

Deuxième partie :

**Thermodynamiques des interfaces
électrochimiques en équilibre**

**Aspect appliqué :
Capteurs à gaz et capteurs ioniques**

Etat d'équilibre d'un système électrochimique : approche macro/microscopique

Applications capteurs et mesures thermodynamiques

Pour tout système, on peut définir son état d'équilibre pour lequel les variables intensives (pression, température, **concentrations...**) n'évoluent pas dans le temps.

↳ Lorsqu'un système est à l'équilibre, on n'observe aucun mouvement d'espèces à l'échelle macroscopique.

■ Dans un système électrochimique à l'équilibre, le courant global est nul : **$I = 0$**

✓ Pour des interfaces réactives (une ou plusieurs réactions possibles), la **notion d'équilibre** est une notion **dynamique** qui recouvre, à l'échelle microscopique, voire atomique, le déroulement de plusieurs événements d'oxydation et de réduction qui se compensent exactement :

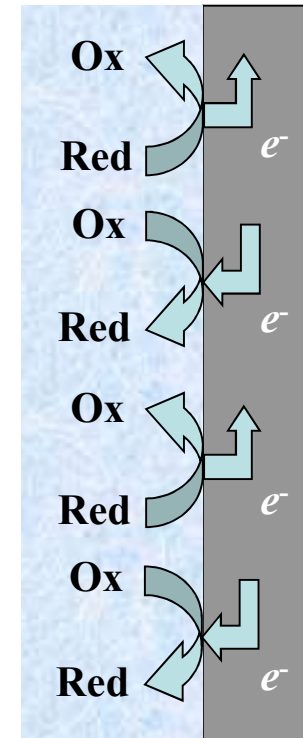
$$d[\text{Red}]_{\text{tot}}/dt = 0$$

$$d[\text{Ox}]_{\text{tot}}/dt = 0$$

$$|I_{\text{an}}| = |I_{\text{cat}}| \quad I_{\text{tot}} = I_{\text{cat}} - I_{\text{an}} = 0$$

$$I_{\text{an}} = -I_{\text{cat}}$$

L'équilibre thermodynamique d'un système électrochimique correspond alors à la situation où à tout instant il y a exactement autant d'espèces réagissant dans un sens que dans l'autre.



L'équilibre électrochimique aux interfaces

Cas des contacts doubles : jonctions ioniques réversibles à échange simple

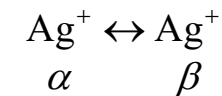
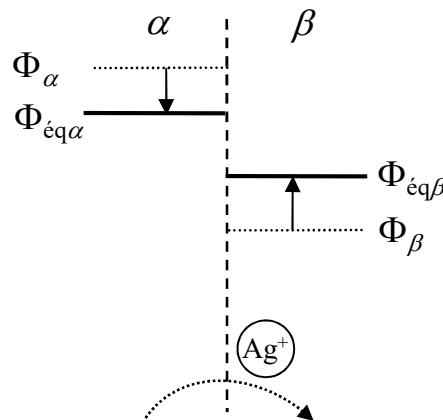
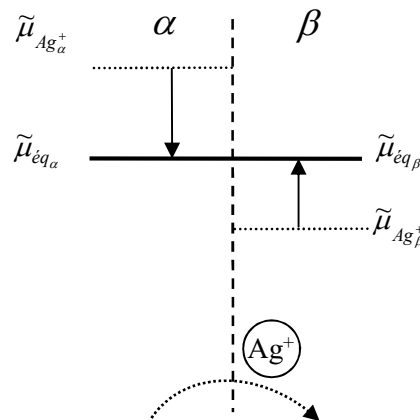
On a vu que l'équilibre est atteint lorsque les potentiels électrochimiques des espèces communes mobiles sont égaux.
Le temps de mise à l'équilibre dépend des coefficients de diffusion de ces espèces.
Nous examinerons ici le cas où une seule espèce est mobile entre les deux phases (« échange simple »)

■ Equilibre à une interface entre deux membranes solides conductrices ioniques

✓ Condition initiale : $\tilde{\mu}_{Ag_\alpha} > \tilde{\mu}_{Ag_\beta}$



Ag^+



$$\Delta_r \tilde{G} = \tilde{\mu}_{Ag^+_{\beta}} - \tilde{\mu}_{Ag^+_{\alpha}} = 0$$

✓ Equilibre thermodynamique :

$$\mu_{Ag^+_{\beta}} + F\Phi_{\beta} = \mu_{Ag^+_{\alpha}} + F\Phi_{\alpha}$$

$$(\Phi_{\beta} - \Phi_{\alpha}) = 1/F (\mu_{Ag^+_{\alpha}} - \mu_{Ag^+_{\beta}})$$



On observe une différence de potentiel de Galvani entre les deux phases qui dépendra du potentiel chimique de Ag^+ (i.e. de sa conc.) dans chacune des phases

L'équilibre électrochimique aux interfaces

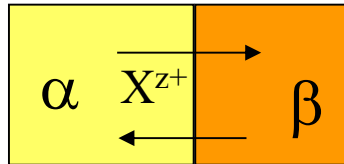
Cas des contacts doubles : jonctions ioniques réversibles à échange simple : illustration capteur ionique potentiométrique

■ Equilibre à une interface membrane solide / solution aqueuse

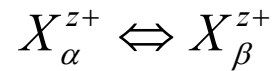
Cas des conducteurs ioniques utilisés en membrane d'électrode sélective
(LaF_3 pour F^- , aluminosilicate pour H^+ ou Na^+ , NASICON pour Na^+)

α : phase aqueuse

Jonction ionique



β : conducteur ionique (membrane sélective)



$$\mu_{X^{z+},\alpha} + zF\Phi_{\alpha} = \mu_{X^{z+},\beta} + zF\Phi_{\beta}$$

Si $\mu_{X^{z+},\beta}$ est constant :



$f(C_{X^{z+},\alpha})$

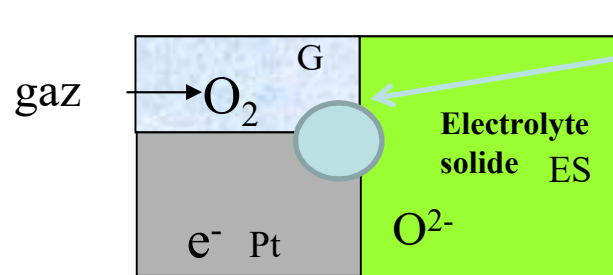
ΔE

Capteur potentiométrique de type électrode sélective

Attention : nécessité de mesurer le potentiel dans les deux phases *via* une électrode de référence, dans un capteur ionique, c'est souvent l'électrode Ag/AgCl

L'équilibre électrochimique aux interfaces

Cas des contacts triples : entre deux solides et un gaz : illustration électrodes à gaz de première espèce



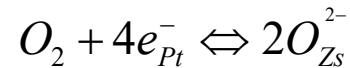
Microsystème définissant le « point triple »,
siège de l'équilibre électrochimique

Cas d'une électrode à oxygène réalisée avec de la zircone stabilisée comme électrolyte solide (ES) et une électrode de platine (Me = Pt) :

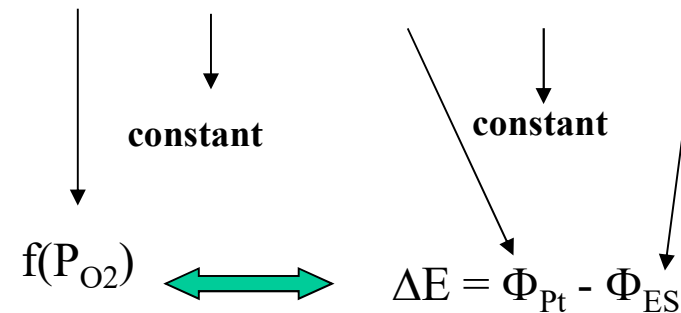
Généralisation



$$\Phi_{Me} - \Phi_{ES} = \frac{1}{zF} \left(z\mu_{e^-,Me} - \mu_{X^{z-},ES} + \frac{1}{2}\mu_{X_2,G} \right)$$



$$\mu_{O_2,G} + 4\mu_{e^-,Pt} - 4F\Phi_{Pt} = 2\mu_{O^{2-},ES} - 4F\Phi_{ES}$$



Capteur potentiométrique à gaz

Comme précédemment il est nécessaire de déterminer le potentiel de l'électrolyte solide Φ_{ES} (ou tout au moins une grandeur proportionnelle à ce potentiel !) :
Cela se fait en construisant une chaîne galvanique

