



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation d'oxydes perovskites pour capteurs de pH - Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs

Q. Nghi Pham

► **To cite this version:**

Q. Nghi Pham. Elaboration et caractérisation d'oxydes perovskites pour capteurs de pH - Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs. Matériaux. Université du Maine, 2006. Français. NNT: . tel-00417172

**HAL Id: tel-00417172**

**<https://theses.hal.science/tel-00417172v1>**

Submitted on 15 Sep 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée à

**L'Université du Maine**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU MAINE**

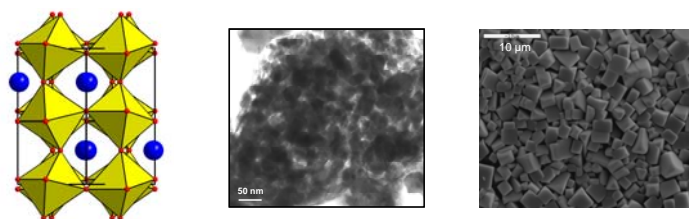
**Mention Chimie de l'Etat Solide**

par

**Quoc Nghi PHAM**

*Elaboration et caractérisation d'oxydes perovskites pour capteurs de pH*

*Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs*



*Soutenue publiquement le 08 septembre 2006 devant la Commission d'Examen:*

<i>Président</i>	M. Jean-Louis FOURQUET	Professeur, UM, Le Mans
<i>Rapporteurs</i>	Mme. Christiane POINSIGNON	Directeur de Recherche, INPG, Grenoble
	M. Fabien THOMAS	Directeur de Recherche, INPL, Nancy
<i>Examineurs</i>	Mme. Odile BOHNKÉ	Directeur de Recherche, UM, Le Mans
	M. Jean-Claude BADOT	Ingénieur de Recherche, ENSC, Paris
	M. Anatolii BELOUS	Professeur, IGIC NASU, Kiev, Ukraine
<i>Directeur de thèse</i>	M. Claude BOHNKÉ	Professeur, UM, Le Mans



# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Oxydes et Fluorures (UMR 6010 CNRS), dirigé par Monsieur Marc LEBLANC, Professeur à l'Université du Maine. Je tiens tout d'abord à le remercier de m'avoir accueilli et de l'intérêt qu'il a pu porter durant cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur Claude BOHNKE, Professeur à l'Université du Maine, d'avoir dirigé judicieusement ce travail. Il m'a transmis des connaissances précieuses, particulièrement concernant le domaine électrochimique. Qu'il trouve ici tous mes remerciements pour ses soutiens et ses nombreux conseils scientifiques tout au long de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Louis FOURQUET, Professeur émérite à l'Université du Maine, qui me fait l'immense honneur de présider ce jury. Je tiens également à le remercier pour m'avoir initié à la chimie du solide et pour ses nombreux conseils.*

*Je remercie vivement Madame Christiane POINSIGNON, Directeur de Recherche au CNRS à l'INPG et Monsieur Fabien THOMAS, Directeur de Recherche au CNRS à l'INPL d'avoir bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail. A cette occasion, je remercie vivement Monsieur Fabien THOMAS de m'avoir accueilli dans son équipe pour les mesures du potentiel électrocinétique et pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues.*

*Je prie, Messieurs Jean-Claude BADOT, Ingénieur de Recherche (IRI) à l'ENSCP et Anatolii BELOUS, Professeur à l'IGIC NASU, membre de l'Académie des Sciences de l'Ukraine, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour leur participation au jury de cette thèse.*

*Je souhaite, tout particulièrement, exprimer ma plus sincère gratitude à Madame Odile BOHNKE, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université du Maine, de m'avoir guidé tout au long de ce travail. Ses conseils éclairés, son écoute, ses encouragements, son enthousiasme et sa grande disponibilité ont largement contribué au bon déroulement de ce travail, autant sur le plan pratique que pour la rédaction du rapport de thèse. Qu'elle reçoive également ici tous mes remerciements pour sa participation au jury de cette thèse.*

*Mesdames Françoise LE BERRE, Maître de Conférences, Marie-Pierre CROSNIER-LOPEZ, Chargé de Recherche au CNRS, et Monsieur Gwenaël CORBEL, Chargé de Recherche au CNRS (Laboratoire des Oxydes et Fluorures), pour leur aide très précieuse et la gentillesse avec lesquelles ils m'ont permis d'effectuer une partie très importante de ce travail.*

*Que Monsieur Joël EMERY, Professeur à l'Université du Maine, et son étudiant, Anthony BOULANT (LPEC UMR 6087 CNRS), trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur collaboration, leurs conseils, leur amitié et les mesures de RMN du solide qu'ils ont effectuées.*

*Je ne saurais comment remercier Monsieur Armel LE BAIL, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université du Maine, pour toute son aide notamment dans l'étude cristallographique par diffraction de rayons X sur poudre. Mes connaissances dans ce domaine ont été grandement complétées par les conseils de Messieurs François GOUTENOIRE, Maître de Conférences, et Vincent MAISONNEUVE, Professeur (Laboratoire des Oxydes et Fluorures). Je les en remercie vivement.*

*Diverses collaborations m'ont permis de mener à bien de travail. Ainsi, j'exprime mes remerciements à:*

- Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche au CNRS au PCI, du Mans, pour ses aides dans les mesures d'angle de contact.*
- Madame Françoise MAUGE, Directeur de Recherche au CNRS au LCS de Caen, pour ses mesures de spectroscopie IR.*
- Madame Odile BARRE, Ingénieur de Recherche au CNRS (IR1), Responsable du DESIRA au LEM de Nancy, pour ses mesures de spectroscopie IR en température.*
- Monsieur Yves WALDVOGEL, Assistant Ingénieur au LEM de Nancy, pour ses aides dans les mesures de potentiel électrocinétique.*
- Monsieur Cyrille GALVEN, Assistant Ingénieur au LdOF du Mans, pour son aide tout au long de ce travail.*

*A Madame Thi My Linh TRAN, Maître de Conférences à l'Université Nationale de Hanoi (Vietnam), pour ses soutiens, ses encouragements pendant mes premiers séjours en France, j'adresse mes vifs remerciements. Je suis également reconnaissant à Messieurs Georges COURBION, Professeur à l'Université du Maine, ancien responsable du DEA de Chimie, Jean-Claude GRESSIER, Professeur à l'Université du Maine, ancien responsable des stagiaires chimistes étrangers, Christian MAIGNAN, Professeur à l'Université du Maine, responsable des stagiaires chimistes étrangers, pour leurs aides efficaces pendant mon séjour en France dans le cadre de la coopération pour la formation des étudiants vietnamiens.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Marc BOHNKE et à Michael ROFFAT pour leur aide volontaire que j'ai beaucoup appréciée au cours de la rédaction de cette thèse.*

*J'aimerais remercier l'ensemble des membres du laboratoire, plus particulièrement Anne-Marie MERCIER, Michel WACKER et Jean-Yves BOTQUELEN, pour leur gentillesse et leurs conseils, leurs aides techniques et scientifiques.*

*A travers ce travail, s'adressent toutes mes reconnaissances à mes parents et à ma grande famille au Vietnam. Je ne saurais oublier, dans mes remerciements, mes meilleurs amis Ha, Cuong, et plus particulièrement Duoc. De loin, ils ont contribué, à leur manière, à l'accomplissement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes vives reconnaissances à Madame, Monsieur CHIME, aux familles vietnamiennes et à l'ensemble des étudiants vietnamiens, en particulier aux Drs. Quang Vu NGUYEN et Duc Huy LE, au Mans pour tous les moments agréables qu'ils m'ont apporté. Leurs soins durant les quatre années m'ont beaucoup touché.*

*J'aimerais sincèrement remercier Ania SELMI, en tant que colocataire et collègue de travail, sa famille et mes autres colocataires, Philippe HUEZ, Nolwenn GOURDON et Pascal MINGRET, avec qui j'ai partagé tant de moments inoubliables.*

*Et toutes les personnes non citées ici et qui, par leurs discussions, leur savoir-faire, leur aide et leur encouragement, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, qu'ils sachent que je leur en suis à chacun reconnaissant.*

*Une ultime pensée à Ha.*

*Le Mans, le 08 septembre 2006*

*PHAM Quoc Nghi*



# Sommaire

Introduction.....	1
Références bibliographiques	
Chapitre I: Capteurs chimiques et électrochimiques .....	3
<b>I. Introduction aux capteurs chimiques et électrochimiques .....</b>	<b>3</b>
1.1. Historique des capteurs électrochimiques .....	5
1.2. Tendances actuelles des recherches sur les capteurs électrochimiques.....	5
<b>II. Capteurs potentiométriques .....</b>	<b>6</b>
2.1. Principes fondamentaux .....	6
2.2. Chaîne électrochimique - Electrodes de référence interne et externe .....	8
2.3. Différents types de membranes électrolytes solides pour ISEs.....	9
2.3.1. Les membranes à base de sels d'argent ou d'halogénures insolubles .....	9
2.3.2. Les verres à base d'oxydes ou de chalcogénures.....	10
2.3.3. Les membranes céramiques ioniques .....	10
2.3.4. Les membranes à base de polymères .....	10
2.4. Description des capteurs potentiométriques à ions .....	11
2.5. Caractéristiques des capteurs potentiométriques à ions .....	12
2.5.1. Rôle du type de conduction.....	12
2.5.2. Phénomènes d'interférence.....	13
2.5.3. Temps de réponse.....	13
2.5.4. Coefficient de température, durée de vie .....	13
<b>III. Différents types d'électrodes de pH et leurs mécanismes de fonctionnement.....</b>	<b>14</b>
3.1. Electrode à hydrogène .....	14
3.2. Electrode à l'antimoine .....	15
3.3. Electrode de verre.....	16
3.4. Transistor à Effet de Champ Sensible aux Ions (ISFET).....	18
3.4.1. Principe de fonctionnement.....	18
3.4.2. Membranes sensibles.....	19
3.5. Autres types.....	19
<b>IV. La propriété de détection des variations de pH de la céramique <math>\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3</math> .....</b>	<b>20</b>
4.1. Conception du plan de criblage et du plan d'expériences.....	21
4.1.1. Réponse mesurée.....	21
4.1.2. Identification des facteurs .....	21
4.2. Objectif recherché et plan de criblage choisi .....	22
4.3. Résultats bruts du plan de criblage.....	23
4.4. Plan d'expériences .....	25
Références bibliographiques	
Chapitre II: Etude structurale et propriétés de conduction des oxydes de structure perovskite. Application dans des capteurs de pH.....	27
<b>I. Introduction.....</b>	<b>27</b>



<b>II. Etat de l'art des oxydes de structure perovskite</b> .....	27
2.1. Généralités sur la structure perovskite .....	27
2.2. Le composé LLTO .....	30
2.2.1. Structure cristallographique .....	30
2.2.2. Dynamique des ions $\text{Li}^+$ .....	31
<b>III. Etude du composé <math>\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3</math> et de son dérivé <math>\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3</math></b> .....	33
3.1. Méthode d'élaboration des matériaux .....	33
3.1.1. Méthode de chimie du solide conventionnelle.....	33
3.1.2. Méthode des complexes polymérisables.....	34
3.2. Etude structurale du composé $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$ .....	36
3.2.1. Diffractions de rayons X conventionnelle et du rayonnement synchrotron .....	36
3.2.2. Etude par microscopie électronique en transmission.....	42
3.2.3. Diffraction de neutrons .....	42
3.3. Influence de la synthèse sur la propriété électrique du composé $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ .....	45
3.3.1. Caractérisation microstructurale .....	45
3.3.2. Propriétés électriques .....	48
3.4. Influence de la substitution du Ca par le Sr sur la structure et sur la dynamique du $\text{Li}^+$ ...	51
3.4.1. Détermination du domaine de solution solide du composé .....	51
3.4.2. Effet de la taille des cations du site A sur la propriété de conduction .....	54
3.4.3. Etude RMN de l'influence de la substitution sur la dynamique du $\text{Li}^+$ .....	55
<b>IV. Etude du composé <math>[\text{Li}_{(0.5-2x)}\text{Sr}_{(0.5+x)}][\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3</math></b> .....	58
<b>V. Etude du composé <math>\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3</math></b> .....	60
5.1. Synthèse par la méthode des complexes polymérisables.....	61
5.2. Caractérisation de la microstructure du matériau .....	62
5.2.1. Analyse de l'élargissement de raies DRX .....	62
5.2.2. Méthodes microscopiques.....	64
5.3. Mise en évidence d'une transition de phase orthorhombique $\leftrightarrow$ cubique.....	65
5.4. Etude des propriétés électriques.....	67
<b>VI. Application dans des capteurs de pH</b> .....	68
<b>VII. Conclusions</b> .....	69
Références bibliographiques	
Chapitre III: Fabrication du matériau sensible au pH à partir de la poudre LLTO.	
Caractérisation des capteurs de pH.....	71
<b>I. Optimisation des paramètres importants pour la fabrication des électrodes pH</b> .....	71
1.1. Etapes de la fabrication d'un capteur pH céramique .....	71
1.1.1. Synthèse de la poudre LLTO .....	71
1.1.2. Broyage planétaire .....	72
1.1.3. Frittage .....	72
1.1.4. Préparation des électrodes et montage de mesure potentiométrique .....	73
1.2. Influence du processus de broyage .....	74
1.2.1. Influence du temps de broyage .....	74

1.2.2. Influence de la vitesse de broyage .....	77
1.3. Influence du processus de frittage .....	81
1.3.1. Analyse dilatométrique .....	81
1.3.2. Influence de la vitesse de montée en température.....	83
<b>II. Caractérisation des électrodes céramiques LLTO</b> .....	84
2.1. Influence des ions interférents.....	84
2.2. Temps de vieillissement .....	86
2.3. Réponse de pH en fonction de la température étudiée .....	86
2.4. Phénomène d'hystérèse.....	87
2.5. Temps de réponse.....	88
2.6. Influence des espèces redox .....	89
<b>III. Conclusions</b> .....	89
Références bibliographiques	
Chapitre IV: Synthèse de la poudre LLTO par la méthode des complexes polymérisables. Application au capteur de pH .....	91
<b>I. Introduction</b> .....	91
1.1. Méthode sol-gel.....	91
1.2. Méthode des complexes polymérisables (CP) .....	92
1.3. Méthode des surfactants .....	92
1.4. Méthode de co-précipitation.....	92
1.5. Méthode micro-ondes.....	92
<b>II. Elaboration de la poudre LLTO et application dans des capteurs de pH</b> .....	93
2.1. Procédé de synthèse .....	93
2.2. Application dans des capteurs de pH .....	97
2.2.1. Etude dilatométrique .....	97
2.2.2. Morphologie par observation MEB.....	99
2.2.3. Mesures potentiométriques .....	100
<b>III. Passage de la poudre micrométrique à la poudre nanométrique</b> .....	102
3.1. Contrôle des paramètres de la synthèse chimique.....	103
3.1.1. Influence des rapports molaires CA/M et EG/CA .....	103
3.1.2. Synthèse de la poudre nanométrique pure LLTO .....	106
3.2. Caractérisation de la poudre nanométrique.....	109
3.2.1. Analyse microstructurale par diffraction de rayons X.....	109
3.2.2. Analyse microstructurale par méthodes microscopiques et par granulométrie.....	112
<b>IV. Conclusions</b> .....	115
Références bibliographiques	
Chapitre V: Etude du mécanisme de fonctionnement des capteurs de pH à base d'une membrane céramique LLTO. Propriétés de surface de ces membranes.....	116
<b>I. Introduction</b> .....	116
<b>II. Mise en évidence de la réaction d'échange ionique en milieux Li<sup>+</sup> non-aqueux</b> .....	119
2.1. Mesures potentiométriques .....	120

2.2. Spectroscopie d'impédance .....	123
2.2.1. Montage expérimental à quatre électrodes .....	123
2.2.2. Discussion des résultats .....	124
<b>III. Rôle des groupes -OH de surface .....</b>	<b>130</b>
3.1. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	130
3.1.1. Principe .....	130
3.1.2. Appareillage et préparation des échantillons .....	131
3.1.3. Interprétation des résultats .....	132
3.2. Autres méthodes spectroscopiques .....	141
3.2.1. RMN du solide: MAS- <sup>1</sup> H.....	141
3.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) en transmission.....	142
3.3. Origine des groupes -OH .....	145
<b>IV. Etude de l'interface membrane LLTO/électrolyte .....</b>	<b>151</b>
4.1. Energie de surface des membranes céramiques LLTO.....	151
4.1.1. Principe .....	151
4.1.2. Calcul de l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ).....	152
4.1.3. Partie expérimentale.....	153
4.1.4. Résultats et discussion .....	154
4.2. Structure de l'interface solide/liquide: approche théorique.....	156
4.2.1. Modèles de la double couche .....	156
4.2.2. Modèles de complexation de surface .....	158
4.3. Mesure du potentiel électrocinétique: détermination du PIE et du PCN .....	160
4.3.1. Potentiel d'écoulement .....	161
4.3.2. La micro-électrophorèse .....	162
4.3.3. Résultats et discussion .....	163
4.4. Réactivité avec l'eau.....	167
4.5. Etude par spectroscopie d'impédance .....	170
4.5.1. Préparation des échantillons et conditions de mesure.....	170
4.5.2. Membrane céramique préparée par chimie du solide .....	170
4.5.3. Membrane céramique préparée par la méthode CP .....	173
<b>V. Discussion des modèles expliquant le fonctionnement du capteur LLTO .....</b>	<b>176</b>
5.1. Modèles du "site-binding".....	176
5.1.1. Dissociation d'un site unique .....	176
5.1.2. Dissociation de deux sites .....	177
5.2. Modèles des capteurs ISFET.....	179
5.2.1. Modèle proposé par Bousse .....	179
5.2.2. Modèle avec le pouvoir tampon intrinsèque et la capacité différentielle .....	180
<b>VI. Conclusions .....</b>	<b>182</b>
Références bibliographiques	
Conclusion générale. ....	184
Annexes	

# Liste des symboles et abréviation

$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
$\epsilon_r$	Permittivité relative	
$\beta_{\text{int}}$	Intrinsic buffer capacity	
$\gamma$	Coefficient d'activité	
$\mu$	Mobilité électrophorétique	$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\psi$	Potentiel	mV
$\zeta$	Potentiel zêta	mV
$C_{\text{diff}}$	Capacité différentielle	
$C_{\text{dl}}$	Capacité de la double couche	F
ddp	différence de potentiel	mV ou V
$E_{\text{OC}}$	<i>Open-Circuit Potential</i> (potentiel d'équilibre)	mV ou V
F	Constante de Faraday	C
<i>fem</i>	Force électromotrice	
R	Constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$R_{\text{ct}}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega$
$R_{\text{int}}$	Résistance interfaciale	$\Omega$
tpm	Tour par minute	
z	Charge	
<b>AES</b>	<i>Auger Emission Spectroscopy</i>	
<b>BE</b>	<i>Binding Energy</i> (énergie de liaison)	
<b>BLM</b>	<i>Brick Layer Model</i>	
<b>CP</b>	Méthode des complexes polymérisables	
<b>CPE</b>	<i>Constant Phase Element</i>	
<b>DLM</b>	<i>Diffuse Layer Model</i>	
<b>EIS</b>	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	
<b>ESCA</b>	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>	
<b>FLM</b>	<i>Four Layer Model</i>	
<b>FWHM</b>	<i>Full Width at Half Maximum</i>	
<b>ISFET</b>	<i>Ion Sensitive Field Effect Transistor</i>	
<b>ISE</b>	<i>Ion Sensitive Electrode</i>	
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage	
<b>MET</b>	Microscopie Electronique à Transmission	
<b>NASICON</b>	<i>NA Super Ionic CONductor</i>	
<b>PCN</b>	Point de Charge Nulle	
<b>PIE</b>	Point IsoElectrique	
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire	
<b>SAED</b>	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>	
<b>SIC</b>	<i>Solid Ionic Conductor</i>	
<b>sof</b>	Taux d'occupation	
<b>SSR</b>	Réaction en phase solide	
<b>TLM</b>	<i>Triple Layer Model</i>	
<b>XPS</b>	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>	

Le point remplace la virgule comme séparateur décimal.

Les références bibliographiques se situent à la fin de chaque chapitre.

La source des rayons X utilisée pour la diffraction sur poudre est généralement le Cu  $K\alpha$ .

Légende des illustrations de la page de garde:

1	2	3
---	---	---

1 - Projection de la structure cristallographique du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  (*Pnma*).

2 - Image de microscopie électronique à transmission de la poudre nanométrique LLTO.

3 - Image de microscopie électronique à balayage d'une pastille céramique sensible au pH.

# Introduction



Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type perovskite ( $ABO_3$ ) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques. En particulier, un grand effort a été porté sur le composé  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  (LLTO) qui possède une conductivité purement ionique par les ions  $Li^+$  ( $\sigma = 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $x = 0.10$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[1, 2]</sup>), une des plus élevées connue actuellement. En 2002, Cl. Bohnké a découvert la possibilité d'utiliser ce conducteur ionique en tant qu'élément sensible aux variations du pH des solutions aqueuses. Deux brevets <sup>[3, 4]</sup>, avec extension internationale <sup>[5, 6]</sup>, ont été déposés: l'un concerne la détection du pH, l'autre la possibilité de fabriquer des électrodes de référence céramiques. Ceci a ouvert un nouveau champ intéressant d'application de ces matériaux.

Un capteur potentiométrique permet la détermination de l'activité d'espèces à doser présentes en solution. Leur activité se déduit de la mesure d'une différence de potentiel de part et d'autre d'une membrane par rapport à une valeur de référence. Le point essentiel d'un capteur potentiométrique réside dans sa sélectivité aux ions à analyser. Les premiers tests ont montré que les capteurs à base d'une membrane LLTO, qui nous intéresse ici, ne sont pas sensibles au potentiel rédox.

Le rôle du pH dans des processus chimiques et biologiques est bien connu <sup>[7]</sup>. Il existe plusieurs types de capteurs de pH <sup>[7-10]</sup>. Cependant, certains ne sont pas très sélectifs, certains sont également sensibles au potentiel rédox <sup>[11, 12]</sup> et d'autres sont très fragiles... Ces contraintes limitent l'utilisation des capteurs existant dans le domaine industriel, en particulier, dans l'industrie agroalimentaire. Un capteur potentiométrique réalisé à partir d'une membrane céramique semble satisfaire les conditions ci-dessus. Dans ce contexte, la connaissance des paramètres analytiques de ces capteurs, comme la sensibilité, la limite de détection, le temps de réponse et la sélectivité est essentielle pour déterminer leurs domaines d'application.

Les céramiques conductrices, inaltérables en solution, généralement de dureté importante et facilement usinables, semblent être bien adaptées à la réalisation d'électrodes de pH performantes et présentant une durée de vie élevée. Une valeur de la conductivité ionique à température ambiante de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  est très satisfaisante pour la réalisation de capteurs de résistance électrique faible et de temps de réponse court. Dans ces conditions, le montage d'électrodes de configuration particulière (pointe, cylindre épais, tube...) <sup>[13]</sup> peut devenir possible et permettre d'intégrer ces cellules de mesure dans différents systèmes d'analyses.

Les propriétés mécaniques propres aux céramiques leur permettent d'être utilisées dans des flux de liquides importants (nettoyage de cuves, par exemple). Les applications visées et pour lesquelles des tests en industrie ont été réalisés, concernent l'industrie alimentaire (suivi de la fermentation du lait, nettoyage des cuves industrielles) et le traitement de déchets industriels (traitement d'huiles usagées, par exemple).



## Introduction

Dans le premier chapitre de ce travail, une étude bibliographique des capteurs potentiométriques et des travaux antérieurs sont présentés. Après un bref historique des capteurs chimiques et électrochimiques, les caractéristiques générales des capteurs potentiométriques sont présentées. Une attention toute particulière a été consacrée aux électrodes de pH avec l'examen de leurs mécanismes de fonctionnement. Finalement, un résumé des travaux antérieurs à ce travail, concernant l'utilisation d'une membrane céramique pour la détection du pH en solutions aqueuses, a été réalisé.

Le second chapitre traite de l'extension des composés conducteurs ioniques pour l'application dans des capteurs de pH. Une série de matériaux de structure perovskite est étudiée. A partir du composé LLTO, les substitutions des cations de sites A ou/et des cations de sites B sont effectuées. Une nouvelle phase,  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ , et sa phase dérivée,  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ , ont été identifiées. L'étude structurale, utilisant une combinaison de plusieurs techniques de diffraction, est complétée par l'étude de la dynamique des ions mobiles. La substitution partielle du Ca par le Sr a été effectuée avec pour but d'augmenter la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ . De plus, la structure cristalline, d'éventuelles transitions de phase et les propriétés de conduction des autres composés ont été étudiées. A la fin de cette section, les résultats des tests préliminaires sur la sensibilité de ces matériaux vis-à-vis du pH sont réalisés.

Dans les chapitres III et IV, les facteurs entrant dans la fabrication du capteur céramique LLTO sont optimisés. Deux voies d'élaboration ont été mises en œuvre: la chimie du solide et la chimie en solution (méthode des complexes polymérisables (CP)). Pour chaque voie de synthèse, les étapes de la fabrication d'un capteur sensible au pH sont établies. Dans ces conditions, les caractéristiques de capteurs sont présentées. La méthode CP a été utilisée et développée afin de simplifier l'élaboration de matériaux oxydes et d'obtenir des matériaux présentant des propriétés innovantes (nanograins, macroporosité, matériaux d'électrodes de référence...).

Dans le dernier chapitre, je présenterai l'étude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs céramiques et j'envisagerai un mécanisme plausible pour la détection des variations du pH en solutions aqueuses.

## Références bibliographiques

1. Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H. and Wakihara M., *Solid State Commun.* **86** (1993) 689-693.
2. Belous A.G., Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V. and Gornikov Y.I., *Russian J. Inorg. Chem.* **32** (1987) 156.
3. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., France (29/08/2002) *Pat.* 0210730.
4. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., France (29/08/2002) *Pat.* 0210734.
5. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., (05/03/2004) *Pat.* WO 2004/020360.
6. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., (05/03/2004) *Pat.* WO 2004/020361.
7. Yuqing M., Jianrong C. and Keming F., *J. Biochem. Biophys. Methos* **63** (2005) 1-9.
8. Loiseleur J., *Techniques de Laboratoire* Vol. **1** (1963) Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, France, 231-248.
9. Cerr M., *Analyse industrielle I*, Instrumentation industrielle Vol. **3** (1996) Technique & Documentation, Paris, France, 1-164 (chap. 1).
10. Cox J.A. and O'Reilly J.E., *Instrumental Analysis*, O'Reilly J.E. (1987) Allyn and Bacon, Inc., Boston, USA, 13-95 (chap. 2).
11. Yao S., Wang M. and Madou M., *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) H29-H36.
12. Bergveld P., *Sensors and Actuators B* **88** (2003) 1-20.
13. Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M. and Fabry P., *L'actualité chimique* (mars 2002) 157-172.



# Chapitre I

Capteurs chimiques et électrochimiques

Travaux antérieurs



## I. Introduction aux capteurs chimiques et électrochimiques

Le mot latin du capteur, "captor" ou "celui qui prend", est assez général et ambigu. Au niveau de la mesure, un capteur est un dispositif sensible aux variations d'une grandeur (le mesurande) qui fournit un signal (par exemple électrique) utilisable à des fins de mesure. La conception d'un capteur fait appel à toutes les ressources offertes par des disciplines scientifiques et techniques aussi variées que la mécanique, l'électromécanique, la micro-électronique, l'optique, la micro-informatique, la chimie, la physique et tout récemment la biologie.

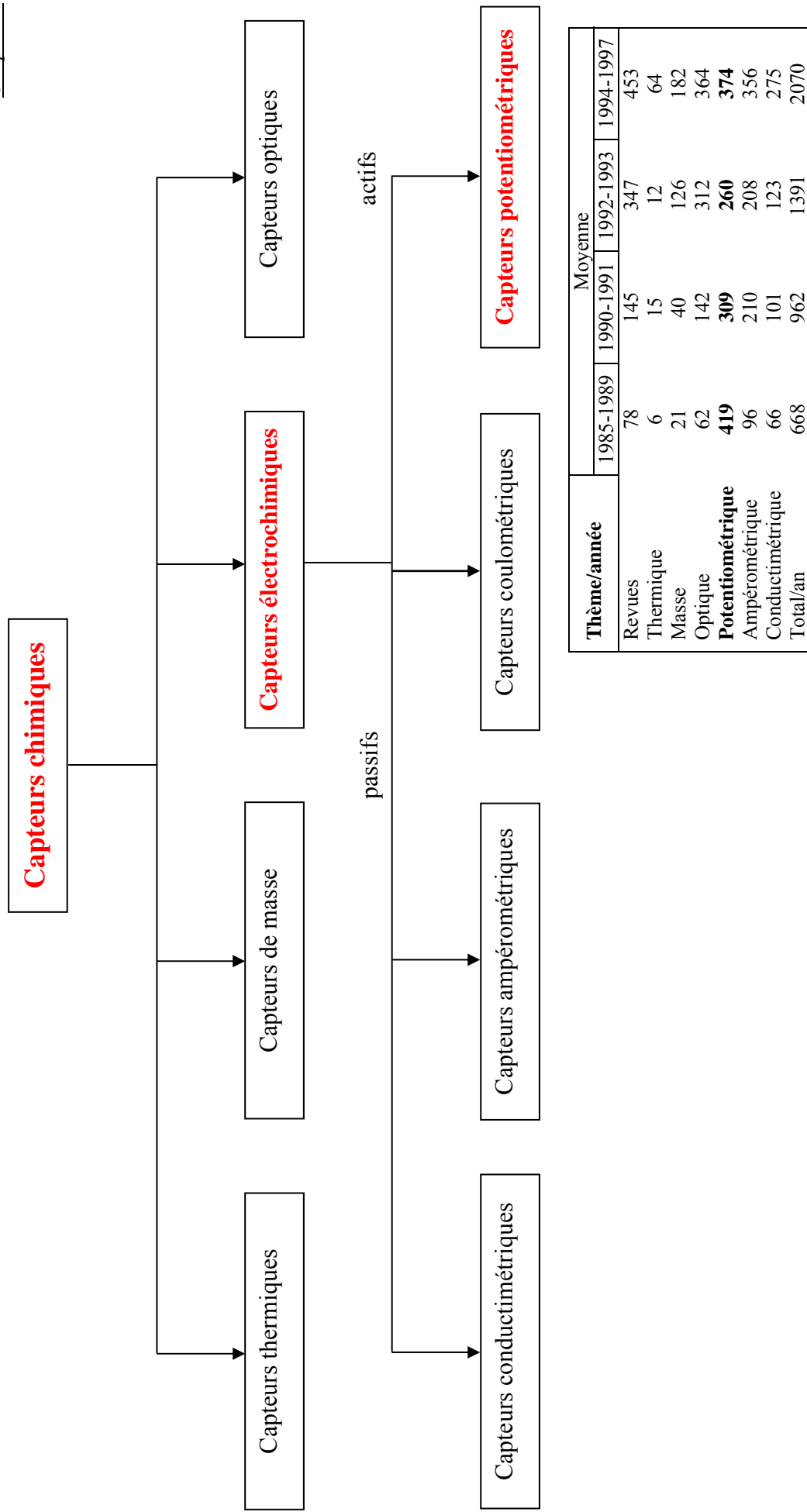
Le corps humain contient beaucoup de "capteurs". Faisons alors une comparaison simple:

Organe sensoriel	Type de capteur artificiel
Toucher (peau)	Capteurs thermiques, capteurs de pression, de force, capteurs de proximité
Goût (bouche)	Electrodes de pH, capteurs de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ (salinité), capteurs de glucose
Vue (œil)	Capteurs optiques (phototransistors, photorésistances...)
Odorat (nez)	Capteurs de gaz, capteurs d'humidité
Ouïe (oreille)	Capteurs acoustiques, capteurs piézoélectriques

Les capteurs chimiques sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications, telles que les installations d'analyse, les réacteurs chimiques, l'industrie alimentaire, le contrôle de l'environnement (eau, air, nettoyages industriels, surveillance de combustion, etc.) et les applications biomédicales (analyse et surveillance). De nouveaux champs d'applications pourront surgir dans un avenir proche. On peut penser à des capteurs pouvant être intégrés à l'habitat (domotique). Parmi les capteurs chimiques, les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants puisque l'élément sensible est aussi le transducteur ce qui simplifie leur conception. En terme électrique, deux types de capteurs peuvent être distingués:

- Capteurs actifs, qui délivrent un signal électrique (capteurs potentiométriques).
- Capteurs passifs, qui nécessitent une source électrique pour obtenir un signal dont la réponse est analysée (capteurs ampérométriques, coulométriques et conductimétriques).

Dans le domaine des capteurs chimiques et électrochimiques, la littérature est très abondante et nous ne mentionnerons que quelques revues et ouvrages récents <sup>[1-8]</sup>. Dans le but de situer mon travail, qui porte sur des capteurs potentiométriques, et en me basant sur la "revue des revues" de Janata <sup>[9]</sup> ainsi que d'autres ouvrages <sup>[5, 8, 10, 11]</sup>, j'ai classé les différents types de capteurs chimiques et électrochimiques (voir schéma 1). Vu l'importance des capteurs électrochimiques, je vais quand même présenter un bref historique de ces dispositifs ainsi que les tendances actuelles des recherches.



Revue de Janata: *Anal. Chem.* **1998**, 70, 179R-208R

**Schéma 1.** Classification schématique de différents types de capteurs chimiques

## 1.1. Historique des capteurs électrochimiques

Les concepts électrochimiques de base ont été établis au 19<sup>ème</sup> siècle par Volta (classification des couples redox), Faraday (relation entre l'électricité et la quantité de matière), Kohlrausch (mesures de conductivité) et Nernst (approche thermodynamique). Les premiers capteurs ont été développés à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et au début du 20<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1906 que l'électrode de pH, utilisant une membrane de verre, a été découverte par Cremer <sup>[12]</sup>. Le développement industriel a été réalisé seulement environ 20 ans après. Après une première approche faite par Nikolskii <sup>[13]</sup> en 1937, un modèle théorique a été établi par Eisenman <sup>[14]</sup> en 1968 pour expliquer les phénomènes d'interférence dans les capteurs à membrane de verre. Après l'électrode sélective aux ions (ISE) pour l'ion Cl<sup>-</sup>, présentée en 1937 <sup>[15]</sup>, d'autres ISEs basées sur les sels d'argent ou sur une membrane monocristalline de LaF<sub>3</sub> ont été développées dans les années 60 <sup>[16, 17]</sup>. Des matériaux céramiques ont été employés, pour la première fois, pour l'analyse de O<sup>2-</sup> dans des sels fondus en 1960 <sup>[18]</sup>.

En 1957, Severinghaus et Bradley <sup>[19]</sup> ont proposé l'utilisation de l'électrode de verre pour la mesure de P<sub>CO2</sub> et P<sub>O2</sub>. A partir des années soixante, on voit apparaître des jauges à oxygène utilisant la zircone stabilisée <sup>[20, 21]</sup>. Des capteurs similaires basés sur d'autres électrolytes solides ont été reportés pour doser des halogènes <sup>[22, 23]</sup>, des oxydes de soufre <sup>[24]</sup> et l'hydrogène <sup>[25]</sup>. Les capteurs ampérométriques et coulométriques pour doser l'oxygène sont plus récents <sup>[26, 27]</sup>. Les premiers capteurs conductimétriques pour la même application utilisant un matériau basé sur TiO<sub>x</sub> ont été découverts dans les années 70 <sup>[28]</sup>.

## 1.2. Tendances actuelles des recherches sur les capteurs électrochimiques

A l'heure actuelle, la recherche tend vers l'utilisation de nouveaux matériaux ioniques, amorphes <sup>[29]</sup> ou cristallisés pour améliorer les propriétés de sélectivité <sup>[30, 31]</sup>. De nouveaux systèmes, pouvant fonctionner de façon ampérométrique ou potentiométrique <sup>[26]</sup> par exemple, sont proposés. Dans ce domaine, le développement de l'électronique numérique est un outil qui est bien approprié à ces dispositifs sophistiqués.

La miniaturisation des capteurs se développe actuellement pour la production de systèmes intégrés. L'idée fondamentale est d'adapter la technologie microélectronique à la fabrication des capteurs chimiques <sup>[32]</sup>. C'est la tendance principale, quel que soit le genre de capteur <sup>[5, 33, 34]</sup>. Les conducteurs ioniques solides sont très appropriés à ces méthodes de fabrication. En outre, depuis le développement du transistor à effet de champ sensible aux ions (ISFET) par Bergveld <sup>[35]</sup>, plusieurs dispositifs utilisant une membrane ionique à la place de la grille métallique des transistors à effet de champ (FET) ont été proposés. Parmi ceux-ci, nous citons préférentiellement le premier dispositif utilisant un halogénure d'argent de Buck <sup>[36]</sup>.



## II. Capteurs potentiométriques

Un capteur potentiométrique est caractérisé par une séparation de charges électriques aux bornes d'une jonction faite de deux phases différentes. Cette séparation de charges crée un champ électrique à la jonction et une différence de potentiel apparaît. Cette différence de potentiel est appelée Potentiel de Galvani. On rencontre deux types de jonction: la jonction électronique/ionique et la jonction ionique/ionique. Dans le premier cas, la différence de potentiel qui s'établit aux bornes de la jonction trouve son origine dans un équilibre redox. On peut trouver dans la littérature de nombreux ouvrages traitant de ce type de jonction [5, 18]. Comme ce n'est pas ce type de jonction qui fait l'objet de notre travail, je n'aborderai pas leur description dans ce manuscrit. Par contre, la seconde jonction, à laquelle nous allons avoir à faire tout au long de ce travail, sera décrite en détail. Dans ce type de jonction, une des phases ioniques constituera le milieu à analyser (généralement liquide) et l'autre phase sera constituée d'une membrane à conduction ionique, que nous désignerons par l'acronyme SIC.

### 2.1. Principes fondamentaux

La différence de potentiel qui s'établit aux bornes d'une jonction (ionique/ionique) trouve son origine dans un équilibre à l'interface entre un SIC et le milieu à analyser. Cet équilibre met en jeu un échange d'espèces ioniques entre les deux phases. Le terme "potentiométrie" utilisé tout au long de ce manuscrit sous-entend "potentiométrie à courant nul".

#### a. Jonction ionique à échange simple de 1<sup>ère</sup> espèce

Lorsque deux phases différentes comportant plusieurs espèces mobiles communes sont en contact, la thermodynamique impose que les potentiels électrochimiques ( $\tilde{\mu}$ ) de ces espèces dans chaque phase soient égaux. Dans le cas d'un échange simple, une seule espèce électrochimique (ion mobile  $X^{z+}$ ) est échangée entre le SIC et la solution à analyser. A titre d'exemples, citons des SICs utilisés dans certaines ISE:  $\text{LaF}_3$  pour  $\text{F}^-$ , verre contenant  $\text{Na}^+$  pour  $\text{Na}^+$ . Il s'établit l'équilibre:



La tension de Galvani, entre les deux phases SIC et solution, à l'équilibre est donnée par la relation suivante:

$$\phi_{SIC} - \phi_{sol} = \frac{1}{zF} \left( \mu_{X^{z+}(sol)}^o - \mu_{X^{z+}(SIC)}^o \right) + \left[ \frac{RT}{zF} \ln(a_{X^{z+}}^{sol}) - \frac{RT}{zF} \ln(a_{X^{z+}}^{SIC}) \right] \quad (1.2)$$

où  $\mu_{X^{z+}}^0$  est le potentiel chimique standard de l'ion  $X^{z+}$ ,  $a_{X^{z+}}$  l'activité de l'ion  $X^{z+}$ , T la température, R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday. Si la concentration des ions mobiles dans le SIC ( $X^{z+}$ ) est grande, leur activité est considérée constante et alors le potentiel de Galvani est lié directement à l'activité de l'ion  $X^{z+}$  en solution.

### b. Jonction ionique à échange simple de 2<sup>ème</sup> espèce

Dans ce cas, l'ion mobile de SIC réagit avec l'ion à analyser en formant un complexe ou un composé intermédiaire insoluble. Des exemples typiques sont les membranes AgCl et les mélanges Ag<sub>2</sub>S-AgCl pour la détection des ions Cl<sup>-</sup> où AgCl est une phase séparée [5]. La réaction d'équilibre est la suivante:



Si  $X_yB_z$  forme une phase pure séparée, son potentiel chimique est égal à son potentiel standard  $\mu^0$  ( $a_{X_yB_z}$  est égale à 1). Le potentiel de Galvani est alors donné par l'expression:

$$\phi_{SIC} - \phi_{sol} = \frac{1}{yzF} \left( \mu_{X_yB_z}^0 - \mu_{X^{z+}(SIC)}^0 - z\mu_{B^{y-}(sol)}^0 \right) - \left[ \frac{RT}{zF} \ln(a_{X^{z+}}^{SIC}) + \frac{RT}{yF} \ln(a_{B^{y-}}^{sol}) \right] \quad (1.4)$$

Comme dans le cas précédent, si la concentration en  $X^{z+}$  dans SIC est suffisamment grande, le potentiel de Galvani sera proportionnel au logarithme de l'activité de l'ion à analyser.

### c. Réaction d'échange ionique à l'interface

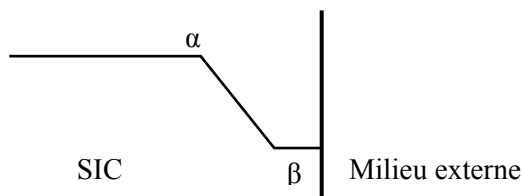
Quand un SIC est au contact avec une espèce active (autre que l'ion cible), celle-là peut pénétrer au sein de SIC par une échange à l'interface suivie par une diffusion. Sur une certaine profondeur, le SIC devient inhomogène à cause de la pénétration de cette espèce interférente:



Cette équation est qualitative et ne tient pas compte des charges des espèces et donc des coefficients stoechiométriques. D'après le modèle linéaire [5] (voir Figure I - 1), le potentiel mesuré est donné par:

$$\phi_{SIC} - \phi_{ext} = (\phi_\alpha - \phi_\beta) + (\phi_\beta - \phi_{ext}) \quad (1.6)$$

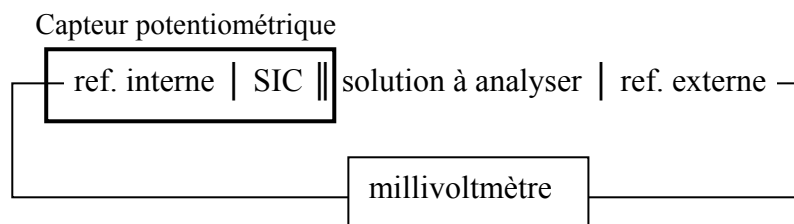
$$\text{avec } \phi_\beta - \phi_{ext} = c^{te} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{C_{i(ext)}}{C_{i(\beta)}} \right) \quad (1.7)$$



**Figure I - 1.** Profil de concentration dans un SIC inhomogène siège d'un échange ionique (modèle linéaire).

## 2.2. Chaîne électrochimique - Electrodes de référence interne et externe

La tension de Galvani n'est pas une grandeur directement mesurable car le potentiel d'un conducteur ionique n'est pas accessible sans passer par un conducteur électronique (fil métallique). Ce dernier réalise la connexion électrique avec l'instrument de mesure. Seule la différence de potentiel entre deux électrodes peut être déterminée. Le système de mesure potentiométrique peut être décrit de façon simple par la séquence (chaîne électrochimique) ci-dessous. Cette chaîne est un générateur électrochimique. Pour conserver le système à l'équilibre, il ne doit pas débiter de courant dans le circuit électrique de mesure. Il est donc nécessaire d'utiliser un appareil de mesure (millivoltmètre ou carte d'acquisition) de très forte impédance d'entrée (supérieure à  $10^{12} \Omega$ ). On reconnaît la jonction ionique/ionique ( $\parallel$ ).



**Référence interne:** La fonction principale de la référence interne est d'assurer la continuité électrique entre la membrane SIC et l'appareil de mesure. Les références internes constituent généralement une jonction liquide avec SIC, par exemple,  $\text{Ag/AgCl} \mid \text{solution KCl}$ . Cela assure un bon contact interfacial et une faible résistance interne. Cependant, un tel système comporte aussi quelques inconvénients: limite de température de travail, contrainte de position <sup>[37]</sup>... Des références internes solides sont alors préférables. C'est le cas des capteurs dits "tout-solide". L'ensemble référence interne - SIC constitue le capteur proprement dit (ou demi-cellule électrochimique ou électrode simple ou ISE).

**Référence externe:** L'électrode de référence externe complète la chaîne électrochimique. Elle sert alors à définir un potentiel de référence par rapport auquel on mesure le potentiel de l'électrode spécifique. Son potentiel doit être constant, reproductible et atteindre son équilibre le plus rapidement possible. On peut utiliser une électrode normale à hydrogène (ENH) dont le potentiel standard est pris égal à zéro. Elle est formée d'une électrode de platine, recouverte de noir de platine, plongeant dans une solution aqueuse d'ions  $\text{H}^+$ , d'activité égale à 1, à travers

laquelle barbotte, au contact du platine, un courant d'hydrogène à la pression atmosphérique. La différence de potentiel entre une telle électrode et sa solution est fixée arbitrairement à zéro pour toute température. Dans la pratique, lors de mesures courantes, on préfère utiliser une électrode de référence plus facile à mettre en œuvre et dont la force électromotrice (fem) est définie avec précision: c'est le cas des électrodes au calomel saturé (ECS), au sulfate mercurieux (ESS), au chlorure d'argent...etc. Dans le cas où l'électrode de référence externe est incluse dans le capteur potentiométrique, on parle d'électrode combinée.

### **2.3. Différents types de membranes électrolytes solides pour ISEs**

Par définition de l'IUPAC <sup>[38]</sup>, l'ISE est un capteur électrochimique utilisant une couche mince ou une membrane sélective comme élément sensible. Ces dispositifs sont différents de systèmes basés sur des équilibres redox. La différence de potentiel dépend de la variation de l'énergie libre, elle-même associée à un transfert de masse (par échange ionique ou d'autres mécanismes) à travers l'interphase. Cette différence de potentiel mesurée dépend linéairement du logarithme de l'activité de l'ion à analyser en solution.

Suivant le mécanisme de fonctionnement, les membranes sensibles des ISEs peuvent être classées simplement en deux grandes catégories <sup>[39]</sup>:

- Membranes avec sites fixés: Electrode de verre et électrodes à membrane cristallisée.
- Membranes avec sites mobiles: Electrodes de porteur complexe neutre et électrodes d'échange ionique liquide.

Une autre manière, très appréciée, de classer les membranes des ISEs est de se baser sur le type de matériau constituant la membrane <sup>[31, 40]</sup>. C'est ce type de classement que nous poursuivons dans la suite. Il est à noter que nous nous intéressons particulièrement aux membranes conductrices ioniques solides.

#### **2.3.1. Les membranes à base de sels d'argent ou d'halogénures insolubles**

Ces composés, à base de  $\text{Ag}_2\text{S}$  ou  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , sont très peu solubles, leur limite de détection est donc généralement assez basse. Ils sont sensibles à  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{Se}^{2-}$ . On peut aussi réaliser des mélanges de ces sels avec  $\text{AgX}$  ( $\text{X}^-$ :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ...) ou  $\text{MS}$  ( $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ...) qui sont aussi très peu solubles <sup>[41]</sup>. De telles membranes ont une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-5}$   $\text{S.cm}^{-1}$  à 25 °C, avec une part non négligeable de conduction électronique. Ils deviennent également sensibles à  $\text{X}^-$  ou  $\text{M}^{2+}$ , respectivement. Le contact interne peut être réalisé grâce à une connexion métallique.

Les électrodes à base de monocristaux de  $\text{LaF}_3$  pour l'analyse des ions fluorure fonctionnent sur un principe similaire (leur conductivité est nettement plus faible).

### **2.3.2. Les verres à base d'oxydes ou de chalcogénures**

Les verres à base d'oxydes sont surtout utilisés pour l'électrode de pH et les électrodes sélectives aux ions alcalins, essentiellement au sodium. Leur conductivité est médiocre (par exemple,  $10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup> à 25 °C pour les verres conducteurs par les ions sodium), ce qui n'est pas sans poser de problèmes au niveau de l'utilisation (nécessité d'amincir la membrane de l'ordre de 1/10<sup>ème</sup> de mm pour abaisser l'impédance, d'où une très grande fragilité). Par ailleurs, la structure désordonnée des verres est peu propice à la sélectivité, car les ions interférents, bien que de taille différente, parviennent à diffuser au sein du verre. En ce qui concerne les chalcogénures, leurs avantages sont relativement similaires à ceux des sels d'argent. Leur découverte récente a ouvert de nouvelles perspectives car leur conductivité est nettement plus élevée que celle des oxydes. Ces verres permettent d'analyser différentes espèces, plus spécialement l'argent, mais aussi les métaux lourds.

### **2.3.3. Les membranes céramiques ioniques**

Ce sont des matériaux à base d'oxydes qui comportent une charpente composée de polyèdres réunis entre eux par des liaisons covalentes. Les ions (alcalins) peuvent se déplacer à travers des tunnels dont la taille est homogène et peut être ajustée, par une composition choisie, à la taille de l'ion à analyser. Des membranes à structure NASICON ont par exemple été mises au point pour l'analyse sélective du sodium [42] et du lithium [43, 44]. Leurs avantages essentiels sont l'amélioration de la sélectivité par rapport aux verres (une ou deux puissances de 10) et leur faible impédance ( $\sigma$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 25 °C) ce qui permet d'utiliser des pastilles d'épaisseur relativement élevée et d'améliorer considérablement leur tenue mécanique. De plus, en liaison avec la forte conductivité, leur temps de réponse est très faible.

### **2.3.4. Les membranes à base de polymères**

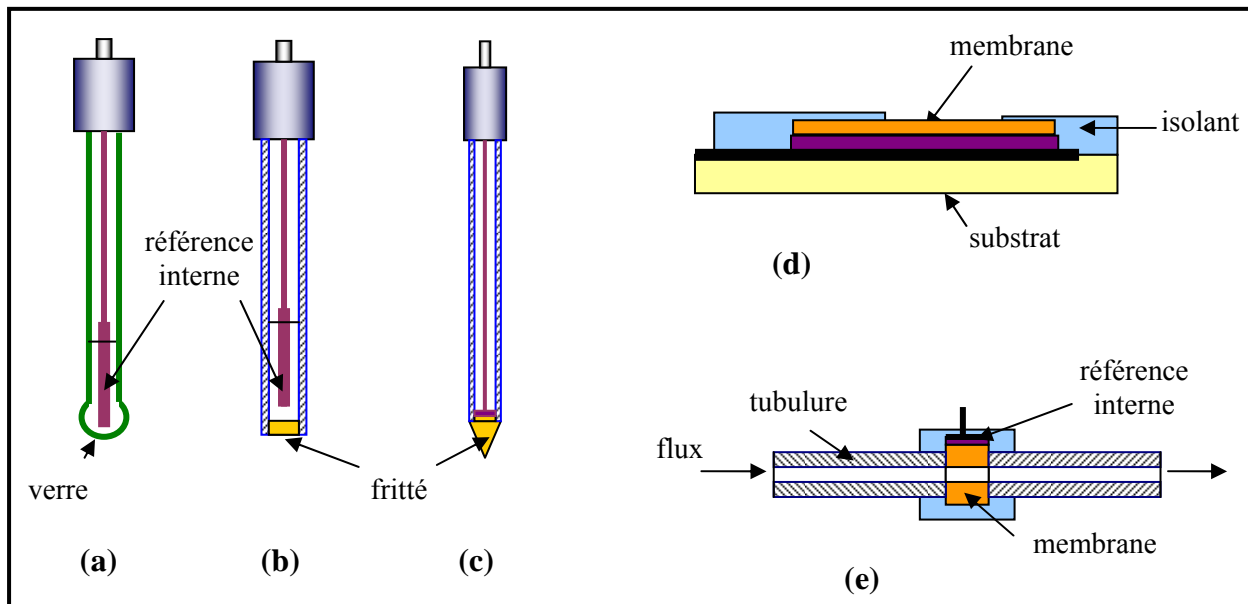
Les polymères, lorsqu'ils sont pourvus d'une forte constante diélectrique, peuvent s'avérer être de bons solvants pour de nombreux sels. Par un choix convenable du sel, il devient possible d'avoir des propriétés de sélectivité. Le polymère doit alors avoir une température de transition vitreuse suffisamment basse pour faciliter la mobilité des ions, mais pas trop basse pour que la membrane garde de bonnes propriétés mécaniques compatibles avec l'utilisation. Le polychlorure de vinyle est le matériau de base le plus répandu (capteurs à alcalins et alcalino-terreux par exemple). De façon générale, pour rendre la membrane sensible à un ion particulier, elle est dopée par un complexant de l'ion cible. L'exemple le plus connu est la valinomycine qui complexe préférentiellement le potassium vis-à-vis du lithium ou du sodium qui sont nettement plus petits. La reconnaissance est donc en grande partie basée sur des effets stériques. Cependant, la tenue en température et dans les solvants organiques est un paramètre limitant leur utilisation.

## 2.4. Description des capteurs potentiométriques à ions

Parmi les avantages des membranes cristallisées, on peut signaler les possibilités de mises en forme adaptée à des applications spécifiques (Figure I - 2). Les capteurs de ce type les plus simples au niveau du fonctionnement sont dits de première espèce. L'espèce à analyser s'y échange directement à l'interface avec les ions mobiles de la membrane. Pour capter le signal, il convient de réaliser une chaîne avec une succession de matériaux échangeant des espèces communes, par exemple:



Dans le cas des membranes fortement conductrices ioniques, la concentration en espèces mobiles étant très forte, on admet que l'activité des ions mobiles reste constante. Toute modification de la concentration de l'espèce dans la solution à analyser entraîne alors une modification du potentiel de Galvani. Dans cette description, la réponse idéale obéit à la loi de Nernst. En présence d'ions interférents, ceux-ci peuvent pénétrer légèrement dans la membrane et influencer la réponse. Quand les ions à analyser et interférents ont une même charge  $z$ , Nikolskii <sup>[13]</sup> et ensuite Einsenman <sup>[14]</sup> ont empiriquement introduit un coefficient de sélectivité pour tenir compte ce phénomène d'interférence. On comprend alors l'intérêt de disposer de membranes ayant une conduction ionique par un seul type d'ion.

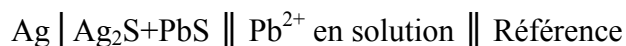


**Figure I - 2.** Schémas de principe d'ISE: (a) électrode de verre; (b) électrode à membrane solide; (c) en forme de pointe; (d) en couche mince et (e) tubulaire (mesure sous flux) <sup>[31]</sup>.

Dans les capteurs de deuxième espèce, un ion de la membrane réagit avec l'ion à analyser pour donner une phase intermédiaire insoluble. Le cas échéant, cette phase peut être rajoutée dans la membrane. C'est ce qui se passe typiquement avec des membranes conductrices par

## Chapitre I

l'argent et sensibles aux métaux lourds ou de transition. On peut donner l'exemple d'une ISE sensible aux ions  $Pb^{2+}$  utilisant un sel conducteur par les ions  $Ag^+$  et "dopé" par  $PbS$ :



Par calcul, on obtient encore la loi de Nernst, à condition que l'activité de la phase  $PbS$  (minoritaire dans  $Ag_2S$ ) reste constante. En présence d'espèces interférentes, comme  $M^{2+}$ , il y a aussi tendance à la formation de  $MS$  à la surface et donc apparition d'une sensibilité à  $M^{2+}$  par un mécanisme similaire.

Bien que les matériaux soient très différents, les capteurs à base de polymères "dopés" peuvent être également rangés dans cette classification. Mais dans ce cas, l'interférence est à relier au rapport des constantes de complexation de l'ion cible et de l'ion interférent avec l'ionophore. A ce niveau, on peut citer les caractéristiques des éthers couronne pour lesquels la taille de la cavité joue un rôle essentiel dans la sélectivité, ainsi que la nature des atomes dans la structure de l'éther couronne. La littérature est très riche dans ce domaine.

Dans tous les capteurs ioniques, qu'ils soient de première ou de deuxième espèce, la limite de détection est souvent fixée par la solubilité de la membrane ou par les interférences. A titre d'exemple, c'est le cas des électrodes de pH à membrane de verre qui sont conductrices par les ions alcalins. Leur utilisation est limitée aux fortes valeurs de pH, par exemple en milieu  $NaOH$  ou  $KOH$ . Il convient de signaler que dans ce cas, le phénomène d'interférence n'est pas dû à la pénétration des protons dans la membrane, comme le suggérait le modèle d'Eisenman<sup>[14]</sup>, mais à des réactions de surface, dues au rôle amphotère des groupes silanols à la surface de la silice<sup>[31, 45-47]</sup>.

## **2.5. Caractéristiques des capteurs potentiométriques à ions**

### ***2.5.1. Rôle du type de conduction***

Théoriquement, la conductivité totale de l'électrolyte ne constitue pas un facteur limitant. Cependant, celle-ci doit être suffisamment élevée pour que l'impédance de la cellule reste négligeable devant l'impédance d'entrée des appareils de mesure disponibles. On considère que  $1\text{ M}\Omega$  est la limite supérieure de la résistance d'électrolyte. Cette résistance dépend de la nature et de la composition de l'électrolyte. Elle peut être diminuée par élévation de la température ou réduction de l'épaisseur de l'électrolyte (réalisation de films minces).

La membrane ionosensible d'une ISE peut posséder une conduction électronique non négligeable. Dans le cas d'un échange simple, la présence d'une éventuelle conduction électronique au sein de la membrane n'est donc pas un inconvénient majeur. Néanmoins, si le milieu à analyser comporte des couples redox, la tension de Galvani est le résultat de deux

équilibres simultanés: l'échange ionique et la réaction d'oxydo-réduction (échange d'électron). C'est le cas de Ag/Ag<sub>2</sub>S-AgX. Le cas de membranes à conduction anionique et cationique conduit à un phénomène similaire. Pourtant, de tels cas de figure ne se rencontrent pas dans les ISEs, car on choisit des matériaux à conduction soit anionique, soit cationique. La conduction par deux anions ou deux cations donne lieu aux phénomènes d'interférence.

### 2.5.2. Phénomènes d'interférence

Une membrane ionosensible est généralement en contact avec plusieurs espèces ioniques qui peuvent se mettre à l'équilibre avec elle, en parallèle à la réponse de l'ion à analyser. L'équilibre tend à s'établir, même si la membrane ne comporte pas l'espèce interférente. Il est important de déterminer le coefficient de sélectivité ( $K_{i,j}^{pot}$ , i est l'ion cible et j est l'interfèrent) qui est défini comme la capacité d'une ISE à distinguer un ion particulier [38]. Selon la relation Eisenmann-Nikolskii [13, 48], on a alors:

$$E = E^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( (a_i) + \sum_j K_{i,j}^{pot} (a_j)^{z_i/z_j} \right) \quad (1.8)$$

### 2.5.3. Temps de réponse

Quand on fait passer l'ISE d'une solution à une autre, le potentiel  $E_{ISE}$  va, après un certain temps nécessaire, tendre vers sa valeur d'équilibre (steady-state value,  $E_2$ ). Le temps de réponse pratique  $\tau_{90}$  est défini comme le temps mis par l'ISE à passer de la valeur initiale  $E_1$  à la valeur  $E_1 + 0.9(E_2 - E_1)$  [49]. Au cas où la valeur  $E_2$  est difficile à déterminer, une autre définition devient avantageuse. C'est le temps qui s'écoule entre le moment où l'on met l'ensemble de l'ISE et de la référence externe au contact avec la solution et le moment où la pente fem/temps ( $\Delta E/\Delta t$ ) commence à atteindre une valeur limite (choisie à partir des conditions expérimentales et/ou des besoins de précision) [38]. Il est affecté par: l'instrument; la diffusion des ions dans la couche hydrodynamique; la vitesse de réaction de transfert de charge à travers l'interface membrane/solution; et par les interférents... [1]. Le temps de réponse diminue généralement avec l'augmentation de la concentration de l'ion cible. Le facteur le plus prédominant est le processus de transport des espèces mobiles de la membrane [50, 51].

### 2.5.4. Coefficient de température, durée de vie

La température affecte principalement le potentiel des jonctions électrochimiques ainsi que le coefficient d'activité de l'ion cible (et aussi des interférents, s'il y en a). C'est une caractéristique importante des ISEs. Une autre caractéristique est la durée de vie du capteur. Elle dépend beaucoup de la dissolution des composants de membrane et des changements de la structure de



## Chapitre I

surface. Elle est de l'ordre d'un an pour les ISEs à membrane liquide ou pratiquement illimitée pour celles à l'état tout-solide.

### III. Différents types d'électrodes de pH et leurs mécanismes de fonctionnement

Après des discussions intensives qui ont duré plus de 5 ans, un groupe de travail de l'IUPAC, a récemment produit un rapport qui place définitivement le pH dans le système d'unité SI [38]. Le pH a été défini par Sørensen [52] et Linderström-Lang comme le logarithme décimal négatif (cologarithme) de l'activité des ions  $H^+$ :  $pH = -\log a_{H^+}$ . Le rôle du pH dans des processus chimiques et biologiques est bien connu [53]. Nous présentons ci-dessous différents types d'électrodes de pH connus qui sont, pour la plupart, industrialisés [53-56].

#### 3.1. Electrode à hydrogène

Peu pratique, elle a néanmoins permis le développement théorique du pH. Cette électrode possède une faible résistance interne compatible avec la basse impédance des premiers amplificateurs. La valeur du potentiel standard est prise par convention égale à zéro. Une précision de 0.01 pH peut être obtenue sur le domaine de pH 0 - 14.

L'équilibre à l'électrode est:  $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ . Le potentiel d'une telle électrode est:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} \right) \quad (1.9)$$

Ses inconvénients sont évidemment d'abord sa difficulté d'utilisation, sa sensibilité au potentiel rédox de la solution, son risque d'empoisonnement par les sulfures, sulfites, arsenic...

#### Electrode à quinhydrone

Elle comprend un fil de platine plongeant dans une solution contenant un excès de quinhydrone. La quinhydrone est un composé contenant, en proportions équimoléculaires, la quinone (Q:  $C_6H_4O_2$ ) et l'hydroquinone (Hy:  $C_6H_4O_2H_2$ ). La quinhydrone dégage, grâce à la dissociation de Hy, de l'hydrogène dont une pression partielle (très faible, de l'ordre de  $10^{-24}$  atmosphères) s'établit dans la solution. Par conséquent, elle fonctionnera comme une électrode à hydrogène. L'équilibre à l'électrode s'exprime par:  $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4O_2H_2$ . Le potentiel de cette électrode est donné par:

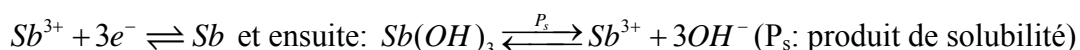
$$E = E_o - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[Hy]}{[Q][H^+]^2} \right) = E_o - 2.3026 \frac{RT}{F} pH \quad (1.10)$$

L'électrode à quinhydrone suit parfaitement la loi de Nernst. Cette électrode permet d'effectuer des mesures absolues de pH avec une précision de 0.02 pH. Elle est simple à construire, atteint rapidement son équilibre. Cependant, son fonctionnement reste limité aux pH inférieurs à 7, car au-delà, la quinhydrone est décomposée par l'oxygène dissous dans la solution. En outre, elle est aussi sensible au potentiel redox, mais moins que l'électrode à hydrogène.

### 3.2. Electrode à l'antimoine

C'est peut-être le meilleur représentant d'une classe d'électrodes redox de 2<sup>ème</sup> espèce, de type métal/oxyde, qui répond au pH. Cette électrode comporte une tige d'antimoine sur laquelle est déposée une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'antimoine (hydratation dans l'eau:  $Sb_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Sb(OH)_3$ ). La présence du métal et de son oxyde (hydroxyde) au contact avec la solution est indispensable. En fait, cette électrode est sensible aux ions  $OH^-$  mais la relation  $pOH + pH = pK_e = 14$  permet de revenir à la mesure du pH. Sa précision est de l'ordre de 0.1 pH. Le domaine de mesure s'étend de pH 2 à pH 12, avec une pente de 52 - 57 mV/pH à 25 °C, légèrement inférieure à la pente théorique.

