

ELECTROCHIMIE DES SOLIDES

CHARLES DÉPORTES - MICHEL DUCLOT
PIERRE FABRY - JACQUES FOULETIER
ABDELKADER HAMMOU - MICHEL KLEITZ
ELISABETH SIEBERT - JEAN-LOUIS SOUQUET

La Collection Grenoble Sciences

La Collection Grenoble Sciences fut créée à l'Université Joseph Fourier avec un triple objectif :

- permettre d'offrir aux étudiants et usagers des ouvrages à des prix convenables,
- constituer une mémoire pour d'excellents documents qui restent souvent chez leurs auteurs,
- réaliser des ouvrages correspondant vraiment à un objectif clair, en contrepoint des ouvrages réalisés par rapport à tel ou tel programme plus ou moins officiel.

Les documents sont, pour la plupart, publiés dans le seul cadre de l'Université Joseph Fourier. Ceux qui sont destinés à un plus vaste public sont sélectionnés, critiqués par un comité de lecture et édités dans cette collection spécifique des Presses Universitaires de Grenoble.

Directeur de la Collection Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Comité de lecture d'Electrochimie des solides :

C. DELMAS, Directeur de Recherches au CNRS de Bordeaux

F. GASPARD, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

M. KEDDAM, Directeur de Recherches au CNRS de Paris

M. RIBES, Professeur à l'Université Sciences et Techniques du Languedoc - Montpellier 2

Déjà parus :

L'ergomotricité. Corps, travail et santé - M. Gendrier

Chimie. Le minimum vital - J. Le Coarer

Enzymes - J. Pelmont

Mathématiques pour les sciences de la nature et de la vie - F. et J.P. Bertrandias

Endocrinologie. Fondements physiologiques - S. Idelman

Minimum competence in scientific English - J. Upjohn, S. Blattes et V. Jans

Analyse numérique et équations différentielles - J.P. Demailly

Introduction à la Mécanique statistique - E. Belorizky et W. Gorecki

Exercices corrigés d'Analyse (tomes 1 et 2) - D. Alibert

Bactéries et environnement. Adaptations physiologiques - J. Pelmont

EXTRAITS

depuis plus de 10ans comme électrode positive dans des piles primaires au lithium¹ à électrolyte organique liquide.

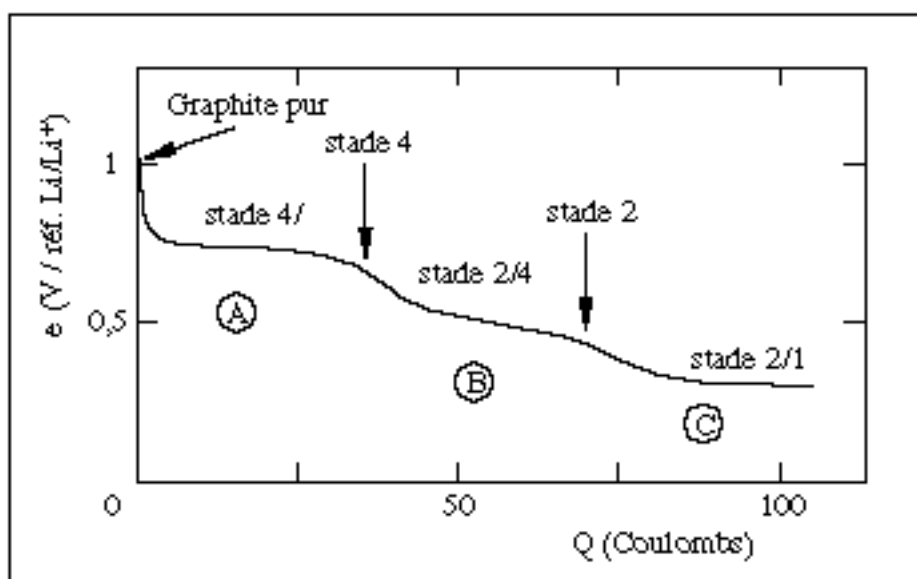


Figure 132-3 : Courbe de titration du graphite au cours de l'insertion électrochimique du lithium dans le graphite à partir de l'électrolyte solide polymère POE-LiClO₄.

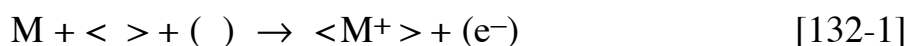
Les domaines B et C indiqués correspondent respectivement aux équilibres :



Par contre, en milieu POE-LiClO₄, l'insertion d'une quantité appréciable de lithium dans le CF_x basse température s'effectue d'une manière réversible, ce qui rend possible son utilisation comme électrode positive dans une batterie tout solide². A titre d'exemple, les résultats d'une étude de la cinétique d'insertion électrochimique d'insertion par voltammétrie cyclique sont représentés sur la figure **132-4**.

