



**HAL**  
open science

## Polymères inorganiques (Xerogels et verres) dans les systèmes $M_2O - M'O_2 - SiO_2 - P_2O_5 - X_2O_3$

Philippe Colomban, Jean-Pierre Boilot

► **To cite this version:**

Philippe Colomban, Jean-Pierre Boilot. Polymères inorganiques (Xerogels et verres) dans les systèmes  $M_2O - M'O_2 - SiO_2 - P_2O_5 - X_2O_3$ . *Revue de Chimie Minerale*, 1985, 22, pp.235-255. hal-03622729

**HAL Id: hal-03622729**

**<https://hal.science/hal-03622729>**

Submitted on 25 Mar 2023

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

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

## Polymères inorganiques (xérogels et verres) dans les systèmes $M_2O-M'O_2-SiO_2-P_2O_5-X_2O_3$

par

Ph. COLOMBAN et J. P. BOILOT

Groupe de Chimie du Solide, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,  
École Polytechnique, 91128 Palaiseau (France).

**RÉSUMÉ.** — La synthèse par hydrolyse-polycondensation lente d'alcooates métalliques de xérogels monolithiques transparents a été étudiée dans les systèmes  $M_2O$  ( $M = Na, Li, K$ )- $M'O_2$  ( $M' = Zr, Ti$ )- $SiO_2-P_2O_5$  avec ou sans ajouts ( $Ta_2O_5, Nb_2O_5, Al_2O_3...$ ). L'étendue des domaines où la synthèse est aisée a été déterminée. Par traitement thermique à basse température ( $\sim 600^\circ C$ ), les xérogels conduisent à des matériaux amorphes dont la température de cristallisation peut dépasser  $1\ 100^\circ C$ . Les phases cristallines formées ont été identifiées. La microstructure des différents matériaux et leurs propriétés de mobilité ionique sont discutées. De remarquables valeurs de conductivité à  $25^\circ C$  sont obtenues :  $8\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  (verres au lithium),  $5\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  (verres au sodium) et  $4\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  (xérogels).

**ABSTRACT.** — Monolithic optically clear xerogels have been prepared by slow hydrolysis polycondensation of metallic alkoxides in the  $M_2O$  ( $M = Na, Li, K$ )- $M'O_2$  ( $M' = Zr, Ti$ )- $SiO_2-P_2O_5$  systems with or without  $Ta_2O_5, Nb_2O_5, Al_2O_3...$  additions. The area of easy preparation has been determined. Low temperature thermal treatments ( $\sim 600^\circ C$ ) lead to the formation of amorphous materials. Crystallization can occur above  $1\ 100^\circ C$  and formed crystalline phases have been identified. Microstructure and ionic mobility are discussed. Interesting conductivity values are obtained at  $25^\circ C$ :  $8\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  for  $Li^+$  glasses,  $5\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  for  $Na^+$  glasses and  $4\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$  for xerogels.

### 1. — INTRODUCTION

Sans parler de toute l'industrie céramique « traditionnelle » où différentes variétés d'argiles sont utilisées depuis des siècles pour leur aptitude à donner des sols ou des gels, l'utilisation de la déstabilisation d'un sol d'acide silicique pour l'élaboration de gel ou le traitement thermique de verre de silice est connue depuis longtemps [1]. Par ailleurs, les réactions d'hydrolyse-

polycondensation sont utilisées par les céramistes depuis près d'une dizaine d'années pour l'élaboration de poudres ultrafines, homogènes et frittibles en particulier pour des compositions à base de titane et de zirconium (matériaux de type PLZT :  $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ). Les applications opto-électriques de ces matériaux nécessitaient, en effet, des caractéristiques que seules les poudres préparées par ces méthodes sol-gel permettaient d'obtenir : transparence sous de fortes épaisseurs — ce qui implique une densification supérieure à 99,5 % — taille des grains de l'ordre du micron après frittage, microstructure régulière et parfaite homogénéité du rapport Zr/Ti à l'intérieur d'un grain et d'un grain à l'autre, ceci pour des échantillons de près de 10 cm de diamètre [2-5]. A l'échelle du laboratoire bien d'autres matériaux ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ... [5, 6]) ont été préparés par hydrolyse d'alcoo-lates. Dans ces différentes études, la totalité ou une partie seulement des éléments métalliques donnaient lieu à une réaction de polymérisation inorganique [7].

L'élaboration de verres à partir de réactions d'hydrolyse-polycondensation de composés métal-organiques est aussi relativement ancienne dans le cas de la silice et des compositions voisines. Par contre, les études concernant les domaines vitreux à l'intérieur des diagrammes  $\text{M}_2\text{O}-\text{M}'\text{O}_2-\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{X}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$ ;  $\text{M}' = \text{Zr}, \text{Ti}$ ;  $\text{X} = \text{Al}...$ ) sont très limitées quelle que soit la méthode de synthèse utilisée [8-19]. Les méthodes sol-gel ont été développées à l'origine successivement par W. Geffcken, H. Schroeder et H. Dislich à la Société Jenaer Glasswerk Schott und Gen. Elles permettent aujourd'hui de déposer une grande variété de couches d'oxydes sur des miroirs, des filtres ou des vitrages de toutes dimensions [20, 21]. Ensuite, de nombreux laboratoires ont étudié la réalisation de gels monolithiques de silice [22-28] et leur transformation en verre. L'influence des ajouts ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ...) fit l'objet de nombreux travaux. Comme la présence de ces ajouts abaissait fortement la température de cristallisation de la silice, il en fut déduit que les domaines de compositions vitreuses pouvant être préparées par ces méthodes resteraient limités [29].

Les problèmes spécifiques des composés de type Nasicon, notamment la présence de traces de zircone due à l'incomplète réaction de matières premières et la fusion incongruente [30], ainsi que l'expérience acquise dans l'élaboration des PLZT [4], nous ont conduit à développer différentes méthodes d'élaboration sol-gel, afin de disposer de poudres, de céramiques bien densifiées [31-34] ou de couches [35-37] pour effectuer des études physiques sur ces matériaux [31-34]. Un des avantages décisifs des méthodes sol-gel est l'abaissement des températures de frittage, ce qui permet d'obtenir à 25° C le Nasicon sous forme rhomboédrique; sous cette forme, le change-

polycondensation sont utilisées par les céramistes depuis près d'une dizaine d'années pour l'élaboration de poudres ultrafines, homogènes et frittées en particulier pour des compositions à base de titane et de zirconium (matériaux de type PLZT :  $Pb_{1-1.5x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ ). Les applications opto-électriques de ces matériaux nécessitent, en effet, des caractéristiques que seules les poudres préparées par ces méthodes sol-gel permettaient d'obtenir : transparence sous de fortes épaisseurs — ce qui implique une densification supérieure à 99,5 % — taille des grains de l'ordre du micron après frittage, microstructure régulière et parfaite homogénéité du rapport Zr/Ti à l'intérieur d'un grain et d'un grain à l'autre, ceci pour des échantillons de près de 10 cm de diamètre [2-5]. A l'échelle du laboratoire bien d'autres matériaux ( $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $\beta Al_2O_3$ ... [5, 6]) ont été préparés par hydrolyse d'alcoo-lates. Dans ces différentes études, la totalité ou une partie seulement des éléments métalliques donnaient lieu à une réaction de polymérisation inorganique [7].

L'élaboration de verres à partir de réactions d'hydrolyse-polycondensation de composés métal-organiques est aussi relativement ancienne dans le cas de la silice et des compositions voisines. Par contre, les études concernant les domaines vitreux à l'intérieur des diagrammes  $M_2O-M'O_2-SiO_2(GeO_2)-P_2O_5-X_2O_3$  ( $M = Na, Li, K; M' = Zr, Ti; X = Al...$ ) sont très limitées quelle que soit la méthode de synthèse utilisée [8-19]. Les méthodes sol-gel ont été développées à l'origine successivement par W. Geffcken, H. Schroeder et H. Dislich à la Société Jenaer Glasswerk Schott und Gen. Elles permettent aujourd'hui de déposer une grande variété de couches d'oxydes sur des miroirs, des filtres ou des vitrages de toutes dimensions [20, 21]. Ensuite, de nombreux laboratoires ont étudié la réalisation de gels monolithiques de silice [22-28] et leur transformation en verre. L'influence des ajouts ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ...) fit l'objet de nombreux travaux. Comme la présence de ces ajouts abaissait fortement la température de cristallisation de la silice, il en fut déduit que les domaines de compositions vitreuses pouvant être préparées par ces méthodes resteraient limités [29].

Les problèmes spécifiques des composés de type Nasicon, notamment la présence de traces de zircone due à l'incomplète réaction de matières premières et la fusion incongruente [30], ainsi que l'expérience acquise dans l'élaboration des PLZT [4], nous ont conduit à développer différentes méthodes d'élaboration sol-gel, afin de disposer de poudres, de céramiques bien densifiées [31-34] ou de couches [35-37] pour effectuer des études physiques sur ces matériaux [31-34]. Un des avantages décisifs des méthodes sol-gel est l'abaissement des températures de frittage, ce qui permet d'obtenir à 25° C le Nasicon sous forme rhomboédrique; sous cette forme, le change-

ment de phase monoclinique  $\rightleftharpoons$  rhomboédrique observé habituellement à 160° C, et préjudiciable à l'utilisation du matériau, est évité. L'inconvénient de cette transition structurale peut évidemment être évité en élaborant une phase vitreuse. Comme le laissent entrevoir des études préliminaires [38], la méthode sol-gel nous a permis d'obtenir le Nasicon à l'état vitreux [39].

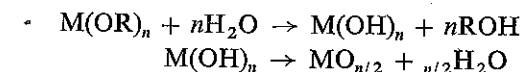
Dans ce travail, nous présentons la méthode d'élaboration de gels monolithiques transparents dans un large domaine de composition ( $M_2O-M'O_2-SiO_2-P_2O_5-X_2O_3$ ) ainsi que l'étude de leur transformation en verre par traitement thermique à basse température. Les propriétés liées à la mobilité cationique (conductivité, échanges ioniques) sont discutées. Quelques résultats préliminaires ont été publiés auparavant [39-41].

## 2. — ÉLABORATION DU GEL

### 2.1. Processus de gélification

La figure 1 présente le schéma du processus d'élaboration d'un gel monolithique par hydrolyse lente d'une solution d'alcoo-lates. Les composés de départ sont des alcoo-lates métalliques, ou non métalliques, pouvant être représentés par la formule  $M(OR)_n$  où R est un groupement organique en solution alcoolique. Selon les éléments (électronégativité, taille...) [5, 42] le composé est liquide ou solide (ce qui nécessite alors une dissolution dans un alcool) et une polymérisation peut survenir plus ou moins rapidement, notamment en présence d'oxygène. La vitesse d'hydrolyse varie aussi fortement selon les composés et le début du processus doit être effectué généralement en atmosphère contrôlée. La formation de complexes stables ou d'alcoo-lates à haut degré de polymérisation est un obstacle à la réalisation de matériaux homogènes.

