# Les électrolytes solides

**par Abdelkader Hammou**

*(Maître-assistant, Laboratoire d'énergétique électrochimique, ENSEEG Domaine universitaire,* 38401 *St-Martin-d'Hères)*

*Les électrolytes solides sont des matériaux ou la conduction électrique est assurée exclusivement par des ions. Ils sont généralement constitués de composés binaires « purs » ou dopés. Le déplacement des ions est rendu possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, ...). La concentration en défauts dépend de plusieurs paramètres dont la température, la teneur en impuretés ou en dopant, la structure cristallographique, le potentiel chimique des constituants de base de l'électrolyte.*

*La bonne qualité d'un électrolyte solide peut être définie par les deux critères suivants :*
- *une conductivité ionique élevée,*
- *un « domaine électrolytique » le plus large possible. C'est le domaine où le nombre de transport ionique reste supérieur à* 0,99.

*On peut classer les électrolytes solides en deux catégories :*
- *les électrolytes solides à faible conductivité. Ce sont généralement des composés binaires, purs ou légèrement dopés. Ils n'ont pas donné lieu à des applications pratiques intéressantes mais leur étude a permis de préciser certains mécanismes de transport. On peut citer à titre d'exemple* NaCl *et* $CaF_2$.
- *les électrolytes solides à conductivité élevée. Ils sont connus sous le nom de « superconducteurs ioniques ». La diffusion des ions dans ces matériaux est « anormalement » grande. Les études ont surtout porté sur des électrolytes conducteurs par ions* $Ag^+$, *alcalins* ($Na^+$, $Li^+$), *oxyde* $O^{2-}$ *et fluorure* $F^-$. *Elles sont axées sur la réalisation de générateurs électrochimiques « tout solide ». Comme électrolytes bien connus on peut citer les zircones stabilisées, l'alumine* β *au sodium et* $RbAg_4I_5$.

*L'étude des électrolytes solides a permis de faire collaborer des chercheurs de spécialités différentes (électrochimistes, chimistes du solide, physiciens). Le champ d'application de ces matériaux est large et concerne des domaines aussi variés que la purification de gaz neutres (pompage électrochimique), l'analyse chimique (jauges à ions sélectifs) les générateurs électrochimiques (traction électrique, stimulateurs cardiaques, piles pour montres électriques) et la détermination de grandeurs thermodynamiques dans un large domaine de température.*

## I. Introduction

La première expérience mettant en œuvre un électrolyte solide a été réalisée par H. Davy qui, en préparant des métaux alcalins par électrolyse de leurs hydroxydes fondus a observé que cette dernière se poursuivait au-dessous du point de solidification, bien moins rapidement cependant. D'autres travaux furent entrepris depuis. C'est ainsi qu'en 1904, Haber et Tolloczko ont mesuré la force électromotrice aux bornes des cellules $Pb/PbCl_2/AgCl/Ag$ et $Cu/CuCl/AgCl/Ag$. Les résultats étaient, pour l'époque, en excellent accord avec les

données thermochimiques correspondant aux réactions mises en jeu dans ces cellules.

Des progrès sensibles dans la compréhension des phénomènes de conduction ont été enregistrés à la suite des travaux de Tubandt et Lorenz en 1912. Ces derniers ont montré que l'électrolyse de certains halogénures d'argent obéissait à la loi de Faraday et remarqué la grande mobilité de l'ion $Ag^+$ dans l'iodure d'argent AgI au voisinage de son point de fusion. Vers les années 1930, Frenkel (1926) puis Wagner et Schottky (1930) enfin Jost (1933) introduisirent le concept de défaut de réseau. La connaissance de la nature et de la concentration de ces défauts ainsi que leurs interactions permit par la suite la compréhension de nombreux phénomènes apparaissant à l'état solide. Il faut citer, par exemple, les problèmes liés au transport de matière et de charge (conduction, diffusion), à la catalyse et à la non-stœchiométrie. A la suite d'une étude de la migration des ions et des électrons dans un cristal ionique comportant un gradient de concentration et soumis à un gradient de potentiel électrique, C. Wagner (1933) :

- établit une théorie d'oxydation des métaux, bien connue en cinétique hétérogène,
- calcula la force électromotrice d'une cellule mettant en œuvre un électrolyte à conduction mixte (ionique + électronique).

Il précisa plus tard (1937) l'influence de l'introduction d'ions étrangers sur les propriétés de conduction des composés solides ioniques.

C'est en 1956 que Kroger et Vink introduisirent la notion de diagrammes d'équilibre de défauts permettant de déterminer la concentration des différents types de défauts présents dans un composé ionique en fonction du potentiel chimique des constituants de base du composé.

Durant les vingt dernières années, le développement des recherches consacrées aux électrolytes solides connut et connaît encore un grand essor. Le domaine d'investigation fut considérablement élargi aussi bien en ce qui concerne les espèces responsables du transport ($Ag^+$, alcalins, oxyde, halogénures, $H^+$), le domaine de température (2-1 600 °C) que la structure de la phase où le transport a lieu (tridimensionnelle, lamellaire, tunnel).

# II. Caractères généraux des électrolytes solides

D'une manière générale, on peut définir un électrolyte solide comme un matériau où la conduction électrique est assurée exclusivement par des ions. Dans la plupart des électrolytes solides, une seule espèce est responsable du transport du courant. Les principales caractéristiques de ces matériaux peuvent être résumés de la sorte :

- une conductivité relativement faible comparée à celle des métaux ou des semi-conducteurs,
- une variation exponentielle de la conductivité avec la température. Les courbes correspondantes obéissent généralement à une loi du type :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp - \frac{E_a}{RT} \quad \text{(I)}$$

où

$\sigma$ : est la conductivité électrique exprimée en $ohm^{-1}.cm^{-1}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
$E_a$ : énergie d'activation
$\sigma_0$ : facteur préexponentiel
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue.

Ces deux caractéristiques nécessitent souvent l'étude et l'utilisation des électrolytes solides à des températures plus ou moins élevées. Ces conditions expérimentales ont par ailleurs l'avantage d'éliminer les problèmes dus à l'adsorption d'eau ou d'autres matières en surface. Elles augmentent par contre les risques d'évaporation et de perturbation dues aux phénomènes de thermoémission

- l'absence de convection et des problèmes qui s'y rattachent.
- l'existence de défauts dont la concentration est régie par la température, la teneur en impuretés ou en dopant, le potentiel chimique des constituants de base de l'électrolyte, la structure de la phase. La conductivité $\sigma_i$ d'une espèce $i$ s'écrit :

$$\sigma_i = z_i F \mu_i C_i \quad \text{(II)}$$

où
$z_i$ est la charge de l'espèce
F le Faraday
$\mu_i$ sa mobilité électrique
$C_i$ sa concentration.
La conductivité totale $\sigma_t$ du matériau s'écrit :

$$\sigma_t = \sum_i \sigma_i \quad \text{(III)}$$

l'espèce $i$ pouvant être ionique (anion ou cation), électronique (électron ou trou d'électron). On définit le nombre de transport $t_i$ électrique d'une espèce $i$ par la relation suivante

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \quad \text{(IV)}$$

- la présence d'une faible part de conduction électronique qui rend le matériau « électrochimiquement perméable » à l'espèce responsable du transport du courant électrique.
- l'existence d'un *domaine électrolytique* ou domaine d'« électroactivité » où le nombre de transport ionique reste supérieur à 0,99. Il dépend essentiellement de la température et du potentiel chimique des constituants du matériau dans la phase environnante. Un électrolyte sera d'autant meilleur que son domaine électrolytique est plus large.
- les électrolytes solides satisfont à la loi de Nernst dans le domaine électrolytique. La force électromotrice aux bornes d'un électrolyte solide MX séparant deux compartiments où les pressions partielles de $X_2$ sont différentes et respectivement égales à $(P_{X_2})_1$ et $(P_{X_2})_2$ s'écrit :

$$E = \frac{RT}{z_x F} \ln \frac{(P_{X_2})_1}{(P_{X_2})} \quad \text{(V)}$$

où $Z_x$ représente la charge de l'ion X ($z_x = 1$ dans l'exemple choisi).

# III. Description d'un électrolyte solide

Un électrolyte solide est un cristal réel comportant, outre des défauts de surface et des dislocations, des défauts ponctuels. Ces derniers sont des anomalies se produisant sur certains sites par rapport au cristal parfait ; leur existence est une nécessité thermodynamique.

Dans un matériau pur, les défauts ponctuels sont dits *intrinsèques*. Leur existence est due uniquement à l'agitation thermique.
Dans un matériau impur, les défauts ponctuels, dus à la présence d'impuretés ou de dopant intentionnellement ajouté sont dits *extrinsèques*.

La figure 1 donne l'exemple d'un électrolyte simple de formule $M_X$ sous forme de cristal parfait et de cristal réel, contenant les impuretés $LX_2$ et $MY_2$. On se place, pour simplifier, dans le cas où les ions étrangers L et Y se substituent à M et X respectivement. Dans cette figure, et à titre d'exemple, $M_M$ représente l'espèce M situé sur un site

site M (indice). Les espèce du type $M^x_M$, $V'_M$, $L^\bullet_M$ ... sont dits *éléments de structure* et portent une *charge effective positive* (•), négative (') ou nulle (*).