D'une manière générale un composé d'insertion conducteur mixte est une phase (cristallisée ou amorphe) constituée d'un réseau polymérisé au sein duquel des porteurs ioniques peuvent se déplacer, ce même réseau assurant le transport des électrons.

Dans la formation de ce type de phase, un composé (semi-conducteur ou métallique) joue le rôle de structure d'accueil (*réseau "hôte"*) à la fois pour les ions M⁺ (ou X⁻) et pour les électrons e⁻ libérés par un élément M facilement ionisable (métal alcalin, hydrogène) suivant la réaction globale



dans laquelle $\langle \rangle$ symbolise un site inoccupé du réseau hôte et $()$ un niveau

ENFIN, DES MÉCANISMES DE SAUTS COOPÉRATIFS, par exemple du type "crowdion" (6) ont été proposés pour expliquer la conductivité dans certains conducteurs ioniques contenant une grande concentration de porteurs mobiles¹.

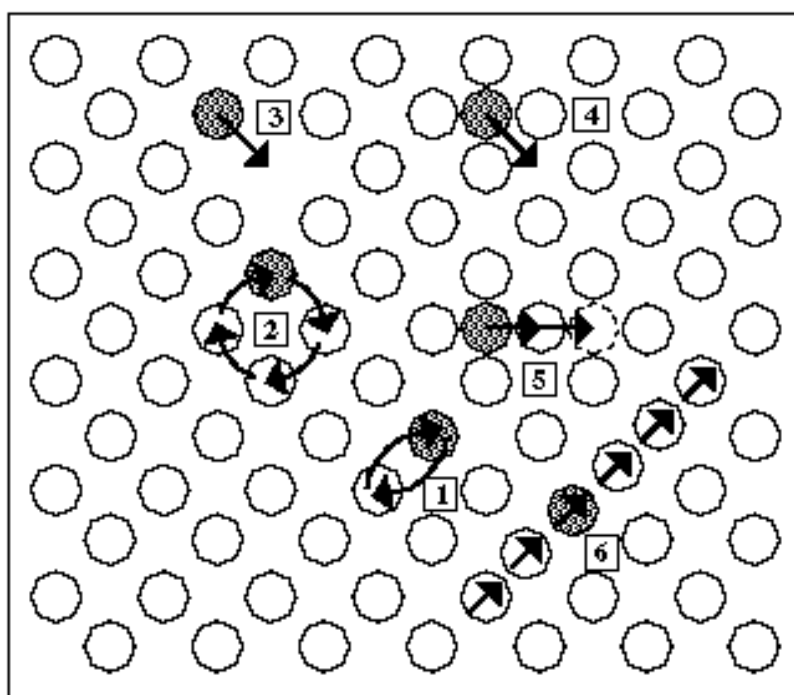


Figure 23 : Schéma des principaux mécanismes de diffusion :

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| (1) Echange direct | (4) Interstitiel direct |
| (2) Echange cyclique | (5) Interstitiel indirect |
| (3) Lacunaire | (6) "Crowdion". |

23 - TRAITEMENT PHÉNOMÉNOLOGIQUE DU DÉPLACEMENT DE MATIÈRE DANS UNE PHASE (ESPÈCES NEUTRES OU CHARGÉES)

231 - MOBILITÉ ÉLECTROCHIMIQUE

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, nous nous limiterons au cas où les forces appliquées sont celles correspondant aux gradients des potentiels électrochimiques des espèces constitutives du système ($T, P, \dots = \text{constantes}$).

En outre, nous admettrons que les gradients sont suffisamment faibles pour que soit applicable l'équation reliant flux et forces généralisés établie par la thermodynamique

dans laquelle $\vec{J}_{i/r}$ représente la densité du flux de déplacement ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) d'une espèce i par rapport à une référence donnée

L_{ik} sont les coefficients d'entraînement mutuel (coefficient d'Onsager) entre le flux de l'espèce i et les flux des autres espèces constitutives de la phase

$\tilde{\mu}_k$ est le potentiel électrochimique molaire de l'espèce k (J mol^{-1}). Il relie les deux variables intensives μ_k (J mol^{-1}) et ϕ (V) par la relation classique (cf. § 321) :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \quad [231-2]$$

dans laquelle z_k est le nombre de charges portées par l'espèce k mobile, en valeur algébrique¹.