Des mécanismes réactionnels simplifiés ont été proposés par Yoldas et par Sakka et Kamiya [22-23] afin de rendre compte du processus de gélification par hydrolyse-polycondensation (ou « polymérisation inorganique ») :



La facilité d'hydrolyse décroît en général quand la longueur de la chaîne alkyle R augmente; l'alcool correspondant ROH est alors fortement hydrophile. La réactivité est en fait constamment diminuée après la première substitution et l'on obtient un composé intermédiaire oxyde-alkoxyde métallique  $M(OR)_{n-1}(OH)$  par attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur le

SCHEMA D'ELABORATION DE GELS ET VERRES MONOLITHIQUES

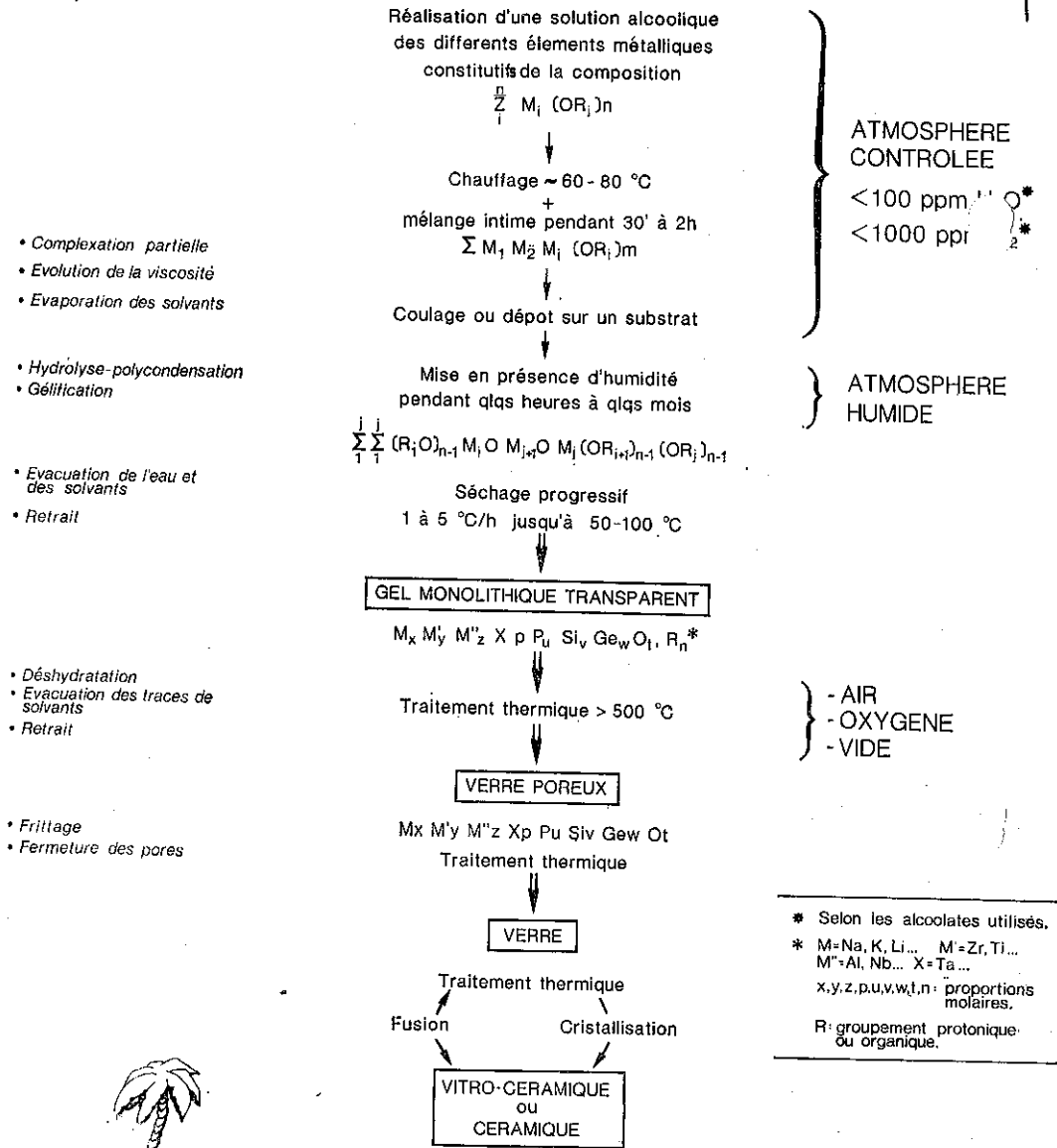


Fig. 1. — Schéma d'élaboration de gels et verres monolithiques par polymérisation inorganique.

## SCHEMA D'ELABORATION DE GELS ET VERRES MONOLITHIQUES

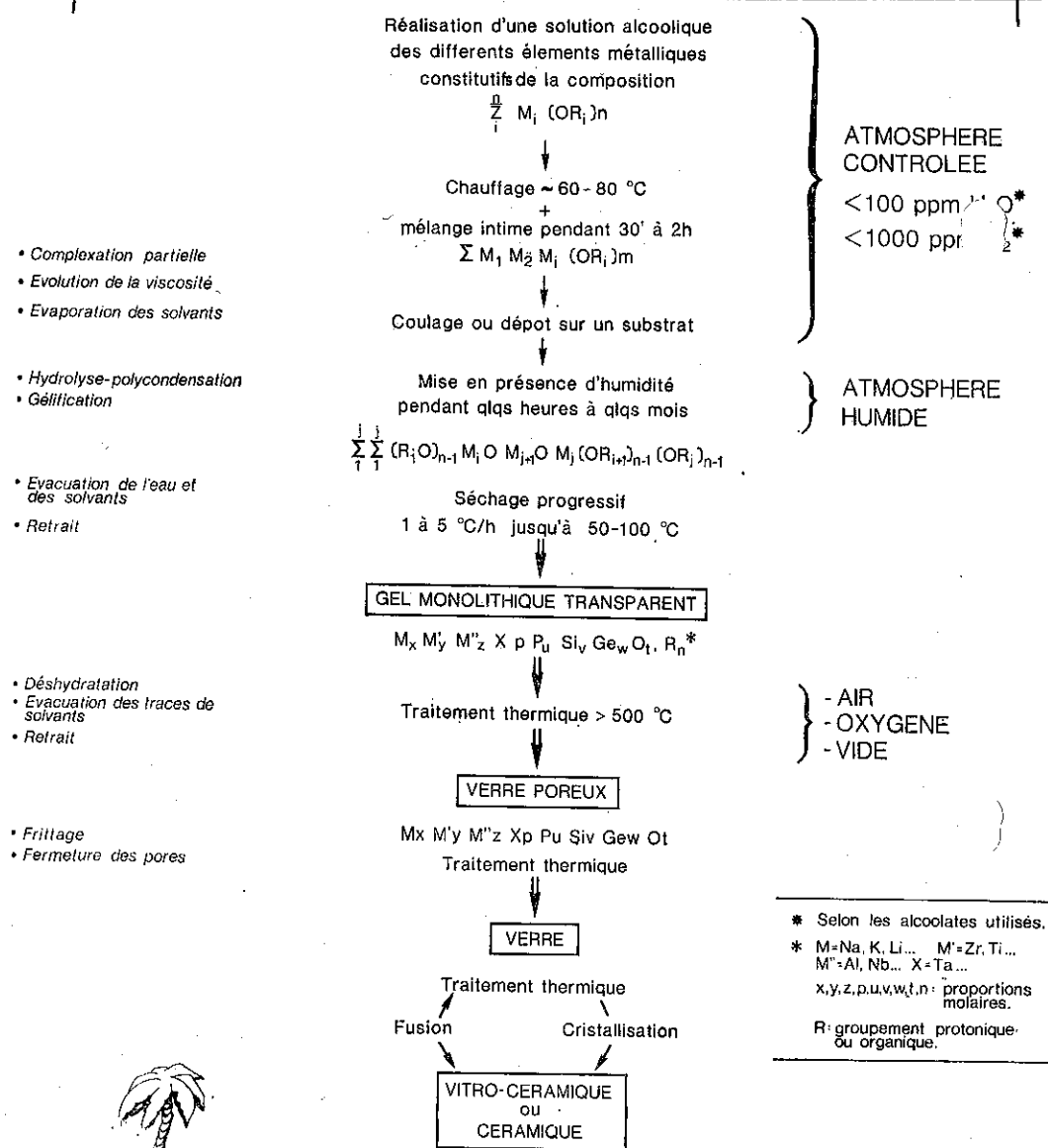
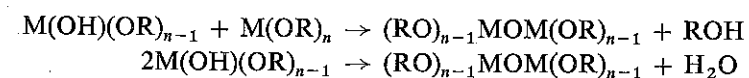


Fig. 1. — Schéma d'élaboration de gels et verres monolithiques par polymérisation inorganique.

composé M(OR)<sub>n</sub>; par réaction avec une autre molécule M(OR)<sub>n</sub>, la polycondensation peut se poursuivre



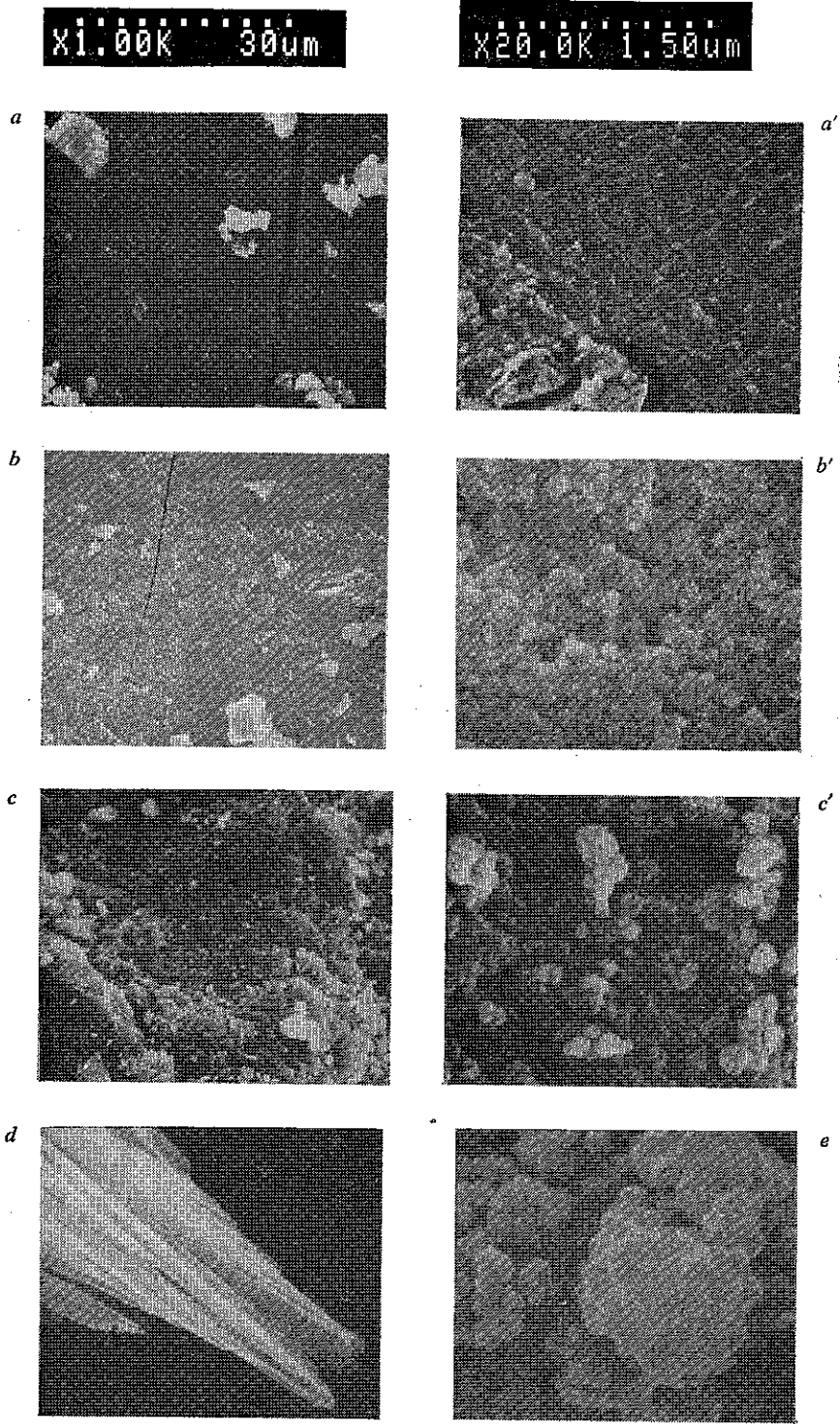
Ce schéma réactionnel reste encore approximatif, les alcoolates existant sous des formes plus ou moins polymérisées. En outre, les vitesses de réactions sont variables selon les éléments métalliques M et la longueur de la chaîne R, mais aussi avec le degré de complexation des différents constituants entre eux. De plus, tous les éléments ne participent pas totalement au réseau macromoléculaire et peuvent rester sous forme ionique, plus ou moins solvatée.

Le processus de gélification est mal connu : le rapport du volume total du mélange d'alcoolates, à celui du solvant alcoolique ajouté joue un rôle important sur le volume final et la qualité du gel monolithique : un rapport voisin de 1/1 apparaît le plus favorable pour nos conditions opératoires. Pour une composition donnée, la durée et la température à laquelle est effectuée la complexation sont aussi un facteur important : un temps trop long, ou une température trop élevée, conduisent à une diminution de la taille des monolithes et sans doute à des inhomogénéités.

