

# Electrochimie du solide pour l'énergie et l'environnement

HAC932C

Electrochimie du solide :

- Propriétés associées à une conduction ionique importante des solides
- Applications : stockage de l'énergie, capteurs, dispositifs électrochromes...

S. Devautour-Vinot :  
sabine.devautour-vinot@umontpellier.fr  
ICGM,

M. Cretin:  
[Marc.cretin@umontpellier.fr](mailto:Marc.cretin@umontpellier.fr)  
IEM

*Pourquoi et comment des ions se déplacent dans des solides ?*

- Modèles des défauts ponctuels      **Chapitre 1**
- Mécanismes de transport      **Chapitre 2**

*Comment évaluer les propriétés de transport ionique dans les solides ?*

- Techniques expérimentales      **Chapitre 3**

*Comment fonctionne un système électrochimique à électrolyte solide ?*

- Thermodynamique des interfaces      **Chapitre 5**
- Cinétique des réactions d'électrodes

*Quels matériaux pour quelles applications en électrochimie du solide ?*

- Stockage de l'énergie (piles, accumulateurs, piles à combustible, super-capacités)      **Chapitre 6**
- Environnement (capteurs)

# Chapitre 1

## Les porteurs de charges dans les solides

➔  $10^{-15} \text{ S.m}^{-1}$  (isolant)  $< \sigma$  (T amb)  $< 10^{+7} \text{ S.m}^{-1}$  (métaux)

➔ 3 types de conducteurs

# 1 - Conditions générales d'existence de porteurs ioniques

- Charges partielles suffisamment élevées
- Caractère acide/base selon Lewis assez faible

Conduction ionique  Phases iono-covalentes

compétition  
agitation thermique / part de  [porteurs ioniques mobiles]  
covalence  
du système.

## i) Création de porteurs ioniques dans un composé binaire $\text{MX}_n$

-L'électronégativité moyenne  $\chi(\text{MX}_n)$

-La différence d'électronégativité

-L'acidité de Lewis de  $\text{M}^{\delta+}$

-Les duretés de  $\text{M}^{\delta+}$  et  $\text{X}^{\delta-}$

## ii) Mobilité des porteurs ioniques

-La structure géométrique

-La facilité d'hybridation des orbitales frontières

## 2 – les modèles de description des différentes classes de solides conducteurs ioniques

Modèles  
non quantiques

i) Modèles thermodynamiques  
- Modèle des défauts ponctuels  
  
- Modèle de l'électrolyte faible

ii) Modèles cinétiques  
- Modèle du « saut activé »  
  
- Modèle du « volume libre »

## 3 – Modèle des défauts ponctuels dans les cristaux

Défaut : Altération de la structure électronique ou cristalline du solide parfait

## 2 catégories de défauts

Défauts intrinsèques  
ou défauts physiques

*Pas de modification chimique du solide*

Défauts non localisés

- Phonons
- Défauts électroniques

Défauts localisés

Défauts ponctuels

- Lacunes
- Interstitiels
- Désordre de répartition

Défauts linéaires

- Dislocations

Défauts extrinsèques  
ou défauts chimiques

*Modifications de composition chimique du solide*

*(ex : couleur des pierres précieuses :  
impureté chimique dans le cristal)*

- Le défaut local sur des sites répartis au hasard dans le cristal est dit défaut **ponctuel** par opposition au défaut **ordonné** formant un défaut **étendu** (joints de grains, dislocations...)

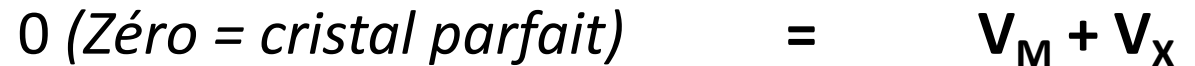
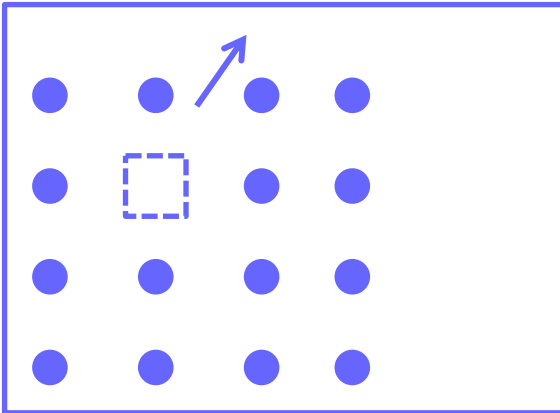
Formalisme de **Kroger-Vink** (cristal MX:  $M_M, X_X, V_M, V_X, M_i, X_i$ )

Élément de structure : Entité (cation, anion, lacune et interstitiel)



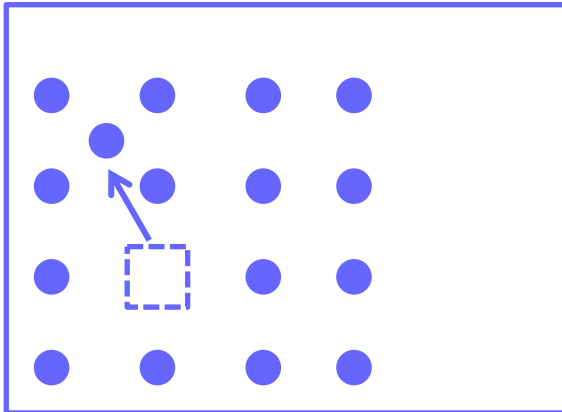
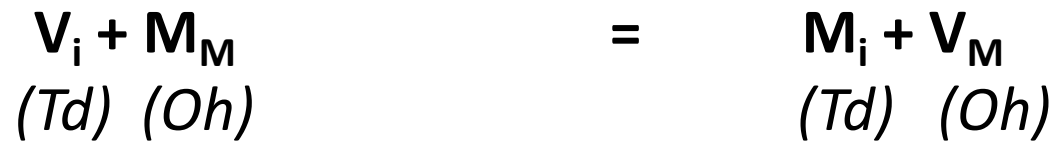
## 3.1. Désordre atomique intrinsèque

### 3.1.1. Défauts de Schottky-Wagner : Lacunes



NaCl, TiO<sub>2</sub>, BeO, CaO, SrO, CsCl...

### 3.1.2. Défauts de Frenkel: Interstitiel



- Désordre de Frenkel cationique :



- Désordre de Frenkel anionique :



- F. anioniques :  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ .
- F. cationiques :  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .

**Rem : Sous-réseau cationique plus fréquemment concerné**

### 3.1.3. Défauts d'anti-site (anti-structure)



Exemples : AuZn, GaP, GaS

### 3.1.4. Classification des défauts

Défauts de Schottky > Défauts de Frenkel > Défauts d'anti-site

### 3.1.5. Charge des défauts ponctuels

#### Définition

La charge effective ( $q_{ef}$ ) est la différence entre la charge de l'entité occupant le site dans le cristal réel ( $q_r$ ) et la charge formelle de l'entité occupant le site dans le cristal parfait ( $q_n$ )

$$q_{ef} = q_r - q_n$$

**Symboles** - charges effectives négatives : (')

- charges effectives positives : (°)

- charges effectives nulles (x)

***Rem : Les défauts sont chargés par rapport aux sites normaux, alors qu'il n'y a aucune charge réelle sur ces sites.***

### 3.1.6. Association de défauts ponctuels

Cristal LiCl, association d'une lacune de  $Cl^-$  avec une lacune de Cl neutre :



### 3.1.7. Règle d'écriture des défauts

#### i) Conservation des sites

$$\frac{n_{\text{défauts anioniques}}}{n_{\text{défauts cationiques}}} = \text{Cte}$$

#### ii) Conservation de la masse

- Lacunes = masse nulle
- Défauts électroniques = pas d'impact sur la masse des atomes

#### iii) Conservation de la charge, Electroneutralité

$$\sum q_{\text{eff}} [\text{produit}] = \sum q_{\text{eff}} [\text{réactif}]$$

## 3.2. Désordre atomique extrinsèque (impureté, dopage)

**Dopage:** Dissolution dans un cristal pur d'un composé étranger  
→ Nouveaux éléments de structure et donc de porteurs ioniques mobiles (dopage ionique).

Exemple : dissolution du chlorure de cadmium dans le chlorure de sodium



Equilibre de Schottky :  $K_s = [\text{V}'_{\text{Na}}] \cdot [\text{V}^\circ_{\text{Cl}}]$  avec  $[\text{V}'_{\text{Na}}] \gg [\text{V}^\circ_{\text{Cl}}]$  et  $[\text{V}'_{\text{Na}}] \approx [\text{Cd}^\circ_{\text{Na}}]$

**Rem : Le dopage ionique est sélectif : conduction soit cationique soit anionique.** (Exemple)

### 3.3. Désordre électronique

$$0 = e' + h^\circ \text{ avec } K_e = [e'] [h^\circ]$$

En posant  $[e'] = n$  et  $[h^\circ] = p$ ,  $K_e = np$

➡ Création de défauts électroniques dans le système.

### 3.4. Equilibre avec l'environnement

Activité d'un des éléments chimiques du cristal présent dans l'environnement.

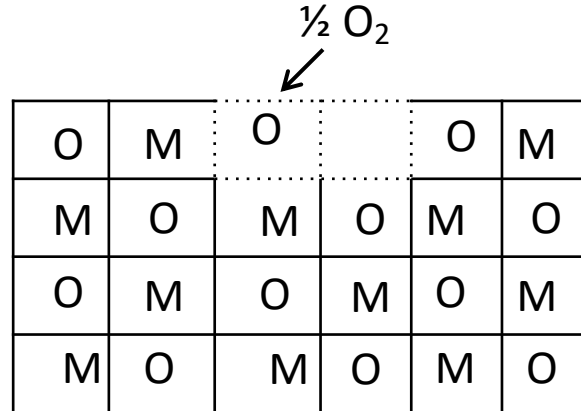
Exemple :

$$X_x^x = 1/2 X_2 + e' + V_x^\circ \text{ avec } K = n [V_x^\circ] p(X_2)^{1/2}$$

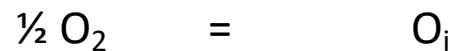
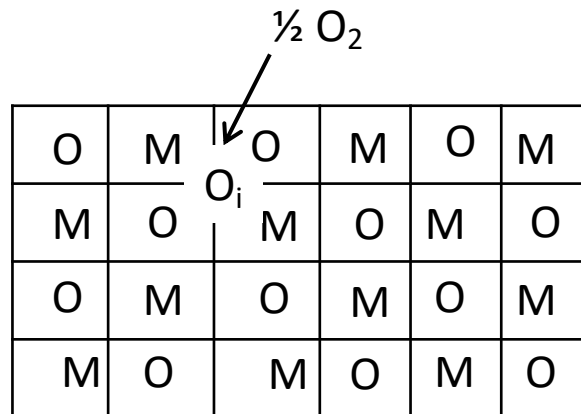
➡ Création de défauts supplémentaires dans le système:

4 cas envisagés

# 1) Introduction d'oxygène dans le cristal avec mise en place d'une unité de construction

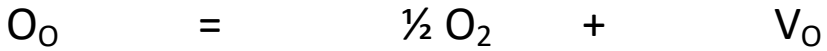
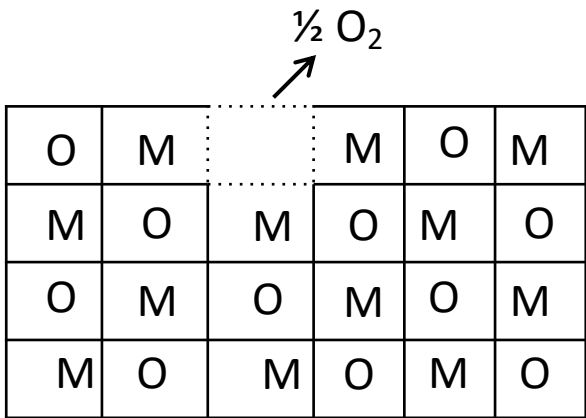


# 2) Introduction d'oxygène dans le cristal sans mise en place d'une unité de construction

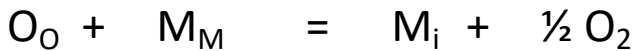
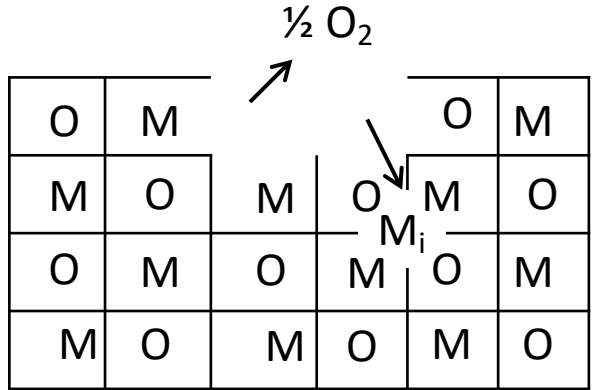




3) Départ d'oxygène dans le cristal sans disparition d'une unité de construction



4) Départ d'oxygène dans le cristal avec disparition d'une unité de construction



### 3.5. Défauts ponctuels et stœchiométrie

#### ➔ Composés non stœchiométriques

- Stœchiométrie de  $M_aX_b$  :  $\frac{\text{Nombre d'atomes de M}}{\text{Nombre d'atomes de X}} = \frac{a}{b}$
- Défauts (lacunes ou interstitiels) ➔ non stœchiométrie ou écart à la stœchiométrie

$$1) \quad \frac{\text{Nombre d'atomes de M}}{\text{Nombre d'atomes de X}} > \frac{a}{b} \quad \text{soient } M_{a+x}X_b \text{ ou } M_aX_{b-x}$$

$$2) \quad \frac{\text{Nombre d'atomes de M}}{\text{Nombre d'atomes de X}} < \frac{a}{b} \quad \text{soient } M_{a-x}X_b \text{ ou } M_aX_{b+x}$$

Avec  $x$  = écart à la stœchiométrie ( $<10^{-2}$ , parfois  $10^{-1}$ , si défaut étendu)

- Exemples  $TiO_{2-x}$  (lacunes anioniques  $V_O$ )

## 4 exemples typiques:

$\text{TiO}_{2-x}$  Non-stœchiométrie due à l'existence de lacunes anioniques

$\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  Non-stœchiométrie due à l'existence de cations interstitiels

$\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  Non-stœchiométrie due à l'existence de lacunes cationiques

$\text{UO}_{2+x}$  Non-stœchiométrie due à l'existence d'oxygènes interstitiels

Sur la base du calcul pour  $\text{TiO}_{2-x}$ , on obtient:

Nature du défaut ponctuel majoritaire		Type de conductivité	$X=f(P(\text{O}_2))$	$\text{M}_2\text{O}$	$\text{MO}$	$\text{MO}_2$
anionique	$\text{O}^{z'}_i$	P	$\propto P(\text{O}_2)^{1/n}$	$2 \leq n \leq 6$ $0 \leq z \leq 2$		
	$\text{V}^{z\circ}_\text{O}$	N	$\propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$			
cationique	$\text{M}^{z\circ}_i$	N	$\propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$	$4 \leq n \leq 8$	$2 \leq n \leq 6$	$1 \leq n \leq 5$
	$\text{V}^{z'}_\text{M}$	P	$\propto P(\text{O}_2)^{1/n}$	$0 \leq z \leq 1$	$0 \leq z \leq 2$	$0 \leq z \leq 4$

## 4 – Diagramme de Brouwer

- **Définition:**

Représentation de la variation de la concentration des défauts présents dans un cristal ionique en fonction de l'activité de l'un de ses constituants.

- **Analogie:**

Diagrammes de spéciation des espèces dissoutes en solution aqueuse (cf acides/bases).

- **Informations:**

Caractère de la conduction d'un cristal ionique : ionique, électronique ou mixte

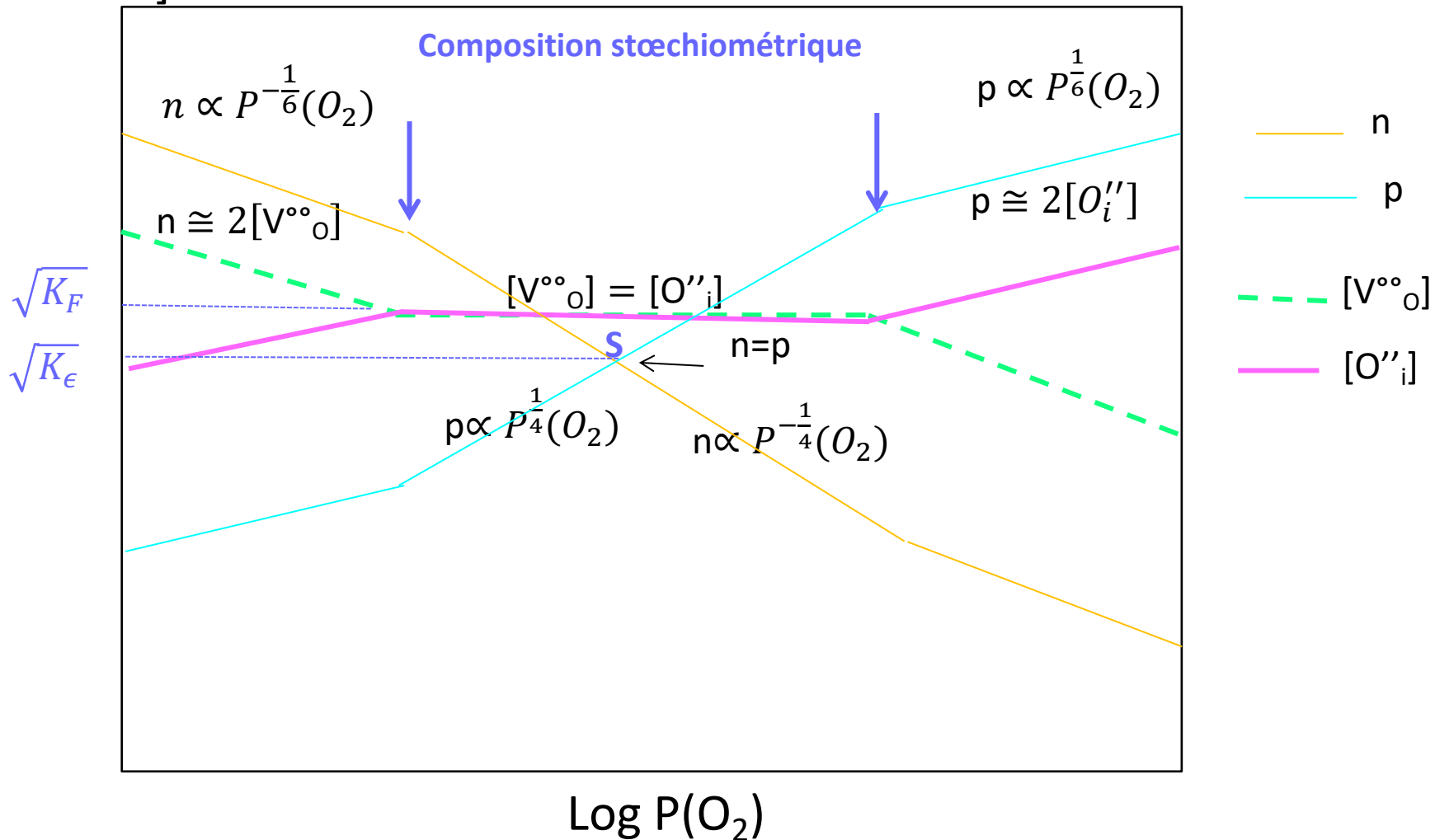
- **Démarche:**

-Ecriture préalable des équilibres de désordres intrinsèques et avec l'environnement. Cf exemple

# Diagramme de Brouwer dans le cas d'un oxyde dont le désordre ionique est prédominant à la composition stœchiométrique

$$K(FA) \gg K_e$$

Log [défauts]

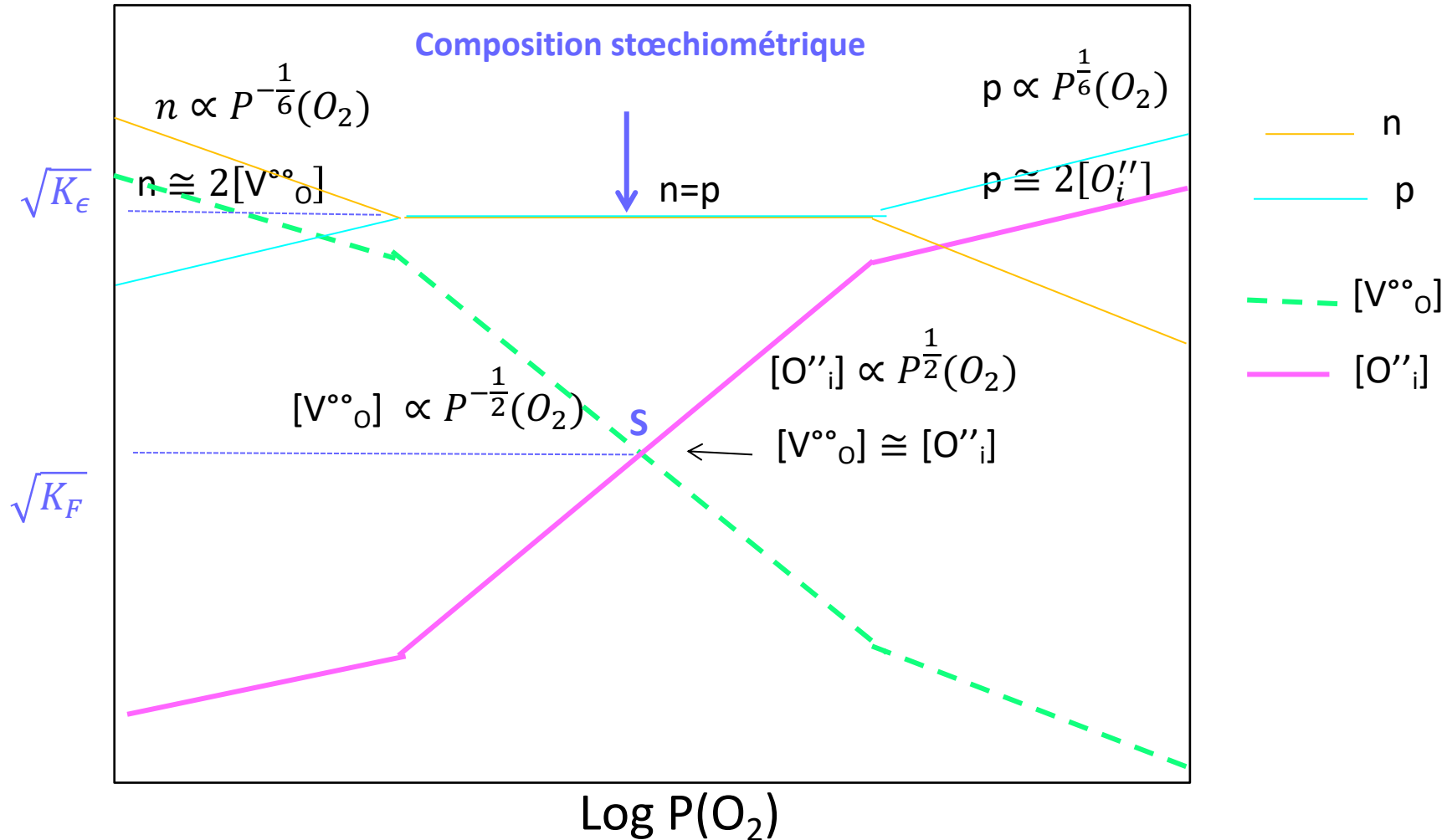


**S** : stœchiométrie parfaite car  $n = p$  et  $[V^{\circ\circ}_O] = [O''_i]$

# Diagramme de Brouwer dans le cas d'un oxyde dont le désordre électronique est prédominant à la composition stœchiométrique

$$K(FA) \ll K_e$$

Log [défauts]



**Rem :** Distinction artificielle entre composé stœchiométrique et non stœchiométrique, puisqu'un même composé peut passer de la non-stœchiométrie à la stœchiométrie et vice versa en fonction des seules conditions expérimentales.

## Chapitre 2

# Mécanismes de transport des porteurs de charges dans les solides iono-covalents

Diffusion intracristalline ou diffusion en volume ou transport:

- sauts élémentaires
- ou déplacements coopératifs.