On montre facilement que dans le cas où le flux de l'espèce mobile par rapport à un solvant s est indépendant des flux des autres espèces (absence d'interactions : $L_{ik} = 0$ sauf si $k = s$), ce flux peut s'exprimer simplement par l'expression :

$$\vec{J}_{i/s} = -C_i \tilde{u}_i^0 \vec{\text{grad}} \tilde{\mu}_i \quad [231-3]$$

dans laquelle C_i est la concentration de l'espèce i (mol m^{-3}) et $\tilde{u}_i^0$ une constante caractéristique des interactions de l'espèce i avec le solvant. Elle correspond à la vitesse limite acquise sous l'effet d'une force appliquée unitaire ; nous la nommerons *mobilité électrochimique* de l'espèce i ².

Coefficient d'entraînement mutuel ion-solvant. Signification physique.

Considérons l'espèce mobile i dans une phase s considérée comme solvant. Dans le cas d'une solution (liquide ou solide) suffisamment diluée et comportant différentes espèces chargées dissoutes, on peut négliger les interactions entre ces différentes espèces, aussi bien pour leur potentiel thermodynamique d'équilibre (coefficient d'activité voisin de l'unité) que pour leurs influences respectives lors du déplacement ($L_{ik} = 0$). Chaque espèce dissoute est donc en interaction uniquement avec le solvant. L'équation (231-1) permet alors d'écrire, pour chacune des espèces mobiles dissoutes,

$$\vec{J}_i = L_{ii} \vec{\text{grad}} \tilde{\mu}_i - L_{is} \vec{\text{grad}} \tilde{\mu}_s \quad [231-4]$$

$$\vec{J}_s = L_{si} \vec{\text{grad}} \tilde{\mu}_i - L_{ss} \vec{\text{grad}} \tilde{\mu}_s \quad [231-5]$$

Si le solvant est immobile ou pris comme référence pour la mesure du flux des espèces mobiles, on peut écrire :

$$\vec{J}_s = 0 \quad [231-6]$$

Le théorème d'Onsager impose l'égalité des coefficients diagonaux

◆ *Synthèse et étude de composés à sous-réseau ionique partiellement occupé*

Dans ce domaine, les recherches ont porté essentiellement sur des conducteurs par les ions alcalins, notamment Li^+ et Na^+ . Le cristal doit alors posséder un sous-réseau anionique fixe, dont le rôle est double :

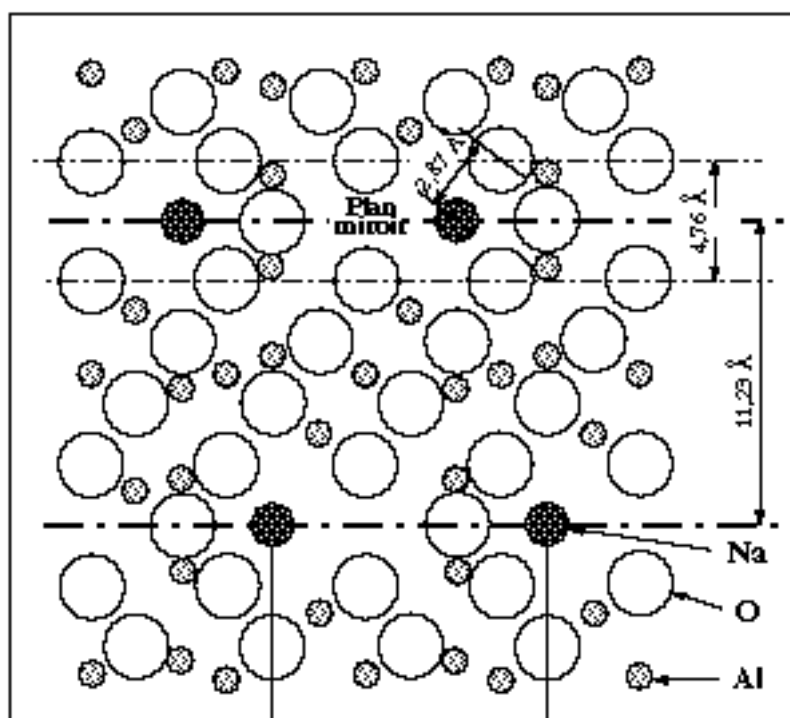
- assurer la rigidité du réseau, donc déterminer la structure cristalline du composé
- définir un sous réseau cationique présentant un nombre de sites occupables par les cations **supérieur** au nombre de cations présents, le passage d'un site à l'autre n'exigeant de plus qu'une très faible énergie d'activation.

Ce sous-réseau à travers lequel les porteurs cationiques vont pouvoir se déplacer aisément peut être mono, bi ou tridimensionnel.

