



HAL
open science

Synthèse et caractérisation électrique et cristallographique de nouveaux conducteurs protoniques

Thierry Fournier

► To cite this version:

Thierry Fournier. Synthèse et caractérisation électrique et cristallographique de nouveaux conducteurs protoniques. Physique [physics]. Institut national polytechnique de Grenoble, 1986. Français. <NNT : >. <tel-03788767>

HAL Id: tel-03788767

<https://hal.science/tel-03788767v1>

Submitted on 27 Sep 2022

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.



HAL Authorization

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
GRENOBLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Thierry FOURNIER

SYNTHESE ET CARACTERISATION
ELECTRIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE
DE NOUVEAUX CONDUCTEURS PROTONIQUES

Soutenu le 9 septembre 1986 devant la Commission d'Examen

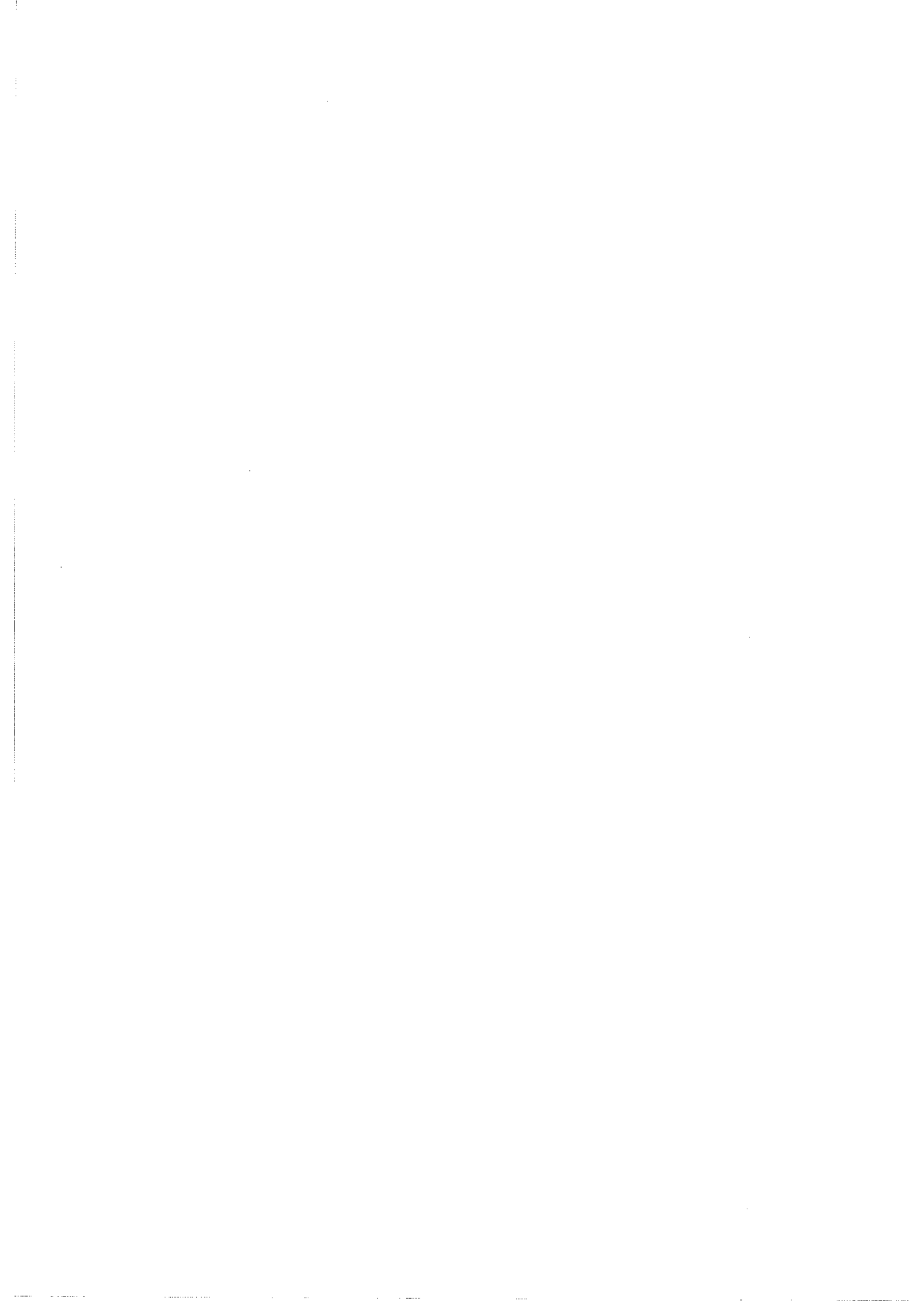
JURY

Messieurs

M. MAREZIO
J.F. FAUVARQUE
J.C. JOUBERT
Y. PIFFARD
J. MULLER

Président

Examineurs



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Année universitaire 1985-1986

Président : Daniel BLOCH
 Vice-Présidents: B. BAUDELET
 R. CARRE
 H. CHERADAME
 J.M. PIERRARD

Professeurs des Universités

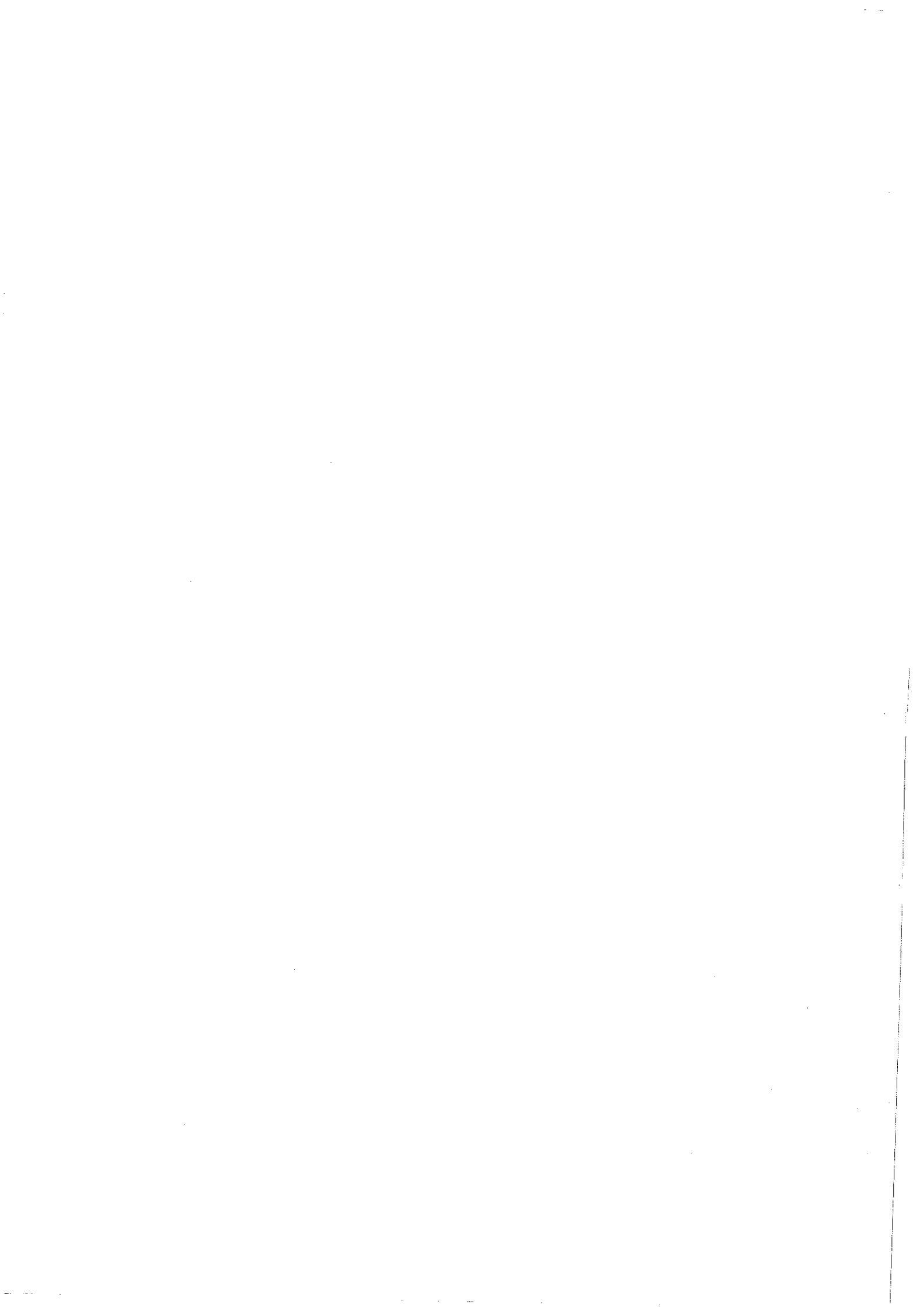
BARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGQUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Etienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOUVARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLÉD	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERMCP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSERG
CHIAVERINA	Jean	UERMCP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERMCP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERMCP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERMCP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERMCP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	JOURD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Michel	"	KAMARINOS	Georges	"
ANSARA	Ibrahim	"	KLEITZ	Michel	"
ARMAND	Michel	"	LEJEUNE	Gérard	"
BINDER	Gilbert	"	MERMET	Jean	"
BONNET	Roland	"	MUNIER	Jacques	"
BORNARD	Guy	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
CALMET	Jacques	"	SUERY	Michel	"
			WACK	Bernard	"



Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à son directeur, Monsieur M. Marezio, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Monsieur J.F. Fauvarque, Ingénieur en Chef aux Laboratoires de Marcoussis et Monsieur Y. Piffard, Chargé de Recherche au C.N.R.S, ont bien voulu examiner ce travail en participant à ce jury. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font et les en remercie vivement.

Monsieur J.C. Joubert est à l'origine de ce travail. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir permis d'effectuer les expériences de caractérisation électrique au Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique de l'E.N.S.I.E.G et le remercie très profondément des nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J. Muller qui a dirigé ce travail avec disponibilité et enthousiasme. Tout au long de ces années de recherche, il m'a fait bénéficier de ses compétences en me laissant une grande liberté.

Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire de Cristallographie pour l'accueil qu'ils ont su me réserver. J'exprime tout particulièrement ma reconnaissance à Madame L. Pontonnier et à Monsieur D. Fruchart pour leur collaboration lors des études par diffraction électronique et neutronique et à Messieurs R. Argoud, J.P. Lévy et M. Perroux pour leur aide à la résolution des problèmes techniques.

Je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique de l'E.N.S.I.E.G pour leur aide et en particulier Madame M.N. Deschizeaux et Messieurs G. Delabouglisse et X. Turrillas.

Que soient enfin remerciées toutes les personnes qui ont participé à la mise en forme de ce mémoire:

- Mesdames M. Lejeune et P. Poirier pour la dactylographie,*
- Monsieur S. Nicolopoulos pour l'illustration,*
- Le personnel du service de reprographie.*

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
PARTIE I	
CONDUCTION IONIQUE ET PROTONIQUE	
I - Conduction ionique	3
I-1-Introduction	3
I-2-Quelques définitions	3
I-3-Les superconducteurs ioniques	5
I-4-Différents types de conducteurs ioniques	9
I-5-Applications des conducteurs ioniques	11
II - Conduction protonique	17
II-1-Définitions	17
II-2-Conduction protonique dans des oxydes	18
II-3-Conduction protonique dans les composés comportant un réseau de liaisons hydrogène	21
II-4-Matériaux conducteurs protoniques	27
II-5-Applications	37
III - Recherche de nouveaux conducteurs protoniques	39
III-1-Objectifs	39
III-2-Critère de choix	39
III-3-Choix des matériaux étudiés	40
Références bibliographiques	43

PARTIE II

PARTIE EXPERIMENTALE : CARACTERISATION ELECTRIQUE

I - Caractérisation électrique	49
I-1-Généralités	49
I-2-La méthode des impédances complexes	51
I-3-Appareillage	55
II - Mesure de conductivité à hygrométrie et température contrôlées	59
II-1-L'hygrométrie : définition	59
II-2-Mesure et contrôle de l'hygrométrie	61
II-3-Description de l'appareillage	63
II-4-Procédure des mesures de conductivité	68
Références bibliographiques	71

PARTIE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - HSbTeO₆,nH₂O	73
I-1-Introduction	73
I-2-Synthèse	74
I-3-Stabilité thermique. Analyse Thermo-Gravimétrique	78
I-4-Caractérisation cristallographique	80
I-5-Caractérisation électrique	90
I-6-Conclusion	100
II - La Sodalite - NaOH	103
II-1-Introduction	103
II-2-Synthèse et caractérisation physico-chimique	106
II-3-Caractérisation électrique	115
II-4-Conclusion	120

III - L'alumopharmacosidérite	123
III-1-Introduction	123
III-2-Synthèse et caractérisation physico-chimique	126
III-3-Caractérisation électrique	136
III-4-Conclusion	140
IV - Synthèse et conclusions	141
IV-1-Le problème de la conduction surfacique	141
IV-2-Conclusion	142
Références bibliographiques	145

COMPLEMENT

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE A OXYGENE DU COMPOSE DE STRUCTURE PYROCHLORE $Gd_2Zr_2O_7$. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU GADOLINIUM ET DU ZIRCONIUM PAR LE SCANDIUM, LE CALCIUM ET LE TANTALE

I - Introduction	149
II - Partie expérimentale	153
III - Caractérisation électrique	155
IV - Diffraction électronique	159
V - Discussion	165
VI - Conclusions	167
Références bibliographiques	169

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les perspectives d'utilisation des conducteurs protoniques dans des systèmes électrochimiques divers (piles, accumulateurs, afficheurs, capteurs...) justifient l'effort effectué par de nombreuses équipes dans ce domaine particulier de la physique du solide. La découverte de matériaux caractérisés à la fois par une conductivité élevée, une stabilité chimique et thermique importante et des propriétés mécaniques satisfaisantes est la clé d'un développement industriel. La situation actuelle de cette recherche montre d'une part que les composés actuellement étudiés ne possèdent pas l'ensemble de ces qualités et que d'autre part les mécanismes de la conduction protonique sont mal connus.

L'objet de ce travail est d'apporter une contribution à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux matériaux conducteurs protoniques. Ce mémoire comporte une première partie consacrée à une étude bibliographique et à la définition de critères qui nous ont amenés à étudier certains matériaux, une seconde partie expérimentale traitant en particulier des problèmes liés aux mesures de conductivité à hygrométrie contrôlée et une troisième partie consacrée aux résultats obtenus sur trois types de composés :

- des antimoniates de structure de type pyrochlore,
- la sodalite -NaOH,
- l'alumopharmacosidérite.

Un complément traite de l'influence de la substitution cationique et des notions d'ordre et de désordre sur la conductivité à oxygène du composé $Gd_2Zr_2O_7$ de structure de type pyrochlore.

PARTIE I

CONDUCTION IONIQUE ET PROTONIQUE

description n'autorise pas de mobilités ioniques élevées. En effet, déplacer un ion signifie dans ce cas l'approcher très près de son voisin pour le "pousser" dans le réseau cristallin. Cette première approche est confirmée par la conductivité très faible (inférieure à $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à l'ambiante) observée pour la plupart des cristaux ioniques.

Les conductivités ioniques plus importantes mesurées dans certains composés sont expliquées par la présence dans les cristaux réels de défauts, lacunes (défauts de Schottky) ou interstitiels (défauts de Frenkel). L'existence de ces derniers permet en effet d'imaginer un déplacement ionique d'un site cristallin à une lacune (modèle lacunaire), d'un site interstitiel à l'autre (modèle interstitiel) ou un mouvement coopératif entre ions du réseau et ions interstitiels.

La conductivité d'une espèce mobile peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = n q \mu \quad [2]$$

- où
- n est le nombre de porteurs par unité de volume
 - q est la charge électrique de ces ions
 - μ est la mobilité de l'espèce considérée
 - σ s'exprime en $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ou plus couramment en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

L'écriture de la loi de Nernst-Einstein, reliant mobilité et coefficient de diffusion, et des lois de variation du nombre des porteurs et du coefficient de diffusion avec la température (1) permet d'écrire la conductivité sous la forme (loi d'Arrhenius) :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad [3]$$

- où
- σ_0 , appelé terme préexponentiel est relié à la fois au nombre de porteurs, qu'ils soient uniquement générés thermiquement (cas intrinsèque) ou consécutifs à un dopage (cas extrinsèque), et à un paramètre f_0 , nommé fréquence d'essai, qui a les caractéristiques d'une fréquence de vibration du réseau ($\sim 10^{12} \text{Hz}$)
 - E_a , l'énergie d'activation est égale à :
 - . H_m , enthalpie de migration ou hauteur de la barrière de potentiel que l'ion aura à franchir pendant son déplacement, dans le cas extrinsèque.

$H_m + 1/2 H_d$, où H_d est l'enthalpie de formation des défauts dans le cas intrinsèque.

Ce modèle de sauts activés thermiquement permet de décrire de façon simple les propriétés macroscopiques de conduction. Il suppose toutefois que le "temps de vol" de l'ion mobile est inférieur de plusieurs ordres de grandeur au temps de résidence. Dans le cas contraire (faible H_m) ou dans le cas où le nombre des porteurs devient important devant le nombre de sites présents dans le réseau (haute température, fort taux de dopage, faible enthalpie de formation de défauts) ce modèle cède la place à un modèle de conduction de type quasi-liquide, où les ions circulent presque librement dans le réseau.

I.3. Les superconducteurs ioniques

La conductivité anormalement élevée de ces matériaux (supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) les a fait surnommer "superconducteurs ioniques". (cf. tableau 1). L'examen des paramètres intervenant dans la loi d'Arrhénius ainsi que des considérations d'ordre cristallographique permettent de prévoir les facteurs favorisant des propriétés électriques élevées. Ainsi, à une température donnée, la conductivité sera d'autant plus importante que l'énergie d'activation sera faible et que le nombre des porteurs important. Dans cet esprit, on peut citer un certain nombre de facteurs déterminants :

a) La mobilité des ions monovalents est plus importante.

L'enthalpie de migration est faible quand l'énergie de l'ion mobile est peu modifiée durant le déplacement. L'énergie en dehors de la position d'équilibre étant essentiellement d'origine Coulombienne, cette condition sera d'autant mieux remplie que la charge de l'ion sera plus faible. De plus, les ions polyvalents ont tendance à former des liaisons directionnelles partiellement covalentes et donc difficiles à rompre. Le tableau 1 et la figure 1 permettent de constater, qu'en effet, la plupart des études effectuées sur des conducteurs ioniques l'ont été sur des matériaux "monovalents".

Tableau 1 : Quelques superconducteurs ioniques.

Composés	$\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	T°C	E_a kJ/mole	ions	Ref.
Composés cristallisés					
$\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ "βAl ₂ O ₃ "	2,4 10 ⁻¹	300	16,3	Na ⁺	7
$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ "Nasicon"	2 10 ⁻¹	300	26	Na ⁺	8
αAgI	1,6	200	4,8	Ag ⁺	9
RbAg ₄ I ₅	1 10 ⁻¹	20	8,6	Ag ⁺	10
Ag ₃ PO ₄	10 ⁻²	300	27	Ag ⁺	11
$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$	1,3 10 ⁻¹	300	23,1	Li ⁺	12
$(\text{LiI})_{0,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$	10 ⁻⁴	30	38,5	Li ⁺	13
PbF ₂ β	10 ⁻³	220	62,6	F ⁻	14
$0,91\text{ZrO}_2-0,09\text{Y}_2\text{O}_3$	1,2 10 ⁻¹	1000	77	O ²⁻	15
Verres					
$29,8\text{Ag}_2\text{O}-40(\text{AgI})_2-30\text{P}_2\text{O}_5$	2 10 ⁻²	25	21,2	Ag ⁺	4
$0,6 \text{Li}_2\text{S}-0,4\text{SiS}_2$	5 10 ⁻⁴	25	24,1	Li ⁺	23
Polymères					
$(\text{PEO})_8-\text{LiClO}_4$	10 ⁻⁵	31	4,8	Li ⁺	16
$(\text{PEO})_4-\text{AgClO}_4$	1,3 10 ⁻⁵	25	98,2	Ag ⁺	17
$(\text{PEO})_9-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	10 ⁻⁸	30	-	Li ⁺	18

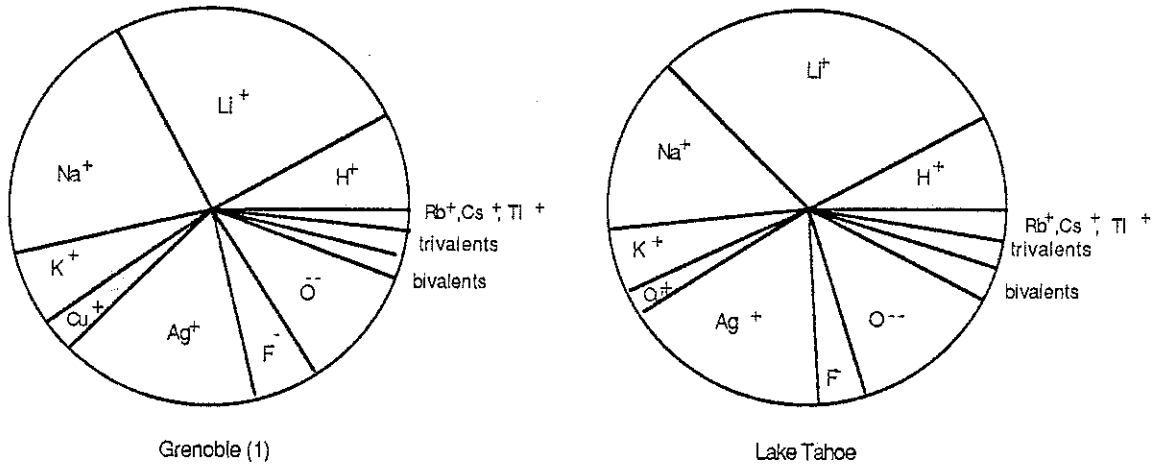


Figure 1 : Répartition des abstracts des conférences Solid State Ionics (Grenoble 1983, Lake Tahoe 1985) en fonction de l'ion mobile étudié.

b) La taille de l'ion mobile ne doit être ni trop importante, ni trop faible vis-à-vis des canaux ou des cavités présentes dans la structure.

En effet, si le terme exponentiel de l'équation [1] interdit aux cations de rayon ionique important d'avoir une mobilité élevée, on a pu constater que la présence d'ions de faible encombrement face aux dimensions caractéristiques des canaux structuraux ne favorisait pas une conductivité ionique élevée. Dans ce cas, les ions tendent à minimiser leur énergie en se plaçant près des cloisons et non près du centre des cavités ou des voies de passage. Ainsi, la famille des zéolithes, possédant des canaux et des cavités de tailles considérables, n'a pas permis de mettre en évidence des conductivités ioniques importantes. De même, la figure 2, représentant la variation de l'énergie d'activation de l'alumine β en fonction de la taille de l'ion mobile fait apparaître un minimum pour l'ion Na^+ .

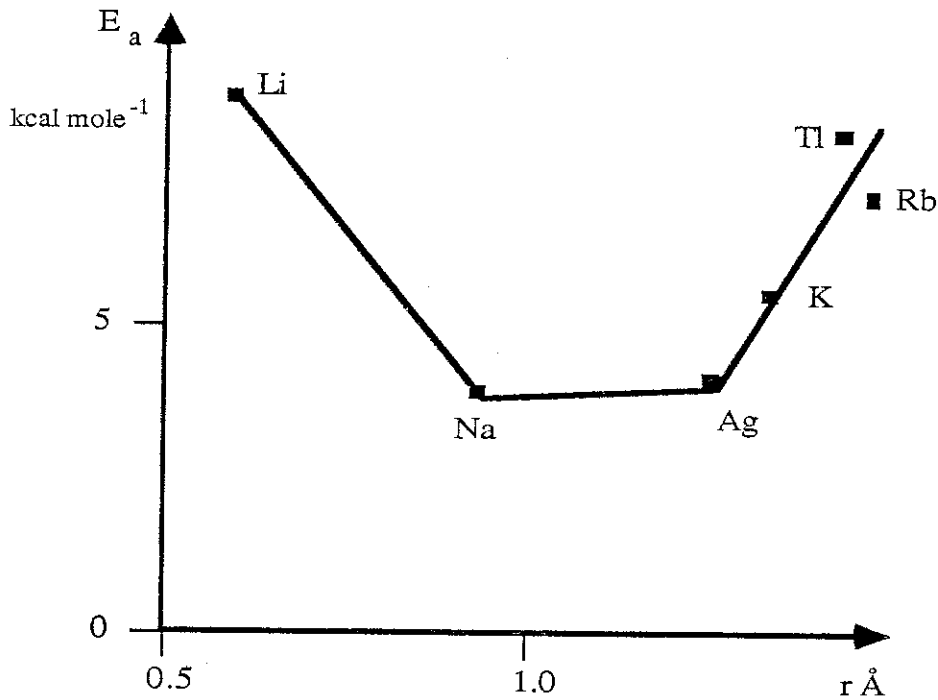


Figure 2 : Variation de l'énergie d'activation observée dans les composés $X_2O-\beta Al_2O_3$, en fonction de la taille de l'ion mobile X.

c) La présence d'ions polarisables dans le réseau cristallin favorise une conduction ionique élevée.

La polarisabilité d'un ion représente sa faculté de déformer son cortège électronique sous l'action d'un champ électrique. Une polarisabilité élevée des ions en présence permettra aux différentes distributions électroniques de s'adapter au déplacement de l'ion mobile. Ainsi les composés proches de AgI, meilleurs conducteurs ioniques actuels, contiennent deux ions très polarisables.

d) La conductivité sera d'autant plus importante que le nombre d'ions susceptibles de se déplacer sera grand.

En effet, le nombre de défauts créés thermiquement dans la plupart des solides est insuffisant pour générer une conductivité élevée. Une solution à ce problème consiste à introduire des défauts (lacunes ou interstitiels) dans le matériau. C'est cette technique qui est utilisée dans les "zircons stabilisés" ($ZrO_2 - CaO$, $ZrO_2 - Ln_2O_3$) où l'introduction

d'impuretés divalentes ou trivalentes dans ZrO_2 crée des lacunes responsables de la conductivité élevée de ces composés.

e) La conductivité est favorisée par la présence d'un désordre structural du sous réseau d'ions mobiles.

Ce facteur, dont il est question dans le complément de cette thèse consacré au composé $Gd_2Zr_2O_7$, est très important et présent chez tous les conducteurs ioniques. Certaines structures présentent en effet la particularité de posséder un excès de sites disponibles pour un type d'ions donné. Ces sites, énergétiquement équivalents, sont occupés statistiquement et peuvent être considérés comme autant de lacunes intrinsèques favorisant un déplacement ionique. Cela se traduit dans les études structurales par l'observation d'un désordre du sous réseau responsable de la conduction et par la présence de vibrations thermiques souvent très importantes. Ce type de situation, comme c'est le cas dans le composé AgI où deux ions Ag^+ ont 12 sites tétraédriques disponibles peut conduire à un modèle de conduction de type quasi-liquide.

I.4. Différents types de conducteurs ioniques

Les matériaux inorganiques ont longtemps été les seuls conducteurs ioniques connus et étudiés. Leurs structures cristallographiques ont non seulement une importance sur leurs propriétés électriques (anisotropie) mais sur leurs propriétés chimiques et thermiques (échanges, stabilité) et sur leurs propriétés mécaniques (mise en forme, propriétés interfaciales). Ainsi distingue t'on :

Les conducteurs unidirectionnels :

La structure de ces composés est formée de canaux parallèles entre eux, dans lesquels circule l'espèce mobile. Ces matériaux, dont le composé K_2MgTiO_{16} (19) (structure de type hollandite) est l'exemple le plus connu, présentent essentiellement un intérêt théorique. Leur forte anisotropie ainsi qu'une conductivité très sensible à la présence de défauts (impuretés, dislocations) rendent en effet leurs applications difficiles.

Les conducteurs bidimensionnels

De nombreux matériaux de structure lamellaire sont actuellement étudiés. Dans ce type de structure, les ions mobiles se déplacent dans des plans parallèles situés entre des couches rigides d'ions. L'exemple classique de matériaux appartenant à cette famille est l'alumine β ($\text{Na}_2\text{O}, 11\text{Al}_2\text{O}_3$) qui a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'appliquées.

L'anisotropie des propriétés électriques, surtout sensible sur monocristal, ne représente pas une limitation des applications de ces composés.

Les conducteurs tridimensionnels.

Dans ces matériaux, le déplacement ionique s'effectue dans des canaux orientés dans les trois directions de l'espace. Appartiennent en particulier à cette famille les composés de type NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) ou les composés de structure de type fluorine ou pyrochlore.

Ce n'est que depuis une vingtaine d'années que se sont développées les études sur les conducteurs ioniques non cristallisés.

Les verres conducteurs ioniques (réf. d'ordre général 2-4)

Longtemps retardée par le souci des verriers de diminuer le transport ionique dans les verres, la recherche sur les verres conducteurs est actuellement très active. Ces composés, dont quelques exemples sont donnés tableau 1 présentent en effet un certain nombre d'avantages par rapport aux conducteurs ioniques cristallisés : fabrication aisée sous forme de couches minces, isotropie des propriétés électriques et mécaniques, absence de joints de grains, excellents contacts électrode-électrolyte... Plusieurs modèles de conduction sont actuellement proposés [électrolyte faible (3), modèle des sites aléatoires, ou le modèle "diffusion path"] mais aucun d'entre eux ne s'applique de façon universelle.

Les polymères conducteurs ioniques (réf. d'ordre général 5-6)

Cette nouvelle technique, introduite en 1973 par Michel Armand pour des matériaux à électrode, consiste à complexer un polymère, souvent le polyéthylène oxyde



(PEO, $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$) ou le polypropylène oxyde (PPO, $(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{-CH}_2)_n$) avec un sel alcalin (LiClO_4 , AgI , LiCF_3SO_3 ...). Ce type de matériau présente tous les avantages des polymères (fabrication facile sous forme de couche minces, plasticité...) et semble promis à un bel avenir comme l'indique le développement considérable des publications consacrées à ce sujet depuis 10 ans. Il faut toutefois noter que la conduction s'effectue souvent simultanément par les anions et les cations. Ainsi, peu de composés ayant un nombre de transport cationique égal à 1 ont été mis en évidence.

I.5. Applications des conducteurs ioniques

L'utilisation des conducteurs ioniques comme électrolyte solide a fait naître une nouvelle science : l'électrochimie du solide. Ces composés ont trouvé l'essentiel de leurs applications dans trois domaines : le stockage et la production de l'énergie, les capteurs de pression et la microionique.

I.5.1. Stockage électrochimique de l'énergie

L'apparition de nouveaux besoins (miniaturisation, fiabilisation, légèreté...) adaptés à des domaines aussi variés que l'informatique (source de puissance auxiliaire), la médecine (stimulateur cardiaque), l'horlogerie ou l'espace nécessite une évolution des performances des systèmes électrochimiques actuels à électrolytes liquides. Ainsi, la substitution de ces derniers par des électrolytes solides, avec pour objectif le développement de systèmes "tout-solide", est devenu un but prioritaire pour de nombreux chercheurs. Les principaux avantages et inconvénients des électrolytes liquides et solides sont résumés tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des avantages respectifs des électrolytes liquides et solides.

électrolytes liquides	+	- conductivité élevée
		- excellent contact électrodes-électrolyte
	-	- mobilité simultanée des cations et des anions et donc risque de corrosion et de passivation des électrodes
		- électrolyse du solvant aqueux et donc dégagement de gaz
		- dissolution des électrodes
électrolytes solides		- risque de court-circuit par croissance dendritique
	+	- mobilité anionique ou cationique
		- densité volumique d'énergie élevée
		- possibilité de travail à haute température
		- miniaturisation possible
		- manutention aisée
	-	- conductivité souvent faible
		- nombreux problèmes technologiques

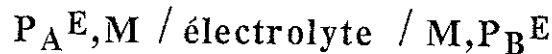
Le tableau 3 donne quelques exemples de convertisseurs électrochimiques utilisant les électrolytes solides. D'une manière générale, on peut constater que la concurrence des générateurs classiques, ainsi que de nombreuses difficultés d'ordre technologique ont limité à ce jour le développement sur une grande échelle de la plupart de ces systèmes.

Tableau 3:
Convertisseurs électrochimiques utilisant des électrolytes solides

Générateur	F.e.m.	T	Remarques	Ref.
Na/βAl ₂ O ₃ /S accumulateur Liq/sol/Liq	2,07 V	300°C	Nombreux problèmes technologiques (dégradation mécanique et chimique de l'alumine, croissance de dendrites de sodium, électrodes liquides très réactives)	20
Li/LiI/I ₂ (PVP) Pile tout solide	2,8 V	ambiante	Tension élevée. Débit faible (limité par la faible conductivité de LiI) fiabilité et durée de vie importantes. Utilisée comme pile de stimulateur cardiaque	21
Ag/RbAg ₄ I ₅ /I ₂ Pile tout solide	0,5 V	ambiante	Densité d'énergie faible. Débit élevé	22
Li-Si/LiI(Al ₂ O ₃)/TiS ₂ Sb ₂ O ₃ Bi Pile tout solide	2,41	300°C	Un prototype de batterie a été réalisé en laboratoire 200 Wh/kg - 72 V - 1100 Ah	13
Li/PEO-LiC ₂ O ₂ F ₃ /Li _x TiS ₂ Pile tout solide	2,4 - 1,8 V x = 0 x = 1	30°C	Cellule expérimentale	24
Li(PEO) ₈ -LiClO ₄ /TiS ₂ Li/Polyether/MnO ₂ Piles tout solide	~ 3 V 3 V	80-100°C 26°C	70 à 260 Wh/kg pour 0,5 à 2 mA/cm ² 0,2 à 0,4 Wh/cm ³ pour 3 à 20 μA/cm ²	25
LiAlV/TiS ₂ V=0,55(0,67Li ₂ S-0,33P ₂ S ₅)-0,45LiI	2,37	37	Matériaux très hygroscopiques. Densités de courants admissibles ~ 100 μA/cm ²	26

I.5.2. Les capteurs de pression partielle

Un électrolyte, conducteur ionique d'une espèce E, placé entre deux milieux A et B, caractérisés par deux concentrations ou pressions différentes de l'espèce E est le siège d'une force électromotrice (figure 3).



*Figure 3 : Capteur de pression. M représente une électrode perméable à l'espèce E
 P_A^E, P_B^E représentent les pressions partielles de l'espèce E*

La tension observée aux bornes de cette cellule peut être calculée par la loi de Nernst [4] et permet, quand la concentration de l'espèce E est connue dans un des milieux, d'accéder à la mesure de concentration de la même espèce dans le second milieu.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{P_B^E}{P_A^E} \right] \quad [4]$$

où F représente la constante de Faraday
R la constante des gaz parfaits
T la température en Kelvin.

Ce type de capteurs a connu un développement important dans le cas des mesures d'activité d'oxygène grâce à des cellules utilisant des zircons stabilisés. Ces micro-jauges à oxygène trouvent ainsi l'essentiel de leurs applications :

- En métallurgie
 - * Contrôle de l'activité de l'oxygène dans les bains fondus (plus de 300 000 capteurs utilisés par les fabricants d'aciers japonais en 1982 (27))
 - * Contrôle des atmosphères de traitements thermiques
- Contrôle de combustion
 - * Contrôle de la richesse d'un moteur à explosion (28)
 - * Régulation de chaudière (29)
 - * Lutte anti-pollution.

I.5.3. La micro-ionique

Sous ce vocable moderne se cache l'ensemble des dispositifs utilisant des conducteurs ioniques, dont la fabrication a nécessité des techniques sophistiquées, proches de celles utilisées en micro-électronique (couches minces, intégration élevée, ...) (30). Parmi ceux-ci on peut citer :

- les micro-générateurs électrochimiques

Adaptés aux besoins de l'informatique ou de la médecine, ces générateurs doivent être autonomes, de petite taille, fiables et susceptibles de répondre aux conditions électriques et thermiques imposées par l'environnement. Une telle application justifie l'effort entrepris pour développer des systèmes "tout solide".

- les dispositifs d'affichage.

La modification de l'état d'oxydation de certains éléments (W, Mo) dans des oxydes (WO_3 , MoO_3 , ...) par l'intercalation d'ions dans le réseau cristallographique provoque des changements importants de couleurs. Cette propriété d'électrochromisme permet de concevoir des systèmes d'affichage dont le schéma de principe est décrit figure 4.

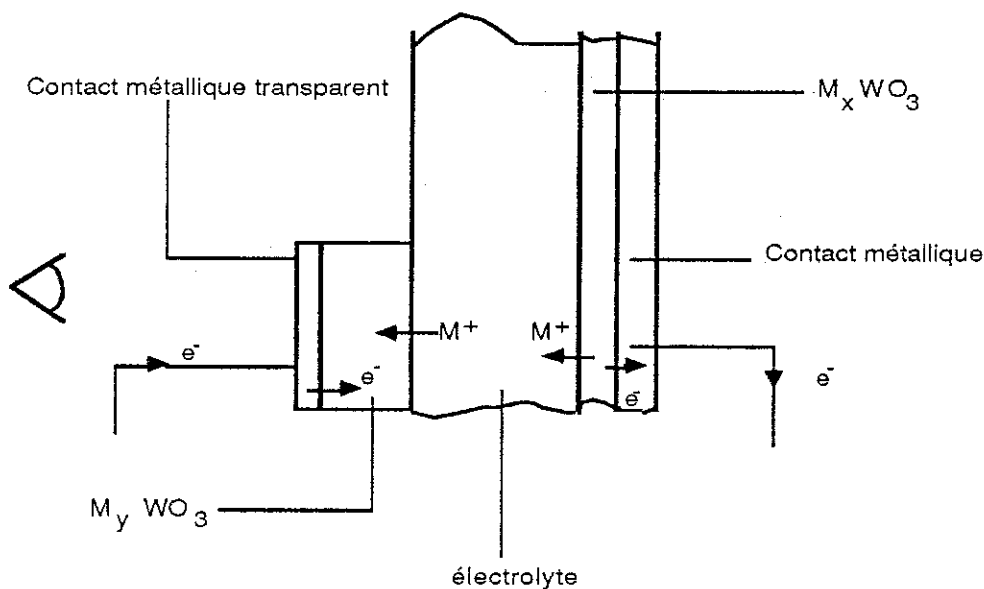


Figure 4 : Schéma de principe d'une cellule d'affichage électrochimique.

L'application d'une tension aux bornes d'une cellule de ce type permet la migration des ions d'une électrode à l'autre et ainsi un affichage réversible. Les avantages de ce type d'installation par rapport aux dispositifs classiques (cristaux liquides, LED...) sont essentiellement une conception tout solide, l'existence d'un effet mémoire (l'affichage persiste quand la tension appliquée est annulée), une consommation modérée, un angle de vue important et la possibilité de polychromie. Leurs relatives lenteurs les destinent surtout à des applications où l'information change peu (31) : signalisation routière et publicitaire, industrie verrière du vitrage (vitre à transparence modulable...).

- les capteurs chimiques

- condensateurs, temporisateurs (11)

II - CONDUCTION PROTONIQUE

II.1. Définitions

Pourquoi séparer ainsi conduction protonique et conduction ionique ? Les raisons de cet "ostracisme" sont bien réelles : les problèmes rencontrés dans l'étude des conducteurs protoniques, qu'ils soient d'ordres fondamentaux (mécanisme de conduction) ou pratiques (gamme de conductivité, de température, influence de l'hygrométrie, ...) sont en effet très spécifiques. Avant de les énumérer posons une définition : sont généralement appelés dans la littérature conducteurs protoniques ou à hydrogène les composés conduisant l'électricité par H^+ ou par des espèces polyatomiques comprenant l'hydrogène (H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ ...) (32). Placés entre deux électrodes et soumis à un champ électrique, ces matériaux sont susceptibles de transférer électrochimiquement de l'hydrogène, sous une forme ou sous une autre, de l'anode à la cathode.

Si, comme nous l'avons vu lors du premier chapitre, la mobilité d'un ion monovalent est souvent importante, le cas du proton pose un problème particulier : H^+ est en effet caractérisé par l'absence de nuage électronique et donc par un rayon ionique très faible (10^{-5} Å pour le proton contre 0,6 Å pour Li^+). Placé dans un cristal, un ion de cette taille ne trouvera pas en général une position d'équilibre isolée dans la structure mais formera des liaisons partiellement covalentes avec les atomes qui l'entourent. Le proton se placera entre deux ions électronégatifs établissant une liaison appelée "liaison hydrogène". Cette dernière, représentée par $X-H--X'$ est constituée par deux liaisons $X-H$ et $H--X'$ de longueurs et de forces inégales. Les distances classiques séparant les ions X et X' sont respectivement 2,6 Å, 2,8 Å et 3 Å pour les liaisons $F-H--F'$, $O-H--O'$ et $N-H--N'$. La liaison hydrogène joue un rôle fondamental dans bon nombre de propriétés ferroélectriques ou biologiques de nombreux composés organiques ou inorganiques.

Une telle situation permet difficilement d'imaginer le déplacement du proton en tant qu'entité individuelle dans une structure cristallographique susceptible de former des liaisons hydrogène qui ne favorisent pas le mouvement.

Le problème de la conduction protonique est actuellement ouvert et l'on trouve dans la littérature des interprétations et des modèles souvent contradictoires. Le cas de la

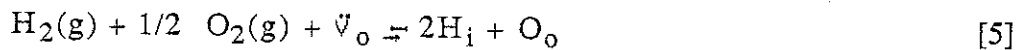
glace, dont il est rapidement question dans les paragraphes suivants est une excellente illustration de ces controverses.

L'objet des paragraphes qui vont suivre est d'effectuer un tour d'horizon bibliographique concernant les matériaux conducteurs protoniques et les modèles de conduction proposés. Nous nous intéresserons d'une part aux matériaux ne présentant pas de liaisons hydrogène et susceptibles de conduire l'hydrogène à haute température et d'autre part, d'une manière plus complète, aux composés dans lesquels il existe un réseau de liaisons hydrogène.

II.2. Conduction protonique dans des oxydes

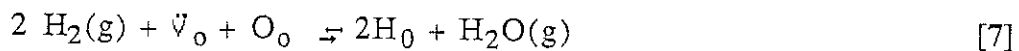
La dilution de l'hydrogène dans des oxydes lacunaires a été étudiée par Stotz et Wagner (33). Ces auteurs présentent deux modèles :

- d'une part, l'introduction d'hydrogène dans l'oxyde s'effectue sous forme de protons interstitiels :



où \check{V}_o , H_i , O_o représentent respectivement une lacune d'oxygène, un proton interstitiel, et un oxygène placé sur un site normal du réseau.

- d'autre part, l'hydrogène pénètre dans la structure sous forme de protons hybrides H_o placés sur les sites correspondant aux lacunes d'oxygène.



L'écriture des lois d'actions de masse permet d'accéder aux concentrations respectives des protons interstitiels et hybrides :

$$[\text{H}_\text{i}] = K [\check{V}_\text{o}]^{1/2} \text{PH}_2\text{O}^{1/2} \quad [8]$$

$$[\text{H}_\text{o}] = K' [\check{V}_\text{o}]^{1/2} \text{PH}_2\text{O}^{1/2} \cdot \text{PO}_2^{-1/2} \quad [9]$$

L'étude de la conductivité protonique à haute température, d'abord observée dans SiO_2 , RuO_2 a trouvé un regain d'intérêt depuis les valeurs de conductivité relativement élevées annoncées dans les composés $\text{ThO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, La, Y}$) (34) et $\text{SrCeO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Sc, Y}$) (35-37). Ces derniers auteurs ont en particulier mis en évidence une conductivité mixte électronique-ionique dépendant à la fois du nombre de lacunes et des pressions partielles d'oxygène et de vapeur d'eau (figure 5).

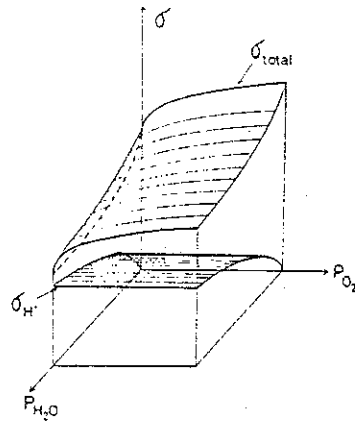


Figure 5 : Evolution de la conductivité totale et de la conductivité protonique (σ_H) en fonction de P_{O_2} et P_{H_2O} (36).

L'évolution de la conductivité est gouvernée par l'équilibre s'établissant entre la vapeur d'eau et l'oxygène d'une part et d'autre part les lacunes d'oxygène et les trous positifs suivant les réactions :



où \dot{h} représente un trou.

A faible pression de vapeur d'eau, l'équilibre [10] est prédominant et la conductivité observée est de type semi-conducteur p. Lorsque la pression partielle de vapeur d'eau devient plus importante, la concentration en trous décroît au profit de l'apparition de protons au sein de l'oxyde : on assiste alors à une diminution de la

conductivité totale et à la naissance d'une conductivité protonique, indépendante de la pression partielle d'oxygène et obéissant à une loi en $(P_{H_2O})^{1/2}$. Ce dernier point a permis à différents auteurs (34-36) d'attribuer la conductivité observée à un transport de protons de type interstitiel (cf. équation [8]).

Diverses applications des composés $SrCe_{1-x}Ln_xO_3$ (pile à combustible, capteur de pression, extraction d'hydrogène, etc...) ont été étudiés par Iwahara et al ((37) + 11 références). Le tableau 4 résume les valeurs de conductivité observées sur quelques composés de ce type.

Tableau 4 : Exemple de conducteurs protoniques haute température.

Composés	Conditions expérimentales	Nb. de transports	σ protonique $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Ref.
$Th_{0,85}La_{0,15}O_{1,925}$	T = 1400°C $P_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$ $P_{H_2} = 0,25 \text{ atm}$ $P_{H_2O} = 0,63 \text{ atm}$	~ 0,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	34
$SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\epsilon}$	T = 700°C $P_1(H_2O), P(O_2), Pt/oxyde/P_2(H_2O), P(O_2), Pt$ $P_1(H_2O) = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ $P_2(H_2O) = 6,03 \cdot 10^{-3}$ $P(O_2) = 4,49 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$	~ 0,95	$5 \cdot 10^{-3}$	36
	T = 700°C Idem, sauf $P(O_2) = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$	~ 0,6	$5 \cdot 10^{-3}$	36
$KTaO_3$ dopé Fe^{3+}	T = 300°C - Mesure sur monocristal - gaz humide	~ 1 ?	$1,5 \cdot 10^{-5}$	38

II.3. Conduction protonique dans les composés comportant un réseau de liaisons hydrogène

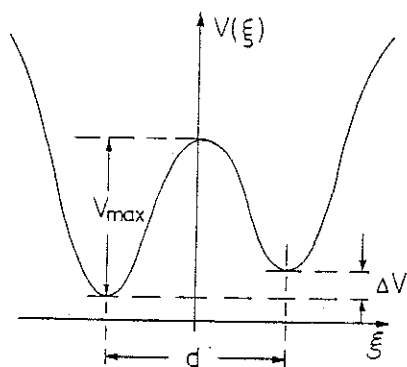
II.3.1. Introduction

Les valeurs de conductivité assez élevées observées dans un certain nombre de composés hydrogénés ont amené de nombreuses équipes à étudier ce type de matériau et à rechercher le composé "idéal", bon conducteur à basses températures et stable thermiquement. Si, comme nous l'avons vu précédemment, le déplacement du proton H^+ par sauts discrets d'un minimum de potentiel à l'autre ne peut expliquer une conductivité élevée à basses températures, l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène a permis de proposer de nouveaux modèles de conduction.

II.3.2. Modèles de conduction

II.3.2.1. Mouvement coopératif et modèle de Grotthus

La liaison hydrogène reliant deux molécules d'eau peut être décrite par un potentiel comportant deux minima correspondant aux deux positions d'équilibre possibles le long de la liaison (cf. figure 6).



- ξ : distance le long de la liaison hydrogène
- d : distance entre les deux positions d'équilibre
- V_{\max} : hauteur maximum de la barrière de potentiel
- ΔV : différence énergétique entre les deux positions

Figure 6 : Potentiel décrivant une liaison hydrogène (39).