L'équilibre électrochimique des cellules galvaniques à phases solides à conduction ionique

Chaîne galvanique : mise en contact de plusieurs phases conductrices dans lesquelles la conduction électrique est assurée par des porteurs différents (ions, électrons)

Dans une chaîne galvanique, un électrolyte solide peut intervenir selon trois modes :

Fonction électrolyte solide à chaque interface

$\text{O}_2, \text{Pt} / \text{zircone stabilisée} / \text{Pt}, \text{O}_2$

Voir électrode à gaz de première espèce

Fonction membrane : une jonction ionique à chaque interface

$\text{F}^-, \text{aq} / \text{LaF}_3 / \text{F}^-, \text{aq}$

Voir capteur ionique potentiométrique

Fonction hybride mixte : électrode à une interface et jonction ionique à l'autre

$\text{Li} / \text{Polymère ionique (Li}^+) / \text{Li}_x\text{TiS}_2$

Voir accumulateur et matériaux d'insertion



Dans tous les cas les phases terminales seront des conducteurs électroniques purs ou mixtes (nécessaire pour la mesure du potentiel dans le cas d'un capteur et/ou le passage des électrons dans le cas d'une pile ou électrolyseur), il faut donc associer ici aussi d'autres interfaces aux exemples précédemment.

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Capteur potentiométrique à gaz (électrode à gaz de première espèce)

Voir détail du calcul en cours...

1^{er} cas : Chaîne galvanique : Me₁, X₂ / électrolyte solide (ES) (X⁻) / X₂, Me₂
(a) (b)

En appliquant la condition d'équilibre électrochimique aux interfaces (a) et (b) :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

Et en tenant compte du fait que l'électrolyte solide comme les métaux Me₁ et Me₂ sont homogènes :

$$\mu_{X^-,ES(a)} = \mu_{X^-,ES(b)}$$

$$\text{et } \mu_{e^-,Me_1} = \mu_{e^-,Me_2}$$



On arrive à la loi de réponse du capteur (Nernst)

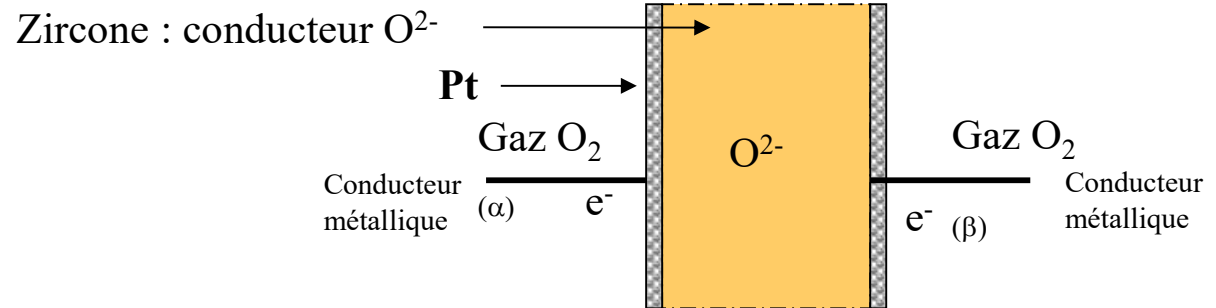
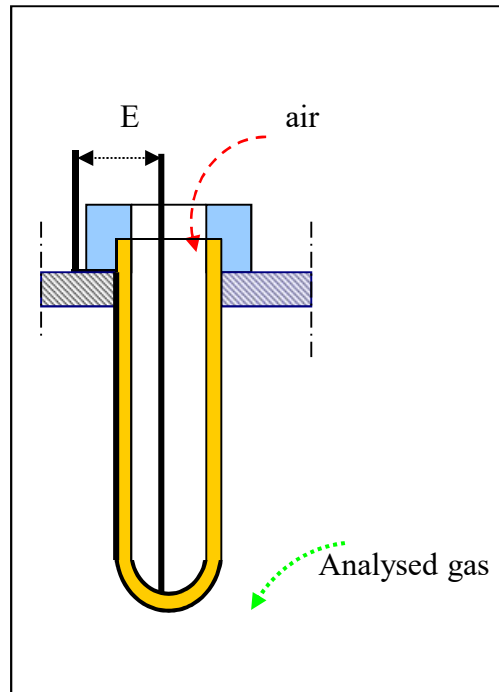
$$E = \Phi_{Me_2} - \Phi_{Me_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{X_2,(b)}}{P_{X_2,(a)}}$$



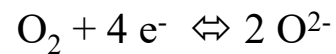
Nécessaire de maintenir constante la pression partielle dans un des deux compartiments (qui servira alors de référence)

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Exemple : sonde à oxygène haute température (~600°C) :



à chaque interface :



$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^\circ_{\text{O}_2} + RT \ln(P_{\text{O}_2(\alpha)}) + 4\mu_{\text{e}} - 4F\phi_\alpha = 2\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \\ \mu^\circ_{\text{O}_2} + RT \ln(P_{\text{O}_2(\beta)}) + 4\mu_{\text{e}} - 4F\phi_\beta = 2\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \end{array} \right.$$

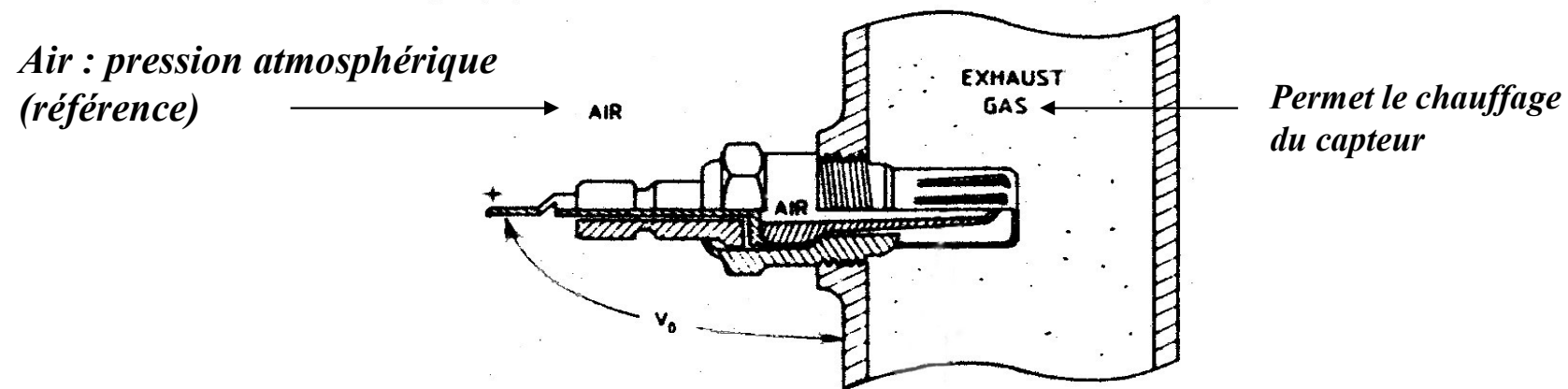
Loi de réponse :

$$E = \Phi_\alpha - \Phi_\beta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2, \alpha}}{P_{\text{O}_2, \beta}}$$

Loi de Nernst !