L'équilibre à l'électrode est:



$$E = E_o + \frac{RT}{3F} \ln \left[ \frac{P_s}{K_e} (H^+)^3 \right] \quad (1.11)$$

L'électrode d'antimoine possède une faible impédance permettant l'emploi d'un amplificateur simple. Elle n'est pas sensible à "l'erreur alcali" (voir paragraphe 3.3) et peut remplacer l'électrode de verre dans certains cas: solutions contenant de l'acide fluorhydrique, liquides fortement hygroscopiques. Pourtant, la présence simultanée du métal et de son oxyde constitue une contrainte car l'antimoine nu a toujours tendance à s'oxyder et dans ce cas, l'électrode devient "paresseuse". Elle doit souvent être nettoyée. En outre, elle réagit au potentiel redox et à la présence du cuivre, sulfites, tartrates, citrates, oxalates (interférents).

### Electrode au bismuth

C'est une variante de l'électrode à l'antimoine. Le domaine de fonctionnement s'étend de pH 4 à 14. Elle ne présente pas d'erreur d'alcaline et peut être utilisée dans des solutions à pH élevé en présence de fortes concentrations d'ions  $Na^+$ . Elle est aussi sensible au potentiel redox.

## **Electrode à l'oxyde d'iridium**

Aux Etats-Unis, apparaissent des électrodes à l'oxyde d'iridium qui, comme celles à l'antimoine, sont sensibles au potentiel redox. Ces électrodes présentent une pente de 91 mV/pH. La linéarité et la reproductibilité seraient excellentes jusqu'à 200 °C, dans une gamme de pH allant de 0 à 14. Dépendant de la méthode de fabrication, on peut obtenir une réponse nernstienne idéale <sup>[57]</sup>. Cette électrode commercialisée <sup>[58]</sup> est très attractive et peut remplacer l'électrode de verre dans beaucoup d'applications.

## **Electrode mercure-oxyde mercurique (Hg/HgO)**

C'est un indicateur d'ions OH<sup>-</sup>, il permet donc de déterminer le pH. L'électrode ne peut pas être utilisée ni en milieu acide à cause de la dissolution de HgO, ni en présence d'ions halogénures ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à cause de la formation de sels mercurieux insolubles. Mais en milieu alcalin, elle permet de mesurer des pH plus élevés, avec plus de garanties que la plupart des électrodes de verre.

D'autres capteurs de ce type sont: Pt/PtO<sub>2</sub>, W/W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub>, Ru/RuO<sub>2</sub>...

### **3.3. Electrode de verre**

C'est de loin l'électrode la plus utilisée dans l'industrie et en laboratoire. L'électrode de verre se compose principalement: (a) d'une membrane mince de verre sensible aux ions H<sup>+</sup> scellée à une tige de verre de haute résistance et non sensible; et (b) une électrode de référence interne avec une activité d'ions H<sup>+</sup> interne constante. L'électrode de référence interne est généralement Ag/AgCl dans KCl (ou HCl) ou Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans KCl (ou HCl).

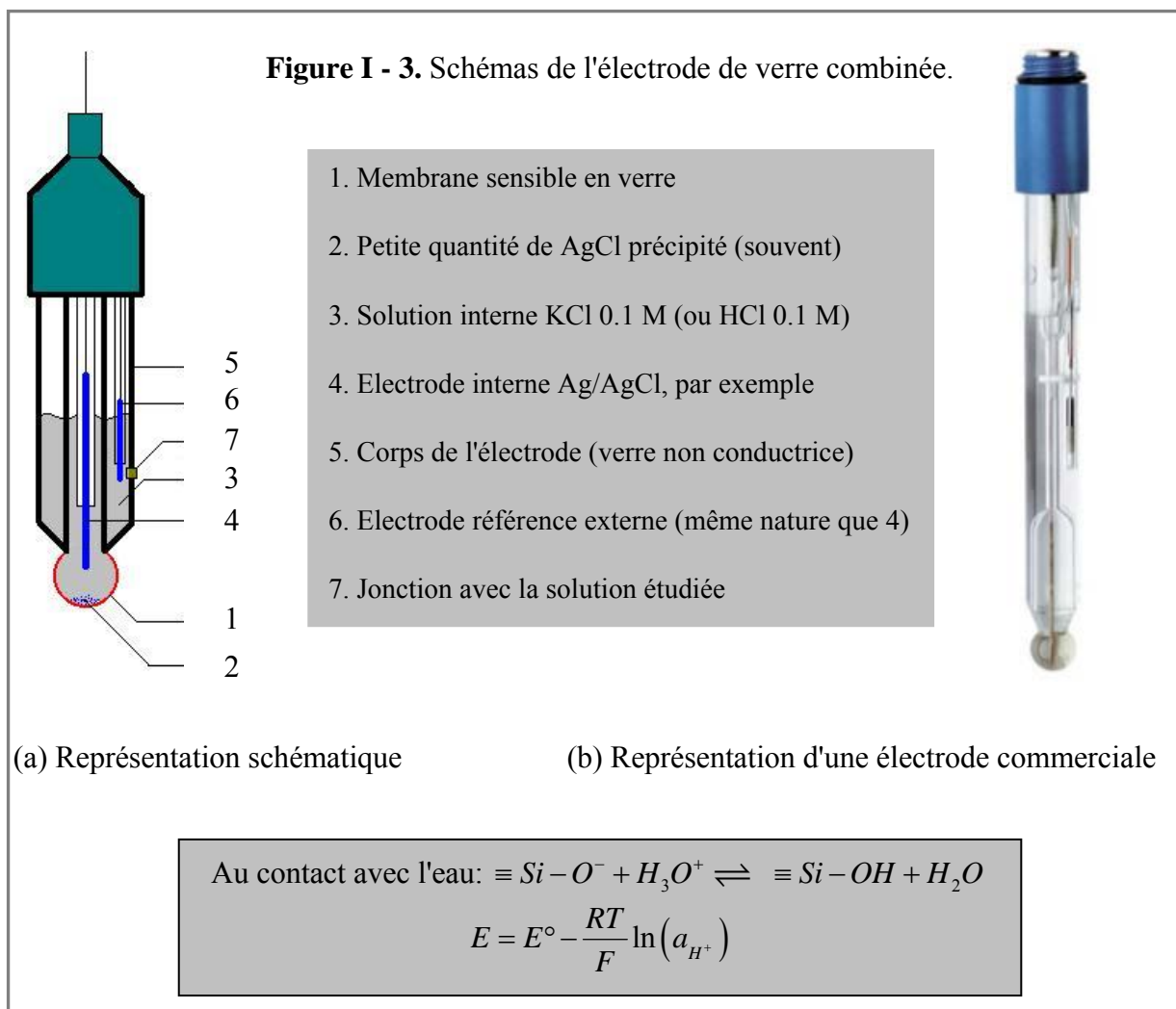
Lors de la première hydratation du verre ("conditionnement" de l'électrode), il se forme de part et d'autre de la paroi deux couches gélatineuses (hydrogels) dues à l'échange des cations du verre (Na<sup>+</sup> par exemple) avec les ions H<sup>+</sup> de la solution. Ces deux couches hydratées, d'une épaisseur de quelques milliers d'Angströms, sont responsables de la sensibilité au pH de la membrane. Le fonctionnement est alors basé sur un équilibre d'échange de H<sup>+</sup>. La réponse est nernstienne. La Figure I - 3 montre une électrode de verre combinée pour mesurer le pH des solutions aqueuses.

L'un des avantages déterminant provient de son insensibilité au potentiel redox, l'autre de sa facilité de mise en œuvre. Il y a plusieurs manières de distinguer les électrodes de verre. Suivant la nature du verre actif, il existe 2 grands types:

- **Les verres standard:** Ils ont une résistance électrique (10 - 30 MΩ) permettant de construire des membranes relativement épaisses (> 1 mm), mais le domaine de réponse

linéaire est compris entre pH 0 - 11. Au-delà de pH 11, l'erreur d'alcalinité (écart entre la valeur théorique et la valeur mesurée, dû à la présence des ions alcalins  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) est d'autant plus importante que la concentration en ions alcalins et le pH augmentent.

- **Les verres "alcalins"**: Ils ont un domaine linéaire important de pH 0 - 14 (avec une faible erreur d'alcalinité entre pH 13 et 14) mais leur résistance électrique est très élevée ( $> 300 \text{ M}\Omega$ ), ce qui nécessite de construire des membranes relativement minces d'où une fragilité supérieure par rapport aux membranes standard.



Les électrodes de verre sont employées avec succès dans la plupart des applications mais quelques contre-indications subsistent néanmoins: le verre ne supporte pas les milieux fluorhydrique acides ( $\text{pH} < 5$ ), les solutions hygroscopiques et quelques corps tensioactifs. En outre, il y a d'autres limitations de ces électrodes de verre: la membrane est constituée d'une faible épaisseur de verre ( $< 1 \text{ mm}$ ) ce qui la rend très fragile et ne lui permet pas d'être utilisée en milieux alimentaires; il est nécessaire de "réétalonner" périodiquement l'électrode à l'aide de solutions étalon de pH; les éléments de référence interne et externe comportent des métaux nobles: Pt, Ag, l'incidence du prix de ces éléments sur le prix des capteurs n'est pas négligeable.

### 3.4. Transistor à Effet de Champ Sensible aux Ions (ISFET)

Le capteur ISFET <sup>[59]</sup> (Ion Sensitive Field Effect Transistor) est issu du transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) <sup>[35]</sup>. De nombreuses études ont été faites sur ce type de capteur. Citons la revue de Bergveld <sup>[58]</sup> faite 30 ans après sa découverte de ce type de capteur. Ce qui est intéressant, c'est la tendance actuelle du développement des ISFET à l'échelle nanométrique <sup>[34, 60]</sup>.

#### 3.4.1. Principe de fonctionnement

On rappelle d'abord la structure, le principe de fonctionnement et les caractéristiques du transistor MOS (Figure I - 4a). Sur un substrat de silicium dopé p (cas d'un MOS à canal n) sont implantées deux zones de dopage n formant la source (S) et le drain (D) et auxquelles sont appliquées des électrodes métalliques. La zone centrale située entre source et drain est le canal; une fine couche isolante ( $\text{SiO}_2$ ) surmonte le canal. La métallisation qu'elle porte constitue l'électrode grille (G) (ou "gate", en anglais) qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal. Cette structure est normalement bloquée: aucun courant ne peut traverser le canal entre source et drain car quelle que soit la différence de potentiel appliquée à ces deux électrodes car au moins l'une des jonctions p-n est polarisée en inverse.

L'application entre grille et source d'une tension  $V_G$  positive tend à repousser les trous majoritaires et à tirer, dans la zone située sous la grille, des électrons porteurs minoritaires du substrat Si dopé p. Lorsque  $V_G > V_T$  ( $V_T$ : tension seuil) la densité d'électrons devient supérieure à la densité des trous et un canal de type n se forme, assurant la continuité électrique entre source et drain: la circulation d'un courant  $I_D$  entre source et drain est alors possible. Ce courant  $I_D$  est fonction des tensions  $V_G$  et  $V_D$  entre drain et source.

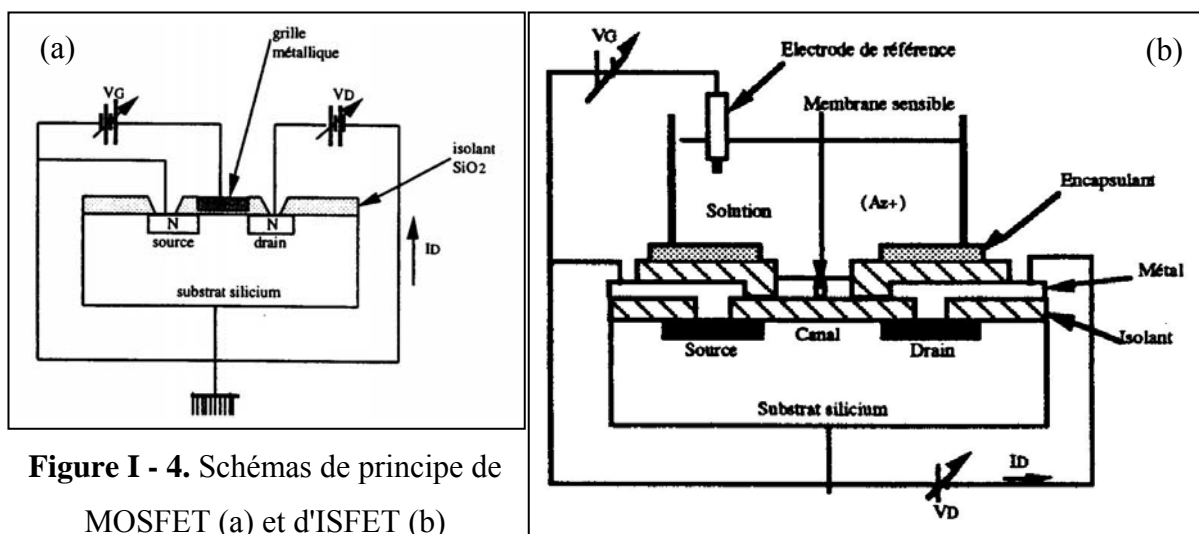


Figure I - 4. Schémas de principe de MOSFET (a) et d'ISFET (b)

Dans la structure d'un ISFET, la métallisation de grille du MOS est remplacée par une membrane chimiquement sensible en contact avec la solution à étudier (Figure I - 4b). La tension seuil  $V_T$  devient dans ce cas une fonction des caractéristiques chimiques de la solution:  $V_T = V_{T_0} + \psi$ , d'où  $V_{T_0}$  ne dépend que de la constitution de l'ISFET et  $\psi$  est le potentiel interfacial, dépendant du pH de la solution. La tension seuil étant fonction du pH, il en est de même pour le courant  $I_D$ . Dans la méthode de mesure la plus utilisée, le courant de drain est maintenu constant par asservissement de la tension  $V_G$  dont la variation est directement égale à celle du potentiel interfacial  $\psi$  (donc du pH).

### **3.4.2. Membranes sensibles**

**Détection des ions  $H^+$ :** Les membranes sensibles au pH sont des couches minces d'oxydes  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou  $Ta_2O_5$  ou des nitrures tels que  $Si_3N_4$ ,  $GaN$  [61, 62].  $SiO_2$  est la 1<sup>ère</sup> membrane sensible au pH mais elle a été abandonnée pour sa réponse sub-nernstienne et sa faible durée de vie. Les autres membranes ont toutes des réponses nernstiennes. Dans le cas des membranes oxydes tels que l'alumine ou la silice, la réponse au pH est expliquée grâce au modèle de liaisons par sites (modèle du "site-binding") développé par Bousse [40, 46]. L'explication détaillée de ce modèle est présentée dans le chapitre V.

**Détection des autres ions:** les membranes sont de natures variées: verres spéciaux ( $K^+$ ,  $Na^+$ ); composés polycristallins ( $Ag^+$ ,  $F^-$ ); membranes polymériques avec groupements ionophores inclus ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ); membranes mono-moléculaires, greffage ( $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ). Pour les trois premiers types, la réponse est nernstienne tandis que pour le dernier type, elle est sub-nernstienne.

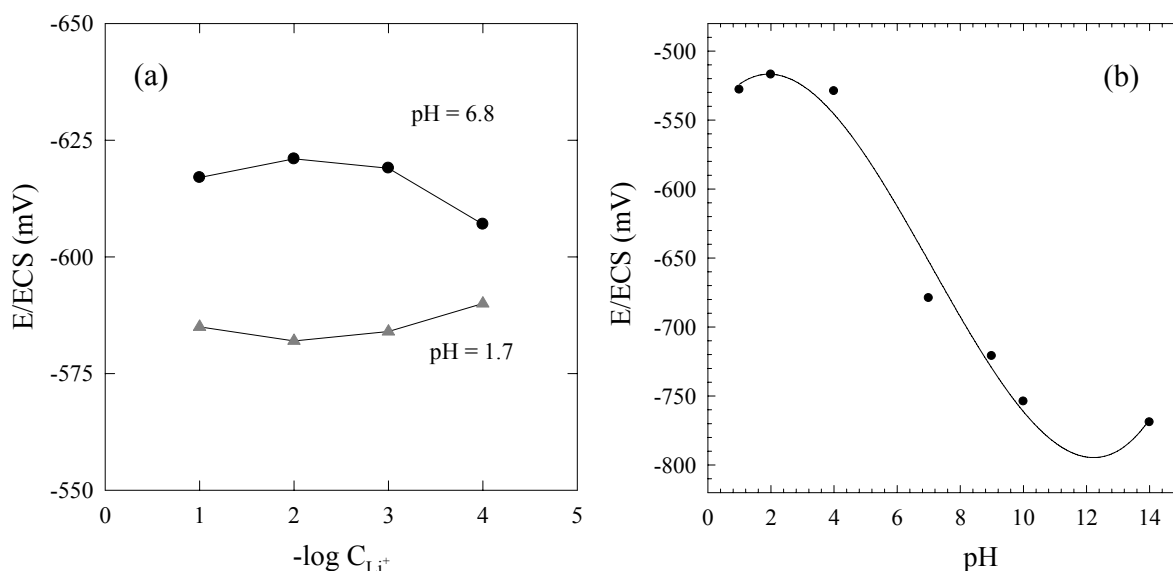
### **3.5. Autres types**

**Capteurs basés sur des fibres optiques** [63, 64]. Les produits commerciaux sont d'OceanOptics [65]. Ils sont particulièrement utiles pour contrôler le pH des échantillons de faible conductivité ou des milieux turbides (turbid, fouling).

**Capteurs basés sur "cantilever"** [66]. L'avantage particulier de ce dispositif est sa taille extrêmement petite ( $< 0.1 \text{ mm}^2$ ) ce qui entraîne un faible prix de fabrication [67].

#### IV. La propriété de détection des variations de pH de la céramique $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Ainsi que je l'ai montré dans la partie précédente, on peut envisager l'utilisation d'un conducteur ionique comme élément sensible dans des électrodes spécifiques (ISE). A titre d'exemple, nous citons des travaux du groupe de P. Fabry <sup>[42-44]</sup> (à Grenoble) concernant l'utilisation des composés NASICON qui sont de bons conducteurs ioniques par les ions  $\text{Na}^+$ . Ils ont montré que ces membranes céramiques solides peuvent être utilisées dans des électrodes sélectives aux ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...). Dans cette orientation de recherche, Cl. Bohnké a voulu essayer d'utiliser une membrane céramique  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , conductrice par les ions  $\text{Li}^+$ , pour la détection de  $\text{Li}^+$  en solution aqueuse. Contrairement à toute attente, ces membranes LLTO se sont avérées insensibles à la variation de concentration des ions  $\text{Li}^+$  en solution aqueuse. Par contre, une variation de pH de la solution entraîne une variation non négligeable du potentiel d'équilibre de la céramique. C'est au cours de ces essais que la propriété de détection du pH a pu être mise en évidence (Figure I - 5).



**Figure I - 5.** Réponse d'une membrane céramique LLTO à différentes concentrations en  $\text{Li}^+$  (a) et à différents pH (b), à 25°C.

Après la découverte de Cl. Bohnké concernant l'utilisation de céramiques LLTO comme élément sensible aux variations de pH des solutions aqueuses, un certain nombre de travaux ont été menés pour bien maîtriser les conditions de préparation et les résultats ont donné lieu à trois rapports de stage dans le cadre de cursus ingénieur ENSIM <sup>[68-70]</sup>, deux articles <sup>[71, 72]</sup> et deux brevets français <sup>[73, 74]</sup> avec extension internationale <sup>[75, 76]</sup>. Les applications de ce type de capteur sont multiples, par exemple, dans l'industrie agroalimentaire car il bénéficie d'une grande résistance mécanique comparée à l'électrode de verre. Des collaborations avec l'industrie ont été engagées avec deux industriels: un fabricant de produits laitiers (Danone S.A) et son fournisseur

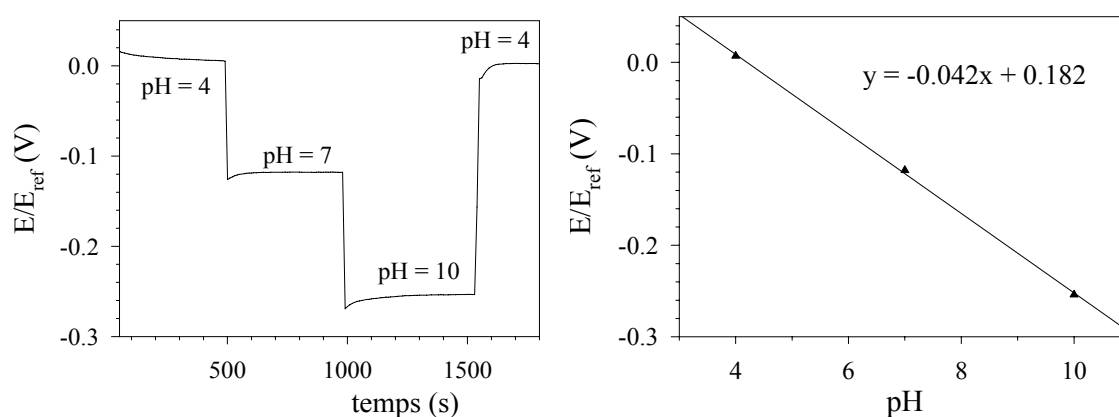
d'électrodes (Mettler-Toledo). Des tests pour le contrôle CIP (Cleaning in Place) chez Danone [71] et dans des traitements des effluents industriels chez l'entreprise Sotremo ont été réalisés.

Pour des applications industrielles, il a été nécessaire d'améliorer la reproductibilité des mesures. La nécessité d'un plan d'expériences s'est donc fait sentir pour déterminer les conditions optimales de fabrication de l'élément sensible à partir de la poudre LLTO, ceci afin d'obtenir la meilleure sensibilité et la meilleure reproductibilité des électrodes. Un plan de criblage a été mis en place pour estimer les paramètres influant, avec un minimum d'expériences nécessaires [77]. Ce plan de criblage a permis également d'éliminer les facteurs dont l'effet est le plus faible. Les paramètres les plus importants ont été ensuite affinés par un plan d'expériences.

#### 4.1. Conception du plan de criblage et du plan d'expériences

##### 4.1.1. Réponse mesurée

L'électrode réalisée est plongée successivement dans des solutions de pH connu (4, 7 et 10) et la différence de potentiel (ddp) entre cette électrode et une électrode de référence est enregistrée. La Figure I - 6 présente le graphe des enregistrements effectués.



**Figure I - 6.** Différence de potentiel mesurée pour différents pH.

A chaque changement de pH, la tension varie brutalement et se stabilise sur un palier. On trace ensuite la courbe donnant la tension du palier en fonction du pH et une régression linéaire donne la pente de cette courbe qui caractérise la sensibilité de l'électrode et constitue la réponse primaire du plan d'expériences.

##### 4.1.2. Identification des facteurs

Il est nécessaire d'une part d'identifier les différents facteurs susceptibles d'intervenir lors des étapes de la réalisation des électrodes et d'autre part, de choisir pour chacun des facteurs une valeur minimale et une valeur maximale.



- a) **Fabrication de la poudre LLTO.** Trois facteurs semblent pertinents à étudier:
- ✓ La quantité de lithium dans le produit, caractérisée par la valeur de  $x$  dans la formule du composé  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ . Les deux niveaux choisis sont  $x = 0.1$  et  $x = 0.12$ . Pour ces valeurs, la conductivité ionique est élevée.
  - ✓ La nature de la terre rare (La, Nd) ne joue pas, a priori, de rôle majeur dans les propriétés électrochimiques du composé, mais le plan d'expériences permettra, sans augmenter le nombre d'expériences nécessaires, de vérifier cette hypothèse.
  - ✓ La quantité de poudre fabriquée est le troisième facteur et les niveaux choisis sont 1.5 g et 4 g.
- b) **Fabrication des pastilles.** La poudre obtenue lors de la première étape est utilisée, éventuellement après broyage mécanique, pour fabriquer des pastilles. Les trois facteurs identifiés sont donc:
- ✓ Le broyage (1 h ou pas de broyage).
  - ✓ Le diamètre des pastilles (5 mm ou 13 mm).
  - ✓ La pression uniaxiale de pastillage (250 MPa et 740 MPa).
- c) **Recuit des pastilles.** Les pastilles obtenues sont soumises à un traitement thermique pour les densifier. Quatre facteurs ont été identifiés:
- ✓ La température du recuit (1150 °C ou 1300 °C).
  - ✓ La vitesse de montée en température (5 °C.min<sup>-1</sup> ou 25 °C.min<sup>-1</sup>).
  - ✓ La durée du recuit (5 h ou 10 h).
  - ✓ L'atmosphère sous laquelle on travaille (air ou argon).

## 4.2. Objectif recherché et plan de criblage choisi

Il est nécessaire, après avoir identifié les paramètres pertinents, de définir le plus précisément possible les objectifs à atteindre. On souhaite, en effet, mettre au point une électrode dont la réponse soit la plus sensible et la plus reproductible possible. La reproductibilité s'entend en fonction de plusieurs critères. Pour des pastilles ayant fait l'objet d'une fabrication identique, on souhaite obtenir des résultats voisins. On a également comme objectif que les électrodes soient peu sensibles aux variations de température et que leurs caractéristiques restent constantes au cours du temps.

Dix facteurs, qui se limitent à deux niveaux, ont été identifiés. Le plan orthogonal minimum pouvant être réalisé est donc un plan issu d'une table orthogonale  $L_{12}$ . Un plan de Plackett et Burman <sup>[78]</sup> (Tableau I - 1) a été choisi. Il permet l'étude de onze facteurs au maximum et de déterminer les douze expériences à réaliser.

**Tableau I - 1.** Table L12 de Placket et Burman.

1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
3	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
4	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
5	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
6	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
7	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
8	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
9	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
10	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1
11	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1
12	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1

On peut constater que cette table est construite par permutation circulaire des éléments de la première colonne (sauf le -1 de la première ligne). Arbitrairement, une colonne du plan ci-dessus a été supprimée pour construire le tableau des expériences à réaliser dans notre cas particulier, avec dix facteurs (Tableau I - 2).

**Tableau I - 2.** Table des expériences réalisées (\*)<sup>[77]</sup>.

L12	Composition	Terre rare	Quantité fabriquée	Temps de broyage	Force pastillage	Diamètre pastille	Température recuit	Montée en température	Temps recuit	Atmosphère recuit
1	0,1	La	1,5 g	0	0,50 t	5	1150°	5°/mn	5h	Air
2	0,12	Nd	1,5 g	1 h	0,50 t	5	1150°	25°/mn	10h	Argon
3	0,1	Nd	4 g	0	1,48 t	5	1150°	5°/mn	10h	Argon
4	0,12	La	4 g	1 h	3,40 t	13	1150°	5°/mn	5h	Argon
5	0,12	Nd	1,5 g	1 h	1,48 t	5	1300°	5°/mn	5h	Air
6	0,12	Nd	4 g	0	10,00 t	13	1150°	25°/mn	5h	Air
7	0,1	Nd	4 g	1 h	3,40 t	13	1300°	5°/mn	10h	Air
8	0,1	La	4 g	1 h	1,48 t	5	1300°	25°/mn	5h	Argon
9	0,1	La	1,5 g	1 h	10,00 t	13	1150°	25°/mn	10h	Air
10	0,12	La	1,5 g	0	10,00 t	13	1300°	5°/mn	10h	Argon
11	0,1	Nd	1,5 g	0	3,40 t	13	1300°	25°/mn	5h	Argon
12	0,12	La	4 g	0	0,50 t	5	1300°	25°/mn	10h	Air

(\*): en raison de la reproduction du tableau, le séparateur décimal est représenté par la virgule.

Le facteur pression de pastillage est converti en une force de pastillage, exprimée en tonne. Les quatre niveaux de force correspondent en fait aux deux niveaux de pression indiqués précédemment, combinés avec les deux diamètres possibles des pastilles.

#### 4.3. Résultats bruts du plan de criblage

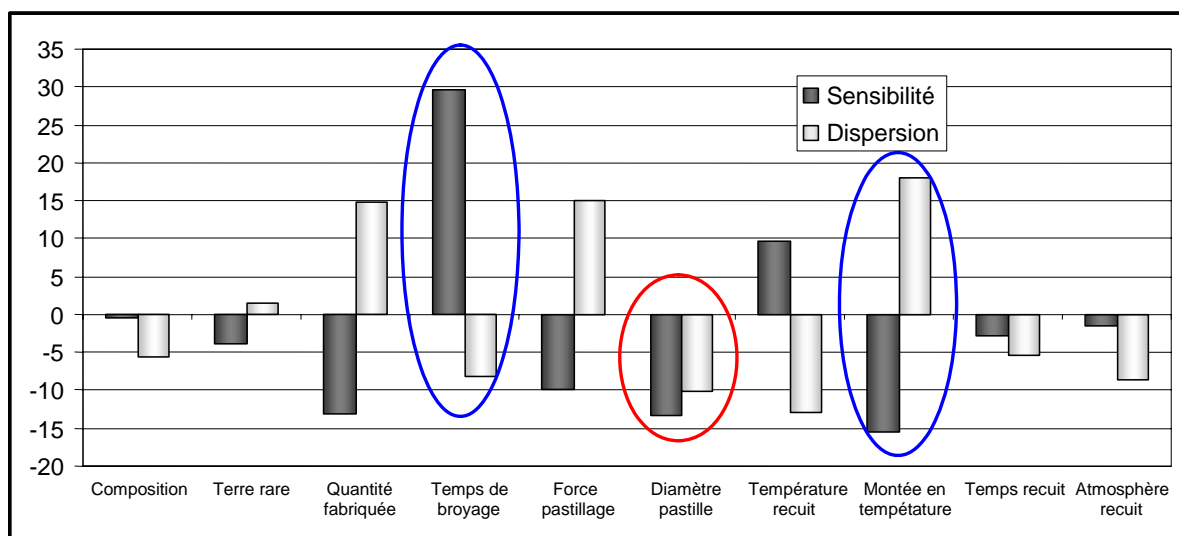
Pour chacune des expériences du plan, entre une et quatre pastilles ont été préparées. Pour chaque pastille, la réponse a été mesurée à 25 °C, une ou plusieurs fois. Dans un premier temps, le facteur de température n'est pas pris en considération. Le Tableau I - 3 montre l'ensemble des résultats obtenus, en terme de sensibilité d'électrode, pour chaque expérience du plan.

**Tableau I - 3.** Regroupement des valeurs de la sensibilité moyenne et de la dispersion (\*).

Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	42,3	44,0	-0,3	34,4	36,2	-0,2	48,3	38,0	13,0	24,0	2,1	5,9
	42,0	44,3	0,0	20,7	39,8	-0,3	33,5	31,7	13,5	27,2	4,2	5,2
	25,7	46,5	0,0	15,7	44,3	-0,2	49,5	37,2			0,0	2,0
	31,4	32,8	0,5	12,3	44,7	-0,5	37,8	40,5			9,8	5,7
	30,7		0,5	24,0	36,2	-0,3		37,7			13,2	5,8
	45,8		0,0	21,0	34,2	-0,2		38,5			-0,5	7,0
	48,1			21,0	29,2			41,0				5,2
	44,7			29,8	44,3							5,2
	36,8											10,3
	35,2											7,0
	30,7											10,3
	36,5											7,8
	46,7											
<b>Sensibilité moyenne</b>	<b>38,2</b>	<b>41,9</b>	<b>0,1</b>	<b>22,4</b>	<b>38,6</b>	<b>-0,3</b>	<b>42,3</b>	<b>37,8</b>	<b>13,3</b>	<b>25,6</b>	<b>4,8</b>	<b>6,4</b>
s <sup>2</sup>	52,6	37,9	0,1	50,6	32,1	0,0	61,9	9,4	0,1	5,0	30,7	4,3
ddl	12	3	5	7	7	5	3	6	1	1	5	9
Student	2,18	3,18	2,57	2,36	2,36	2,57	3,18	2,45	12,7	12,7	2,57	2,26
<b>Dispersion</b>	<b>15,8</b>	<b>19,6</b>	<b>0,8</b>	<b>16,8</b>	<b>13,4</b>	<b>0,4</b>	<b>25,0</b>	<b>7,5</b>	<b>4,5</b>	<b>28,5</b>	<b>14,3</b>	<b>4,7</b>

(\*): en raison de la reproduction du tableau, le séparateur décimal est représenté par la virgule.

La dispersion est une réponse secondaire que l'on cherche à minimiser. Elle est obtenue en multipliant l'écart type (s<sup>2</sup>) par le coefficient de "Student" correspondant au nombre de degrés de liberté (ddl) associés à cet écart type. Le plan utilisé étant orthogonal, le calcul des effets de chacun des facteurs sur les deux réponses, sensibilité et dispersion, s'obtient en faisant le produit matriciel de la table de Plackett et Burman par la ligne des réponses. Les effets des facteurs sur la dispersion ont été changés de signe de façon à faciliter l'interprétation. Ces valeurs sont visualisées sur l'histogramme de la Figure I - 7. L'interprétation visuelle se fait de la façon suivante: quand les deux barres sont du même côté de l'axe, le facteur considéré permet d'augmenter la sensibilité tout en diminuant la dispersion. Seul le diamètre de la pastille répond à ce critère.



**Figure I - 7.** Histogramme des effets.

Ce plan étant un plan de criblage, seuls les effets importants peuvent être interprétés de façon significative. On constate que le temps de broyage et la vitesse de montée en température lors du recuit influent fortement sur les réponses. Par contre, la composition, la nature de la terre rare, le temps et l'atmosphère de recuit ont une influence très faible. Ce plan a permis de préciser les conditions expérimentales, de manière grossière, dans lesquelles on peut obtenir des électrodes de sensibilité maximale. A l'issue de ce plan, on s'aperçoit que les paramètres liés à la synthèse de la poudre ont peu d'influence sur les réponses et que ceux liés au broyage et au traitement thermique nécessitent peut-être d'être affinés.

#### 4.4. Plan d'expériences

A l'aide du plan de criblage, un plan d'expériences a été réalisé en fixant huit paramètres au niveau permettant d'obtenir le meilleur résultat. Ce sont donc: la nature de la terre rare (La), la composition ( $x = 0.10$ ), la quantité de produit fabriqué (1.5 g), le diamètre de la pastille (5 mm), la pression de pastillage (1.5 tonne), la température de frittage (1150 °C), le temps de frittage (8 h) et l'atmosphère (sous air).

Dans le nouveau plan d'expériences, Cl. Bohnké et les étudiants de l'ENSIM<sup>[69]</sup> ont décidé de garder les deux paramètres les plus significatifs, en ajoutant deux autres. Ce sont la nature de la solution de référence interne et le polissage. Les deux niveaux de ces quatre paramètres sont:

Niveau	Temps Broyage	Polissage	Vitesse montée T	Solution référence
1	45 min	Non polie	5 °C.min <sup>-1</sup>	Neutre (pH = 7)
-1	105 min	Polie	25 °C.min <sup>-1</sup>	Acide (pH = 1)

Dans le but de minimiser le nombre d'expériences requises, un plan fractionnaire a été réalisé avec  $2^{4-1} = 8$  expériences. Pour estimer à la fois la sensibilité et la reproductibilité, 5 électrodes ont été fabriquées pour chaque expérience. Il a été conclut que:

- Le polissage a un effet néfaste sur la sensibilité et il ne faut pas polir les échantillons.
- Le temps de broyage a un effet assez important sur la reproductibilité et il faudrait broyer pendant 45 minutes.
- La nature de la solution de référence interne n'intervient pas.
- Enfin, il est difficile de tirer des conclusions concernant la vitesse de montée en température.

## Chapitre I

A l'issue de ces travaux (plan de criblage, plan d'expériences), Cl. Bohnké et *al.* <sup>[75]</sup> ont pu mettre en évidence certains paramètres qui contribuent à l'obtention d'une membrane active LLTO:

- Utilisation d'une poudre initiale de céramique dont au moins 50 % des grains ont une dimension inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Cette poudre initiale est obtenue soit par broyage planétaire de la poudre obtenue après synthèse par chimie du solide, soit par une synthèse sol-gel qui fournit généralement directement de petits grains.
- Compactage uniaxial sous une pression de 251 à 740 MPa.
- Frittage à une température entre 1050 et 1350 °C.

Pourtant, certains paramètres importants semblent ne pas être bien optimisés car les plans de criblage et d'expériences sont limités à deux niveaux seulement. Un des premiers objectifs de cette thèse était de préciser ces paramètres pour s'approcher des valeurs optimales et reproductibles. Au préalable, il a fallu réussir à maîtriser les conditions de fabrication d'une membrane sensible LLTO. En même temps, il est nécessaire d'étudier d'autres oxydes conducteurs de structure perovskite en vue d'obtention d'éléments sensibles au pH. Finalement, différentes techniques sont utilisées pour comprendre le mécanisme de fonctionnement des capteurs de pH utilisant cette membrane céramique.

# Références bibliographiques

1. Koryta J. and Stulik K., *Ion-Selective Electrodes* (1983) Cambridge University press, Cambridge, U.K., 217.
2. Koryta J., *Anal. Chim. Acta* **233** (1990) 1-30.
3. Wiemhöfer H.-D. and Cammann K., *Specific Features of Electrochemical Sensing*, in *Sensors: a Comprehensive Survey*, Zemel J.N. Vol. **2** (1991) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 159-189.
4. Kleitz M., Siebert E., Fabry P. and Fouletier J., *Solid State Electrochemical Sensors*, in *Sensors: a Comprehensive Survey*, Zemel J.N. Vol. **2** (1991) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 341-428.
5. Fabry P. and Siebert E., *Electrochemical Sensors*, in *The CRC Handbook of solid state electrochemistry*, Gellings P.J. and Bouwmeester H.J.M. (1997) CRC press, Chap. 10.
6. Janata J., Josowics M. and DeVaney D.M., *Anal. Chem.* **70** (1998) 179R-208R.
7. Buck R.P. and Lindner E., *Anal. Chem.* **73** (2001) 88A-97A.
8. Bakker E., *Anal. Chem.* **76** (2004) 3285-3298.
9. Janata J., Josowics M. and DeVaney D.M., *Anal. Chem.* **66** (1994) 207R-228R.
10. Brett C.M.A. and Brett A.M.O., *Electrochemistry. Principles, methods and applications* (1994) Oxford university press, 444.
11. Livrozet P. and Tacussel J., *Capteurs chimiques*, 5ème ed., dans *Les Capteurs en Instrumentation Industrielle*, Asch G. (1999) Dunod, Paris, France, 749-778.
12. Cremer M., *Z. Biol.* **47** (1906) 562.
13. Nikolskii B.P., *Zh. Fiz. Khim.* **10** (1937) 495-503.
14. Eisenman G., *Anal. Chem.* **40** (1968) 310-320.
15. Kolthoff I.M. and Sanders H.L., *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 416-420.
16. Pungor E., Toth K. and Havas J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48** (1966) 17-22.
17. Frant M.S. and Ross J.W., *Science* **154** (1966) 1553-1555.
18. Déportes C. and Darcy M., *Silic. Ind.* **26** (1961) 499-504.
19. Severinghaus W. and Bradley A.F., *J. Appl. Physiol.* **13** (1958) 515-520.
20. Weissbart J. and Ruka R., *Rev. Sci. Instrum.* **32** (1961) 593-595.
21. Peters H. and Möbius H.H., Germany (1961) *Pat.* 21 673.
22. Pelloux A., Fabry P. and Durante P., *Sensors Actuators* **7** (1985) 245-252.
23. Rolland P., Paris VI, Paris, Thesis (1974).
24. Gauthier M., Chamberland A. and Bélanger A., *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1579-1583.
25. Velasco G., Schell J.P., Siejka J. and Croset M., *Sensors Actuators* **2** (1982) 371-384.
26. Ruka R.J. and Panson A.J., U.S. (1972) *Pat.* 3,691,023.
27. Heyne L., *Measurement of oxygen*, Brook R. (1976) Elsevier Science, Amsterdam, 65-88.
28. Tien T.Y., Stadler N.L., Gibbons E.F. and Zacmanidis P.J., *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1975) 280-285.
29. Vlasov Y.G., Bychkov E.A. and Seleznev B.L., *Sensors Actuators* **2** (1990) 23-31.
30. Fabry P. and Siebert E., *NASICON: a Sensitive Membrane for Ion Analysis*, in *Chemical sensor technology*, Yamauchi S. Vol. **4** (1992) Elsevier Science, Amsterdam, 111-124.
31. Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M. and Fabry P., *L'actualité chimique* (mars 2002) 157-172.
32. Su M., Li S. and Dravid V.P., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9930-9931.
33. Liu C.C. and Zhang Z.-R., *Selective Electrode Rev.* **14** (1992) 147-167.
34. Patolsky F. and Lieber C.M., *Materials Today* (2005) 21-28.
35. Bergveld P., *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **17** (1970) 70-71.
36. Buck R.P. and Hackerman E., *Anal. Chem.* **49** (1977) 2315-2321.
37. Caravel G., *Etude et réalisation de minicapteurs à sodium utilisant des matériaux céramiques à conduction ionique pour des applications parodontologiques*, Université Joseph FOURIER (Grenoble 1), Grenoble, France, Thesis (1998).
38. Buck R.P. and Lindner E., *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 2527-2536.
39. Moody G.J., *J. Biomed. Eng.* **7** (1985) 183-195.
40. Jaffrezic-Renault N., Souteyrand E., Martelet C., S. C., Labbe P. and Pijolat C., *Les Capteurs Chimiques*, in *CMC2*.
41. Fabry P. and Siebert E., *Electrochemical Sensors*, in *The CRC Handbook of solid state electrochemistry*, Gellings P.J. and Bouwmeester H.J.M. (1997) CRC press, Page 341 (chap. 10).
42. Caneiro A., Fabry P., Khireddine H. and Siebert E., *Anal. Chem.* **63** (1991) 2550-2557.
43. Cretin M. and Fabry P., *Anal. Chim. Acta* **354** (1997) 291-299.
44. Cretin M., Khireddine H. and Fabry P., *Sensors and Actuators B* **43** (1997) 224-229.
45. Yates D.E., Levine S. and Healy T.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **70** (1974) 1807-1818.
46. Bousse L.J., de Rooij N.F. and Bergveld P., *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-30** (1983) 1263-1270.
47. Hal R.E.G.v., Eijkel J.C.T. and Bergveld P., *Adv. Colloid Interface Sci.* **69** (1996) 31-62.

48. Bakker E., Pretsch E. and Bühlmann P., *Anal. Chem.* **72** (2000) 1127-1133.
49. "Commission on Analytical Nomenclature, Analytical Chemistry Division, IUPAC", *Ion-Selective Electrode Rev.* **1** (1979) 139.
50. Markovic P.L. and Osburn J.O., *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **19** (1973) 504.
51. Shatkey A. and Hayano S., *Anal. Chem.* **57** (1985) 364-366.
52. Sørensen S.P.L., *Biochem. Z.* **21** (1909) 201.
53. Yuqing M., Jianrong C. and Keming F., *J. Biochem. Biophys. Methos* **63** (2005) 1-9.
54. Loiseleur J., *Techniques de Laboratoire* Vol. **1** (1963) Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, France, 231-248.
55. Cerr M., *Analyse industrielle 1*, Instrumentation industrielle Vol. **3** (1996) Technique & Documentation, Paris, France, 1-164 (chap. 1).
56. Cox J.A. and O'Reilly J.E., *Instrumental Analysis*, O'Reilly J.E. (1987) Allyn and Bacon, Inc., Boston, USA, 13-95 (chap. 2).
57. Yao S., Wang M. and Madou M., *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) H29-H36.
58. Bergveld P., *Sensors and Actuators B* **88** (2003) 1-20.
59. Sandifer J.R. and Voycheck J.J., *Mikrochim Acta* **131** (1999) 91-98.
60. Cui Y., Wei Q., Park H. and Lieber C.M., *Science* **293** (2001) 1289-1292.
61. Steinhoff G., Hermann M., Schaff W.J., Eastman L.F. and Stutzmann M., *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 177-179.
62. Schöning M.J., Brinkmann D., Rolka D., Demuth C. and Poghossian A., *Sensors and Actuators B* **111-112** (2005) 423-429.
63. Deboux B.J.C., Lewis E., Scully P.J. and Edwalds R., *J. Lightwave Technol.* **13** (1995) 1407-1414.
64. Cemal H., Kadriye E., Berrin Y. and Engin C., *Dyes Pigm.* **62** (2004) 35-44.
65. Oceanoptics, <http://www.oceanoptics.com>
66. Bashir R., *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3091-3093.
67. IBM, <http://www.Zurich.ibm.com>
68. Delouis P. and Tison L., *Contrôle de la fabrication de céramique pour capteur de pH*, Projet industriel de 3<sup>ème</sup> année - ENSIM (2003) Le Mans, France.
69. David D., Dufloux S. and Hermier L., *Mise en forme de céramiques et test de capteurs de pH utilisant ces céramiques comme éléments sensibles*, Projet industriel de 3<sup>ème</sup> année - ENSIM (2001-2002) Le Mans, France.
70. Delouis P., *Mise au point et tests de capteurs de pH utilisant des céramiques de structure pérovskite conductrices ioniques*, stage industriel de 2<sup>ème</sup> année ingénieur - ENSIM (2000-2003) Le Mans, France.
71. Bohnke C., Duroy H. and Fourquet J.-L., *Sensors and Actuators B* **89** (2003) 240-247.
72. Bohnke C. and Fourquet J.-L., *Electrochimica Acta* **48** (2003) 1869-1878.
73. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., France (29/08/2002) *Pat.* 0210730.
74. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., France (29/08/2002) *Pat.* 0210734.
75. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., (05/03/2004) *Pat.* WO 2004/020360.
76. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., (05/03/2004) *Pat.* WO 2004/020361.
77. Leblé A. and Bohnke C., "Plans d'expériences pour la mise au point d'électrodes céramiques pour la mesure du pH", in *Colloque national sur la recherche en IUT* (Mai 2003) Tarbes, France,
78. Plackett R.L. and Burman J.P., *The design of optimum multifactorial experiments* Vol. **33** (1946) *Biometrika*, 305-325.

# Chapitre II

Etude structurale et propriétés de conduction  
des oxydes de structure perovskite

Application dans des capteurs de pH





## I. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type perovskite en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques. En particulier, un grand effort a été porté sur le composé  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  qui possède une conductivité purement ionique par les ions  $\text{Li}^+$  ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $x = 0.10$ , à  $25^\circ\text{C}$ ), une des plus élevées actuellement. Si ce matériau ne peut pas être utilisé dans des accumulateurs avec une anode de lithium à cause de la réduction du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , Cl. Bohnké a montré qu'il pouvait être utilisé comme électrode de pH. Les essais industriels réalisés jusqu'alors ont porté uniquement sur des titanates de lithium et de lanthane. L'intérêt de ces oxydes, pour cette application particulière, réside dans leur conduction ionique élevée qui confère aux capteurs des temps de réponse très courts, dans leur conduction électronique négligeable, ce qui leur permet de ne pas être sensibles au potentiel redox des solutions à étudier et dans leurs propriétés mécaniques propres aux céramiques, ce qui leur permet d'être utilisés dans des flux de liquides importants (nettoyage de cuves, par exemple). Les applications visées et pour lesquelles des tests en industrie ont été réalisés, concernent l'industrie alimentaire (suivi de la fermentation du lait, nettoyage des cuves industrielles) et le traitement de déchets industriels (traitement d'huiles usagées, par exemple). Nous souhaitons étendre ces études à d'autres oxydes et en particulier à des tantalates de lithium, cet élément étant moins réductible que les autres métaux de transition tels que  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ .

Dans ce travail, nous nous proposons donc de synthétiser des matériaux oxydes complexes par différentes méthodes, de déterminer leur structure cristallographique, de déterminer leurs propriétés de conduction ionique et d'étudier la dynamique des mouvements des ions  $\text{Li}^+$  par RMN. Les matériaux, que nous envisageons d'étudier, appartiennent à la famille des perovskites, de formules générales  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ ,  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ ,  $[\text{Li}_{0.5-2x}\text{Sr}_{0.5+x}][\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_3$  et  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ . Les espèces mobiles seront des ions alcalins. Finalement, ces matériaux seront testés en tant qu'éléments actifs dans des capteurs de pH.

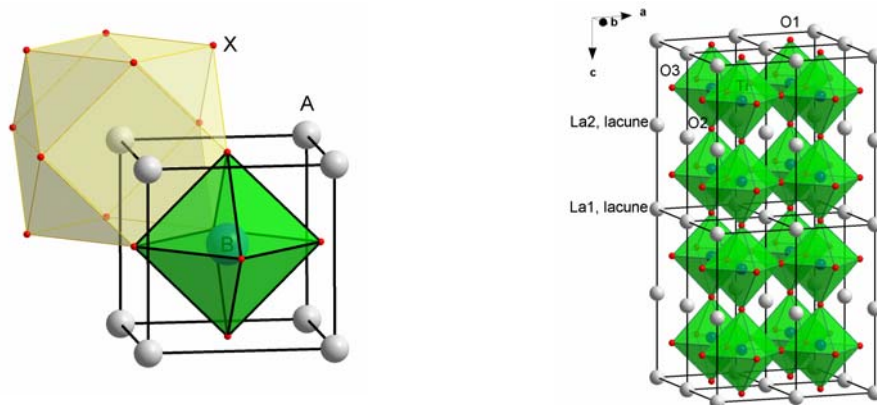
## II. Etat de l'art des oxydes de structure perovskite

### 2.1. Généralités sur la structure perovskite

Les perovskites idéales ont la formule générale  $\text{ABX}_3$  où les cations A sont typiquement plus gros que les cations B et de taille semblable aux anions X (Figure II - 1a). Les perovskites, ayant une structure idéale, adoptent le groupe d'espace (s.g.) appartenant au système cubique,  $Pm\bar{3}m$  (#221), avec un paramètre de maille, noté  $a_p$ , de l'ordre de  $3.9 \text{ \AA}$ . Dans cette structure, les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique tandis que les cations B

## Chapitre II

sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A <sup>[1]</sup>.



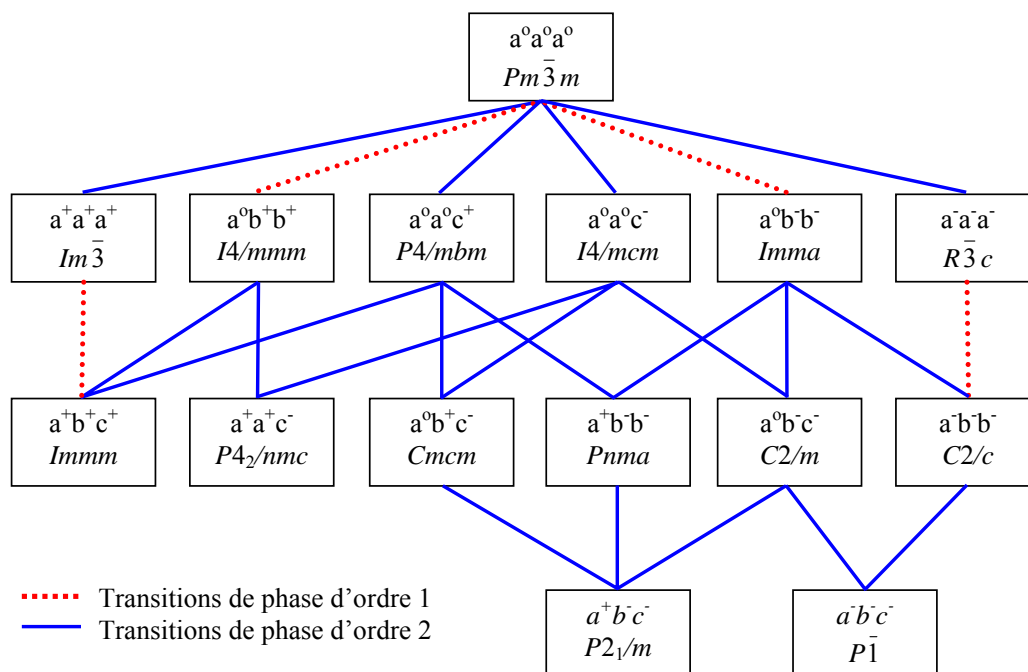
**Figure II - 1.** Modèles de structure d'une perovskite idéale (gauche) et du composé LLTO (s.g.  $P4/mmm$ ), les ions  $\text{Li}^+$  sont supposés être décentrés dans les cages A (droite).

Pour une structure idéale, on peut définir deux facteurs utiles:

- Le facteur de tolérance (dit de Goldschmidt) <sup>[2]</sup>,  $t = (R_X + R_A) / [\sqrt{2}(R_X + R_B)]$ , proche de 1 ( $R$ : rayon atomique,  $0.9 \leq t \leq 1.05$ ).
- Le rapport du volume du polyèdre du cation A ( $V_A$ ) à celui du cation B ( $V_B$ ) est exactement égal à 5 <sup>[3]</sup>. Ce rapport  $V_A/V_B$  est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure perovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.

A titre d'exemple, citons le cas de  $\text{SrTiO}_3$  dont la structure est très proche de la structure idéale décrite ci-dessus:  $a_p = 3.905 \text{ \AA}$ ,  $t = 1.002$ ,  $V_A/V_B = 4.9998$  <sup>[4]</sup>. Récemment, Tegze & Faigel <sup>[5]</sup> ont montré les images directes de l'arrangement tridimensionnel des atomes Sr dans ce composé. Cependant, la majorité des oxydes perovskites ne sont pas cubiques à température ambiante (RT). A partir d'une structure idéale, dite aristotype, on définit des structures dérivées, dite hettotype, obtenues par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  <sup>[6, 7]</sup>. Cette suppression est due: (i) à la rotation ou à l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement <sup>[3, 8-15]</sup>; (ii) au déplacement des cations B du centre des octaèdres <sup>[16]</sup>; (iii) à la distorsion des octaèdres, due aux effets Jahn-Teller <sup>[17-22]</sup> et (iv) à l'augmentation de la covalence des liaisons A-O et/ou B-O. Des explications détaillées sont données dans l'ouvrage récent de Mitchell <sup>[1]</sup>. Il existe également des perovskites "doubles", dans lesquelles, des substitutions ont lieu, soit dans le site B,  $A(\text{BB}')\text{O}_3$ , soit dans le site A,  $(\text{AA}')\text{BO}_3$  où A, A', B, B' sont des cations différents. On peut citer, par exemple, le composé  $(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x})\text{TiO}_3$ .

Parmi les facteurs cités au-dessus, l'inclinaison des octaèdres est très fréquemment rencontrée. De nombreux auteurs ont essayé de chercher des relations entre ce facteur et le groupe d'espace. La classification des 23 groupes d'espace possibles de Glazer <sup>[8, 9]</sup> est une référence de base et reste toujours très utile. En se basant sur la théorie des groupes, Howard et Stokes <sup>[23]</sup> ont récemment construit un modèle de formation des structures dérivées de la perovskite associé aux transitions de phase:



**Figure II - 2.** Diagramme de Howard et Stokes.

De nombreuses études cristallographiques ont été menées sur ce type de matériau, mais si la présence de raies intenses caractéristiques dans les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) permet de les associer sans ambiguïté à la famille des perovskites, il est souvent beaucoup plus difficile de déterminer la maille réelle et le groupe d'espace. En effet, les raies dites de surstructure ont des intensités relatives très faibles par rapport à celles de la perovskite simple ( $< 1\%$ ), car elles sont souvent dues à des déplacements d'atomes ayant de faibles facteurs de diffusion de rayons X. Dans ces conditions, l'étude par diffraction de rayons X sur poudre nécessite d'être complétée par une étude de diffraction des neutrons de manière à caractériser avec précision le degré de la distorsion de la structure perovskite et la position des atomes dans la maille.

Dépendant de la composition, cette structure possède des propriétés intéressantes telles qu'une conductivité électronique et/ou ionique élevée <sup>[24-29]</sup>, une capacité de sorption réversible d'oxygène... et peut être utilisée dans des applications telles que la catalyse <sup>[30-33]</sup>, la détection de gaz <sup>[34, 35]</sup> ou d'ions <sup>[36]</sup>, les capacités <sup>[37]</sup>.

## 2.2. Le composé LLTO

En 1953, Brous *et al.* [38] ont signalé, pour la première fois, cette phase et identifié sa structure comme dérivée de la structure perovskite  $ABO_3$ . Vallino et Mazza [39] l'ont trouvé lors d'une étude du système ternaire  $La_2O_3-Li_2O-TiO_2$  et un peu plus tard, Belous *et al.* [40] ont montré l'existence de la conductivité par les ions lithium au dessus de 400 K. En 1993, Inaguma *et al.* [41] ont mesuré une conductivité des grains de  $10^{-3} S.cm^{-1}$ , à 25 °C, pour la composition  $x = 0.10$ . C'est à ce jour l'un des meilleurs conducteurs ioniques solides par les ions lithium. A partir de 1993, de nombreux travaux ont été menés afin d'étudier en détail la structure cristallographique, la conduction du composé, en vue d'applications électrochimiques [42, 43] et ci-dessus.

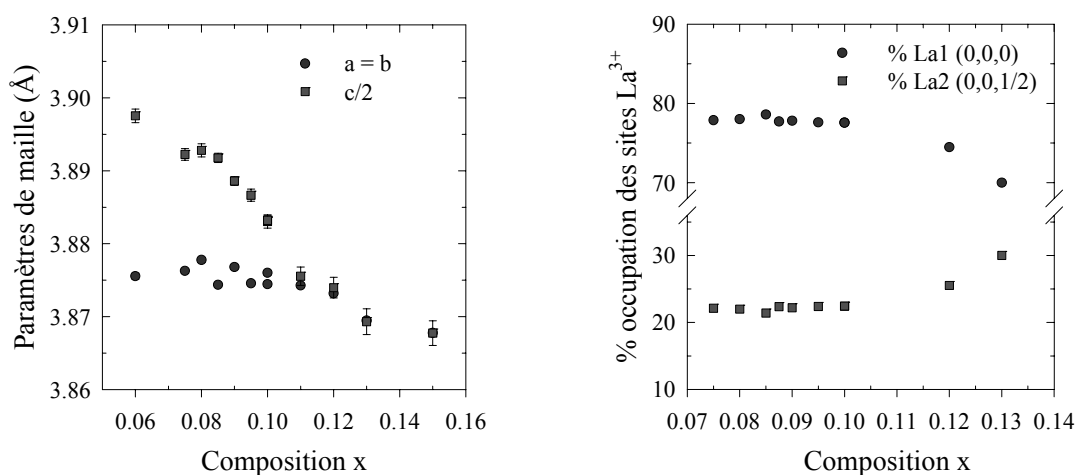
### 2.2.1. Structure cristallographique

En ce qui concerne la structure, cette phase est une perovskite lacunaire en cations A,  $(Li_{3x}La_{2/3-x}\square_{1/3-2x})TiO_3$ , avec  $\square$  représentant une lacune. Cependant, la structure cristallographique dépend fortement de la composition et du traitement thermique que le matériau a pu subir. On distingue les échantillons obtenus par refroidissement à RT (à l'équilibre thermique) et les échantillons obtenus par trempe (hors équilibre). Je ne discuterai que des échantillons à l'équilibre. Kawai et Kuwano [44] ont été les premiers à avoir publié les paramètres de maille de la solution solide et à avoir mentionné une distorsion quadratique possible de la perovskite cubique. Ensuite, Robertson *et al.* [45] ont étudié le diagramme de phases et déterminé le domaine de composition de la solution solide ( $0.06 < x < 0.14$ ). Ils ont proposé l'existence de deux mailles élémentaires quadratiques différentes et la formation d'une phase cubique à haute température. Le domaine a été récemment étendu à  $0.03 < x < 0.167$ , par une augmentation de température de synthèse, en phase solide, de 1200 °C à 1350 °C [46].

Pour les échantillons de composition  $0.03 < x < 0.0625$ , Ibarra *et al.* [46] ont trouvé une distorsion orthorhombique de la perovskite, avec les paramètres de maille  $a \neq b \approx a_p$  et  $c \approx 2a_p$ . En se basant sur l'étude de diffraction neutronique, Inaguma *et al.* [47-49] ont reporté une maille orthorhombique  $\sim 2a_p, \sim 2a_p, \sim 2a_p$  (s.g.  $Cmmm$ ), résultant de deux effets simultanés: l'inclinaison antiphase des octaèdres  $TiO_6$  suivant l'axe b et l'arrangement ordonné des lacunes et des atomes La. C'est probablement la meilleure détermination structurale pour les faibles compositions en lithium ( $x < 0.06$ ).

En combinant la DRX sur poudre et la microscopie électronique en transmission (MET) pour la gamme de composition  $0.06 < x < 0.14$ , Fourquet *et al.* [50] ont proposé une symétrie quadratique (s.g.  $P4/mmm$ ) avec  $a = b \approx a_p$  et  $c \approx 2a_p$ . Le modèle atomique est illustré sur la Figure II - 1b. Ces auteurs ont montré clairement que la distorsion quadratique  $c/2a$  diminue continuellement jusqu'à disparition complète à  $x \approx 0.11$  (Figure II - 3a), comme précédemment reporté par Kawai et Kuwano [44]. Selon ce modèle structural, les octaèdres  $TiO_6$  sont distordus

suivant l'axe  $c$ , avec une distance courte Ti-O2 ( $\sim 1.8$  Å), une distance longue Ti-O1 ( $\sim 2.0$  Å) et quatre distances égales Ti-O3 ( $\sim 1.94$  Å). Les ions  $\text{La}^{3+}$  sont distribués, de façon inéquivalente, suivant l'axe  $c$ , dans des cages A adjacentes, sur deux sites 1a et 1b. L'occupation préférentielle de  $\text{La}^{3+}$  dans les sites 1a cause le déplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  vers l'atome O2. Cette dissymétrie est responsable du doublement de la maille suivant l'axe  $c$ . En plus, elle implique la présence de couches riches et pauvres en  $\text{La}^{3+}$  dans les plans (a,b). L'évolution de la distribution du  $\text{La}^{3+}$ , dans les sites 1a et 1b, en fonction de la composition est reportée sur la Figure II - 3b.



**Figure II - 3.** Variation des paramètres de maille (en Å) (a) et de la distribution du  $\text{La}^{3+}$  dans les cages A de la maille perovskite (b) en fonction de la composition  $x$ , à température ambiante.

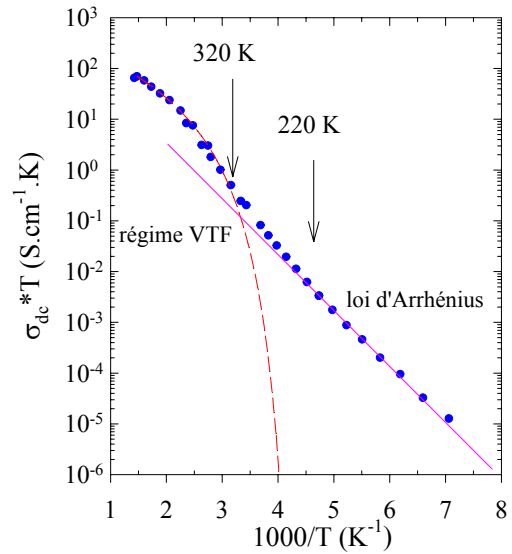
Cependant, ce groupe d'espace ne permet pas d'expliquer quelques raies peu intenses observées en diffraction neutronique. Il doit y avoir une légère inclinaison des octaèdres  $\text{TiO}_6$  que le groupe d'espace  $P4/mmm$  ne prend pas en compte, car toutes les raies DRX sont bien indexées dans une maille quadratique. Beaucoup de travaux ont été publiés sur l'étude structurale de ce composé mais la structure véritable reste actuellement inconnue.