La durée d'hydrolyse est très variable selon la composition préparée : 1 heure environ pour les compositions riches en propylate de zirconium, quelques jours pour celles riches en éthoxysilane ou même quelques mois pour celles riches en butylate de phosphore. Comme cela a aussi été mis en évidence dans le cadre des études d'aptitude au frittage [31-33], ceci peut induire une dérive de la composition pendant l'hydrolyse, du fait de l'évaporation ou de la non-hydrolyse de certains constituants. La pression partielle d'eau dans l'atmosphère en contact avec la surface du mélange d'alcoolate détermine aussi la vitesse de gélification. Les gels ont été tous synthétisés en utilisant comme atmosphère finale l'air ambiant à 25° C (20-80 % d'humidité relative). L'évolution de la viscosité est mal connue : elle peut augmenter pendant l'opération de complexation, même en atmosphère d'azote exempte d'eau et d'oxygène, pour diminuer fortement au début du processus d'hydrolyse en présence d'air; elle augmente enfin irréversiblement lors du processus de gélification. Les possibilités de nitruration (pendant la gélification) et lors du traitement thermique sont à l'étude.

## 2.2. Microstructures des xérogels

La figure 2 présente quelques microstructures typiques obtenues pour des gels de composition Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>, (ROH)<sub>n</sub> (x ~ 0 ou x ~ 2).



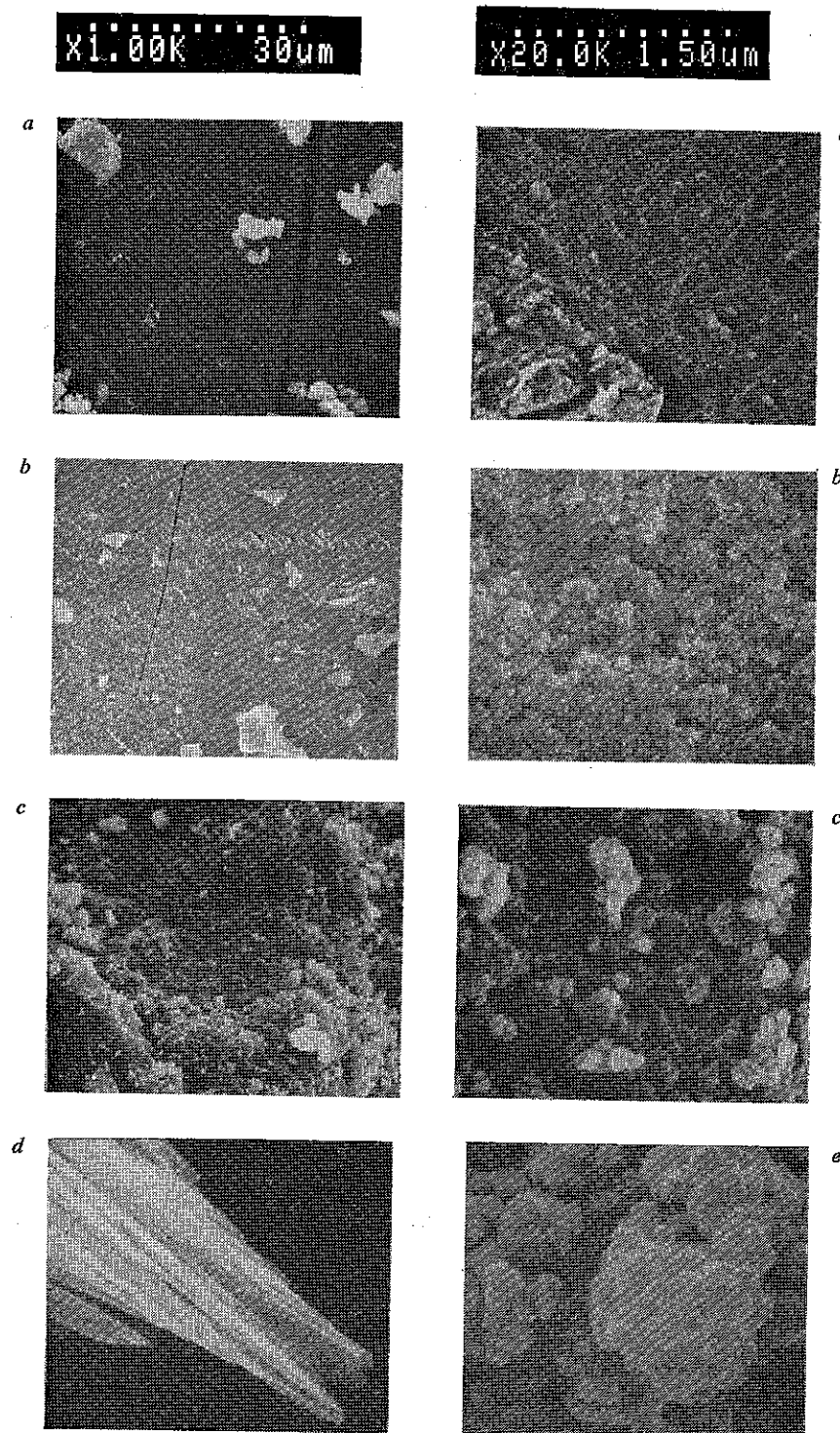
Les gels ont été séchés (5° C/heure) après a (~ 24 heures) so (~ 1 heure) par a (~ 1 %), (iii) insta

Les gels obtenus rulent. Dans ce de pressage [32, 33, 3 cation (définie com et la densité théo oxyde) est d'envir contenant du sodi couleur du butylate par hydrolyse rap du mélange d'alco l'élément sodium des gels monolithi immersion dans l' qu'une partie au m polymérisé Zr-Si-F l'eau permet d'ob

La comparaison dans le cas où l'or gel monolithique t dont la dimension hydrolyse rapide o isolés. Dans le cas (zones sombres de sont de dimensions

Fig. 2. — Influence d des xérogels séchés c', e) sont donnés

Les gels monolithiqu (ROH)<sub>n</sub> sont obt (ROH)<sub>n</sub> est préparé de ZrO<sub>2</sub>(ROH)<sub>n</sub> (hy hydrolyse instantan



Les gels ont été séchés plusieurs heures à 70° C (vitesse de chauffage 1 à 5° C/heure) après avoir été hydrolysés dans différentes conditions : (i) lente (~ 24 heures) sous l'action de l'humidité atmosphérique, (ii) rapide (~ 1 heure) par ajout d'une solution alcoolique à faible teneur en eau (~ 1 %), (iii) instantanée par ajout d'eau [31-33].

Les gels obtenus sont respectivement transparents, translucides et pulvérulents. Dans ce dernier cas, une pastille translucide peut être obtenue par pressage [32, 33, 34]. Pour les gels monolithiques transparents, la densification (définie comme le rapport entre la densité apparente de l'échantillon et la densité théorique de la composition correspondante cristallisée en oxyde) est d'environ 50 %. Alors que les xérogels monolithiques (fig. 3) contenant du sodium présentent une couleur jaune due probablement à la couleur du butylate de sodium partiellement polymérisé, les poudres obtenues par hydrolyse rapide sont plus claires et celles préparées par hydrolyse du mélange d'alcoolates (Zr, Si, P) par une solution aqueuse contenant l'élément sodium (NaOH, NaCl... [31-33]) sont blanches. La coloration des gels monolithiques séchés (50-70° C) peut être diminuée fortement par immersion dans l'acétone plusieurs semaines. Tout ceci semble indiquer qu'une partie au moins du butylate de sodium n'est pas incorporée au réseau polymérisé Zr-Si-P. La méthode d'hydrolyse par l'alcool contenant de l'eau permet d'obtenir les échantillons les plus gros.

La comparaison des microstructures montre que l'hydrolyse lente conduit, dans le cas où l'on se situe près des frontières du domaine d'obtention de gel monolithique transparent, à une mise en contact intime d'agglomérats dont la dimension (< 0,1 μm) est comparable à celle de ceux obtenus par hydrolyse rapide ou instantanée; dans ce dernier cas, les agglomérats sont isolés. Dans le cas où un gel monolithique transparent est facilement obtenu (zones sombres de la figure 4), il est difficile de préciser si les agglomérats sont de dimensions trop faibles pour être décelables ou si la polymérisation

Fig. 2. — Influence des conditions d'hydrolyse-polycondensation sur la microstructure des xérogels séchés à 70° C. Les grossissements,  $\times 1\,000$  (a, b, c, d) et  $\times 20\,000$  (a', b', c', e) sont donnés avec les échelles correspondantes de part et d'autre de la figure.

Les gels monolithiques transparents (a)  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ,  $(ROH)_n$  et (b)  $NaZr_2(PO_4)_3$ ,  $(ROH)_n$  sont obtenus par hydrolyse lente; le gel opalescent (c)  $Na_{0.76}Zr_2Si_2PO_{11}$ ,  $(ROH)_n$  est préparé par hydrolyse rapide avec une solution alcool + 1 % eau; (d) fibres de  $ZrO_2(ROH)_n$  (hydrolyse lente); (e) poudre de  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ,  $(ROH)_n$  préparée par hydrolyse instantanée [31].



existe sur des longueurs suffisamment importantes ( $> 1 \mu\text{m}$ ) pour qu'elle soit quasi continue, sans l'existence de joints de grains. Cette hypothèse est confortée par le fait que la densification de ces gels transparents n'est pas supérieure, mais inférieure, à celles des poudres pressées obtenues par une méthode de synthèse où les éléments alcalins sont amenés par une solution aqueuse [32, 33, 43], ceci pour une teneur en groupements  $(\text{ROH})_n$

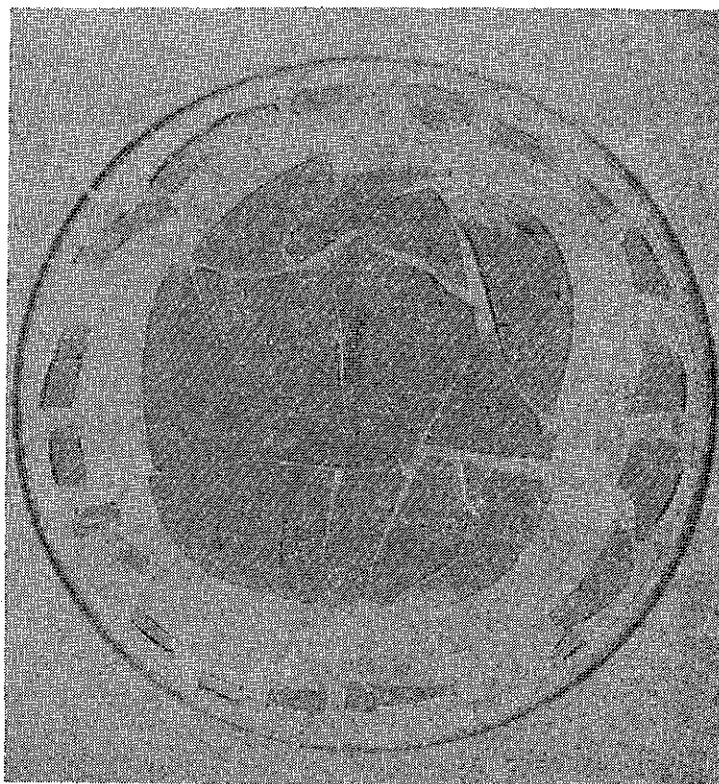


Fig. 3. — Fragments d'un gel élaboré dans le système  $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  par hydrolyse lente d'alcoolates (le diamètre de la boîte de Petri est : 18 cm).

comparable (30-40 % en masse); ceci indique que la transparence est due à l'absence de centres diffusants, les pores devant être remplis par un liquide d'indice voisin. Les paramètres influant sur la taille des pores (10 Å à 1 000 Å et plus [27-29]) et leur nombre ne sont pas connus. Dans certains cas, il est possible de préparer des fibres (fig. 2 *d*).

existe sur des longueurs suffisamment importantes ( $> 1 \mu\text{m}$ ) pour qu'elle soit quasi continue, sans l'existence de joints de grains. Cette hypothèse est confortée par le fait que la densification de ces gels transparents n'est pas supérieure, mais inférieure, à celles des poudres pressées obtenues par une méthode de synthèse où les éléments alcalins sont amenés par une solution aqueuse [32, 33, 43], ceci pour une teneur en groupements  $(\text{ROH})_n$