Le passage du proton d'une position d'équilibre à l'autre a été décrit par de nombreux auteurs (39) en faisant appel soit à un phénomène classique activé

thermiquement soit à un effet tunnel à travers la barrière de potentiel. La probabilité de transfert dans ce dernier processus est directement reliée à la distance séparant les deux positions d'équilibre et sera d'autant plus importante que la liaison hydrogène sera courte. Intervenant de manière coopérative dans un réseau de liaison hydrogène, ce mouvement du proton va correspondre à un transfert de charge suivant le schéma (figure 7):

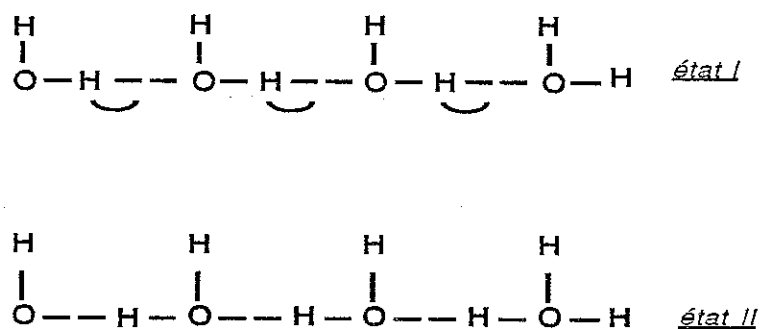


Figure 7 : Déplacement du proton par migration du proton le long de la liaison hydrogène.

Ce processus peut être interprété à la fois comme un mouvement coopératif des protons le long de la chaîne et comme le déplacement simultané d'un défaut ionique H_3O^+ vers la droite et d'un défaut OH^- vers la gauche. Si ce type de mouvement peut expliquer un comportement diélectrique, il ne peut à lui seul justifier une conduction ionique continue. En effet, après transfert le long des liaisons hydrogène, la chaîne dans l'état II est polarisée et aucune conduction de proton n'est alors possible de la gauche vers la droite.

Il est donc nécessaire de faire appel à un deuxième processus de réorientation des molécules suivant le schéma (figure 8):

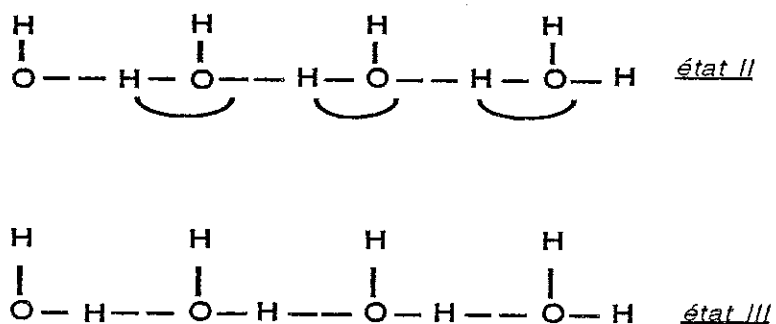


Figure 8 : Déplacement du proton par réorientation des molécules.

Ce processus de réorientation correspond à un transport de charge positive de la gauche vers la droite. Il peut être décrit de deux façons :

- d'une part comme une réorientation collective des molécules de la chaîne,
- d'autre part comme la propagation de défauts le long de la chaîne : en effet, dans un réseau neutre de liaisons hydrogène, la rotation d'une molécule est associée à la création d'une liaison hydrogène occupée par deux protons (défaut D) et d'une liaison hydrogène inocuée (défaut L). la figure 8 correspond donc au développement simultané et opposé d'un défaut de type D et d'un défaut de type L, appelé défaut de Bjérum.

Comme le saut des protons le long des liaisons hydrogène, la réorientation ne permet pas un courant continu le long de la chaîne. La conduction ne peut s'effectuer que par la combinaison de ces deux mécanismes. En effet, l'état III, obtenu après réorientation correspond à l'état initial I : la chaîne est réamorcée, le déplacement du proton par saut est alors possible. Ce type de mécanisme constitué d'une succession de sauts de protons et de rotation de molécules d'eau - ou d'associations de défauts ioniques et de défauts de type D et L - est analogue au modèle de Grotthus utilisé pour décrire la conduction protonique dans les solutions aqueuses. Dans ces dernières, la conduction est essentiellement gouvernée par le phénomène de réorientation, le transfert du proton d'une molécule à l'autre s'effectuant très rapidement (40). Ainsi l'énergie d'activation observée pour l'eau (11kJ/mole) est très proche de celle estimée pour une réorientation.

Ce modèle admet donc que seul le proton est susceptible de se déplacer. Chaque molécule d'eau présente dans la chaîne agit à la fois comme un donneur ou un accepteur de proton suivant la réaction :



La conductivité dans un tel modèle est donc directement dépendante des caractéristiques cristallographiques et énergétiques du réseau de liaisons hydrogène. On peut donc définir à priori les conditions requises pour une conduction protonique de ce type :

- La conductivité est favorisée par l'existence d'un réseau acide ou basique et par la présence dans ce dernier de lacunes (liaisons hydrogène non occupées) qui permettent un mécanisme de Grotthus de type lacunaire (41) ne nécessitant pas la création de défauts D.

- Le réseau de liaison hydrogène doit permettre à la fois une réorientation des molécules et un transfert intermoléculaire aisés. Cette exigence est à priori difficile à réaliser : en effet, d'une part la réorientation des molécules d'eau nécessite la rupture des liaisons hydrogène et donc des liaisons faibles et d'autre part la probabilité de transfert du proton sera d'autant plus élevée que la distance de la liaison sera courte.

Il a été fait appel à ce type de mécanisme pour expliquer les propriétés électriques, et en particulier la dépendance de ces dernières avec le degré d'hydratation pour une grande majorité de matériaux hydratés (42). Il s'est ainsi développé différents modèles, dérivés du modèle de Grotthus, adaptés à des cas particuliers.

II.3.2.2. Conduction par porteurs

Ce mécanisme, proposé dans un certain nombre de matériaux, fait appel à un déplacement par "hopping" d'espèces polyatomiques chargées (H_3O^+ , NH_4^+ , OH^- ...). Ce type de conduction est donc proche de la conduction ionique "classique" décrite lors du premier chapitre et nécessite l'existence de lacunes ioniques et de tunnels ou de plans de conduction dans la structure cristallographique. La migration de ce type d'entité est à priori limitée d'une part par l'existence des liaisons hydrogène qui vont tendre à fixer l'ion porteur avec la charpente et d'autre part par la présence d'ions ou d'espèces ioniques pouvant intervenir dans des réactions "acido-basiques" avec l'ion mobile (par exemple H_2O avec H_3O^+ , NH_3 avec NH_4^+ , etc...).

Un tel mécanisme de conduction a donc été proposé essentiellement dans des composés de type zéolithique ou dans le cas de l'alumine β à température élevée (43).

II.3.2.3. Modèle véhiculaire

Le modèle véhiculaire a été introduit récemment par Kreuer et al dans le cas de $\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (HUAs) forme basse température (44) et des zéolithes NH_4^+ (45). Ce mécanisme considère la migration simultanée et opposée d'un ion complexe porteur d'hydrogène (H_3O^+ , NH_4^+) et d'espèces neutres (H_2O). Contrairement au modèle des ions porteurs, ce modèle ne nécessite pas la présence de lacunes : le déplacement s'effectue en effet de manière coopérative (par exemple par échange dans un groupement circulaire de molécules d'eau). Ce modèle est donc essentiellement caractérisé par (44) :

- la conductivité du "véhicule porteur de protons"
- la diffusion de la molécule neutre
- l'énergie de liaison du proton au véhicule.

Les arguments pour justifier ce nouveau modèle dans le cas de HUAs(BasseTempérature) sont de plusieurs ordres :

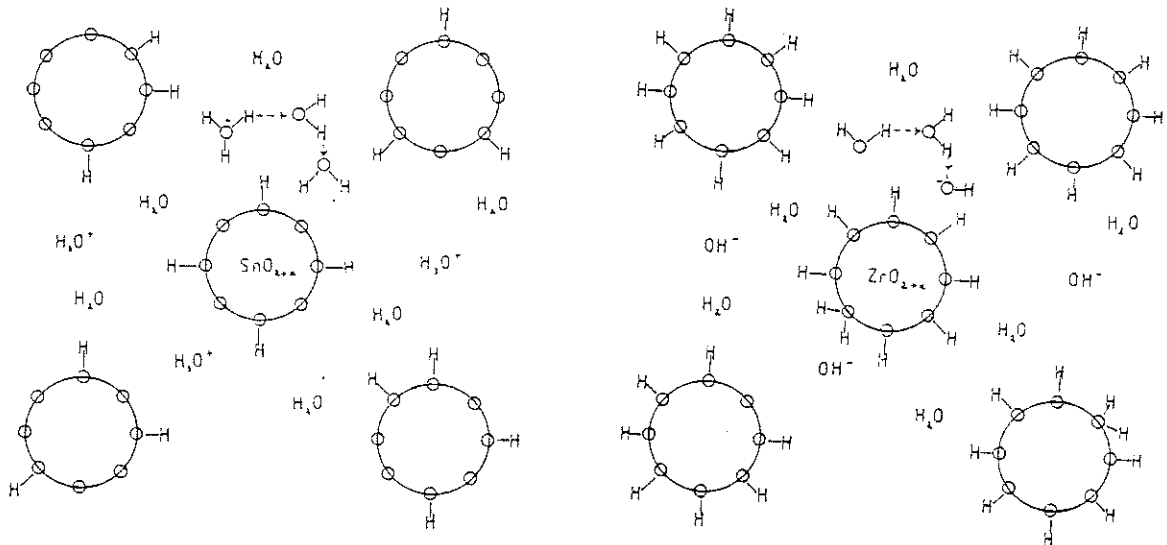
- l'étude par RMN de ce matériau a mis en évidence l'existence de deux modes de rotation de H_3O^+ ou H_2O et d'un mode de diffusion translationnelle. L'énergie d'activation et les fréquences de saut observées pour ce dernier phénomène sont proches des valeurs calculées à partir des mesures de conductivité.
- l'étude de la diffusion de l'eau effectuée par diffusion du traceur ^{18}O a permis d'accéder par la relation de Nernst-Einstein à des valeurs de conductivité théoriques proches de celles observées expérimentalement.

Il est encore un peu tôt pour affirmer que ce modèle peut s'appliquer de manière universelle. Il faut toutefois remarquer que ce mécanisme est lié à une notion de désordre et donc à une instabilité thermique. Ceci n'est guère encourageant pour la découverte d'une conductivité protonique élevée dans un matériau stable...

II.3.2.4. Conduction quasi-liquide

La conductivité de type quasi-liquide a été utilisée en particulier pour décrire le comportement électrique d'argiles très hydratées (46) ou de composés très mal cristallisés, en équilibre avec une matrice liquide (47,48). Dans ce modèle, le transport de charge est plus assuré par la surface des grains ou par le liquide séparant les cristallites que par le composé lui même.

England et al (47) proposent une structure chimique des composés $ZrO_2.nH_2O$ et $SnO_2.nH_2O$ décrite par la figure 9.



9a.

9b.

Figure 9 : Représentation schématique de la structure de SnO_2, nH_2O (a) et ZrO_2, nH_2O (b) (47).

Ces matériaux sont composés de cristallites de très faible diamètre ($\sim 25 \text{ \AA}$) pour lesquels les phénomènes surfaciques interviennent de manière prédominante. Ainsi, les particules d'oxyde sont en équilibre avec une solution intragranulaire. Suivant l'état de protonation de la surface de ces grains, la matrice liquide peut être soit acide (figure 9a) soit basique (figure 9b). Le composé volumique n'est alors plus réellement un conducteur ionique mais un fournisseur ou un récepteur de protons, la phase liquide assurant le transport de charge. Dzimitrowicz et al (48) ont étendu ce modèle à différents oxydes de Sb, Th, In, Al, Cr et Ga (cf. tableau 5), tous très mal cristallisés, et ont souligné l'importance fondamentale de l'électronégativité des cations en présence sur les propriétés électriques de ces composés. Ces dernières sont bien sûr très dépendantes du degré d'hydratation et ne permettent guère d'utiliser ces matériaux à des températures élevées.

Ce type de modèle amène à évoquer la conduction surfacique et sa dépendance avec l'humidité. Sur un plan historique, on peut constater que ce problème a été étudié de façon assez importante dans les années 1950 sur les composés hydrogénés et en particulier sur les aluminosilicates. L'avènement des "superconducteurs protoniques" a été marqué par la

publication de nombreux articles dans les années 1970 faisant part de valeurs de conductivité souvent importantes sans préciser les conditions d'hygrométrie ce qui rend difficile les comparaisons d'un auteur à l'autre. Ce n'est que très récemment qu'un certain nombre de travaux (49-52) ont remis en cause l'existence même d'une conduction protonique volumique dans certains matériaux en faisant appel à une conduction de type surfacique ou quasi-liquide. Ce problème sera évoqué d'une manière plus complète dans la suite de ce mémoire.

II.3.2.5. Conclusions

Les quatre modèles énoncés ci-dessus sont les mécanismes les plus couramment décrits dans la littérature. A ceux-ci viennent s'ajouter différents modèles qu'il n'est pas possible de décrire de façon complète : on peut citer par exemple des mécanismes de sauts de protons dans NH_4IO_3 , 2HIO_3 (53) ou dans un aluminosilicate (54) ou de transport protonique par l'intermédiaire de liaisons π délocalisées (55-56).

Cette situation montre combien ce domaine de la physique du solide reste mal compris malgré l'utilisation de techniques d'étude très sophistiquées (diffraction des RX et des neutrons, RMN, effet RAMAN, spectrométrie infrarouge, diffusion quasi-élastique des neutrons). Ainsi n'existe-t-il pas de théorie universellement reconnue mais des modèles qui s'appliquent dans certaines conditions à des matériaux particuliers et qui font l'objet de controverses assez vives. En particulier, aucune des techniques citées plus haut n'a réellement permis de trancher entre ces différents modèles.

II.4. Matériaux conducteurs protoniques

II.4.1. Introduction

Parmi les revues de synthèse concernant les conducteurs protoniques, il faut citer les articles de Glasser (57) et de Bruinik (58) pour les travaux antérieurs à 1970, et les revues de Poulsen (32) et Colomban (59) pour ces 15 dernières années. Les deux paragraphes qui vont suivre correspondent à ces deux époques et traiteront d'une part des "conducteurs protoniques classiques", caractérisés par une conductivité relativement faible et qui ont fait l'objet d'études essentiellement théoriques et d'autre part des nouveaux "superconducteurs protoniques" pour lesquels diverses applications sont envisagées.

II.4.2. Les "conducteurs protoniques classiques"

La figure 10 donne un aperçu des caractéristiques électriques d'un certain nombre de composés.

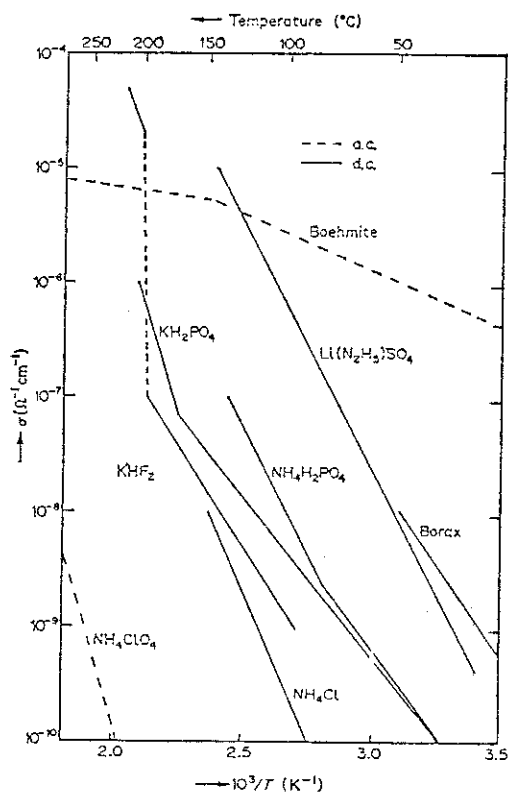


Figure 10 : Conductivité protonique de quelques composés (58)

— Mesures en courant continu

----- Mesures en courant alternatif

Les matériaux les plus étudiés depuis 50 ans ont été certainement la glace (57), la bohémite (60) et KH_2PO_4 (57). En ce qui concerne la glace, deux modèles radicalement opposés sont présentés :

- D'abord une théorie dite de Bjerum, décrite au paragraphe II.3.2.1. où la conductivité est assurée par une association de défauts D et L et de défauts ioniques. La mobilité très importante des protons dans la glace, mesurée dans un premier temps, a ainsi amené à parler de semi-conduction protonique (57).
- Trois articles de Von Hippel et al (61-63) ont remis en cause cette interprétation en parlant au contraire d'isolant intrinsèque, la conductivité observée étant

induite par la conversion de défauts D et L en défauts ioniques au niveau des électrodes.

II.4.3. Les superconducteurs protoniques

II.4.3.1. Introduction

La notion de superconducteur protonique reste, comme celle des superconducteurs ioniques, un peu vague. Pour simplifier, on peut considérer un composé comme un superconducteur protonique quand sa conductivité atteint $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à l'ambiante, sachant toutefois que la plupart des applications potentielles nécessite une conduction protonique de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

De nombreux auteurs ont proposé des classifications de ces composés suivant différents critères (structure cristallographique, propriétés physico-chimiques, type de conduction...). Dans les trois paragraphes qui vont suivre, nous utiliserons le schéma proposé par Jensen (64) qui distingue trois classes :

- Classe I : particules hydratées reliées entre elles par une matrice liquide.
- Classe II : matériaux en couches, séparées par des molécules d'eau.
- Classe III : matériaux présentant une structure cristalline parfaitement définie et tridimensionnelle.

II.4.3.2. Particules hydratées

Cette catégorie de matériaux, dont les caractéristiques sont résumées tableau 5, est constituée essentiellement par les composés étudiés par England et al (47-48) déjà cités paragraphe II.3.2.4. Les principales propriétés de ces matériaux sont :

- un degré de cristallinité et une stabilité thermique très faibles
- une conductivité électrique souvent très importante mais très dépendante de la taille des grains, de l'hygrométrie et du mode de préparation
- une reproductibilité de préparation et de caractérisation incertaine
- une mise en forme aisée par simple pressage à froid.

Malgré des caractéristiques électriques et surtout mécaniques séduisantes, ces composés voient leur domaine d'application limité par des conditions drastiques de stabilités thermique et hygrométrique.

Tableau 5:
Conducteurs protoniques de type particules hydratées

Composés	T _K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	E _a kJ mol ⁻¹	Remarque	Ref.	
ZrO ₂ .1,75H ₂ O	300	2	10 ⁻⁵	33,7	Mesures effectuées entre 0 et 40°C. Echantillon encapsulé	47
SnO ₂ .2H ₂ O	300	4,1	10 ⁻⁴	23,1		
ThO ₂ .4,2H ₂ O	293	2,5	10 ⁻⁴	20,3	Mesures effectuées entre -25°C et 20°C	
In(OH) ₃ .1,42 H ₂ O	293	3,5	10 ⁻³	24,1	Echantillon encapsulé	48
Al(OH) ₃ .H ₂ O	293	~ 6	10 ⁻⁸	36,3	Conductivité dépendant de l'hydratation	
Ga ₂ O ₃ .4,15H ₂ O	293	~ 1,3	10 ⁻⁴	33,2		
Sb ₂ O ₅ .5,43H ₂ O	293	7,5	10 ⁻³	16,4	Structure pyrochlore très mal cristallisée Echantillon encapsulé	48
Sb ₂ O ₅ .nH ₂ O	293	1,5	10 ⁻³ (Rh = 20)	-	Dépendance de la conductivité avec l'hygrométrie Instable au-dessus de 30°C Mesure en DC	65
		5,6	10 ⁻³ (Rh=100)			
α Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	293	4,3	10 ⁻⁵ (Rh=40)	20,2	Dépendance de la conductivité avec l'hygrométrie Instable au-dessus de 110°C Mesure en DC	
		2,8	10 ⁻⁴ (Rh=100)			
α Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	293	7	10 ⁻⁵	24	Echantillon mal cristallisé	51
		5	10 ⁻⁶	26	Conductivité dépendant du mode de préparation Echantillon cristallisé	
Nafton	293	10 ⁻² - 10 ⁻³	~ 20		Polymère commercial. Conductivité de type quasi liquide dépendant du degré d'hydratation. Prix de revient élevé.	66

II.4.3.3. Composés en couche

Sont résumées tableau 6 les propriétés caractéristiques des composés conducteurs protoniques de structure bidimensionnelle. Nous traiterons en particulier du cas de deux familles actuellement très étudiées.

• La découverte d'une conductivité élevée dans les composés $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP) et $\text{H}_2\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HUAs) en 1977 (67) a marqué un renouveau d'intérêt pour les superconducteurs protoniques. Ainsi n'est-il pas possible de rendre compte ici du nombre considérable d'articles parus à ce sujet. Les mesures de conductivité mettent en évidence une transition électrique à une température T_C égale à 274K (HUP) et 301K (HUAs). L'interprétation de la conductivité élevée observée à haute température ($T_C < T < \sim 330\text{K}$) fait encore l'objet actuellement de controverses assez vives. On peut ainsi discerner deux écoles :

* D'une part Shilton et Howe (41) attribuent ces propriétés électriques élevées à un mécanisme de Grotthus (cf. chapitre II.3.2.1.) facilité par la structure cristallographique de HUP (ou HUAs). Cette dernière représentée figure 11 est constituée de plans $[\text{UO}_2\text{PO}_4]^-$ séparés par des plans de molécules d'eau reliées entre elles par les liaisons hydrogène.

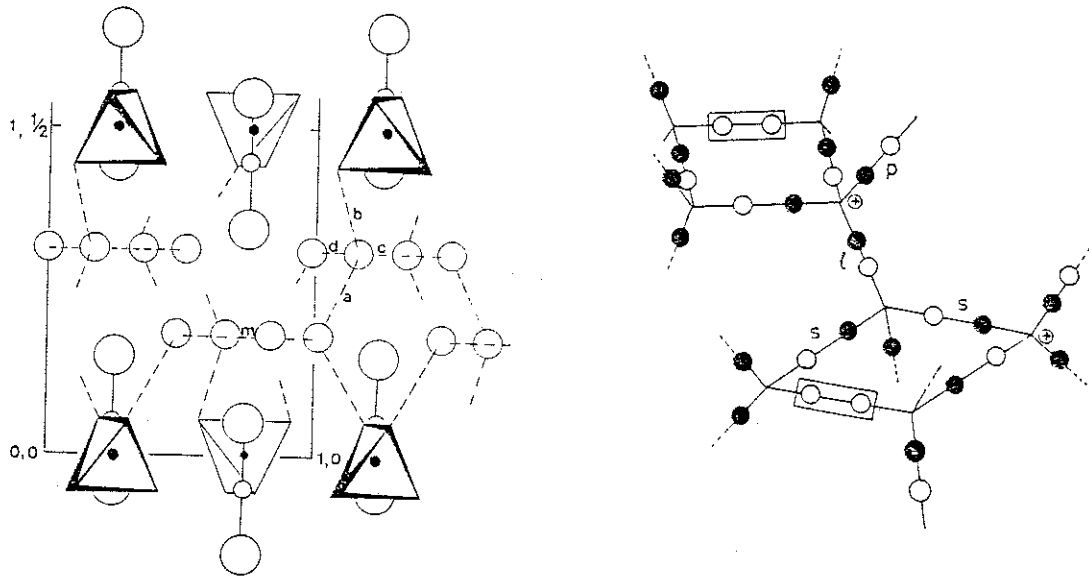
La distribution des molécules d'eau et des liaisons hydrogène formant des carrés reliés entre eux (figure 11b) permet l'existence d'un nombre important de liaisons hydrogène inoccupées (1 sur 10). Ces lacunes rendent possible un mécanisme de Grotthus lacunaire (figure 12).

Ce type de modèle semble confirmé par des études de RMN (73) et de diffraction inélastique des neutrons (74).

D'autre part, à partir d'études par spectroscopie RAMAN, Infrarouge et RMN, Pham-Thi, Colombari et al (75-77) attribuent la conductivité de HUP à la superposition d'un mécanisme majoritaire de type véhiculaire, déjà introduit par Kreuer et al (44) pour HUAs basse température et d'un mécanisme de Grotthus minoritaire.

Tableau 6:
Conducteurs protoniques de structure bidimensionnelle

Composés	T _K	σ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	E _a kJ mol ⁻¹	Remarques	Ref.
H ₂ O ₂ PO ₄ ·4H ₂ O	290	4 · 10 ⁻³ poudre	30	Conductivité intrinsèque de type Grothuis	41,67,68
		6 · 10 ⁻³ cristal			
H ₂ O ₂ AsO ₄ ·4H ₂ O	290	1,3 · 10 ⁻⁴ poudre	40	Conductivité extrinsèque provenant d'un lavage insuffisant de la poudre	49
	310	6 · 10 ⁻³ poudre	31	Conductivité intrinsèque de type Grothuis Conductivité mesurée en-dessous de la température de transition Ordre des liaisons hydrogène ?	69
	250	1,4 · 10 ⁻⁶			
	310	6,4 · 10 ⁻³	26	Conductivité extrinsèque de type liquide	50
250	1,45 · 10 ⁻⁶	61,6	Conductivité intrinsèque de type véhiculaire	45	
β "-Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₄ H ⁺	300	4 · 10 ⁻⁶	19,3	Conductivité intrinsèque de type Grothuis-mesurée à 5 · 10 ⁻³ par 71 Conductivité par protons H ₃ O ⁺ - stable à 600 K	70
	600	1,5 · 10 ⁻⁴	57,8		
β "-Al ₂ O ₃ (H ₂ O) _n NH ₄ ⁺	300	3 · 10 ⁻⁵	23,1	Stable jusqu'à 600 K. Conduction par NH ₄ ⁺ ?	78
	293	2 · 10 ⁻⁶	62,72	Composés assez mal cristallisés. Stabilité thermique assez faible Se compacte aisément	80
Zn ₂ Cr(OH) ₈ OH ₂ H ₂ O Zn ₂ Cr(OH) ₆ Cl ₂ H ₂ O		3,5 · 10 ⁻⁵			
Montmorillonite H ⁺ Montmorillonite Al-H ⁺	293	1-4 · 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁴ à 10 ⁻²		Conduction de type quasi-liquide	81



11a.

11b.

Figure 11 : 11a. plans de $[UO_2PO_4]^-$ séparés par un plan de molécules d'eau(72)
11b. réseau de liaisons hydrogène à l'intérieur des plans de molécules d'eau (seuls sont représentés les protons \circ et les lacunes \circ) (41).

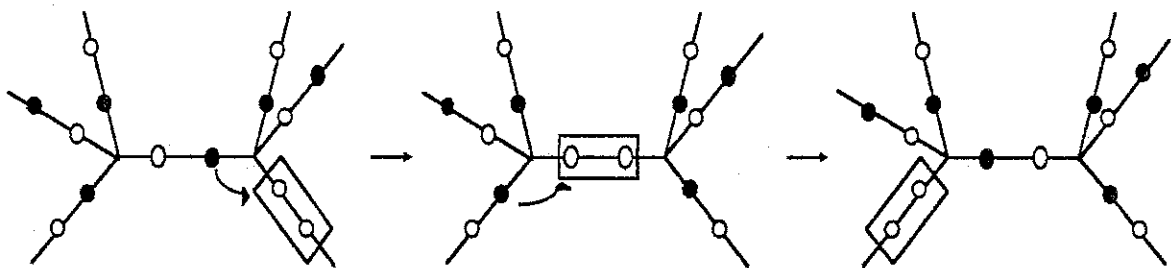


Figure 12 : Déplacement de charge par un mécanisme de Grotthus lacunaire dans HUP (41).

* La seconde approche du problème HUP/HUAs consiste à décrire les propriétés électriques de HUP comme un phénomène essentiellement extrinsèque consécutif à une conductivité s'effectuant soit dans la solution mère d'acide phosphorique adhérant aux grains (49) soit dans l'eau fournie par l'équilibre HUAs (tétragonal)/HUAs (rhomboédrique) + liquide (50).

Les caractéristiques de HUP sont assez proches des particules hydratées, c'est-à-dire :

- conductivité élevée à l'ambiante $\sigma \sim 4.10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- stabilité thermique insuffisante (déshydratation à partir de 40-50°C)
- mise en forme aisée.

• La seconde famille de matériaux actuellement encore très étudiés est constituée par les alumine β et β'' . Les composés de formule $\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ déjà cités au chapitre I.4. cristallisent suivant deux formes β et β'' .

L'échange de Na^+ par H_3O^+ ou NH_4^+ a permis de mettre en évidence une conductivité protonique supérieure dans le composé de structure β'' . Ces matériaux, dont la conductivité est 10 à 100 fois plus faible que celle observée dans HUP présentent un double intérêt.

* Ces composés sont caractérisés par une stabilité thermique beaucoup plus importante que la plupart des autres conducteurs protoniques qui permet d'envisager des applications jusqu'à 250 à 300°C.

* La possibilité de fabriquer des cristaux de ces composés a permis d'effectuer des études très complètes afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction. Ainsi, les modèles invoqués pour l'alumine β'' en particulier font appel à une conductivité de type Grotthus jusqu'à 600K (79) et à une conductivité par H_3O^+ à des températures plus élevées (70).

L'exemple de ces deux familles de composés est significatif de la difficulté de concilier dans un même matériau une conductivité protonique et une stabilité thermique élevées.

II.4.3.4. Composés tridimensionnels

Les composés de structure tridimensionnelle, dont quelques exemples sont donnés tableau 7, sont caractérisés par un certain nombre de points communs :

- une structure cristallographique ouverte (zéolithes, pyrochlore lacunaire)
- la présence d'eau structurale
- une conductivité dont la loi en température est gouvernée essentiellement par la déshydratation qui intervient sans destruction du squelette
- une dépendance marquée de la conductivité avec l'hygrométrie
- une mise en forme difficile.

Ce dernier point constitue un sérieux problème de caractérisation lors des mesures électriques et pose ainsi le problème de la conductivité intergranulaire souvent évoquée mais assez peu quantifiée. La stabilité structurale de la charpente tridimensionnelle est généralement plus importante que celle des composés bidimensionnels (à l'exception de l'alumine β/β'') et la conductivité n'est plus limitée par la destruction du matériau mais par une déshydratation souvent zéolithique : il faut souligner encore une fois le compromis difficile entre d'une part une eau faiblement liée nécessaire à une conductivité protonique élevée et d'autre part une stabilité thermique importante.

Tableau Z:
Conducteurs protoniques de structure tridimensionnelle

Composés	T	σ	E_a	Remarques	Ref.
	K	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	kJ mol^{-1}		
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}(\text{PWA})$	293	$1,7 \cdot 10^{-1}$	~ 17	Température d'utilisation limitée à 40°C. Degré d'hydratation dépendant de l'hygrométrie. Propriétés électrochromes. Corrosif	82,83
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}(\text{PWA})$	293	$1,8 \cdot 10^{-1}$	~ 17		
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	293	$5 \cdot 10^{-3}$	43	Conduction quasi-liquide ?	84
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	293	$3 \cdot 10^{-2}$	43		
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Pyrochlore	298	$3,2 \cdot 10^{-3}$	19,2	Conductivité très dépendante de l'humidité, de type Grothuis	85
$\text{HTaO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Pyrochlore	298	$1,4 \cdot 10^{-4}$	25		
$\text{HNbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Pyrochlore	298	$1,5 \cdot 10^{-4}$	21		
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ "cubique"	298	$8,7 \cdot 10^{-4}$	38		
$\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$	298	$2 \cdot 10^{-4}$	40,4		86
$\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$	298	10^{-7}	66,4		
$\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ alunite	293	$3 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-9}$	-	Conductivité intergranulaire très dépendante de l'hygrométrie	87
H-Nauroilite	300	10^{-7} - 10^{-5}	-	Conductivité très dépendante de l'humidité	88
H-Mordenite	300	10^{-3} - $5 \cdot 10^{-5}$	-		
NH_4 -sodalite- $n\text{H}_2\text{O}$	293	$2 \cdot 10^{-4}$	-	Conductivité de type véhiculaire dépendant du taux d'hydratation des zéolithes	46
NH4- zéolithe A	293	$2 \cdot 10^{-3}$	22		

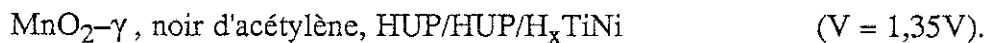
II.5. Applications

L'utilisation des conducteurs protoniques comme électrolyte solide présente un certain nombre d'avantages :

- une conductivité élevée à basse température permettant la conception de système tout solide à l'ambiante
- une utilisation aisée ne nécessitant pas en particulier des conditions d'encapsulation aussi drastiques que celles des conducteurs au Lithium
- l'utilisation de matériaux d'électrodes connus et déjà employés pour les électrolytes aqueux (MnO_2)
- enfin la possibilité d'utiliser un combustible abondant et peu onéreux : l'hydrogène.

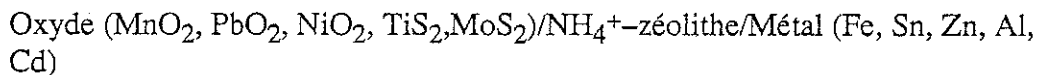
Les applications des conducteurs protoniques ont donc trouvé leur place dans le domaine de la production de l'énergie. On peut donc citer :

- les travaux de Kahil (89) et de de Lamberterie (90) concernant le système tout solide :

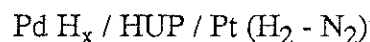


- le brevet de Mohri et Motoo (91) concernant le même type de cellule généralisée à différents matériaux (anode : MnO_2 , WO_3 , TiS_2 , NbS_2 , VS_2 , CrO_2 - électrolyte : HUP, Sb_2O_5 , nH_2O , PWA... - cathode : $TiNiH_x$, $LaNi_5$, $CaNi_5$, etc)

- les travaux de Kreuer et al (46,92) traitant des cellules voltaïques



- l'utilisation de conducteurs protoniques comme capteur de pression partielle d'hydrogène a été étudiée en particulier par Velasco et al (93) et Lunsgaard et al (94) dans des systèmes du type :



Diverses cellules électrochromes utilisant des électrolytes solides-conducteur protonique ont été proposées avec différentes configurations :

Graphite / PWA / SnO₂ (95) (PWA est à la fois électrochrome et électrolyte)

In₂O₃ / H_xWO₃ / PWA / WO₃ / In₂O₃ (96)

H_xWO₃ / αZrHPO₄ / WO₃ (96)

ITO / H_xWO₃ / HUP / H_yWO₃ / ITO (97)

Enfin citons les travaux de Nicholson et al concernant l'électrolyse de la vapeur d'eau en utilisant des céramiques compactes d'alumine β''(98) et de (NaH)₅GdSi₄O₁₂ (99).

III. RECHERCHE DE NOUVEAUX CONDUCTEURS PROTONIQUES

III.1. Objectifs

Le sujet de cette thèse entre dans le cadre des recherches menées actuellement sur les électrolytes solides par le Groupement Scientifique "Stockage Electrochimique de l'Energie". Notre travail au sein de ce groupe consistait à rechercher de nouveaux composés possédant à la fois une conductivité protonique élevée ($>10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et une stabilité chimique et thermique supérieure aux matériaux actuellement étudiés (HUP, PWA, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \dots$).

III.2. Critères de choix

L'étude de la bibliographie résumée lors des deux chapitres précédents permet de dégager plusieurs facteurs importants :

- l'eau joue un rôle prépondérant dans les propriétés électriques et thermiques des conducteurs protoniques. La caractérisation de ces matériaux semble difficilement reproductible sans un contrôle correct des conditions expérimentales d'hygrométrie.
- la conductivité protonique semble favorisée par :
 - * une faible stabilité thermique et un degré de cristallinité peu élevé ;
 - * dans le cas des matériaux bien cristallisés, une structure cristallographique "ouverte" (présence de plans ou de tunnels de conduction) dans laquelle viennent se placer des molécules d'eau peu liées ;
 - * la présence d'un réseau continu de liaisons hydrogène ;
 - * l'existence de couples acido-basique $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ susceptibles de favoriser une conduction de type Grotthus ou véhiculaire ;
 - * la présence dans la structure de cations électronégatifs donnant au composé un caractère acide ;
 - * des degrés d'hydratation et d'hygrométrie importants.

On peut ainsi considérer qu'il se dégage deux types d'écoles : d'une part les travaux concernant des matériaux très instables, caractérisés par des mesures de conductivité essentiellement effectuées en dessous de l'ambiante (PWA, HUP,

αZrHPO_4 ...) et d'autre part les études consacrées à des composés plus stables thermiquement possédant des squelettes cristallins robustes.

III.3. Choix des matériaux étudiés

La recherche de nouveaux matériaux conducteurs protoniques étant un sujet nouveau au laboratoire, nous avons préféré nous intéresser dans un premier temps à des composés cristallisés dont la caractérisation est facilitée par notre environnement scientifique et qui présentent une stabilité thermique importante. Ainsi, compte-tenu des critères précédemment exposés nous avons étudié trois types de composés :

- d'une part, en collaboration avec X. Turrillas, du laboratoire de Matériaux et de Génie Physique de l'E.N.S.I.E.G., nous nous sommes intéressés aux antimoniates de structure pyrochlore et plus particulièrement au composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La structure de type pyrochlore a fait l'objet de nombreuses études en relation en particulier avec les propriétés de conduction ionique. La présence de Sb^{5+} et de Te^{6+} , caractérisés par une électronégativité élevée, permet de prévoir une acidité de Brönsted et donc une conductivité importantes.
- la sodalite " NaOH ", $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot x\text{NaOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ appartient à la série des zéolithes, très étudiée en particulier pour ses propriétés d'échanges d'ions. Molécules d'eau, atomes de sodium et groupements OH^- viennent se placer à l'intérieur de vastes cuboctaèdres engendrés par un enchaînement de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 , stable jusqu'à 600°C . Il est intéressant en effet d'étudier un matériau de type basique dans lequel la conductivité peut s'effectuer par l'intermédiaire de couples acido-basiques $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.
- la pharmacosidérite, $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3\text{OH}_4 \cdot 5-7 \text{H}_2\text{O}$, est un minéral dont la charpente cristallographique est constituée de groupements $\text{Fe}_4(\text{OH})_4\text{O}_{12}$, localisés aux sommets de la maille cubique et reliés entre eux par des tétraèdres (AsO_4) situés au milieu des arêtes. Cette configuration détermine de larges tunnels aux centres des faces et de vastes cavités au centre de la maille dans lesquels viennent s'insérer les molécules d'eau et l'atome de potassium. C'est cette structure très ouverte, ainsi que la possibilité de substituer l'atome de potassium par l'ion H_3O^+ , qui nous ont amenés à nous intéresser à ce composé

ou plutôt, - devant notre impossibilité à le synthétiser - à son homologue isostructural à l'aluminium : $K_x(H_3O)_{1-x}Al_4(AsO_4)_3OH_{4,5-7}H_2O$.

Afin de caractériser complètement ces matériaux et aussi afin de préciser la relation hygrométrie-conduction, nous avons effectué les mesures de conduction à hygrométrie et température contrôlées. La description de l'appareillage mis au point à cet effet fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

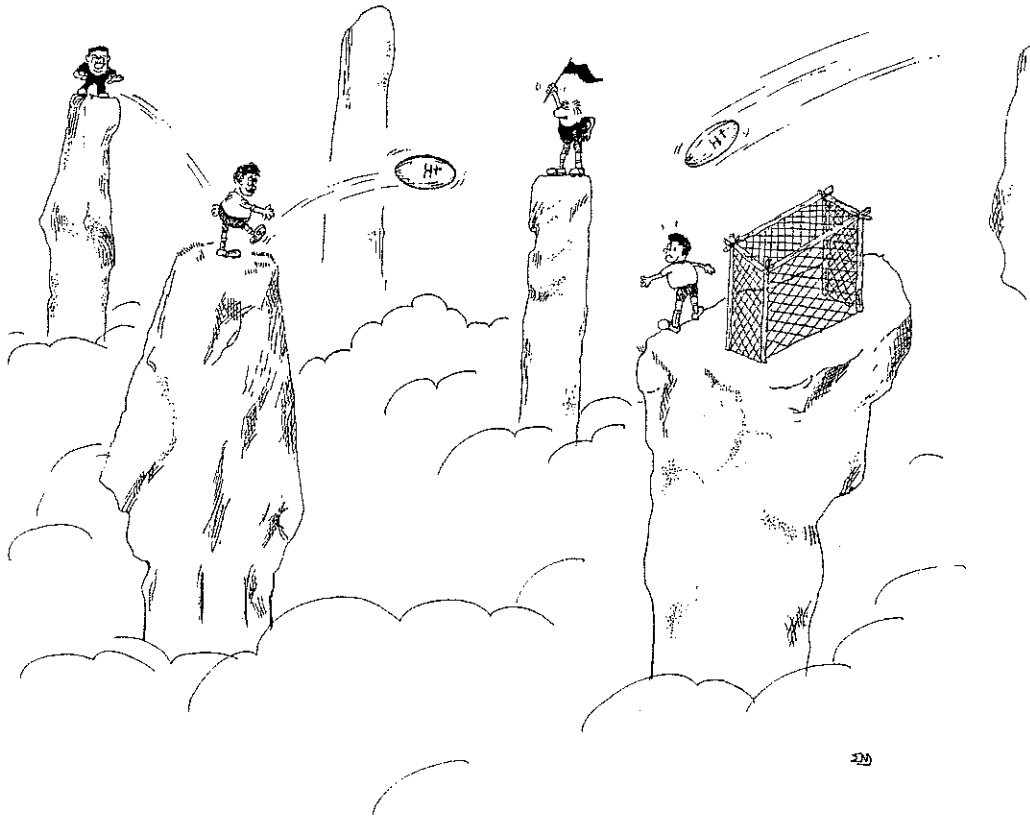
- (1) S. Skaarup - J. Materials Education (JME), Vol.6, 4, (1984), 667.
- (2) T. Minami - J. Non Cryst. Solids, 73, (1985), 273.
- (3) D. Ravaine - J. Non Cryst. Solids, 73, (1985), 287.
- (4) H.L. Tuller et M.W. Barsoum - J. Non Cryst. Solids, 73, (1985), 331.
- (5) M. Armand - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 745.
- (6) C.A. Angel - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 72.
- (7) F. Benière, M. Benière et M. Chemla - J. Phys. Chem. Solids, 31, (1970), 1205.
- (8) J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong et J.A. Kafalas - Mat. Res. Bull, 11, (1976), 203.
- (9) A. Kvist et A.M. Josefson - Z. Naturforsch, 23a, (1968), 625.
- (10) J.N. Bradley et P.D. Greene - Trans. Far. Soc. 62, (1966), 2069 et 63, (1967), 424.
- (11) J.J. Aubert - Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble, 1978.
- (12) H.Y. - P. Hong - Mat. Res. Bull, 13, (1978), 117.
- (13) C.C. Liang, A.V. Joshi et N.E. Hamilton - J. Electrochem. Soc., 8, (1978), 445.
- (14) A. Dib - Thèse USMG, Grenoble, 1985.
- (15) P. Mc Geehin et A. Hooper - J. Mat. Sci., 12, (1977), 1.
- (16) J.M. Chabagno - Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble, 1980.
- (17) T.M.A. Abrantes, L.J. Alcacer et C.I.C. Sequeira - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 315.
- (18) L.L. Yang, R. Huq et G.C. Farrington - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 291.
- (19) H.U. Beyeler - Physical Review Letters, 37, (1976), 1557.
- (20) J.R. Birk - Super ionic conductors, Mahan and Roth Editors, Plenum Press New-York, (1976),1.
- (21) Scheider - Power Source, 5, (1955), 651.
- (22) D.O. Raleigh - J. Appl. Phys., 41, (1970), 1876.
- (23) A. Pradel et M. Ribes - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 351.

- (24) W.B. Johnson et W.B. Warrell - Solid State Ionics, 5, (1981), 367.
- (25) M. Gauthier et al - J. Electrochem Soc., 132, (6), (1985), 1333.
- (26) J.P. Malugnani et al - Solid State Ionics, 2 et 10, (1983), 659.
- (27) K. Nagata et K.S. Goto - Solid State Ionics, 2 et 10, (1983), 1249.
- (28) G. Vitter - Thèse Docteur Ingénieur, USMG-INPG, Grenoble, 1980.
- (29) G. Vitter, P. Foster, M. Lahlou et F. J. Gutierrez-Montréal - Solid State Ionics, 2 et 10, (1983), 1273.
- (30) G. Velasco - Solid State Ionics, 2 et 10, (1983), 783.
- (31) O. Bohnke - Colloque National Matériaux II, Paris, 1986.
- (32) F.W. Poulsen - An introduction to proton Conduction in Solids, Riso National Laboratory, Roskilde, Danemark, 1980.
- (33) S. Stotz et C. Wagner - Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 70, (1966), 781.
- (34) D.A. Shores et R.A. Rapp - J. Electrochem. Soc., 119, (1972), 300.
- (35) H. Iwahora, T. Esoka, H. Uchida et N. Maeda - Solid State Ionics, 3/4, (1981), 359.
- (36) H. Uchida, N. Maeda et H. Iwahara - Solid State Ionics, 11, (1983), 117.
- (37) H. Iwahora, T. Esaka, H. Uchida, T. Yamauchi et K. Ogaki - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 1003.
- (38) W.K. Lee et A.S. Nowik - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 989.
- (39) J. Brickman - The Hydrogen Bond I, Chap. 4, p. 219, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- (40) B.E. Connay, J.O'M. Bockris et H. Linton - J. Chem. Phys. 24, (1956), 834.
- (41) A.T. Howe et M.G. Shilton - J. Solid State Chem., 28, (1979), 345.
- (42) K.D. Kreuer - Battery Meeting, Electrochemical Society, New Orleans, 1984.
- (43) G.C. Farrington et J.L. Briant - Fast Ion Transport in Solids, North Holland, New York, 1979.
- (44) K.D. Kreuer, A. Rabenau et R. Messer - Appl. Phys. , A 32, (1983), 45.
- (45) K.D. Kreuer, W. Weppner et A. Rabenau - Mat. Res. Bull, 17, (1982), 501.
- (46) S.H. Sheffield et A.T. Howe - Clays Mater. Res. Bull, 14, (1979), 929.

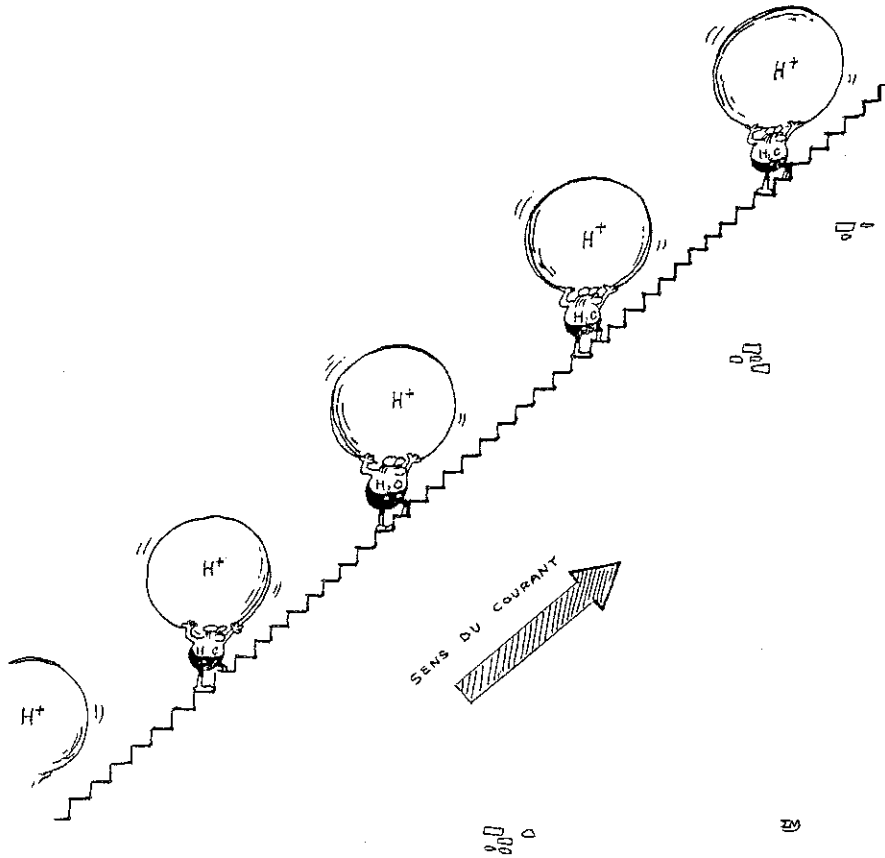
- (47) W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman et J.B. Goodenough - Solid State Ionics, 1, (1980), 231.
- (48) D.J. Dzimitrowicz, J.B. Goodenough et P.J. Wiseman - Mat. Res. Bull, 17, (1982), 971.
- (49) E. Skou, I.G. Krogh-Andersen, K.E. Simonsen et E. Krogh-Andersen - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1041.
- (50) K.D. Kreuer et A. Rabenau - Appl. Phys. , A 32, (1983), 155.
- (51) E. Krogh-Andersen, I.G. Krogh-Andersen, C. Knaggergard Moller, K.E. Simonsen et E. Skou - Solid State Ionics, 7, (1982), 301.
- (52) M. Casciola et D. Fabiani - Solid State Ionics, 11, (1982), 31.
- (53) P. Bordet, J.X. Boucherle, A. Santoro et M. Marezio - Solid State Ionics, à paraître.
- (54) J.C. Giuntini, A. Jobobker, J.V. Zanchetta - Solid State Ionics, 14, (1984), 249.
- (55) B.K.Sen et S. Sen - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1015.
- (56) B.K.Sen et S. Sen - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 1025.
- (57) L. Glasser - Chemical Review, 75(1), (1975), 21.
- (58) J. Bruinik - J. of Appl. Electrochem., 2, (1972), 239.
- (59) Ph. Colomban et A. Novak - Solid State Protonic Conductors for Fuel Cells and Sensors I, Odense University Press, (1982), Odense Danemark, p. 153.
- (60) J.J. Fripiat, H. Bosmans et P.G. Rouxhet - J. Phys. Chem., 71, (1967), 1097.
- (61) A. Von Hippel, B.B. Knoll et W. Westphal - J. Chem. Phys., 54, (1971), 134.
- (62) A. Von Hippel - J. Chem. Phys., 54, (1971), 145.
- (63) M.A. Maidique, A. Von Hippel et W Westphal - J. Chem. Phys., 54, (1971), 150.
- (64) J. Jensen - Solid State Protonic Conductors for Fuel Cells and Sensors I, Odense University Press, (1982), Odense Danemark, p. 3.
- (65) S. Yde Andersen, J.S. Lundsgaard, S. Malling et J. Jensen - Solid State Ionics, 13, (1984), 81.
- (66) R.C.T. Slade, A. Hardwick et P.G. Dickens - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1093.
- (67) M.G. Shilton et A.T. Howe - Mat. Res. Bull, 12, (1977), 701.
- (68) M.G. Shilton et A.T. Howe - J. Solid. State Chem., 34, (1980), 137.