### 2.2.2. Dynamique des ions $\text{Li}^+$

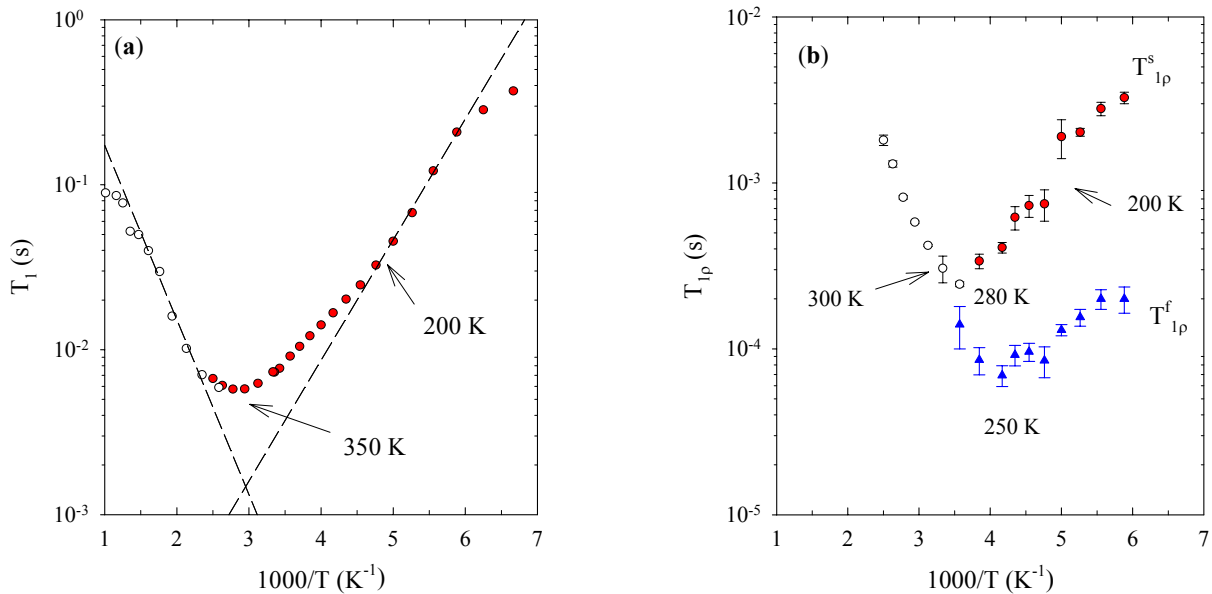
La spectroscopie d'impédance (EIS) a été largement utilisée afin de caractériser les propriétés électriques du LLTO, plus particulièrement la conductivité  $\sigma_{dc}$  [41, 44, 46, 51-74]. Dans un conducteur ionique,  $\sigma_{dc}$  sonde la dynamique des ions à longue distance. La Figure II - 4 montre la variation de  $\sigma_{dc}$  en fonction de la température [75]. La courbe présente trois parties: (i) un régime linéaire, en dessous de 200 K, qui suit la loi d'Arrhénius classique avec une énergie d'activation,  $E_a$ , de 0.21 eV, (ii) un second régime linéaire, entre 200 et 320 K, avec une  $E_a$  de 0.30 eV, (iii) une courbure, au-dessus de 320 K. En se basant sur les études de diffraction de rayons X et de neutrons, Bohnke *et al.* [42, 74] ont montré qu'il n'y a aucun changement structural dans l'intervalle de température étudié. Autour de 200 K, un changement de dimensionnalité (de 2D à 3D) du

mouvement d'ions  $\text{Li}^+$  a été proposé. Un comportement Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) a été suggéré pour expliquer la courbure à haute température [54, 60, 67].

**Figure II - 4.** Evolution de la conductivité,  $\sigma_{\text{dc}}$ , du composé LLTO ( $x = 0.10$ ) [75].



La résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée afin de comprendre le mouvement des ions dans le composé LLTO. La Figure II - 5 montre les comportements de  $T_1$  et de  $T_{1\rho}$  en fonction de  $1000/T$  [55, 56, 60, 65, 68, 71, 76].



**Figure II - 5.** Courbes logarithmiques de  $T_1$  (a) et de  $T_{1\rho}$  (b) du  $^7\text{Li}$  en fonction de l'inverse de la température, du composé LLTO ( $x = 0.11$ ) [42].

En ce qui concerne le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  (Figure II - 5a), nous pouvons noter les caractéristiques suivantes: (i) un seul  $T_1$  observé, (ii) un minimum autour de 350 K avec un temps de corrélation caractéristique,  $\tau_c$ , de  $10^{-9}$  s, (iii) un comportement particulier autour de 200 K et (iv) une asymétrie importante autour du minimum [60]. Emery *et al.* [60] ont suggéré un changement de dimension d'un mouvement 2D (au-dessous de 200 K,  $E_a = 0.14$  eV) à un

mouvement 3D (au-dessus de 350 K,  $E_a = 0.20$  eV). Quant au temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant  $T_{1\rho}$  (Figure II - 5b), les caractéristiques principales sont: (i) deux valeurs de  $T_{1\rho}$  à basse température et une seule au-dessus de 300 K, (ii) un minimum autour de 270 K [60]. En comparant la température du minimum de ces deux grandeurs  $T_1$  et  $T_{1\rho}$ , on s'aperçoit qu'elles sondent deux mouvements différents: l'un rapide, autour de 100 MHz, avec un temps de corrélation d'environ  $10^{-9}$  s, à 350 K (mouvement à l'intérieur de la cage A); l'autre lent, autour de 60 kHz, avec un temps de corrélation d'environ  $10^{-6}$  s, à 280 K (saut entre cages A).

### III. Etude du composé $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$ et de son dérivé $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$

Au cours de mon stage de DEA [77], j'ai étudié le composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ , synthétisé par chimie du solide conventionnelle (SSR). Le domaine de solution solide s'étend de  $x = 0.05$  à 0.25. Pour des concentrations en Li inférieures à 0.05, la phase rynersonite  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  (ICDD-JCPDF 2 # 39-1430) est toujours présente. Pour des concentrations en Li supérieures à 0.25, on voit apparaître une autre phase,  $\text{LiTaO}_3$  (ICDD-JCPDF 2 # 29-0836). En ce qui concerne la structure cristallographique, j'ai pu montrer, par DRX, que cette phase possédait une structure dérivée de la structure perovskite et qu'une maille cubique indexait la majorité des raies de diffraction. Cependant, quelques raies de surstructure ont été observées et la vraie structure demeure encore inconnue. Quant aux propriétés de conduction, l'étude par spectroscopie d'impédance a montré une conductivité maximale,  $\sigma_{dc}$ , dans les grains de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> à 200 °C, pour la composition  $x$  de 0.10 - 0.15.

Ce paragraphe présente, dans un premier temps, la détermination structurale de la phase  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  (synthétisée par la méthode SSR) par diffractions de rayons X, du rayonnement synchrotron et de neutrons, puis l'étude de la dynamique des ions  $\text{Li}^+$  par RMN du solide à haute température. En outre, le composé correspondant à  $x = 0.15$ , possédant la meilleure conductivité ionique de la solution solide, est synthétisé par la méthode des complexes polymérisables (CP ou procédé Pechini modifié) et l'influence de la synthèse sur la structure cristallographique, la morphologie et les propriétés de conduction est étudié. Finalement, une substitution partielle du Ca par le Sr, synthèse de la phase  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ , est effectuée et l'influence de la taille des cations sur la dynamique des mouvements du  $\text{Li}^+$  est discutée.

#### 3.1. Méthode d'élaboration des matériaux

##### 3.1.1. Méthode de chimie du solide conventionnelle

Les composés  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  et  $\text{Li}_{0.2}[\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y]_{0.4}\text{TaO}_3$  ont été synthétisés par réaction en phase solide à partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99.997 %), de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{SrCO}_3$  (Merck, 99.0 %) et de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar, 99.0 %). Les produits de départ, en proportion stoechiométrique, sont mélangés dans un mortier en verre, puis pastillés sous 3 tonnes en utilisant un moule de 13 mm de diamètre. Les pastilles sont chauffées dans des creusets de platine.



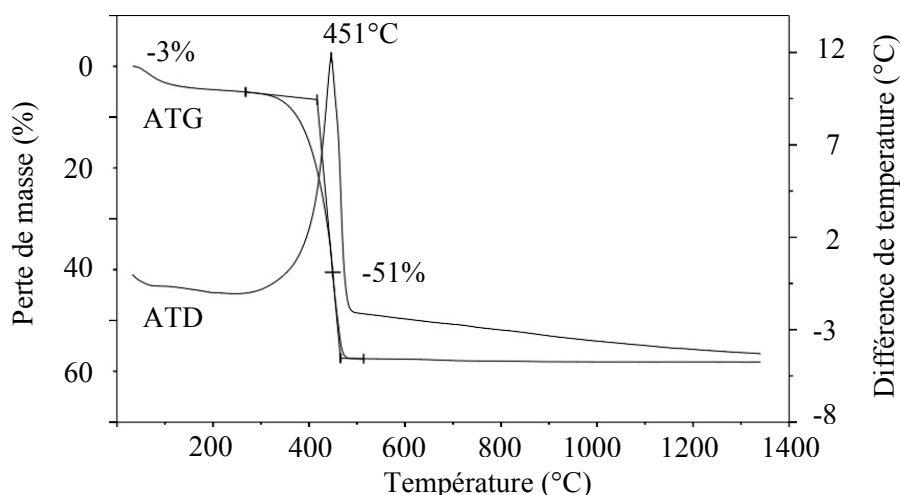
## Chapitre II

*1<sup>ère</sup> étape*: chauffage à 550 °C pendant 6 h puis à 1150 °C pendant 10 h (les montées en température se font à 5 °C.min<sup>-1</sup>), puis refroidissement naturel dans le four. Les pastilles sont broyées et repastillées en utilisant des moules de 5 mm ou de 10 mm de diamètre.

*2<sup>ème</sup> étape*: chauffage à 1500 °C pendant 10 h avec une montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, puis trempe des pastilles. La trempe est indispensable afin d'éviter la formation de la phase intermédiaire rynersonite et d'obtenir la phase perovskite pure [78].

### 3.1.2. Méthode des complexes polymérisables

La méthode des complexes polymérisables (CP) a été largement utilisée pour la synthèse des titanates [79-82]. Cette méthode a été utilisée, avec succès, pour préparer la poudre du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  ( $x = 0.15$ ) [83]. Les carbonates,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99.997 %) et  $\text{CaCO}_3$  (Merck, 99.0 %), et le chlorure  $\text{TaCl}_5$  (Aldrich, 99.8 %) sont utilisés en tant que produits de départ. Le précurseur polymère est préparé à partir des cations ci-dessus, l'acide citrique (CA, Aldrich, 99.5 %) et l'éthylène glycol (EG, Aldrich, 99 %). Le procédé détaillé est présenté en annexe II.1.



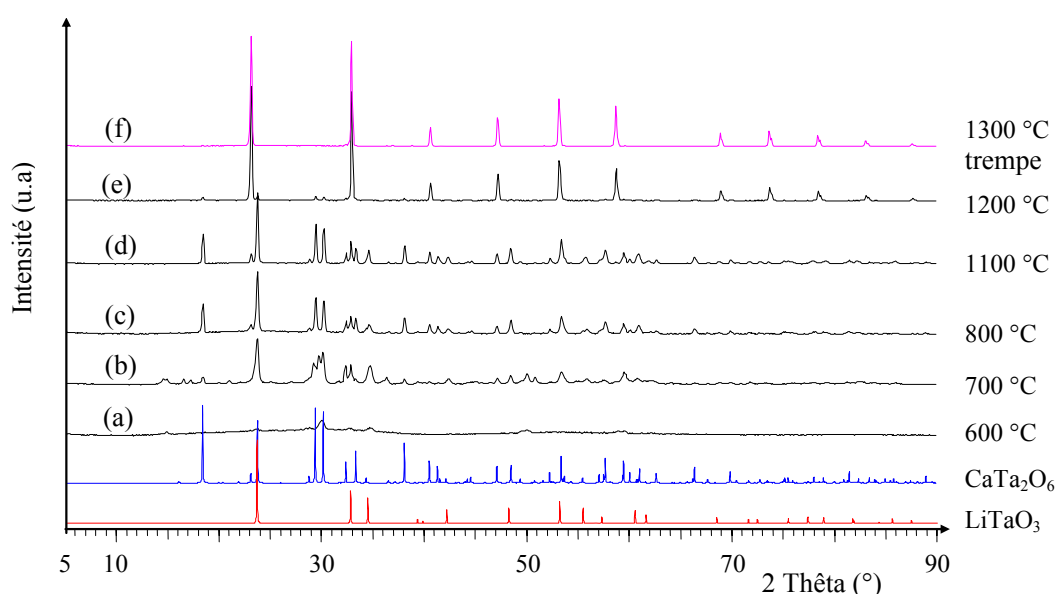
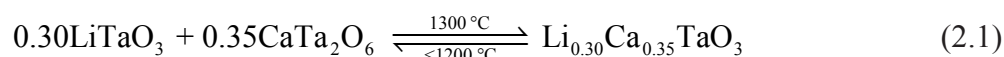
**Figure II - 6.** Courbes ATG-ATD du "précurseur final", sous air, 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Tout d'abord,  $\text{TaCl}_5$  a été dissous dans le méthanol. Un large excès de CA a été ajouté pour former des chélates Ta-citrate. Cette étape a été effectuée dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon, afin d'éviter l'hydrolyse de  $\text{TaCl}_5$ . Après dissolution complète, la solution est sortie à l'air, puis les poudres de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CaCO}_3$  sont ajoutées. La solution est toujours transparente. EG est alors additionné à la solution ci-dessus. Le mélange est agité magnétiquement et la température est montée graduellement jusqu'à 150 °C (dans un bain d'huile), afin d'assurer l'estérification entre les groupes hydroxyles d'EG et les groupes d'acide carboxyliques de CA et d'effectuer la polymérisation des polyesters. Finalement, un précurseur polymère est obtenu. On peut supposer que ce précurseur contient les cations lithium, calcium et tantale répartis de façon homogène dans la matrice polymère. Cette configuration favorise, à

basse température, la synthèse de l'oxyde pur. La pyrolyse du polymère est effectuée à 350 °C, dans un four, sous air, produisant une poudre noire, appelée ci-après "précurseur final".

Afin de déterminer la température de calcination du "précurseur final", j'ai effectué des analyses thermiques ATG-ATD. La Figure II - 6 présente les courbes obtenues, sous air, avec une vitesse de montée de 5 °C.min<sup>-1</sup>, dans la gamme de température de 50 à 1350 °C. La courbe ATG révèle deux pertes de masse: une première, ~ 3 %, jusqu'à 150 °C, attribuée à la désorption de l'eau; une deuxième brusque, de 300 à 500 °C, correspondant à la dégradation du polymère, ce qui est confirmé par un pic exothermique sur la courbe ATD. La réaction de formation du composé Li<sub>0,30</sub>Ca<sub>0,35</sub>TaO<sub>3</sub> ne commence probablement qu'à partir de 600 °C.

Le "précurseur final" est alors chauffé à différentes températures, de 600 à 1300 °C, pendant 2h, avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, sous air. La Figure II - 7 montre les diagrammes DRX, enregistrés à RT, des poudres obtenues. Nous constatons que dès 700 °C, les deux phases intermédiaires, CaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (rynersonite, ICDD-JCPDF 2 # 39-1430) et LiTaO<sub>3</sub> (ICDD-JCPDF 2 # 29-0836), se forment. La phase perovskite ne se forme qu'à 1200 °C, mais il subsiste encore ces phases intermédiaires. J'ai prolongé le temps de chauffage jusqu'à 5 h, à 1200 °C, mais les phases intermédiaires ne disparaissent pas complètement. Un chauffage à 1300 °C, suivi d'une trempe, produit la phase perovskite pure attendue. Comme je l'ai discuté précédemment, la trempe est nécessaire pour empêcher la réapparition de la phase rynersonite. Ce résultat montre l'existence d'un équilibre réversible, représenté par l'équation (2.1), entre les phases intermédiaires et la phase perovskite:



**Figure II - 7.** Diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, des poudres obtenues après chauffage du "précurseur final" à différentes températures de 600 à 1300 °C, pendant 2 h.

### 3.2. Etude structurale du composé $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$

Comme je l'ai discuté précédemment, la structure perovskite semble assez simple, avec un squelette de base constitué par des octaèdres  $\text{BO}_6$ . Cependant, cette structure cubique idéale est rarement rencontrée dans le cas des oxydes. Une petite distorsion et/ou une petite inclinaison des octaèdres et/ou un arrangement ordonné des cations sont très difficiles à mettre en évidence. Citons le cas du composé LLTO (voir paragraphe 2.2.1). La détermination de la structure véritable des perovskites est généralement extrêmement compliquée. Aussi, pour approcher la structure exacte du composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$ , je présenterai ci-dessous une combinaison de plusieurs techniques de diffractions sur poudres.

#### 3.2.1. Diffractions de rayons X conventionnelle et du rayonnement synchrotron

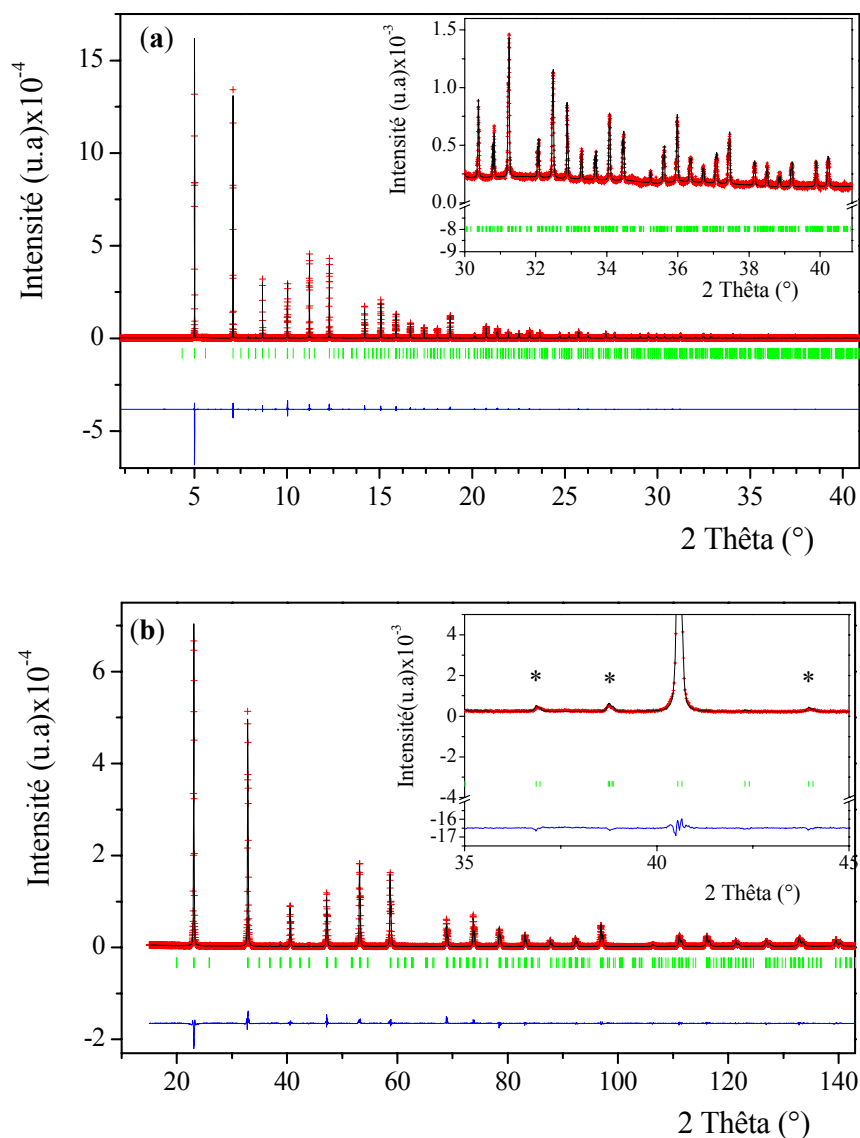
A RT, la plupart des raies DRX peut être indexée dans la maille cubique primitive de la perovskite, avec  $a_p \sim 3.87 \text{ \AA}$ . Cependant, quelque soit la composition  $x$  de la solution solide, la présence de raies de surstructure de faibles intensités ( $2\theta \approx 36.6, 38.5$  et  $43.6^\circ$ , en DRX conventionnelle) implique une maille orthorhombique plus grande,  $\sqrt{2} a_p, \sqrt{2} a_p$  et  $2a_p$ , avec un mode P. Cette situation suggère une inclinaison des octaèdres  $\text{TaO}_6$  plutôt qu'un arrangement ordonné des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des lacunes, comme dans le cas de LLTO<sup>[84]</sup>. L'indexation des raies du diagramme de diffraction du rayonnement synchrotron suggère également cette maille. Par référence à l'étude de Glazer sur les distorsions de la perovskite, causées uniquement par inclinaison des octaèdres  $\text{BO}_6$ <sup>[8]</sup>, deux groupes d'espace restent possibles:  $Pnma$  et  $P2_1/m$ . Ces deux possibilités ont été testées et le second groupe d'espace ne présente pas d'amélioration. J'ai donc travaillé avec celui de plus haute symétrie,  $Pnma$ .

Après avoir affiné les diagrammes DRX en mode "pattern matching" (sans mettre les atomes), les atomes ont été placés dans des positions proposées par Woodward<sup>[6]</sup>. La Figure II - 8 montre l'affinement de Rietveld des diagrammes DRX conventionnelle et à haute résolution (synchrotron). Les conditions expérimentales, ainsi que les paramètres caractéristiques, sont donnés dans le Tableau II - 1 et en annexe I. Le Tableau II - 2 regroupe les coordonnées atomiques, les paramètres thermiques et des distances interatomiques. La valence des cations et des anions est calculée par la loi de Zachariasen<sup>[85]</sup>. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques (Tableau II - 3). En raison de la faible valeur du facteur de diffusion du lithium (par rapport à ceux du calcium et du tantale), les calculs de synthèse de Fourier différentielle ne permettent pas de localiser ces ions. Nous constatons que les résultats obtenus par DRX conventionnelle et du rayonnement synchrotron sont comparables. En conséquence, l'interprétation dans la suite de ce paragraphe est essentiellement basée sur les données DRX conventionnelle.

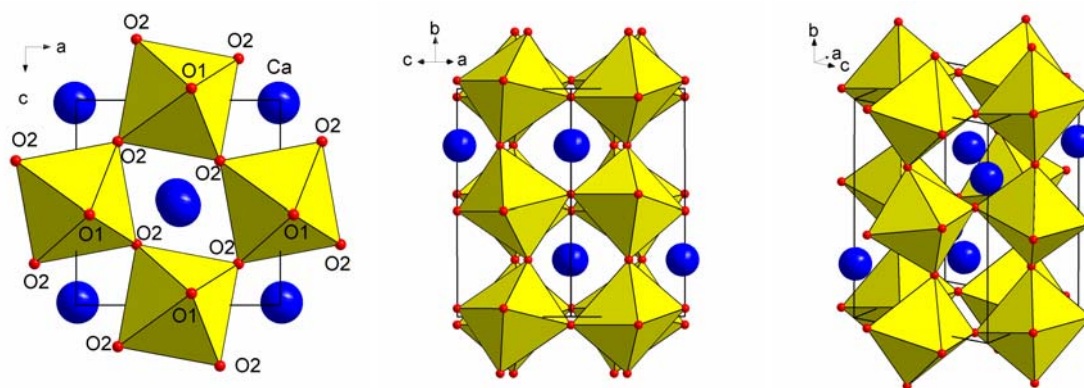
La Figure II - 9 représente la structure cristalline suivant les trois projections différentes. Les octaèdres TaO<sub>6</sub> sont légèrement distordus et les distances moyennes des liaisons Ta-O sont de l'ordre de 1.99 Å (somme des rayons ioniques <sup>[86]</sup>, 0.64 Å, pour Ta<sup>5+</sup> en coordinence 6 et 1.35 Å, pour O<sup>2-</sup> en coordinence 2). La distorsion de la perovskite cubique aristotype résulte du système d'inclinaison a<sup>+</sup>b<sup>-</sup>b<sup>-</sup> <sup>[81]</sup> des octaèdres TaO<sub>6</sub> (une rotation en phase de 18.5° autour de l'axe c et deux rotations anti-phase de 7.5° autour des deux autres axes de la maille aristotype). Ces inclinaisons des octaèdres sont responsables des déformations observées de cages A dans lesquelles, les ions Ca<sup>2+</sup> (et Li<sup>+</sup>) et les lacunes sont statistiquement distribués. On observe une dispersion des distances interatomiques Ca-O, de 2.22 à 3.22 Å, malgré des valeurs moyennes (2.74 - 2.75 Å) assez comparables à la somme des rayons atomiques (2.69 Å, r<sub>Ca2+</sub> = 1.34 Å, en coordinence 12 et r<sub>O2-</sub> = 1.35 Å, en coordinence 2).

**Tableau II - 1.** Conditions d'enregistrement des diagrammes DRX conventionnelle et du rayonnement synchrotron et caractéristiques cristallographiques de Li<sub>0.30</sub>Ca<sub>0.35</sub>TaO<sub>3</sub>, à RT.

Source	Conventionnal	Synchrotron
Diffractomètre	Bruker D8, laboratoire	BM16, ESRF
Radiation	Cu-K <sub>α</sub>	0.33635 Å
Domaine angulaire 2θ (°)	5.0 - 135.0	1.014 - 44.958
Pas de comptage (2θ) (°)	0.02	0.002
Temps de comptage	38 s/pas	
Vitesse de rotation (tpm)	15	Pas de rotation
Système, symétrie		Orthorhombique
Groupe spatial nucléaire		<i>Pnma</i> (N° 62)
Paramètres de maille (Å)	a = 5.449(1), c = 5.449(2) b = 7.6986(6)	a = 5.44372(3), c = 5.44198(3) b = 7.70794(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )/Z	228.6(3) Å <sup>3</sup> /Z = 4	228.345(3) Å <sup>3</sup> /Z = 4
Nombre de réflexions	234	749
No. de paramètres affinés	21	25
Paramètres U, V, W	U = 0.031(1), V = -0.002(1), W = 0.0112(3)	U = 0.0017(3), V = 0.0001(6), W = 0.0001(1)
Fonction de profil	Pseudo-Voigt	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt
Décalage du zéro, 2θ (°)	-0.0107(9)	0.0041(1)
Paramètres d'asymétrie	P <sub>1</sub> = 0.023(2), P <sub>2</sub> = 0.020(1)	SL = 0.00073(1), DL = 0.00324(1)
Facteurs de fiabilité	R <sub>p</sub> = 11.6, R <sub>wp</sub> = 8.87, χ <sup>2</sup> = 7.87 R <sub>Bragg</sub> = 5.25, R <sub>f</sub> = 5.65	R <sub>p</sub> = 11.1, R <sub>wp</sub> = 11.8, χ <sup>2</sup> = 3.06 R <sub>Bragg</sub> = 6.11, R <sub>f</sub> = 6.34



**Figure II - 8.** Diagrammes DRX du rayonnement synchrotron (a) et conventionnelle (b), observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de  $[\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}]\text{TaO}_3$  ( $x = 0.15$ ), synthétisé par chimie du solide (s.g. *Pnma*, N° 62). (\*): raies de surstructure.



**Figure II - 9.** Projection de la structure  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  le long des 3 directions de la maille cubique primitive, montrant le système de trois inclinaisons  $a^+b^-$  des octaèdres  $\text{TaO}_6$ .

**Tableau II - 2.** Coordonnées atomiques, paramètres thermiques et distances interatomiques (Å) de  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , à RT, déterminés par DRX conventionnelle et synchrotron (en italique).

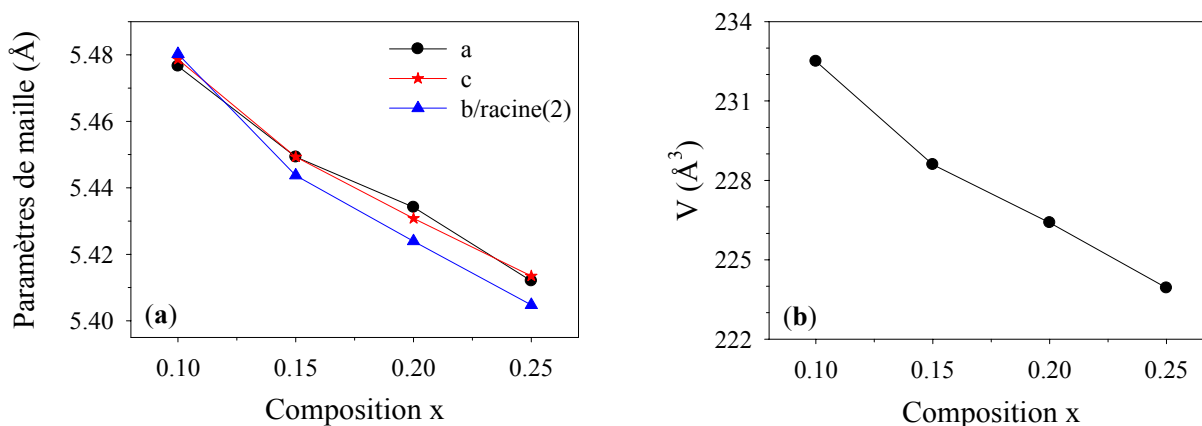
Atome	Site	x	y	z	sof	B (Å <sup>2</sup> )
<b>Ta</b>	4b	0	0	½	1	0.20(1)
		<i>0</i>	<i>0</i>	<i>½</i>	<i>1</i>	<i>0.60(1)</i>
<b>Ca</b>	4c	0.498(6)	¼	0.481(8)	0.35	0.72(2)
		<i>0.514(6)</i>	<i>¼</i>	<i>0.497(6)</i>	<i>0.35</i>	<i>1.1(2)</i>
<b>O1</b>	4c	0.498(7)	¼	0.026(6)	1	1.5(2)
		<i>0.516(9)</i>	<i>¼</i>	<i>0.006(4)</i>	<i>1</i>	<i>2.1(2)</i>
<b>O2</b>	8d	0.301(7)	0.047(1)	0.693(7)	1	1.5(2)
		<i>0.288(7)</i>	<i>0.034(2)</i>	<i>0.708(6)</i>	<i>1</i>	<i>2.1(2)</i>

Octaèdres TaO <sub>6</sub>			Polyèdres CaO <sub>12</sub>		
<b>Ta – O1</b>	2 × 1.93(2)	2 × <i>1.96(5)</i>	<b>Ca – O1</b>	2.48(5)	2.35(4)
<b>Ta – O2</b>	2 × 1.98(3)	2 × <i>1.95(3)</i>	<b>Ca – O1</b>	2.72(5)	2.74(6)
<b>Ta – O2</b>	2 × 2.02(3)	2 × <i>1.98(3)</i>	<b>Ca – O1</b>	2.73(5)	2.75(6)
	<Ta-O>=1.98	< <i>Ta-O</i> >= <i>1.96</i>	<b>Ca – O1</b>	2.97(5)	3.09(4)
			<b>Ca – O2</b>	2 × 2.22(4)	2 × 2.37(4)
			<b>Ca – O2</b>	2 × 2.71(3)	2 × 2.68(3)
			<b>Ca – O2</b>	2 × 2.88(5)	2 × 2.75(4)
			<b>Ca – O2</b>	2 × 3.22(4)	2 × 3.16(4)
				<Ca-O>=2.75	< <i>Ca-O</i> >= <i>2.74</i>

**Tableau II - 3.** Calcul de valence pour le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , à partir des données DRX conventionnelle, utilisant la loi de Zachariasen.

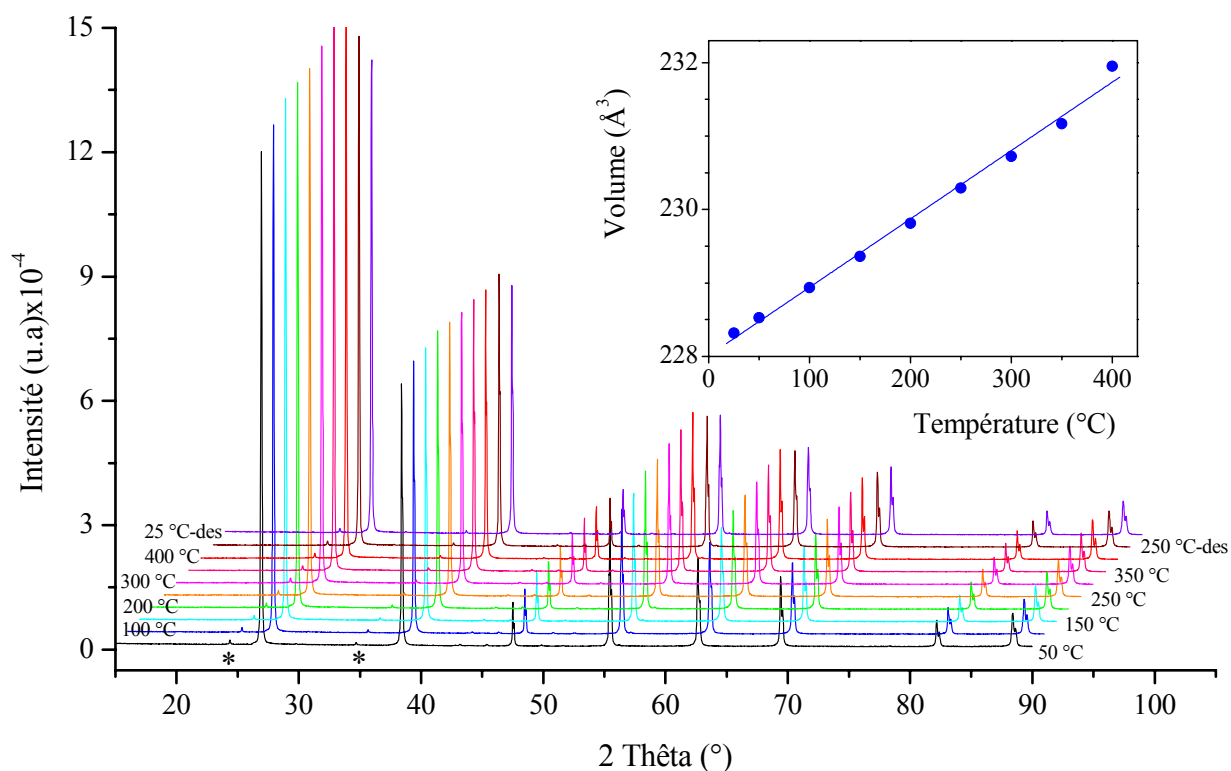
Atomes	O1	O2	Σ	Σ <sub>théorique</sub>
Ca	0.25 + 0.07 + (0.13 x 2)	(0.51 + 0.13 + 0.08 + 0.03) x 2	2.08	2
Ta	0.97x2	(0.84 + 0.75) x 2	5.12	5
Σ	2.15	1.86		
Σ <sub>théorique</sub>	2	2		

Quelque soit la composition  $x$  du composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$ , un bon affinement de Rietveld des diagrammes DRX a été obtenu avec le groupe d'espace  $Pnma$ . La Figure II - 10 montre l'évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de la composition  $x$ . Nous constatons toujours une diminution monotone quand  $x$  augmente. Cela est expliqué par la substitution progressive de gros ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les petits ions  $\text{Li}^+$ .



**Figure II - 10.** Variation de paramètres de maille (a) et du volume (b) de la maille perovskite en fonction de la composition  $x$  dans  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$  (s.g.  $Pnma$ ).

Après avoir étudié la structure cristallographique pour tout le domaine de solution solide, j'ai effectué des mesures DRX en fonction de la température. Le but principal est de vérifier s'il y a des changements de phase ou une décomposition de la phase perovskite, dans l'intervalle de température de 25 - 400 °C. Cette gamme de température a été choisie, car les études de la dynamique de l'ion  $\text{Li}^+$  ont été aussi effectuées dans cette région. La Figure II - 11 montre les diagrammes DRX en température du composé  $\text{Li}_{1,3}\text{Ca}_{0,35}\text{TaO}_3$ . Des enregistrements en montant (50 - 400 °C, palier de 50 °C) et en descendant (250, 25 °C) la température ont été effectués afin de regarder les phénomènes réversibles. Nous n'observons ni aucun nouveau pic de surstructure (lié à la distorsion de symétrie), ni aucun changement significatif des intensités des pics DRX principaux (lié à la distribution ordonnée/désordonnée des ions). On peut donc conclure qu'il n'y a pas de changement de symétrie du composé dans l'intervalle de température de 25 - 400 °C. De plus, l'hypothèse d'une distribution aléatoire des cations de site A ( $\text{Ca}^{2+}$ , lacune,  $\text{Li}^+$ ) est encore renforcée. Le Tableau II - 4 regroupe des paramètres caractéristiques obtenus par affinement en mode "pattern matching" (sans placer les atomes dans la maille). Le volume de la maille évolue de manière monotone avec l'augmentation de la température, ceci est dû à la dilatation thermique ( $V = 228.031 + 0.0924 \cdot T$ , avec un coefficient de régression linéaire,  $r^2$ , de 0.9967). Les expériences préliminaires ont permis de constater que la réaction réversible (2.1), qui conduit à la formation des phases intermédiaires (ryersonite et  $\text{LiTaO}_3$ ), ne se produisait qu'à des températures assez élevées (vers 1000 - 1200 °C).



**Figure II - 11.** Thermodiffractogrammes de rayons X du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  SSR. (\*): contribution  $K_{\beta}$  de la source Co. En inséré: évolution du volume de la maille orthorhombique.

**Tableau II - 4.** Paramètres caractéristiques obtenus par affinement de type "pattern matching" des diagrammes DRX en température (\*\*), du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ .

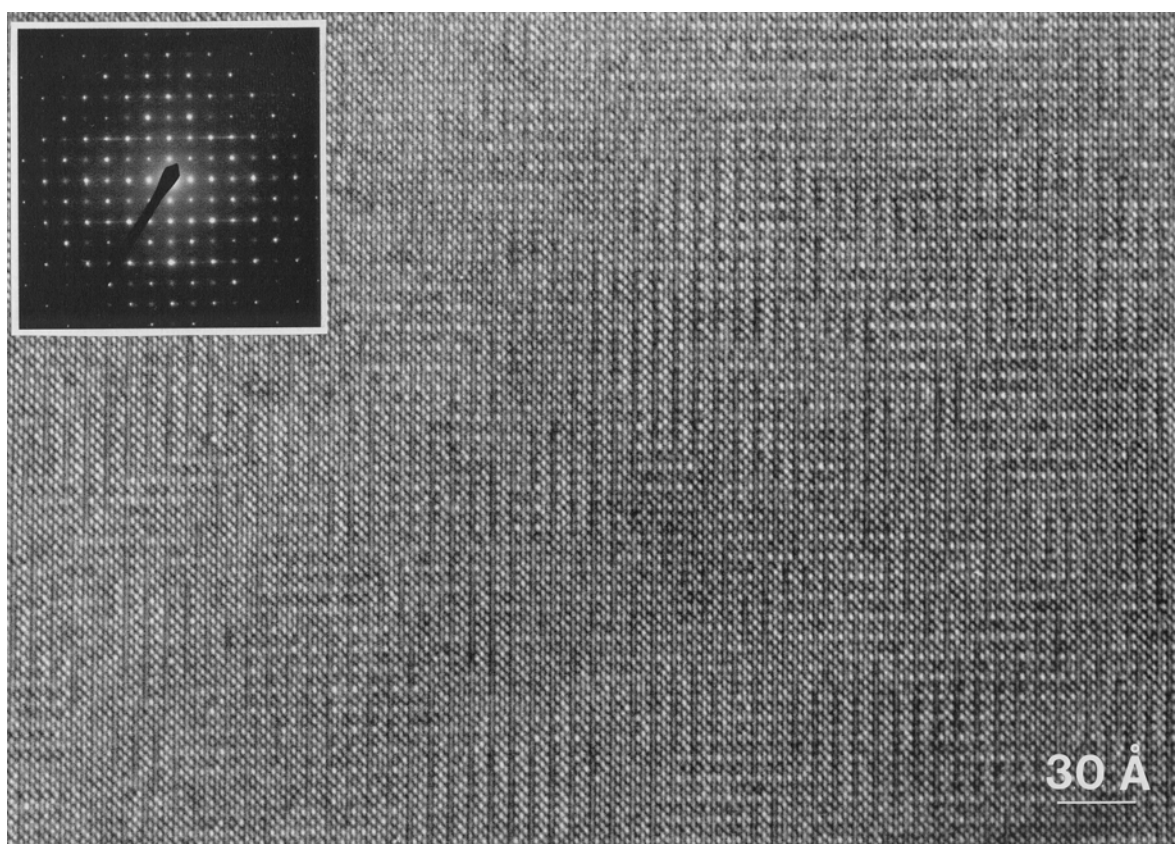
Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$R_p$	$R_{wp}$
50	5.4434(4)	7.7102(3)	5.4445(4)	7.21	8.39
100	5.4472(8)	7.7147(3)	5.4478(8)	7.60	8.12
150	5.4504(5)	7.7192(3)	5.4515(5)	6.98	7.41
200	5.4545(9)	7.7241(3)	5.4547(7)	7.70	9.59
250	5.4581(5)	7.7292(3)	5.4589(3)	9.07	11.1
300	5.4615(2)	7.7335(3)	5.4626(3)	7.53	7.96
350	5.4658(3)	7.7374(3)	5.4661(4)	8.85	9.26
400	5.4731(3)	7.7472(3)	5.4703(3)	7.95	10.0
25	5.4416(4)	7.7078(3)	5.4435(3)	6.64	7.28

(\*\*): Diffractomètre Philips X'Pert PRO, source Co; programme de température 50 - 400 °C (pas de 50 °C) et 25 °C; 20 minutes d'attente à chaque température; Domaine angulaire de 15 - 90° (2θ), pas de comptage 0.0167°.



### 3.2.2. Etude par microscopie électronique en transmission

La reconstruction, dans l'espace réciproque, des diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) de différents cristaux conduit à une maille cubique apparente, avec un paramètre  $a$  proche de 7.8 Å. Ceci est dû à l'existence de micro-domaines dans lesquels, l'axe  $b$  de la maille orthorhombique plus grande,  $\sqrt{2} a_p$ ,  $2a_p$  et  $\sqrt{2} a_p$ , est distribué de manière aléatoire. Ces domaines peuvent être facilement observés dans les images MET à haute résolution (HREM), prises avec le faisceau d'électrons parallèle à la direction  $\langle 001 \rangle$  de la maille cubique primitive, comme le montre la Figure II - 12. Leur formation est d'autant plus facile que les rapports  $a/c$  et  $b/c$  sont proches de 1 et  $\sqrt{2}$ , respectivement. Une telle structure "mosaïque" a été déjà observée dans d'autres perovskites [87-90].

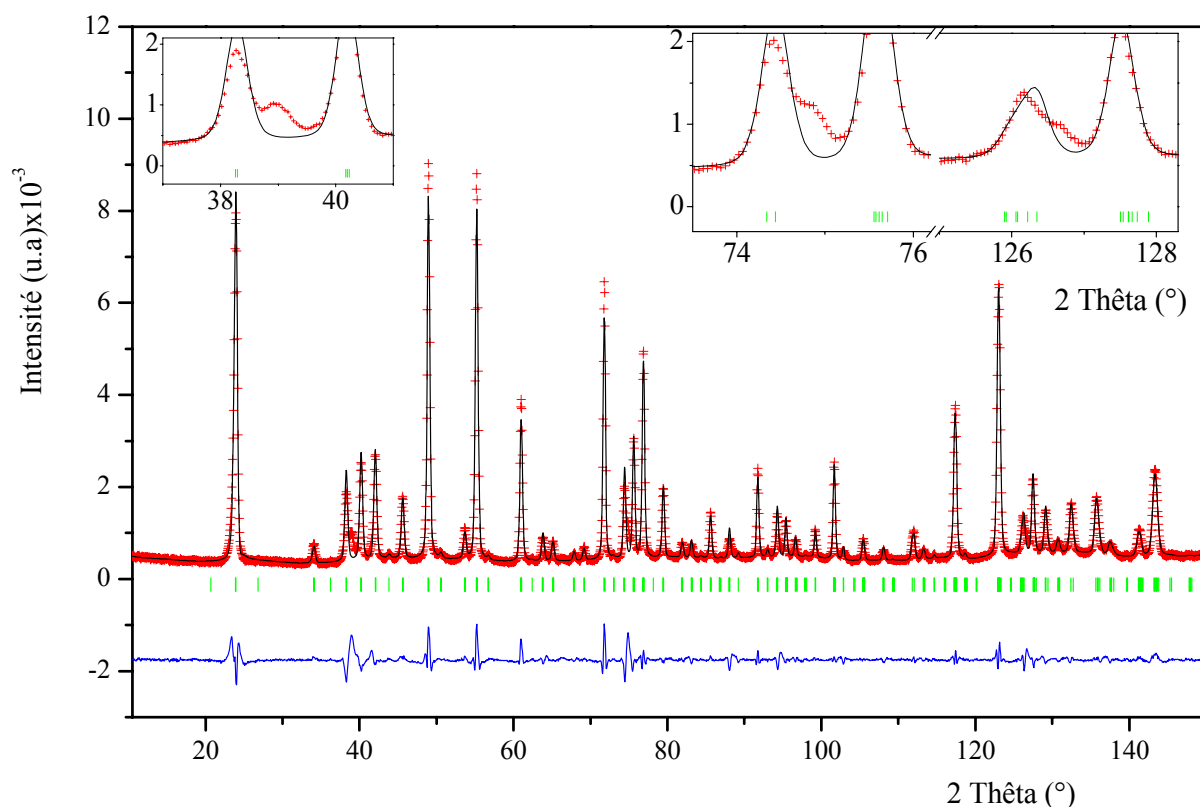


**Figure II - 12.** Image HREM  $\langle 100 \rangle$  de  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  (En inséré: diagramme SAED)

### 3.2.3. Diffraction de neutrons

Au cours de l'étude DRX, l'existence de l'inclinaison des octaèdres, et donc de la distorsion des cages perovskites, a été bien établie, cependant, les atomes d'oxygène n'ont pas été parfaitement localisés, en raison d'une perturbation des contrastes des cations lourds voisins ( $\text{Ta}^{5+}$ ). La diffraction de neutrons a été effectuée, à l'ILL (Grenoble, instruments D1A, pour les enregistrements à hautes températures, et D2B) pour résoudre ce problème et pour éventuellement localiser les ions  $\text{Li}^+$ .

Dans un premier temps, la maille orthorhombique déterminée précédemment a été utilisée. La Figure II - 13 montre un affinement de type "pattern matching" du diagramme de diffraction neutronique du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , à RT. Les paramètres de maille obtenus sont proches de ceux obtenus par affinement des données DRX conventionnelle et du rayonnement synchrotron. Nous constatons que la plupart des raies sont bien indexées dans cette symétrie orthorhombique,  $Pnma$  (N° 62). Cependant, il existe des raies non indexées ( $2\theta \approx 39, 75$  et  $127^\circ$ ). J'ai donc ajouté les phases supplémentaires ( $\text{LiTaO}_3$  et rhyersonite) afin d'expliquer ces raies, mais la raie à  $39^\circ$  n'est toujours pas indexée. Ceci est en accord avec les résultats DRX et confirme l'absence des impuretés. A ce moment-là, il est important de rappeler que DRX n'est pas très sensible aux atomes d'oxygène, en présence d'atomes très lourds, comme le tantale. En conséquence, une très légère inclinaison des octaèdres  $\text{TaO}_6$  ne pourrait pas être révélée par DRX. C'est probablement la raison, pour laquelle, on observe des petites raies non indexées.

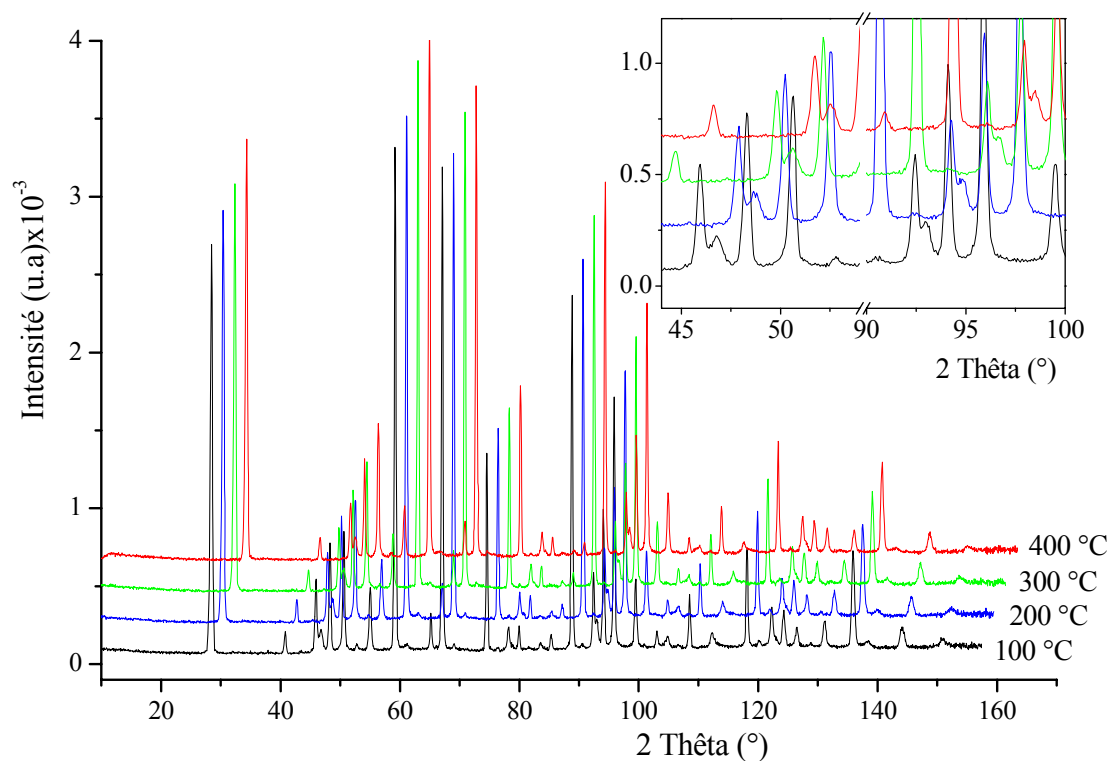


**Figure II - 13.** Diagrammes de diffraction neutronique: observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de l'échantillon  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , à RT. Affinement:  $R_p = 13.5$ ,  $R_{wp} = 15.2$ ,  $R_{exp} = 2.54$ ,  $a = 5.4459(3)$  Å,  $b = 7.7089(5)$  Å,  $c = 5.4389(1)$  Å. D2B  $\lambda \sim 1.6$  Å.

La maille monoclinique,  $P2_1/m$ , a été également testée. Les trois pics sont alors indexés, mais le paramètre  $c$  s'éloigne largement de  $\sqrt{2} a_p$  ( $c = 5.1045(3)$  Å) et l'angle  $\beta$  est très différent de  $90^\circ$  ( $\beta = 98.83^\circ$ ). Des distorsions aussi importantes de la maille auraient dû être détectées par diffraction du rayonnement synchrotron. Cette maille n'est donc pas plausible. Dans une autre

hypothèse concernant la présence d'un arrangement ordonné des cations  $\text{Ca}^{2+}$  associé avec une inclinaison des octaèdres  $\text{TaO}_6$ , les 19 groupes d'espace, issus de calculs théoriques effectués par Howard *et al.* [91-93], ont été testés. Cependant, aucun ne permet d'indexer les trois raies supplémentaires.

La position et l'intensité des raies du diagramme de diffraction neutronique ont été extraites afin d'effectuer l'étape d'indexation (annexe I). En appliquant une contrainte préliminaire selon laquelle toutes les raies doivent être indexées, le programme Treor [94] propose une maille monoclinique, avec les paramètres de maille  $a = 16.927 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4394 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.475 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 93.81^\circ$ , tandis que le programme McMaille [95] propose une maille orthorhombique, avec les paramètres de maille  $a = 5.446 \text{ \AA}$ ,  $b = 23.133 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.441 \text{ \AA}$ . L'affinement en mode "pattern matching" montre que ces deux mailles permettent d'indexer toutes les raies et que les facteurs de reliabilités sont très satisfaisants. Cependant, la maille monoclinique proposée par Treor n'est pas cohérente avec les résultats observés par DRX. En ce qui concerne la maille orthorhombique, une telle situation est peut-être acceptable car cette maille est en effet une dérivée de la maille déterminée par DRX (avec un triplement du paramètre  $b$ ). Ce triplement du paramètre  $b$  peut s'expliquer par un arrangement ordonné des cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et des lacunes dans les sites A de la perovskite. Cependant, la diffraction électronique, qui devrait être capable de relever une maille aussi grande, ne l'indique pas.



**Figure II - 14.** Thermodiffractogrammes de neutrons du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ . (En inséré: zoom des raies supplémentaires non indexées). Instrument D1A, avec  $\lambda \sim 1.91 \text{ \AA}$ .

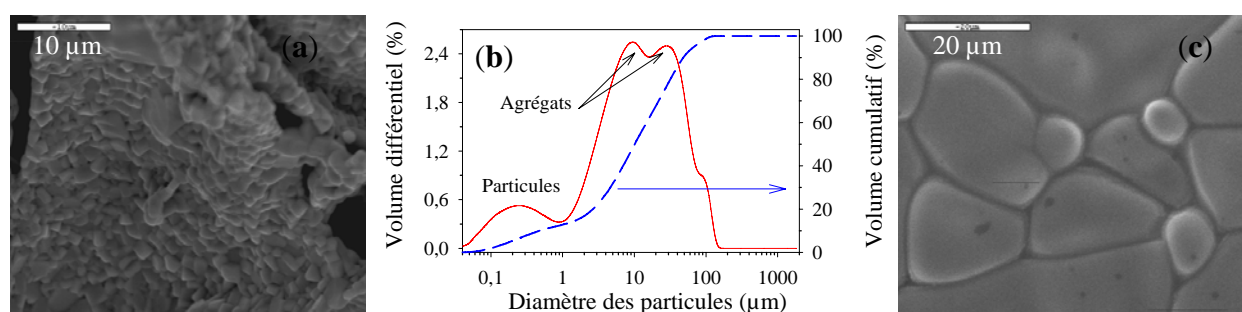
En résumé, la maille, déterminée par DRX, est certainement très proche de la maille réelle mais une très légère distorsion rend la vraie structure du composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  inconnue. La Figure II - 14 montre des diagrammes de diffraction neutronique du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , enregistrés à différentes températures. Quelques soient la température et la composition étudiées ( $x = 0.10, 0.15$  ou  $0.20$ ), des raies non indexées sont toujours présentes. En raison de cette difficulté, j'ai décidé de prendre la symétrie orthorhombique,  $Pnma$  (N° 62), comme la structure cristallographique du composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ , dans la suite de ce travail.

### 3.3. Influence de la synthèse sur la propriété électrique du composé $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$

Il est bien connu que la méthode de synthèse peut influencer sur la structure ainsi que sur les propriétés physiques des matériaux. J'ai étudié le composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , synthétisé par la méthode CP et je l'ai comparé avec celui préparé par chimie du solide (SSR).

#### 3.3.1. Caractérisation microstructurale

En accord avec l'étude structurale de la famille  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$ , tous les pics présentés sur les diagrammes DRX du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , synthétisé par la méthode CP, sont indexés dans le groupe d'espace  $Pnma$ , indiquant la formation d'une phase perovskite pure. L'affinement de Rietveld a été effectué avec le modèle structural décrit précédemment: deux sites cationiques pour Ca et Ta (4c et 4b, respectivement) et les atomes d'oxygène sont distribués dans les deux sites 4c et 8d. Les facteurs de reliabilité convergent rapidement vers des valeurs satisfaisantes, ce qui confirme le modèle choisi ( $R_{\text{Bragg}} = 3.78\%$ ,  $R_p = 7.28\%$ ). Les données d'affinement sont présentées en annexe II.2.



**Figure II - 15.** Clichés MEB des échantillons préparés par la méthode CP (a) ou par SSR (c).

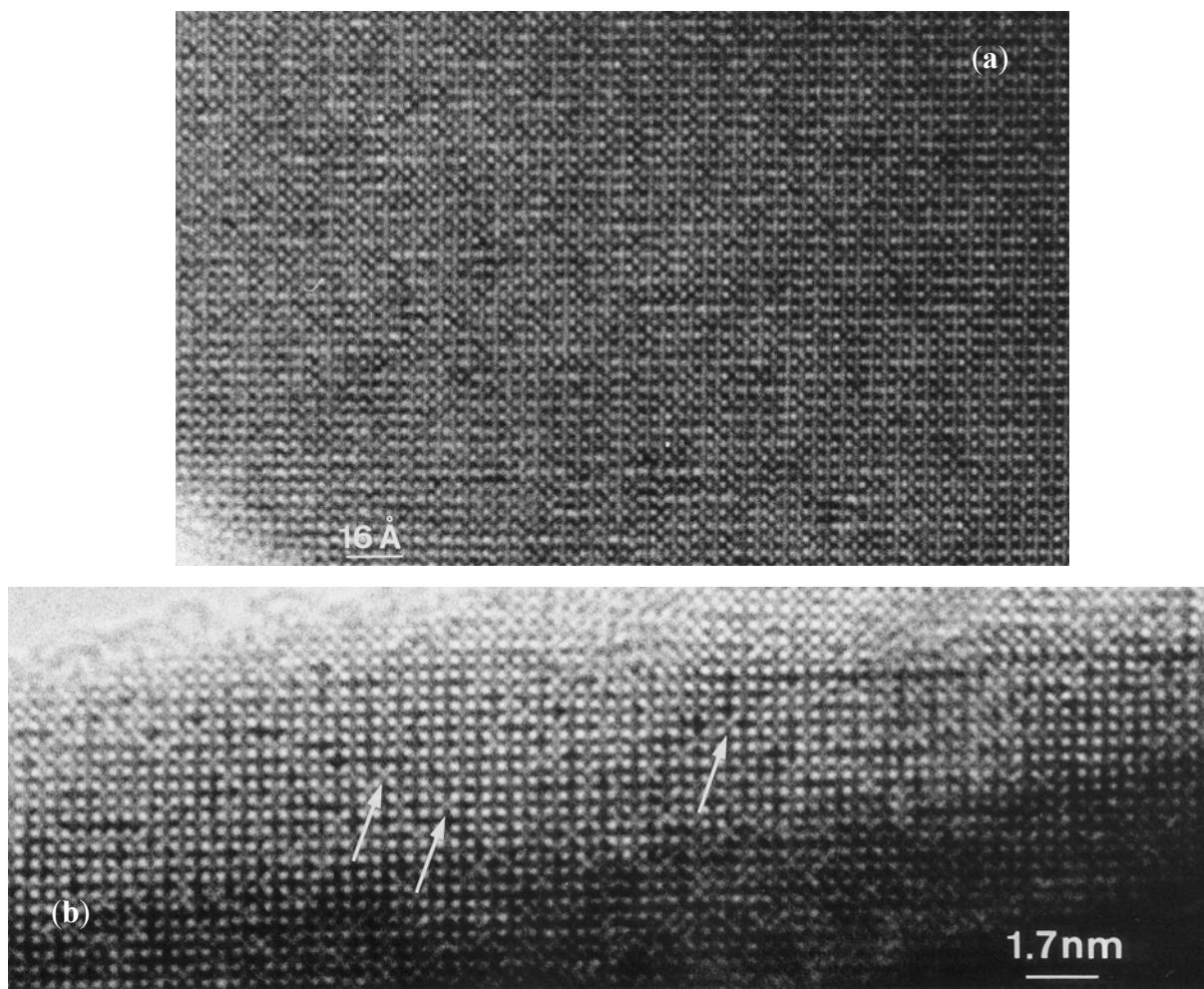
Mesure granulométrique de l'échantillon CP (b).

La Figure II - 15a montre un micrographe MEB typique de l'échantillon  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , synthétisé par la méthode CP. Nous constatons que l'échantillon est constitué de petits grains de taille moyenne inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ ; cependant, ces grains s'agglomèrent fortement. Ceci est confirmé par granulométrie laser, en milieu aqueux, avec une application ultrasonique in situ de 20 W, pendant 1 minute (Figure II - 15b). On observe bien la présence des agrégats, de taille de

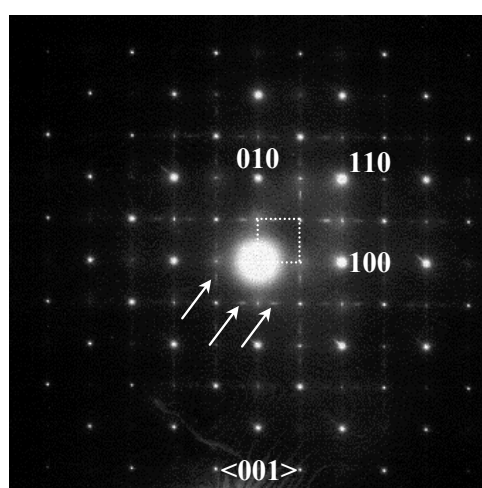
## Chapitre II

10 - 100  $\mu\text{m}$ , constitués de fines particules, de taille moyenne de 0.2  $\mu\text{m}$ . Le produit  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , synthétisé par la méthode CP, présente des grains de taille plus petite que celui obtenu par SSR (Figure II - 15c).

La microstructure et la cristallinité du composé étudié ont été contrôlées au moyen du MET. La reconstruction, dans l'espace réciproque, des diagrammes SAED de différents cristaux conduit à une maille cubique, avec un paramètre  $a$  proche de 7.8 Å. Les images HREM, avec le faisceau incident d'électron parallèle à la direction  $\langle 001 \rangle$  de la maille cubique primitive  $a_p$ , montre l'existence de micro-domaines (Figure II - 16a). Dans de telles conditions, les diagrammes SAED peuvent être expliqués par la superposition des diagrammes de diffraction électronique des différents domaines, dans lesquels, la périodicité  $2a_p$  est orientée, de façon aléatoire, suivant les trois directions de l'espace. La Figure II - 17 montre un diagramme SAED typique du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , préparé par la méthode CP. Nous observons, à côté des taches fines, des intensités diffusées, sous forme des taches allongées, parallèles à  $a_p^*$ . Ces intensités diffusées peuvent être expliquées soit par l'existence des micro-domaines, soit par une mise en ordre de deux atomes dans la direction normale aux taches allongées et/ou une distribution aléatoire de deux atomes dans la direction des taches allongées. Dans notre cas, l'étude DRX conduit à une maille  $\sqrt{2}a_p, 2a_p, \sqrt{2}a_p$ , avec des octaèdres  $\text{TaO}_6$  inclinés et une distribution aléatoire des cations du site A. Cependant, une mise en ordre des ions de site A,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ , à courte distance pourrait apparaître en raison de la trempe pendant la synthèse, ce qui conduirait à l'observation des contrastes inhomogènes dans l'image HREM. La Figure II - 16b présente une image HREM  $\langle 100 \rangle$  typique, dans laquelle, on observe clairement des contrastes irréguliers (croix blanches), comme précédemment observé dans le composé LLTO <sup>[50]</sup>. Les images HREM simulées suggèrent que ces variations de contraste peuvent être corrélées directement à des fluctuations locales de population des cations de site A et que l'occupation du site 4c dans le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  n'est pas totalement aléatoire.



**Figure II - 16.** Image  $\langle 001 \rangle$  HREM typique, montrant l'existence des micro-domaines (a).  
Image  $\langle 100 \rangle$  HREM d'une partie mince d'un cristallite, (flèches: croix blanches) (b).

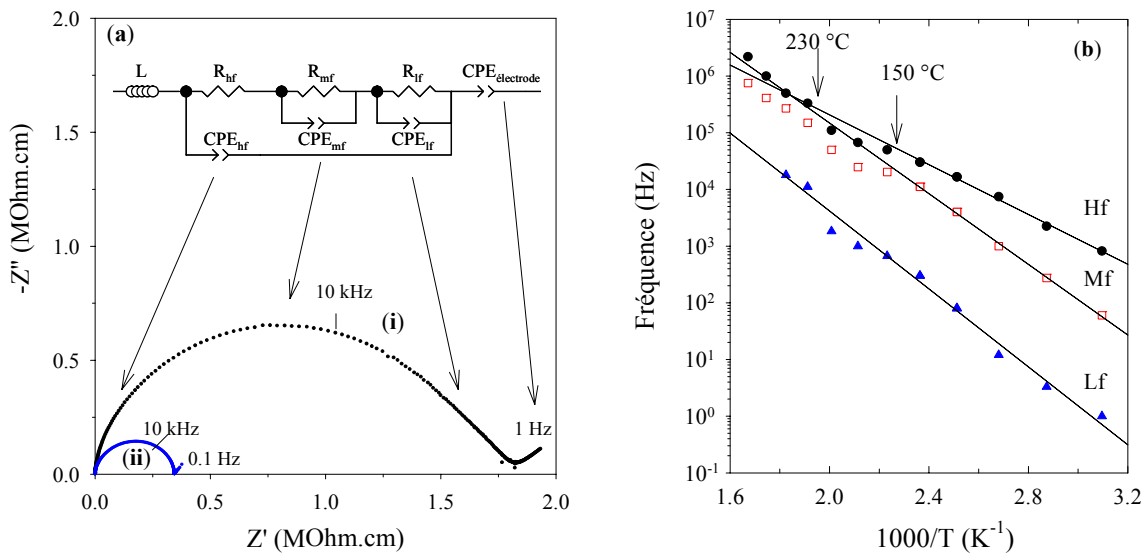


**Figure II - 17.** Diagramme  $\langle 001 \rangle$  SAED typique d'un cristallite  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  (indices de Miller correspondant aux tâches fines de la maille cubique).

