.694
Na1	1	0.99	0.97	7	6.11	2.584	2.585
Na2	1	0.96	1.02	6	5.66	2.466	2.465

q(i) = formal oxidation number; Q(i) = computed charge; V(i) = computed valence; sof(i) = site occupation factor; d_{ar}(i) = arithmetic average distance; d_{med}(i) = weighted average distance; CN = coordination number; ECoN(i) = effective coordination number.

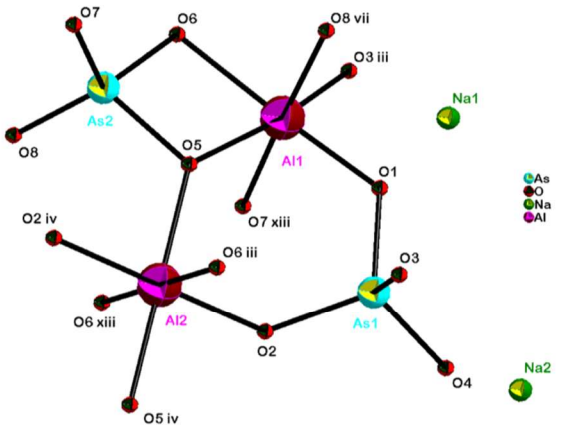


Fig. 1. The asymmetric unit of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ with atom labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

The Al^{3+} ions are surrounded by six oxygen atoms forming rather distorted dodecahedra. The effective coordination numbers (ECoN) measure the degree of distortion of the octahedra (Table 4). The polyhedra distortion is slightly more pronounced in the $Al(1)O_6$ (ECoN = 5.69) than $Al(2)O_6$ (ECoN = 5.79) with average bond lengths of 1.914 and 1.911 Å for Al1 and Al2, respectively. The experimental Al–O distances are slightly lower than those of the AlO6 octahedra reported in other arsenates such as $Na_7Al_3(As_2O_7)_4$ (Al1–O = 1.944 Å and Al2–O = 1.949 Å) [28]. But the results of this work show a value slightly larger than the Al-o distances in $NaAlAs_2O_7$ (Al–O = 1.904 Å) [29].

On the other hand, the Na^+ cations occupy two distinct sites (Na1 and Na2) and the coordination number of each sodium atom was determined on the basis of the maximum gap in the Na–O distances ranked in increasing order. The Na2 environment is more regular than that of Na1. In fact, the former shows a larger distance range of Na2–O distances (2.315–2.926 Å) compared to the range of Na1–O distances, which are rather narrow (2.450–2.475 Å).

As shown in Fig. 2, the crystal structure of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ can be described as a robust two-dimensional framework made up of layers. The layers, parallel to the **bc** plane, consist of a complex arrangement of distorted AlO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra. The interlayer space accommodates the Na^+ ions which ensure the cohesion of the crystalline structure and obeying the principle of electroneutrality. On a broader scale, in these layers the aluminum octahedra are linked together via the common bridging oxygen atom, and connected to adjacent AsO_4 groups by edge and corners sharing. Each layer is located in a mean plane perpendicular to the axis along x = 1/4 and x = ¾ (Fig. 2). The displacement of the layers regards to each other is such that the hexagonal windows observed in Fig. 3 are not aligned to form tunnels in **a** direction. Fig. 4 shows clearly the connection mode of the polyhedra in the layers, the $As(1)O_4$ tetrahedra share only vertices with the AlO_6 octahedra (Fig. 4a), whereas the $As(2)O_4$ tetrahedra share both vertices and edge. The common edge shared between the $As(2)O_4$ tetrahedra and $Al(1)O_6$ octahedra (Fig. 4b) induces a more pronounced distorted environment for Al(1) and As(2) than for Al(2) and As(1) atoms: the Al (1)-O bonds lengths range from 1.809 to 1.991 Å (Table 3) with a distortion coefficient $ID_dAl(1) = 8.17\ 10^{-3}$; ($ID_dAl(2) = 5.44\ 10^{-3}$) and the As(2)-O distance varies between 1.655 and 1.734 Å with $ID_dAs(2) = 1.89\ 10^{-3}$; ($ID_dAs(1) = 6.34\ 10^{-4}$). The distortion coefficients of the AlO_6 and AsO_4 polyhedra were calculated using the following equation [30]:

$$ID_d = \sum_{i=1}^{n1} \frac{|d_i - d_m|}{n_1 \times d_m}$$

where d is the Al/As–O distance, the index i indicates the individual values, the index m corresponds to the average value in each polyhedron, n1 = 4 for a tetrahedron and n1 = 6 for an octahedron.

As shown in Fig. 5, the layers are not compact but present deformed hexagonal windows along the [110] (Fig. 5a) and [1$\bar{1}$0] directions (Fig. 5b), which provides an additional pathway for Na^+ ion migration. One can thus expect three-dimensional migration pathway of Na^+ ions in the structure of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$.

The structural study of the compound $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ shows that it is an isotype of $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ [31] and $Na_3V_3(PO_4)_4$ [32] materials. These compounds crystallize in the same space group C2/c and have similar cell parameters. On the other hand, the comparison with compounds with an analogous formulation $A^I_3M^{III}(XO_4)_4$ (A^I = monovalent cation, M^{III} = Sr, Cr, Fe, Al, X = P, As) reveals that they do not all crystallize in the same crystal system. $K_3Cr_3(XO_4)_4$, X = P, As [33,34] and $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$ [35] crystallizes in a orthorhombic space group *Cmca* but $K_{1.8}Sr_{0.6}Al_3(AsO_4)_4$ [36] adopt different space group *Cmce*. However, the overall crystal framework of these different compounds looks quite similar to that of the $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ described in this work. The structure of these minerals features a two-dimensional network made up of parallel layers. These polyhedral layers consist of an assembly of MO_6 (M = Fe, Cr) octahedra and XO_4 (X = P, As) tetrahedra. Alkali cations are located in the interlayer space ensure the structural framework cohesion and charge balance.

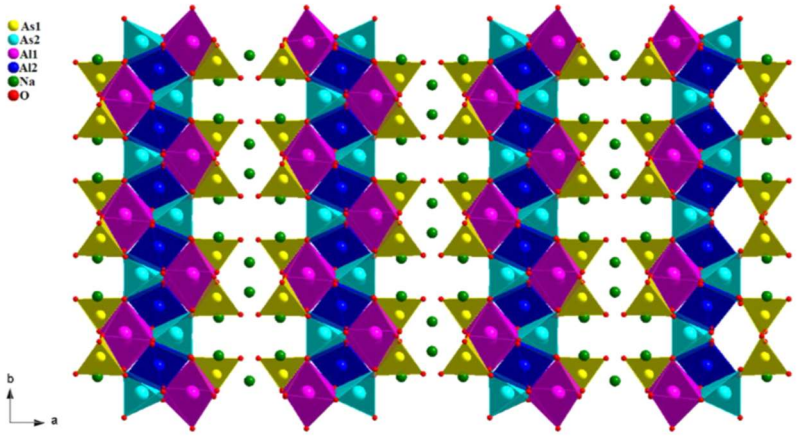


Fig. 2. Projection of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ crystal structure viewed along [001] direction.

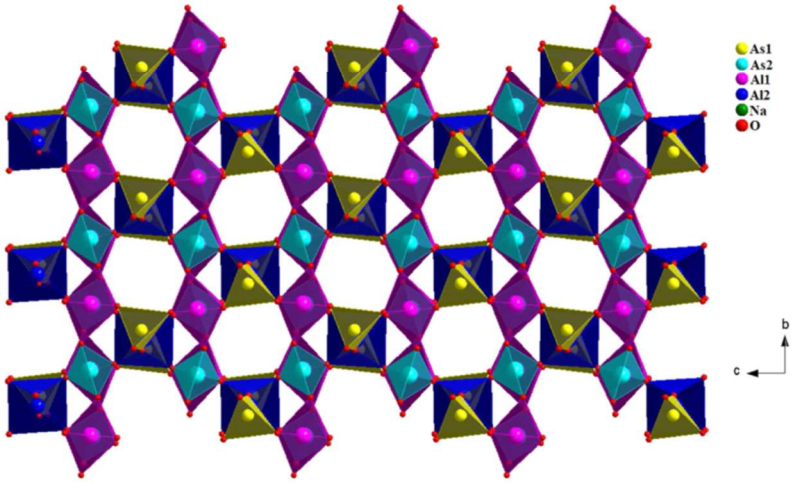


Fig. 3. Projection of polyhedral layers in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ on the (bc) plane.

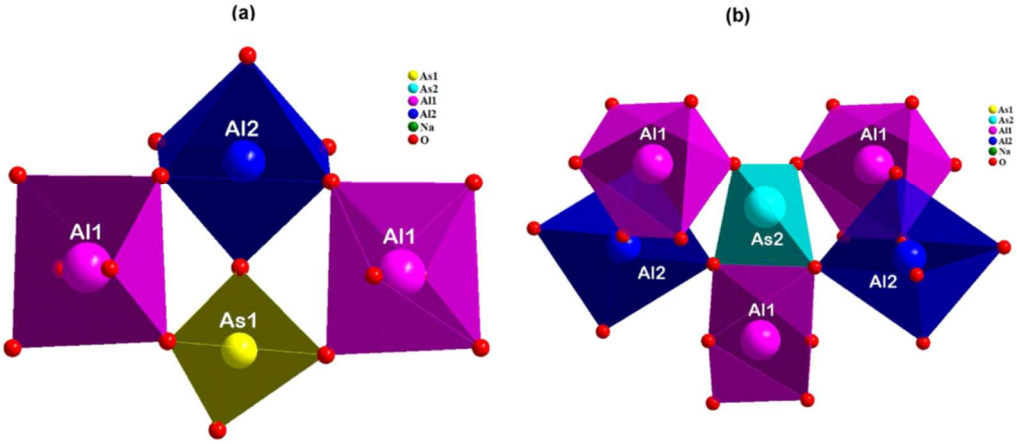


Fig. 4. Environment of the AsO4 tetrahedra (a) $As1O_4$ tetrahedron (b) $As2O_4$ tetrahedron.

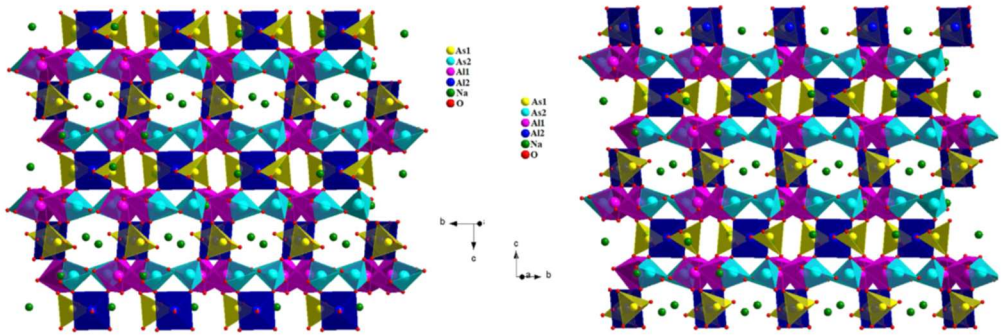


Fig. 5. Projection of the framework of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ along the (a) [110] and (b) [1$\bar{1}$0] directions showing the hexagonal tunnels.

3.2. Ab initio calculations

We perform DFT calculations with the Abinit software [37] to validate the structural parameters and obtain the electronic structure of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$. We use the PBE exchange-correlation functional [38] with norm-conserving pseudopotentials from the Pseudo-Dojo database [39]. We find that a plane wave kinetic energy cutoff of 50 Ha, and two k-points sampling the irreducible Brillouin zone are sufficient to converge the total energy within 0.01 eV. We conduct a full geometry optimization of the unit cell parameters and atomic positions until the residual forces on the atoms are less than 0.002 eV/Å.

Table 5 compares the structural parameters obtained from DFT geometry optimization against the ones measured from XRD. The computed lattice parameters are in good agreement with the experimental ones and are slightly larger by 1.5 %.

The electronic band structure and the density of state of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ are presented in Fig. 6. This material is an insulator, and the band gap obtained from DFT is 3.89 eV. Of course, the predicted band gap depends on the exchange-correlation functional, and the PBE functional is expected to significantly underestimate the actual band gap. The last occupied valence bands are composed of oxygen *p* states and are flat across the whole Brillouin zone, while the first conduction bands are mostly composed of arsenic *s* states and are highly dispersive.

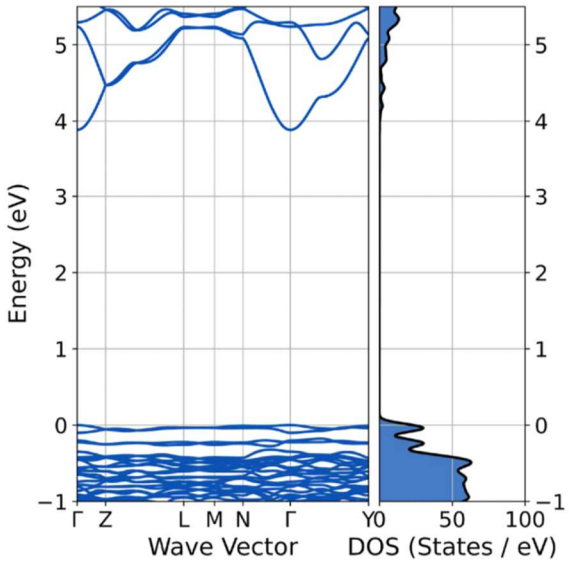


Fig. 6. Electronic band structure and density of states (DOS) of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ computed from DFT.

3.3. Pathways transport simulation proposed from bond valence calculation

To achieve a deeper insight on the alkali motion in the crystal structure, we performed Na^+ migration pathways simulations using the bond valence site energy (BVSE) method developed by Adams et al. [15–17]. The BVSE is an effective and cost-effective computational method to identify possible transport pathways for mobile ions and energy barrier values in various oxide ion and sodium or lithium ionic conductors [40–44]. The model provides reasonable ionic transport characteristics, comparable to those calculated by density functional theory (DFT) or molecular dynamics (MD) simulations [40] which are particularly challenging and computationally expensive and high consuming time.

The bond valence theory is based on the principle of the local electroneutrality, according to which the ion oxidation state should be close to the bond valence sum $S_{A\text{-}X}$ of the bond connecting the cation A and anion X, which is may naturally be expressed as the equation proposed by Brown and Altermatt [45]:

$$S_{A-X} = \exp\left[\left(R_{0,A-X} - R_{A-X}\right) / b_{A-X}\right]$$

Where $R_{A\text{-}X}$ is the experimental bond length of A-X; $R_{0,A\text{-}X}$ is a tabulated parameter for the A-X bond; and b is an empirical value, typically 0.37 [45].

The bond valence sum often expressed in arbitrary "valence units", can be scaled down to an absolute energy by expressing the bond valence as a Morse-type interatomic potential between cation Na^+ and anion X^-:

$$E_{BVSE}(Na) = \sum_x D_0 \left[\sum_{i=1}^{N} \left(\left(\frac{s_{Na-X}}{s_{\min,Na-X}} \right)^2 - \frac{2.s_{Na-X}}{s_{min,Na-X}} \right) \right] + E_{repulsion}$$

Where D_0 is the bond breaking energy and $E_{repulsion}$ is the Coulomb repulsions between two different cations (or anions). For more details about the calculation model and mathematic.

equations, the following reference can be read [17].

The required bond valence parameters were gathered from the

Table 5
Lattice parameters, β angles, and volumes of the $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ from experimental data and structural optimization from DFT calculations.

Lattice	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å^3)
Experimental	19.8327	6.4488	10.4368	91.986	1334.0348
DFT calculation	20.1342	6.5273	10.5616	92.1356	1387.0814

softBV database [17]. The single crystal structure determined previously by single crystal experiment was used as a model for the calculations. Migration pathways for Na^+ were investigated in regions of low bond valence site energy E_{BVSE} (Na) in grids spanning the structure model with a resolution of ca. 0.1 Å. The graphical representations of ion transport pathways (isosurfaces) were performed using VESTA 3.0 software [46].

The framework of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ includes wide tunnels running along [001] direction that are likely to provide low barrier Na-ion migration pathways. The calculation results indicate that the preferential migration paths of Na in the title compound are effectively 3D as superimposed projection of the crystal structure along **ac** plane as shown in Fig. 7a. The BVSE calculations reveal 4 interstitial sites and 9 saddle points, but some of them are not in the tunnels, so they do not participate in the conduction pathways. In this sense only interstitial sites i1 and i2 and some saddles (S1, S2, S4, S6 and S7) contribute appreciably to the energy maximum for Na^+ ions for the title compound. The crystallographic sites, relative site energies and the local pathways among all the energy sites are given in Table 6 and Table 7. As mentioned above, a 3D Na-ion conductivity in the compound is achievable due to the large interstitial voids being occupied by sodium cations. This long-range alkali ion transport is split into three kinds of migration channels (1D, 2D and 3D). The double 1D channel is shown in Fig. 7b, by the red arrow; one 1D channel going down and another one going up with the sequence

Table 6
Bond-valence sites energies and positions of (Na1 and Na2) sites, interstitial sites (i1 to i4) and saddle points (s1 to s9).

Site	X	y	z	Energy (eV)
Na1	0.097	0.667	0.492	0.074
Na2	0.500	0.375	0.750	0.138
i1	0.708	0.250	0.500	0.000
i2	0.500	0.347	0.250	0.268
i3	0.000	0.000	0.000	0.980
i4	0.495	0.486	0.017	0.980
s1	0.250	0.750	0.500	0.078
s2	0.148	0.722	0.492	0.212
s3	0.000	0.944	0.250	0.296
s4	0.023	0.736	0.300	0.313
s5	0.042	0.556	0.267	0.376
s6	0.000	0.500	0.250	0.408
s7	0.074	0.556	0.600	0.409
s8	0.005	0.986	0.492	0.983
s9	0.991	0.917	0.067	1.023

but inverted (i2-S4-Na1-S2-i1-S1-i1-S2-Na1-S4-i2). They are also shown in the landscape of Fig. 7c by the red dotted line, where the double 1D channel is observed in the reaction coordinate from 0 to 14 Å and from 14 to 28 Å. The 2D channels, i2- S4–S5–Na2 shown in the landscape of Fig. 7c by the blue dotted line (reaction coordinate/Å 28–35). The 3D channels, Na2–S7–Na1 shown in the landscape of Fig. 7c by the green

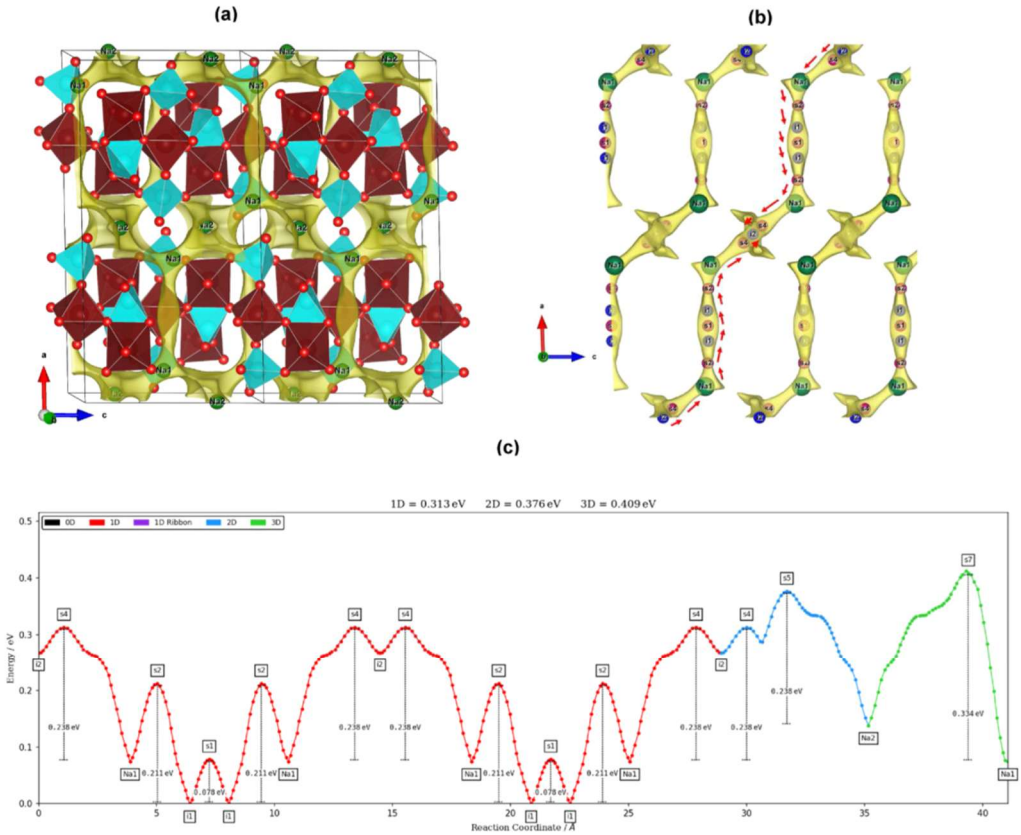


Fig. 7. (a) 3D bond-valence sum energy maps of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ with all possible sodium migration pathways. The yellow isosurfaces correspond to constant $E_{BVSE}(Na^+)$ (b) The 1D conduction pathways are delineated by the red (red arrows are dotted) arrows in the crystal structure. The interstitial positions i1 and i2 are shown as blue spheres and the saddles s1, s2 and s4 as violet spheres. (c)Variation of the energy as a function of reaction coordinate. The dotted red line (on the left of the plot) represents the profile of the 1D channels, while the dotted blue line (on the middle right) shows the profile of the 2D channels and the dotted green line (on the right) the profile of the 3D channels.. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 7
Local transport pathways in the anionic framework of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$, energy barrier (eV) and hop distance (Å).

Local path	Site 1	Saddle	Site 2	Barrier (eV)	Hop distance (Å)
1	i1	s1	i1	0.078	1.653
2	Na1	s2	i1	0.212	2.267
3	i2	s3	Na1	0.157	1.791
4	i2	s4	Na1	0.239	3.331
5	i2	s5	Na2	0.238	4.657
6	Na1	s7	Na2	0.334	3.624
7	i4	s8	i3	0.003	0.219
8	i4	s9	i2	0.755	2.593

dotted line (reaction coordinate/Å 35–42). Sodium-ion diffuses in 1D double segment along the **a** axis. This path consists of the consecutive hops i2-Na1, Na1–i1, i1–i1, i1–Na1 and Na1–i2 with a lower migration barriers E_b of 0.238, 0.211, 0.078, 0.211 and 0.238 eV respectively. The energy migration required to cross the unit cell along **a** direction is E_{mig} = 0.313 eV, on top of Fig. 7c. Then, a 2D ion transport occurs when Na1 site are connected to Na2 site through the interstitial site i2 and two additional saddle points S4 and S5 with hopping energy barrier of 0.376 eV. On the other hand, the 2D pathways are intersected by the 3D channels Na2–S7–Na1 leading to three-dimensional conduction pathways. Overall, the long-range migration pathways of Na^+ in $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ is effectively 3D with an energy barrier of 0.409. The empirical activation energy is deduced from the jump events of Na^+ ions. The BVSE calculations by means of the SoftBV has been used with success to predict the energy barriers of Na-ion migration in polyanion compounds such as $Na_3La(AsO_4)_2$ (3D migration paths with E_{mig} = 1.061 eV) [26], $Na_2CoP_{1.5}As_{0.5}O_7$ (3D migration paths with E_{mig} = 1.28 eV) [47] and $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$ (1D migration paths with Emig = 0.866 eV) [48] which adopt lyonsite type structure. The empirical activation energy of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ (3D migration paths with E_{mig} = 0.409 eV) is lower compared to the sodium conductor materials mentioned above. The Na-ion diffusivity in our compound would be higher due to the wide tunnels running along [001] direction. It is well known that the Na mobility is limited by the tunnel architecture and size.