- (69) A.T. Howe et M.G. Shilton - J. Solid. State Chem., 34, (1980), 149.
- (70) N. Baffier, J.C. Badot, Ph Colomban - Solid State Ionics, 2, (1980), 107.
- (71) G.C. Farrington et J.L. Briant - Mat. Res. Bull, 13, (1978), 763.
- (72) B. Morosin - Physics Letters, 65A (1), (1978), 53.
- (73) P.E. Childs et T.K. Halstead - Mat. Res. Bull, 13, (1978), 609.
- (74) C. Poinsignon, A. Fitch et B.E.F. Fender - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1049.
- (75) M. Pham Thi et G. Velasco - Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1055.
- (76) M. Pham Thi, Ph. Colomban et A. Novack - J. Phys. Chem. Solids, 46, (1985), 565.
- (77) Ph. Colomban, M. Pham Thi et A. Novack -Solid State Communication, 53, (1985), 747.
- (78) N. Baffier, J.C. Badot et Ph Colomban - Solid State Ionics, 13, (1984), 233.
- (79) M. Anne - Thèse d'Etat, USMG-INPG, Grenoble, 1985.
- (80) A. de Roy, J.P. Besse et P. Bondot - Mat. Res. Bull, 20, (1985), 1091.
- (81) S.H. Sheffield et A.T. Howe - Mat. Res. Bull, 14, 925.
- (82) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino et Y. Miyake - Chem. Letters, (1979), 17.
- (83) O. Nakamura, I. Ogino et T. Kodama - Solid State Ionics, 3 et 4, (1981),347.
- (84) A. Hardwick, P.G. Dickens et R.C.T. Slade - Solid State Ionics, 13, (1984), 345.
- (85) U. Chowdhry, J.R. Barkley, A.D. English et A.W. Sleight - Mat. Res. Bull, 17, (1982), 917.
- (86) Y. Piffard, M. Dion, M. Tournoux - C.R. Acad. Sci. Paris, t. 290, (23 juin 1980).
- (87) Y. Wing, M. Lal et A.T. Howe - Mat. Res. Bull, 15, (1980), 1649.
- (88) M. Lal, C.M. Johnson et A.T. Howe - Solid State Ionics, 5, (1981), 451.
- (89) H. Kahil - Thèse d'Etat, USMG-INPG, Grenoble, 1985.
- (90) P. de Lamberterie - Thèse USMG-INPG, Grenoble, 1985.
- (91) Mohri, Motoo (Sharp Kabushiki Kais A.) Brevet Européen EP 0156241A2.
- (92) K.D. Kreuer, W. Weppner et A. Rabenau - (Max. Planck Institut), Brevet Allemand DE 3127820 A1.

- (93) G. Velasco, J.Ph. Schnell, N. Nouailles et M. Croset - Solid State Protonic Conductors I for Fuel Cells and Sensors, Odense University Press, (1982), Denmark.
- (94) J.J. Lundsgaard, J. Malling, M.L.S. Birchall - Solid State Ionics, 7, (1982), 53.
- (95) B. Tell et F. Wudl - J. Appl. Phys., 50, (1979), 5944.
- (96) S.K. Mohapatra, G.D. Boyd, F.G. Stortz et S. Wagner - J. Electrochem. Soc., 126, (1979), 805.
- (97) A.T. Howe, S.H. Sheffield, P.E. Childs et M.G. Shilton - Thin Solid Film, 67, (1980), 365.
- (98) P.S. Nicholson, M. Nagai, K. Yamashita, M. Soyer et M.F. Bell - Solid State Ionics, 15, (1985), 317.
- (99) K. Yamashita et P.S. Nicholson - Solid State Ionics, 20, (1986), 147.



Mécanisme de Grotthus



Conduction par porteurs



Mécanisme véhiculaire



Conduction quasi-liquide

PARTIE II

PARTIE EXPERIMENTALE : CHARACTERISATION ELECTRIQUE

I - CARACTERISATION ELECTRIQUE

I.1. Généralités

Les mesures de conductivité effectuées sur des électrolytes solides posent un certain nombre de problèmes liés aux réactions électrochimiques intervenant au niveau des électrodes. Ainsi, il apparaît aux bornes d'un échantillon conducteur ionique parcouru par un courant continu I une différence de potentiel ΔU qui peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta U = RI + R_c I + \Delta E + \eta_a(I) + \eta_c(I) + \Delta\phi \quad [1]$$

- où
- RI est la chute ohmique dans le matériau et donc caractérise le déplacement des ions.
 - $R_c I$ est la chute ohmique intervenant au niveau du contact électrode-électrolyte.
 - ΔE est la force électromotrice apparaissant lorsque les réactions d'électrodes ne sont pas symétriques. Ce terme n'intervient pas dans les mesures de conductivité où les électrodes sont généralement de même nature.
 - $\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$ (surtensions d'électrode) sont représentatives des réactions de transfert de charges et des concentrations des espèces intervenant dans ces réactions.
 - $\Delta\phi$ (Polarisation d'électrode) est la différence de potentiel apparaissant au sein du matériau, lors de l'apparition de charges d'espace. Ces dernières sont créées par l'accumulation au niveau des électrodes de charges d'origine ionique transférées par le champ électrique (cf figure 1).

L'accès à la résistance du matériau par la mesure de ΔU et de I passe donc par une minimisation d'une part de la résistance de contact et d'autre part des termes $\eta_a(I)$, $\eta_c(I)$ et $\Delta\phi$, généralement groupés sous le terme "réaction d'électrode".

Le premier problème est résolu par la réalisation de bons contacts électrodes-électrolyte. Ainsi dépose-t-on généralement sur les faces de l'échantillon des couches minces de matériaux conducteurs (Au, Pt, Pd..) sous forme de laques ou de peintures ou en employant des techniques de dépôts sous vide (sputtering...). D'une manière générale, on peut considérer que ce problème n'intervient de façon importante que dans les cas de

très bons conducteurs ioniques ou de mesures sur des échantillons monocristallins ou très compacts pour lesquels le contact électrode-électrolyte a plus de risque d'être imparfait.

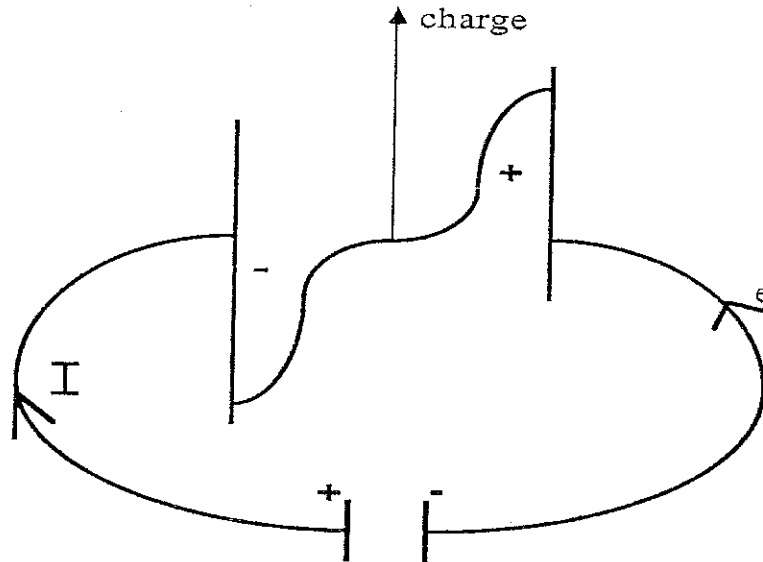


Figure 1 : Phénomène de polarisation d'électrode.

Il est possible de s'affranchir, au moins partiellement, des phénomènes de polarisation en utilisant des électrodes réversibles. Ces dernières, appelées aussi "non bloquantes", sont des conducteurs mixtes ionique-électronique et permettent d'éviter l'accumulation de charges au niveau de l'interface. Cette technique permet d'effectuer des mesures de conductivité en continu, c'est-à-dire dans les conditions exactes d'utilisation de l'électrolyte. Elle est toutefois délicate à mettre en oeuvre : aucun matériau n'est réellement "non bloquant" et il est difficile d'être parfaitement certain qu'aucune polarisation n'intervient dans le circuit à un courant donné. Les composés d'électrode utilisés dans le cas des conducteurs protoniques peuvent être des hydrures (LaNi_5 , TiNi ..) ou des composés d'insertion (WO_3 , MnO_2). Une seconde solution au problème des électrodes consiste à travailler en courant alternatif afin de limiter le déplacement des ions et ainsi l'importance de la polarisation induite par les charges d'espace. Cette technique a été très utilisée car facile à mettre en oeuvre. Le choix de la fréquence utilisée est toutefois assez arbitraire et il est difficile d'assurer que la valeur de résistance obtenue est réellement représentative des propriétés de conduction des ions en présence et non des phénomènes de relaxation diélectrique ou de réactions d'électrodes.

I.2. La méthode des impédances complexes

Cette technique, initialement réservée aux électrolytes liquides, a été utilisée pour la première fois par Bauerle (1) dans le cas des électrolytes solides. Elle consiste à mesurer l'impédance complexe des matériaux sur la gamme de fréquence la plus étendue possible et à représenter les résultats dans le plan complexe Impédance Imaginaire/Impédance Réelle ($\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$) ou Admittance Imaginaire/Admittance Réelle ($\text{Im}(Y)/\text{Re}(Y)$).

L'intérêt d'une telle méthode réside dans sa faculté de séparer les phénomènes électriques intervenant avec des constantes de temps très différentes. Tracées dans le plan complexe, les valeurs d'impédances mesurées se présentent sous la forme de demi-cercles, plus ou moins bien définis, centrés sur ou sous l'axe des réels (cf figure 2).

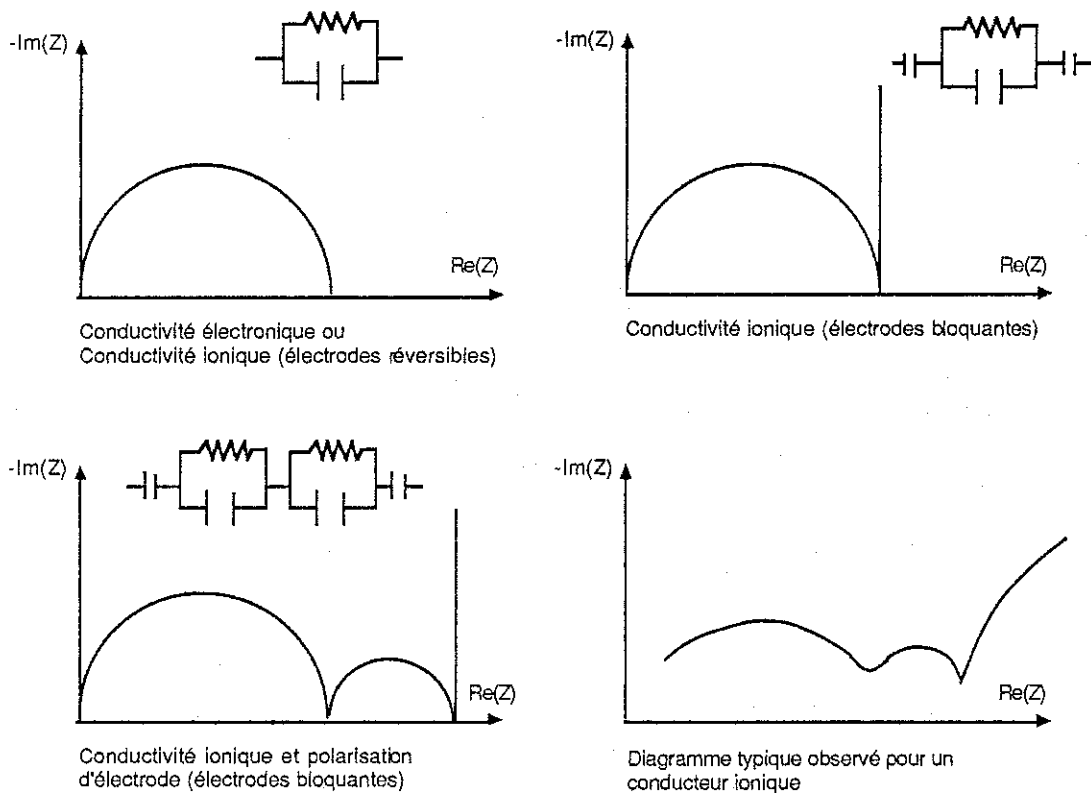


Figure 2 : Allure des diagrammes d'impédances complexes.

L'interprétation des diagrammes d'impédances complexes a été effectuée par de nombreux auteurs (1-3). D'une manière générale on peut distinguer deux types d'approches complémentaires :

D'une part il est intéressant de relier l'évolution des diagrammes obtenus avec l'évolution des paramètres physiques de l'échantillon (facteur géométrique, compacité, composition chimique, nature des électrodes, atmosphère...). Cette démarche a pour objet d'attribuer à chaque demi-cercle une signification physique et ainsi à en déduire des informations sur les propriétés de l'échantillon. Ce type d'étude a été menée par Schouler (4) dans le cas des conducteurs à oxygène $ZrO_2-Y_2O_3$ et a permis d'identifier sans ambiguïté les quatre cercles observés dans le plan complexe (cf figure 3).

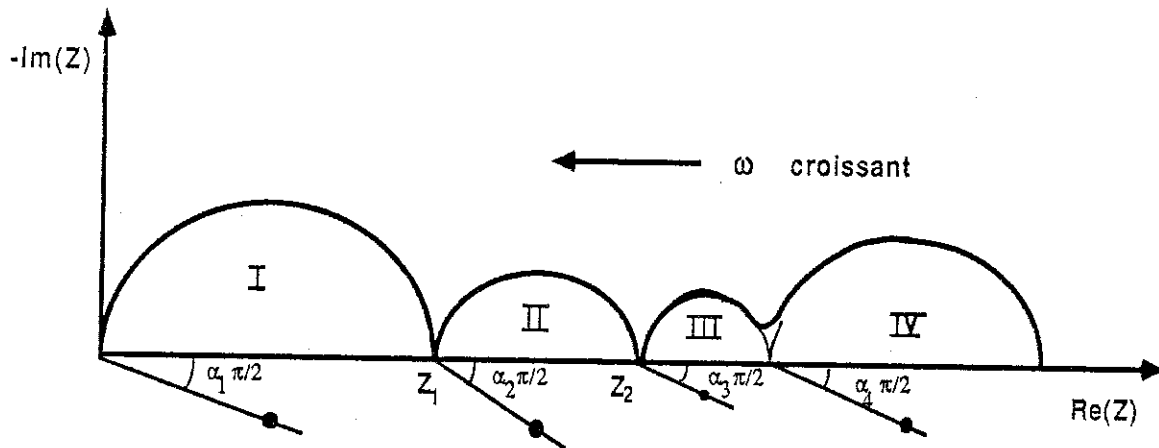


Figure 3 : Diagramme d'impédances complexes de conducteurs ioniques à oxygène.

Le cercle I a été attribué à des phénomènes de polarisation intragranulaire intervenant à fréquences élevées. La valeur de Z_1 est donc représentative de la résistance "vraie" de l'électrolyte.

Lorsque les fréquences utilisées sont plus faibles, le déplacement des ions devient plus important et intervient alors un phénomène de blocage au niveau des joints de grains caractérisé par le cercle II. L'impédance Z_2 représente donc la résistance totale de l'échantillon, joints de grain compris, telle qu'elle pourrait être mesurée en courant continu avec des électrodes idéalement réversibles.

Les deux derniers cercles ont pu être attribués à des phénomènes interfaciaux intervenant à basses fréquences, dépendant de la nature des électrodes et de l'atmosphère en présence.

Ce type d'étude est difficilement réalisable lorsque les diagrammes d'impédance obtenus ne permettent pas une séparation aisée des demi-cercles. De nombreux auteurs se sont ainsi attachés, à partir des lois de réponse en fréquence de la conductivité, à proposer des modèles électriques décrivant les électrolytes solides. On peut ainsi discerner deux types d'approches :

La plus simple consiste à utiliser un modèle de Debye et à décrire l'échantillon par un circuit RC (figure 4).

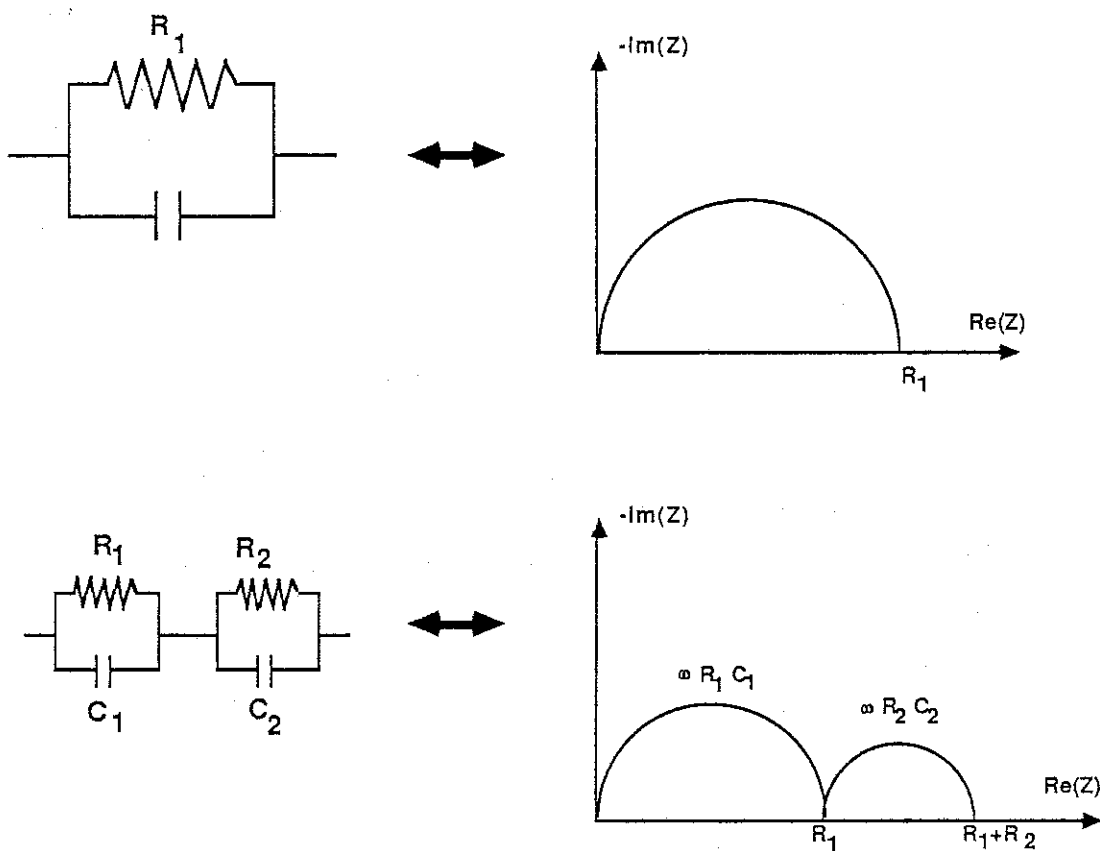


Figure 4 : Schémas équivalents construits suivant le modèle de Debye.

Cette description ne permet pas de prendre en compte le décalage de la position du centre des cercles sous l'axe des réels. Le circuit RC est toutefois le modèle le plus utilisé, au moins en première approche, et a le mérite d'être évolutif : ainsi, de nombreux circuits, plus ou moins compliqués, combinant résistances et capacités ont été proposés pour décrire les diagrammes obtenus.

Une seconde approche consiste à rejeter l'hypothèse de Debye qui ne suppose aucune interaction entre les dipôles ou les porteurs de charge en présence et à utiliser des modèles plus complexes faisant appel à des composants $R(i\omega)$ ou $C(i\omega)$ non idéaux. Ce type d'analyse, qui se réfère aux travaux de A.K Jonscher (5-6) sur la "loi de réponse diélectrique universelle" propose une série de modèles électriques analogues à celui représenté figure 5.

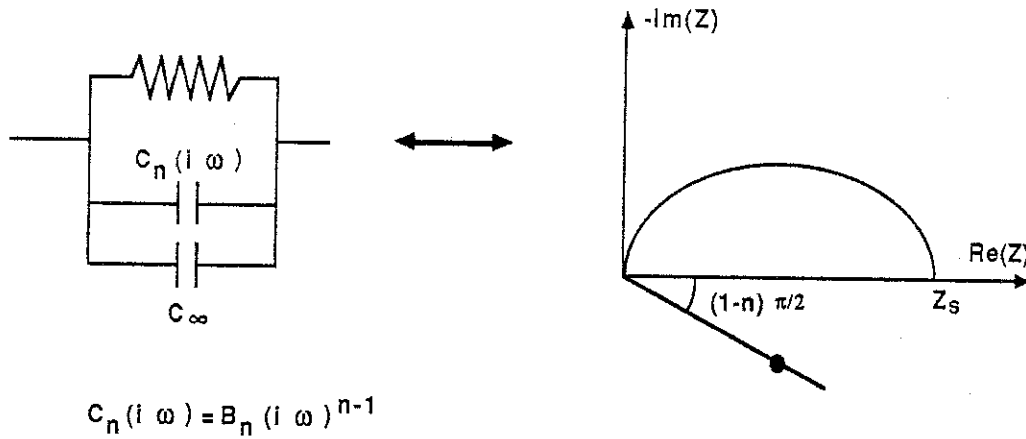


Figure 5 : Composants non idéaux.

Ce schéma électrique permet de décrire de façon correcte les cercles d'impédances complexes et les lois de variation de la conductivité en ω^n et de la susceptibilité diélectrique χ en ω^{n-1} . Il correspond en effet aux expressions d'impédance et d'admittance déterminées expérimentalement.

$$Z = Z_r - i Z_i = \frac{Z_s}{1 + (i\omega\tau)^n} \quad [2]$$

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_s} + A'_n \omega^n + B'_n \omega^n \quad \text{avec} \quad B'_n = A'_n \operatorname{tg}(n\pi/2) \quad [3]$$

$$= \frac{B_n}{Z_s} \sin(n\pi/2)$$

Le cas particulier où $n = 1/2$ correspond à l'impédance de Warburg (figure 6), utilisée en particulier pour décrire le comportement d'un électrolyte liquide placé entre deux électrodes bloquantes pour lequel le transport de charge s'effectuerait suivant un processus de diffusion.

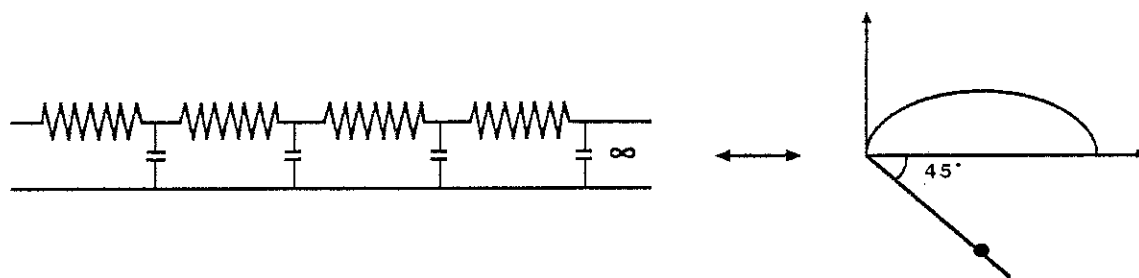


Figure 6 : Impédance de Warburg.

Ce type d'analyse ayant été effectué, il est alors possible de décrire l'électrolyte solide par le modèle choisi, en ajustant par exemple la courbe théorique à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés. Il reste toutefois à interpréter physiquement les divers composants du circuit électrique équivalent.

Un grand nombre d'équipes travaillent actuellement sur ces problèmes. Ainsi peut-on citer les travaux de Almond et al (7-8) qui en étudiant la conductivité de différents matériaux en fonction de la fréquence et de la température ont pu remonter aux fréquences de sauts et à la concentration des porteurs de charge ou les travaux de Casciola et al (9-10) qui ont étudié l'influence de divers paramètres (température, compacité, hygrométrie, ...) sur les éléments constitutifs du circuit électrique représenté figure 6 dans le cas des conducteurs protoniques α - $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$.

I.3. Appareillage

Les mesures de conductivité ont été effectuées au Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique de l'E.N.S.I.E.G. en utilisant un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON type 1174 dont les caractéristiques principales sont :

- Tension de sortie : 10 mV à 9,99 V par pas de 10 mV.
- Balayage linéaire ou logarithmique en fréquence de 10^{-4} à 10^{+6} Hz.
- Deux voies d'analyse :
 - Analyse des deux tensions X et Y et du rapport X/Y par corrélation du signal d'entrée avec le signal du générateur (fig. 7).
 - Impédance d'entrée $1 M\Omega$ en parallèle avec 47 pF.
 - Précision de 1,5 % sur les grandeurs (cf. figure 7) $A_{y/x}$ et $B_{y/x}$.
- Gamme de mesure $\sim 10 \Omega - 1 M\Omega$.

Les mesures d'impédance nécessitent un circuit adaptateur entre l'analyseur et l'échantillon (figure 8). Un courant $I_Z = I \sin \omega t$ est imposé dans l'échantillon : il apparaît aux bornes de ce dernier une tension $V_Z = V \sin(\omega t + \varphi)$. L'impédance $Z(\omega) = A(\omega) + iB(\omega)$ est alors égale au rapport V_Z/I_Z . L'analyse par corrélation des signaux U_Z et I_Z avec un signal issu du générateur permet d'accéder au rapport V/I , au déphasage tension-courant et ainsi aux valeurs $A(\omega)$ et $B(\omega)$ qui seront représentées dans le plan complexe.

Deux adaptateurs d'impédance ont donc été développés par G. Delabouglisse (12) permettant la mesure d'impédance dans les gammes $5\Omega - 1M\Omega$ et $10k\Omega - 1G\Omega$.

Il faut noter que, dans cette configuration, les mesures ne s'effectuent pas à courant constant : le courant I_Z est constamment ajusté de façon à ce que les signaux observés soient dans une gamme de tension permettant une mesure précise. Cette procédure n'est valable que dans le cas où la relation tension-courant peut être considérée linéaire. Dans la mesure où nous nous sommes intéressés aux phénomènes volumiques et non aux réactions d'électrodes, cette condition a toujours été supposée respectée.

L'utilisation d'un micro-ordinateur COMMODORE, qui pilote à la fois l'analyseur de fonction de transfert et un four, permet d'effectuer de manière complètement automatisée des mesures de conductivité à différentes températures. Les résultats sont ensuite obtenus directement sur table traçante.

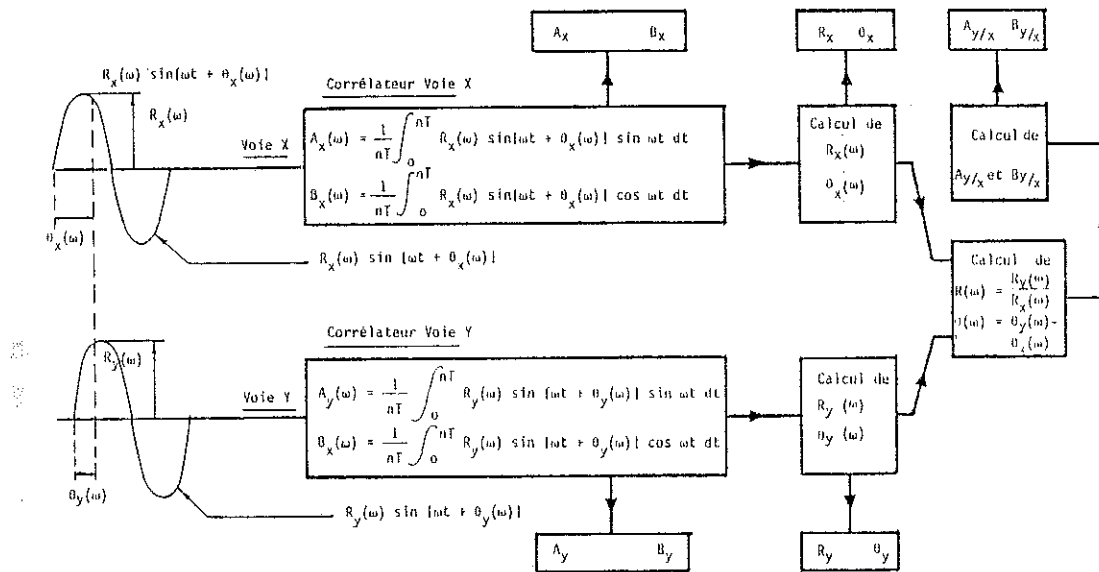


Figure 7 : Synoptique du fonctionnement de l'analyseur de fonction de transfert (12).

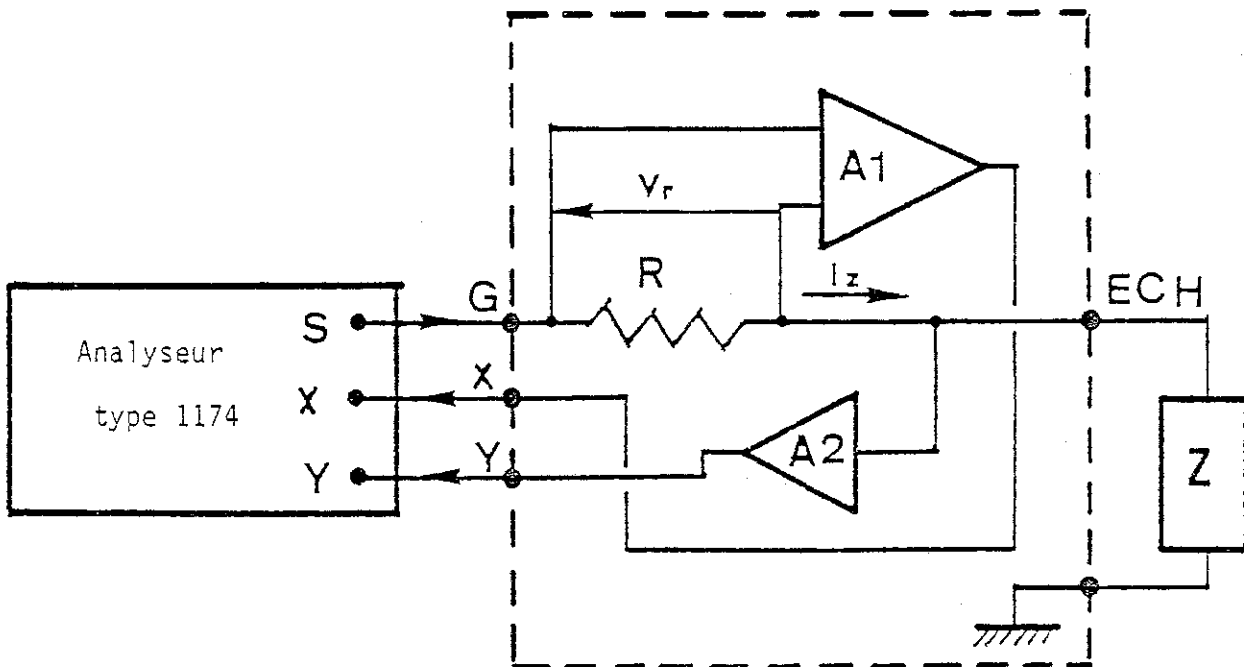


Figure 8 : Synoptique de l'ensemble analyseur - adaptateur d'impédance(12).

II - MESURE DE CONDUCTIVITE A HYGROMETRIE ET TEMPERATURE CONTROLEES

II.1. L'hygrométrie : définition

L'hygrométrie joue un rôle important dans bon nombre de phénomènes physiques ou biologiques : on peut ainsi citer :

- le confort humain ($Rh \sim 35 \% - 70 \%$)
- la météorologie (rosée, brouillard, ...)
- les propriétés mécaniques, chimiques ou électriques de certains matériaux (bois, papier, textiles, ...)
- certaines réactions chimiques (formation de couches minces de SiO_2 sur Si...)
- les opérations de séchage (fruits, tabac, ...)
- ...

Avant d'aborder le problème du contrôle de l'humidité, rappelons quelques définitions :

La quantité de vapeur d'eau contenue dans un gaz porté à une température T et à une pression P ne peut dépasser la valeur maximale correspondant à l'équilibre entre l'eau liquide et sa vapeur. Cette quantité limite, définie par sa pression partielle, ne dépend que de la température et est appelée pression de saturation (p_{vs}). Le tableau 1, tiré de la référence (13), résume les propriétés physiques de la vapeur saturée.

Un gaz est donc caractérisé par une pression de vapeur d'eau p_v inférieure ou égale à la pression de saturation p_{vs} . On définit ainsi le degré de saturation du gaz humide, ou degré hygrométrique par le rapport :

$$Rh = 100 \cdot \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} = 100 \cdot \frac{p_v d_{vs}}{p_{vs} d_v} \quad [4]$$

- où
- ρ_v, ρ_{vs} sont respectivement les masses volumiques de la vapeur et de la vapeur saturée
 - p_v, p_{vs} la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante
 - d_v, d_{vs} la densité par rapport à l'air de la vapeur et de la vapeur saturante.

Tableau I : Propriétés physiques de la vapeur saturée (13).

Tableau I. — Eau liquide et vapeur d'eau saturée (1).

Température de la vapeur saturée t_s , °C	Pression de saturation p_s		Masse volumique de la vapeur saturée ρ_{vs} , kg/m ³	Chaleur d'échauffement de l'eau de 0 °C à t_s , q_s , kcal/kg	Chaleur totale de vaporisation λ_s , kcal/kg	Chaleur latente de vaporisation $r_t = \lambda_s - q_s$, kcal/kg
	bar	kgf/cm ²				
0	0,006 108	0,006 228	0,004 847	0,00	597,3	597,3
5	0,008 720	0,008 892	0,006 796	5,02	599,5	594,5
10	0,012 27	0,012 51	0,009 398	10,04	601,6	591,6
15	0,017 94	0,017 38	0,012 833	15,03	603,8	588,8
20	0,023 37	0,023 83	0,017 294	20,03	605,9	585,9
25	0,031 66	0,032 29	0,023 045	25,01	608,1	583,1
30	0,042 41	0,043 23	0,030 375	30,00	610,2	580,2
35	0,056 21	0,057 32	0,039 612	34,99	612,4	577,4
40	0,073 75	0,075 20	0,051 169	39,98	614,5	574,5
45	0,095 84	0,097 73	0,065 466	44,97	616,7	571,7
50	0,123 35	0,125 78	0,083 022	49,95	618,9	569,0
55	0,157 40	0,160 50	0,104 42	54,95	621,0	566,0
60	0,199 20	0,203 12	0,130 24	59,94	623,1	563,2
65	0,250 06	0,254 98	0,161 25	64,93	625,2	560,3
70	0,311 61	0,317 75	0,198 16	69,93	627,3	557,4
75	0,385 49	0,393 08	0,241 84	74,94	629,4	554,5
80	0,473 60	0,482 92	0,293 32	79,95	631,4	551,4
85	0,578 03	0,589 41	0,353 49	84,96	633,4	548,4
90	0,701 13	0,714 91	0,423 46	89,98	635,3	545,3
95	0,845 13	0,861 77	0,504 42	95,01	637,2	542,2
100	1,013 29	1,033 23	0,597 66	100,04	639,1	539,1
110	1,432 7	1,460 9	0,826 38	110,12	642,7	532,6
120	1,985 4	2,024 5	1,121 5	120,25	646,2	526,0
130	2,701 2	2,754 4	1,496 5	130,42	649,6	519,2
140	3,613 7	3,684 8	1,966 5	140,64	652,7	512,0
150	4,739 8	4,833 5	2,548 0	150,92	655,7	504,8
160	6,180 6	6,302 3	3,239 9	161,26	658,5	497,2
170	7,920 5	8,076 4	4,122 9	171,68	661,0	489,3
180	10,027	10,225	5,160 0	182,18	663,3	481,1
190	12,532	12,800	6,397 2	192,78	665,2	472,4
200	15,550	15,857	7,862 9	203,49	666,8	463,3

(1) Ces valeurs ont été adoptées par la Troisième Conférence Internationale de la Vapeur d'Eau.

Tableau II. — Glace, eau liquide et vapeur d'eau saturée (1).

Température t_s , °C	Pression de saturation p_s				Masse volumique de la vapeur saturée ρ_{vs}	
	au-dessus de la glace		au-dessus de l'eau liquide		au-dessus de la glace, kg/m ³	au-dessus de l'eau liquide, kg/m ³
	bar	mm Hg	bar	mm Hg		
-24	0,000 70	0,53	0,000 89	0,57	0,000 61	0,000 78
-22	0,000 86	0,65	0,001 06	0,80	0,000 75	0,000 92
-20	0,001 04	0,78	0,001 28	0,96	0,000 89	0,001 10
-18	0,001 26	0,95	0,001 52	1 14	0,001 08	0,001 29
-16	0,001 52	1,14	0,001 77	1 33	0,001 28	0,001 50
-14	0,001 82	1,37	0,002 09	1,57	0,001 53	0,001 75
-12	0,002 18	1,64	0,002 45	1,84	0,001 82	0,002 04
-10	0,002 61	1,96	0,002 83	2,16	0,002 16	0,002 38
-8	0,003 12	2,34	0,003 36	2,52	0,002 56	0,002 76
-6	0,003 70	2,78	0,003 91	2,94	0,003 01	0,003 19
-4	0,004 38	3,29	0,004 55	3,42	0,003 54	0,003 68
-2	0,005 18	3,89	0,005 27	3,96	0,004 15	0,004 23
0	0,006 11	4,58	0,006 10	4,58	0,004 85	0,004 85

(1) Ces valeurs sont extraites des Technical Data on Fuel publiés par le Comité National Britannique à la Conférence Mondiale de l'Énergie.

Dans la mesure où l'on se limite à des températures inférieures à 80° C, on peut considérer que les valeurs de d_{vS} et d_v sont égales à 1% près (13) et assimiler le rapport ρ_v/ρ_{vS} au rapport p_v/p_{vS} . Le degré hygrométrique sera, dans tout ce qui suit, déterminé suivant l'expression :

$$\text{Rh} = 100 \cdot (p_v/p_{vS}) \quad [5]$$

Le degré hygrométrique, exprimé en %, est défini à une température donnée : à un degré hygrométrique fixé, correspondent donc des pressions partielles de vapeur d'eau différentes quand change la température.

On peut caractériser également un gaz humide par sa température de rosée. Celle-ci est définie comme étant la température à laquelle il faut porter le gaz pour qu'apparaisse la première goutte de liquide condensé : c'est donc la température correspondant à la pression de vapeur saturante égale à la pression de vapeur d'eau contenue dans le gaz considéré. Ainsi un gaz d'hygrométrie relative égale à 38,7% à 25° C sera caractérisé par une température de rosée de 10° C (cf. tableau 1).

II.2. Mesure et contrôle de l'hygrométrie

La mesure de l'hygrométrie s'effectue suivant deux principes : on peut d'une part étalonner les variations des propriétés physiques de certains matériaux sensibles à l'humidité, et d'autre part accéder plus directement à l'hygrométrie par la mesure des grandeurs physiques associées à la pression de vapeur d'eau .

Dans cette première catégorie on peut citer :

- l'hygromètre à cheveux qui utilise la variation de longueur d'un réseau de cheveux se détendant quand l'humidité augmente. Cette technique assez peu précise est employée dans la plupart des hygromètres commerciaux bon marché.
- l'hygromètre résistif ou capacitif qui fait appel aux variations des propriétés électriques de certains composés hygroscopiques.

La seconde catégorie est constituée essentiellement des hygromètres à point de rosée et des psychromètres.

- La température de rosée est mesurée directement dans les hygromètres à condensation dans lesquels l'apparition de la buée est détectée par des méthodes électriques ou optiques. Cette méthode est certainement la plus précise, $\pm 0,2^\circ \text{C}$ pour les appareils commerciaux et jusqu'à $\pm 0,04^\circ \text{C}$ pour les appareils d'étalonnage (14) mais aussi onéreuse et délicate à mettre en œuvre. Elle est essentiellement réservée aux mesures effectuées en laboratoire.

- La méthode psychrométrique consiste à mesurer l'énergie nécessaire à l'évaporation d'une source humide placée dans une circulation gazeuse. A cet effet on mesure la différence de température observée entre un thermomètre placé dans une mèche humide ("température humide") et un thermomètre placé dans le gaz ("température sèche"). Cet écart de température est directement relié à la pression partielle de vapeur d'eau suivant la formule de SPRUNG (cf. 13). Cette méthode assez couramment utilisée nécessite une circulation de gaz assez rapide (2 à 3 m/s).

Le problème de contrôle de l'hygrométrie se pose autant au niveau du laboratoire que de l'industrie (salles blanches, chambres froides, stockage, ...). On peut ainsi discerner deux approches différentes :

- La pression de vapeur d'eau en équilibre au dessus d'une solution d'acide sulfurique ou d'une solution saline est parfaitement déterminée par la concentration de ces solutions (cf. tableau 2).

Tableau 2 : Humidité relative au dessus d'une solution d'acide sulfurique. (15).

Densité de la solution acide	1	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,50	1,60	1,70
Humidité relative	100	97,5	93,9	88,8	80,5	70,4	58,3	47,2	37,1	18,8	8,5	3,2

On peut donc fixer l'hygrométrie à une valeur donnée, en utilisant ces solutions. Cette technique présente l'avantage d'être très fiable et peu onéreuse. Elle est toutefois limitée au contrôle de l'humidité de locaux étanches et de tailles relativement limitées.

- Une seconde solution consiste à renouveler l'atmosphère ambiante par une circulation de gaz dont l'hygrométrie est contrôlée. Cette technique est plus onéreuse mais permet de modifier - éventuellement de réguler - assez aisément l'humidité de volumes importants.

II.3. Description de l'appareillage

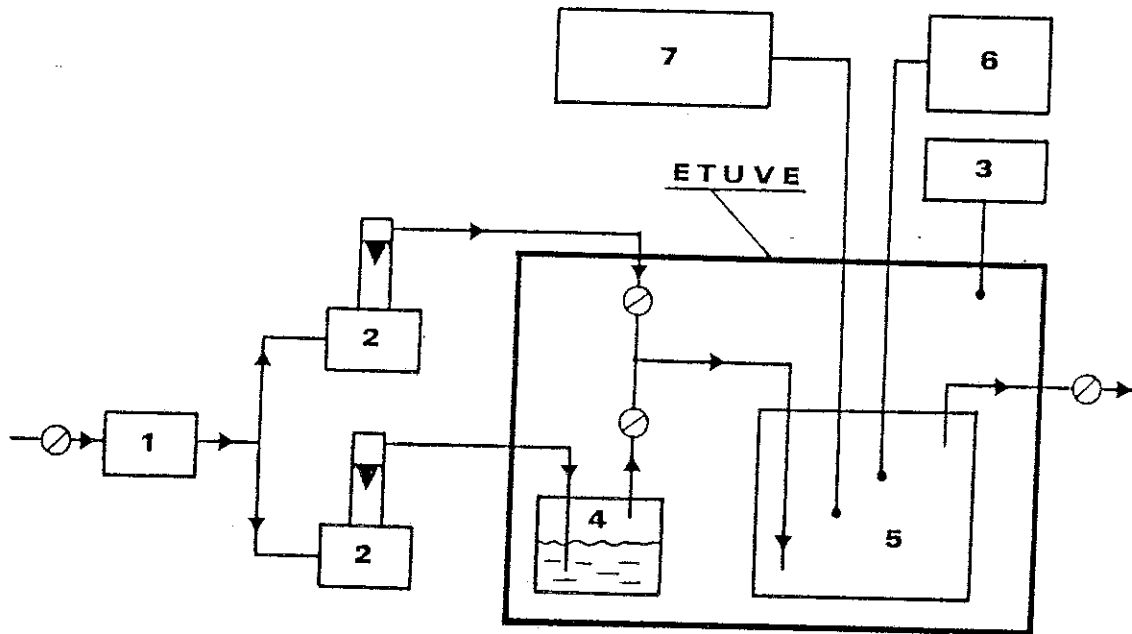
II.3.1. Contrôle de l'hygrométrie

Nous nous sommes fixé comme objectif la réalisation de mesures de conductivité sur toute la gamme d'hygrométrie et sur la gamme de température la plus élevée possible. Pour cela nous avons construit l'appareillage dont le schéma de principe est représenté figure 9.

La cellule de mesure est alimentée par le mélange d'un gaz sec et d'un gaz humide (indifféremment N_2 , H_2 , Ar, ...). L'humidité désirée est obtenue en faisant varier les quantités relatives des deux gaz. Le gaz humide est saturé en vapeur d'eau à la température de travail afin de pouvoir couvrir toute la gamme d'hygrométrie. Cette dernière est mesurée en continu par un hygromètre ENDRESS-HAUSER GB 13 dont les caractéristiques sont résumées tableau 3.

L'ensemble cellule-réserve d'eau est placé dans une étuve dont la température est contrôlée par un régulateur de type CERBERE. Les performances de cet ensemble sont décrites tableau 4.

La taille importante de l'hygromètre et donc de la cellule de mesure est responsable de ces constantes de temps qui peuvent paraître prohibitives. Elles sont toutefois très inférieures aux temps de réponse des échantillons (temps de mise en équilibre de l'échantillon avec l'atmosphère ambiante).



- 1 Regulateur de pression
- 2 Regulateur de débit
- 3 Regulateur de température
- 4 Reserve d'eau
- 5 Chambre de mesure : - conduction
- hygrométrie
- température
- 6 Enregistreur : - température
- humidité
- 7 Solartron 1174

Figure 9 : Schéma de principe de l'appareillage de mesure de conductivité à hygrométrie et température contrôlées

Tableau 3 : Caractéristiques techniques de l'hygromètre utilisé annoncées par le fournisseur.

Désignation	Capteur d'humidité relative ENDRESS - HAUSER GB13
Principe de fonctionnement	L'allongement d'une feuille en matière synthétique entraîne un mouvement de rotation d'un potentiomètre. L'influence de la température est corrigée automatiquement.
Gamme de mesure	10 - 100 % Rh et 0 - 90° C
Précision	± 3,5 % sur la gamme de mesure
Temps de réponse	1,9 mn pour une humidité croissante 3 mn pour une humidité décroissante
Dimensions L.l.h	205 . 61 . 76
Divers	Affichage sur lecteur digital ou/et sur enregistreur. Possibilité de mesure simultanée de la température par une résistance Pt 100.

Tableau 4 : Caractéristiques de la cellule de mesure.

Gamme de température	20 - 80° C
Gamme d'hygrométrie	0 - 100 %
Précision hygrométrique	± 3,5 %
Précision en température	± 0,5° C
Stabilité de lecture de l'hygrométrie	± 0,2 %
Temps de réponse en hygrométrie	~ 2 - 4 heures
Temps de réponse en température	~ 1 heure

II.3.2. Couplage à l'analyseur de fonction de transfert.