3.3.2. Propriétés électriques

La mesure de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la fréquence d'une perturbation sinusoïdale en tension de faible amplitude, est appelée la spectroscopie d'impédance (EIS). L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il est possible de séparer les phénomènes physiques en fonction de leur vitesse, les phénomènes rapides auront lieu à haute fréquence et les lents à basse fréquence. L'analyse des données de spectroscopie d'impédance peut apporter des renseignements quant à la dynamique des porteurs de charge dans les conducteurs ioniques [96, 97]. Les conditions expérimentales sont données en annexe I.

Il est important de rappeler que ce composé est un conducteur purement ionique [78]. La Figure II - 18a présente des diagrammes d'impédance typiques, normalisés au facteur de forme, enregistrés à 200 °C, sous azote sec, des tantalates synthétisés par la méthode CP et par la méthode SSR. Un seul arc de cercle, décentré par rapport à l'axe des abscisses est observé. On constate que la résistance totale (grains et joints de grains) de l'échantillon CP (1.8 MΩ.cm) est beaucoup plus grande que celle de l'échantillon SSR (0.35 MΩ.cm). La partie basse fréquence, ligne droite, est attribuée à la polarisation d'électrode, en raison d'une capacité de 10 μF.cm<sup>-2</sup>.



**Figure II - 18.** (a) Spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, à 200 °C, des échantillons  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  CP (i) et SSR (ii). En inséré: circuit électrique équivalent. (b) Variation de la fréquence caractéristique  $f_0$  des trois relaxations (hf, mf et lf) de l'échantillon CP.

Afin d'extraire les paramètres caractéristiques, un circuit électrique équivalent a été utilisé (à l'aide du programme Zview 2.8d [98]). Comme je l'ai montré précédemment [77, 78], le demi-cercle n'a pas pu être simulé avec une seule relaxation. En fait, les relaxations, des grains (g) et des joints de grains (jg), sont superposées et leur constante de temps est assez proche. Parmi plusieurs possibilités, le modèle électrique, présenté dans la Figure II - 18a, nous permet de

traiter correctement tous les diagrammes d'impédance, quelque soit la température de 75 à 300 °C. L'origine physique du circuit a été discutée précédemment [78]. La seule différence est que ce circuit contient une relaxation supplémentaire par rapport à celui utilisé pour l'échantillon SSR.

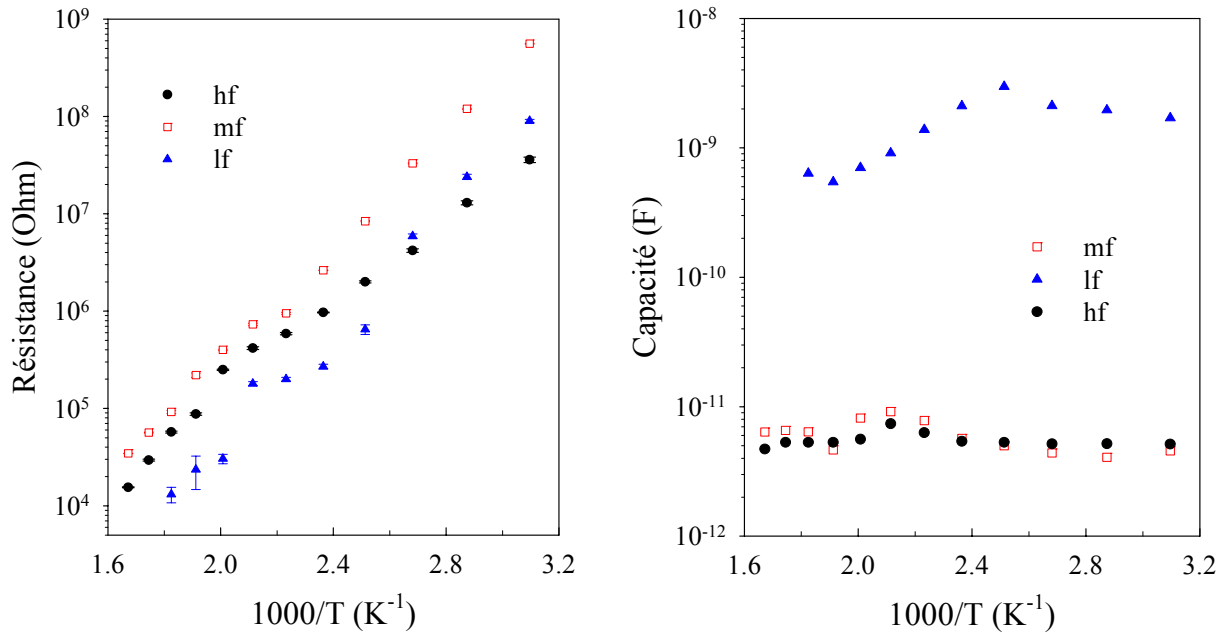
Les paramètres extraits du circuit électrique équivalent sont: la résistance R et les paramètres de CPE (constant phase element). Le CPE est utilisé au lieu d'une capacité pure pour rendre compte du décentrage lié à l'inhomogénéité électrique dans le matériau (distribution des temps de relaxation du système), son impédance est donnée par l'expression suivante [97]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \times (i.2\pi f)^n} \quad (2.2)$$

où,  $i = \sqrt{-1}$ , A est une constante réelle, indépendante de la fréquence, f la fréquence de mesure, n ( $0 < n < 1$ ) la constante de phase. Chaque relaxation est caractérisée par sa fréquence de relaxation,  $f_0$  ( $\omega_0 = 2\pi f_0 = 1/RC = 1/(R.A)^{1/n}$ ), indépendante du facteur géométrique de l'échantillon. La Figure II - 18b montre la variation de la fréquence  $f_0$  des trois relaxations en fonction de l'inverse de la température. Les trois relaxations présentent deux changements d'énergie d'activation à 150 °C et à 230 °C, comme observé précédemment sur les courbes de conductivité (en EIS) et de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  (en RMN), pour l'échantillon SSR [78]. Ce comportement n'est pas dû à une transition de phase, conformément à l'étude DRX en température (voir paragraphe 3.2); ni aux phénomènes irréversibles, car les mesures d'impédance ont été effectuées en montant et en descendant alternativement en température. Ce résultat suggère un changement de mécanisme de conduction avec l'augmentation de la température (2D à 3D, par exemple). Au-dessous de 150 °C, l'énergie d'activation des relaxations à haute (hf), moyenne (mf) et basse (lf) fréquences est de 0.44, 0.62 et 0.68 eV, respectivement.

La Figure II - 19 montre la variation de la résistance et de la capacité réelle, C, des trois relaxations en fonction de la température (C est calculée par l'expression:  $C = R^{(1-n)/n} A^{1/n}$  [97]). Comme attendu, les capacités restent presque constantes, tandis que les résistances sont thermiquement activées. Un comportement particulier, entre 150 et 230 °C, est aussi observé sur ces courbes. La relaxation hf est, sans aucun doute, attribuée au mouvement de l'ion  $Li^+$  dans des grains. Les deux relaxations mf et lf sont attribuées au mouvement de l'ion  $Li^+$  dans des joints de grains, ce qui suppose l'existence de deux types de joints de grains. Ceci est cohérent avec les images MEB et l'étude en granulométrie, pour lesquelles on a observé des particules de taille de 0.1 - 0.8  $\mu m$  et des agrégats de taille de 10 - 100  $\mu m$  (voir Figure II - 15). Je suppose qu'il existe deux barrières, de type "joint de grains": l'une entre les particules fines et l'autre entre les agrégats.





**Figure II - 19.** Variation de la résistance (a) et de la capacité (b) en fonction de l'inverse de la température, pour les trois relaxations observées.

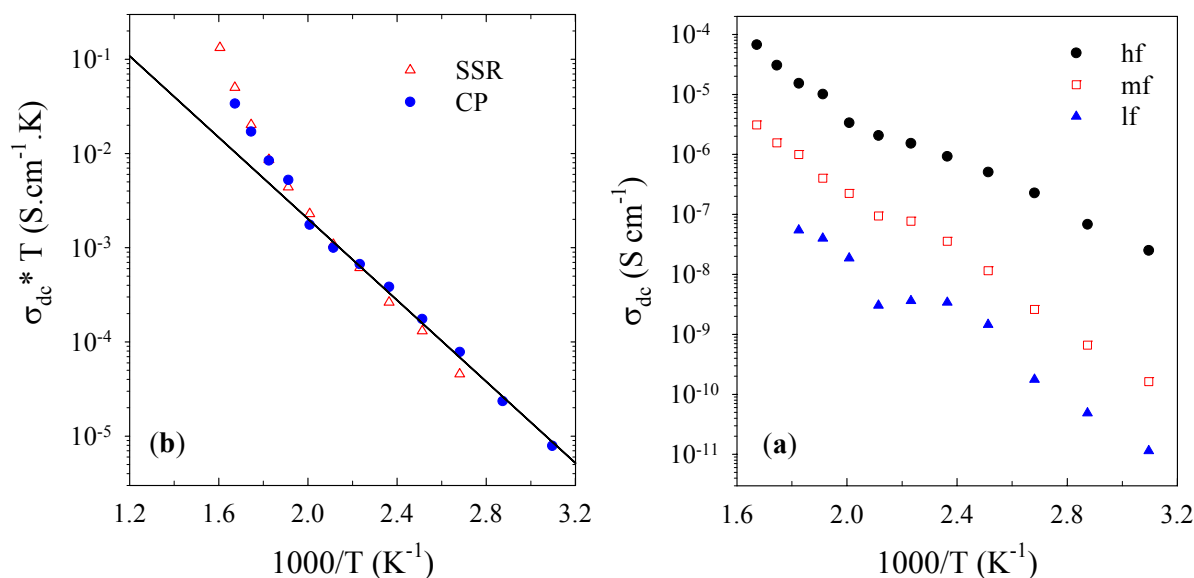
A partir des données de la relaxation hf, les caractéristiques électriques intrinsèques de l'oxyde, la permittivité relative,  $\epsilon_g^r$ , et la conductivité,  $\sigma_g$ , peuvent être calculées, en tenant compte du facteur de forme (surface, S, et épaisseur, L), à l'aide des expressions suivantes:

$$R_g = R_{hf} = \frac{1}{\sigma_g} \left( \frac{L}{S} \right)_{pastille} \quad et \quad C_g = C_{hf} = \epsilon_g^r \epsilon^o \left( \frac{S}{L} \right)_{pastille} \quad (2.3)$$

où,  $\epsilon^o$  est la permittivité du vide (8.85 pF.m⁻¹). Une valeur de permittivité relative de 55 a été déterminée. Cette valeur est voisine des constantes diélectriques des oxydes<sup>[99, 100]</sup>. La Figure II - 20a montre l'évolution de la conductivité,  $\sigma_g$ , en fonction de l'inverse de la température, pour les deux échantillons Li<sub>0.30</sub>Ca<sub>0.35</sub>TaO<sub>3</sub> CP et SSR. Les deux courbes sont clairement superposées. Cela suggère que les méthodes de synthèse conduisent à l'obtention du même matériau et ne modifient que les joints de grains. L'énergie d'activation, déterminée pour les températures inférieures à 150 °C, est de l'ordre de 0.43 eV, très proche de celle obtenue de la courbe de f<sub>hf</sub> (voir Figure II - 18b).

Afin de corrélérer les mesures de propriétés électriques avec la microstructure de l'échantillon, j'ai utilisé le modèle des briques (BLM, brick layer model)<sup>[101-103]</sup> pour décrire la microstructure. L'illustration et les calculs mathématiques, appliqués dans le cas du composé Li<sub>0.30</sub>Ca<sub>0.35</sub>TaO<sub>3</sub> CP, de ce modèle sont donnés en annexe II.3<sup>[83]</sup>. La Figure II - 20b montre l'évolution de la conductivité des trois relaxations (hf, des grains; mf, joints de grains; et lf, joints d'agrégats), calculée avec l'hypothèse des grains de 0.2 µm et des agrégats de 20 µm. La permittivité relative

des relaxations mf et lf est plus petite que celle de la relaxation hf. Ce résultat suggère un effet de blocage des joints de grains et d'agrégats.



**Figure II - 20.** (a) Variation de la conductivité de grains du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , préparé par la méthode CP ou par SSR, en fonction de l'inverse de la température. (b) Evolution de la conductivité des trois relaxations de l'échantillon  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  CP.

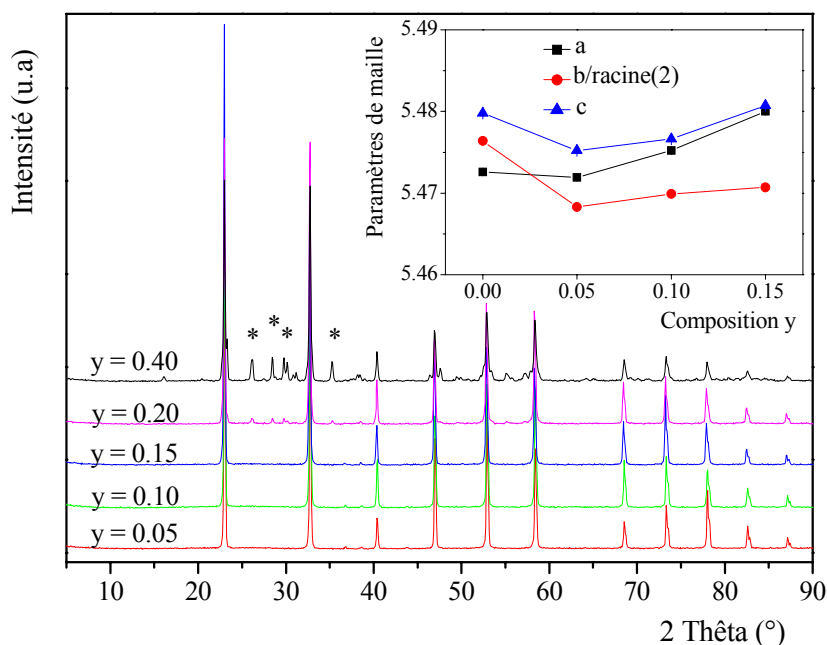
### 3.4. Influence de la substitution du Ca par le Sr sur la structure et sur la dynamique du $\text{Li}^+$

La conductivité ionique, à longue distance, du composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$  est assurée par le déplacement des ions  $\text{Li}^+$  à travers des goulots d'étranglement, constitués par les atomes d'oxygène. Il est connu qu'une dilatation des cages A augmente la taille des goulots d'étranglement et donc favorise ce déplacement. C'est dans cet objectif que j'ai tenté de substituer partiellement le calcium, du composé présentant la meilleure conductivité ionique ( $\text{Li}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}\text{TaO}_3$ ), par un autre métal alcalino-terreux, de taille plus grosse, comme le strontium ou le baryum ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$  en coordinence 12 <sup>[86]</sup>). La synthèse a été effectuée par chimie du solide à partir des oxydes correspondants, avec les mêmes traitements thermiques que pour le composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{(0.5-x)}\text{TaO}_3$  (voir paragraphe 3.1.1). Cependant, la substitution avec le baryum n'a pas conduit à l'obtention d'une phase perovskite pure et on observe toujours, à côté de celle-ci, des impuretés, déjà présentes dès 5 % de substitution. Cela peut s'expliquer par la différence importante des rayons atomiques entre le calcium et le baryum. En ce qui concerne la substitution du calcium par le strontium, une solution solide a été obtenue.

#### 3.4.1. Détermination du domaine de solution solide du composé

La Figure II - 21 montre les diagrammes DRX du composé  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ , à différents taux de substitution en calcium ( $y = 0.05 - 0.40$ ), enregistrés à température ambiante.

Nous constatons qu'une substitution supérieure ou égale à 20 % du calcium par le strontium fait apparaître, à côté de la phase perovskite, des impuretés, comme la phase rynersonite ( $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ , ICDD-JCPDF 2 # 77-0943). Le domaine de solution solide s'étend donc de  $y = 0$  à 0.15.



**Figure II - 21.** Diagrammes DRX du composé  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ , à différents taux de substitution du calcium par le strontium. (\*): phase rynersonite ( $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ ). En inséré: variation des paramètres de maille, déterminés par affinement de Rietveld de diffractogrammes, à RT.

Quelque soit le taux de substitution ( $0 \leq y \leq 0.15$ ), les diagrammes DRX du composé  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$  présentent les mêmes raies de diffraction que celles du composé apparenté  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ . En conséquence, j'ai affiné ces diffractogrammes avec l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique ( $Pnma$ ). Des résultats corrects ont été obtenus. Le Tableau II - 5 regroupe les caractéristiques cristallographiques du composé  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{0.38}\text{Sr}_{0.02})\text{TaO}_3$ , déterminées par affinement de Rietveld des données DRX conventionnelle. On constate que les paramètres de maille varient légèrement avec l'augmentation du taux de substitution. Cela indique que la substitution partielle du calcium par le strontium n'influe pas beaucoup sur la taille des cages A de la perovskite. On observe une tendance à la contraction de la maille quand y est petit ( $y \leq 0.05$ ), et une dilatation de la maille lorsque y est grand ( $y \geq 0.10$ ).

J'ai également effectué des mesures de diffraction de neutrons sur cette famille dérivée (Figure II - 22). La même situation que pour le composé  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  a été trouvée: il y a apparition de raies supplémentaires. Autrement dit, la structure cristallographique véritable est certainement très proche de celle déterminée par DRX, mais demeure actuellement inconnue.

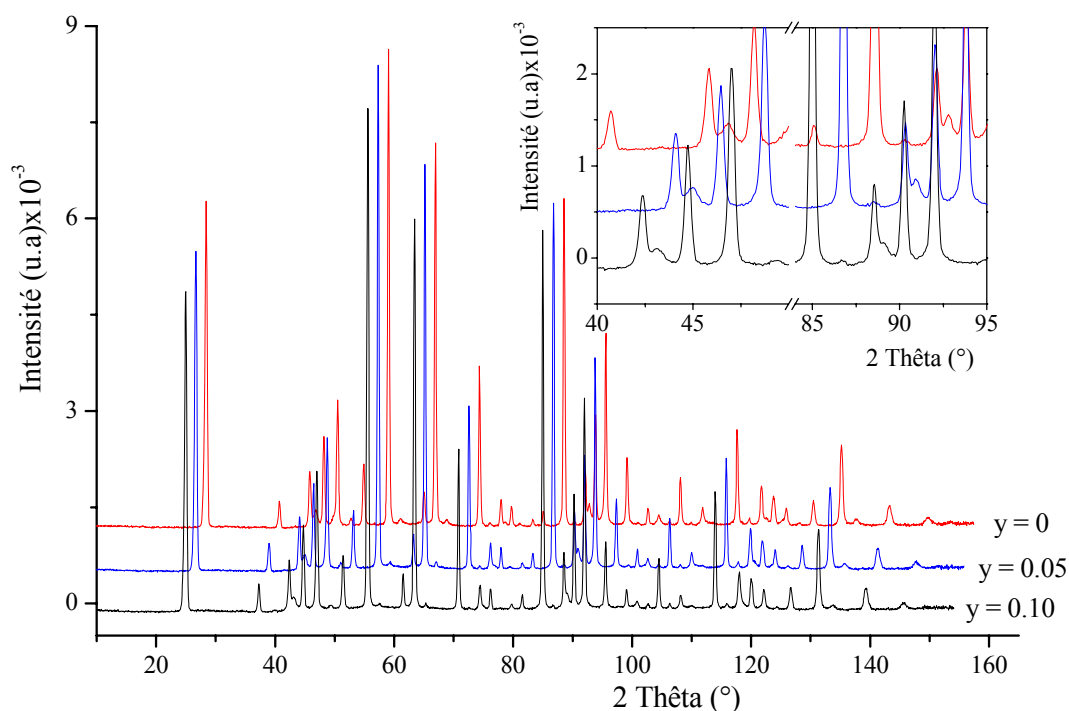
**Tableau II - 5.** Coordonnées atomiques, paramètres thermiques et distances interatomiques (Å) de  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{0.38}\text{Sr}_{0.02})\text{TaO}_3$ , déterminés par DRX, à RT (\*).

Atome	Site	x	y	z	sof	B (Å <sup>2</sup> )
Ta	4b	0	0	½	1	0.34(1)
Ca/Sr	4c	0.507(5)	¼	0.510(7)	0.40	0.5(1)
O1	4c	0.502(6)	¼	0.973(6)	1	1.4(1)
O2	8d	0.297(5)	0.959(1)	0.699(5)	1	1.4(1)

	Octaèdres TaO <sub>6</sub>	Polyèdres Ca/SrO <sub>12</sub>	
Ta – O1	2 × 1.941(2)	Ca/Sr – O1	2.53(5)
Ta – O2	2 × 1.98(3)	Ca/Sr – O1	2.71(4)
Ta – O2	2 × 2.01(3)	Ca/Sr – O1	2.76(4)
	<Ta-O>=1.98	Ca/Sr – O1	2.94(5)
		Ca/Sr – O2	2 × 2.25(3)
		Ca/Sr – O2	2 × 2.73(3)
		Ca/Sr – O2	2 × 2.88(4)
		Ca/Sr – O2	2 × 3.18(3)
		<Ca/Sr-O>=2.75	

(\*): Affinement: s.g. *Pnma* (N° 62), 258 réflexions, 21 paramètres affinés, a = 5.4726(2) Å, c = 5.4693(3) Å et b = 7.7436(3) Å; U = 0.0024(4), V = 0.0109(7), W = 0.0059(2); R<sub>p</sub> = 9.94, R<sub>wp</sub> = 12.00, χ<sup>2</sup> = 6.86, R<sub>Bragg</sub> = 4.99.



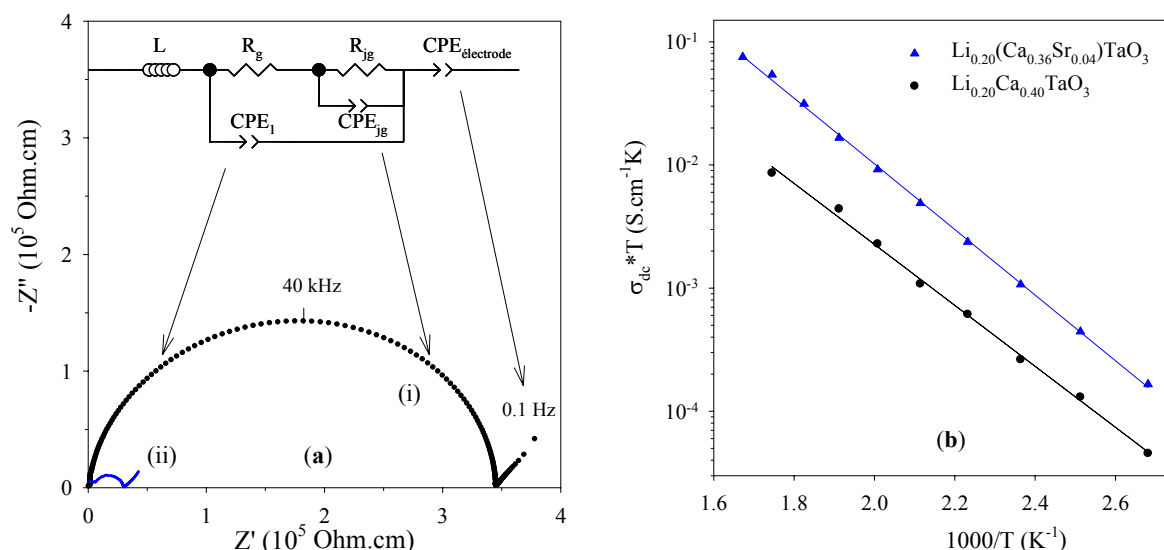
**Figure II - 22.** Diffractogrammes de neutrons de la famille  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ , à RT.

Instrument D1A,  $\lambda \sim 1.91$  Å.

### 3.4.2. Effet de la taille des cations du site A sur la propriété de conduction

La Figure II - 23a présente des diagrammes d'impédance, normalisés au facteur de forme, enregistrés à 200 °C, sous azote sec, des tantalates,  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.40}\text{TaO}_3$  et  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$ . Un seul arc de cercle, décentré par rapport à l'axe des abscisses est observé. On constate que la résistance totale (grains et joints de grains) de l'échantillon non substitué (340 k $\Omega$ .cm) est beaucoup plus grande que celle de l'échantillon substitué (30 k $\Omega$ .cm). Si la substitution du calcium par le strontium n'augmente pas beaucoup les paramètres de maille, celle-ci a un effet très positif sur la résistance de l'échantillon.

Afin d'affiner les spectres d'impédance, j'ai utilisé le modèle électrique équivalent, développé lors de mon stage de DEA [77, 78] (Figure II - 23a). Ce circuit électrique permet de simuler tous les spectres d'impédance, quelques soient la température de 25 - 325 °C ou la composition (0.05 - 0.15). Comme le but est d'envisager l'effet de la substitution des cations du site A sur la dynamique de l'ion  $\text{Li}^+$ , je ne discuterai ci-après que de la conductivité des grains des oxydes (car la conductivité des joints de grains, comme j'ai montré précédemment, dépend fortement de la synthèse ainsi que des traitements thermiques). La Figure II - 23b compare la conductivité des deux composés  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.40}\text{TaO}_3$  et  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$  (substitution de 10 % du calcium par le strontium). Deux points essentiels sont à relever: (i) les valeurs de l'énergie d'activation pour les deux composés sont assez proches (0.49 et 0.53 eV pour le composé non substitué et substitué, respectivement), (ii) la conductivité du composé substitué, à 10 % du Ca, est presque 10 fois supérieure à celle du composé non substitué.

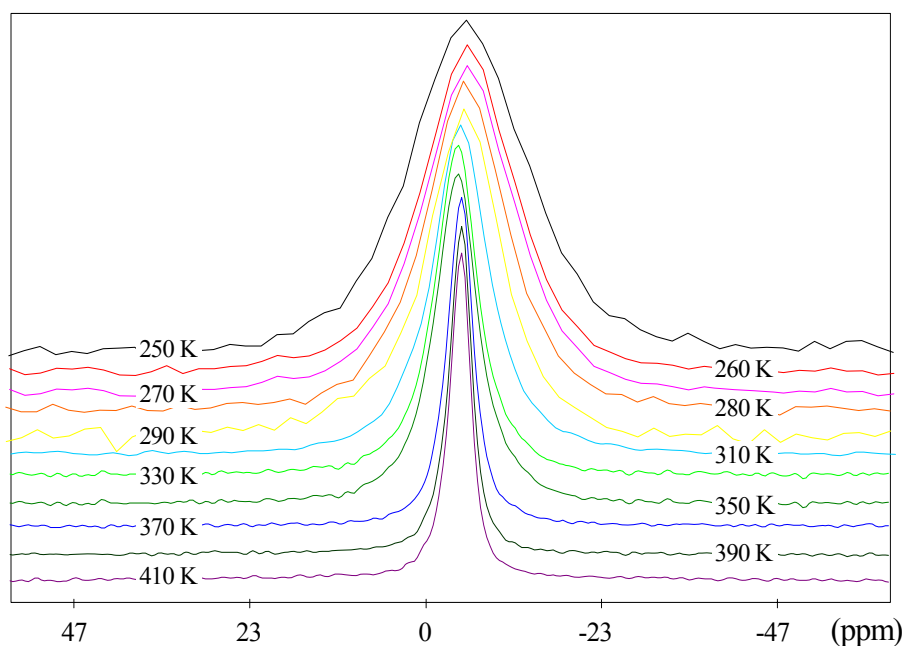


**Figure II - 23.** (a) Spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, à 200 °C, des échantillons  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.40}\text{TaO}_3$  (i) et  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$  (ii). En inséré: circuit électrique équivalent. (b) Variation de la conductivité de ces deux échantillons en fonction de l'inverse de la température.

### 3.4.3. Etude RMN de l'influence de la substitution sur la dynamique du $\text{Li}^+$

#### a. Analyse des spectres statiques du $^7\text{Li}$

Les spectres typiques d'un noyau de spin  $I = 3/2$  présentent une raie centrale issue de la transition  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  et deux raies satellites larges associées aux transitions  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$  et  $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$  (rapport théorique de l'intensité de 4/6). Les spectres du  $^7\text{Li}$  dans le composé  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$  ( $y = 0.10$ ), enregistrés à différentes températures, sont montrés sur la Figure II - 24. Comme dans le cas du composé initial,  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.4}\text{TaO}_3$  [77, 78], la particularité principale de ces spectres réside dans le fait que les raies satellites n'apparaissent pas, même à haute température lorsque la raie centrale se rétrécit. Quelle que soit la température, le spectre statique est composé d'une seule raie dont la forme est rendue par la somme de deux contributions: l'une gaussienne et l'autre lorentzienne. Le paramètre quadripolaire  $\nu_Q$  est très faible, voire nul, ce qui laisse penser que l'ion  $\text{Li}^+$  est dans un site très faiblement anisotrope. Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du programme Dmfit [104, 105].



**Figure II - 24.** Spectres statiques  $^7\text{Li}$ -RMN du composé  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$  ( $y = 0.10$ ), à différentes températures.

Le Tableau II - 6 regroupe les paramètres ajustés obtenus à partir des spectres statiques du composé  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$ . Les trois grandeurs importantes issues du traitement sont:

- La largeur de la raie qui rend compte des propriétés dynamiques. Quand la température augmente, le mouvement des ions  $\text{Li}^+$  s'accélère et moyenne les interactions. La largeur à mi-hauteur diminue.

- La position de la raie qui rend compte des propriétés statiques (modification du réseau) et dynamiques (fluctuation). Quand la température augmente, la raie se déplace vers les forts déplacements chimiques, correspondants à un déblindage du noyau.
- Le rapport G/L. Dans le régime rapide (haute température), les fluctuations sont très rapides et la raie est lorentzienne. Dans le régime lent (basse température), une raie gaussienne rend compte d'une distribution statique d'interactions (pas de mouvement). Dans notre cas, on a une somme de ces deux fonctions, c'est un régime intermédiaire.

Il est intéressant de noter que pour une même température, la largeur du spectre statique du composé substitué,  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$ , est plus faible que celle du composé apparenté,  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.40}\text{TaO}_3$ . Ceci signifie que les ions  $\text{Li}^+$  dans le composé substitué sont plus mobiles que ceux du composé apparenté. Ce résultat est en bon accord avec les études EIS précédentes.

**Tableau II - 6.** Paramètres ajustés des spectres statiques du composé  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$ .

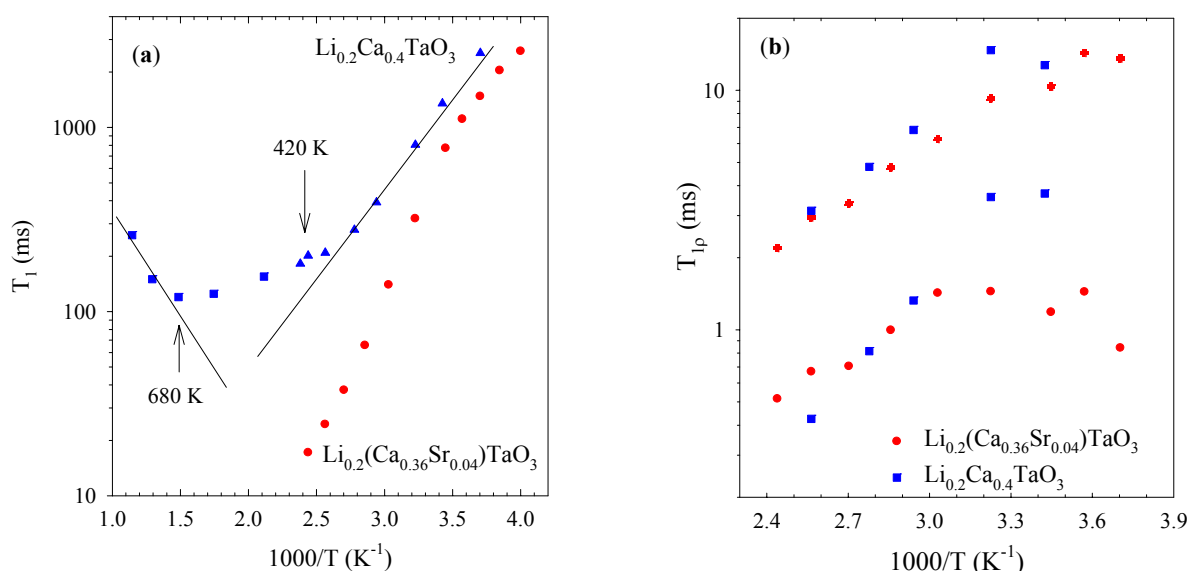
T (K)	Rapport G/L	Position (ppm)	Largeur (ppm)	Largeur (ppm) $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.40}\text{TaO}_3$
410	0.07	-4.61	3.27	
390	0.15	-4.64	3.47	
370	0.14	-4.61	4.03	
350	0.21	-4.09	6.76	8.48
330	0.19	-4.09	6.75	9.19
310	0.17	-3.93	8.78	10.71
290	0.24	-3.89	11.54	12.08
280	0.41	-4.23	12.96	

### **b. Mesure des temps de relaxation spin-réseau $T_1$ et $T_{1\rho}$**

L'inverse du temps de relaxation longitudinal  $T_1$ , encore appelé temps de relaxation spin réseau, mesure la vitesse d'échange d'énergie des spins considérés ( $^7\text{Li}$ ) avec le réseau et les autres spins. Ce temps est aussi celui que mettraient les spins de l'échantillon à atteindre leur équilibre thermodynamique lorsqu'on introduit l'échantillon dans l'aimant. La mesure des temps de relaxation spin-réseau est à priori nécessaire pour se placer dans les conditions idéales d'enregistrement d'un spectre statique. La mesure du temps de relaxation spin-réseau, dans le référentiel tournant,  $T_{1\rho}$ , permet de sonder des mouvements à la fréquence:  $\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi}$ ,  $\omega_1 = \gamma B_1$  avec  $B_1$  étant l'amplitude du champ radiofréquence. Les conditions expérimentales et les traitements numériques sont donnés en annexe I. Les mesures de  $T_1$  à températures élevées

(supérieure à 410 K) ont été effectuées au CMRHT, à Orléans, par le Professeur Emery du LPEC du Mans.

En ce qui concerne le composé  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.4}\text{TaO}_3$ , lors de mon stage de DEA [77], j'ai montré qu'il y avait toujours une seule valeur de  $T_1$ , quelque soit la température étudiée entre 270 - 390 K. La courbe  $\ln(T_1) - 1000/T$  a montré qu'on était dans le régime lent ( $\omega_0\tau_c \gg 1$ ), régime dans lequel on s'attend à observer deux valeurs de  $T_1$  pour un spin 3/2. D'autres phénomènes physiques, la diffusion des spins par exemple, ont pu contribuer à la relaxation nucléaire qui permettraient de rassembler en une seule branche les deux branches du  $T_1$  attendues en régime lent. Le minimum de la courbe, qui permet de déterminer la température à laquelle le temps de corrélation  $\tau_c$  est de l'ordre de  $10^{-9}$  (s), n'a pas été observé dans la gamme de température étudiée. J'ai donc élargi la gamme de température étudiée afin de faire apparaître le minimum de la courbe  $\ln(T_1) - 1000/T$ . La Figure II - 25a montre l'évolution de  $T_1$  en fonction de  $1000/T$ , dans la gamme de température de 270 à 873 K. Nous constatons un minimum vers 680 K ainsi que trois régions distinctes: (i) à basse température ( $T < 420$  K),  $T_1$  est thermiquement activé avec une énergie d'activation,  $E_a$ , de 0.22 eV; (ii) à haute température ( $T > 680$  K),  $E_a$  est approximativement égal à 0.37 eV et (iii) un régime intermédiaire ( $420 \text{ K} < T < 680 \text{ K}$ ). Un tel comportement a été aussi observé pour le composé LLTO [42, 60]. Ce comportement est probablement expliqué par un changement de dimensionnalité des mouvements des ions  $\text{Li}^+$  de 2D à 3D, vers 420 K. En comparant avec l'étude de temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant ( $T_{1\rho}$ ) [78], nous avons proposé que la mesure de  $T_1$  sonde le mouvement des ions  $\text{Li}^+$  à l'intérieur des cages A, comme dans le cas de LLTO (paragraphe 2.2.2).



**Figure II - 25.** Courbes logarithmiques de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  (a) et  $T_{1\rho}$  (b) pour des composés  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.4}\text{TaO}_3$  et  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$ .



## Chapitre II

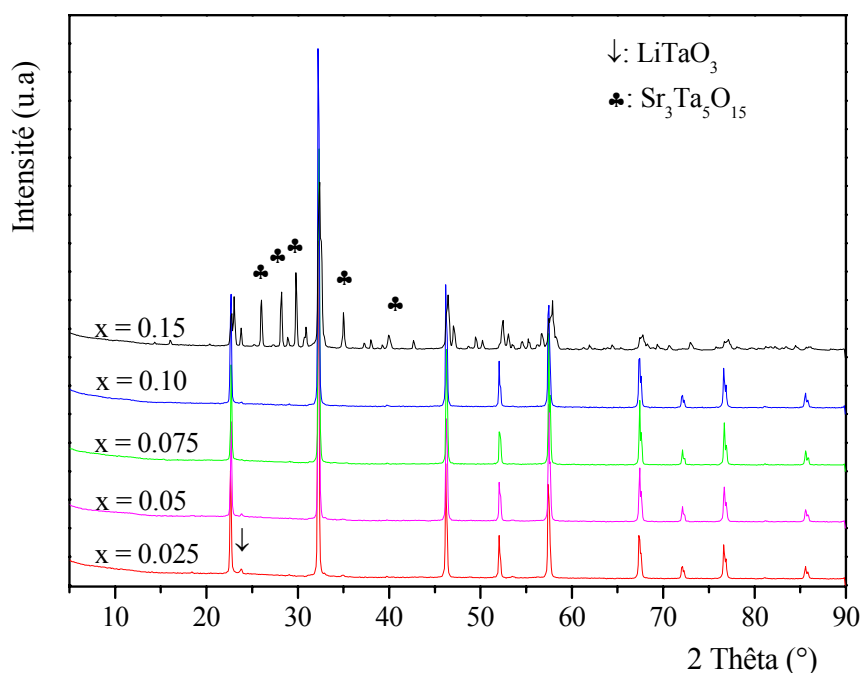
En ce qui concerne le composé  $\text{Li}_{0.20}(\text{Ca}_{0.36}\text{Sr}_{0.04})\text{TaO}_3$  ( $y = 0.10$ ), j'ai également observé une seule valeur de  $T_1$ , quelque soit la température étudiée entre 250 - 410 K. La Figure II - 25a montre l'évolution de  $T_1$  en fonction de  $1000/T$ , dans cette gamme de température. Nous constatons que le  $T_1$  est beaucoup plus petit que celui du composé non substitué, à 400 K, il est pratiquement 10 fois plus petit. La courbe de  $T_{1\rho}$  montre qu'on est dans le régime lent ( $\omega_1\tau_c \gg 1$ ) (Figure II - 25b). Comme pour le cas de  $\text{Li}_{0.20}\text{Ca}_{0.4}\text{TaO}_3$ , nous observons deux branches distinctes des courbes de  $T_{1\rho}$ . La présence de deux valeurs de  $T_{1\rho}$  peut être attribuée à la nature quadripolaire du noyau Li, car le rapport des aimantations  $M_0$  est presque constant et de l'ordre de  $7/3$ . Autrement dit, la contribution de chaque temps de relaxation est à peu près constante et égale à 30 % pour la contribution lente et 70 % pour la contribution rapide. Ce rapport est proche du rapport théorique (20 % pour la contribution lente et 80 % pour la rapide). Malgré l'absence de minimum sur ces courbes, on peut penser que la mesure de  $T_{1\rho}$  sonde le mouvement de l'ion  $\text{Li}^+$  de cage à cage <sup>[77]</sup>. Pour confirmer cette hypothèse, il faut effectuer des mesures à hautes températures afin de faire apparaître le minimum des courbes de  $T_{1\rho}$ . Cependant, la sonde des spectromètres ne permet pas de travailler au-delà de 410 K.

### **IV. Etude du composé $[\text{Li}_{(0.5-2x)}\text{Sr}_{(0.5+x)}][\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$**

Les études précédentes, concernant le composé LLTO, ont indiqué qu'une contraction des cages A réduit la taille des goulots d'étranglement et donc freine le déplacement des ions  $\text{Li}^+$ , tandis qu'une dilatation des cages A augmente la taille des goulots d'étranglement et donc favorise ce déplacement <sup>[106-108]</sup>. Dans des oxydes de structure perovskite contenant l'ion  $\text{Li}^+$  dans la cage A, les gros cations, La ou Sr par exemples, jouent un rôle principal dans la construction du squelette perovskite. L'insertion de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$ , plus volumineux que l'ion  $\text{La}^{3+}$ , pourrait dilater les goulots d'étranglement et pourrait ainsi diminuer l'énergie d'activation du mouvement des ions  $\text{Li}^+$ . En 1995, Inaguma et al. <sup>[109]</sup> ont rapporté l'existence d'une solution solide  $x\text{LiTaO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ ,  $0.30 \leq x \leq 0.50$ , avec une conductivité ionique maximale de  $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $x = 0.50$ . Bien que élevée, cette conductivité n'est pas plus grande que celle du composé LLTO. Par substitution partielle, Harada *et al.* <sup>[63]</sup> ont étudié le composé  $[\text{Li}_{0.33}(\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x)_{0.56}][\text{Ti}_{0.56}\text{Ta}_{0.44}]\text{O}_3$ . Finalement, Thangadurai *et al.* ont très récemment travaillé sur des composés dérivés  $[\text{LiSr}_{1.65}][\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}]\text{O}_3$  (B: Ti, Zr; B': Nb, Ta) <sup>[110, 111]</sup> et  $[\text{Li}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}][\text{Ti}_{0.5}\text{B}_{0.5}]\text{O}_3$  (B: Nb, Ta) <sup>[112]</sup>. Nous voudrions donc garder le squelette perovskite avec  $\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$  dans le site B, ce qui correspond à une conductivité maximale de la solution solide de  $x\text{LiTaO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ , en mettant un peu plus de strontium à la place du lithium,  $[\text{Li}_{(0.5-2x)}\text{Sr}_{(0.5+x)}][\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$ . Le but est bien évidemment de dilater les cages A et par conséquent, de diminuer l'énergie d'activation du déplacement des ions  $\text{Li}^+$ . En même temps que notre cette étude, Inaguma *et al.* <sup>[113]</sup> ont reporté l'étude de la structure et des propriétés de conduction de cette phase. Je ne discuterai ci-dessous que de l'aspect structural de la solution solide obtenue.

La synthèse a été effectuée par chimie du solide conventionnelle, à partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99.99 %),  $\text{SrCO}_3$  (Merck, 99.0 %) et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar, 99.0 %). Les produits de départ, en proportion stoechiométrique, sont mélangés dans un mortier en verre, puis pastillés sous 3 tonnes en utilisant un moule de 13 mm de diamètre. Les pastilles sont chauffées dans des creusets de platine. Deux étapes de chauffage ont été appliquées: (i) chauffage à 800 °C pendant 4 heures puis à 1100 °C pendant 10 heures (les montées en température se font à 5 °C.min<sup>-1</sup>), puis refroidissement naturel dans le four; (ii) chauffage à 1300 °C pendant 5 heures avec une montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, puis trempage des pastilles.

La Figure II - 26 montre les diagrammes DRX du composé  $[\text{Li}_{(0.5-2x)}\text{Sr}_{(0.5+x)}][\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$ , à différentes compositions de x, enregistrés à température ambiante. Nous constatons que le domaine de solution solide s'étend de x = 0.025 à 0.10. Une très faible quantité d'impureté de  $\text{LiTaO}_3$  (ICDD-JCPDF 2 # 29-0836) a été observée pour les faibles valeurs de x, tandis qu'une autre phase,  $\text{Sr}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ , de type bronze de tungstène quadratique (fiche ICSD 50049) <sup>[114]</sup> apparaît pour x voisin de 0.15.

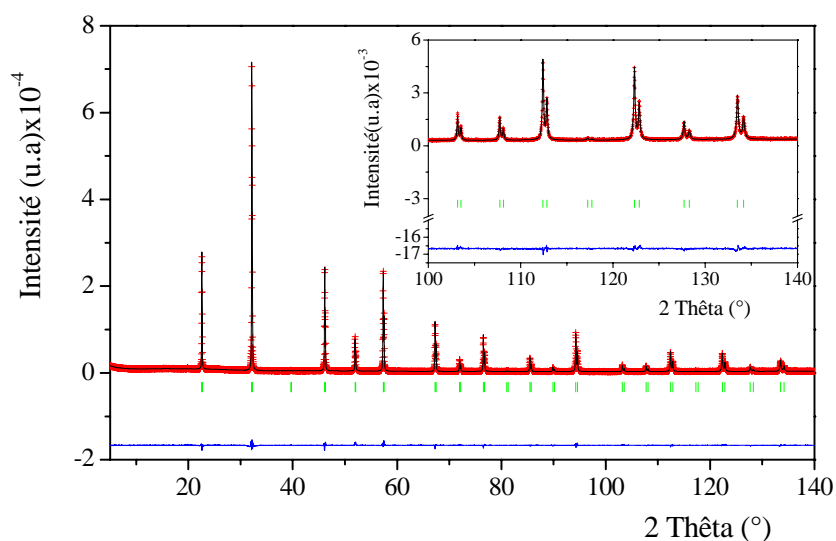


**Figure II - 26.** Diffractogrammes du composé  $[\text{Li}_{(0.5-2x)}\text{Sr}_{(0.5+x)}][\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$ , à différentes compositions de x.

La détermination de la structure cristallographique de cette phase a été menée en deux étapes: l'indexation et l'affinement de Rietveld. A partir d'un diagramme DRX lent, les vingt premières réflexions, en veillant à écarter d'éventuelles harmoniques, sont mises en forme pour le programme d'indexation Treor <sup>[94]</sup>. Une solution très satisfaisante est proposée dans le système cubique:  $M(20) = 546$  et  $F(20) = 241$ ;  $a = 3.9322 \text{ \AA}$ . Ensuite, j'ai effectué un affinement de Rietveld, comme le montre la Figure II - 27. Du fait de la faible sensibilité du lithium en DRX, je

## Chapitre II

n'introduis pas cet atome dans l'affinement. Le résultat montre clairement que cette phase appartient à la symétrie cubique (s.g.  $Pm\bar{3}m$ , N° 221), avec un paramètre de maille,  $a$ , égal à  $3.93230(6)$  Å, et  $R_p = 8.30$ ,  $R_{wp} = 9.43$  %,  $R_{Bragg} = 3.24$  %. Les positions cristallographiques des atomes sont alors:  $1b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) pour Ti et Ta,  $1a$  (0,0,0) pour Sr et  $3c$  ( $1/2, 1/2, 0$ ) pour O. L'absence de raies de surstructure indique qu'il n'y a ni inclinaison des octaèdres  $BO_6$  (B: Ti, Ta), ni arrangement ordonné des ions dans les cages A. En accord avec Inaguma *et al.* [113], j'ai trouvé que le paramètre  $a$  de la maille cubique ne variait pratiquement pas avec la composition  $x$ . On peut donc conclure que le paramètre de maille n'est pas affecté par la taille moyenne des cations du site A. D'ailleurs, la maille cubique perovskite observée correspond à une valeur de  $t$ , facteur de tolérance, proche de 1. Si on n'utilisait que l'ion  $Sr^{2+}$  dans des cages A, le composé  $[Li_{(0.5-2x)}Sr_{(0.5+x)}][Ti_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$  posséderait un facteur  $t$  de 0.990. En conséquence, l'introduction de l'ion  $Li^+$  dans des cages A conduirait à une diminution importante de  $t$  (autrement dit, à une distorsion de la maille perovskite), le rayon atomique du  $Li^+$  étant beaucoup plus petit que celui du  $Sr^{2+}$  ( $r_{Li^+} = 0.92$  Å en coordinence 8 et  $r_{Sr^{2+}} = 1.26$  Å en coordinence 8,  $1.44$  Å en coordinence 12) [86]. Ces résultats suggèrent que le paramètre  $a$  du composé  $[Li_{(0.5-2x)}Sr_{(0.5+x)}][Ti_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$  est dominé par la taille de l'ion  $Sr^{2+}$  et que les ions  $Li^+$  ne résident probablement pas dans une position stable à l'intérieur des cages A. C'est la raison pour laquelle, ce composé possède une conductivité élevée ( $\sigma_{x=0.05} = 3.8 \cdot 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>, à 294 K) [113].



**Figure II - 27.** Diffractogrammes de Rayons X, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de la composition  $[Li_{0.3}Sr_{0.6}][Ti_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$  ( $x = 0.10$ ).

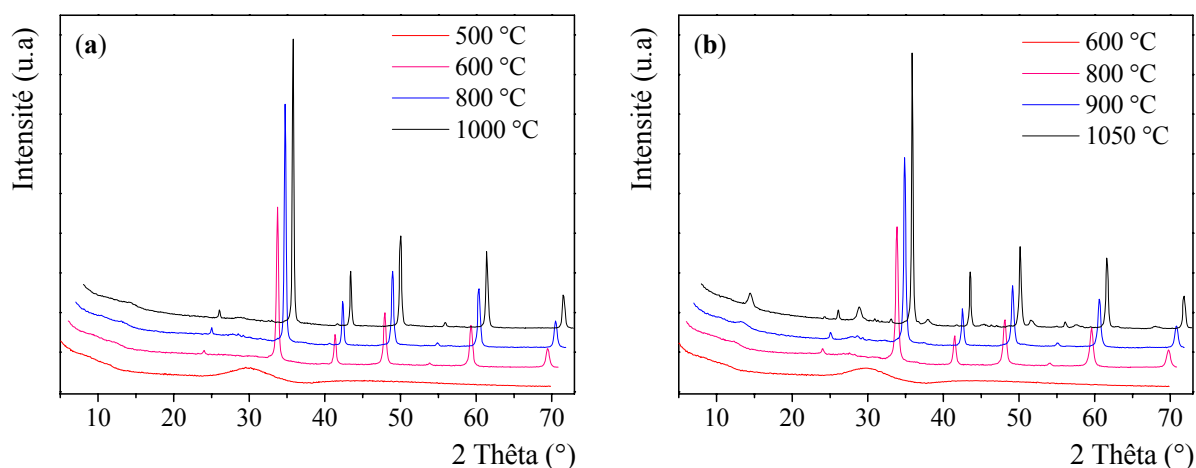
## V. Etude du composé $Na_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$

Ce paragraphe décrit l'étude du composé  $Na_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ , dérivé du composé LLTO (remplacement du lithium par le sodium). Ce composé a déjà été étudié du point de vue de sa structure cristallographique, ainsi que de ses propriétés électriques [115-117]. Cependant, nous avons cherché à synthétiser la phase pure, sous forme nanométrique, dans des conditions

beaucoup plus douces et à caractériser la microstructure par différentes techniques. Lors de cette étude, nous mettrons en évidence l'existence d'une transition de phase réversible et ses conséquences sur la conductivité du matériau.

### 5.1. Synthèse par la méthode des complexes polymérisables

Pour la synthèse, la méthode Pechini modifiée (CP) est utilisée. Le procédé de synthèse est similaire à celui utilisé pour la synthèse de LLTO (voir paragraphe II, chapitre IV), pour lequel,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est remplacé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (source de  $\text{Na}^+$ ). Les rapports molaires CA/M et EG/CA sont respectivement de 2/1 et 4/1. Après chauffage à 350 °C, un précurseur noir a été obtenu. L'analyse thermique a été effectuée sur ce précurseur et montre une décomposition complète des matières organiques vers 600 °C. En conséquence, le précurseur noir a été chauffé, dans un four, sous air, à différentes températures et la formation de la phase est suivie par DRX, à RT.

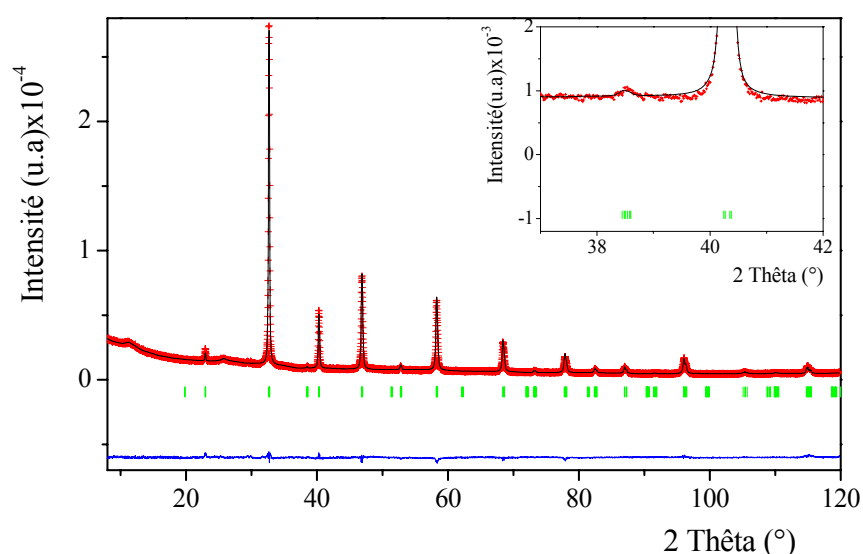


**Figure II - 28.** Diagrammes DRX, à RT, des poudres  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  obtenues après chauffage du "précurseur final" à différentes températures, pendant 2 h. (a) avec  $x = 0.11$  et (b)  $x = 0.04$ .

La Figure II - 28 montre les diagrammes DRX, enregistrés à RT, des poudres obtenues après chauffage à différentes températures, pour deux compositions  $x = 0.11$  et  $0.04$ . Nous constatons que la formation de la phase perovskite dépend de la composition. La phase perovskite est formée dès 600 °C quand  $x$  est grand (Figure II - 28a), tandis que pour de faibles valeurs de  $x$  ( $0.04$ ), le diagramme DRX, de la poudre chauffée à 600 °C, ne présente qu'une bosse, correspondant aux espèces amorphes, la phase n'apparaissant qu'autour de 800 °C. La cristallinité est augmentée avec la température. En outre, nous observons l'apparition de raies, dites de surstructure (marquées par \* sur la Figure II - 28b) quand le précurseur de  $\text{Na}_{0.12}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$  est chauffé au-delà de 900 °C. Ce phénomène est aussi observé pour le composé LLTO et l'explication est abordée dans le paragraphe 3.1.2, chapitre IV. En résumé, cette méthode CP permet de synthétiser le composé  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  pur à des températures beaucoup plus faibles, par rapport à ce qui a été décrit dans la littérature (1000 - 1100 °C, pendant plusieurs jours <sup>[115]</sup>).

## 5.2. Caractérisation de la microstructure du matériau

Dans le but est de chercher de bons conducteurs ioniques pour des applications électrochimiques, j'ai décidé d'étudier la composition  $x = 0.11$ , noté ci-après NLTO. La Figure II - 29 présente un affinement de Rietveld du diagramme DRX de l'échantillon NLTO, synthétisé à 900 °C. En se basant sur l'étude de diffraction neutronique de Ruiz *et al.* [116, 117], le groupe d'espace du système orthorhombique, *Ibmm* (N° 71), a été utilisé. Un résultat correct a été obtenu. Les paramètres de maille sont:  $a = 5.4825(7)$  Å,  $b = 5.4779(7)$  Å et  $c = 7.7626(7)$  Å. L'affinement du diagramme de l'échantillon NLTO, synthétisé à 600 °C donne un résultat similaire. Ce résultat montre qu'il est possible d'obtenir la phase perovskite pure par méthode CP.



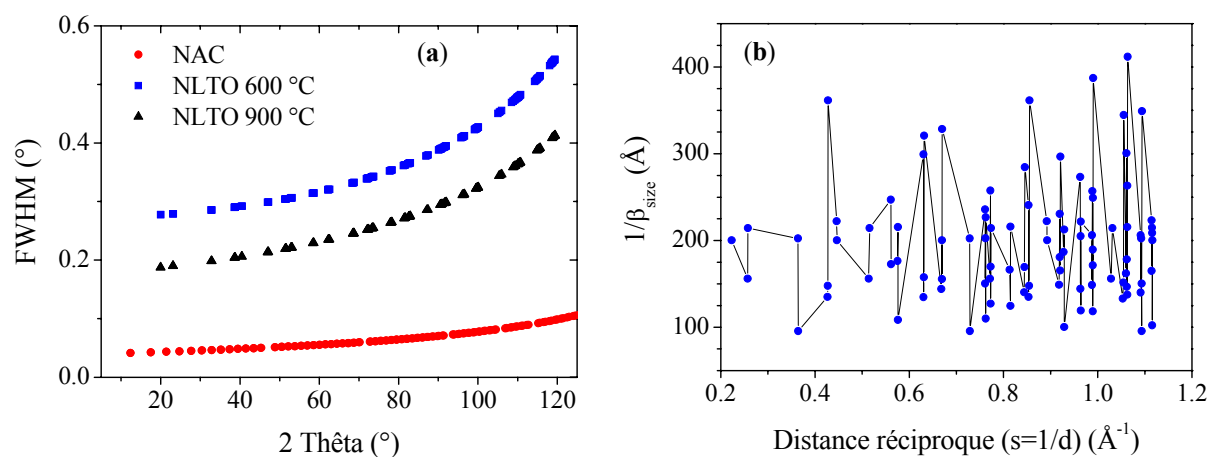
**Figure II - 29.** Diffractogrammes de Rayons X, à RT, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de l'échantillon  $\text{Na}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.11$ ) 900 °C.

### 5.2.1. Analyse de l'élargissement de raies DRX

La détermination de la microstructure a été effectuée par l'intermédiaire de l'analyse de l'élargissement des pics de diffraction (voir paragraphe 3.2.1, chapitre IV) [118, 119]. L'élargissement des pics de diffraction se produit pour deux raisons principales: des effets instrumentaux et des origines physiques (contribution de la taille des grains et contribution des défauts). Afin de déterminer la contribution instrumentale, j'ai choisi un composé connu standard,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (NAC) et mesuré son diagramme DRX, dans les mêmes conditions d'enregistrement que nos produits. Pour étudier la microstructure, j'ai choisi la méthode de Rietveld et deux programmes différents ont été utilisés, X'pert HighScore Plus et Fullprof.

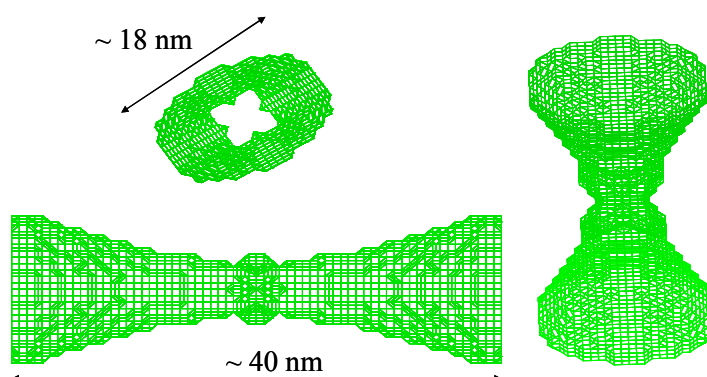
X'Pert HighScore Plus: L'explication détaillée est présentée en annexe I. La symétrie orthorhombique, *Ibmm*, (fiche ICSD 51781) a été utilisée. La Figure II - 30a compare la FWHM des échantillons NAC et NLTO. Nous constatons que l'effet de la taille des cristallites et des

défauts est très important et cause principalement l'élargissement des raies DRX <sup>[120]</sup>. Pour l'échantillon chauffé à 600 °C, les paramètres obtenus sont:  $a = 5.4875(1)$  Å,  $b = 5.5092(1)$  Å et  $c = 7.7466(1)$  Å; la taille des cristallites  $L$  est de 33 nm et le paramètre de défauts  $e$  est de 0.05 %;  $R_p = 4.04$  et  $R_{wp} = 5.18$ . Et pour l'échantillon chauffé à 900 °C,  $L$  est de 60 nm et  $e$  est négligeable.



**Figure II - 30.** (a) Evolution de la FWHM des échantillons, déterminée par X'Pert HighScore Plus. (b) Diagramme Williamson-Hall modifié présentant la distribution de taille des cristallites suivant différentes orientations, pour l'échantillon NLTO 600 °C.

Fullprof: L'intérêt de ce programme est qu'il permet de tenir compte de la forme réelle (non sphérique) des cristallites. Le paramètre ISizeModel est égal à 18 (orthorhombique, N° 16 - 74) et j'ai étudié l'échantillon NLTO, chauffé à 600 °C. Dans un premier temps, j'ai supposé que les cristallites étaient sphériques et j'ai utilisé des paramètres gaussien et lorentzien isotropes. Une taille moyenne ( $1/\beta_{\text{size}}$ ) de 22.72(1) nm a été déterminée. Si on tient compte de l'anisotropie gaussienne (paramètre représentant la taille des grains), une valeur moyenne de 19(7) nm est alors obtenue (Figure II - 30b). Dans ce dernier cas, la forme est proche de la forme réelle, comme observée en MET. La Figure II - 31 montre une représentation de la forme non sphérique des cristallites. En ce qui concerne l'échantillon NLTO, chauffé à 900 °C, des tailles moyennes de 40.04(5) (cristallites sphériques) et 39(15) nm (cristallites non sphérique) ont été déterminées.



**Figure II - 31.** Illustration de la forme non sphérique des cristallites NLTO, synthétisé à 600 °C.

5.2.2. Méthodes microscopiques

La Figure II - 32a montre une micrographie MEB de l'échantillon NLTO, synthétisé à 600 °C. Nous constatons que l'échantillon est constitué de petits grains de taille moyenne inférieure à 1 µm; cependant, ces grains s'agglomèrent fortement. Ceci est confirmé par granulométrie laser, (Figure II - 32b). On observe bien la présence des agrégats, de taille de 10 - 110 µm.

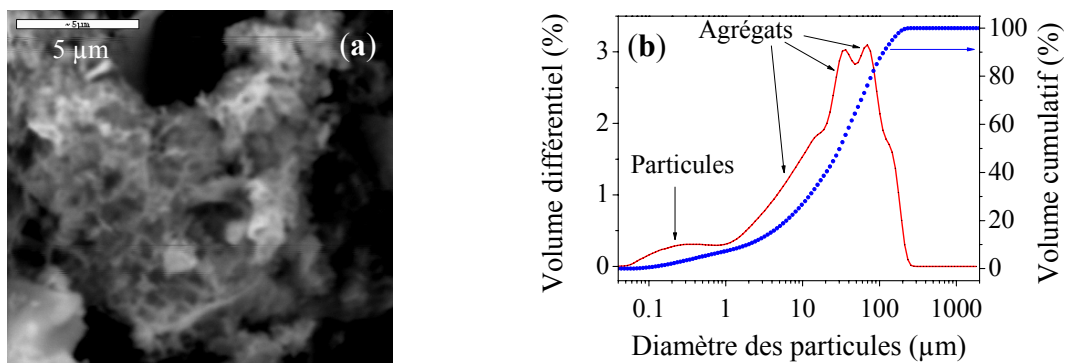


Figure II - 32. Cliché MEB (a) et courbes granulométriques (b) de NLTO, préparé à 600 °C.