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Application : sonde "Lambda" (Bosch)



Utilisée pour le contrôle de la combustion des moteurs thermiques

Référence : « Exhaust gas sensors for automotive emission control »
Riegel et al., Solid State Ionics 152-153 (2002) 783-800

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Cas d'un capteur potentiométrique à gaz à référence solide

2^{ème} cas : Chaîne galvanique : Me₁, MX-M / électrolyte solide (ES) (X⁻) / X₂, Me₂
(a) (b)

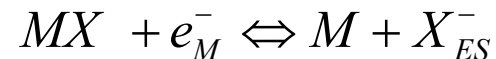
L'électrode de gauche est le siège d'un équilibre polyphasique

-ES est en contact à l'interface (a) avec un mélange du métal M et du composé MX

-ES est en contact à l'interface (b) avec une électrode à gaz (comme précédemment)

Expression de la tension de cellule :

L'équilibre à l'interface (a) s'écrit :



$$\mu_{MX} + \tilde{\mu}_{e^-,M} = \mu_M + \tilde{\mu}_{X^-,ES}$$

$$\text{or } \mu_{MX} = \mu_{MX}^0 \text{ et } \mu_M = \mu_M^0$$

$$\text{et à la jonction M/Me}_1 : e_M^- \Leftrightarrow e_{Me_1}^-$$

$$\text{soit } \tilde{\mu}_{e^-,M} = \tilde{\mu}_{e^-,Me_1}$$

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Capteur potentiométrique à gaz à référence solide

L'équilibre à l'interface (b) s'écrit : $\frac{1}{2} X_{2,G} + e_{Me}^- \Leftrightarrow X_{ES}^-$

En utilisant la condition d'équilibre et en combinant les relations précédentes, on arrive à :

$$E = \Phi_{Me,2} - \Phi_{Me,1} = \frac{1}{F} \left(\underbrace{\mu_M^0 - \mu_{MX}^0 + \frac{1}{2} \mu_{X_2}^0}_{-\Delta G_f^0(MX)} \right) + \frac{RT}{2F} \ln P_{X_2,(a)}$$

$$M + \frac{1}{2} X_2 \Leftrightarrow MX$$

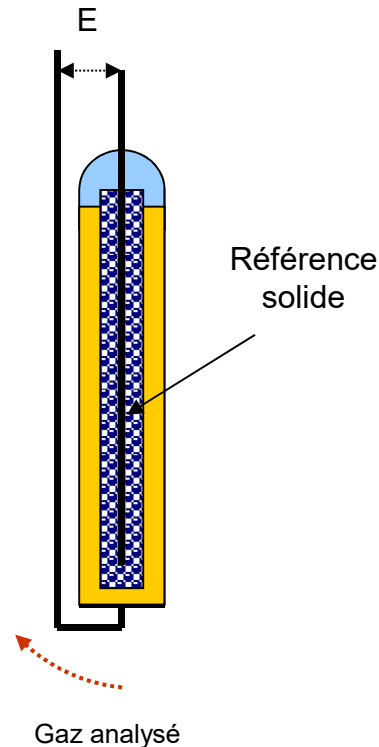
$$E = \Phi_{Me,2} - \Phi_{Me,1} = \frac{-\Delta G_f^0(MX)}{F} + \frac{RT}{2F} \ln P_{X_2,(a)}$$

Intérêt : électrode de référence indépendante de la pression partielle du gaz

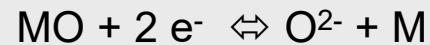
Utilisation : capteur à gaz et cellule de mesure thermodynamique

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Capteur potentiométrique à gaz à référence solide



Système de référence métal/oxyde :



$$\begin{cases} \mu^\circ_{\text{O}_2} + RT \ln(P_{\text{O}_2(\text{mes})}) + 4\mu_e - 4F\phi_{\text{mes}} = 2\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \\ 2\mu^\circ_{\text{MO}} + 4\mu_e - 4F\phi_{\text{ref}} = 2\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} + 2\mu^\circ_{\text{M}} \end{cases}$$

Réponse :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln(P_{\text{mes}})$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_f G^\circ}{2F}$$

Capteurs utilisés pour :

- Analyse des gaz en milieu agressif : (volcan, chaudière) ref. Pd- PdO, commercialisé par : SETNAG
- détermination de O_2 dans les aciers (fondus) ref. Cr-Cr₂O₃ ou Mo-MoO₂

Biblio : Worrell, Solid State Ionics 40/41 (1990) 761

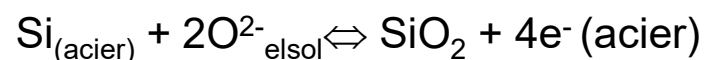
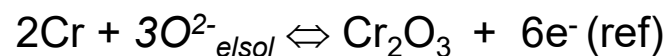
Autres applications dans les métaux fondus :

K. Nagata & K. Goto, Mat. Sc. & Eng. A 146 (1991) 63

Détermination des impuretés métalliques ici de Si dans l'acier :

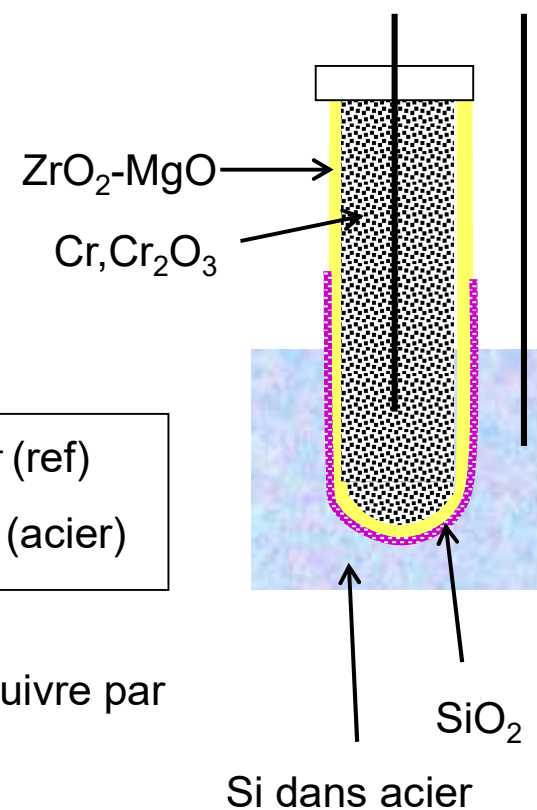
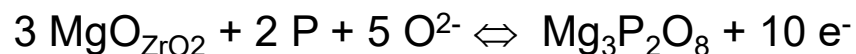
Chaîne électrochimique : $\text{Cr, Cr}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-MgO} / \text{SiO}_2 / \text{Si, acier}$

Equilibres électrochimiques :



Même approche possible pour l'analyse du phosphore dans le cuivre par exemple :

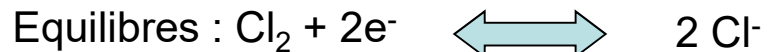
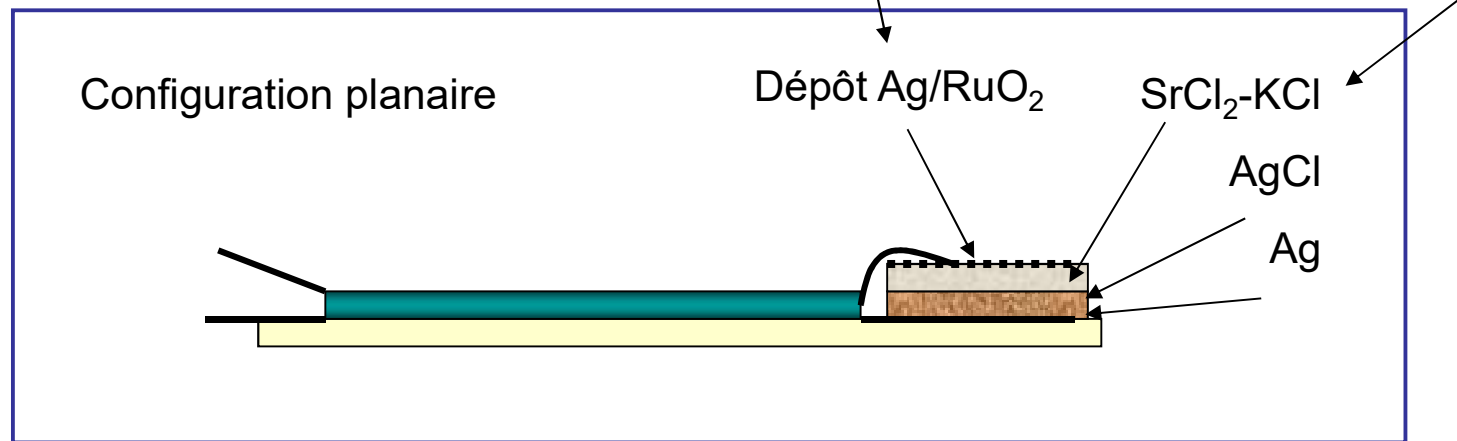
$\text{Cr, Cr}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2\text{-MgO} / \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 / \text{P, Cu}$



Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

Capteur à gaz tout solide pour le dichlore

Catalyseur de la réaction de réduction de Cl_2 *Conducteur par Cl^-*



Conditions de température :
~ 200-400 °C

Principale application : sortie de cheminée d'usine ou d'incinérateur

Voir TD pour calcul de la tension de réponse

Pelloux et al. Sensors and actuators, 7 (1985) 245-252

TD : Etude du capteur à chlore présenté précédemment

1- Ecrire les réactions électrochimiques aux électrodes

2- Etablir l'expression reliant la différence de potentiel aux bornes de la cellule, à la pression partielle de chlore et à la variation d'enthalpie libre standard de formation de AgCl

3- Le tableau suivant donne la variation de la fem du capteur en fonction de la température sous une pression partielle de dichlore de 1 bar.

a- Tracer la courbe de variation de la fem en fonction de la température absolue T

b- Vérifier que cette représentation est cohérente avec l'expression théorique de la fem

c- En déduire la variation d'enthalpie libre standard de formation de AgCl solide à 350°C

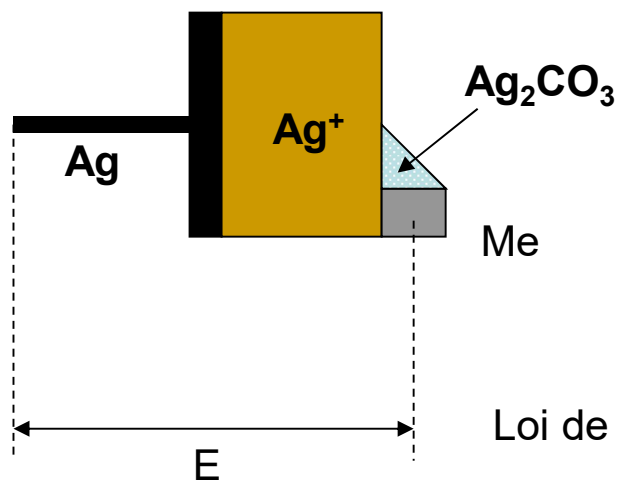
T(°C)	115,5	165,7	203,2	262,4	311,7	376,7	434,9
fem (mV)	1100	1070,4	1044	1010,2	978,5	941,5	909,9

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

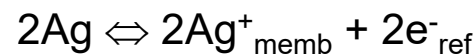
Capteurs potentiométriques de 2ème espèce : échange indirect de l'espèce au niveau de la membrane



Un conducteur ionique cationique (Ag^+ , Na^+ or Li^+) est utilisé pour l'analyse d'autres espèces



Me, O_2 , CO_2 , Ag_2CO_3 / Ag^+ (membrane) / Ag



Loi de réponse :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[P_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2}]$$

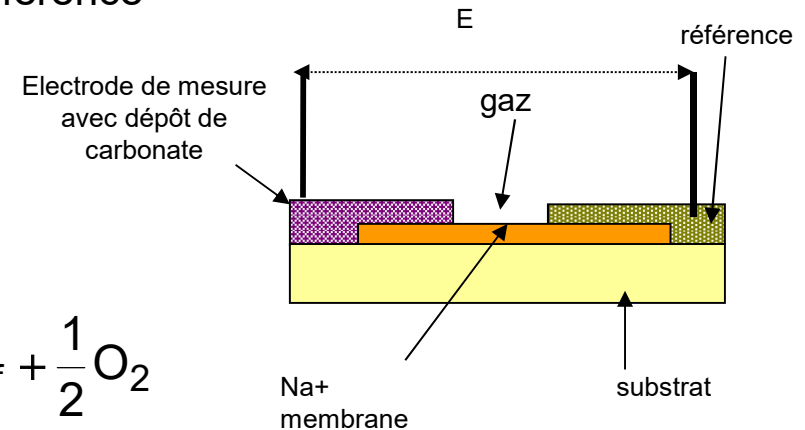
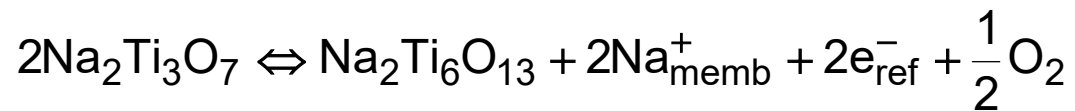
Nécessaire ici d'avoir une P_{O_2} de référence

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase gazeuse

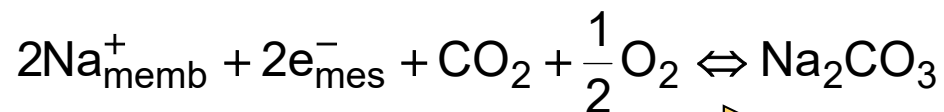
Alternative :

Une mesure différentielle avec une atmosphère de référence

Référence à l'oxygène en utilisant un titanate de sodium (conducteur mixte) :



Electrode de mesure utilisant un conducteur purement ionique, une couche de carbonate de sodium et une couche métallique :

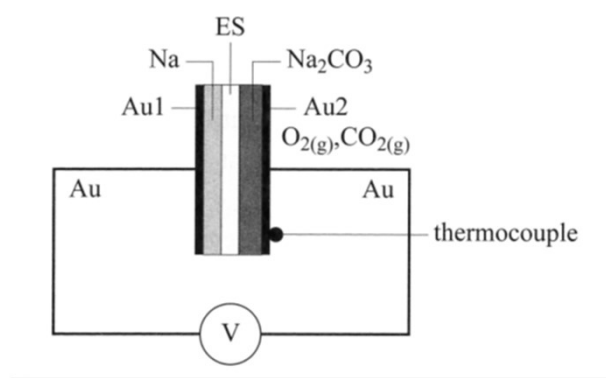


Loi de réponse

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln(P_{\text{CO}_2})$$

TD : Etude du capteur à dioxyde de carbone présenté précédemment

La figure ci-dessous donne le schéma représentatif d'un capteur à CO_2 mettant en jeu une céramique conductrice par les ions Na^+ .



ES est un électrolyte solide conducteur par l'ion Na^+ et α , β et γ représentent les interfaces

Au1/Na , Na/ES et $\text{ES/Na}_2\text{CO}_3$. Les prises de potentiel sont des collecteurs métalliques en or.

La couche de sodium servant de référence a une épaisseur de 1 micromètre et une surface de $0,4 \text{ cm}^2$.

La couche de Na_2CO_3 est poreuse pour permettre l'échange gazeux à l'électrode de mesure.

- 1- a- Donner la chaîne électrochimique mise en œuvre dans ce capteur.
 b- Donner l'expression analytique de la fem ΔE délivrée par le capteur en fonction de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction suivante :

$$2\text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$$
 On assimilera l'activité des constituants gazeux à leur pression partielle exprimée en bar.
- 2- Calculer la valeur de la fem pour une pression partielle de dioxyde de carbone de 10^{-3} bar.
 On donne $\Delta_r G^\circ$ de la réaction précédente : $6742,37 + 0,276T$ en kJ/mol et $P_{\text{O}_2} = 0,21$ bar
- 3- En négligeant la résistance du capteur, évaluer la durée de vie de la référence en sodium si on utilise, pour la mesure, un voltmètre à faible impédance d'entrée (10^7 ohms) pour une pression partielle de dioxyde de carbone de 10^{-5} bar.
 On donne la masse molaire du sodium : 23 g/mol et sa masse volumique : $0,97 \text{ g/cm}^3$

- 4- On remplace la couche de sodium, difficile à préparer, par la solution solide AgBr-NaBr, conductrice ionique dans les conditions de la mesure.
- a- Donner la chaîne électrochimique de mesure
 - b- Donner l'expression analytique de la fem du capteur
 - c- Discuter l'évolution de la fem lorsqu'on utilise un voltmètre de faible impédance d'entrée et la comparer qualitativement à celle de la question précédente.