La caractérisation électrique des matériaux à été réalisée dans un porte-échantillon permettant la mesure de conductivité de cinq pastilles à une température et à une hygrométrie fixées (figure 10). Les pastilles, recouvertes de laque de platine sont soumises à une légère pression afin d'obtenir un bon contact électrique.

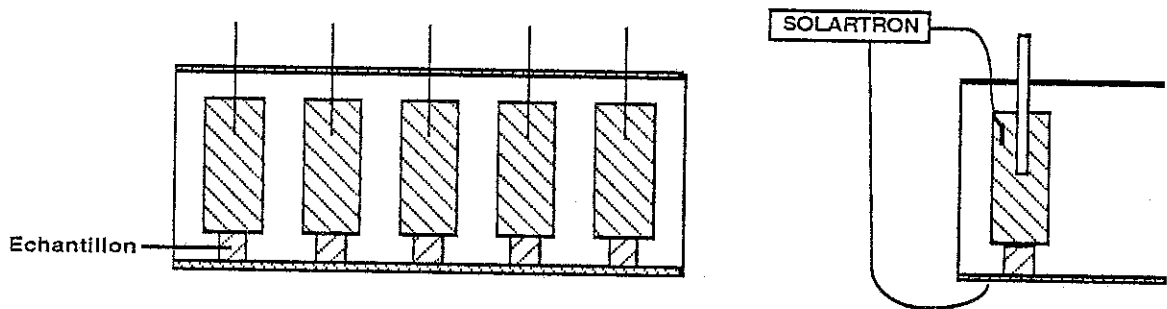


Figure 10 : Porte échantillon.

Placé dans la cellule à hygrométrie contrôlée, le porte-échantillon est relié directement à l'analyseur de fonction de transfert par un câble coaxial. La taille de l'installation ne permet pas des connections courtes et induit une capacité parasite aux bornes de l'échantillon. Cette dernière, de l'ordre de 110pF, peut provoquer des erreurs importantes lors de l'interprétation des diagrammes d'impédance.

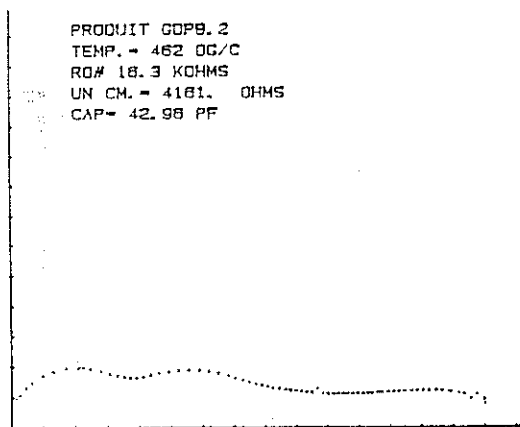
En effet, comme le montre la figure 11, l'adjonction d'une capacité en parallèle aux bornes de l'échantillon ne permet plus la séparation par la méthode des impédances complexes de phénomènes caractérisés par des constantes de temps semblables. Cet effet est d'autant plus sensible que la capacité est proche des capacités propres du matériau.

Afin de remédier à ce problème, nous avons introduit dans le programme de traitement des données électriques écrit par Delabougliasse (12) un sous-programme permettant de corriger tous les points expérimentaux suivant les expressions :

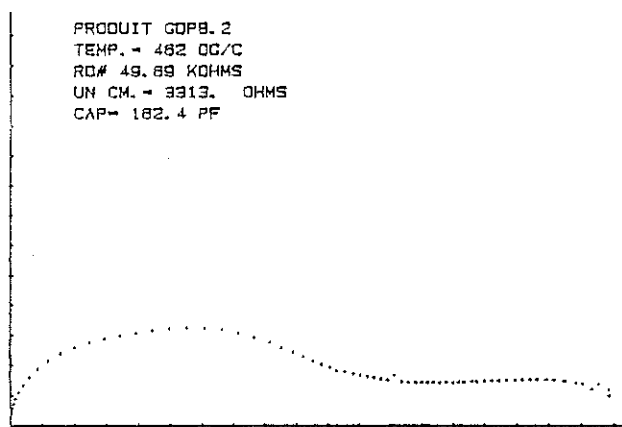
$$\begin{cases} Y'_e(\omega) = Y'_m(\omega) \\ Y''_e(\omega) = Y''_m(\omega) - iC\omega \end{cases}$$

où $Y_e = Y'_e + i Y''_e$ est l'admittance de l'échantillon
 $Y_m = Y'_m + i Y''_m$ est l'admittance mesurée.

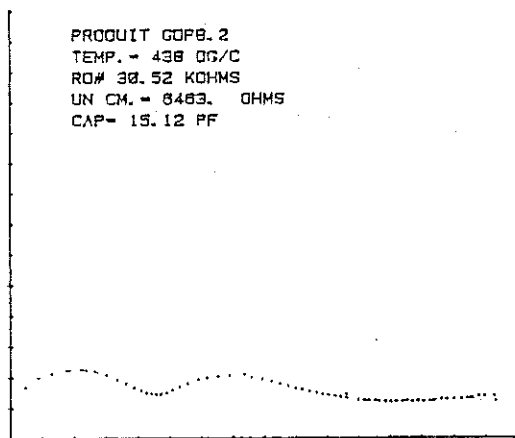
Cette correction de capacité permet en principe de remonter aux diagrammes d'impédances "vrais" de l'échantillon. Elle suppose toutefois une capacité parasite idéale, indépendante de la fréquence, et nécessite une correction différente à chaque température (évolution thermique des cables de connections).



11a.



11b.



11c.

Figure 11 : Influence d'une capacité parasite sur les diagrammes d'impédances complexes.

11a : mesures brutes (capacité intrinsèque du four : 20pF)

11b : adjonction d'une capacité de 100pF

11c : Correction des mesures brutes par le calcul (-20pF).

Cette cellule de mesure nous a permis d'effectuer de manière reproductible des mesures de capacité sur des échantillons hygroscopiques. Plusieurs améliorations notables pourraient être obtenues par l'utilisation d'un hygromètre moins volumineux, réduisant ainsi la taille générale de l'installation, et plus performant à haute température.

II.4. Procédure des mesures de conductivité

Obtenus généralement en poudre, les échantillons ont été mis en forme par compactage à froid ($\sim 3T/cm^2$) dans une matrice cylindrique en acier inoxydable. La compacité de la pastille obtenue est calculée à partir de la densité théorique correspondant suivant la formule :

$$C = 100 \cdot (\rho_P / \rho_C)$$

où ρ_P et ρ_C sont respectivement les masses volumiques de la pastille et du cristal.

Afin d'obtenir un contact électrique uniforme, une laque de platine (DEMETRON PT 308A) est déposée sur les faces de la pastille. Cette laque présente l'avantage de ne pas nécessiter de recuit ultérieur, interdit par le caractère thermiquement instable de nos composés.

Les mesures de conductivité réalisées dans la cellule de mesure précédemment décrite sont effectuées à l'équilibre thermique, hygrométrique et électrique. Nous avons ainsi vérifié qu'un intervalle minimum de 24 heures était nécessaire pour parvenir à une conductivité stable lors d'un changement d'hygrométrie. Ce délai est imposé par le temps d'équilibre de l'échantillon et non par les constantes de temps propres de l'appareillage. Toutes les valeurs de conductivité annoncées à une hygrométrie et à une température données ont été déterminées dans ces conditions.

De même afin d'éviter une éventuelle dégradation irréversible des échantillons, les mesures de conductivité ont toujours été effectuées à hygrométrie décroissante, les changements de température intervenant à humidité maximum.

La résistivité des échantillons a été déterminée à partir de l'impédance obtenue à l'interception du premier cercle(cercle haute fréquence) du diagramme d'impédance complexe avec l'axe des réels suivant la formule :

$$R = (1/\sigma) (\ell/S)$$

- où
- R est l'impédance observée (Ω)
 - σ la conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 - ℓ la longueur de l'échantillon (cm) (fig. 12)
 - S la surface de l'échantillon (cm^2) (fig. 12)

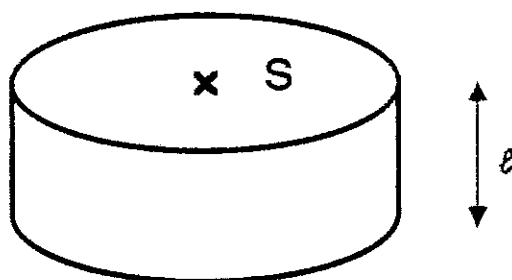


Figure 12 : Représentation schématique d'un échantillon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.E. Bauerle - J. Phys. Chem. Solids, 30, (1969), 2657.
- (2) R.D. Armstrong, T. Dickinson et P.M. Willis - Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 53, (1974), 389.
- (3) A.K. Jonscher - J. of Mat. Sciences, 13, (1978), 553.
- (4) E. Schouler - Thèse, Grenoble, (1979).
- (5) A.K. Jonscher - Nature, 267, (1977), 673.
- (6) A.K. Jonscher - Physics of Thin Films, 11, (1980), 205.
- (7) D.P. Almond, G.K. Duncan et A.R. West - Solid State Ionics, 8, (1983), 159.
- (8) D.P. Almond et A.R. West - Solid State Ionics, 11, (1983), 57.
- (9) D. Bianchi et M. Casciola - Solid State Ionics, 17, (1985), 7.
- (10) M. Casciola et D. Bianchi - Solid State Ionics, 17, (1985), 287.
- (11) M. Casciola et U. Costantino - Solid State Ionics, 20, (1986), 69.
- (12) G. Delabouglisse - Thèse d'Université, Grenoble, (1981).
- (13) P. Tusseau - Les techniques de l'Ingénieur, A-600.
- (14) J. Merignoux - Electronique Industrielle, 31/1-4-1982 (91), 55.
- (15) Handbook of Chemistry and Physics, 48th edition (1967-1968). The Chemical Rubber Co.

PARTIE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - $\text{HSbTeO}_6, x\text{H}_2\text{O}$

I.1. Introduction

Les composés de formule générale $\text{HMO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) ainsi que les acides antimoniques tels que $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}, x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de mettre en évidence de nouveaux conducteurs protoniques (1-10). Cette famille de matériaux, que nous appellerons de manière impropre "les antimoniates" est l'objet de deux approches différentes (cf Partie I, chapitre III-2) :

- De nombreux auteurs se sont attachés à étudier la conductivité de composés bien cristallisés, souvent difficilement densifiables.

- D'autres travaux se sont portés sur des matériaux très mal cristallisés, aisément densifiables mais très instables thermiquement pour lesquels la conductivité protonique semble s'effectuer plus par la phase liquide présente aux joints de grains qu'à travers la structure du composé (cf Partie I, chap.II.3.2.4).

Ces composés illustrent parfaitement les caractères physicochimiques, déjà énoncés Partie I, chap.III.2, semblant favoriser "à priori" une conductivité protonique élevée :

- Une structure cristallographique "ouverte" constituée d'une charpente rigide à l'intérieur de laquelle des passages en forme de tunnels entrecroisés permettent le déplacement de l'espèce mobile : cet effet structural a été vérifié en particulier par Chowdhry et al (5) qui a mis en évidence la supériorité du conducteur protonique $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore sur le même composé de structure de type KSbO_3 ou ilménite.

- La présence de cations fortement électronégatifs : ce facteur semble se révéler prépondérant pour ce type de composé quelque soit son degré de cristallinité. Ainsi Chowdhry et al (5) attribue la conductivité supérieure de $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$, comparée à la conductivité des niobates et des tantalates de même structure, à la plus grande électronégativité de l'antimoine. Ce même facteur est invoqué par Dzimitrowicz et al (6) pour expliquer la conductivité élevée de $\text{Sb}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ très mal cristallisé.

- Un degré d'hydratation et d'hygrométrie élevé : l'importance de l'hygrométrie est soulignée autant par Chowdhry et al (5) (conductivité non mesurable à faible pression de vapeur d'eau) que par Dzimitrowicz et al (6).

Ces divers facteurs nous ont amenés à étudier la conductivité du composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore. La présence de l'ion Te^{6+} à côté de l'ion Sb^{5+} , caractérisé par une petite taille et une forte électronégativité permet de prévoir l'existence de grandes forces électrostatiques (Sb-Te)-O et, par conséquent, un affaiblissement des liaisons O-H conduisant à une mobilité importante des porteurs. Pour comparaison nous donnerons nos résultats de mesure de conductivité obtenus pour les composés $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore et $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de type KSbO_3 .

Le composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ appartient à la famille générale $\text{AMNO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (A: cation monovalent, M: $\text{Nb}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$, N= $\text{Te}^{6+}, \text{W}^{6+}$) de structure de type pyrochlore lacunaire très étudiée depuis les premiers travaux de Babel et al (11) en 1967. Les principales études ont ainsi été consacrées aux séries $\text{AMWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M= $\text{Sb}, \text{Ta}, \text{Nb}$) par Michel et al (12-15), et $\text{AMNO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M= Nb, Ta , N= W, Te) par Darriet et al (16) ainsi qu'aux composés $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et HTaWO_6 par Groult et al (17), Buttler et al (18), Rotella et al (19) et Mari et al (20). Enfin citons la revue de synthèse de Subramanian et al (21) consacrée aux composés de structure pyrochlore et plus particulièrement chapitre 6 aux pyrochlores lacunaires $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ et AB_2O_6 .

I.2. Synthèse

I.2.1. $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ passe par la fabrication préliminaire du composé KSbTeO_6 . Cette dernière phase a été préparée par calcination à 700°C d'un mélange équimolaire de KSb(OH)_6 et Te(OH)_6 pendant 24 heures dans un creuset d'alumine. Ce produit se présente sous la forme d'une poudre grise : le diffractogramme obtenu aux rayons X ne révèle l'existence d'aucune autre phase et est caractéristique d'un composé cubique de structure pyrochlore et de paramètre de maille égal à $10,124(2)\text{\AA}$ (figure 1-a).

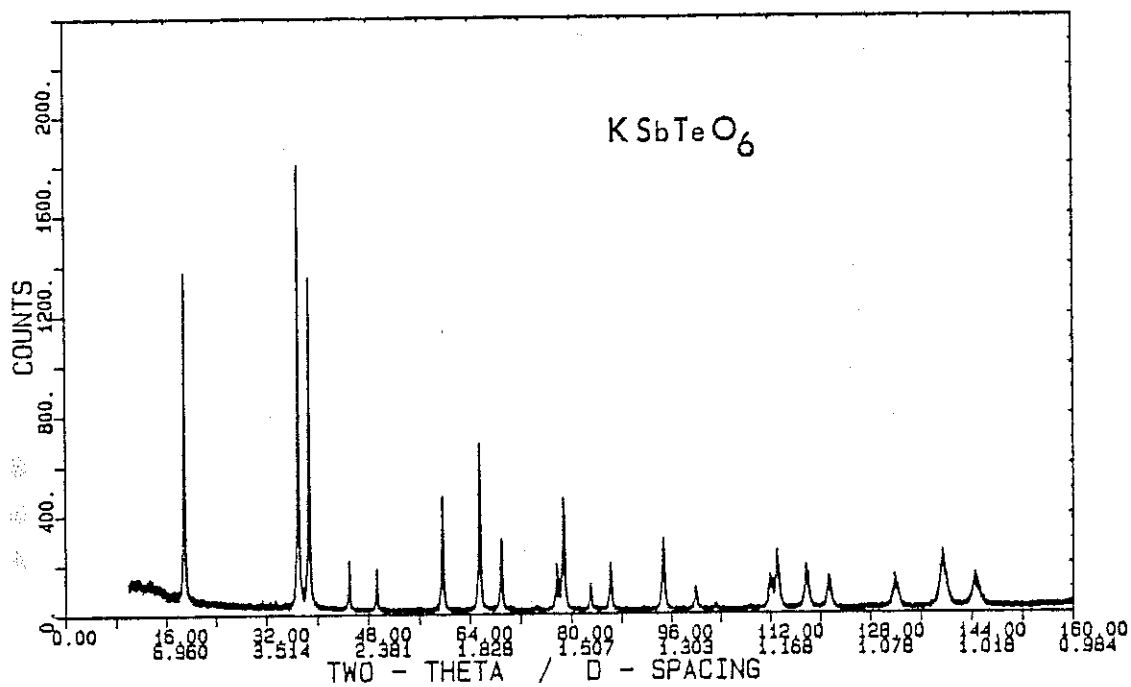


Fig. 1-a.

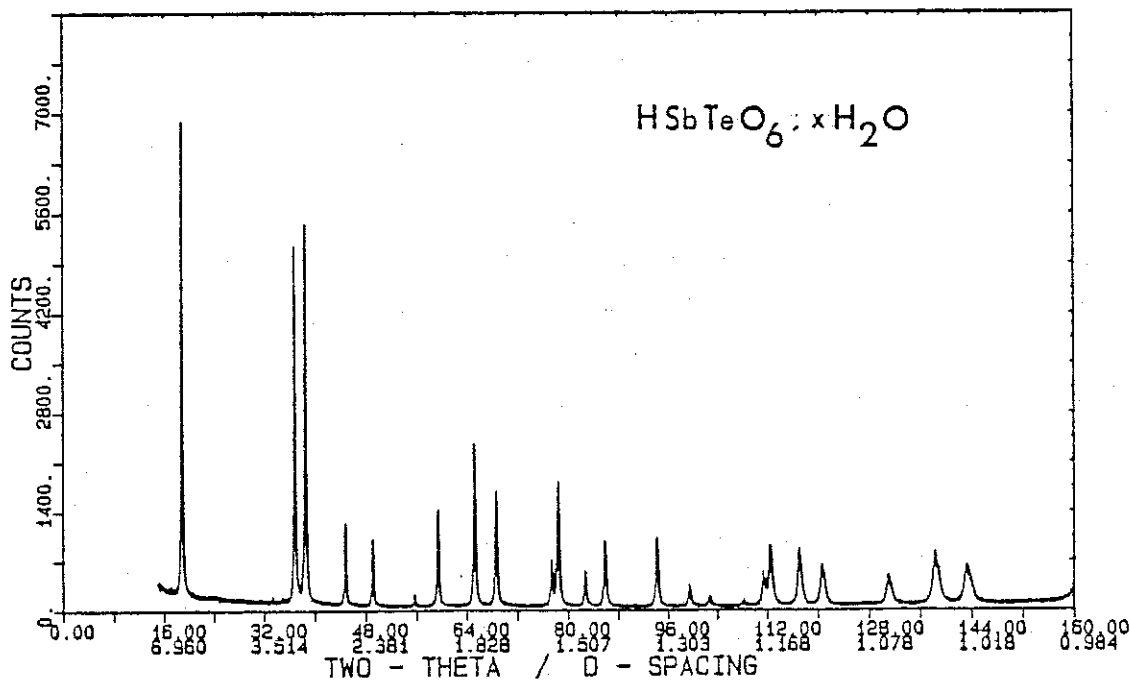


Fig. 1-b.

Figure 1 : Diffractogramme X ($\lambda = 1,93596\text{\AA}$) de KSbTeO_6 (1-a)
et $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1-b)

Le composé $\text{HSbTeO}_6, x\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par réaction d'échange à partir de KSbTeO_6 dans l'acide sulfurique concentré à 300°C pendant 24 heures dans un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux. Après élimination de l'acide résiduel, le composé obtenu, de couleur crème est lavé abondamment dans l'acétone puis séché à l'étuve à 120°C . Le diagramme de diffraction X (figure 1a, tableau 1) met en évidence une faible variation de maille ($a=10,159(2)\text{\AA}$) et une variation importante de l'intensité des pics de diffraction du composé échangé par rapport au composé non échangé. Une analyse par fluorescence X effectuée au Microscope Electronique à Balayage indique un échange presque complet (au moins 95%).

Les tentatives de synthèse de cristaux de KSbTeO_6 , que ce soit par synthèse hydrothermale ou par le méthode des flux ont toutes échouées.

I.2.2. $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ (structure de type KSbO_3)

Le composé $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type KSbO_3 est préparé par réaction d'échange dans l'acide nitrique 5M à température ambiante pendant 24 heures à partir de la phase KSbO_3 . Ce dernier composé est obtenu par calcination de KSb(OH)_6 à 1000°C pendant 24 heures dans une nacelle de platine.

Le composé obtenu après échange est filtré, lavé avec de l'eau distillée puis séché à 120°C pendant 24 heures. La poudre ainsi préparée est bien cristallisée et présente un diffractogramme X caractéristique d'une phase cubique I avec un paramètre de maille de $9,535\text{\AA}$ (le composé de départ KSbO_3 était cubique primitif de maille égale à $9,593\text{\AA}$). Ces paramètres de mailles sont en bon accord avec les paramètres annoncés par Chowdhry et al (5).

I.2.3. $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ (structure de type pyrochlore)

La phase $\text{HSbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ de type pyrochlore a été obtenue par réaction d'échange à partir de NaSbO_3 . Ce dernier composé est préparé par dissolution de KSb(OH)_6 dans l'eau distillée puis par précipitation dans une solution de NaCl . Le précipité ainsi obtenu est porté après lavage à 220°C pendant trois jours afin d'obtenir NaSbO_3 de structure de type pyrochlore ($a=10,26\text{\AA}$).

Tableau 1 : Liste des distances réticulaires et des intensités observées

hkl	HSbTeO ₆			KSbTeO ₆		
	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀
1 1 1	5,82	5,865	100	5,80	5,845	79,5
2 2 0	-	-	-	3,56	-	0,7
3 1 1	3,057	3,063	82,5	3,045	3,052	100
2 2 2	2,928	2,933	90,5	2,916	2,922	78,5
4 0 0	2,538	2,540	19,1	2,527	2,531	11
3 3 1	2,329	2,331	16,5	2,321	2,323	9
4 2 2	2,073	2,074	2,5	-	-	-
5 1 1, 3 3 3	1,955	1,955	27,5	1,947	1,948	31,5
4 4 0	1,796	1,796	50,5	1,789	1,790	51
5 3 1	1,717	1,717	39,5	1,711	1,711	24
6 2 0	-	-	-	1,601	-	1
5 3 3	1,549	1,549	17	1,544	1,544	17
6 2 2	1,532	1,531	42,5	1,526	1,526	38
4 4 4	1,467	1,466	11	1,461	1,461	7
5 5 1, 7 1 1	1,423	1,422	24,5	1,418	1,417	16
5 5 3, 7 3 1	1,323	1,323	27,5	1,318	1,318	30
8 0 0	1,270	1,270	8	1,266	1,266	8,5
7 3 3	1,242	1,241	4	1,237	1,237	1
6 6 0	1,1976	1,197	16,5	1,1692	1,169	17,5
6 6 2	1,1657	1,1652	32	1,1615	1,1613	26,5
8 4 0	1,1359	1,1358	33	1,1321	1,1319	24,5
7 5 3, 9 1 1	1,1152	1,1151	26	1,1115	1,1113	18,5
6 6 4	-	-	-	1,0791	1,0792	0,5
9 3 1	1,0649	1,065	21	1,0614	1,0613	21
8 4 4	1,0368	1,0369	45	1,0334	1,0333	48
7 5 5, 7 7 7, 9 3 3	1,0210	1,021	40	1,0175	1,0175	30

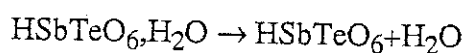
L'échange est alors effectué dans une solution d'acide nitrique 5M à température ambiante pendant 24 heures. Le résidu est alors lavé abondamment dans l'eau distillée puis séché à 120°C. Le composé obtenu est pur et présente un diffractogramme X caractéristique d'une phase de structure de type pyrochlore de paramètre de maille égal à 10,36Å.

I.3. Stabilité thermique - Analyse Thermo-Gravimétrique

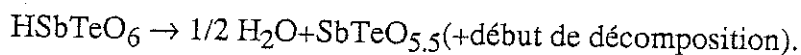
Effectuée sur un échantillon de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sous débit d'azote sec (2l/h) et à une vitesse de 2°C/mn, une étude par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) indique trois pertes de poids successives entre 20°C et 500°C (figure 2). L'analyse simultanée des gaz résultants, par spectrométrie de masse, permet de décrire la décomposition de ce composé comme suit :

* Le premier pic observé en DTG (dérivée du signal de l'ATG) entre 40°C et 100°C correspond à un départ d'eau dépendant de la préparation de l'échantillon étudié. L'eau ainsi caractérisée est probablement une eau adsorbée ou peu liée à la structure qu'un simple balayage d'azote permet d'éliminer en grande partie.

* Un dégagement beaucoup plus important d'eau se manifeste par un second pic de DTG entre 100°C et 370°C. La perte de poids calculée entre ces deux températures correspond à 0,98 molécule d'eau par unité de formule et à la décomposition :



* Le troisième pic de DTG correspond à un dégagement simultané d'eau et, en quantité moins importante, d'oxygène indiquant la décomposition du composé HSbTeO_6 suivant la réaction.



Ces résultats permettent de détailler la formule de ce composé sous la forme $\text{HSbTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ où $x\text{H}_2\text{O}$ représente une eau adsorbée ou faiblement liée dépendant de l'hygrométrie. La formule ainsi calculée correspond bien à la composition en eau annoncée par Chowdhry (5) pour $\text{HSbO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et est en accord avec les travaux concernant les composés $\text{HMWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et HMWO_6 (M=Nb, Ta) (13,17).

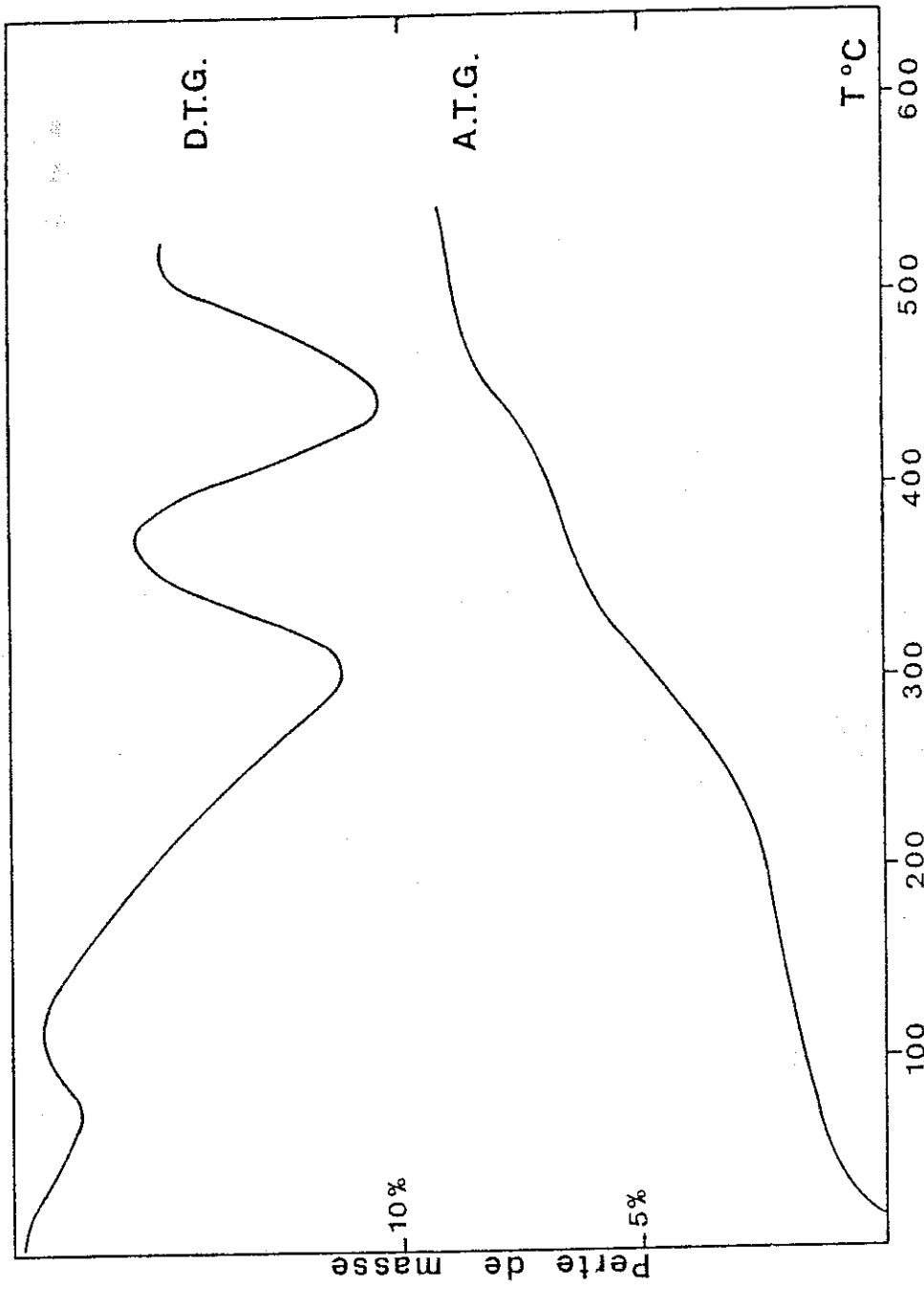


Figure 2: Diagramme d'Analyse Thermo-Gravimétrique de $H_5bTeO_6.H_2O$

L'étude par diffraction des RX de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures pendant 24 heures à l'air montre le maintien de la structure pyrochlore jusqu'à 600°C avec un progressif élargissement des raies et une faible variation du paramètre de maille. Ce résultat est en accord avec la grande stabilité du squelette pyrochlore B_2O_6 et semble indiquer la formation des phases intermédiaires HSbTeO_6 et $\text{SbTeO}_{5,5}$ comme pour le cas des composés HMWO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$).

I.4. Caractérisation cristallographique

Afin d'une part de caractériser ce nouveau matériau et d'autre part afin d'essayer de relier propriétés de conduction et structure, nous avons étudié le composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par diffraction des RX et des neutrons.

I.4.1. La structure de type pyrochlore

Les composés de structure de type pyrochlore peuvent s'écrire sous la formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'\square$ où A est un cation de rayon ionique de l'ordre de 1\AA , B un cation de rayon ionique de l'ordre de $0,6\text{\AA}$, X et X' des anions (oxygène, fluor, soufre...) et \square une lacune. Cette structure est décrite par le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ pour lequel les positions atomiques sont (origine en -3m) :

A	: 16d	(1/2, 1/2, 1/2)	
B	: 16c	(0, 0, 0)	
X	: 48f	(x, 1/8, 1/8)	$0,31 < x < 0,375$
X'	: 8b	(3/8, 3/8, 3/8)	
\square	: 8a	(1/8, 1/8, 1/8)	

Le seul paramètre x est susceptible de varier et sa valeur détermine la description cristallographique la plus appropriée de cette structure :

- Quand x est proche de 0,375, cas limite où les cations A sont dans un environnement cubique parfait, cette structure est souvent décrite comme une surstructure de la structure de type fluorine. Cette approche ne correspond pas au cas de HSbTeO_6 et fera l'objet d'un développement plus important dans le complément de thèse consacré à $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

- Quand x est proche de 0,3125 (environnement octaédrique parfait des cations B), on peut décrire cette structure à partir d'un squelette tridimensionnel d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par les sommets. Il se forme ainsi des couches d'octaèdres perpendiculaires à l'axe 111 et situées à l'origine, $1/3$ et $2/3$ de la grande diagonale du cube (figure 3).

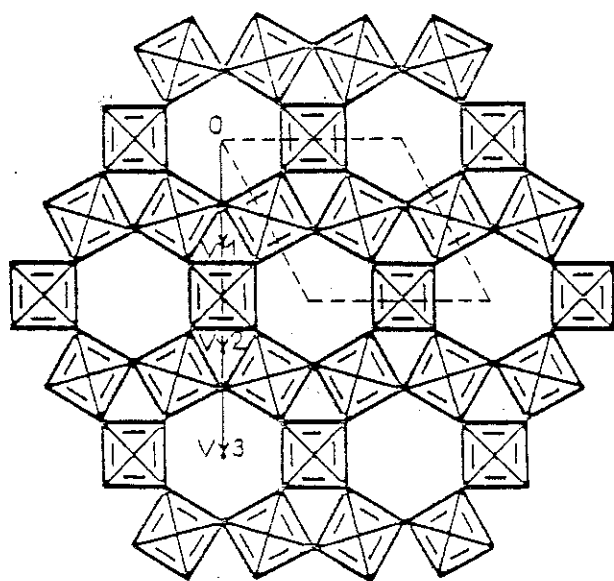


Figure 3a : Représentation d'une couche d'octaèdres perpendiculaire à l'axe (111).

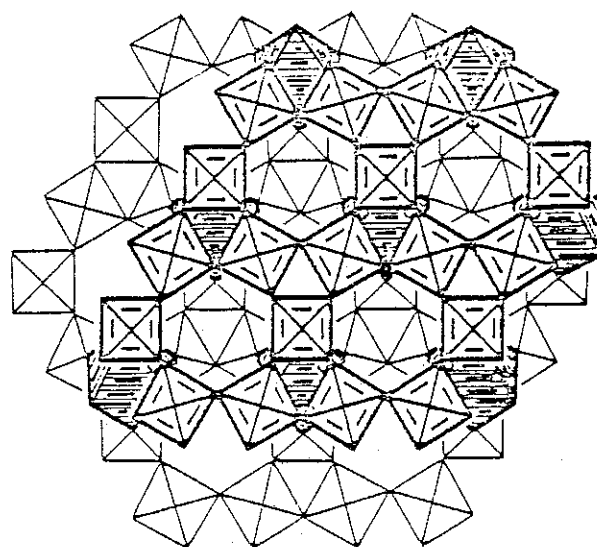


Figure 3b : Représentation de deux couches d'octaèdres successives suivant l'axe (111).

Ces couches sont associées par des octaèdres BX_6 placés dans des plans intermédiaires ($1/6$, $1/2$, $5/6$, de la diagonale) moins riches en octaèdres et se déduisent l'une de l'autre par les translations V_1 , V_2 , V_3 , (figure 3-b, d'après 16). Cette configuration génère des cages volumineuses centrées dans les plans intermédiaires sur la position 8b occupée par l'anion X' et reliées entre elles dans les quatre directions [111] par des "tunnels hexagonaux" (cf figure 3-a) dont le centre est occupé par le cation A (position 16d).

On peut visualiser cette deuxième description par l'imbrication de deux réseaux : d'une part un réseau d'octaèdres B_2X_6 qui permet à lui seul la stabilité de la structure et d'autre part un sous réseau A_2X' qui, n'intervenant que faiblement dans l'équilibre structural, peut admettre diverses stœchiométries. Cette situation permet ainsi l'existence de phases différentes ($A_2B_2X_7, AB_2X_6...$) mais de structure identique.

C'est la présence de ces passages hexagonaux reliant entre elles de vastes cavités qui engendre des tunnels infinis et en zig zag suivant les directions [110] et qui a amené de nombreux chercheurs à s'intéresser à ces pyrochlores lacunaires susceptibles de posséder d'intéressantes propriétés de conduction ionique ou d'intercalation ... Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier la structure de $HSbTeO_6, H_2O$ en relation avec les propriétés de conduction ionique.

I.4.2. Partie expérimentale

Ne disposant pas de monocristaux, nous avons entrepris la détermination structurale de $HSbTeO_6, H_2O$ en utilisant la diffraction des RX et des neutrons sur poudres.

La collecte RX a été effectuée sur le diffractomètre de poudre θ/θ SIEMENS du Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique équipé d'un monochromateur arrière (graphite). Les conditions expérimentales de mesure sont les suivantes :

Longueur d'onde :	Cuivre (1,5418)
Pas de mesure :	0,02° (θ)
Temps d'intégration :	20s
Angles limites :	10-150° (2θ)

Les intensités mesurées ont été intégrées par le programme IDR et corrigées de Lorenz-Polarisation en utilisant le coefficient :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 \alpha \cos^2 \theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

θ est l'angle de diffraction
 α est l'angle de diffraction du monochromateur arrière.

Le diagramme de diffraction des neutrons a été effectué sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin en utilisant la longueur d'onde $\lambda=2,53\text{\AA}$. Les intensités diffractées ont été mesurées entre 15 et 150° (2θ) avec un flux total de neutrons égal à $600\,000$ (soit trois heures de collecte). Le diagramme obtenu est représenté figure 4.

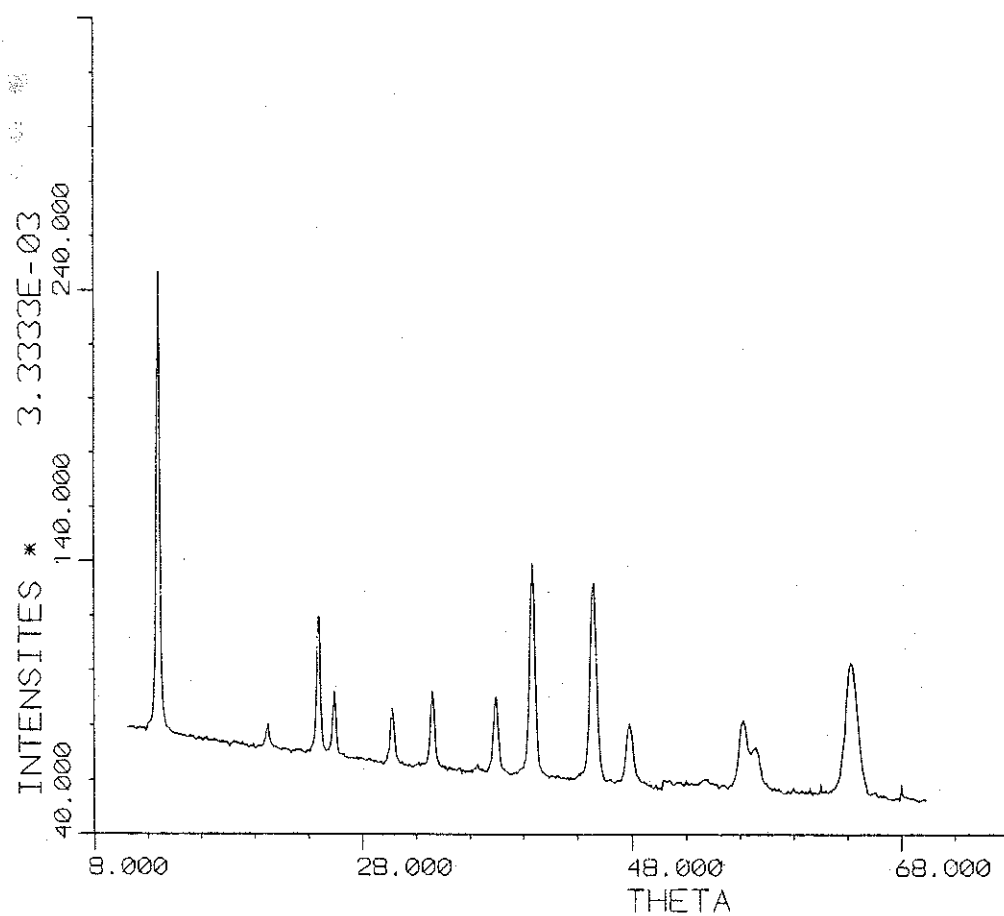


Figure 4 : Diagramme de diffraction neutronique de HSbTeO₆.

Les intensités diffractées ont été intégrées en utilisant le programme INTEGR (lissage des pics de Bragg et du fond continu respectivement par une gaussienne et un polynôme de degré 2 ou 3) et corrigées de Lorenz.

L'exploitation des données expérimentales a été menée par affinement des intensités diffractées par la méthode des moindres carrés. Nous avons utilisé le programme MXD, développé au laboratoire par Pierre Wolfers, qui permet de traiter simultanément dans le même affinement des données provenant de sources différentes. La diffraction des RX, sensible aux nuages électroniques des atomes en présence dans le cristal permet d'accéder essentiellement à des informations concernant les atomes lourds. Au contraire, la diffraction des neutrons, sensible à la section efficace de diffusion (longueur de Fermi) des noyaux permet d'étudier les atomes légers. En affinant simultanément les collectes RX et neutrons, nous avons ainsi concilié la précision des RX pour les atomes lourds et la détermination de la position de l'hydrogène par les neutrons.

L'affinement a été mené par minimisation du facteur R défini comme suit :

$$R = \left[\frac{\sum w (I_o - I_c)^2}{\sum w I_o^2} \right]^{1/2}$$

où w est la pondération accordée à chaque raie, I_o et I_c respectivement les intensités observées et calculées (RX et neutrons). De la même façon on peut définir RRX et RRN , respectivement résidu des collectes individuelles RX et neutrons.

Les précisions des mesures obtenues aux RX et aux neutrons étant difficilement comparables et afin d'effectuer un affinement équilibré entre les deux collectes nous avons choisi un schéma de pondération unitaire ($w=1$). Les facteurs de forme aux RX et aux neutrons ont été respectivement empruntés aux références 22 et 23. Les valeurs numériques des longueurs de Fermi utilisées sont les suivantes (10^{-12}cm) :

$$B(\text{Sb})=0,564 ; B(\text{Te})=0,54 ; B(\text{O})=0,58 \text{ et } B(\text{H})=-0,374$$

L'affinement a porté sur 33 observations (respectivement 20 et 13 pour les collectes Rayons X et neutrons). Il faut noter dès à présent que l'utilisation d'une grande longueur d'onde ($\lambda=2,54\text{\AA}$) lors de la collecte aux neutrons a limité le nombre de réflexions de Bragg mesurables et ainsi la précision de la détermination structurale.

I.4.3. Résultats des affinements.

La première étape de l'affinement a consisté à affiner uniquement les atomes du squelette SbTeO_6 . Les atomes d'antimoine et de tellure ont été répartis de manière statistique en position 16c, les atomes d'oxygène étant placés en $48f(x, 1/8, 1/8)$. A ce stade, l'affinement a porté sur les positions et les facteurs d'agitation thermique de l'oxygène d'une part et les facteurs d'agitation thermique du tellure et de l'antimoine (supposés égaux) d'autre part. Après quelques cycles le résidu est égal à 19,3% ($\text{RRX}=5,9\%$, $\text{RRN} \sim 22,2\%$) pour des valeurs de facteurs d'agitation thermique égales à $0,51\text{\AA}^2$ pour Sb-Te et $1,08\text{\AA}^2$ pour l'oxygène. Les paramètres d'agitation thermique seront fixés à ces valeurs par la suite.

Parvenu à ce stade de l'affinement et compte-tenu des études précédentes consacrées à des composés similaires (16, 17, 18), il est possible d'envisager quatre modèles différents correspondant à des positions différentes des molécules d'eau :

Modèle I : l'oxygène des molécules d'eau (O2) occupe une position 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) avec un taux d'occupation de $1/2$

Modèle II : O2 occupe une position 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) avec un taux d'occupation de 1.

Modèle III : O2 est situé sur l'axe ternaire, en position 32e (x, x, x) avec $x \sim 0,35$ et un taux d'occupation de $1/4$

Modèle IV : O2 est situé en 32e avec $x \sim 0,4$

Les informations dont nous disposons après la collecte aux neutrons étant insuffisantes pour multiplier de manière inconsidérée le nombre des variables, nous avons fixé le facteur d'agitation thermique à 5\AA^2 . Après introduction de l'oxygène des molécules d'eau dans l'affinement, les résidus obtenus dans les quatre cas de figure sont les suivants (tableau 2).

Tableau 2 : Résidus cristallographiques après le premier stade de l'affinement

	R	%	RRX	%	RRW	%
Modèle I	24		6.4		27.6	
Modèle II	12.4		5.6		14	
Modèle III	9.5		5.24		10.6	
Modèle IV	9.23		5.24		10.3	

A ce stade de l'affinement il est possible de rejeter le modèle I qui conduit à des valeurs de résidus très élevées.

Notons enfin que l'affinement du facteur d'agitation thermique de la molécule d'eau amène à des valeurs proches de 5\AA^2 pour les modèles III et IV et à des valeurs beaucoup plus importantes pour le modèle II (supérieures à 10\AA^2). D'autre part, nous ne sommes pas parvenus à positionner les protons dans un tel modèle qui sera pour cette première approche rejeté.

Les modèles III et IV ont été étudiés par Groult et al (17) par diffraction des neutrons dans le cas des composés HTaWO_6 et $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces auteurs placent les atomes d'hydrogène dans les positions suivantes : le proton "acide" occupe partiellement un site $48f (x, 1/8, 1/8)$ à proximité des atomes d'oxygène du squelette et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau se répartissent statistiquement sur des sites du type $96g (x, x, z)$. La configuration obtenue correspond à un triangle isocèle et à une situation intermédiaire entre un ion H_3O^+ et deux espèces séparées H^+ et H_2O . L'introduction d'une telle configuration dans notre affinement a conduit aux résultats résumés tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : Résultats des affinements**Tableau 3a : Positions atomiques**

Atomes	Sites	Modèle III		Modèle IV		HTa WO ₆ .H ₂ O (17)	
		x	z	x	z	x	z
Sb - Te	16c 000	-	-	-	-		
O1	48f $x \frac{1}{8} \frac{1}{8}$	0.3215 (5)	-	0.3231 (6)	-	0.3104 (4)	
O2 (H ₂ O)	32e xxx	0.346 (1)	-	0.4118 (8)	-	0.355 (3)	
H1	48f $x \frac{1}{8} \frac{1}{8}$	0.408 (28)	-	0.395 (16)	-	0.415 (5)	
H2 (H ₂ O)	96g xxz	0.346 (3)	0.272 (8)	0.391 (3)	0.492 (7)	0.355 (3)	0.282 (5)

Tableau 3b : Distances interatomiques

Distances Å	Modèle III	Modèle IV	HTa WO ₆ .H ₂ O (17)
(Sb - Te) - O1	1.937 (2)	1.943 (2)	1.943 (1)
O1 - H1	0.88 (28)	0.73 (16)	1.09 (5)
O1 - H2	2.08 (8)	1.89 (3)	2.32 (5)
O2 - H2	1.12 (6)	1.11 (3)	0.97 (5)
O2 - H1	1.95 (28)	2.03 (15)	2.00 (6)

Tableau 3c : Résidus cristallographiques

Résidus %		Modèle III	Modèle IV
Résidu global	R	3.78	3.29
Résidu Rayons X	RRX	4.70	5.09
Résidu Neutrons	RRN	3.36	2.36

*Tableau 4 : Liste des intensités observées et calculées
Modèles III et IV*

hkl	Rayons X			Neutrons		
	I _{obs}	I _{cal(III)}	I _{cal(IV)}	I _{obs}	I _{cal(III)}	I _{cal(IV)}
1 1 1	20,9	26,2	26	47,4	51,5	47
2 0 0	-	-	-	5,9	6	6,03
3 1 1	} 122,8	132,1	131,8	52,3	53,1	52,2
2 2 2				24,4	33,4	30,6
4 0 0	19,8	20	20,1	34,9	33,4	29
3 3 1	17,21	21,7	22	53,8	56,7	49,8
4 2 2	-	-	-	73,5	76,8	73,3
5 1 1, 3 3 3	46,7	49,9	47,7	233	232,8	233
4 4 0	100,8	99,8	100,1	285	285,2	285
5 3 1	75,5	73,6	77,5	93,7	79,9	89,6
5 3 3	} 161,5	159,2	157,2	133,6	131	133,7
6 2 2				84,9	77,9	76
4 4 4	30,7	32,6	32,1	-	-	-
7 1 1, 5 5 1	70,5	73,8	73,7	350,2	350,6	350,7
5 5 3, 7 3 1	87,9	87,5	86,3			
8 0 0	27	28,9	28,7			
6 6 0, 8 2 2	6,9	5,05	5			
7 3 3	13,7	11,16	12			
5 5 5, 7 5 1	117	124,2	126,2			
8 4 0	76,9	77,2	76,7			
7 5 3, 9 1 1	55,5	58,8	57,7			
9 3 1	44,2	40,5	38,6			
8 4 4	70,4	66	67			
7 5 5, 7 7 1, 9 3 3	47,8	47,5	48,1			

Le nombre limité d'informations recueillies lors de la collecte aux neutrons conduit à des écarts statistiques importants sur les positions des atomes et plus particulièrement sur la position de l'hydrogène "acide". Ceci se traduit par des erreurs importantes sur les distances inter-atomiques et montre que cet affinement n'est qu'une approche semi-quantitative.

Les résultats obtenus semblent indiquer que le composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a une structure proche de celle proposée par Groult et al (17) pour $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les points qu'il est nécessaire de souligner sont les suivants :

* Les molécules d'eau se positionnent à l'intérieur des cages, au voisinage des positions 8b et non au centre des hexagones (position 16d) décrits figure 3.

* Les interactions électrostatiques entre molécules d'eau, proton acide et charpente cristallographique tendent à déplacer les molécules d'eau vers des positions 32e partiellement occupées. Notre affinement est trop imprécis pour être capable de trancher entre les deux modèles proposés. Notons toutefois que Groult et al (17) ont éliminé le modèle IV par Fourier-Différence (technique guère envisageable dans notre cas) et que ce modèle semble conduire à des distances (O1-H1) très courtes.