Phases cristallisées :

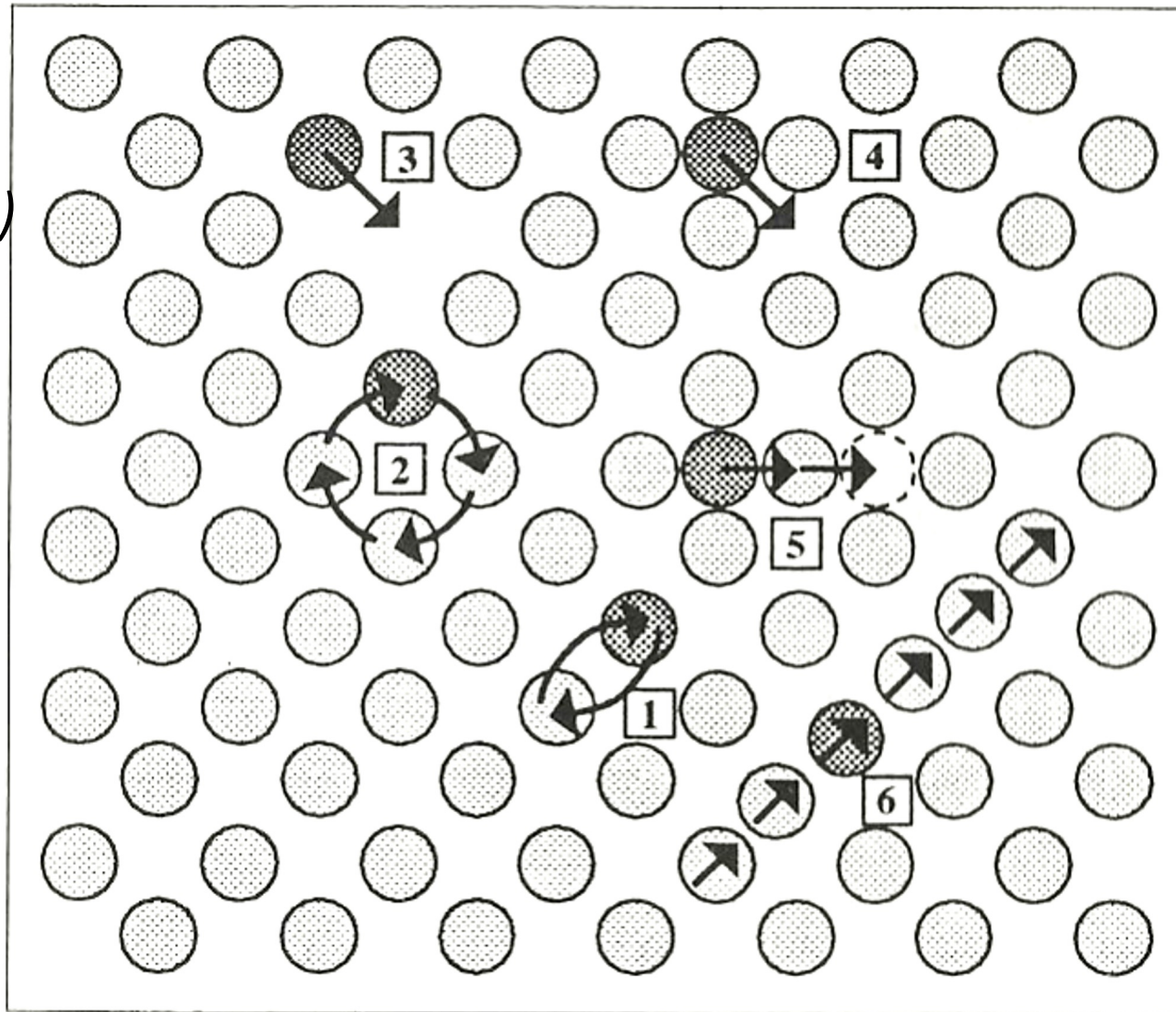
- sauts = création de défauts ponctuels
- Type de saut = f (structure cristalline et désordre).



# 1. Principaux mécanismes d'échange et de transport :

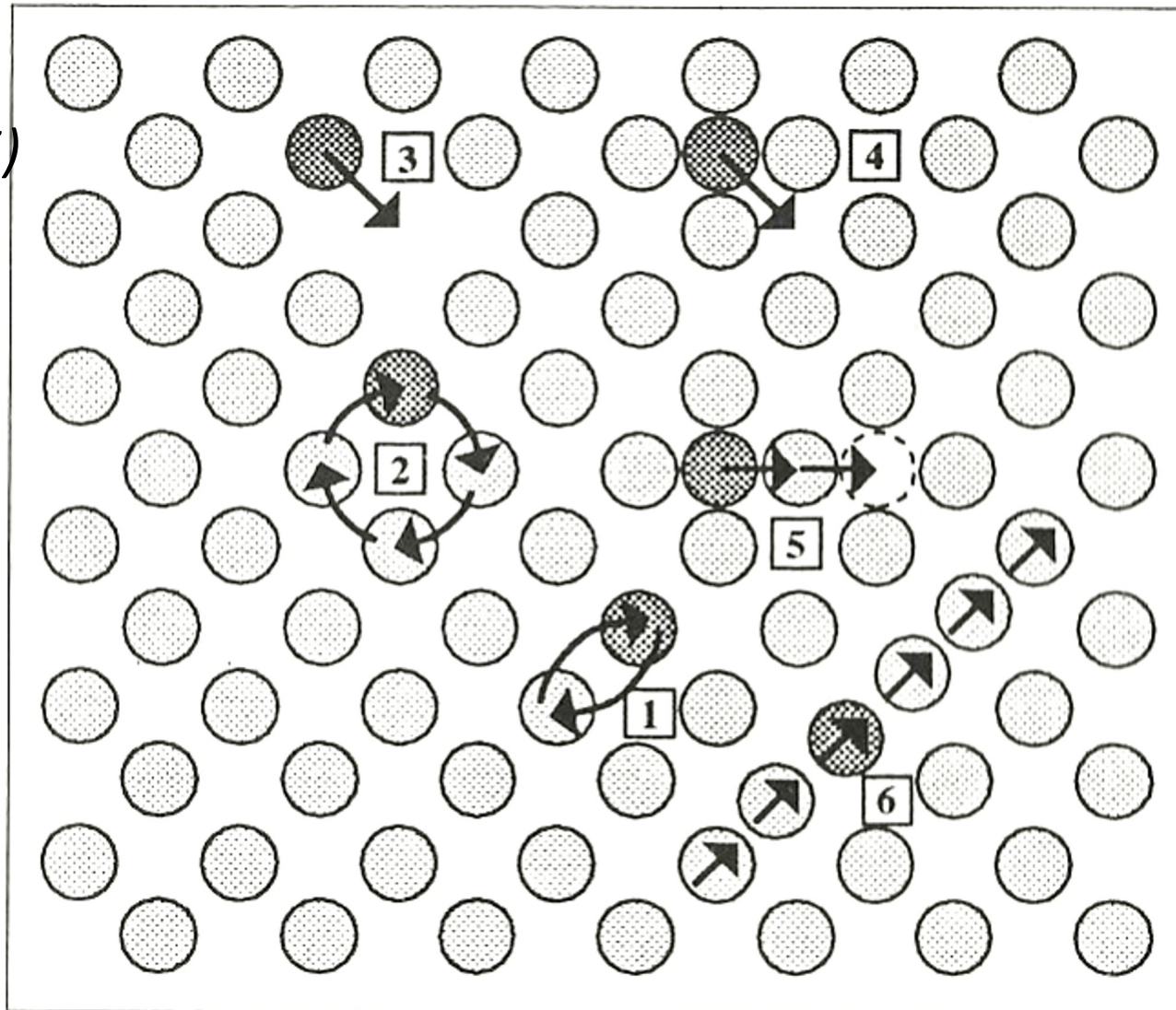
## 1.1. Mécanisme ne mettant pas en jeu les défauts ponctuels permanents permanents

- *Echange direct (1)*
- *Echange par cycle (2)*



## 1.2. Mécanisme mettant en jeu les défauts ponctuels permanents de types interstitiels

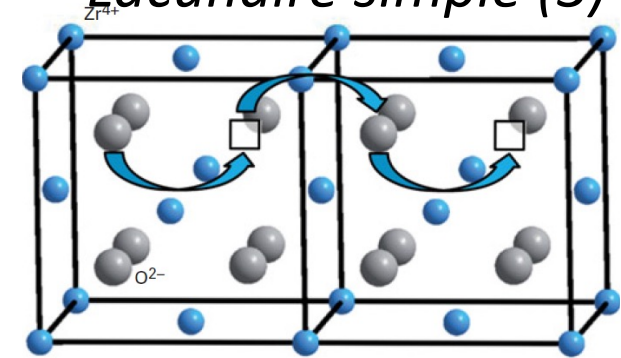
- *Interstitial direct (4)*
- *Interstitial indirect (5)*





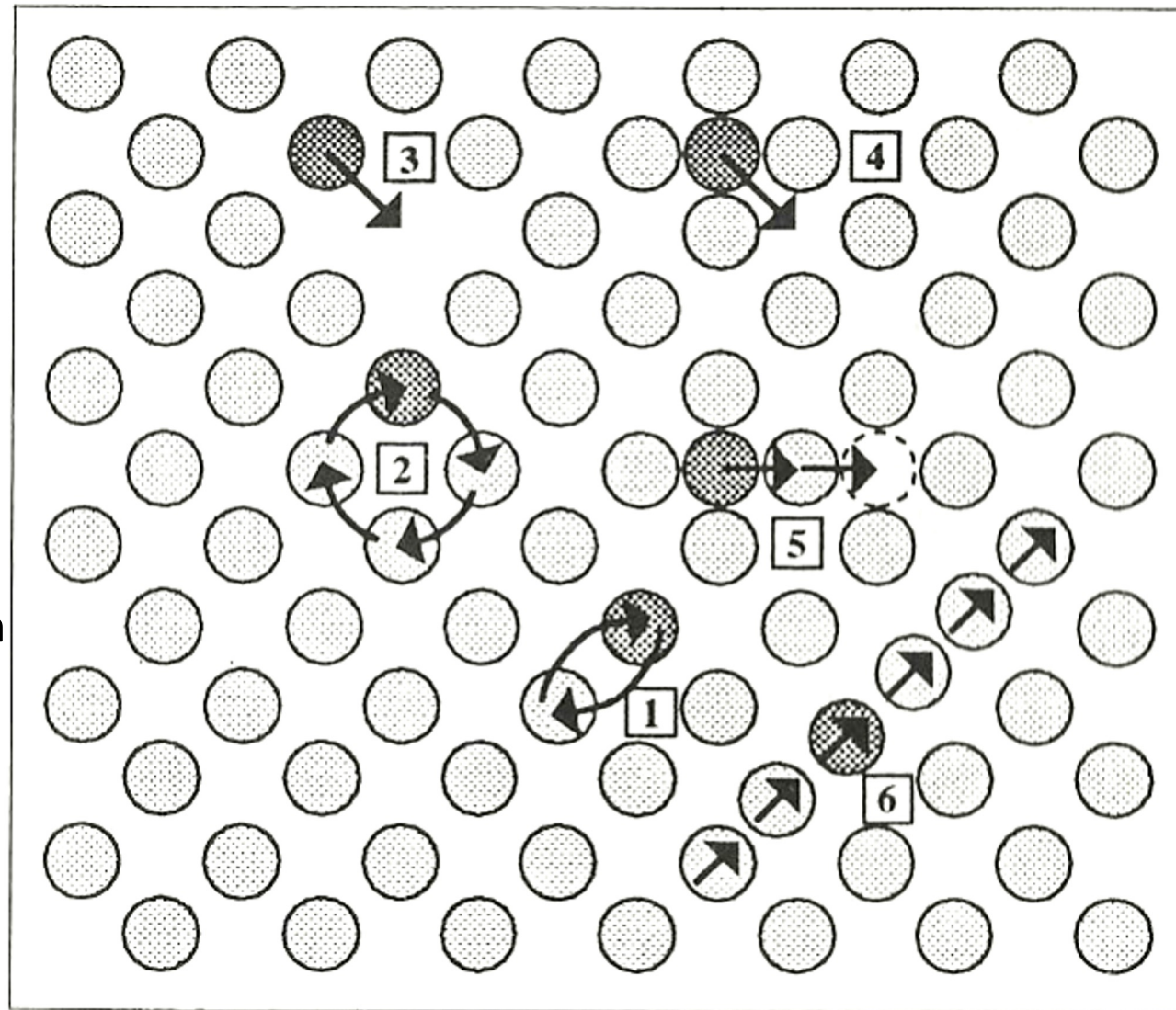
# 1.3. Mécanisme mettant en jeu les défauts ponctuels permanents de types lacunes l'atome se déplace dans le sens opposé à celui de la lacune

- *Lacunaire simple (3)*



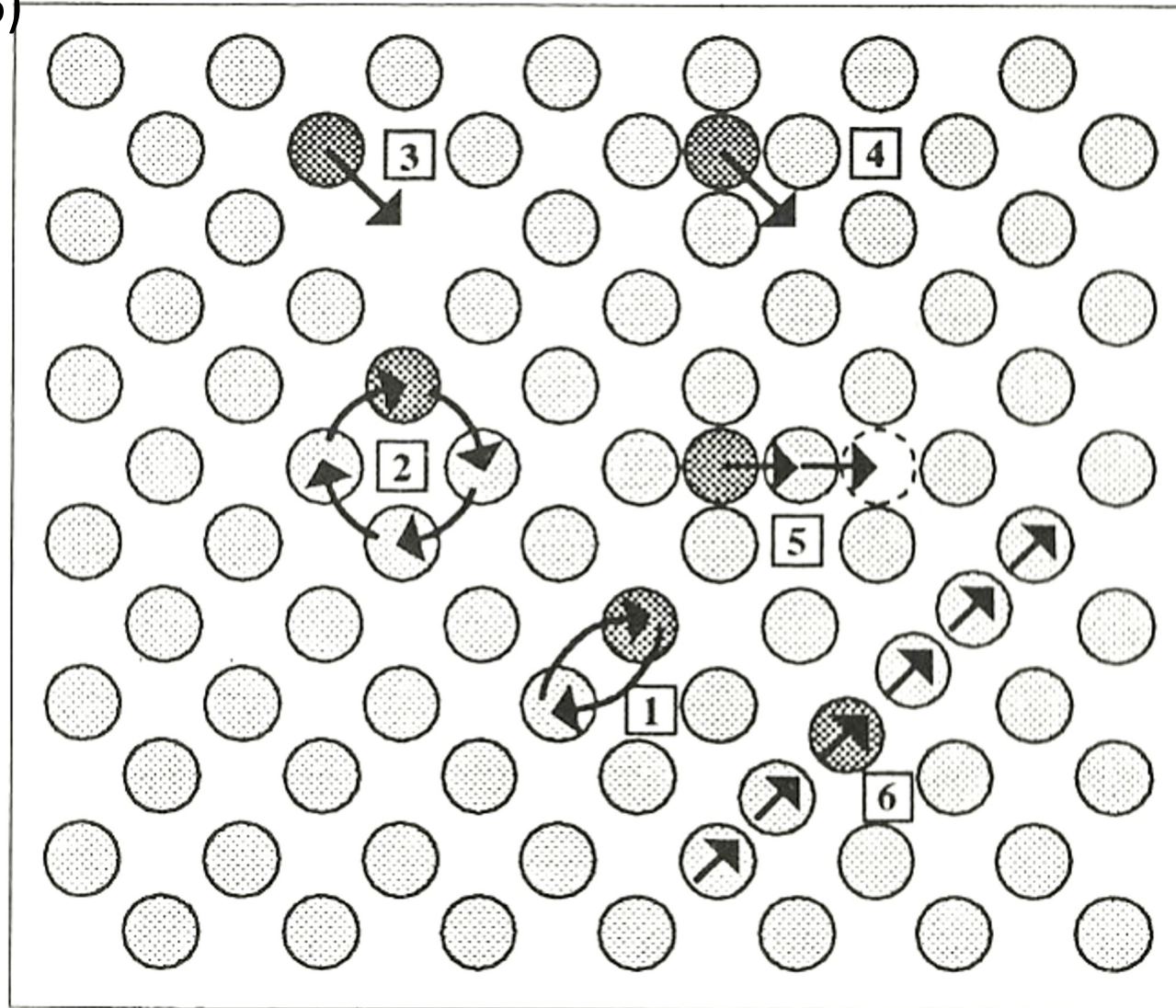
Mobilité des ions oxydes  
Zircone stabilisée à l'Yttrium  
(YSZ)

- *Bilacunaire simple*



## 1.4. Mécanisme de sauts coopératifs

- Type « crowdion » (6)



## 2. Transport ionique dans les cristaux

- Halogénures alcalins purs ou dopés (lacunes cationiques)
- Superconducteurs ioniques : halogénures d'argent et de cuivre, nasicons (Na-SuperIonic-CONductors) ou alumine  $\beta$
- Halogénures alcalino-terreux (interstitiel anionique)
- Oxydes de bismuth et dérivés (lacunes anioniques ordonnées)
- Oxydes de métaux de transition de structure fluorine

Description du déplacement des ions dans un cristal  
ionique :  
double approche **phénoménologique** ou **microscopique**

## 2 .1. Approche phénoménologique du transport ionique

### 2 .1.1. Paramètres de transport

Macroscopiquement, le déplacement ionique peut résulter de l'action :

- d'un gradient de potentiel électrostatique : migration électrique  
→ la conductivité ionique
- d'un gradient de concentration ou potentiel chimique: diffusion chimique → coefficient de diffusion

## 2.1.2 Lois de Fick et coefficients de diffusion

- 1<sup>ère</sup> loi de Fick:  $\vec{J}_i = -D \overrightarrow{\text{grad}} C_i$

Soit selon une diffusion linéaire suivant l'axe x:  $J_i = -D \frac{\partial C_i}{\partial x}$

- En régime non stationnaire, 2<sup>ème</sup> loi de Fick:  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div} (D \overrightarrow{\text{grad}} C_i)$

Soit selon une diffusion linéaire suivant l'axe x:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

➡ Mesure de  $D_i$  : Traceurs isotopiques ( $^{18}\text{O}$  pour l'oxygène)

Rem :  $D_i^* < D_i$ , selon le type de défaut responsable de la diffusion de l'espèce i

- Diffusion sous l'effet d'un gradient de composition chimique
  - ➡ coefficient de diffusion chimique  $\tilde{D}$
  - ➡ méthodes de relaxation par des techniques gravimétriques ou électrochimiques

## 2.1.3 Variation des coefficients d'autodiffusion avec $P_{\text{gaz}}$

Soit un oxyde non stœchiométrique avec un type de défauts dans le sous-réseau cationique.

Soit  $D_M$  le coefficient d'autodiffusion de l'élément M.

- pour des défauts lacunaires  $D_M = N_{V_M} D_{V_M}$
- pour des défauts interstitiels  $D_M = N_{M_i} D_{M_i}$

$D_M = f(\text{pression en gaz (O}_2 \text{ pour un oxyde)})$

car fraction molaire en défauts présents dans le sous-réseau cationique =  $f(\text{pression en gaz})$ .



- Les défauts de l'un des sous-réseaux sont majoritaires

La fraction molaire des défauts majoritaires s'identifie comme l'écart à la stoechiométrie  $x$ .

Les lois de variation en fonction de  $P_{\text{gaz}}$  de  $x$  et de  $D_i$  de l'espèce  $i$  sont identiques.

(cf tableau chap 1).

Coefficient d'auto-diffusion	Nature des défauts ponctuels majoritaires du réseau	Défauts prédominants du sous-réseau	$D_j = f(P(\text{O}_2))$	$\text{M}_2\text{O}$	$\text{MO}$	$\text{MO}_2$
$D_{\text{O}}$	anioniques	$\text{O}^{z'}_i$	$\propto P(\text{O}_2)^{1/n}$	$2 \leq n \leq 6$ $0 \leq z \leq 2$		
		$\text{V}^{z^\circ}_\text{O}$	$\propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$			
$D_{\text{M}}$	cationiques	$\text{M}^{z^\circ}_i$	$\propto P(\text{O}_2)^{-1/n}$	$4 \leq n \leq 8$	$2 \leq n \leq 6$	$1 \leq n \leq 5$
		$\text{V}^{z'}_{\text{M}}$	$\propto P(\text{O}_2)^{1/n}$	$0 \leq z \leq 1$	$0 \leq z \leq 2$	$0 \leq z \leq 4$

- Défaut minoritaire:  
résoudre le système d'équations complet (diagramme de Brouwer)
- Identification de l'élément assurant de façon prépondérante le transport de matière:  
Comparaison des coefficients d'autodiffusion de l'anion et du cation

(Exemples)

## 2.1.4 Défauts ponctuels et conductivité

**NOTA** : si la conductivité des cristaux ioniques est liée à l'existence de défauts ponctuels, elle n'en est pas pour autant nécessairement assurée par eux.

- **Conductivité** de l'espèce  $i$  :  $\sigma_i = C_i \mu_i q_i F$

- **Conductivité** totale :  $\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i$

Dans les cristaux ioniques, on distingue traditionnellement la contribution ionique de la contribution électronique, soit :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ionique} + \sigma_{électronique}$$

- Nombre de transport

Définition: Contribution des différents porteurs de charges au transport du courant :

$$t_{\text{ionique}} = \frac{\sigma_{\text{ionique}}}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{\sigma_{\text{ionique}}}{\sigma_{\text{ionique}} + \sigma_{\text{électronique}}} \text{ avec } t_{\text{ionique}} + t_{\text{électronique}} = 1$$

Phase comportant différents porteurs mobiles

(l cations, m anions, n électrons libres, p trous d'électrons):

-Cationique :

$$t_{\text{cat}} = \sum_I \sigma_I / \sigma_t$$

-Anionique :

$$t_{\text{an}} = \sum_m \sigma_m / \sigma_t$$

-Ionique :

$$t_{\text{ion}} = t_{\text{cat}} + t_{\text{an}}$$

-Des trous d'électrons :

$$t_{h^\circ} = \sigma_p / \sigma_t$$

- électrons libres :

$$t_{e'} = \sigma_n / \sigma_t$$

- Electronique:

$$t_{\text{el}} = t_{h^\circ} + t_{e'}$$

$$\text{avec } \sum_i t_i = 1$$

## 2.1.5 Relation de Nernst-Einstein


- Lien entre conductivité ionique et coefficient de diffusion :

$$\frac{\sigma_i}{D_\sigma} = q_i^2 F^2 \frac{C_i}{RT}$$

- $D_\sigma$  : coefficient de diffusion de conductivité  $\neq D$

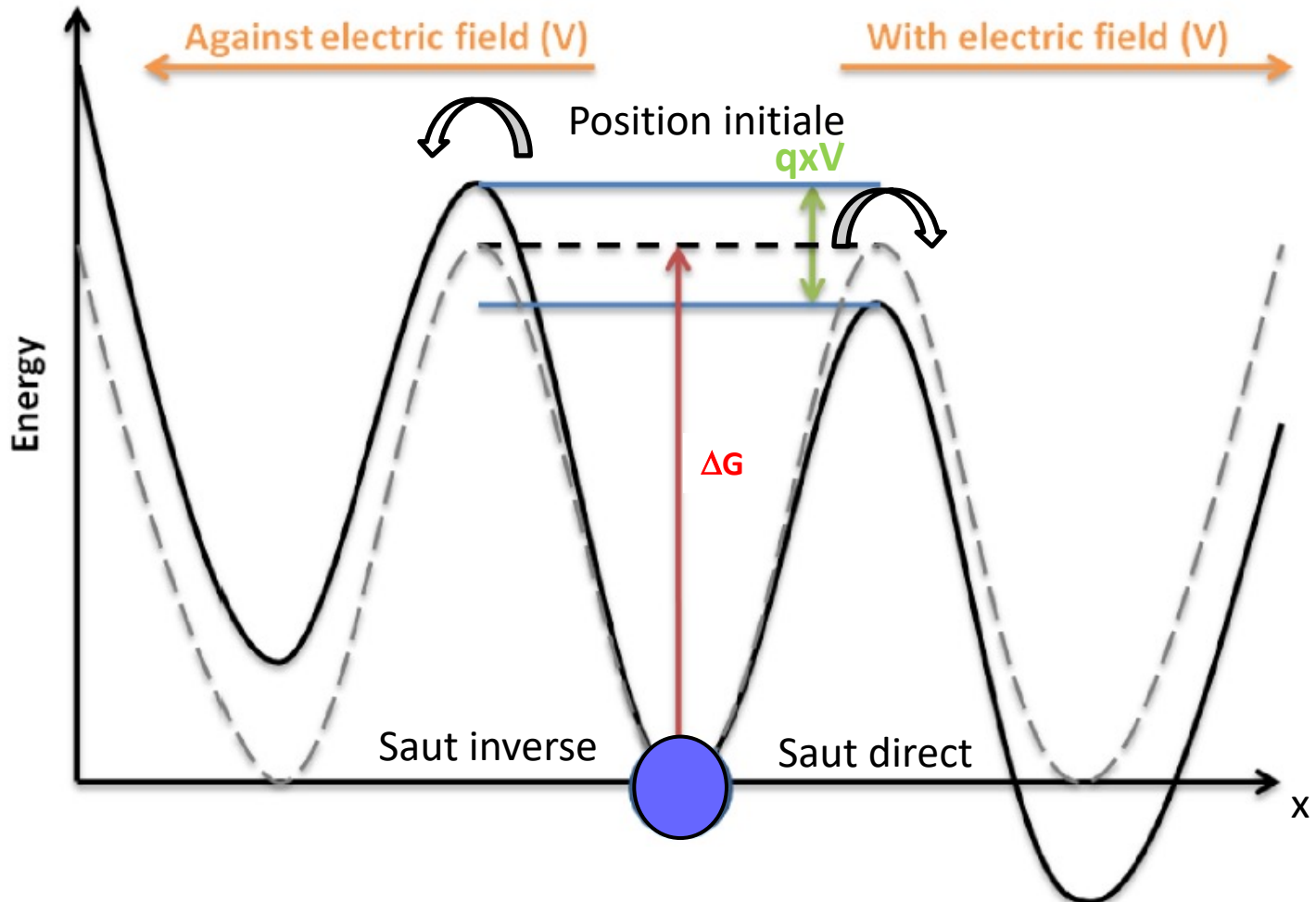
$$H_R = \frac{D^*}{D_\sigma}$$

$H_R$  = rapport de Haven

 Ecarts entre coefficient de diffusion calculé à partir de la conductivité par la relation de Nernst-Einstein et celui mesuré par une méthode directe (traceur radioactif): mécanismes de diffusion et migrations différents.