Capteurs potentiométriques à gaz à électrolyte solide

Conclusion :

Les capteurs potentiométrique à gaz sont basés sur un état d'équilibre entre :

- un conducteur électronique à propriété catalytique**
- un gaz (espèce analysée)**
- un conducteur ionique (jouant le rôle d'électrolyte solide)**

La zircone dopée (ou stabilisée) est l'électrolyte le plus utilisé

La loi de réponse est de type logarithmique (Nernst : $\Delta E = f(\log P_{\text{gas}})$)

Les capteurs à gaz sont utilisés à température moyenne à élevée

De nombreuses configurations sont développées en fonction du gaz analysé

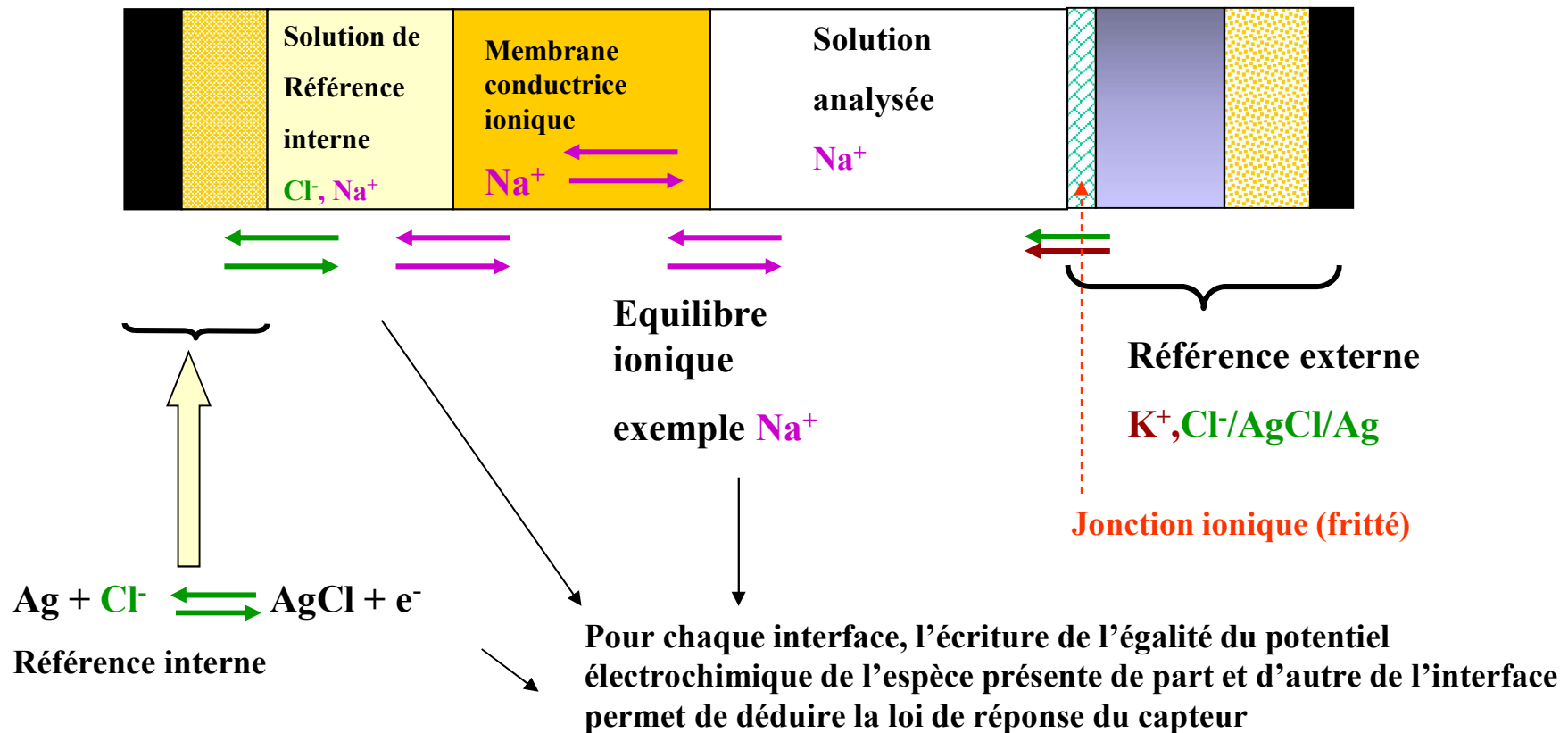
Domaine de recherche/développement toujours très actif pour l'analyse des polluants atmosphériques

Calcul de la tension réversible d'une cellule galvanique mettant en jeu une phase liquide

Capteur potentiométrique ionique (ISE -Ion Selective Electrode-)

Cas d'un capteur sensible au sodium, à membrane solide

Chaîne électrochimique ou galvanique



Capteurs et microcapteurs potentiométriques pour l'analyse ionique

Ils répondent à la loi de Nernst !

Quelques exemples :

**Electrode au chlorure
(Membrane AgCl)**

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

**Electrode au fluorure
(Cristal LaF_3)**

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln[\text{F}^-]$$

**Electrode au sodium
(Membrane : verre ou céramique conductrice ionique)**

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln[\text{Na}^+]$$

Généralisation :

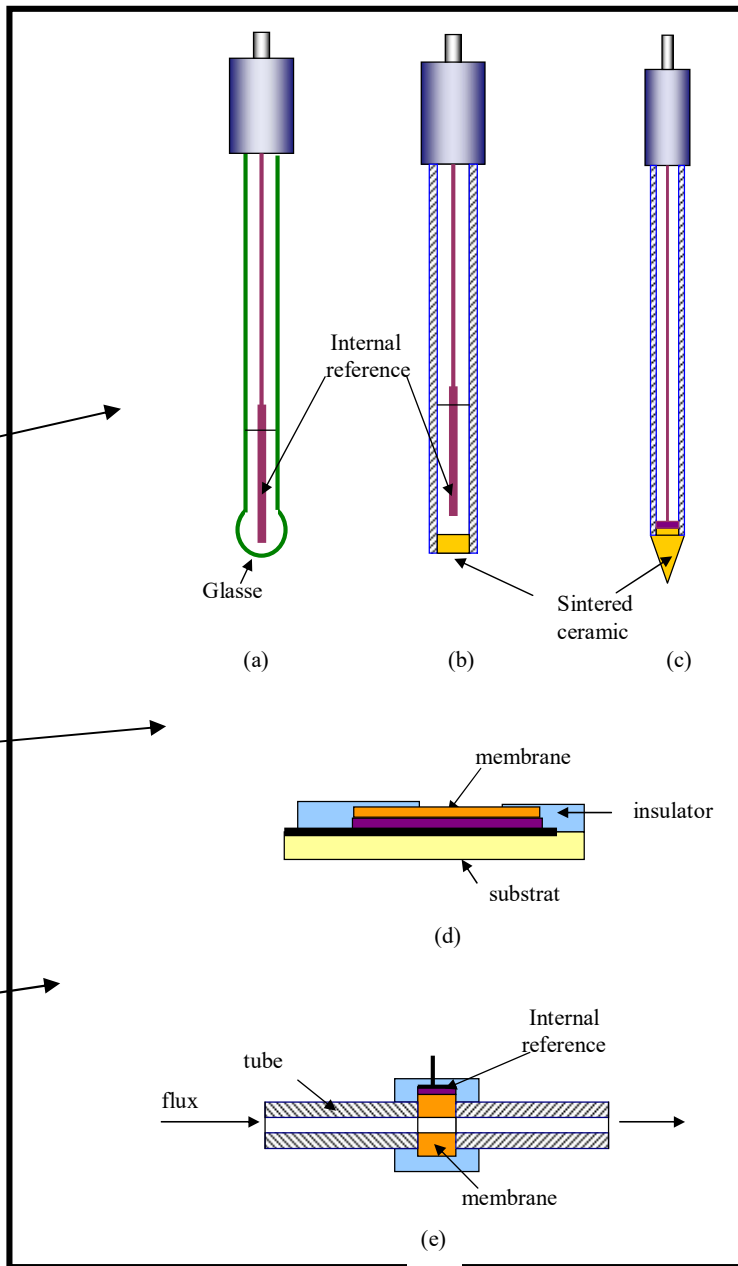
$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln[\text{M}^{z_i+}] \quad z_i = \text{charge algébrique de l'espèce échangée}$$