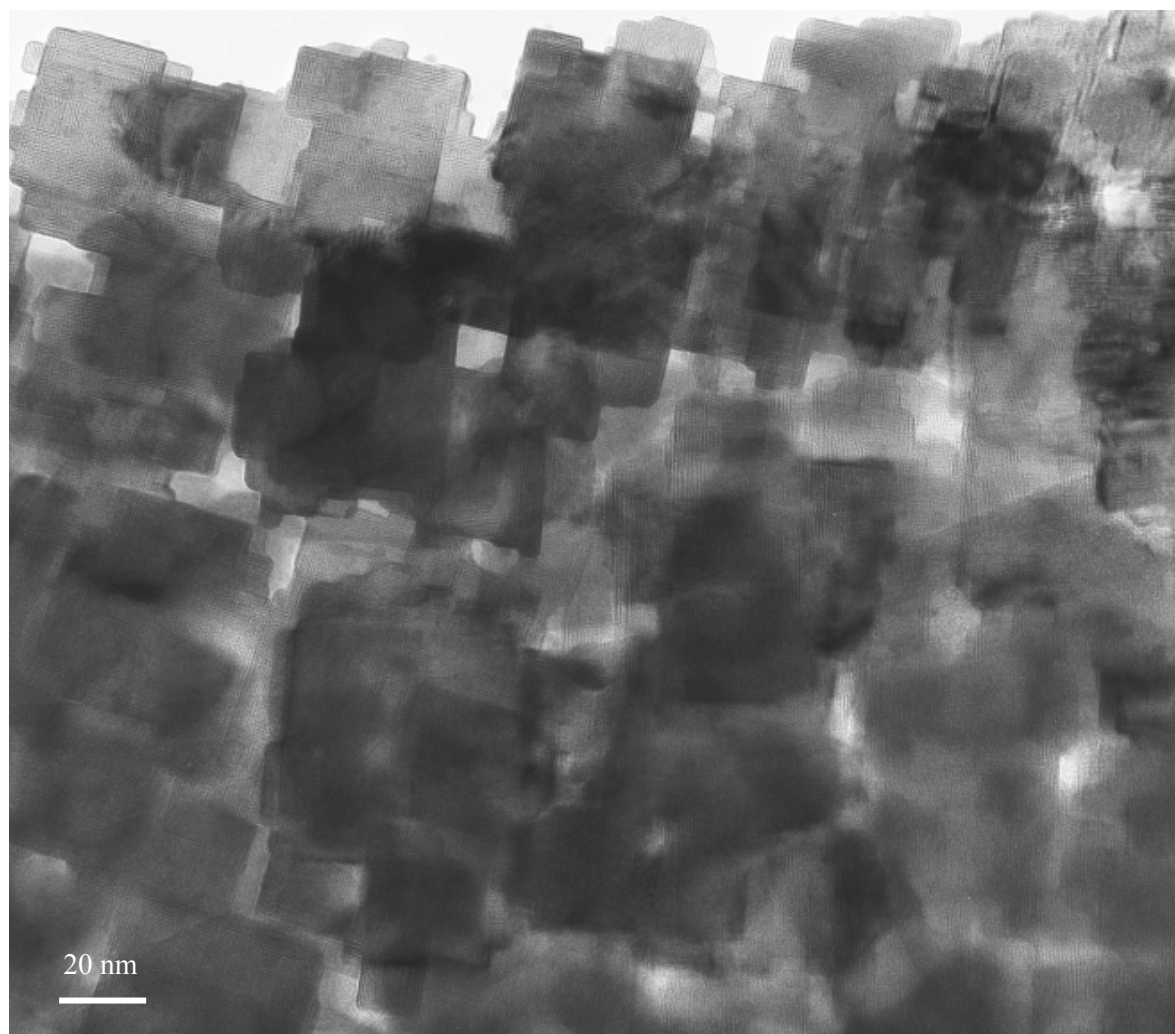
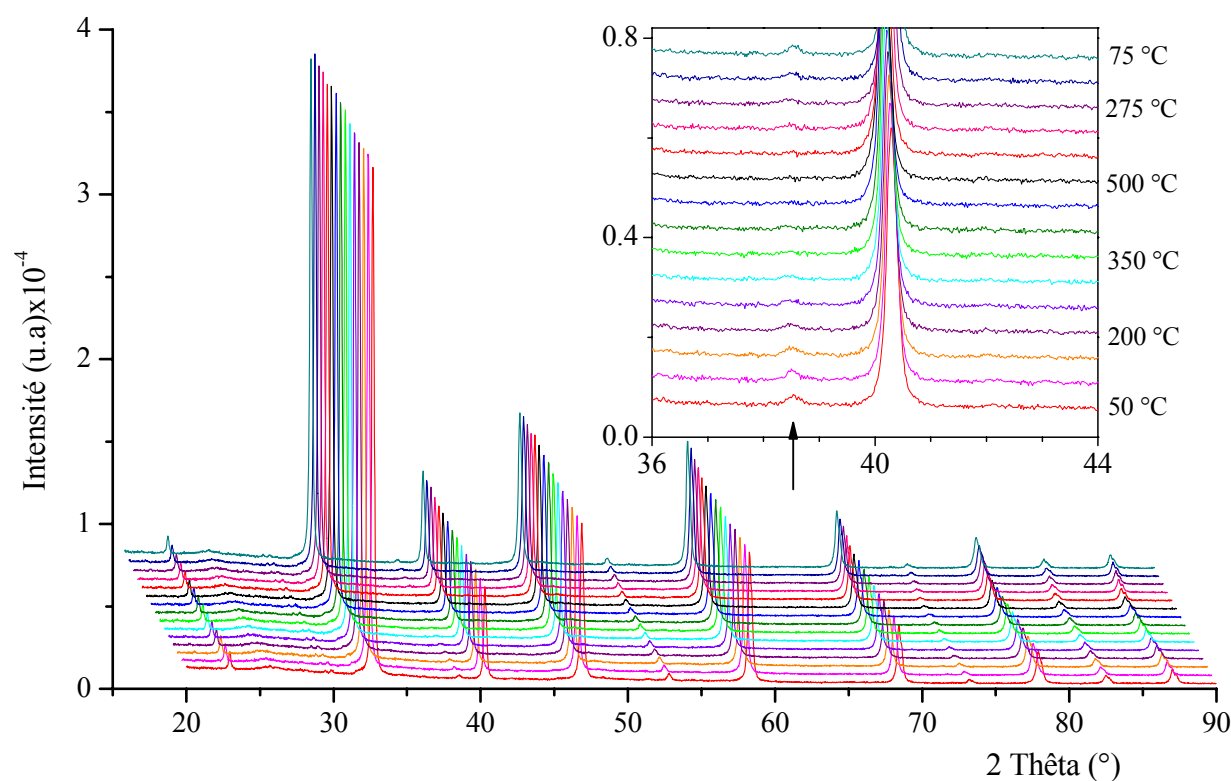


Figure II - 33. Image MET à basse résolution typique du composé NLTO, préparé à 600 °C.

En accord avec l'étude DRX, l'imagerie MET montre qu'après chauffage à 600 °C, l'échantillon est assez bien cristallisé, mais il contient également une petite partie amorphe. La Figure II - 33 présente une image typique MET à basse résolution du composé NLTO, synthétisé à 600 °C. Nous observons des cristallites en forme de plaquettes de taille nanométrique (largeur de 30 - 50 nm et épaisseur de quelques nm).

### 5.3. Mise en évidence d'une transition de phase orthorhombique ↔ cubique

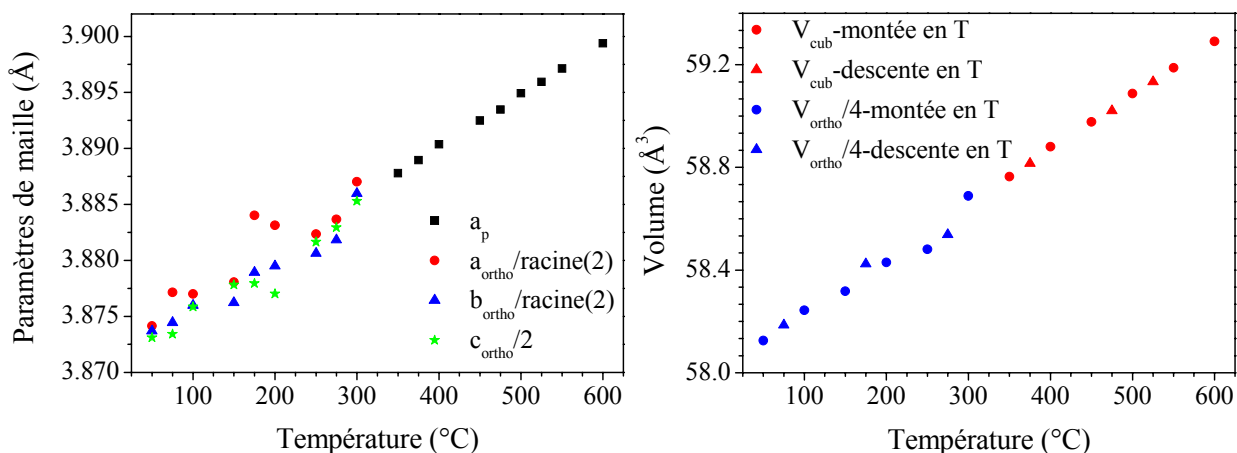
J'ai travaillé sur un échantillon qui était bien cristallisé, NLTO ( $x = 0.11$ ), chauffé à 900 °C. La Figure II - 34 montre les thermodiffractogrammes de rayons X (montée de 50 - 500 °C, pas de 50 °C, et descente de 475 - 75 °C, pas de 100 °C, avec un temps d'attente à chaque température de 20 minutes) sous air, de NLTO. Nous constatons clairement qu'à basse température (jusqu'à 350 °C, environ), les diagrammes DRX sont bien indexés dans une maille orthorhombique, avec la raie de surstructure à  $2\theta \approx 38.5^\circ$ . Cependant, l'intensité de cette raie diminue graduellement avec la température et à partir de 400 °C, elle disparaît complètement. La symétrie du système devient alors cubique. Ce changement de symétrie avec la température (de basse symétrie à haute symétrie) est assez classique et souvent observé dans les oxydes de structure perovskite. Il est important de noter que ce changement est réversible. La descente de symétrie vers le système orthorhombique a lieu à une température un peu plus basse ( $\sim 375^\circ\text{C}$ ).



**Figure II - 34.** Thermodiffractogrammes de rayons X (montée de 50 - 500 °C, pas de 50 °C, et descente de 475 - 75 °C, pas de 100 °C) du composé  $\text{Na}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ . En inséré: faible domaine angulaire montrant la raie de surstructure ( $\uparrow$ ).

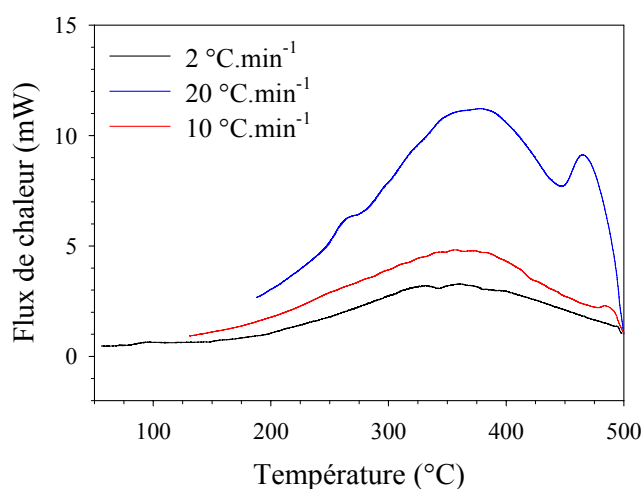


J'ai effectué les affinements de type "pattern matching" des thermodiffractogrammes et les résultats sont donnés en annexe II.4. La Figure II - 35 montre l'évolution des paramètres de maille ( $a_p$ , pour la symétrie cubique, à haute température; et  $a_{ortho}$ ,  $b_{ortho}$ ,  $c_{ortho}$  pour la symétrie orthorhombique à basse température) et ainsi que du volume en fonction de la température.



**Figure II - 35.** Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la température.

La transition de phase est encore confirmée par analyse thermique (DSC). Cette méthode, comparée aux analyses thermiques normales (ATG-ATD), est très sensible aux effets thermiques et est souvent utilisée pour étudier les transitions de phases. La Figure II - 36 montre les courbes DSC, enregistrées à différentes vitesses de montée en température, sous atmosphère d'azote. Nous constatons qu'il y a probablement une transition de phase, de type exothermique, vers 370 °C. En accord avec l'étude DRX en température, ceci est attribué à la transition réversible orthorhombique  $\leftrightarrow$  cubique. Cependant, un autre pic exothermique, autour de 480 °C, est observé avec une grande vitesse de montée en température. On peut alors penser qu'il y a deux transitions de phase successives.

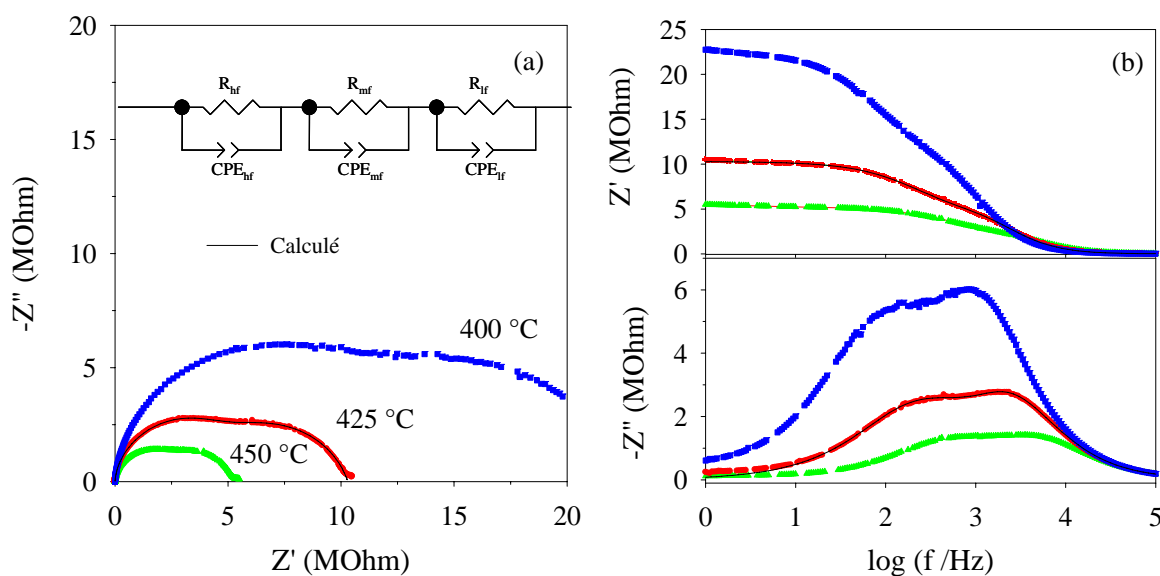


**Figure II - 36.** Analyse DSC du composé NLTO, à différentes vitesses de montée en T.

## 5.4. Etude des propriétés électriques

Ruiz *et al.* <sup>[115, 116]</sup> ont reporté l'étude de la conduction du composé  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ . Cependant, leurs spectres EIS ne comportent qu'un seul demi-cercle et ils l'ont attribué aux mouvements des ions au sein des grains. Ils n'ont pas mentionné de contribution due aux joints de grains. De plus, ils n'ont pas tenu compte de la transition de phase que je viens de mettre en évidence. C'est pour ces raisons que j'ai effectué les mesures EIS. La poudre NLTO, synthétisée à 900 °C, est frittée, sous forme de pastille, à 1300 °C. Cette température permet d'obtenir des pastilles bien compactes d'environ 96 % (voir courbes dilatométriques ci-dessous, Figure II - 39). Les conditions de mesures sont données en annexe I.

La Figure II - 37 présente des spectres EIS, enregistrés à différentes températures, sous azote sec, d'un échantillon NLTO. Tous les spectres contiennent au moins deux demi-cercles bien visibles. Nous constatons clairement qu'il n'est pas possible de traiter ces spectres avec un circuit électrique simple, constitué d'une série parallèle R-CPE. Le circuit électrique équivalent le plus simple, qui nous permet de traiter correctement nos données, comporte trois relaxations (Figure II - 37a). La première relaxation hf est attribuée aux mouvements des ions dans les grains et les deux autres peuvent être attribuées aux joints de grains et aux joints d'agrégats, comme dans le cas du composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  obtenu par la méthode CP (voir paragraphe 3.3.2).



**Figure II - 37.** Spectres EIS, dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'échantillon NLTO.

En inséré: circuit électrique équivalent.

La Figure II - 38 montre l'évolution de la conductivité des trois relaxations en fonction de l'inverse de la température (pour calculer la conductivité des joints de grains et d'agrégats, j'ai supposé que le facteur de forme est celui de la pastille). Nous observons qu'il y a un changement de l'énergie d'activation des relaxations vers 380 °C, ce qui est en accord avec la présence de la transition de phase (pour la relaxation hf,  $E_a = 0.88$  eV à basse température et 1.44 eV à haute

température). Ruiz *et al.* [116] ont trouvé une valeur  $E_a$  unique de 0.92 eV pour les composés  $\text{Na}_{0.24}\text{La}_{0.59}\text{TiO}_3$  et  $\text{Na}_{0.42}\text{La}_{0.53}\text{TiO}_3$ .

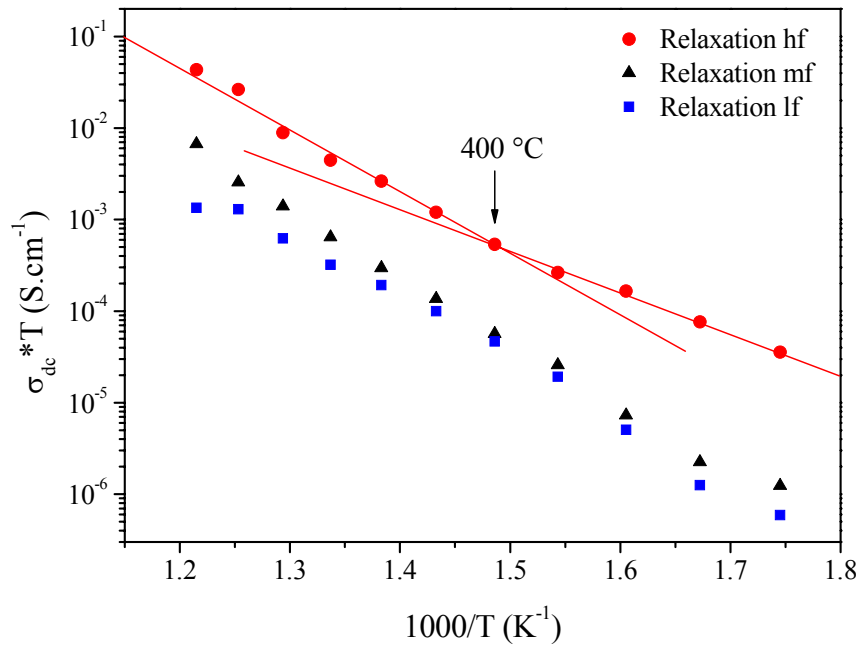


Figure II - 38. Variation de la conductivité des trois relaxations du composé NLTO (x = 0.11).

## VI. Application dans des capteurs de pH

Après avoir étudié ces matériaux, en terme de structure cristallographique et de propriétés de conduction, j'ai testé ces matériaux en tant qu'élément sensible pour la mesure du pH. Après la synthèse, ils sont d'abord compactés, sous forme de pastilles, puis frittés à des températures convenables, déterminées par la dilatométrie (Figure II - 39). Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour les membranes LLTO (schéma 1, chapitre III).

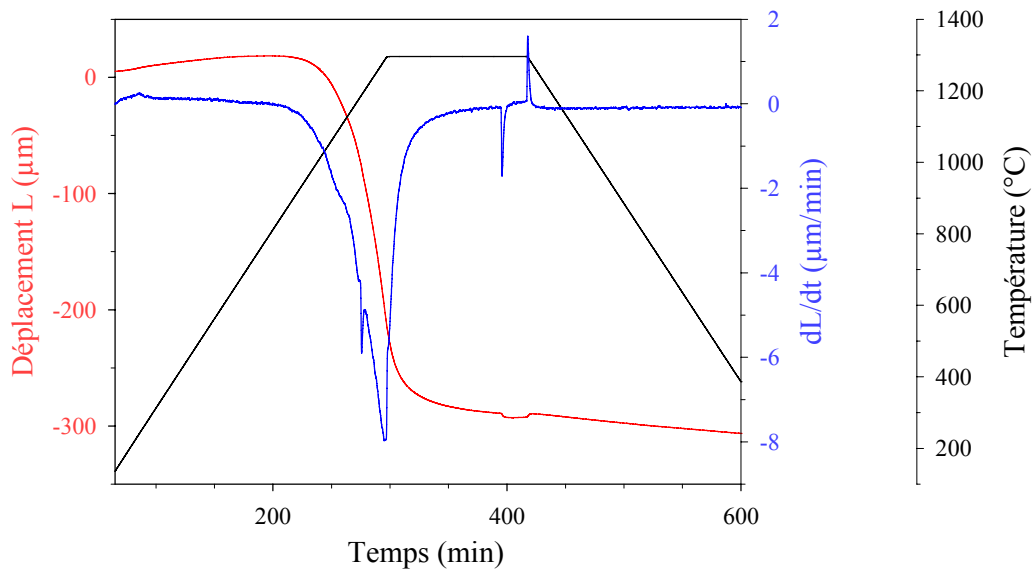
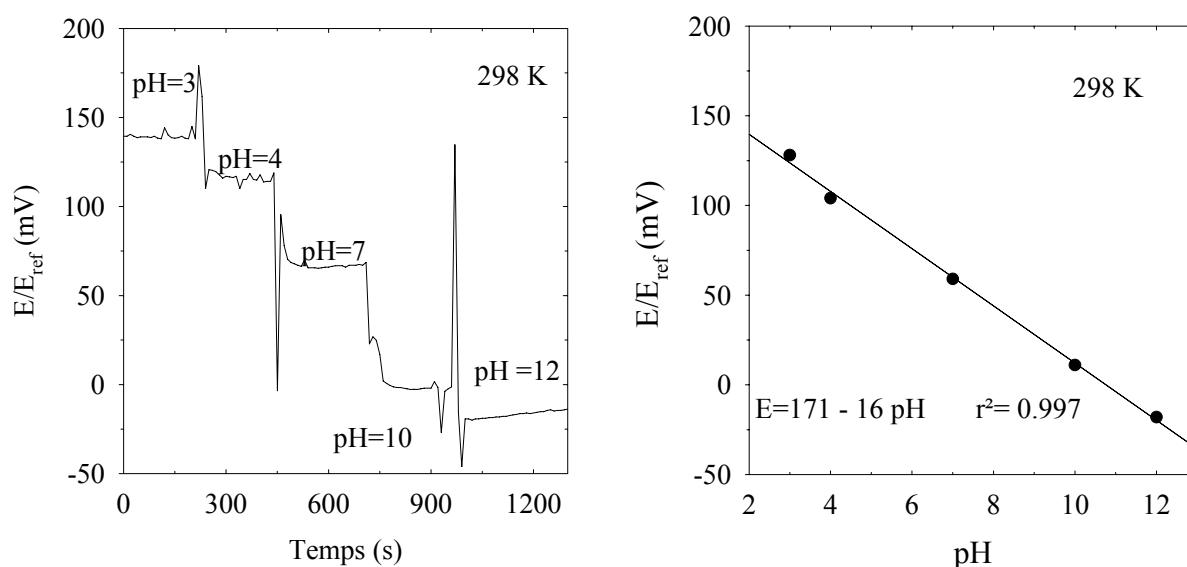


Figure II - 39. Mesure dilatométrique du composé  $\text{Na}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ , CP, 900 °C.

Le Tableau II - 7 regroupe des résultats de mesure potentiométrique des capteurs utilisant une membrane céramique, à 25 °C. Nous constatons que la synthèse et les conditions de frittage influent fortement sur la sensibilité au pH. En ce qui concerne le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , la pastille obtenue après synthèse SSR est directement testée vis-à-vis du pH. On obtient une sensibilité de l'ordre de 16 mV/pH (Figure II - 40). Cependant, l'échantillon CP, obtenu par chauffage de la poudre, sous forme de pastille, à 1300 °C et trempe, ne répond pas au pH. On en déduit qu'il est possible d'utiliser des membranes à base d'oxyde perovskite conducteur en tant qu'éléments sensibles au pH, à condition de bien choisir leur température de frittage. Ceci sera bien expliqué dans les chapitres III et IV, concernant le composé LLTO.

**Tableau II - 7.** Résultats de mesures potentiométriques des différents matériaux (pH de 3 à 12).

Matériaux	Synthèse	T <sub>frittage</sub>	Sensibilité
$\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$	SSR, 1500 °C	Non frittage	16 mV/pH
	CP, 1300 °C	1300 °C, trempe	Insensible
$\text{Na}_{0.04}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$	SSR, 1200 °C	1350 °C	Insensible
$\text{Na}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$	CP, 900 °C	1300 °C	6 mV/pH



**Figure II - 40.** Mesure potentiométrique du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ , SSR, à 25 °C.

## VII. Conclusions

Ce chapitre est principalement centré sur la détermination structurale et microstructurale de nouvelles phases d'oxydes de type perovskite. La compréhension de la structure cristallographique est primordiale pour pouvoir expliquer les propriétés de conduction.

Deux nouvelles phases,  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) et  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.15$ ), ont été mises en évidence. Afin de déterminer leur structure cristallographique, nous avons

## Chapitre II

utilisé une combinaison de plusieurs techniques de diffraction. La DRX, qui est très utile pour déterminer la maille élémentaire, propose une distorsion orthorhombique ( $Pnma$ , N° 62), par rapport à la perovskite cubique aristotype. Les cations du site A ( $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) sont distribués de façon aléatoire. Cependant, la diffraction de neutrons, qui est très sensible au déplacement des oxygènes ainsi qu'à l'inclinaison, même faible, des octaèdres  $TaO_6$ , révèle trois petites raies non indexées dans cette symétrie. La structure véritable est certainement très proche de celle proposée par DRX, mais reste actuellement inconnue. En ce qui concerne la dynamique du lithium dans ces composés, j'ai pu montrer que pour un faible taux de substitution du calcium par le strontium (10 % molaire), la mobilité de l'ion  $Li^+$  est beaucoup plus élevée (la conductivité  $\sigma_{dc}$  des grains est 10 fois plus grande et le temps de relaxation spin-réseau,  $T_1$ , est également 10 fois plus rapide). Cette amélioration de la conductivité est donc étroitement liée aux interactions du  $Li^+$  avec le réseau.

En outre, le composé  $Li_{0.3}Ca_{0.35}TaO_3$  a été choisi comme modèle afin d'étudier l'influence du mode de synthèse, SSR ou CP, sur la propriété de conduction. Bien que la méthode CP réduit de manière conséquente la température et le temps de synthèse, l'étude par spectroscopie d'impédance a montré que cette méthode conduisait à l'obtention de poudres présentant des contributions très importantes des joints de grains et d'agrégats.

J'ai montré rapidement la synthèse et l'étude structurale de la phase perovskite cubique  $[Li_{0.5-2x}Sr_{0.5+x}][Ta_{0.5}Ti_{0.5}]O_3$  ( $0.025 \leq x \leq 0.10$ ). L'étude parallèle d'un groupe japonais a montré que ce composé est un bon conducteur ionique, avec une conductivité  $\sigma_{dc}$  de  $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , à 294 K, pour la composition  $x = 0.05$ .

Ensuite, j'ai étudié le composé  $Na_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ . J'ai montré que la méthode Pechini modifiée, avec l'utilisation de titane métallique comme source du cation  $Ti^{4+}$ , conduit à l'obtention de nanomatériaux purs dès 600 °C. Ceci est une contribution importante pour la recherche des méthodes d'élaboration de ces nanomatériaux dans des conditions douces, la littérature ne rapportant la synthèse de ce composé qu'à des températures beaucoup plus élevées avec des temps très longs (1000 - 1100 °C, pendant plusieurs jours). De plus, j'ai mis en évidence une transition de phase orthorhombique  $\leftrightarrow$  cubique vers 370 - 400 °C. La microstructure de la nanopoudre a été étudiée par une combinaison de DRX et MET, et une bonne corrélation entre elles a révélé une forme particulière de plaquettes.

En fonction de la méthode de synthèse et des conditions de frittage, les matériaux oxydes étudiés ci-dessus peuvent être sensibles ou insensibles aux variations de pH des solutions aqueuses. Concernant ce point, une étude systématique du composé modèle LLTO sera présentée dans les chapitres suivants. On peut penser que le mécanisme de fonctionnement des capteurs potentiométriques à base de membranes oxydes de type perovskite est identique à celui du composé LLTO qui sera exposé en détails dans le chapitre V.

## Références bibliographiques

1. Mitchell R.H., *Perovskites Modern and Ancient* (2002) Almaz Press Inc., Ontario, Canada.
2. Goldschmidt V.M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementer VII. Skirfter Notske Videnskarps Akademi Klasse I. Matematisk, Naturvidenskaplig Klasse* (1926), Oslo.
3. Thomas N.W., *Acta Cryst. B* **54** (1989) 337-344.
4. Hutton J. and Nelmes R.J., *Acta Cryst. A* **37** (1981) 916-920.
5. Tegze M. and Faigel G., *Nature* **380** (1996) 49-51.
6. Woodward P.M., *Acta Cryst. B* **53** (1997) 32-43.
7. Galasso F.S., *Perovskites and High Tc Superconductors* (1990) Gordon & Breach Science Pubs., New York, USA.
8. Glazer A., *Acta Cryst. B* **28** (1972) 3384-3392.
9. Glazer A., *Acta Cryst. A* **31** (1975) 756-762.
10. Megaw H.D., *Crystal structures: A working approach* (1973) W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, USA.
11. Aleksandrov K.S., *Ferroelectrics* **14** (1976) 801-805.
12. Thomas N.W., *Acta Cryst. B* **52** (1996) 16-31.
13. Thomas N.W., *Acta Cryst. B* **52** (1996) 939-953.
14. Thomas N.W. and Beitollahi A., *Acta Cryst. B* **50** (1994) 549-560.
15. Woodward P.M., *Acta Cryst. B* **53** (1997) 44-66.
16. Leinenweber K. and Parise J., *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 1235-1245.
17. Burns P.C., Hawthorne F.C., Hofmeister A.M. and Moret S., *Phys. Chem. Minerals* **23** (1996) 141-150.
18. Kaiser V., Otto M., Binder F. and Babel F., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **585** (1990) 93-104.
19. Norby P., Krogh Andersen I.G. and Krogh Andersen E., *J. Solid State Chem.* **119** (1995) 191-196.
20. Megaw H.D., *Nature* **155** (1945) 484-485.
21. Megaw H.D., *Proc. Roy. Soc. A* **189** (1947) 261-283.
22. Nelmes R.J. and Kuhs W.F., *Solid State Commun.* **54** (1985) 721-723.
23. Howard C.J. and Stokes H.T., *Acta Cryst. B* **54** (1998) 782-789.
24. Galasso F.S., *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds* (1969) Pergamon, Oxford, UK.
25. Dell R.M. and Hooper A., *Solid Electrolytes - General Principles, Characterization, Materials, Applications*, Hagemmuler P. and van Gool W. (1978) Academic Press, New York, USA.
26. Mizusaki J., *Solid State Ionics* **52** (1992) 79-91.
27. Feng M. and Goodenough J.B., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994) 663-672.
28. Huang K., Lee H.Y. and Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3220-3227.
29. Bhalla A.S., Ruyan G. and Rustum R., *Master. Res. Innovations* **4** (2000) 3-26.
30. Hightower J.W. and van Leirsburg D.A., *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Klimisch R.L. and Larson J.G. (1975) Plenum Press, New York, USA.
31. Thomas J.M. and Thomas W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* (1997) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany.
32. Tejuca L.G. and Fierro J.L.G., *Properties and Application of Perovskite-Type Oxides* (1993) Marcel Dekker, New York, USA.
33. Pena M.A. and Fierro J.L.G., *Chem. Rev.* **101** (2001) 1981-2017.
34. Zhou Z.-G., Tang Z.-L. and Zhang Z.-T., *Sens. Actuators B* **93** (2003) 356-361.
35. Jingbo L., Wenchao L., Yanxi Z. and Zhimin W., *Sens. Actuators B* **75** (2001) 11-17.
36. Shimizu Y., Ishikawa Y., Iseki K. and Takase S., *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3931-3934.
37. Hennings D., Klee M. and Waser R., *Adv. Mater.* **3** (1991) 334.
38. Brous J., Fankuchen I. and Banks E., *Acta Cryst.* **6** (1953) 67-70.
39. Vallino M. and Mazza D., in *Proceedings of the first National Meeting on Engineering Materials, ASMI* (1983) Milano, Italy, 387.
40. Belous A.G., Novitskaya G.N., Polyanetskaya S.V. and Gornikov Y.I., *Russian J. Inorg. Chem.* **32** (1987) 156.
41. Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H. and Wakihara M., *Solid State Commun.* **86** (1993) 689-693.
42. Bohnke O., Emery J., Fourquet J.-L. and Badot J.-C., *Recent Res. Devel. Solid State Ionics* **1** (2003) 47-86.
43. Stramare S., Thangadurai V. and Weppner W., *Chem. Mater.* **15** (2003) 3974-3990.
44. Kawai H. and Kuwano J., *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) L78-L79.
45. Robertson A.D., Garcia-Martin S., Coats A. and West A.R., *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1405-1412.
46. Ibarra J., Varez A., Leon C., Santamaria J., M.Torres-Martinez L. and Sanz J., *Solid State Ionics* **134** (2000) 219-228.

47. Inaguma Y., Katsumata T. and Itoh M., in *Proceedings of the International Workshop on LLTO* (2001) Le Mans, France, 4.
48. Inaguma Y., Katsumata T., Itoh M. and Morii Y., *J. Solid State Chem.* **166** (2002) 67-72.
49. Yashima M., Itoh M., Inaguma Y. and Morii Y., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3491-3495.
50. Fourquet J.-L., Duroy H. and Crosnier-Lopez M.P., *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 283-294.
51. Inaguma Y., Yu J., Shan Y.J., Itoh M. and Nakamura T., *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L8-L11.
52. Inaguma Y. and Itoh M., *Solid State Ionics* **86/88** (1996) 257-260.
53. Katsumata T., Matsui Y., Inaguma Y. and Itoh M., *Solid State Ionics* **86/88** (1996) 165-169.
54. Bohnke O., Bohnke C. and Fourquet J.L., *Solid State Ionics* **91** (1996) 21-31.
55. Leon C., Lucia M.L., Santamaria J., Paris M.A., Sanz J. and Varez A., *Phys. Rev. B* **54** (1996) 184-189.
56. Leon C., Santamaria J., Paris M.A., Sanz J., Ibarra J. and Torres L.M., *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5302-5305.
57. Inaguma Y., Yu J., Katsumata T. and Itoh M., *J. Ceram. Soc. Japon* **105** (1997) 548.
58. Lee J.S., Yoo K.S., Kim T.S. and Jung H.J., *Solid State Ionics* **98** (1997) 15-26.
59. Inaguma Y., Matsui Y., Yu J., Shan Y.J., Nakamura T. and Itoh M., *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 843-852.
60. Buvanesh N.S.P., Bohnke O., Duroy H., Crosnier-Lopez M.P., Emery J. and Fourquet J.-L., *Mater. Res. Bull.* **33** (1998) 1681-1691.
61. Harada Y., Ishigaki T., Kawai H. and Kuwano J., *Solid State Ionics* **108** (1998) 407-413.
62. Ruiz A.I., Lopez M.L., Veiga M.L. and Pico C., *Solid State Ionics* **112** (1998) 291-297.
63. Harada Y., Watanabe H., Kuwano J. and Saito Y., *J. Power Sources* **81/82** (1999) 777-781.
64. Harada Y., Hirakoso Y., Kawai H. and Kuwano J., *Solid State Ionics* **121** (1999) 245-251.
65. Hirakoso Y., Harada Y., Kuwano J., Saito Y., Ishikawa Y. and Eguchi T., *Key Eng. Mater.* **169/170** (1999) 209.
66. Ngai K.L. and Leon C., *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9396-9405.
67. Ivanov-Schitz A.K., Kireev V.V. and Chaban N.G., *Solid State Ionics* **136/137** (2000) 501-504.
68. Paris M.A., Sanz J., Leon C., Santamaria J., Ibarra J. and Varez A., *Chem. Mater.* **12** (2000) 1694-1701.
69. Ban C.W. and Choi G.M., *Solid State Ionics* **140** (2001) 285.
70. Leon C., Rivera A., Varez A., Sanz J., Santamaria J. and Ngai K.L., *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1279-1282.
71. Rivera A., Varez A., Sanz J., Santamaria J. and Leon C., *J. Alloys Comp.* **323/324** (2001) 545-548.
72. Chen L. and Amine K., *Solid State Ionics* **144** (2001) 51-57.
73. Mazza D., Ronchetti S., Bohnké O., Duroy H. and Fourquet J.-L., *Solid State Ionics* **149** (2002) 81-88.
74. Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L., Ronchetti S. and Mazza D., *Solid State Ionics* **149** (2002) 217-226.
75. Bohnke O., Emery J. and Fourquet J.-L., *Solid State Ionics* **158** (2003) 119-132.
76. Nairn K.M., Forsyth M., Greville M., MacFarlane D.R. and Smith M.E., *Solid State Ionics* **86** (1996) 1397-1702.
77. Pham Q.N., *Eude d'une nouvelle phase de type perovskite  $Li_{2x}Ca_{0.5-x}TaO_3$* , Master II (2003) Le Mans, France.
78. Pham Q.N., Bohnke C., Emery J., Bohnke O., Le Berre F., Crosnier-Lopez M.-P., Fourquet J.-L. and Florian P., *Solid State Ionics* **176** (2005) 495-504.
79. Chandler C.D., Roger C. and Hampden-Smith M.J., *Chem. Rev.* **93** (1993) 1205-1241.
80. Kakihana M., Arima M., Nakamura Y., Yashima M. and Yoshimura M., *Chem. Mater.* **11** (1999) 438-450.
81. Kakihana M. and Yoshimura M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 1427-1443.
82. Vijayakumar M., Inaguma Y., Mashiko W., Crosnier-Lopez M.P. and Bohnke C., *Chem. Mater.* **16** (2004) 2719-2724.
83. Pham Q.N., Vijayakumar M., Bohnke C. and Bohnke O., *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1915-1924.
84. Pham Q.N., Crosnier-Lopez M.-P., Le Berre F., Fauth F. and Fourquet J.-L., *Solid State Sciences* **6** (2004) 923-929.
85. Brese N.E. and O'Keeffe M., *Acta Cryst. B* **47** (1991) 192-197.
86. Shannon R.D., *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
87. Crosnier-Lopez M.P., Duroy H., Calage Y., Greneche J.M. and Fourquet J.L., *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 651-671.
88. Vegas A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbert J.M. and Alario-Franco M.A., *Acta Cryst. B* **42** (1986) 167-172.
89. Labeau M., Grey I.E., Joubert J.C., Vincent H. and Alario-Franco M.A., *Acta Cryst. A* **38** (1982) 753-761.
90. Gonzalez-Calbet J.M., Parras M., Vallet-Regi M. and Grenier J.C., *J. Solid State Chem.* **92** (1991) 110-115.
91. Liu C.C. and Zhang Z.-R., *Selective Electrode Rev.* **14** (1992) 147-167.
92. Howard C.J. and Zhang Z., *Acta Cryst. B* **60** (2004) 249-251.
93. Howard C.J. and Stokes H.T., *Acta Cryst. B* **60** (2004) 674-684.
94. Werner P.E., Erikson L. and Westdhal M., *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 367-370.
95. Le Bail A., *Powder Diffraction* **19** (2004) 249-254.
96. Macdonald D.D., *Application of electrochemical impedance spectroscopy in electrochemistry and corrosion science*, Varma R. and Selman J.R. (1991) John Wiley & Sons Inc., New York, USA.

97. Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems* (1987) John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
98. Johnson D., "ZView software" (2005) 2.8d, Scribner Associates, Inc.
99. Bohnké O., Badot J.-C. and Emery J., *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 7571-7584.
100. Chinaro E., Jurado J.R., Figueiredo F.M. and Frade J.R., *Solid State Ionics* **160** (2003) 161-168.
101. Macdonald J.R., *Solid State Ionics* **58** (1992) 97-107.
102. Verkerk M.J., Middelhuis B.J. and Burggraaf A.J., *Solid State Ionics* **6** (1982) 159-170.
103. van Dick T. and Burggraaf A.J., *Phys. Stat. Sol. A* **63** (1981) 229-240.
104. Massiot D., "dm2003 program" (2003) Orléans, France.
105. Massiot D. et al., *Magn. Res. Chem.* **40** (2002) 70-76.
106. Inaguma Y., Chen L., Itoh M. and Nakamura T., *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 196-202.
107. Itoh M., Inaguma Y., Jung W.-H., Chen L. and Nakamura T., *Solid State Ionics* **70-71** (1994) 203-207.
108. Oguni M., Inaguma Y., Itoh M. and Nakamura T., *Solid State Commun.* **91** (1994) 627-630.
109. Inaguma Y., Matsui Y., Shan Y.-J., Itoh M. and Nakamura T., *Solid State Ionics* **79** (1995) 91-97.
110. Thangadurai V., Shukla A.K. and Gopalakrishnan J., *Chem. Mater.* **11** (1999) 835-839.
111. Sebastian L. and Gopalakrishnan J., *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 433-441.
112. Thangadurai V. and Weppner W., *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) H1-H6.
113. Inaguma Y., Seo A. and Katsumata T., *Solid State Ionics* **174** (2004) 19-26.
114. Feger C.R. and Ziebarth R.P., *Chem. Mater.* **5** (1995) 373-378.
115. Ruiz A.I., Lopez M.L., Veiga M.L. and Pico C., *Int. J. Inorg. Mater.* **1** (1999) 193-200.
116. Ruiz A.I., Lopez M.L., Pico C. and Veiga M.L., *J. Solid State Chem.* **163** (2002) 472-478.
117. Ruiz A.I., Lopez M.L., Pico C. and Veiga M.L., *Chem. Mater.* **17** (2005) 1391-1397.
118. Snyder R.L., Fiala J. and Bunge H.J., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (1999) University Press, IUCr/Oxford.
119. Mittemeijer E.J. and Scardi P., *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* (2004) Springer, Berlin, Germany.
120. Langford J.L., Boulton A., Auffrédic J.P. and Louër D., *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 22-33.





# Chapitre III

Fabrication du matériau sensible au pH à partir  
de la LLTO

Caractérisation des capteurs de pH



Dans la famille  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , la composition  $x = 0.10$  possède la meilleure conductivité ionique ( $\sigma_{\text{dc}} = 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1, 2]. Les travaux qui suivent porteront principalement sur cette composition particulière de la solution solide. En effet, il y a généralement une corrélation entre les propriétés du capteur et la conductivité ionique pour une même famille. Il a été montré qu'avec les membranes sélectives NASICON [3], la meilleure sensibilité et le minimum d'interférence sont obtenus avec la composition de conductivité maximale.

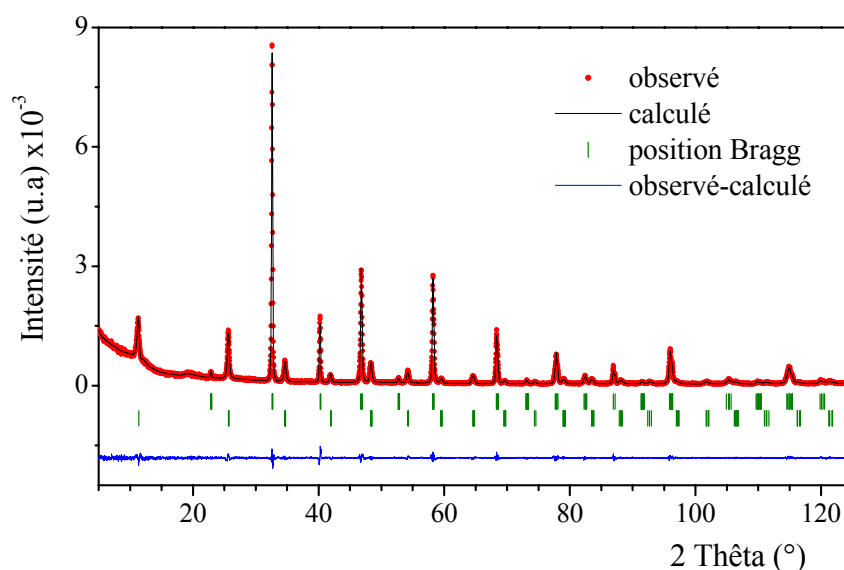
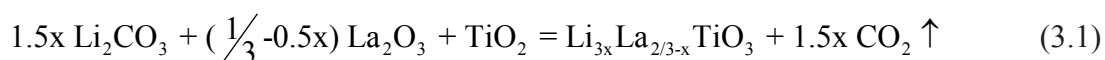
## I. Optimisation des paramètres importants pour la fabrication des électrodes pH

Il a été montré clairement que si le matériau ne subit pas 2 étapes de broyage et de frittage, il ne répond pas au pH en milieu aqueux. Suite aux travaux antérieurs, les conditions restent encore à optimiser afin d'évaluer leur impact sur la sensibilité du capteur au pH et avant d'envisager des études approfondies concernant la compréhension du mécanisme de fonctionnement des électrodes céramiques LLTO.

### 1.1. Etapes de la fabrication d'un capteur pH céramique

#### 1.1.1. Synthèse de la poudre LLTO

Le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  a été synthétisé par chimie du solide classique à haute température (méthode SSR) [4]. Les produits de départ sont mélangés dans un mortier et mis sous forme de pastilles. Ces pastilles sont ensuite chauffées à  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h, après un palier de 4 h à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  pour décomposer les carbonates. Après broyage et repastillage, deux autres recuits à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  de 12 h sont réalisés afin d'obtenir un produit pur.



**Figure III - 1.** Diffractogrammes de Rayons X, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de la phase LLTO synthétisée par chimie du solide classique.

### Chapitre III

La diffraction des Rayons X (DRX) a été utilisée pour contrôler la synthèse. A l'aide du programme FullProf<sup>[5]</sup>, l'affinement de Rietveld<sup>[6]</sup> a été effectué dans le but de vérifier la structure cristallographique et la composition du matériau obtenu. En utilisant le groupe d'espace *P4/mmm*, avec deux "phases" comme décrit précédemment<sup>[4]</sup>, le résultat a été satisfaisant. La Figure III - 1 montre un affinement typique des diffractogrammes sur poudre des produits LLTO synthétisés. Une phase cristallisée pure a été obtenue, avec les paramètres de maille:  $a = b = 3.8754(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7719(6) \text{ \AA}$ ; et les facteurs de reliabilité  $R_p = 14.4 \%$ ,  $R_{wp} = 14.6 \%$ .

#### **1.1.2. Broyage planétaire**

Le but essentiel du broyage est de réduire et d'homogénéiser, par voie mécanique, la taille des grains constituant les poudres cristallines. Ces poudres broyées permettent de fabriquer des pastilles de haute compacité, nécessaires pour l'application dans des capteurs potentiométriques. La taille et l'homogénéité des poudres influencent souvent le mécanisme de frittage et la morphologie des membranes frittées<sup>[7, 8]</sup>.

Le broyage planétaire (Annexe I) a été réalisé dans l'éthanol, ce qui permet une meilleure dispersion et une bonne homogénéité de la poudre pendant le broyage. Une quantité de 1.2 g est introduite dans chaque jarre. Des séquences de broyage (15 minutes) et de pauses successives (5 minutes) ont été choisies pour éviter l'échauffement du système. Une fois la séquence de broyage achevée, le contenu des jarres est récupéré dans un petit cristalliseur et placé à l'étuve à 100 °C pour éliminer l'alcool. La poudre sèche est ensuite chauffée à 700 °C pendant 30 minutes pour éliminer les espèces produites par l'oxydation de l'alcool.

#### **1.1.3. Frittage**

Après le procédé de broyage planétaire, la poudre obtenue est mise sous forme de pastilles (généralement de 5 mm de diamètre) dans un moule en acier par pressage uniaxial (~ 470 MPa) suivi d'un pressage isostatique (~ 500 MPa) (Annexe I). Ce dernier a pour effet de densifier les pastilles cylindriques et d'éviter les contraintes mécaniques dues au pressage uniaxial. Une compacité d'environ 70 % est obtenue.

L'étape suivante est un traitement thermique (frittage). Au cours de la cuisson, la pièce se consolide en gardant sa forme, sa porosité diminue jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver sa tenue mécanique, la pastille ne doit pas atteindre son point de fusion. On peut donc, en première approche, définir le frittage comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un matériau dispersé, sans fusion totale de celui-ci. Cette consolidation est le plus souvent accompagnée d'une augmentation de la densité, qui se traduit par un retrait volumique, et par un grossissement des grains.

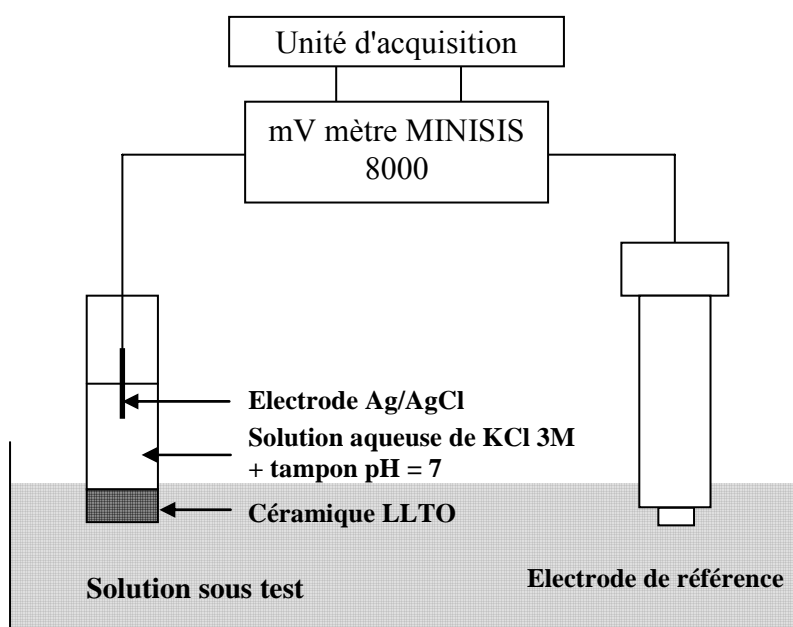
A la suite des plans d'expériences de Cl. Bohnke <sup>[9, 10]</sup>, nous avons pris, dans un premier temps, les conditions de frittage suivantes: 1200 °C pendant 8 h, avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup> pour évaluer l'influence du broyage.

#### 1.1.4. Préparation des électrodes et montage de mesure potentiométrique

Les pastilles denses non poreuses sont fixées à l'extrémité de tubes de verre avec une colle Araldite à deux composants. Après séchage pendant une nuit, un courant d'air comprimé est envoyé dans le tube pour s'assurer de l'étanchéité de l'ensemble. Le montage expérimental des mesures potentiométriques est décrit sur le schéma 1. La référence interne est liquide et constituée de Ag/AgCl en contact avec une solution de KCl 3 mole.L<sup>-1</sup>, à pH 7. La référence externe est une électrode commerciale Radiometer RED ROD. Les électrodes sont testées dans des solutions tampon commerciales (CARLO ERBA) (pH 4, 7 et 10), une solutions d'acide nitrique (pH 1.25) et une solution d'hydroxyde de sodium (pH 11.25). Dans certains cas, des solutions tampons à pH intermédiaires (4 - 10) sont préparées à partir de solutions de phosphate et hydrogenophosphate <sup>[11]</sup>. La chaîne électrochimique que nous avons utilisée peut être décrite par la séquence suivante:



**Schéma 1.** Cellule électrochimique expérimentale.



Suite aux travaux de Cl. Bohnke, nous avons pu identifier les paramètres importants intervenant dans la fabrication du matériau sensible aux variations de pH en solution aqueuse. Certaines conditions ont été déjà bien déterminées grâce aux plans de criblage et d'expériences. Il en reste pourtant quelques autres à optimiser. Ce sont:

❖ Pour le broyage:

- Le temps de broyage.
- La vitesse de broyage.

❖ Pour le frittage:

- La vitesse de montée en température.
- La température et le temps: déterminés par l'étude dilatométrique.

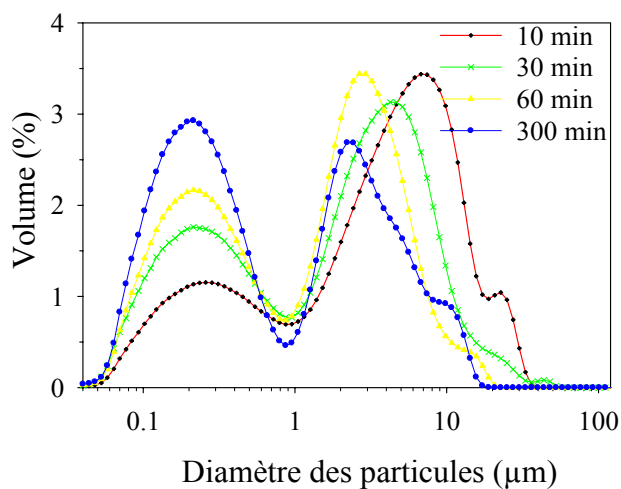
Nous allons étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur la sensibilité de nos capteurs.

## 1.2. Influence du processus de broyage

### 1.2.1. Influence du temps de broyage

L'influence du temps de broyage (de 10 à 300 minutes, à une même vitesse de broyage de 400 tours par minute (tpm)) a été étudiée par granulométrie pour évaluer la taille des grains et des agrégats de la poudre avant frittage, par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse élémentaire EDX pour comparer la morphologie et analyser les éléments présents à la surface des échantillons obtenus après frittage et finalement par mesure potentiométrique pour évaluer la sensibilité du capteur au pH. L'objectif de ces travaux est toujours d'obtenir une sensibilité élevée au pH ainsi qu'une bonne reproductibilité.

**Figure III - 2.** Courbes granulométriques des poudres broyées à différentes durées, pour une même vitesse de broyage de 400 tpm.

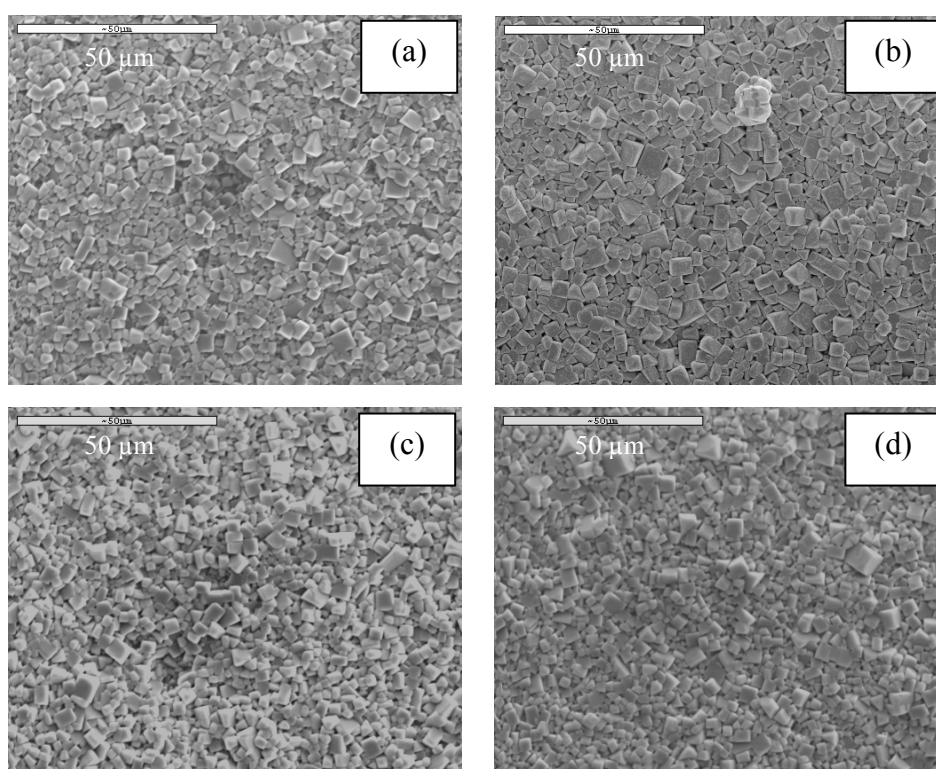


Après le broyage planétaire, une étude de granulométrie a été faite pour étudier la taille des particules LLTO. La Figure III - 2 montre les courbes de granulométrie obtenues après application in situ d'ultrasons (20 W, 60 secondes). Nous constatons qu'il y a toujours deux grandes populations de taille en présence: la première, se trouvant vers des tailles moyennes aux alentours de 200 nm, est attribuée aux particules LLTO; et la deuxième, de taille plus grande (environ 10 µm) est probablement constituée d'agrégats. Ces agrégats, qui subsistent après

l'application d'ultrasons, sont très certainement des agrégats "durs". Leur présence peut influencer le mécanisme de frittage de la céramique<sup>[12, 13]</sup>.

De plus, nous observons que plus le temps de broyage est long, plus la poudre obtenue contient de petites particules et plus la taille moyenne et la proportion d'agrégats durs sont faibles.

L'absence d'impuretés venant du processus de broyage est contrôlée par DRX. Même après 300 minutes de broyage, aucune trace de  $ZrO_2$  n'a été observée. Ces poudres initiales de tailles de grains différentes sont ensuite mises sous forme de pastilles, puis frittées à 1200 °C pendant 8 h avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>. La Figure III - 3 montre des micrographies MEB de ces échantillons. Globalement, il n'y pas de différence importante de morphologie des échantillons. Cependant, quand on compare attentivement les photos MEB, on s'aperçoit que les temps de broyage courts (10 minutes, Figure III - 3a) ou longs (300 minutes, Figure III - 3d) produisent une plus grande dispersion de la taille des grains. Ces faits sont tout à fait cohérents avec les résultats de granulométrie: le temps de broyage ne diminue pas la taille des grains mais modifie la distribution des tailles.

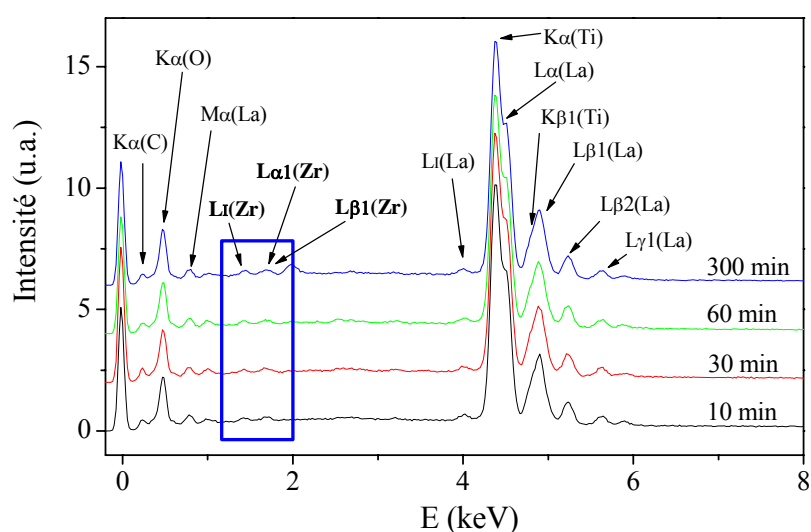


**Figure III - 3.** Clichés MEB. Influence du temps de broyage: (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min, et (d) 300 min (vitesse de broyage de 400 tpm). Conditions de frittage: 5 °C.min<sup>-1</sup>, 1200 °C-8 h.

L'analyse EDX nous a permis d'une part de confirmer la stoechiométrie des éléments et d'autre part, de mettre en évidence la présence d'une très petite quantité de pollution au zirconium (Tableau III - 1). Quant à l'analyse des éléments "lourds" du composé LLTO, le



rapport atomique Ti/La est proche de sa valeur théorique (1.75). Un léger excès de La a été observé. Ce résultat est en bon accord avec les études XPS, présentées dans le paragraphe 3.1 du chapitre V. Les pics correspondant aux raies L $\alpha$ 1 et L $\beta$ 1 du zirconium sont repérables sur la Figure III - 4. On observe qu'un temps de broyage très long (300 minutes) conduit à une quantité maximum d'impuretés. Cependant, elle est tellement petite (0.53 % atomique pour une durée de 300 minutes de broyage) telle que la DRX ne nous permet pas de la détecter. Pour un broyage de 30 minutes à la vitesse de 400 tpm, j'ai relevé une pollution au zirconium de 0.16 % atomique. En outre, j'ai également effectué des analyses de fluorescence pour vérifier la pollution au zirconium. Une tension d'accélération plus grande permet de regarder, avec plus de précision, les raies K $\alpha$  (~ 15.8 keV) et K $\beta$  (~ 17.7 keV) de Zr. De très faibles signaux ont été détectés, confirmant le résultat d'analyse EDX.



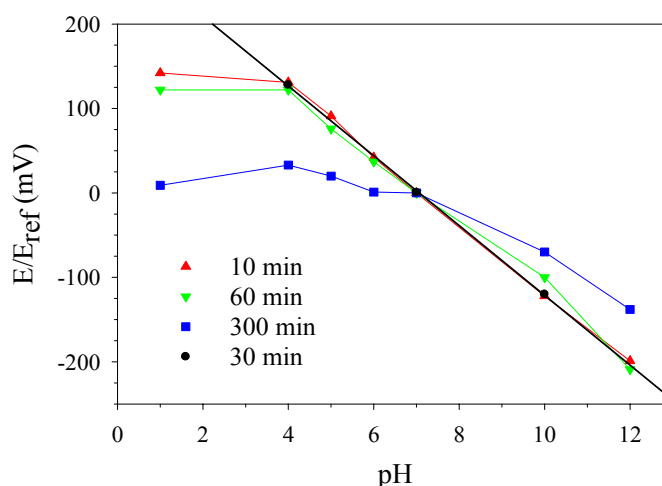
**Figure III - 4.** Spectres EDX des échantillons broyés à différentes durées, pour une même vitesse de broyage de 400 tpm. Conditions de frittage: 5 °C.min<sup>-1</sup>, 1200 °C-8 h.

**Tableau III - 1.** Analyse quantitative EDX (en pourcentage atomique) des échantillons broyés à différentes durées, même vitesse de 400 tpm. Conditions de frittage: 5 °C.min<sup>-1</sup>, 1200 °C-8 h.

Conditions de broyage	% Ti	% Zr	% La	% O	Rapport Ti/La
400 tpm; <b>10 min</b>	19.82	<b>0.13</b>	11.93	68.12	1.66
400 tpm; <b>30 min</b>	19.72	<b>0.16</b>	11.87	68.25	1.66
400 tpm; <b>60 min</b>	19.17	<b>0.27</b>	11.79	68.77	1.63
400 tpm; <b>300 min</b>	19.70	<b>0.53</b>	11.80	67.97	1.67

La Figure III - 5 montre l'influence du temps de broyage sur les mesures potentiométriques des capteurs. Un long broyage de 300 minutes conduit à un mauvais fonctionnement de la membrane céramique (sensibilité de 20.8 mV/pH, dans la gamme de pH de 4 à 12). Cela est expliqué par la formation, au cours du broyage, d'une partie amorphe coexistant avec une grande

partie des agrégats durs et peut-être par la pollution maximale au zirconium. En accord avec les études précédentes, un temps de broyage moyen de 30 minutes donne une sensibilité maximum au capteur ( $\sim 41.3$  mV/pH, dans la gamme de pH de 4 à 12).



**Figure III - 5.** Mesure potentiométrique. Influence du temps de broyage, même vitesse de broyage de 400 tpm. Conditions de frittage:  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -8 h.