## 2.2 – Approche microscopique du transport ionique dans les cristaux ioniques

### 2.2.1 Cas d'un réseau fixe: Modèle du saut activé



*Courbe énergie potentielle selon la direction  $x = f(\text{distance de saut})$  pour le déplacement d'un ion dans un cristal ionique*

- Fréquence de saut sous l'action de E, appliqué selon la direction x :

$$\Gamma_+ = v \exp\left(\frac{-(\Delta G - 1/2qxV)}{kT}\right) \quad \text{et} \quad \Gamma_- = v \exp\left(\frac{-(\Delta G + 1/2qxV)}{kT}\right)$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_+ - \Gamma_- = v \exp\left(\frac{-(\Delta G - 1/2qxV)}{kT}\right) - v \exp\left(\frac{-(\Delta G + 1/2qxV)}{kT}\right) \\ &= v \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qxV}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-qxV}{2kT}\right) \right] \end{aligned}$$

Avec  $\exp\left(\frac{qxV}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-qxV}{2kT}\right) \cong \frac{qxV}{kT}$ , car  $\frac{qxV}{2kT} \ll 1$

$$\Gamma = v \frac{qxV}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

- Soit la vélocité du porteur de charge  $v = \Gamma \times x$

$$v = v \frac{qx^2V}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

- Selon la définition de la mobilité = vitesse pour une tension appliquée est 1V/m, et sachant que  $\sigma = nq\mu$

$$\sigma = n v \frac{q^2 x^2}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$



$$\sigma = \frac{\sigma_0^*}{T} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0^*}{T} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)$$

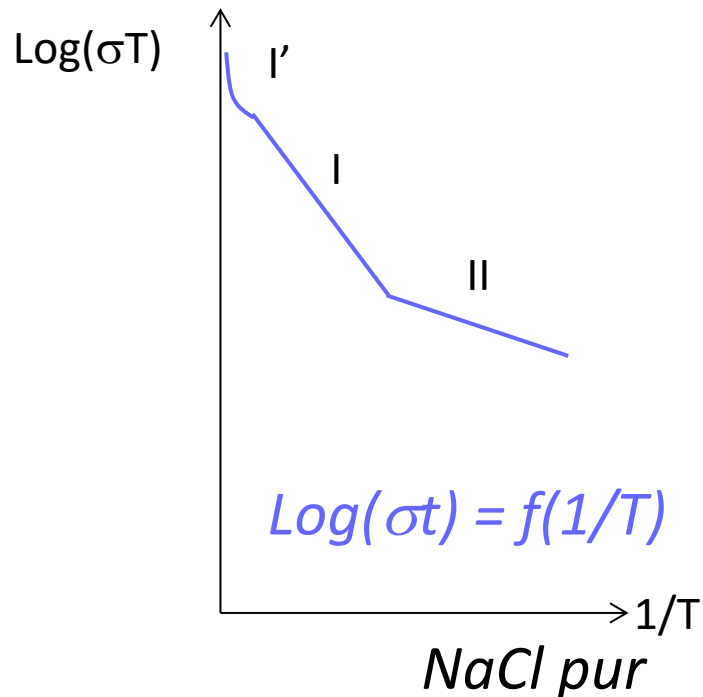
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)$$



## 2.2.2 Exemples: conductivité d'un cristal isotrope pur

2.2.2.1. Exemple 1 : Halogénures alcalins, halogénures d'argent (sauf  $\alpha\text{AgI}$ ) et halogénures d'alcalino-terreux  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ...

Ex :  $\text{NaCl}$ , composé pur ou faiblement dopé, avec un désordre de type Schottky ( $V_{\text{Na}}'$  et  $V_{\text{Cl}}^\circ$ )



Domaine	Type de conduction ionique
I'	Intrinsèque cationique et anionique $V_{\text{Na}}' + V_{\text{Cl}}^\circ$ créée par l'agitation thermique
I	Intrinsèque cationique $V_{\text{Na}}'$ créée par l'agitation thermique
II	Extrinsèque $V_{\text{Na}}'$ due aux impuretés


- *Domaine II* (pente la plus faible) : comportement « extrinsèque » du cristal.

Soit l'impureté  $\text{CaCl}_2$ , dissolution de  $\text{CaCl}_2$  dans  $\text{NaCl}$  pur :



On montre que la conductivité anionique est négligeable, donc :

$$\sigma_t = \sigma_c = F(\mu(\text{V}'_{\text{Na}})[\text{V}'_{\text{Na}}]_{\text{ext}} + F(\mu(\text{Ca}^{\circ}_{\text{Na}})[\text{Ca}^{\circ}_{\text{Na}}]_{\text{ext}}$$

$[\text{Ca}^{2+}]$  est faible (impureté), probabilité pour qu'une lacune accueille un ion calcium est négligeable  2<sup>ème</sup> terme négligeable :

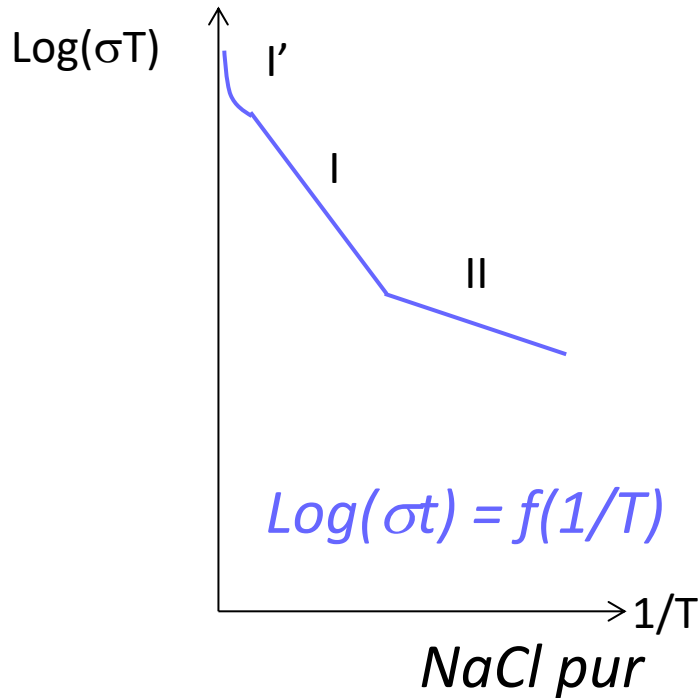
$$\sigma_t = \sigma_c = F(\mu(\text{V}'_{\text{Na}})[\text{V}'_{\text{Na}}]_{\text{ext}}$$

- A basse T, les lacunes sont donc essentiellement extrinsèques

➔ Conductivité par saut des ions sodium, par l'intermédiaire des lacunes créées par les défauts extrinsèques.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_1}{RT}\right)$$

- *Domaine I et I'* : (pente supérieure à celle du domaine I) : comportement « extrinsèque » et « intrinsèque » du cristal.



Défauts extrinsèques + intrinsèques (Schottky) créés par l'agitation thermique

$$0 = V'_{\text{Na}} + V^{\circ}_{\text{Cl}}$$

$$K(S) = [V'_{\text{Na}}]_{\text{int}} * [V^{\circ}_{\text{Cl}}]_{\text{int}} = N^2 \exp(-\Delta G_2 / RT)$$

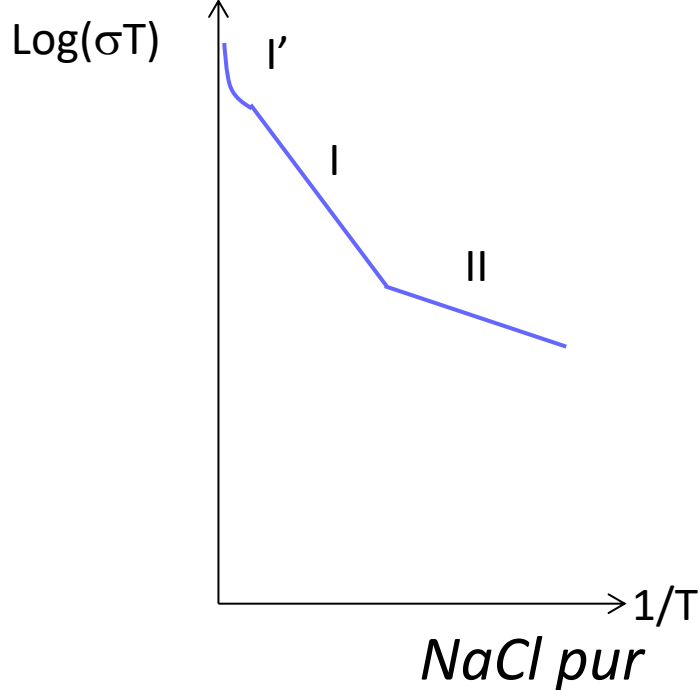
- D'après l'équilibre de Schottky:

$$[V'_{\text{Na}}]_{\text{int}} = [V^{\circ}_{\text{Cl}}]_{\text{int}} = \sqrt{K(S)} = N \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{2RT}\right) = N \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{2RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_2}{2R}\right)$$

➡ 2 domaines I et I' selon le type de lacunes considéré

- *Domaine I*: ( $T(I) < T(I')$ )

Mobilité des lacunes anioniques négligeable par rapport à celle des ions Na.



$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_2}{2RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_1}{RT}\right)$$

$$= \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{\frac{\Delta H_2}{2} + \Delta H_1}{RT}\right) \rightarrow \text{Pente I} > \text{pente II}$$

- *Domaine I'*: Lacunes anioniques et cationiques mises en jeu

$$\sigma = \frac{\sigma_0^*}{T} \left[ \left( \frac{\frac{\Delta S_1}{2} + \Delta S_2^c}{R} \right) \exp\left( -\frac{\frac{\Delta H_1}{2} + \Delta H_2^c}{RT} \right) + \left( \frac{\frac{\Delta S_1}{2} + \Delta S_2^a}{R} \right) \exp\left( -\frac{\frac{\Delta H_1}{2} + \Delta H_2^a}{RT} \right) \right]$$

➡ Non linéaire

## Résumé

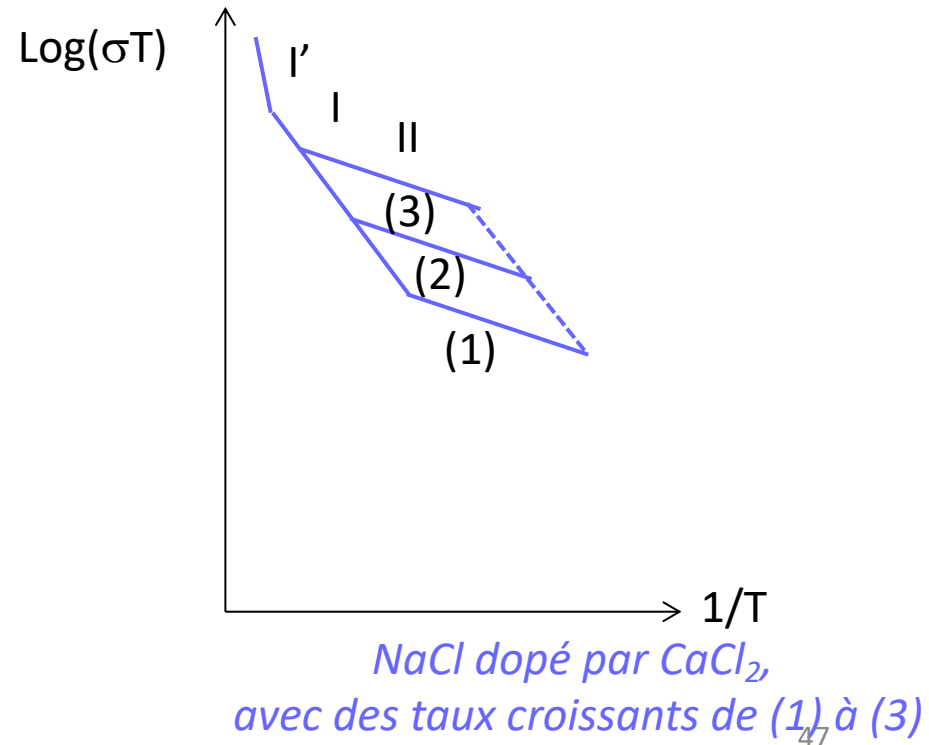
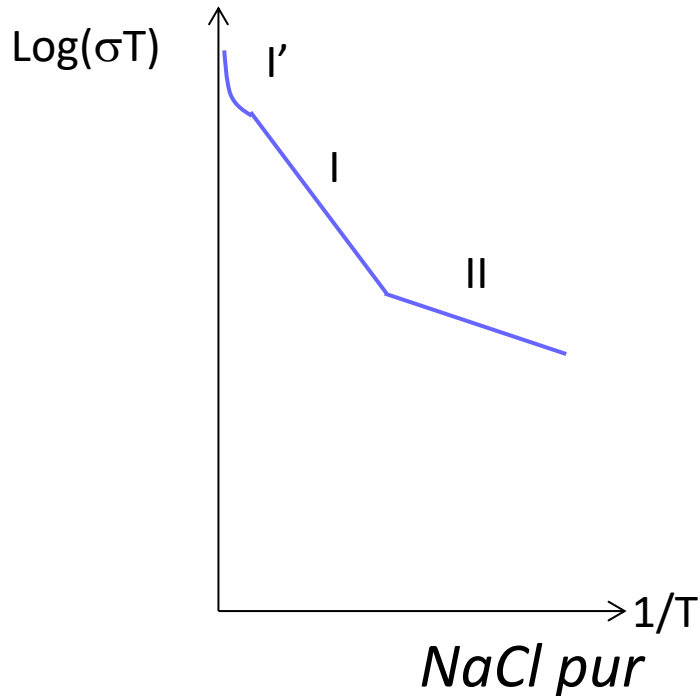
Domaine	Type de conduction ionique	Energie d'activation
I'	Intrinsèque cationique et anionique $V_{Na'} + V_{Cl^\circ}$ créés par l'agitation thermique	$E_a = f(\Delta H_1 + \Delta H_2^c + \Delta H_2^a)$
I	Intrinsèque cationique $V_{na'}$ créés par l'agitation thermique	$E_a = \Delta H_1 + \Delta H_2/2$
II	Extrinsèque $V_{Na'}$ dues aux impuretés	$E_a = \Delta H_1$

- L'étendue des domaines = f([impureté ou dopant])
- Parfois, recouvrements importants des domaines d'où une exploitation et interprétation des données difficiles.

- Influence de la concentration en impureté

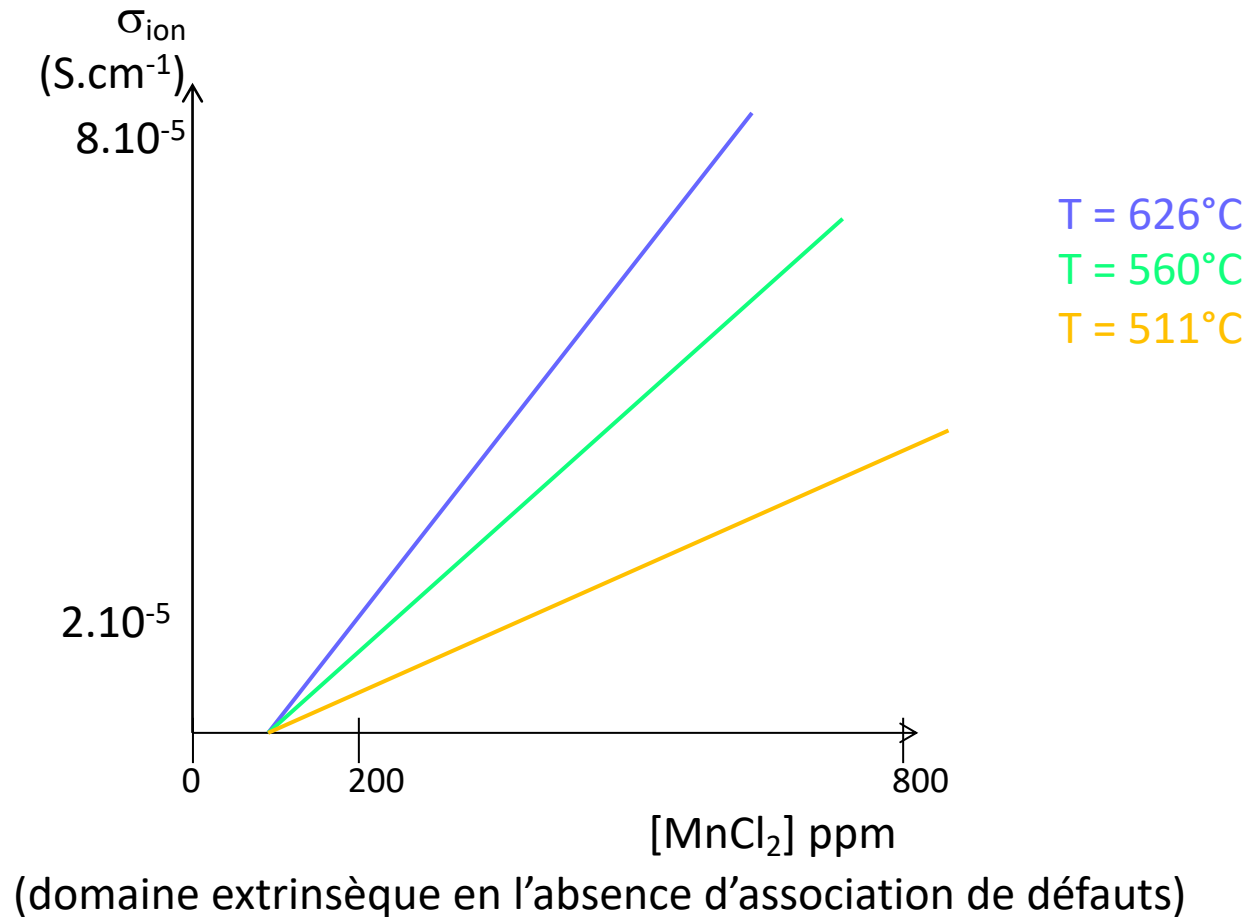
Si [impureté]  $\nearrow$ ,  $\sigma$   $\nearrow$  dans le domaine extrinsèque II (de (1) vers (3)), avec un décalage vers les hautes T.

Mais  $E_a \approx \text{cte}$   $\rightarrow$  même mécanisme.



## 2.3. Quelques exemples sur des cristaux isotropes

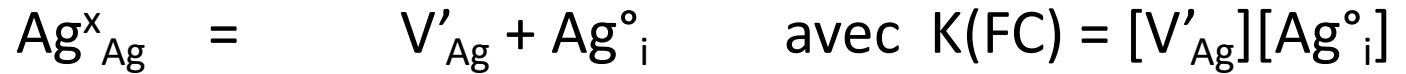
### 2.3.1 Dissolution de $\text{MnCl}_2$ dans $\text{NaCl}$





## 2.3.2. Dopage de AgBr par CdBr<sub>2</sub> et Ag<sub>2</sub>S

- AgBr : Désordre de type Frenkel cationique :



$$\longrightarrow \sigma_t = F(\mu(\text{V}'_{\text{Ag}})[\text{V}'_{\text{Ag}}]_0 + F(\mu(\text{Ag}^\circ_{\text{i}})[\text{Ag}^\circ_{\text{i}}]_0)$$

Dans le domaine intrinsèque,  $[\text{V}'_{\text{Ag}}] = [\text{Ag}^\circ_{\text{i}}] = K(\text{FC})^{1/2} = C_0$

Or  $\mu$  (interstitiel) >  $\mu$  (lacune)\*, avec  $\phi = \frac{\mu_{\text{Ag}^\circ_{\text{i}}}}{\mu_{\text{V}'_{\text{Ag}}}}$

\*Raisons stériques : petits ions en interstitiel et ions plus volumineux en V

$$\longrightarrow \sigma_t = F(\mu(\text{V}'_{\text{Ag}})C_0(1 + \phi))$$

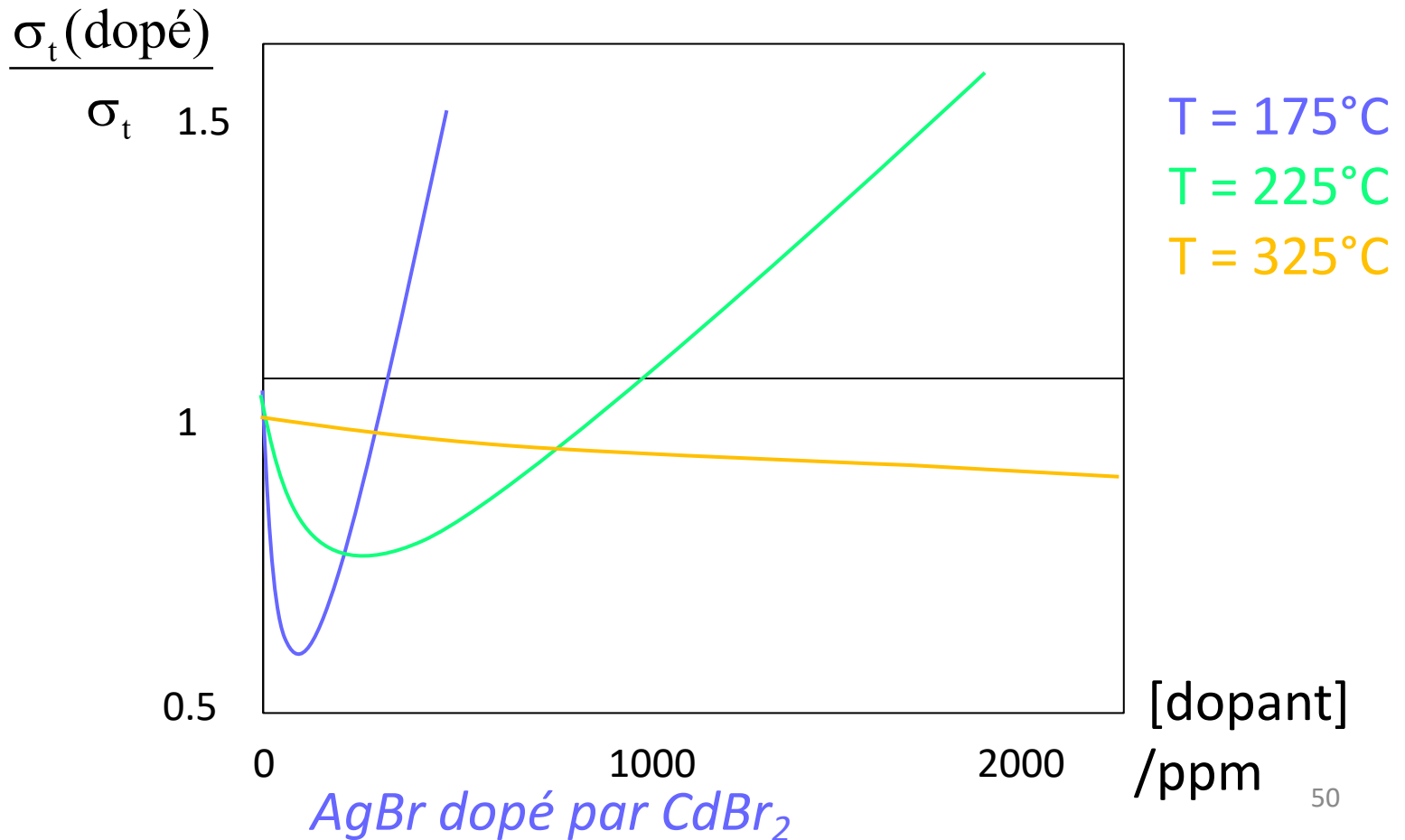
- Dissolution du dopant  $\text{CdBr}_2 = \text{Cd}^\circ_{\text{Ag}} + \text{V}'_{\text{Ag}} + 2\text{Br}^x_{\text{Br}}$

$$\longrightarrow \sigma_t(\text{dopé}) = F((\mu(\text{Ag}^\circ_{\text{i}})[\text{Ag}^\circ_{\text{i}}] + (\mu(\text{V}'_{\text{Ag}})[\text{V}'_{\text{Ag}}]))$$

$$\sigma_t(\text{dopé}) = F(\mu(\text{V}'_{\text{Ag}})([\text{V}'_{\text{Ag}}] + \phi[\text{Ag}^\circ_{\text{i}}]))$$

$$\frac{\sigma_t(\text{dopé})}{\sigma_t} = \frac{([V'_{Ag}] + \phi[Ag^{\circ}_i])}{C_0(1 + \phi)}$$

$$\frac{\sigma_t(C)}{\sigma_t} = \left[ \left( \frac{C}{2C_0} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \left( \frac{C}{2C_0} \right) \frac{\phi - 1}{\phi + 1}$$



### 2.3.3. Exemple 3 : Conductivité d'un cristal fortement dopé (% > 1)

➡ SS d'oxydes de structure du type fluorine de formule générale:

$M^{(IV)}O_2-M^{(II)}O$  et  $M^{(IV)}O_2-M^{(III)}_2O_3$ , Avec

$M^{(IV)}$  : Zr, Hf, Th, Ce, U

$M^{(II)}$  : Ca, Sr

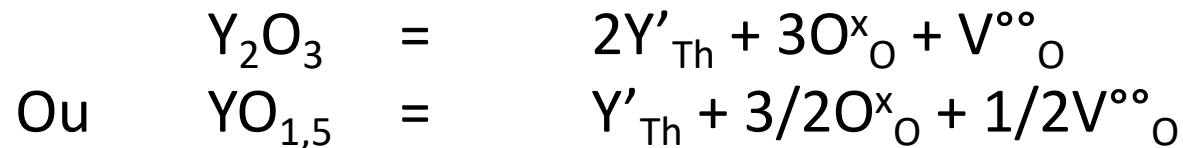
$M^{(III)}$  : Sc, Y, Ln

Oxyde de base:  $MO_2$

Dopant :  $M_2O_3$  ou  $MO$

Ex : dopage de  $ThO_2$  par  $Y_2O_3$

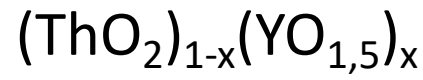
- Réaction de dopage:



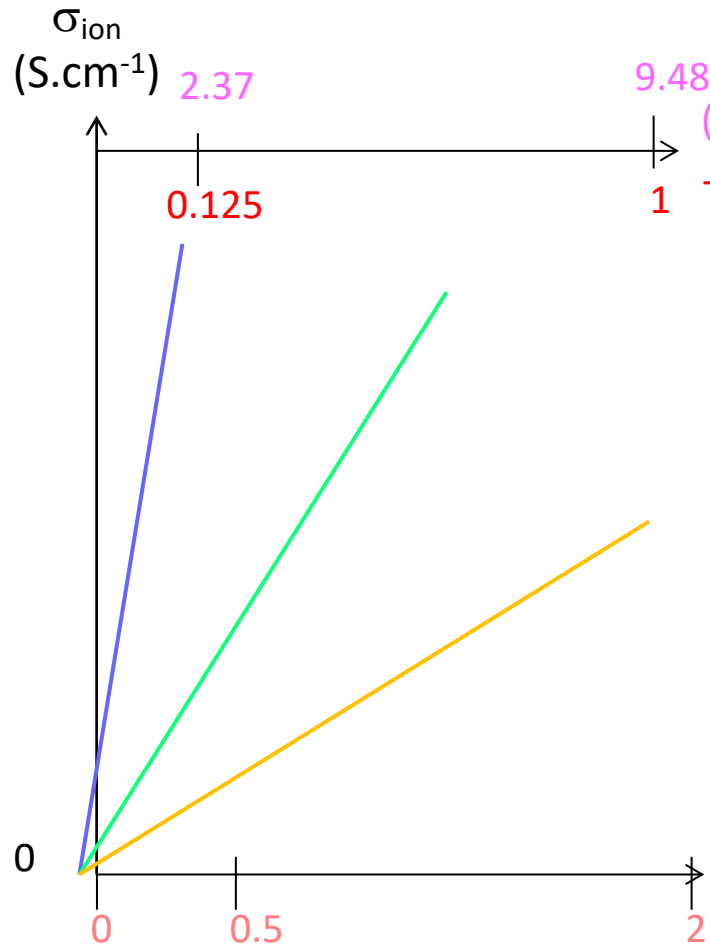
- On montre que les cations restent pratiquement immobiles sur le sous-réseau cfc de la structure fluorine, d'où  $\sigma$  lié au déplacement  $O^{2-}$  par un mécanisme lacunaire ( $t_{ion} = t(O^{2-})$ ).