Exemples

ISE (Ion Selective Electrode)

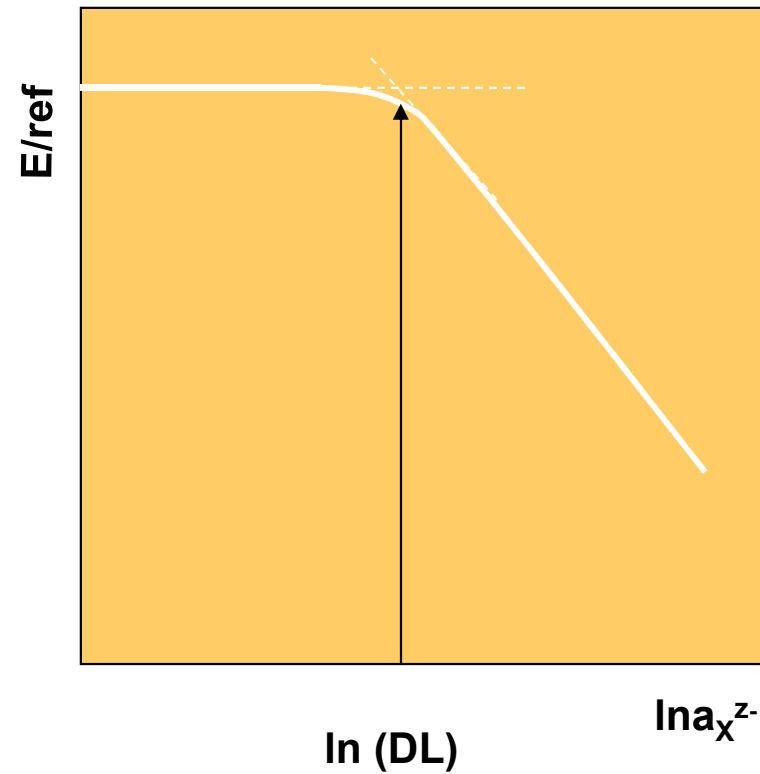
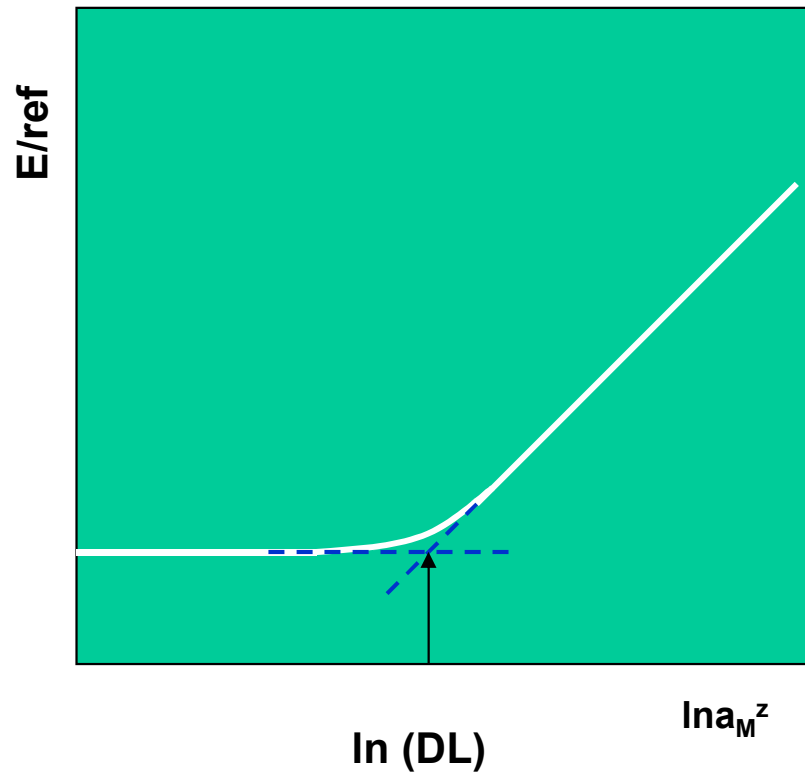
Microcapteur en configuration planaire

Microcapteur en configuration tubulaire



(a) glass electrode ; (b) (c) ceramic membrane electrode
(d) thin film ; (e) tubular (Flow Injection Analysis)

Limite de détection des capteurs et microcapteurs potentiométriques



Deux asymptotes : une horizontale
une "nernstienne"

En première approximation :

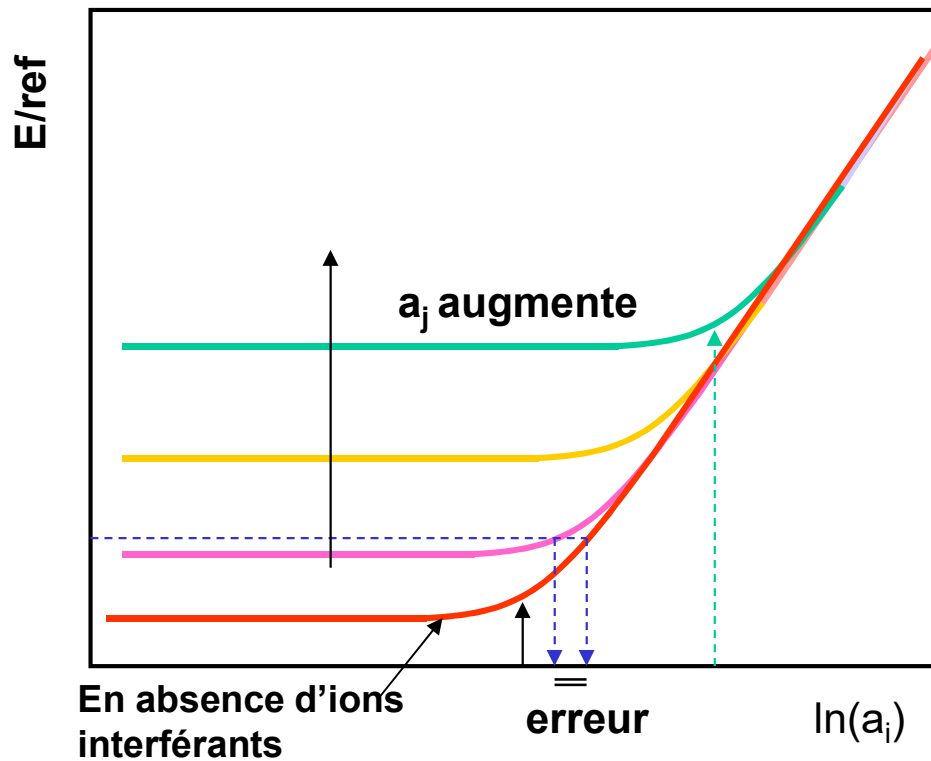
$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + DL)$$

Sélectivité des capteurs et microcapteurs potentiométriques

Loi de Nickolskii :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln[a_i + K_{i,j}^{pot} (a_j)^{z_i/z_j}]$$

Ion interférant : j



Coefficient de sélectivité

La DL apparente augmente
si a_j augmente

La présence d'ions
interférants j entraîne
une erreur sur la
détermination de a_i

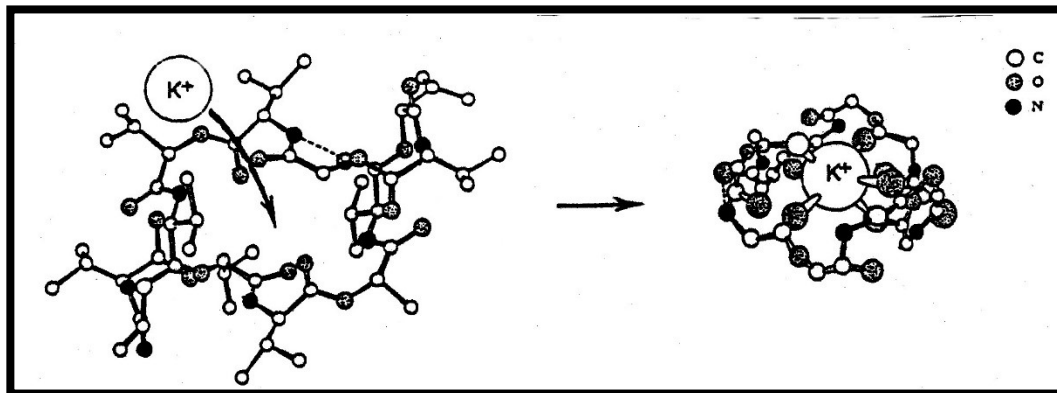
Comment améliorer la sélectivité des capteurs ?