– **Phases à conduction bidimensionnelle**

- **L'alumine béta** ($\text{Al}_2\text{O}_3/\beta$) est l'exemple type de cette famille. C'est un composé non-stœchiométrique de formule voisine de M_2O , $11\text{Al}_2\text{O}_3$ où M^+ est un cation monovalent simple des groupes IA et IB de la classification périodique ou un cation complexe comme NH_4^+ et H_3O^+ .

La figure 2456-5 montre la structure de $\text{Al}_2\text{O}_3/\beta$ suivant un plan parallèle à l'axe c. On y remarque des "plans miroirs" qui contiennent des oxygènes fixes et l'espèce mobile M^+ assurant la conduction ionique dans ce plan.



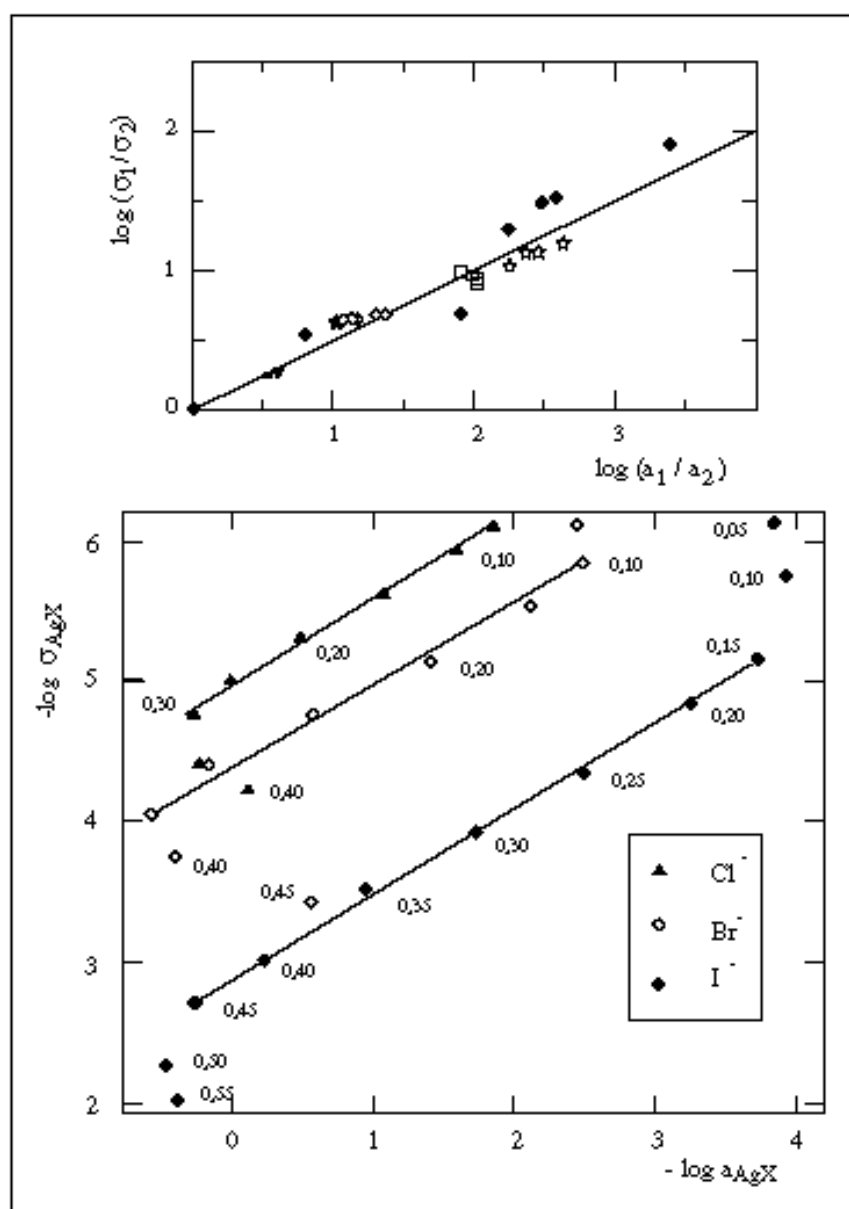


Figure 2562-1 : Comparaisons (en échelle log) du rapport des conductivités ioniques et du rapport des activités thermodynamiques :

- (a) de l'oxyde alcalin pour différents verres à base de silice.
 (b) du sel AgX pour différents verres des systèmes $\text{AgPO}_3 - \text{AgX}$ (X = Cl, Br, I).