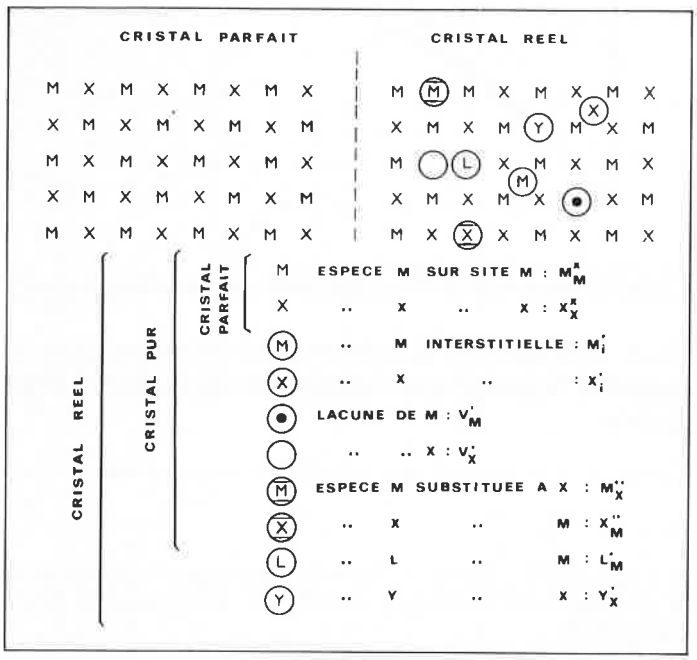



**Figure 1. Cristal MX parfait et cristal MX réel contenant les impuretés $LX_2$ et $MY_2$.**

Trois principes doivent être respectés pour décrire complètement un électrolyte solide :

- la sitoneutralité : c'est la conservation du rapport des nombres de sites de types différents. Ainsi, dans $CaF_2$ par exemple, on doit toujours avoir :

$$\frac{\text{Nombre de sites F}}{\text{Nombre de sites Ca}} = 2 \qquad \text{(VI)}$$

- l'électroneutralité correspond à un bilan de charges nul. Elle met en jeu les charges effectives des espèces présentes dans l'électrolyte.
- la conservation de la matière.

Par exemple, la réaction d'introduction de $CaCl_2$ dans NaCl s'écrit :

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^\bullet_{Na} + 2\,Cl^*_{Cl} + V'_{Na}$$

Remarque : Les différents types de défauts de structure existant dans un cristal pur (cf figure 1) sont souvent associés pour donner lieu à ce que l'on appelle des *désordres*. Les plus courants sont :

*a*) le désordre de Frenkel, cationique : $M^\bullet_i + V'_M$
Exemples : $Ag^\bullet_i$ et $V'_{Ag}$ dans AgBr
$Zn^{\bullet\bullet}_i$ et $V''_{Zn}$ dans ZnO
*b*) le désordre de Frenkel anionique : $X'_i$ et $V^\bullet_X$
Exemple : $F'_i$ et $V^\bullet_F$ dans $CaF_2$
$O''_i$ et $V^{\bullet\bullet}_O$ dans $CeO_2$
*c*) le désordre de Schottky : $V'_M + V^\bullet_X$
Exemple : $V'_{Na}$ et $V^\bullet_{Cl}$ dans NaCl

Après ce bref exposé relatif à la définition et aux caractéristiques générales des électrolytes solides nous allons décrire les résultats obtenus :

- d'une part, sur les électrolytes de faible conductivité dont, bien que n'ayant pas donné lieu à des applications pratiques intéressantes, l'étude a permis de préciser les mécanismes de transport ;
- d'autre part, sur les électrolytes susceptibles de réalisations pratiques, notamment dans le domaine des générateurs électrochimiques, de l'analyse ohmique... Ils sont connus sous le terme de *conducteurs ioniques rapides*.

# IV. Les électrolytes solides à conductivité faible

Les exemples types de ces matériaux sont fournis par le chlorure de sodium NaCl ou le fluorure de calcium $CaF_2$. L'étude de ces composés est généralement conduite sur des monocristaux « purs » ou légèrement dopés. Le taux de dopage est généralement faible (~ 1 mole %). La propriété électrique étudiée est la résistivité souvent couplée à la détermination du mode de conduction ou à l'autodiffusion Les paramètres d'étude sont principalement la température, la teneur en impuretés (ou dopant) et le potentiel chimique de l'un des constituants du composé dans la phase environnante.

## IV.1. Variation de la conductivité avec la température

A titre d'exemple, la figure 2 représente la variation de la conductivité d'un composé du type $CaF_2$ en fonction de la température, en coordonnées d'Arrhénius. On se place dans le cas où $CaF_2$ contient l'impureté NaF à la concentration $C_0$. L'introduction de NaF dans $CaF_2$ conduit, en particulier, à l'apparition de lacunes d'ions fluorure selon la réaction :

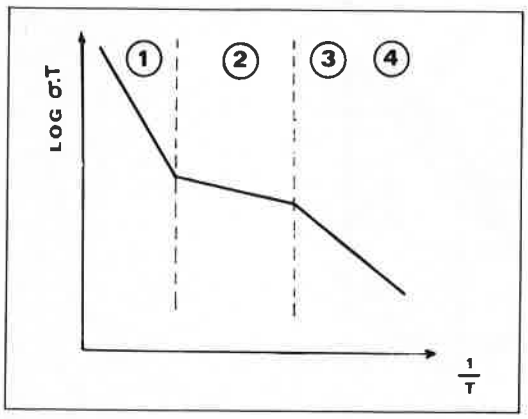



**Figure 2. Variation de la conductivité de $CaF_2$ avec la température.**

$$NaF \rightarrow Na'_{Ca} + F^x_F + V^\bullet_F$$

Quatre domaines, 1, 2, 3 et 4 peuvent être mis en évidence :

- **le domaine 2** est caractérisé par la plus faible énergie d'activation $E_2$. Il correspond au comportement *extrinsèque* du matériau. La concentration en porteurs (les lacunes d'ions fluorure $V^\bullet_F$ dans l'exemple choisi) est fixée par les impuretés ou le dopant. Elle est pratiquement indépendante de la température et sa valeur est très voisine de $C_o$. L'énergie d'activation $E_2$ correspondante représente l'énergie de migration des porteurs selon un mécanisme bien défini (lacunaire dans l'exemple choisi).
- **le domaine 1.** Il correspond aux températures élevées ; C'est le domaine où le comportement de l'électrolyte est dit *intrinsèque*. La concentration en défauts créés par agitation thermique devient largement supérieure à celle des défauts dus à l'existence d'impuretés ou du dopant. L'énergie d'activation déduite $E_1$ permet d'accéder à l'enthalpie de formation du désordre prédominant dans l'électrolyte pur. Dans le cas particulier du fluorure de calcium, ce désordre est caractérisé par la présence, d'une « paire » de Frenkel constituée par une lacune d'ion fluorure $V^\bullet_F$ et un ion fluorure interstitiel $F'_i$ selon la réaction :

$$F^x_F \rightleftarrows V^\bullet_F + F'_i$$

- **les domaines 3 et 4.** Leurs étendues respectives sont variables et dépendent des matériaux étudiés. On y observe des phénomènes : d'association : ils sont essentiellement liés à des interactions électrostatiques faisant intervenir des défauts de structure possédant des

charges de signes opposés. Cela conduit à la formation de *« complexes »* mettant en jeu des porteurs ; il en résulte une diminution de la concentration de ces derniers et, par conséquent, une décroissance de la conductivité. Les complexes formés peuvent être neutres ou chargés. Dans l'exemple cité, on obtient la formation du complexe neutre $(V_F.Na_{Ca})^x$ selon la réaction :

$$V_F^{\bullet} + Na'_{Ca} \rightleftarrows (V_F.Na_{Ca})^x$$

On parle souvent à ce sujet de « piégeage » de porteurs. Les complexes ont tendance à s'organiser en dimères ou trimères, en fonction de la teneur en dopant et de la température.

de précipitation : on observe l'apparition de surstructures consécutives à l'arrangement des défauts de structure et particulièrement des cations du dopant. La précipitation du dopant tel qu'il a été introduit au départ est cependant rare.

Les énergies d'activation correspondant aux domaines 3 et 4 permettent d'accéder aux enthalpies des réactions d'association et de précipitation.

## IV.2. Variation de la conductivité avec la concentration en dopant

L'introduction de dopant entraîne la modification de la concentration de défauts bien précis. Ainsi le dopage de $CaF_2$ par NaF ou par $YF_3$ entraîne l'augmentation de la concentration de $V_F^{\bullet}$ et $F'_i$ respectivement. Dans le premier cas, le mécanisme de conduction est lacunaire, caractérisé par son énergie d'activation; dans le second, il est interstitiel avec une énergie d'activation différente. La figure 3 représente l'allure des courbes de conduction obtenues dans $CaF_2$ dopé par NaF à différentes concentrations $C_i$ (avec $C_0 < C_1 < C_2$...).

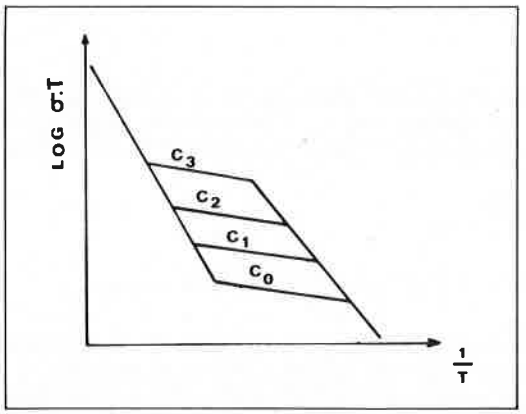



**Figure 3. Variation de la conductivité avec la température pour différentes concentrations en dopant.**

Le dopage s'accompagne :
- d'une augmentation de la conductivité électrique dans le domaine extrinsèque, l'énergie d'activation restant sensiblement constante ;
- d'un déplacement du domaine extrinsèque vers les températures élevées.