Consequently, our calculation results for the activation energy by the softBV method shows that $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ ceramic material exhibit a relatively low energy barrier, meeting the criterion of solid electrolyte. This confirms that the crystal structure study and the prediction of preferred ionic migration pathways are the keys to speed up the technological implementation of new materials.

4. Conclusion

The new arsenate $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ was successfully prepared for the first time as single crystal from melted salts, and the crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. Its structure features a two-dimensional anionic framework built up from AlO_6 and AsO_4 polyhedra sharing edges and corners. This architecture gives rise to large interstitial voids where Na^+ ions are distributed. The open framework of $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ and the location of the Na ions encouraged us to study the sodium motion in the crystal structure by means of the bond valence site energy (BVSE) method. According to our calculations, 3D migration pathways were identified in the crystal structure with the empirical activation energy of 0.409 eV for the long-range migration of Na^+ ions.

CRediT authorship contribution statement

Seifeddine Bdey: Writing – original draft, Investigation, Visualization. **Nesrine Boussadoune:** Data curation, writing.. **François Allard:** Funding acquisition. **Jacques Huot:** Funding acquisition. **Gabriel Antonius:** Data curation, Resources. **Noura Fakhar Bourguiba:** Conceptualization. **Pedro Nuñez:** Conceptualization, Supervision, Writing – review & editing, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support provided by Fundation Cajacanarias (Tenerife, Spain) through the 2022 ECO-05. N.B. and G.A. acknowledge the support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), [funding reference numbers RGPIN-2019-07149]. The computational resources were provided by Calcul Québec and the Digital Research Alliance of Canada [ID 4554].

References

[1] M.V. Reddy, C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state Li batteries: a review, Nanomaterials 10 (2020) 1606, https://doi.org/10.3390/nano10081606.
[2] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces, Chem. Rev. 120 (2020) 6820–6877, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268.
[3] Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries, Adv. Mater. 30 (2018), 1705702, https://doi.org/10.1002/adma.201705702.
[4] T. Inoue, K. Mukai, Are all-solid-state lithium-ion batteries really safe? Verification by differential scanning calorimetry with an all-inclusive microcell, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 1507–1515, https://doi.org/10.1021/acsami.6b13224.
[5] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N.J. Dudney, Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries, Adv. Energy Mater. 5 (2015) 1401–1408, https://doi.org/10.1002/aenm.201401408.
[6] C. Li, Y. Liu, B. Li, F. Zhang, Z. Cheng, P. He, H. Zhou, Integrated solid electrolyte with porous cathode by facilely one-step sintering for an all-solid-state Li-O_2 battery, Nanotechnology 30 (2019), 364003. https://doi:10.1088/1361-6528/ab226f.
[7] L.J. Deiner, T. Jenkins, T. Howell, M. Rottmayer, Aerosol jet printed polymer composite electrolytes for solid-state Li-ion batteries, Adv. Eng. Mater. 21 (2019), 1900952. https://doi:10.1002/adem.201900952.
[8] X. Liu, X. Li, H. Li, H.B. Wu, Recent progress of hybrid solid-state electrolytes for Lithium batteries, Chemistry 24 (2018) 18293–18306. https://doi:10.1002/chem.201803616.
[9] R. Hen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces, Chem Rev 120 (2020) 6820–6877, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268.
[10] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 23685–23693, https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517.
[11] J. Ma, Z. Liu, B. Chen, L. Wang, L. Yue, H. Liu, J. Zhang, Z. Liu, G. Cui, A strategy to make high voltage $LiCoO_2$ compatible with polyethylene oxide electrolyte in all-solid-state lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A3454–A3461, https://doi.org/10.1149/2.0221714jes.
[12] G. Hautier, A. Jain, H. Chen, C. Moore, S.P. Ong, G. Ceder, Phosphates as lithium-ion battery cathodes: an evaluation based on high-throughput ab initio calculations, J. Mater. Chem. 21 (2011) 17147–17153, https://doi.org/10.1039/C1JM12216A.
[13] G. Hautier, A. Jain, H. Chen, C. Moore, S.P. Ong, G. Ceder, Novel mixed polyanions lithium-ion battery cathode materials predicted by high-throughput ab initio computations, J. Mater. Chem. 21 (2011) 17147–17153, https://doi.org/10.1039/C1JM12216A.
[14] S. Adams, R.P. Rao, Understanding ionic conduction and energy storage materials with bond-valence-based methods, Bond Valences (2014) 129–159, https://doi.org/10.1007/430_2013_137.
[15] S. Adams, From bond valence maps to energy landscapes for mobile ions in ion conducting solids, Solid State Ionics 177 (2006) 1625–1630, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.054.
[16] S. Adams, R.P. Rao, High power lithium ion battery materials by computational design, Phys. Status Solidi A 208 (2011) 1746–1753, https://doi.org/10.1002/pssa.201001116.
[17] H. Chen, L.L. Wong, S. Adams, SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors, Acta Crystallogr. B B75 (2019) 18–33, https://doi.org/10.1107/S2052520618015718.
[18] D. Brown, The chemical bond in inorganic chemistry, the bond valence model, in: IUCr Monogr. Crystallogr, vol. 12, Oxford University Press, 2002.

[19] Softbv web page by Pr. Stefan Adams, http://www.softbv.net/.

[20] M. Nespolo, G. Ferraris, G. Ivaldi, R. Hoppe, Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and heteroligand polyhedra, Acta Crystallogr. B 57 (2001) 652–664, https://doi.org/10.1107/S0108768101009879.

[21] M. Nespolo, Chard-it a Program to Compute Charge Distributions and Bond Valences in Non-molecular Crystalline Structures, LCM3B, University Henri Poincare Nancy I, France, 2001.

[22] S. Bdey, N. Fakhar Bourguiba, S.N. Savvin, P. Núñez, $Na_3Bi(AsO_4)_2$: synthesis, crystal structure and ionic conductivity, J. Solid State Chem. 272 (2019) 189–197, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.034.

[23] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, Acta Crystallogr. A 64 (2008) 112–122, https://doi.org/10.1107/S0108767307043930.

[24] L. Farrugia, WinGX and ORTEP for windows: an update, J. Appl. Crystallogr. 45 (2012) 849–854, https://doi.org/10.1107/S0021889812029111.

[25] S. Adams, O. Moretzki, E. Canadell, Global instability index optimizations for the localization of mobile protons, Solid State Ionics 168 (2004) 281–290, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.04.002.

[26] S. Bdey, S.N. Savvin, N. Fakhar Bourguiba, P. Núnez, Synthesis, crystal structure and Na^+ transport in $Na_3La(AsO_4)_2$, J. Solid State Chem. 305 (2022), 122644, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122644.

[27] S. Bdey, N. Fakhar Bourguiba, S.N. Savvin, P. Núnez, Synthesis, crystal structure and ionic conduction of the new alluaudite $Na_3Bi_2(AsO_4)_3$, J. Alloys Compd. 762 (2018) 806–813, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.175.

[28] N.F. Bourguiba, A. Driss, $Na_7Al_3(As_2O_7)_4$, Acta Crystallogr. E69 (2013) i53, https://doi.org/10.1107/S1600536813020151.

[29] A. Driss, T. Jouini, Structure cristalline de $NaAlAs_2O_7$, J. Solid State Chem. 112 (1994) 277–280, https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1304.

[30] W.H. Baur, The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group, Acta Crystallogr. B30 (1974) 1195–1215, https://doi.org/10.1107/S0567740874004560.

[31] B. Lajmi, M. Hidouri, M. Rzeigui, M. Ben Amara, Reinvestigation of the binary diagram Na_3PO_4–$FePO_4$ and crystal structure of a new iron phosphate $Na_3Fe_3(PO_4)_4$, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 2407–2416, https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00940-6.

[32] R. Liu, H. Liu, T. Sheng, S. Zheng, G. Zhong, G. Zheng, Z. Liang, Gregorio F. Ortiz, W. Zhao, J. Mi Y. Yang, Novel 3.9 V layered $Na_3V_3(PO_4)_4$ cathode material for sodium ion batteries, ACS Appl. Energy Mater. 1 (8) (2018) 3603–3606, https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00889.

[33] S. Kouass, H. Boughzala, Tripotassium Trichrome (III) Tetraphosphate $K_3Cr_3(PO_4)_4$: synthèse, Étude Structurale, Caractérisation et Conductivité Ionique, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements 181 (2006) 2641–2652, https://doi.org/10.1080/10426500600862951.

[34] B. Bouzemi Friaa, H. Boughzala, T. Jouini, Tripotassium trichromium (III) tetraarsenate $K_3Cr_3(AsO_4)_4$: synthesis, structural study, IR spectroscopy characterization and ionic behavior, J. Solid State Chem. 173 (2003) 273–279, https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00056-2.

[35] P. Shablinskii, K. Filatov, P. Vergasova, Y. Avdontseva, V. Moskaleva, V. Povolotskiy, Ozerovaite, $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$, new mineral species from Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia, Eur. J. Mineral 31 (2019) 159–166, https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2808.

[36] A. Haj Abdallah, A. Haddad, The aluminoarsenate $K_{1.8}Sr_{0.6}Al_3(AsO_4)_4$, Acta Cryst E68 (2012) i29, https://doi.org/10.1107/S1600536812014304.

[37] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D.R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. Marques, A. Martin, C. Martins, H.P. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouil- lon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M.M. Schmitt, M. Torrent, M.J. van Set- ten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, J.W. Zwanziger, The Abinit project: impact, environment and recent developments, Comput. Phys. Commun. 248 (2020), 107042, https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042.

[38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[39] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze, G.-M. Rignanese, The PseudoDojo: training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table, Comput. Phys. Commun. 226 (2018) 39, https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012.

[40] Y. Nishitani, S. Adams, K. Ichikawa, T. Tsujita, Evaluation of magnesium ion migration in inorganic oxides by the bond valence site energy method, Solid State Ionics 315 (2018) 111–115, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.031.

[41] F. Hesse, I. da Silv, J.-W.G. Bos, Insights into oxygen migration in $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ perovskites from in situ neutron powder diffraction and bond valence site energy calculations, Chem. Mater. 34 (2022) 1191–1202, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03726.

[42] Y. Yasui, E. Niwa, M. Matsui, K. Fujii, M. Yashima, Discovery of a rare-earth-free oxide-ion conductor $Ca_3Ga_4O_9$ by screening through bond valence-based energy calculations, synthesis, and characterization of structural and transport properties, Inorg. Chem. 58 (14) (2019) 9460–9468, https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01300.

[43] R. Xiao, H. Li, L. Chen, Candidate structures for inorganic lithium solid-state electrolytes identified by high-throughput bond-valence calculations, J. Materiomics 1 (2015) 325–332, https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.08.001.

[44] Y. Deng, C. Eames, C. Eames, L.H.B. Nguyen, O. Pecher, K.J. Griffith, M. Courty, B. Fleutot, J.-N. Chotard, C.P. Grey, M. Saiful Islam, C. Masquelier, Crystal structures, local atomic environments, and ion diffusion mechanisms of scandium-substituted sodium superionic conductor (NASICON) solid electrolytes, Chem. Mater. 30 (8) (2018) 2618–2630, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05237.

[45] I.D. Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database, Acta Crystallogr. B41 (1985) 244–247, https://doi.org/10.1107/S0108768185002063.

[46] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276, https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.

[47] R. Marzouki, Y. Ben Smida, M. Sonni, M. Avdeev, M.F. Zid, Synthesis, structure, electrical properties and Na^+ migration pathways of $Na_2CoP_{1.5}As_{0.5}O_7$, J. Solid State Chem. 305 (2020), 121058, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121058.

[48] M. Zouaoui, I. Jendoubi, M.F. Zid, N.F. Bourguiba, Synthesis, crystal structure and physico-chemical investigations of a new lyonsite molybdate $Na_{0.24}Ti_{1.44}(MoO_4)_3$, J. Solid State Chem. 305 (2022), 122221, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122221.

Chapitre 4

Préparation, propriétés électriques et mouvement du sodium dans la structure cristalline de $NaNi_2As_3O_{10}$

Chapitre 4

Article 2 publié : Préparation, propriétés électriques et mouvement du sodium dans la structure cristalline de $NaNi_2As_3O_{10}$

4.1. Contenu de l'article 2 publié

Le présent chapitre contient la version complète de l'article intitulé « Preparation, electrical properties, ab initio calculations and sodium motion in $NaNi_2As_3O_{10}$ crystal structure » publié dans le journal "Journal of Alloys and Compounds": **Bdey, S.**, Klein-Sánchez, H., Radescu, S., Mujica, A., Allard, F., Huot, J., and Nuñez, P., Journal of Alloys and Compounds, 1008, (2024), p. 176804. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176804.

4.2. Résumé de l'article 2 publié dans "Journal of Alloys and Compounds "

Une étude détaillée sur la synthèse, la détermination structurale et la caractérisation du composé $NaNi_2As_3O_{10}$ a été menée. L'oxyde céramique a été synthétisé sous forme de poudre polycristalline par la méthode de combustion et la structure cristalline a été déterminée à l'aide des analyses Rietveld et confirmée au moyen de calculs ab initio. La structure cristalline du matériau étudié ressemble à celle de son isotype $NaCo_2As_3O_{10}$, avec un réseau ouvert en 3D renfermant deux types de tunnels où résident les cations Na^+. La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) a été associée à l'approche de l'énergie de site de valence de liaison (BVSE) pour étudier les propriétés électriques et prédire les chemins de migration des ions Na^+ dans l'architecture structurale. La conductivité de l'échantillon atteint 4,58 $\times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ à 575 °C. Nos calculs BVSE montrent que la structure cristalline permet des voies de migration 1D des ions sodium au sein du réseau $NaNi_2As_3O_{10}$ avec une barrière d'énergie de calcul de 1,11 eV.

Journal of Alloys and Compounds 1008 (2024) 176804

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Preparation, electrical properties, *ab initio* calculations and sodium motion in $NaNi_2As_3O_{10}$ crystal structure

Seifeddine Bdey [a,*], Hans Klein-Sánchez [b], Silvana Radescu [c], Andrés Mujica [c], François Allard [a], Jacques Huot [a], Pedro Núñez [b,*]

[a] Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada
[b] Departamento de Química, Universidad de La Laguna, and Instituto de Materiales y Nanotecnología, P.O. Box 456, La Laguna, Tenerife 38200, Spain
[c] Departamento de Física and Instituto de Materiales y Nanotecnología, MALTA Consolider Team, Universidad de La Laguna, P.O. Box 456, La Laguna, Tenerife 38200, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Rietveld refinement
Ionic conductivity
Bond Valence Site Energy (BVSE)
Transport Channel
Density Functional Theory
Ab initio calculations

ABSTRACT

Benefiting from their structural diversity, high structural and thermal stability, and significant ionic conductivity, polyanionic framework materials are suitable for energy storage applications. This study details the synthesis and characterization of the arsenate compound $NaNi_2As_3O_{10}$. The material was synthesized as polycrystalline powder by the citrate-nitrate combustion method and the crystal structure was determined using Rietveld analysis and confirmed by means of *ab initio* calculations. This phase crystallizes in the triclinic system with space group $P\bar{1}$ [a=6.69172 (5) Å; b=7.74930 (6) Å; c = 8.71357 (7) Å; α =108.6343 (6)°, β = 108.5190 (6)° and γ= 99.2169 (6)°]. Its crystal structure, which is isotypic to $NaCo_2As_3O_{10}$, presents an open 3D framework that provides wide tunnels for Na^+ hopping. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the bond valence site energy (BVSE) were used to investigate the electrical properties and the Na^+ migration respectively. The overall conductivity of the sample reaches 4.58 $\times 10^{-5}$ S.cm^{-1} at 575 °C. The crystal structure enables 1D migration pathways of sodium ions within the $NaNi_2As_3O_{10}$ network with a computed energy barrier of 1.11 eV. Compared to Na-ion conducting arsenates and other extensively studied polyanionic materials, $NaNi_2As_3O_{10}$ presents an intermediate ionic conductivity.

1. Introduction

Polyanionic compounds with open framework structure offer a playground for designing functional materials for everyday applications such as optical materials [1], carbon dioxide gas sensors [2], fuel cells [3], and especially battery storage technologies [4,5]. Polyanionic compounds have become, in the last two decades, the subject of very intensive research as cathode materials for rechargeable batteries, and several promising candidates have been reported [6–8]. In recent years, the so-called polyanion compounds started to gain significant attention as the core component of solid-state rechargeable batteries [9–12] due to their facile thermal stability, high ionic conductivity, and broad electrochemical window [13,14]. Most of those compounds possess adjustable and versatile crystal structures, built up from polyanionic groups $[(XO_4)^{n-}_m$: X = S, P, Si, As, Mo, W, or V, etc.…] combined and covalently bonded to MO_x polyhedra (M = transition metal with low valence, and coordination number= 3–6). The combination between the polyhedral MO_x units and XO_4 tetrahedra, which are linked through edge and vertices sharing, generates an immense variety of crystal structures with very stable frameworks [15–19]. A good structural integrity is crucial for high-performance of ionic conductor materials. The atomic arrangements result in an original structure, with large interstitial space and open tunnels, to tolerate the framework stress and to be available for alkali cations mobility with low activation energies. Furthermore, the ion motion in electrode materials and solid ionic conductors is closely associated to the crystal structure network, tunnel sizes and shapes. These settings ensure that the electrical properties of polyanionic structures directly arise from their crystal structure. Consequently, the combination of the structural study of polyanionic materials and computational studies of migration pathways is the key to reduce the development time for potential ion conductors. Density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD), Monte Carlo (MC) method and Bond-Valence Site Energy (BVSE) crystallochemical approaches have been proven useful regarding the chemistry of battery

* Corresponding authors.
E-mail addresses: Seifeddine.Bdey@uqtr.ca (S. Bdey), pnunez@ull.edu.es (P. Núñez).

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176804
Received 9 August 2024; Received in revised form 20 September 2024; Accepted 29 September 2024
Available online 30 September 2024
0925-8388/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

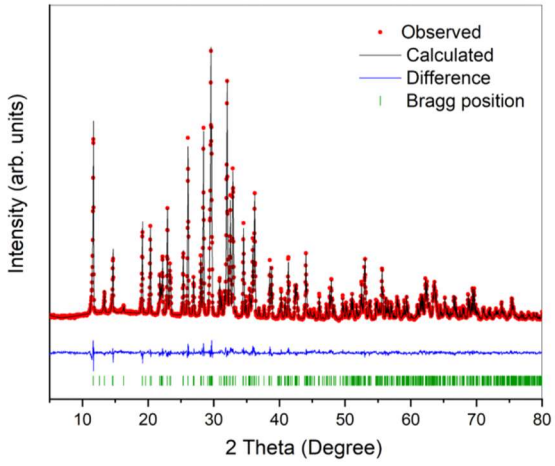


Fig. 1. Rietveld refinement of $NaNi_2As_3O_{10}$ from X-ray powder diffraction, showing observed, calculated and difference patterns. Vertical tics correspond to the reflections allowed by the space group.

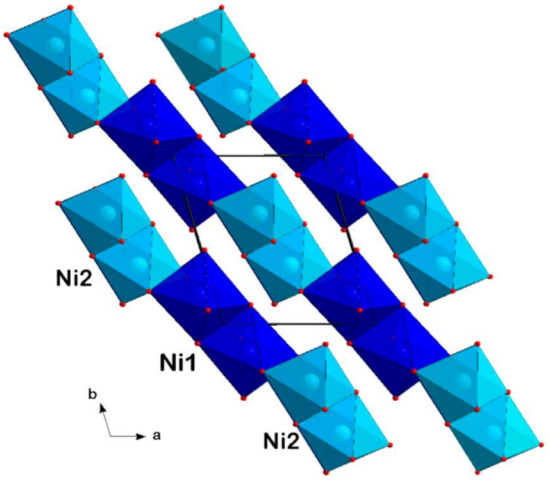


Fig. 2. Projection of the infinite polyhedral chains in $NaNi_2As_3O_{10}$ structure. The Ni_2O_{10} dimers are shown in navy (Ni1) and light (Ni2) blue.

energy storage materials [20–22]. Recently, Adams and co-workers [23] showed that the bond valence method is an effective and economical computational tool suitable to study ionic conductivity in solids.

In this article, we report the synthesis by the self-combustion method and the structural determination of $NaNi_2As_3O_{10}$ by Rietveld analysis of powder diffraction data. The refined structural model is validated by the bond valence sum (BVS) [24,25] and the charge distribution (CD) [26, 27] methods. The refined crystal structure was further confirmed by means of full structural relaxation within the *ab initio* framework of the density functional theory (DFT) [28,29]. $NaNi_2As_3O_{10}$ was characterized by several techniques, especially by impedance spectroscopy (EIS). In addition, favorable migration paths were visualized by the bond valence site energy (BVSE) model to correlate the sodium motion with the crystal structure.

2. Materials and experimental methods

Polycrystalline powders of $NaNi_2As_3O_{10}$ were prepared by the combustion sol-gel method [30] using nitrate salts as oxidizers, citric acid as fuel and $NH_4H_2AsO_4$ as source of arsenic. Stoichiometric proportions of $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich, $\geq$ 99.99 %) and $Ni(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq$ 99.99 %) were mixed and completely dissolved in distilled water, then an appropriate amount of citric acid (CA) ($C_6H_8O_7$, Sigma-Aldrich, $\geq$ 99 %) was added. $NH_4H_2AsO_4$ was prepared as described elsewhere [31] and the purity was checked by XRD (JCPDS-775). Finally, the required amount of $NH_4H_2AsO_4$ was added. In a typical preparation 2 g of $Ni(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$ were used, in a Ni:Na:As:CA molar ratio of 1:2:3:6. The resulting solution was dehydrated at 120°C under continuous stirring. Throughout this evaporation stage, the obtained viscous liquid foam was directly placed in a crucible in the furnace and heated at 400 °C to initiate the exothermic combustion reaction. The fine particles, as a product of a very fast auto-ignition, were mildly ground in an agate mortar and annealed at 700°C overnight to obtain a pure phase of the target material.