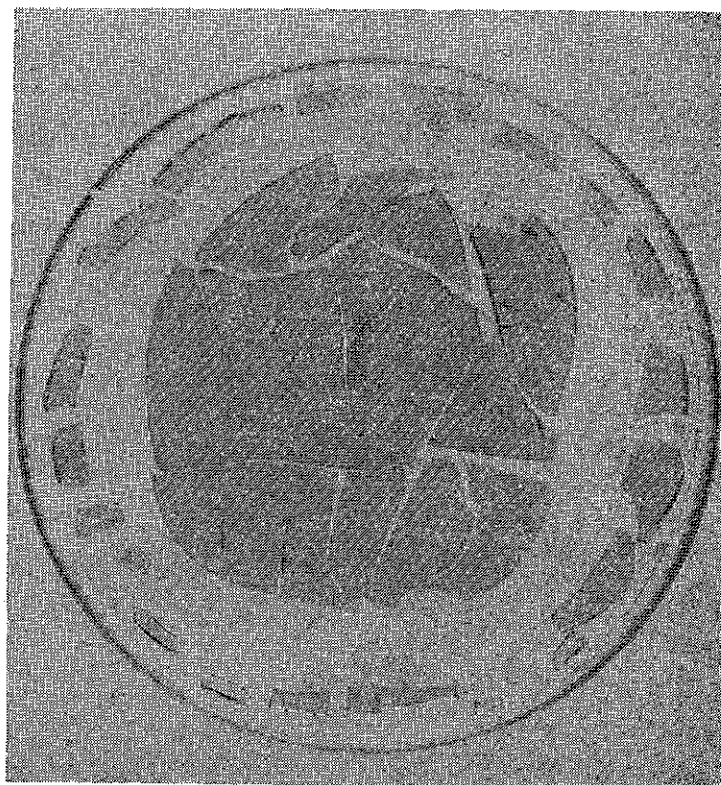
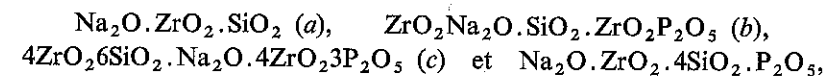


Fig. 3. — Fragments d'un gel élaboré dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  par hydrolyse lente d'alcooates (le diamètre de la boîte de Petri est : 18 cm).

comparable (30-40 % en masse); ceci indique que la transparence est due à l'absence de centres diffusants, les pores devant être remplis par un liquide d'indice voisin. Les paramètres influant sur la taille des pores (10 Å à 1 000 Å et plus [27-29]) et leur nombre ne sont pas connus. Dans certains cas, il est possible de préparer des fibres (fig. 2 d).

### 2.3. Domaines d'élaboration de gels monolithiques transparents

La figure 4 présente les domaines où l'élaboration de gels monolithiques transparents est aisée dans les systèmes



dans le cadre des conditions opératoires définies plus haut et dans la référence [41]. Les trois derniers diagrammes (b, c, d) correspondent aux sections représentées respectivement par les lignes (11-, -1), (1-, -11.5) et (1-, -14) dans le diagramme  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  (4a). Sur le diagramme 4b est indiquée, par une ligne, la solution solide Nasicon ( $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_{12}$ ):

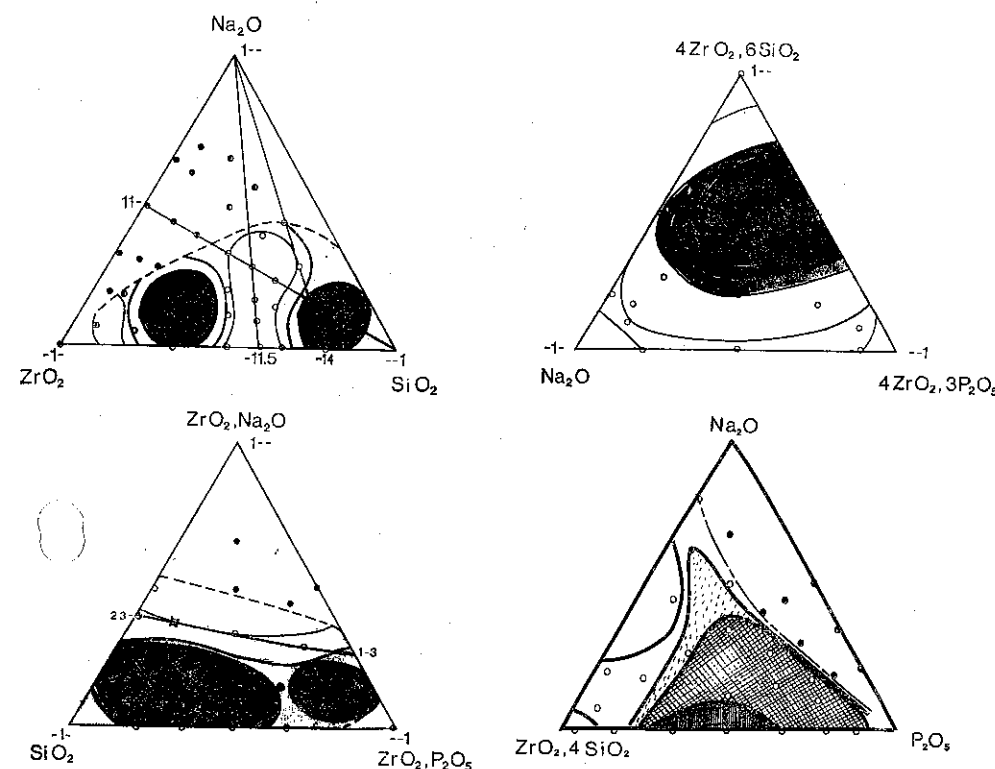


Fig. 4. — Visualisation des domaines de synthèse facile de gels monolithiques transparents pour différents diagrammes du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . Les ronds correspondent aux compositions réalisées. Les pointillés indiquent la limite au-delà de laquelle les échantillons (ronds noirs) ne sont plus transparents. Les ronds noirs-blancs correspondent à des compositions où les gels sont monolithiques mais opaques. Les dimensions des monolithes sont maximales dans les zones les plus sombres.

23- pour  $x = 3$ , 1-3 pour  $x = 0$ . Les diagrammes homologues où  $\text{Na}_2\text{O}$  est substitué par  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{TiO}_2$ , ainsi que ceux où l'on effectue des ajouts importants de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  montrent aussi de vastes régions où des gels monolithiques transparents peuvent être élaborés [41]. Le diagramme  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$  est donné figure 5. La substitution de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{GeO}_2$  réduit quelque peu les étendues. Dans tous les cas, l'augmentation de la concentration en alcalins rend difficile ou impossible l'obtention des gels; l'ajout de l'élément phosphore est, par contre, toujours favorable. Les différentes courbes correspondent à des lignes isovolumes, la teinte la plus forte correspondant aux échantillons monolithiques de la plus grande dimension. A l'exception du diagramme 4a où les limites sont dix fois plus faibles, les lignes extrêmes correspondent à des monolithes de  $1 \text{ mm}^3$  et  $10 \text{ cm}^3$  pour nos conditions opératoires; les ronds noirs correspondent aux compositions pour lesquelles, quelle que soit la vitesse d'hydrolyse, nous obtenons des échantillons pulvérulents ou pâteux, les ronds demi-noirs correspondant aux compositions conduisant à des monolithes opaques.

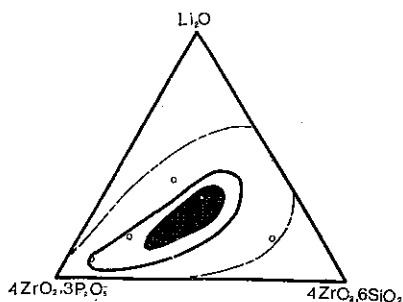


Fig. 5.

Fig. 5. — Visualisation des domaines de synthèse facile des gels monolithiques transparents dans le diagramme  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

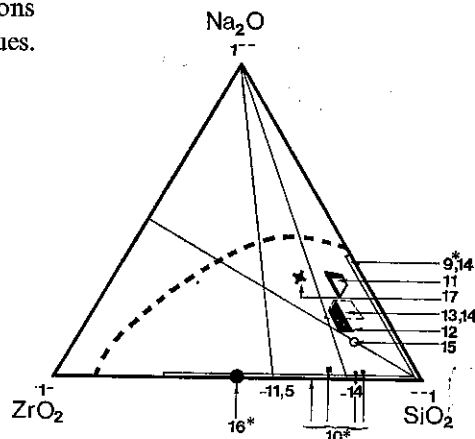


Fig. 6.

Fig. 6. — Compositions obtenues sous forme vitreuse dans le diagramme  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Les références marquées d'un astérisque utilisent une méthode sol-gel.

### 3. — TRANSFORMATION GEL-VERRES

Comme il est établi depuis longtemps, dans le cas par exemple de la zirconite préparée par voie chimique [44], les techniques de « chimie douce »

condu  
pond  
en de  
La  
à la p  
ZrO<sub>2</sub>  
ou me  
SiO<sub>2</sub>-  
par  
sol-gel  
n'ont  
zircon  
ment  
d'obte  
habit  
l'éléme  
par le  
de la  
Que  
400-50  
infraro  
aux es  
faible  
obtien  
certain  
les éch  
sous a  
aines  
et en d  
bone  
la for  
serait  
organ  
La f  
raleme  
thermi  
8° C/he  
figure  
cette p  
sont la

23- pour  $x = 3$ , 1-3 pour  $x = 0$ . Les diagrammes homologues où  $\text{Na}_2\text{O}$  est substitué par  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{TiO}_2$ , ainsi que ceux où l'on effectue des ajouts importants de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  montrent aussi de vastes régions où des gels monolithiques transparents peuvent être élaborés [41]. Le diagramme  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$  est donné figure 5. La substitution de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{GeO}_2$  réduit quelque peu les étendues. Dans tous les cas, l'augmentation de la concentration en alcalins rend difficile ou impossible l'obtention des gels; l'ajout de l'élément phosphore est, par contre, toujours favorable. Les différentes courbes correspondent à des lignes isovolumes, la teinte la plus forte correspondant aux échantillons monolithiques de la plus grande dimension. A l'exception du diagramme 4a où les limites sont dix fois plus faibles, les lignes extrêmes correspondent à des monolithes de  $1 \text{ mm}^3$  et  $10 \text{ cm}^3$  pour nos conditions opératoires; les ronds noirs correspondent aux compositions pour lesquelles, quelle que soit la vitesse d'hydrolyse, nous obtenons des échantillons pulvérulents ou pâteux, les ronds demi-noirs correspondant aux compositions conduisant à des monolithes opaques.

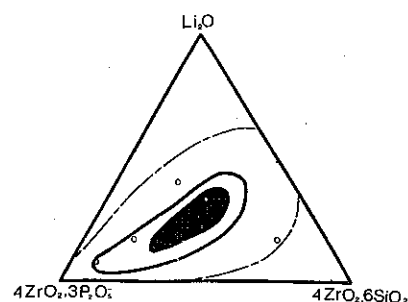


Fig. 5.

Fig. 5. — Visualisation des domaines de synthèse facile des gels monolithiques transparents dans le diagramme  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$ .

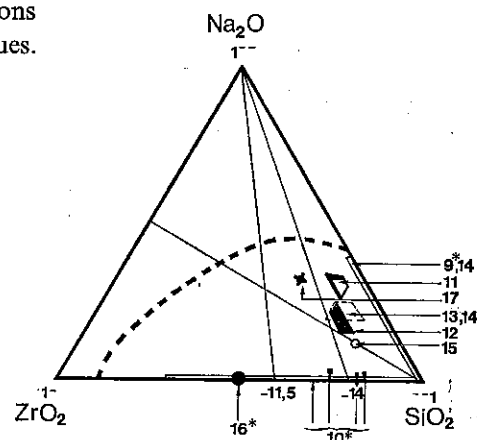


Fig. 6.

Fig. 6. — Compositions obtenues sous forme vitreuse dans le diagramme  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Les références marquées d'un astérisque utilisent une méthode sol-gel.

### 3. — TRANSFORMATION GEL-VERRES

Comme il est établi depuis longtemps, dans le cas par exemple de la zircone préparée par voie chimique [44], les techniques de « chimie douce »

conduisent souvent à un état désordonné où l'organisation locale correspond à celle de la structure finale; mais, le composé cristallisant toujours en dessous de  $600^\circ \text{C}$ , on ne peut ainsi obtenir des verres.

La figure 6 résume l'état de l'art, antérieurement à nos travaux, quant à la possibilité d'obtenir des matériaux amorphes dans le domaine  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , quelle que soit la technique utilisée (fusion et trempe plus ou moins rapide ou sol-gel). Les études concernant les compositions binaires  $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$  et surtout  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  sont relativement nombreuses, que ce soit par les méthodes verrières classiques [9-14] ou par les méthodes sol-gel [10, 16], avec ou sans dopages. Au contraire, les autres compositions n'ont été préparées que de façon ponctuelle [11-15] (il faut souligner que le zirconium est largement utilisé pour son action de dévitrificateur et de pigment blanchissant). La substitution du zirconium par le titane permet d'obtenir un domaine vitreux important en utilisant les techniques verrières habituelles [18]. Par contre, les autres diagrammes obtenus par ajout de l'élément phosphore, avec ou sans substitution, partielle ou totale, du sodium par le lithium ou le potassium, n'avaient pas été étudiés à ce jour, à l'exception de la composition  $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  [38] et du Nasiglass [17].