La figure 4 donne l'allure de la courbe de variation de la conductivité en fonction de la concentration en dopant dans le cas particulier des halogénures alcalins. La conductivité est une fonction linéaire de la concentration en dopant dans le domaine des faibles teneurs et enregistre un écart négatif pour les teneurs élevées. Cet écart est interprété par la formation de complexes d'une part et par l'existence d'interactions électrostatiques entre les défauts d'autre part. Assimilant les défauts ponctuels à des espèces « dissoutes » dans l'électrolyte, Lidiard a établi un modèle quantitatif qui s'inspire de la théorie de Debye et Huckel relative aux électrolytes aqueux. Ce modèle a permis de rendre compte des résultats expérimentaux d'une manière satisfaisante.

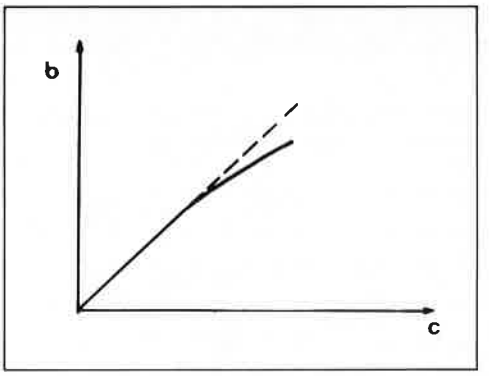



**Figure 4. Variation de la conductivité avec la concentration.**

## IV.3. Variation de la conductivité électrique avec le potentiel chimique des constituants de base de l'électrolyte

Considérons un composé MX siège de l'équilibre suivant :

$$X_X^x \rightleftarrows V_x^{\bullet} + X'_i$$

correspondant à un désordre de Frenkel anionique. Ce composé est en équilibre avec la pression partielle $P_{X_2}$ de $X_2$ dans la phase environnante.
Si $P_{X_2}$ est grand, on a la réaction suivante :

$$\frac{1}{2} X_2 \rightarrow X'_i + h^{\bullet} \qquad h^{\bullet} : \text{trou d'électron}$$

Si $P_{x_2}$ est faible, on a :

$$X_X^x \rightarrow \frac{1}{2} X_2 + V_X^{\bullet} + e' \qquad e' : \textit{électron}$$

On observe donc une variation de la concentration en défauts aussi bien ioniques ($x'_i$ et $V_x^{\bullet}$) qu'électroniques ($h^{\bullet}$ et $e'$). Il en résulte une variation de la conductivité. Cette dernière s'écrit :

$$\sigma = \sigma_i^{\cdot} + \sigma_{h^{\cdot}} + \sigma_e \qquad (VII)$$

Ainsi, suivant le domaine de pression partielle de $X_2$ où l'on se place, l'une de ces conductivités partielles devient prépondérante. Le domaine électrolytique correspondra au domaine où la conductivité ionique est *majoritaire*. C'est dans ces conditions seulement que le composé peut être décrit comme électrolyte. La figure 5 représente la variation de la conductivité avec la pression partielle de $X_2$ et la

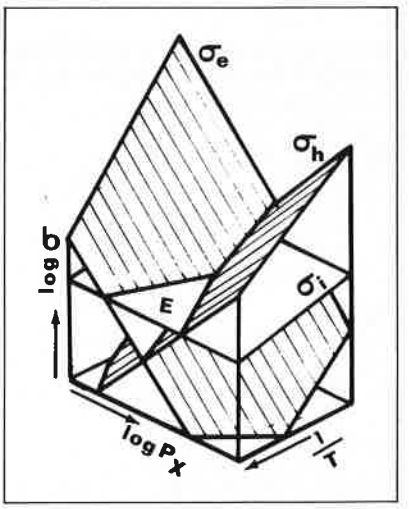



**Figure 5. Variation de la conductivité en fonction de la température et de la pression partielle de $X_2$.**

température dans un diagramme ternaire. Le domaine E correspond au domaine électrolytique donné dans une autre représentation dans la figure 6.

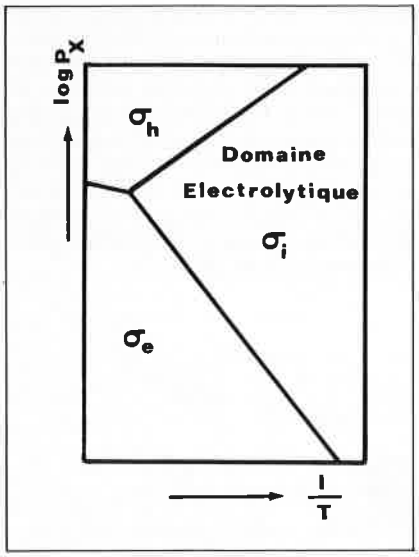



**Figure 6. Limitation du domaine électrolytique dans le diagramme T, $P_{X_2}$ a et b.**

L'introduction de dopant, entraînant une augmentation très sensible des porteurs, élargit le domaine électrolytique. La figure 7 montre l'évolution des courbes de conductivité avec la pression partielle $P_{X_2}$ pour différentes concentrations en dopant ($C_0 < C_1 < C_2$). Le domaine électrolytique correspond à la largeur du palier de conduction.

## IV.4. Exemples d'électrolytes solides à faible conductivité

La littérature scientifique abonde de données de conductivité dans ce type de matériaux. Les études ont très souvent été conduites par des physiciens et mettent généralement en œuvre des échantillons

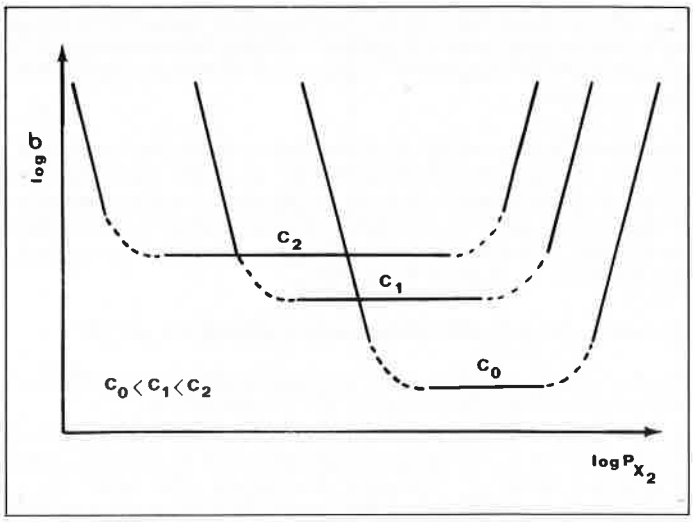



**Figure 7. Évolution des courbes de conductivité avec la pression partielle $P_{X_2}$.**

monocristallins peu dopés. Les matériaux sont des composés binaires de formule simple. A titre d'exemple, on citera :

- Les halogénures alcalins : NaCl, NaBr, KCl, KBr « purs » ou dopés. Le désordre prédominant dans ces électrolytes est celui de Schottky. Dans NaCl, par exemple, la conductivité est cationique, dans un large domaine de température, la conductivité anionique n'apparaissant qu'à haute température. Le dopage de ces électrolytes s'effectue généralement par l'addition d'halogénures de métaux alcalino-terreux ou de sulfates alcalins.
- Les halogénures d'argent : AgCl, AgBr et AgI où la conductivité est assurée par les ions $Ag^+$. Dans AgCl dopé par $CdCl_2$, on met en évidence l'existence d'une surstructure de formule globale $CdCl_2$, 6 AgCl, dans le domaine de précipitation.
- Les halogénures du cuivre : CuCl, CuBr, CuI.
- Les halogénures alcalino-terreux : $CaF_2$, $BaF_2$, $SrF_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$. Le désordre prédominant est du type Frenkel anionique. La conduction étant assurée par les ions halogénures.
- Certains oxydes « purs » : $ThO_2$, $CeO_2$, MgO... sous certaines conditions de température et de pression partielle d'oxygène.

# V. Les électrolytes solides à conduction élevée

Les électrolytes solides à conduction élevée sont des matériaux où la diffusion des ions est « anormalement » grande. On peut les classer selon :

- le domaine de température d'utilisation,
- la structure de la phase où s'opère le transport,
- la nature de l'ion responsable du transport du courant électrique.

Dans la présente revue on adoptera arbitrairement une classification selon la nature des porteurs en décrivant sommairement, et s'il y a lieu, les applications.

## V.1. Les électrolytes solides conducteurs par ions oxyde $O^{2-}$

On peut classer les électrolytes solides conducteurs par ions oxyde en deux catégories, selon qu'ils cristallisent dans la structure fluoritique ou non.

### a) Électrolytes de structure fluoritique

Ce sont des solutions solides obéissant aux formules globales suivantes :

$MO_2 - M'O$ et $MO_2 - M'O_{1,5}$
avec M = Zr, Ce, Th, Hf ; M′ = Ca, Mg ; M″ = Y, Sc, lanthanides.

$MO_2$ constitue l'oxyde de base et M′O et M″O les oxydes dopants.