- Influence du taux de lacunes*

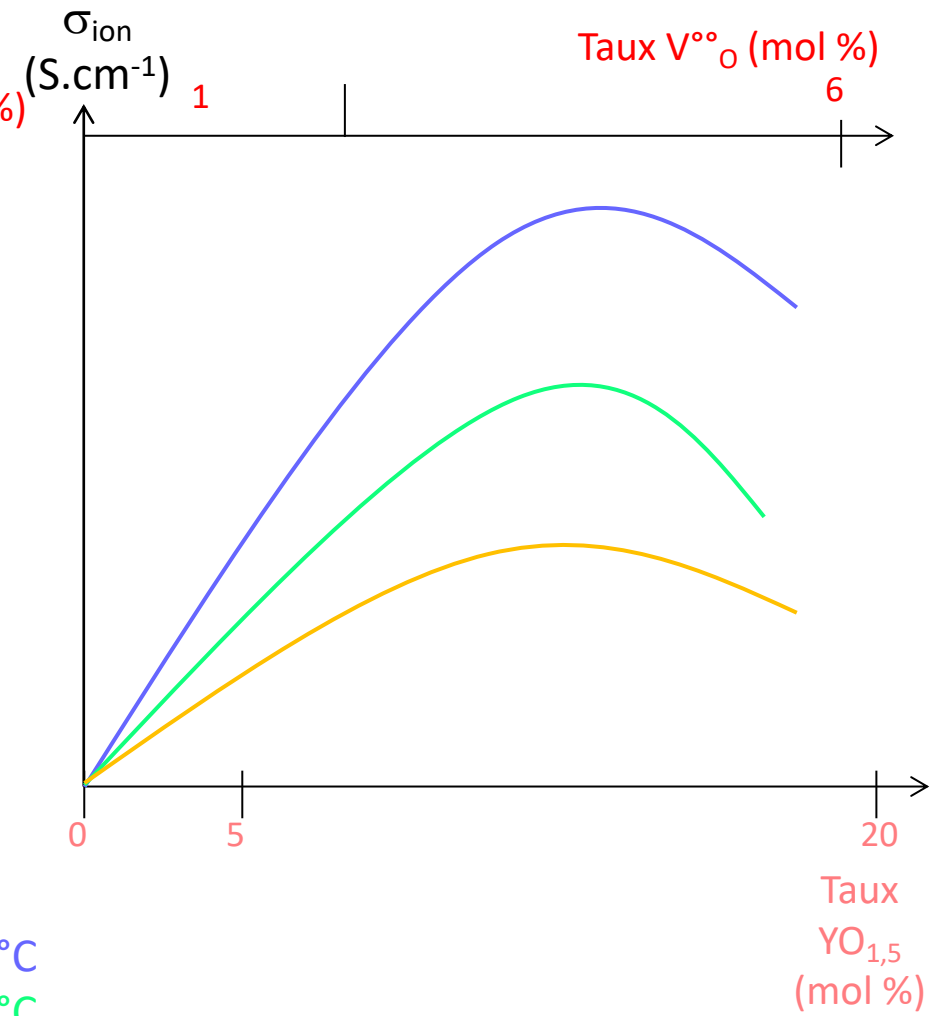
*Phase faiblement dopée ( $x < 0,02$ )*



*Phase fortement dopée ( $x > 0,02$ )*



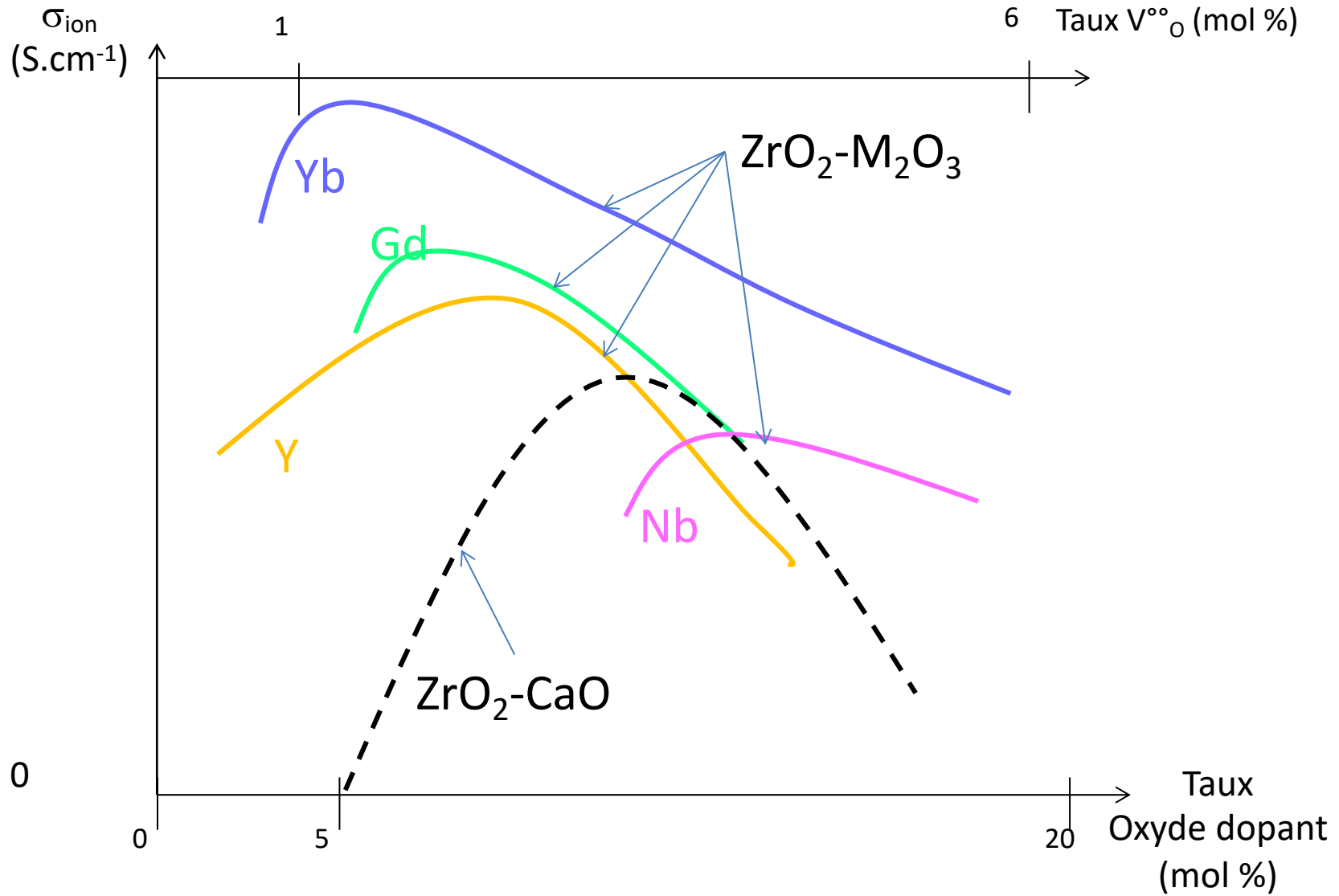
9.48 [V<sup>°°</sup>O]  
(mol.L<sup>-1</sup>) x 10<sup>2</sup>  
1 Taux V<sup>°°</sup>O (mol %)



T = 1388°C  
T = 1262°C  
T = 1045°C

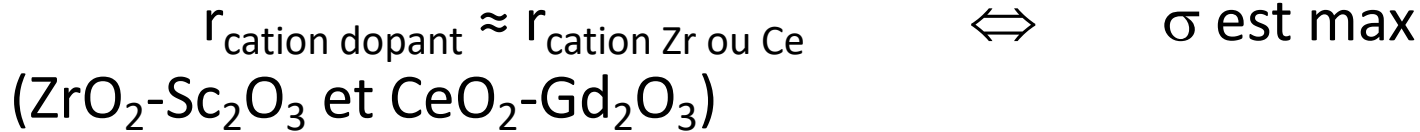
- Influence de la nature du dopant*

T = 800°C

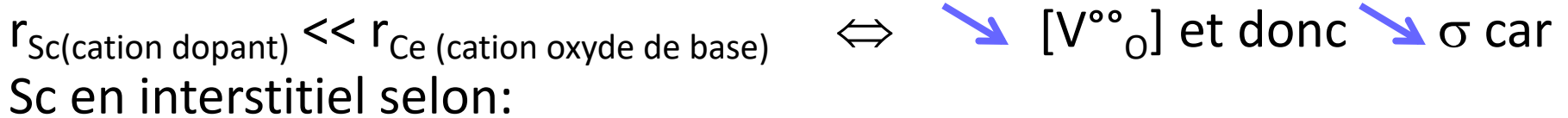


## 2.3.4 Remarques: phases fortement dopées ( $x > 0,02$ )

➔ Systèmes à base de  $ZrO_2$  et  $CeO_2$  :



➔ Systèmes ternaires :  $CeO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$



Ainsi la substitution de la moitié de  $Y_2O_3$  par  $Sc_2O_3$  diminue d'un facteur 30 la conductivité de la solution ternaire à base de  $CeO_2$ .

## 2.3.5 Influence de $P_{\text{gaz}}$ sur la conductivité

- Cristal non stœchiométrique

Soient -  $\delta^{z'}$  (semi-conducteur P) et  $\delta^{z^{\circ}}$  (semi – conducteur N) les défauts ionisés prédominant de degré d'ionisation  $z$  ( $z \neq 0$ )

-  $\varepsilon$  le défaut électronique ( $e'$  ou  $h^{\circ}$ )

Type de semi-conducteur	Défauts chargés prédominants		Electroneutralité
	ioniques	électroniques	
N	$\delta^{z^{\circ}}$	$e'$	$zC_{\delta} = C_{\varepsilon}$
P	$\delta^{z'}$	$h^{\circ}$	$zC_{\delta} = C_{\varepsilon}$

$$\sigma_t = zFC_{\delta}\mu_{\delta} + FC_{\varepsilon}\mu_{\varepsilon} = zFC_{\delta}(\mu_{\delta} + \mu_{\varepsilon})$$

$$\mu_{\varepsilon} \gg \mu_{\delta} \quad \longrightarrow \quad \sigma_t = zFC_{\delta}\mu_{\varepsilon}$$

$\sigma = f(C_{\delta})$  soit  $\sigma = f(P_{\text{gaz}})$  car  $C_{\delta} = f(P_{\text{gaz}})$

bien que  $\sigma$  soit assurée par des défauts électroniques.

# Généralisation

Soit un oxyde présentant un désordre de type Frenkel anionique.

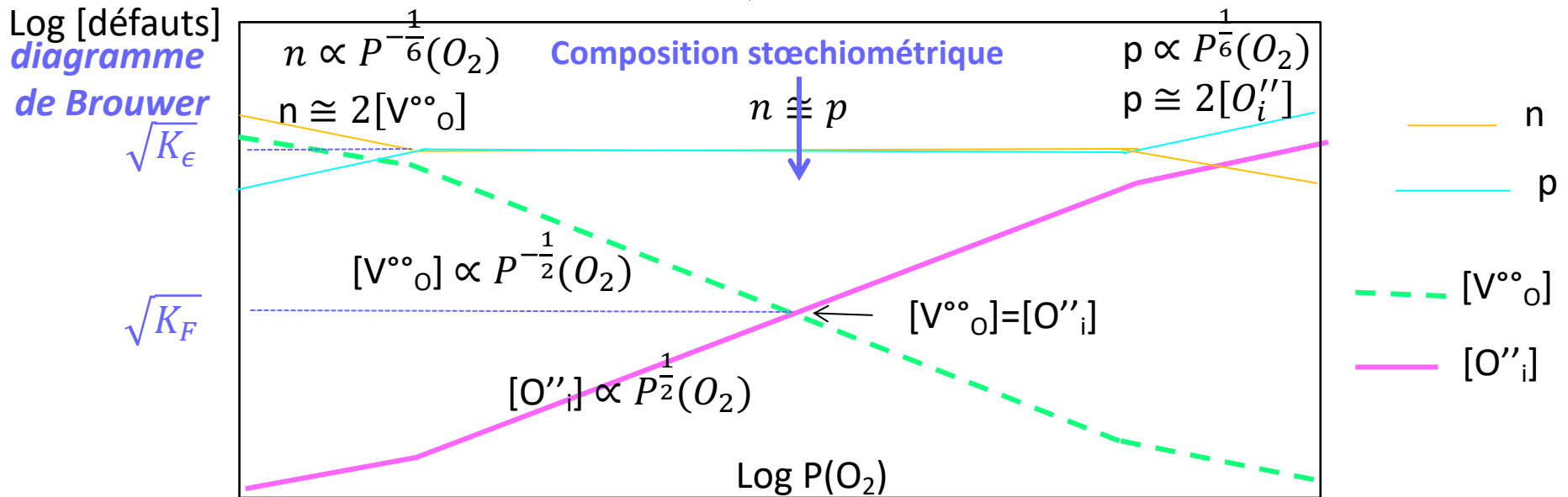
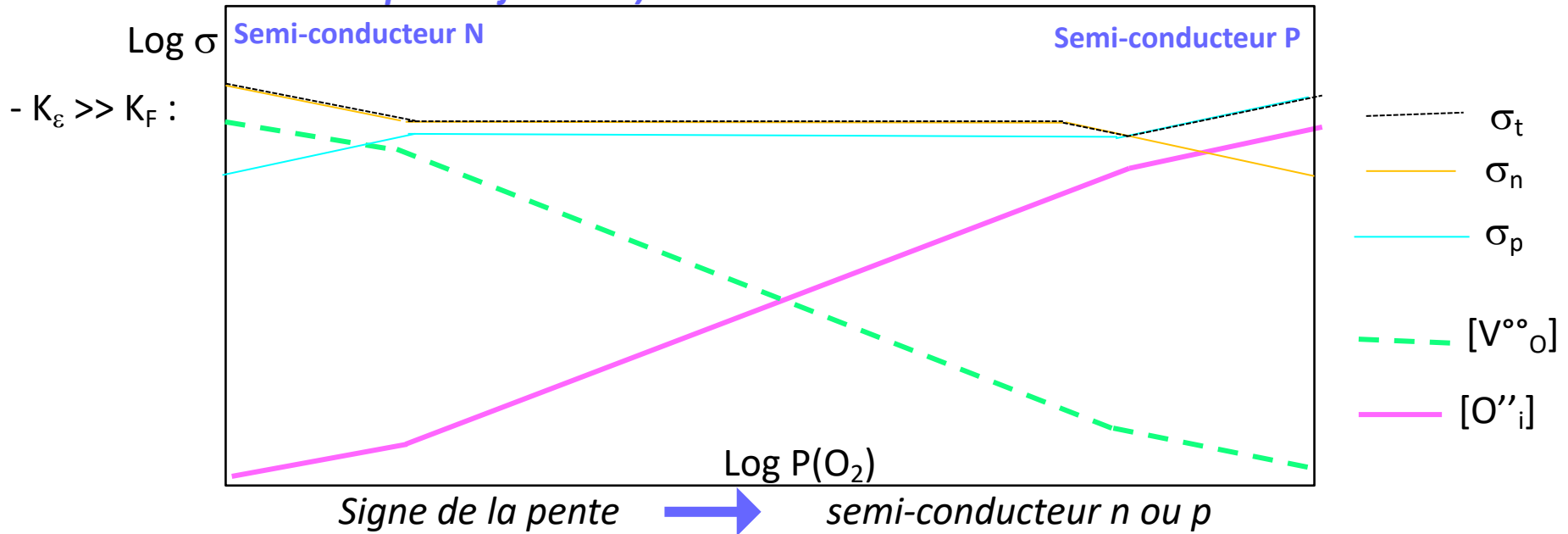
2 cas limites selon les valeurs de  $K_\varepsilon$  et  $K_F$

- $K_\varepsilon \gg K_F$  :

La conductivité est essentiellement électronique dans tout le domaine de  $P_{\text{gaz}}$ .



# Variation de la conductivité électrique avec la pression en dioxygène (composé à conduction électronique majoritaire)



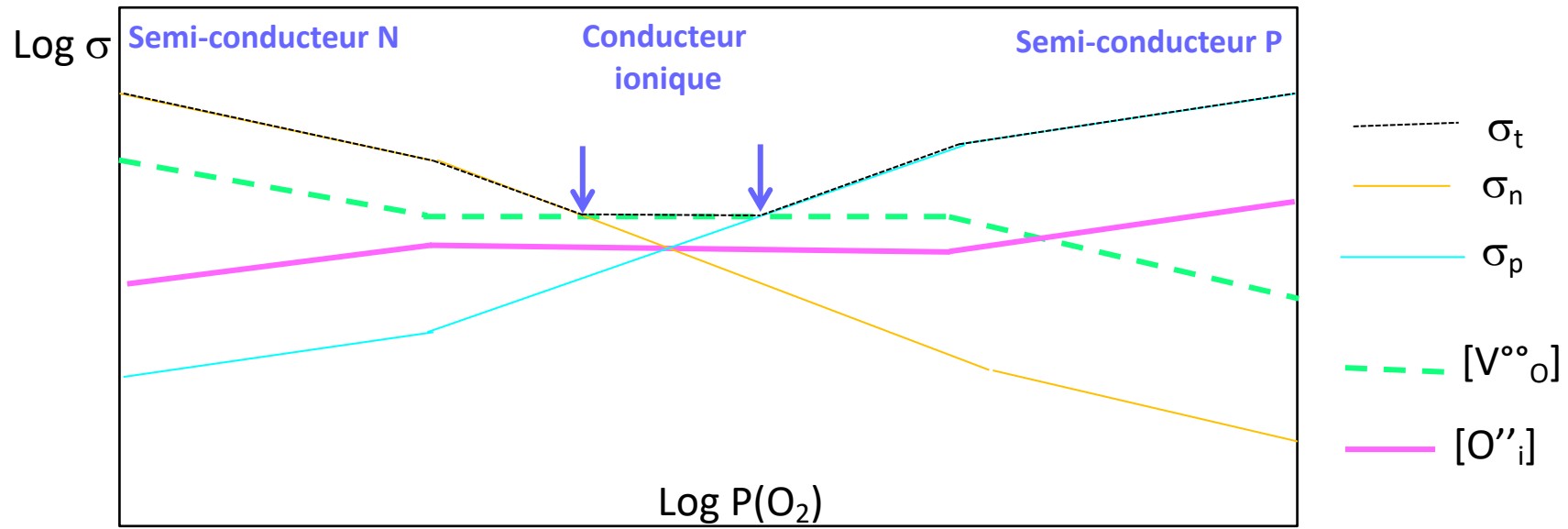
Domaine central ( $n \cong p$ ) la pression de dioxygène est sans influence sur la conductivité

- $K_{\varepsilon} \ll K_F$  :

La conductivité est purement ionique dans un domaine restreint de  $P_{\text{gaz}}$ .

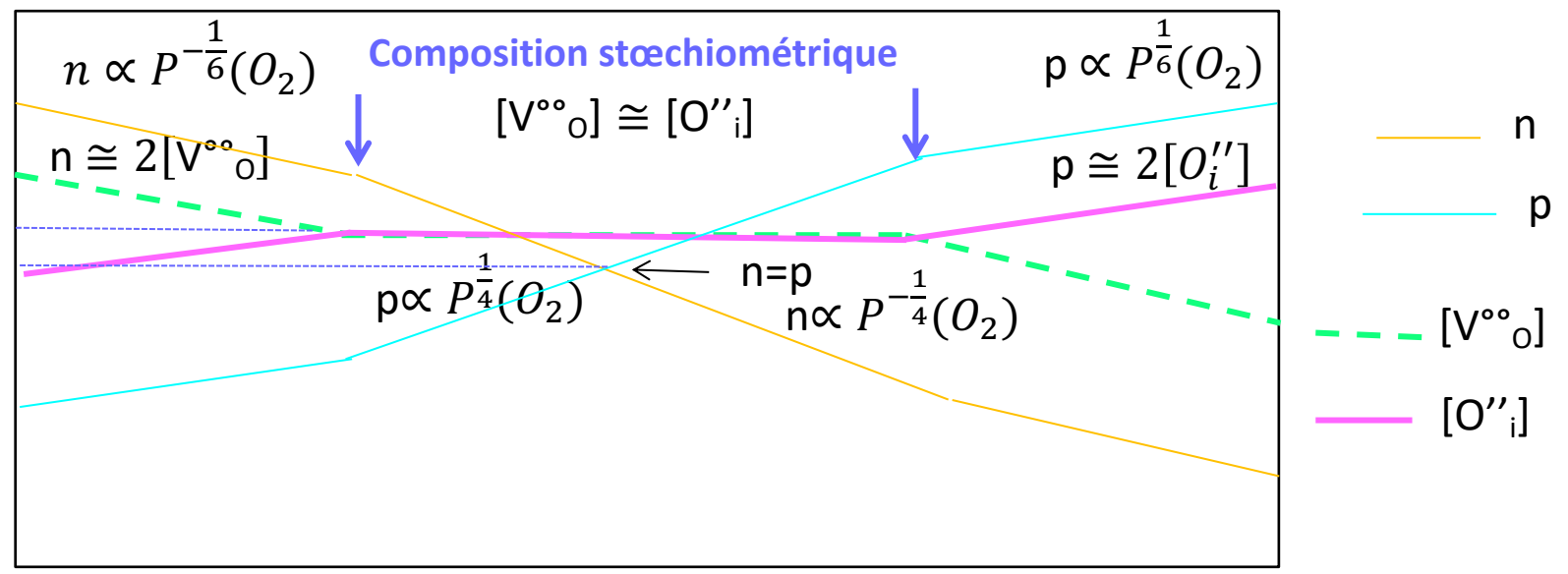
$-K_\epsilon \ll K_F :$

L'oxyde peut présenter une **conductivité ionique appréciable** dans un large domaine de P.