Quelle que soit la composition, par traitement thermique au-dessus de  $400\text{-}500^\circ \text{C}$ , on observe une perte de masse de 30 à 40 % environ et le spectre infrarouge [39] indique la disparition des modes de vibration attribuables aux espèces protoniques. La quantité de groupements CH résiduels, déjà faible dans les xérogels séchés à  $70^\circ \text{C}$ , n'est alors plus décelable. On obtient alors un matériau amorphe, transparent, à l'aspect vitreux. Pour certaines compositions, en particulier celles riches en silice du diagramme 4a, les échantillons sont marrons, bruns ou noirs, que le traitement soit effectué sous air, oxygène ou sous vide. Cette coloration peut être évitée, pour certaines compositions, en modifiant la nature du ou des solvants alcooliques et en diminuant le temps de complexation. La formation de résidus de carbone pendant la thermolyse peut rendre compte de ces phénomènes : la formation des espèces conduisant à ces résidus lors de la pyrolyse serait liée à l'opération de complexation et d'hydrolyse de la chaîne organique.

La figure 7 présente les isothermes de cristallisation (cristallisation généralement partielle) de différents diagrammes étudiés. Les traitements thermiques ont été effectués suivant un cycle lent : vitesse de montée  $8^\circ \text{C}/\text{heure}$ , palier 10 heures, vitesse de refroidissement  $50^\circ \text{C}/\text{heure}$ . La figure 8 indique la nature de la phase cristalline apparaissant en premier; cette phase reste généralement la phase majoritaire. Les phases rencontrées sont la zircone (cubique, tétragonale ou monoclinique), le phosphate de

zirconium  $ZrP_2O_7$ , la solution solide Nasicon (compositions  $x \sim 1$  et  $x \sim 2$ ), la cristobalite et la vlasovite  $Na_2ZrSiO_5$ .

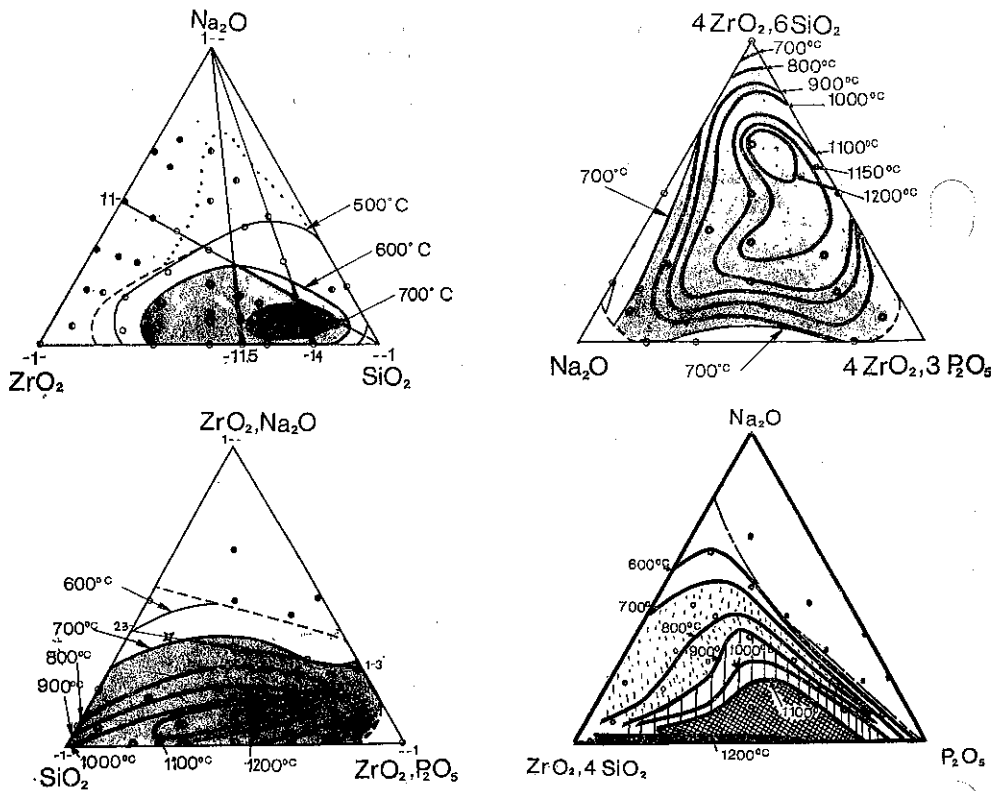


Fig. 7. — Isothermes de cristallisation dans différents diagrammes du système  $Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$  pour un cycle thermique lent (vitesse de chauffage  $8^\circ C/heure$ , palier 10 heures, descente  $50^\circ C/heure$ ).

Dans le cas des compositions riches en phosphore, de larges domaines de compositions sont amorphes à  $900^\circ C$  et peuvent le rester jusqu'à près de  $1200^\circ C$ . Pour ces compositions, le haut degré de densification et la mise en évidence de points de transition vitreuse par analyse thermique permettent d'appeler les matériaux obtenus des verres. Si la substitution de l'ion sodium par l'ion lithium abaisse d'environ  $300^\circ C$  la température des isothermes de cristallisation, celle par l'ion potassium l'élève d'environ  $100^\circ C$ . La substitution du silicium par le germanium est actuellement en étude; les

zirconium  $ZrP_2O_7$ , la solution solide Nasicon (compositions  $x \sim 1$  et  $x \sim 2$ ), la cristobalite et la vlasovite  $Na_2ZrSiO_5$ .

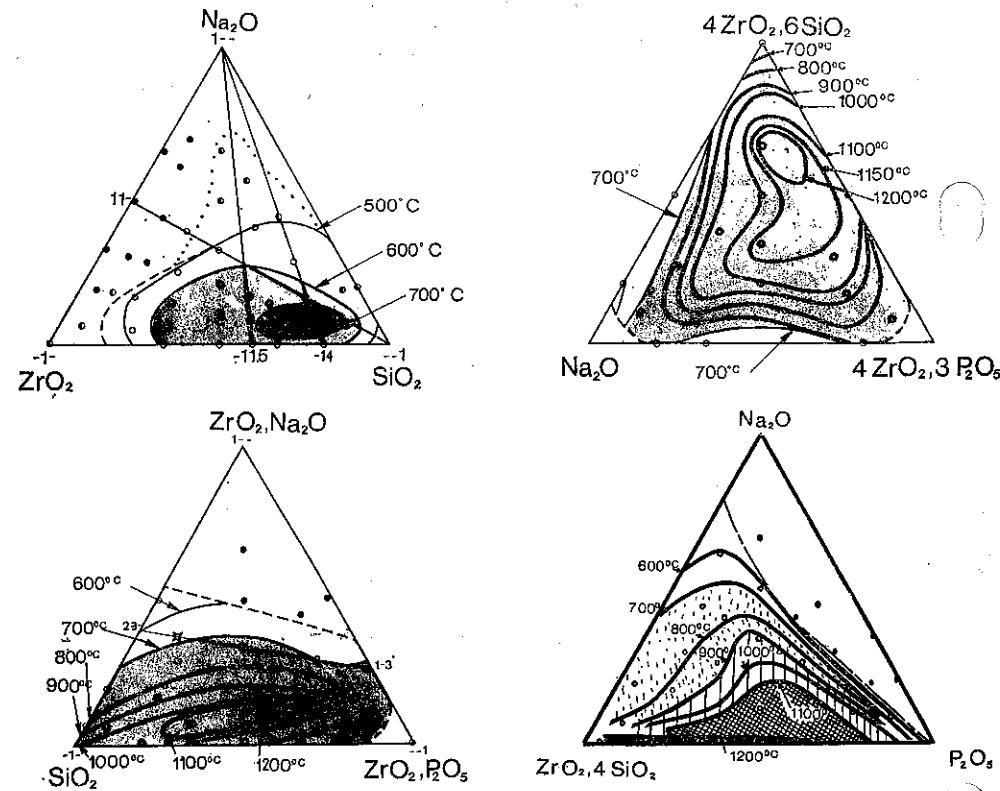


Fig. 7. — Isothermes de cristallisation dans différents diagrammes du système  $Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$  pour un cycle thermique lent (vitesse de chauffage  $8^\circ C/heure$ , palier 10 heures, descente  $50^\circ C/heure$ ).

Dans le cas des compositions riches en phosphore, de larges domaines de compositions sont amorphes à  $900^\circ C$  et peuvent le rester jusqu'à près de  $1200^\circ C$ . Pour ces compositions, le haut degré de densification et la mise en évidence de points de transition vitreuse par analyse thermique permettent d'appeler les matériaux obtenus des verres. Si la substitution de l'ion sodium par l'ion lithium abaisse d'environ  $300^\circ C$  la température des isothermes de cristallisation, celle par l'ion potassium l'élève d'environ  $100^\circ C$ . La substitution du silicium par le germanium est actuellement en étude; les

premiers résultats montrent que, comme attendu, la température de cristallisation est fortement abaissée ( $\sim 300^\circ C$ ).

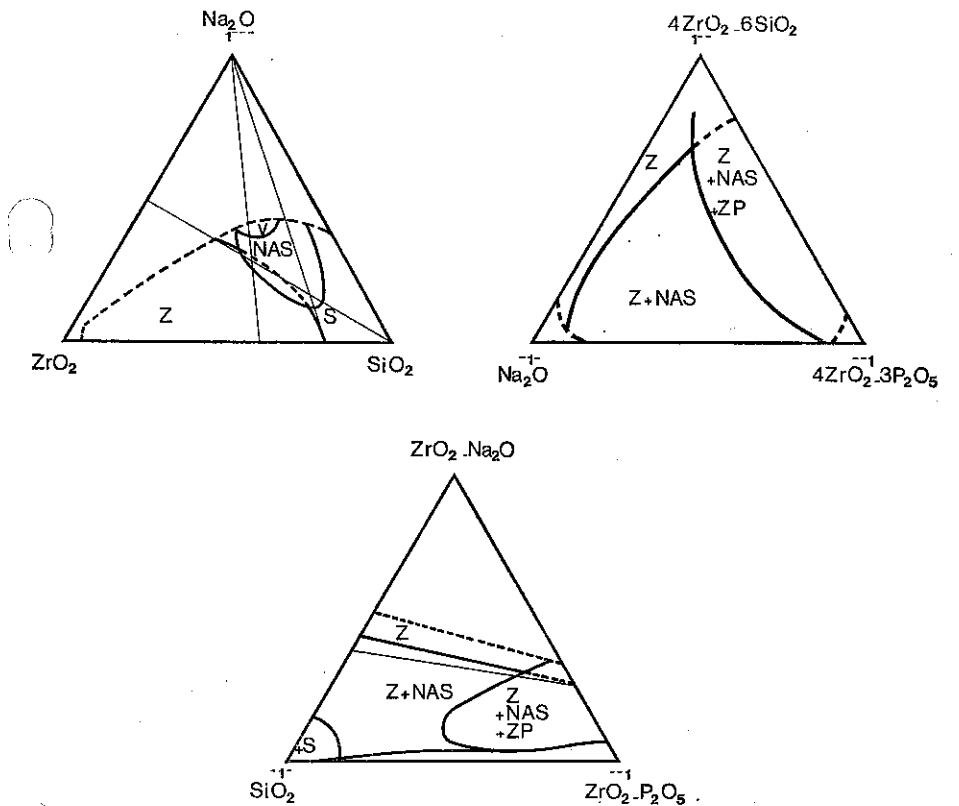


Fig. 8. — Principales phases apparaissant à la cristallisation des verres du système  $Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ : V : vlasovite  $NaZrSi_2O_5$ ; NAS : solution solide Nasicon; Z :  $ZrO_2$ ; ZP :  $ZrP_2O_7$ ; S : cristobalite.