2563 - APPLICATIONS DES MESURES DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE À LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS VITREUSES

De ce qui précède, il apparaît que les variations de la conductivité ionique d'un verre

$$\text{grad } \varphi = -\frac{RT}{F} \frac{\tilde{u}_{\text{Na}} \text{grad} [\text{Na}^+] + \tilde{u}_{\text{Li}} \text{grad} [\text{Li}^+]}{\tilde{u}_{\text{Na}} [\text{Na}^+] + \tilde{u}_{\text{Li}} [\text{Li}^+]} \quad [324-8]$$

expression dans laquelle les mobilités électrochimiques des porteurs et les gradients de concentration sont des grandeurs locales, fonction de la distance à l'interface de contact. Les chaînes anioniques étant supposées immobiles, l'électroneutralité locale impose la relation: $[\text{Na}^+] + [\text{Li}^+] = C$, où C est la concentration globale en ions alcalin.

Dans le cadre de l'approximation linéaire, c'est-à-dire pour des profils de concentration linéaires dans les couches de diffusion, la d.d.p. entre deux points (1) et (2) dans l'une de ces couches (cf. figure 324-1) s'écrit:

$$(\varphi^\alpha)_1 - (\varphi^\alpha)_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Na}^+]_{\alpha 2} \left(\tilde{u}_{\text{Na}}^\alpha - \tilde{u}_{\text{Li}}^\alpha \right) + C \tilde{u}_{\text{Li}}^\alpha}{[\text{Na}^+]_{\alpha 1} \left(\tilde{u}_{\text{Na}}^\alpha - \tilde{u}_{\text{Li}}^\alpha \right) + C \tilde{u}_{\text{Li}}^\alpha} \quad [324-9]$$

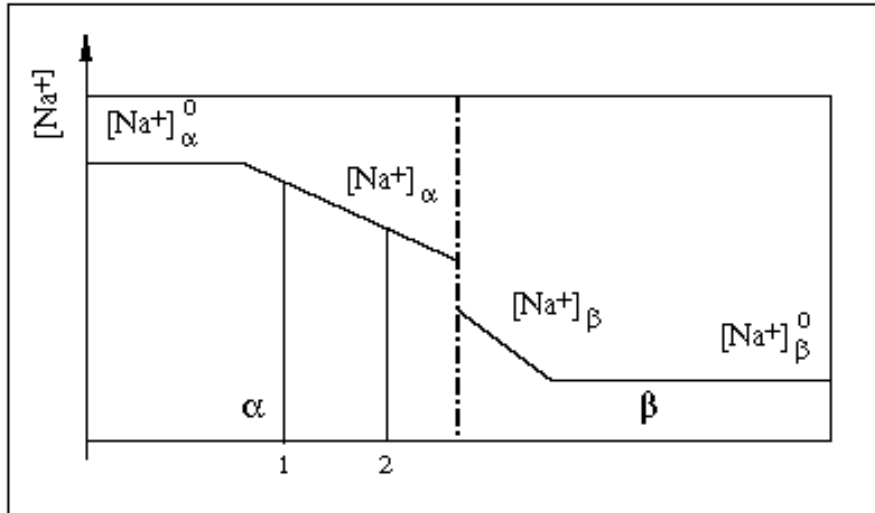


Figure 324-1 : Profils linéaires de concentration en ions sodium à l'interface entre deux silicates mixtes $\text{Na}_x\text{Li}_{(2-x)}\text{SiO}_3$ de compositions différentes.