Powder X Ray Diffraction (PXRD) data were collected at ambient temperature on a Panalytical X'Pert PRO automatic diffractometer using monochromatic copper radiation (Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54053$ Å). Patterns were recorded in 2θ over the range extended from 5° to 80° with a step size of 0.02°. The crystal structure of $NaNi_2As_3O_{10}$ was obtained by Rietveld refinement performed using the TOPAS software V6 [32]. The crystallographic data of $NaCo_2As_3O_{10}$ (ICSD-193202) [33] was used as a starting model for the Rietveld analysis. The pseudo-Voigt profile function was used to fit the PXRD recorded data. For the crystal structure visualization, the Diamond 3 program [34] was used.

Pellets for impedance spectroscopy measurements were made by uniaxially pressing the obtained powders. The pellets were sintered at their optimal synthesis temperature (700°C) to achieve a relative density of 91 %. Silver ink was applied in opposite faces of the pellets to ensure good electrical contact between the sample and the platinum electrical junctions of the sample holder. Impedance data were recorded in air using a Frequency Response Analyzer (Solartron, mod. 1260) from 0.1 Hz to 1 MHz with 0.5 V rms ac signal amplitude between 400 and 575 °C.

3. Results and discussion

$NaNi_2As_3O_{10}$ was characterized by X-ray diffraction patterns, confirming it crystallizes in the triclinic system with the space group $P\bar{1}$ and the cell parameters a=6.69172 (5) Å; b=7.74930 (6) Å; c = 8.71357 (7) Å; α =108.6343 (6)°, β = 108.5190 (6)°, and γ= 99.2169 (6)°.

3.1. Structure refinement

As depicted in Fig. 1, no unassigned Bragg peaks were detected during the diffraction analysis, confirming the high purity of the synthesized powder sample and the formation of the target material. The crystallographic data, structure refinement, and the final agreement factors are listed in Table S1. Atomic coordinates and isotropic

Table 1
Results of CD and BVS analysis of cation polyhedra in $NaNi_2As_3O_{10}$.

Cation	q(i).sof (i)	Q(i)	V(i).sof (i)	CN (i)	ECoN (i)	d_{ar}(i) (Å)	d_{med}(i) (Å)
Ni1	2	1.95	2.04	6	5.92	2.055	2.119
Ni2	2	1.97	1.91	6	5.89	2.080	2.087
As1	5	4.96	5.02	4	3.80	1.688	1.688
As2	5	5.17	4.97	4	3.86	1.681	1.690
As3	5	4.93	5.07	4	3.65	1.696	1.689
Na1	1	1.02	1.03	8	5.80	2.612	2.577

q(i) = formal oxidation number; Q(i) = computed charge; V(i) =computed valence; sof(i) = site occupation factor; CN= coordination number; ECoN(i) = effective coordination number; d_{ar}(i) = arithmetic average distance; d_{med}(i) = weighted average distance.

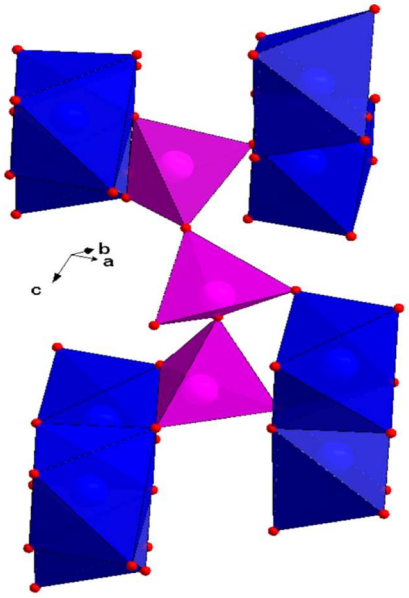


Fig. 3. Connection mode between As_3O_{10} groups and adjacent NiO_6 octahedra.

displacement parameters and selected interatomic distances in polyhedral coordination are compiled in Tables S2 and S3.

3.2. Crystal structure description and validation

The crystal structure of the title compound resembles its isotype $NaCo_2As_3O_{10}$ [33] with a 3D open network enclosing two types of tunnels where Na^+ cations reside. The anionic framework is made up of oxygen vertices and edge-sharing between NiO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra. On a broader scale, the overall crystal framework can be also treated as formed by a succession of infinite chains of Ni_2O_{10} dimers linked by AsO_4 groups. These dimers are built by two centrosymmetric NiO_6 units sharing an edge (Fig. 2). As can be seen from Table 1, the two Ni atoms have a slightly distorted octahedral coordination, as indicated by the effective coordination numbers of 5.92 and 5.82 for Ni1 and Ni2 atoms, respectively.

The corrugated chains link together by means of As_3O_{10} groups through As-O-Ni bridges (Fig. 3). The AsO_4 tetrahedral groups of As_3O_{10} units share all their corners with adjacent chains, and consequently, AsO_4 tetrahedra become distorted with effective coordination number ECoN(As1) =3.80, ECoN(As2) =3.86, and ECoN(As3) =3.65 (Table 1).

Table 1 shows a good agreement between the formal oxidation states and the calculated charges, with an error of less than 1.4 %, except for As2, which reaches an error of 3.4 %, still considered very low. Additionally, there is also a very good agreement between the expected coordination number and the effective coordination number (Table 1), except for Na1, since it is hosted in tunnels, where the migration occurs.

The combination of these units results in an open 3D network structure with crossed tunnels running along [100] and [010] directions that host Na^+ cations (Figs. 4a and 4b). This observation encouraged us to investigate the ionic conductivity of $NaNi_2As_3O_{10}$ as a function of temperature by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and simulate the probable migrations pathways of Na^+ ions in the framework using the BVSE calculation method, but before that we address the *ab initio* calculations.

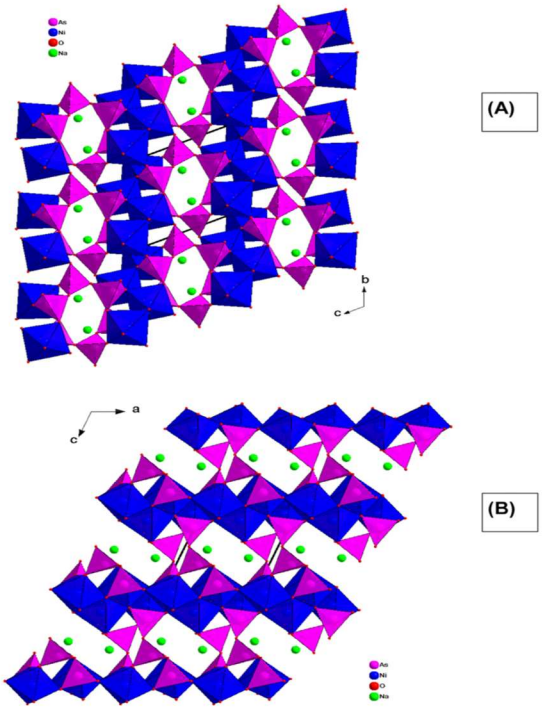


Fig. 4. Projection of the framework of $NaNi_2As_3O_{10}$ showing tunnels running along the (A) [100] and (B) [010] directions.

3.3. Ab initio calculations

Theoretical calculations were carried out to support the structural data obtained experimentally. All the *ab initio* spin-polarized total-energy calculations including magnetic interactions were done within the framework of the density functional theory (DFT) using the Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) in a projector-augmented wave (PAW) scheme [35]. The so-called PBEsol generalized gradient approximation (GGA) [36] was adopted for the exchange-correlation (XC) energy functional and the outermost $3s^1$ electrons of Na; the $3d^8 4s^2$ electrons of Ni; the $4s^2 4p^3$ electrons of As; and the $2s^2 2p^4$ electrons of O were explicitly dealt with in the calculation and relaxed to get a convergence in the total energy of 10^{-6} eV. The cutoff in the plane wave expansion was 600 eV and the grid used for the Brillouin-zone integrations was 6 ×6×6. The structure was fully relaxed under hydrostatic conditions in both its internal degrees of freedom and lattice parameters through the calculation of the forces on the atoms and the components of the stress tensor. This structural optimization was considered converged when the residual forces on the atoms were less than 0.005 eV/Å and the deviations of the components of the stress tensor from the hydrostatic diagonal form was below 0.1 GPa.

A range of volumes around the value of experimental equilibrium (see Fig. S1 in Supplementary Materials) was considered in the total-energy calculations for the purpose of determining, along with the

Table 2
Comparison between XRD and DFT lattice parameters a, b, and c; and cell angles α, β, and γ of the triclinic structural phase of $NaNi_2As_3O_{10}$.

Lattice	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
XRD	6.6917	7.7493	8.7136	108.6343	108.5190	99.2169
DFT	6.6854	7.7409	8.7386	109.3274	108.8810	98.2282

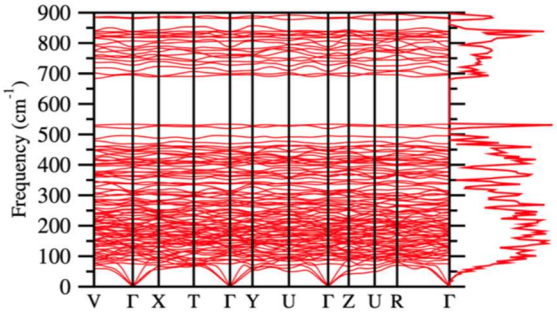


Fig. 5. Calculated phonon frequencies of the normal modes of $NaNi_2As_3O_{10}$ along selected segments within the Brillouin zone and (right) phonon density of states (phDOS).

theoretical zero-pressure state and volume V_0, the zero-pressure bulk modulus B_0 and its pressure derivative B_0'. Fitting of the calculated energy-volume $E(V)$ data with a Birch-Murnaghan equation of state yields the following values for these magnitudes: V_0=387.6 Å^3 (cf. the experimental value of 388.4 Å^3), B_0 =68 GPa, and B_0'=4. In Table 2 we present a comparison between the experimental and theoretical values of the structural parameters of the phase (lattice parameters and cell angles) which shows their excellent agreement at the chosen level of theoretical description. Such good agreement, which extends also to the other structural features of the experimental and simulated material, strongly supports the existence of the structure reported experimentally as that of the stable phase of $NaNi_2As_3O_{10}$. A plot of a unit cell of this relaxed structure along with the calculated electronic localization function (ELF) showing large-ELF regions around the locations of the oxygen atoms is provided in Fig. S2. The ELF arrangement around the oxygen atoms is compatible with an ionic character of the oxygen bonds.

So as to further investigate theoretically the local stability of the new material, a study of its vibrational properties at equilibrium was carried out by means of the small-displacement method on a 2 ×2×2 supercell. The frequencies of the normal modes along with the phonon density of states (phDOS) that come out from this study are shown in Fig. 5 and Fig. S3 depicts the contribution of each especies to the phDOS. As can be seen in Fig.S3, in the high-frequency phonon modes predominate the vibrations of O and As atoms whereas the low-frequency modes have a more mixed character. The absence of any imaginary frequency supports the existence of the structure of the material here reported as a dynamically stable equilibrium phase at zero pressure. Finally, in Fig. 6 we show a plot of its electronic Kohn-Sham (KS) band structure that results directly from the selfconsistent calculation of the KS equations of the DFT. (See also Fig. S4 for the projected density of states PDOS per species and orbital in the vicinity of the band gap). This calculated KS band structure indicates that the material is an indirect semiconductor with a KS band gap of around 0.94 eV. This value is almost certainly an underestimation of the actual electronic band gap, however given the complexity of the structure and the demanding calculations required to upgrade the level of description beyond standard DFT, so as to obtain an accurate band gap (which on the other hand is beyond the scope of the experimental part of the study), we have not proceeded this study further. The top occupied KS valence bands are composed mainly of Ni *d* states and O *p* states whereas the bottom unoccupied KS conduction bands have mostly a Ni *d*-state character.

3.4. Impedance analysis and equivalent circuit

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the most useful experimental techniques for the electrical characterization of electroceramic materials exhibiting ionic or mixed conductivity. A representative impedance spectra presented in Fig. 7 shows similar shape with an almost regular semicircle at the high frequency range ascribed to the bulk response, and the electrode process with an inclined line observed in the low frequency range. This indicates that the grain boundary contribution is negligible compared to the bulk conduction which is dominating the electrical response of the material. The single semicircle arcs were fitted with an equivalent circuit composed of a resistive component (R) associated to the bulk resistance (R_b) in parallel with a constant phase element (CPE), in series with an extra resistance accounting for electrode contacts and external wires. The constant phase element (CPE), is given by [37]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (1)$$

where Q is the pseudo-capacitance of the CPE element, and n is the degree of its deviation from an ideal capacitor response, which corresponds to n=1.

The bulk capacitance of each CPE element C_i can be calculated from the extracted values of R_i, Q_i and n_i parameters through the following equation:

$$C_i = Q_i^{1/n_i} R_i^{(1-n_i)/n_i} \quad (2)$$

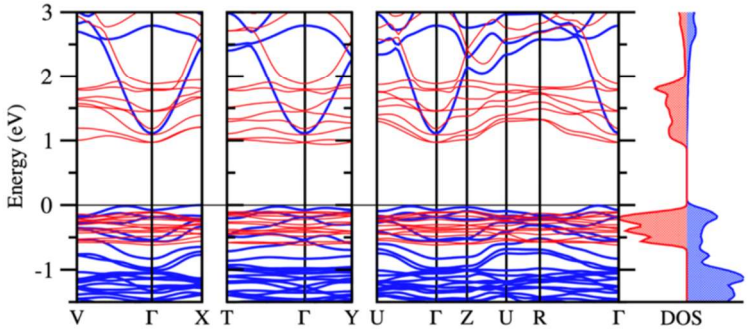


Fig. 6. Calculated KS electronic band structure near the band gap of $NaNi_2As_3O_{10}$ along selected segments within the Brillouin zone and (right) density of states (DOS) separated for spin up (blue) and down (red). The zero of the energy is set at the top of the valence bands.

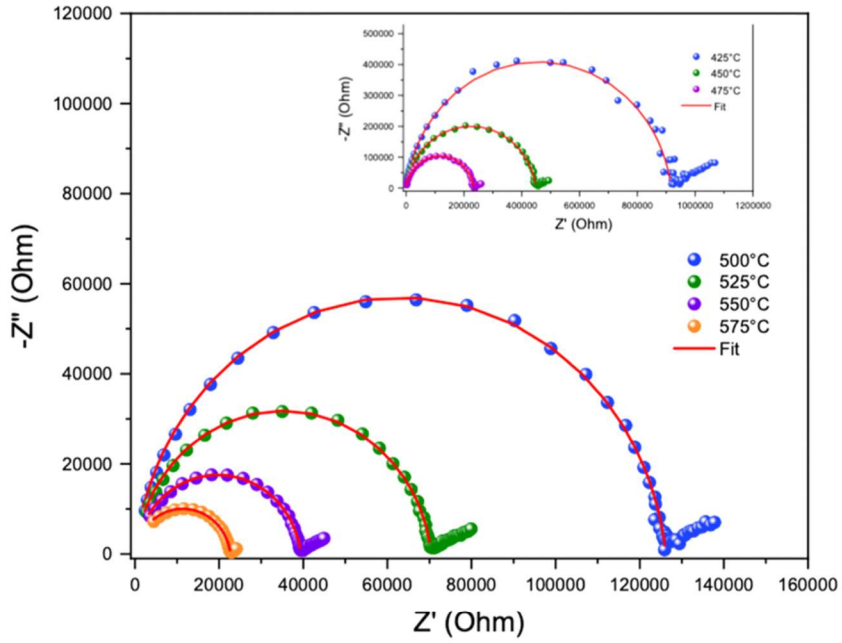


Fig. 7. Experimental (full circles) and calculated (continuous line) impedance spectra of $NaNi_2As_3O_{10}$ recorded at several temperatures with the equivalent circuit in the inset.

Table 3
Extracted electrical parameters of $NaNi_2As_3O_{10}$ from the equivalent circuit at different temperatures.

T (°C)	R_b (Ω)	Q_b (10^{-11}F)	n	C_b(10^{-11}F.cm^{-1})	σ(S.cm^{-1})
400	1.9875E6	5.426	0.906	2.525	5.233×10^{-7}
425	916410	4.589	0.927	2.488	1.135×10^{-6}
450	447760	4.443	0.929	2.332	2.323×10^{-6}
475	233470	4.685	0.928	2.318	4.455×10^{-6}
500	126130	4.272	0.936	2.236	8.245×10^{-6}
525	70355	4.353	0.935	2.161	1.479×10^{-5}
550	39402	4.841	0.928	2.093	2.639×10^{-5}
575	22693	5.252	0.923	2.021	4.582×10^{-5}

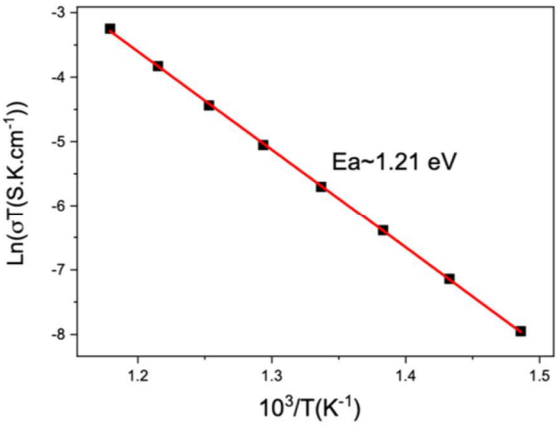


Fig. 8. Arrhenius plot of bulk conductivity of $NaNi_2As_3O_{10}$, including the activation energy.

The excellent agreement between the fitted Nyquist plots (continuous line) and experimental impedance data (dots) indicates that the proposed equivalent circuit is in line with the electrical properties of $NaNi_2As_3O_{10}$ (Fig. 7). On the other hand, it should be mentioned that with increasing temperature the semicircle radius gets smaller, suggesting the ionic conductor behavior of the studied material.

Values of fitted equivalent circuit parameters R_b, Q and n and calculated values of C and the bulk conductivity σ_b at all measured temperatures are summarized in Table 3.

The thermal dependence of the electrical conductivity of $NaNi_2As_3O_{10}$ is given in Fig. 8. The linear behavior of Ln(σT) vs. 1000/T indicates, firstly, that no phase transition takes place over the entire studied temperature range [38] and secondly σ_b·T agrees well with the Arrhenius law given by:

$$\sigma T = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

where σ_o is the pre-exponential factor, T is the absolute temperature, E_a is the activation energy and k_B is the Boltzmann constant. The apparent activation energy of the bulk conductivity was found to be 1.21 eV (Fig. 8).

Compared to earlier sodium arsenate conductors, the investigated phase $NaNi_2As_3O_{10}$ exhibits a total conductivity of 4.58×10^{-5} S.cm^{-1} at 575 °C which is comparable to that of our previously synthetized materials $Na_3Bi(AsO_4)_2$ ($\sigma_{500°C} = 1.30\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [31], $Na_{5.2}Cu_{1.9}Al(AsO_4)_4$ ($\sigma_{575°C} = 1.49\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [39] and $Na_3La(AsO_4)_2$ ($\sigma_{575°C} = 4.161\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [40], and slightly better than those of $NaCa_{1.5}(NbO)_2O_2(AsO_4)_2$ ($\sigma_{690°C} = 9.73\times10^{-6}$ S.cm^{-1}) [41] and $NaFeAs_2O_7$ ($\sigma_{580°C} = 7.91\times10^{-7}$ S.cm^{-1}) [42]. However, our results are lower compared to other Na-ion conductor oxides such as $Na_4Co_{5.63}Al_{0.91}(AsO_4)_6$ ($\sigma_{300°C} = 2.51\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [43], and its isotype $NaCo_2As_3O_{10}$ ($\sigma_{310°C} = 1.21\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [33], $Na_4Co_7(AsO_4)_6$ ($\sigma_{360°C} = 2.51\times10^{-5}$ S.cm^{-1}) [44] which show overall conductivities of the same order of magnitude (10^{-5} S.cm^{-1}) at relatively lower temperatures. Furthermore, the conductivity of $NaNi_2As_3O_{10}$ reported in

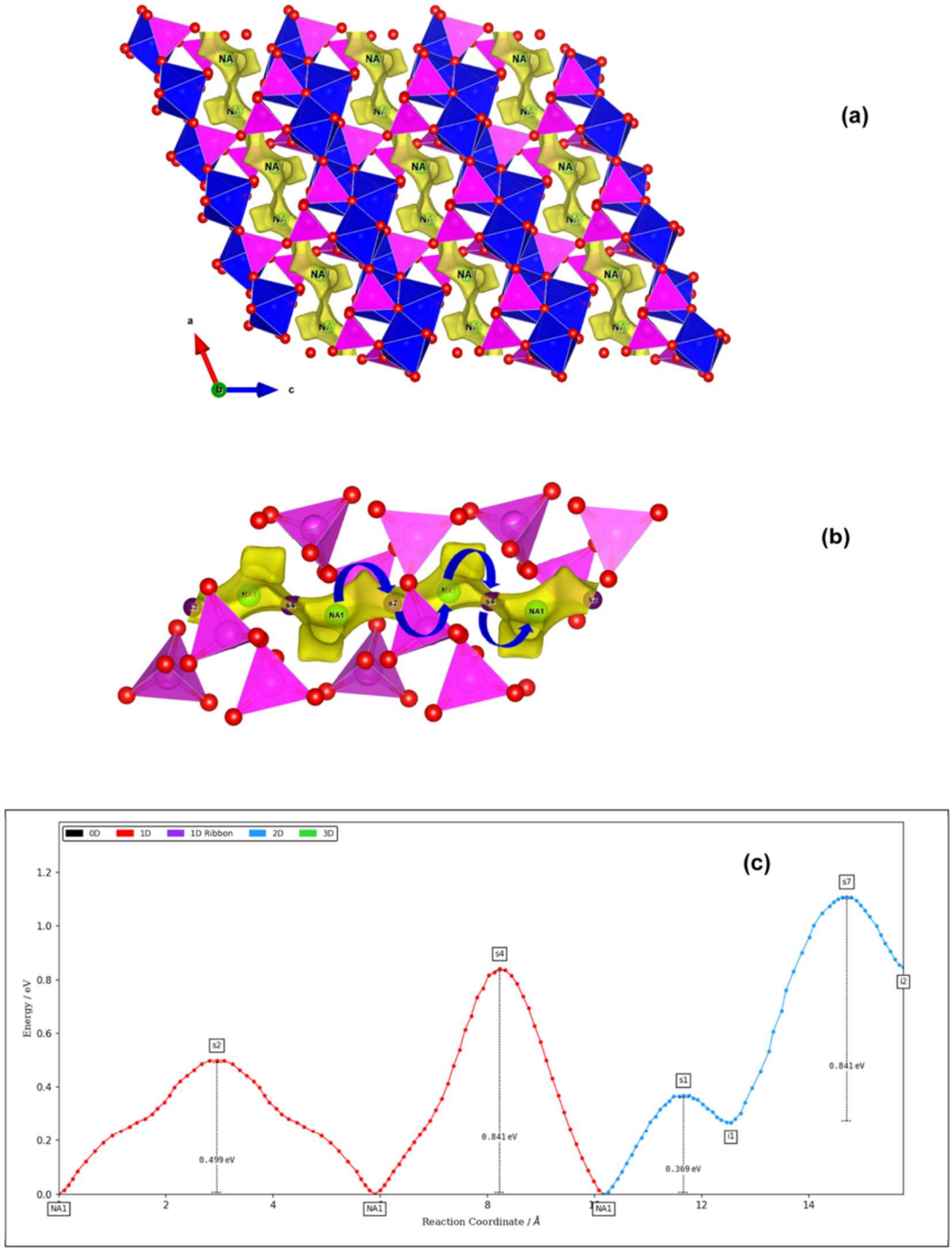


Fig. 9. (a) 1D bond-valence sum energy maps of $NaNi_2As_3O_{10}$ with all possible sodium diffusion pathways. The yellow isosurfaces correspond to constant $E_{BVSE}(Na^{+})$ (b) The Na1-Na1 migration pathways in the crystal structure. The interstitial positions s2 and s4 are shown as violet spheres. (c) Variation of the energy as a function of the reaction coordinate. The dotted red line (on the left of the plot) represents the profile of the 1D channels, while the dotted blue line (on the right) shows the profile of the 2D channels.