Les conditions de complexation (température, durée, quantité de solvants...) influent sur le processus de cristallisation. La figure 9 compare les analyses thermiques différentielles obtenues pour des compositions de type Nasicon ( $2.1 \leq x \leq 2.2$ ) préparées par différentes méthodes [31-33] : la méthode 3 (poudre) correspond à une hydrolyse instantanée d'un mélange d'alcoolates de Zr, Si et P par une solution aqueuse de NaOH ( $\sim 50$  moles d'eau pour une mole de Nasicon) et la méthode S (gel monolithique transparent) à une hydrolyse lente par l'humidité de l'air ambiant. Dans ce

dernier cas, la quantité de solvant utilisée est respectivement de 1/50 (*a*), 1/1 (*b*) et 2/1 (*c*) par rapport au volume du mélange d'alcoolates, les autres conditions n'étant pas modifiées. Les courbes ATD mettent en évidence deux points importants : (*i*) dans la méthode 3, la fusion incongruente du Nasicon est observée à 1 330° C (composition  $x \sim 2,1$ ), dans la méthode S elle est observée à 1 360° C — ce qui correspond à  $x \sim 2,2$  — une légère perte en élément phosphore se produisant pendant le processus d'hydrolyse lente [33] (ceci est observé pour la plupart des compositions), (*ii*) alors que, dans le cas de la poudre préparée par la méthode 3, on observe respectivement vers 800 et 950° C la formation d'une phase type  $ZrO_2$  tétragonale et sa transformation en Nasicon rhomboédrique, dès 600° C on observe des accidents exothermiques dans le cas des gels monolithiques (le départ exothermique des espèces  $(ROH)_n$  a eu lieu vers 350° C [39] lors d'un cycle thermique préalable à 500° C conduisant au verre de Nasicon). L'accident à 700° C correspond à l'apparition de whiskers de  $ZrO_2$  à la surface du monolithe. La cristallisation apparaît plus marquée lorsqu'une quantité importante de solvant est employée.

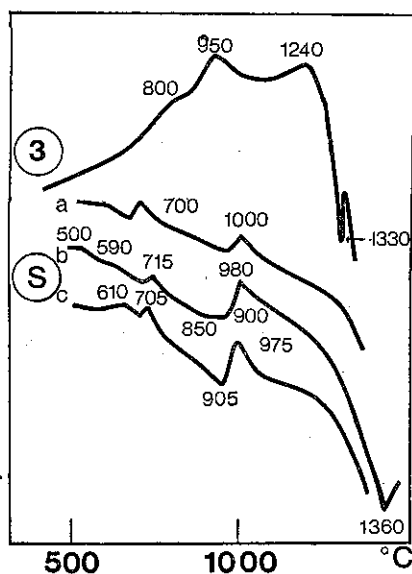


Fig. 9. — Influence des conditions d'hydrolyse sur la dévitrification. Courbes d'analyse thermique différentielle : ③ : poudre préparée par hydrolyse rapide [31-33]; ⑤ : gel monolithique transparent de Nasicon ( $Na_{3,2}Zr_2Si_{2,2}P_{0,8}O_{12}$ ) obtenu par hydrolyse lente en utilisant différents rapports propanol/alcoolates (en volume) : (a) 1/50, (b) 1/1, (c) 2/1.

dernier cas, la quantité de solvant utilisée est respectivement de 1/50 (a), 1/1 (b) et 2/1 (c) par rapport au volume du mélange d'alcoolates, les autres conditions n'étant pas modifiées. Les courbes ATD mettent en évidence deux points importants : (i) dans la méthode 3, la fusion incongruente du Nasicon est observée à 1 330° C (composition  $x \sim 2,1$ ), dans la méthode S elle est observée à 1 360° C — ce qui correspond à  $x \sim 2,2$  — une légère perte en élément phosphore se produisant pendant le processus d'hydrolyse lente [33] (ceci est observé pour la plupart des compositions), (ii) alors que, dans le cas de la poudre préparée par la méthode 3, on observe respectivement vers 800 et 950° C la formation d'une phase type  $ZrO_2$  tétragonale et sa transformation en Nasicon rhomboédrique, dès 600° C on observe des accidents exothermiques dans le cas des gels monolithiques (le départ exothermique des espèces  $(ROH)_n$  a eu lieu vers 350° C [39] lors d'un cycle thermique préalable à 500° C conduisant au verre de Nasicon). L'accident à 700° C correspond à l'apparition de whiskers de  $ZrO_2$  à la surface du monolithe. La cristallisation apparaît plus marquée lorsqu'une quantité importante de solvant est employée.

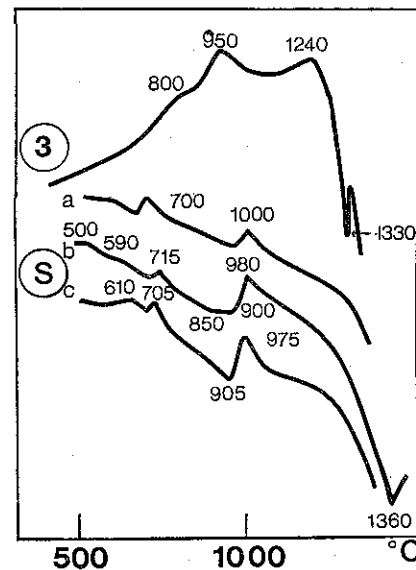


Fig. 9. — Influence des conditions d'hydrolyse sur la dévitrification. Courbes d'analyse thermique différentielle : (3) : poudre préparée par hydrolyse rapide [31-33]; (S) : gel monolithique transparent de Nasicon ( $Na_{3,2}Zr_2Si_{2,2}P_{0,8}O_{12}$ ) obtenu par hydrolyse lente en utilisant différents rapports propanol/alcoolates (en volume) : (a) 1/50, (b) 1/1, (c) 2/1.

L'influence du rapport  $N_2/O_2$  pendant le traitement thermique et la possibilité d'obtenir une nitruration sont à l'étude.

#### 4. — MOBILITÉ IONIQUE ET CONDUCTIVITÉ

##### 4.1. Échanges ioniques

Les xérogels étant stables dans de nombreux solvants (eau, acétone, alcool...), il a paru intéressant d'évaluer les propriétés d'échange de ces matériaux. Selon les compositions, il est possible de substituer partiellement ou majoritairement les ions alcalins par d'autres ions de même nature ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^+$ ...) en effectuant une réaction d'échange dans des solutions aqueuses des nitrates ou des chlorures correspondants. Le gel conserve généralement ses propriétés de transparence ou de monolithicité bien qu'il puisse parfois se produire une fragmentation.

Il en est de même dans le cas des verres quand on effectue un échange en sel fondu :  $LiNO_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $KNO_3$  pendant quelques dizaines d'heures (tableau I). Les différentes compositions testées sont situées le long de la ligne  $ZrO_2Na_2O-SiO_2$  du diagramme  $ZrO_2Na_2O.SiO_2.ZrO_2P_2O_5$  de la figure 7. Les compositions correspondent aux différents types possibles d'association de tétraèdres : isolés ( $n$ , le nombre d'oxygène pontant = 0), en paires ( $n = 1$ ), en triangle ( $n = 2$ ), réseau tridimensionnel ( $n = 4$ ). L'échange est attendu plus facile pour les structures type  $n = 0$  (Nasicon) tandis que la résistance chimique sera maximale pour  $n = 4$  (silice). L'échange des ions  $Na^+$  par  $Li^+$ ,  $Ag^+$  ou  $K^+$  se traduit par un déplacement de la température de dévitrification — elle est abaissée fortement par l'incorporation d'ions  $Li^+$  et relevée par celle d'ion  $K^+$  — et par l'apparition de nouvelles phases lors de la cristallisation, notamment de la phase wadéite ( $K_2ZrSi_3O_9$ ) dont les propriétés d'échange ionique ont déjà été mises en évidence [45].

##### 4.2. Conductivité

Les possibilités d'échange ionique indiquent une mobilité relativement importante des ions alcalins dans les différents matériaux.

La conductivité a été mesurée en utilisant un analyseur de réponse en fréquence type Solartron 1174 (Schlumberger) piloté par un microcalculateur H. P. 85. Les électrodes utilisées sont respectivement de la laque d'argent déposée à 25° C et séchées à 100° C pour les gels et de l'or déposé par pulvérisation pour les verres. Le tableau II donne quelques valeurs



TABLEAU I  
*Propriétés d'échange en sel fondu de verres de différentes compositions.*

Compositions élaborées	n	Principales phases et température de cristallisation en fonction de l'ion substitué				Remarques
		Composé initial	Li+	Ag+	K+	
$\text{Na}_{0,75}\text{Zr}_{1,25}\text{Si}_{3,25}\text{P}_{0,8}\text{O}_{10}$	0	700° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$	$\text{ZrO}_2\text{C}$	$\text{ZrO}_2\text{C}$	Dévitrification pendant l'échange
		800° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$	900° C	800° C	
$\text{Na}_3\text{Zr}_3\text{Si}_3\text{P}_{0,12}$	0	$\text{NAS} + \text{ZrO}_2m$	$\text{NAS} + \text{ZrSiO}_4$	NAS	$\text{ZrO}_2f + \text{NAS}$	Émission des échantillons
		700° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$	700° C	800° C	
		$\text{ZrO}_2\text{C}$ 800° C	$\text{ZrO}_2f$ 800° C	$\text{Ag} + \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{ZrO}_2m$ 800° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$ 900° C	
$\text{NAS} + (\text{Li}_3\text{PO}_4)$			$\text{Ag} + \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{ZrO}_2m$ + $\text{SiO}_2f + \text{ZrO}_2m$	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$		
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1,25}\text{Si}_{1,25}\text{P}_{0,25}\text{O}_{8,75}$	1	750° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$	700° C	800° C	
		$\text{ZrO}_2\text{C}$ 900° C	$\text{ZrO}_2f + \text{SiO}_2f$ 900° C	$\text{Ag} + \text{ZrO}_2f$ 900° C	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	
$\text{NAS}$		$\text{ZrSiO}_4 + (\text{Li}_3\text{PO}_4)$		$\text{Ag} + \text{ZrO}_2f$ + $\text{SiO}_2f + \text{NAS}$		
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1,25}\text{Si}_{1,25}\text{P}_{0,5}\text{O}_{10,75}$	2	800° C	$\text{ZrO}_2\text{C}$	700° C	700° C	1 100° C $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
		$\text{ZrO}_2m$	$\text{ZrO}_2f + \text{SiO}_2f$ 900° C	$\text{Ag} + \text{ZrO}_2f$ 900° C		
$\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2f$		$\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2f$		$\text{ZrO}_2m + \text{Ag} + \text{SiO}_2f$		
$\text{NaZrSi}_3\text{P}_{0,17}$	4	900° C	$\text{ZrO}_2f$	700° C	950° C	$\text{ZrO}_2f$ 1 100° C $\text{SiO}_2f + \text{ZrSiO}_4$
		$\text{ZrO}_2\text{C}$ 1 000° C	$\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2h$ + $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{ZrO}_2m$	$\text{SiO}_2f + \text{Ag} + \text{Ag}_3\text{PO}_4$		
		$\text{SiO}_2f + \text{NAS}$ + $\text{ZrO}_2m$				

n : nombre probable d'oxygènes pontants des tétraèdres. t : tétragonal; m : monoclinique; h : hexagonale.  
 Les verres ont été préparés par traitement thermique à 600° C des xérogels correspondants.

TABLEAU I  
Propriétés d'échange en sel fondu de verres de différentes compositions.