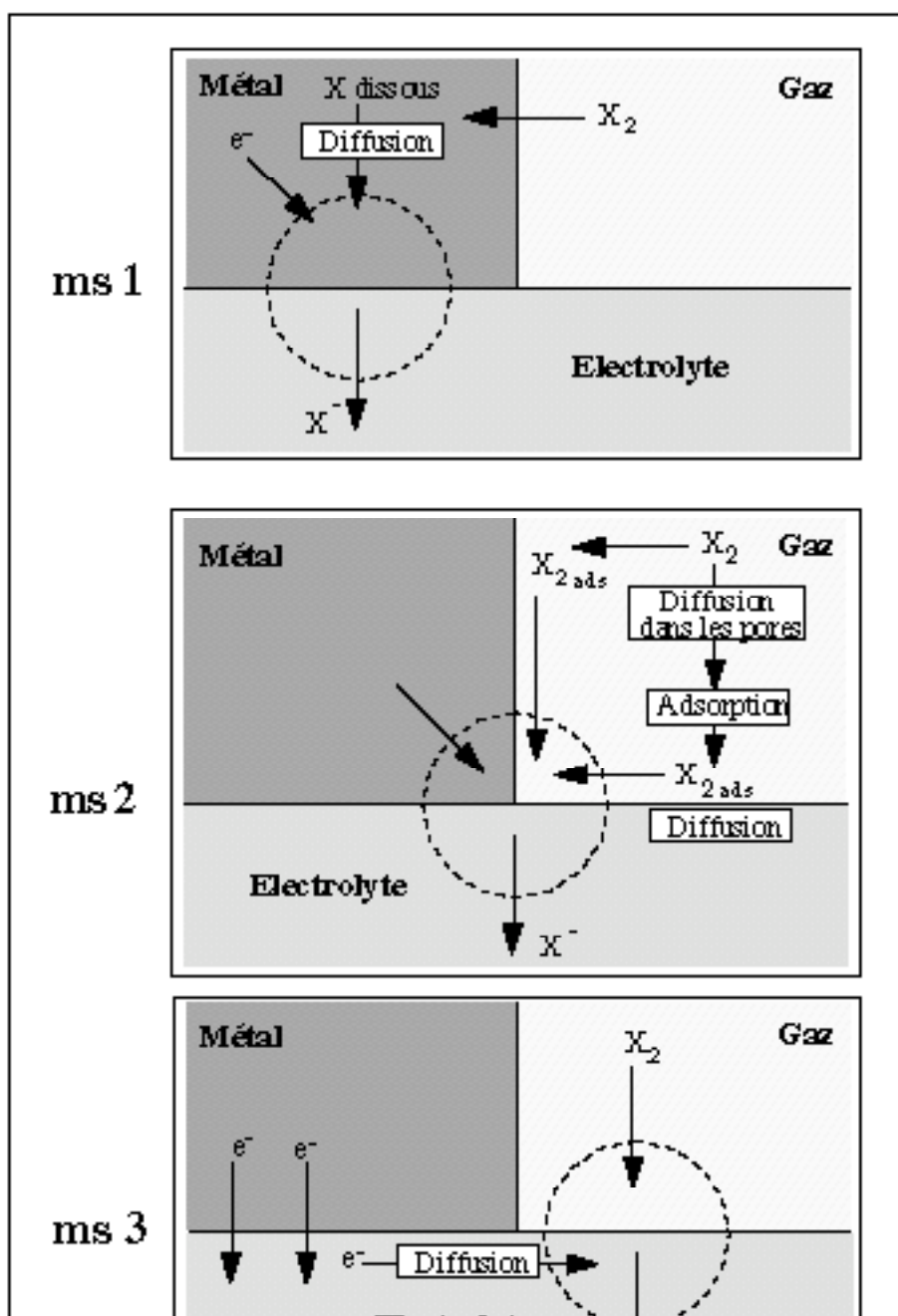
La tension Galvani entre les deux points (1) et (2) est donnée par la relation [324-9].

La tension Galvani globale est la somme des différentes composantes, c'est-à-dire les équations [324-7] et [324-9] pour la phase α et son homologue pour la phase β .

Si on désigne par $[\text{Na}^+]_{\alpha 0}$ et $[\text{Na}^+]_{\beta 0}$ les concentrations initiales dans les phases α et β et $[\text{Na}^+]_{\alpha}$ et $[\text{Na}^+]_{\beta}$ celles à l'interface, respectivement du côté α et du côté β , la tension de Galvani globale s'écrit ¹ :

la cinétique de la réaction dépend (outre de la température et de la pression partielle du gaz) :

- de la nature de l'électrolyte solide,
- de la nature du matériau d'électrode : conducteur électronique, conducteur mixte, matériau solide ou liquide,
- de la morphologie de l'électrode : taille des cristallites, porosité, épaisseur.



Transfert par espèces dissoutes ou liquides (suite)

Dépôts électro-chimiques	Une espèce ionisée en solution (solvant aqueux, organique ou sel fondu) est réduite sur la surface du substrat. Deux types de dépôt : – par électrolyse : le substrat est pris comme électrode dans un électrolyseur et le dépôt se forme par réduction cathodique ou oxydation anodique de l'espèce dissoute. Eventuellement le dépôt peut s'obtenir directement par oxydation anodique du substrat dans un électrolyte indifférent (couche d'oxyde par exemple), – par déplacement chimique rédox ("electroless") : le substrat réduit l'espèce dissoute qui se dépose à sa surface. On peut également rattacher à ces méthodes l'obtention de couches à partir de suspensions colloïdales par électrophorèse.
Décomposition d'organométalliques (MOD)	Un composé organométallique lourd, liquide et visqueux, est déposé sur la surface du substrat et décomposé par chauffage.