* D'une manière qualitative, on peut constater que nos résultats sont assez proches de ceux donnés par Groult et al (17). La figure 5 représente les configurations simplifiées des molécules d'eau à l'intérieur des cages.

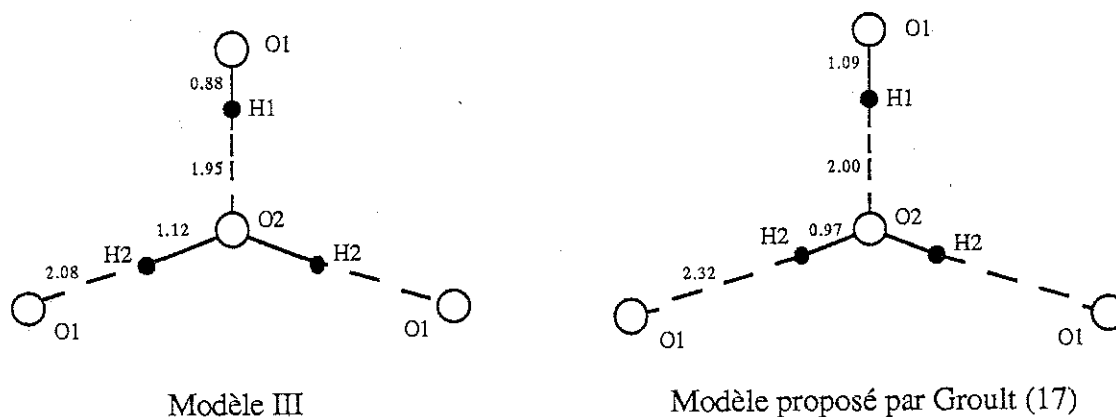


Figure 5

Les distances observées dans les deux cas de figure correspondent à une situation intermédiaire entre l'ion H_3O^+ et la molécule d'eau. On peut toutefois remarquer que les distances O1-H2 sont nettement plus courtes dans notre modèle ce qui semble indiquer une liaison molécule d'eau-squelette plus importante dans HSbTeO_6 et une configuration plus symétrique à l'intérieur des cages (les distances O1-H2 et O2-H1 sont comparables).

Cette première étude structurale, qui devra être complétée et précisée par des expériences de diffraction neutronique utilisant une longueur d'onde plus courte, ne permet pas à elle seule de définir un modèle de conduction protonique. Comme l'ont montré les nombreux travaux effectués sur $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans ce type de matériau, caractérisé à la fois par une symétrie élevée et par une mobilité importante des molécules d'eau et des protons délocalisés sur un grand nombre de sites, nécessite l'exploitation d'un faisceau de résultats provenant d'expériences différentes (RMN, Infrarouge,...).

I.5 Caractérisation électrique

Les mesures de conductivité des composés $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (structure de type pyrochlore) et $\text{HSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (structure de type KSbO_3) ont été effectuées sur des échantillons de compacité voisine de 80% obtenus par pressage à froid. Il faut noter, malgré cette compacité relativement faible, une tenue mécanique satisfaisante et suffisante pour des mesures électriques.

La figure 6 donne la variation thermique de la conductivité d'un échantillon de $\text{HSbTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lors d'un premier cycle de mesures effectué sans contrôle d'humidité. Les résultats obtenus mettent en évidence une chute de conductivité à partir de 36°C , c'est-à-dire à une température proche de la déshydratation observée lors de l'Analyse Thermo-Gravimétrique. A partir de 100°C la conductivité croît selon un comportement de type Arrhénius. Porté à 140°C , puis laissé quelques jours à l'atmosphère ambiante le matériau retrouve sa conductivité initiale. Ces résultats sont analogues à ceux publiés récemment par Mari et al (20) concernant le composé $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et soulignent l'importance de la teneur en eau sur les propriétés électriques. Bien qu'il soit difficile de définir une énergie d'activation lors de mesures sur un échantillon à la composition non constante, on peut estimer entre 20°C et 36°C d'une part et entre 106°C et 145°C d'autre part une énergie d'activation égale à 0,26eV à basse température et 0,24eV à haute température. Ces valeurs

sont comparables à celles annoncées par Chowdhry et al (5) pour $\text{HSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pyrochlore) et Mari et al (20) pour $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

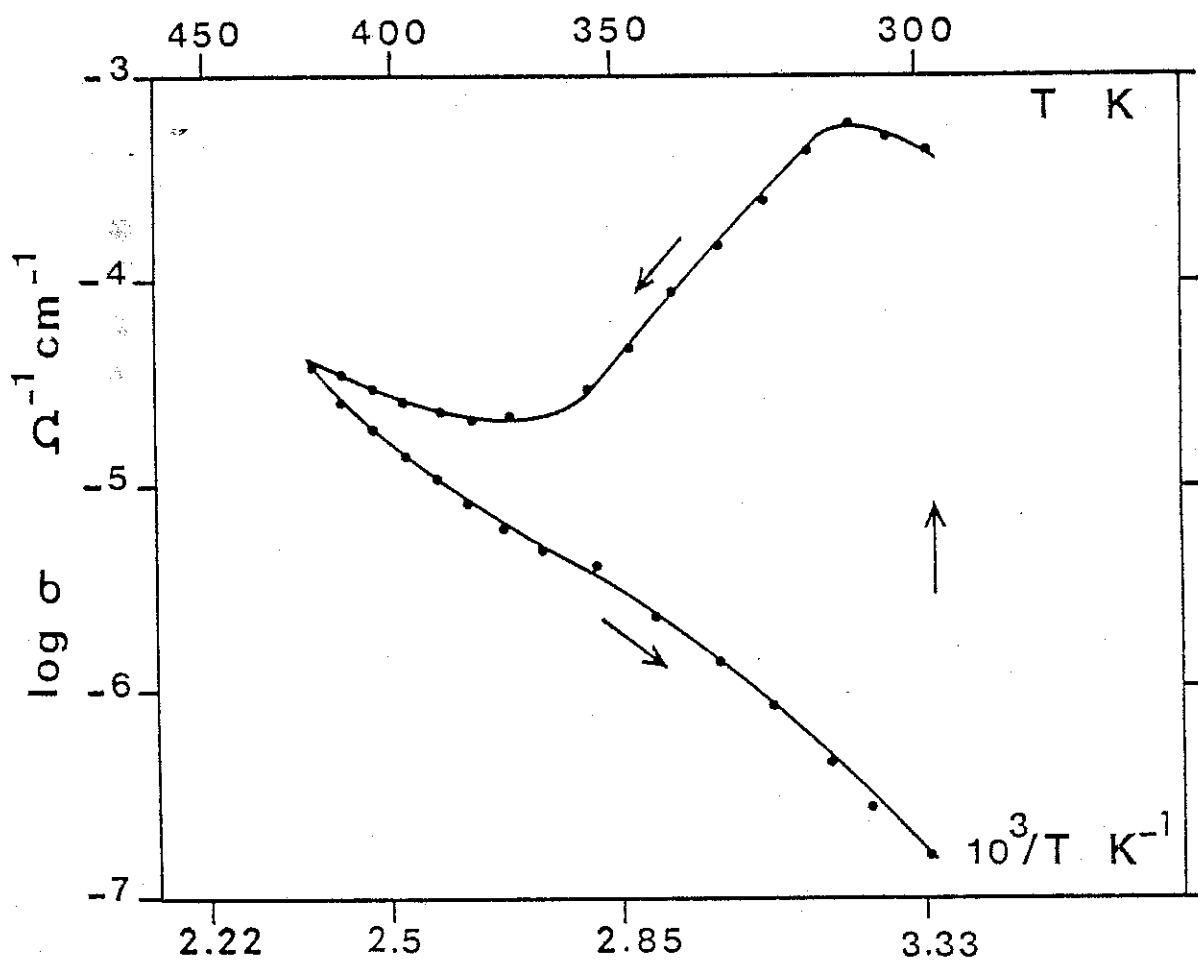


Figure 6 : Variation de la conductivité de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température. Cycle en atmosphère ambiante.

Ce type de comportement nous a amené à étudier de manière systématique les influences respectives de la température et de l'hygrométrie sur la conductivité de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et à titre de comparaison de $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore et de type KSbO_3 . Ces mesures ont été effectuées en utilisant l'appareillage décrit Partie II, sous gaz porteur d'azote, en imposant un délai minimum de 20h afin de permettre une mise

en équilibre entre le matériau et l'atmosphère. D'autre part nous avons vérifié qu'aucune conductivité mesurable avec notre appareillage ($\sigma < 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) n'était observée sur Sb_2O_3 polycristallin, quelque soit l'hygrométrie et ainsi qu'aucune conduction parasite n'était imputable à la cellule de mesure.

Le tableau 5 donne quelques caractéristiques des échantillons étudiés et à titre comparatif les conductivités annoncées par Chowdhry (5). A partir des mesures électriques à hygrométrie et température fixées, nous avons tracé le logarithme de la conductivité d'une part en fonction de $1/T$ à diverses hygrométries et d'autre part en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau pour les composés $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (figure 7 et 8), $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore (figure 9 et 10), et $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type KSbO_3 (figure 11 et 12). Les valeurs de conductivité annoncées à 100% (peu fiables à cause de la condensation intervenant dans toute la cellule) et à 0% (zone d'imprécision maximum de l'hygromètre) ont été extrapolées à partir des courbes de conductivité en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

Tableau 5 : Caractéristiques des échantillons $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de type pyrochlore
 $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de type KSbO_3

Composé	Compa- cité	conductivité $t=32^\circ\text{C}$, $\text{Rh}=100\%$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	conductivité $t=32^\circ\text{C}$, $\text{Rh}=0\%$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Valeur annoncée par Chowdhry [5] $t=30^\circ\text{C}$, Hygrométrie élevée, $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pyrochlore)	80%	10^{-2}	$6 \cdot 10^{-5}$	-
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pyrochlore)	74 %	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (type KSbO_3)	85 %	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$

Les résultats obtenus pour ces trois matériaux mettent en évidence l'importance fondamentale de l'hygrométrie sur ce type de mesure et ainsi la nécessité de contrôler ce paramètre. On assiste ainsi à des variations atteignant pour $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des facteurs 1000 entre 0 et 100% Rh. Les figures 7, 9 et 11 indiquent pour ces trois composés une variation plus importante des propriétés électriques avec le degré hygrométrique qu'avec la température. Ainsi, à degré hygrométrique constant, la conductivité est presque indépendante de la température. Tracés en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, ces mêmes résultats mettent en évidence une variation exponentielle de la conductivité avec la pression de vapeur d'eau. Ainsi peut-on écrire :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0(T) + K(T)[p_v - p_0(T)] \quad [1]$$

où

- p_v est la pression de vapeur d'eau
- $\sigma_0(T)$, $K(T)$ et $p_0(T)$ sont des paramètres dépendant du matériau et de la température.

A la précision des mesures près, on peut remarquer l'existence pour $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (de type KSbO_3) d'une pression de vapeur d'eau p_i pour laquelle la conductivité σ_i est indépendante de la température. L'expression (1) peut alors s'écrire :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_i + K(T) [p_v - p_i] \quad [2]$$

Ce comportement exponentiel, que nous retrouverons pour les autres matériaux étudiés, sera discuté et comparé aux résultats donnés dans la littérature lors de la conclusion de cette Partie III. Ces résultats peuvent s'interpréter qualitativement en notant qu'à pression de vapeur d'eau constante, une augmentation de température correspond à une déshydratation du matériau en équilibre avec l'atmosphère. Ainsi, la conductivité est gouvernée par deux phénomènes antagonistes : une augmentation de température induit d'une part une augmentation de la conductivité suivant la loi d'Arrhénius ($\sigma T = \sigma_0 e^{-E/kT}$) et d'autre part une chute des propriétés de conduction par déshydratation de l'échantillon. Nos résultats montrent que ce dernier phénomène est prédominant à forte pression de vapeur d'eau ou même à partir du point (σ_i, p_i) .

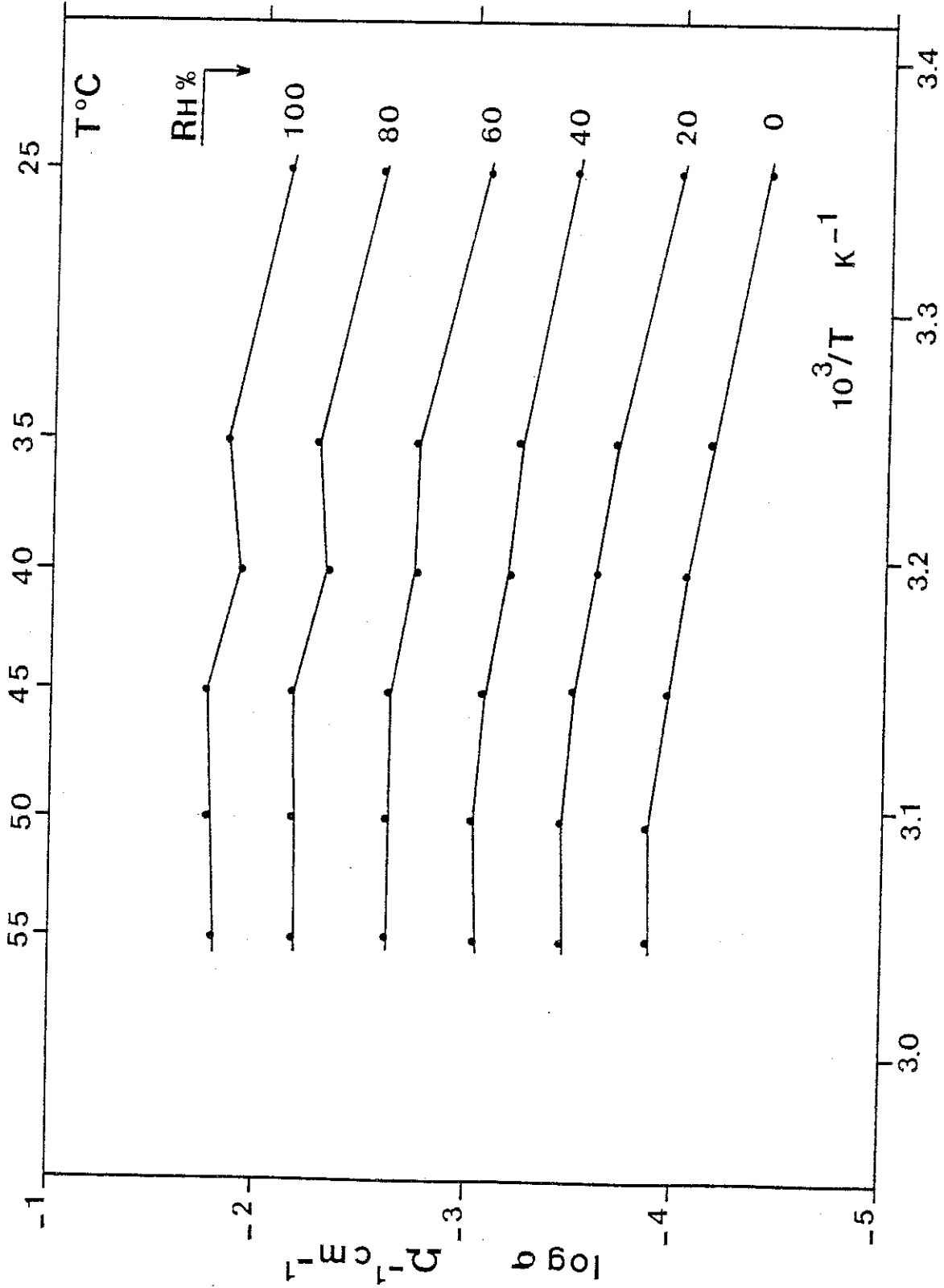


Figure 7: H_5bTeO_6 ; $\sigma = f(1/T)$ à différents degrés hygrométriques

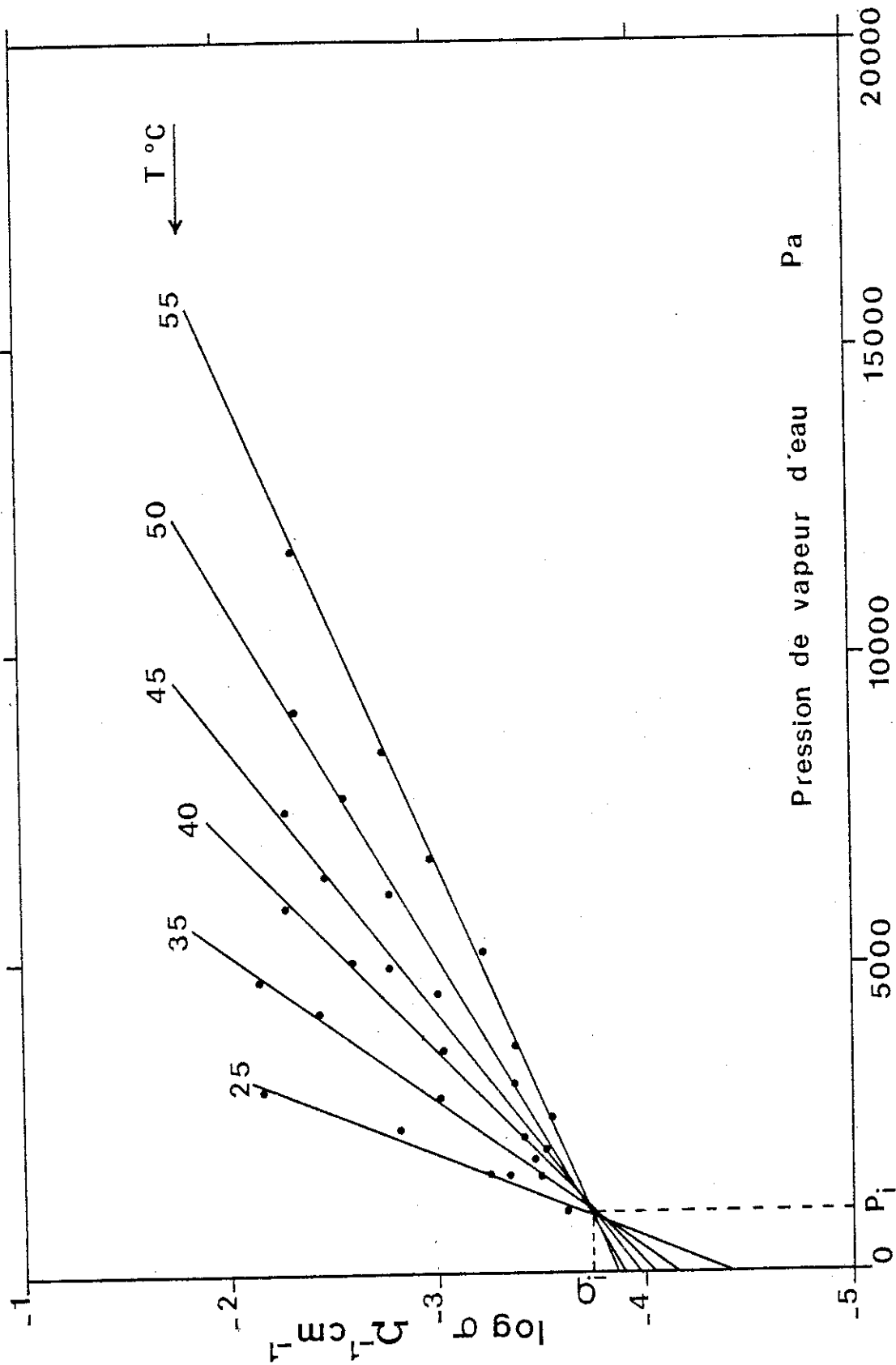


Figure 8: $HSBTeO_6$; $\sigma = f(p_{H_2O})$ à différentes températures

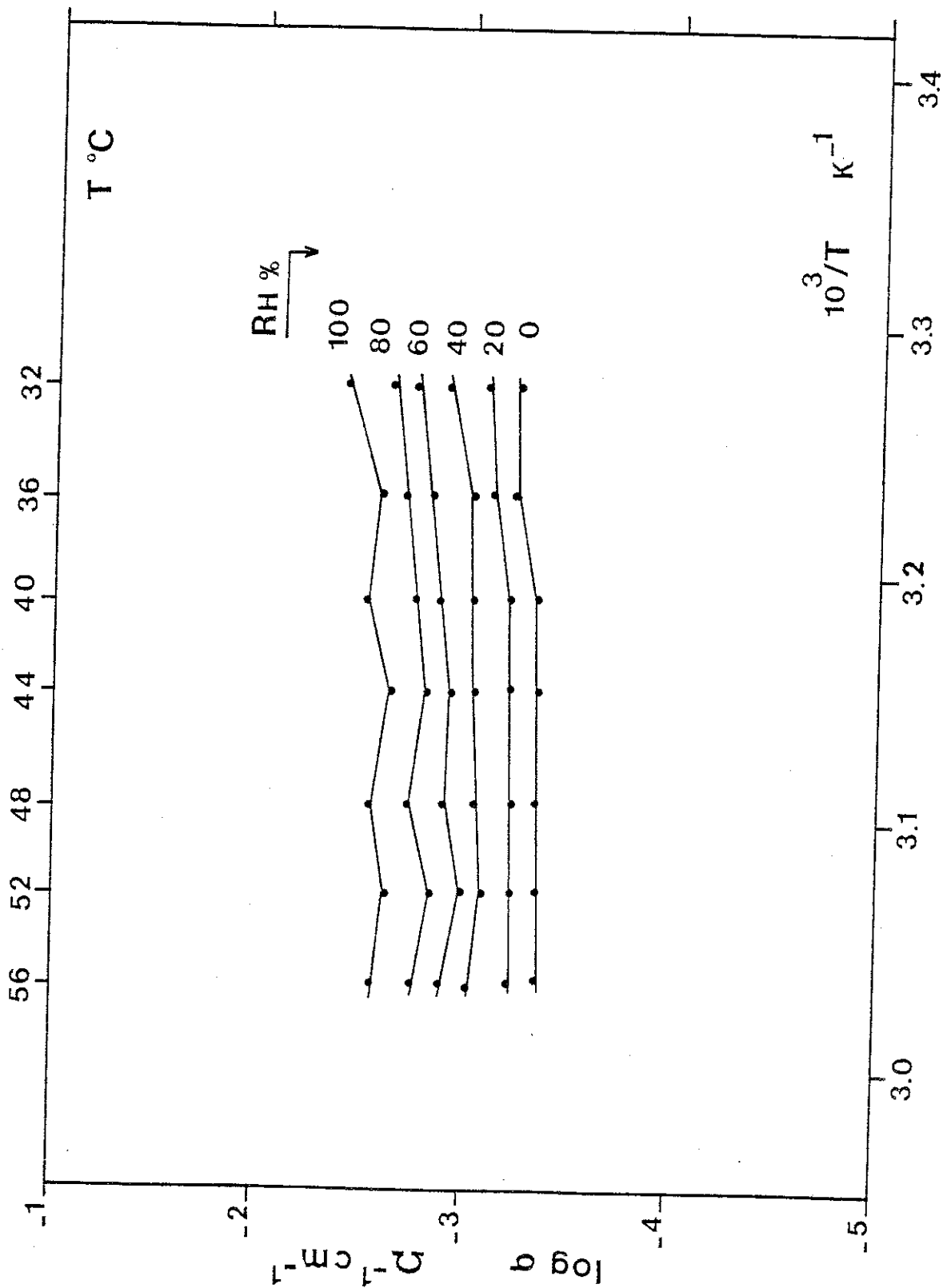


Figure 9: HSbO_3 de type pyrochlore; $\sigma=f(1/T)$ à différents degrés hygrométriques

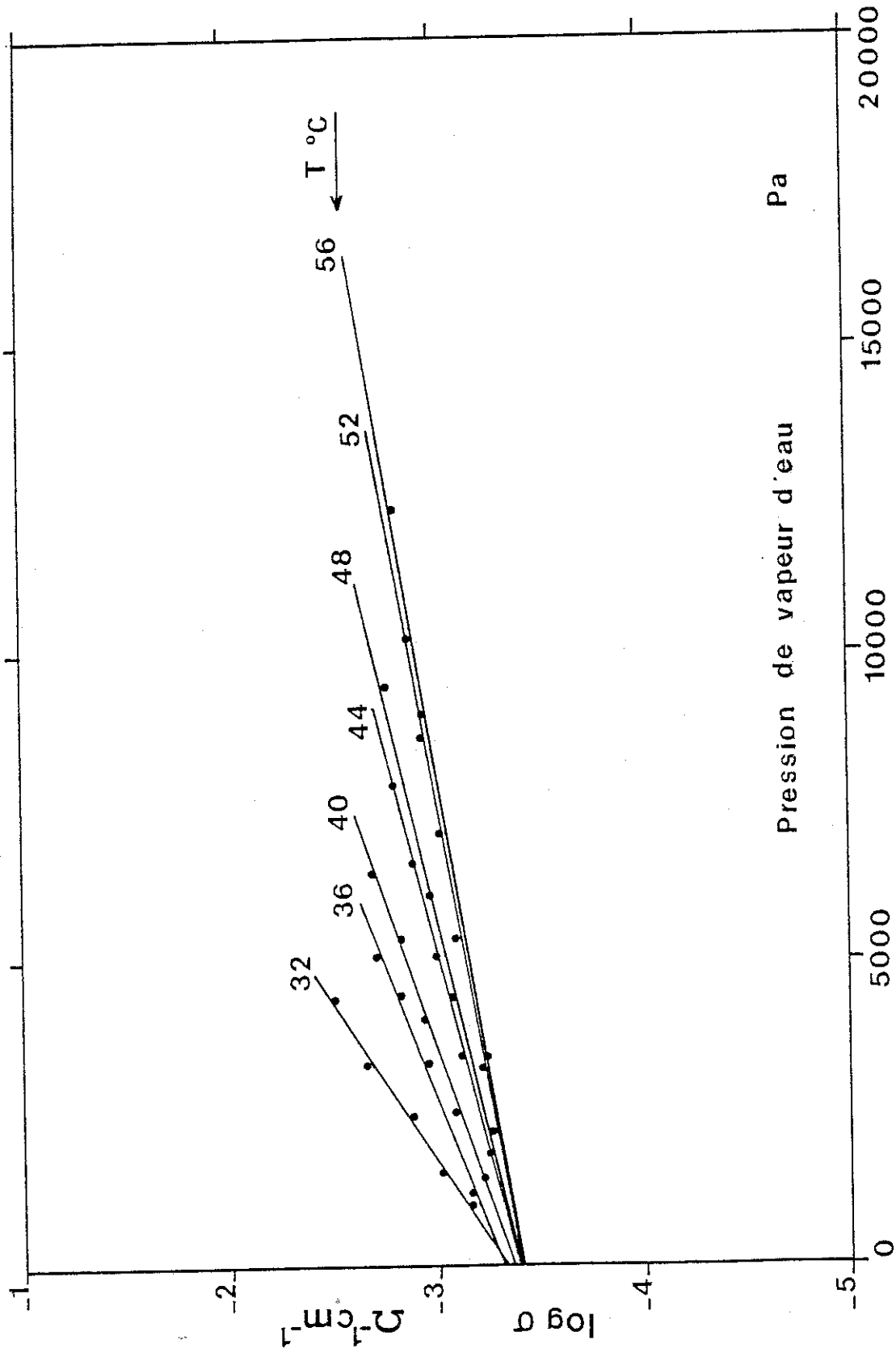


Figure 10: HSbO_3 de type pyrochlore; $\sigma = f(p_{\text{H}_2\text{O}})$ à différentes températures

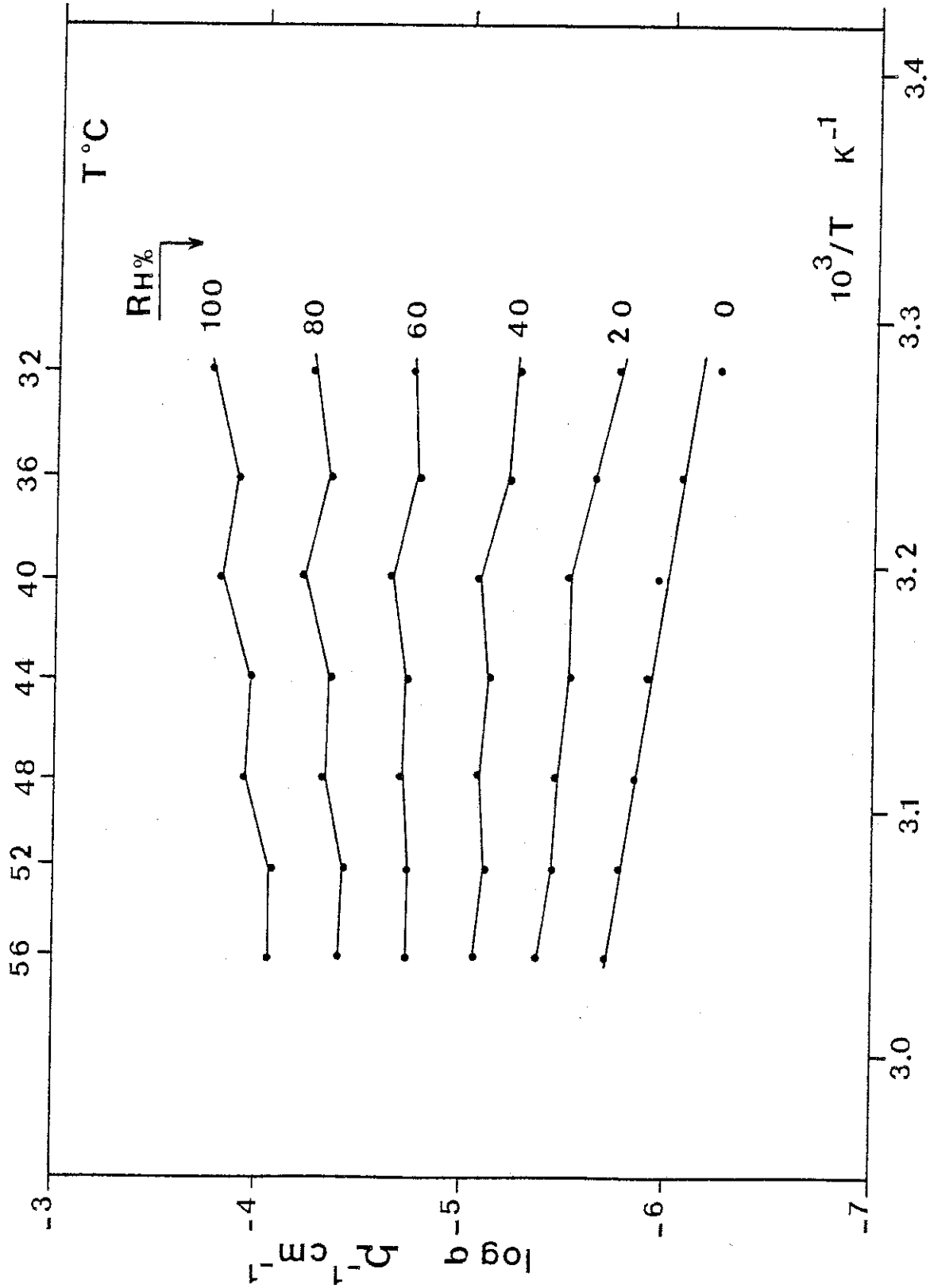


Figure 11: HSeO_3 de type KSbO_3 ; $\sigma = f(1/T)$ à différents degrés hygrométriques

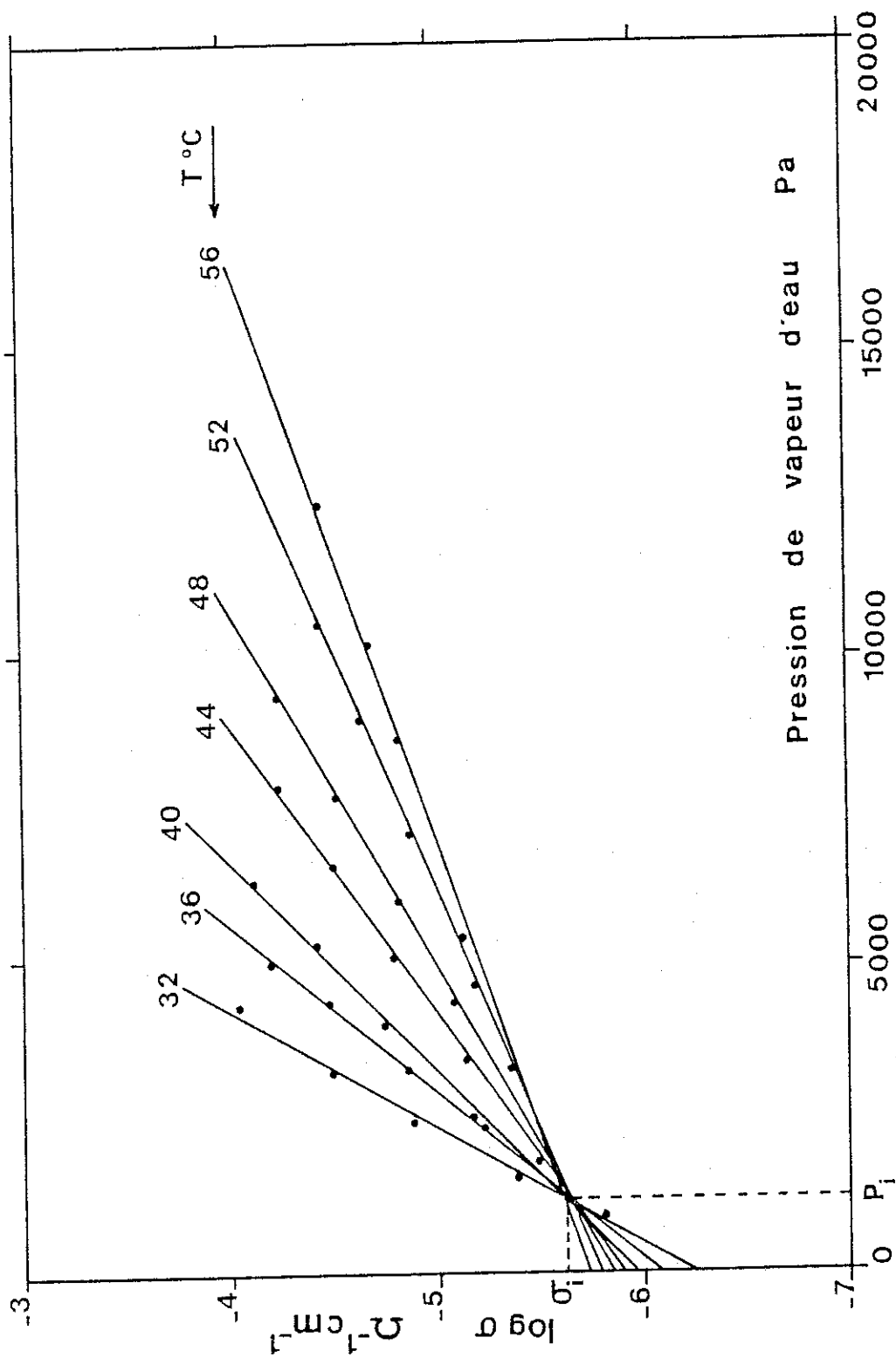


Figure 12: HsbO_3 de type KSbO_3 ; $\sigma = f(p\text{H}_2\text{O})$ à différentes températures

Au contraire, la pression de vapeur diminuant, l'influence de l'hygrométrie se fait moins sentir et dans le cas de $\text{HSbTeO}_6 \cdot (1+x)\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (de type KSbO_3) la conductivité devient une fonction croissante de la température. Ainsi, les figures 8 et 12 semblent indiquer pour les faibles degrés hygrométriques un retour à la loi d'Arrhénius. En effet, à pression de vapeur d'eau nulle et à une température inférieure à 100°C , l'eau absorbée est éliminée et l'échantillon a une composition constante : on peut alors définir une énergie d'activation (0,44eV pour $\text{HSbTeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 0,43eV pour $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de type KSbO_3). Le comportement différent de $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de structure de type pyrochlore caractérisé par une dépendance moins importante de la conductivité avec l'hygrométrie peut s'interpréter par la capacité plus importante de ce matériau à fixer l'eau même à faibles pressions de vapeur d'eau. Ce résultat est à relier à celui de Chowdhry (5) attribuant à ce composé 0,96 molécule d'eau à 1% Rh.

En accord avec les mesures effectuées par Chowdhry et al (5), nos résultats montrent la supériorité des composés de structure de type pyrochlore sur le composé de type KSbO_3 . D'autre part, avec une conductivité de $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (à 32°C et 100% Rh), $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se révèle être, à hygrométrie élevée, meilleur conducteur que $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pyrochlore. Au contraire le composé $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de type pyrochlore est caractérisé par une faible dépendance des propriétés électriques avec la pression de vapeur d'eau et donc par une conductivité élevée ($\sim 5 \cdot 10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) à hygrométrie nulle.

I.6. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouveau conducteur protonique $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et l'importance fondamentale de l'hygrométrie sur ce type de conduction. Les caractéristiques électriques à hygrométrie élevée sont en effet du même ordre de grandeur que celles de la plupart des autres superconducteurs protoniques. Ce composé possède d'autre part une stabilité thermique de la charpente cristallographique qui lui permet de supporter des températures de travail élevées (300°C) sans autre dommage qu'une déshydratation réversible, ce qui n'est pas le cas des composés HUP, PWA, ou αZrHPO_4 . Contrairement à ces divers composés, les antimoniates ne présentent pas des qualités de mise en forme aisée. Une éventuelle utilisation de $\text{HSbTeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nécessitera la résolution de ces problèmes mécaniques qui, pour ne pas être souvent cités dans la littérature, présentent toutefois une importance certaine.

La variation de la conductivité observée avec l'hygrométrie, commune à tous les matériaux étudiés, indique qu'une maîtrise des conditions d'hygrométrie est indispensable à une caractérisation complète de ce type de matériau. Ce comportement ainsi que la chute de conductivité observée, à 36°C lors des mesures à l'air (figure 6) mettent en évidence une conductivité gouvernée par l'eau superficielle ou intergranulaire. Une telle conductivité est donc vraisemblablement très dépendante de la surface spécifique de la poudre et de la compacité des échantillons. La compréhension des phénomènes intervenant dans les propriétés électriques de ces composés nécessite la prise en compte d'un nombre important de paramètres. Parmi ceux-ci on peut citer :

- la température
- l'hygrométrie
- le temps (cinétique d'équilibre)
- la surface spécifique
- la compacité.

Nous nous sommes essentiellement intéressés pendant cette thèse aux propriétés de conduction à basse température. Les valeurs de conductivité observées à l'air (figure 6) à 130°C ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) indiquent qu'il est nécessaire de poursuivre ce travail par l'étude de la conductivité à température plus élevée (150°C – 500°C).

Enfin, une conductivité protonique, aussi élevée soit elle, ne justifie pas à elle seule une tentative de développement industriel. Ainsi est-il nécessaire de compléter ces caractérisations physiques par des études chimiques et électrochimiques (résistance à un milieu corrosif, compatibilité avec électrodes, vieillissement, ...).

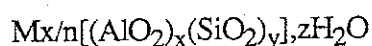
II - LA SODALITE - NaOH

II.1. Introduction

II.1.1. Les zéolithes

La famille des zéolithes à laquelle appartient la sodalite-NaOH a fait l'objet de nombreuses études depuis près de deux siècles. Ces dernières ont porté tout d'abord sur des composés minéraux, aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux, et plus particulièrement sur leurs propriétés d'absorption et d'échangeur. La synthèse industrielle des zéolithes a ouvert à ces composés le marché des adsorbants et a rendu commune la notion de "tamis moléculaire" appliquée à ce type de matériau dont la structure cristallographique, constituée de pores de diamètre déterminé est susceptible de sélectionner l'absorption des molécules selon leur taille.

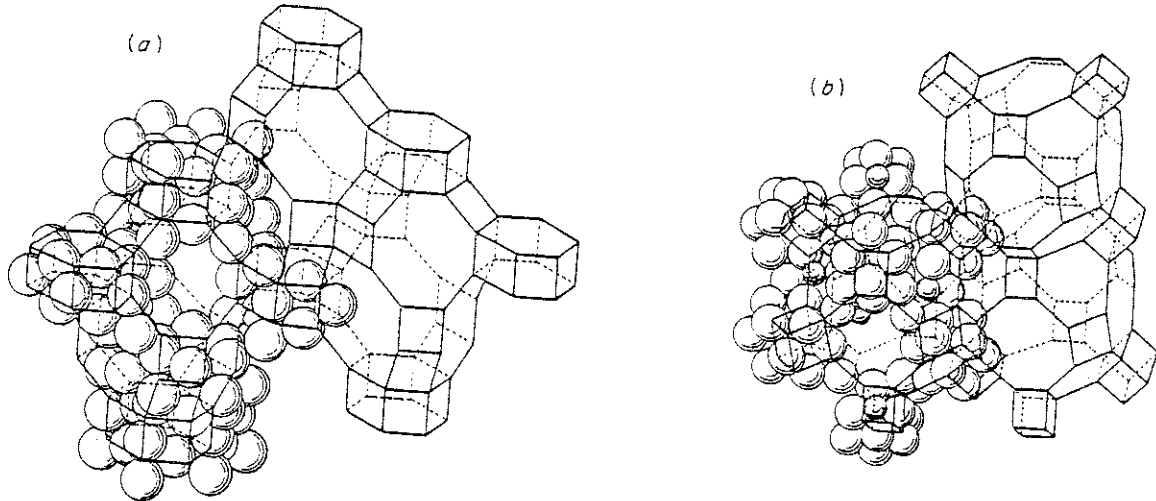
Les zéolithes ont été très étudiées par R.M. Barrer qui en donne la définition suivante (24) : Les zéolithes peuvent être définies comme des tectosilicates poreux pour lesquels le rapport O/Al+Si est égal à 2. Ce type de définition amène à des formules du type (25) :



où M est un cation de valence n et x et y des entiers.

La charpente cristallographique de ces composés est constituée d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 qui crée une structure très "ouverte" dans laquelle coexistent canaux et cavités. La nature de cet arrangement a permis de définir une classification des zéolithes constituée de 25 classes regroupées en sept familles (24,25). La trame de chaque structure est composée d'anneaux de tétraèdres (4,5,6,8...) qui déterminent le diamètre des tunnels (ou pores) et qui forment de vastes cavités de formes diverses. A titre d'exemple sont données figure 13 les représentations simplifiées des structures de la chabazite et de la zéolithe "Linde" (24). Ce type de structure est à la fois suffisamment "ouvert" pour permettre l'adsorption et la désorption de molécules d'eau mais aussi suffisamment rigide pour que cette opération s'effectue sans changements structuraux

importants. A ces molécules d'eau viennent s'ajouter différents cations (Na^+ , K^+ ...) et anions (Cl^- , Br^- , I^-) qui se positionnent à l'intérieur de l'édifice structural.



*Figure 13 : Représentation des structures de la chabazite(a)
et de la zéolithe "Linde" (b).(25)*

II.1.2. Propriétés électriques des zéolithes

Ce type structural a amené de nombreux chercheurs à s'intéresser, parallèlement aux propriétés d'adsorption et de catalyse, aux propriétés électriques de ces composés. Les études consacrées à la mobilité cationique dans des zéolithes déshydratées ont mis en évidence plusieurs points (26-27) :

* Malgré cette structure très ouverte, la conductivité ionique reste de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la conductivité observée dans l'alumine β ($2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour la chlorosodalite à 300°C (26)).

* Le rapport taille cation mobile/taille tunnel ainsi que la taille et la nature des anions présents dans les cavités jouent un rôle important sur la conductivité et l'énergie d'activation. Ceci indique l'existence d'une réelle conduction ionique volumique.

L'étude de la conduction protonique dans les zéolithes a tout d'abord donné des résultats assez décevants. En effet, les études par RMN ou Infra-Rouge indiquent dans la plupart des cas l'existence de protons liés au squelette et relativement immobiles. La

charpente semble donc jouer le rôle de base et d'accepteur de proton en empêchant la formation d'ion H_3O^+ . Toutefois des travaux plus récents font état d'une conductivité relativement élevée dans un certain nombre de matériaux.

Les travaux de Lal et al (28), concernant les composés H-Natrolite et H-Mordenite mettent en évidence une conductivité atteignant $\sim 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ très dépendante des conditions d'humidité. Kreuer et al (29) ont étudié la conductivité de type protonique dans des composés de type zéolithique échangés NH_4^+ . Ces auteurs indiquent dans le cas de la "zéolithe A" une conductivité maximale de $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, liée au taux d'hydratation, qui leur permet d'utiliser ce composé dans des cellules galvaniques prototypes (cf Partie I, chap.II.5). Cette conductivité élevée est attribuée, dans l'optique du modèle véhiculaire (cf Partie I, chap.II.3.2.3.), à la grande basicité de NH_3 qui joue le rôle d'accepteur de proton et de "véhicule" dans la conduction.

La plupart de ces études ont donc été effectuées à partir de matériaux "acides" dans lesquels on suppose que le déplacement est assuré pour un ion H_3O^+ ou NH_4^+ . Ce dernier, pour posséder une mobilité élevée, doit être caractérisé par de faibles interactions avec le squelette. Il nous a paru intéressant d'aborder le problème sous un autre angle en étudiant la conductivité d'un composé "basique" dans lequel il n'existe pas d'ions H_3O^+ ou NH_4^+ . En effet, le modèle de Grotthus ne nécessite pas l'existence de porteurs mais d'un réseau de molécules d'eau à travers lequel s'effectue la conduction par "hopping" et réorientation.

La coexistence d'un nombre important de molécules d'eau et d'ions OH^- dans la sodalite-NaOH, $Na_6Al_6Si_6O_{24}, xNaOH, yH_2O$, nous a incités à étudier ce matériau, caractérisé d'autre part par une stabilité thermique importante.

II.1.3. La Sodalite - NaOH.

Les composés de type sodalite, de formule $Na_6Al_6Si_6O_{24}, xNaY, yH_2O$ où NaY est un sel ou un hydroxyde, appartiennent à la famille de la chabazite. Le squelette $[Al_6Si_6O_{24}]$, représenté figure 14a est constitué d'un arrangement de deux types d'anneaux, comprenant respectivement quatre et six tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . La charpente ainsi formée est composée d'un ensemble de cuboctaèdres jointifs à l'intérieur desquels viennent se placer les molécules d'eau et les anions. La structure de la bromosodalite, $Al_6Si_6O_{24}, 2NaBr$ est donnée figure 14b.

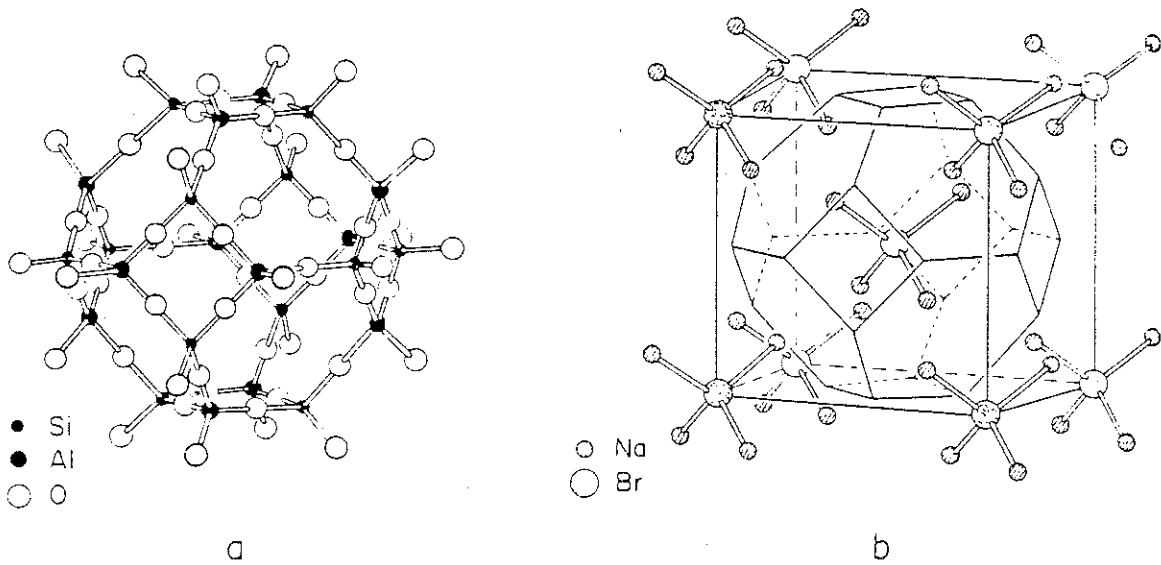


Figure 14 : Représentation de la structure de la bromosodalite(30)

La sodalite-NaOH ou sodalite basique, de formule $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24},x\text{NaOH},y\text{H}_2\text{O}$ n'existe pas en tant que minéral mais peut être synthétisée en présence d'un excès de soude. Les conditions de synthèse de ce composé ont été étudiées par Barrer et al (31-32).

