

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION : QU'EST-CE QUE L'ELECTROCHIMIE DES SOLIDES ?	5
Historique de l'électrochimie des solides	5
Mise en évidence et premières interprétations de la conduction ionique dans les solides (1884-1950)	5
Naissance et essor de l'électrochimie des solides (1950-1990)	6
Présentation générale de l'ouvrage.....	12
Rédacteurs.....	13
CHAPITRE 1 : NATURE ET CONCENTRATION DES PORTEURS DE CHARGES DANS LES PHASES SOLIDES	15
11. Les solides conducteurs ioniques	15
111. Atomes chargés et ions mobiles	15
112. Les conditions générales d'existence de porteurs ioniques.....	17
113. Les modèles de description d'un solide conducteur ionique.	19
114. Les modèles thermodynamiques des phases iono-covalentes à conduction ionique.....	20
1141. Le modèle des défauts ponctuels	20
Désordre atomique intrinsèque	20
Désordre atomique extrinsèque	24
1142. Les solutions solides vitreuses minérales	25
1143. Les solutions solides organo-minérales.....	30
12. Les conducteurs électroniques purs	35
121. Les modèles.....	35
122. L'équilibre général du désordre électronique dans un semi-conducteur.	39
13. Les phases ionocovalentes associant des porteurs ioniques et électroniques...	41
131. Phases iono-covalentes à conduction ionique prédominante.....	41
1311. Ionisation des défauts ponctuels dans un cristal iono-covalent semi-conducteur.....	42
1312. Désordre mixte dans un cristal stœchiométrique pur	44
1313. Désordre mixte dans un composé binaire non-stœchiométrique pur.....	46
1314. Désordre mixte dans un cristal binaire non-stœchiométrique dopé.....	51
132. Les phases à insertion.....	54
1321. Les différents types de matériaux d'insertion	60
1322. Modèle thermodynamique simple des matériaux d'insertion	61
1323. Modèles thermodynamiques plus élaborés.....	65

CHAPITRE 2 : LA MOBILITE ET LE MECANISME DE TRANSPORT DES	
 PORTEURS DANS LES PHASES SOLIDES IONOCOVALENTES	
	69
21. Mise en évidence expérimentale de la mobilité ionique.....	69
22. Mécanismes de transport des atomes.....	71
23. Traitement phénoménologique du déplacement de matière dans une phase (espèces neutres ou chargées).....	73
231. Mobilité électrochimique	73
232. Diffusion chimique	75
233. Migration électrique	77
Conductivité totale	78
Nombres de transport.....	79
Domaine d'ionicité	79
Conductivité particulière équivalente	80
Relation de Nernst-Einstein	80
234. Diffusion électrochimique.....	82
235. Diffusion électrochimique dans un composé binaire non-stœchiométrique - Théorie de Wagner.....	83
24. Transport ionique dans un cristal.....	90
241. Diffusion et mouvement aléatoire d'un atome dans un réseau cristallin fixe.....	90
242. Facteur de corrélation.....	93
243. Effet isotopique et rapport de Haven.....	95
244. Relation entre le coefficient d'autodiffusion et la concentration des défauts responsables du transport.....	95
245. Conductivité ionique des phases cristallisées.....	97
25. Transport ionique dans les électrolytes solides amorphes.....	130
251. Généralités	130
252. Notion de temps de relaxation structural, température de transition vitreuse et température idéale de transition vitreuse	134
253. Modèle du volume libre.....	136
254. Approche microscopique du transport "activé"	139
255. Approche microscopique du transport "assisté"	142
256. Variation de la conductivité ionique des phases amorphes avec la composition.....	145
26. Méthodes et techniques de mesure des grandeurs de transport électrique dans les phases ionocovalentes	153
261. Conductivité électrique totale	153
2611. Les mesures en courant continu (potentiostatiques).....	154

2612. Les méthodes de mesure en courant alternatif.....	163
262. Conductivités électroniques partielles.....	165
2621. Méthode de l'électrode bloquante.....	165
2622. Méthode du flux de semi-perméabilité électrochimique.....	168
263. Conductivité ionique particulière.....	177
264. Nombres de transport (globaux) ionique et électronique.....	178
265. Nombres de transport individuels (anionique ou cationique).....	183
2651. Méthode de la f.e.m.	183
2652. Méthodes des bilans de matière.....	186
2653. Méthode de spectroscopie d'impédance.....	190
CHAPITRE 3 : INTERPHASES, JONCTIONS ET CHAINES GALVANIQUES	
A L'EQUILIBRE	193
31. Différents types d'interphases et d'échanges.....	193
311. Classification.....	193
3111. Contact "double" (ou jonction).....	194
3112. Contact "triple" entre deux solides et un gaz.....	195
3113. Contact triple entre trois solides.....	196
312. Facteurs gouvernant l'échange de particules chargées entre deux phases non miscibles.....	197
3121. Facteurs géométriques.....	198
3122. Facteurs physiques.....	199
3123. Facteurs chimiques (composition des phases).....	200
313. Surface, interface et double couche.....	201
32. Thermodynamique des interphases électrochimiques en équilibre.....	209
321. Conditions générales d'équilibre d'une interphase électrochimique.....	209
322. Jonctions réversibles à échange simple.....	212
323. Jonctions ioniques réversibles à échange simple.....	227
324. Jonctions ioniques réversibles à échanges multiples.....	229
325. Jonction réversible mixte.....	233
33. Thermodynamique des cellules galvaniques comportant des phases solides à conduction ionique.....	234
331. Pile de concentration d'un gaz.....	236
3311. Electrolyte solide homogène.....	236
3312. Matériau inhomogène.....	237
332. Cellules comportant une électrode (de référence) siège d'un équilibre polyphasique.....	239
333. Electrode sélective.....	241
3331. Echange ionique simple.....	241
3332. Echanges ioniques mixtes.....	242
334. Cellule galvanique anisotherme.....	244