Transfert par produits gazeux

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Un gaz (ou un mélange de gaz) est envoyé sur le substrat chauffé. La réaction chimique (décomposition, dismutation, etc.) qui se déroule sur la surface (nucléation hétérogène) ou à son voisinage immédiat (nucléation homogène) conduit à un solide qui se dépose sur le substrat.
---	--

Transfert sous vide d'atomes ou d'ions

Pulvérisation cathodique	L'extraction d'atomes d'une électrode (cible constituée par le produit à déposer) est obtenue par bombardement avec des ions positifs (argon) produits par un plasma et dépôt sur le substrat. Deux variantes sont utilisables suivant la conductivité électrique du matériau à pulvériser : courant continu (matériau conducteur), radio fréquence (matériau conducteur ou isolant). La vitesse de déposition peut être améliorée par le dispositif à magatron.
---------------------------------	---

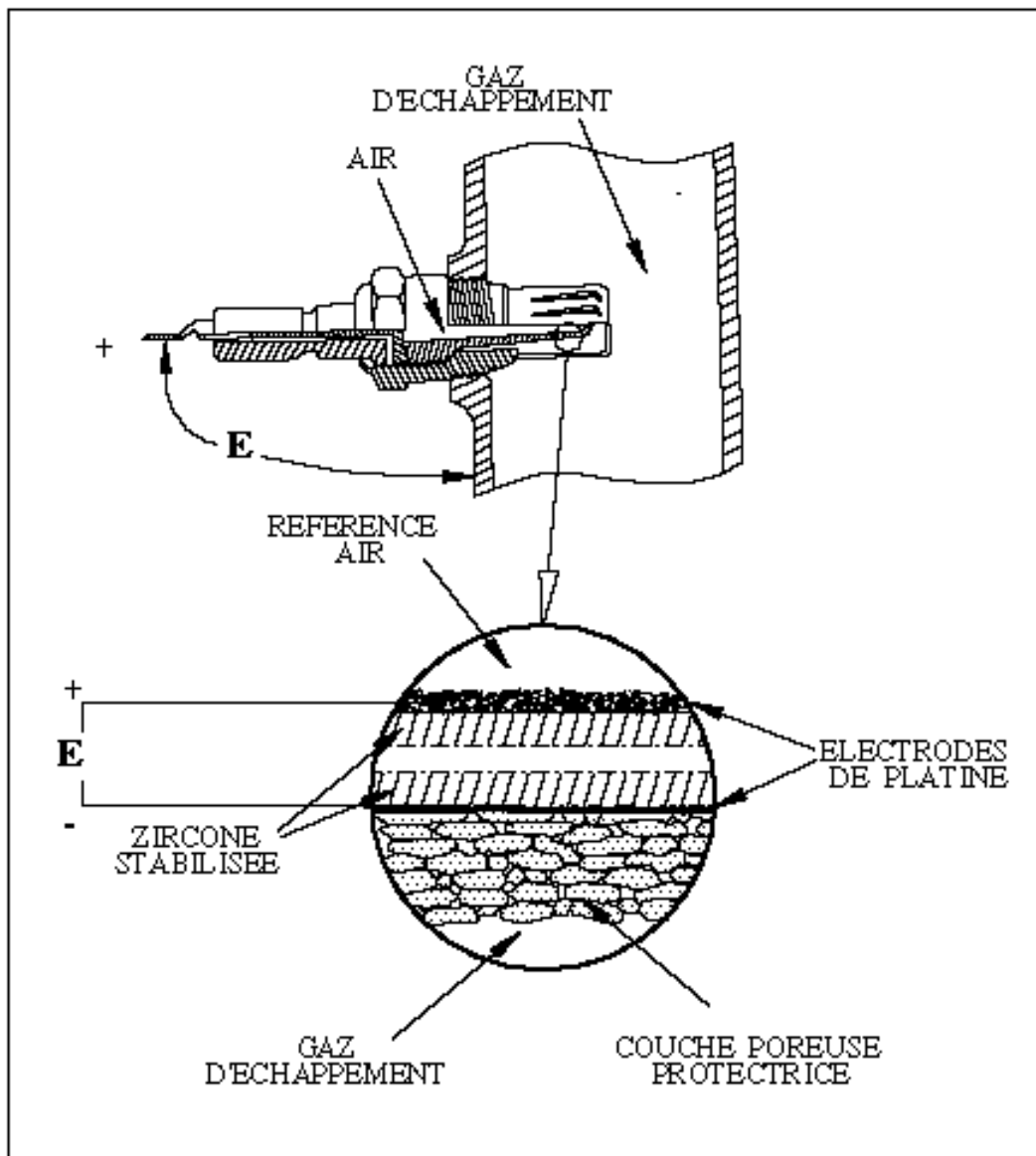


Figure 6113-5 : Capteur à oxygène pour la régulation des moteurs à explosion¹ .