Log [défauts]  
*diagramme de Brouwer*


$\sqrt{K_F}$   
 $\sqrt{K_\epsilon}$



Dans le domaine où la conductivité est essentiellement ionique, la pression de  $O_2$  est sans influence

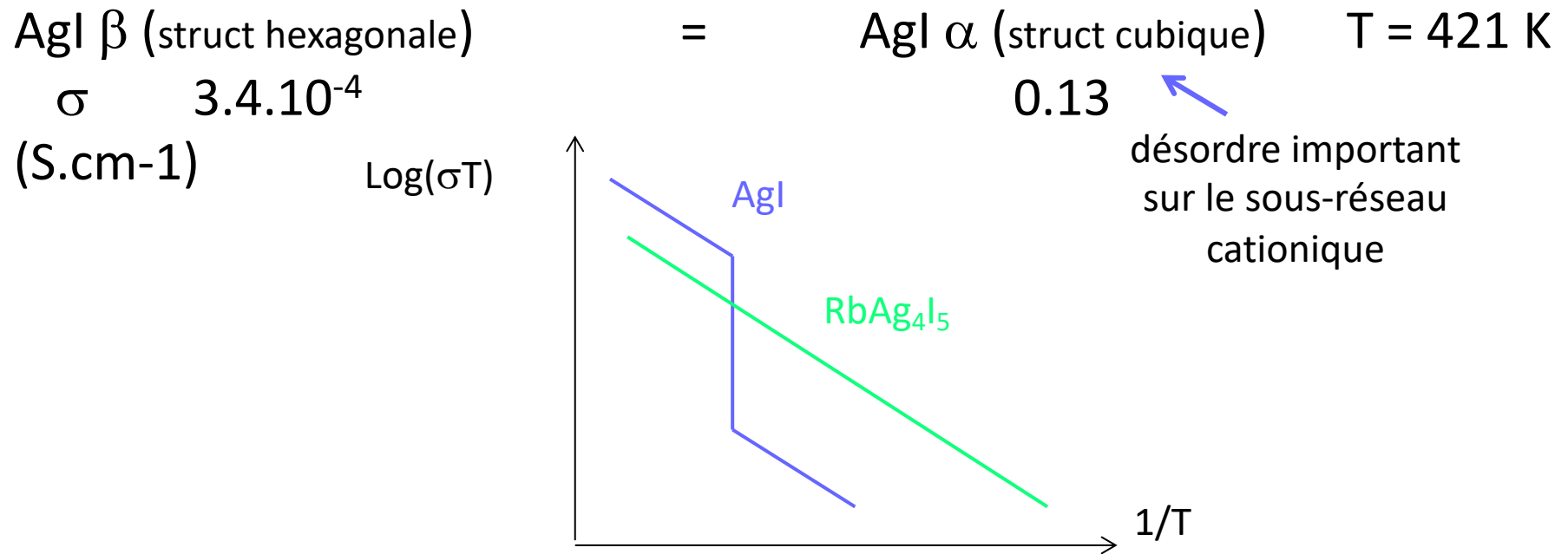
## 2.4. Cristaux anisotropes

$$\sigma = f(\text{orientation du cristal p/p } \vec{E})$$
$$E_a \neq f(\text{orientation du cristal})$$

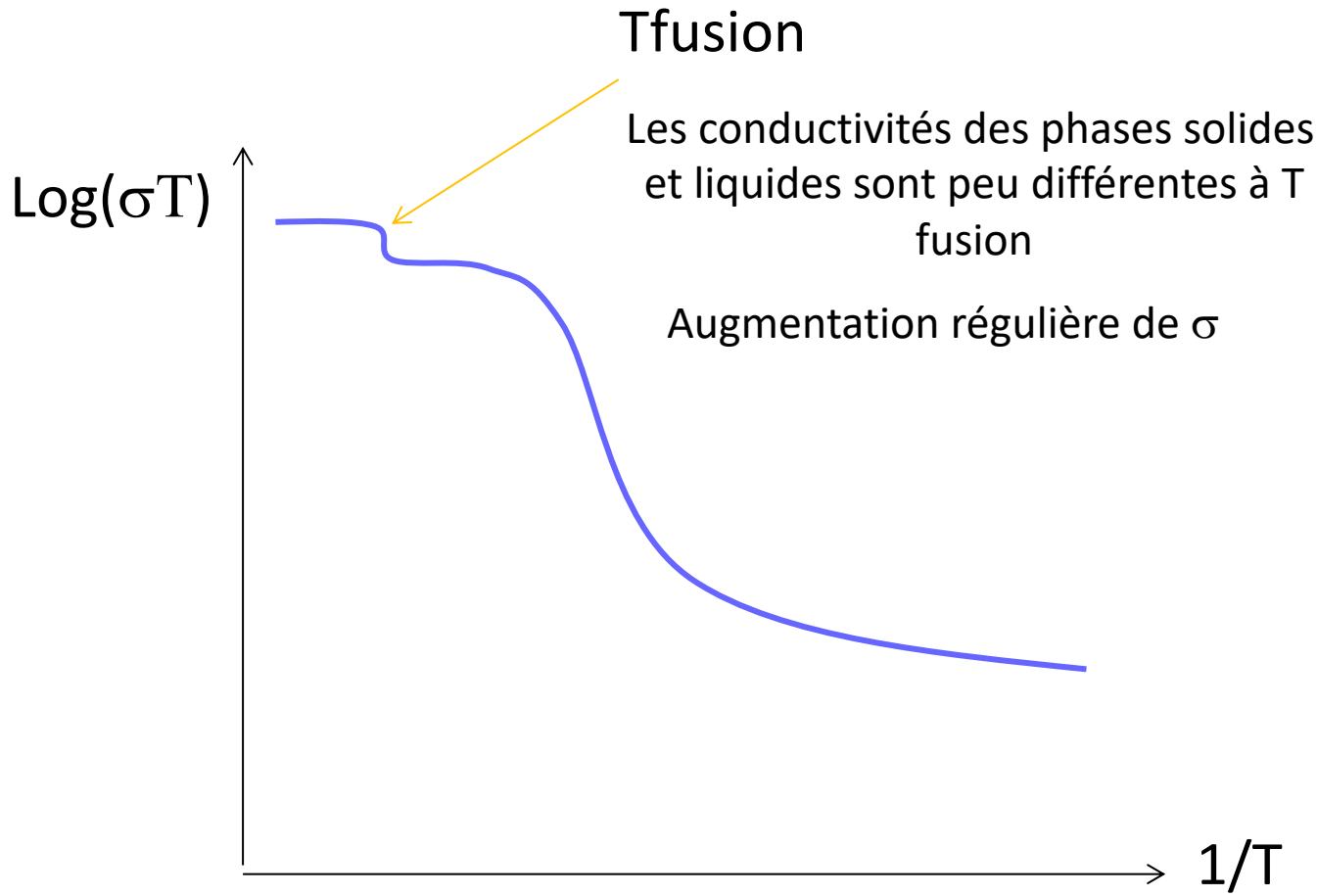
 Monocristaux de taille importante et convenablement orientés : études peu courantes ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\beta$ )

## 2.5. Superconducteurs ioniques: $\sigma$ (T= 293 K) $> 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$

- **Type I** : Conducteurs ioniques normaux : halogénures alcalins et alcalino-terreux ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ )
- **Type II** : Cristaux avec une augmentation brusque de  $\sigma$  suite à une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre ( $\text{AgI } \alpha$ ,  $\text{BaCl}_2$  et  $\text{SrBr}_2$ )  
 ➔  $\Delta S$  à la transition est voisine de celle observée à la fusion .




- **Type III** : transition diffuse (2<sup>nd</sup> ordre, donc sans changement de symétrie du cristal) avec  $\Delta S$  et  $C_p$  max  
( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )



Les superconducteurs ioniques de type II et III : T élevées, au-dessus des transitions structurales.

Aujourd'hui, on cherche donc à

- stabiliser à T ordinaire des structures favorables à la superconduction
  - i) Des substitutions cationiques
  - ii) Des substitutions anioniques
  - iii) Des substitutions mixtes
- synthétiser des composés à sous-réseau ionique partiellement occupé : conducteurs par ions alcalins (Li ou Na)
  - i) sous-réseau anionique fixe (rigidité et structure cristalline)
  - ii) sous-réseau cationique avec  $n_{\text{sites occupables/cation}} > n_{\text{cation}}$   
 Ea faible pour passage d'un site à l'autre.

### 3 – Transport ionique dans les électrolytes solides amorphes : modèle du volume libre

- SS vitreuses minérales : verres conducteurs ioniques et composés à base de dopage du réseau vitreux
- SS organo-minérales à conduction ionique : polymères électrolytes



### 3.1. Les solutions solides vitreuses minérales

➡ Polymérisation en chaînes de certains composés : oxydes d'éléments de valence comprise entre 3 et 5, avec des chaînes covalentes solides par ponts O.

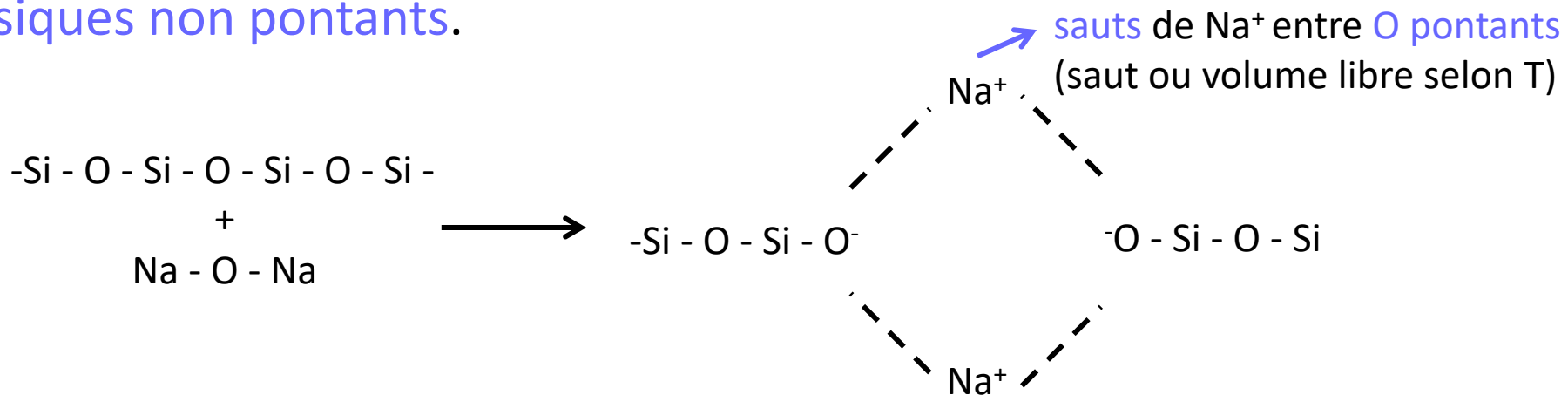
Réseau vitreux ➡ Chaînes désordonnées dont l'occupation de l'espace crée des volumes inoccupés.

- A HT (proche  $T_{\text{fusion}}$ ) : espaces libres ➡ mouvements locaux des chaînes.
- $T \searrow \Leftrightarrow$  amplitude des mouvements locaux  $\searrow$  jusqu'à 0.  
➡ vibration des atomes.
- **Température idéale de transition vitreuse  $T_0$** 
  - $T < T_0$  : Réseau vitreux désordonné rigide (**modèle du saut activé**)
  - $> T_0$  : ( $> T_g$ ) Transport ionique facilité par le mouvement local des chaînes (**modèle du « volume libre »**)

### 3.1.1. Les verres conducteurs ioniques


➔ Phases complexes à base d'oxydes, sulfures et halogénures d'éléments présentant des états d'oxydation stables.

- **Formateur de réseau** ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeS_2...$ )  $\Rightarrow$  Chaînes polymères constituant un réseau mono, bi ou tridimensionnel.
- **Modificateur de réseau** : même centre basique (O, S, F...) que le formateur, associé à acide de Lewis faible ( $Na_2O$ ,  $Li_2S$ ,  $CaF_2$ )
  - $\Rightarrow$  absence de polymérisation
  - $\Rightarrow$  coupure des chaînes du formateur avec création de **centres basiques non pontants**.



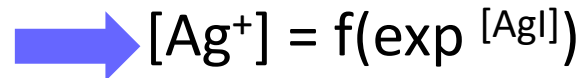
➔  $\sigma$  ionique est **sélective** par la **nature** des ions du **modificateur**.

### 3.1.1. Les composés à base de dopage du réseau vitreux

Dissolution dans la phase minérale vitreuse d'un composé qui se dissocie facilement  $\Rightarrow$  [porteurs ioniques] 

Exemple:

Dopage de  $\text{AgPO}_3$  par  $\text{AgI}$



## 3.2 – Les solutions solides organo-minérales à conduction ionique (polymères électrolytes)

➡ Dissolution d'un sel minéral dans un polymère organique.

Exemple: LiI, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ou LiSCN dans POE (polyoxyde d'éthylène).

- $\epsilon$  élevée du solvant polymère
- Fort pouvoir donneur des atomes de la chaîne macromoléculaire
- Bon pouvoir accepteur du polymère (acidité)
- Dissociation aisée du sel
- Dureté du cation  $\approx$  dureté de l'atome donneur du polymère (O dans POE)

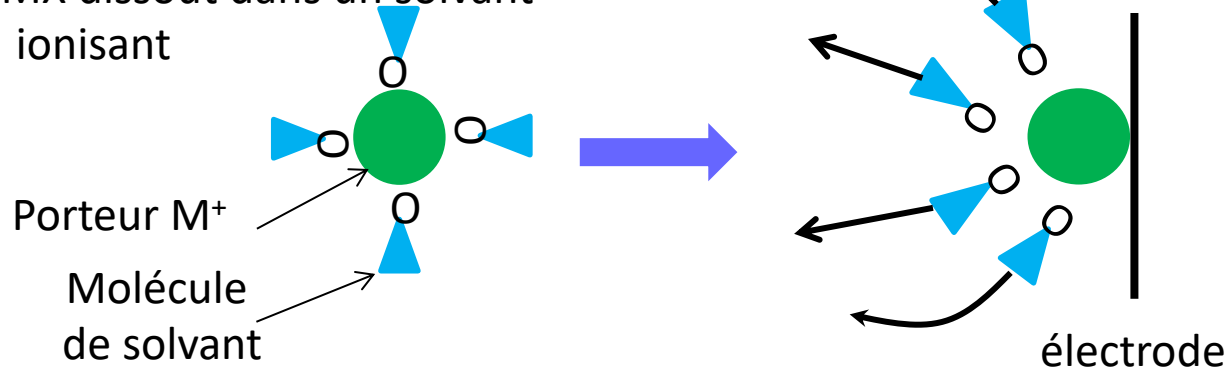
➡ Sels porteurs d'anions volumineux (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi:

Faible pouvoir solvatant du polymère et effet plastifiant sur les polymères semi-cristallins (retard de la recristallisation de l'électrolyte).

⇒ Phases amorphes

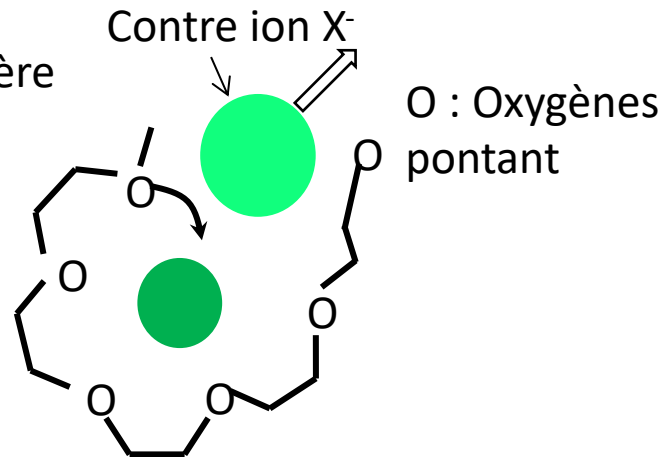
# Solvation et déplacement des porteurs $M^+$ dans une solution liquide (1) et un polymère (2)

1) Sel MX dissout dans un solvant liquide ionisant



Désolvatation préalable à la décharge du porteur sur une électrode

2) Sel MX dissout dans un polymère solvatant ionisant



Insertion du porteur  $M^+$  dans les chaînes  
↓  
séparation du couple  $M^+-X^-$

Participation de l'anion et du cation du sel au transport  
= électrolytes liquides      ≠ électrolytes vitreux

## Remarque :

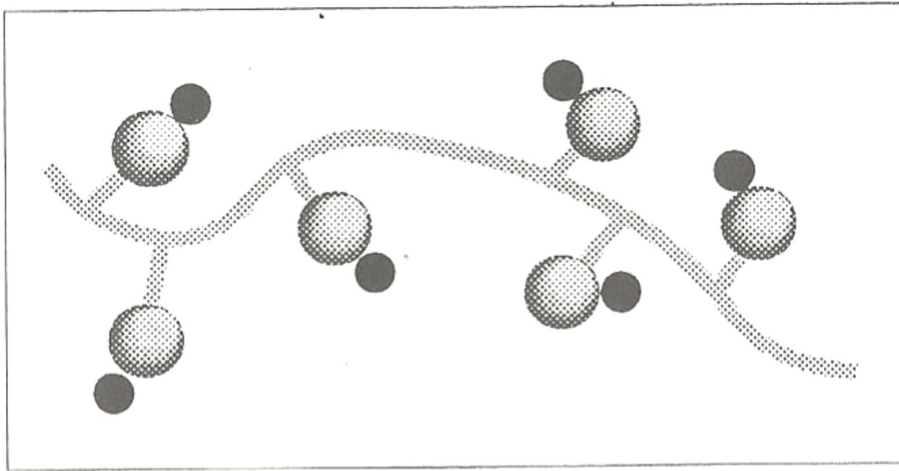
Solutions de cations de  $q > 1 \Rightarrow \sigma$  faible car trop fortes interactions avec les groupements solvatants des chaînes

➡ Complexation du cation  $\Rightarrow$  anion de charge faible :

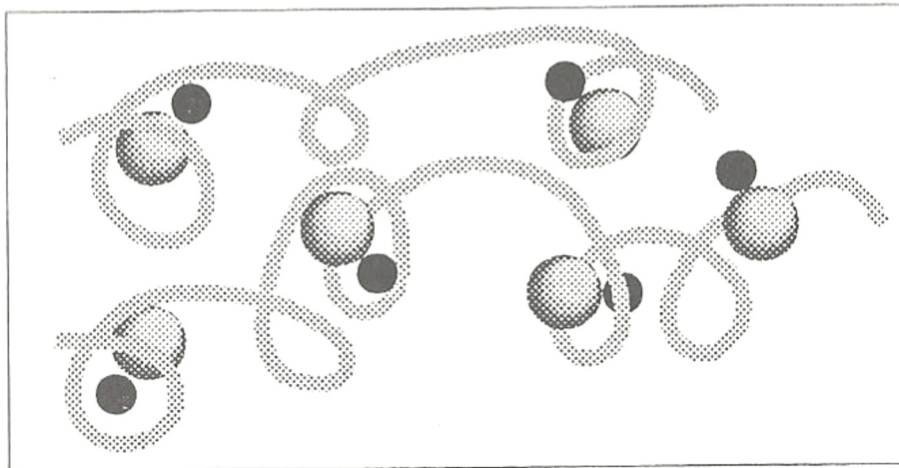


## 3.3 – Mécanismes de transport dans les électrolytes solides amorphes

*Représentation schématique de la structure des électrolytes amorphes*



Groupements ionisables liés par covalence à la chaîne macromoléculaire  
(oxydes modificateurs des verres minéraux, ex :  $\text{AgPO}_3$ )



Groupements ionisables liés par interactions faibles avec la chaîne macromoléculaire  
(halogénures dissous dans le polyoxyde d'éthylène LiI-POE ou dans un verre d'oxyde AgI- $\text{AgPO}_3$ )



2 types de mécanismes de déplacement:

∇ origine des porteurs et nature du milieu

- Transport **activé** : déplacement du porteur dans un réseau considéré comme rigide.
- Transport **assisté**,  $\tau_{\text{saut élémentaire}} \approx \tau_{\text{déformations locales matrice solvatante}}$

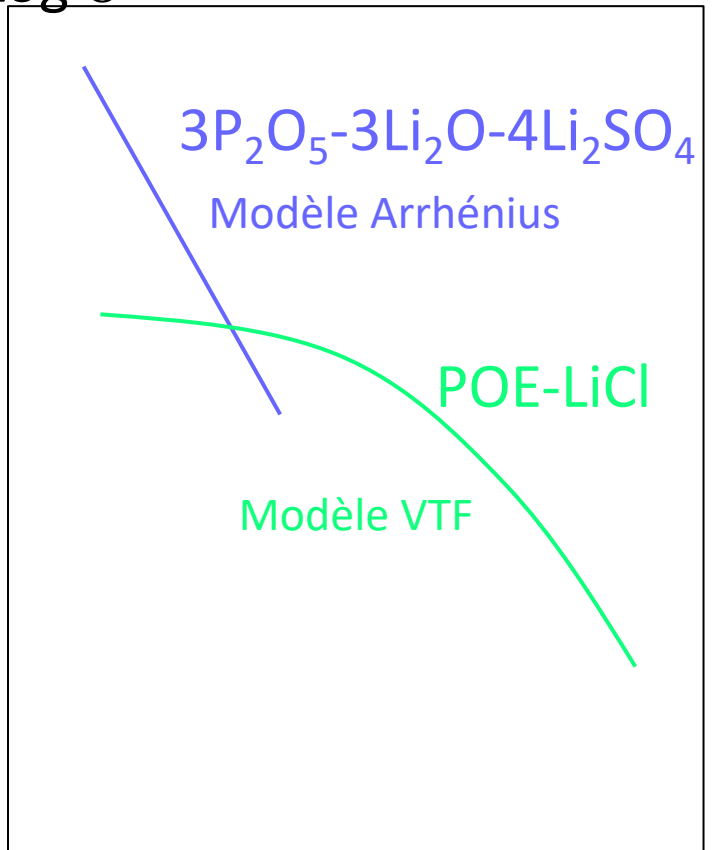
Evolution de  $\sigma$  avec T pour chaque mécanisme:

- Composé à réseau fixe :  $\sigma_{ion} = A \exp(-B / RT)$  (**modèle Arrhénius**)
- Composé à réseau « mobile » :  $\sigma_{ion} = A' \exp(-B / R(T - T_0))$  (**modèle VTF: Volger-Talmman-Fulcher**)

$T_0$  ( $T_g - T_0 \approx 50K$ ): obtenue par ajustement des courbes théoriques avec les points expérimentaux.