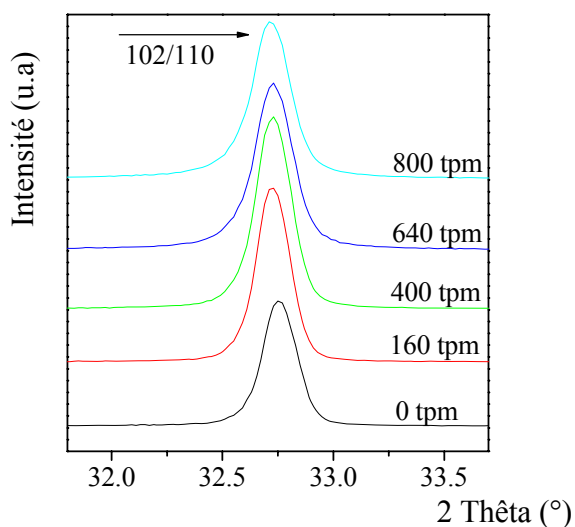
Une durée de broyage élevée favorise la formation de grains isolés au détriment des agrégats durs. Elle tend donc à homogénéiser la taille des particules, à augmenter la quantité d'impureté provenant des jarres et des billes, cette quantité restant cependant dans les proportions très faibles et indétectables par DRX. Cependant, une teneur de  $\sim 0.5$  % de pollution au zirconium, correspondant à 300 minutes de broyage, semble déjà perturber la sensibilité du capteur au pH. Lorsque la durée de broyage n'excède pas 60 minutes, elle a peu d'influence sur la sensibilité du capteur au pH ( $\sim 41.3$  mV/pH). Nous avons donc pris un temps de broyage de 30 minutes comme condition optimale pour la suite des études.

### 1.2.2. Influence de la vitesse de broyage

L'influence de la vitesse de broyage (de 160 à 800 tpm, avec une même durée de broyage de 30 minutes) a été étudiée par granulométrie pour évaluer la taille des grains et des agrégats de la poudre avant frittage, par MEB et analyse EDX pour comparer la morphologie et analyser les éléments présents à la surface des échantillons obtenus après frittage. La compacité des pastilles frittées a été mesurée. Enfin, les mesures potentiométriques ont été réalisées pour évaluer la sensibilité du capteur au pH.

La microstructure des poudres après broyage est comparée par DRX car la taille des particules influence la largeur des pics de diffraction. On constate que la vitesse de broyage influence très peu la taille moyenne des particules, comme le montre les pics de diffraction

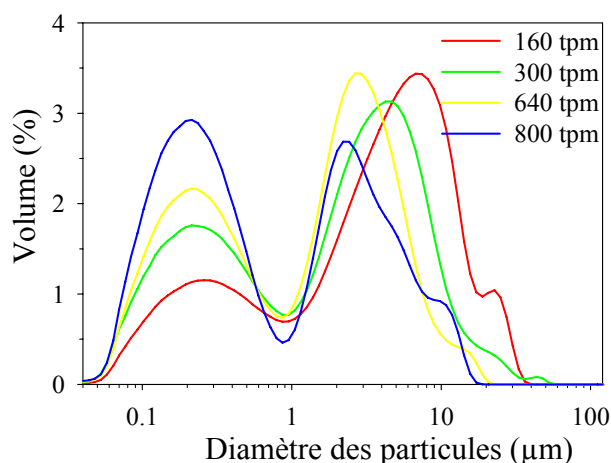
110/102 de la Figure III - 6. En outre, quelle que soit la vitesse de broyage, la présence d'impuretés n'est pas détectable, dans la limite de détection de la DRX.



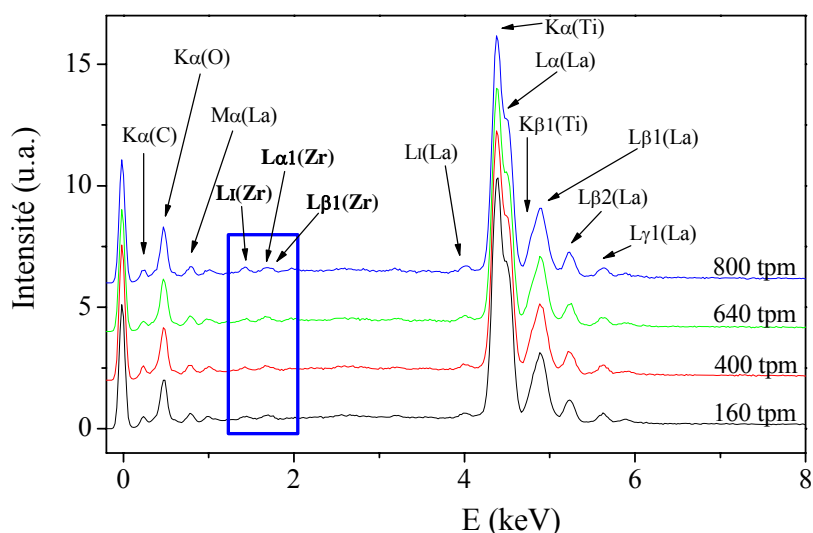
**Figure III - 6.** Etude DRX de l'influence de la vitesse de broyage, même durée de 30 minutes.

L'étude granulométrique montre toujours l'existence de deux populations. On constate la même influence de la vitesse de broyage que celle du temps de broyage: si la vitesse de broyage est importante, la population des particules augmente sans changer la taille moyenne, comme montré sur la Figure III - 7 suivante:

**Figure III - 7.** Courbes granulométriques des poudres broyées à différentes vitesses de broyage, pour même durée de broyage de 30 minutes.



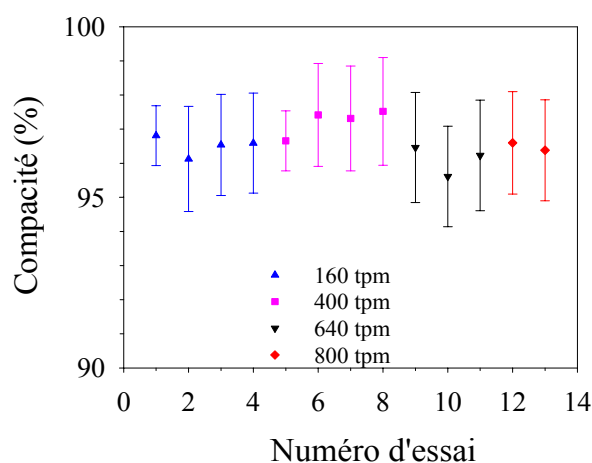
Les poudres broyées sont ensuite frittées, sous forme de pastilles, à des conditions identiques. L'analyse EDX nous a permis d'une part de confirmer la stoechiométrie des éléments (Tableau III - 2) et d'autre part, de mettre en évidence la présence d'une très faible pollution au zirconium. Des pics correspondants aux raies L $\alpha$ 1, L $\alpha$ 2 et L $\beta$ 1 du zirconium sont repérables sur la Figure III - 8. On observe qu'une grande vitesse de broyage (800 tpm) conduit à une quantité maximum d'impuretés. Cependant, elle est tellement petite (0.48 % atomique pour une vitesse maximale de 800 tpm de broyage) telle que la DRX ne nous permet pas de la détecter.



**Figure III - 8.** Spectres EDX des échantillons broyés à différentes vitesses, avec même durée de broyage de 30 minutes. Conditions de frittage:  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -8 h.

**Tableau III - 2.** Analyse quantitative EDX (en pourcentage atomique) des échantillons broyés à différentes vitesses, même durée de 30 minutes. Conditions de frittage:  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -8 h.

Conditions de broyage	% Ti	% Zr	% La	% O	Rapport Ti/La
<b>160 tpm; 30 min</b>	19.85	<b>0.13</b>	11.70	68.32	1.70
<b>400 tpm; 30 min</b>	19.72	<b>0.16</b>	11.87	68.25	1.66
<b>640 tpm; 30 min</b>	19.70	<b>0.28</b>	11.49	68.53	1.71
<b>800 tpm; 30 min</b>	19.02	<b>0.48</b>	11.76	68.74	1.62



**Figure III - 9.** Mesure de compacité. Influence de la vitesse de broyage (même durée de broyage de 30 minutes). Conditions de frittage:  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -8 h.

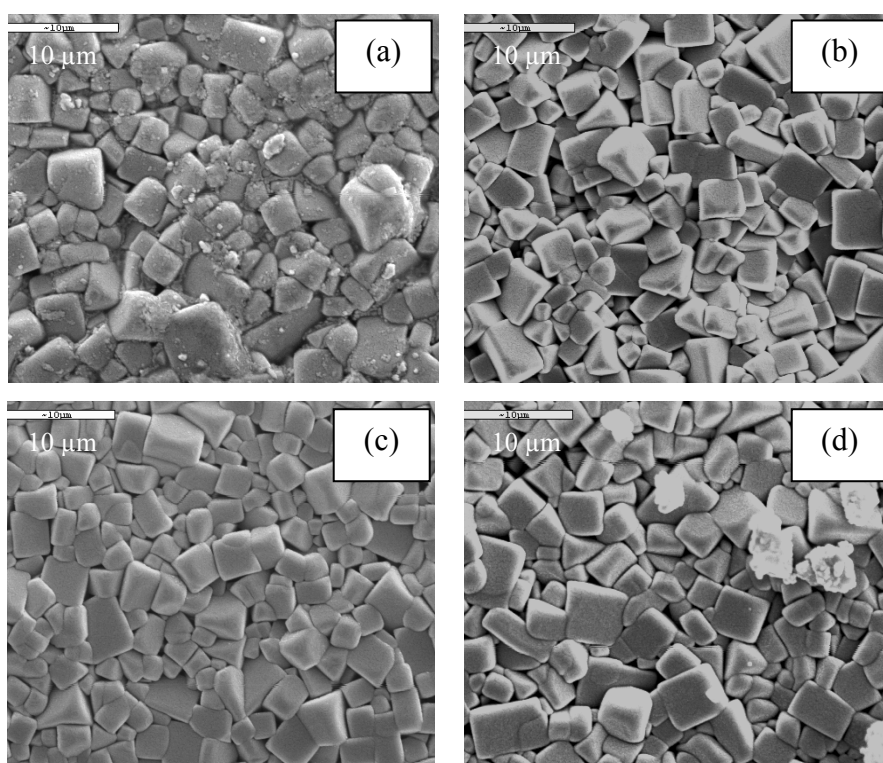
La Figure III - 9 montre l'étude de la compacité des pastilles obtenues après le frittage (expression (3.2), la densité volumique théorique est calculée en utilisant les paramètres de maille déterminés par DRX). On constate qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les

### Chapitre III

échantillons. Tous les échantillons ont une compacité de l'ordre de  $97 \pm 1 \%$ , ce qui confirme un frittage correct.

$$\text{Compacité} = \frac{d_{\text{calcul}}}{d_{\text{théorique}}} = \left(\frac{m}{V}\right) \times \frac{1}{d_{\text{théorique}}} = \left(\frac{m}{l(\pi.r^2)}\right) \times \frac{1}{d_{\text{théorique}}} \quad (d_{\text{théorique}} = 5.026 \text{ g.cm}^{-1}) \quad (3.2)$$

La Figure III - 10 montre la morphologie des pastilles broyées à différentes vitesses. A faible vitesse, le traitement thermique de la poudre broyée conduit à une grande dispersion de la taille des grains. Leur forme est assez "ronde" (Figure III - 10a). Quant aux vitesses moyennes (Figure III - 10b,c), les grains sont plus homogènes en taille et assez anguleux. Pour la vitesse la plus rapide (Figure III - 10d), une amorphisation, lors du broyage, peut influencer le frittage.

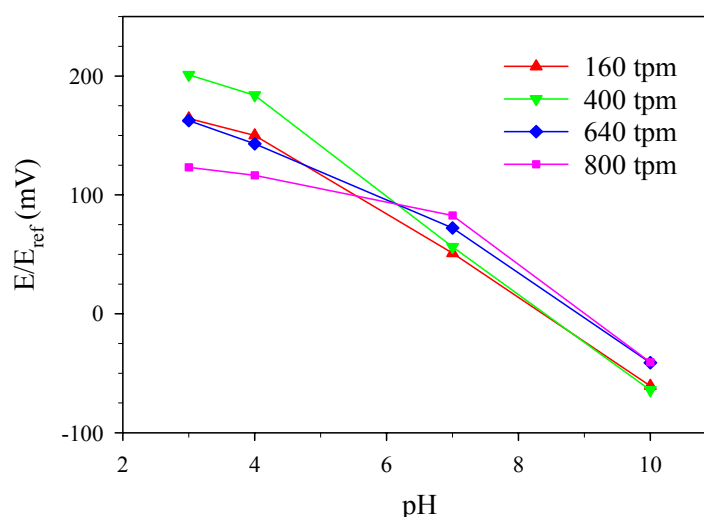


**Figure III - 10.** Influence de la vitesse de broyage: (a) 160 tpm, (b) 400 tpm, (c) 640 tpm, et (d) 800 tpm, même durée de 30 minutes. Conditions de frittage:  $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C-8 h}$ .

Les différentes techniques mises en jeu nous montrent que la vitesse de broyage influence peu la taille des particules mais plutôt la dispersion de celle-ci. Pendant le traitement thermique, cette inhomogénéité de taille initiale, ainsi que la proportion des agrégats durs feront la différence de morphologie et de propriété de joints de grains et de surface des grains des échantillons <sup>[12, 14]</sup>.

Sur la Figure III - 11, une différence de sensibilité des échantillons est clairement démontrée. Pour une grande vitesse de broyage (800 tpm), la sensibilité de la membrane céramique obtenue diminue ( $\sim 26 \text{ mV/pH}$ ). Il est possible de l'expliquer par la formation de produit amorphe quand

la vitesse de broyage est grande entraînant une mauvaise sensibilité au pH. D'autres possibilités résident dans la présence d'impureté au zirconium. Une teneur maximale de la pollution au zirconium (0.48 % atomique) est comparable à celle correspondant à un temps de broyage très long (d'où on observe également une diminution de sensibilité). En outre, quant à la vitesse de 160 tpm, la morphologie des grains est différente des autres et la sensibilité n'est pas bonne (sensibilité au pH de l'ordre de 35 mV/pH). Une vitesse de broyage moyenne favorise l'obtention d'échantillons ayant une meilleure réponse au pH (~ 42 mV/pH).



**Figure III - 11.** Mesure potentiométrique. Influence de la vitesse de broyage, pour même durée de broyage de 30 minutes. Conditions de frittage: 5 °C.min<sup>-1</sup>, 1200 °C-8 h.

On constate que comme pour la durée de broyage, l'augmentation de la vitesse tend à homogénéiser la taille des particules et favorise la formation de particules isolées au détriment des agrégats "durs". Elle tend également à augmenter la quantité d'impuretés qui reste cependant dans les proportions très faibles et indétectables par DRX. Cependant, une teneur de ~ 0.48 % de pollution au zirconium, correspondante à une vitesse de broyage de 800 tpm, pourrait déjà perturber la sensibilité du capteur au pH. Une vitesse moyenne (i.e. 400 tpm) donne une réponse linéaire dans une large gamme de pH et avec une grande sensibilité. Il semble que pendant le traitement thermique, l'inhomogénéité de taille des poudres initiales, ainsi que la proportion des agrégats "durs" feront la différence de morphologie et de propriété de joints de grains et de surface des grains des échantillons.

### 1.3. Influence du processus de frittage

#### 1.3.1. Analyse dilatométrique

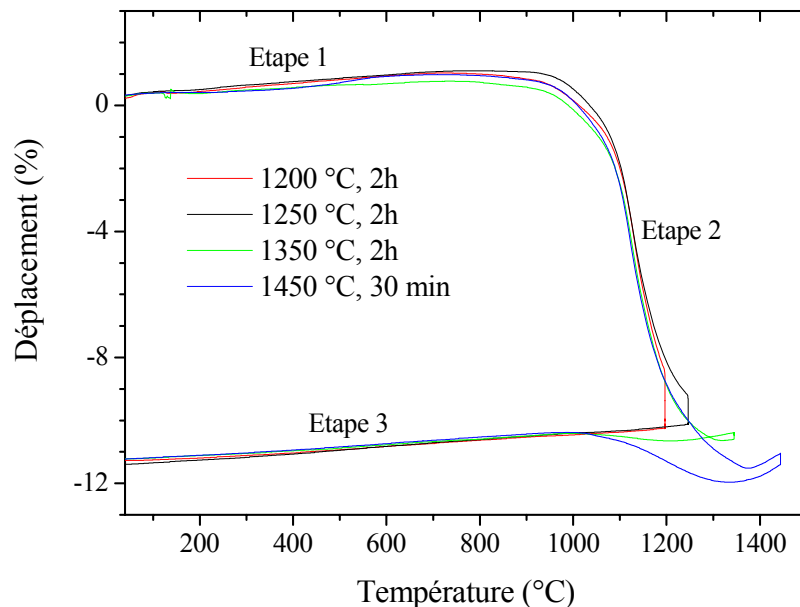
Lors des études précédentes, nous avons pu déterminer les conditions optimales pour l'étape de broyage: une durée de 30 minutes et une vitesse de 400 tpm. Nous avons ensuite effectué des mesures dilatométriques pour connaître l'évolution de la compacité des membranes lors du

traitement thermique. La poudre broyée a été donc mise sous forme de pastilles et compactée au pressage uniaxial suivi par un autre pressage isostatique. Les mesures de dilatométrie ont été effectuées avec un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16.

L'analyse dilatométrique permet d'enregistrer, en continu, la variation relative de longueur d'une pastille que l'on monte progressivement en température, puis que l'on maintient en palier thermique. Elle fait apparaître les trois phénomènes principaux suivants <sup>[12]</sup>:

1. Une augmentation de volume de l'échantillon sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante.
2. Un retrait important de l'échantillon: édification des liaisons entre les grains en position définitive, élimination de la porosité ouverte, élimination de la porosité fermée et puis croissance des grains.
3. Une légère diminution du volume lorsque la température diminue, due à la rétractation de la céramique dense.

La Figure III - 12 montre les courbes dilatométriques enregistrées avec différentes températures maximales. Une correction des dilatations du système, en fonction de la température, a été effectuée sur les courbes. A l'aide de programme Setsoft 1.6, nous avons pu déterminer le coefficient de dilatation  $\alpha$ , en se basant sur la partie de descente en température (étape 3). Pour toutes ces courbes, nous avons observé en fait deux régimes linéaires: l'un dans la gamme de 50 - 380 °C, avec une valeur  $\alpha$  moyenne de l'ordre de  $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et l'autre dans la gamme de 400 - 900 °C, avec un  $\alpha$  moyen voisin de  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec des autres oxydes et proche de celle de verre pyrex ( $\alpha = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , pour la gamme 20 - 300 °C) <sup>[15]</sup>.



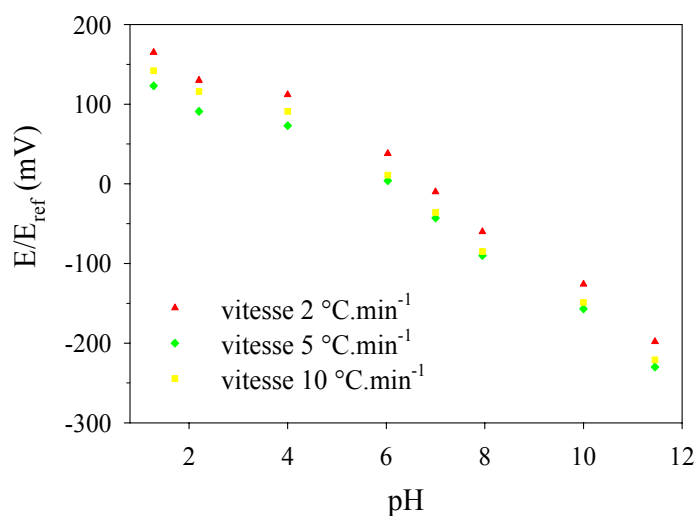
**Figure III - 12.** Courbes dilatométriques effectuées à différentes températures, avec une vitesse de montée en température de  $5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sous air.

Nous constatons que le frittage complet est obtenu vers 1385 °C sur la courbe dilatométrique enregistrée à 1450 °C, pendant 30 minutes, sans avoir à maintenir cette température. Cependant, un chauffage à 1200 °C, suivi d'un palier de 2 h à cette température, suffit pour obtenir un frittage comparable. Afin d'éviter de chauffer les échantillons à haute température et limiter la perte de lithium, j'ai décidé de traiter les échantillons à 1200 °C pendant 2 h.

### 1.3.2. Influence de la vitesse de montée en température

L'influence de la vitesse de montée en température (de 2 à 10 °C.min<sup>-1</sup>) a été réalisée sur des échantillons obtenus à partir de poudre LLTO broyée dans les conditions déterminées ci-dessus. Ces poudres sont compactées par pressage uniaxial puis isostatique sous forme d'une pastille de 5 mm de diamètre. L'influence a été évaluée par MEB et mesures potentiométriques.

La Figure III - 13 montre les mesures potentiométriques des échantillons obtenus en fonction de la vitesse de montée en température. Nous constatons qu'il n'y a pratiquement pas d'influence de la vitesse de montée en température (pente ~ 45 - 48 mV/pH). La sensibilité de ces échantillons est un peu plus grande que celle des échantillons frittés à 1200 °C pendant 8 h, avec une montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

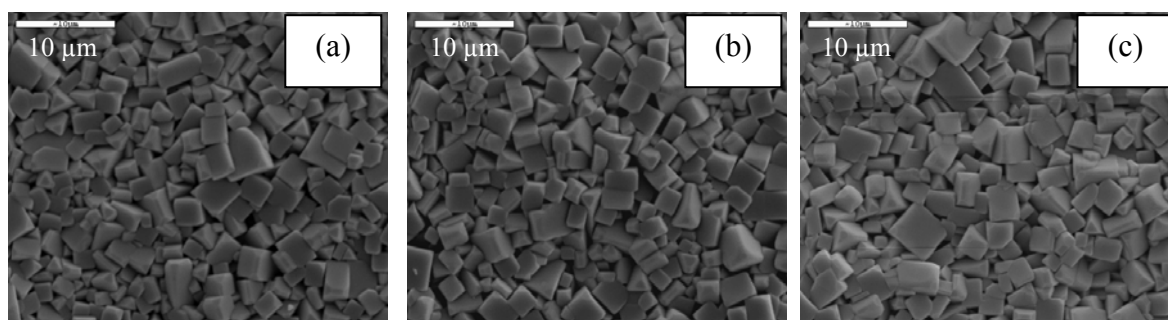


**Figure III - 13.** Mesure potentiométrique. Influence de la vitesse de montée en température.

Conditions de broyage: 400 tpm, 30 minutes. Conditions de frittage: 1200 °C-2 h.

Ce résultat est bien confirmé par les clichés MEB (Figure III - 14). Les morphologies des échantillons sont très semblables. Les grains sont toujours assez homogènes et anguleux. Cette apparence typique de morphologie (grains de taille moyenne de 2 - 4 μm, sous forme carrée) correspond généralement à une bonne réponse au pH.





**Figure III - 14.** Clichés MEB. Influence de la vitesse montée en température: (a) 2, (b) 5 et (c) 10 °C.min<sup>-1</sup>. Conditions de broyage: 400 tpm, 30 minutes. Conditions de frittage: 1200 °C-2 h.

Au cours de ce travail, les conditions optimales concernant les deux étapes "clé" de cette fabrication (broyage et frittage) ont été établies; ainsi j'ai bien amélioré la sensibilité des capteurs (45 - 48 mV/pH par rapport à ~ 40 mV/pH, la meilleure valeur rapportée par Cl. Bohnke). En complément des mesures potentiométriques, différentes techniques ont été utilisées pour étudier et évaluer l'influence des paramètres. Le broyage planétaire semble fortement influencer sur la sensibilité du capteur au pH. Un broyage de temps long (~ 300 minutes) et/ou à grande vitesse (800 tpm) entraîne une diminution importante de la sensibilité du capteur. Ceci est peut-être à cause de l'amorphisation de poudre après synthèse ou la pollution au zirconium (isolant) au cours de broyage. En résumé, pour que la membrane céramique possède la meilleure sensibilité au pH (~ 48 mV/pH), il faut traiter les poudres après synthèse de manière suivante: broyer cette poudre (broyage planétaire, à vitesse de 400 tpm, pendant 30 minutes), mettre en forme de pastilles et les fritter sous forme de pastilles (montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, 1200 °C, pendant 2 h).

## **II. Caractérisation des électrodes céramiques LLTO**

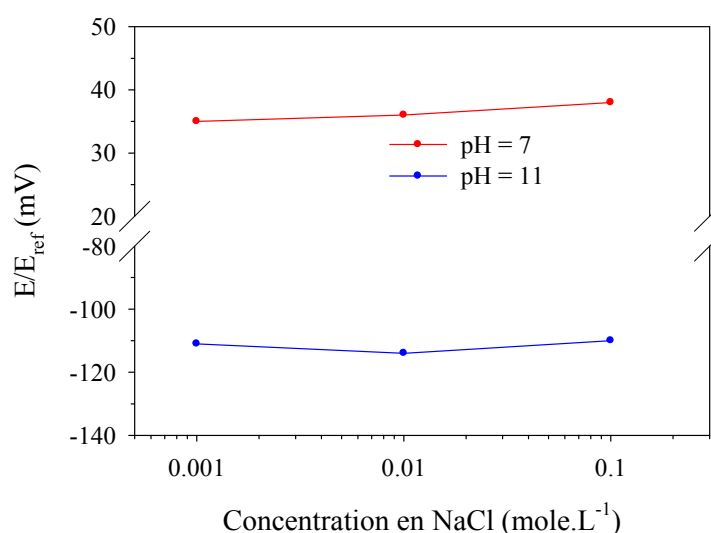
### **2.1. Influence des ions interférents**

Comme je l'ai signalé dans le chapitre I, consacré à l'étude bibliographique des capteurs potentiométriques, les électrodes sélectives sont très rarement spécifiques à une seule espèce chimique. Les matériaux de membrane qui les constituent sont généralement plus ou moins sensibles à d'autres éléments que celui détecté préférentiellement. Cela se traduit concrètement par la contribution de ces espèces dites "interférentes" à l'établissement du potentiel d'électrode. Pour étudier ce phénomène, la méthode des solutions mixtes a été choisie [16, 17]. Deux modes opératoires ont été utilisés: soit faire varier l'activité des ions interférents en gardant le pH (ions primaires), soit faire varier le pH en gardant l'activité des ions interférents constante.

Des travaux antérieurs ont montré que les ions Li<sup>+</sup> n'interfèrent pas dans la détection du pH des membranes céramiques LLTO. J'ai étudié l'interférence d'autres ions alcalins, comme Na<sup>+</sup>, ainsi que les ions halogénures, comme F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>. Pour ce type d'expériences, je ne peux pas utiliser des solutions standard commerciales de Carlo Erba, car elles contiennent des ions Na<sup>+</sup> pour l'intervalle de pH de 4 à 10. En plus, la force ionique varie d'une solution à l'autre. Une solution

tampon universelle <sup>[18]</sup> est alors préparée à partir de HNO<sub>3</sub> (0.1 mole.L<sup>-1</sup>, Carlo Erba), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.01 mole.L<sup>-1</sup>, Carlo Erba), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.01 mole.L<sup>-1</sup>, Carlo Erba), CH<sub>3</sub>COOH (0.01 mole.L<sup>-1</sup>, Carlo Erba). Le pH de cette solution est de 1.18. Afin d'ajuster le pH considéré dans l'intervalle de 1.18 à 10, une solution KOH (1 mole.L<sup>-1</sup>, Carlo Erba) est utilisée. Le pH est contrôlé par une électrode de verre. L'utilisation de l'électrolyte support a pour but d'assurer d'une part le pH et d'autre part la force ionique au sein de la solution étudiée (ce qui permet d'avoir un facteur d'activité constant pour l'ion considéré).

Pour étudier l'interférence des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, j'ai fait varier la concentration de ces espèces en gardant le pH du milieu constant. La Figure III - 15 montre clairement que ces ions n'interfèrent pas sur le fonctionnement de nos capteurs pH. Ce résultat est en accord avec l'étude de Cl. Bohnke <sup>[19]</sup> concernant l'insensibilité de ces électrodes vis-à-vis des ions Li<sup>+</sup>. Malgré la bonne conduction ionique de la membrane céramique LLTO, j'en conclus que les ions alcalins ne participent pas à l'établissement du potentiel d'équilibre de ces capteurs pH. Donc, l'échange ionique entre les deux phases solide/liquide ne se produit pas.



**Figure III - 15.** Réponse d'une électrode à membrane LLTO en fonction de la concentration de NaCl.

Quant aux ions F<sup>-</sup>, l'activité des ions F<sup>-</sup> est maintenue constante, égale à 10<sup>-2</sup> (mole.L<sup>-1</sup>) et le pH est varié. Le potentiel mesuré est ensuite comparé à celui obtenu en absence d'ions F<sup>-</sup>, à une valeur de pH donnée. Nous constatons qu'il n'y a pas de différence de potentiel d'équilibre mesuré entre ces deux ensembles de solutions. Le coefficient de sélectivité ( $K_{OH^-,F^-}^{pot}$ , voir paragraphe 2.5.2, chapitre I), calculé selon la recommandation d'IUPAC <sup>[17]</sup> est très petit, voire nul. On peut donc conclure que notre capteur de pH n'est pas influencé par les ions F<sup>-</sup> quelque soit le pH dans l'intervalle de 1.4 à 10.0. Ce résultat est très intéressant car on peut envisager

### Chapitre III

utiliser l'électrode à membrane céramique LLTO pour remplacer l'électrode de verre qui est attaquée par l'acide HF (dès  $10^{-5}$  mole.L<sup>-1</sup>).

#### 2.2. Temps de vieillissement

Un des inconvénients des électrodes de pH commercialisées actuellement réside dans leur conservation et leur étalonnage, par exemple, il faut garder l'électrode de verre au contact avec de l'eau et il faut la calibrer de temps en temps. J'ai donc testé nos électrodes céramiques LLTO. Après une prêmesure potentiométrique, l'électrode est laissée à l'air. Au bout d'un mois, nous avons effectué d'autres mesures de pH avec cette électrode. La Figure III - 16 montre que la courbe potentiométrique obtenue après un mois est pratiquement la même qu'auparavant. J'ai pu constater que sans conditions particulières de stockage, la durée de vie dépasse trois mois. Cette propriété est très intéressante dans le domaine industriel où on souhaite des manipulations les plus simples possibles avec des résultats reproductibles.

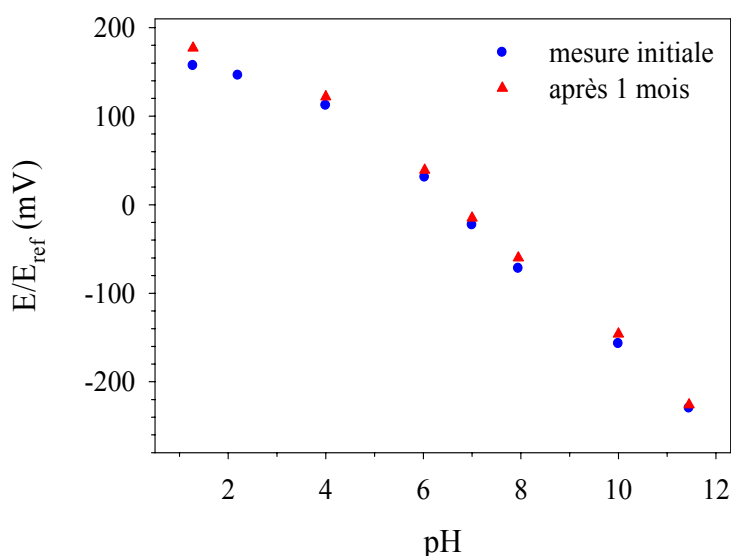
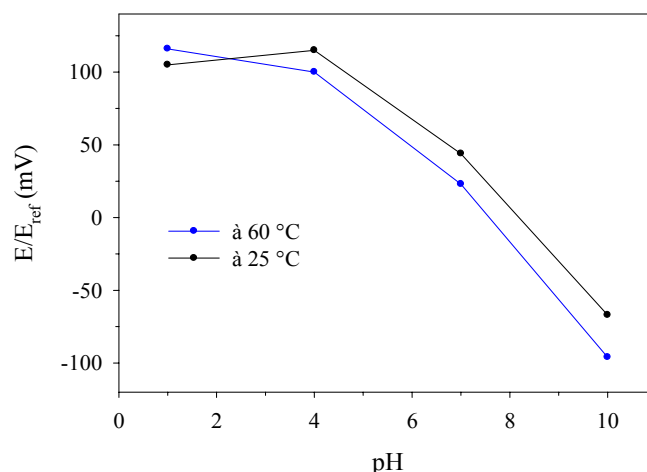


Figure III - 16. Mesure de vieillissement sur un mois.

#### 2.3. Réponse de pH en fonction de la température étudiée

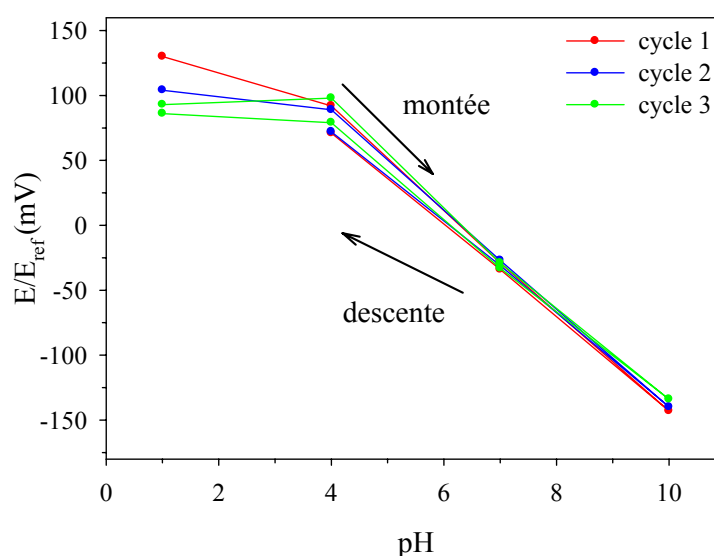
Nous avons étudié le fonctionnement des électrodes pH à différentes températures. La température a été contrôlée grâce à un thermostat Huber. Deux températures de 25 et 60 °C ont été choisies. Sur la Figure III - 17, on constate qu'il n'y a pas de différence de sensibilité (pente des courbes) dans l'intervalle de pH de 4 à 10. Cependant, les deux courbes potentiométriques se décalent l'une par rapport à l'autre. En tenant compte de cet écart dû à la température, on pourrait donc utiliser de telles électrodes pour mesurer le pH des milieux de température différente.



**Figure III - 17.** Réponse d'une électrode à membrane LLTO à des températures différentes.

#### 2.4. Phénomène d'hystérèse

Le phénomène d'hystérèse, ou mémoire d'électrode, se produit quand il y a une différence entre la fem d'abord observée dans une solution de concentration A et une deuxième observation de fem dans la même solution après avoir exposé l'électrode à une concentration différente de A [17]. L'erreur systématique dépend généralement de la façon de mesurer: passage d'une solution plus concentrée à moins concentrée ou inversement. Des réponses réversibles sont prévisibles quand le temps d'attente est suffisant pour que le système retourne à son état initial.



**Figure III - 18.** Etude du phénomène d'hystérèse. Temps d'attente de 5 minutes/pas.

Pour étudier ce phénomène, j'ai commencé à pH 1.25 et j'ai augmenté progressivement jusqu'à pH 10, ensuite je descends jusqu'à pH 4. La Figure III - 18 montre les mesures potentiométriques des cycles "montée-descente" de pH. Dans l'intervalle de pH de 4 à 10, les courbes de différents cycles se superposent bien entre elles. Quelque soit le cycle, on retrouve

pratiquement la même valeur de potentiel d'équilibre pour pH 10. Cependant, au cours de cycles, les courbes s'écartent progressivement l'une de l'autre en pH neutre ( $\Delta E \sim 5$  mV, à pH 7) et acide ( $\Delta E \sim 19$  mV, à pH 4). Cette tendance continue par l'écart des courbes à pH très acide, aux alentours de 1.25. Ce comportement typique est aussi observé dans des électrodes à base d'oxyde simple, comme  $\text{TiO}_2$  (écart maximum de 30 mV),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (50 mV),  $\text{IrO}_2$  (25 mV) pour la séquence de pH 2  $\rightarrow$  12  $\rightarrow$  2 [18]. Pour ces électrodes, la valeur d'hystérèse autour des pH basique et neutre est plus faible. Quant à l'électrode à base d'oxyde d'étain, Tsai [20] a trouvé des valeurs d'hystérèse de l'ordre de 7 mV à pH 7, en utilisant des boucles de temps très longues, par exemple de 44 minutes. En plus, il a observé une différence de valeurs d'hystérèse du côté acide et du côté basique, ce qui est expliquée par la différence de mobilité des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  quand ces ions interagissent avec la membrane sensible. Cette différence est déjà observée et bien étudiée dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [21] et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [22, 23].

## 2.5. Temps de réponse

Pour déterminer le temps de réponse, nous avons montré dans le chapitre I qu'il existait deux méthodes. Comme il est difficile à obtenir la valeur d'équilibre  $E_2$ , nous avons utilisé la deuxième méthode décrite par R.P. Buck [24]. Une variation de pente  $\Delta E/\Delta t$  de l'ordre de  $1 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  est généralement satisfaisante pour définir un temps de réponse. La Figure III - 19 montre la variation du potentiel d'équilibre mesuré  $E$  et de la pente  $\Delta E/\Delta t$  en fonction du temps.

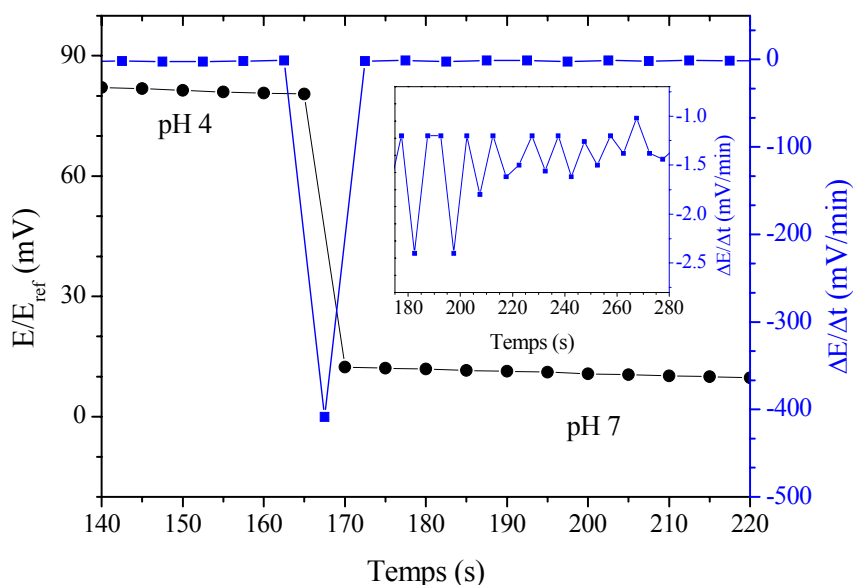


Figure III - 19. Détermination de temps de réponse  $t(\Delta E/\Delta t)$ .

Nous constatons qu'au bout de 5 s, la variation de pente  $\Delta E/\Delta t$  de pH 4 à pH 7 devient inférieure à  $1 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  (elle atteint une valeur inférieure à  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  au bout de 30 s). On peut donc conclure que le temps de réponse d'une électrode à membrane LLTO est inférieur à quelques secondes. Comme ce temps est très court, des dispositifs plus élaborés seront

nécessaires, par exemple celui de Attari avec un double jet de liquides <sup>[16, 25, 26]</sup>, afin de déterminer la valeur précise du temps de réponse.

Le temps de réponse très court obtenu est assez typique pour des électrodes spécifiques à base des membranes céramiques conductrices. Pour les membranes NASICON sensible au Na<sup>+</sup>, il est de l'ordre de 20 ms <sup>[27]</sup>. C'est un des avantages des membranes céramiques conductrices.

## **2.6. Influence des espèces redox**

Un des problèmes sérieux qui limite l'application des électrodes de pH courantes (électrode à l'oxyde d'iridium, par exemple) est qu'elles sont aussi sensibles aux espèces redox. Il faut donc vérifier si ces électrodes céramiques sont sensibles au potentiel redox de la solution. Pour ce type d'essai, des solutions standard (Fisher Bioblock Scientific) sont utilisées. Leurs potentiels redox sont de 650, 358 et 124 mV à température ambiante. Le résultat montre qu'il n'y a effectivement pas d'influence. Le fait qu'on n'observe pas le phénomène d'interférence des couples rédox est expliqué par la conductivité ionique élevée et la conductivité électronique négligeable du composé LLTO ( $\sigma_e = 5.10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ , par rapport à  $\sigma_{dc} = 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , à 25 °C) <sup>[28]</sup>. Ce résultat est en accord avec les études précédentes <sup>[19]</sup>. Ceci est très positif par rapport à d'autres électrodes du commerce.

## **III. Conclusions**

Ce chapitre a permis à atteindre deux objectifs importants: optimiser les facteurs de fabrication des électrodes pour avoir une bonne réponse avec reproductibilité et caractériser ces électrodes. Suite à des travaux antérieurs, les deux processus de broyage et de frittage ont été étudiés. Diverses techniques appropriées nous permettent de confirmer l'importance d'avoir des poudres initiales homogène de petite taille (broyage) ainsi que de chauffer ces poudres dans des conditions convenables (frittage). Le broyage planétaire semble fortement influencer sur la sensibilité du capteur de pH. Un broyage intense pendant un temps long (~ 300 minutes) et/ou à grande vitesse (800 tpm) entraîne une diminution importante de la sensibilité du capteur. Ceci peut être dû à la pollution au zirconium (isolant) au cours du broyage. Un broyage modéré produit des particules homogènes, ceux qui sont très importantes pour le frittage. Un frittage correct, déterminé par dilatométrie, peut lui aussi augmenter la sensibilité du capteur. Nous avons trouvé les conditions optimales afin d'obtenir une meilleure réponse au pH (~ 48 mV/pH par rapport à ~ 40 mV/pH, la meilleure valeur précédemment obtenue) avec reproductibilité: un broyage planétaire à vitesse de 400 tpm pendant 30 minutes; puis un chauffage à 1200 °C pendant 2 h, à une vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Les caractéristiques des électrodes ont été mises en évidence. Ces électrodes sont d'abord très sélectives pour la détection du pH en solutions aqueuses. La présence des cations alcalins ainsi des anions halogénures ne perturbe pas la mesure du potentiel d'équilibre. A côté de cette sélectivité au pH, deux autres propriétés particulièrement intéressantes pour l'industrie ont été

### Chapitre III

mises en évidence. Ce sont une durée de vie longue sans avoir besoin de conserver les électrodes dans une solution comme dans le cas de l'électrode de verre et un temps de réponse court (de l'ordre de la seconde). Le phénomène d'hystérèse a été observé. Le phénomène d'hystérèse est plus important du côté acide que du côté basique. Finalement, ces électrodes ne sont pas sensibles aux espèces redox. Ceci est très important du point de vue de la recherche fondamentale (étude du mécanisme de fonctionnement des capteurs, voir chapitre V) comme au niveau d'applications industrielles.

## Références bibliographiques

1. Belous A.G., Butko V.I., Novitskaya G.N., Polianetskaya S.V., Khomenko B.S. and Poplavko Y.M., *Ukr. Fiz. Zh* **31** (1986) 576.
2. Inaguma Y., Liqan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H. and Wakihara M., *Solid State Commun.* **86** (1993) 689-693.
3. Khireddine H., Fabry P., Caneiro A. and Bochu B., *Sensors and Actuators B* **40** (1997) 223-230.
4. Fourquet J.-L., Duroy H. and Crosniez-Lopez M.P., *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 283-294.
5. Rodriguez-Carjaval J., "FULLPROF program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns" (1990) ILL, Grenoble.
6. Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.
7. Robin T., Bernache-Assollant D. and Audubert F., *Power Technology* **103** (1999) 10-18.
8. Okada K., Nagashima T., Kameshima Y. and Yasumori A., *Ceram. Inter.* **29** (2003) 533-537.
9. Leblé L. and Bohnke C., "Plans d'expériences pour la mise au point d'électrodes céramiques pour la mesure du pH", in *Colloque national sur la recherche en IUT* (Mai 2003) Tarbes, France,
10. David D., Dufloux S. and Hermier L., *Mise en forme de céramiques et test de capteurs de pH utilisant ces céramiques comme éléments sensibles*, Projet industriel de 3<sup>ème</sup> année - ENSIM (2001-2002) Le Mans, France.
11. Lide D.R., *CRC Handbook of chemistry and Physics* (2005).
12. Bernache-Assollant D., *Chimie-physique du frittage* (1993) Hermès, Paris, France.
13. Cho S.G., Johnson P.F. and Condrate R.A., *J. Mater. Science* **25** (1990) 4738-4744.
14. Okada K., Nagashima T., Kameshima Y. and Yasumori A., *Ceramics International* **29** (2003) 533-537.
15. Documentation de Corning, France.
16. Attari M., *Pilotage automatique des tests de capteurs ioniques*, Université J. Fourier, Grenoble, France, Thesis (1991).
17. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K. and Amemiya S., *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1851-2082.
18. Fog A. and Buck R.P., *Sensors Actuators* **5** (1984) 137-146.
19. Bohnke C., Duroy H. and Fourquet J.-L., *Sensors and Actuators B* **89** (2003) 240-247.
20. Fang T.-T., Wu M.-S. and Tsai J.-D., *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2984-2988.
21. Chou J.-C. and Weng C.-Y., *Mater. Chem. Phys.* **71** (2001) 120-124.
22. Bousse L.J., van den Vlekkert H.H. and de Rooij N.F., *Sensors and Actuators B* **2** (1990) 103-110.
23. Bousse L.J., Mostarshed S., van der Scoot B. and de Rooij N.F., *Sensors and Actuators B* **17** (1994) 157-164.
24. Buck R.P. and Lindner E., *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 2527-2536.
25. Fabry P., Siebert E., Gondran C., Attari M. and Khireddine H., *Science Technique Technologie* **24** (1993) 30-37.
26. Attari M., Fabry P., Mallie H. and Quezel G., *Sensors and Actuators B* **15/16** (1993) 173-178.
27. Khireddine H., *Etude des performances de capteurs potentiométriques à ions sodium utilisant des membranes de NASICON*, INPG-Université J. Fourier, Grenoble, France, Thesis (1992).
28. Bohnke O., Bohnke C. and Fourquet J.L., *Solid State Ionics* **91** (1996) 21-31.





# Chapitre IV

Synthèse de la poudre LLTO par la méthode  
des complexes polymérisables.

Application dans des capteurs de pH



## **I. Introduction**

Comme montré dans le chapitre III, le broyage de la poudre synthétisée par chimie du solide classique (SSR) joue un rôle indispensable afin d'obtenir une membrane céramique sensible au pH. Cette étape conduit à l'obtention d'une poudre, constituée de petites particules. Cependant, un broyage intense (réalisé durant un temps long ou à une grande vitesse) introduit une pollution au zirconium et diminue fortement la sensibilité au pH. En outre, cette méthode demande des chauffages à haute température, pendant longtemps (1100 - 1500 °C, pendant 36 h, avec des étapes de broyage et de pastillage intermédiaires). Nous souhaitons donc utiliser d'autres méthodes d'élaboration, facilement industrialisables, qui permettraient d'obtenir directement la poudre d'oxyde constituée de particules de petite taille. D'après la littérature, il existe plusieurs méthodes de préparation des oxydes perovskites, en particulier celles de chimie en solution <sup>[1-8]</sup>. Aussi, une comparaison des différentes méthodes de synthèse de la poudre LLTO a été réalisée.

### **1.1. Méthode sol-gel**

Le processus sol-gel est connu comme étant une excellente technique pour la synthèse d'oxydes à basse température. Cette méthode offre alors plusieurs avantages (contrôle de la stoechiométrie et de la morphologie), comparée à la méthode SSR. Les méthodes sol-gel conventionnelles sont généralement basées sur l'hydroxylation suivies par la polycondensation des précurseurs moléculaires, qui sont facilement convertis en oxydes. En général, des alcoxydes métalliques sont employés comme produit de départ. L'inconvénient principal de l'utilisation des alcoxydes réside dans leur réactivité élevée vis-à-vis de l'hydrolyse, ce qui affecte l'hydroxylation et donc le produit final. Vioux <sup>[9]</sup> a reporté la méthode sol-gel non hydrolytique en ajoutant des composés carbonyles, tels que des cétones, pour réagir avec les alcoxydes métalliques. Cependant, il est nécessaire de manipuler des réactions compliquées sous atmosphère inerte. Quelques auteurs ont déjà rapporté la préparation de la poudre LLTO par méthode sol-gel en utilisant les alcoxydes métalliques. Wöhrle *et al.* <sup>[10]</sup> ont utilisé l'isopropoxyde de titane, les nitrates de lithium et de lanthane comme produits de départ. Plus tard, Kitaoka *et al.* <sup>[11]</sup> ont employé soit des solutions basées sur des alcoxydes (contenant des alcoxydes de titane, de lithium et de lanthane) soit des solutions basées sur des acétates (contenant l'alcoxyde de titane et les acétates de lithium et de lanthane) en tant que produits de départ. Ces alcoxydes métalliques sont cependant extrêmement sensibles à l'humidité et par conséquent, la préparation entière doit être effectuée dans une atmosphère inerte strictement sèche. En outre, Kitaoka *et al.* <sup>[11]</sup> ont mentionné que les précurseurs doivent être chauffés à température élevée (1300 °C) afin de produire le composé LLTO. Cette méthode peut conduire à la formation des impuretés <sup>[12]</sup>.

## **1.2. Méthode des complexes polymérisables (CP)**

Vijayakumar <sup>[13]</sup> a appliqué la méthode Pechini modifiée (ou méthode des complexes polymérisables CP) pour la synthèse de la poudre LLTO. Dans cette méthode, les cations sont complexés par l'acide citrique, l'estérification est réalisée par l'ajout d'éthylène glycol. La polymérisation, avec l'augmentation de la température, produit de précurseurs polymères. Le traitement thermique des précurseurs à 900 °C pendant 2 h conduit à l'obtention d'un produit pur, homogène, constitué de grains de 200 nm. L'avantage principal est la dissolution de la poudre de titane dans un mélange de NH<sub>3</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, afin d'obtenir une solution aqueuse de l'ion titane (IV). En conséquence, la synthèse a été effectuée sous air.

## **1.3. Méthode des surfactants**

Cette méthode a été développée par Le <sup>[14]</sup> au sein de notre groupe. La solution alcoolique des cations (TiCl<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est mélangée avec un copolymère triblocs [H(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H] avec n/m = 20/70, appelé Pluronic P123, pour former des hybrides organique/inorganique. Un traitement thermique à 1100 °C conduit à la formation d'une phase pure et homogène constituée de grains de taille moyenne de 200 à 500 nm. Les avantages principaux de cette méthode sont: la facilité d'éliminer le solvant; la facilité de dissocier l'hybride, formé entre la partie hydrophile (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) et les cations (Li, La, Ti...) en raison d'interactions faibles et la possibilité de réaliser des couches minces grâce à une bonne adhérence de la partie hydrophobe (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O) avec les substrats.

## **1.4. Méthode de co-précipitation**

Belous *et al.* <sup>[15]</sup> ont montré qu'il est possible de synthétiser le composé LLTO par la méthode de précipitation. Dans cette méthode, les produits de départ (TiCl<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) sont dissous en solution aqueuse, puis l'ammoniaque est ajoutée pour précipiter les cations. Après filtrage et séchage du précipité, le traitement thermique à 1280 °C produit une phase pure de LLTO. La taille moyenne des grains est de 2 - 5 µm.

## **1.5. Méthode micro-ondes**

Dans la recherche d'une méthode rapide pour élaborer la poudre LLTO, Bhat *et al.* <sup>[16]</sup> ont employé, pour la première fois, une méthode micro-ondes. Comme dans le cas de la chimie du solide, les mêmes poudres de départ ont été mélangées avec du carbone amorphe (qui joue un rôle de chauffage secondaire). Quelques minutes d'irradiation par les micro-ondes suffisent pour que la réaction soit complète. Les auteurs ont supposé que les modes roto-vibrationnels des oxy-anions, comme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sont excités et produisent de la chaleur au sein du mélange. Ceci accélère la réaction. La phase pure LLTO a été obtenue sous forme de poudre. Cependant, il y a une

grande dispersion de la taille des particules et la préparation de couches minces n'est pas envisageable.

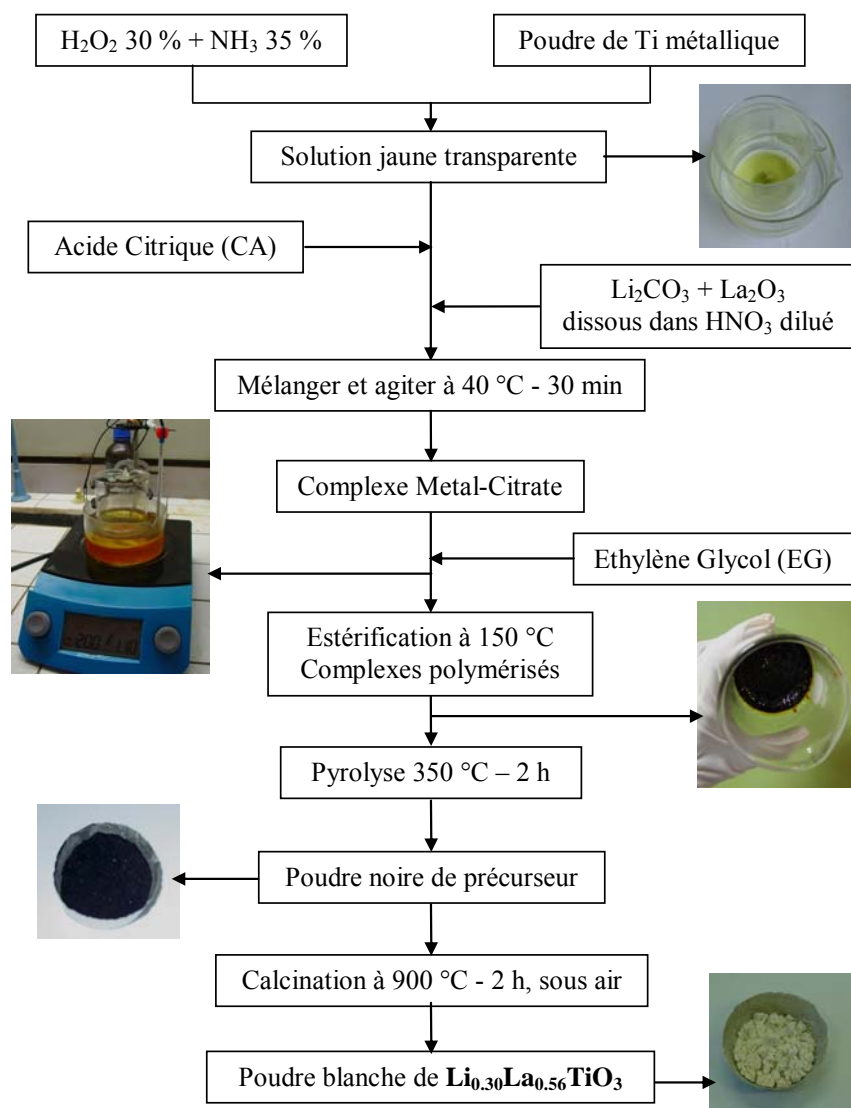
Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse de  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  par la méthode Pechini modifiée. Après synthèse, la poudre obtenue est frittée pour obtenir une céramique dense en vue de l'utilisation dans les capteurs de pH. Des modifications des conditions de synthèse nous ont permis d'obtenir des poudres nanométriques LLTO. Nous discuterons l'importance des paramètres de synthèse dans l'élaboration de ces nanomatériaux.

## **II. Elaboration de la poudre LLTO et application dans des capteurs de pH**

La synthèse chimique, basée sur la formation des polyesters obtenus à partir des complexes métalliques avec l'acide citrique et de l'alcool poly-hydroxyle, a été développée, pour la première fois, par Pechini <sup>[17]</sup>. Le processus est basé sur la dissolution des cations en solution aqueuse d'acide citrique (CA) pour former des chélates métalliques. Ces chélates peuvent alors subir une polyestérification par chauffage avec l'éthylène glycol (EG). La réaction mène à la formation d'un polyester et la viscosité de la solution augmente graduellement. En raison de la formation du polyester visqueux, la ségrégation des cations pendant la décomposition thermique est réduite et les cations sont alors uniformément distribués au sein du polymère. Il est alors possible d'obtenir un matériau pur avec des grains de petite taille, après calcination des précurseurs polymères, à température peu élevée. Cette méthode des complexes polymérisables (CP) a été beaucoup utilisée pour la synthèse des titanates <sup>[1, 4, 18-29]</sup>. Finalement, la formation du complexe métallique peroxy-citrates, stable dans l'eau, à la place des alcoxydes qui sont extrêmement sensibles à l'humidité, facilite la synthèse de ces céramiques en vue d'une application commerciale.

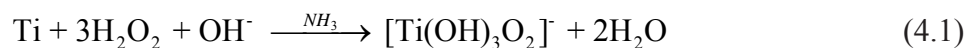
### **2.1. Procédé de synthèse**

Pour la synthèse du composé LLTO, des poudres de Ti (Fluka, 98.5 %), de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich, 99.997 %) et de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Rhône-Poulenc, 99.999 %) sont utilisées en tant que produits de départ. Les traces d'eau et de gaz adsorbés ont été éliminées du  $\text{La}_2\text{O}_3$  par traitement thermique sous air pendant 10 h à 1000 °C et du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en le maintenant à l'étuve (à 110 °C). Les réactifs ont été pesés juste après le traitement thermique et le refroidissement des poudres afin d'éviter des erreurs dans les rapports Li/Ti et La/Ti. La solution aqueuse de titane est préparée par action du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Carlo Erba, 30 %) et de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ , Fischer, 35 %) sur Ti métallique. Le carbonate de lithium et l'oxyde de lanthane sont dissous en milieu acide nitrique dilué ( $\text{HNO}_3$ , Riedel de Haën). Le précurseur polymère est préparé à partir des solutions ci-dessus avec CA (Aldrich, 99.5 %) et EG (Aldrich, 99 %). Le procédé est présenté dans la Figure IV - 1.



**Figure IV - 1.** Schémas de la synthèse de LLTO par la méthode Pechini modifiée.

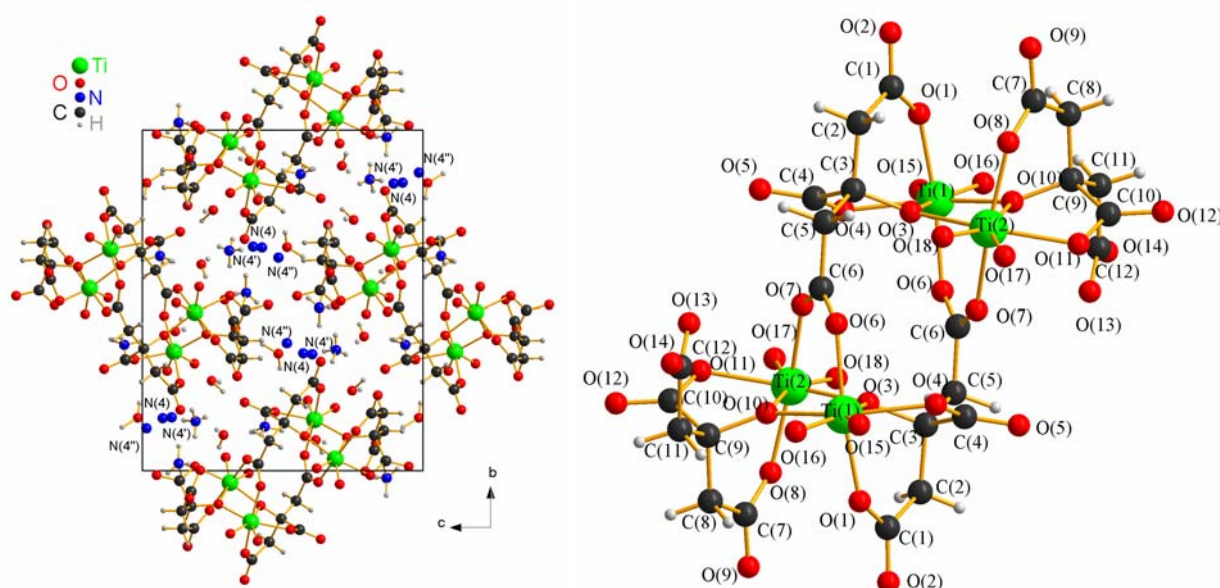
L'étape cruciale de cette méthode Pechini modifiée est la préparation du précurseur hydrosoluble afin d'éviter l'utilisation des alcoxydes. Pour cela, la poudre de titane a été dissoute dans un mélange d'ammoniaque et d'eau oxygénée, suivant la réaction (4.1) [30].



Pour préparer 1 g de  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ , 0.2711 g de poudre fine de Ti est dissoute dans un bécher contenant 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % et 5 mL de  $\text{NH}_3$  35 %. Comme la réaction est exothermique, le bécher est plongé dans un bain d'eau froide. La dissolution complète, environ 2 h, conduit à une solution jaune pâle transparente. Ensuite, l'ajout de CA (rapport molaire  $\text{CA}/\Sigma\text{métaux} = 12/1$ ) conduit à la formation d'un complexe peroxy-citrate de titane (IV), par exemple  $[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4]^{8-}$  [31] ou  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$  [32], qui est très stable dans une large gamme de pH 1 - 14, pendant au moins deux ans. La coordination stéréochimique conduit à cette stabilité

particulière (voir Figure IV - 2). Il existe, par ailleurs, d'autres hypothèses concernant la coordination entre CA et l'ion  $Ti^{4+}$  [22-25, 33, 34].

Après ajout des solutions de nitrates de Li et de La (en proportion stoechiométrique), la solution devient rougeâtre et le pH avoisine 1. Il est connu que CA peut former des complexes hétéro-métalliques en présence de différents cations [19, 35]. Baggio a récemment montré que les ions  $La^{3+}$  forment également des complexes très stables avec CA [36]. D'après Vanhoyland *et al.* [37], l'ion  $La^{3+}$  est coordonné avec 9 atomes d'oxygènes formant  $[La(C_6H_4O_7)(H_2O)_2].H_2O$  de telle façon que le polyèdre  $LaO_9$  peut être décrit comme un antiprisme carré monocappé. Ensuite, EG (avec un rapport molaire EG/CA = 4/1) est additionné à la solution ci-dessus. Ce rapport assure un grand excès des groupes hydroxyles pour favoriser la formation des oligomères de faible masse moléculaire [38]. Le mélange est agité magnétiquement et la température est montée graduellement jusqu'à 150 °C (dans un bain d'huile), pour assurer l'estérification entre EG et CA, puis la polymérisation des esters. La viscosité de la solution augmente au fur et à mesure. L'évaporation de l'eau conduit à la formation d'un gel. Finalement, un précurseur noir de polymère se forme. On peut supposer que le précurseur polymère contient des cations de lithium, de lanthane et de titane répartis, de façon homogène, dans la matrice de polymère. Cette configuration favorise, à basse température, la synthèse de l'oxyde pur. La pyrolyse du polymère est effectuée à 350 °C, dans un four, sous air. Une poudre noire, appelée "précurseur final", est obtenue. La couleur noire indique que la poudre contient encore des espèces carbonées.



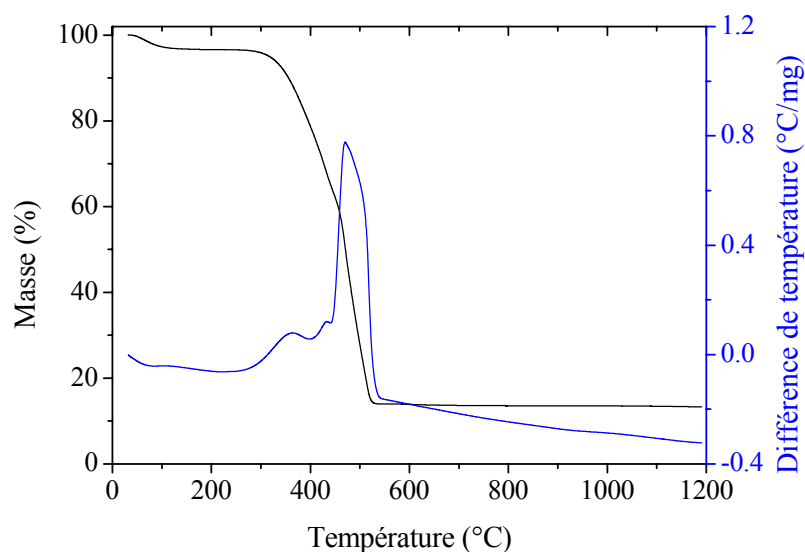
**Figure IV - 2.** Structure cristallologique, résolue avec DRX sur monocristal, de  $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4].8H_2O$  (à gauche) et de  $[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4]^{8-}$  (à droite). Reproduit à partir de la référence [31], tracé à l'aide du programme Diamond [39].