En travaillant sur la sélectivité ionique de la membrane sensible

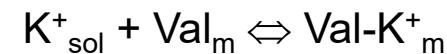
Exemples de matériaux membranaires sélectifs :

A- Membranes polymères :

Membrane PVC (**PolyVinylChloride**) « dopée » avec un ligand spécifique à l'espèce : cas de la valinomycine pour la complexation du potassium



Equilibre :



$$K^c = \frac{[\text{Val-K}^+]_m}{[K^+]_{\text{sol}}[\text{Val}]_m}$$

On peut montrer que le coeff. de sélectivité K^{pot} = fonction des constantes de complexation du ligand L avec A et B (interférant) :

$$K_{A,B}^{\text{pot}} = \frac{K_{BL}^c}{K_{AL}^c}$$



Possible de préparer des membranes hautement sélectives

Difficulté : faible durée de vie (stabilité) de la membrane PVC et inutilisable à $T > 60^\circ\text{C}$

Exemples de ligands utilisables dans les membranes PVC pour ISE



La connaissance des constantes de complexation permet d'optimiser la sélectivité

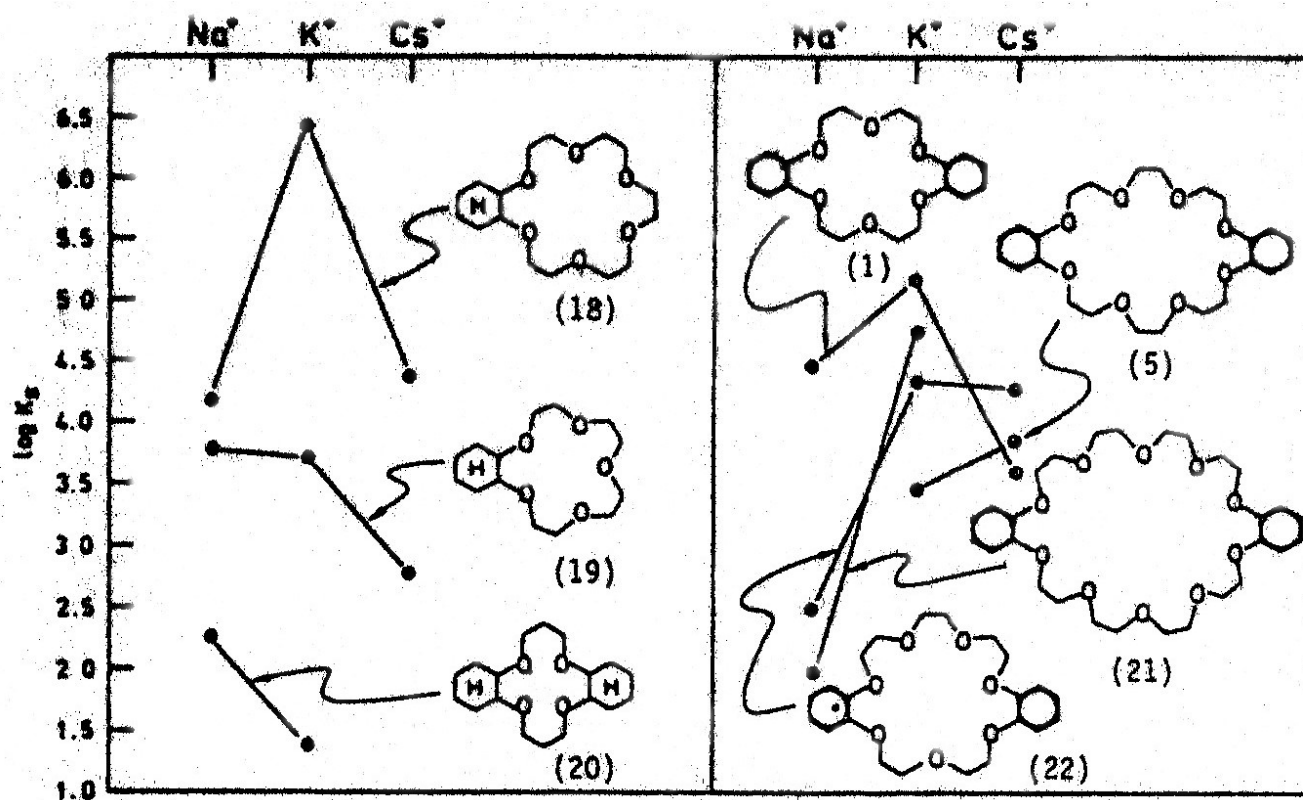
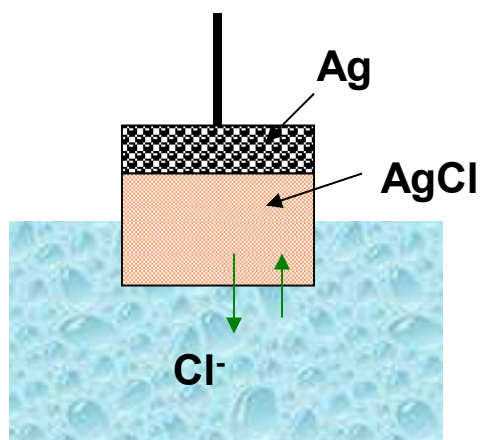


Figure 2.3 Plot of log K_s values of crown ether/cation complexes in methanol (15). Reprinted by permission of Springer Verlag, Heidelberg.

B- Membranes à base de sels de très faible solubilité

Exemple : Membrane AgCl
sensible aux ions Cl^-



$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}} + DL) \quad \text{Avec } DL = K_{\text{Cl},X} a_X$$

La sélectivité de ce type de membranes est basée sur la solubilité relative des sels :

Pour les matériaux à base de sels d'argent , avec $K_{X,Y}$, coefficient potentiométrique de sélectivité (Nickolskii) :

$$K_{X,Y} = \frac{K_{\text{AgX}}^s}{K_{\text{AgY}}^s}$$

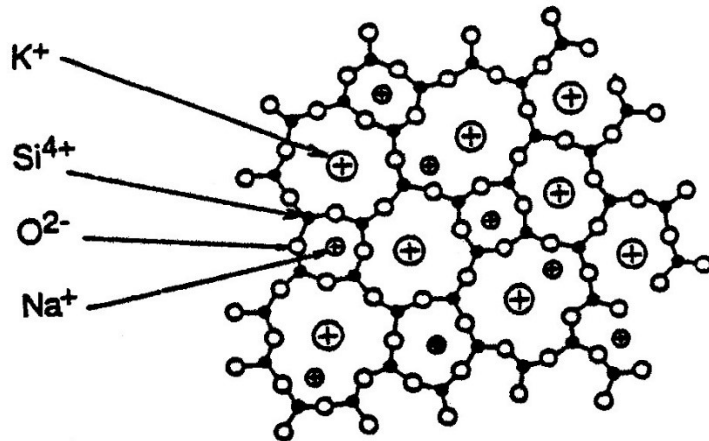
K_{solu}	Ag_2S	AgI	AgBr	AgSCN	AgCl
	10^{-48}	10^{-16}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-10}



Une ISE sélective à Cl^- (AgCl) sera en fait beaucoup plus sensible à Br^- et I^-