Table 4
Local transport pathways in the anionic framework of $NaNi_2As_3O_{10}$, energy barrier (eV) and hop distance (Å).

Local path	Site 1	Saddle	Site 2	Barrier (eV)	Hop distance (Å)
1	i1	s1	Na1	0.370	2.077
2	Na1	s2	Na1	0.499	5.172
3	Na1	s4	Na1	0.841	3.629
4	i2	s6	Na1	1.075	3.227
5	i2	s7	i1	0.841	2.809
6	i2	s8	Na1	1.127	2.488
7	i4	s9	i3	0.006	0.463
8	i3	s10	i10	1.160	1.818
9	i2	s11	i1	1.261	2.835
10	i1	s12	i1	1.469	3.680

this work is also lower when we compare to $Na_3Bi_2(AsO_4)_3$ ($\sigma_{500^\circ C} = 2.45 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}) [45] and $Na_{0.87}Ca_{0.74}Mn_{2.59}(AsO_4)_3$ ($\sigma_{520^\circ C} = 2.07 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}) [46], both of which adopt an alluaudite-type structure [47]. As well as to the polyanion-based compound $Na_2CoP_2O_7$ ($\sigma_{300^\circ C} = 2.00 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}) [48], and NASICON-type such as $Na_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ ($\sigma_{300^\circ C} = 4.81 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1}) [49], $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ ($\sigma_{520^\circ C} = 7.00 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}) and $Na_3Fe_2(PO_4)_3$($\sigma_{520^\circ C} = 9.00 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1}) [50]. Notably, the total conductivity of the studied material $NaNi_2As_3O_{10}$, is much lower compared to the benchmark materials Na_3PS_4 ($\sigma_{25^\circ C} \sim 10^{-4}$ S.cm^{-1}) [51] and the Na Super-Ionic Conductor $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, (NZSP, $0 \leq x \leq 3$) ($\sigma_{300^\circ C} \sim 10^{-1}$ S.cm^{-1}) [52].

3.5. Bond valence site energy

The bond valence site energy (BVSE) approach, an extension of the bond valence sum method, was used to gain insight the structure-ion transport property relationships in our material. The BVSE approach, which is a powerful tool for the high-throughput screening of migration pathways and the prediction of energy barrier heights.

In the bond valence (BV) method, the BV sum mismatch $|V|$ of bond valence $S_{A-X} = \exp[(R_{0,Na-X} - R_{Na-X})/b_{Na-X}]$, can be scaled down to an absolute energy by taking into account a Morse-type potential term between cation Na^+ and anion X^- and Coulomb repulsions between mobile ions and ions with the same charge sign:

$$E_{BVSE}(Na) = \sum_x D_0 \left[\sum_{i=1}^{N} \left(\left(\frac{s_{Na-X}}{s_{\min,Na-X}} \right)^2 - \frac{2.s_{Na-X}}{s_{\min,Na-X}} \right) \right] + E_{repulsion} \quad (4)$$

BVSE calculations were performed using the softBV software [23], based on the Crystallographic Information File (CIF) as input. Na^+ migration paths were calculated for the unit cell of the structure model which had been split into a grid with a resolution of 0.1 Å. More details about the softBV approach, the mathematical equations and the type of force field employed for the calculation model can be found elsewhere [23]. The connectivity of isosurfaces (the migration pathways) was visualized using the VESTA software [53].

The structural characterization of $NaNi_2As_3O_{10}$ revealed well-defined tunnels favorizing the Na^+ motion inside the crystal. These characteristics provide abundant Na^+ cations hopping sites and continuous migration pathways as shown in Fig. 9a. The BVSE calculations reveals that Na^+ migrated mainly along the 1D direction. However, to reach 2D Na^+ diffusion channel maps a slightly higher energy barrier of 1.11 eV is needed. Compared with the experimental activation energy determined from EIS measurements (1.21 eV), the activation energy obtained from the semiempirical BVS software (1.11 eV) is still in good agreement, since in this case the discrepancy is not significant. On a broader scale, the 1D continuous migration pathways of Na^+ ions along the Na1-Na1 trajectory occur parallel to the **a**-axis and require overcoming an energy barrier of 0.84 eV. Moreover, this long-range transport channel is built by interconnected equivalent sodium positions with interstitial sites S2 and S4. The isotropic Na1-Na1 path has been identified as two consecutive Na^+ ion hopping, Na1-S2-Na1 and Na1-S4-Na1 (Fig. 9b). The Na1-S2-Na1 pathway represents an ion hopping mechanism where the Na^+ ion jump from the Na1 equilibrium site to the S2 interstitial site and then returns to another Na1 stable position. This hop involves a migration barrier of 0.499 eV with a hop distance of 5.172 Å (Table 4), indicating a relatively moderate energy requirement for ion movement. Similarly, the Na1-S4-Na1 pathway also involves a consecutive hopping mechanism, but with the Na^+ ion moving between Na1 and the S4 interstitial site before returning to another Na1 position. This pathway has a higher migration barrier of 0.841 eV and a shorter hop distance (3.629 Å) (Table 4), suggesting a more significant energy hurdle compared to the Na1-S2-Na1 hop, as shown in the landscape of Fig. 9c by the red dotted line (reaction coordinate/Å 0–10). This increase in migration barrier arises from the high values of the energy site S4 (0.82 eV) compared to the S2 (0.51 eV). Therefore, the presence of interconnected conduction pathways allows for enhanced Na^+ mobility, which is crucial for achieving effective long-range ionic conduction.

Our simulation of the migration pathways in $NaNi_2As_3O_{10}$ indicates that its transport characteristics are associated with the movement of mobile Na^+ ions through ionic hopping. It is well known that the mobility of alkali ions is predominantly confined by the dimensions of the channels within the anionic framework. As previously mentioned, the structural analysis reveals the presence of hexagonal tunnels parallel to the ***a*** axis (Fig. 10a) and other tunnels, also in coordination number 8,

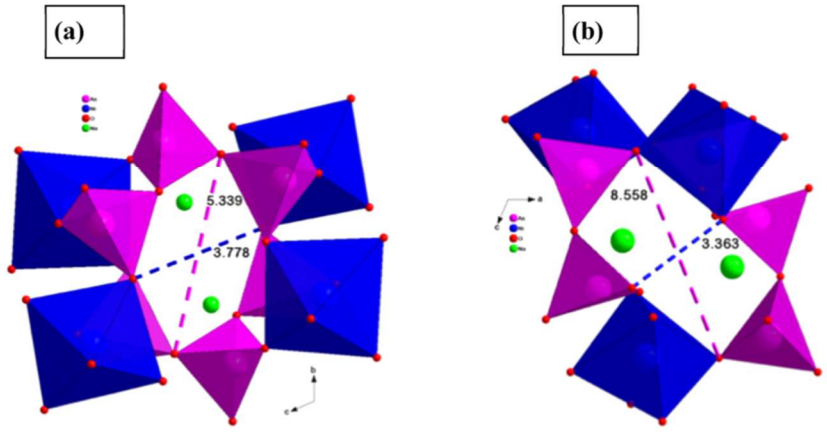


Fig. 10. View of the shape and dimensions of the tunnel sections in $NaNi_2As_3O_{10}$.

parallel to the ***b*** axis (Fig. 10b). A qualitative assessment, considering the sums of sodium and oxygen Shannon ionic radii [54] (2[r(Na^{+}) + r (O^{2-})] = 5.18 Å), suggests that the tunnels along the [100] direction (Fig. 10a), with diameters ranging from 3.78 Å to 5.34 Å may block the mobility of sodium cations. However, the tunnels along the [010] direction (Fig. 10b) with a diameter ranging from 3.36 Å to 8.56 Å are larger than the combined diameters of Na^{+} and O^{2-}, indicating that these channels are wide enough for Na^{+} cations motion.

4. Conclusion

In summary, the new material $NaNi_2As_3O_{10}$ was successfully synthesized as a polycrystalline powder and its structure was refined based on XRD powder diffraction data, using the Rietveld method. The experimental crystal structure was confirmed by means of full structural relaxation within the *ab initio* framework of the density functional theory (DFT). There is an excellent agreement between the structural properties of $NaNi_2As_3O_{10}$ obtained experimentally and those resulting from the theoretical study. Our theoretical DFT calculations also support the stability of the reported structural phase and its semiconducting character. The material structure, built of 3D anionic framework, shows tunnels quite suitable for sodium mobility. AC impedance measurements are joined to the BVSE approach to study the conductivity characteristic of the ceramic oxide and predict the Na^{+} ion transport path within the structural architecture. Although it exhibits moderate ionic conductivity compared to other sodium arsenates and promising Na-ion conductors, $NaNi_2As_3O_{10}$ may serve as a basis for designing solid ionic conductors for SIB applications due to its excellent thermal and structural stability. The present work could be further extended to enhance the ionic conductivity, which may potentially improve its performance as an ionic conductor.

CRediT authorship contribution statement

Hans Klein-Sánchez: Data curation. **Silvana Radescu:** Investigation, Data curation. **Andres Mujica:** Writing – review & editing, Resources, Data curation. **Francois Allard:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. **Seifeddine Bdey:** Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Pedro Núñez:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition, Conceptualization. **Jacques Huot:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work was supported by the Université du Québec à Trois-Rivières; the project 2021 ECO-05 funded by Fundación Cajacanarias (Tenerife, Spain); and MICIN, Spain (DOI: 10.13039/501100011033) under Project PID2022–138076NB-C44. The authors thanks to Dr. Ridha Ben Smail (University of Carthage, Institute Preparatory for Engineering Studies of Nabeul) for useful discussions.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jallcom.2024.176804.

References

[1] Y. Liu, H. Zuo, J. Li, X. Shi, S. Ma, M. Zhao, K. Zhang, C. Wang, Hydrothermal synthesis and multicolor luminescence properties of Dy^{3+}/Eu^{3+} co-doped KLa $(MoO_4)_2$ phosphors, Ceram. Int. 42 (2016) 7781–7786, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.210.
[2] T. Maruyama, S. Sasaki, Y. Saito, Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes, Solid State Ion. 23 (1987) 107–112, https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90088-9.
[3] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, Nature 414 (2001) 345–352, https://doi.org/10.1038/35104620.
[4] X. Sun, Z. Wang, M. Li, W. Wang, K. Zhu, X. Mei, Mixed-polyanion $LiV(Si_xP_{1-x}O_4)$ F/C ($0 < x < 1$) cathode materials for lithium ion batteries, J. Alloy. Compd. 965 (2023) 171439, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171439.
[5] Z. Lv, M. Ling, M. Yue, X. Li, M. Song, Q. Zheng, H. Zhang, Vanadium-based polyanionic compounds as cathode materials for sodium-ion batteries: Toward high-energy and high-power applications, J. Energy Chem. 55 (2021) 361–390, https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.008.
[6] S. Okada, S. Sawa, M. Egashiro, J.I. Yamaki, Cathode properties of phospho-olivine $LiMPO_4$ for lithium secondary batteries, J. Power Sources 97–98 (2001) 430–432, https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00631-0.
[7] P. Barpanda, G. Liu, C.D. Ling, M. Tamaru, M. Avdeev, S.C. Chung, Y. Yamada, A. Yamada, $Na_2FeP_2O_7$: a safe cathode for rechargeable sodium-ion batteries, Chem. Mater. 25 (2013) 3480–3487, https://doi.org/10.1021/cm401657c.
[8] P. Serras, V. Palomares, A. Goni, I. GildeMuro, P. Kubiak, L. Lezama, T. Rojo, High voltage cathode materials for Na-ion batteries of general formula $Na_3V_2O_{2x}(PO_4)_2F_{3-2x}$, J. Mater. Chem. 22 (2012) 22301–22308, https://doi.org/10.1039/C2JM35293A.
[9] P. Zhou, J. Wang, F. Cheng, F. Li, J. Chen, A solid lithium superionic conductor $Li_{11}AlP_2S_{12}$ with a thio-LISICON analogous structure 52 (2016) 6091–6094, https://doi.org/10.1039/C6CC02131J.
[10] E. Rangasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum, C. Liang, An Iodide-Based $Li_7P_2S_8I$ Superionic Conductor, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 1384–1387, https://doi.org/10.1021/ja508723m.
[11] B. Tao, C. Ren, H. Li, B. Liu, X. Jia, X. Dong, S. Zhang, H. Chang, Thio-/LISICON and LGPS-type solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, Adv. Funct. Mater. 32 (2022) 2203551, https://doi.org/10.1002/adfm.202203551.
[12] J. Lau, R.H. De Block, D.M. Butts, D.S. Ashby, C.S. Choi, B.S. Dunn, Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1800933, https://doi.org/10.1002/aenm.201800933.
[13] R. Hen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces, Chem. Rev. 120 (2020) 6820–6877, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268.
[14] J. Ma, Z. Liu, B. Chen, L. Wang, L. Yue, H. Liu, J. Zhang, Z. Liu, G. Cui, A strategy to make high voltage $LiCoO_2$ compatible with polyethylene oxide electrolyte in all solid- state lithium-ion batteries, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A3454–A3461, https://doi.org/10.1149/2.0221714jes.
[15] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries, Chem. Rev. 113 (8) (2013) 6552–6591, https://doi.org/10.1021/cr3001862.
[16] L.N. Zhao, T. Zhang, H.L. Zhao, Y.L. Hou, Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries, Mater. Today Nano 10 (2020) 100072, https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100072.
[17] K. Joy, F. Kumari, M.S. Parween, G.C.N. Sultana, A comprehensive review on strategies for enhancing the performance of polyanionic-based sodium-ion battery cathodes, ACS Omega 9 (2024) 22509–22531, https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02709.
[18] S.-P. Guo, J.-C. Li, Q.-T. Xu, Z. Ma, H.-G. Xue, Recent achievements on polyanion-type compounds for sodium-ion batteries: Syntheses, crystal chemistry and electrochemical performance, J. Power Sources 361 (2017) 285–299, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.002.
[19] S.K. Sapra, J. Pati, P.K. Dwivedi, S. Basu, J.-K. Chang, R.S. Dhaka, A comprehensive review on recent advances of polyanionic cathode materials in Na-ion batteries for cost effective energy storage applications, WIREs, Energy Environ. 10 (2021) 1–41, https://doi.org/10.1002/wene.400.
[20] R. Jalem, Y. Tateyama, K. Takada, S.-H. Jang, Multiobjective solid electrolyte design of tetragonal and cubic inverse-perovskites for all-solid-state lithium-ion batteries by high-throughput density functional theory calculations and AI-driven methods, Phys. Chem. C. 127 (35) (2023) 17307–17323, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02801.
[21] L. Bekaert, S. Akatsuka, N. Tanibata, F. De Proft, A. Hubin, M.H. Mamme, M. Nakayama, Assessing the reactivity of the Na_3PS_4 solid-state electrolyte with the sodium metal negative electrode using total trajectory analysis with neural-network, Potential Mol. Dyn. J. Phys. Chem. C. 127 (18) (2023) 8503–8514, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02379.
[22] V. Kannan, A. Fisher, Erik Birgersson, Monte Carlo assisted sensitivity analysis of a Li-ion battery with a phase change material, J. Energy Storage 35 (2021) 102269, https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102269.
[23] H. Chen, L.L. Wong, S. Adams, SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors, Acta Crystallogr. B B75 (2019) 18–33, https://doi.org/10.1107/S2052520618015718.
[24] D. Brown, The Chemical Bond in Inorganic Chemistry, the Bond Valence Model. IUCr Monographs on Crystallography 12, Oxford University Press, 2002.
[25] S. Adams, Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides, Acta Crystallogr B 57 (2001) 278–287, https://doi.org/10.1107/S0108768101003068.

[26] M. Nespolo, G. Ferraris, G. Ivaldi, R. Hoppe, Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedra, Acta Crystallogr B 57 (2001) 652–664, https://doi.org10.1107/S0108768101009879.

[27] A. Guesmi, M. Nespolo, A. Driss, Synthesis, crystal structure and charge distribution of $Na_7As_{11}O_{31}$: an oxygen-deficient layered sodium arsenate, J. Solide State 179 (2006) 2466–2471, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.04.010.

[28] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864–B871, https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

[29] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138, https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.

[30] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis, Mater. Horiz. 3 (2016) 91–112, https://doi.org/10.1039/C5MH00260E.

[31] S. Bdey, N. Fakhar Bourguiba, S.N. Savvin, P. Núnez, $Na_3Bi(AsO_4)_2$: synthesis, crystal structure and ionic conductivity, J. Solid State Chem. 272 (2019) 189–197, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.01.034.

[32] A.A. Coelho, TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C, J. Appl. Crystallogr. 51 (1) (2018) 210–218, https://doi.org/10.1107/S1600576718000183.

[33] Y. Ben Smida, R. Marzouki, S. Georges, R. Kutteh, M. Avdeev, A. Guesmi, M.F. Zid, Synthesis, structural and electrical properties of a new cobalt arsenate $NaCo_2As_3O_{10}$, J. Solid State Chem. 221 (2015) 132–139, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.09.029.

[34] K. Brandenburg, M. Berndt, Diamond Version 3, Crystal Impact, Bonn (2001).

[35] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.

[36] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406.

[37] A.K. Jonscher, The interpretation of non-ideal dielectric admittance and impedance diagrams, Phys. Status Solidi (a) 32 ((1975) 665–676, https://doi.org/10.1002/PSSA.2210320241.

[38] R. Chtourou, B. Louati, K. Guidara, Structural and ac conductivity studies of sodium tetralead triphosphate compound, J. Alloy. Compd. 732 (2018) 286–292, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.189.

[39] S. Bdey, N. Fakhar Bourguiba, S.N. Savvin, M.F. Zid, P. Núnez, Preparation, structure, electrical properties and diffusional sodium pathways in the new $Na_{5.2}Cu_{1.9}Al(AsO_4)_4$, J. Solid State Chem. 276 (2019) 382–391, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.032.

[40] S. Bdey, S.N. Savvin, N. Fakhar Bourguiba, P. Núnez, Synthesis, crystal structure and Na+ transport in $Na_3La(AsO_4)_2$, J. Solid State Chem. 305 (2022) 122644, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122644.

[41] R. Ben Amor, A. Guesmi, D. Mazza, M.F. Zid, Études physico-chimiques des arséniates de niobium $Ag_3Nb(NbO)_2O_4(AsO_4)_2$ et $NaCa_{1.5}(NbO)_2O_2(AsO_4)_2$, simulation des chemins de conduction ionique, J. Soc. Chim. Tunis. 10 (2008) 83–92.

[42] N. Ouerfelli, M.F. Zid, T. Jouini, A.M. Touati, Elaboration et étude physico-chimique des phases M^IFeAs_2O7 (M^I =Na et Ag), J. Soc. Chim. Tunis. 6 (2004) 85–97.

[43] R. Marzouki, A. Guesmi, M.F. Zid, A. Driss, Electrical properties and Naþ mobility in Na4Co5.63Al0.91(AsO4)6 material, J. Inorg. Chem. 1 (2013) 9–16, https://doi.org/10.12966/jic.05.02.2013.

[44] Y. Ben Smida, R. Marzouki, S. Georges, R. Kutteh, M. Avdeev, A. Guesmi, M.F. Zid, Synthesis, Crystal structure, electrical properties, and sodium transport pathways of the new arsenate $Na_4Co_7(AsO_4)_6$, J. Solid State Chem. 239 (2016) 8–16, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.005.

[45] S. Bdey, N. Fakhar Bourguiba, S.N. Savvin, P. Núnez, Synthesis, crystal structure and ionic conduction of the new alluaudite $Na_3Bi_2(AsO_4)_3$, J. Alloy. Compd. 762 (2018) 806–813, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.175.

[46] W. Frigui, C. Falah, M. Ferhi, M.F. Zid, A. Driss, Synthèse et étude physico-chimique du matériau $Na_{0,87}Ca_{0,74}Mn_{2,59}(AsO_4)_3$ de type alluaudite, Ann. Chim. Sci. Mat. 36 (2) (2011) 111–123, https://doi.org/10.3166/acsm.36.111-123.

[47] D.J. Fisher, Alluaudite, Am. Miner. 40 (1955) 1100–1109, https://doi.org/10.1149/MA2023-02653046mtgabs.

[48] F. Sanz, C. Parada, J.M. Rojo, C. Ruiz-Valero, R. Saez-Puche, Studies on tetragonal $Na_2CoP_2O_7$, a novel ionic conductor, J. Solid State Chem. 145 (1999) 604–611, https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8249.

[49] F.E. Mouahid, M. Bettach, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E.R. Losillab, M.A.G. Arandab, Crystal chemistry and ion conductivity of the $Na_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ (0<=x<=0.9) NASICON series, J. Mater. Chem. 10 (2000) 2748–2753, https://doi.org/10.1039/B004837M.

[50] J.M. Winaud, A. Rulmont, P. Tarte, Ionic conductivity of the $Na_{1+x}M_x^{(III)}(PO_4)_3$ systems (M = Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In, Y, Yb), J. Mater. Sci. 25 (1990) 4008–4013, https://doi.org/10.1007/BF00582473.

[51] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries, Nat. Commun. 3 (856) (2012) 1–5, https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.

[52] J.B. Goodenough, H.Y.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na^+-ion transport in skeleton structures 11 (2016) 203–220, https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5.

[53] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276, https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.

[54] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. 32 (1976) 751–764, https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

Preparation, electrical properties, *ab initio* calculations and sodium motion in $NaNi_2As_3O_{10}$ crystal structure

Seifeddine Bdey [a*], Hans Klein-Sánchez [b], Silvana Radescu [c], Andrés Mujica [c], François Allard [a], Jacques Huot [a], Pedro Nuñez [b*]

Table S1
Summary of crystallographic data, recording conditions and structure refinement results for $NaNi_2As_3O_{10}$.