II.2. Synthèse et caractérisation physico-chimique

II.2.1. Synthèse des matériaux

II.2.1.1. Poudres

La sodalite-NaOH a été préparée selon une méthode proche de celle indiquée par D.J. Shipper et al (33). De l'aluminium en ruban (Merck) est dissous dans une solution concentrée (4N) de soude (Carlo Erba). La silice, $\text{SiO}_2,x\text{H}_2\text{O}$, (Mallinckrodt Chemical Works) est ensuite ajoutée en quantité stoechiométrique et la suspension obtenue est maintenue et agitée à 80°C pendant 5 jours dans un flacon en Pyrex. La poudre ainsi synthétisée est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée et à l'acétone puis séchée à l'air ambiant.

Le composé obtenu est pur aux rayons X et le diffractogramme révèle une structure cubique de paramètre de maille égal à 8,94Å (figure 15) qui correspond aux valeurs annoncées par différents auteurs (31,33).

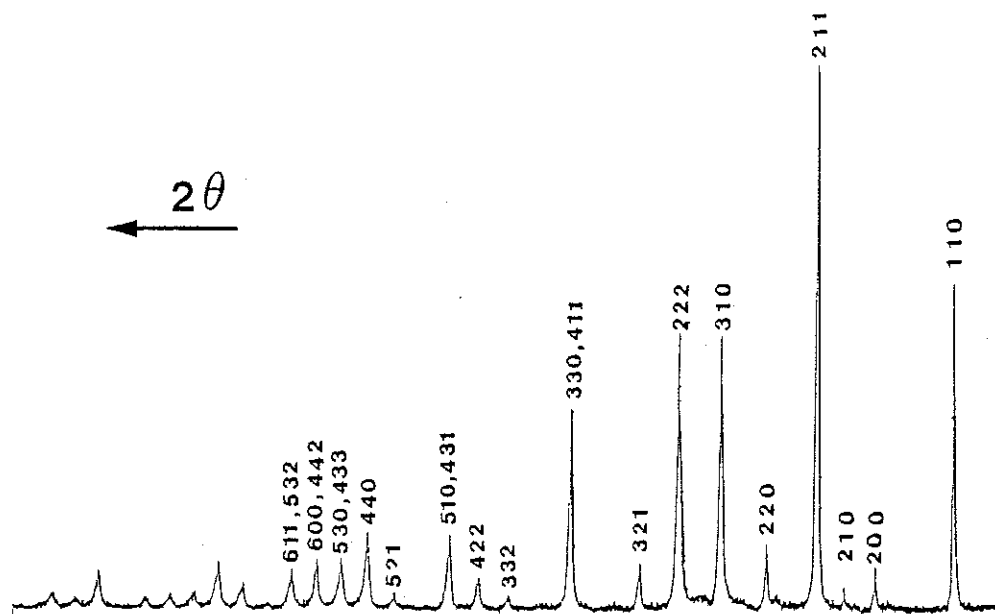


Figure 15 : Diffractogramme X de la sodalite NaOH

II.2.1.2. Cristaux

Des monocristaux, dont la taille atteignait pour les plus gros 3x3x3mm, ont été préparés par synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes (tableau 6).

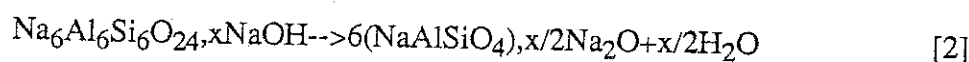
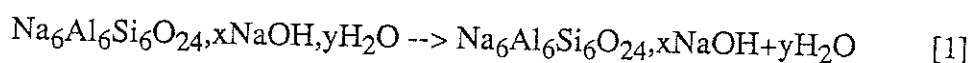
Tableau 6 : Conditions expérimentales de synthèse de cristaux de sodalite

NaAlO ₂ *	: 1.476 g	Température : 585° C/24 heures suivi d'une descente lente à -6° C/h. Synthèse : dans un tube en or étanche. (Ø 10 mm, L=200 mm) Pression : 1000 bars Autoclave en position horizontale
SiO ₂ , xH ₂ O (Mallinckrodt)	: 1.314 g	
NaOH (Carlo Erba)	: 6.96 g	
H ₂ O	: 3 cm ³	
* Na ₂ CO ₃ + Al ₂ O ₃ $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ 2NaAlO ₂ Prolabo P. Woem		

II.2.2. Stabilité thermique - Analyse Thermo-Gravimétrique

La stabilité thermique de la sodalite a été étudiée sur poudre et sur monocristal par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et diffraction des R.X. Les expériences d'A.T.G. ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance SETARAM, entre 20°C et 900°C à la vitesse de 10°C/heure sous atmosphère statique d'air. La figure 16 représente la perte au feu enregistrée dans ces conditions pour des échantillons monocristallin (quelques cristaux de diamètre compris entre 0,5 et 2mm) et polycristallin.

La décomposition des cristaux de sodalite-NaOH s'effectue en deux étapes : entre 100°C et 520°C, on assiste à une perte de poids de 4,3% qui correspond au départ de l'eau initialement contenue à l'intérieur des cavités structurales. La seconde perte de poids (1,4%) s'effectue entre 580°C et 640°C et est attribuée au départ des ions OH⁻ et à la destruction du squelette. Les deux étapes de cette déshydratation peuvent donc être décrites par les équations suivantes (33) :



A partir des pertes de poids observées, on peut remonter à x et y et ainsi à la formule : $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24},1.6\text{NaOH},2.4\text{H}_2\text{O}$.

La courbe d'ATG de la sodalite polycristalline présente le même type de décomposition avec toutefois des différences sensibles. On assiste ainsi entre 20°C et 250°C à une importante perte de poids (~12%) qui correspond vraisemblablement au départ quasi-simultané de l'eau de surface et de l'eau zéolithique. La courbe d'ATG présente dans cette gamme de température des points d'inflexion respectivement à 100°C et 160°C. Une seconde perte de poids (1,2%) s'effectue entre 740°C et 780°C, résultat parfaitement en accord avec les travaux de Shipper et al (33). La nature zéolithique de la sodalite rend quelque peu artificielle la séparation de l'eau située dans les cages et de l'eau surfacique et ainsi toute formulation très précise de ce composé.

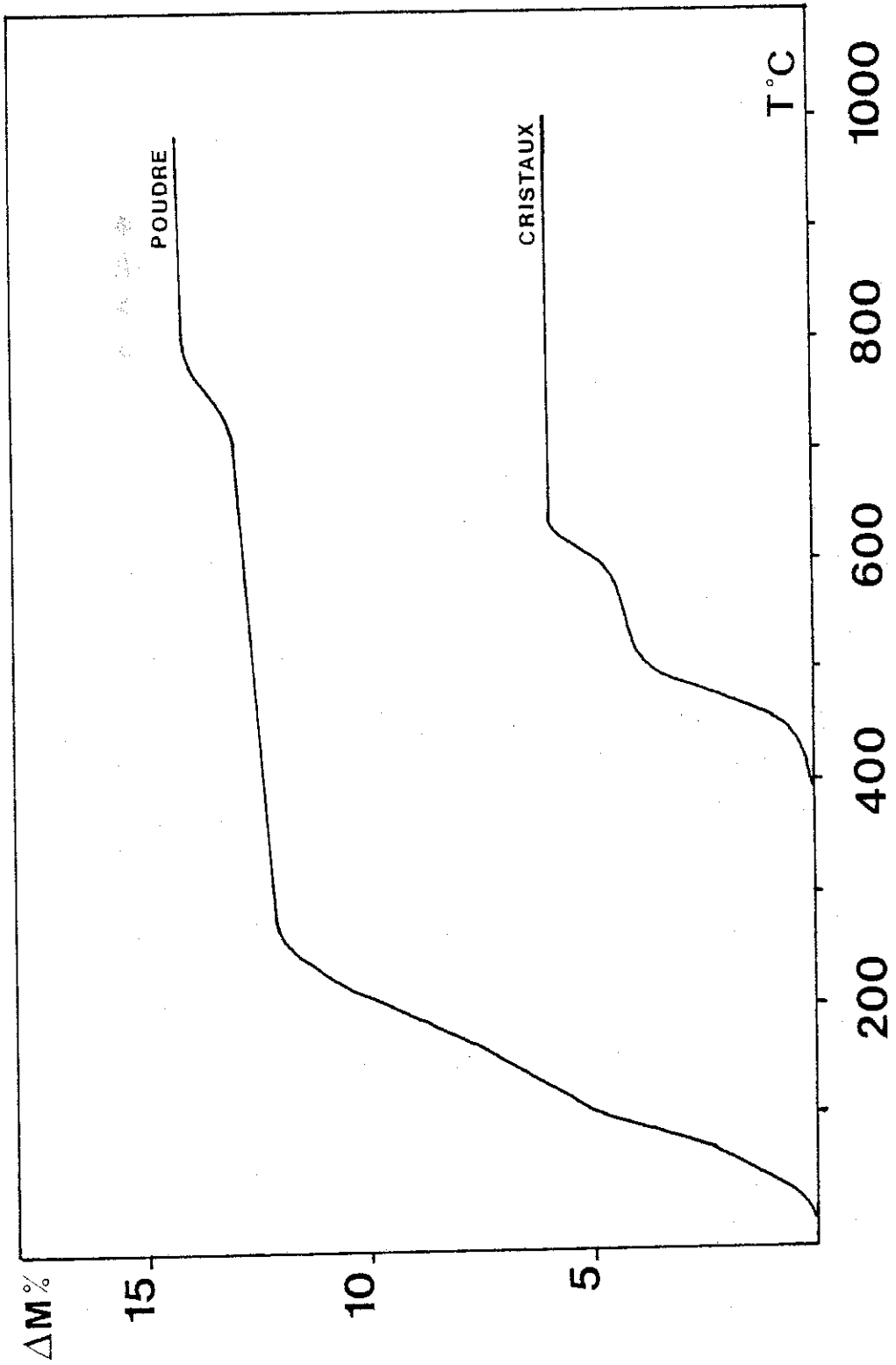


Figure 16: Diagramme d'Analyse Thermo-Gravimétrique de la sodalite-NaOH

Ainsi, si l'on considère que toute l'eau perdue entre 20°C et 250°C est d'origine intracristalline, on parvient à une formule du type $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}, 1.1\text{NaOH}, 6.75\text{H}_2\text{O}$. Le même calcul effectué en supposant que la perte de poids observée entre 20°C et 160°C correspond à un départ d'eau superficielle aboutit à une formule proche de celle obtenue pour les monocristaux : $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}, 1.2\text{NaOH}, 2.4\text{H}_2\text{O}$.

Les conditions de synthèse ont des conséquences directes sur la composition interne des cages et sont responsables en partie des différences observées entre poudre et monocristaux. D'autre part, la surface spécifique importante de la poudre est à l'origine d'un échange important avec l'eau de lavage et avec l'atmosphère et ainsi d'une absorption importante des molécules d'eau.

Parallèlement à l'étude par Analyse Thermo-Gravimétrique, des échantillons polycristallins de sodalite-NaOH ont été portés à différentes températures pendant 12 heures à l'air, puis analysés par diffraction des rayons X.

Pour des températures inférieures à 100°C, le diagramme de diffraction et les paramètres de maille ($a=8,94\text{\AA}$) ne subissent aucune modification. L'eau éliminée à cette température correspond donc à une eau peu liée ou adsorbée à la surface des grains.

A une température de 150°C, le paramètre de maille de la sodalite est égal à 8,88Å. Le départ d'eau observé entre les deux points d'inflexion présents sur la courbe d'ATG se traduit par une contraction du paramètre de maille déjà citée par Shipper et al (33).

Entre 150°C et 250°C on assiste à une évolution des diagrammes de diffraction qui se traduit par un changement des intensités des pics de diffraction et en particulier par l'apparition de nouvelles raies (111,300) interdites par le miroir n du groupe d'espace de la sodalite. Le paramètre de maille de cette "nouvelle" phase cubique évolue jusqu'à 250°C et se stabilise ensuite à 9,02Å jusqu'à 550°C. Les distances réticulaires et les intensités diffractées de cette phase sont données tableau 7, comparées à celles de la sodalite à l'ambiante. Il faut souligner que cette transformation est réversible. En effet, un échantillon de sodalite, porté à 550°C pendant 12 heures, puis laissé en équilibre dans de l'eau distillée pendant la même durée est caractérisé par un cliché de diffraction identique à celui d'une sodalite-NaOH, de paramètre de maille égal à 8,94Å.

Tableau 7 : Distances réticulaires observées et calculées.

h k l	SODALITE ambiante a = 8,947(3)Å			"SODALITE" 550°C a=9.016(2)Å		
	d _{obs.}	d _{cal.}	I/I ₀	d _{obs.}	d _{cal.}	I/I ₀
1 1 0	6,272	6,326	55,4	6,344	6,375	100
1 1 1	-	-	-	5,185	5,206	1,36
2 0 0	4,446	4,473	6,4	4,488	4,508	< 1
2 1 0	3,986	4,001	2,9	4,022	4,032	1,3
2 1 1	3,641	3,652	100	3,670	3,681	88,3
2 2 0	3,156	3,163	11,3	3,178	3,188	< 1
3 0 0, 2 2 1	-	-	-	2,998	3,005	1,3
3 1 0	2,825	2,829	48	2,846	2,851	19,2
2 2 2	2,579	2,583	49	2,600	2,603	37,7
3 2 0	-	-	-	2,501	2,501	2
3 2 1	2,386	2,391	8,8	2,409	2,410	5,5
4 0 0	-	-	-	2,254	2,254	4,8
4 1 0, 3 2 2	-	-	-	2,186	2,187	< 1
3 3 0, 4 1 1	2,108	2,109	35,3	2,125	2,125	19,8
3 3 2	1,907	1,907	2	1,922	1,922	1,3
4 2 2	1,826	1,826	4,9	1,841	1,8405	< 1
5 1 0, 4 3 1	1,755	1,754	13,2	1,769	1,768	12,6
5 2 1	1,6340	1,6334	2	1,647	1,646	1,3
4 4 0	1,5826	1,5816	12,7	1,595	1,5939	7,5
5 3 0, 4 3 3	1,5348	1,5343	7,8	1,546	1,5463	5,1
6 0 0, 4 4 2	1,4924	1,4911	7,8	1,5033	1,5027	2,7
6 1 1, 5 3 2	1,4531	1,4513	6,4	1,4639	1,4627	4,8

Cette évolution structurale n'est pas signalée par Schipper et al (33) qui indique toutefois l'apparition occasionnelle d'une phase cubique de paramètre de maille proche de 9Å. Il est donc vraisemblable que cette transformation dépend directement de la cinétique et des conditions du traitement thermique. La réversibilité de cette transformation indique que le squelette de tétraèdres $[Al_6Si_6O_{24}]$ n'a pas été détruit et que cette évolution structurale est provoquée par un réarrangement atomique (vraisemblablement de sodium) consécutif au départ des molécules d'eau.

La calcination finale de la sodalite à 900°C, soit à une température supérieure à la dernière perte de poids, se traduit par la décomposition finale de ce composé en un mélange des phases néphéline et carnagéite de $NaAlSiO_4$.

II.2.3. Caractérisation cristallographique

Afin de préciser la structure de la sodalite-NaOH et en particulier afin d'essayer de localiser les molécules d'eau et les groupements OH^- à l'intérieur des cages, il nous a paru intéressant de mener une étude cristallographique aux RX sur monocristal.

Un cristal transparent, taillé sous la forme d'une sphère de diamètre 0,24mm a été étudié en premier lieu à l'aide d'une chambre à précession. Les clichés de diffraction obtenus sont caractéristiques d'un composé cubique primitif, de paramètre de maille égal à 8,88Å, appartenant à la classe de Laue $m\bar{3}m$ et présentant des extinctions induites par un miroir avec glissement de type n.

Une collecte des intensités diffractées par ce monocristal a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre "4 cercles" NICOLET P3 travaillant à la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda=0,71073\text{Å}$). 7708 raies correspondant à des angles de diffraction θ compris entre 3 et 30° ont été mesurées. Les intensités intégrées ont été corrigées de Lorenz-Polarisation. Le cristal étudié étant constitué d'atomes légers peu absorbants ($\mu_r=0,05$), la correction d'absorption n'a pas été effectuée. La collecte a ensuite été traitée à l'aide du programme de résolution structurale SHELL-X

Les intensités ont été moyennées dans le groupe ponctuel $\bar{4}3m$ et 436 raies non équivalentes ont été retenues avec un facteur de consistance interne de 6%. L'examen des données réduites permet de constater des écarts sensibles d'intensité au sein des groupes de

raies équivalentes. Un tri ultérieur, effectué dans le groupe ponctuel $3m$ (rhomboédrique) permet d'aboutir à un facteur de consistance interne de 1,8%. Ceci semble indiquer que le cristal étudié, bien que métriquement cubique, possède une symétrie rhomboédrique. Toutefois, les affinements structuraux que nous avons effectués suivant différents groupes d'espace rhomboédriques ($R3m, R3c$) n'ont pas permis d'obtenir de résultats supérieurs à ceux obtenus en symétrie cubique. Nous présenterons donc une structure moyenne dans le groupe d'espace $P-43n$.

L'affinement a porté sur 288 réflexions d'intensités élevées ($I > 5\sigma$) avec un schéma de pondération unitaire. Les atomes de la charpente $Na_{7,6}Al_6Si_6O_{24}$ (formule obtenue après ATG) ont été introduits progressivement dans les cycles d'affinement jusqu'à stabilisation du résidu cristallographique R à une valeur égale à 6,5% ($R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|}$). A ce niveau de l'affinement, des calculs de Fourier-Différence mettent en évidence l'existence de pics de densité électronique d'intensité assez faible (inférieure à 2 électrons par \AA^3), localisés pour les plus importants en position $8e$ ($xxx, x \sim -0,08$) et en position $2a$ ($0,0,0$) au centre des cavités. L'existence de pics sur les cartes de Fourier-Différence indique donc une localisation au moins partielle des molécules d'eau et des groupements OH^- à l'intérieur des cages de la structure.

Nous avons introduit des atomes d'oxygène positionnés sur ces sites dans les calculs de facteurs de structure. Après quelques cycles d'affinement, le résidu cristallographique se stabilise à 4,9%, puis à 4,42% avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les taux d'occupation et les principales distances interatomiques correspondant au meilleur cycle d'affinement sont résumés tableau 8 et 9.

Les positions des atomes de la charpente que nous avons déterminées sont semblables à celles données par Löns et al (34) pour la chlorosodalite et très proches de celles obtenues par Emiraliiev et al (35) par diffraction neutronique pour un cristal d'hydrosodalite ($Na_6Al_6Si_6O_{24}, 2NaOH, 1.7H_2O$). Ces derniers auteurs déterminent par Fourier-Différence l'occupation partielle du site $2a$ ($0,0,0$) par 45% des ions OH^- et concluent à la délocalisation des molécules d'eau et de 55% des ions OH^- .

Tableau 8:
Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique

Atomes Site	x	y	z	U ₁₁ 10 ³	U ₂₂ 10 ³	U ₃₃ 10 ³	U ₂₃ 10 ³	U ₁₃ 10 ³	U ₁₂ 10 ³	U(iso) 10 ³	B(iso) Å ²	Occupation
Al 6d	1/4	0	1/2	0,0070(9)	0,0073(5)	0,0073(5)	0	0	0	0,0072(4)	0,568	1
Si 6c	1/4	1/2	0	0,0051(7)	0,0065(5)	0,0065(5)	0	0	0	0,0060(3)	0,474	1
Na 8e(xxx)	.1744(2)			0,0288(8)	0,0288(8)	0,0288(8)	0,0006(8)	0,0006(8)	0,0006(8)	0,0288(4)	2,27	0,95
O1 24i(xyz)	.4401(3)	.1404(3)	.1513(3)	0,0114(11)	0,0131(3)	0,0141(4)	0,0061(10)	0,0011(11)	0,0001(11)	0,0129(7)	1,02	1
O2 8e(xxx)	-.0845(16)			0,1221(61)	0,1221(61)	0,1221(61)	-0,0058(59)	-0,0058(59)	-0,0058(59)	0,1221(35)	9,64	0,55(4)
O3 2a	0	0	0	0,0204(73)	0,0204(73)	0,0204(73)	0	0	0	0,0204(42)	1,61	0,06(3)

Tableau 9:

Principales distances interatomiques (Å)

Tétraèdre AlO ₄	Tétraèdre SiO ₄	Na-O1	Na-O2	O2-O2	O2-O3(1)
Al-O1 = 1,743(3)	Si-O1 = 1,614(3)	2,388(3)	2,561(5)	2,12(4)	1,29(2)
O1-O1 = 2,823(4)	O1-O1 = 2,597(4)				
2,891(4)	2,711(4)				

(1) distances entre sites

Les résultats que nous donnons tableaux 8 et 9 ont été obtenus en affinant simultanément le facteur d'agitation thermique et le taux d'occupation des atomes situés à l'intérieur de la cage. La corrélation très importante unissant ces deux paramètres a pour conséquence un facteur d'agitation thermique très important de l'oxygène O2 (caractéristique des molécules d'eau de type zéolithique) et une indétermination assez grande du taux d'occupation de ce même atome. Remarquons toutefois que la somme des atomes d'oxygène déterminée par affinement sur les deux sites est égale à 2,26 par cage, c'est-à-dire proche de la valeur de 2 déterminée par ATG ($0.8\text{OH}^- + 1.2\text{H}_2\text{O}$).

Nos résultats indiquent donc la localisation d'un petit nombre d'oxygène sur les sites 2a, occupés par le chlore dans la chlorosodalite. Le facteur d'agitation thermique de l'oxygène O3 étant beaucoup plus faible que celui de l'ion O2, l'oxygène localisé au centre des cages appartient vraisemblablement à un groupe OH⁻. Dans cette hypothèse approximativement 7,5% du nombre des ions OH⁻ de la formule seraient ainsi localisés sur ces sites. Emiliarev et al (35) souligne le fait que l'existence de molécules d'eau à l'intérieur d'une cage interdit la localisation d'un ion OH⁻ au centre de cette cage. Les molécules d'eau et les ions OH⁻, quand ces espèces coexistent dans la même cage, se positionnent sur les positions 8e tout en étant soumis à une forte agitation thermique.

La distance O2-O3, indiquée tableau 9, correspond donc à une distance entre sites et non à une distance interatomique. La distance O2-O2 est inhabituellement courte pour une liaison séparant deux oxygène et indique peut être une surestimation du taux d'occupation du site 8e induite par la corrélation taux d'occupation - facteur d'agitation thermique.

II.3. Caractérisation électrique

Les mesures électriques ont été effectuées sur des échantillons de sodalite NaOH de compacité voisine de 70% en atmosphère contrôlée dans les conditions décrites lors de la Partie II. Quelques diagrammes d'impédances complexes à diverses températures et hygrométries sont représentés figure 17. Comme dans le cas des antimoniates, nous avons représenté le logarithme de la conductivité en fonction de $1/T$ (figure 18) et en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (figure 19). Le tableau 10 résume les caractéristiques typiques des échantillons étudiés ainsi que les valeurs de conductivité observées à 25°C et 50°C.

Tableau 10 : Conductivité de la sodalite-NaOH

Sodalite NaOH	Conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
	T = 25° C		T = 50° C	
	Rh = 0%	Rh = 100%	Rh = 0%	Rh = 100%
Compacité ~ 70%				
Epaisseur 5 mm				
Diamètre 6 mm	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Cristal sodalite Epaisseur/Diamètre ~ 3 cm ⁻¹	$\sim 8 \cdot 10^{-8}$	$\sim 4 \cdot 10^{-6}$	/	

Sont données à titre indicatif les valeurs de conductivité observées sur un cristal de sodalite-NaOH de forme irrégulière et trop petit pour effectuer des mesures fiables.

Le comportement électrique de la sodalite-NaOH est similaire à celui observé pour les antimoniates : on assiste à une dépendance très importante des propriétés électriques avec l'hygrométrie et à une variation exponentielle de la conductivité avec la pression partielle de vapeur d'eau (figure 19). Comme pour les antimoniates les courbes $\sigma = f(1/T)$ évoluent quand l'hygrométrie diminue vers un comportement de type Arrhénius qui permet de définir une énergie d'activation égale à 0,42eV à degré hygrométrique nul.

Comme nous l'avons vu lors du premier chapitre, il est assez délicat de comparer les résultats obtenus sur ce type de composé par des auteurs différents. On peut toutefois observer que les valeurs de conductivité observées à 0 et 100% Rh sont comparables à celles annoncées par Lal et al (28) pour la natrolite H⁺ et la mordenite H⁺. Pour ces auteurs, la conductivité observée à degré hygrométrique élevé est essentiellement due à un transfert des cations vers la surface hydratée des grains et à un transport électrique dans cette matière liquide. Les résultats de Kreuer et al (30) indiquent pour des composés de type zéolithique une dépendance des propriétés électriques avec la structure (diamètre des canaux) et avec la quantité d'eau interne. Ces auteurs donnent ainsi une variation exponentielle de la conductivité avec le pourcentage d'eau contenue dans les échantillons.

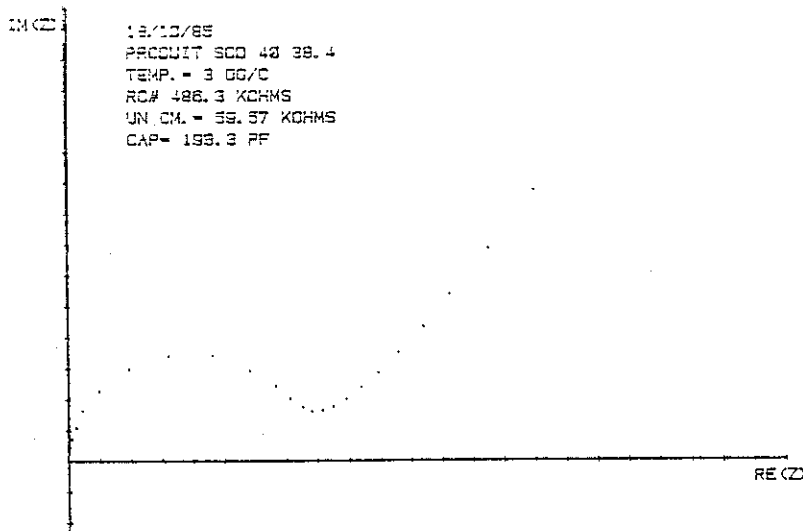
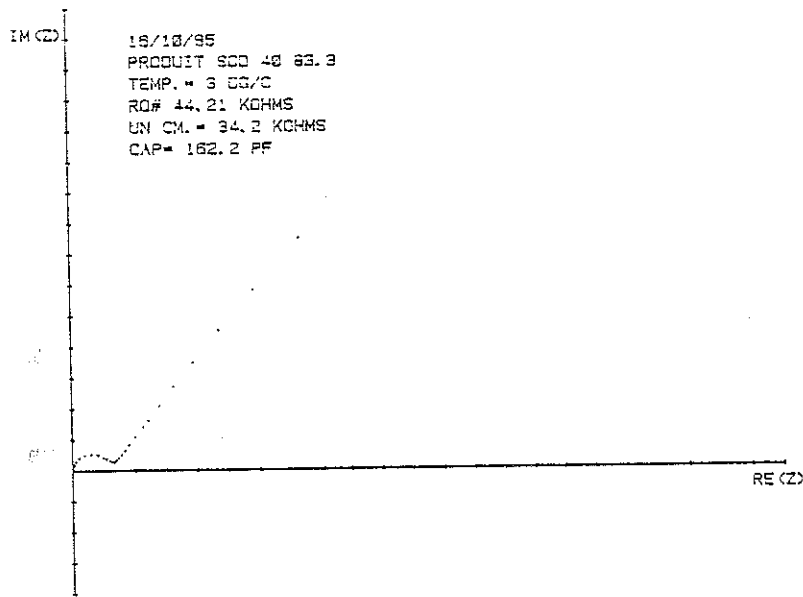


Figure 17 : Diagrammes d'impédances complexes.

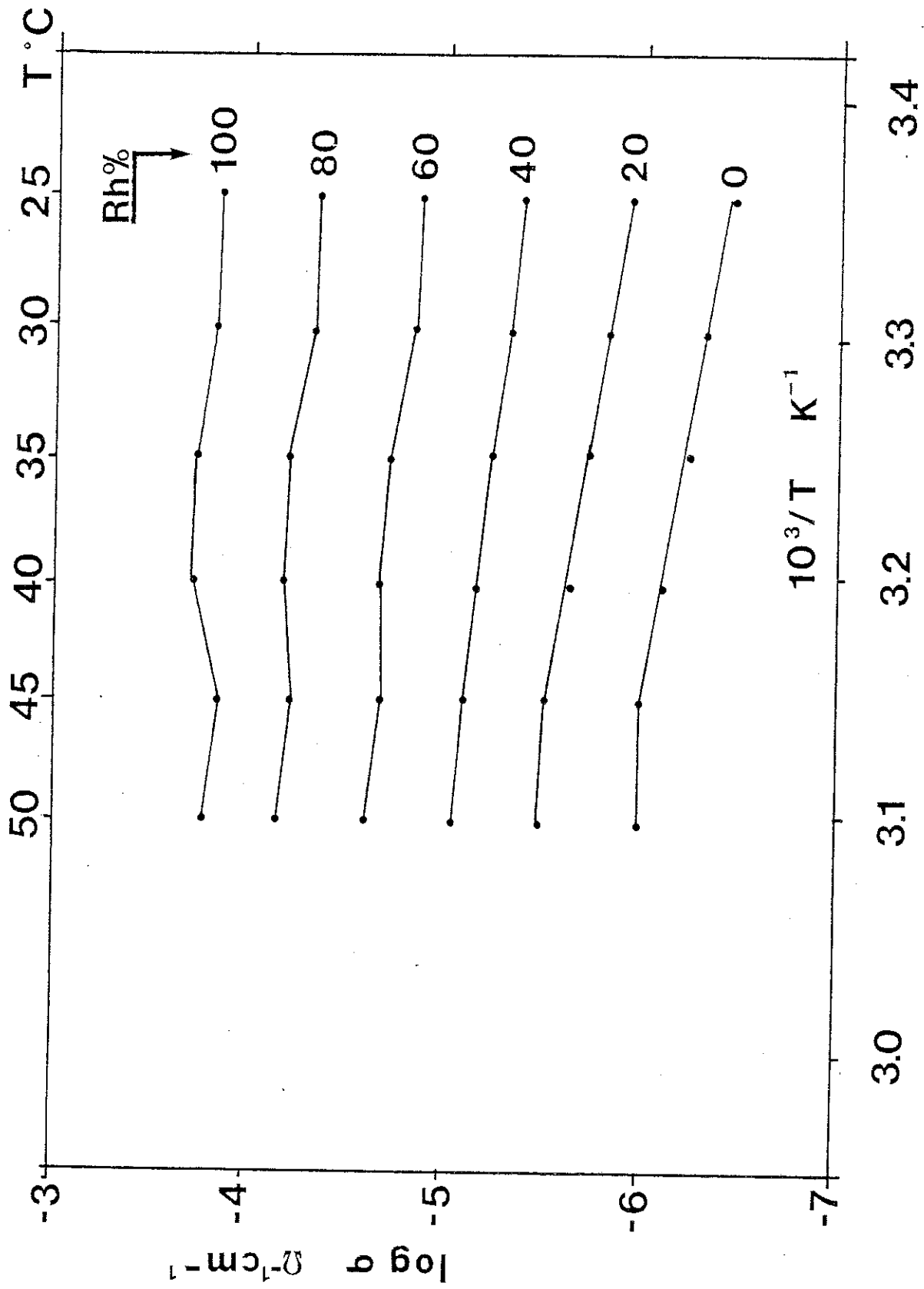


Figure 18: Sodalite-NaOH; $\sigma=f(1/T)$ à différents degrés hygrométriques

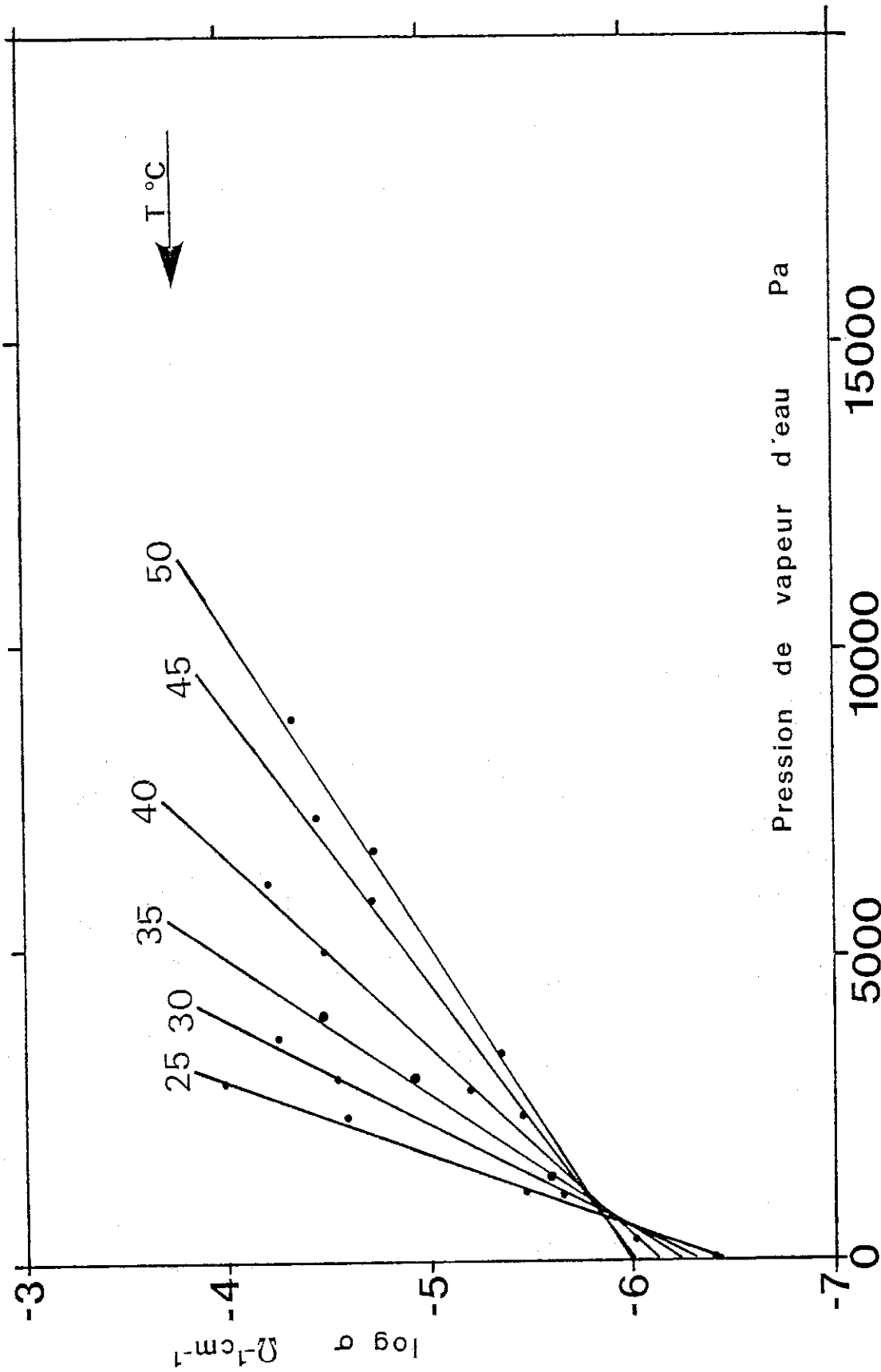


Figure 19: Sodalite-NaOH; $\sigma=f(p\text{H}_2\text{O})$ à différentes températures

L'écart de conductivité observé entre l'échantillon monocristallin et la pastille compactée peut s'interpréter de plusieurs façons différentes:

* Cette différence met en évidence une contribution importante de la conduction intergranulaire à la conduction macroscopique observée. L'absence de joints de grains et donc d'eau intergranulaire est à l'origine de cette faible conductivité monocristalline.

* La fabrication des cristaux par synthèse hydrothermale en milieu concentré de soude induit une quantité assez faible d'eau à l'intérieur des cages de la sodalite. Cette différence de composition entre poudres et monocristal peut expliquer la différence de comportement électrique observée.

II.4. Conclusion

Les caractéristiques principales de la sodalite-NaOH mises en évidence lors de ce travail sont les suivantes :

* La conductivité de ce composé, comme celle des antimoniates dépend de manière importante des conditions d'hygrométrie et de la quantité d'eau adsorbée. La conductivité électrique, faible à degré hygrométrique proche de 0% ($\sigma \sim 5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$), s'accroît quand augmente la pression partielle de vapeur d'eau pour devenir comparable ($\sigma \sim 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) à celle annoncée, à fort degré hygrométrique, par d'autres auteurs pour des zéolithes acides. Les propriétés électriques obtenues, bien que relativement élevées à hygrométrie importante, restent toutefois inférieures d'un facteur 100 aux caractéristiques des meilleurs conducteurs protoniques actuels.

* La stabilité thermique de la sodalite-NaOH est importante et permet une déshydratation réversible jusqu'à 600°C .

* Les propriétés mécaniques de ce composé ne nous ont pas permis de fabriquer des échantillons compacts et résistants. La stabilité thermique de ces matériaux permet toutefois d'envisager des études de frittage à chaud.

En conclusion, si les propriétés électriques de la sodalite restent inférieures à celles que l'on pouvait espérer pour ce type de zéolithe, ce composé reste toutefois intéressant pour d'éventuelles applications dans des conditions particulières (milieu étanche, caractère basique...).

④
④
④
④

III - L'ALUMOPHARMACOSIDERITE

III.1. Introduction

La Pharmacosidérite est un minéral d'arsenic et de fer hydraté, originaire en particulier de Cornouailles dont la structure cristallographique a été étudiée en 1947-1948 par J. Zemmann (36-37) et réexaminée en 1967 par M.T Buerger et al (38).

La structure annoncée par ce premier auteur est de symétrie cubique (P-43m), de paramètre de maille 7,98Å et correspond à la formule $KFe_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 7H_2O$. La charpente cristallographique, commune aux descriptions de Zemmann et Buerger est constituée de groupements $Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4$, de symétrie tétraédrique (quatre octaèdres $[FeO_6]$ reliés entre eux par arêtes) placés aux sommets de la maille et reliés entre eux par des atomes d'arsenic en site tétraédrique positionnés au milieu des arêtes de la maille cubique (figure 20).

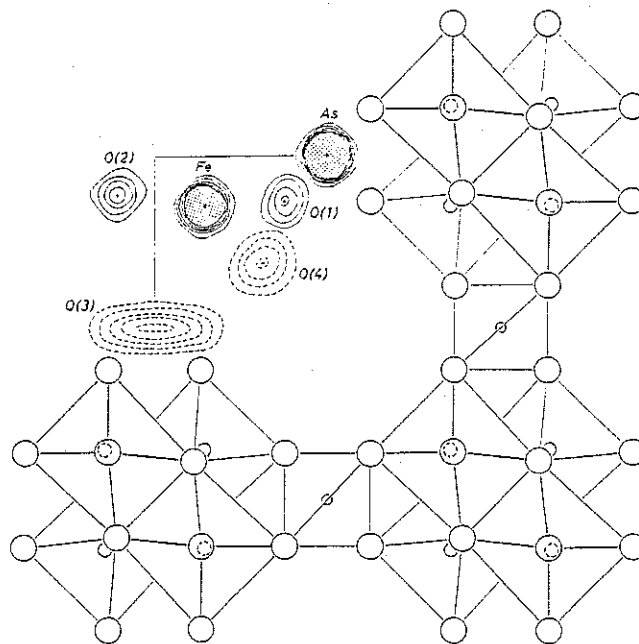


Figure 20 : Représentation de la structure de la pharmacosidérite (38)

○ = As ; ◐ = Fe ; ○ = O

Une telle configuration détermine de larges tunnels, parallèles aux axes cristallins qui passent par le centre des faces et s'entrecroisent au centre du cube formant ainsi de vastes cavités. L'ouverture de ces canaux ($\sim 3,5 \text{ \AA}$) permet de les comparer à ceux observés dans les zéolithes. C'est à l'intérieur de ce réseau très ouvert que viennent se placer les molécules d'eau et l'atome de potassium. Zemmann propose ainsi la formule $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf tableau 11) sans préciser la position du potassium. Buerger place quant à lui cinq molécules d'eau dans la structure et ne détecte pas la présence d'ions alcalins, le reliquat de charge étant assuré par H^+ . Ces deux descriptions, très proches l'une de l'autre, mettent en évidence les mêmes points importants :

- La présence de molécules d'eau situées à proximité du centre des faces (O3) et des cages (O4) : Les distances O3-O4 et O4-O2 semblent indiquer d'une part l'existence de molécules d'eau peu liées à la charpente (cas de O3) et d'autre part la possibilité d'un réseau continu de liaisons hydrogène.

- Tous les atomes situés dans les cages sont décrits par des facteurs d'agitation thermique élevés caractéristiques de structures de type zéolithique. L'agitation thermique importante des molécules d'eau souligne encore leur caractère peu lié.

- La corrélation importante entre le facteur de population et l'agitation thermique ne permet pas une détermination précise du nombre de molécules d'eau. Ce nombre est vraisemblablement dépendant à la fois de l'échantillon considéré et des conditions expérimentales de température et d'hygrométrie.

Ce sont donc ces considérations d'ordre cristallographique ainsi que la présence dans le composé hydrogéné de couples ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$) qui nous ont amenés à nous intéresser à ce type de matériau du point de vue de la conductivité protonique.

Tableau II:
Position atomique de la pharmacosiderite d'après Zemmann (37) et Buerger (38)

STRUCTURE D'APRES ZEMANN				STRUCTURE D'APRES BUERGER			
Atomes	Position P $\bar{4}$ 3 m	Paramètres x z	Position P $\bar{4}$ 3 m	Occupation	x	z	B(Å ²)
Fe	4e x x x	0,131	4e x x x	1	0,1426		1,1
As	3d 1/2 0 0		3d 1/2 0 0	1			1,5
O1	12i x x z	0,125	12i x x z	1	0,1223	0,3787	1,8
O2 (OH)	4e x x x	0,875	4e x x x	1	0,8847		1,2
O3 (H ₂ O)	3e 0 1/2 1/2		6g x 1/2 1/2	1/2	0,068		3,3
O4 (H ₂ O)	4e x x x	0,653	4e x x x	1/2	0,694		2,5

Tableau 10:
Distances interatomiques d'après Buerger (38)

Fe	Fe	3,22
As	As	3,28
O1	O1	1,90
O2	O2	1,69
O3	O3	2,89
O4	O4	2,83
	O2	2,6
	O3	>3,17
	O4	>4
		3,26
		2,63
		2,85-2,95
		4,38

III.2. Synthèse et caractérisation physico-chimique

III.2.1. Synthèse des matériaux

III.2.1.1. Poudre

Les essais de synthèse de la pharmacosidérite ayant tous échoués, nous nous sommes intéressés au composé isostructural à l'aluminium, l'alumopharmacosidérite. Ce composé ($KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4,8H_2O$), mentionné dans les références 39 et 40 est caractérisé par un paramètre de maille de $7,72\text{\AA}$ (39) et des positions atomiques très proches de celles de la pharmacosidérite.

Ce composé s'est avéré assez difficile à obtenir pur. Après de nombreux essais nous sommes parvenus à l'isoler sous la forme d'une fine poudre blanche, pure et bien cristallisée comme l'indique le diagramme de poudres aux RX (figure 21).

Pour obtenir ce composé nous sommes partis de KH_2AsO_4 , d'acétate d'aluminium $Al_2O(CH_3COO)_4,4H_2O$ et KOH en excès. Ces réactifs, additionnés d'eau distillée sont alors portés à 250°C pendant 24 heures dans un autoclave de synthèse hydrothermale chemisé or. Dans les conditions stoechiométriques, l'alumopharmacosidérite est accompagnée d'une phase X non identifiée, soluble dans l'acide chlorhydrique, et de bohémite $AlOOH$, très mal cristallisée et insoluble. Un excès d'arsenic ($As|Al=1$) permet d'éviter la formation de la bohémite, le rôle de la potasse étant d'ajuster le ph final à 4-5. Les conditions optimales d'obtention d'un produit pur sont résumées tableau 12.

Tableau 12 : Conditions opératoires

KH_2AsO_4	6,75 g	- Température : 250°C
$Al_2O(CH_3COO)_4,4H_2O$	6,75 g	- Durée : 24 heures
KOH	0,25 g	- Autoclave étanche, chemisé or et de volume interne 71 cm^3
H_2O	45 cm^3	- Ph final 4-5

La poudre obtenue dans ces conditions est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique dilué. Le diagramme RX obtenu est caractéristique d'un composé cubique primitif de paramètre de maille égal à 7,72Å (figure 21).

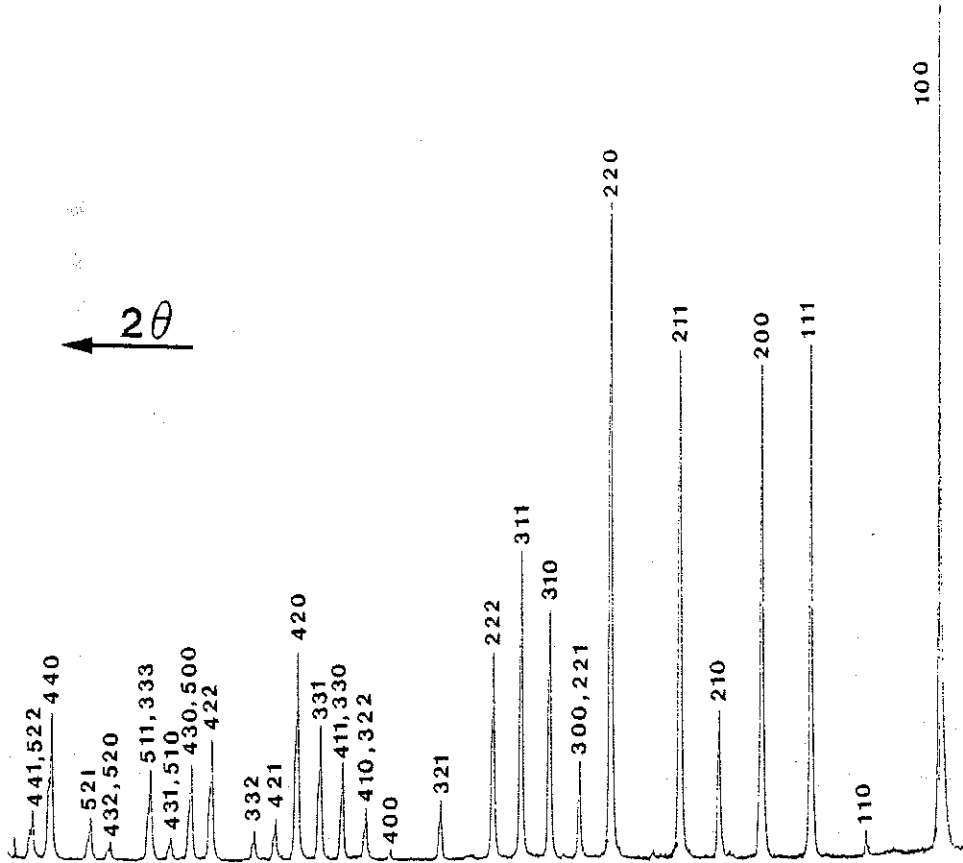


Figure 21 : Diffractogramme X de l'alumopharmacosidérite.

III.2.1.2. Cristaux

De petits monocristaux ont pu être synthétisés par voie hydrothermale en utilisant KH_2AsO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et KOH en excès. Ces réactifs en solution aqueuse ont été portés à 280 C dans des tubes étanches en or en équilibre isostatique dans un autoclave de synthèse hydrothermale puis soumis à une descente lente en température à -2 C/h.

Tableau 13 : Conditions opératoires de synthèse de monocristaux

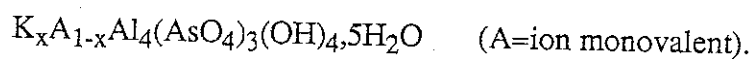
KH ₂ AsO ₄ (prolabo)	0,27 g	- Température : 280 °C/24 h suivi d'une descente lente - 2°C/h
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O (prolabo)	0,666 g	- Synthèse : dans un tube en or de volume 2,5 cm ³
KOH (prolabo)	0,315 g	- Pression : 300 bars
H ₂ O	0,5 cm ³	- Ph final 2

Les cristaux ainsi synthétisés ont été obtenus sous la forme de petits cubes d'arêtes de 100 à 200 μ, transparents et présentent souvent des inclusions ou une structure "en domaine". La Microscopie Electronique à Balayage permet de visualiser des cristaux souvent incrustés les uns dans les autres et sur lesquels on peut distinguer des marches de croissance.