CHAPITRE 4 : CINÉTIQUE DES JONCTIONS ET DES REACTIONS D'ELECTRODE 245

41. Présentation des différents types de jonctions et d'électrodes.....	247
411. Electrode "idéalement polarisable"	247
412. Electrode "bloquante"	248
413. Jonction ionique simple	249
414. Jonction ionique multiple.....	249
415. Electrode à transfert électronique localisé	250
4151. Electrode à contact simple métal-électrolyte solide	250
4152. Electrode à contact triple métal, gaz, électrolyte solide	250
416. Electrode à transfert électronique délocalisé.....	251
4161. Conducteur mixte par désordre électronique intrinsèque	251
4162. Conducteur mixte par injection de porteurs électroniques dans une phase à conduction ionique ("coloration électrochimique").....	251
4163. Conducteur mixte par insertion de porteurs ioniques dans une phase à conduction électronique : électrode à insertion	252
42. Réactions d'échange localisées.....	253
421. Méthodes et techniques d'étude	255
4211. Description des cellules galvaniques d'étude des réactions d'électrode localisées	255
4212. Etudes en régime stationnaire.....	259
4213. Spectroscopie d'impédance.....	263
4214. Méthodes transitoires.....	265
422. Cinétique des réactions d'électrode à gaz.....	266
4221. Réaction d'électrode à gaz contrôlée par l'adsorption.....	268
4222. Réaction d'électrode contrôlée par le transport de matière.....	275
42221. Polarisation de concentration en phase gazeuse	276
42222. Polarisation de concentration dans l'électrode.....	278
42223. Polarisation de concentration en phase adsorbée.....	284
42224. Polarisation de concentration dans l'électrolyte.....	285
4223. Réaction d'électrode contrôlée par le transfert électronique.....	286
423. Cinétique des réactions d'électrode métal-ion.....	288
4231. Contact métal-conducteur ionique solide	289
4232. Stabilité chimique du contact métal-électrolyte solide.....	292
4233. Modèles cinétiques	292
Réaction contrôlée par le transfert de charge	293
Réaction contrôlée par la cristallisation.....	297
Réaction contrôlée par la formation d'une troisième phase.....	300
424. Diode ionique - Etude cinétique du transfert d'ions.....	301
4241. Montage d'étude particulier : cellule à quatre électrodes.....	303
4242. Modèles cinétiques du transfert d'ions.....	305
43. Réactions d'échange délocalisées	307
431. Cinétique des électrodes à insertion	308
4311. Réaction contrôlée par le transport de matière dans le matériau hôte	309

4312. Réaction contrôlée par le transfert cationique	319
432. Electrodes à injection d'électrons - Théorie de la coloration électrochimique.....	320
CHAPITRE 5 : LES MATERIAUX DE L'ELECTROCHIMIE DES SOLIDES	331
51. Critères de choix des matériaux.....	331
511. Généralités	331
512. Compatibilité physique entre les phases.....	333
513. Compatibilité chimique entre les phases en contact.....	334
514. Compatibilité électrochimique au cours du fonctionnement de la cellule	335
52. Les principales méthodes d'élaboration des matériaux utilisés en électrochimie des solides	335
521. Elaboration de matériaux massifs	336
5211. Matériaux homogènes cristallisés.....	336
5212. Matériaux homogènes amorphes	337
5213. Matériaux hétérogènes.....	338
522. Matériaux en couches.....	339
CHAPITRE 6 : LES APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE DES SOLIDES	343
61. Cellules galvaniques sous courant nul (mesures thermodynamiques, capteurs).....	343
611. Mesures de grandeurs d'équilibre par la méthode de la f.e.m. à l'aide d'un électrolyte solide	343
6111. Conditions de validité des mesures.....	344
Conditions nécessaires.....	344
Conditions non nécessaires.....	353
6112. Chaînes électrochimiques à conducteurs ioniques solides pour la mesure de grandeurs thermodynamiques chimiques	354
Exemples de chaînes de mesure	354
Dispositifs expérimentaux	355
6113. Capteurs de composition gazeuse à électrolyte solide.....	358
6114. Capteurs pour gaz dissous dans les métaux liquides	366
6115. Capteurs d'activité d'éléments non métalliques dans les solides	368
6116. Capteurs pour ions en solution ("électrodes sélectives").....	369
6117. Cellules de mesure de températures	375
612. Etudes cinétiques.....	376
62. Cellules galvaniques sous courant.....	378
621. Cellules à électrodes à gaz	378
6211. Piles à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température (PCHT).....	378
6212. Pompe électrochimique à oxygène	388
6213. Electrolyse de la vapeur d'eau à haute température.....	392

6214. Capteurs ampérométriques à oxygène.....	394
6215. Piège à oxygène électriquement régénérable.....	399
622. Cellules à électrodes liquides ou solides.....	400
6221. Générateurs électrochimiques à électrolyte solide	400
6222. Dispositifs électrochromes.....	417
6223. Dispositifs pour circuits électroniques.....	422
6224. Four à résistor en zircone.....	426
<i>INDEX</i>	429
<i>TABLE DES MATIERES</i>	435