Compositions élaborées	<i>n</i>	Principales phases et température de cristallisation en fonction de l'ion substitué	Composé initial	Li <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Remarques
$\text{Na}_{0,75}\text{Zr}_{1,5}\text{Si}_{1,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{10}$	0	700° C ZrO <sub>2</sub> C 800° C	ZrO <sub>2</sub> C 700° C	ZrO <sub>2</sub> C	ZrO <sub>2</sub> C 900° C	ZrO <sub>2</sub> C 800° C	Dévittrification pendant l'échange
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	0	700° C ZrO <sub>2</sub> C 800° C NAS	NAS+ZrO <sub>2</sub> m 700° C ZrO <sub>2</sub> C 700° C ZrO <sub>2</sub> f 800° C +(Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	NAS 700° C Ag+Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub> m 800° C Ag+Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +SiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> m	NAS 700° C	ZrO <sub>2</sub> f+NAS 800° C	Émiettement des échantillons
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1,25}\text{Si}_3\text{P}_{0,55}\text{O}_{8,75}$	1	750° C ZrO <sub>2</sub> C 900° C NAS	ZrO <sub>2</sub> C 700° C ZrO <sub>2</sub> f+SiO <sub>2</sub> f 900° C ZrSiO <sub>4</sub> +(Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	ZrO <sub>2</sub> C 700° C Ag+ZrO <sub>2</sub> f 900° C Ag+ZrO <sub>2</sub> f +SiO <sub>2</sub> +NAS	ZrO <sub>2</sub> C 800° C K <sub>2</sub> ZrSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>		
$\text{Na}_2\text{Zr}_{1,25}\text{Si}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_{10,75}$	2	800° C ZrO <sub>2</sub> m	ZrO <sub>2</sub> C 700° C ZrO <sub>2</sub> f+SiO <sub>2</sub> f 900° C	ZrO <sub>2</sub> C 700° C Ag+ZrO <sub>2</sub> f 900° C	ZrO <sub>2</sub> C 700° C Ag+ZrO <sub>2</sub> f 900° C	1 100° C K <sub>2</sub> ZrSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	
$\text{NaZrSi}_3\text{PO}_{17}$	4	900° C ZrO <sub>2</sub> C 1 000° C SiO <sub>2</sub> f+NAS +ZrO <sub>2</sub> m	ZrSiO <sub>4</sub> +SiO <sub>2</sub> f 800° C ZrSiO <sub>4</sub> +SiO <sub>2</sub> h +Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ZrO <sub>2</sub> m+Ag+SiO <sub>2</sub> f 700° C SiO <sub>2</sub> f+Ag+Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> f 950° C ZrO <sub>2</sub> f 1 100° C SiO <sub>2</sub> f+ZrSiO <sub>4</sub>		

*n* : nombre probable d'oxygènes pontants des tétraèdres. *t* : tétragonale; *m* : monoclinique; *h* : hexagonale.  
Les verres ont été préparés par traitement thermique à 600° C des xérogels correspondants.

typiques obtenues sur des gels et des verres et la figure 10 les diagrammes d'impédances ( $Z'' = f(Z')$ ) correspondant entre 1 Hz et 1 MHz.

TABLEAU II  
Conductivité de quelques verres et xérogels.

Composition	$\sigma$ 27° C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$Ea_{20}^{100}$ (e. V.)	Remarques
$\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ , (ROH) <sub>n</sub>	4 10 <sup>-6</sup>		
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , (ROH) <sub>n</sub>	3 10 <sup>-5</sup>		
$\text{Na}_{0,95}\text{Zr}_{1,8}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , (ROH) <sub>n</sub>	1,5 10 <sup>-5</sup>		
$\text{NaZr}_{1,8}\text{Si}_2\text{PO}_{10,8}$ , (ROH) <sub>n</sub>	4,5 10 <sup>-6</sup>		
$\text{Na}_{0,75}\text{Zr}_{1,5}\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$ , (ROH) <sub>n</sub>	3 10 <sup>-6</sup>		Xérogels séchés à 70° C
$\text{NaZrSi}_2\text{PO}_9$ , (ROH) <sub>n</sub>	2,8 10 <sup>-6</sup>		
$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_8\text{O}_{33}$ , (ROH) <sub>n</sub>	2,1 10 <sup>-6</sup>		
$\text{NaZr}_4\text{Si}_9\text{P}_3\text{O}_{22}$ , (ROH) <sub>n</sub>	2,1 10 <sup>-6</sup>		
$\text{Na}_{0,6}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_{10,75}$ , (ROH) <sub>n</sub>	1,2 10 <sup>-6</sup>		
$\text{Na}_{0,75}\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{PO}_{10,9}$ , (ROH) <sub>n</sub>	1 10 <sup>-6</sup>		
$\text{NaZr}_{1,8}\text{Si}_2\text{PO}_{10,8}$ (a)	5 10 <sup>-4</sup>	0,46	Verre (c)
$\text{Na}_{1,5}\text{ZrSiP}_{0,5}\text{O}_6$ (a)	4,6 10 <sup>-4</sup>	0,35-0,40	Vitrocéramique
$\text{NaZrSi}_2\text{PO}_9$ (b)	1,8 10 <sup>-4</sup>		Verre (c)
$\text{Na}_{0,8}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{10,9}$ (b)	1,2 10 <sup>-4</sup>	0,41	Verre (c)
$\text{NaZrSi}_6\text{PO}_{17}$ (a)	6,6 10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{NaZr}_{2,5}\text{Si}_3\text{P}_4\text{O}_{19,5}$ (b)	4,4 10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{NaZrSi}_4\text{PO}_{16,5}$ (b)	2 10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{NaZr}_{1,9}\text{Si}_{1,2}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (b)	2 10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{NaZr}_3\text{Si}_{1,5}\text{P}_3\text{O}_{17}$ (b)	10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{NaZr}_4\text{Si}_9\text{P}_3\text{O}_{22}$ (b)	10 <sup>-5</sup>		Verre (c)
$\text{LiZr}_{1,5}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12,5}$ (a)	8 10 <sup>-4</sup>		Verre (c)
$\text{LiZrSi}_{0,5}\text{PO}_6$ (a)	3,3 10 <sup>-4</sup>		Verre (c)
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	7 10 <sup>-4</sup>	~ 0,35	Céramique monoclinique (d) [30, 46]
$\text{Na}_{3,1}\text{Zr}_2\text{Al}_{0,2}\text{Si}_{1,8}\text{PO}_{12}$	2 10 <sup>-4</sup>	0,33	Céramique rhomboédrique (d) [31]
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	~ 5 10 <sup>-4</sup>	~ 0,37	Céramique rhomboédrique [43]
Nasiglass (a)	~ 10 <sup>-6</sup>	0,60	Verre trempé [17]

(a) La température de cristallisation est de l'ordre de 700° C.

(b) La température de cristallisation est supérieure ou égale à 900° C.

$Ea_{20}^{100}$  : énergie d'activation entre 20 et 100° C.

(c) Le verre a été traité thermiquement entre 0,7 et 0,9 fois la température de cristallisation.

(d) État structural à 27° C.

(ROH)<sub>n</sub> : groupements organiques et/ou espèces protoniques (environ 30-40 % en poids).

La conductivité des xérogels varie entre 4 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 27° C. Comme les valeurs les plus hautes sont mesurées pour les compositions les plus riches en alcalins et qu'un échange ionique est possible,

on peut penser que cette valeur est principalement due à une conductivité par les ions alcalins, la contribution des espèces protoniques étant inférieure.

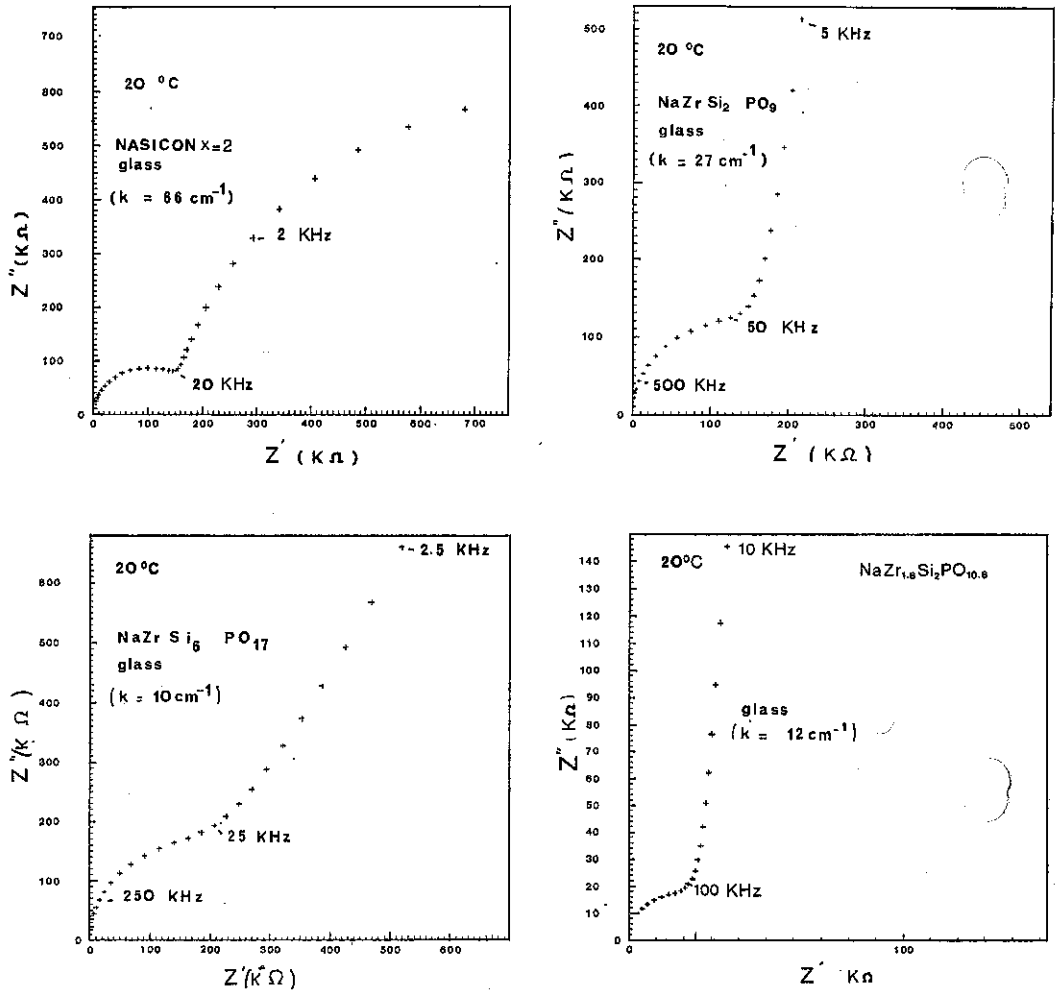


Fig. 10. — Diagrammes d'impédance complexe ( $Z'' = f(Z')$ ) pour différents verres.

La conductivité des verres varie entre  $10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour les compositions riches en alcalins donnant lieu à des verres stables (la

on peut penser que cette valeur est principalement due à une conductivité par les ions alcalins, la contribution des espèces protoniques étant inférieure.

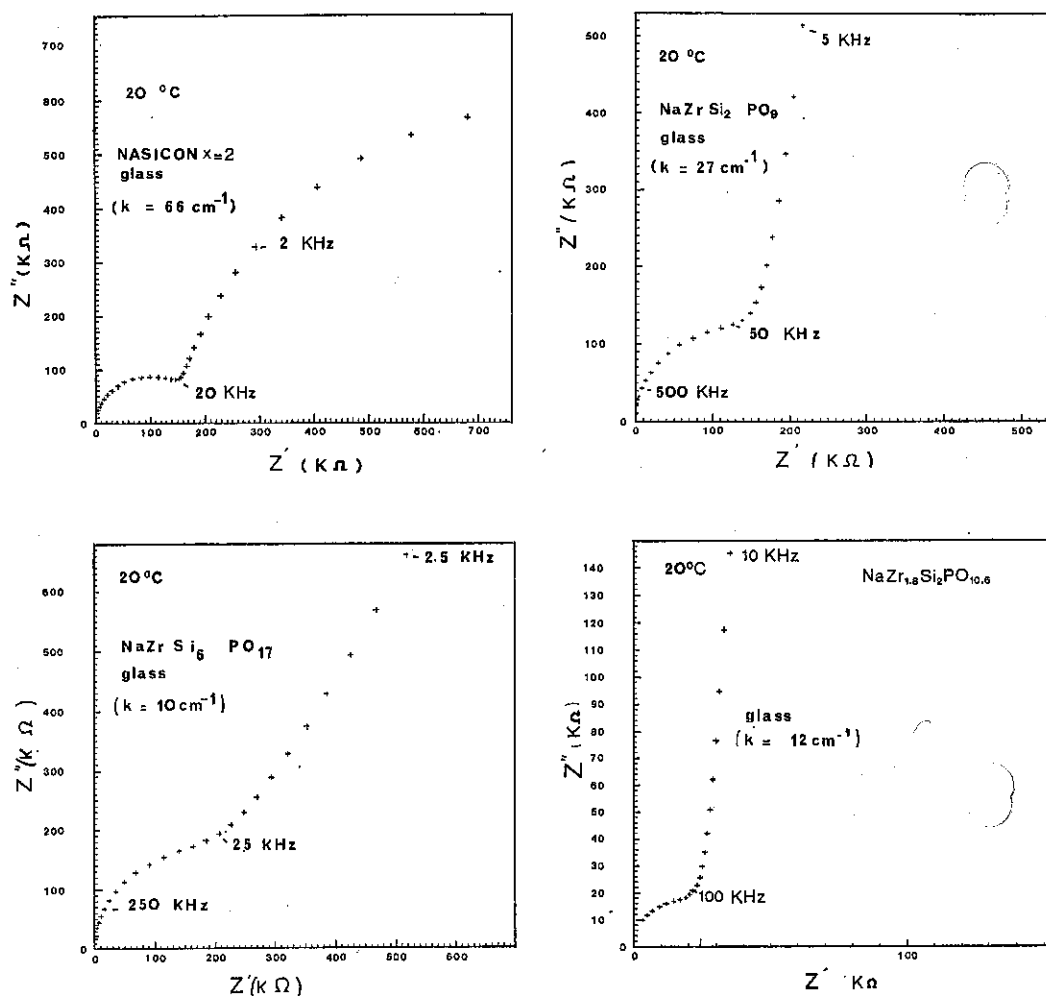


Fig. 10. — Diagrammes d'impédance complexe ( $Z'' = f(Z')$ ) pour différents verres.