Les tentatives pour réaliser des capteurs à oxygène à base de zircone stabilisée en couches minces (de l'ordre de 5000 Å), en vue d'obtenir des températures d'utilisation inférieures à 300°C, n'ont pas abouti à des dispositifs satisfaisants. Il s'est avéré, en effet, difficile d'obtenir des couches d'électrolyte étanches par les techniques de dépôt mises en œuvre (pulvérisation cathodique ou procédé "pyrosol") ; d'autre part, le temps de réponse de ce type de capteur est très élevé.

– Capteur à chlore et à acide chlorhydrique²

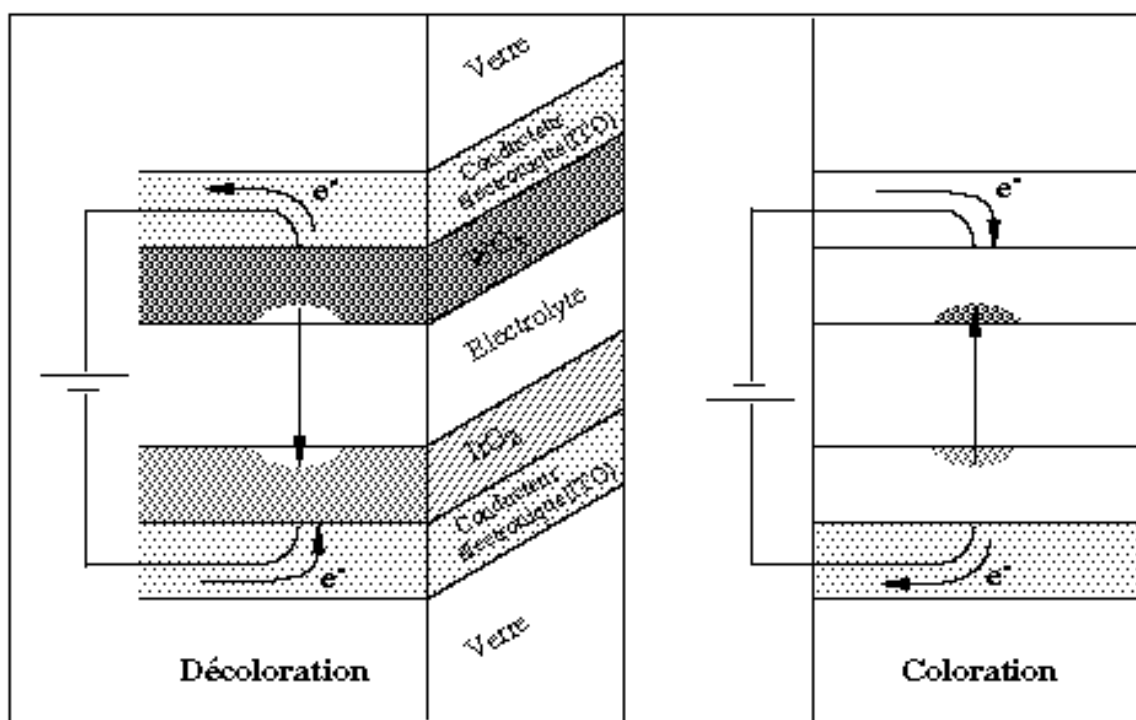


Figure 6222-4 : Coupe de la partie active d'un vitrage électrochrome associant une électrode de WO_3 colorée en réduction et une électrode d'oxyde d'iridium IrO_2 colorée en oxydation.

La complémentarité des comportements renforce le contraste obtenu puisque IrO_2 se colore par oxydation alors que WO_3 se colore par réduction. Dans cet exemple, l'électrolyte est un conducteur protonique (solution aqueuse ou polymère). L'épaisseur totale de l'ensemble des cinq couches actives est de l'ordre de 200 μm .

Par ailleurs, un vitrage électrochrome est soumis, en fonction des conditions météorologiques, à des températures de fonctionnement étalées sur une centaine de degrés Celsius (-20°C à 80°C). Dans cette plage de température, la durée nécessaire à une coloration ou à une décoloration doit raisonnablement rester inférieure à 100 secondes, ce qui exige une conductivité ionique de l'électrolyte supérieure à $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ et un coefficient de diffusion des cations M^+ dans le matériau électrochrome supérieur à $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

◆ Miroirs électrochromes

Les miroirs électrochromes sont apparus dans l'industrie automobile pour la fabrication de rétroviseurs dont on peut moduler l'intensité de la lumière réfléchie afin d'éviter l'éblouissement. Certains rétroviseurs¹ utilisent les propriétés électrochromes de molécules organiques (viologène) dont la réduction conduit à une forme colorée.