Pour déterminer la température de décomposition complète des espèces organiques ainsi que la réaction de formation de LLTO, une analyse ATG-ATD sur le "précurseur final" a été réalisée.



#### Chapitre IV

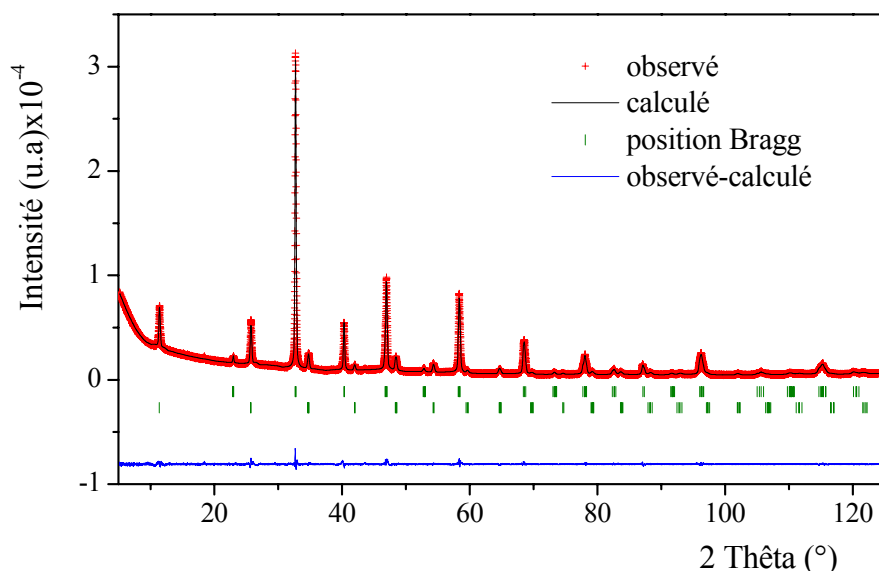
La Figure IV - 3 montre les courbes typiques ATG-ATD obtenues dans l'intervalle de température de 30 - 1200 °C, avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, sous air. Sur la courbe ATG, nous observons deux pertes de masse: une petite perte de 3 %, jusqu'à 120 °C, attribuée à l'eau adsorbée et une perte brusque de 81 %, dans l'intervalle 300 - 500 °C, due à la dégradation des espèces carbonées transformées en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O. Concernant la deuxième perte de masse, nous observons des pics exothermiques sur la courbe ATD. La chaleur de cette combustion des espèces organiques sert à la formation de la phase LLTO. A partir de 600 °C, il n'y a plus de perte de masse, ni d'effet thermique important.



**Figure IV - 3.** Courbes ATG-ATD du "précurseur final", issu de la méthode Pechini modifiée.

Le "précurseur final" est alors calciné, dans un four, sous air, à différentes températures supérieures à 600 °C, pendant 2 h. A 600 °C, la poudre obtenue est de couleur grise pâle, indiquant la présence d'une petite quantité résiduelle d'espèces carbonées. En accord avec Vijayakumar *et al.* [13], le "précurseur final" doit être calciné à 900 °C, afin d'obtenir la phase LLTO bien cristallisée, pure, constituée de grains de taille moyenne de 200 nm. La Figure IV - 4 montre l'affinement de Rietveld [40] du diagramme DRX d'un produit obtenu à 900 °C.

A l'aide du programme FullProf [41], l'affinement a été effectué dans le but de vérifier la structure cristallographique et la composition du matériau obtenu. En utilisant le groupe d'espace *P4/mmm*, avec deux "phases" [42], on obtient les paramètres de maille:  $a = b = 3.8706(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7682(4) \text{ \AA}$ ; et les facteurs de reliabilité  $R_p = 14.6 \%$ ,  $R_{wp} = 13.3 \%$ . Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus avec la méthode de chimie du solide (voir chapitre III).



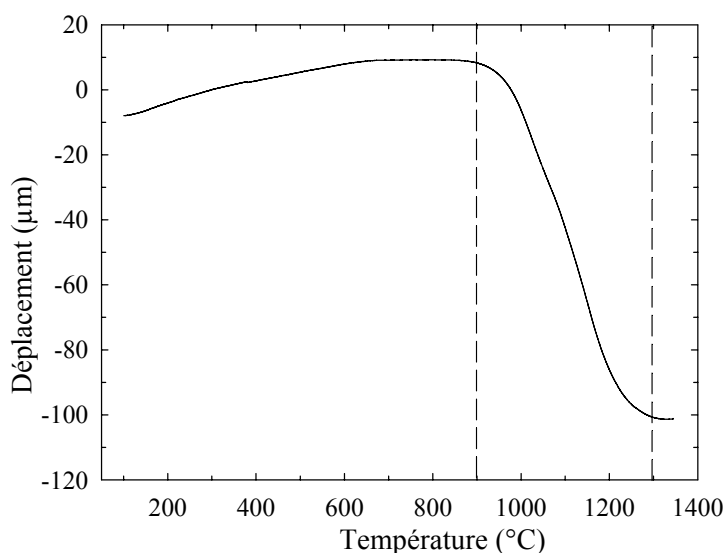
**Figure IV - 4.** Affinement de Rietveld de la phase LLTO synthétisée à 900 °C (méthode CP).

## 2.2. Application dans des capteurs de pH

En comparant avec la fabrication des capteurs LLTO à partir de la poudre synthétisée par chimie du solide (poudre SSR), nous constatons qu'il faut seulement fritter la poudre CP, qui comprend des particules fines, homogènes à température convenable pour obtenir des membranes sensibles au pH. L'étape de broyage n'est plus nécessaire. Au chapitre III, j'ai montré que la vitesse de montée en température n'influe pas significativement sur la sensibilité du capteur de pH. Une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup> peut être choisie. Pour étudier l'influence de la température de frittage sur la sensibilité, nous avons chauffé les poudres CP, sous forme de pastilles (obtenues par pressage uniaxial (470 MPa), puis par pressage isostatique (500 MPa)), à différentes températures de 1000 à 1200 °C. Ces températures correspondent aux étapes intermédiaires du frittage. Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser ces échantillons, afin de comprendre leur sensibilité au pH.

### 2.2.1. Etude dilatométrique

La Figure IV - 5 montre une courbe de dilatométrie obtenue avec la poudre CP. Une correction des dilatations du système en fonction de la température a été réalisée. Avec l'augmentation de la température, deux étapes principales ont été mises en évidence: la dilatation thermique du matériau jusqu'à 900 °C environ suivie par la densification du matériau et la croissance des grains <sup>[43]</sup> dans l'intervalle 900 - 1300 °C. A partir de cette courbe, j'ai choisi les températures de frittage suivantes: 1000, 1025, 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250 °C. Les autres conditions de frittage sont: une durée de 2 h et une vitesse de montée et de descente en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Ces températures étudiées sont caractéristiques de l'avancement de la deuxième étape du processus de frittage (densification et croissance des grains).



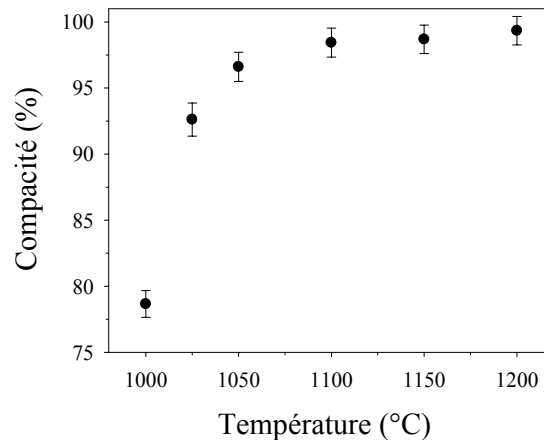
**Figure IV - 5.** Courbe dilatométrique d'une pastille LLTO, préparée avec la poudre CP obtenue à 900 °C. Vitesse de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>, sous air.

La compacité des pastilles a été calculée suivant l'équation (3.2). A l'aide des paramètres de maille déterminés par DRX au-dessus, on en déduit la densité théorique,  $d_{\text{théorique}}$ , égale à 5.043 g.cm<sup>-3</sup>. Le résultat est présenté dans le Tableau IV - 1.

**Tableau IV - 1.** Compacité des pastilles obtenues après frittage à différentes températures.  
Valeur théorique de densité volumique de 5.043 g.cm<sup>-3</sup>.

T <sub>frittage</sub> (°C)	m (g)	l (cm)	d (cm)	d (g.cm <sup>-3</sup> )	Compacité
1000	0.4086	0.160	0.912	3.91 ± 0.05	0.78 ± 0.01
1025	0.3970	0.152	0.850	4.60 ± 0.06	0.92 ± 0.01
1050	0.4823	0.183	0.836	4.80 ± 0.06	0.97 ± 0.01
1100	0.4969	0.190	0.825	4.89 ± 0.05	0.98 ± 0.01
1150	0.4975	0.193	0.818	4.91 ± 0.05	0.98 ± 0.01
1200	0.4948	0.194	0.811	4.94 ± 0.05	0.99 ± 0.01

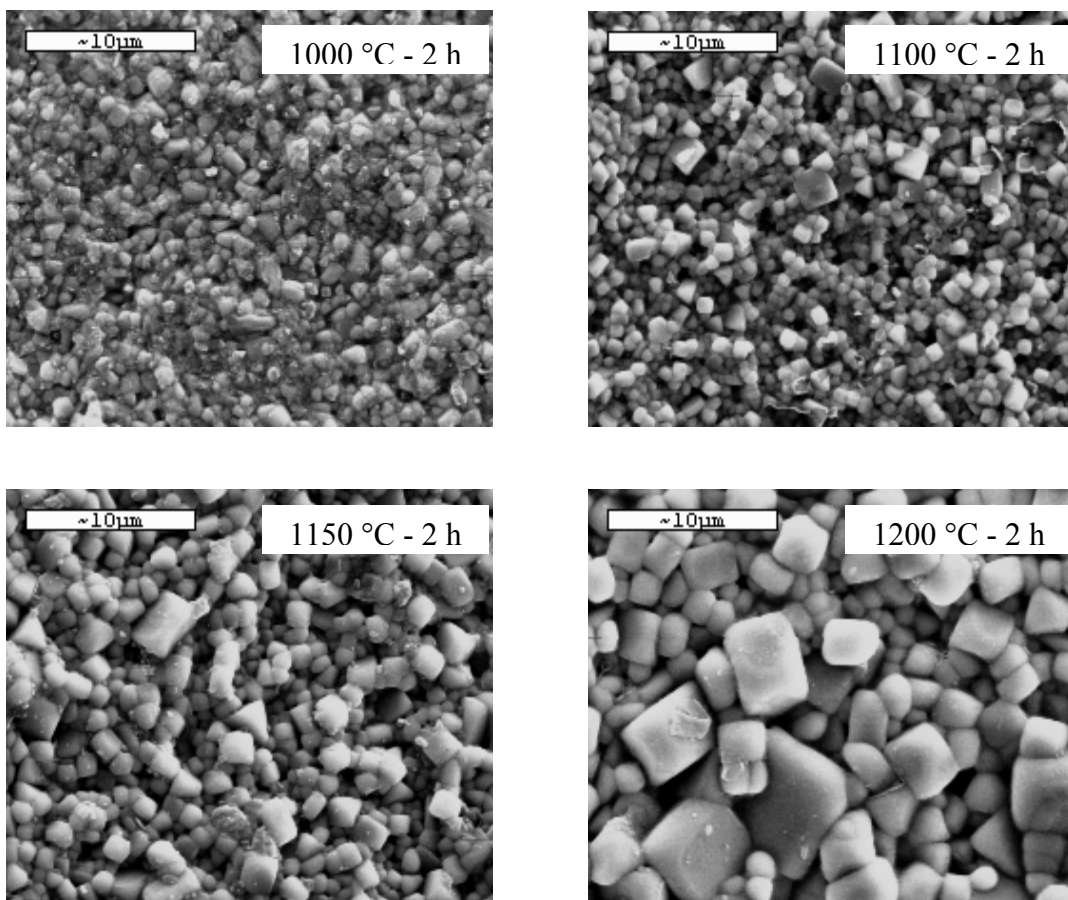
Sur la Figure IV - 6, on constate que la compacité des membranes céramiques CP augmente fortement dans l'intervalle de température de 1000 °C (78 %) à 1050 °C (97 %) et reste pratiquement inchangée jusqu'à 1200 °C. Cela confirme le résultat obtenu par dilatométrie. En effet, la membrane frittée à 1000 °C est légèrement plus compacte que celle obtenue par pressage isostatique (compacité de l'ordre de 70 - 72 %), ce qui confirme que cette température correspond bien au départ de l'étape de densification et de croissance de grains (étape 2). On peut également noter que lorsque la température de frittage est inférieure à 1150 °C, le temps de frittage joue un rôle important pour augmenter la compacité de la membrane céramique. Par une étude supplémentaire, j'ai trouvé qu'un temps de 2 h était satisfaisant.



**Figure IV - 6.** Evolution de la compacité en fonction de la température de frittage.

### 2.2.2. Morphologie par observation MEB

La Figure IV - 7 montre les images MEB des échantillons obtenus après frittage à différentes températures entre 1000 et 1200 °C, sous air. En accord avec l'étude dilatométrique, nous constatons que la taille des grains augmente en fonction de la température. En outre, l'échantillon à 1000 °C contient des grains de forme "ronde". Quand la température augmente, les grains deviennent plus anguleux.

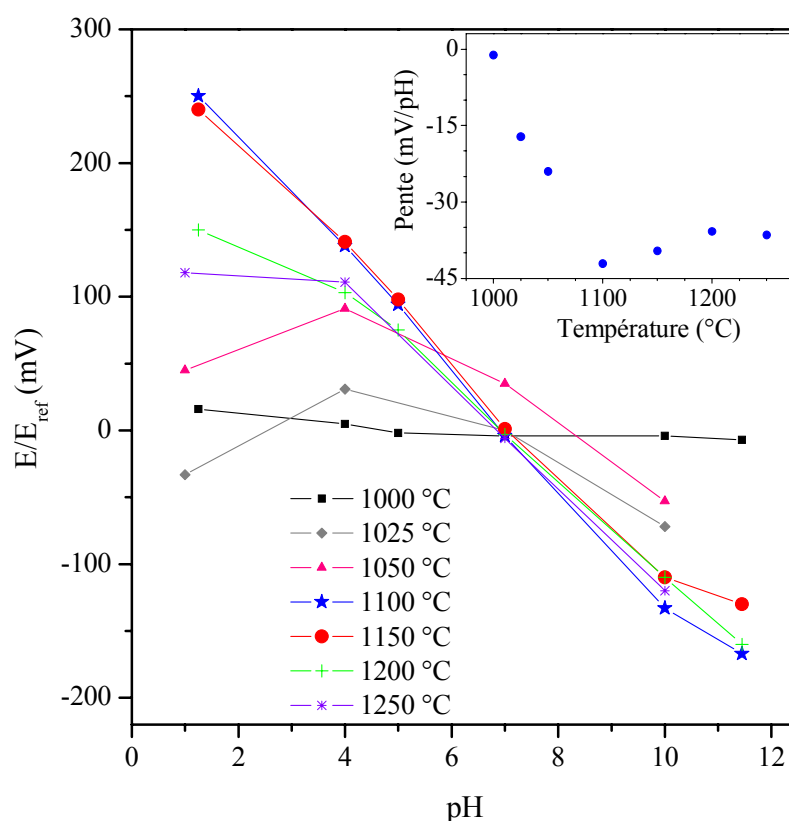


**Figure IV - 7.** Micrographies MEB des échantillons après frittage à différentes températures.

## 2.2.3. Mesures potentiométriques

Afin de tester la sensibilité au pH, les membranes céramiques frittées sont collées à l'extrémité de tubes en verre. Les conditions expérimentales (montage, référence interne, référence externe...) sont identiques à celles utilisées pour des membranes SSR (voir chapitre III).

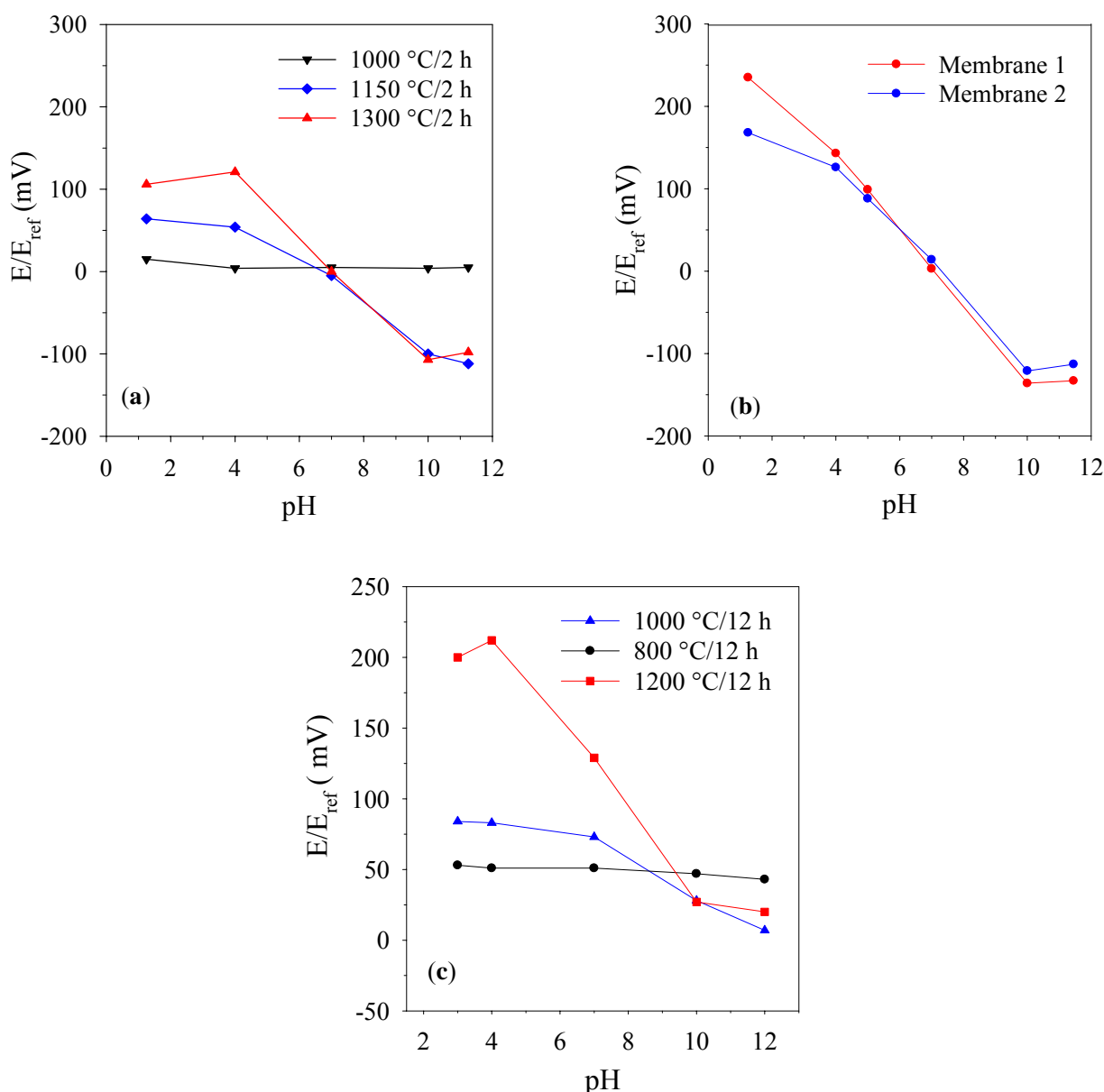
La Figure IV - 8 présente les courbes potentiométriques des échantillons frittés à différentes températures de 1000 à 1250 °C. Nous constatons que la sensibilité du capteur de pH dépend fortement de la température de frittage. A 1000 °C, il n'y a pas du tout de réponse. Malgré la faible compacité aux alentours de 78 %, le test avec l'air comprimé confirme l'étanchéité de l'électrode. En collaboration avec l'entreprise Mettler, nous avons pu montrer que les membranes céramiques LLTO, frittées à 1000 °C, peuvent être utilisées comme élément principal dans des électrodes de référence. Les températures de 1100 °C et 1150 °C sont les plus adaptées pour obtenir la meilleure réponse (pente de 42 mV/pH). Par contre, quand on chauffe vers 1200 °C ou 1250 °C, la sensibilité diminue, en particulier dans la région des pH acides.



**Figure IV - 8.** Influence de la température de frittage sur la sensibilité du capteur de pH.

Conditions de frittage: 5 °C.min<sup>-1</sup>, durée de 2 h. En inséré: variation de la sensibilité (pente de la courbe E - pH, pH 4 - 10) en fonction de la température de frittage.

En résumé, la sensibilité des membranes céramiques LLTO, préparées à partir de la poudre Pechini modifiée, dépend fortement de la température de frittage. La sensibilité maximale, 42 mV/pH (membrane frittée à 1100 - 1150 °C), est comparable à celle obtenue par chimie du solide (~ 48 mV/pH, voir chapitre III). Un comportement similaire a été observé pour des membranes LLTO, préparées à partir de la poudre synthétisée par la méthode des surfactants [14, 44], comme le montre la Figure IV - 9a. La membrane céramique, frittée à 1000 °C, ne répond pas au pH et pourrait être utilisée comme électrode de référence. Les membranes céramiques, frittées à 1150 et 1300 °C, répondent à la variation de pH entre pH 4 et pH 10 avec les pentes respectives de 38 et 26 mV/pH.



**Figure IV - 9.** Etude des capteurs céramiques LLTO. (a) Méthode des surfactants: influence de la température de traitement. (b) Méthode de co-précipitation: deux membranes frittées à 1250 °C-2 h. (c) Méthode sol-gel à partir des alcoxydes: influence de la température de traitement.

La sensibilité des membranes céramiques LLTO, préparées par différentes méthodes de synthèse (méthode de co-précipitation <sup>[15]</sup>, méthode sol-gel à partir des alcoxydes <sup>[12]</sup>), est aussi présentée sur la Figure IV - 9. Avec la méthode de co-précipitation, les membranes, frittées à 1250 °C-2 h, présentent une sensibilité moyenne de 43 mV/pH, dans la région de pH 4 - 10. Cependant, elles ne fonctionnent pas en milieu très basique (pH 12) <sup>[45]</sup>. Enfin, en ce qui concerne la méthode sol-gel des alcoxydes, la sensibilité maximale est de l'ordre de 34 mV/pH (frittée à 1200 °C-12 h). Une fois encore, nous constatons que la température de frittage gouverne la sensibilité du capteur LLTO (Figure IV - 9c).

### **III. Passage de la poudre micrométrique à la poudre nanométrique**

Les nanomatériaux peuvent offrir des propriétés insoupçonnées et intéressantes <sup>[46-52]</sup>. Ceci a déjà été observé en nanoélectronique <sup>[53-55]</sup>. Les propriétés spécifiques des nanomatériaux ont deux origines: l'effet de taille et l'effet des joints de grains <sup>[49, 56]</sup>. Dans les nanomatériaux électronique. L'effet de taille, basé sur un effet de confinement, conduit à une augmentation d'énergie des électrons délocalisés avec la diminution de la taille. Ce phénomène se révèle intéressant dans des applications telles que les varisteurs, les céramiques PCT (PCT: positive coefficient temperature) ou les capteurs de gaz. Il est possible de penser que les propriétés de transport ionique peuvent également être affectées par l'effet de taille. Récemment, Maier <sup>[57-61]</sup> a suggéré qu'en dehors de tout effet de mode et de préjugé, le domaine des nano-ioniques pourrait conduire à de nouveaux résultats tant du point de vue fondamental que du point de vue technologique. L'importance des nano-ioniques vis-à-vis de l'électrochimie provient du fait de l'augmentation considérable de la densité d'interface (contribution des joints de grains) quand la taille des particules diminue. Cette augmentation peut alors conduire à des changements importants des propriétés de transport ionique (local ou à longue distance) des solides et des propriétés de stockage et de capteur <sup>[62-65]</sup>.

Dans la partie précédente, j'ai utilisé la méthode des précurseurs polymérisables (méthode Pechini modifié) pour l'élaboration de la poudre fine LLTO de taille moyenne de 200 nm. Je décrirai par la suite comment améliorer le procédé pour pouvoir diminuer la température de synthèse et par conséquent la taille des particules. L'accent sera mis, en particulier, sur le rôle des deux rapports molaires EG/CA et CA/M, du pH, ainsi que de la température de pyrolyse, en tant que paramètres cruciaux <sup>[24, 25, 33, 66-68]</sup>. Je démontrerai, pour la première fois, que la synthèse de nano-particules LLTO est possible à basse température. L'étude de la taille des cristallites est effectuée par analyse de l'élargissement des pics de diffraction de rayons X. Le résultat obtenu est confirmé par microscopie électronique à transmission (MET). En outre, le caractère macroporeux de la poudre est mis en évidence par MEB. Il est intéressant de noter que la préparation des matériaux macroporeux retiennent particulièrement l'attention à l'heure actuelle <sup>[69-71]</sup>.

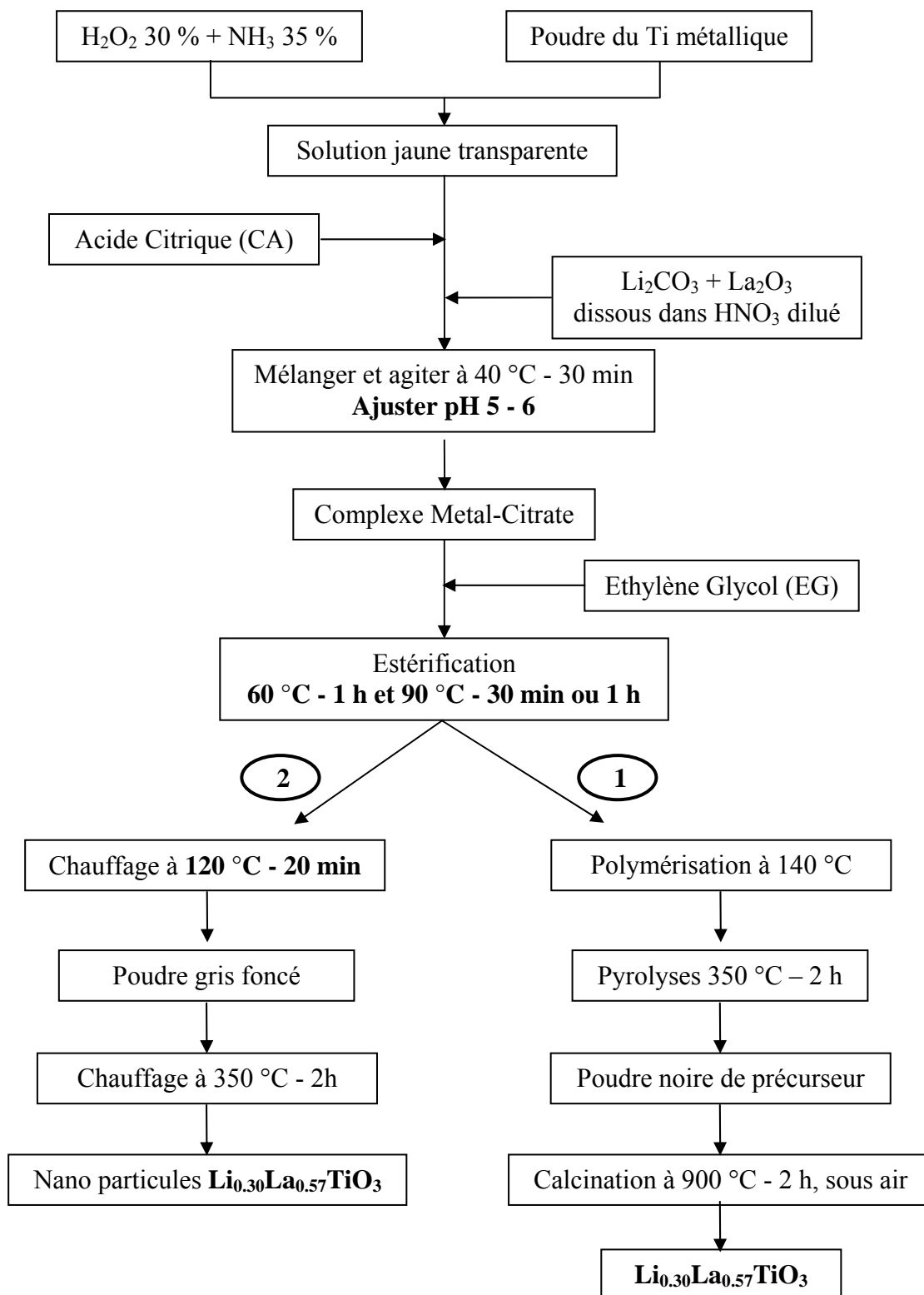
### 3.1. Contrôle des paramètres de la synthèse chimique

#### 3.1.1. Influence des rapports molaires CA/M et EG/CA

Quelques changements ont été effectués par rapport au procédé présenté dans la Figure IV - 1. Les quantités de CA et d'EG sont calculées de telle sorte que le rapport molaire CA/M puisse changer de 1 à 12 (M représentant le nombre de moles des cations Li, La et Ti) et que le rapport molaire EG/CA puisse varier de 1 à 4. Pour améliorer l'homogénéité du complexe citrate, la solution est chauffée dans un bain d'huile, à 40 °C et agitée pendant 30 minutes. Le pH de la solution est ajusté aux alentours de 5 - 6, en ajoutant lentement soit HNO<sub>3</sub> dilué, soit NH<sub>4</sub>OH dilué. Cet ajustement du pH semble être très important, en particulier quand la teneur en CA est faible <sup>[66, 72, 73]</sup>, pour favoriser la formation des complexes citrates métalliques. En fonction du pH de la solution, CA (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) peut dissocier un, deux ou trois protons pour former respectivement C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (pH ~ 2), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> (pH ~ 6) <sup>[74, 75]</sup>. En conséquence, la complexation avec les cations métalliques peut varier en fonction du pH, ce qui influe directement sur la distribution des cations au sein du réseau de polymère, après la polymérisation. Il ne faut d'ailleurs pas oublier la concurrence possible avec la précipitation des hydroxydes, comme La(OH)<sub>3</sub>. Une valeur de pH 6 est nécessaire. Une fois que le mélange est homogène, la température est montée graduellement à 60°C, pendant 1 h, puis à 90 °C, pendant 30 minutes ou 1 h, en fonction du rapport CA/EG, pour évaporer lentement l'eau. Selon Xu <sup>[66]</sup> et Kakihana <sup>[76]</sup>, cette étape est cruciale pour favoriser l'estérification entre les fonctions hydroxyles de l'EG et les fonctions acides du CA. Une solution très visqueuse, puis un gel, sont obtenus. Ce gel est alors chauffé à 140 °C, pendant 30 minutes (voie 1 de la Figure IV - 10). Nous obtenons un polymère constitué de différents cations métalliques immobilisés dans un réseau rigide de polyester.

A cette étape de la préparation, deux comportements différents sont observés selon les quantités de CA et d'EG employées. Ces teneurs sont des paramètres cruciaux parce qu'elles gouvernent la distance entre les cations dans le réseau de polymère. Quand des cations sont bien répartis et très proches les uns des autres (c'est-à-dire pour de petites quantités de CA et d'EG, CA/M = 1 et EG/CA = 1), les processus de polymérisation, de décomposition de matières organiques ainsi que la réaction chimique se produisent presque simultanément à basse température et dans un temps très court. La chaleur, produite par la décomposition de la matrice organique, est suffisante pour synthétiser localement l'oxyde. Les expériences DRX et ATG confirmeront la formation de LLTO. Dès que les cations sont éloignés les uns des autres (c'est-à-dire pour des quantités importantes de CA et d'EG), ils doivent diffuser au sein de la matrice, avant d'interagir entre eux <sup>[77, 78]</sup>. Il en résulte donc une température de synthèse plus élevée et un temps plus long. Une calcination à 900 °C pendant 2 h est nécessaire afin d'obtenir une phase pure et cristallisée de LLTO, comme décrit précédemment (Figure IV - 1).

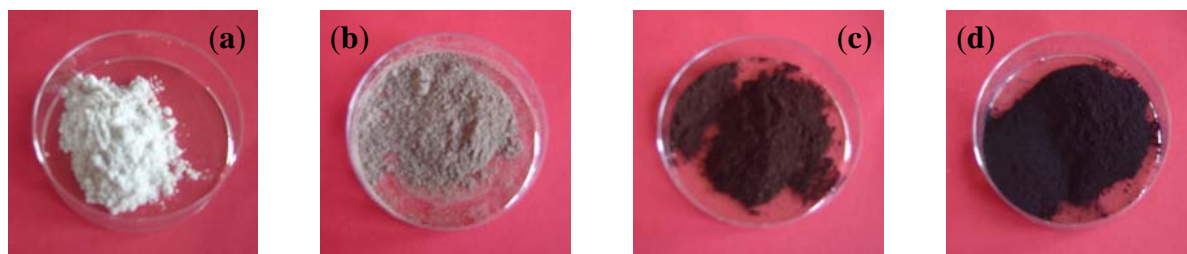




**Figure IV - 10.** Illustration schématique de la synthèse de LLTO par la méthode Pechini modifiée. Voie 1: synthèse de poudres fines. Voie 2: synthèse de nanomatériaux.

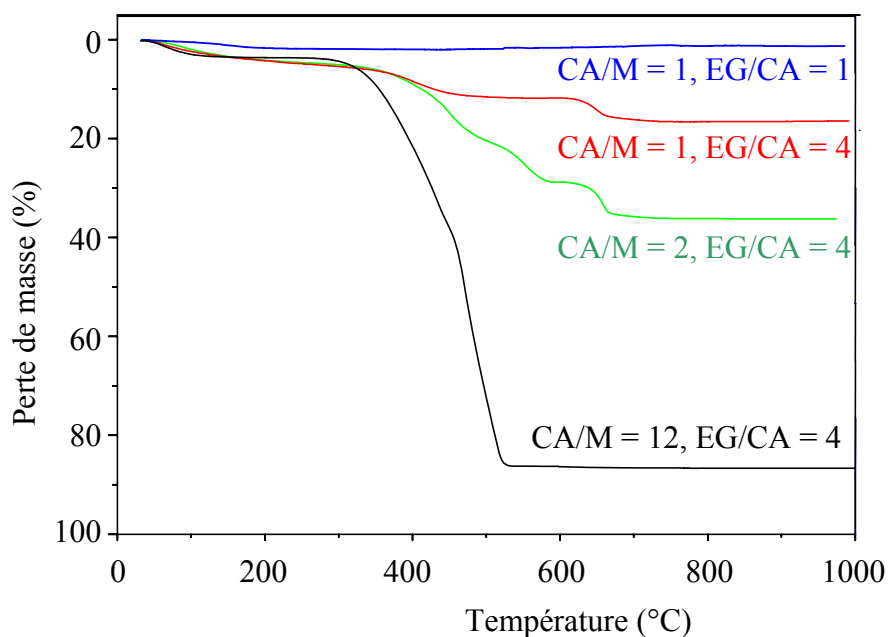
La Figure IV - 11 montre les photos des poudres obtenues après un premier chauffage du gel à 140°C, pendant 30 minutes, dans un bain d'huile, suivi d'un deuxième chauffage à 350 °C pendant 2 h, dans un four. La couleur blanche, Figure IV - 11a, suggère probablement que la réaction chimique est complète et que LLTO est formé. En fait, la poudre, préparée avec les

rapports  $CA/M = 1$  et  $EG/CA = 1$ , a pris la couleur blanche dès le premier chauffage à  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . D'autre part, les couleurs grise et noire des poudres, Figure IV - 11(b-d), indiquent que ces poudres contiennent encore des espèces carbonées et que la réaction chimique n'est pas complète. Il est évident que plus les quantités de CA et d'EG sont grandes, plus le "précurseur final", à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , contient des espèces organiques, ce qui se traduit par une couleur noire.



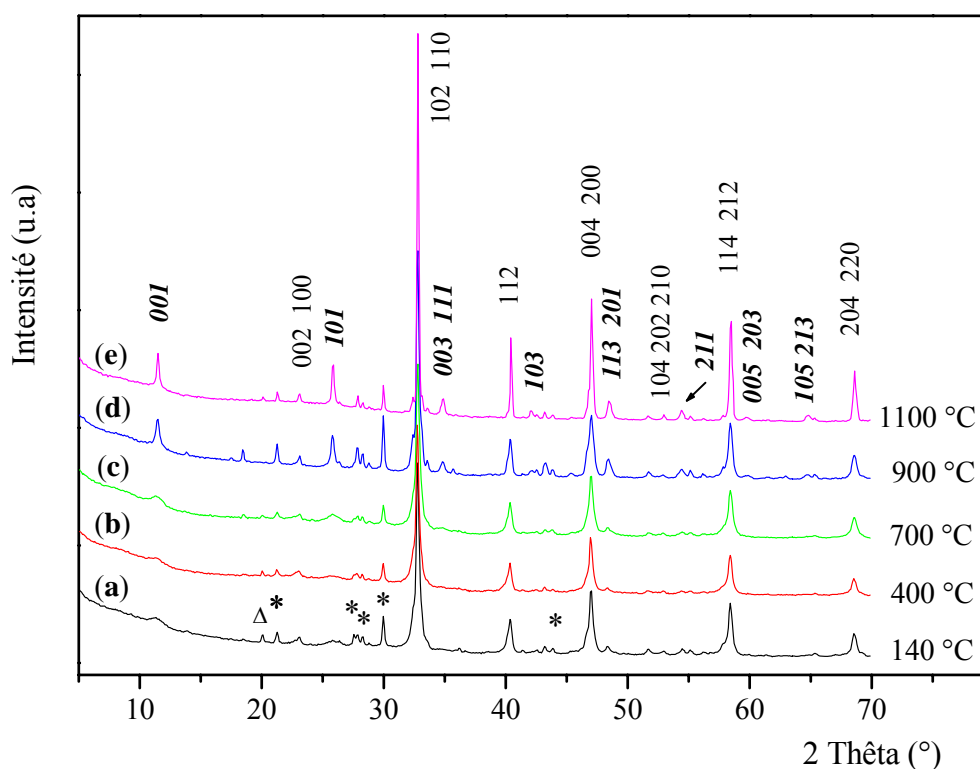
**Figure IV - 11.** Photos des poudres obtenues après chauffage à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voie 1 de la Figure IV - 10). Différents rapports CA/M et EG/CA employés: (a)  $CA/M = 1$ ,  $EG/CA = 1$ ; (b)  $CA/M = 1$ ,  $EG/CA = 4$ ; (c)  $CA/M = 2$ ,  $EG/CA = 4$ ; (d)  $CA/M = 12$ ,  $EG/CA = 4$ .

La Figure IV - 12 montre les courbes ATG des poudres présentées sur la Figure IV - 11, enregistrées dans l'intervalle de température de  $30$  à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sous air. Pour de faibles quantités de CA et d'EG (c'est-à-dire  $CA/M = 1$  et  $EG/CA = 1$ ), nous observons une petite perte de masse de  $2\%$ , autour de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , due à la désorption de l'eau. Aucune autre perte ne se produit, ce qui confirme que le polymère a été préalablement décomposé. Concernant les autres rapports, nous observons une deuxième perte de masse de  $10$  à  $81\%$  dans l'intervalle de  $300$  à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Celle-ci est due à la dégradation du polymère, convertissant les espèces organiques en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure IV - 12.** Courbes ATG des poudres obtenues après chauffage à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voie 1 de la Figure IV - 10). Différents rapports CA/M (1 - 12) et EG/CA (1 - 4) utilisés.

Il semble que le composé LLTO puisse être formé dès 140 °C, pour de faibles quantités de CA et d'EG (CA/M = 1 et EG/CA = 1, noté 1:1) et qu'un chauffage consécutif à 350 °C ne change pratiquement pas l'état de la poudre. Pour confirmer cette hypothèse, j'ai donc effectué des expériences DRX sur cette poudre blanche, obtenue à 140 °C, pendant 30 minutes environ. Le diffractogramme de rayons X montre clairement que la phase LLTO cristallisée est bien formée (voir Figure IV - 13a). Cependant, il existe également une partie amorphe ainsi que des impuretés, comme  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (JCPDS-ICCD # 081-1066) et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (JCPDS-ICCD # 034-0393). Afin d'éliminer ces impuretés, j'ai chauffé cette poudre à différentes températures de 400 à 1100 °C, pendant 2 h. Une mesure DRX a été ensuite réalisée. Les diffractogrammes présentent toujours les pics caractéristiques de ces impuretés (Figure IV - 13(b-e)). Cela suggère que les impuretés sont thermiquement stables. En outre, on constate que les pics de surstructure de LLTO deviennent fins quand on chauffe la poudre à des températures supérieures à 800 °C. Ce point sera discuté par la suite.

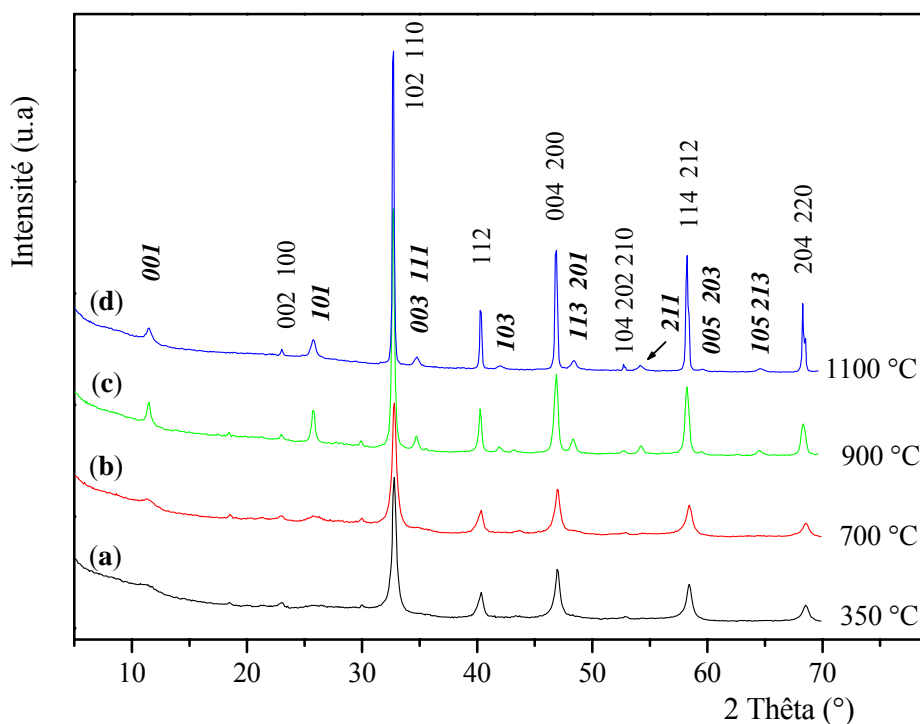


**Figure IV - 13.** Diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, de la poudre LLTO (CA/M = 1 et EG/CA = 1) obtenue à 140 °C (a); ou après un autre chauffage à différentes températures de 400 à 1100 °C, pendant 2 h (b-e). Raies de diffraction de LLTO identifiées par leur indice de Miller, hkl (en italique: raies de surstructure)<sup>[42]</sup>. (\*):  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (Δ):  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

### 3.1.2. Synthèse de la poudre nanométrique pure LLTO

Je viens de montrer qu'il est possible de synthétiser le composé LLTO à très basse température. Cependant, le produit contient des impuretés thermiquement stables. Afin d'obtenir

la phase pure LLTO, le processus de synthèse a été modifié. Puisque l'étude ci-dessus a clairement prouvé que de faibles quantités de CA et d'EG (1:1) permettaient d'obtenir LLTO dès 140 °C, j'ai gardé ces rapports constants et j'ai essayé de modifier la synthèse afin d'éviter la formation des impuretés. La voie 2 de la Figure IV - 10 a été suivie. Le raisonnement phénoménologique se base sur la séparation des étapes de polymérisation et de pyrolyse. Après estérification à 90 °C, j'ai chauffé le gel à 120 °C, pendant environ 20 minutes, dans un bain d'huile. Une poudre grise est obtenue, indiquant que la polymérisation et la décomposition partielle des composés organiques ont eu lieu. À cette température, LLTO n'est pas encore formé. La poudre est ensuite chauffée à 350 °C pendant 2h, dans un four. Une poudre blanche est obtenue. La Figure IV - 14a montre le diffractogramme DRX de cette poudre blanche, enregistré à RT. Nous observons que LLTO est formé et que les impuretés ont pratiquement disparu. Cependant, la phase LLTO pure n'est pas parfaitement cristallisée.



**Figure IV - 14.** Diffractogrammes de rayons X, enregistrés à RT, de la poudre LLTO (1:1) obtenue à 120 °C, suivi d'un chauffage à 350 °C (a); ou après un autre chauffage à différentes températures de 400 à 1100 °C, pendant 2 h (b-d). Raies de diffraction de LLTO identifiées par leur indice de Miller, hkl (en italique: raies de surstructure) <sup>[42]</sup>.

Je suppose qu'à basse température (120 °C) la cinétique de polymérisation est plus lente, ce qui favorise une distribution uniforme des cations au sein du squelette de polymère. La décomposition du composé organique est également limitée à cette température. Une poudre grise des précurseurs, avec des cations uniformément distribués, est alors obtenue. Grâce à cette distribution uniforme des cations, un chauffage à 350 °C, pendant 2 h, induit une combustion des

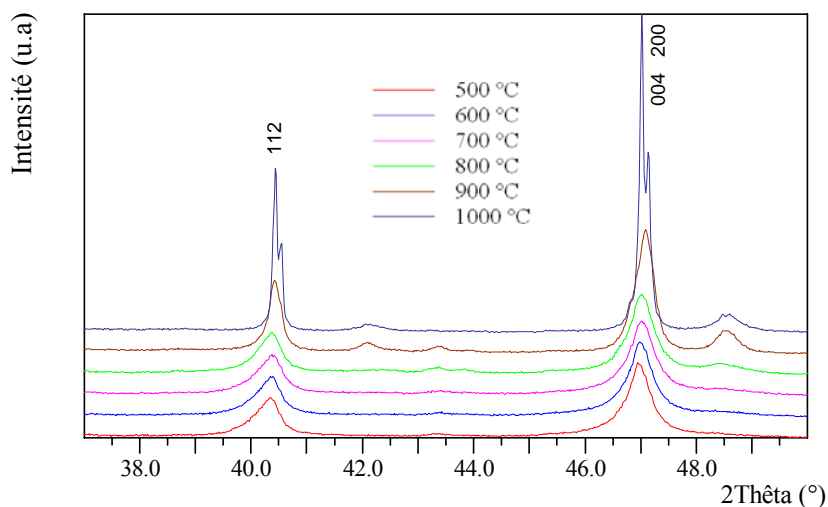
#### Chapitre IV

espèces organiques et favorise la formation de la phase LLTO en empêchant la formation des impuretés, comme le montre la Figure IV - 14a. D'autre part, une température plus élevée (140 °C, voie 1 de la Figure IV - 10) augmente la cinétique de polymérisation et favorise également la décomposition complète de la matrice organique. La chaleur, dégagée par cette décomposition, est alors assez importante pour former localement le composé LLTO. Puisque la polymérisation se produit beaucoup plus rapidement, la viscosité change brutalement, ce qui implique que les cations ne sont pas uniformément distribués au sein du réseau de polymère. La stoechiométrie à l'échelle atomique n'est pas respectée. Par conséquent, les impuretés se forment alors plus facilement (Figure IV - 13a). Comme celles-ci sont thermiquement stables, elles ne peuvent pas disparaître par chauffage à plus haute température. Un contrôle précis des étapes de la synthèse minimise la formation des impuretés.

Pour augmenter la cristallinité du produit, la poudre obtenue à 350 °C est chauffée à différentes températures, entre 700 et 1100 °C. Après ce traitement thermique, j'ai effectué des mesures DRX, à température ambiante. La Figure IV - 14 montre qu'une augmentation de température conduit à un rétrécissement des raies de diffraction. Cependant, toutes les raies ne se comportent pas de la même manière. On constate un rétrécissement drastique des raies de surstructure (hkl avec l impair) aux alentours de 900 °C (Figure IV - 14c, d). Ce comportement a été observé précédemment (Figure IV - 13d, e). Ce rétrécissement brutal des raies de surstructure peut être expliqué par la diffusion thermique des ions  $\text{La}^{3+}$ , vers 800 - 900 °C, comme suggérée par Harada *et al.* [79] et par Bohnke *et al.* [80]. Il s'agit donc d'un changement d'arrangement ordonné/désordonné des ions  $\text{La}^{3+}$  dans deux sites cristallographiques. Cette explication est en bon accord avec les résultats reportés dans la littérature sur le composé LLTO ( $x = 0.10$ ) préparé dans différentes conditions de synthèse. Quand LLTO est préparé par chimie du solide à haute température, suivie d'un refroidissement lent à RT, le diffractogramme DRX montre des raies de surstructure plus larges que les autres raies. C'est pour cette raison que les affinements de Rietveld, effectués précédemment, ont dû être réalisés avec "deux phases" [42]. En effet, l'affinement est effectué avec deux ensembles de raies: les raies fines correspondant aux hkl avec l pair et les raies larges (raies de surstructure) correspondant aux hkl avec l impair. La synthèse à haute température (1150 °C) conduit à un désordre complet des ions  $\text{La}^{3+}$  dans la structure, par diffusion thermique de ceux-ci. Un refroidissement lent à RT favorise un arrangement ordonné des ions  $\text{La}^{3+}$  dans les cages A de la structure perovskite. Ceci est pris en compte par un groupe d'espace moins symétrique ( $P4/mmm$  [42] ou  $Cmmm$  [81]) que celui de la phase cubique idéale de la perovskite. Dans ces modèles structuraux, les ions  $\text{La}^{3+}$  sont distribués, de façon inéquivalente, dans les deux cages A adjacents de la perovskite, le long de l'axe c. Cette distribution inégale est responsable du doublement du paramètre c et de la présence des raies DRX de surstructure. De plus, ceci implique l'existence de couches riches et de couches pauvres en ions  $\text{La}^{3+}$  dans les plans (a,b) de la structure perovskite. Puisque l'empilement de ces couches n'est pas parfaitement ordonné suivant la direction c, les raies de surstructure sont plus larges que les autres. Par contre,

quand LLTO est préparé à température élevée, suivi d'une trempe à l' $N_2$  liquide, l'état complètement désordonné des ions  $La^{3+}$  devrait être pratiquement conservé. Malgré ce refroidissement très rapide, des couches riches et des couches faibles en ions  $La^{3+}$  sont quand même formées, dû au processus d'ordre/désordre très rapide des ions  $La^{3+}$  entre leurs deux positions inéquivalentes. Par conséquent, les raies de surstructure sont toujours présentes dans les diagrammes DRX <sup>[80]</sup>. Cependant, elles sont très larges, suggérant un grand désordre dans l'empilement de ces deux couches. Finalement, quand LLTO est préparé à basse température (350 °C) par la méthode décrite ci-dessus, les couches riches et pauvres sont aussi présentes mais l'empilement n'est pas ordonné, car la diffusion thermique des ions  $La^{3+}$  ne peut pas se produire à cette température. Ceci se traduit par des raies DRX de surstructure très larges, comme dans le cas des échantillons trempés. Par augmentation de la température, la diffusion thermique de  $La^{3+}$ , qui se produit autour de 900 °C, favorise un arrangement ordonné des deux couches. En conséquence, les raies de surstructure deviennent beaucoup plus étroites.

Concernant les autres raies, leur rétrécissement est expliqué par l'augmentation de la taille des cristallites ainsi que de la cristallinité de la phase LLTO. La Figure IV - 15 ci-dessous reprend l'étude présentée dans la Figure IV - 14. Ce sujet sera abordé plus en détail dans la suite.



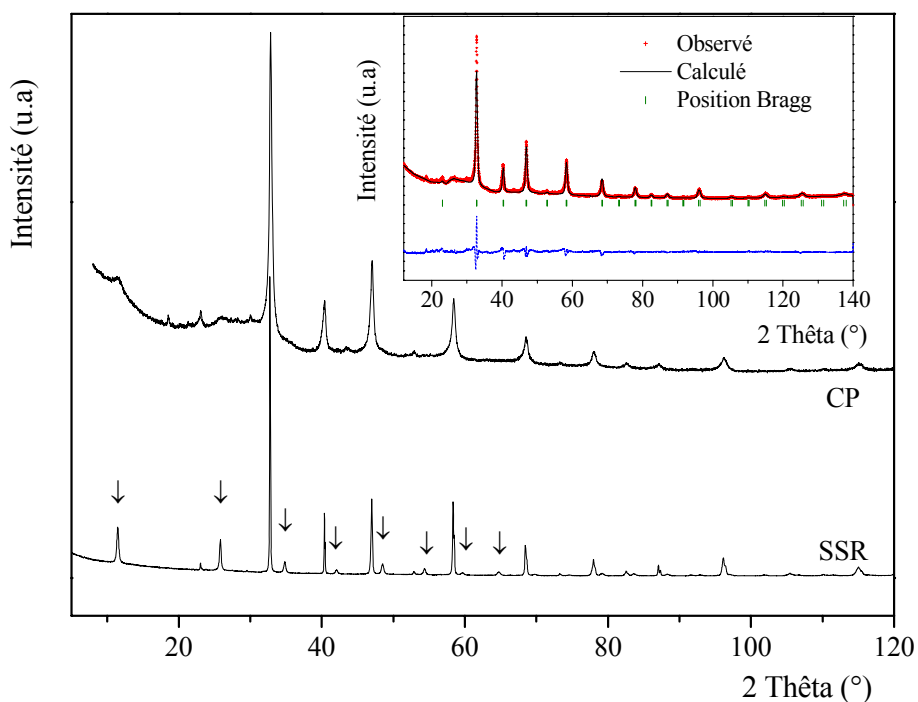
**Figure IV - 15.** Révision de la Figure IV - 14, concernant le rétrécissement des raies DRX.

## 3.2. Caractérisation de la poudre nanométrique

### 3.2.1. Analyse microstructurale par diffraction de rayons X

Les diagrammes "lents" de DRX ont été enregistrés, à RT, pour les poudres LLTO, synthétisées par la méthode CP à basse température décrite ci-dessus (voie 2 de la Figure IV - 10) ou par chimie du solide (SSR). La Figure IV - 16 compare ces diffractogrammes, en terme de largeur des pics de diffraction. A part l'élargissement particulier des raies de surstructure, discuté précédemment, nous observons que les raies sont très larges quand la poudre est préparée par la méthode CP. Cet élargissement est lié à la taille du domaine de diffraction (taille des grains).

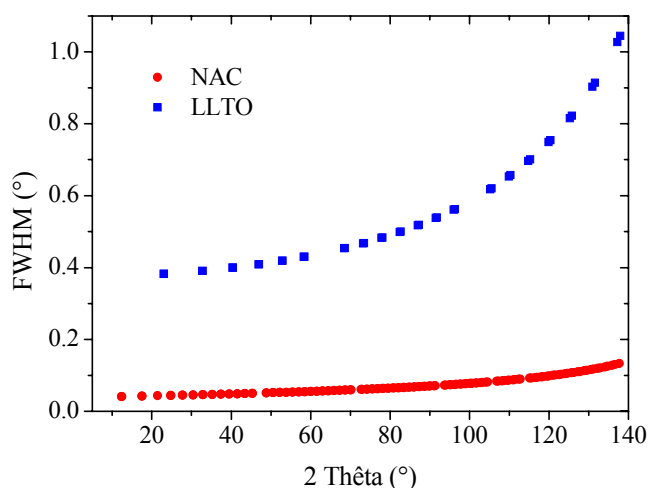
D'un point de vue général, l'élargissement des pics de diffraction se produit pour deux raisons principales: les effets instrumentaux et les origines physiques [82, 83]. L'élargissement dû aux origines physiques peut ensuite être grossièrement divisé en deux: la contribution de la taille des grains, paramètres de taille, dépendant de l'ordre de diffraction et la contribution des défauts, paramètre de distorsion, indépendant de l'ordre de diffraction.



**Figure IV - 16.** Diffractogrammes du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ , synthétisé par méthode SSR ou par la méthode CP à 350 °C (voie 2 de la Figure IV - 10) (↓: raies de surstructure). En inséré: affinement microstructural de Rietveld, avec une symétrie cubique,  $Pm\bar{3}m$ .

Dans un premier temps, j'ai utilisé l'équation de Scherrer (annexe I). Une taille moyenne des cristallites de 32 nm a alors été déterminée.

En tenant compte des limites de la méthode Scherrer, deux types d'approches sont possibles: les approches phénoménologiques, telles que des méthodes de largeur intégrale [84], et les approches de Fourier [85, 86]. Dans un travail de référence récent, Balzar *et al.* [87] ont comparé les trois méthodes les plus connues pour analyser la microstructure des poudres par DRX: le modèle, supposant une distribution log-normale de la taille des cristallites sphériques [88-91], l'analyse de Warren-Averbach [86, 92, 93] et l'affinement de Rietveld [40, 94-99]. La dernière semble être la plus adaptée pour un échantillon inconnu. Dans le cas du composé LLTO, j'ai donc choisi la méthode Rietveld pour estimer la taille des grains et le paramètre de défauts. Le composé NAC a été utilisé pour déterminer les contributions instrumentales (annexe I).



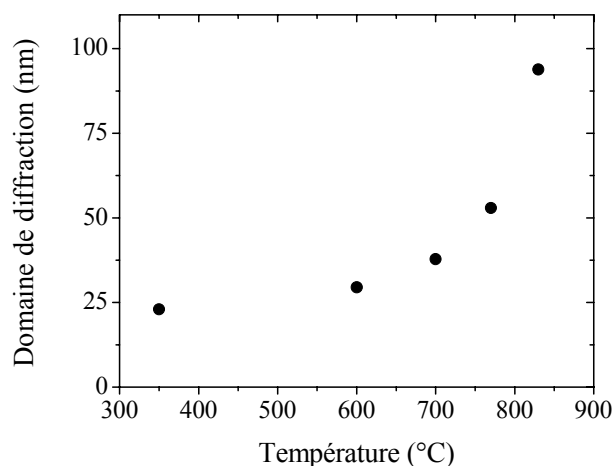
**Figure IV - 17.** Evolution de la largeur à mi-hauteur du composé standard NAC et du composé étudié LLTO, synthétisé à 350 °C par méthode Pechini modifiée, en fonction de  $2\theta$ .

Comme précédemment discuté, le composé obtenu n'adopte pas une symétrie cubique, en raison de la distribution inégale des ions  $\text{La}^{3+}$  dans les deux cages A et de l'empilement désordonné des couches. Il est très difficile de tenir compte de l'élargissement drastique des raies de surstructure, lié à ce phénomène, pour avoir un bon affinement. La solution d'une maille quadratique avec "deux phases", suggérée par Fourquet <sup>[42]</sup>, devrait ne pas être correctement applicable, car les paramètres U, V, W obtenus deviendront trop grands et insignifiants. Malgré cette difficulté, le résultat semble assez raisonnable:  $a = 3.8817(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7700(4) \text{ \AA}$ ;  $R_p = 7.39 \%$  et  $R_{wp} = 10.31 \%$ ; la taille  $L \sim 26 \text{ nm}$  et le paramètre de défauts  $e \sim 0.11 \%$ . Dans une autre approximation, j'ai négligé les raies de surstructure et les autres raies peuvent alors être bien indexées dans une maille cubique idéale,  $Pm\bar{3}m$  <sup>[100]</sup>. Un bon affinement a été obtenu, comme le montre la Figure IV - 16, avec les paramètres  $a = 3.8819(2) \text{ \AA}$ ;  $R_p = 5.86 \%$  et  $R_{wp} = 7.75 \%$ ;  $L \sim 23 \text{ nm}$  et  $e \sim 0.16 \%$ . La Figure IV - 17 trace l'évolution de la FWHM des pics de diffraction du composé LLTO en fonction de  $2\theta$ . On constate clairement que la contribution principale à l'élargissement des pics du composé LLTO a aussi des origines physiques et en particulier provient de la taille nanométrique des domaines de diffraction. Les valeurs obtenues, 23 - 26 nm, sont relativement proches de celle déduite par l'équation de Scherrer (32 nm). Les valeurs faibles de la contribution des défauts permettent de valider la méthode Scherrer. Cependant, l'utilisation de la méthode Rietveld pour l'analyse microstructurale reste, à l'heure actuelle, difficile et compliquée et les résultats peuvent être erronés <sup>[87]</sup>. C'est pourquoi, j'ai utilisé des techniques microscopiques pour caractériser la poudre nanométrique LLTO et confirmer les données DRX.

J'ai montré, dans la partie précédente, que les raies de diffraction rétrécissent avec l'augmentation de la température de chauffage, en raison de l'accroissement de la taille des particules. La Figure IV - 18 montre l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de chauffage, déterminée par DRX. La méthode Rietveld a été appliquée, soit avec



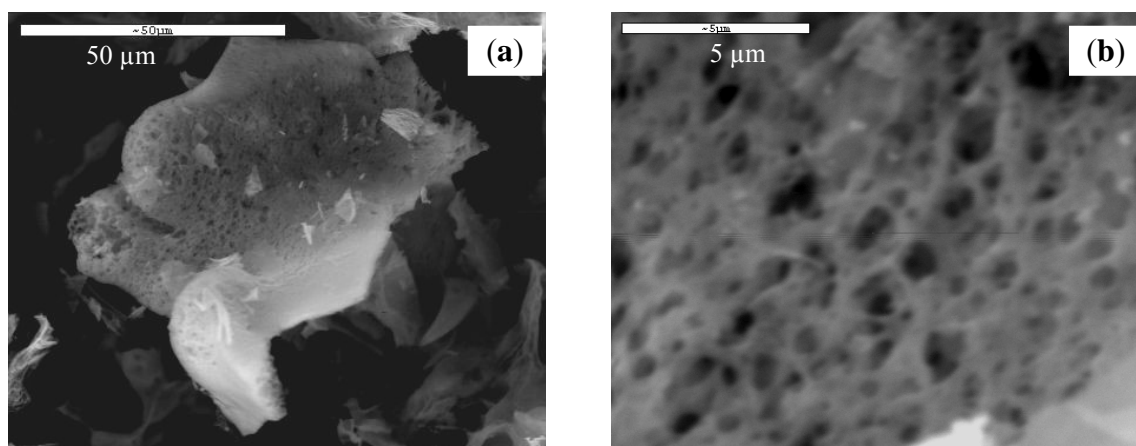
une maille cubique, soit avec une maille quadratique, pour les températures de chauffage inférieures ou supérieures à 800 °C, respectivement.



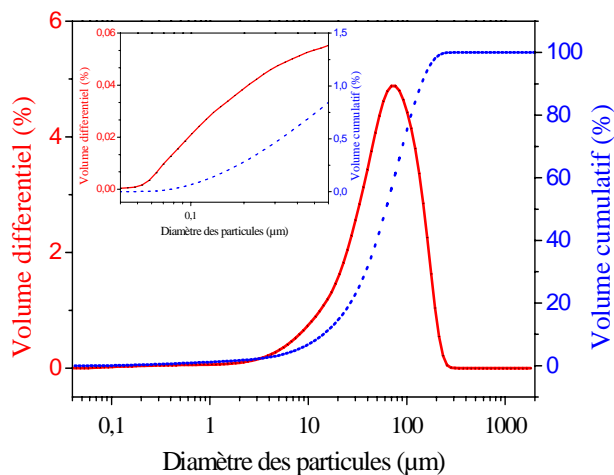
**Figure IV - 18.** Evolution de la taille de grains, déterminée par DRX (méthode Rietveld).