La conductivité des verres varie entre  $10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pour les compositions riches en alcalins donnant lieu à des verres stables (la

température de cristallisation peut dépasser  $1000^\circ \text{C}$ ) et de large dimension ( $\gg \text{cm}^3$ ), les compositions ayant les teneurs en alcalin les plus élevées donnant les valeurs les plus hautes. La conductivité des meilleures compositions au sodium est comparable à celle des échantillons cristallisés de compositions voisines (Nasicon). L'énergie d'activation est légèrement supérieure à celle des céramiques monocliniques à  $25^\circ \text{C}$  [30, 46] ou bien rhomboédriques à  $25^\circ \text{C}$  [31, 43], mais elle est bien inférieure à celle observée pour les verres Nasiglass synthétisés récemment [17].

Les verres à base de lithium ont des conductivités supérieures ou égales à celles de tous les autres superconducteurs ioniques par ions lithium, stables à l'air ambiant.

## 5. — CONCLUSION

Les réactions d'hydrolyse d'alcooates métalliques permettent de développer de nouvelles méthodes de synthèse de matériaux sous forme de poudre, de couches ou d'échantillons massifs à l'état de xérogel. Par traitement thermique à basse température, il est possible d'obtenir aussi bien des céramiques très bien densifiées que des couches ou des verres. En particulier, il est ainsi possible d'obtenir sous forme vitreuse des compositions que les autres méthodes obtiennent sous forme cristallisée. Les structures développées ainsi par polymérisation inorganique possèdent des propriétés d'échangeur ionique et de conductivité par ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  comparables ou supérieures à celles des meilleures compositions cristallisées. Mais, alors que ces remarquables propriétés n'existent que pour des compositions cristallisées précises, elles sont observées dans un large domaine de compositions dans le cas de ces polymères inorganiques. Cependant les connaissances actuelles sur leur élaboration et leurs propriétés restent sommaires.

*Remerciements* : Mme N. Blanchard est vivement remerciée pour son concours à l'élaboration des matériaux ainsi que M. N. Nouailles pour la réalisation de l'étude par microscopie à balayage.

## RÉFÉRENCES

- [1] Product Bulletin Ludox-Colloidal Silica, E. I. Du Pont de Nemours.
- [2] C.-H. HAERTLING et C. E. LAND, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, 54, p. 1-11.
- [3] G. S. SNOW, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973, 56, p. 91-96.
- [4] Ph. COLOMBAN, *L'Industrie Céramique*, 1976, 697, p. 531-535.
- [5] K. S. MAZDIYASNI, *Ceramics Int.*, 1982, 8, p. 42-56.
- [6] P. LENFANT, D. PLAS, M. RUFFO, J. P. BOILOT et Ph. COLOMBAN, *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15, p. 1817-1827.

- [7] Ph. COLOMBAN, *École d'Été de Chimie du Solide*, Galerne 1983, Lacanau, 26-30 septembre 1983 et *L'Industrie Céramique*, 1985, 792.
- [8] A. LÉONARD, S. SUZUKI, J. J. FRIPIAT et C. DEKIMPE, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, p. 2608-2617.
- [9] N. H. RYA, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1978.
- [10] K. KAMIYA, S. SAKKA et Y. TATEMACHI, *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**, p. 1765-1771.
- [11] R. P. BUCK *et al.*, Brevet U. S. A. 3 558 528.
- [12] Central glass, Brevet BE-A-835 362.
- [13] B. V. TARASOV, *Glass and Ceramics*, 1980, **37**, p. 224-227.
- [14] A. I. PARFENOV, *Sov. J. Glass Phys. and Chem.*, 1977, **3**, p. 149-155.
- [15] Yu. V. ROGOGINE, *10th Int. Congress on Glass*, Kyoto, 8-12 juillet 1974, p. 9-63-9-69.
- [16] A. MAKISHIMA, H. OSHASHI et M. WAKAKUWA, *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, **42**, p. 545-552.
- [17] SUSMAN, G. J. DELBECQ, J. A. McMILLAN et M. F. ROCHE, *Solid State Ionics*, 1983, **9** et **10**, p. 667-673.
- [18] E. H. HAMILTON et G. N. CLEEK, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1958, **61**, p. 91-123.
- [19] H. SCHRÖDER, *Physics of Thin Films*, G. HAAS et R. E. THUN, eds., Academic Press, New York, 1964, **5**, p. 87-141.
- [20] H. DISLICH, *Angew. Chem. Int. Edi.*, 1971, **10**, p. 363-370.
- [21] H. DISLICH et E. HUSSMANN, *Thin Solid Films*, 1981, **77**, p. 129-139.
- [22] S. SAKKA et K. KAMIYA, *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, **42**, p. 403-422.
- [23] B. E. YOLDAS, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **51**, p. 105-121.
- [24] J. PHALIPPOU, M. PRASSAS et J. ZARZYCKI, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **48**, p. 17-30.
- [25] W. HÖLAND, E. R. PLUMAT et Ph. DUVIGNEAU, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **48**, p. 205-217.
- [26] L. C. KLEIN et G. J. GARVEY, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **48**, p. 97-104.
- [27] C. J. R. GONZALEZ-OLIVER, P. F. JAMES et H. RAWSON, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **48**, p. 129-152.
- [28] C. J. BRINKER, D. M. HAALAND et R. E. LOEHMAN, *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, **56**, p. 179-184.
- [29] T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU et J. ZARZYCKI, *J. de Physique*, 1982, **43**, p. C9-261-264.
- [30] J. P. BOILOT, G. COLLIN et Ph. COLOMBAN, *Progress in Solid Electrolytes*, WHEAT T. W., AHMAD A. et KURIAKOSE A. K., eds., *Energy, Mines and Resources*, Canmet Ottawa, 1983, p. 91-122.
- [31] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Mat. Res. Bull.*, 1984, **19**, p. 621-631.
- [32] Ph. COLOMBAN, *Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids*, 27 août-1<sup>er</sup> septembre 1984, Dijon, Elsevier (à paraître).
- [33] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Ceramics Int.* (à paraître).
- [34] M. BARJ, H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, 1983, **9** et **10**, p. 845-850; 1983, **11**, p. 157-177.
- [35] H. PERTHUIS, Ph. COLOMBAN, J. P. BOILOT et G. VELASCO, *Ceramic Powders*, VINCENZINI P., ed., Elsevier, 1983, p. 575-582.
- [36] H. PERTHUIS, G. VELASCO et Ph. COLOMBAN, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**, p. 534-543.
- [37] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *J. Mat. Science Lett.*, 1985, **4**, 344-346.
- [38] M. LEJEUNE, Ph. COLOMBAN et J. P. BOILOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, **51**, p. 273-276.
- [39] J. P. BOILOT, Ph. COLOMBAN et N. BLANCHARD, *Solid State Ionics*, 1983, **9** et **10**, p. 639-644.
- [40] J. P. BOILOT et Ph. COLOMBAN, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1985, **4**, 22-24.
- [41] J. P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, A. GAY et M. LEJEUNE, Brevet français 83 06934.

- [7] Ph. COLOMBAN, *École d'Été de Chimie du Solide*, Galerne 1983, Lacanau, 26-30 septembre 1983 et *L'Industrie Céramique*, 1985, 792.
- [8] A. LÉONARD, S. SUZUKI, J. J. FRIPIAT et C. DEKIMPE, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, p. 2608-2617.
- [9] N. H. RYA, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1978.
- [10] K. KAMIYA, S. SAKKA et Y. TATEMICHU, *J. Mater. Sci.*, 1980, 15, p. 1765-1771.
- [11] R. P. BUCK *et al.*, Brevet U. S. A. 3 558 528.
- [12] Central glass, Brevet BE-A-835 362.
- [13] B. V. TARASOV, *Glass and Ceramics*, 1980, 37, p. 224-227.
- [14] A. I. PARFENOV, *Sov. J. Glass Phys. and Chem.*, 1977, 3, p. 149-155.
- [15] Iu. V. ROGOGINE, *10th Int. Congress on Glass*, Kyoto, 8-12 juillet 1974, p. 9-63-9-69.
- [16] A. MAKISHIMA, H. OSHASHI et M. WAKAKUWA, *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, 42, p. 545-552.
- [17] SUSMAN, G. J. DELBECQ, J. A. McMILLAN et M. F. ROCHE, *Solid State Ionics*, 1983, 9 et 10, p. 667-673.
- [18] E. H. HAMILTON et G. N. CLEEK, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1958, 61, p. 91-123.
- [19] H. SCHRÖDER, *Physics of Thin Films*, G. HAAS et R. E. THUN, eds., Academic Press, New York, 1964, 5, p. 87-141.
- [20] H. DISLICH, *Angew. Chem. Int. Edi.*, 1971, 10, p. 363-370.
- [21] H. DISLICH et E. HUSSMANN, *Thin Solid Films*, 1981, 77, p. 129-139.
- [22] S. SAKKA et K. KAMIYA, *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, 42, p. 403-422.
- [23] B. E. YOLDAS, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 51, p. 105-121.
- [24] J. PHALIPPOU, M. PRASSAS et J. ZARZYCKI, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, p. 17-30.
- [25] W. HÖLAND, E. R. PLUMAT et Ph. DUVIGNEAU, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, p. 205-217.
- [26] L. C. KLEIN et G. J. GARVEY, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, p. 97-104.
- [27] C. J. R. GONZALEZ-OLIVER, P. F. JAMES et H. RAWSON, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, p. 129-152.
- [28] C. J. BRINKER, D. M. HAALAND et R. E. LOEHMAN, *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, 56, p. 179-184.
- [29] T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU et J. ZARZYCKI, *J. de Physique*, 1982, 43, p. C9-261-264.
- [30] J. P. BOILOT, G. COLLIN et Ph. COLOMBAN, *Progress in Solid Electrolytes*, WHEAT T. W., AHMAD A. et KURIAKOSE A. K., eds., *Energy, Mines and Resources*, Canmet Ottawa, 1983, p. 91-122.
- [31] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Mat. Res. Bull.*, 1984, 19, p. 621-631.
- [32] Ph. COLOMBAN, *Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids*, 27 août-1<sup>er</sup> septembre 1984, Dijon, Elsevier (à paraître).
- [33] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Ceramics Int.* (à paraître).
- [34] M. BARJ, H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, 1983, 9 et 10, p. 845-850; 1983, 11, p. 157-177.
- [35] H. PERTHUIS, Ph. COLOMBAN, J. P. BOILOT et G. VELASCO, *Ceramic Powders*, VINCENZINI P., ed., Elsevier, 1983, p. 575-582.
- [36] H. PERTHUIS, G. VELASCO et Ph. COLOMBAN, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1984, 23, p. 534-543.
- [37] H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *J. Mat. Science Lett.*, 1985, 4, 344-346.
- [38] M. LEJEUNE, Ph. COLOMBAN et J. P. BOILOT, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 51, p. 273-276.
- [39] J. P. BOILOT, Ph. COLOMBAN et N. BLANCHARD, *Solid State Ionics*, 1983, 9 et 10, p. 639-644.
- [40] J. P. BOILOT et Ph. COLOMBAN, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1985, 4, 22-24.
- [41] J. P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, A. GAY et M. LEJEUNE, Brevet français 83 06934.

- [42] D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA et D. P. GAUR, *Metal alkoxides*, Academic Press, New York, 1978.
- [43] O. BOUQUIN, H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1985, 4.
- [44] J. LIVAGE, K. DOI et C. MAZIÈRES, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, 51, p. 349-353.
- [45] Ph. COLOMBAN, H. PERTHUIS et G. VELASCO, *Solid State Protonic Conductors. II.* J. B. GOODENOUGH, J. JENSEN et M. KLEITZ, eds., *Odense University Press*, Odense, 1983, p. 375-391.
- [46] J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG et J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, 1976, 11, p. 203-220.

(présenté en totalité, ou en partie, le 20 septembre 1984,  
au Colloque n° 4 « Chimie Douce »,  
du Congrès de Nancy de la Société Française de Chimie).