III.2.2. Réactions d'échange, analyse chimique et cristallographique

Nous avons étudié les possibilités d'échanges de l'alumopharmacosidérite avec différents ions monovalents (H₃O⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺, Ag⁺, Hg⁺, NH₄⁺). Le composé brut est lavé dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1mole/l pendant 24 heures puis laissé en équilibre à l'ambiante avec des solutions de sels ou d'hydroxydes de ces ions. Les conditions d'échanges employées ainsi que les résultats d'analyse par absorption atomique et les paramètres de maille cristallins sont donnés tableau 14.

L'analyse par absorption atomique a été effectuée par dosage du potassium dans l'alumopharmacosidérite mise en solution dans de l'acide perchlorique (HClO₄, 0,5mole/l). La formule chimique donnée a été calculée en supposant une formule moyenne :



Les formules ainsi obtenues sont donc assez imprécises : elles mettent toutefois en évidence une amélioration très nette de l'échange avec l'augmentation de la taille du cation échangé. Une analyse semi-quantitative nous a permis de vérifier cette constatation : la comparaison des spectres de fluorescence X avec ceux obtenus pour des échantillons étalons (As/Al connu) indique une diminution de l'intensité des raies de fluorescence du potassium résiduel quand augmente la taille du cation monovalent échangé.

Tableau 14:
Caractéristiques chimiques et cristallographiques de l'alumopharmacosidérite échangée

Ions	Rayon ionique(VI) (Å)	Conditions d'échange	Formule chimique (absorption atomique)	Paramètre de maille
H ₃ O ⁺	-K ⁺	Solution HCl	K _{0,66} (H ₃ O) _{0,33} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,725(1)
Li ⁺	0,76	Solution LiNO ₃	K _{0,7} Li _{0,3} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,729(2)
Na ⁺	1,02	Solution NaOH	K _{0,42} Na _{0,58} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,707(2)
K ⁺	1,38	Solution KOH	K ₂ Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O ¹	7,681(1)
Rb ⁺	1,52	Solution RbNO ₃	K _{0,14} Rb _{0,86} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,736(2)
Cs ⁺	1,67	Solution Cs ₂ CO ₃		7,729(1)
Tl ⁺	1,50	Solution de Tl ₂ CO ₃	K _{0,34} Tl _{0,66} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,714(2)
Ag ⁺	1,15	Solution de AgNO ₃		7,733(2)
Hg ⁺	1,19	Solution de HgNO ₃		7,742(1)
NH ₄ ⁺	~1,61	Solution de NH ₄ OH	K _{0,33} (NH ₄) _{0,66} Al ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·5H ₂ O	7,731(2)

¹Formule calculée à partir de 4(OH) par maille. L'équilibre des charges impose 5(OH)⁻ (voir texte)

L'analyse effectuée pour le composé au potassium indique un excès important de potassium et remet en cause la formule initialement indiquée. L'équilibre des charges amène à proposer une formule, du type $K_2Al_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot xH_2O$ ou $K_2Al_4(AsO_4)_3(OH)_3O \cdot xH_2O$. K. Walenta (40) cite à la fois les composés $KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6H_2O$ ($a=7,72\text{\AA}$) et $BaAl_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot 5H_2O$ ($a=7,71\text{\AA}$). Dans l'état actuel de ces travaux il n'est pas possible de donner une formulation certaine de l'alumopharmacosidérite.

La détermination des paramètres de maille donnés tableau 14 a été effectuée aux rayons X en chambre à focalisation ($\lambda=1,93596\text{\AA}$) avec étalon interne au silicium. Les faibles variations des paramètres avec la nature de l'ion échangé sont caractéristiques d'une structure "ouverte" pour laquelle la charpente cristallographique est peu dépendante du contenu des cages. On observe toutefois un minimum pour le composé échangé au potassium.

La substitution d'éléments légers (K^+ ou H_3O^+) par des ions plus lourds modifie considérablement l'intensité des pics de diffraction X. La figure 22 représente l'évolution des diagrammes obtenus sur un diffractomètre de poudre $\theta/2\theta$ à la longueur d'onde du cuivre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) pour les différents ions en présence et le tableau 15 donne les valeurs des intensités relatives observées.

III.2.2.3. Etude sur monocristal

Une première étude sur monocristal a été effectuée à l'aide d'une chambre à précession à la longueur d'onde de l'argent. Le cristal étudié est de symétrie cubique, de paramètre de maille égal à $7,69\text{\AA}$ et le groupe d'espace correspondant aux clichés de diffraction est le groupe P-43m en accord avec les résultats de Zemann (36-37) et Buerger et al (38). Une collecte des intensités diffractées obtenue sur un diffractomètre "4-cercles" Phillips PW1100 nous a permis de confirmer la charpente décrite par Buerger et al mais ne nous a pas permis de décrire complètement la structure. La qualité chimique insuffisante des cristaux que nous avons synthétisés et surtout la présence de soufre, confirmée par fluorescence X, en quantité difficilement appréciable à l'intérieur des cages de la structure rendent difficile une détermination correcte de la disposition des molécules d'eau.

Tableau 15:
Intensités relatives des diagrammes de diffraction de l'alumopharmacosidélite échangée

h k l	H ₃ O	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	Ag	Hg	NH ₄
1 0 0	100	100	100	100	96	43	8	85,4	67	100
1 1 0	3	2,9	2,8	3,6	7,1	10,7	19,2	2,7	7,3	1,8
1 1 1	58,6	55,9	60,3	62,5	36	6,7	12,2	48,6	23,2	62,7
2 0 0	58	51,8	58,9	67,2	72,2	92	100	71,4	92,7	46,4
2 1 0	17,3	14,8	19,5	14,6	12	2,7	-	23,6	14,6	17,8
2 1 1	60,3	55,5	58,8	61,4	69	61,4	55,5	100	100	53
2 2 0	78,5	71,8	70,2	75,5	100	100	98	83,2	86,6	63,8
2 2 1, 3 0 0	11,7	11,1	13,5	14,1	11	8	9	34,5	28	10,2
3 1 0	28,7	27,4	24,1	31,2	35,7	27,7	19,2	19,1	16,5	25,3
3 1 1	34,2	35,6	34,8	32,3	26,6	8,1	7,1	60,9	35,4	35,2
2 2 2	25,4	23,7	22	26	31,7	31,7	28,3	23,6	26,8	21,1
3 2 0		< 1	< 1				1,5			< 1
3 2 1	7,2	5,9	7,4	9,3	10,3	10,1	12,1	7,3	6,1	5,7
4 0 0	1	1	1	< 1			< 1	< 1	< 1	1,2
4 1 0, 3 2 2	6,5	5,6	5,7	5,2	6,3	5,4	2,5	10	3,6	5,4
4 1 1, 3 3 0	9,8	11,1	9,9	12,5	14,3	14,2	15,1	19,5	20,7	9
3 3 1	15,6	14,8	16,3	14	11,9	2,7	< 1	28,2	25	14,7
4 2 0	24,1	23,7	24,1	25,5	32,5	33,8	29,8	30,9	20,1	20,5
4 2 1	4,9	4,8	3,2	4,7	3,6	< 1	< 1	9,1	11	4,5
3 3 2	3,2	3,3	2,8	3,1	4	3,4	2	2,7	2,4	3
4 2 2	14	13,3	12,8	14,6	19,4	21,6	16,1	14,5	12,2	10,8
4 3 0, 5 0 0	11	11,1	11,3	10,9	11,1	6,75	2,5	14,5	12,8	10,2
4 3 1, 5 1 0	4	2,2	3,2	3,12	3,6	5,4	2,5	2,7	2,4	1,8
5 1 1, 3 3 3	10,7	10,4	11	11,45	7,5	2,7		15,9	15,8	10,8
4 3 2, 5 2 0	2	2,2	2,1	2,1	1,6	< 1	< 1	6,8	< 1	1,8
5 2 1	5,2	4,4	4,2	4,7	5,6	4	2	8,2	4,2	4,8
4 4 0	16,9	16,3	17,7	16,1	20,6	16,9	11,1	23,2	16,5	15,7
4 4 1, 5 2 2	6,5	5,9	5,7	5,7	6,3	2,7	2	15,4	8,5	5,4

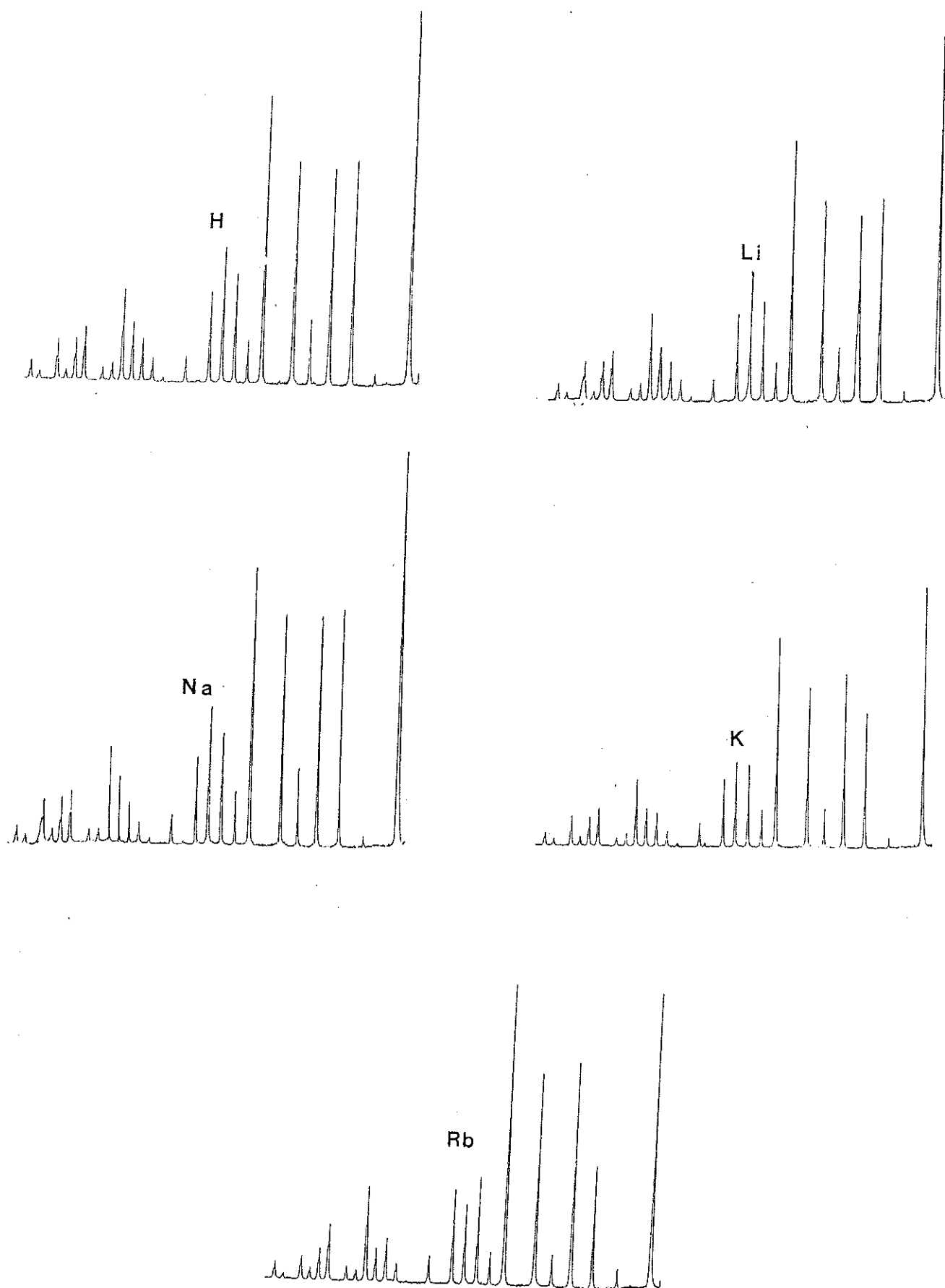


Figure 22 : Diagrammes de diffraction X de l'alumopharmacosidérite échangée.

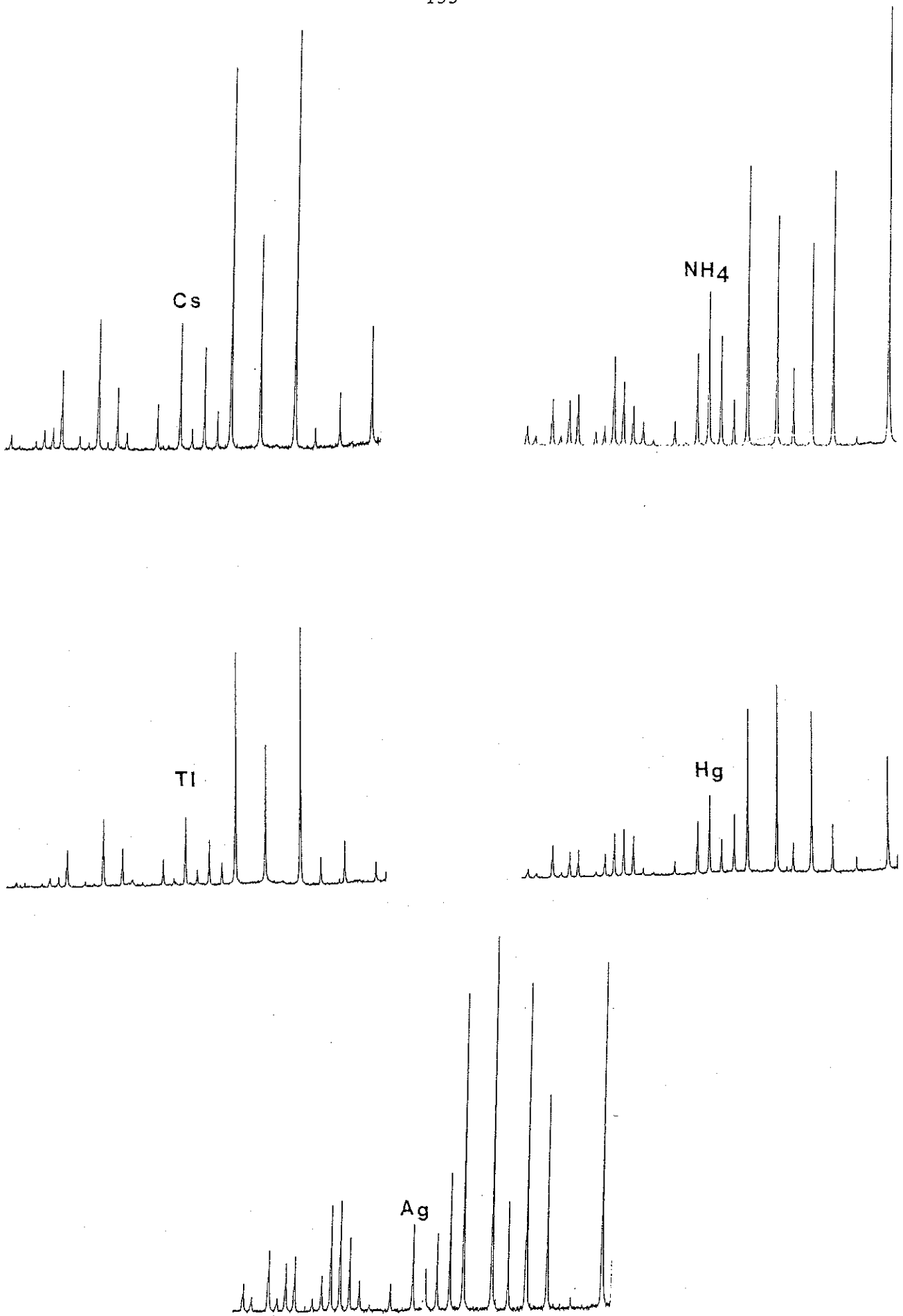


Figure 22 : Diagrammes de diffraction X de l'alumopharmacosidérite échangée.

Nous avons toutefois noté la présence d'une densité électronique importante au niveau du centre des faces de la maille sans pouvoir en préciser la nature de manière certaine à cause des impuretés présentes dans le cristal. Ceci est en accord avec l'affinement structural effectué par Buerger et al (38) sur un cristal de pharmacosidérite échangé au césium qui positionne ce dernier en position (0, 1/2, 1/2) et semble indiquer que le potassium présent dans le cristal est situé au niveau des tunnels joignant les cavités entre-elles.

III.2.3. Stabilité thermique - Analyse Thermo-Gravimétrique

L'étude de la stabilité chimique de l'alumopharmacosidérite a été effectuée à l'aide d'une thermobalance SETARAM (type B60) sur des échantillons de 0,5 à 1,5g contenus dans un creuset en platine. L'évolution du poids avec la température a été mesurée entre 20°C et 1000°C à une vitesse de 10°C/h sous atmosphère statique d'air ou balayage d'azote sec (débit 2l/h).

La déshydratation de l'alumopharmacosidérite- H_3O^+ , représentée figure 23 correspondant à une perte de poids total de 20,3% se sépare en plusieurs étapes :

- * une perte de poids de 0,6% est observée à l'ambiante par simple balayage d'azote sec. Cette perte d'eau correspond vraisemblablement à une eau absorbée.

- * un pic de DTG centré sur 100°C est observé, correspondant à une perte importante d'approximativement 7% (calculée entre 20°C et 170°C).

- * une perte de poids importante (12,7%) intervient entre 170°C et 270°C, correspondant à une eau structurale liée au squelette.

- * on assiste enfin à une lente perte de poids entre 300°C et 600°C.

La diffraction des RX révèle que l'alumopharmacosidérite est stable jusqu'à 200°C, s'amorphise à partir de 250°C et se transforme en AlAsO_4 accompagné d'une phase amorphe.

Compte tenu des imprécisions formulaires précédemment évoquées et de la difficulté à séparer l'eau adsorbée et l'eau zéolithique, il est difficile de déterminer avec exactitude le nombre de molécules d'eau contenues dans les cages de l'alumopharmacosidérite. En prenant une formule du type $\text{K}_{0,33}(\text{H}_3\text{O})_{0,66}\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, on peut calculer une valeur de x comprise en 3,2 et 5,2.

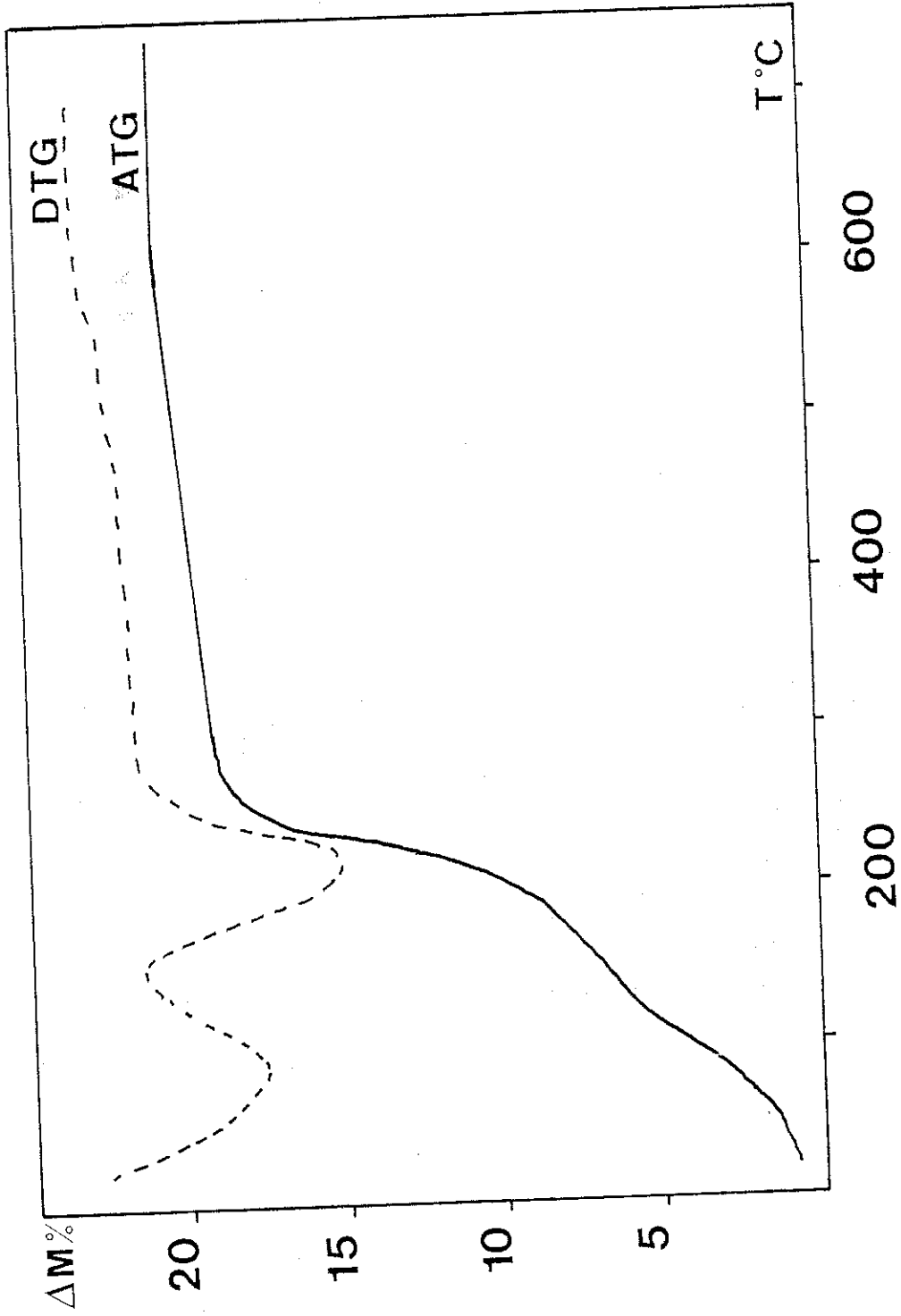


Figure 23 : Diagramme d'Analyse Thermo-Gravimétrique de l'alumopharmacosidérite

III.3. Caractérisation électrique

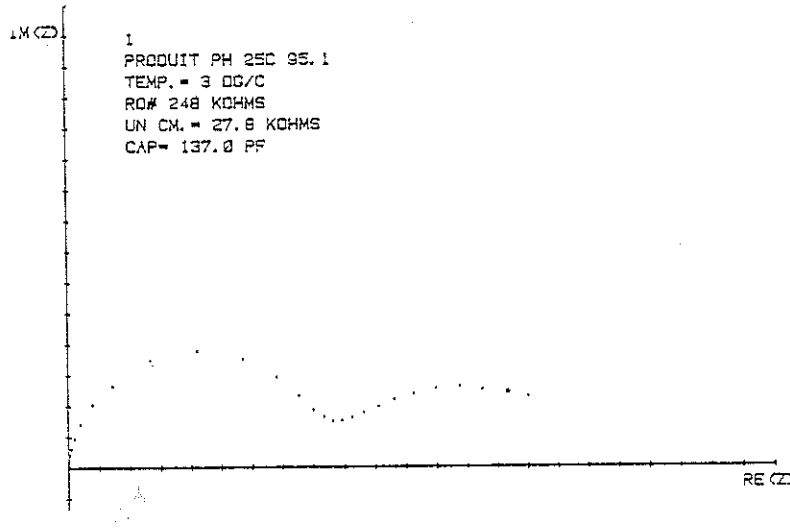
La caractérisation électrique de l'alumopharmacosidérite échangée H_3O^+ a été effectuée sur des échantillons de compacité voisine de 70% dans les conditions décrites Partie II, chap.II.4. La figure 24 donne quelques diagrammes d'impédance pour différentes valeurs de la température et de l'hygrométrie. Les figures 25 et 26 donnent respectivement le logarithme de la conductivité en fonction de $1/T$ (représentation d'Arrhénius) et de la pression partielle de vapeur d'eau. Enfin le tableau 16 résume quelques caractéristiques typiques des échantillons étudiés ainsi que quelques valeurs de conductivité.

Tableau 16 : Valeurs typiques des échantillons étudiés

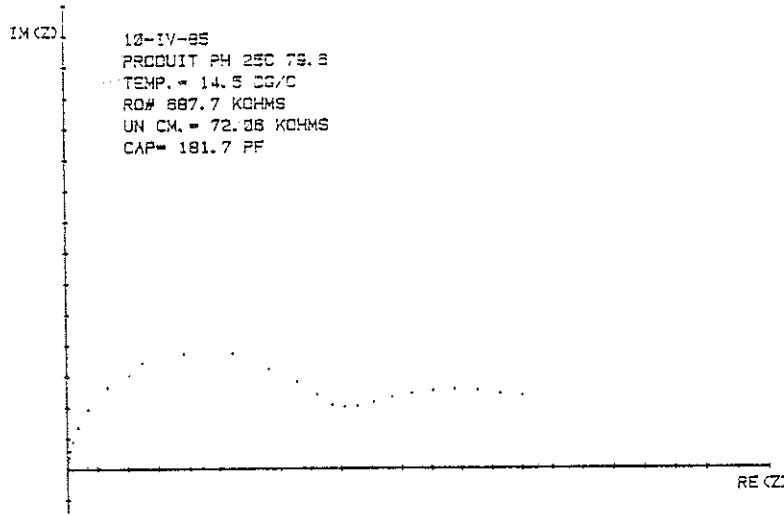
Alumopharmacosidérite H_3O^+ Compacité ~ 70% Epaisseur 2 à 3mm Diamètre 10mm	Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	T = 25°C		T = 50°C	
	Rh = 0%	Rh = 100%	Rh = 0%	Rh = 100%
	$\sim 4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$

Qualitativement, l'alumopharmacosidérite a un comportement électrique similaire aux antimoniates et à la sodalite. Il faut souligner toutefois plusieurs points :

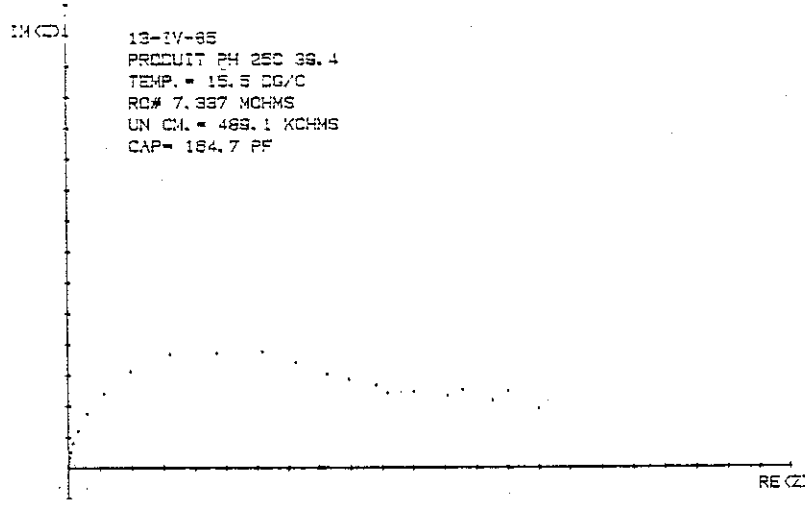
- Les valeurs de conductivité observées sont nettement inférieures aux valeurs mesurées pour les deux autres types de matériaux et, malgré des valeurs proches de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à hygrométrie élevée, sont en tout état de cause inférieures aux limites exigées pour l'utilisation d'un électrolyte solide. Les résistances importantes qui résultent de cette faible conductivité atteignent d'ailleurs, souvent les limites expérimentales, surtout à faible hygrométrie.



T = 25°C
Rh = 95%



T = 25°C
Rh = 79,6%



T = 25°C
Rh = 39,4%

Figure 24 : Diagrammes d'impédances complexes.

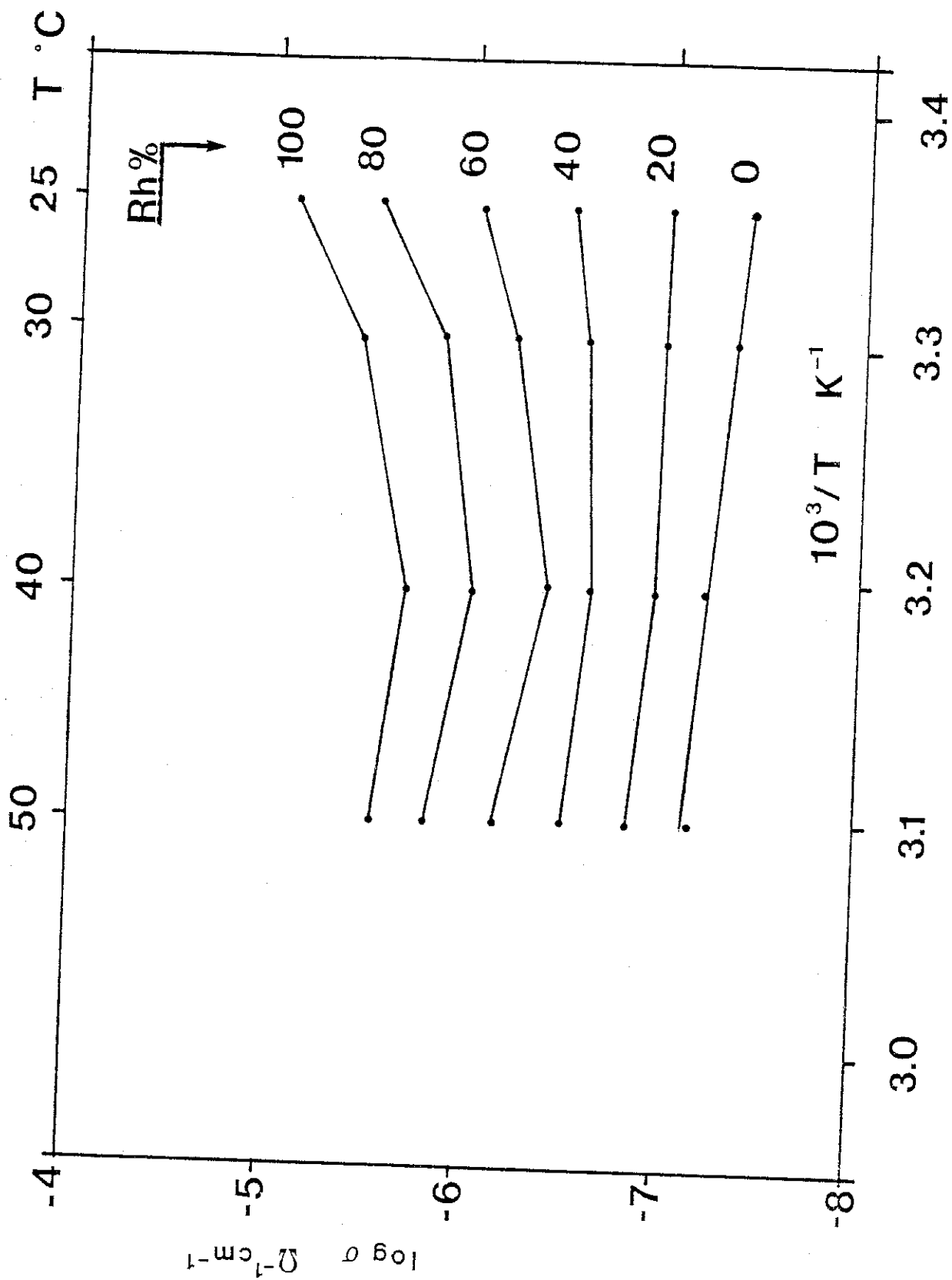


Figure 25 : Alumopharmacosidérite ; $\sigma=f(1/T)$ à différents degrés hygrométriques

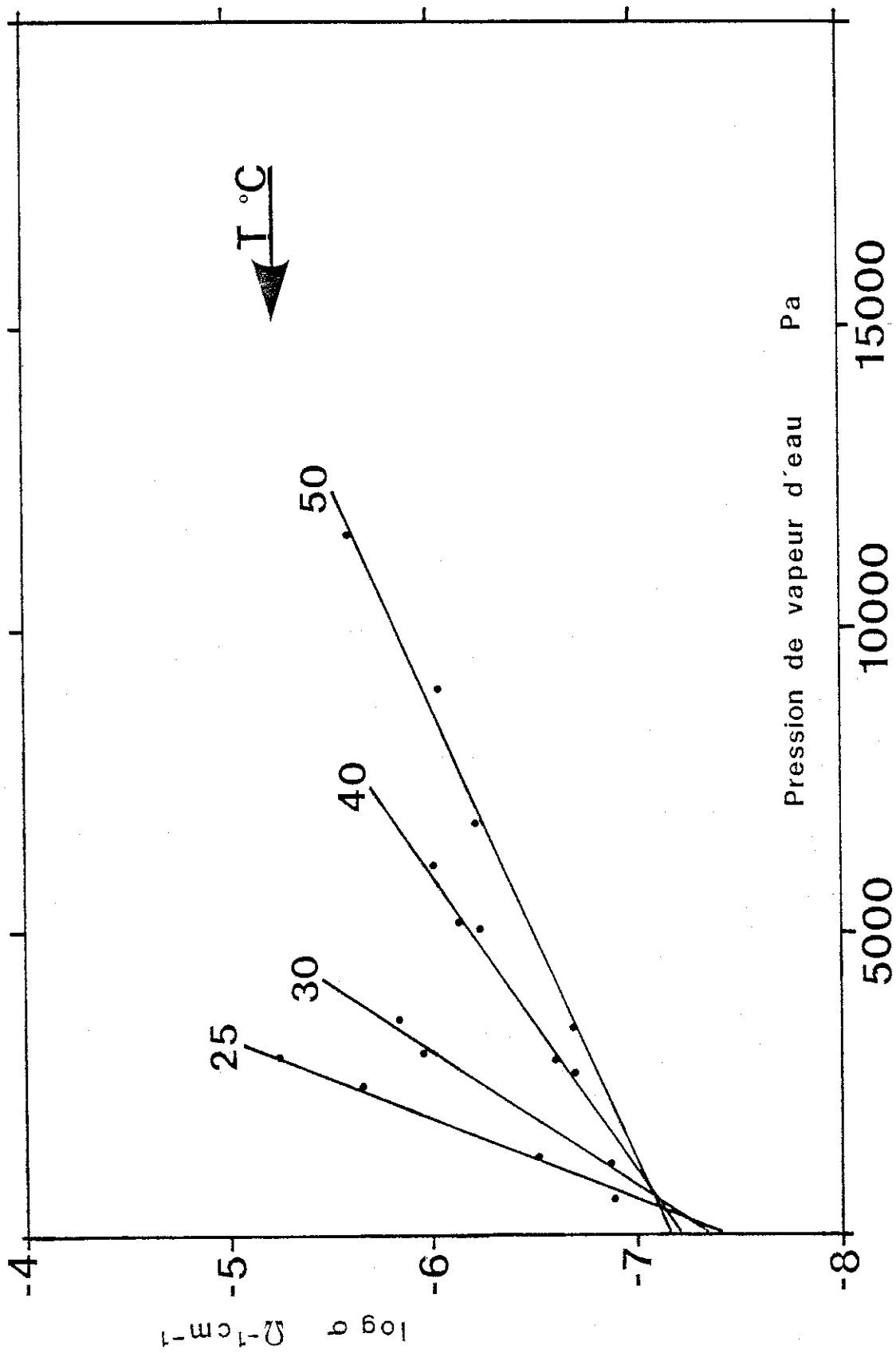


Figure 26 : Alumopharmacosiderite ; $\sigma=f(pH_2O)$ à différentes températures

- La compétition entre la loi d'Arrhénius et la déshydratation se traduit par des courbes de conductivité à hygrométrie élevée difficilement interprétables mais qui sont reliées vraisemblablement à la variation de composition de l'échantillon en eau. A hygrométrie nulle, comme dans le cas de la sodalite et des antimoniates, on retrouve un comportement de type Arrhénius caractérisé par une énergie d'activation égale à 0,24ev.

III.4. Conclusions

Tant au niveau de la stabilité thermique que du comportement électrique, l'alumopharmacosidérite n'a pas donné les résultats espérés. Les raisons de cette faible conductivité peuvent être de plusieurs ordres :

- l'échange potassium - H_3O^+ a été insuffisant

- la présence de potassium localisé au centre des faces et donc au centre des tunnels structuraux peut être à l'origine d'un blocage du mécanisme de conduction.

A ces problèmes électriques et thermiques s'ajoutent les problèmes de mise en forme (tenue mécanique, compacité) qui n'ont pas été résolus. L'étude de ce composé a permis toutefois de mettre en évidence des propriétés d'échangeur d'ions qu'il serait intéressant de préciser sur le plan de la cinétique d'échange.

Enfin s'il n'est guère possible d'envisager une application en tant qu'électrolyte solide, la quantité importante d'eau contenue dans l'alumopharmacosidérite lui permettrait peut être de jouer le rôle de réservoir d'eau dans des mélanges avec de bons conducteurs protoniques. On a vu en effet que la plupart des superconducteurs ioniques (HUP, PWA, $\alpha ZrHPO_4$...) étaient limités dans leurs applications par une température de déshydratation trop faible. La coexistence de bons conducteurs protoniques et de matériaux à la charpente cristallographique relativement stable et susceptible de fournir de l'eau, peut être une voie à suivre vers la conciliation tant recherchée de performances électriques et thermiques élevées...

IV- SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

IV.1. Le problème de la conduction surfacique

Les résultats que nous avons obtenus indiquent pour tous les matériaux étudiés une dépendance importante des propriétés électriques avec les conditions d'hygrométrie et donc avec la quantité d'eau absorbée par l'échantillon. Dans une telle situation, la contribution d'une conduction surfacique à la conduction macroscopique est inévitable. Parfois évoquée mais peu quantifiée en ce qui concerne les "superconducteurs protoniques", la conductivité surfacique a été étudiée de manière approfondie sur un certain nombre de matériaux : on peut ainsi citer des travaux concernant la conductivité surfacique de la silice (41) ou de l'alumine (42), de zéolithes artificielles (43,44), de protéines (45), de la montmorillonite et du gel de silice (46,47).

Lors de cette dernière étude (46), J.J. Fripiat et al. développent le modèle de conduction surfacique suivant : les charges se déplacent le long de la surface solide en franchissant des barrières de potentiel proportionnelles à la densité de porteurs. La conductivité dans un tel modèle peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = n_p \nu \frac{Z^2 e^2 a^2}{kT} \exp\left(\frac{4\pi(Ze)^2}{kTA\rho} \ln n_p\right)$$

où n_p est le nombre de porteurs par unité de volume

ν est la fréquence d'essai

Ze est la charge des porteurs

A est la surface spécifique de l'échantillon

ρ est la densité de l'échantillon

T est la température

Cette expression indique que la conductivité obéit à une loi quasi-exponentielle avec le nombre de porteurs par unité de volume. A partir de ses résultats expérimentaux, J.J. Fripiat et al. montrent que le nombre de porteurs est relié au nombre de molécules absorbées.

D'un point de vue expérimental, plusieurs auteurs font état d'une dépendance exponentielle de la conductivité avec la quantité d'eau absorbée qui semble confirmer ce modèle. C'est le cas en particulier des zéolithes NH_4^+ (29) ou des zéolithes de type X et A au sodium (44), de la montmorillonite calcium et sodium et du verre de silice (46). La nature de cette conduction, assimilée à une conduction ionique (à l'exception de 45) est décrite par un mécanisme de conduction par ion alcalin ou par un mécanisme de conduction protonique. Une étude approfondie de ce type de phénomène a été effectuée par J.J. Fripiat en relation avec des calculs de thermodynamique (46) ou des expériences de RMN (47,48).

La dépendance exponentielle de la conductivité avec la pression partielle de vapeur d'eau que nous avons observée pour ces trois types de composés semble donc indiquer une conduction de même nature que celle décrite précédemment. Pour compléter cette étude, il sera nécessaire d'effectuer des mesures d'absorption isotherme afin de relier conductivité, composition en eau et pression partielle.

IV.2. Conclusion

Cette étude avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de nouveaux conducteurs protoniques dans l'objectif de leur utilisation dans des systèmes électrochimiques entièrement solides. A partir d'un certain nombre de critères physicochimiques, nous nous sommes attachés à travailler sur des matériaux susceptibles de posséder à la fois des performances électriques et thermiques élevées. On peut considérer que cet objectif a été atteint pour le composé $\text{HSbTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et dans une moindre mesure pour la sodalite- NaOH et l'alumopharmacosidérite.

La dépendance des propriétés électriques avec l'hygrométrie mise en évidence lors de cette étude indique l'existence d'une conductivité surfacique importante. Si le mode de conduction en soi (surfacique ou volumique) n'a guère d'importance pour d'éventuelles applications, la nécessité de travailler à degré d'hydratation élevé a pour conséquence un certain nombre de contraintes : parmi celles-ci, citons la présence indispensable d'eau, même en quantité limitée, l'obligation de systèmes étanches et donc d'encapsulation et enfin la limitation inévitable des propriétés thermiques imposée par les problèmes d'évaporation. Cependant, la présence d'eau est une condition indispensable à une conductivité élevée pour la plupart des superconducteurs protoniques connus et il est donc difficile d'imaginer,

actuellement, que ces matériaux puissent concilier une conduction uniquement volumique, une stabilité thermique élevée et une forte conductivité à l'ambiante.

Nous avons abordé le problème de la conduction protonique à partir de données et de considérations d'ordre chimique et cristallographique. La structure des matériaux joue, même dans le cas d'une conduction surfacique, un rôle très important dans l'échange de charges intervenant entre volume et surface. En effet, il faut que le matériau solide puisse fournir très facilement des protons à la surface des grains. Cette capacité, très différente d'un composé à l'autre est dépendante des caractéristiques cristallographiques et chimiques du matériau volumique et se mesure par la conductivité à degré hygrométrique nul.

Il apparaît clairement que la compréhension des mécanismes de conduction et ainsi l'amélioration des propriétés électriques passe par une connaissance et une maîtrise des phénomènes intervenant à la surface des grains. La suite logique de notre travail, qui a permis de relier conduction et hygrométrie, consiste donc à étudier la surface des grains par différentes expériences : RMN, Isotherme d'absorption, influence de la nature des absorbants et de la surface spécifique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnett, P.J. Wiseman et J.B. Goodenough - Solid State Ionics, 1, (1980), 231.
- (2) W.A. England et R.C.T. Slade - Solid State Communications, 33, (1980), 997.
- (3) H. Watelet, J.P. Picard, G. Baud, J.P. Besse et R. Chevalier - Mat. Res. Bull., 16, (1981), 1131.
- (4) O.M. Hamed, J.P. Besse, G. Baud et R. Chevalier - Mat. Res. Bull., 19, (1984), 487.
- (5) U. Chowdhry, J.R. Barkley, A.D. English et A.W. Sleight - Mat. Res. Bull., 17, (1982), 917.
- (6) D.J. Dzimitrowicz, J.B. Goodenough et P.J. Wiseman, - Mat. Res. Bull., 17, (1982), 971.
- (7) S.Yde Andersen, J.S. Lundsgaard, J. Malling et J. Jensen - Solid State Ionics, 13, (1984), 81.
- (8) Y. Piffard, M. Dion et M. Tournoux - C.R. Acad. Sci. Paris, C290, (1980), 437.
- (9) H. Arribart, Y. Piffard et C. Domérier-Morin - Solid State Ionics, 7, (1982), 91.
- (10) D.M. Minic, M.V. Susic, L.J. Atanasoska et V.B. Mioc - Solid State Ionics, 14, (1984), 117.
- (11) D. Babel, G. Pausewang et W. Viebahn - Z. Naturforsch., 22b, (1967), 1219.
- (12) C. Michel - Thèse Caen, (1975).
- (13) D. Groult, C. Michel et B. Raveau - J. Inorg. Nucl. Chem., 36, (1974), 61.
- (14) C. Michel, D. Groult et B. Raveau - J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 247.
- (15) C. Michel, D. Groult, A. Deschanvres et B. Raveau - J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), 251.
- (16) B. Darriet, M. Rat, J. Galy et P. Hagemuller - Mat. Res. Bull., 6, (1971), 1305.
- (17) D. Groult, J. Pannetier et B. Raveau - J. Solid State Chem., 41, (1982), 277.
- (18) M.A. Buttler et R.M. Biefeld - Phys. Rev. B, 19, (1979), 5455.
- (19) F.J. Rotella, J.D. Jorgensen, B. Morosin et R.M. Biefeld - Bull. Amer. Phys. Soc., 26, (1981), 371.
- (20) C.M. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti et S. Pizzini - Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 1013.

- (21) M.A. Subramanian, G. Aravamudan et G.V. Subba-Rao - Prog. Solid. St. Chem., 15, (1983), 55.
- (22) International Tables For X Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press., Birmingham, England, 1962.
- (23) V.F. Sears - "Thermal Neutron Scattering Lengths and Cross Sections For Condensed Matter Research", Rapport Atomic Energy of Canada Limited AECL 8490, juin 1984.
- (24) R.M. Barrer - FRS. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press Londres 1982.
- (25) M. Bacman - Thèse d'état. Université de Grenoble, 1969.
- (26) D.K. Paul et I.F. Chang - J. of Electronic Materials, 3, N°3, (1974), 709.
- (27) R.A. Shoonheydt - Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, (1980), 242.
- (28) M. Lal, C.M. Johnson et A.T. Howe - Solid State Ionics, 5, (1981), 451.
- (29) K.D. Kreuer, W. Weppner et A. Rabenau - Mat. Res. Bull, 17, (1982), 501.
- (30) L.T. Todd, C.E. Stroud et E.F. Farrell - Mat. Res. Bull, 15, (1980), 591.
- (31) R.M. Barrer et E.A.D. White - J. Chem. Soc., (1952), 1561.
- (32) R.M. Barrer, J.F. Cole et H. Sticher - J.Chem. Soc. A, (1968), 2475.
- (33) D.J. Shipper, T.W. Lathouwers et C.Z. Van Doorn - J. Am. Ceram. Soc., 56, (1973), 523.
- (34) J. Löns et H. Shulz - Acta Crystallogr., 23, (1967), 434.
- (35) A. Emiraliev et I.I. Yamzin - Sov. Phys. Crystallogr., 23, (1), (1978), 27.
- (36) J. Zemmann - Experienta, 3, (1947), 452.
- (37) J. Zemmann - Mineralog. Mitt, 1, (1948), 1.
- (38) M.J. Buerger, W.A. Dollase et Isabel Goraycochea-Wittke - Zeitschrift Für Kristallographie, bd 125, (1967), 92.
- (39) G. Hägele et F. Machatschki - Forsch. Mineralog, 21, (1937), 77.
- (40) K. Walenta - Tschermaks Mineral Petrog. Mitt, 11, (1966), 121.
- (41) A. Soffer et M. Folman - Trans. Faraday. Soc., 62, (1966), 3559.
- (42) M.G. Baldwin et J.C. Morrow - J. Chem. Phys., 36 (6), (1962), 1591.
- (43) D.C. Freeman Jr et D.N. Stamires - J.Chem. Phys., 35 (3), (1961), 799.

- (44) D.N. Stamires - J. Chem. Phys., 36 (12), (1962), 3174.
- (45) B. Rosenberg - J. Chem. Phys., 36 (3), (1962), 816.
- (46) J.J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet et J. André - J. Phys. Chem., 69 (7), (1965), 2185.
- (47) J.J. Fripiat, C. Van der Meersche, R. Touillaux et A. Jelli - J. Phys. Chem., 74 (2), (1970), 382.
- (48) J.J. Fripiat - Catalysis Reviews, 5 (2), (1971), 269.

COMPLEMENT

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE A OXYGENE DU COMPOSE
DE STRUCTURE PYROCHLORE $Gd_2Zr_2O_7$.

INFLUENCE DE LA
SUBSTITUTION DU GADOLINIUM ET DU ZIRCONIUM
PAR LE SCANDIUM, LE CALCIUM ET LE TANTALE.

I - INTRODUCTION

L'utilisation de matériaux conducteurs ioniques à oxygène dans de nombreuses applications (cf Partie I, chapitre I.5.2) justifie la recherche très active effectuée de par le monde sur ces matériaux. Ce complément est consacré à l'étude de l'influence du taux de dopage et des notions d'ordre-désordre sur les propriétés électriques de conducteurs ioniques à oxygène de structure de type pyrochlore.