Crystal data	
Empirical formula	$NaNi_2As_3O_{10}$
Crystal system; space group	Triclinic; P −1
Unit cell dimensions	a=6.69172 (5) Å; b=7.74930 (6) Å; c = 8.71357 (7) Å 108.6343 (6) °, 108.5190 (6)°, 99.2169 (6)°
α, β,γ	
Volume; Z	388.40 (1) $Å^3$; 2
Formula weight; ρ_{calc}.	525.13 g mol^{-1} , 4.490 g.cm^{-3}
Conditions of collection	
Diffractometer	Panalytical X'Pert PRO
Wavelength; Temperature	$\lambda_{CuK\alpha}$=1.54056 Å; 298 K
Angle range for data collection	5°- 80°
Step scan increment (2θ) °	0.02°
Refinement	
Profile function	Pseudo-Voigt
Background	12
R_p	1.85
R_{wp}	2.43
R_{exp}	1.14
Goodness of fit (χ^2)	1.73

Table S2
Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters (Å^2) in $NaNi_2As_3O_{10}$.

Atom	Wyck.	x	y	z	B_{iso}*/B_{eq} (Å^2)
As1	2i	0.0142 (4)	0.3757 (4)	0.7909 (3)	0.43 (9)
As2	2i	0.4519 (4)	0.2583 (4)	0.1670 (3)	0.29 (10)
As3	2i	0.7605 (5)	0.0722 (4)	0.3773 (3)	0.20 (9)
Ni1	2i	0.1043 (6)	0.8278 (5)	0.9328 (5)	0.30 (12)
Ni2	2i	0.4481 (6)	0.6527 (5)	0.1387 (4)	0.69 (12)
Na1	2i	0.7440 (14)	0.6928 (12)	0.5458 (10)	1.1 (2)
O1	2i	0.847 (2)	0.2813 (19)	0.8634 (15)	0.55 (12)
O2	2i	0.5706 (19)	0.1957 (17)	0.0246 (14)	0.55 (12)
O3	2i	0.271 (2)	0.4052 (16)	0.9129 (15)	0.55 (12)
O4	2i	0.6253 (18)	0.8810 (17)	0.3806 (12)	0.55 (12)
O5	2i	0.5874 (19)	0.2335 (18)	0.3668 (13)	0.55 (12)
O6	2i	0.4886 (19)	0.4916 (16)	0.2782 (14)	0.55 (12)
O7	2i	0.981 (2)	0.5599 (17)	0.7330 (14	0.55 (12)
O8	2i	0.9183 (18)	0.0810 (15)	0.2702 (13)	0.55 (12)
O9	2i	0.212 (2)	0.1139 (17)	1.1130 (13)	0.55 (12)
O10	2i	0.9564 (18)	0.1947 (16)	0.5799 (16)	0.55 (12)

Table S3
Selected interatomic distances (Å) for $NaNi_2As_3O_{10}$.

$Ni1O_6$ octahedron		**$Ni2O_6$ octahedron**	
Ni1—O7	2.061	Ni2—O6	1.994
Ni1—O8	2.077	Ni2—O3	2.081
Ni1—O9	2.108	Ni2—O4	2.082
Ni1—O2	2.135	Ni2—O2	2.103
Ni1—O1	2.157	Ni2—O1	2.114
Ni1—O9	2.174	Ni2—O3	2.115
$As1O_4$ tetrahedron		**$As2O_4$ tetrahedron**	
As1—O1	1.633	As2—O9	1.631
As1—O3	1.641	As2—O2	1.664
As1—O7	1.683	As2—O6	1.689
As1—O10	1.795	As2—O5	1.777
$As3O_4$ tetrahedron		**$Na1O_8$ polyhedron**	
As3—O4	1.621	Na1—O6	2.254
As3—O8	1.623	Na1—O8	2.320
As3—O10	1.672	Na1—O4	2.412
As3—O5	1.839	Na1—O7	2.488
		Na1—O5	2.650
		Na1—O9 Na1—O10	2.762 2.725
		Na1—O6	3.004

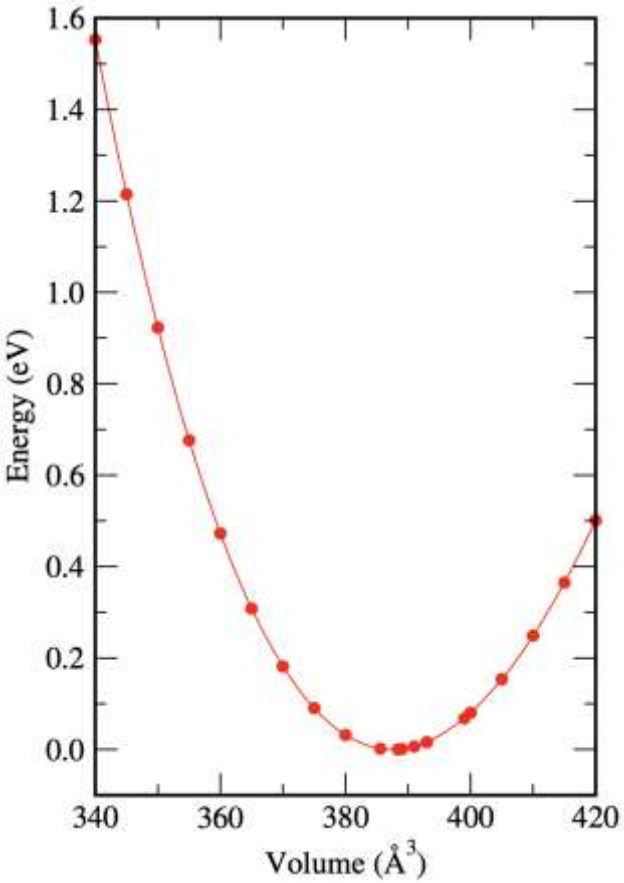
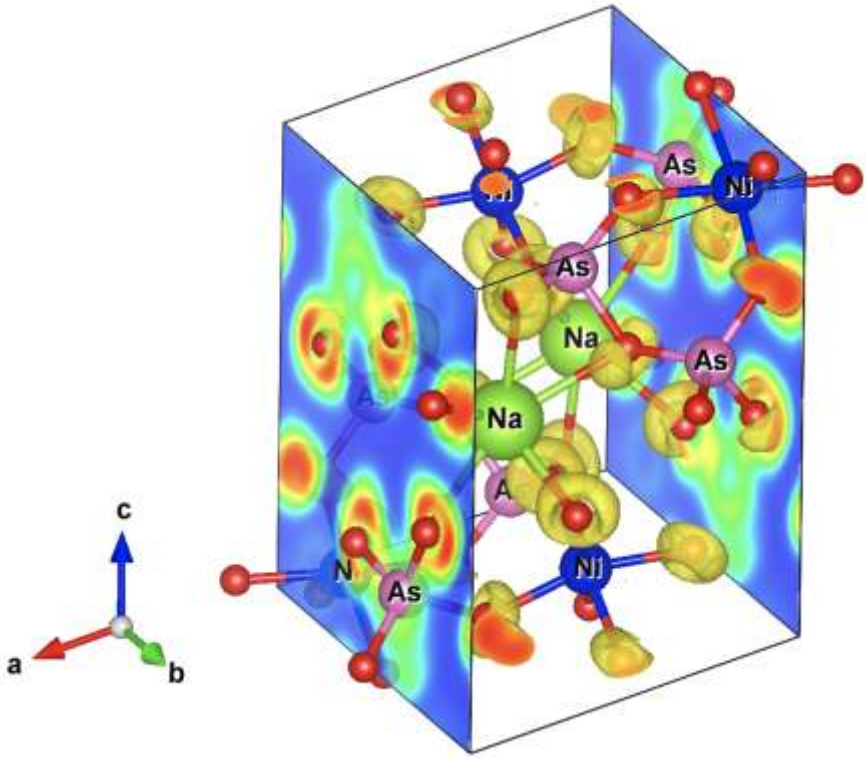


Figure S1
Calculated total energy of $NaNi_2As_3O_{10}$ as a function of volume (per cell). The zero of the energy is set at the minimum of the *E(V)* curve (zero pressure). The circles correspond to the set of actual calculated data.



FigureS2

A representation of the triclinic structure of $NaNi_2As_3O_{10}$ showing also the calculated electronic localization function (ELF) isosurfaces (set at 0.65) and contour plots at one zone boundary.

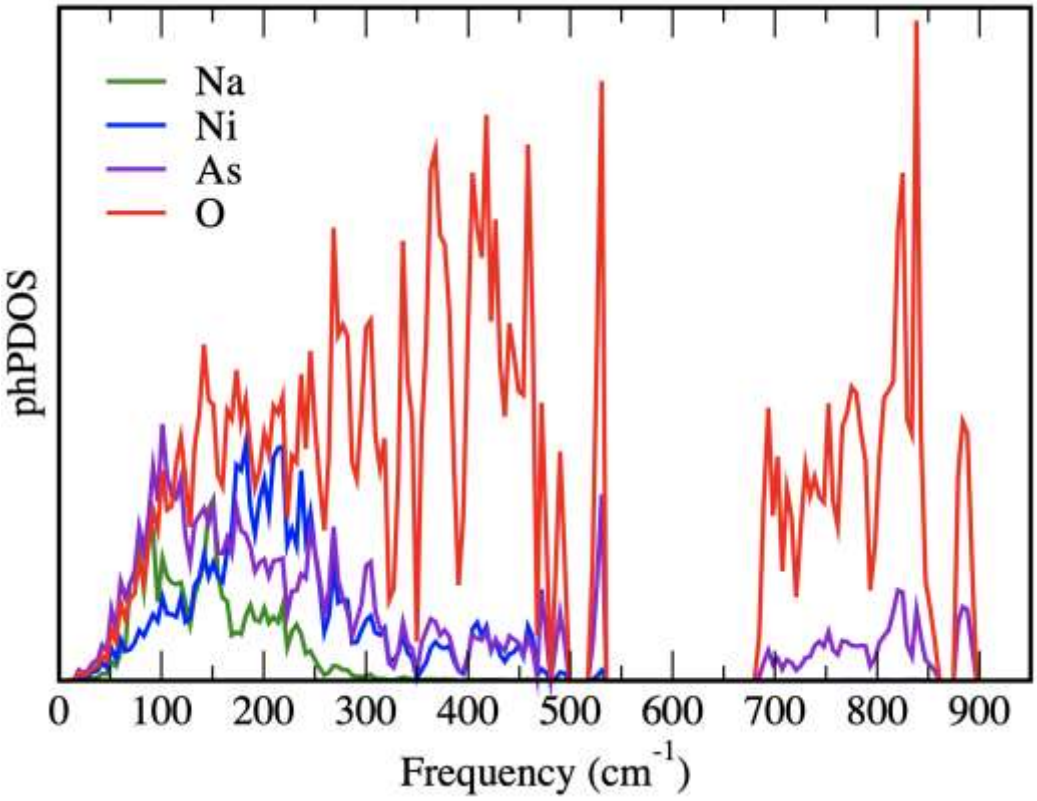


Figure S3
Contribution to the calculated phonon density of states of $NaNi_2As_3O_{10}$ per species (phPDOS).

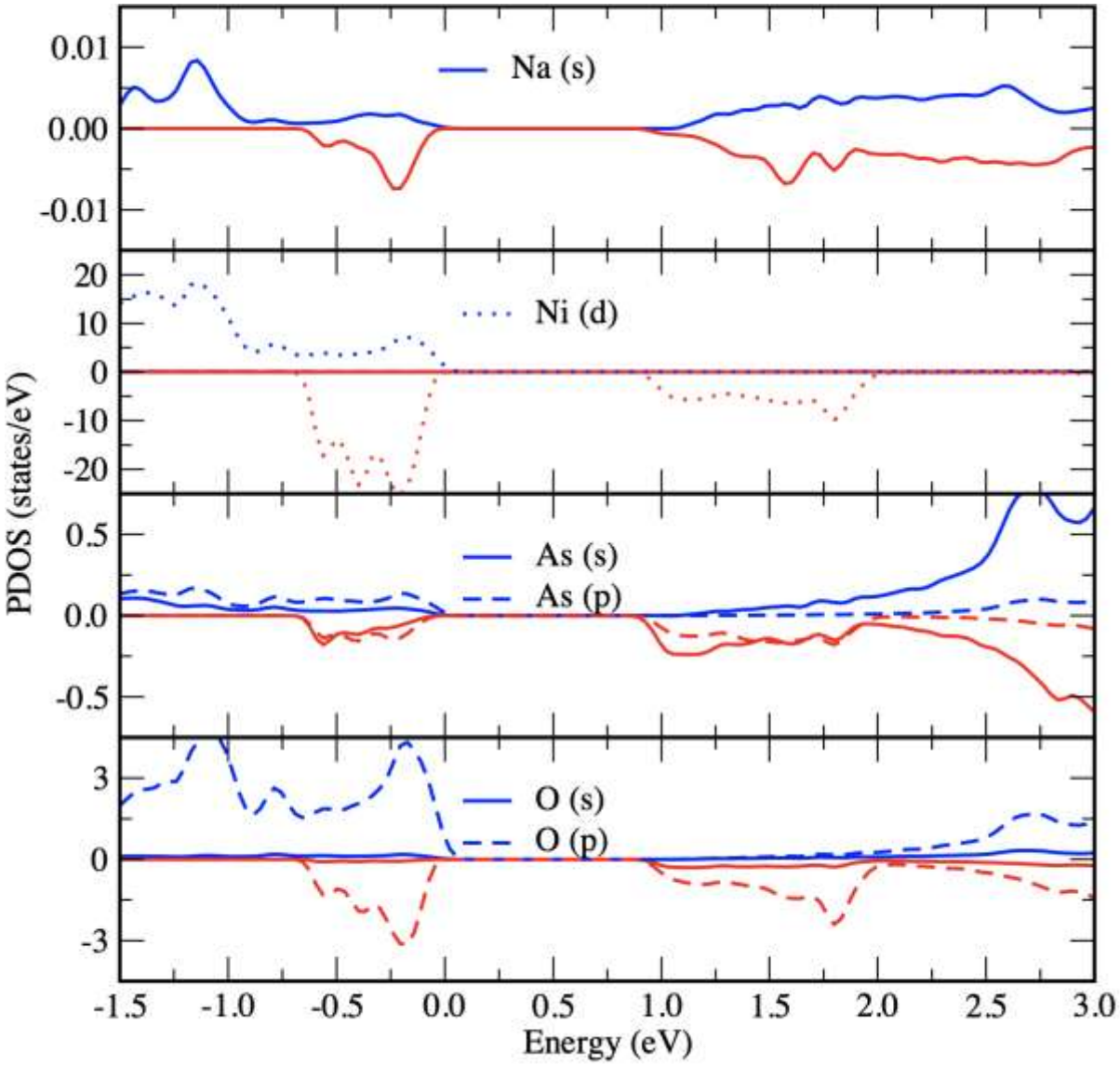


Figure S4

Projected electronic density of states (PDOS) around the band gap, represented separately in panels for the different elements. Spin up and down correspond respectively to blue and red lines. Straight, dashed and dotted lines correspond respectively to *s*, *p*, and *d* orbitals. Note the different scales used for each panel / element (*s* and *p* Ni contributions are negligible in the range shown).

Chapitre 5

Synthèse, conductivité ionique double et calculs DFT des voies de migration de l'oxygène dans la pérovskite $NdInO_3$

Chapitre 5

Article 3 soumis : Synthèse, conductivité ionique double et calculs DFT des voies de migration de l'oxygène dans la pérovskite $NdInO_3$

5.1. Contenu de l'article 3 soumis

Ce chapitre est consacré à la résolution structurale, à l'étude de la double conductivité ionique par spectroscopie d'impédance en atmosphères sèche et humide, ainsi qu'à la simulation des chemins de conduction des ions oxygène dans le $NdInO_3$ de type pérovskite. Les résultats ont été publié dans le journal Ceramics International: « Synthesis, dual ionic conductivity and DFT calculations of oxygen migration pathways in $NdInO_3$ perovskite » **Bdey, S.**, Tran Van, H., Casanova-Báez, J., Arenas-Esteban, D., Allard, F., Antonius G., Huot, J., and Nuñez, P, 52, (2026), p. 3545. https://doi.org/10.1016/ 10.1016/j.ceramint.2025.12.145.

5.2. Résumé de l'article 3 soumis dans "Journal of Ceramics International "

La réduction des températures de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) constitue un axe central de la recherche. Cet effort vise à améliorer les performances, la compatibilité des matériaux et la viabilité économique. Les conducteurs ioniques doubles jouent un rôle crucial dans ce développement, car ils influencent directement l'efficacité et la fonctionnalité des électrolytes à des températures intermédiaires.

Dans ce contexte, L'oxyde de type pérovskite $NdInO_3$ a été synthétisé avec succès par la méthode de réaction à l'état solide afin d'évaluer son potentiel en tant qu'oxyde conducteur de protons fonctionnant à des températures intermédiaires. Un affinement de Rietveld a été réalisé pour déterminer la structure cristalline, laquelle a été confirmée par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés électriques de $NdInO_3$ ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique, en conditions atmosphériques sèches et humides. À 550 °C, la conductivité totale du pérovskite synthétisé en air humide ($4{,}987 \times 10^{-7}$ S cm^{-1}) est

d’un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée en air sec ($4{,}244 \times 10^{-8}$ S cm^{-1}), ce qui confirme que la conductivité protonique contribue de manière significative à la conductivité globale de $NdInO_3$ à température intermédiaire. Par ailleurs, afin de mieux comprendre le mécanisme de migration de l’oxygène dans le pérovskite $NdInO_3$, des simulations NEB-DFT ont été effectuées pour identifier les trajectoires de migration et calculer les barrières énergétiques associées à chaque saut ionique. Cette approche combinée fournit des informations précieuses sur les mécanismes de transport ionique qui gouvernent les performances du $NdInO_3$.

Ceramics International 52 (2026) 3545–3553

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Synthesis, dual ionic conductivity and DFT calculations of oxygen migration pathways in $NdInO_3$ perovskite

Seifeddine Bdey [a,*], Hoan Tran Van [a], Jorge Casanova-Báez [b], Daniel Arenas-Esteban [b], François Allard [a], Gabriel Antonius [a], Jacques Huot [a], Pedro Núñez [b,**]

[a] Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada
[b] Departamento de Química, Inorganic Chemistry Section, Universidad de La Laguna, Instituto de Materiales y Nanotecnología, PO Box 456, Tenerife, La Laguna, 38200, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Proton conductor
Oxygen vacancies
Conduction mechanism
Density functional theory

ABSTRACT

Lowering the operating temperatures of solid oxide fuel cells (SOFCs) has been a central focus of research. This shift aims to enhance performance, material compatibility and economic viability. Dual ionic conductors play a crucial role in this development, as they directly impact the efficiency and functionality of electrolytes at intermediate temperatures. In this context, we synthesized the rare-earth perovskite $NdInO_3$ to explore it as a promising proton-conducting oxide for application as an electrolyte in intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). Rietveld refinement was performed to determine the crystal structure, which was further confirmed by density functional theory (DFT) calculations. The electrical properties of $NdInO_3$ were investigated using electrochemical impedance spectroscopy under both dry and wet atmospheric conditions. At 550 °C, the total conductivity of the synthesized perovskite in wet air (4.99×10^{-7} S cm^{-1}) is an order of magnitude higher than in dry air (4.24×10^{-8} S cm^{-1}), confirming that proton conductivity makes a significant contribution to the overall conductivity of $NdInO_3$ at intermediate temperatures. To further interpret these experimental findings, a DFT modeling approach was employed to provide a comprehensive understanding of the oxygen migration processes and to evaluate the migration energy barriers along each pathway in the studied compound. The computed migration energy barriers are in fair agreement with experiments. We find that the HSE06 hybrid functional lowers the migration energy barriers by 5–13% compared to the PBE exchange-correlation functional.

1. Introduction

A solid oxide fuel cell (SOFC) is a ceramic-based electrochemical energy conversion device that converts fuel energy directly into electrical power with high efficiency and low CO_2 emissions [1–4]. These ceramic fuel cells have become one of the cleanest and most promising candidates for achieving a carbon-neutral society. SOFCs can be classified into two classes based on the type of charged species in the electrolyte: Typical SOFCs which use oxide-ion conductors (O-SOFCs), such as the well-known SOFC electrolyte Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) [5,6] and doped CeO_2 [7,8], and protonic ceramic fuel cells which use proton-conductors ceramics (PCFCs) [9–11] as electrolytes.

In O-SOFCs, the oxidant (O_2 or air) is reduced at the cathode to form oxygen ions, which migrate through the solid electrolyte and reach the anode, where they react with the fuel to generate electricity. This thermally activated ion transport mechanism based on the hopping of oxygen ions is strongly temperature dependent. The high ionic conductivity and chemical stability of oxygen-ion conductors at elevated temperatures have enabled the reliable and efficient operation of SOFCs and laid the groundwork for their early-stage commercialization. The robust performance of oxide-ion conductors like YSZ has made them the industry standard and facilitated the deployment of several commercial SOFC systems worldwide.

However, due to the elevated operating temperatures (700–1000 °C) of conventional oxide fuel cells, significant research has been initiated to develop proton-conducting electrolytes and reduce the operating temperature of SOFCs to below 600 °C. Lowering the operating temperature improves the thermal compatibility of the component materials, reduces fabrication and material costs, and consequently the commercialization of SOFC technology. Several ceramic oxides have been identified as

* Corresponding author.
** Corresponding author.
E-mail addresses: seifeddine.bdey@uqtr.ca (S. Bdey), pnunez@ull.edu.es (P. Núñez).

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.12.145
Received 29 August 2025; Received in revised form 11 November 2025; Accepted 9 December 2025
Available online 9 December 2025
0272-8842/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

promising candidates for electrolyte materials in protonic ceramic fuel cells (PCFCs). Among these materials, oxides with a perovskite crystal structure, commonly represented by the chemical formula ABO_3, have attracted particular attention. In this structure, the A-site is occupied by large cations with a coordination number of 12, while the B-site accommodates smaller cations forming BO_6 octahedra. Examples include doped $LaYO_3$, $LaScO_3$, $LaErO_3$ [12], and the most popular protonic electrolytes, doped $BaCeO_3$ and $BaZrO_3$ [13], have shown significant proton conductivity at low and intermediate temperatures. The extensive investigation of these compounds makes them an excellent class of materials for developing perovskite-type proton conductors.

Structurally, perovskite oxides have the general formula ABO_3, where the larger A-site cation (typically a rare-earth or alkaline-earth ion) is twelvefold coordinated with oxygen, while the smaller B-site cation (usually a transition metal) resides in the center of a corner-sharing BO_6 octahedron. The ideal cubic perovskite structure (space group $Pm\bar{3}m$) often undergoes distortions arising from differences in ionic radii and bonding characteristics, which can be quantified by the Goldschmidt tolerance factor [14–16]. Deviations of t from unity result in tilting and distortion of the BO_6 octahedra, giving rise to lower-symmetry structures such as orthorhombic or rhombohedral variants. These structural variations have a pronounced effect on ion transport, defect chemistry, and oxygen and proton mobility in perovskite-based materials [17].