Ces derniers jouent dans certains cas (M = Zr et Hf) le rôle de « stabilisants » de la phase fluoritique. Leur introduction entraîne une augmentation de la concentration en lacunes d'ions oxydes $V''_O$. Le transport du courant est assuré par les ions $O^{2-}$ par un mécanisme lacunaire. La conductivité de ces électrolytes passe par un maximum pour des taux de dopant égaux respectivement à 12 et 15 moles % de MO et $M''O_{1,5}$. Ce maximum de conduction est lié à un minimum d'énergie d'activation de la conduction. La conductivité de ces électrolytes ne devient « intéressante » que pour des températures relativement élevées (T > 600 °C). Les exemples types de cette famille d'électrolytes sont les zircones stabilisées à l'oxyde de calcium $(ZrO_2)_{0,88}(CaO)_{0,12}$ et à l'oxyde d'yttrium $(ZrO_2)_{0,85}(YO_{15})_{0,15}$ dont les conductivités respectives à 950 °C sont égales à $3,3.10^{-2}$ et $8,5.10^{-2}$

**Tableau I. Limites des domaines électrolytiques d'électrolytes solides conducteurs par $O^{2-}$**

| Électrolyte solide | $P_{O_2}$, s (atm) | $P_{O_2}$, i (atm) |
|---|---|---|
| $(ZrO_2)_{0,85}$ $(CaO)_{0,15}$ | > 1 | $10^{-24}$ |
| $[ThO_2)_{0,92}$ $(Y_2O_3]_{0,08}$ | $10^{-7}$ | $10^{-40}$ |
| $(CeO_2)_{0,95}$ $(Y_2O_3]_{0,05}$ | 1 | $10^{-6}$ |

$P_{O_2}$, s : pression d'oxygène supérieure
$P_{O_2}$, i : pression d'oxygène inférieure.

$\Omega^{-1}.cm^{-1}$. L'étendue du domaine électrolytique dépend de la nature de l'oxyde de base. A titre d'exemple, le tableau I donne les limites du domaine électrolytique à 800 °C pour trois électrolytes conducteurs par ions oxyde.

D'autres électrolytes solides de structure fluoritique à haute température ont été récemment découverts. Les premiers sont basés sur l'oxyde $Bi_2O_3$ dopé par SrO, $Y_2O_3$ et font apparaître une conductivité électronique pour des pressions partielles d'oxygène relativement élevées due probablement à la réduction de $Bi^{3+}$. Les seconds appartiennent au système $Bi_2O_3$-$WO_3$.

### b) Autres électrolytes conducteurs, conducteurs par $O^{2-}$

Les premiers appartiennent aux solutions solides du type $M''O_{1,5}$-$M'O$ où $M'$ = alcalino terreux et $M''$ = lanthanides.
Ils possèdent, en général, une conductivité plus faible que la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium à l'exception de la solution solide $(La_2O_3)_{0,945}(SrO)_{0,055}$. L'énergie d'activation plus faible ($E_a$ = 0,55 eV) dans cet électrolyte indique probablement un mécanisme de conduction différent de celui existant dans les zircones stabilisées ($E_a \simeq$ 0,65 eV).

La dernière famille des électrolytes solides conducteurs par ions oxyde inclut des solutions solides d'oxydes cristallisant dans la structure pérovskite. Leurs conductivités sont comparables à celle de $(ZrO_2)_{0,85} \div (CaO)_{0,15}$. Les solutions solides $La_{0,7}Ca_{0,3}AlO_{2,85}$ et $Ti_{0,7}Ca_{0,3}AlO_{2,85}$ sont des exemples de cette famille d'électrolytes. La figure 8 permet de comparer les conductivités de différents électrolytes solides à base d'oxydes conducteurs par $O^{2-}$.

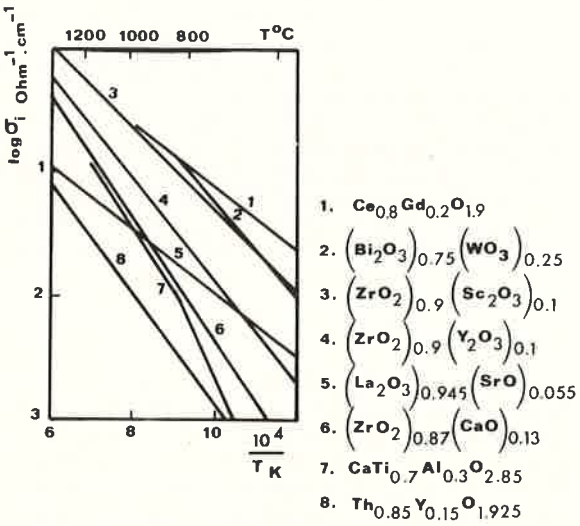



**Figure 8. — Comparaison de la conductivité d'oxydes électrolytes solides.**

Quelques tentatives d'interprétation théorique de la variation de la conductivité ionique dans ce type de solutions solides faisant intervenir notamment le concept de défauts ponctuels, ne furent guère couronnées de succès. En effet, les mêmes raisonnements ne sont certainement pas valables dans ces électrolytes où la concentration en défauts est considérable. Un mécanisme de transport coopératif, l'ion migrant le long de « chaînes » plus ou moins compliquées de lacunes, est plus probable.

Les électrolytes solides conducteurs par ions oxyde n'ont pas, à ce jour, donné lieu à des réalisations pratiques opérationnelles dans le domaine des générateurs électrochimiques, malgré un nombre considérable de travaux. L'inconvénient majeur réside dans leur température de fonctionnement (> 800 °C) ; d'une part celle-ci nécessite une consommation d'énergie et d'autre part est à l'origine des problèmes technologiques d'étanchéité, de recristallisation, de corrosion, de dilatation... Cependant, leur utilisation dans divers domaines de la science et de la technique est courante. Les principales applications concernent :

- l'analyse de l'oxygène libre ou allié dans des mélanges gazeux ou des métaux liquides. On utilise à cet effet des jauges électrochimiques mettant en œuvre généralement des solutions solides de zircone ou de thorine. Analysant les gaz d'échappement à la sortie de chaudières ou de moteurs à explosion, elles permettent d'améliorer leur fonctionnement et leur consommation en régulant les taux de combustible et de comburant à l'entrée. L'utilisation de ces jauges dans les bains métalliques fondus est courante depuis de nombreuses années ; elles permettent de contrôler la teneur en oxygène dans les bains pour des besoins de qualité (sidérurgie) ou de sécurité (circuit de refroidissement au sodium liquide dans les réacteurs nucléaires). La figure 9 représente le schéma d'une minijauge électrochimique à oxygène utilisant un oxyde électrolyte solide (photo 1).

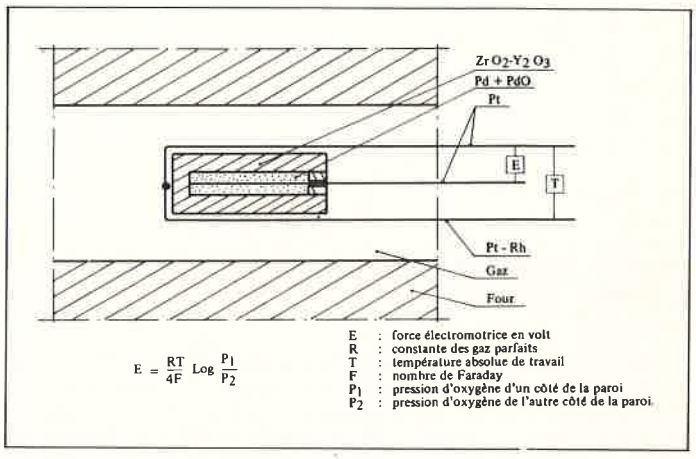



**Figure 9. Schéma d'une minijauge à oxygène utilisant un oxyde électrolyte solide $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$.**

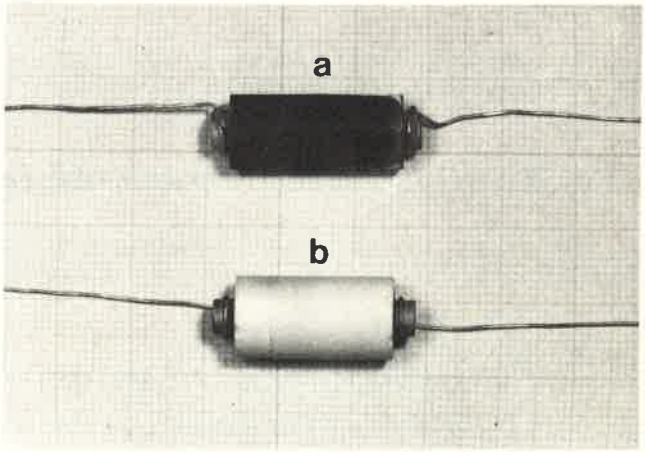



**Photo 1. Piège à oxygène (d'après J. Fouletier)**
**a) État réduit**
**b) État oxydé**

- l'obtention de teneurs précises d'oxygène dans un gaz neutre par « pompage électrochimique » de l'oxygène. L'électrolyte solide joue le rôle de membrane sélective perméable uniquement aux ions oxyde. C'est une application de la loi de Faraday aux oxydes électrolytes solides.
La mise en œuvre de jauges et de « pompes » électrochimiques a permis de réaliser et de contrôler des pressions partielles d'oxygène libre dans les gaz rares jusqu'à des valeurs de l'ordre de $10^{-8}$ atm.
- La réalisation de résistors céramiques permettant d'atteindre des températures élevées (de l'ordre de 2 000 °C) et susceptibles de fonctionner sous atmosphère d'oxygène.
- La confection « d'électrodes chaudes » pour les générateurs magnétohydrodynamiques (MHD). Ces électrodes, collectrices de

courant de densité élevée sont généralement constituées de zircones stabilisées dopées par des oxydes réfractaires susceptibles d'y introduire une conductivité électronique appréciable.
• la détermination de grandeurs thermodynamiques à haute température ainsi que l'écart à la stœchiométrie dans des oxydes ou des systèmes d'oxydes.
• le piégeage de l'oxygène ; on utilise alors des « guetteurs » constitués généralement par de la zircone stabilisée « noire » obtenue par réduction électrochimique. Le potentiel de réduction est maintenu à une valeur telle que l'électrolyte devienne un conducteur mixte, ionique et électronique (de type *n*). Mis en présence d'oxygène, cet électrolyte se réoxyde par consommation d'oxygène. Son efficacité est comparable à celle du titane pulvérulent (photo 2).