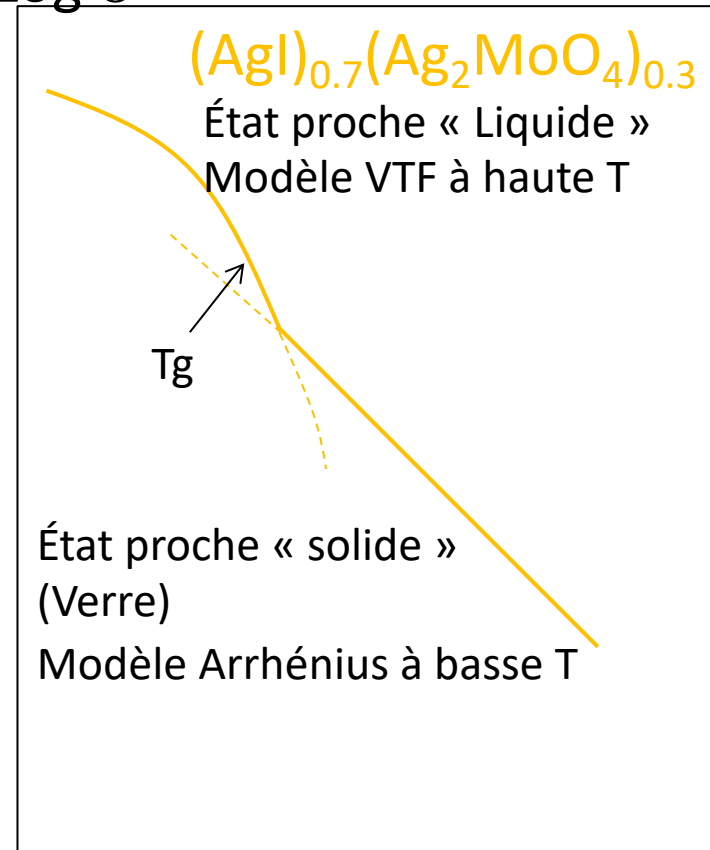


Log  $\sigma$




$1/T$

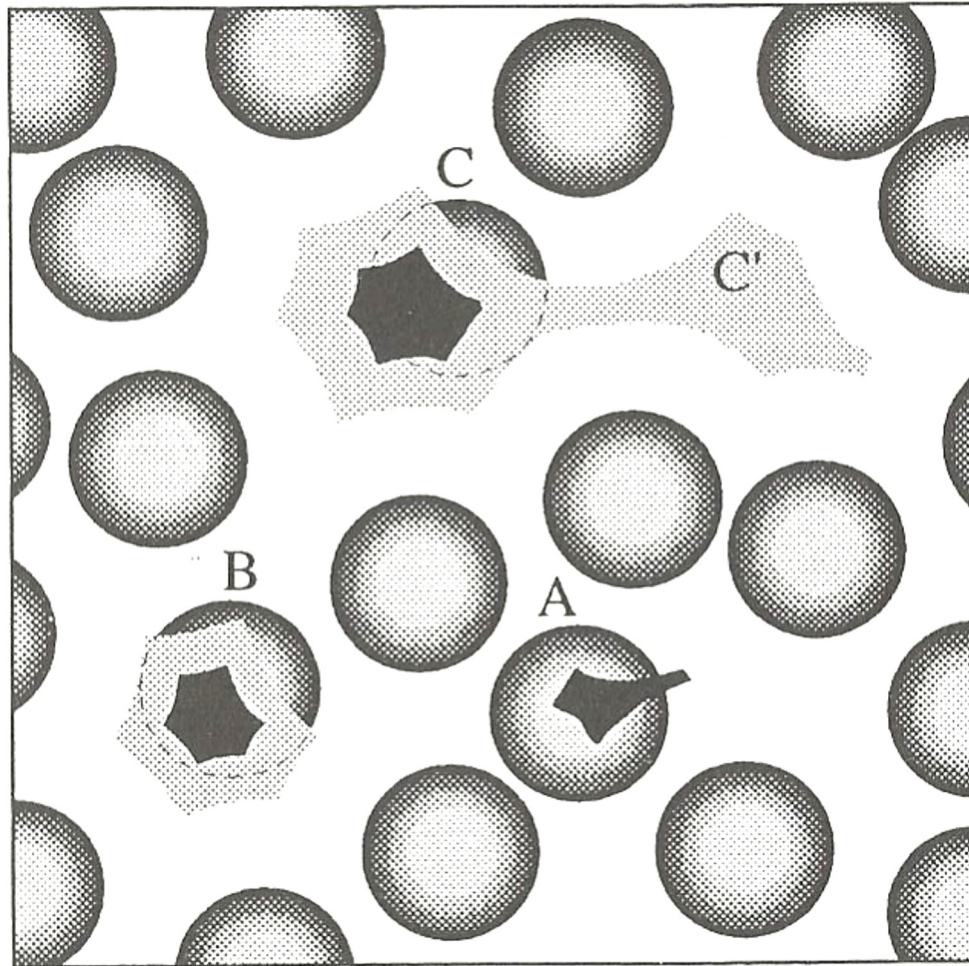
Log  $\sigma$



$1/T$

### 3.4. Modèle du volume libre

- A chaque unité structurale (atome ou segment de chaîne), on associe un **volume  $v$**  représentatif de l'enveloppe des déplacements de son centre géométrique.
- $V \geq V_c$ , avec  $(v - v_c) = v_l$   volume libre = **accessible** à une espèce mobile et susceptible d'être **redistribuée sans apport d'énergie supplémentaire**.
- Le **déplacement** d'une unité structurale est possible quand sa cage acquiert un **volume libre suffisant**, supérieur à sa valeur minimale ( $v_l^*$ ).
- A  $T$  fixée, le volume libre fluctue sans apport d'énergie autour d'une **valeur moyenne qui s'annule à  $T_0$**  et varie linéairement avec  $T$  on montre :  $\bar{v}_l = v_0 \Delta \alpha (T - T_0)$   
où  $\alpha$  = coefficient de dilatation du volume libre.



*Représentation schématique en 2D du volume libre pour un ensemble d'unités structurales identiques et sphériques*

- Probabilité de déplacement d'une particule ou segment de chaîne ou d'ion = probabilité pour que  $v_1 > v_1^*$  :

$$p = \exp(-v_1^* / \bar{v}_1)$$

$$p = \exp\left(-\frac{v_1^*}{v_0 \Delta \alpha (T - T_0)}\right) = \exp\left(\frac{-E}{R(T - T_0)}\right)$$

où  $E = Rv_1^* / v_0 \Delta \alpha$  (dimension d'une énergie)

➡ Probabilité de déplacement d'une espèce ↘ si T ↘

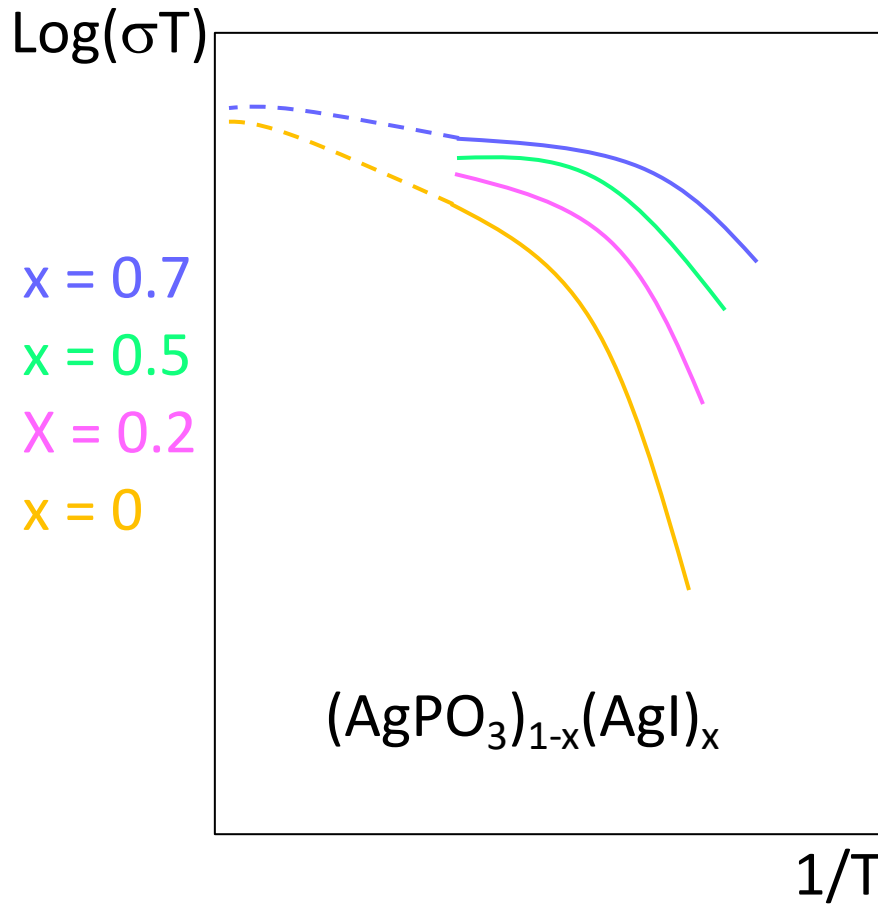
➡ Probabilité = 0 à  $T = T_0 \Rightarrow$  l'espèce mobile n'attend plus la formation d'un volume libre favorable, mais « force » le passage à travers le milieu figé.

- Evolution de  $\sigma$  avec T

$$\sigma_{\text{ion}} = A' \exp(-B' / R(T - T_0))$$

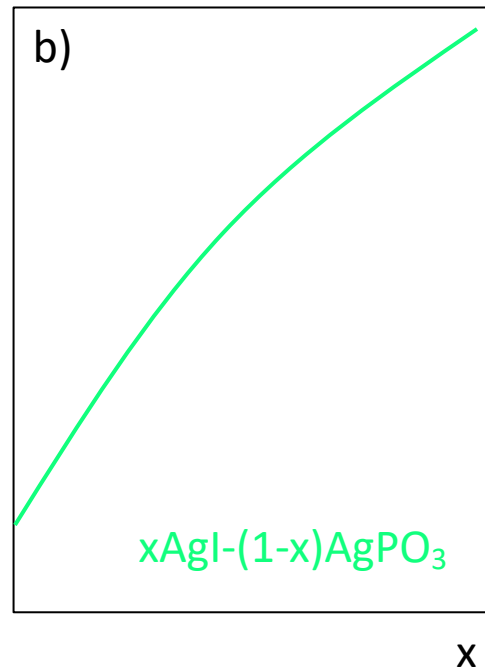
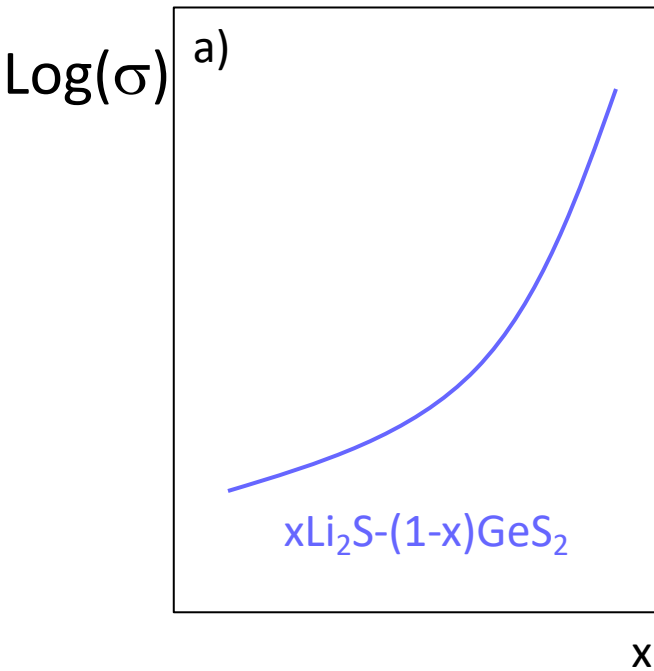
- Evolution de  $\sigma$  avec la composition de la phase amorphe

➡ Un seul type de défauts responsable du transport des atomes chargés : les paires interstitielles.



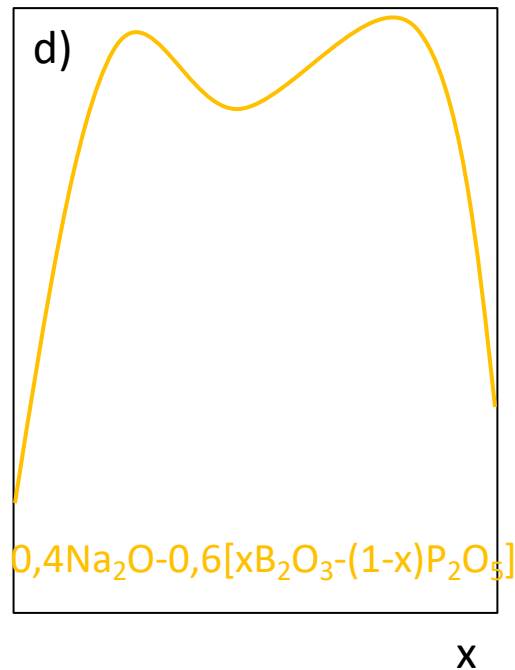
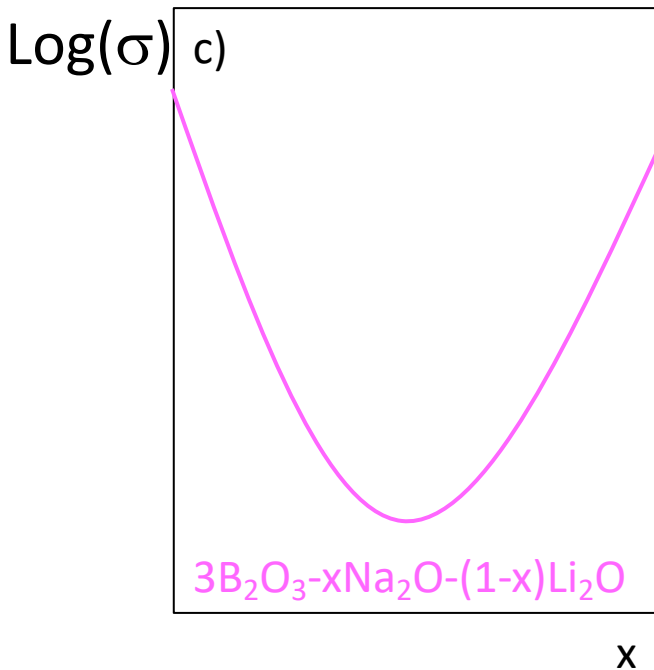
A T fixée,  $\sigma$  dépend de  $\Delta G_f$  (paire interstitielle) et de [constituants ionisables]

- $\sigma \nearrow \Leftrightarrow x \nearrow$   
(effet d'autant plus marqué à BT)
- A BT, les courbes  $\sigma$  s'écartent avec la composition du système.



a) Impact de la teneur en modificateur

b) Impact de la teneur en sel halogéné dopant



c) Effet mixte d'alcalin

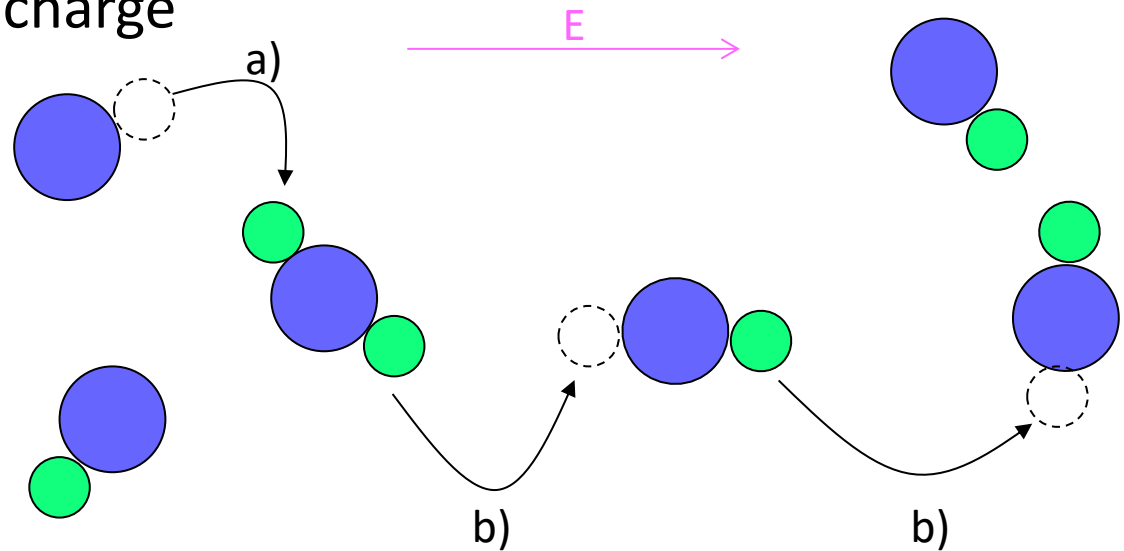
d) Effet mixte d'anion

### 3.5. Modèle du saut « activé »

➡ Idem cas des solides ioniques cristallisés, sauf que dans les systèmes amorphes, la constante diélectrique  $\epsilon$  du milieu est très faible  $\Rightarrow$  les espèces chargées susceptibles de se mouvoir sont fortement liées.

Mécanisme de conduction en 2 étapes :

- Formation d'un défaut chargé
- Migration de ce défaut



*Mécanisme de déplacement du type interstitiel indirect dans un verre à conduction ionique*

Les mêmes lois d'expressions de la conductivité que pour les cristaux ioniques sont applicables

## Chapitre 3

Méthodes et techniques de mesure des grandeurs de transport électrique dans les phases iono-covalentes

 Mesures électriques



# 1 – Conductivité électrique totale

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$$

2 méthodes de mesure de R :

- Mesures **en courant continu** (méthodes potentiostatiques) à 2 électrodes.
  - peu fiables et donc peu usitées (loi d'ohm non applicable car parasites : surtensions, polarisation de charges d'espace aux électrodes...).
  - palliatif : technique des 4 points, mais difficultés pratiques.
- Mesures **en courant alternatif** : **Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC)**: échantillon placé entre 2 électrodes et soumis à une tension alternative (AC) variable de faible amplitude.

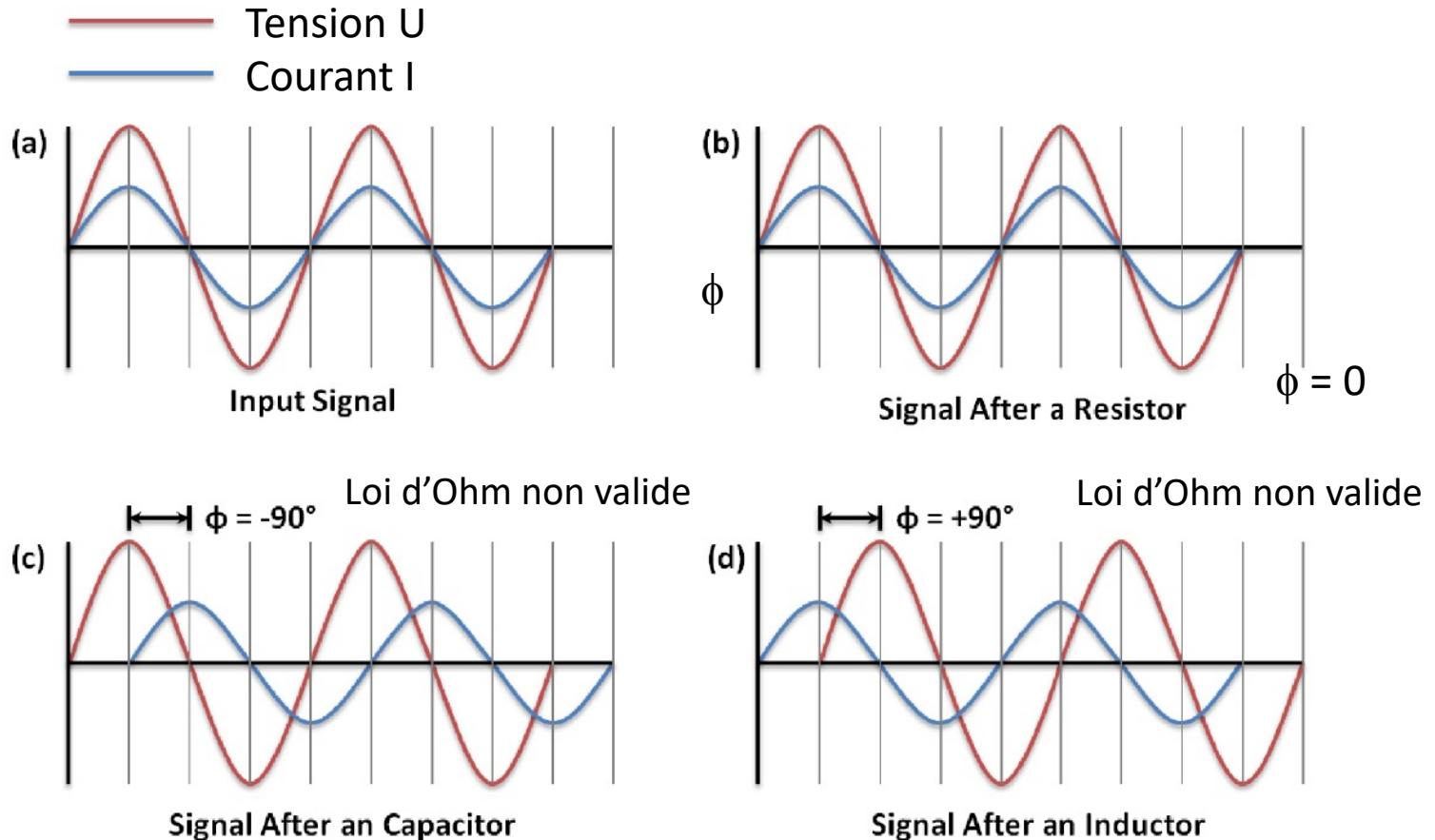
# 2 – La Spectroscopie d'Impédance Complexe : SIC

## 2.1. Principe

- Mesure de  $Z$  (Impédance) = Equivalent AC de  $R$  en circuit DC

➡ Circuit DC, loi d'Ohm :  $R = U/I = \text{cte}$ , car  $U$  et  $I$  en phase

➡ Circuit AC, loi d'Ohm non valide : déphasage ( $\phi$ ) entre  $U$  et  $I$

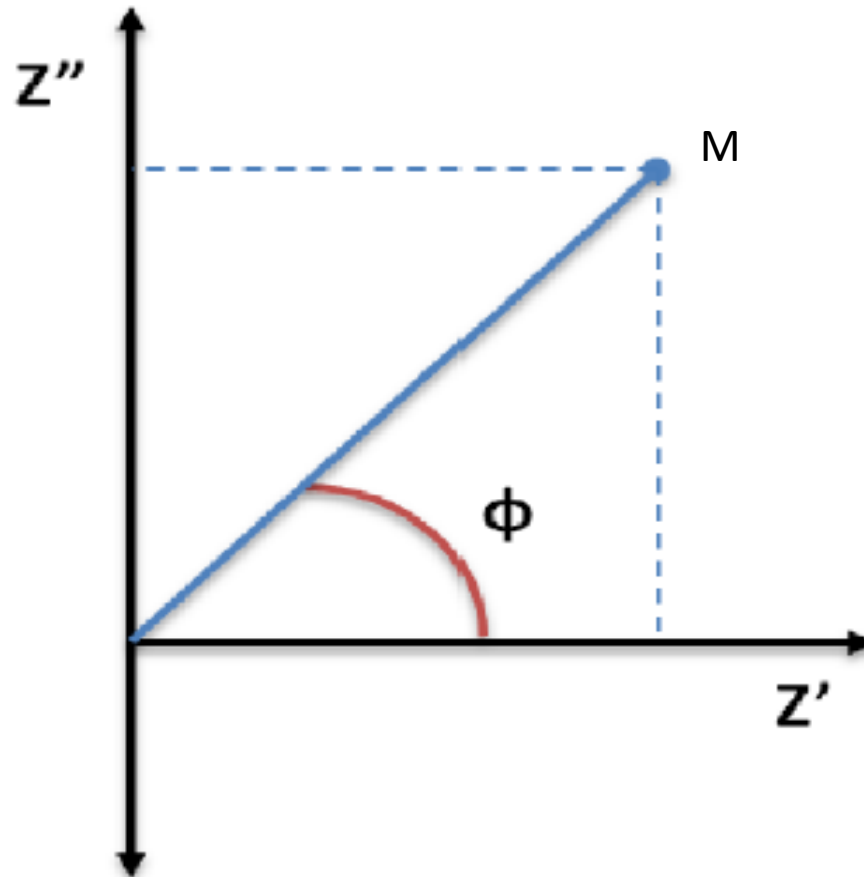


AC phase diagrams of current and voltage in the input signal (a), and after passing through a resistor (b), a capacitor (c) and an inductor (d).

➔ Pour tenir compte du déphasage  $\Rightarrow$  impédance complexe électrique  $Z$ .

$$Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z)$$

$$= Z' + iZ''$$

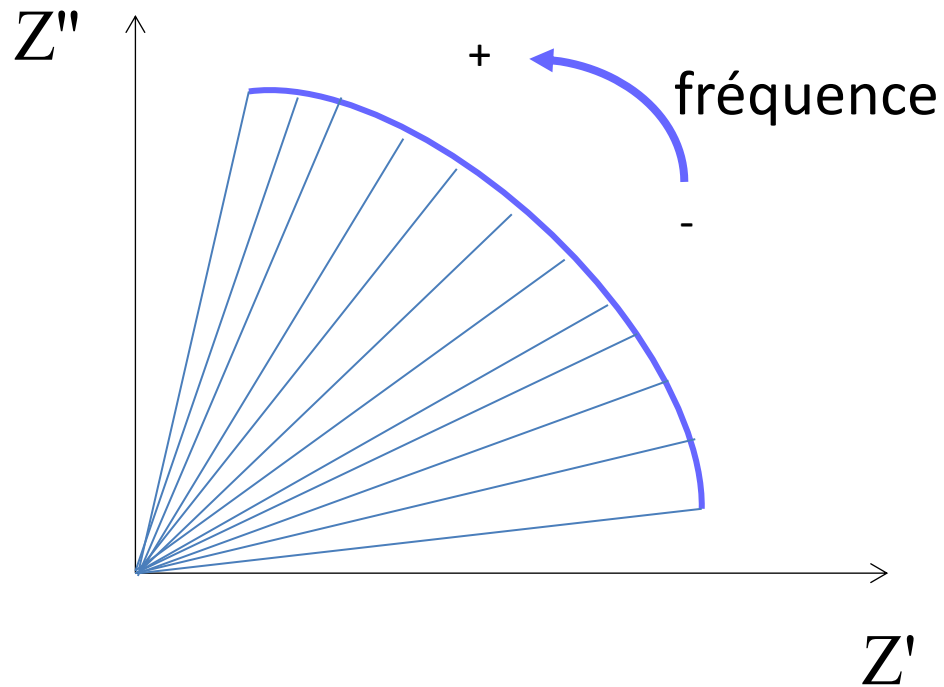


$$Z' = |Z| \cos(\phi)$$

$$Z'' = |Z| \sin(\phi)$$

*Représentation Nyquist pour un point de mesure de  $Z$  en courant alternatif pour 1 valeur de la pulsation  $\omega$  ou fréquence  $F$*

➔ Si  $\omega$  évolue, l'extrémité M du vecteur impédance  $Z$  décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.