De nombreuses études ont montré que les zircons stabilisés $\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($(1-x)\text{ZrO}_2 - x/2(\text{Ln}_2\text{O}_3)$) où Ln est une terre rare présentent un maximum de conductivité ionique aux environs de $x = 0,18$ lorsque x varie de 0 à 0,3 (1). Van Dijk et al (2,3) ont montré que pour le système $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ la conductivité ionique atteint un second maximum pour la composition $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (c'est-à-dire pour $x = 0,5$) (figure 1). A titre indicatif, à 1000K la conductivité correspondant aux compositions $\text{Gd}_{0,19}\text{Zr}_{0,81}\text{O}_{1,905}$ et $\text{Gd}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ vaut respectivement $9,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $4,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (3). Ce maximum résulte des minima observés du terme préexponentiel σ_0 (figure 2) et de l'énergie d'activation ΔH (figure 3) pour la composition stoechiométrique $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; les valeurs de σ_0 et ΔH sont telles que dans l'expression $\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H/kT)$, le terme exponentiel l'emporte sur le terme préexponentiel et la conductivité devient maximale pour cette composition.

Cette "anomalie" des propriétés électriques, observée pour x compris entre 0,46 et 0,53 correspond à une transition cristallographique structure de type fluorine - structure de type pyrochlore. La structure fluorine, de formule générale AB_2 possède une maille cubique faces centrées (Fm3m, $Z = 4$, $a \sim 5\text{\AA}$) où les anions B sont situés aux quarts et trois quarts des diagonales de la maille et les cations A aux sommets de la maille et aux centres des faces (figure 4). Quand x est inférieur à 0,46 ou supérieur à 0,53, les cations Ln^{3+} et Zr^{4+} du composé $\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ occupent de manière statistique les sites cationiques de cet arrangement tridimensionnel. Pour x compris entre 0,46 et 0,53, un ordre s'établit et les sites cationiques sont alternativement occupés par Ln^{3+} et Zr^{4+} , doublant ainsi le paramètre de maille cubique et formant une structure de type pyrochlore ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Fd3m, $Z = 8$, $a \sim 10\text{\AA}$), surstructure de la structure fluorine (cf Partie III chap.I). Les huit sites anioniques équivalents de la structure fluorine, occupés de manière partielle et statistique dans le cas de $\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($x < 0,46$ ou $x > 0,53$), sont divisés dans cette structure en trois types de sites non équivalents :

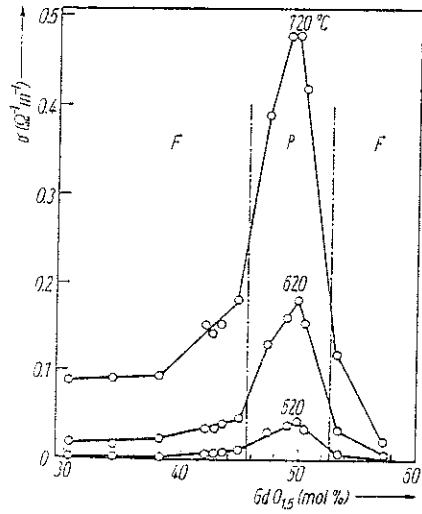


Figure 1 : Conductivité volumique du système $ZrO_2-GdO_{1.5}$ en fonction de la composition (3).

F : Zone fluorine
P : Zone pyrochlore

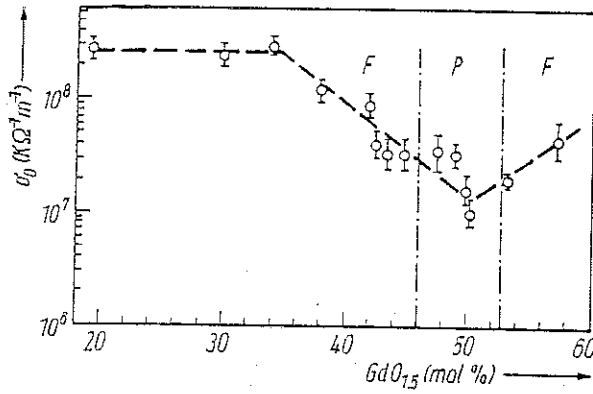


Figure 2 : Facteur préexponentiel en fonction de la composition dans le système $ZrO_2-GdO_{1.5}$ (3).

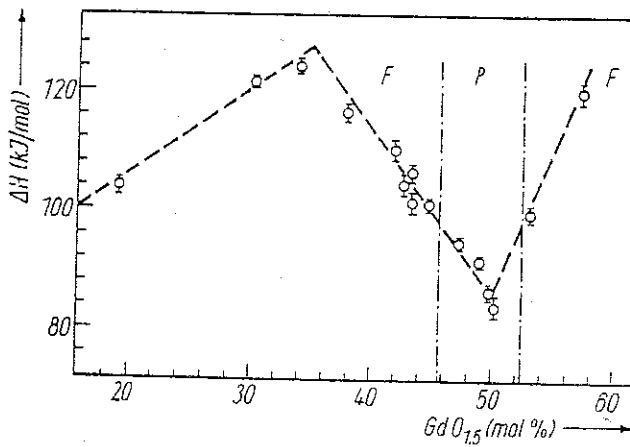


Figure 3 : Energie d'activation en fonction de la composition dans le système $ZrO_2-GdO_{1.5}$. (3).

- Le premier type est vide (position 8a) : la lacune d'oxygène n'est plus aléatoirement placée dans la structure.

- Le second type est occupé par huit anions en position 8b.

- Le troisième est occupé par 48 anions (position 48f) caractérisés par un paramètre x ($x=0,375$, pour la surstructure idéale de la fluorine).

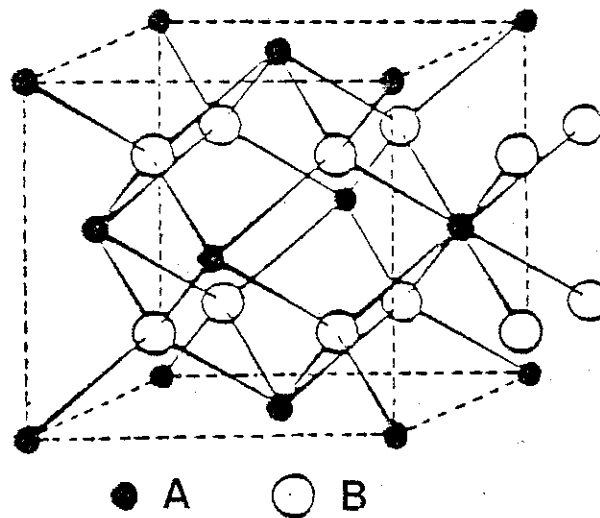


Figure 4 : La structure fluorine AB₂

Cette transition structurale est donc caractérisée par l'apparition d'un ordre cationique d'une part et par un ordonnancement et une déformation du réseau anionique d'autre part. Il en résulte, que les diagrammes de diffraction des rayons X présentent les réflexions de la structure fluorine et un certain nombre de raies supplémentaires (raies de surstructure).

Ainsi, au dessus de 1800K, Gd₂Zr₂O₇ présente une structure désordonnée de type fluorine lacunaire qui peut être obtenue par trempe de l'échantillon. Au dessous de 1800K, Gd₂Zr₂O₇ adopte une structure de type pyrochlore (4).

Les variations de la conductivité, du terme préexponentiel et de l'énergie d'activation observées aux environs de l'existence de la structure de type pyrochlore ainsi

que les études effectuées sur le système $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (5) mettent en évidence deux points importants :

- Le nombre des porteurs (et donc σ_0) est réduit par l'ordre des atomes d'oxygène et par la localisation des lacunes.
- Le mouvement des atomes d'oxygène s'effectue plus librement quand les cations sont répartis de manière ordonnée .

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du nombre de lacunes sur la conductivité de ces composés. En substituant les cations de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par des cations de valences inférieures, nous avons tenté d'introduire des lacunes d'oxygène supplémentaires tout en conservant une répartition ordonnée des cations et donc une structure de type pyrochlore. Cette dernière condition pourra être remplie si le remplacement de Gd^{3+} et Zr^{4+} est effectué par des cations de rayons ioniques voisins. Nous avons ainsi substitué d'une part Ca^{2+} ($r^{\text{VIII}} = 1,12\text{\AA}$) à Gd^{3+} ($r^{\text{VIII}} = 1,053\text{\AA}$) et d'autre part Sc^{3+} ($r^{\text{VI}} = 0,74\text{\AA}$) à Zr^{4+} ($r^{\text{VI}} = 0,72\text{\AA}$) (les rayons ioniques sont ceux donnés par Shannon (6)).

II - PARTIE EXPERIMENTALE

II-1- Synthèse

Les produits de départ, $ZrCl_4$, Gd_2O_3 , $CaCO_3$ ou Sc_2O_3 sont dissous à chaud dans une solution concentrée d'acide nitrique (12M). Après évaporation, les nitrates formés sont décomposés à $600^\circ C$ pendant 12 heures. Après broyage, le mélange d'oxydes est compacté sous forme de pastille et celle-ci est chauffée entre $1600^\circ C$ et $1700^\circ C$ pendant 24 heures, c'est-à-dire au dessus de la température de transition "pyrochlore-fluorine" de $Gd_2Zr_2O_7$. Une descente lente de $10^\circ C/h$ jusqu'à $1000^\circ C$ permet d'obtenir une répartition ordonnée des cations, si un tel ordre doit s'établir.

Les températures élevées nécessaires à la formation de ce composé permettent un frittage de la pastille et donc des compacités relativement élevées (de 80% à 95% de la densité théorique). Un contrôle aux rayons X permet de vérifier si le composé obtenu présente des raies caractéristiques d'une structure pyrochlore ou non.

II-2- Mesure de conductivité

Une couche de peinture de platine est déposée sur les deux faces de la pastille. Après un recuit à $1000^\circ C$ (nécessaire à l'évaporation des solvants organiques et à une bonne tenue mécanique, la surface latérale est soigneusement nettoyée par polissage manuel de toute trace métallique.

La conductivité des échantillons a été mesurée par la méthode des impédances complexes à l'aide de l'analyseur de fonction de transfert décrit Partie II. Ces mesures ont été effectuées entre $400^\circ C$ et $800^\circ C$ dans un four tubulaire vertical et dans une atmosphère d'air. Un intervalle minimum de deux heures, nécessaire à l'équilibre thermique de l'échantillon, a été observé entre chaque pas de température de $25^\circ C$.

III - CARACTERISATION ELECTRIQUE

III-1- $Gd_2Sc_xZr_{2-x}O_{7-x/2}$

Quatre échantillons correspondant à des valeurs de x différentes ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) ont été préparés. Les composés obtenus sont purs et bien cristallisés mais l'examen des diffractogrammes RX indique, quand x augmente, une diminution très nette de l'intensité des raies de surstructure caractéristiques de la structure de type pyrochlore. Ces raies sont mêmes inexistantes pour la composition correspondant à $x = 0,3$.

La variation de la conductivité en fonction de la température est reportée sur la figure 5. Le tableau 1 résume les différentes caractéristiques des échantillons étudiés et indique les valeurs obtenues de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel. On peut ainsi constater que le terme préexponentiel augmente bien avec le taux de substitution (sauf pour $x = 0,3$) mais que simultanément l'énergie d'activation ΔH augmente également ; ainsi la conductivité diminue lorsque le taux de substitution augmente.

II-2- $Gd_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-x/2}$

Des résultats analogues sont obtenus pour les préparations correspondant aux compositions $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3$. Les raies de surstructure disparaissent presque totalement lorsque x croît. Le tableau 1 montre que tant σ_0 que ΔH augmentent avec le taux de substitution de sorte que la conductivité diminue lorsque x croît (figure 6)

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons
 $Gd_2Sc_xZr_{2-x}O_{7-x/2}$, $Gd_{2-x}Ca_xZr_xO_{7-x/2}$ et $Gd_2Ta_{0.2}Zr_{1.8}O_{7.1}$.

x	Compacité	Raies de surstructure visibles	ΔH entre 550-650°C kJ/mole	σ_o à 600°C $\Omega^{-1}cm^{-1}K$	σT à 600°C $\Omega^{-1}cm^{-1}K$
$Gd_2Sc_xZr_{2-x}O_{7-x/2}$					
0	90 %	oui	94,5	$4,3 \times 10^5$	$9,6 \times 10^{-1}$
0,1	88 %	oui	111	12×10^5	$2,8 \times 10^{-1}$
0,2	86 %	oui ; faibles	122	$16,3 \times 10^5$	$8,3 \times 10^{-2}$
0,3	79 %	non	124	$6,6 \times 10^5$	$2,5 \times 10^{-2}$
$Gd_{2-x}Ca_xZr_xO_{7-x/2}$					
0	90 %	oui	94,5	$4,3 \times 10^5$	$9,6 \times 10^{-1}$
0,05	90 %	oui	99	5×10^5	6×10^{-1}
0,2	78 %	oui	117,5	$20,7 \times 10^5$	2×10^{-1}
0,3	84 %	oui ; faibles	117,5	$15,7 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-1}$
$Gd_2Ta_{0.2}Zr_{1.8}O_{7.1}$					
		oui	84	$2,8 \times 10^4$	$2,7 \times 10^{-1}$

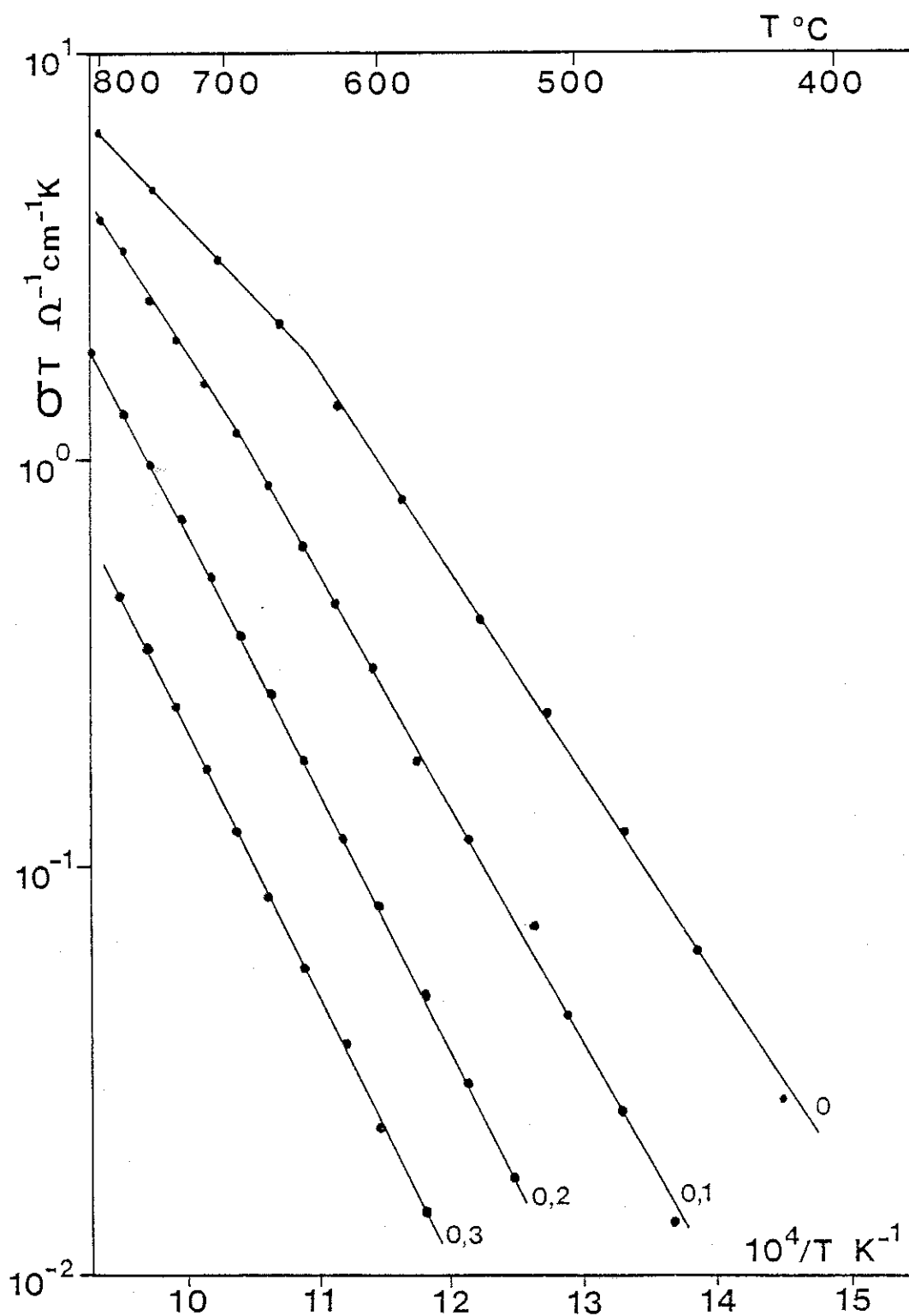


Figure 5 : Variation de la conductivité en fonction de $1/T$ des composés $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-x/2}$.

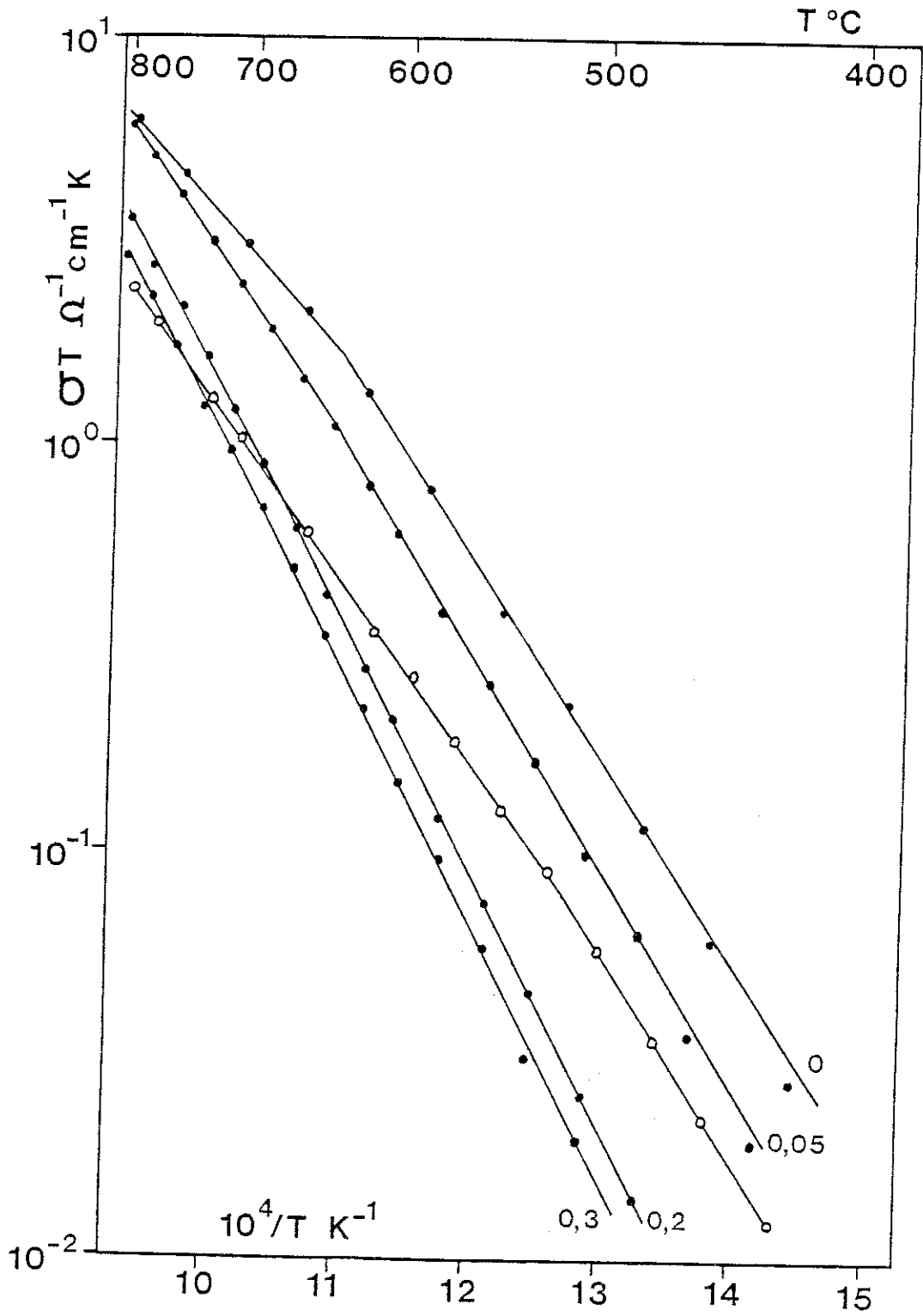


Figure 6 : Variation de la conductivité en fonction de $1/T$ des composés $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-x/2}$ (\bullet) et $\text{Gd}_2\text{Zr}_{4.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ (\circ).

IV - DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Afin de préciser l'évolution structurale observée aux rayons X, nous avons entrepris une étude par microscope électronique. La diffraction électronique présente essentiellement deux avantages par rapport à la diffraction des RX :

* Cette technique nécessite des cristaux de taille bien plus faible que la diffraction des rayons X et permet donc d'obtenir des images du réseau réciproque d'échantillons polycristallins.

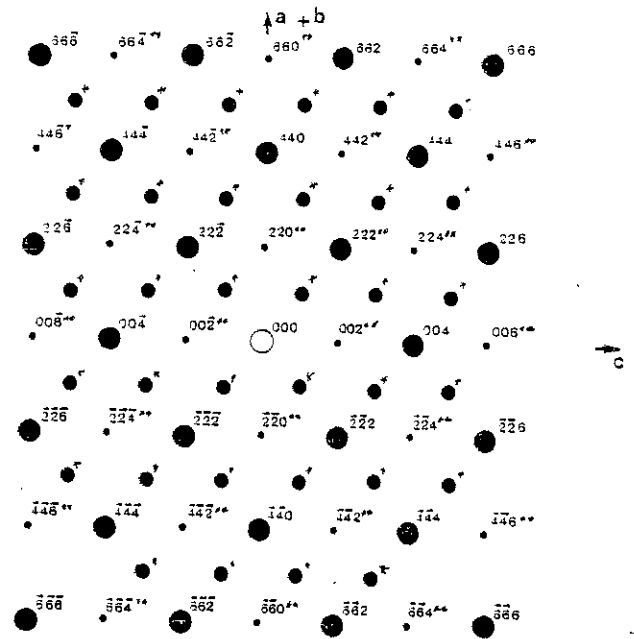
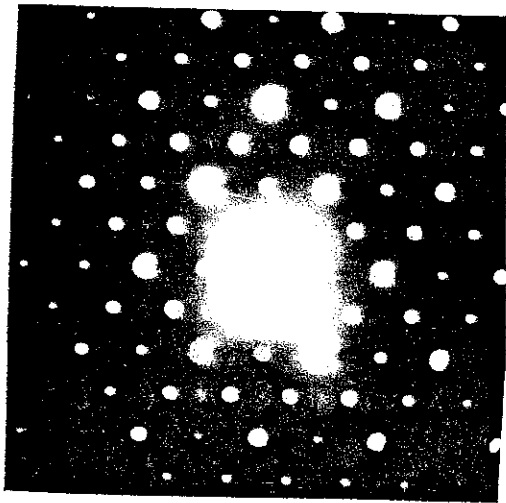
* La diffraction des électrons permet de mettre en évidence aisément des phénomènes peu intenses qui nécessiteraient des études très longues aux RX.

Cette technique est donc très adaptée aux problèmes d'ordre-désordre ou de surstructure intervenant sur des échantillons stables, résistant aux conditions particulières de la microscopie électronique (vide, échauffement par interaction électron-matière, effet réducteur et ionisant des électrons...)

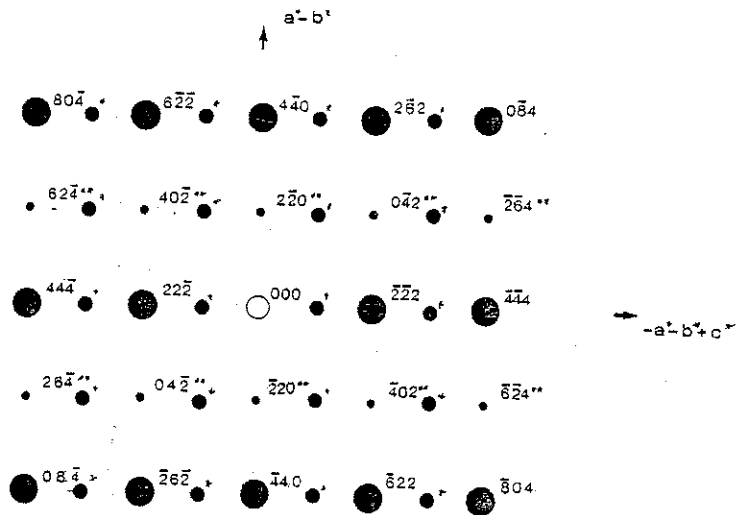
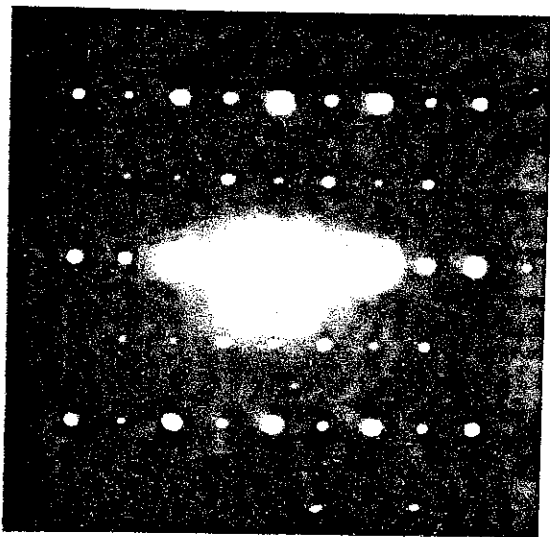
Nous avons étudié par diffraction électronique trois échantillons ($Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Sc_{0.3}Zr_{1.7}O_{6.85}$, $Gd_{1.7}Ca_{0.3}Zr_2O_{6.85}$) à l'aide du microscope électronique Phillips EM 400T (120kV, $\lambda = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{Å}$) dont est équipé le laboratoire.

L'examen et la comparaison des figures de diffraction des différents échantillons (figure 7,8,9) mettent en évidence plusieurs points importants :

* On observe dans tous les cas l'existence d'un phénomène de double diffraction qui fait apparaître des taches de diffraction non autorisées par le groupe d'espace de la structure de type pyrochlore. Les raies 200, 600, 420 (etc), interdites par le miroir d sont en effet présentes.



(a)

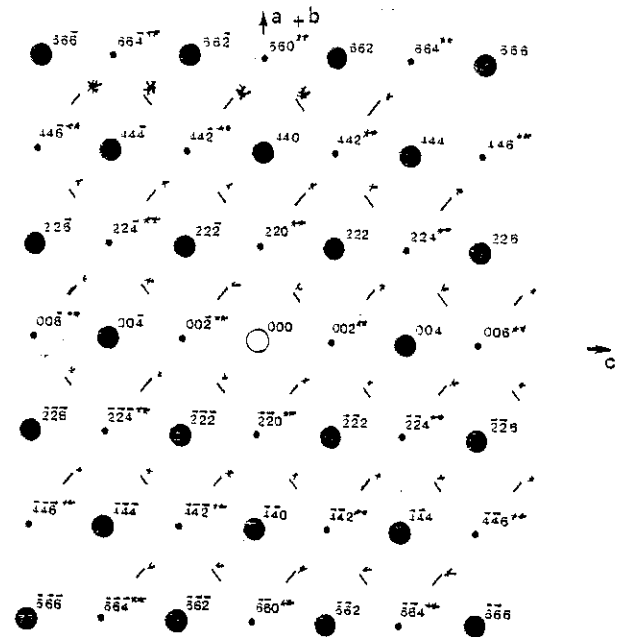
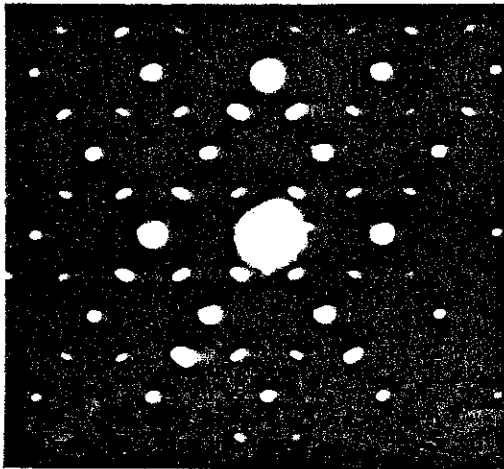


(b)

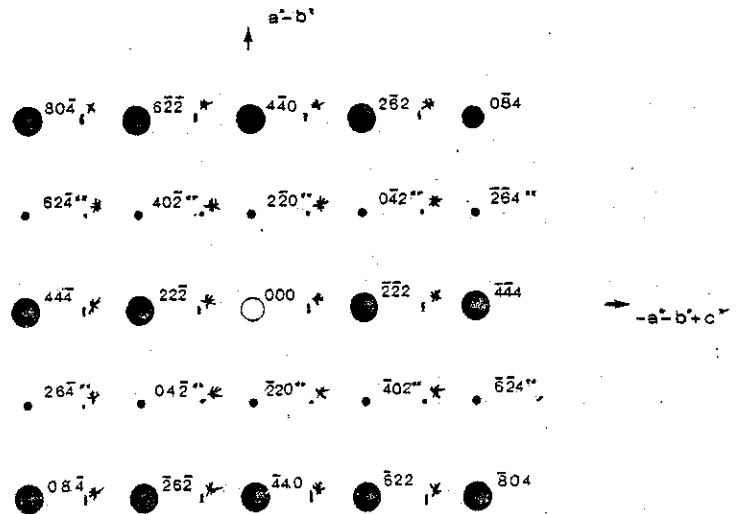
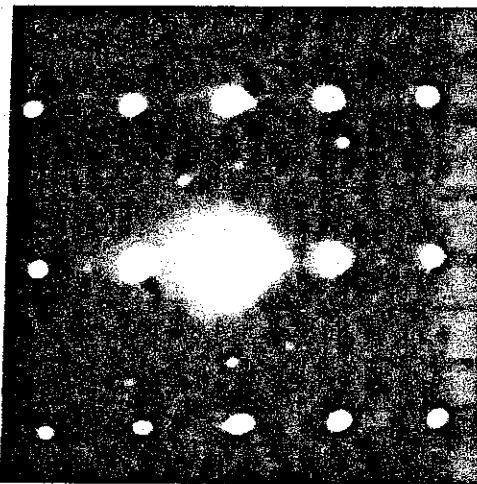
Figure 7 : Zones (110) (a) et (112) (b) de $Gd_2Zr_2O_7$ non dopé

* taches "pyrochlore"

** taches dues à la double diffraction.



(a)

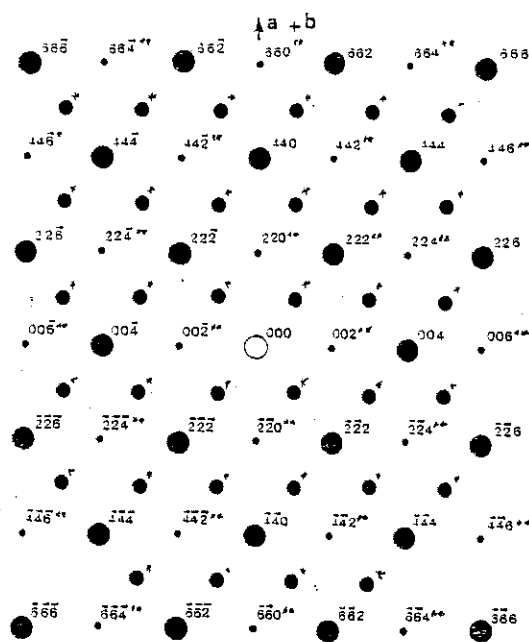
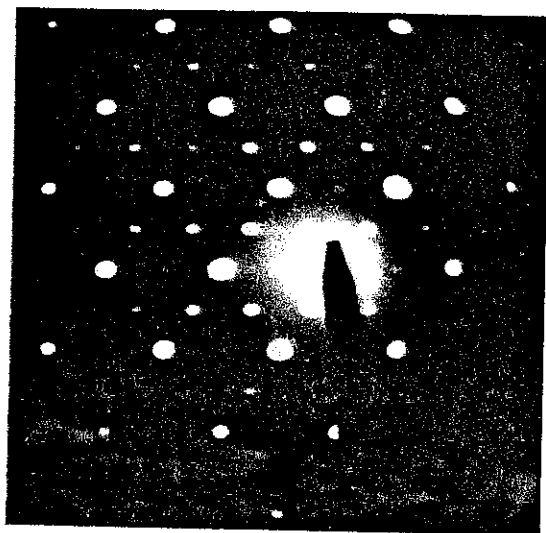


(b)

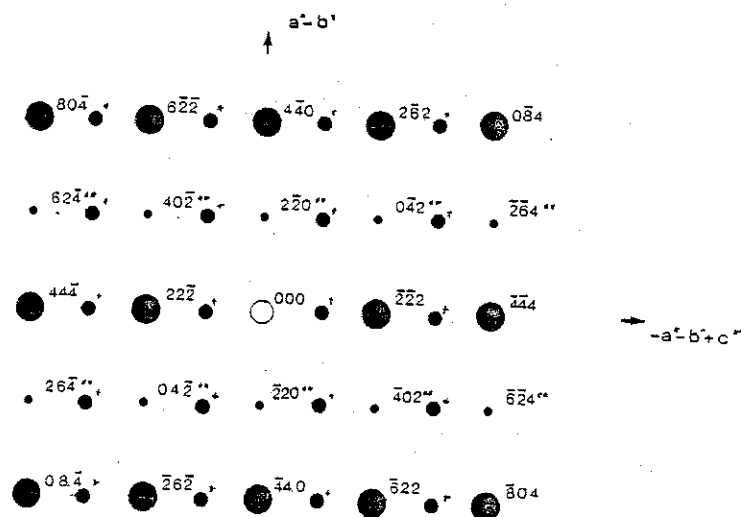
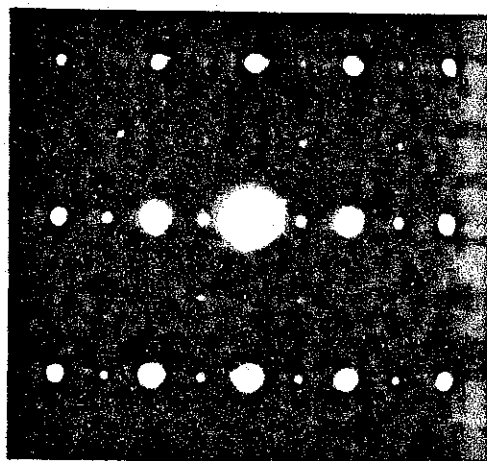
Figure 8 : Zones (110) (a) et (112) (b) de $Gd_2Zr_2O_7$ dopé scandium ($x=0,3$)

* taches "pyrochlore"

** taches dues à la double diffraction.



(a)



(b)

Figure 9 : Zones (110) et (112) de $Gd_7Zr_2O_7$ dopés calcium

* taches "pyrochlore"

** taches dues à la double diffraction.

* On note la présence dans tous les cas de taches ou de spots diffus caractéristiques de la structure de type pyrochlore. Ces taches présentent toutefois des différences considérables pour le composé $Gd_2Zr_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$ -dopé scandium : fines et intenses dans la zone $\langle 110 \rangle$ pour le composé pur, elles prennent l'allure de bâtonnets diffus pour le composé dopé. De la forme et de l'orientation dans l'espace réciproque des spots diffus, il est possible de proposer une description de la structure locale de la phase $Gd_2Zr_{1.7}Sc_{0.3}O_{6.85}$ par un arrangement tridimensionnel de micro-domaines ordonnés de structure pyrochlore. Ces observations sont en parfait accord avec les travaux récents de Van Dijk et al (7) qui ont obtenu des clichés de diffraction très similaires pour les composés $Gd_2Zr_2O_7$ trempé (donc désordonné et de structure fluorine) et $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore. A partir de ces diagrammes de diffraction, ces auteurs proposent un modèle microstructural de $Gd_2Zr_2O_7$ pour lequel il n'existe pas de transition abrupte entre les structures pyrochlore et fluorine : à partir du réseau désordonné de la fluorine apparaissent des microdomaines ordonnés qui croissent jusqu'à donner une structure complètement ordonnée. La présence de ces domaines au sein d'une matrice fluorine se traduit par l'observation dans le réseau réciproque de surfaces d'intensité diffuse. Ces dernières apparaissent sous la forme de cercles diffus centrés sur positions $1/2 (111)$ du réseau réciproque fluorine (i-e les positions (111) du réseau pyrochlore) (figure 10). L'intersection par la zone (110) et (112) permet ainsi d'expliquer les figures de diffusion obtenues.

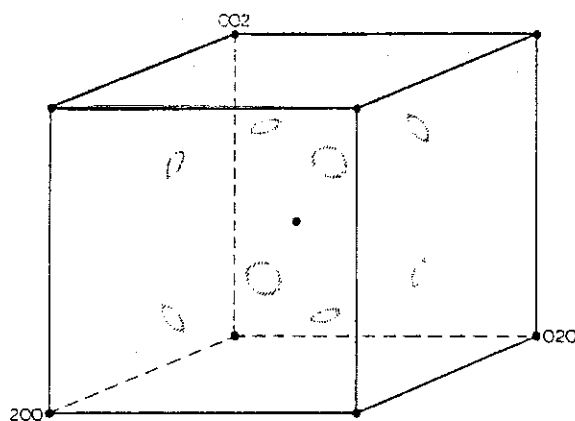


Figure 10 : Positions des cercles d'intensité diffuse dans l'espace réciproque de la structure de type fluorine.

Quand le degré d'ordre augmente, le diamètre de ces cercles tend à diminuer pour donner des taches ponctuelles de surstructure.

La comparaison des diagrammes de diffraction du composé $Gd_2Zr_2O_7$ dopé scandium et dans une moindre mesure de l'échantillon dopé calcium avec les diagrammes de diffraction de $Gd_2Zr_2O_7$ ordonné et désordonné permet donc de vérifier l'évolution progressive avec le dopage observée aux rayons X par la diminution des raies de surstructure. L'introduction d'éléments dopants induit non pas un désordre global de type fluorine sur tout le cristal mais la diminution de la taille des microdomaines ordonnés noyés dans la matrice fluorine.

* A ces spots de diffusion très intenses s'ajoutent des phénomènes de diffusion très faibles, à peine visibles sur les films. On peut ainsi déceler dans la zone $\langle 110 \rangle$ des diagrammes de diffraction de $Gd_2Zr_2O_7$ pur un ensemble de lignes orientées dans les directions (111) qui forment des "festons" entourant les taches de Bragg. Cette intensité diffusée est vraisemblablement à attribuer à un faible désordre résiduel affectant les cations et les anions de $Gd_2Zr_2O_7$ comme cela été démontré par Michel et al [4] par effet Raman. Ce désordre est d'autre part cohérent avec le fait que ce composé est à la limite de stabilité de la structure de type pyrochlore (3).

* Enfin la microscopie électronique n'a pas mis en évidence l'existence de microprécipitations (aux joints de grains ou à l'intérieur des microcristaux) de phases de type $CaZr_4O_9$ couramment observées dans les zircons ZrO_2 -CaO (8).

V - DISCUSSION

La caractérisation cristallographique des échantillons par diffraction des RX et des électrons nous a permis de mettre en évidence une évolution structurale avec le taux de substitution. Cette évolution se traduit sur le plan électrique par l'augmentation simultanée du terme préexponentiel (consécutif à l'augmentation du nombre des lacunes) et de l'énergie d'activation ΔH . L'augmentation de ΔH est bien due à l'apparition d'un désordre et n'est pas un effet de taille des cations dopants. En effet Kilner (9) a montré que l'énergie de liaison dopant-lacune d'oxygène est faible lorsque le rayon ionique du cation dopant est identique ou légèrement supérieur à celui du cation substitué, ce qui est bien le cas ici.

La figure 11 représente la variation de $\text{Log } \sigma_0$ en fonction de ΔH pour tous les composés préparés ; les valeurs reportées ont été calculées dans l'intervalle de température 550-650°C (tableau 1).

Comme l'ont montré Hohnke (10) ainsi que Dosdale et al (11) cette variation est linéaire. Les points correspondants à de forts taux de substitution sont situés au même endroit que le point représentant $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ désordonné (3), indiquant que l'on a bien une évolution vers une structure de type fluorite. Nous avons reporté également sur cette figure le point caractérisant la composition $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ dont la variation de la conductivité avec la température est représentée figure 6. Pour cette composition on a une chute brutale de σ_0 , alors que l'énergie d'activation diminue seulement légèrement par rapport aux valeurs caractérisant $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ordonné. Le diagramme de rayons X relatif à cette composition révèle la présence de raies de surstructure, impliquant l'existence d'une structure de type pyrochlore ; ceci paraît normal compte tenu du rayon ionique de $\text{Ta}^{5+}(\text{r}^{\text{VI}} = 0,64\text{\AA})$ nettement inférieur à celui de $\text{Zr}^{4+}(\text{r}^{\text{VI}} = 0,72\text{\AA})$ qui tend à stabiliser la structure ordonnée. En fait une telle phase dont la formule chimique contient plus de sept atomes d'oxygène ne possède probablement pas une structure strictement de type pyrochlore, mais doit être constituée de zones "fluorite" noyées dans une matrice "pyrochlore". La chute de σ_0 est essentiellement reliée à l'accroissement du nombre d'atomes d'oxygène, et donc à une diminution du nombre de sites non occupés et disponibles pour ces atomes. Il semble donc que dans les composés substitués par Sc^{3+} et Ca^{2+} , ce soit l'introduction de lacunes d'oxygène qui induise un désordre cationique.

Remarquons enfin que sur la figure 11 le point représentant $Gd_2Zr_{1,8}Ta_{0,2}O_{7,1}$ est situé sur la droite joignant le "point $Nd_2Zr_2O_7$ ordonné" et le "point $Gd_2Zr_2O_7$ ordonné" ; comme l'ont noté Van Dijk et al (12), cette droite caractéristique des composés à structure type pyrochlore diffère de celle joignant le "point $Gd_2Zr_2O_7$ ordonné" au "point $Gd_2Zr_2O_7$ désordonné" et indique une évolution d'une structure type pyrochlore vers une structure type fluorine.

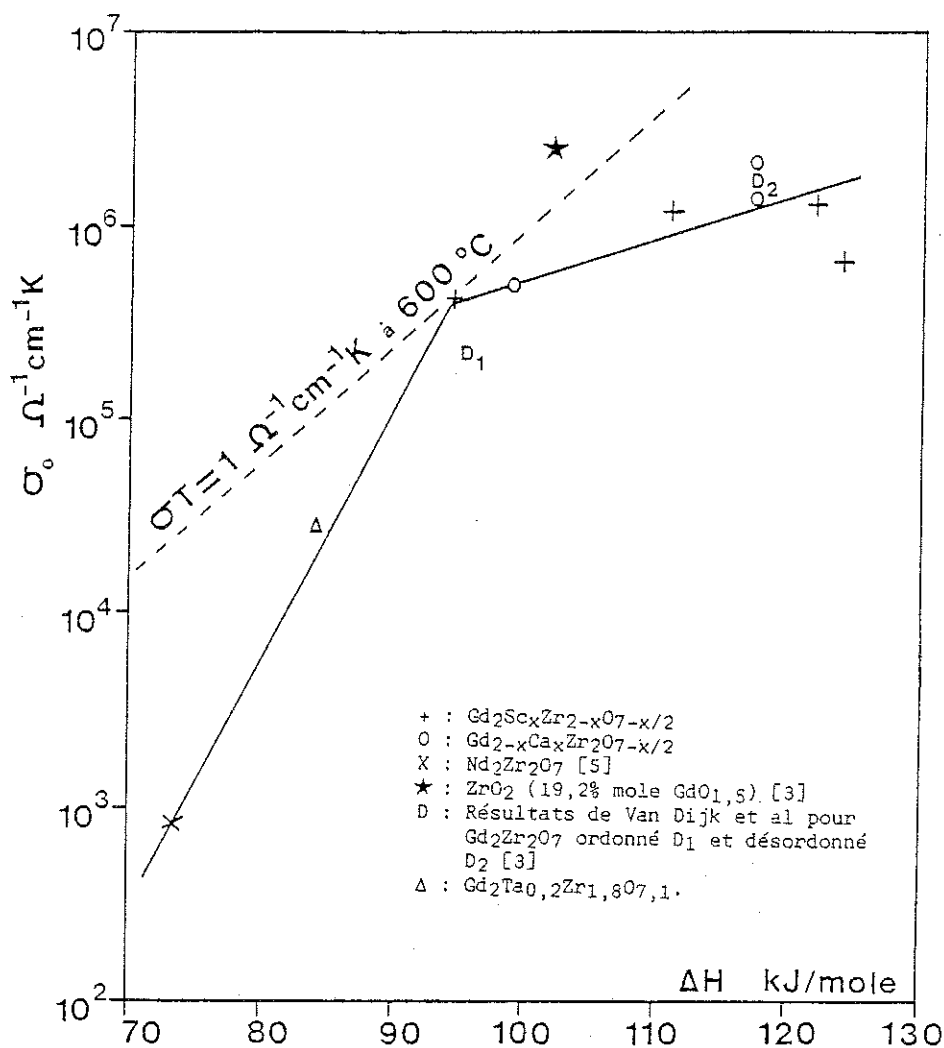


Figure 11 : Variation du terme préexponentiel σ_0 en fonction de l'énergie d'activation ΔH .

VI - CONCLUSIONS

Nous n'avons pas pu améliorer la conductivité de $Gd_2Zr_2O_7$ en substituant Gd^{3+} ou Zr^{4+} par des cations susceptibles de stabiliser la structure type pyrochlore, tout en augmentant le nombre des lacunes. Il semble donc que ce soit l'introduction de lacunes qui induise un désordre cationique et anionique entraînant l'apparition d'une structure macroscopique du type fluorine dans laquelle existent des microdomaines ordonnés. Ce désordre se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation et par une diminution de la conductivité ionique.

Cette étude confirme toutefois le caractère "exceptionnellement" conducteur de composé $Gd_2Zr_2O_7$ de structure de type pyrochlore mais aussi l'étroitesse de son domaine d'existence. Un tel composé est un sujet d'étude idéal pour la compréhension des relations unissant structure et propriétés de conduction ionique. Différents modèles ont été proposés pour expliquer le comportement "anormal" de $Gd_2Zr_2O_7$. Parmi ceux ci on peut citer :

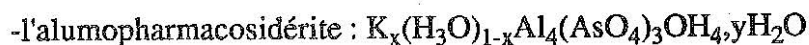
- Un premier modèle, ne tenant pas compte de la nature microstructurale de la structure pyrochlore, consiste à attribuer la conductivité à l'existence de chemins de diffusion préférentiels à travers les faces d'un tétraèdre constitué de deux Zr^{4+} et d'un Gd^{3+} . De tels chemins n'existent pas dans la structure désordonnée de la fluorine (13).

- Michel et al (4) ont montré que la nucléation des microdomaines orientés dans le réseau cubique de la structure de type fluorine pouvait s'effectuer suivant huit orientations différentes. Le composé $Gd_2Zr_2O_7$ ordonné sera donc constitué de domaines désorientés entre eux et jointifs (antiphases). Van Dijk et al (12,14) ont ainsi proposé un modèle de conductivité selon lequel la diffusion des espèces mobiles serait facilitée par l'existence des parois d'antiphases séparant ces domaines.



RESUME

Dans le but de mettre en évidence de nouveaux conducteurs protoniques, les matériaux suivants ont été étudiés :



Ces composés ont été caractérisés par Analyse Thermo-Gravimétrique et diffraction des rayons-X et des neutrons. Un appareillage permettant des mesures de conductivité ionique à température et hygrométrie contrôlées a été réalisé. La conductivité protonique observée pour ces trois familles de matériaux obéit à une loi exponentielle avec la pression partielle de vapeur d'eau. Ces résultats indiquent l'existence d'une contribution importante des phénomènes surfaciques à la conductivité macroscopique.

En complément, l'influence de la substitution cationique sur la conductivité ionique à oxygène du composé Gd₂Zr₂O₇ de structure de type pyrochlore a été étudiée en relation avec les caractéristiques structurales et les notions d'ordre-désordre : la conductivité est maximale pour le composé stoechiométrique et l'introduction de cations divalents (Ca) ou trivalents (Sc) se traduit par l'évolution progressive de la structure de type pyrochlore vers une structure désordonnée de type fluorine moins conductrice.

MOTS CLEFS

Conducteurs protoniques

HSbTeO₆.xH₂O

Impédances complexes

Hydrosodalite

Hygrométrie

Alumopharmacosidérite

Diffraction(RX,neutrons,électrons)

Conducteur à oxygène