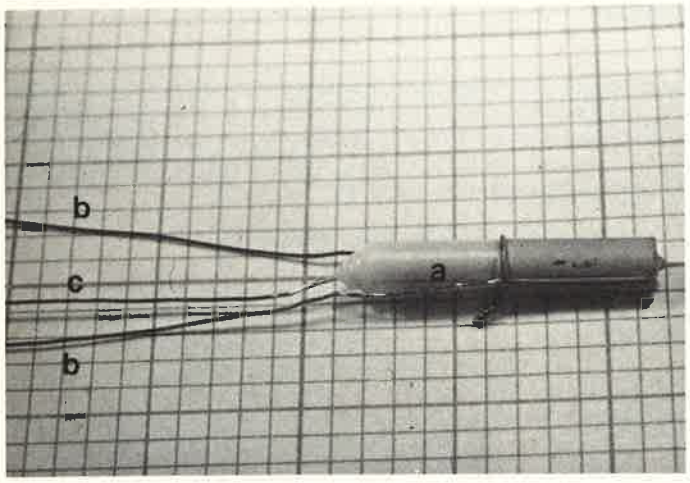



**Photo 2. Minijauge à oxygène (d'après C. Vitter)**
**a) Électrolyte solide**
**b) Thermocouple Pt/Pt Rh 10 %**
**c) Pt**

Les oxydes électrolytes solides connaissent actuellement un regain d'intérêt en tant que matériaux susceptibles d'utilisation dans la fabrication d'électrolyseurs de la vapeur d'eau à haute température. Le but de ces recherches est la production d'hydrogène. Les cellules projetées utiliseraient des électrolytes en couches minces ce qui diminue d'une façon appréciable la chute ohmique et, partant, la température de travail.

## V.2. Les électrolytes solides conducteurs par ions fluorure $F^-$

La recherche de ce type de matériaux est liée à une éventuelle réalisation de générateurs électrochimiques mettant en jeu du fluor et donnant lieu à des enthalpies libres de réaction élevées. Deux types de structure font apparaître une grande mobilité des ions fluorure :
• la structure fluorine : on la rencontre dans les solutions à base de fluorures de métaux alcalino-terreux ou de plomb alliés à des fluorures de métaux monovalents ($Na^+$, $K^+$) ou trivalents ($Y^{3+}$, $Bi^{3+}$...). Les résultats de conduction sont corrélés à des considérations structurales mettant en jeu des « clusters » (nuages de défauts) de composition variable. Les conductivités les plus élevées dans ce type de matériau ont été trouvées dans $(PbF_2)_{0,98}(KF)_{0,02}$ et dans $(PbF_2)_{0,75}(BiF_3)_{0,25}$. Cependant aucune donnée relative au domaine électrolytique n'est fournie.
Les solutions solides du type $MF\text{-}M'F_3$ où M = Na, K et $M^+$ = Y, Lu..., peuvent être obtenues avec la structure fluorine par trempe. Les courbes de conductivité obtenues dans le système $NaF\text{-}YF_3$ font apparaître deux énergies d'activation différentes; la première, correspondant au domaine de basses températures, est de l'ordre de 0,64 eV; la seconde, obtenue pour des températures supérieures à 700°, est extrêmement faible. Il est à signaler que l'on n'observe pas de discontinuité dans la courbe de conduction. Ce phénomène a pu être interprété comme résultant de la « fusion » du sous-réseau anionique.
• La structure tysonite : c'est la structure dans laquelle cristallisent les fluorures des premiers éléments de la série lanthanidique (La, Ce,...) et nombre d'actinides. Cette structure se conserve après addition importante de fluorure alcalino-terreux. La conductivité de ces électrolytes est généralement supérieure à celle des matériaux à structure fluorine et présente une énergie d'activation plus faible. Ceci est probablement dû à l'existence de deux types d'ions fluorure dans la structure tysonite, de mobilité différente ; les ions possédant la plus grande mobilité étant disposés en couches. Les matériaux les plus prometteurs appartiennent aux systèmes $LaF_3\text{-}SrF_2$ et $CeF_3\text{-}CaF_2$, bien que le domaine électrolytique n'ait pas été encore déterminé.

## V.3. Les électrolytes solides conducteurs par ions $Ag^+$

La plupart des électrolytes solides conducteurs par ions $Ag^+$ sont généralement obtenus à partir de l'iodure d'argent dont le comportement inhabituel a été mis en évidence au début du siècle par Tubandt et Lorenz. La conductivité de ce composé est supérieure au voisinage du point de fusion à celle observée à l'état fondu. L'iodure d'argent présente une transition de phase à 146° C :

$$\beta\ AgI \rightarrow \alpha\ AgI$$

Cette transition s'accompagne d'une brusque augmentation de la conductivité (trois ordres de grandeur environ). L'énergie d'activation de conduction dans la phase α est relativement faible ($E_a \simeq 0{,}3$ eV). Le transport du courant y est assuré exclusivement par les ions $Ag^+$ à l'intérieur d'un réseau rigide constitué par les ions iodures. Les mécanismes de conduction font généralement appel à une distribution semi aléatoire des cations ; on admet alors que chaque cation $Ag^+$ occupe une zone plutôt qu'un site particulier. Afin de conserver la forme α AgI au-dessous du point de transition et, par conséquent, ses remarquables propriétés de conduction ionique, de nombreux chercheurs se sont appliqués à doper l'iodure d'argent. Ce dopage a consisté à remplacer l'argent par d'autres cations. Les premiers travaux ont conduit à des composés de formule générale $MAg_4I_5$ avec M = Rb, K, $NH_4$. Les structures de ces composés sont isomorphes de celle de AgI. Des essais mettant en jeu Na et C ont conduit à des résultats négatifs. L'interprétation de ces résultats considère que la taille et la symétrie du cation dopant sont des facteurs essentiels. Ainsi Cs serait trop gros et Na trop petit pour donner lieu à des structures favorables au déplacement rapide de $Ag^+$. L'utilisation de ces composés et, en particulier de $Rb\ Ag_4I_5$, est limitée à 27 °C, température à laquelle on observe une lente décomposition selon la réaction :

$$2\ RbAg_4I_5 \rightarrow Rb_2AgI_3 + 7\ AgI$$

qui augmente considérablement la résistivité. De plus, ils sont sensibles à l'humidité. A partir de 1970, de nombreuses études ont été entreprises dans le but de mettre au point des électrolytes solides conducteurs par $Ag^+$ et susceptibles d'utilisation dans un plus large domaine de température. Les composés les plus intéressants sont des sels mixtes à base de AgI dopés par des iodures d'ammonium quaternaire ou de pyridium. A titre d'exemple, on peut citer

$$[(CH_3)_4-NH]Ag_{13}I_{15},\quad [C_6H_6NH]Ag_5I_6$$
$$\text{et } [R_3N\text{-}(CH_2)_n\text{-}NR_3]Ag_{12}I_{14}$$

dont les conductivités ioniques sont supérieures à $10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à la température ordinaire.
Une troisième série d'électrolytes a été obtenue par « substitution anionique ».
Dans ces composés l'ion iodure est remplacé par un autre anion. L'anion iodure $I^-$ a été remplacé notamment par : $S^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$, $WO_4^{2-}$, $CrO_4^{2-}$, $AsO_4^{3-}$, $VO_4^{3-}$, $MnO_4^-$, $SO_4^{2-}$ et $CN^-$. Dans chaque cas, l'étude a permis de sélectionner un composé ou une solution solide caractérisés par une conductivité élevée, du même ordre de grandeur que celle mettant en jeu des sels d'ammonium quaternaire ou de pyridium. La tableau II permet de comparer les conductivités de certains électrolytes conducteurs par $Ag^+$ mesurées à la température ordinaire.

**Tableau II. Conductivité de composés à base de AgI**

| Électrolyte | Conductivité ionique ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 25° C | Température de décomposition °C |
|---|---|---|
| AgI | $10^{-4}$ | |
| AgI (146 °C) | 1,31 | |
| $RbAg_4I_5$ | 0,12 | 27 |
| $KAg_4I_5$ | 0,05 | |
| AgSI | 0,01 | |
| $Ag_7I_4PO_4$ | 0,019 | 79 |
| $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ | 0,09 | 147 |
| $Ag_6I_4WO_4$ | 0,047 | 296 |
| $(CH_3)_4$-$NAg_{13}I_5$ | 0,04 | |
| $(C_5H_5NH)Ag_5I_6$ | 0,08 | |
| $KAg_4I_4CN$ | 0,14 | |

Il est à signaler que le maximum de conductivité dans les systèmes du type AgI-$Ag_2XO_4$ avec X = Cr, Mo, W apparaît pour une composition voisine de 80 moles % de AgI.

Les études de structure relatives à cette large famille d'électrolytes n'ont pas toujours été entreprises. Si l'on peut considérer que les électrolytes du type $MAg_4I_5$ ont une structure voisine de celle de α AgI, il en est tout autrement des autres composés. Il semble que le facteur structural commun à l'ensemble de ces composés basés sur AgI est l'existence de polyèdres d'ions $I^-$ liés par des faces constituant autant de « voies » pour le déplacement de $Ag^+$. Selon les composés, les faces communes lient des tétraèdes ($MAg_4I_5$) des octaèdres et des tétraèdres alternativement ($\alpha Ag_2HgI_4$) ou séparément ($C_6H_5Ag_5I_6$). Chaque polyèdre peut contenir un ion $Ag^+$ qui peut migrer à travers les faces communes triangulaires. La figure 10 donne le schéma de cette migration dans le cas d'un arrangement tétraédrique.