*Composantes réelles et imaginaires des vecteurs d'impédance dans le plan complexe pour différentes valeurs de  $\omega$  ou  $F$*

➡ Pour déterminer quels types de circuits électriques contribuent à un vecteur donné ( $F = \text{fixé}$ ), on somme les contributions individuelles de chaque élément sachant que :

- Impédances  $Z_k$  en **série** :

$$Z_{\text{total}} = \sum_k Z_k$$

- Impédances  $Z_k$  en **parallèle** :

$$\frac{1}{Z_{\text{total}}} = \sum_k \frac{1}{Z_k}$$

➡ Il faut connaître l'impédance de chaque circuit élémentaire 85

- **Résistance:**  $\phi = 0$ ,  $Z'' = 0$  et indépendant de  $\omega$

$$Z_R(\omega) = R$$

- **Capacité :** U est déphasé de  $90^\circ$  par rapport à I, pour garder le rapport constant entre U et I on a :

$$Z_C(\omega) = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{U_0 \omega C \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})} = \frac{\sin(\omega t)}{\omega C \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})}$$

En considérant les coordonnées polaires  $Z_C(\omega) = \frac{1}{\omega C} \exp\left(-i \frac{\pi}{2}\right)$

et en appliquant la loi d'Euler :  $a \exp(ix) = a \cos(x) + ai \sin(x)$

$$\text{alors } Z_C(\omega) = \frac{1}{\omega C} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + \frac{-i}{\omega C} \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$Z_C(\omega) = 0 - i \frac{1}{\omega C}$$

→ } dépendant de  $\omega$   
 → }  $|Z|$  et  $\phi = f(\omega)$

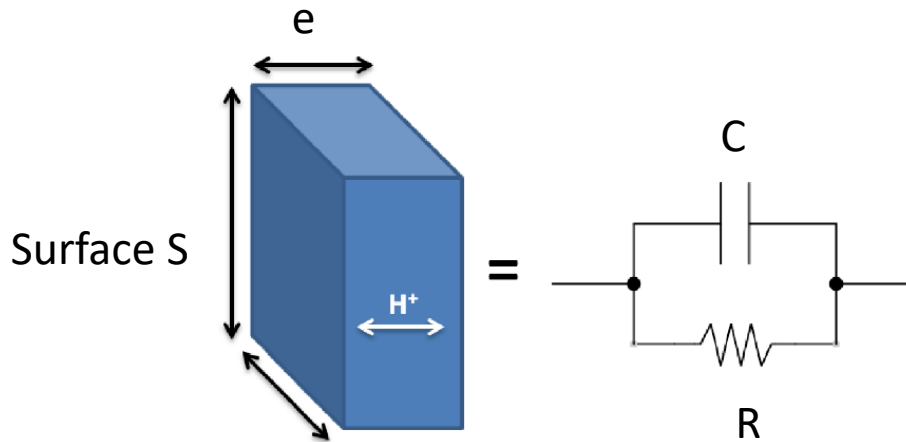
- **Inductance:** Même raisonnement :

$$Z_L(\omega) = 0 + i\omega L$$

- ➔ Séries de mesures à différentes fréquences  $\Rightarrow$  la représentation Nyquist  $\Rightarrow$  **trace caractéristique** de la combinaison des circuits équivalents présents.
- ➔ A partir de la forme du signal Nyquist  $\Rightarrow$  **reproduction** des données expérimentales à partir de **circuits équivalents**.
- ➔ **Signification physique** de chaque circuit équivalent  $\Rightarrow$  informations sur le processus de transport.

## 2. 2. Exemples

### 2. 2.1. Circuit RC en parallèle



Exemple :  
conducteur protonique H<sup>+</sup>

**R** ⇒ Résistance du solide liée au transport de protons

$$\sigma = \frac{e}{S} \frac{1}{R}$$

**C** ⇒ Séparation des charges provenant des sites protoniques occupés au voisinage de sites accepteurs de protons vides :  
capacité très faible  $\sim 10^{-8}$  à  $10^{-10}$  F

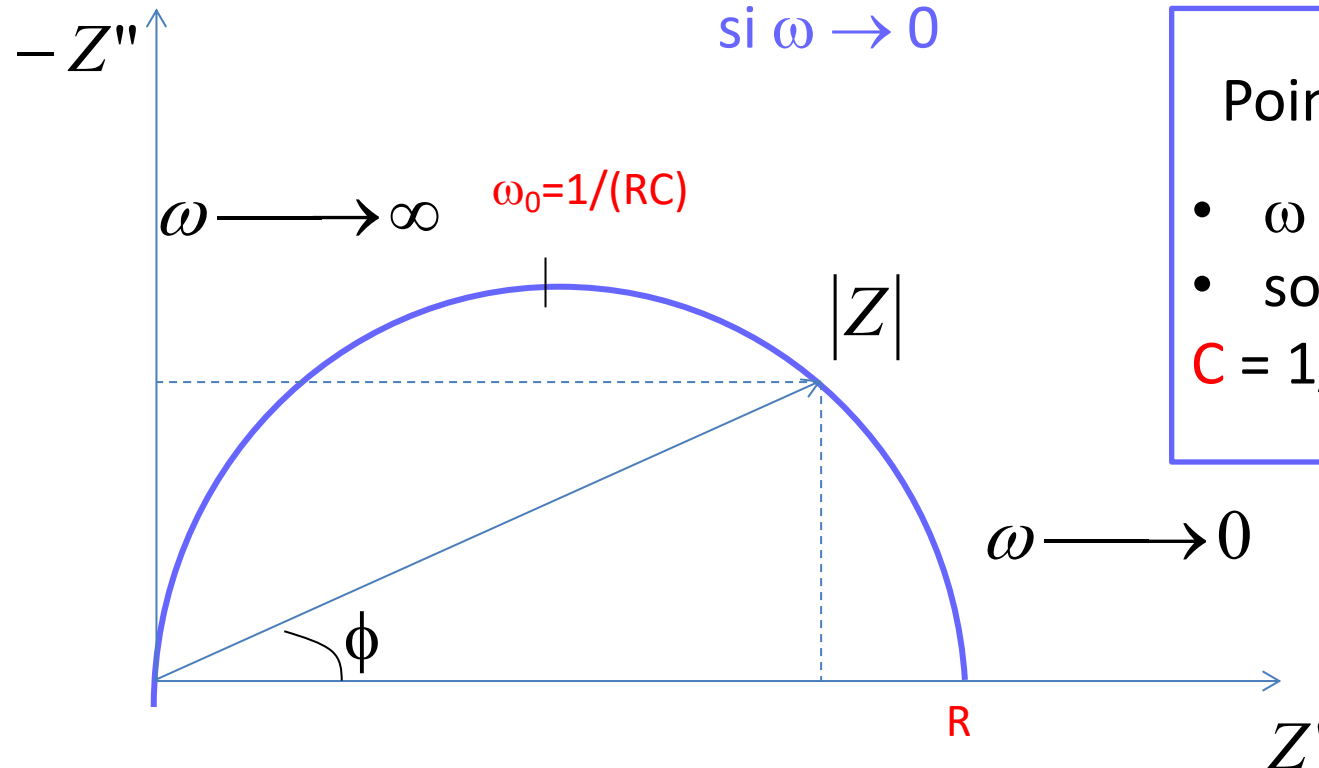


- Impédances  $Z_k$  en **parallèle** :  $\frac{1}{Z_{\text{total}}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$  soit  $\frac{1}{Z_{\text{total}}} = \frac{1}{R} + i\omega C$

En remplaçant par chaque expression on obtient :

$$Z_{\text{total}} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \rightarrow = 0 \text{ si } \omega \rightarrow 0$$

$\downarrow$   
 $= 1$   
 si  $\omega \rightarrow 0$



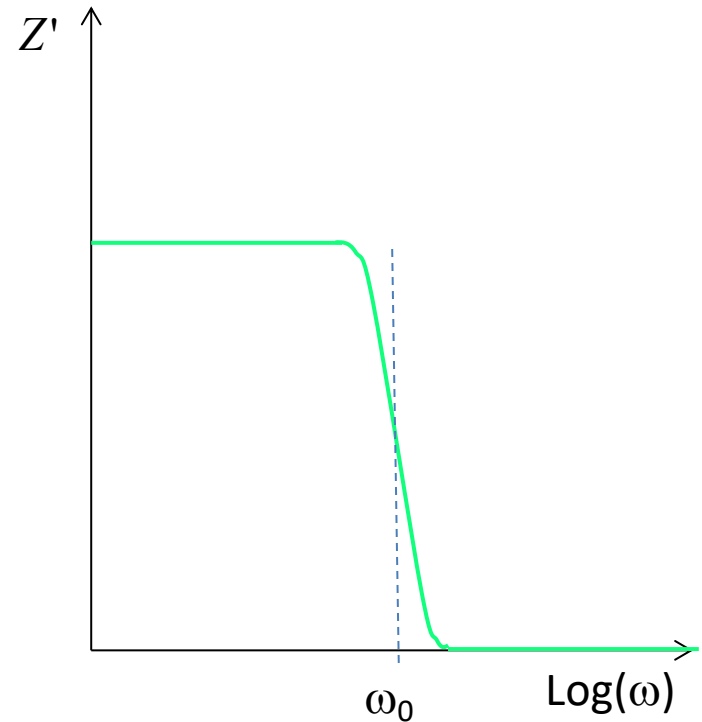
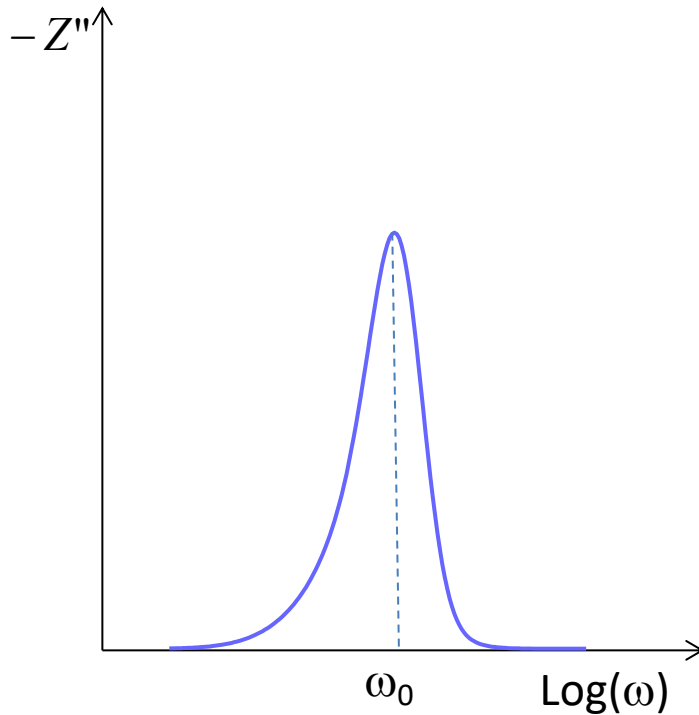
Points remarquables:

- $\omega \rightarrow 0, Z_{\text{total}} = R$
- sommet du demi-cercle  
 $C = 1/(\omega_0 R)$

- Représentation complémentaire: **diagramme de Bode**

$$Z' \text{ ou } Z'' = f(\omega)$$

*circuit RC en parallèle*

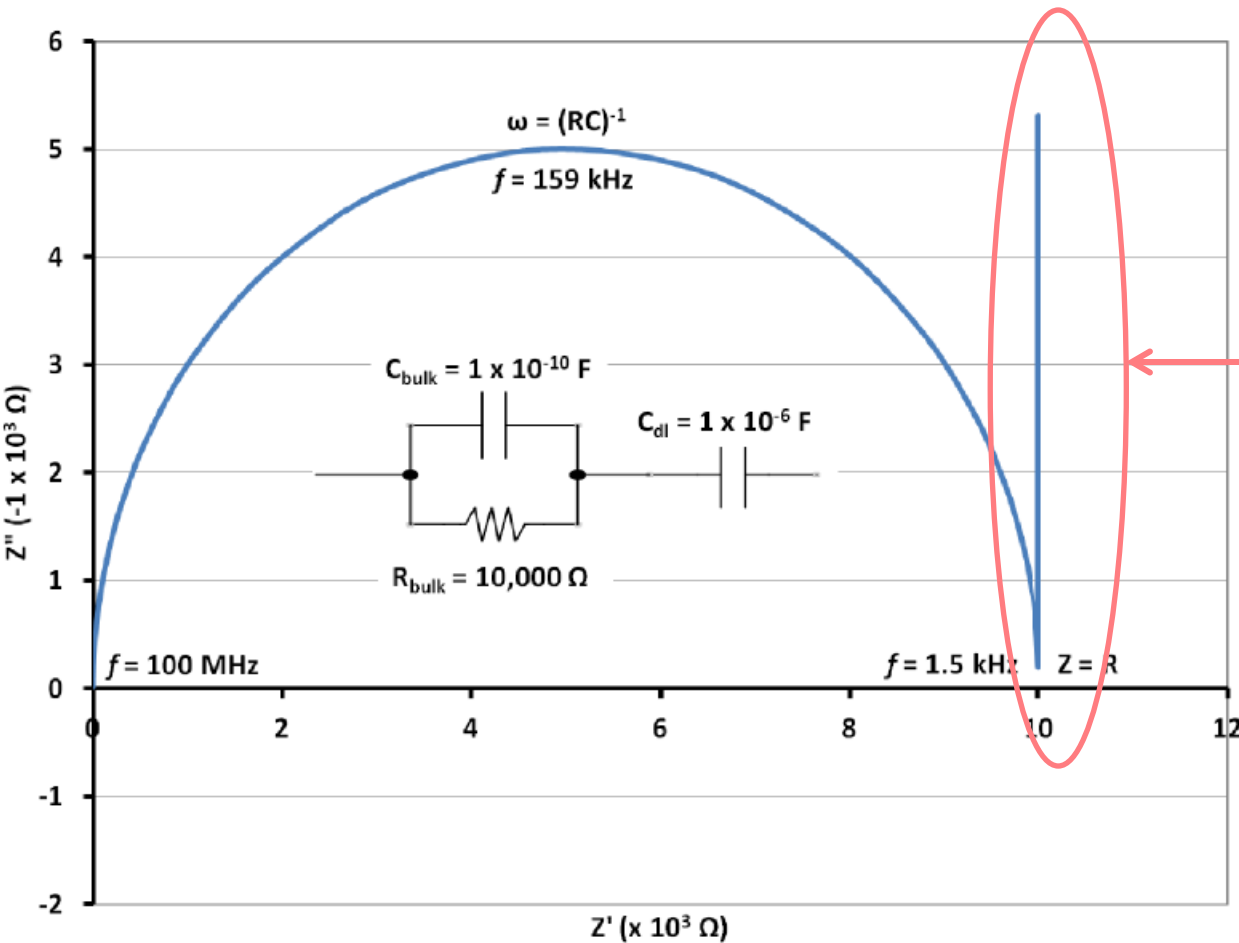


- Autres représentations possibles:

A partir de l'impédance, d'autres grandeurs peuvent être représentées de façon analogue comme la permittivité  $\varepsilon(\omega)$  ou le module  $M(\omega)$  ou  $\sigma(\omega)$ ...

## 2. 2.2. Cas réel 1: électrodes bloquantes aux ions

➡ Cristal conducteur protonique monté entre 2 électrodes métalliques bloquantes aux  $H^+$



### Double effet

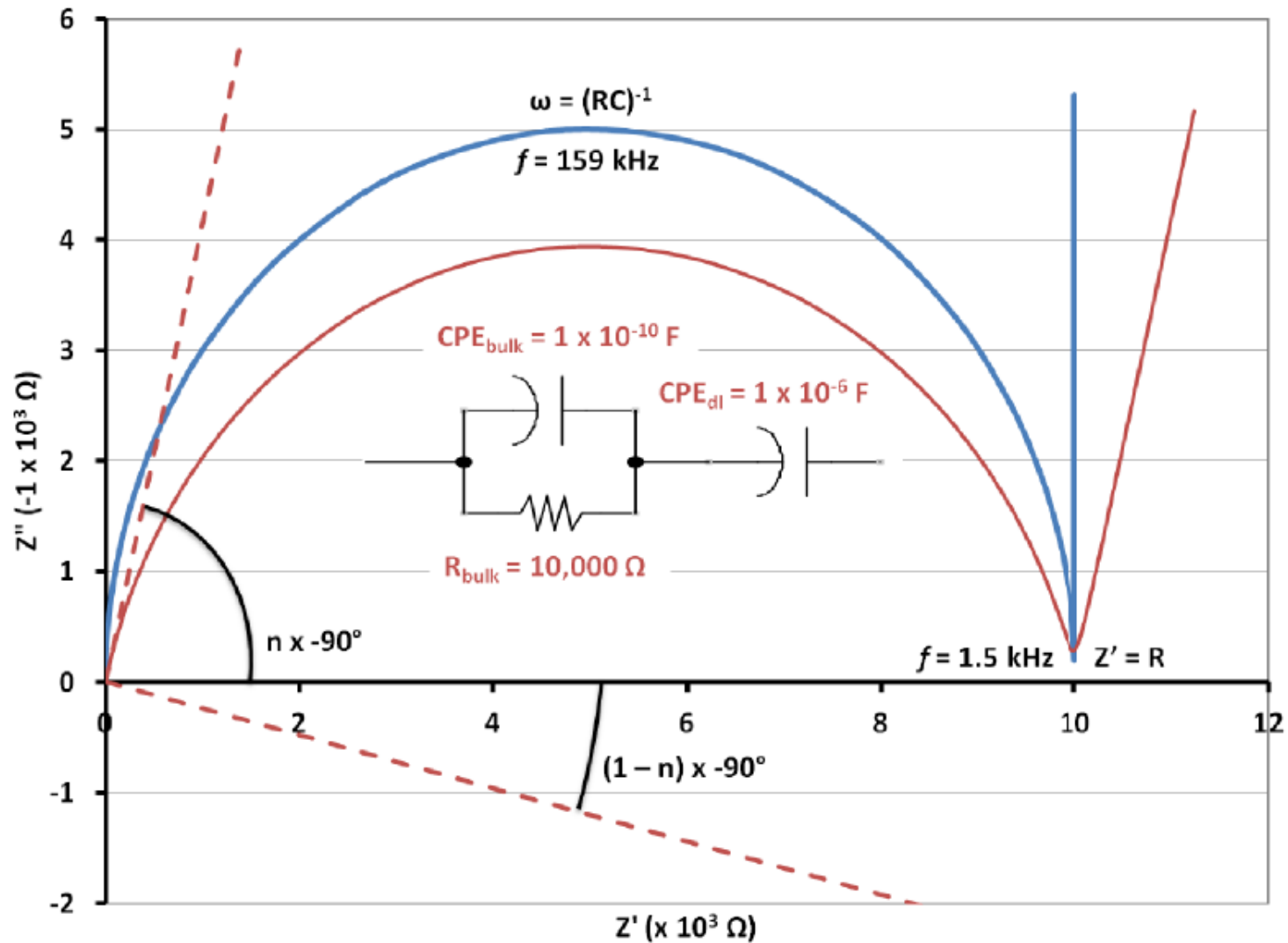
- Cristal bloquant aux  $e^-$
- Électrodes bloquantes aux ions

↓  
Accumulation des  $H^+$  et  $e^-$  aux interfaces

↓  
Double couche capacitive (ligne verticale)



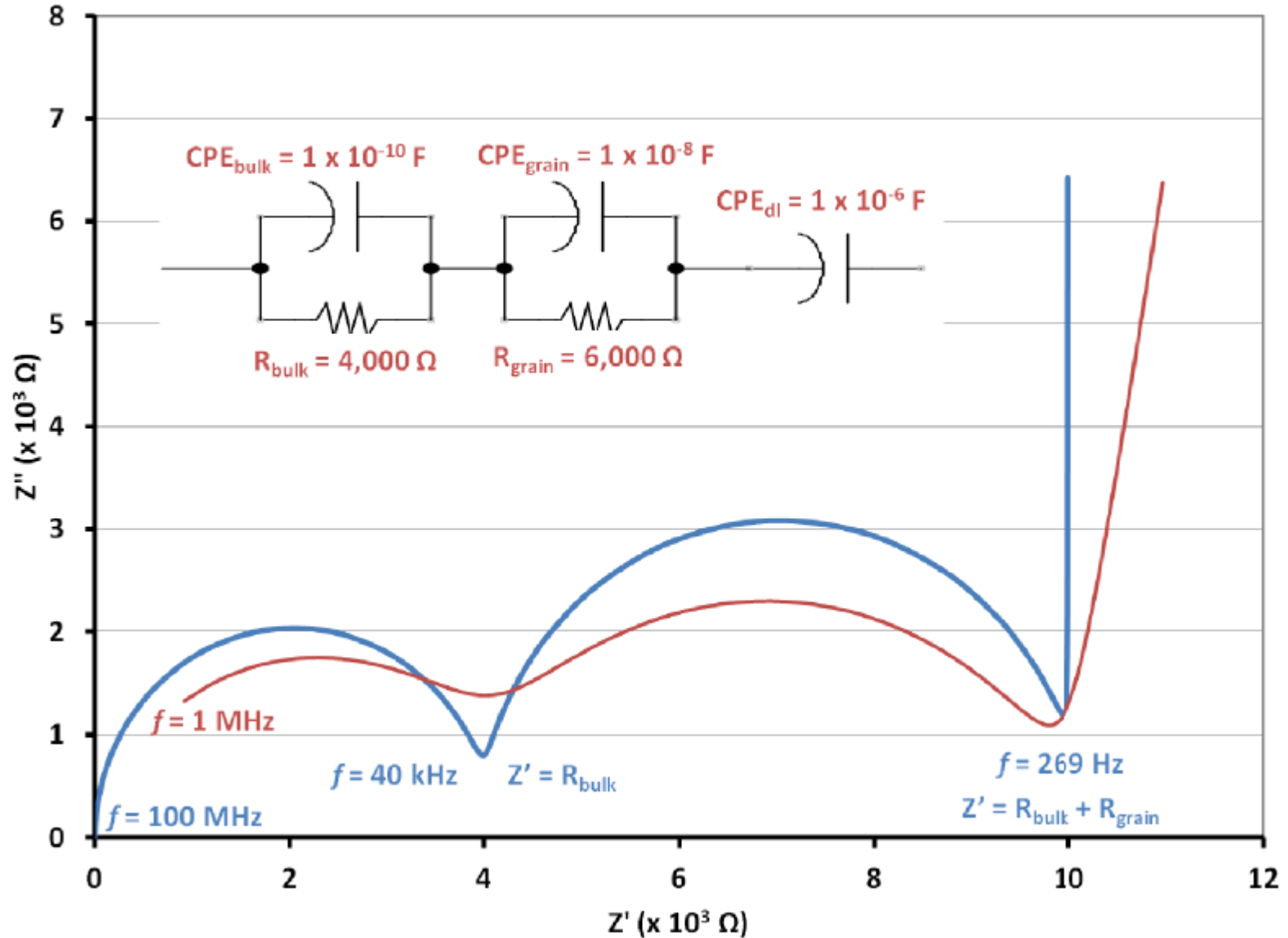
Capacité non idéale  $\Rightarrow$  CPE : Constant Phase Element  
 $\Rightarrow$  cercle décentré + double couche capacitive désaxée



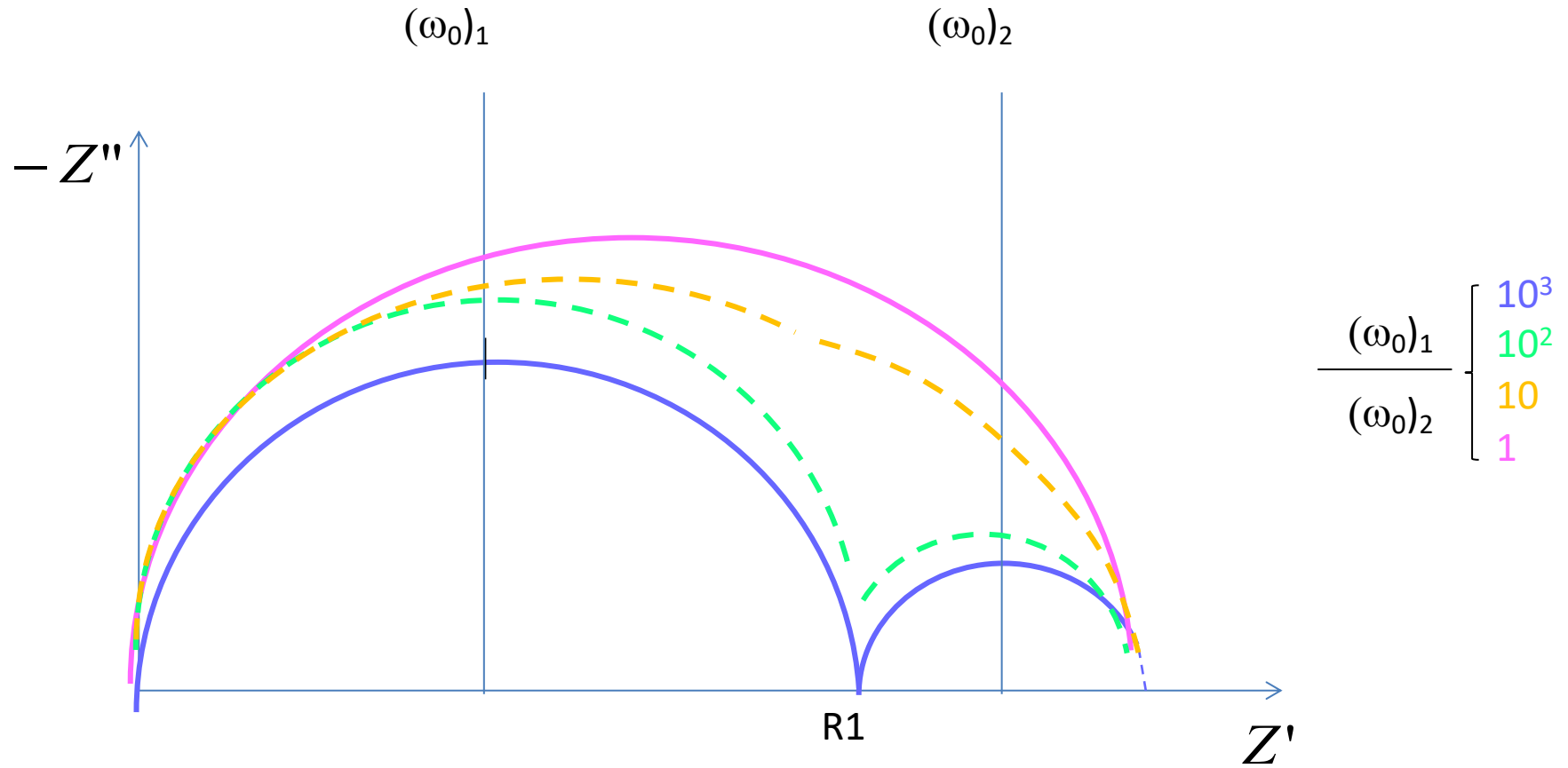
Rugosité de la surface, courant de fuite, inhomogénéité du matériau...