Proton conductivity was not discovered until the early 1980s by Iwahara et al. in $SrCeO_3$ and $BaCeO_3$ perovskites [18,19]. Since then, many studies have been carried out on cerate- and zirconate-based perovskites for their numerous applications in fuel cells, hydrogen pumps, separation membranes, electrolyzers, etc [20–22]. The proton transport mechanism has been extensively studied by numerous research groups [23–27]. The proton is a unique ion due to its small size (8×10^{-6} Å) compared to the other ion species, such as oxygen ion (~1 Å), and besides that it is a 'bare' ion without an outer electronic shell. Consequently, the proton has low activation energy ($E_a < 0.1$ eV) and usually resides inside the electronic shell of some anions, with which it is associated.

More recently, research has focused on enhancing the chemical and structural stability of perovskite-type oxides for electrochemical devices [28,29]. Advances in understanding defect chemistry, cation substitution, and lattice distortions have led to improved ionic and protonic conductivities under moderate conditions [30,31].

A better understanding of the mechanisms governing ionic migration in inorganic solid-state materials requires a combination of experimental measurements and theoretical approaches. The most popular theoretical methods for discovering and designing new Li, Na, and O ion conductors are the geometric-topological (GT) approach [32], bond valence site energy (BVSE) analysis [33], and nudged elastic band methods implemented in density functional theory (NEB-DFT) [34]. The NEB-DFT approach is the most employed method for performing computational screening of oxygen ion diffusion pathways in the structures of materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). Over the past few years, the recently developed BVSE method [33] has also been used to study oxygen-ion conductivity [35–37].

This study addresses the need to understand ion transport mechanisms in perovskite oxides by investigating $NdInO_3$, a material of interest for its potential as a proton conductor at intermediate operating temperatures. We synthesized phase pure $NdInO_3$ and combined structural characterization with impedance spectroscopy to clarify the role of protonic contributions to its conductivity. To connect the experimental findings with atomistic processes, DFT calculations were carried out to identify favorable oxygen migration pathways and determine their energy barriers, thereby linking the conductivity behavior revealed by impedance analysis to the underlying transport mechanisms.

2. Experimental methods

2.1. Materials synthesis

$NdInO_3$ perovskite compounds were synthesized using the conventional solid-state reaction method from high purity starting materials Nd_2O_3 (99 %, Sigma-Aldrich) and In_2O_3 (99 %, Sigma-Aldrich). Following the required stoichiometry, the raw materials were mixed in an agate mortar and calcined at 800 °C for 12 h to outgas volatile species. The mixture was thoroughly homogenized through ball milling, using eight cycles of 25 min with 5 min pause, each cycle. The resulting powder was dried and then pressed into pellets, and sintered at 1300 °C in air for 48 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min.

2.2. Materials characterization

Several analytical techniques were employed to characterize the synthesized powders. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using a Panalytical X'Pert PRO automatic diffractometer with monochromatic copper radiation (Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54053$ Å). To determine the crystal structure, Rietveld refinement was carried out using TOPAS software V6 [38], with the crystallographic data of the isostructural $LaInO_3$ (ICSD-38736) [39] as the starting point.

The microstructure of the polished surfaces of the dense pellets was observed by scanning electron microscopy (SEM) with a ZEISS EVO 15 microscope. Prior to recording the SEM images, one face of the dense disk was carefully polished to obtain a mirror-flat surface and then thermally etched at 1000 °C for 30 min. This procedure was essential to improve the visualization of grain boundaries in microstructural analysis.

The electrochemical properties of the dense ceramics were investigated using two-probe AC impedance spectroscopy in both dry and humidified (3 % H_2O) atmospheres. Pt-ink (Metalor) electrodes were painted as current collectors on opposite sides of the pellet and then fired at 800 °C for 1 h to dry the platinum electrodes and ensure good conductivity and adhesion to the sample surface.

2.3. Computational details

Density functional theory (DFT) calculations were used to determine the crystal structure of $NdInO_3$ and the oxygen ion migration barriers. We performed DFT calculations with the ABINIT software [40] and used the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional [41], as well as the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) hybrid functional [42]. The HSE06 functional is expected to better describe oxide systems containing *d* and *f* metals [43]. The unit cell consists of 20 atoms, which include 4 Nd atoms, 4 In atoms, and 12 O atoms. Norm-conserving pseudopotentials from the PseudoDojo libraries (NC SR and NC SR 3+) [44] were used to describe the atoms. Because $NdInO_3$ does not exhibit evidence of spin polarization [43], our calculations are performed in the spin-unpolarized case. We use a plane-wave cutoff energy of 45 Ha, a total energy tolerance criterion of 10^{-6} Ha, and an atomic force threshold of 5×10^{-5} Ha/Bohr. A Monkhorst-Pack **k**-grid of $4 \times 2 \times 4$ was used for the unit cell.

To investigate the migration paths and energy barriers for the oxygen ion diffusion, we employ the climbing images nudged elastic band (CI-NEB) method [45], using an energy convergence criterion of 10^{-4} Ha. The initial and final vacancy configurations were generated by removing one O atom from the structure and relaxing the positions of the remaining atoms. In addition, calculations with the HSE06 hybrid functional [42] are performed to find more accurate lattice parameters and energy barrier corrections using oxygen vacancy and saddle point configurations from NEB calculations with single-point hybrid calculations.

3. Results and discussions

The phase purity and crystal structure of fresh-synthesized $NdInO_3$ were first investigated using XRD. As shown in Fig. 1, all the main peaks in the XRD pattern were indexed to an orthorhombic symmetry (space group *Pnma*, #62), without the appearance of spurious or additional peaks, indicating the formation of a single-phase orthorhombic perovskite structure. The final structural parameters, structure refinement, and the final agreement factors are summarized in Table S1, while the corresponding atomic positions, including two distinct oxygen sites (O_A and O_B) are given in Table S2. These results are in good agreement with the previous report by P. Hartley et al. [43] with deviations in lattice parameters not exceeding 0.5 %. Table S3 lists the atomic positions obtained from DFT studies for the relaxed unit cell, using a total of 20 atoms.

The measured and computed lattice parameters are summarized in Table 1. The PBE functional overestimates the lattice parameters by as much as 2 %, while the HSE06 functional gives a better agreement with experiment, with discrepancies below 0.5 %.

To assess the microstructural features and elemental distribution of the sintered $NdInO_3$ pellets, SEM along with EDS analyses were performed. The SEM micrographs, illustrated in Fig. 2a, show that the $NdInO_3$ sintered pellets are dense with a minimal porosity, which aligns with the high relative density of 91 %, calculated by the geometrical method. EDS analysis clearly indicates the presence of both neodymium and indium within the sample, demonstrating a uniform distribution as illustrated in Fig. 2b, where Neodymium is mapped in green, and Indium is mapped in red. The EDS spectrum in Fig. 2c confirms the presence of these elements, marked by the characteristic L_α energy peaks for both Neodymium and Indium, and the K_α energy peak of oxygen, with atomic percentages of the elements in agreement with the theoretical values (Table S4). Gold is additionally detected because of the gold sputtering conducted during the preprocessing phase, which significantly enhances the quality of the SEM images by increasing the surface electrical conductivity.

The electrical conductivity of perovskite-type $NdInO_3$ material was measured by EIS in both dry and wet air. The recorded spectra, obtained under these conditions, were fitted to an equivalent circuit using Z-View software [46]. The equivalent circuit consists of $(R_b//CPE_1)(R_{gb}//CPE_2)$ (upper inset in Fig. 3), where R_b and R_{gb} represent the bulk and grain boundary resistivities, respectively. The impedance of the constant phase element (Z_{CPE}) can be expressed as:

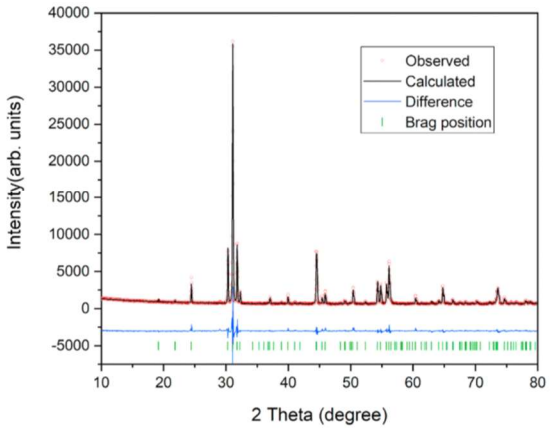


Fig. 1. Rietveld refinement of $NdInO_3$, showing observed pattern, calculated Bragg peaks and difference X-ray powder diffraction patterns.

Table 1
The lattice parameters and unit cell volumes of orthorhombic $NdInO_3$ are obtained from both experimental and theoretical analyses.

Crystal data	Experimental	DFT-PBE	DFT-HSE06
a (Å)	5.900	5.974 (+1.25)	5.928 (+0.47)
b (Å)	8.133	8.295 (+1.99)	8.174 (+0.50)
c (Å)	5.632	5.672 (+0.71)	5.627 (−0.09)
b/a	1.378	1.389 (+0.80)	1.379 (+0.07)
b/c	1.444	1.462 (+1.25)	1.453 (+0.62)
V ($Å^3$)	270.223	280.777 (+3.91)	272.717 (+0.923)

The percentage errors of DFT results compared with corresponding experimental data are given in parentheses

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Eq. 1}$$

where Q is the pseudo-capacitance of the CPE, and n is the degree of its deviation from an ideal capacitor response, which corresponds to n = 1.

The total conductivity of the $NdInO_3$ samples can be calculated by the addition of bulk and grain boundary resistance and the geometrical parameters of the pellet through the following equation:

$$\sigma_{Tot} = \frac{L}{(R_b + R_{gb}) \times S} \quad \text{Eq. 2}$$

Where L is the thickness in cm of the pellet, R_b and R_{gb} are the bulk and grain boundary resistances, respectively, and S is the cross-sectional area of the pellet in cm^2.

Tables 2 and 3 list the extracted values of resistance, calculated capacitance values of C, and the total conductivity σ values in dry and wet air, respectively.

At low and intermediate temperatures (≤550 °C), the ceramic exhibits a mixture of charge carriers, including proton and oxygen ions moving through the crystal structure. In wet condition, as expected the protons act as a charge carrier leading to an overall increase in the total conductivity of the material, indicated by the reduced semicircle in the Nyquist plots (Fig. 3a). At 550 °C, $NdInO_3$ shows a total conductivity of 4.24×10^{-8} S cm^{-1} in dry air, while in wet air presents a value of 4.99×10^{-7} S cm^{-1} (See Tables 2 and 3). We must emphasize this difference, since it is one order of magnitude higher in wet air than in dry air, confirming the large proton conductivity to the total conductivity at intermediate temperatures (650 - 350 °C) for $NdInO_3$.

However, as the temperature increases (>550 °C), the proton conductivity contribution to the total conductivity decreases slowly until they disappear, when the oxide ion conductivity becomes the dominant contribution. There is no significant difference in the resistance of the material in wet and dry atmospheres at high temperatures (i.e. >800 °C), as can be seen in Fig. 4a. It is obvious that the conductivity is closely related to the concentration of charge carriers [47], and the phenomenon of high-temperature dehydration [48] can explain the loss of proton conductivity from the crystal structure.

The perovskite $NdInO_3$ exhibits at intermediate temperature a conductivity of one order of magnitude higher in wet air than in dry air, which can be explained by the higher mobility of protons compared to oxygen ions. This can be elucidated in terms of the Grotthuss mechanism [19], which describes the high mobility of hydrogen ion and its diffusion through an intermediate state:

$$O - H \cdots O \rightarrow O \cdots H \cdots O \rightarrow O \cdots H - O$$

Inorganic perovskite oxides have been widely studied, and numerous compositions with promising performance metrics have been reported in the literature, making them strong candidates for solid electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFCs). The total conductivity of $NdInO_3$ measured under dry air at 800 °C ($\sigma_{800C} = 1.778 \times 10^{-5}$ S/cm) is lower compared to that of undoped perovskites such as $LaGaO_3$ ($\sigma_{800C} = 1.6 \times 10^{-3}$ S/cm) [49], and $LaAlO_3$ ($\sigma_{800C} = 2 \times 10^{-4}$ S/cm) [49]. Moreover,

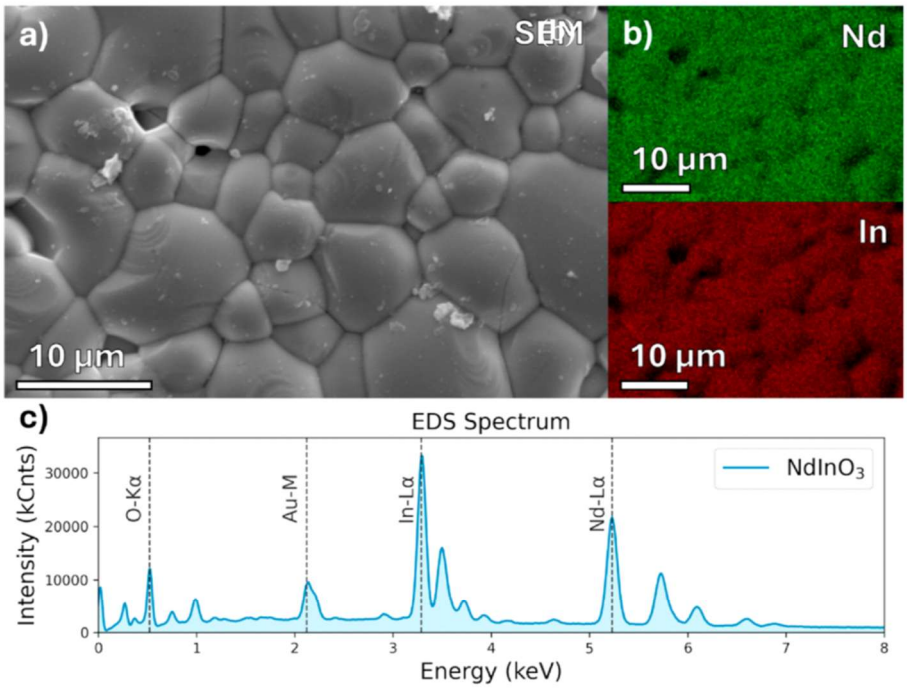


Fig. 2. **(a)** SEM analysis of the $NdInO_3$ sample surface, **(b)** including EDS mapping for Nd (green) and In (red). **(c)** EDS spectra showing a clear presence of both elements, along with oxygen and gold from surface sputtering to enhance SEM visualization. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

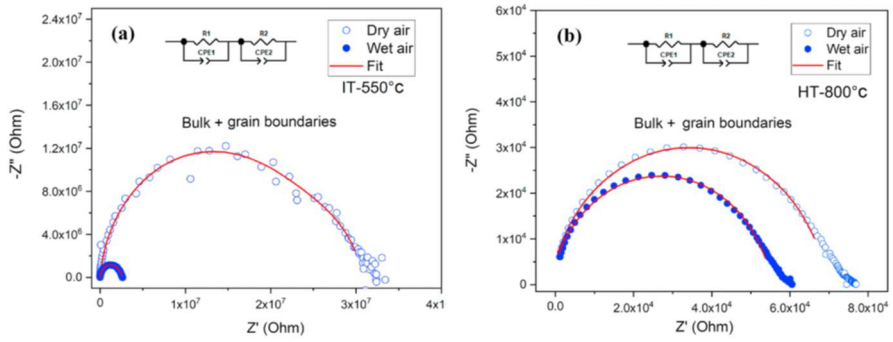


Fig. 3. Experimental and calculated impedance spectra of $NdInO_3$ recorded in dry and wet air at (a) intermediate temperature (550 °C) and (b) high temperature (800 °C).

the overall conductivity of doped and co-doped perovskites $LaScO_3$ and $LaGaO_3$ such as $La_{0.9}Sr_{0.1}GaO_3$ [50], $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ [51], $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_3$ [50], $LaSc_{0.9}Mg_{0.1}O_3$ [52], and $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ [51] measured in air, is typically on the order of 10^{-2} S/cm, which is two orders of magnitude higher than that of $NdInO_3$. Furthermore, the oxygen ion conductivity of $NdInO_3$ ceramic at 700 °C is 1.449×10^{-6} S/cm, which is significantly lower than that of other widely used solid electrolytes such as Yttrium Stabilized Zirconia, YSZ (8.4×10^{-3} S/cm), Scandium Stabilized Zircona, ScSZ (5.5×10^{-2} S/cm), and Gadolinium Dopped Ceria, GDC (7.3×10^{-2} S/cm) [53], all of which demonstrate considerably higher ionic conductivities. However, it is not straightforward to draw a direct comparison based only on oxygen ion conductivity values without considering several variable factors to which the conductivity of solid electrolytes for SOFCs is highly sensitive, such as microstructure, density, and sintering conditions. In terms of proton conductivity, $NdInO_3$ exhibits significantly lower values compared to that of doped barium cerate-zirconates ($BaCeO_3$, $BaZrO_3$), which exhibit a proton conductivity of approximately 0.001 S/cm at 600 °C [54]. In addition, the protonic conductivity of our perovskite $NdInO_3$ is much lower compared to that of Y and Sm doped and co-doped $BaCeO_3$ such as $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ and $BaCe_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ [55] which are state of art and exhibit a proton conductivity of approximately 0.002 S/cm at 600 °C.

Despite its moderate ionic and low protonic conductivities, $NdInO_3$

Table 2
Bulk and grain boundary resistances and capacitances, and total conductivity of $NdInO_3$ in dry air extracted from the equivalent circuit at several temperatures.

T (°C)	R_b (Ω)	$C_b(10^{-11}$F. $cm^{-1})$	R_{gb} (Ω)	$C_{gb}(10^{-10}$F. $cm^{-1})$	σ_T S. $cm^{-1})$
500	5.3664 × 10^7	4.945	2.5355 × 10^6	5.081	1.645 × 10^{-8}
550	2.3048 × 10^7	4.367	7.5831 × 10^6	9.140	4.244 × 10^{-8}
600	6.2627 × 10^6	4.583	4.0619 × 10^6	2.972	1.259 × 10^{-7}
650	2.3994 × 10^6	4.355	868810	7.424	3.978 × 10^{-7}
700	514590	4.89	382720	2.233	1.449 × 10^{-6}
750	194720	4.047	58064	7.703	5.143 × 10^{-6}
800	57154	3.962	15967	7.736	1.778 × 10^{-5}
850	17809	3.926	5307	7.492	5.624 × 10^{-5}
900	7443	3.463	–	–	1.747 × 10^{-4}

Table 3
Bulk and grain boundary resistances and capacitances, and total conductivity of $NdInO_3$ in wet air extracted from the equivalent circuit at several temperatures.

T (°C)	R_b (Ω)	$C_b(10^{-11}$F. $cm^{-1})$	R_{gb} (Ω)	$C_{gb}(10^{-10}$F. $cm^{-1})$	σ(S. $cm^{-1})$
350	2.6223 × 10^7	4.643	1.0358 × 107	3.302	3.554 × 10^{-8}
400	1.3783 × 10^7	4.352	3.9632 × 10^6	7.236	7.326 × 10^{-8}
450	7.2721 × 10^6	4.197	1.4854 × 10^6	1.374	1.484 × 10^{-7}
500	4.1839 × 10^6	4.039	480870	18.312	2.787 × 10^{-7}
550	2.2942 × 10^6	3.916	312450	15.345	4.987 × 10^{-7}
600	1.2691 × 10^6	4.167	197420	17.105	8.864 × 10^{-7}
650	673930	3.898	116190	19.002	1.645 × 10^{-6}
700	304540	3.015	66862	10.3	3.500 × 10^{-6}
750	126900	3.889	27939	11.1	8.395 × 10^{-6}
800	45054	3.908	12807	2.48	2.246 × 10^{-5}
850	15483	3.992	5339	4.93	6.243 × 10^{-5}
900	7866	2.635	–	–	1.653 × 10^{-4}

remains of interest due to its chemical stability and potential for optimization. These limitations present a significant opportunity for improvement through targeted strategies, such as modifying the sintering process and engineering the microstructure to produce dense ceramics with minimal grain boundary resistance. Additionally, ionic and protonic conductivity can be promoted by doping or co-doping the perovskite structure to adjust oxygen vacancy concentration and introduce protonic defects. However, realizing these improvements requires a detailed understanding of the ion transport mechanisms.

The activation energies for ionic diffusion are extracted from the conductivity measurements by fitting either a two-channel or a three-channel model electrical conductivity, as shown in Fig. 4. This means that in dry air, the conductivity of the sample is expressed as:

$$\sigma_{tot}T = (\sigma_1 + \sigma_2)T = A_1\, exp\left[-\frac{E_1}{K_B T}\right] + A_2\, exp\left[-\frac{E_2}{K_B T}\right] \quad \text{Eq. 3}$$

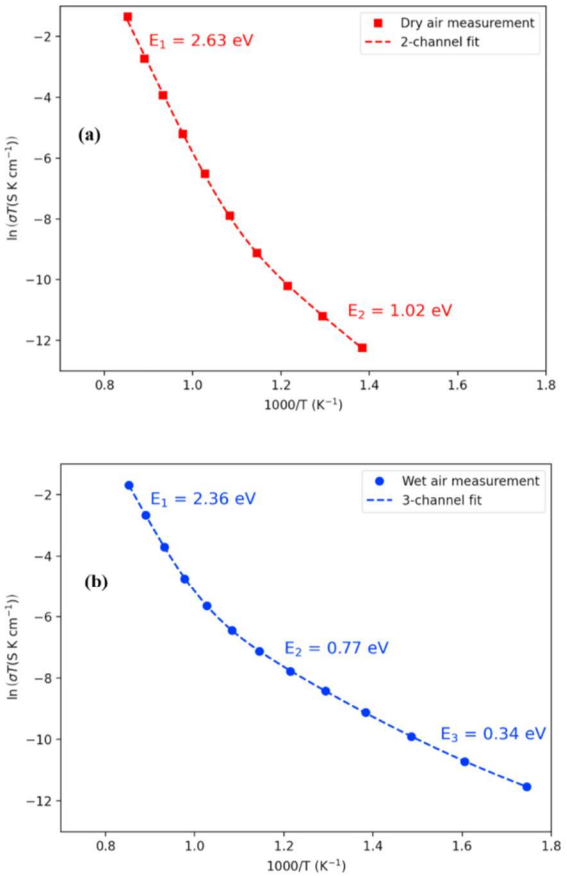


Fig. 4. Arrhenius plots of the total conductivity of $NdInO_3$ with numerical fitting (dashed lines) of a two-channel model for dry air (red) and a three-channel model for wet air (blue). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

where σ_i is the conductivity of channel i with activation energy E_i and pre-exponential factor A_i and the channels are ordered in decreasing activation energy. As we further discuss in the next section, the first channel corresponds to the migration of oxygen vacancies, and we interpret the second channel as the migration of oxygen di-vacancies, that is, the coordinated movement of adjacent vacancies. The high-temperature regime is thus dominated by the oxygen vacancies with $E_1 = 2.63 \pm 0.06$ eV, while at low temperature, the second conductivity channel dominates, with $E_2 = 1.02 \pm 0.05$ eV. The uncertainty on the parameters relates to the fitting of the model, and do not account for the experimental uncertainties. We note, however, that the tail of the impedance spectrum at low temperature (550–600 °C) features notable disruption as seen in Fig. 3a, which introduces larger uncertainties for the smaller activation energies.