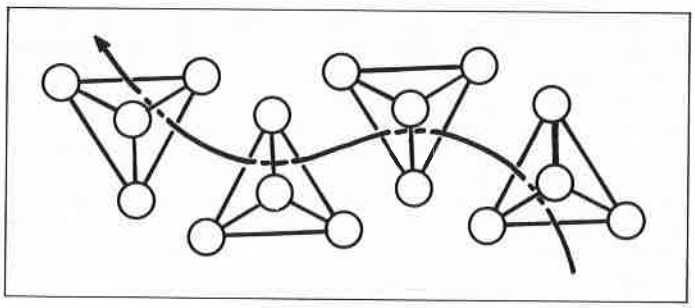


**Figure 10. Schéma de migration de $Ag^+$. Les tétraèdres sont volontairement dessinés en vue « éclatée ».**

Les électrolytes solides conducteurs par $Ag^+$ ont permis de mettre au point un certain nombre de piles « tout solide » dont les caractéristiques principales sont :

- une longue durée de vie
- la facilité de fabrication (minisystèmes)
- une faible densité d'énergie.

Elles permettent d'alimenter des stimulateurs cardiaques ou des montres électriques. Enfin, ces électrolytes sont utilisés pour la fabrication de temporisateurs (machines à laver au Japon) de mémoires électroniques et de régulateurs de température et de pression.

## V.4. Les électrolytes solides conducteurs par ions $Cu^+$

Des considérations d'ordre économique ont incité de nombreux chercheurs à remplacer l'argent par le cuivre dans de nombreux électrolytes solides. Afin de stabiliser la forme conductrice, apparaissant à haute température dans les halogénures de cuivre, on opéra des additions de composés organiques halogénures plus ou moins complexes. Cela permit d'obtenir des électrolytes bons conducteurs à la température ordinaire, mettant en jeu aussi bien des iodures, des bromures que des chlorures cuivreux. A titre d'exemple, on peut citer :

17 CuCl-3 $C_6H_{12}N_2$, 2 HCl
7 CuBr-$C_6H_{12}N_2$, 2 HBr
17 CuI-3 $C_6H_{12}N_2$, 2 $CH_3I$

dont les conductivités sont comprises entre $10^{-3}$ et $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ à température ordinaire. Jusqu'à présent ces électrolytes n'ont pas donné lieu à des applications pratiques.

## V.5. Les électrolytes solides conducteurs par ions alcalins

La recherche de ce type de matériaux est conduite dans le but de réaliser des piles ou accumulateurs de haute densité d'énergie. Bien que de nombreux électrolytes conducteurs par ions alcalins ont été découverts, on limitera notre choix aux électrolytes où le transport du courant électrique est assuré par $Na^+$ ou $Li^+$.

### a) Les électrolytes conducteurs par ions $Na^+$

L'alumine β est le matériau type de cette famille. C'est un composé non-stœchiométrique de formule voisine de $Na_2O$, 11 $Al_2O_3$. Il cristallise dans le système hexagonal, les paramètres de mailles étant $a$ = 5,59 Å et C = 22,53 Å. Les plans dits de conduction contenant les ions $Na^+$ et des ions $O^{2-}$, sont perpendiculaires à l'axe C et distants de 11,27 Å. Ils sont séparés par 4 couches compactes d'ions oxyde, également perpendiculaires à l'axe C dans lesquelles se répartissent les ions $Al^{3+}$ dans des cavités tétraédriques ou octaédriques. Cet arrangement est identique à celui que l'on rencontre dans la structure « spinelle ».

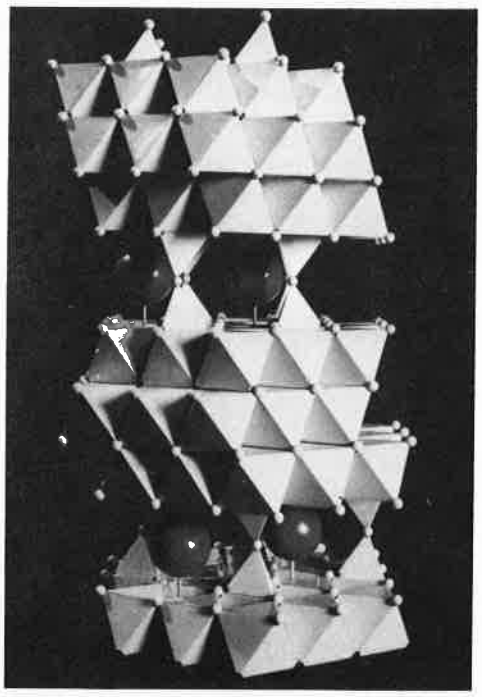
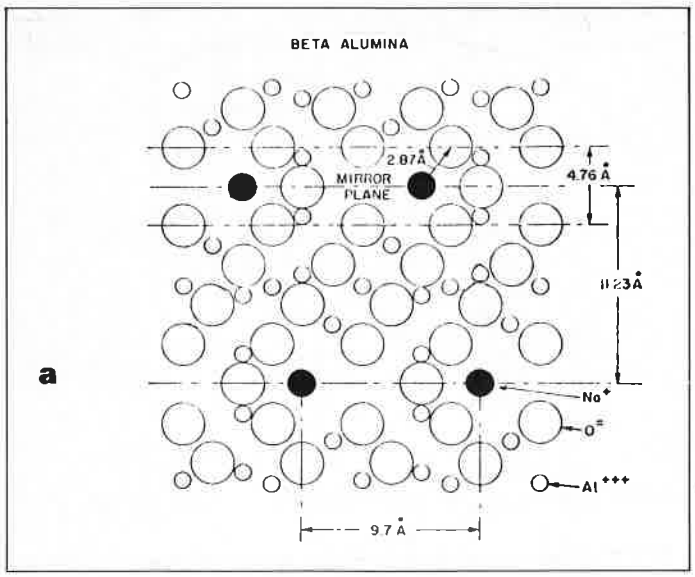


**Photo 3. Structure de l'alumine β (d'après J. Allen)**
**On reconnaît les plans de conduction où se déplacent les ions $Na^+$**

La figure 11*a* donne un schéma de la structure de l'alumine β suivant un plan parallèle à l'axe C. On y remarque que les plans contenant le sodium sont des plans miroir, dits plans de conduction.
La figure 11*b* représente un plan de conduction où les rayons des ions $Na^+$ et $O^{2-}$ sont dans le même rapport que dans la réalité ; on remarque en particulier la faible densité d'occupation de ces plans.



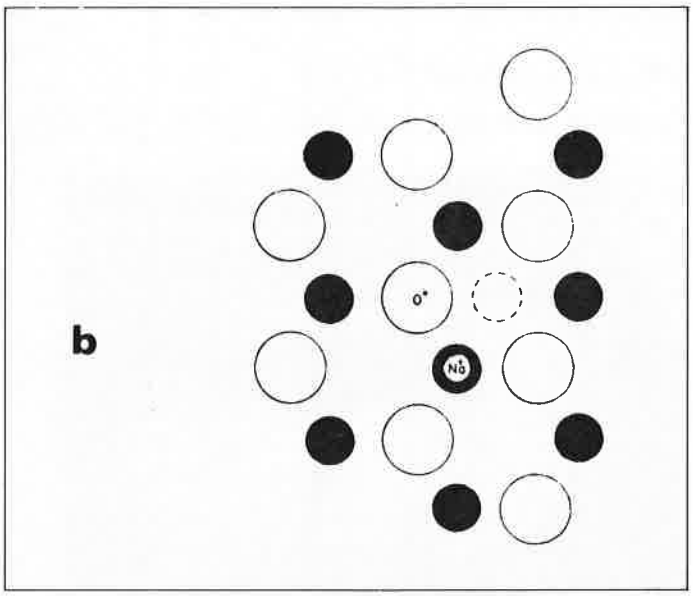




**Figure 11. Structure cristalline de l'alumine**
**a) Section parallèle à l'axe C**
**b) Section perpendiculaire à l'axe C (plan de conduction).**

Des études de diffusion et d'échange d'ions ont mis en évidence le caractère anisotrope du transport de matière dans l'alumine β comme le laisse d'ailleurs prévoir la structure. La mobilité des ions $Na^+$ dans les plans de « conduction », perpendiculaires à l'axe C, est considérablement plus élevée (plusieurs ordres de grandeur) que dans les plans parallèles. Des études de diffusion dans différentes alumines β $M_2O$, 11 $Al_2O_3$ avec $M^+ = Na^+, Li^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+$ ont montré que la taille du cation monovalent $M^+$ est un facteur déterminant pour la mobilité. Il apparaît, au vu des résultats obtenus, qu'il existe une taille optimum de $M^+$ donnant lieu à une mobilité maximum, comme le montre la figure 12 qui donne la variation de l'énergie d'activation de diffusion, en fonction du rayon cationique. On observe un minimum correspondant à un rayon voisin de celui de $Na^+$.

Les études de conductivité électrique, entreprises sur différentes alumines ont montré notamment que :
- la conductivité est purement ionique et anisotrope,
- le transport est assuré exclusivement par les cations $M^+$,
- elle ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène (0,2-$10^{-24}$atm),
- elle est maximale pour l'alumine β au sodium. Sa valeur varie entre $1{,}4.10^{-2}$ et $1\Omega^{-1}.cm^{-1}$ entre 25 et 300 °C, mesurée dans la direction parallèle aux plans de conduction, sur monocristal.