## 2. 2.3. Cas réel 2: pastille

- Poudre  $\Rightarrow$  pastille compactée  $\longrightarrow$  joints de grains  
circuit RC parallèle additionnel

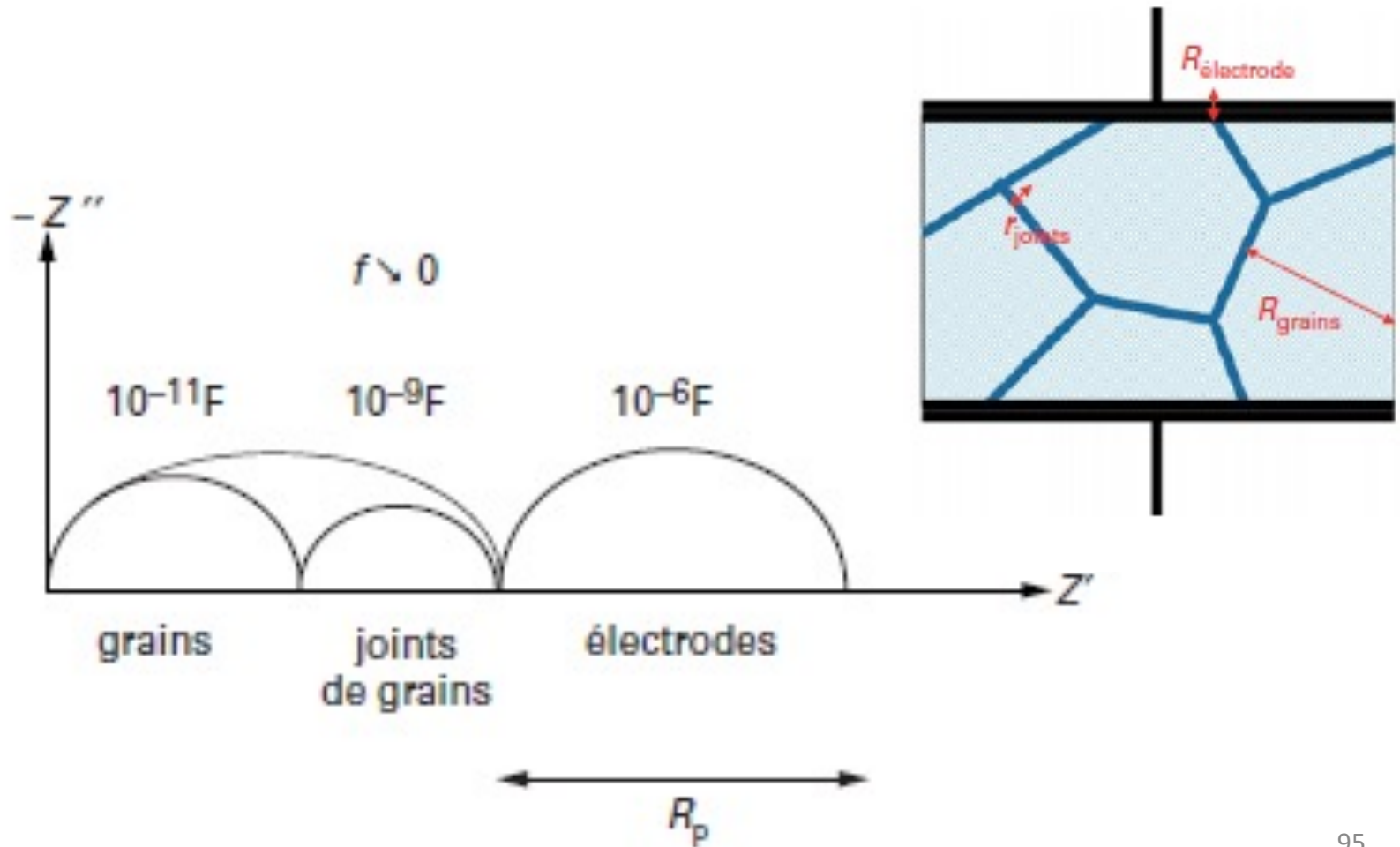


➔ Influence rapport des capacités (ou  $\omega_0$ ) respectives



## 2. 2.4. Cas réel 3: polycristal

➔ Joints de grains

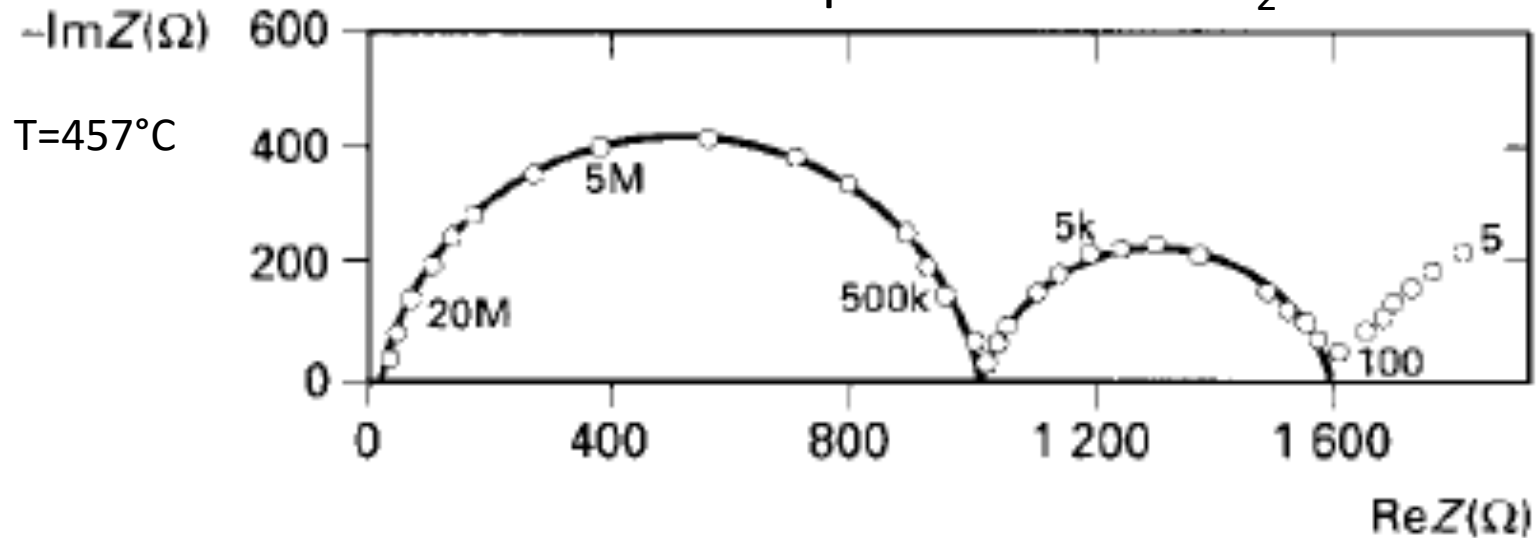


## 2. 2.5. Autres exemples

Exemple 1: Polycristal de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium et électrodes à O<sub>2</sub>



Conducteur par lacunes de O<sub>2</sub>



- 1<sup>er</sup> arc: propriétés volumiques : résistance intrinsèque
- 2<sup>ème</sup> arc: joints de grains : résistance intergranulaire .
- 3<sup>ème</sup> arc ( $\omega_03$ ): effet d'électrodes

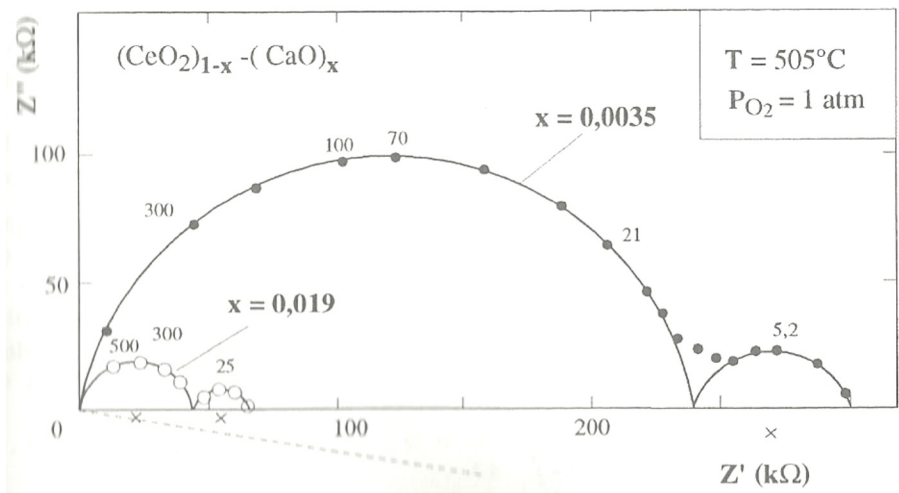
➡ Sonde à O<sub>2</sub> ( $10^{-15} < P \text{ (Pa)} < 10^5$  )



# Exemple 2: Polycristal de la cérine dopée à l'oxyde de calcium et électrodes à O<sub>2</sub>

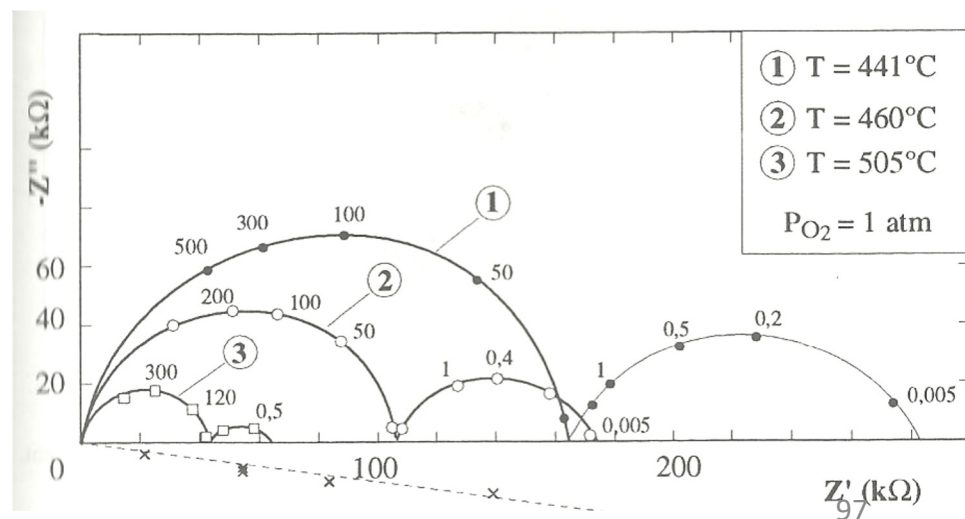
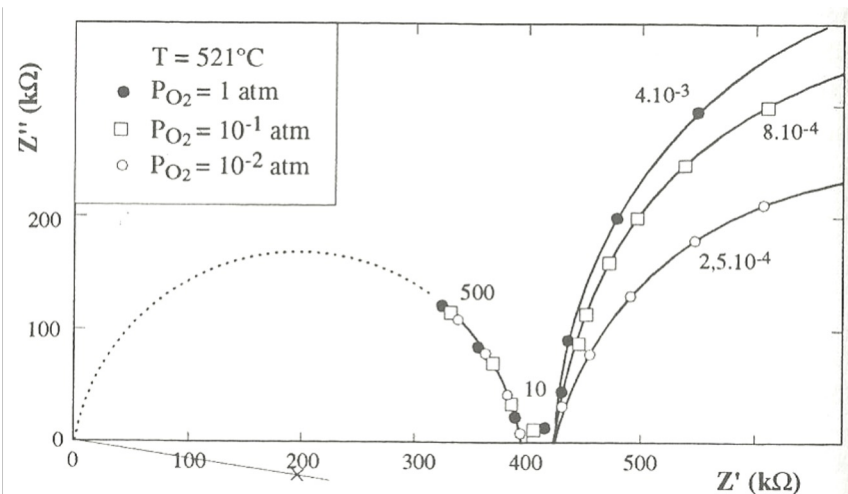


- Composition de l'électrolyte



- PO<sub>2</sub>

- T



## 3 – Conductivité ionique particulière

### 3.1. – Méthode de mesure du coefficient d'auto-diffusion

Relation de Nernst-Einstein :

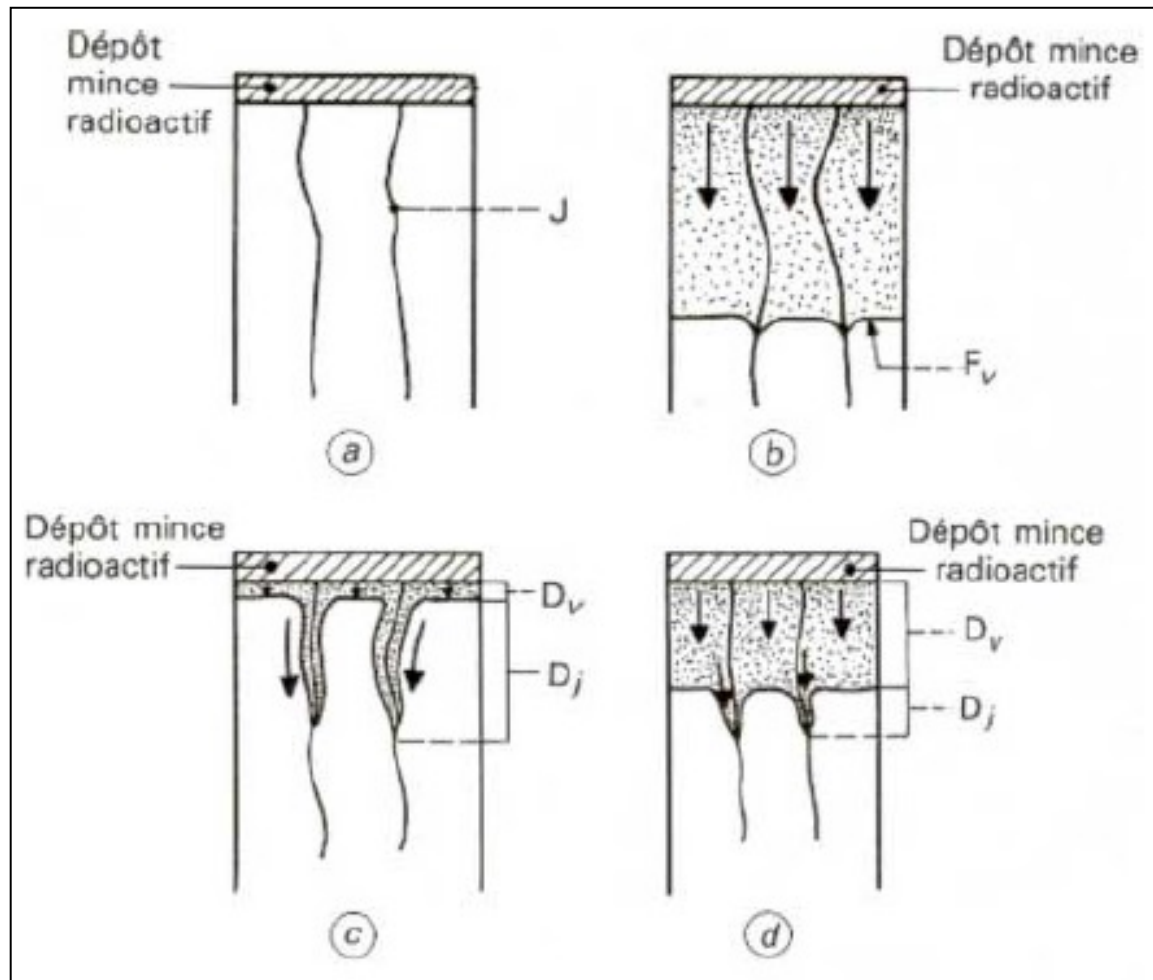
$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2 f D_i C_i}{RT}$$

(avec  $t_e$  négligeable et  $\mu_{\text{ion}}$  identiques avec ou sans champ électrique).

Détermination de  $D_i$  par :

- RMN : à partir de la méthode du gradient de champ pulsé
- QENS
- Modélisation moléculaire
- Méthode des traceurs (isotopes radioactifs) :

Détermination de la mobilité électrochimique d'une espèce en observant la migration de l'isotope radioactif correspondant sous l'influence d'un champ électrique.



*Diffusion dans un échantillon polycristallin*

## 3.2. – Méthode de mesure du nombre de transport

### 3.2.1. Méthode de la force électromotrice (piles de concentration)

➔ Phase cristallisée ou amorphe à trois constituants (ou plus) avec des échanges réversibles aux électrodes impliquant les porteurs ioniques mobiles .

- Soit la chaîne électrochimique :  $\text{Me} / \mu_x^{(1)} | \text{MX} | \mu_x^{(2)} / \text{Me}$
- Réaction aux électrodes  $\text{X} + \text{e}^- = \text{X}^-$
- $\Delta E \Rightarrow$  nombre de transport ionique moyen dans le domaine en appliquant le modèle dit de Wagner :  $\bar{t}_{\text{ion}} = \frac{\Delta E}{\Delta E_{\text{th}}}$

Avec  $\Delta E_{\text{th}} =$  fem théorique à partir de la loi de Nernst  $\Delta E_{\text{th}} = \frac{\mu_x^{(1)} - \mu_x^{(2)}}{F}$

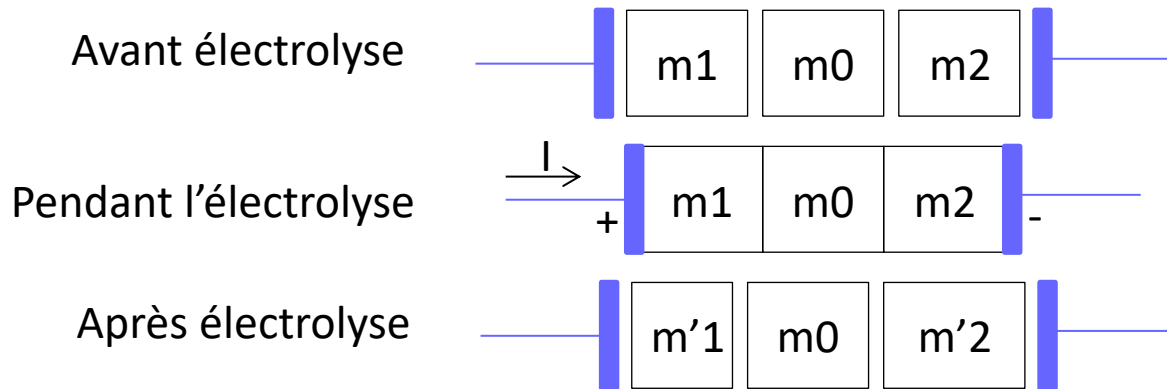
- Pour  $p_{x_2}^{(1)}$  et  $p_{x_2}^{(2)}$  fixées: 
$$\Delta E_{\text{th}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{x_2}^{(1)}}{p_{x_2}^{(2)}}$$

### 3.2.2. Méthode des bilans de matière : méthode de Tubandt (cf méthode de Hittorf pour les électrolytes liquides)

➡ bilans de matière suite à une électrolyse:

- Formation/disparition d'espèces ioniques de l'électrolyte après réaction d'électrode
- Apport ou départ d'espèces ioniques par migration.

➡ Mesure de la quantité de matière apparue/disparue dans un ou plusieurs compartiments à partir de la réaction d'électrolyse:



3 pastilles de MX identiques juxtaposées et 2 électrodes inertes.

➡ Avec MX = conducteur ionique:

- Formation à la cathode (ou disparition à l'anode) de  $X^-$  par la réaction d'électrode :



- Départ (ou apport) des porteurs ioniques par migration.

Soit pour 1 faraday :

- Compartiment anodique (m1)
  - Perte de  $t_c$  moles de  $M^+$  et gain de  $t_a$  moles de  $X^-$  par migration.
  - Décharge de 1 mole de  $X^-$  (réaction d'électrode).


Bilan : le compartiment m1 perd  $t_c$  moles de  $M^+$  et  $t_c$  moles  $X^-$   
 $\Rightarrow$  perte de  $t_c$  moles de  $MX$ .

- Compartiment central (m0)  
 $\Rightarrow$  Inchangé

- Compartiment cathodique (m2)
  - Perte de  $t_a$  moles de  $X^-$  et gain de  $t_c$  moles de  $M^+$  par migration.
  - Gain de 1 mole de  $X^-$  (réaction d'électrode).

Bilan : le compartiment m2 gagne  $t_c$  moles de  $M^+$  et de  $X^-$   
 $\Rightarrow$  gain de  $t_c$  moles de  $MX$ .

Pesée des différents compartiments avant et après électrolyse.

 Bilan de matière

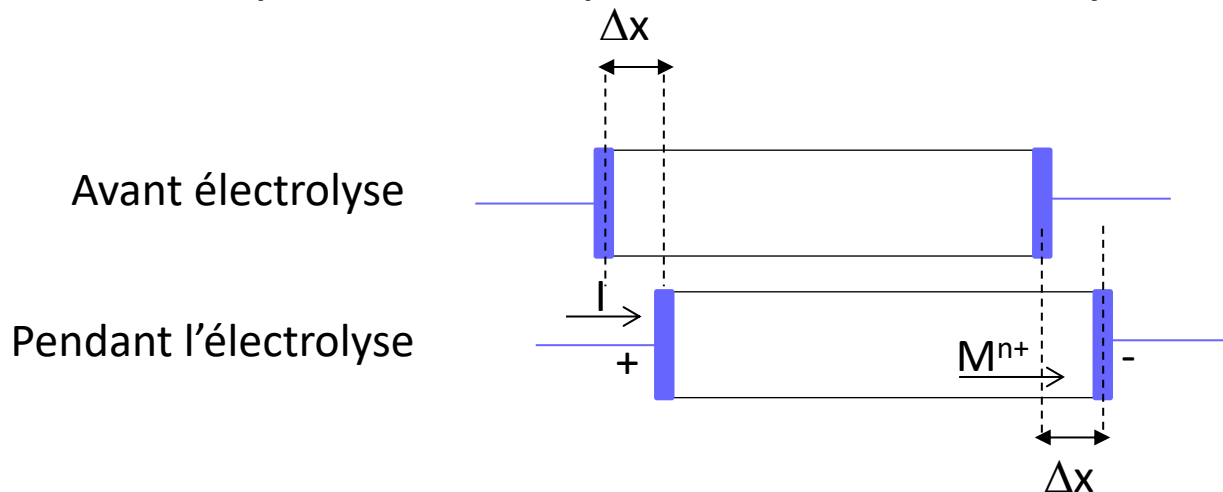
Le nombre de transport est donné par :  $t_c = \frac{zF\Delta m}{MI\tau}$

- $I$  : intensité du courant d'électrolyse
- $M$  : masse molaire de  $MX$
- $\tau$  temps d'électrolyse



### 3.2.3 – Méthode de dilato-coulométrique (tcationique)

➡ Mesure par dilatométrie du déplacement des interfaces électrodes/électrolyte dû aux variations de masse des compartiments cathodique et anodique suite à l'électrolyse d'un cristal ionique.



$$t_c = \frac{\rho z F S \Delta x}{M I \tau}$$

- $\rho$  : masse volumique MX
- $z$  : charge cation
- $S$  : surface interface
- $\Delta x$  : déplacement interface anode-électrode

➡ Composés binaires  $M_a X_b$  et pour lequel l'oxydation à l'anode conduit à la formation d'une espèce gazeuse  $X_2$ .

[https://staff.wsjta.edu/~cmyer/ehoe/S\\_ofsr/StateSB  
by/hhs2ry/045%20int%2020Receipt.pdf](https://staff.wsjta.edu/~cmyer/ehoe/S_ofsr/StateSB<br/>by/hhs2ry/045%20int%2020Receipt.pdf)