In wet air, the presence of hydrogen atoms adds a third conductivity channel, and the total conductivity is:

$$\sigma_{tot}T = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)T = A_1\, exp\left[-\frac{E_1}{K_B T}\right] + A_2\, exp\left[-\frac{E_2}{K_B T}\right] + A_3\, exp\left[-\frac{E_3}{K_B T}\right] \quad \text{Eq. 4}$$

with the fitted activation energy values $E_1 = 2.36 \pm 0.02$ eV, $E_2 = 0.77 \pm 0.03$ eV and $E_3 = 0.34 \pm 0.06$ eV. We point out that the other channels (the oxygen vacancies and di-vacancies) are affect by the presence of dissociated water molecules, which lowers their activation energy.

The uncertainties on the fitted activation energies correspond to parameter variations that increase the error of the fit by one standard variation. They do not, however, account for experimental uncertainties.

4. Migration of oxygen ions

The oxygen ion diffusion in perovskite oxides takes place via the vacancy mechanism [56], where oxygen ions hop to neighboring vacancies. There are two non-equivalent types of oxygen sites in the unit cell, which we call O_A and O_B, and we identify 11 non-equivalent migration paths between neighboring oxygen sites that are less than 5 Å apart in the unit cell, which are enumerated in Table 4 and depicted in Fig. 5. The paths are named according to the initial and final oxygen positions and the metal atoms in-between. Given the two no-equivalent oxygen sites in the in $NdInO_3$ unit cell, the migration paths can be classified in four types, as detailed in Fig. S1. The three most favorable paths with migration energy barriers lower than 2 eV are shown in Fig. 5. They correspond to paths (5), (8) and (9) in Table 5. The other paths are shown in supplementary information.

The migration energy barrier is obtained from NEB calculations with at least 11 images. In order to avoid interactions between the oxygen vacancies, we check the convergence of the energy barrier with the supercell sizes, using $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 2$, and $2 \times 2 \times 2$ supercells, corresponding to oxygen vacancy concentrations of 5 %, 1.25 %, and 0.625 %, respectively. We use k-point sampling equivalent to a $2 \times 1 \times 2$ grid in the unit cell. The most converged energy barriers are reported in Table 5, and the potential energy along the migration paths is provided in Fig. S3 of the supplementary information. The convergence of the energy barriers with supercell size is detailed in Table S5, where we verify the supercell size convergence for migration paths with energy barriers below 2.5 eV. Most migration paths are already converged with the 1x1x1 unit cell, except for two paths (8 and 9), whose potential energy profile along the migration path are shown in Fig. 6. These two paths have very small migration energy barriers when computed in the primitive cell (below 1 eV), but their migration energy barriers increase significantly when computed in the $2 \times 1 \times 2$ supercell, indicating that a strong interaction may exist between neighboring vacancies. The non-uniform change of migration barriers with increasing supercell size has also been reported for the diffusion of oxygen vacancies in rutile TiO_2 [57]. Paths (8) and (9) are the ones with the lowest energy barriers in the large supercells, indicating that the oxygen ion diffusion may occur preferentially in the c- or a-direction channel in $NdInO_3$.

Table 4
The migration energy barrier (E_m) and length (d) for the migration paths of the oxygen ions in orthorhombic $NdInO_3$, with the largest computed supercell. The migration paths are named as I-F (M) according to the initial (I) and final (F) oxygen positions and the metal atom(s) (M) that bind to both sites. For the paths involving O_A-O_B type vacancies, the forward/reverse energy barriers are given.

No.	Type	Paths	d (Å)	E_m (eV)
1	O_A-O_A	O2-O3 (Nd)	3.289	2.125
2	O_A-O_B	O1-O5 (Nd/In)	3.017	1.850/2.139
3		O4-O8 (Nd)	3.634	2.927/3.216
4		O1-O6 (In)	3.197	2.597/2.942
5		O4-O9 (In)	3.047	1.704/1.993
6		O1-O8 (In)	3.204	2.038/2.327
7		O1-O8 (Nd)	4.666	3.449/3.794
8	O_B-O_B	O11-O9 (In)	3.121	1.777
9		O5-O8 (Nd/In)	3.058	1.961
10		O11-O8 (Nd/Nd)	3.025	2.684
11		O5-O11 (Nd)	4.301	3.072

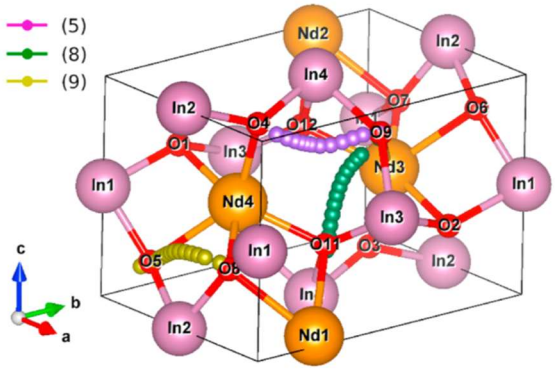


Fig. 5. The three preferred diffusion paths of oxygen ions in $NdInO_3$ unit cell. The images of oxygen ions in different paths are represented by corresponding colors. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Since $NdInO_3$ is a wide band gap oxide, the energy profile along the migration path may be more accurately described by the HSE06 functional than the PBE functional [43,58–60]. To obtain HSE06 corrections to the migration energy barriers, we use the configurations obtained from NEB with the PBE functional, and perform HSE06 calculations at the saddle point and the end points of the migration path. We perform these calculations for the three most favorable paths in the $2 \times 1 \times 2$ supercells. The resulting migration energy barriers are presented in Table 5, and convergence of the HSE06 results with supercell size is provided in supplementary information (Table S5). We find that HSE06 tends to lower the energy barriers, compared to PBE, by as much as 13 %. With HSE06 corrections, paths (8) and (9) remain the most favorable migration paths, with migration energy barriers between 1.7 and ~1.8 eV.

We analyze the two types of oxygen vacancies by computing their formation energy and their effect on the Hirshfeld charges of surrounding atoms, which is presented in Table S6. The O_A and O_B type oxygen vacancies have formation energies of 4.867 eV and 4.521 eV, respectively, and 5.193 eV and 4.815 eV, respectively, when computed with HSE06. Since the formation energy of the O_B-type oxygen vacancy is lower than that of the O_A-type vacancy by more than 0.345 eV, and since the migration path with the lowest energy barriers involve the O_B-type vacancies, we expect the O_B-type vacancies to provide the dominant contribution to the ionic conductivity. The analysis of Hirshfeld charges presented in Table S6 suggests that the oxygen atoms form a stronger bond with In atoms than with Nd atoms, since the electronic charge moves towards In upon the creation of oxygen vacancies. Accordingly, the migration path alongside the In bond tend to have lower energy barriers.

Due to the high formation energy of the oxygen vacancies, it is expected that the number of thermally generated oxygen vacancies be negligible, such that the activation energy measured experimentally should correspond to the migration energy barriers [61]. The computed migration energy barriers ranging from 1.7 to 3 eV for oxygen vacancies are consisted with the measured high-temperature conductivity channel that has an effective activation energy around 2.6 eV.

The hypothesis that the low-temperature regime is dominated by di-vacancies diffusion is supported by the strong interaction we observe between nearby vacancies, with energy barriers as low as 0.7 eV for vacancy diffusion in adjacent unit cells. However, a precise description of oxygen di-vacancies diffusion is beyond the scope of the present computational study.

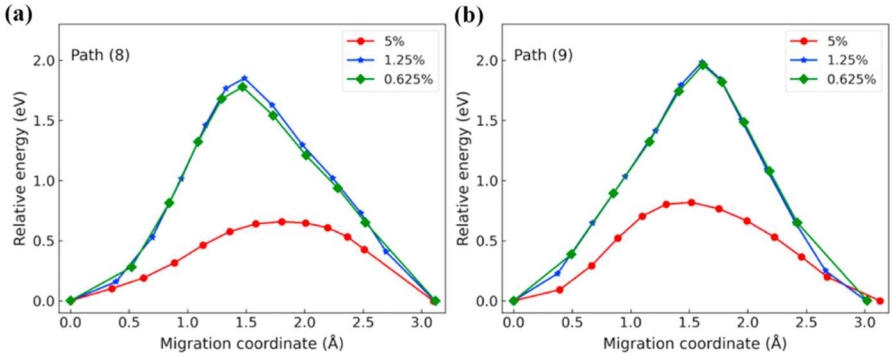


Fig. 6. Convergence of energy profiles along paths (8) and (9) with oxygen vacancy concentrations of 5 %, 1.25 %, and 0.625 %, which correspond to the unit cell, 2 × 1 × 2, and 2 × 2 × 2 supercells.

Table 5
Comparison of PBE and HSE06 for the migration energy barrier E_m (in eV) of the three most favorable diffusion paths in $NdInO_3$. The change from PBE to HSE06 is denoted by ΔE_m.

	PBE	HSE06	ΔE_m
Path 5	1.704/1.993	1.534/1.844	−0.170/−0.149
Path 8	1.850	1.752	−0.098
Path 9	1.982	1.722	−0.26

5. Conclusion

The perovskite-type oxide $NdInO_3$ was successfully synthesized via the solid-state reaction method to investigate its potential as a proton-conducting oxide operating at intermediate temperatures. The crystal structure, determined by Rietveld refinement of XRD data, was subsequently supported by computational calculations based on DFT method. Dual ion conductivity was investigated using impedance spectroscopy under dry and wet atmospheric conditions. Furthermore, to elucidate the mechanism and provide valuable insights into oxygen migration in $NdInO_3$ perovskite, NEB-DFT simulations were performed to identify migration pathways and calculate the energy barriers for individual hopping events. We found that using the HSE06 hybrid functional improves the accuracy of the structural parameters and lowers the migration energy barriers by 5–13 % compared to the PBE functional. Compared to other perovskites reported in the literature, $NdInO_3$ exhibits moderate ionic conductivity and relatively low protonic conductivity when benchmarked against well-known doped and co-doped $BaCeO_3$ compounds. However, the understanding gained of its ion transport pathways provides a solid foundation for the rational design and optimization of $NdInO_3$ as a viable electrolyte for SOFC applications.

CRediT authorship contribution statement

Seifeddine Bdey: Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Hoan Tran Van:** Data curation. **Jorge Casanova-Báez:** Data curation. **Daniel Arenas-Esteban:** Writing – review & editing, Data curation. **François Allard:** Supervision, Funding acquisition. **Gabriel Antonius:** Writing – review & editing, Supervision. **Jacques Huot:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. **Pedro Núñez:** Writing – review & editing, Supervision, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by Université du Québec à Trois-Rivières; the project 2021 ECO-05 funded by Fundación Cajacanarias (Tenerife, Canary Islands Spain); and the Talentum project (exp. 2024/0002355) funded by Cabildo de Tenerife, Canary Islands (Spain).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.12.145.

Data availability

Data will be made available on request.

References

[1] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Recent developments in solid oxide fuel cell materials, Fuel Cell 1 (2001), https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<117::AID-FUCE117>3.0.CO;2-Y, 117-13.
[2] H. Shimada, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Mizutani, Y. Fujishiro, W. Shin, Boosting power density of solid oxide fuel cells by synergistic effect of nanocomposite cathode and anode, J. Power Sources 563 (2023) 232781, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232781.
[3] S.Y. Gómez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, Renew. Sustain. Energy Rev. 61 (2016) 155–174, https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.005.
[4] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, Nature 414 (2001) 345–352, https://doi.org/10.1038/35104620.
[5] J.B. Goodenough, Oxide-ion electrolytes, Annu. Rev. Mater. Res. 32 (2003) 91–128, https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651.
[6] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1568–1578, https://doi.org/10.1039/B612060C.
[7] H.J. Avila, P. Jain, S. Sen, S. Kim, Oxygen transport in Sc-Doped CeO_2: cation (^{45}Sc) NMR as a probe of anionic conductivity, Chem. Mater. 22 (2010) 893–897, https://doi.org/10.1021/cm901682y.
[8] B.C.H. Steele, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, Solid State Ionics 129 (2000) 95–110, https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00319-7.
[9] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 4355–4369, https://doi.org/10.1039/B902343G.
[10] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ionics 3–4 (1981) 359–363, https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90113-2.
[11] K.D. Kreuer, Proton-conducting oxides, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333–359, https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825.
[12] U. Tariq, M.Z. Khan, O. Gohar, Z. Ud Din Babar, F. Ali, R. Ahmed Malik, I. A. Starostina, Samia, J. Rehman, I. Hussain, M. Saleem, A. Ghaffar, M.A. Marwat, K. Zheng, M. Motola, M.B. Hanif, Bridging the gap between fundamentals and

efficient devices: advances in proton-conducting oxides for low-temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources 613 (2024) 234910, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234910.
[13] T. Chen, Y. Jing, L.O. Anderson, K. Leonard, H. Matsumoto, N. Aluru, N.H. Perry, Toward durable protonic ceramic cells: hydration-induced chemical expansion correlates with symmetry in the Y-doped $BaZrO_3$–$BaCeO_3$ solid solution, J. Phys. Chem. C 125 (47) (2021) 26216–26228, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08334.
[14] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, Naturwissenschaften 14 (1926) 477–485, https://doi.org/10.1007/BF01507527.
[15] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, second ed., Wiley, 2014, ISBN 978-1-119-94294-8.
[16] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides, Phys. Rev. B 77 (2008) 132104, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.132104.
[17] M.K. Butt, M. Yaseen, A. Ghaffar, Muhammad Zahid, first principle insight into the structural, optoelectronic, half metallic, and mechanical properties of cubic perovskite $NdInO_3$, Arabian J. Sci. Eng. 45 (2020) 4967–4974, https://doi.org/10.1007/s13369-020-04576-6.
[18] T. Takahashi, H. Iwahara, Solid state ionics: proton conduction in perovskite type oxide solid solutions, Rev. Chim. Miner. 17 (4) (1980) 243–253.
[19] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ionics 3/4 (1981) 359–363, https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90113-2.
[20] L. Bi, Z. Tao, Cong Liu, W. Sun, H. Wang, W. Liu, Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes, J. Membr. Sci. 336 (2009) 1–6, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.042.
[21] L. Bi, S.P. Shafia, E. Traversa, Y-doped $BaZrO_3$ as a chemically stable electrolyte for proton-conducting solid oxide electrolysis cells (SOECs), J. Mater. Chem. A 3 (2015) 5815–5819, https://doi.org/10.1039/C4TA07202B.
[22] T. Schneller, T. Schober, Chemical solution deposition prepared dense proton conducting Y-doped $BaZrO_3$ thin films for SOFC and sensor devices, Solid State Ionics 164 (2003) 131–136, https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00308-4.
[23] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, Chem. Phys. Lett. 244 (1995) 456–462, https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J.
[24] N. Bonanos, Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors, Solid State Ionics 53/56 (1992) 967–974, https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90278-W.
[25] T. Norby, Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, Solid State Ionics 125 (1999) 1–11, https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6.
[26] K.D. Kreuer, Proton conductivity: materials and applications, Chem. Mater. 8 (1996) 610–641, https://doi.org/10.1021/cm950192a.
[27] M. Marrony (Ed.), Proton-Conducting Ceramics: from Fundamentals to Applied Research, CRC Press, Boca Raton, FL, 2015.
[28] M. Christy, S. Choi, J. Kwon, J. Jeong, U. Paik, T. Song, The perfect imperfections of perovskite oxide catalysts in the aspect of defect equilibria, Small Sci. 5 (1) (2025) 2400386, https://doi.org/10.1002/smsc.202400386.
[29] C. Peng, X. Han, S. Mabaleha, P.p Kwong, Y. Zheng, X. Xu, Recent advances in perovskite air electrode materials for protonic solid oxide electrochemical cells, Energy Environ. Sci. 18 (2025) 4555–4595, https://doi.org/10.1039/D5EE00983A.
[30] K. Chu, W. Zong, G. Xue, H. Guo, J. Qin, H. Zhu, N. Zhang, Z. Tian, H. Dong, Y.-E. Miao, M.B.J. Roeffaers, J. Hofkens, F. Lai, T. Liu, Cation substitution strategy for developing perovskite oxide with rich oxygen vacancy-mediated charge redistribution enables highly efficient nitrate electroreduction to ammonia, J. Am. Chem. 145 (39) (2023) 21387–21396, https://doi.org/10.1021/jacs.3c06402.
[31] J. Yu, X. Yang, Y. Jia, Z.-Q. Wang, W. Li, Y. Jiang, S. Dai, W. Zhan, Regulating socketed geometry of nanoparticles on perovskite oxide supports for enhanced stability in oxidation reactions, Nat. Commun. 15 (2024) 10229, https://doi.org/10.1038/s41467-024-54546-x.
[32] N.A. Anurova, V.A. Blatov, G.D. Ilyushin, O.A. Blatova, A.K. Ivanov-Schitz, L. N. Dem'yanets, Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds, Solid State Ionics 179 (2008) 2248–2254, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.08.001.
[33] L.L. Wong, K.C. Phuah, R. Dai, H. Chen, W.S. Chew, S. Adams, Bond valence pathway analyzer-an automatic rapid screening tool for fast ion conductors within softBV, Chem. Mater. 33 (2021) 625–641, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03893.
[34] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.
[35] K. Nakamura, K. Fujii, E. Niwa, M. Yashima, Crystal structure and electrical conductivity of BaR_2ZnO_5 (R = Sm, Gd, Dy, Ho, and er) a new structure family of oxide-ion conductors, J. Ceram. Soc. Jpn. 126 (2018) 292–299, https://doi.org/10.2109/jcersj2.17252.
[36] R. Inoue, K. Fujii, M. Shiraiwa, E. Niwa, M. Yashim, A new structure family of oxide-ion conductors $Ca_{0.8}Y_{2.4}Sn_{0.8}O_6$ discovered by a combined technique of the bond-valence method and experiments, Dalton Trans. 47 (2018) 7515–7521, https://doi.org/10.1039/C8DT01024B.
[37] F. Hesse, I. da Silva, J.-W.G. Bos, Oxygen Migration Pathways in Layered $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln = La – Y) Perovskites, ACS Au 4 (2024) 1538–1549, https://doi.org/10.1021/jacsau.4c00049.
[38] A.A. Coelho, TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, J. Appl. Crystallogr. 51 (1) (2018) 210–218, https://doi.org/10.1107/S1600576718000183.
[39] A.V. Egorova, Y.A. Morkhova, A.A. Kabanov, K.G. Belova, I.E. Animitsa, V. A. Blatov, A.A. Pimenov, D.V. Korona, Oxygen ionic transport in $LaInO_3$ and $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ perovskites: theory and experiment, Solid State Ionics 372 (2021) 115790, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115790.
[40] M.J. Verstraete, J. Abreu, G.E. Allemand, B. Amadon, G. Antonius, M. Azizi, L. Baguet, C. Barat, L. Bastogne, R. Béjaud, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Blanchet, F. Bottin, J. Bouchet, J. Bouquiaux, E. Bousquet, J. Boust, F. Brieuc, V. Brousseau-Couture, N. Brouwer, F. Bruneval, A. Castellano, E. Castiel, J.-B. Charraud, J. Clérouin, M. Côté, C. Duval, A. Gallo, F. Gendron, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, O. Gingras, F. Gómez-Ortiz, X. Gonze, F.A. Goudreault, A. Grüneis, R. Gupta, B. Guster, D.R. Hamann, X. He, O. Hellman, N. Holzwarth, F. Jollet, P. Kestener, I.-M. Lygatsika, O. Nadeau, L. MacEnulty, E. Marazzi, M. Mignolet, D. D. O'Regan, R. Outerovitch, C. Paillard, G. Petretto, S. Poncé, F. Ricci, G.-M. Rignanese, M. Rodriguez-Mayorga, A.H. Romero, S. Rostami, M. Royo, M. Sarraute, A. Sasani, F. Soubiran, M. Stengel, C. Tantardini, M. Torrent, V. Trinquet, V. Vasilchenko, D. Waroquiers, A. Zabalo, A. Zadoks, H. Zhang, J. Zwanziger, Abinit 2025: new capabilities for the predictive modeling of solids and nanomaterials, J. Chem. Phys. 163 (16) (2025) 164126, https://doi.org/10.1063/5.0288278.
[41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865, 1396−1396.
[42] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, J. Chem. Phys. 124 (2006) 219906, https://doi.org/10.1063/1.2204597.
[43] P. Hartley, R.G. Egdell, K.H.L. Zhang, M.V. Hohmann, L.F.J. Piper, D.J. Morgan, D. O. Scanlon, B.A.D. Williamson, A. Regoutz, Experimental and theoretical study of the electronic structures of lanthanide indium perovskites $LnInO_3$, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 6387–6400, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11592.
[44] M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, G.-M. Rignanese, The PseudoDojo: training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table, Comput. Phys. Commun. 226 (2018) 39–54, https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.012.
[45] A.V. Krukau, et al., Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, J. Chem. Phys. 125 (2006) 224106, https://doi.org/10.1063/1.2404663.
[46] D. Johnson, Zview Version 3.2b, Scribner Associates, Inc., Southern Pines, North Carolina, 1990-2010.
[47] H. Yang, N. Wu, Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes, Energy Sci. Eng. 10 (2022) 1643–1671, https://doi.org/10.1002/ese3.1163.
[48] N. Torino, P.F. Henry, C.S. Knee, S.K. Callear, R.I. Smith, S.M. H Rahman, S. G. Eriksson, Insight into the dehydration behaviour of scandium-substituted barium titanate perovskites via simultaneous in situ neutron powder thermodiffractometry and thermogravimetric analysis, Solid State Ionics 324 (2018) 233–240, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.010.
[49] T.-Y. Chen, K.-Z. Fung, Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped $LaGaO_3$ and $LaAlO_3$, J. Power Sources 132 (2004) 1–10, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.062.
[50] K. Nomura, S. Tanase, Electrical conduction behavior in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$ (M^{III}=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites, Solid State Ionics 98 (1997) 229, https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00101-X.
[51] D. Lybye, F.-W. Poulsen, M. Mogensen, Conductivity of A- and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$ perovskites, Solid State Ionics 128 (2000) 91–103, https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00337-9.
[52] H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in perovskite-type oxide ceramics based on $LnScO_3$ (Ln=La, Nd, Sm or Gd) at high temperature, J. Electroceram. 2 (2) (1998) 119–125, https://doi.org/10.1023/A:1009935208872.
[53] J. Zhanga, C. Lensera, N.-H. Menzlera, O. Guillona, Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C, Solid State Ionics 344 (2020) 115138, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138.
[54] K. Świerczek, W. Skubida, Optimization of proton conductors for application in solid oxide fuel cell technology, Energy Fuel. 14 (2017) 01044, https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171401044.
[55] K. Singha, R. Kannan, V. Thangadurai, Perspective of perovskite-type oxides for proton conducting solid oxide fuel cells, Solid State Ionics 339 (2019) 114951, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.04.014.
[56] W. Li, J. Sunarso, Y. Yang, Y. Chen, C. Ge, W. Wang, Y. Guo, R. Ran, W. Zhou, Strategies for improving oxygen ionic conducting in perovskite oxides and their practical applications, Energy Rev. 3 (2024) 100085, https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100085.
[57] Z.-W. Wang, D.-J. Shu, M. Wang, N.-B. Ming, Strain effect on diffusion properties of oxygen vacancies in bulk and subsurface of rutile TiO_2, Surf. Sci. 606 (2012) 186–191, https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.014.
[58] S.C. Pandey, X. Xu, I. Williamson, E.B. Nelson, L. Li, Electronic and vibrational properties of transition metal-oxides: comparison of GGA, GGA + U, and hybrid approaches, Chem. Phys. Lett. 669 (2017) 1–8, https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.12.005.