Une ISE sélective à I^- (AgI) présentera de très faibles interférences vis-à-vis de Br^- et Cl^-

C- Membranes de verre



Loi de réponse

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{H,Na} \times a_{Na^+})$$

1- Electrode à pH

Principe de la détection du proton :

Equilibre d'adsorption-désorption

de H^+ sur les fonctions silanol présentes en surface du verre

Inutilisable en milieu concentré en soude ($NaOH\ 10^{-1}\ M$) en raison des interférences du sodium

10^{-11}

2- Membrane de verre sélective à Na^+

Faible sélectivité à Na^+ en raison de la nature du matériau

$$E' = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln(a_{Na^+} + K_{Na,H} \times a_{H^+})$$

$10^2!$

Inutilisable en milieu acide en raison de la valeur élevée du coefficient potentiométrique de sélectivité aux protons

D- Membrane céramique conductrice ionique

Exemple : le “NASICON”

Na⁺ super ionic conductor

Composition originelle Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂

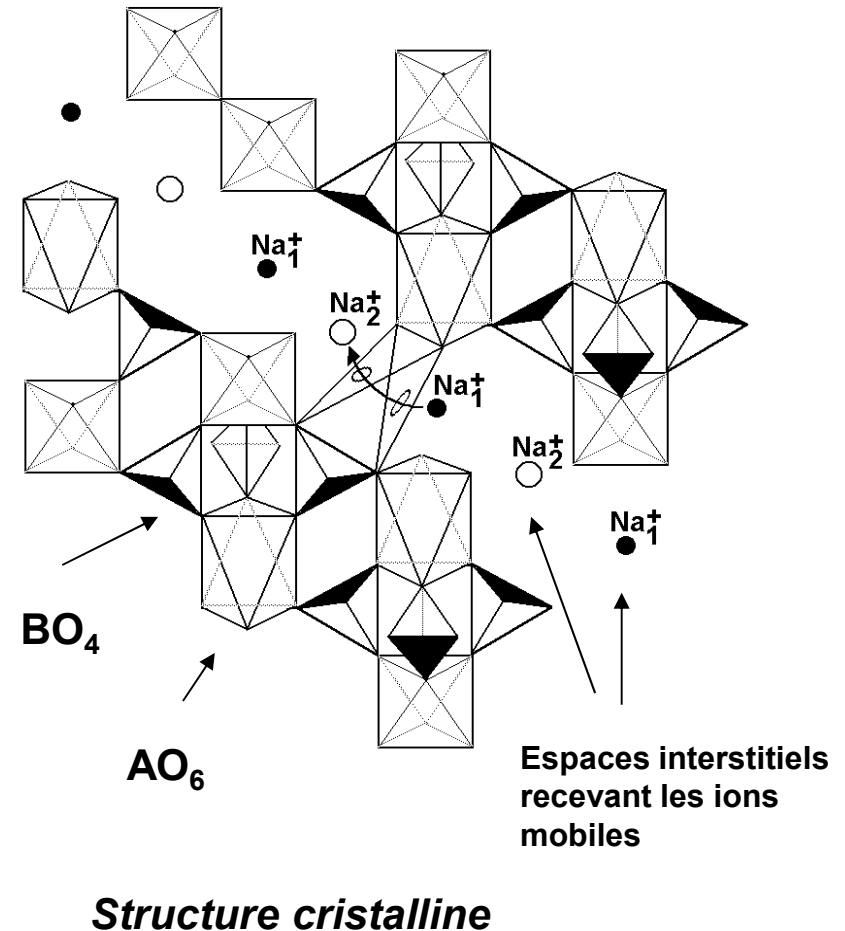
Mais la composition peut être modifiée pour adapter la structure à une conductivité vis à vis d'autres alcalins

Structure identifiée dès 1968 :

Structure covalente négative [A₂B₃O₁₂]⁻
Constituée d'octaèdres de AO₆ et de tétraèdres de BO₄ formant une structure 3D permettant l'interconnection de “canaux ioniques”

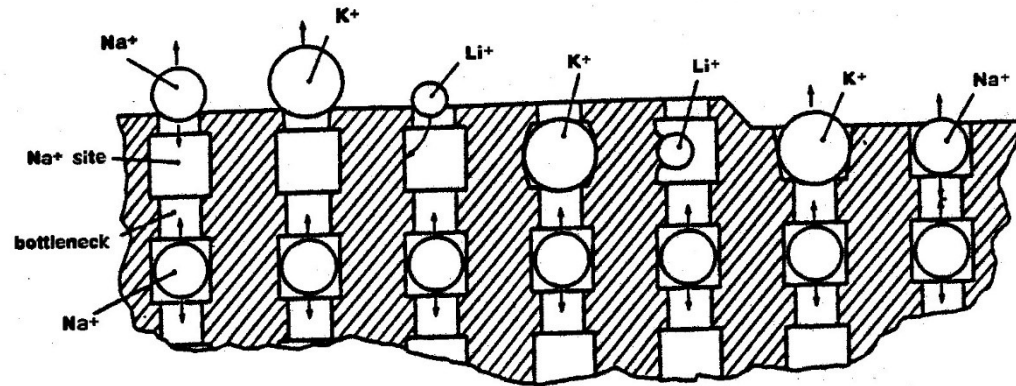
Avec A(IV) = Zr, Hf, Sn, Ti, Ge...
 B = P(V), Si(IV)
 M(I) = Li, Na, K

Groupe d'espace : R-3C



Conductivité du matériau optimisée par modification de la composition de la solution solide :

Cette modification permet l'ajustement des sites de conduction de la céramique à l'alcalin d'intérêt



Schematic representation of the selectivity based on steric effect on NASICON-type materials

Structure NASICON maintenue sur une large gamme de solutions solide : synthèse possible de conducteur par Na⁺, Li⁺ ou K⁺.



Applications capteurs :

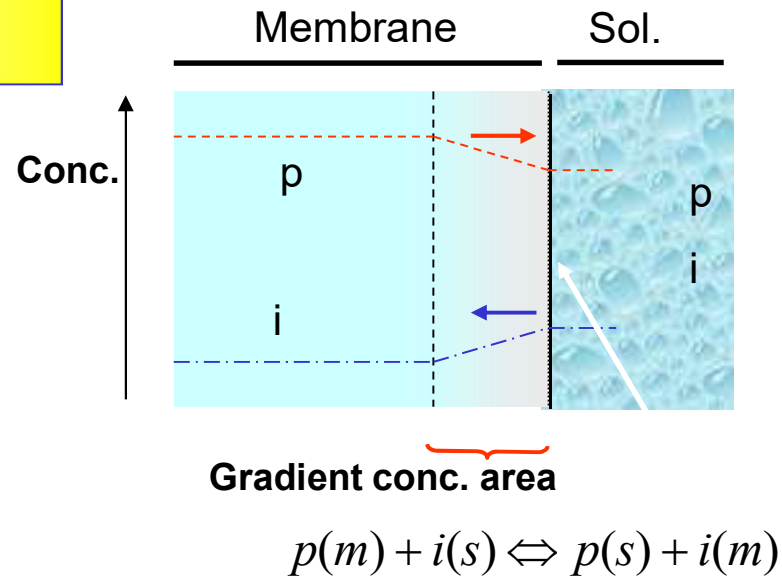
- Membranes conductrices par Na⁺ pour l'analyse du sodium
- Membranes conductrices par Li⁺ pour l'analyse du lithium en milieu biomedical.

La relation entre conductivité de la céramique par un alcalin donné et sélectivité du capteur vis à vis de cet alcalin a été démontrée :

Sélectivité des électrolytes solides de type NASICON : Modèle d'Eisenman

Nickolskii :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_p F} \ln(a_p + \sum_i K_{p,i} (a_i)^{z_p / z_i})$$



$$K_{p,i} = K_{ech} \frac{D_i}{D_p}$$

Coefficient de sélectivité fonction de :

- la constante d'échange K_{ech}
- les coefficients de diffusion de i et p dans le matériau (donc la conductivité)

Minimisation de $K_{p,i}$ par optimisation des sites de conduction à la taille de l'ion i