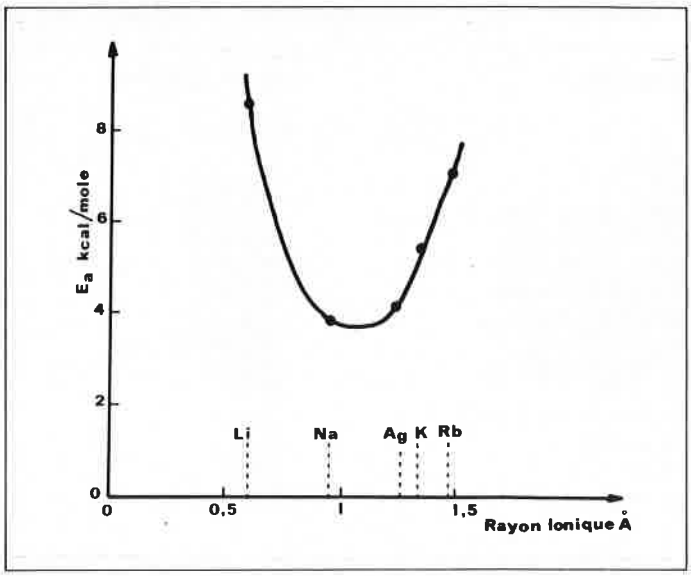



**Figure 12. Variation de l'énergie d'activation avec le rayon anionique du porteur dans l'alumine.**

D'autres composés ou solutions solides conducteurs par ion $Na^+$ ont été synthétisés. Leurs conductivités sont de l'ordre de $10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 25 °C. Le tableau III en donne quelques exemples avec leurs principales caractéristiques structurales.

**Tableau III. Exemples d'électrolytes solides conducteurs par $Na^+$**

| Formule | Structure | Énergie d'activation (eV) |
|---|---|---|
| $NaSbO_3$ $(NaSbO_3)_{0,83}(NaF)_{0,17}$ | Cubique centrée avec tunnels tridimensionnels | 0,43 |
| $NaTaWO_6$ $NaTa_2O_5F$ | Pyrochlore avec tunnels tridimensionnels | 0,21 |
| $2\,Na_2O_3$-$3\,Nb_2O_5$ | En couches probablement semblables à $\beta Al_2O_3$ | 0,17 |
| $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (Nazirpsio) | Tunnels tridimensionnels | |
| $Na_xIn_xZr_{1-x}S_2$ | | ~ 0,23 |

### b) Les électrolytes solides conducteurs par $Li^+$

La recherche d'électrolytes solides conducteurs par ions $Li^+$ est très développée de nos jours pour la réalisation de générateurs électrochimiques de haute densité d'énergie.

Les premières études ont été entreprises sur la famille des sulfates ($Li_2SO_4$, $LiAgSO_4$, $LiNaSO_4$, $Li_{1,72}Mg_{0,14}SO_4$). Ces composés subissent une transformation cristallographique qui s'accompagne à la fois d'une variation de volume et d'énergie supérieure à celle que l'on observe à la fusion. La phase obtenue au-dessus de la température de transition possède une structure tunnel très conductrice ($1\Omega^{-1}cm^{-1}$) ; une partie des cations, peu mobiles, occupe des sites tétraédriques ; l'autre partie est répartie dans des canaux, ce qui permet une grande mobilité. Malheureusement, cette structure n'a pas pu être stabilisée à basse température, ce qui diminue l'intérêt de ces matériaux.

**Tableau IV. Caractéristiques électriques de quelques électrolytes solides conducteurs par $Li^+$.**

| Composé | $\sigma$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) | T (°C) | $E_a$ (eV) | Durée du vieillissement (*h*) |
|---|---|---|---|---|
| $Li_2SO_4$ | | | | |
| Li I | $5{,}5.10^{-7}$ | 30 | 0,43 | |
| 0,98 LiI-0,02 $CaI_2$ | $1{,}6.10^{-5}$ | 30 | 0,43 | Immédiatement |
| 0,98 LiI-0,02 $CaI_2$ | $1{,}8.10^{-6}$ | 30 | 0,54 | < 500 |
| 0,96 LiI-0,04 $CaF_2$ | $4{,}2.10^{-6}$ | 30 | 0,54 | > 500 |
| 0,96 LiI-0,04 CaO | $5{,}4.10^{-6}$ | 30 | 0,35 | 48 |
| 0,6 LiI-0,4 $Al_2O_3$ | $10^{-5}$ | 25 | 0,43 | |
| $Li_2O$-11 $Al_2O_3$ | $2{,}8.10^{-3}$ | 25 | | |
| $Li(Al, B)_2O_3 nSiO_2$ | $4.10^{-2}$ | 600 | 0,7 | |
| $Li_5 AlO_4$ | 0,17 | 450 | | |
| $Li_4SiO_4$ + 0,43 $Li_3PO_4$ | 0,92 | 450 | | |
| $Li_3N$ dopé | 0,17 | 450 | | |
| $Li_4B_7O_{12}Cl$ | $10^{-4}$ | 120 | 0,49 | |

Les études suivantes ont porté sur l'iodure de lithium LiI pur ou dopé avec $CaF_2$, $CaI_2$ ou CaO. Le dopage entraîne une augmentation de la conductivité plus sensible dans le cas de $CaF_2$. Les auteurs ont observé un phénomène de vieillissement qui s'accompagne d'une diminution de la conductivité et d'une augmentation de l'énergie d'activation. L'addition de 33 à 45 moles % de $Al_2O_3$ à LiI entraîne une augmentation de la conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Cependant, l'énergie d'activation demeure égale à celle obtenue avec LiI monocristallin. Plus récemment, des résultats relatifs à de nouveaux électrolytes conducteurs par $Li^+$ ont été obtenus. Ils concernent notamment :

- l'alumine β au lithium de formule $Li_2O$-11 $Al_2O_3$ ayant des caractéristiques cristallographiques semblables à celle de l'alumine β au sodium,
- les alumino-silicates de lithium, de formule générale $Li_2O$-$Al_2O_3$-$nSiO_2$, à l'état vitreux ou vitro-céramique,
- les solutions solides dans le système $Li_4SiO_4$-$Li_3PO_4$,
- les composés $Li_5AlO_4$ et $Li_5GaO_4$ qui cristallisent dans la structure antifluorine et subissent une transition au voisinage de 380 °C donnant lieu à une phase très conductrice,
- $Li_3N$ qui possède une structure tunnel bidimensionnelle,
- les boracites du type $Li_4 B_7O_{12}X$ (X = Cl, Br).

Le tableau IV permet de comparer les caractéristiques électriques de certains électrolytes solides conducteurs par $Li^+$.

### c) Les électrolytes solides conducteurs par les ions $K^+$

Les travaux les plus anciens ont porté sur les « hollandites » qui sont des composés à structure tunnel tridimensionnelle. A titre d'exemple, on peut citer

$K_xMg_{2/2}Ti_{(8-x/2)}O_{16}$ et $K_xAl_xTi_{(8-x]}O_{16}$ avec $1{,}6 < x \leqslant 2$

où 80 à 100 % des ions $K^+$ se trouvent dans des canaux. Les conductivités de la première série sont de l'ordre de $10^{-4}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 27 °C.

Il faut également citer : le composé 2 $K_2O$-3 $Nb_2O_5$ qui possède une structure lamellaire, les ions $K^+$ étant répartis sur des couches probablement comme dans l'alumine.

Le composé $K_2O$-5,2 $F_2O_3$-0,8 ZnO dont la conductivité est égale à $1{,}8.10^{-2}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 300 °C. Malgré le grand nombre d'électrolytes solides conducteurs par ions alcalins, peu ont donné lieu à des réalisations pratiques ; ce sont essentiellement l'alumine au sodium et l'iodure de lithium dopé. L'alumine rentre dans la fabrication de piles du type :

Na/Na, $\beta Al_2O_3/Br_2$ $\quad E_{i=0} = 3{,}6$ V

et d'accumulateurs dont le plus connu est constitué par la cellule élémentaire suivante :

Na/Na, $\beta Al_2O_3$/S

L'accumulateur fonctionne à des températures comprises entre 300 et 350 °C, où sodium et soufre sont liquides. La réaction mise en jeu s'écrit :

$2\,Na + xS \rightarrow Na_2S_x$ avec $2 \leqslant x \leqslant 5$

On arrive à une densité d'énergie opérationnelle de 250-350 Wh/kg.

**Photo. 4. Camionnette tractée au moyen de batteries Na/S utilisant l'alumine comme électrolyte (d'après R.M. Dell and L.S. Evans).**

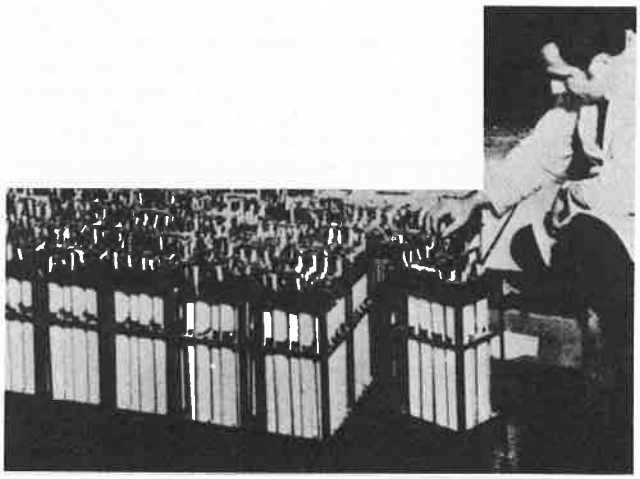


**Photo 5. Modules de batterie Na/S utilisées pour la traction de la camionnette (d'après R.M. Dell and L.S. Evans).**

A titre expérimental on a pu tracter un véhicule équipé par ce type d'accumulateurs sur 125 km à une vitesse de 55 km/h. Cependant des problèmes de technologie et de sécurité retardent la mise au point de ces accumulateurs (photos 4 et 5).
L'iodure de lithium dopé a permis de mettre au point la pile suivante :

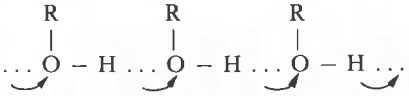
Li/LiI dopé/$PbI_2$

susceptible d'utilisation notamment pour des besoins médicaux.