[59] T.A. Barnes, L.F. Wan, P.R.C. Kent, D. Prendergast, Hybrid DFT investigation of the energetics of Mg ion diffusion in α-MoO_3, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 24877–24884, https://doi.org/10.1039/C8CP05511D.
[60] D. Colleoni, A. Pasquarello, Diffusion of interstitial oxygen in silicon and germanium: a hybrid functional study, J. Phys. Condens. Matter 28 (2016) 495801, https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/49/495801.
[61] R. Pornprasertsuk, P. Ramanarayanan, C.B. Musgrave, F.B. Prinz, Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles, J. Appl. Phys. 98 (2005) 103513, https://doi.org/10.1063/1.2135889.

Synthesis, dual ionic conductivity and DFT calculations of oxygen migration pathways in $NdInO_3$ perovskite

Seifeddine Bdey [a*], Hoan Tran Van [a], Jorge Casanova-Báez [b], Daniel Arenas-Esteban [b], François Allard [a], Gabriel Antonius [a], Jacques Huot [a], Pedro Nuñez [b*]

[a] Hydrogen Research Institute, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 des Forges, Trois-Rivières, QC, G9A 5H7, Canada

[b] Departamento de Química, Inorganic Chemistry Section, Universidad de La Laguna, and Instituto de Materiales y Nanotecnología, PO Box 456, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

Supplementary material

Table S1. Summary of crystallographic data, recording conditions and structure refinement results for $NdInO_3$.

Crystal data	
Empirical formula	$NdInO_3$
Crystal system; space group	Orthorhombic; Pnma
Unit cell dimensions	a=5.8999 (4) Å; b=8.1329(6) Å; c = 5.6315(4) Å
α, β,γ	90.00 °, 90.00 °, 90.00 °
Volume; Z	270.223 (3) $Å^3$; 4
Formula weight; ρ_{calc}.	307.06 g mol^{-1} , 7.531 g.cm^{-3}
Conditions of collection	
Diffractometer	Panalytical X'Pert PRO
Wavelength; Temperature	$\lambda_{CuK\alpha}$=1.54056 Å; 298 K
Angle range for data collection	5°- 80°
Step scan increment (2θ) °	0.02°
Refinement	
Profile function	Pseudo-Voigt
Background	6
R_p	10.87
R_{wp}	14.22
R_{exp}	12.97
Goodness of fit (χ^2)	1.10

Table S2. The atomic positions in unit cell of $NdInO_3$ determined from XRD measurements, with O_A and O_B being two symmetrically different oxygen species.

No	Atom	Site symmetry multiplicity	Site occupancy	Reduced coordinates		
				x	y	z
1	Nd	4	1	0.94490	0.25000	0.01690
2	In	4	1	0.00000	0.00000	0.50000
3	O_A	4	1	0.02900	0.25000	0.61500
4	O_B	8	1	0.20900	0.06230	0.19200

Table S3. The atomic positions in relaxed unit cell of $NdInO_3$ (without HSE06).

No.	Atom	Reduced coordinates		
		x	y	z
1	Nd1	0.93843	0.25000	0.02084
2	Nd2	0.06157	0.75000	0.97916
3	Nd3	0.56157	0.75000	0.52084
4	Nd4	0.43843	0.25000	0.47916
5	In1	0.00000	0.00000	0.50000
6	In2	0.50000	0.00000	0.00000
7	In3	0.00000	0.50000	0.50000
8	In4	0.50000	0.50000	0.00000
9	O1	0.05610	0.25000	0.62882
10	O2	0.94390	0.75000	0.37118
11	O3	0.44390	0.75000	0.12882
12	O4	0.55610	0.25000	0.87118
13	O5	0.19502	0.06768	0.19250
14	O6	0.80498	0.93232	0.80750
15	O7	0.30498	0.93232	0.69250
16	O8	0.69502	0.06768	0.30750
17	O9	0.80498	0.56768	0.80750
18	O10	0.19502	0.43232	0.19250
19	O11	0.69502	0.43232	0.30750
20	O12	0.30498	0.56768	0.69250

Table S4. Nominal and EDS-measured chemical composition $NdInO_3$

Element	Line Type	wt%	wt% Sigma	Atomic %	Theo. atomic %
O	K series	19.37	0.12	66.14	60
In	L series	34.16	0.09	16.26	20
Nd	L series	46.47	0.11	17.60	20
Total		100.00		100.00	100

Table S5. The migration barrier (E_m) and length (d) for the considered migration paths of the oxygen ions in orthorhombic $NdInO_3$. The migration paths are denoted by Initial - Final O site (M), where M is a metal or a pair of metals bonded to the oxygen atoms at these sites. d represents the distance between the oxygen atoms in the relaxed unit cell (1x1x1). The forward/reverse barrier in the paths O_A-O_B are considered.

No.	Type	Paths	d (Å)	E_m (eV)		
				1x1x1	2x1x2	2x2x2
1	O_A- O_A	O2-O3 (Nd)	3.289	2.110	2.125	-
2	O_A- O_B	O1-O5 (Nd/In)	3.017	2.296/1.951	2.139/1.850	-
3		O4-O8 (Nd)	3.634	1.854/1.508	3.216/2.927	-
4		O1-O6 (In)	3.197	2.942/2.597	-	-
5		O4-O9 (In)	3.047	2.003/1.658	1.993/1.704	-
6		O1-O8 (In)	3.204	2.375/2.030	2.327/2.038	-
7		O1-O8 (Nd)	4.666	3.794/3.449	-	-
8	O_B- O_B	O11-O9 (In)	3.121	0.657	1.850	1.777
9		O5-O8 (Nd/In)	3.058	0.818	1.982	1.961
10		O11–O8 (Nd/Nd)	3.025	2.684	-	-
11		O5-O11 (Nd)	4.301	3.072	-	-

Table S6. The formation energy of oxygen vacancy which defined by total energies $E_{f(vac)} = (E_{O_vac} + ½ E_{O2}) - E_{NdInO3}$, where E_{O_vac} is the total energy of the unit cell with an oxygen vacancy, E_{O2} is the total energy of an isolated O_2 molecule in a box with size of 20 Å and using spin polarization, and E_{NdInO3} is the total energy of the unit cell, and Hirshfeld charge (Q_H) for each atom in $NdInO_3$ structures (The formation energy values in parentheses are HSE06-corrected values based on the obtained PBE structures).

Properties			**Initial structure**	**O_A-type vacancy**	**O_B-type vacancy**
$E_{f(vac)}$ (eV)			-	4.867 (5.193)	4.521 (4.815)
Q_H (e)	Nd1		+0.595	+0.527	+0.561 (a)
	Nd2		+0.595	+0.599	+0.579
	Nd3		+0.595	+0.595	+0.551 (a)
	Nd4		+0.595	+0.529 (a)	+0.560
	In1		+0.515	+0.420 (a)	+0.478 (a)
	In2		+0.515	+0.498	+0.365 (a)
	In3		+0.515	+0.420 (a)	+0.514
	In4		+0.515	+0.498	+0.507
	O_A	O1	-0.379	-	-0.378 (a)
		O2	-0.379	-0.399	-0.376 (a)
		O3	-0.379	-0.379	-0.381 (a)
		O4	-0.379	-0.384 (a)	-0.388 (a)
	O_B	O5	-0.366	-0.370 (a)	-0.361 (a)
		O6	-0.366	-0.363 (a)	-0.363 (a)
		O7	-0.366	-0.362 (a)	-0.384 (a)
		O8	-0.366	-0.367 (a)	-
		O9	-0.366	-0.363 (a)	-0.370
		O10	-0.366	-0.369 (a)	-0.371 (a)
		O11	-0.366	-0.367 (a)	-0.373 (a)
		O12	-0.366	-0.362 (a)	-0.371

(a) Annotation of ions located in the vicinity of the vacancy site

Table S7. Comparison of PBE and HSE06 for the migration energy barrier E_m (in eV) of the three most favorable diffusion paths in different $NdInO_3$ supercells (The change from PBE is denoted by ΔE_m.

	PBE	**HSE06**	**ΔE_m**
1x1x1 (20 atoms)			
Path 5	1.658 / 2.003	1.983 / 2.362	+0.325 / +0.359
Path 8	0.657	0.597	-0.060
Path 9	0.818	0.719	-0.099
2x1x2 (80 atoms)			
Path 5	1.704 / 1.993	1.534 / 1.844	-0.170 / -0.149
Path 8	1.850	1.752	-0.098
Path 9	1.982	1.722	-0.26

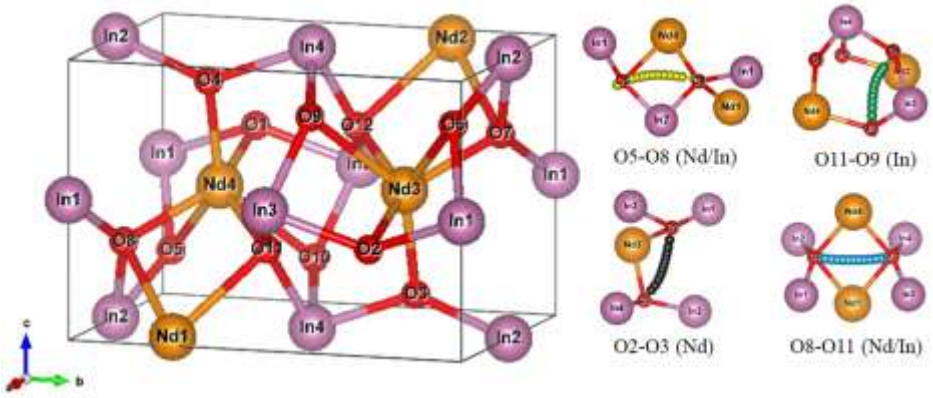


Fig. S1. The unit cell of orthorhombic $NdInO_3$ and the illustration of oxygen ion migration paths with images connecting the initial and final sites. The paths are named by their initial and final oxygen sites, with the symbols in parentheses representing the metals or pairs of metals that are bonded to these oxygen atoms.

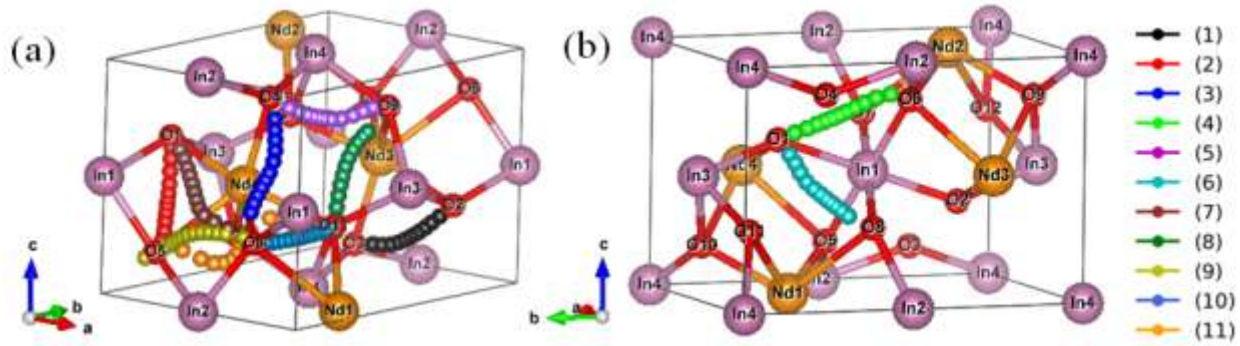


Fig. S2. The migration paths of oxygen ion in orthorhombic $NdInO_3$: (a) unit cell and (b) unit cell translated with vector the [0.5, 0.5, 0] showing paths (4) and (6). The images of oxygen ions in different paths are represented by corresponding colors.

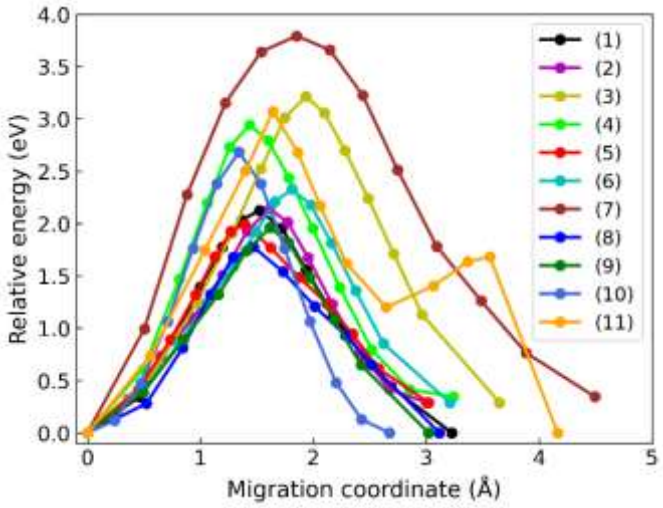


Fig. S3. Converged energy profiles for 11 non-equivalent migration paths of oxygen vacancy diffusion in $NdInO_3$.

Chapitre 6

Conclusions et Perspectives

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail de recherche était de synthétiser de nouveaux matériaux céramiques et d'évaluer leurs propriétés structurales et/ou électriques, en vue de leur éventuelle utilisation comme électrolytes solides dans les batteries et les piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires (IT-SOFC).

Dans cette optique, trois nouveaux composés ont été synthétisé et étudié :

- ***$Na_3Al_3(AsO_4)_4$***

Le nouvel arséniate de sodium et d'aluminium $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ a été préparé sous forme de monocristal par une réaction à l'état solide à partir d'un flux, et la structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. $Na_3Al_3(AsO_4)_4$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C2/c, avec les paramètres de maille suivants : a = 19,837(1) Å ; b = 6,448(3) Å ; c = 10,437(6) Å ; β = 91,986(3)° et Z = 2. Le modèle structural a été validé à l'aide des outils de validation par la somme des valences de liaison (BVS) et la distribution des charges (CHARDI), ainsi que par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui ont permis aussi de mieux connaitre l'environnement cationique. Sa structure présente une structure anionique bidimensionnelle avec des larges tunnels s'étendant le long de la direction [001], susceptibles d'offrir des voies de migration des ions Na^+ à faible barrière énergétique Une simulation des chemins de conduction des cations Na^+ dans le réseau anionique au moyen de modèle BVSE (Bond Valence Site Energy Avec une barrière énergétique relativement faible de 0,409 eV, la structure cristalline présente un réseau tridimensionnel de canaux favorables à la migration des ions mobiles Na^+.

♣ ***$NaNi_2As_3O_{10}$***

Des poudres polycristallines de $NaNi_2As_3O_{10}$ ont été préparées par la méthode d'auto-combustion, en utilisant des nitrates comme agents oxydants, de l'acide citrique comme combustible, et $NH_4H_2AsO_4$ comme source d'arsenic. La détermination structurale a été réalisée par analyse de Rietveld à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre. Le modèle structural affiné a été validé à l'aide des méthodes de la somme des valences de liaison (BVS) et de la distribution de charge (CD). La structure cristalline a ensuite été confirmée par une relaxation structurale complète dans le cadre ab initio de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe une excellente concordance entre les propriétés structurales de $NaNi_2As_3O_{10}$ obtenues expérimentalement et celles issues de l'étude théorique. Nos calculs DFT soutiennent également la stabilité de la phase structurale rapportée ainsi que son caractère semi-conducteur. La structure du matériau, constituée d'un réseau anionique tridimensionnel, présente des tunnels particulièrement favorables à la mobilité du sodium. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la méthode de l'énergie du site de valence de liaison (BVSE) ont été utilisées respectivement pour étudier les propriétés électriques et la migration des ions Na^+. Le composé étudié présente une conductivité ionique modérée, de $4{,}58 \times 10^{-5}$ S·cm^{-1} à 575 °C, comparée à celle d'autres arséniates de sodium et de conducteurs prometteurs pour les ions Na^+. De plus, Les calculs BVSE révèlent que les ions Na^+ migrent principalement le long d'une direction unidimensionnelle et nécessitent de surmonter une barrière énergétique de 0,84 eV. Cependant, pour atteindre des canaux de diffusion bidimensionnels des ions Na^+, une barrière énergétique légèrement plus élevée de 1,11 eV est nécessaire.

♣ ***$NdInO_3$ type Perovskite***

Cette étude répond au besoin de mieux comprendre les mécanismes de transport ionique dans les oxydes à structure pérovskite, en s'intéressant au $NdInO_3$, un matériau prometteur pour sa conductivité protonique à des températures de fonctionnement intermédiaires. L'oxyde céramique a été synthétisé sous forme pulvérulente par la méthode de réaction à l'état solide. La pureté de phase et la structure cristalline du $NdInO_3$ fraîchement synthétisé ont été étudiées dans un premier temps par diffraction des rayons X (XRD) et ont ensuite été confirmées par des calculs théoriques basés sur la méthode DFT. La conductivité électrique du matériau $NdInO_3$ de type pérovskite a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à la fois en air sec

et en air humide. La conductivité totale de l'échantillon, à température intermédiaire, a été améliorée en atmosphère humide par rapport à celles mesurées en atmosphère sèche. L'incorporation de vapeur d'eau a diminué la résistance du matériau, ce qui suggère une conduction protonique dans le système. Il est bien connu qu'une meilleure compréhension des mécanismes régissant la migration ionique dans les matériaux inorganiques à l'état solide nécessite une combinaison de mesures expérimentales et d'approches théoriques. Pour mieux interpréter les résultats expérimentaux, une modélisation par DFT a été utilisée afin de fournir une compréhension approfondie des processus de migration de l'oxygène et d'évaluer les barrières énergétiques de migration le long de chaque trajectoire dans le composé étudié.

À la suite de ces travaux, plusieurs perspectives se dégagent en vue de compléter les résultats obtenus, avec l'intention de synthétiser et d'étudier les propriétés électriques de nouvelles céramiques fonctionnelles :

- Il est bien connu que le dopage et le co-dopage sont des stratégies efficaces pour améliorer la conductivité ionique et protonique des céramiques. En introduisant des ions étrangers dans le réseau cristallin, ces méthodes génèrent des défauts, notamment des lacunes d'oxygène, qui facilitent le transport des ions. Le co-dopage permet en outre de mieux contrôler la structure et la stabilité du matériau, offrant ainsi une meilleure optimisation des propriétés de conduction. Dans cette optique, la poursuite de l'étude du pérovskite $Nd_{1-x}Ca_xIn_{1-\gamma}Zn_\gamma O_3$, par l'introduction contrôlée de Ca^{2+} et Zn^{2+} pour les compositions (x = 0,05 ; 0,1), (x = 0,00 ; y = 0,05) et (x = 0,05 ; y = 0,05), constitue une perspective prometteuse pour le développement de matériaux à haute performance. Une exploration plus large des taux de dopage, accompagnée d'analyses structurales et électrochimiques approfondies, pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de conduction et d'identifier des compositions optimales pour le développement d'électrolytes solides efficaces à température intermédiaire.

- Dans la continuité de ce travail, la poursuite des recherches pourrait s'orienter vers une exploration approfondie d'une autre famille d'oxydes céramiques, notamment les composés $BaNdIn_{1-x}Zn_xO_4$ (x = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2), de type Ruddlesden-Popper, afin d'identifier de nouveaux matériaux conducteurs à conductivité ionique mixte H^+ et O^{2-}, capables de fonctionner à température intermédiaire, tout en conservant une bonne stabilité chimique et structurale.
- Ces dernières années, le concept d'oxydes à haute entropie a ouvert de nouvelles perspectives dans la conception de matériaux pour les dispositifs électrochimiques. Dans cette continuité, une piste de recherche prometteuse consisterait à explorer les oxydes céramiques $(La_{0,25}Nd_{0,25}Sm_{0,25}Eu_{0,25})In_{1-x}Zn_xO_3$ (x = 0,00 ; 0,05 ; 0,1), appartenant à la classe des oxydes à entropie moyenne (medium entropy oxides). L'étude de ces matériaux pourrait ainsi conduire à l'identification de nouveaux conducteurs ioniques mixtes H^+/O^{2-}, stables et efficaces à température intermédiaire. Une telle approche s'inscrit dans une stratégie plus large de développement d'électrolytes solides innovants pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) fonctionnant à basse température.
- L'étude de l'influence de la méthode de synthèse utilisée dans la préparation de la poudre polycristalline sur la microstructure, et par conséquent sur les propriétés de conduction ionique des matériaux céramiques, revêt une importance particulière. En effet, en contrôlant la méthode de synthèse, il est possible d'agir sur la taille des grains, la porosité, la densité de défauts, ainsi que sur la morphologie des particules. Ces paramètres microstructuraux influencent directement la conductivité ionique de l'électrolyte
- Pour tenir compte de l'état de la structure cristalline à haute température, nous allons continuer la simulation des chemins de migrations avec la méthode de la théorie de densité fonctionnelle DFT. Ce concept permettra de simuler les courbes d'Arrhenius des structures cristallines et la prédiction des valeurs de la conductivité et d'énergie d'activation.

Au-delà des perspectives directement liées aux matériaux étudiés, ces travaux ouvrent également des perspectives intéressantes pour le développement des batteries sodium-ion tout solide. En effet, la recherche actuelle s'oriente vers la conception d'électrolytes solides capables d'assurer une forte conductivité ionique, une bonne stabilité chimique et une sécurité accrue par rapport aux électrolytes liquides conventionnels. Les résultats obtenus dans cette thèse montrent que les structures étudiées possèdent des réseaux favorables à la migration des ions Na^+, ce qui constitue un atout important pour leur intégration potentielle dans les batteries Na-ion fonctionnant à température intermédiaire. L'optimisation de ces matériaux par dopage, contrôle microstructural et modélisation théorique pourrait ainsi contribuer au développement de nouvelles générations de batteries solides plus performantes, plus sûres et économiquement attractives.