### V.6. Les électrolytes solides conducteurs par $H^+$

A cause de son très faible rayon cationique et de son exceptionnelle densité de charge, le proton $H^+$ possède des propriétés de conduction particulières. On admet généralement qu'il ne migre pas seul mais associé à d'autres espèces, sous forme $H_3O^+$ ou $OH^-$ par exemple. Les matériaux conducteurs protoniques peuvent être classés en deux catégories différant par leur mécanisme (possible) de conduction :
*a*) Les conducteurs selon un mécanisme interstitiel dans lesquels il n'existe pas de liaison hydrogène. On peut citer l'exemple $ThO_2$ et $KHF_2$.

*b*) Les conducteurs selon un mécanisme coopératif qui fait appel à l'existence de chaînes, par exemple du type :



Ce mécanisme exige la réorientation des chaînes, favorisée à haute température. $KH_2PO_4$ et $NH_4H_2PO_4$ appartiennent à cette famille.

Malgré le nombre considérable de travaux effectués sur les conducteurs protoniques (particulièrement sur la glace), les mécanismes de conduction ne sont pas encore élucidés. Récemment quelques électrolytes bons conducteurs protoniques ont été découverts. Ce sont principalement :
- $H_3(PW_{12}O_{40})29\ H_2O$, connu sous la dénomination (PWA) et dont la conductivité est égale à $4.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à température ordinaire.
- $H_3(PMo_{12}O_{40})\ 30\ H_2O$, ou (PMA) qui a été testé comme électrolyte de pile à combustible utilisant l'hydrogène et l'oxygène.
- $C_6H_{12}N_2(H_2SO_4)_{1,5}$ qui possède une conductivité égale à $2{,}5.10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 100 °C et est stable jusqu'à 200 °C.
- un polymère à base d'acide sulfonique perfluoré dont la conductivité est égale à $7.10^{-2}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ entre 25 et 100 °C.

## VI. Les conducteurs ioniques en phase vitreuse

On se limitera volontairement aux verres à base de S, P et B et particulièrement aux systèmes :

$SiX_2$-$M_2X$ ; $P_2X_5$-$M_2X$ ; $B_2X_3$-$M_2X$ avec X = O, S ; M = Li, Na, K, Ag

Les composés $SiX_2$, $P_2X_5$, $B_2X_3$ sont dits « formateurs » et sont caractérisés principalement par des liaisons covalentes ; les composés $M_2X$ sont dits « modificateurs » et sont caractérisés par des liaisons à caractère ionique.

Les principales caractéristiques électriques de ces composés peuvent se résumer ainsi :
- la conductivité est purement ionique,
- le transport du courant est assuré par les espèces $M^+$,
- la conductivité varie avec la température selon la loi classique :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E_a}{RT}$$

- sa variation avec la teneur en composé modificateur est très grande. Par exemple, lorsque la concentration en oxyde alcalin passe de 10 à 30 moles % dans les borates vitreux la conductivité augmente de six ordres de grandeur à 250 °C. Dans le cas particulier des systèmes $SiO_2$-$M_2O$, on trouve une relation simple entre la conductivité et l'activité de l'oxyde modificateur de la forme :

$$\log \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \log \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/2}$$

$\sigma_1$ et $a_1$ sont respectivement la conductivité et l'activité de $M_2O$ pour une concentration $C_1$ en $M_2O$ dans $SiO_2$. Il en est de même pour $\sigma_2$ et $a_2$. Le modèle thermodynamique proposé pour rendre compte de cette relation fait intervenir l'existence d'un équilibre de dissociation :

$$M_2O \rightleftarrows MO^- + M^+$$

comparable à celui des acides faibles en solution aqueuse.
- l'énergie d'activation décroît lorsque la concentration en composé modificateur augmente,
- le remplacement de $M^+$ par un cation divalent alcalino-terreux entraîne une diminution de la conductivité.

De récents travaux ont montré que la cristallisation contrôlée de composés vitreux à base d'oxydes s'accompagne d'une part, d'une diminution de la conductivité et d'autre part, d'une augmentation de l'énergie d'activation.

## VII. Conclusion et bibliographie de base

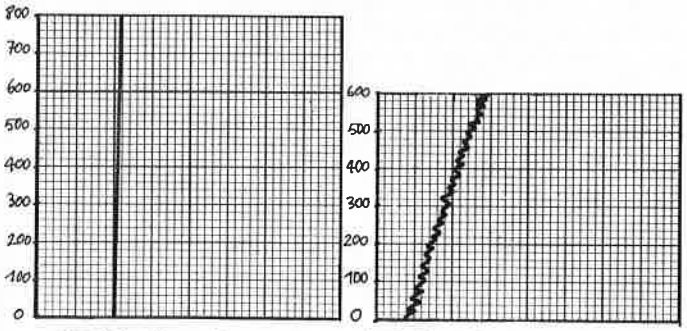
La conclusion que l'on peut tirer à la lecture de cette revue est la multiplicité des facteurs qui interviennent dans l'obtention d'un « bon » électrolyte solide. La plupart du temps, ils ne concourrent pas ensemble pour permettre de systématiser les principales conditions pour fabriquer le « meilleur » électrolyte, c'est-à-dire :

- une conductivité élevée : les travaux ont montré que, d'une manière générale, plus la charge du porteur est faible, meilleure est la conductivité. Cela se vérifie lorsque l'on compare les conductivités des solutions solides de fluorures et d'oxydes de structure fluoritique, par exemple.
La structure de la phase peut assigner à la taille de l'ion un rôle déterminant. Ceci s'observe en particulier dans les alumines β où le sodium possède le rayon cationique optimal pour une mobilité élevée.
Pour un composé donné, susceptible de cristalliser dans plusieurs structures en fonction de la température, une seule est favorable au déplacement rapide des ions ; on cherchera à la stabiliser par addition de dopant. C'est le cas de l'iodure d'argent ou des solutions solides à base de $ZrO_2$ ou $Bi_2O_3$.
D'autres facteurs, comme la polarisabilité des ions et leur nombre de coordination peuvent jouer un rôle important. C'est ainsi qu'on rend compte de la différence de conductivité entre $Ag^+$ (ou $Cu^+$) et les cations alcalins.

- un domaine électrolytique le plus large possible. Les études permettant de déterminer les principales conditions pour atteindre ce but sont peu nombreuses comparées à celles ayant porté sur la conductivité. On peut avancer que l'utilisation de cations susceptibles de changer de degré d'oxydation est à éviter. Cela réduit pratiquement les recherches à l'étude des composés mettant en jeu d'une part des ions alcalins, d'autre part des oxydes ou des fluorures de métaux très réducteurs (Ca, Zr, Th, La, Si...).

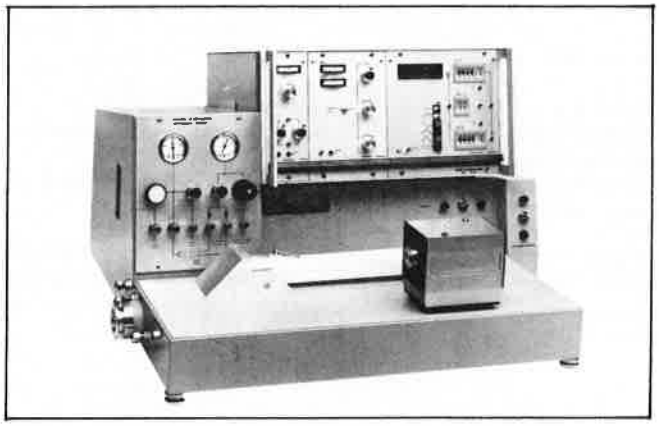
- une stabilité chimique dans un large domaine de température.

# Avec votre DSC, quelle ligne de base obtenez-vous?




**Félicitations!** **Téléphonez-nous (78)24.17.41**

**Calorimètre Différentiel Programmé**



Température : 150 à 1100 K (−123 à 827° C)
Volume utile : 0 à 380 mm³
Sensibilité : 0,05 μ W/mm³
Très vastes champs d'applications
et caractéristiques d'exception
(balayage de gaz et expérimentation sous pression)

**SETARAM**

101-103, rue de Sèze 69451 LYON CEDEX 3
Tél. (78) 24.17.41 – Télex : 340924

STRATEGE


L'ensemble de ces caractéristiques rend le domaine d'étude des électrolytes solides « largement ouvert », aussi bien dans la synthèse de nouveaux électrolytes que dans l'interprétation des phénomènes de transport qui y ont lieu.

**Bibliographie de base**


- The chemistry of Imperfect Crystals, F.A. Kröger, North Holland Publ. Co, Amsterdam (1974).
- Fast ion transport in solids, Solid State Batteries and Devices, W. Van Gool, Éd. North Holland Publ. Co, Amsterdam, London (1973).
- Physics of Electrolytes, Tomes I et II, J. Hladik, Ed, Academic Press, New York (1972).
- Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, N.M. Tallan Ed. Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
- Electrode Processes in Solid State Ionics, M. Kleitz and J. Dupuy, Ed. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht Holland/Boston U.S.A. (1976).
- Superionic Conductors, G.D. Mahan and W.L. Roth, Ed. Plenum Press, New York and London (1976).
- Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids, W. Van Gool, Academic Press N-Y (1968).
- Solid Electrolytes, W. Van Gool, P. Hagenmuller, Academic Press, (1977).