### 3.2.2. Analyse microstructurale par méthodes microscopiques et par granulométrie

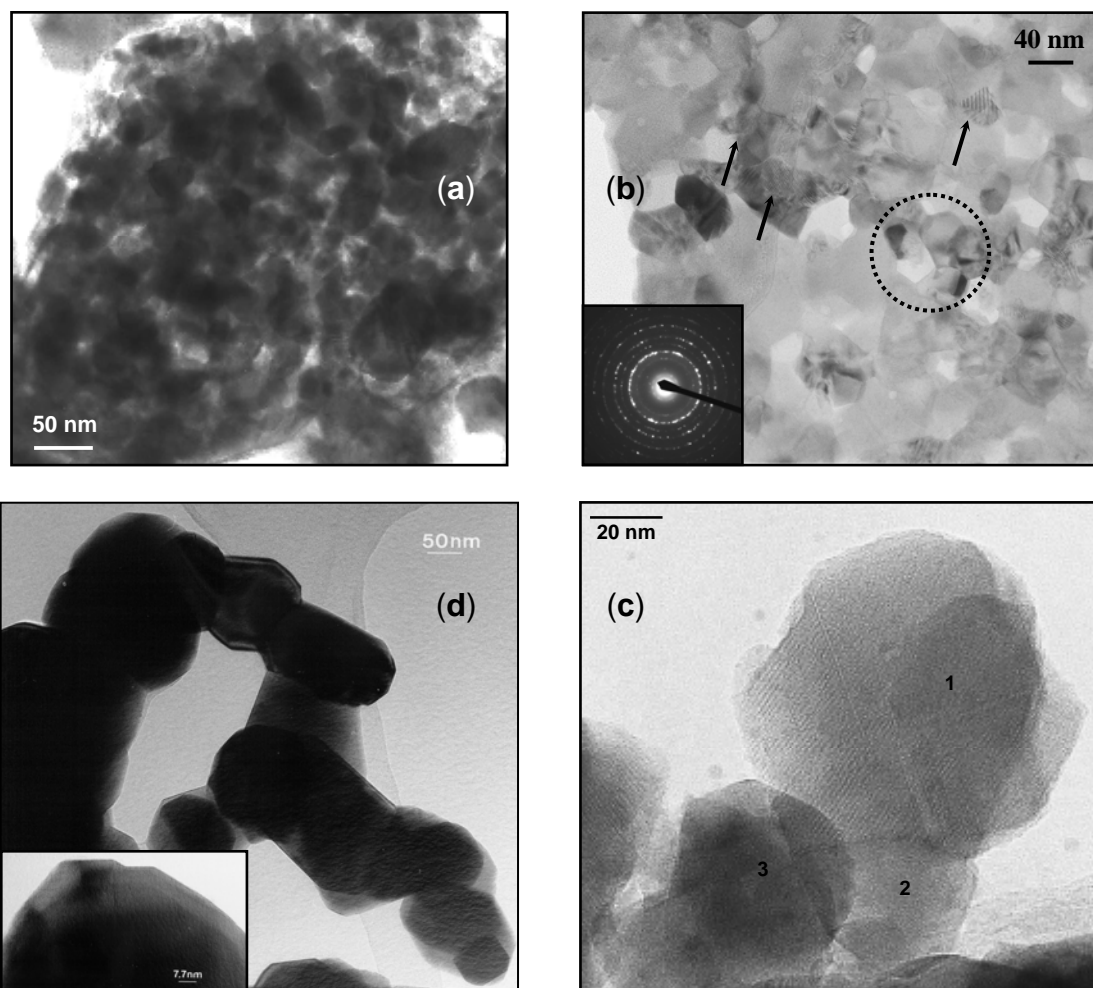
La Figure IV - 19 montre les photos MEB de la poudre LLTO, synthétisée par la méthode CP à 350 °C (voie 2 de la Figure IV - 10). La Figure IV - 19a montre l'existence des agrégats, constitués de particules très petites. Ce résultat est confirmé par granulométrie laser (Figure IV - 20) qui révèle l'existence d'agrégats dont la taille est comprise entre 10 et 200 µm. La Figure IV - 19b montre le caractère macroporeux de la poudre avec des pores de taille moyenne de 1 µm. A l'heure actuelle, les matériaux macroporeux attirent l'attention du fait de leur possible utilisation dans des applications électrochimiques telles que les capteurs ou les batteries <sup>[101-103]</sup>. C'est dans ce contexte que Dokko *et al.* <sup>[104]</sup> ont récemment montré la préparation d'une membrane LLTO macroporeuse à trois dimensions, en utilisant des particules de polystyrène comme "templates" dans la méthode sol-gel des alcoxydes. La synthèse CP à basse température pourrait offrir une voie intéressante pour préparer des matériaux poreux.



**Figure IV - 19.** Micrographes MEB de la poudre LLTO, préparé par la méthode CP, à 350 °C.



**Figure IV - 20.** Mesure granulométrique de la poudre LLTO, préparé par la méthode CP, à 350 °C, pendant 2 h (voie 2 de la Figure IV - 10).



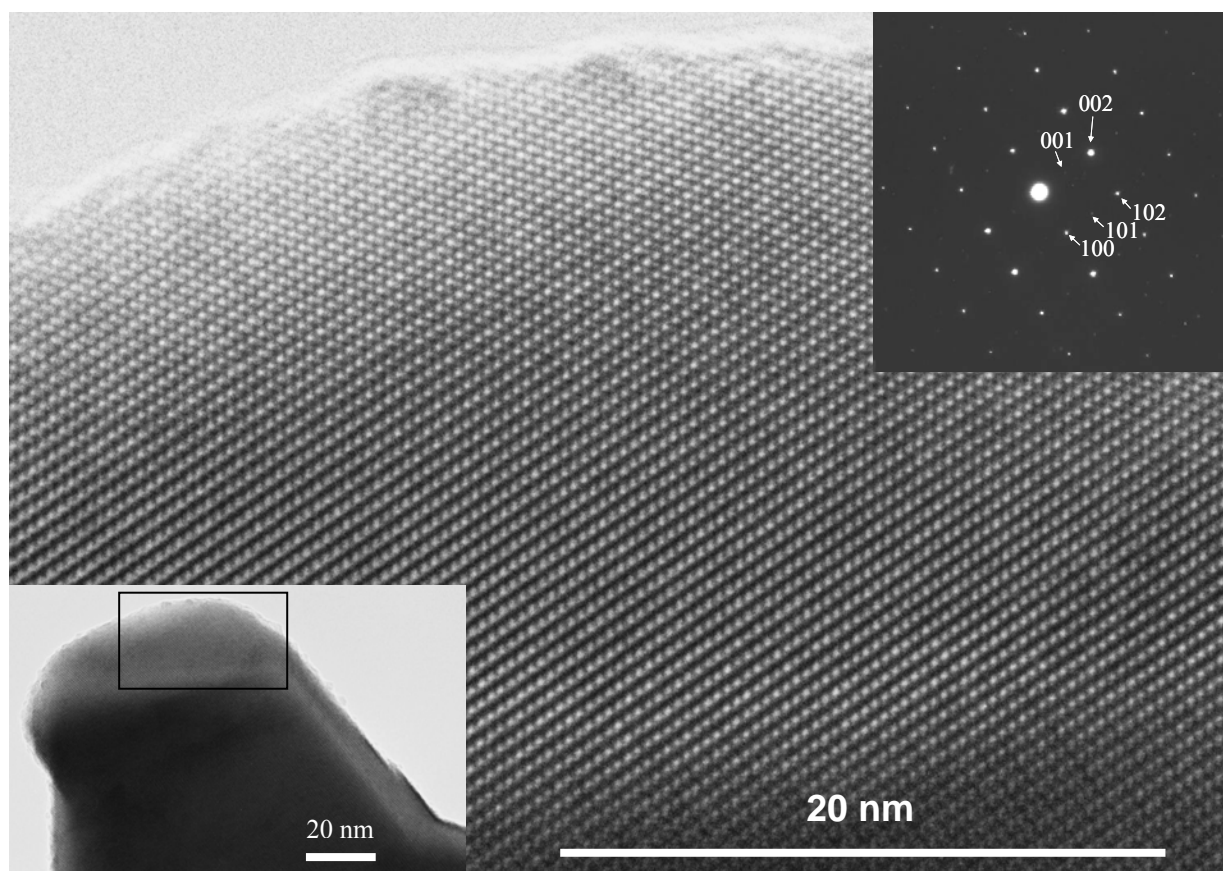
**Figure IV - 21.** Image MET du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  CP: (a, b) synthétisé à 350 °C, CA/M = 1, EG/CA = 1 (voie 2 de la Figure IV - 10), en inséré: diffraction électronique SAED; (c) synthétisé à 350 °C (1:1), chauffé à 830 °C (grains 1, 2, 3 de taille 90x90, 40x45, 50x70 nm ) et (d) synthétisé à 900 °C, CA/M = 12, EG/CA = 4 (Figure IV - 1), en inséré: image HREM <sup>[13]</sup>

#### Chapitre IV

La Figure IV - 21(a,b) montre des images typiques à basse résolution de la poudre LLTO, préparée à 350 °C. Nous observons clairement des petits grains de 20 à 30 nm en taille et la présence de frontières facettées (se trouvant à l'intérieur du cercle en pointillé, par exemple). La cristallinité de l'échantillon est confirmée non seulement par l'existence des franges, marquées par des flèches, mais aussi par diffraction électronique SAED (anneaux avec des taches pointues). Il existe également des parties amorphes, dues à la basse température de synthèse. Ce résultat est en bon accord avec les études DRX.

En comparant avec les résultats MET de l'échantillon synthétisé par cette méthode, mais avec de grandes quantités de CA et d'EG, à 900 °C (Figure IV - 21d) <sup>[13]</sup>, nous constatons que la taille des grains a été réduite de manière conséquente. Cependant, la synthèse à 900 °C conduit à un produit mieux cristallisé. L'image MET à haute résolution le confirme.

Afin d'augmenter la cristallinité de l'échantillon à 350 °C, je l'ai chauffé à 830 °C, pendant 2 h. Sur la Figure IV - 21c, nous observons des grains de taille moyenne de l'ordre de 80 nm. Ce résultat confirme l'étude microstructurale par DRX. La Figure IV - 22 montre une image HREM typique, avec une diffraction électronique SAED. Nous constatons que l'échantillon est très bien cristallisé. D'autre part, l'indexation des taches de diffraction du diagramme SAED suggère une maille quadratique, de mode P, avec les paramètres  $a \approx 5.5 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3.9 \text{ \AA}$ .



**Figure IV - 22.** Image HREM de l'échantillon LLTO, synthétisé 350 °C, chauffé à 830 °C.

D'après une étude RMN toute récente de Boulant et Emery sur la dynamique des ions  $\text{Li}^+$  du composé LLTO <sup>[105]</sup>, lorsque la taille moyenne des grains diminue à l'échelle nanométrique, le nombre de site de lithium augmente car les sites de lithium se trouvant proche de la surface deviennent de plus en plus visibles (2 sites pour la poudre micrométrique <sup>[106-109]</sup> et 4 sites pour la poudre nanométrique dont on parle ci-dessus). De plus, les temps de relaxation longitudinaux, associés aux sites de lithium de surface, sont beaucoup plus longs que ceux associés aux sites se trouvant dans le volume (~ 2 ordres de grandeur).

#### **IV. Conclusions**

Dans la première partie, j'ai présenté la préparation de la poudre fine LLTO par méthode Pechini modifiée. Cette méthode est très intéressante par rapport aux autres méthodes, grâce à la stabilité des solutions cationiques à l'air. La poudre synthétisée est frittée pour obtenir des membranes céramiques compactes. Cette méthode nous permet d'éviter l'étape de broyage. En fonction de la température de frittage, on peut obtenir des membranes de sensibilités différentes au pH. A 1000 °C, la membrane n'est pas sensible au pH. Une température modérée, 1100 - 1150 °C, conduit à une meilleure sensibilité de 42 mV/pH. Ce comportement est aussi observé avec les poudres préparées par les autres méthodes.

Dans la deuxième partie, j'ai développé la méthode CP et obtenu, pour la première fois, une poudre nanométrique de LLTO (20 - 30 nm) à caractère macroporeux. En fait, les rapports molaires, le pH et la température de polymérisation et de pyrolyse sont des paramètres importants pour l'obtention de nanomatériaux. Une température de polymérisation adéquate conduit à une dispersion homogène des cations au sein du réseau de polymère. Ceci évite la formation d'impuretés. Les faibles quantités des espèces organiques favorisent le contact entre les cations, permettent la réaction au niveau moléculaire et donc l'obtention de poudre constituée de grains de taille nanométrique à basse température. La microstructure de la poudre obtenue a été caractérisée par différentes techniques telles que la DRX, la granulométrie, la MEB et la MET, qui conduisent à une bonne corrélation.



## Références bibliographiques

1. Chandler C.D., Roger C. and Hampden-Smith M.J., *Chem. Rev.* **93** (1993) 1205-1241.
2. Segal D., *Chemical synthesis of advanced ceramic materials* (1989) Cambridge University Press, New York, USA.
3. Jolivet J.-P., Henry M. and Livage J., *De la solution à l'oxyde* (1994) InterEditions et CNRS Edition, Paris, France.
4. Kakihana M. and Yoshimura M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 1427-1443.
5. Audebert P. and Miomandre F., "Procédé sol-gel de polymérisation", *Techniques de l'Ingénieur AM 3 048* (2005).
6. Pierre A.C., *Introduction aux procédés sol-gel*, FORCERAM (1992) Septima, Paris, France.
7. Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) Academic Press, Boston, USA.
8. Sangeeta D., *Inorganic Materials Chemistry: Desk Reference* (1997) CRC Press, New York, USA, (Chap. 1).
9. Vioux A., *Chem. Mater.* **9** (1997) 2292-2299.
10. Wöhrle T., Gomez-Romero P., Fries T., West K., Palacin M. and Casan-Pastor N., *Ionics* **2** (1996) 442-445.
11. Kitaoka K., Kozuka H., Hashimoto T. and Yoko T., *J. Mater. Science* **32** (1997) 2063-2070.
12. Bohnke C., Regrag B., Le Berre F., Fourquet J.L. and Randrianantoandro N., *Solid State Ionics* **176** (2005) 73-80.
13. Vijayakumar M., Inaguma Y., Mashiko W., Crosnier-Lopez M.P. and Bohnke C., *Chem. Mater.* **16** (2004) 2719-2724.
14. Le T.N.H., *Elaboration d'oxyde à conduction ionique: de la céramique aux couches microniques*, Master II (2005) Le Mans, France.
15. Belous A., Yanchevskiy O., V'Yunov O., Bohnke O., Bohnke C., LeBerre F. and Fourquet J.L., *Chem. Mater.* **16** (2004) 407-417.
16. Bhat M.H., Miura A., Vinatier P.L., A. and Rao K.J., *Solid State Commun.* **125** (2003) 557-562.
17. Pechini M.P., USA (1967) *Pat.* 3,330,697.
18. Budd K.D. and Payne D.A., "Better Ceramics Through Chemistry I", in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Brinker C.U., Clatk D.E. and Ulrich D.R., Elsevier (1984) Pittsburgh,
19. Kakihana M., Arima M., Nakamura Y., Yashima M. and Yoshimura M., *Chem. Mater.* **11** (1999) 438-450.
20. Arya P.R., Jha P. and Ganguli A.K., *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 415-423.
21. Ganguli A.K., Ahmad T., Arya P.R. and Jha P., *J. Phys.* **65** (2005) 937-947.
22. Fang T.-T. and Tsay J.-D., *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2475-2478.
23. Fang T.-T., Wu M.-S. and Tsai J.-D., *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2984-2988.
24. Tsay J.-d. and Fang T.-t., *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 1409-1415.
25. Tsay J.-D., Fang T.-T., Gubiotti T.A. and Ying J.Y., *J. Mater. Science* **33** (1998) 3721-3727.
26. Cho S.G., Johnson P.F. and Condrate R.A., *J. Mater. Science* **25** (1990) 4738-4744.
27. Leite E.R., Sousa C.M.G., Longo E. and Varela J.A., *Ceram. Int.* **21** (1995) 143-152.
28. Leite E.R., Varela J.A., Longo E. and Paskocimas C.A., *Ceram. Int.* **21** (1995) 153-158.
29. Arya P.R., Jha P., Subbanna G.N. and Ganguli A.K., *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 617-628.
30. Cotton F.A. and Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed. (1988) John Wiley and Sons, New York, USA.
31. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M. and Nakamura Y., *Inorg. Chem.* **40** (2001) 891 - 894.
32. Zhou Z.-H., Deng Y.-F., Jiang Y.-Q., Wan H.-L. and Ng S.-W., *Dalton. Trans.* **13** (2003) 2636-2638.
33. Tsay J.-D. and Fang T.-T., *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 1693-1696.
34. Choy J.-H., Han Y.-S., Kim J.-T. and Kim Y.-H., *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 57-63.
35. Kakihana M., Okubo T., Arima M., Uchiyama O., Yashima M., Yoshimura M. and Nakamura Y., *Chem. Mater.* **9** (1997) 451-456.
36. Baggio R. and Pereg M., *Inorg. Chem.* **43** (2004) 6965-6968.
37. Vanhoyland G., Pagnaer J., D'Haen J., Mullens S. and Mullens J., *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 166-171.
38. Liu W., Farrington G.C., Chaput F. and Dunnn B., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 879-884.
39. Brandenburg K., "Diamond" (2006) 3.0e, Bonn, Germany.
40. Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65-71.
41. Rodriguez-Carjaval J., "FULLPROF program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns" (1990) ILL, Grenoble.
42. Fourquet J.-L., Duroy H. and Crosniez-Lopez M.P., *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 283-294.
43. Bernache-Assollant D., *Chimie-physique du frittage* (1993) Hermès, Paris, France.
44. Le T.N.H., Pham Q.N., Bohnke C. and Bohnke O., *J. Mater. Chem.* (2006) (à soumettre).

45. Bohnke C., Pham Q.N., Vijayakumar M., C. G., Bohnke O., Belous A., Pashkova Y. and Gravilenko O., "Effect of the synthesis route on the pH-sensor property of perovskite ceramics", in *SSI-15* (July 17-22, 2005) Baden-Baden, Germany,
46. Goddard W.A., Brenner D.W., Lyshevski S.E. and Iafate G.J., *Handbook of nanoscience, engineering and technology* (2003) CRC press.
47. Knauth P. and Schoonman J., *Nanostructured materials. Selected synthesis methods, properties and applications* (2004) Kluwer Academic.
48. Ajayan P.M., Schadler L.S. and Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology* (2003) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
49. Bhushan B., *Springer handbook of nanotechnology* (2004) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
50. Poole C.P. and Owens F.J., *Introduction to nanotechnology* (2003) John Wiley & Sons, Inc.
51. Wang Z.L., *Characterization of Nanophase Materials* (2000) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
52. Wolf E.L., *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience* (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
53. Schoonman J., *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions* **135** (2000) 5-19.
54. Tuller H.L., *Solid State Ionics* **131** (2000) 143-157.
55. Chiang Y.-M., *J. Electroceram.* **1** (1997) 205-209.
56. Charra F. and Got-Goldmann S., *Spinger Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Martissen W. and Warlimont H. (2005) Spinger, Berlin, Germany, 1031-1066.
57. Maier J., *Solid State Ionics* **148** (2002) 367-374.
58. Maier J., *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 291-301.
59. Maier J., *Solid State Ionics* **157** (2003) 327-334.
60. Maier J., *Solid State Ionics* **175** (2004) 7-12.
61. Maier J., *J. Nature Materials* **4** (2005) 805-815.
62. Chiang Y.M., Lavik E.B., Kosacki I., Tuller H.L. and Ying J.Y., *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 185-187.
63. Chiang Y.M., Lavik E.B., Kosacki I., Tuller H.L. and Ying J.Y., *J. Electroceram.* **1** (1997) 7-14.
64. Kosacki I. and Anderson H.U., *Sens. Actuators B* **48** (1998) 263-269.
65. Puin W., Heitjans P., Dickenscheid W. and Gleiter. H., *Defects in Insulating Materials*, Spaeth O.K.a.J.-M. (1993) World Scientific, Singapore.
66. Xu Y., Yuan X., Huang G. and Long H., *Mater. Chem. Phys.* **90** (2005) 333-338.
67. Pham Q.N., Bohnke C., Crosnier-Lopez M.P. and Bohnke O., *Chem. Mater.* (2006) (accepté).
68. Tai L.-W. and Lessing P.A., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 502-510.
69. Lei Z.B., Li J.M., Zhang Y.G. and Lu S.M., *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2629-2631.
70. Holland B.T., Blanford C.F., Do T. and Stein A., *Chem. Mater.* **11** (1999) 795-805.
71. Gundiah G. and Rao C.N.R., *Solid State Sci.* **2** (2000) 877-882.
72. Xu Y., Yuan X., Huang G. and Long H., *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005) 220-224.
73. Cao W., Xu Y., Wang S., Lu P., Huang G. and Xu C., *Mater. Lett.* **59** (2005) 1914-1918.
74. Pearce K.N., *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 1511-1517.
75. Zolotukhin V.K. and Gnatyshin O.M., *Zh. Neorg. Khim.* **18** (1973) 276.
76. Kakihana M., Arima M., Yoshimura M., Ikeda N. and Sugitani Y., *J. Alloys Comp.* **283** (1999) 102-105.
77. O'Bryan H.M. and Thomson J., *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 522-526.
78. O'Bryan H.M. and Thomson J., *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 66-68.
79. Harada Y., Ishigaki T., Kawai H. and Kuwano J., *Solid State Ionics* **108** (1998) 407-413.
80. Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L., Ronchetti S. and Mazza D., *Solid State Ionics* **149** (2002) 217-226.
81. Inaguma Y., Katsumata T., Itoh M. and Morii Y., *J. Solid State Chem.* **166** (2002) 67-72.
82. Mittemeijer E.J. and Scardi P., *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* (2004) Springer, Berlin, Germany.
83. Snyder R.L., Fiala J. and Bunge H.J., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (1999) University Press, IUCr/Oxford.
84. Klug H.P. and Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. (1974) Wiley-Interscience, New York, USA.
85. Bertaut E.F., *C. R. Acad. Sci. Paris* **228** (1949) 492-494.
86. Warren B.E. and Averbach B.L., *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 497.
87. Balzar D. et al., *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 911-924.
88. Krill C.E. and Birringer R., *Philos. Mag. A* **77** (1998) 621-640.
89. Langford J.I., Louër D. and Scardi P., *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 964-974.
90. Scardi P. and Leoni M., *Acta Cryst. A* **57** (2001) 604-613.
91. Popa N.C. and Balzar D., *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 338-346.
92. Delhez R., de Keijser T.H. and Mittemeijer E.J., *Natl Bur. Stand. Spec. Publ.* **567** (1980) 213-253.
93. Young R.A., Gerdes R.J. and Wilson A.J.C., *Acta Cryst.* **22** (1967) 155-162.
94. Delhez R., de Keijser T.H., Langford J.I., Louër D., Mittemeijer E.J. and Sonneveld E.J., *The Rietveld Method*, Young R.A. (1993) IUCr/Oxford University Press, 132-166.

95. Von Dreele R.B., *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 517-525.
96. Matthies S., Lutterotti L. and Wenk H.R., *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 31-42.
97. Daymond M.R., Bourke M.A.M., Von Dreele R.B., Clausen B. and Lorentzen T., *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 1554-1562.
98. Popa N.C. and Balzar D., *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 187-195.
99. Balzar D., Von Dreele R.B., Bennett K. and Ledbetter H., *J. Appl. Cryst.* **84** (1998) 4822-4833.
100. LLTO cubic, Fiche ICSD # 92238.
101. Stein A. and Schroden R.C., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5** (2001) 553-564.
102. Holland B.T., Blanford C.F. and Stein A., *Science* **281** (1998) 538-540.
103. Lyu Y.Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 2310-2311.
104. Dokko K., Akutagawa N., Isshiki Y., Hoshina K. and Kanamura K., *Solid State Ionics* **176** (2005) 2345-2348.
105. Boulant A., *Effet de taille et relaxation magnétique du noyau  ${}^7\text{Li}$  dans le superconducteur ionique  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$* , Stage de Master II (Juin-2006) Le Mans, France.
106. Emery J., Bohnké O., Fourquet J.-L., Buzaré J.-Y., Florian P. and Massiot D., *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* **4** (2001) 845-848.
107. Emery J., Bohnké O., Fourquet J.-L., Buzaré J.-Y., Florian P. and Massiot D., *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 523-529.
108. Bohnké O., Emery J., Veron A., Fourquet J.-L., Buzaré J.-Y., Florian P. and Massiot D., *Solid State Ionics* **109** (1998) 25-34.
109. Emery J., Bohnké O., Fourquet J.-L., Buzaré J.-Y., Florian P. and Massiot D., *J. Phys: Condens. Matter* **11** (1999) 10401-10417.





# Chapitre V

Etude du mécanisme de fonctionnement du  
capteur de pH à base d'une membrane  
céramique LLTO.

Propriétés de surface de membranes solides.



## I. Introduction

Parmi les matériaux conducteurs ioniques à structure pérovskite étudiés précédemment, le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) possède deux propriétés intéressantes: celle de pouvoir détecter les ions  $\text{Li}^+$  en milieu non-aqueux et celle de détecter les ions  $\text{H}^+$  (ou mesurer le pH) en milieu aqueux. Comme j'ai pu déterminer les conditions optimales de préparation d'une membrane sensible au pH (membrane "active") avec une bonne reproductibilité des résultats, j'ai donc choisi ce composé comme modèle pour étudier le mécanisme de fonctionnement de ce type de capteur de pH. Ces deux propriétés reposent sur des mécanismes différents et elles seront toutes deux présentées dans ce chapitre. Cependant, la seconde est de loin la plus intéressante du point de vue des applications et sera la plus développée. Après une brève introduction au cours de laquelle je présenterai rapidement les différents mécanismes entrant dans le fonctionnement des capteurs de pH et où j'introduirai la notion de groupes de surface, je présenterai, dans le paragraphe II, les résultats concernant la détection des ions  $\text{Li}^+$  et, dans les paragraphes III, IV et V, les résultats détaillés concernant le capteur de pH et son mécanisme de fonctionnement.

Généralement, il existe trois mécanismes principaux pour expliquer le fonctionnement des électrodes de pH. Ce sont: l'oxydo-réduction, c'est le cas des électrodes de  $\text{PbO}$ , d' $\text{IrO}_x$  <sup>[1]</sup>, électrode à l'antimoine, l'échange ionique, c'est le cas des électrodes de verre, de certaines membranes sélectives (les NASICON pour  $\text{H}^+$ , mais aussi pour  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ... <sup>[2-4]</sup>) et les réactions acido-basique de surfaces d'oxyde utilisant le modèle du "site-binding", c'est le cas très fréquemment rencontré dans des capteurs ISFET. Ce dernier a été proposé d'abord par Yates <sup>[5]</sup> et ensuite développé par Bousse *et al.* <sup>[6]</sup> pour des capteurs ISFET utilisant la silice et l'alumine.

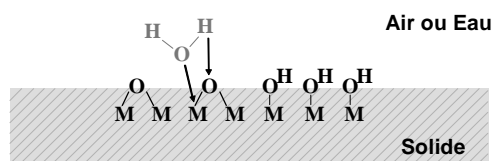
Au chapitre III, j'ai montré que le capteur à base d'une membrane LLTO n'est pas sensible au potentiel rédox des solutions aqueuses. La raison vient du fait que ce composé est un pur conducteur ionique par les ions  $\text{Li}^+$  et que la conductivité électronique est réellement négligeable ( $\sigma_e = 5.10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$ ) <sup>[7]</sup>. Le mécanisme d'oxydo-réduction est donc à écarter.

Quant au mécanisme d'échange ionique, il s'observe avec les halogénures d'argent, le fluorure de lanthane, l'alumine  $\beta$  à l'argent <sup>[8]</sup> et conduit à une sensibilité de 59 mV/décade d'activité, à  $25^\circ\text{C}$ . En milieu non-aqueux, le mécanisme d'échange ionique explique bien le fonctionnement des membranes LLTO pour la détection des ions  $\text{Li}^+$  <sup>[9]</sup>. Je mettrai en évidence cette possibilité par des mesures potentiométriques et par spectroscopie d'impédance dans le paragraphe II. Cependant, la présence d'eau inhibe cet échange et par conséquent, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la propriété de capteur de pH. En effet, Cl. Bohnké <sup>[10]</sup> a montré que d'une part, les membranes "actives" LLTO, bien que conductrices par les ions  $\text{Li}^+$ , ne répondaient pas à la variation de concentration des ions  $\text{Li}^+$  et que, d'autre part, la sensibilité au pH obtenue était inférieure à la variation nernstienne attendue.

Les propriétés de surface d'oxyde sont donc probablement responsables du fonctionnement de ces capteurs de pH. Je montrerai dans la suite l'existence des groupes -OH "actifs" à la surface et le rôle qu'ils jouent dans le fonctionnement des capteurs de pH. D'un point de vue macroscopique, ces groupes sont capables de capter ou de céder des protons pour former respectivement  $\text{-OH}_2^+$  ou  $\text{-O}^-$  au contact avec l'eau. Cette propriété est dite "amphotère". D'un point de vue microscopique, il existe plusieurs types de groupes -OH, certains ne captent que les  $\text{H}^+$  alors que les autres les cèdent. En termes énergétiques, cela peut être facilement expliqué. La variation d'énergie de l'état  $\text{-OH}_2^+$  à l'état  $\text{-O}^-$  est très importante [11]. La charge des particules de l'oxyde résulte de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxyles qui forment une monocouche plus ou moins complète à leur surface [12-14]. D'où proviennent ces groupes hydroxyles (voir discussion détaillée dans le paragraphe III)?

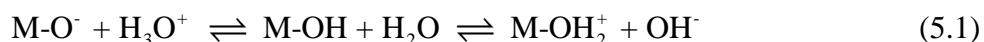
Du point de vue macroscopique, il existe entre le solide et la solution une différence de potentiel chimique des constituants dans les deux phases en contact. Pour des raisons d'ordre cinétique (faible mobilité des ions dans le solide) et thermodynamique (produit de solubilité), la migration des cations vers la phase liquide et la dissolution de l'oxyde n'ont pas lieu. La différence de potentiel chimique de l'oxygène peut néanmoins s'abaisser par adsorption d'eau et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraîne la présence des groupes hydroxyles sur la surface.

Du point de vue structural, la coordinence des cations exposés à la surface d'un oxyde est nécessairement plus basse que celle des ions au sein du solide. Sous l'action de l'humidité atmosphérique ou au contact avec une solution aqueuse, la tendance à satisfaire la coordinence des ions de surface est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison (Figure V - 1).



**Figure V - 1.** Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde [11].

Au contact avec la solution, il existe des équilibres:



Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles selon l'oxyde et confèrent à la surface un caractère respectivement basique, acide ou neutre. La charge de la surface dépend donc du pH et de la force ionique de la solution. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN) (voir développements

dans le paragraphe IV). Ce PCN caractérise globalement l'acidité de la surface. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge est positive, à  $\text{pH} > \text{PCN}$ , elle est négative. La valeur du PCN, directement liée à la nature de l'oxyde, dépend de plusieurs facteurs:

1. La polarisation des groupes de surface par le cation. Elle est liée à la taille et à la charge du cation. Plus il est petit et chargé, plus le transfert électronique  $\text{M} \leftarrow \text{O}$  est important et la basicité des atomes d'oxygène superficiels est faible. Les groupes de surface se comportent en acides d'autant plus forts. Le renversement de la charge de l'oxyde peut être obtenu par action du pH, si le PCN n'est ni trop faible ni trop élevé. Dans le cas contraire, le signe de la charge et sa grandeur sont quasi indépendants du pH, comme pour les molécules et les ions fortement acides ou basiques en solution aqueuse.
2. La structure cristalline et la morphologie des particules. Elles imposent la proportion des différents groupes hydroxyles de surface. Comme chaque type de groupe possède des propriétés acido-basiques distinctes, le PCN de l'oxyde dépend de ces facteurs.
3. Les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde. Ils influencent très sensiblement la position du PCN. Des particules ayant subi une forte température de calcination voient leur hydratation et leur hydroxylation de surface considérablement réduites. Jusqu'à 200 °C, l'eau moléculaire physisorbée par liaison hydrogène sur les groupes de surface est éliminée. Ces derniers restent non affectés jusqu'à des températures de l'ordre de 400 °C. Au-delà, vers 700 °C, ces groupes disparaissent complètement. La réhydroxylation au contact de l'eau est en générale lente et plus la calcination de l'oxyde est poussée, plus le PCN s'écarte de celui du matériau complètement hydroxylé. Au cours de la réhydratation, le PCN se déplace peu à peu jusqu'à retrouver celui du matériau complètement hydroxylé. L'histoire thermique et chimique des particules a donc une importance considérable sur leur PCN. En particulier, les traitements qu'elles ont pu subir au cours de leur élaboration et la présence d'espèces adsorbées peuvent être la cause de la diversité des valeurs du PCN rapportées dans la littérature pour matériaux apparemment identiques. Ces valeurs peuvent parfois différer de plusieurs unités de pH.

Signalons également que tous les groupements -OH ne sont pas "actifs". Autrement dit, la plupart des groupes -OH de surface ne participent pas à l'échange de  $\text{H}^+$  avec le milieu <sup>[15-17]</sup>. Suivant la face terminale des grains (cristallites), l'énergie de ces groupes peut être totalement différente, ce qui entraîne une différence de leur acidité. Par une combinaison de différentes techniques, Kershner <sup>[18]</sup> a trouvé que les trois faces terminales (0001), (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 02) de l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  possèdent des acidités différentes. Duval *et al.* <sup>[19]</sup> ont trouvé qu'environ 80 % des groupes Si-OH n'échangent pas de protons dans l'intervalle de pH 0 -10 et restent donc "inactifs". Par XPS, Poinsignon <sup>[20]</sup> a montré qu'environ 70 - 80 % des groupes -OH de la surface  $\text{MnO}_2$  reste neutre dans une large gamme de pH. En résumé, les traitements du matériau (ceux que j'ai montré dans

les chapitres précédents, par exemple) gouvernent les propriétés acido-basiques des groupes -OH de surface et gouverne donc la sensibilité de l'oxyde au pH.

## II. Mise en évidence de la réaction d'échange ionique en milieux Li<sup>+</sup> non-aqueux

Dans ce paragraphe, nous discuterons de l'échange ionique entre une membrane céramique LLTO et un milieu liquide non-aqueux. Différentes techniques ont été utilisées et nous ont permis de mettre en évidence un échange ionique, par les ions Li<sup>+</sup>, à l'interface solide/liquide. De plus, des paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été déterminés pour caractériser cet échange.

A l'équilibre, la différence de potentiel (ddp),  $\Delta\phi$ , à l'interface membrane (m)/solution (s), à travers laquelle, les espèces mobiles M<sup>Z+</sup> peuvent s'échanger, peut être donnée par l'expression suivante, connue sous le nom de loi de Nernst [21, 22].

$$\Delta\phi \propto \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{M(m)}}{a_{M(s)}} \right) \quad (5.2)$$

où, R est la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, T la température, z la charge échangée à l'interface,  $a_{M(m)}$  et  $a_{M(s)}$  l'activité des espèces M<sup>Z+</sup> dans la membrane et en solution, respectivement. Si nous supposons que l'activité de M<sup>Z+</sup> dans la membrane reste constante, la loi de Nernst prévoit une relation entre la ddp,  $\Delta\phi$ , et l'activité des espèces M<sup>Z+</sup> en solution. A partir de cette relation, la sensibilité du capteur à la variation d'activité de l'ion en solution peut être déduite.

A partir des diagrammes de spectroscopie d'impédance (EIS), les différents processus, se produisant à l'interface sous une faible tension appliquée, peuvent être déterminés pourvu que ces processus aient des constantes de temps différentes et donc montrent des relaxations séparées. Généralement, des hautes aux basses fréquences, on peut observer d'abord le mouvement ionique dans la membrane solide ou dans la solution associé à une capacité dépendant de la géométrie de la cellule, puis le transfert de charge à travers l'interface associée à la capacité de la double couche et finalement, un processus de diffusion à très basse fréquence. A partir de la résistance de transfert de charge,  $R_{ct}$ , la densité de courant d'échange,  $j_0$ , peut être calculée par l'expression [21, 22].

$$j_0 = \frac{RT}{zFAR_{ct}} \quad (5.3)$$

où A dénote la surface "active" de la membrane en contact avec l'électrolyte.

Par analogie avec le transfert électronique dans le cas d'une réaction redox et en se basant sur l'équation de Butler-Volmer (quand la vitesse est limitée par ce transfert et la surtension très faible [21, 23]), la densité de courant d'échange, dans le cas d'une réaction d'échange ionique, est liée à l'activité de  $M^{z+}$  dans la membrane et en solution:

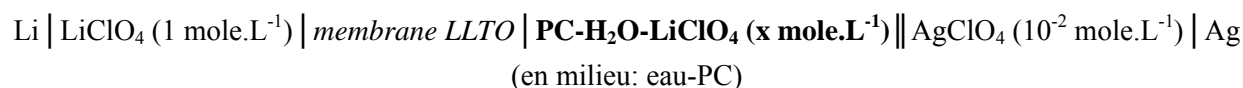
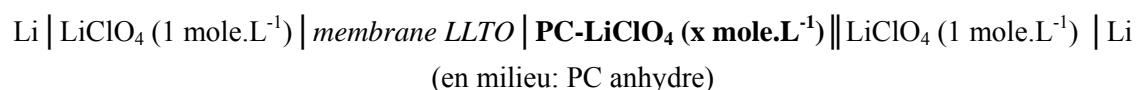
$$j_0 = Fk[a_{M(s)}]^\alpha [a_{M(m)}]^{1-\alpha} \quad (5.4)$$

où  $k$  est une constante qui implique les constantes de vitesse de la réaction d'échange ionique et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge.  $j_0$  et  $\alpha$  sont des paramètres cinétiques importants du mécanisme de la réaction d'échange à l'interface.

Afin de comprendre le mécanisme de fonctionnement de nos capteurs de pH, nous avons utilisé les mêmes membranes LLTO, sensible au pH, pour ces études de détection des ions  $Li^+$  en milieu non-aqueux. Les conditions de mesure sont données par ailleurs [9]. Toutes les expériences ont été menées en boîte à gants (atmosphère d'argon) pour minimiser la contamination par l'eau et l'oxygène.

## 2.1. Mesures potentiométriques

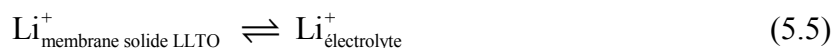
Pour les mesures de  $fem$  (ou potentiel d'équilibre,  $E_{oc}$ ), une membrane LLTO a été fixée à l'extrémité d'un tube, comme indiqué dans le chapitre III. La surface en contact avec l'électrolyte est d'environ  $0.55 \text{ cm}^2$ . Le système de référence interne (voir chapitre I) est constitué par un fil de Li métallique plongé dans une solution anhydre de  $LiClO_4$  ( $1 \text{ mole.L}^{-1}$ ) en milieu de carbonate de propylène (PC) (noté Li/LiClO<sub>4</sub>-PC). La référence externe est soit Li/LiClO<sub>4</sub>-PC ( $1 \text{ mole.L}^{-1}$ ) lorsque l'électrolyte étudié est anhydre, soit Ag/AgClO<sub>4</sub> ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le PC) lorsque l'électrolyte est hydraté (eau-PC), avec une jonction simple dans les deux cas. Cette configuration de membrane a l'avantage d'éviter tous les problèmes d'interface solide/solide. Les données  $fem$  ont été enregistrées avec un appareil à haute impédance d'entrée Keithley 6517 Electrometer. Les cellules électrochimiques sont décrites de la façon suivante:



La Figure V - 2 montre la variation du  $E_{oc}$  de la membrane LLTO, par rapport au potentiel du couple  $Li/Li^+$ , en fonction de la concentration en  $Li^+$ , en milieu non-aqueux ( $LiClO_4$ -PC anhydre), à température ambiante (RT). La réponse est linéaire avec le logarithme de  $C_{Li^+}$ , dans la gamme de concentration allant de  $1$  à  $10^{-4} \text{ mole.L}^{-1}$ , avec une pente d'environ  $-72 \text{ mV/décade}$ . En outre, j'ai observé que le temps de réponse est court mais celui-ci augmente quand la

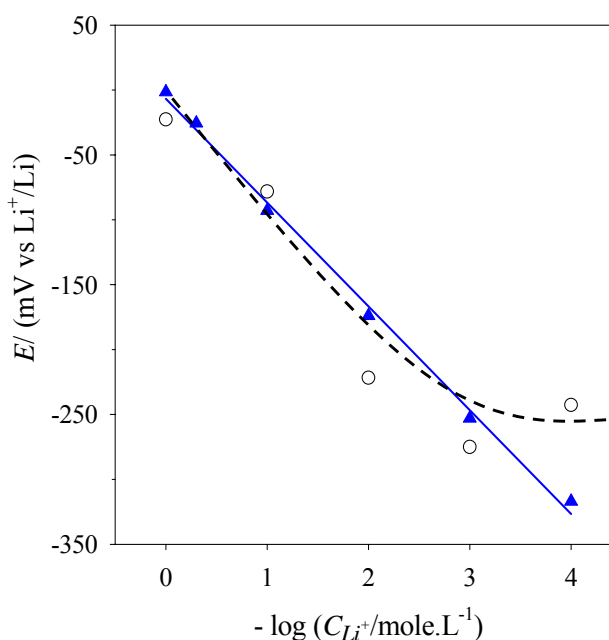


concentration diminue. Un temps maximal de 5 minutes est nécessaire pour obtenir une valeur stable de potentiel pour la concentration de  $10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup>. Cela est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [24]. Il est intéressant de noter que LLTO est un des meilleurs conducteurs ioniques par les ions Li<sup>+</sup>, de sorte qu'un mécanisme d'échange ionique tel que:

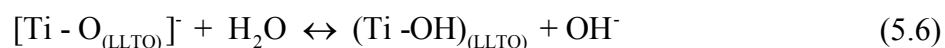


semble avoir lieu. Dans ce cas de figure, la loi de Nernst prévoit une pente de -59 mV/décade, à 25 °C. Or, nous avons détecté une pente plus élevée et donc une sensibilité du capteur plus élevée. Dans la littérature, une telle sensibilité élevée des capteurs a été déjà reportée. A titre d'exemples, des électrodes de pH basées sur IrO<sub>x</sub>/Ir ou IrO<sub>2</sub>/Ir montrent une pente de -59mV/pH [1] et ci-dessus ou une pente plus élevée s'étendant de -65 à -80 mV/pH, selon la structure cristalline, l'épaisseur et la composition de la couche d'oxyde [25-27]. Ce comportement est expliqué en supposant que plus d'un proton par électron est impliqué dans la réaction déterminant le potentiel d'équilibre, en raison du caractère acido-basique de l'oxy-hydroxyde en combinaison avec le caractère redox [28].

**Figure V - 2.** Mesure potentiométrique d'une membrane céramique LLTO en fonction de la concentration en Li<sup>+</sup> en milieu PC anhydre (▲) et en milieu PC-1 % H<sub>2</sub>O (O).



Dans notre cas, seule la réaction d'échange (5.5) ne peut pas expliquer la sensibilité élevée de notre capteur. On peut raisonnablement penser que la chimie de surface d'un tel capteur, dans des conditions opérationnelles pratiques, est certainement beaucoup plus compliquée et que d'autres réactions d'équilibre (dissolution, réaction de surface, par exemple) peuvent contribuer au potentiel mesuré. Par mesures conductimétriques, nous n'avons pas observé la dissolution de LLTO dans les solutions de PC. Nous pouvons donc penser au rôle de l'eau résiduelle présente dans le PC. Dans ce cas, une "hydroxylation localisée" de l'oxyde mènerait à la formation des groupes hydroxyles, Ti-OH par exemple, à la surface de LLTO [29].



Et finalement, les liaisons pendantes  $\text{M}-\text{OH}^-$ , présentes à la surface de l'oxyde (voir paragraphe III), peuvent ainsi réagir avec l'eau résiduelle. Cela peut être corrélé avec le mécanisme de détection du pH en milieu aqueux. En conclusion, une combinaison de la réaction d'échange ionique des ions  $\text{Li}^+$  avec d'autres réactions d'équilibre pourrait expliquer la pente élevée obtenue.

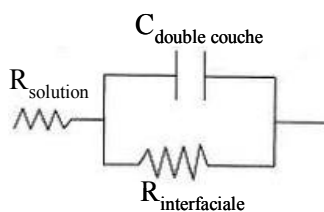
Si la membrane LLTO est sensible aux ions  $\text{Li}^+$  en milieu non-aqueux, Bohnké *et al.* ont montré qu'elle ne pourrait pas être employée comme électrode sélective au lithium en milieu aqueux <sup>[10]</sup>. Nous avons donc cherché à comprendre pourquoi cet échange se trouvait inhibé en milieu hydro-organique. Nous avons étudié la sensibilité au  $\text{Li}^+$  de la membrane céramique en milieu eau-PC, à température ambiante. Nous constatons que la limite de détection de la membrane diminue quand la teneur en eau augmente. La Figure V - 2 présente la variation du potentiel  $E_{oc}$  en fonction de la concentration en  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte contenant 1 % en poids d'eau (1 % eau-PC). Dans une région de concentration de  $1 - 10^{-2}$  moles. $\text{L}^{-1}$ , la réponse reste linéaire avec la même pente que celle observée en milieu électrolyte anhydre. Au-dessous de cette concentration, la membrane LLTO devient "inactive".

Ce résultat peut être expliqué par les propriétés différentes des molécules de PC et d'eau et donc par le changement de la solvation du  $\text{Li}^+$  dans le PC anhydre et dans le milieu eau-PC. En milieu électrolyte de PC anhydre, les ions  $\text{Li}^+$  sont solvatés par 2 ou 3 molécules de PC formant des entités  $\text{Li}(\text{PC})_2$  ou  $\text{Li}(\text{PC})_3$  <sup>[30]</sup>. En outre, puisque le PC n'a pas de caractère basique fort, il n'agira pas fortement avec la surface de la membrane et alors il n'empêchera pas l'échange ionique (équation (5.6)). Par conséquent, la membrane sera sensible au  $\text{Li}^+$ . Cependant, en milieu hydraté eau - PC, il est bien connu que les ions  $\text{Li}^+$  sont solvatés préférentiellement par des molécules d'eau <sup>[31]</sup>. Or, l'eau, qui est plus basique que le PC, s'adsorbera facilement sur la surface de la membrane et donnera lieu à des réactions d'équilibre, autres que celle d'échange ionique, comme discuté plus haut. La présence de l'eau empêchera alors l'échange ionique. En ce qui concerne les molécules d'eau, il y a une compétition entre la solvation du  $\text{Li}^+$ , l'adsorption et la réaction sur la surface de la membrane. Quand le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Li}^+$  est petit, c'est-à-dire, à faible teneur en eau, on peut penser que les molécules d'eau sont préférentiellement utilisées pour la solvation du  $\text{Li}^+$  et donc l'échange ionique se produira facilement à la surface de la membrane. Dès que ce rapport augmente (augmentation de la teneur en eau dans l'électrolyte ou/et diminution de la concentration en  $\text{Li}^+$ ), une couche de molécules d'eau sera formée à la surface de la membrane et l'échange ionique sera inhibé. Un tel comportement peut expliquer le rôle de l'eau dans le mécanisme de détection du lithium de la membrane céramique LLTO. Pour une teneur en eau de 50 ppm, qui est la quantité d'eau dans l'électrolyte anhydre, la limite de

détection serait de l'ordre de  $10^{-5}$  moles.L<sup>-1</sup>. Une quantité importante en eau, 5 % en poids par exemple, détruira la sensibilité de la membrane LLTO vis-à-vis du lithium.

## 2.2. Spectroscopie d'impédance

Les notations de base de cette technique de spectroscopie d'impédance (EIS) ont été données dans les chapitres précédents. L'EIS permet de déterminer la conductivité des matériaux (dans les grains et dans les joints de grains) ainsi que d'autres caractéristiques (énergie d'activation, fréquence caractéristique). Cette technique a été largement utilisée en électrochimie des liquides et permet de modéliser l'interface solide/liquide. Deux paramètres importants, peuvent être extraits par l'intermédiaire d'un modèle électrique équivalent, ce sont: la résistance interfaciale et la capacité de double couche <sup>[32]</sup>. Le premier circuit le plus simple, reliant ces paramètres, a été établi par des chercheurs russes, Dolin et Erschler, en 1940. En 1947, l'auteur anglais, Randles, a indépendamment proposé un circuit similaire et son nom est resté associé à la plupart des travaux en électrochimie (pour des raisons d'inaccessibilité à l'article des russes) (voir Figure V - 3).



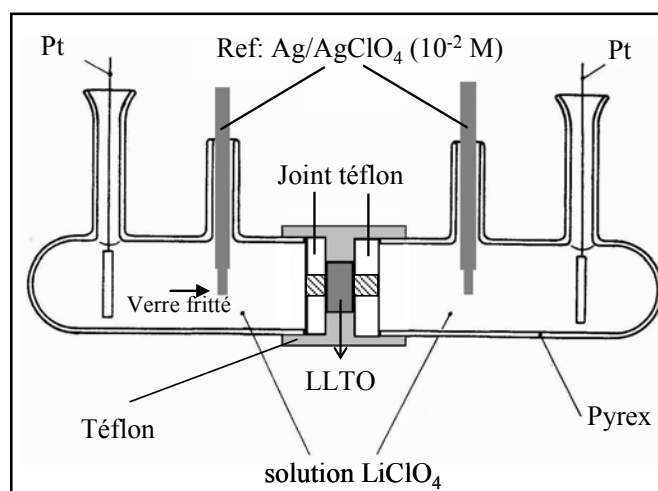
**Figure V - 3.** Interface électrochimique la plus simple (circuit électrique de Randles).

### 2.2.1. Montage expérimental à quatre électrodes

Afin d'éviter des problèmes de contact solide/solide, une configuration particulière à quatre électrodes (Figure V - 4) a été employée pour les mesures d'impédance en solution <sup>[33]</sup>. En milieu électrolyte PC anhydre, la contre électrode et l'électrode de travail sont constituées par des fils de lithium métallique; les deux électrodes de référence sont Li/LiClO<sub>4</sub>-PC (1 mole.L<sup>-1</sup>). Pour éviter la réaction entre le lithium et l'eau dans l'étude de l'influence de la teneur en eau, j'ai utilisé deux électrodes de platine et deux électrodes de références Ag/AgClO<sub>4</sub>-PC (10<sup>-2</sup> mole.L<sup>-1</sup>). La surface active de la membrane en contact avec la solution est 0.37 cm<sup>2</sup>, de chaque côté.

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées à l'aide d'un Solartron 1260 (Frequency Gain-Phase Analyser) couplé avec une Interface Electrochimique (SI 1287). Les expériences ont été effectuées dans un système symétrique (même électrolyte de même concentration dans les deux compartiments), à température ambiante, typiquement sur une gamme de fréquence de 500 KHz à 0.05 Hz, avec 30 points/décade. Le système électrochimique est linéaire entre 10 - 100 mV et j'ai choisi une tension alternative appliquée de 20 mV (r.m.s). L'impédance de l'électrolyte a été mesurée séparément avec une cellule de conductivité

Radiometer, connectée au Solartron 1260 Frequency Gain-Phase Analyser. Les données d'impédance ont été analysées par le logiciel de Zview 2.7 (Scribner).



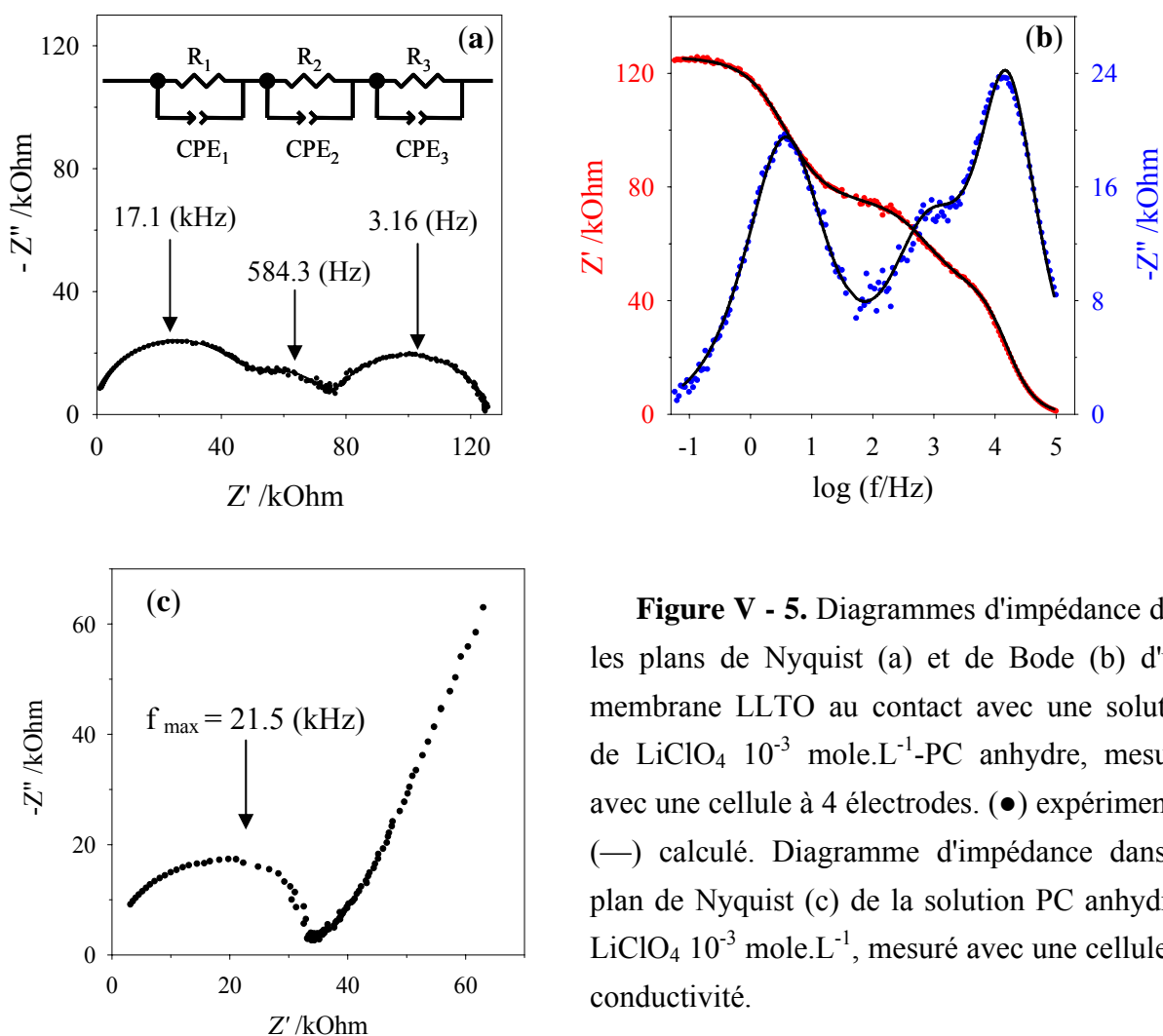
**Figure V - 4.** Montage de la cellule à quatre électrodes pour les mesures EIS dans l'électrolyte eau-PC. Dans le cas des mesures EIS, en milieu PC anhydre, remplacement des électrodes Pt et  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$  ( $10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$ ) par des électrodes Li et  $\text{Li}/\text{LiClO}_4$  ( $1 \text{ mole.L}^{-1}$ ), respectivement.

## 2.2.2. Discussion des résultats

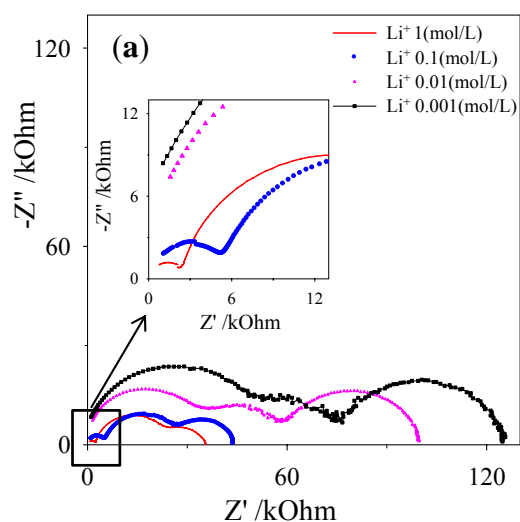
### a. EIS en milieu PC anhydre

La Figure V - 5 (a, b) montre des diagrammes d'impédance typiques d'une membrane LLTO en contact avec une solution de  $\text{LiClO}_4$   $10^{-3} \text{ mole.L}^{-1}$ -PC anhydre, tracés dans les plans de Nyquist et de Bode<sup>[34]</sup>, respectivement. Nous observons clairement trois relaxations (trois demi-cercles dans le plan de Nyquist) séparées: la première à haute fréquence ( $\sim 17 \text{ kHz}$ , appelée hf), la seconde à fréquence moyenne ( $\sim 1 \text{ kHz}$ , appelée mf) et la troisième à basse fréquence ( $\sim 3 \text{ Hz}$ , appelée lf). Ces trois demi-cercles sont décentrés par rapport à l'axe des abscisses, ce qui indique une distribution de temps de relaxation impliquée dans les différents processus. La Figure V - 6 présente l'évolution des spectres d'impédance en fonction de la concentration en  $\text{Li}^+$ . Quelle que soit la concentration en lithium, nous observons bien les trois relaxations décrites ci-dessus. La résistance totale du système, mesurée entre les deux électrodes de référence (Figure V - 4), augmente quand la concentration en  $\text{Li}^+$  diminue. La représentation des spectres d'impédance dans le plan de Bode donne généralement une vision plus facile des phénomènes en fonction de la fréquence<sup>[34]</sup>. Dans ce cas, nous constatons, grâce à cette représentation (Figure V - 6(b, c)), une invariance de la fréquence caractéristique de la relaxation mf, contrairement aux deux autres relaxations hf et lf dont la fréquence caractéristique augmente avec la concentration de  $\text{LiClO}_4$ . Nous pouvons alors attribuer la relaxation mf au mouvement ionique dans la membrane céramique, et en particulier, dans les joints de grains (jg). En effet, le mouvement ionique dans les grains de LLTO devrait avoir une fréquence caractéristique beaucoup plus élevée<sup>[7, 35]</sup> et ne

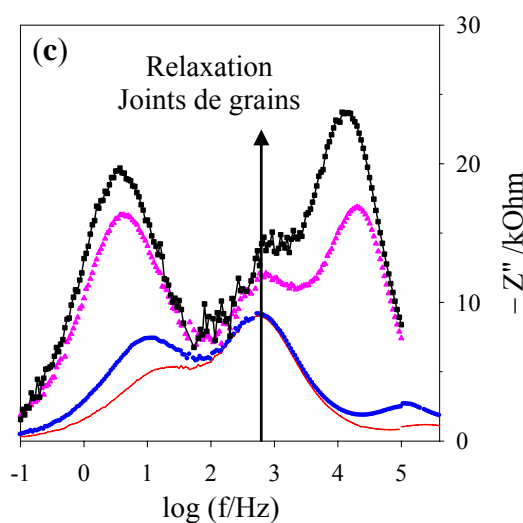
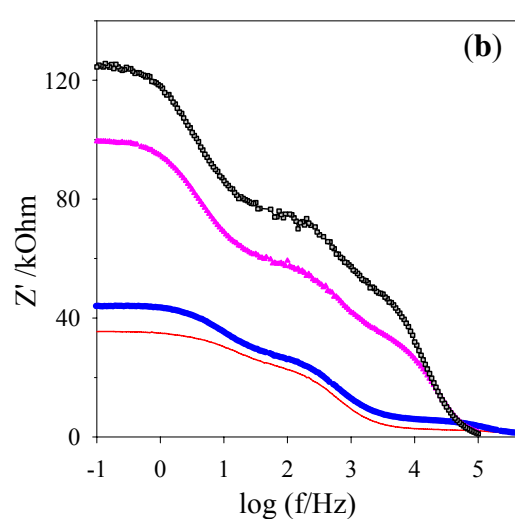
pourrait pas être observable dans la gamme de fréquence mesurée. Les deux autres relaxations peuvent alors être attribuées à l'électrolyte liquide, pour la relaxation hf, et au processus de transfert de charge à l'interface membrane/électrolyte pour la relaxation lf. Pour confirmer ces suppositions, nous avons enregistré un diagramme d'impédance de l'électrolyte seul ( $\text{LiClO}_4$   $10^{-3}$  moles. $\text{L}^{-1}$ -PC anhydre) avec une cellule de conductivité, constituée de deux électrodes Pt. La Figure V - 5c présente le diagramme obtenu dans le plan de Nyquist. On observe une seule relaxation avec une fréquence caractéristique de  $\sim 20$  kHz. Cette relaxation correspond au mouvement de  $\text{Li}^+$  dans la solution, associé à la capacité géométrique de la cellule. La conductivité mesurée de cette solution,  $\sim 3.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$ , est en bon accord avec la valeur rapportée dans la littérature pour cette concentration. La fréquence caractéristique étant très proche de celle de la relaxation hf, observée dans la Figure V - 5a, confirme, sans aucun doute, que la relaxation hf correspond au mouvement du  $\text{Li}^+$  au sein de l'électrolyte liquide. La relaxation lf est donc associée au transfert de charge à travers l'interface membrane/électrolyte. L'attribution de ces relaxations sera encore confirmée dans la suite par les valeurs des capacités associées aux différentes relaxations.



**Figure V - 5.** Diagrammes d'impédance dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b) d'une membrane LLTO au contact avec une solution de  $\text{LiClO}_4$   $10^{-3}$  mole. $\text{L}^{-1}$ -PC anhydre, mesurés avec une cellule à 4 électrodes. (●) expérimental, (—) calculé. Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (c) de la solution PC anhydre -  $\text{LiClO}_4$   $10^{-3}$  mole. $\text{L}^{-1}$ , mesuré avec une cellule de conductivité.



**Figure V - 6.** Spectre d'impédance, dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b, c), pour différentes concentrations de  $\text{LiClO}_4$  en milieu PC anhydre.



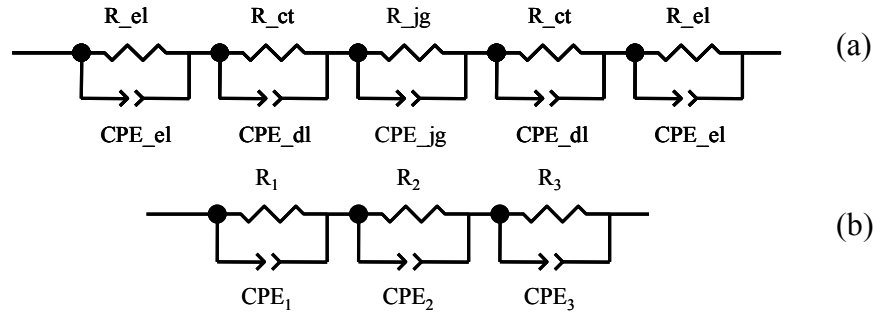
Afin d'extraire les paramètres électriques (résistances et capacités), les données EIS ont été analysées à l'aide d'un modèle électrique équivalent. Parmi les modèles proposés dans le cas d'une membrane sélective aux ions en contact avec un électrolyte <sup>[36-41]</sup>, ceux présentés sur la Figure V - 7 peuvent simuler tous nos spectres expérimentaux avec une bonne concordance, comme montré dans la Figure V - 5 (a, b). Le circuit (a) est une représentation schématique des différents composants électriques entrant dans l'impédance mesurée entre les deux électrodes de référence de la cellule de mesure (Figure V - 4). Dans ce circuit, cinq relaxations (cinq séries R-CPE) sont décrites:  $(R_{el}^r, CPE_{el}^r)$  et  $(R_{el}^l, CPE_{el}^l)$  représentent les impédances de l'électrolyte liquide,  $(R_{ct}^r, CPE_{dl}^r)$  et  $(R_{ct}^l, CPE_{dl}^l)$  les impédances du processus de transfert de charge à l'interface membrane/électrolyte et  $(R_{jg}, CPE_{jg})$  l'impédance des joints de grains de la membrane céramique ( $r$  et  $l$  représentent respectivement les compartiments droit et gauche de la cellule). Puisqu'on travaille toujours avec un système symétrique (même électrolyte liquide dans les deux compartiments), le circuit (a) peut être simplifié par le circuit (b), avec seulement trois relaxations, comme observé expérimentalement. Les relations entre les résistances et les CPE des deux circuits, sont les suivantes:

$$R_{el} = R_1/2, \quad R_{jg} = R_2, \quad R_{ct} = R_3/2 \quad (5.7)$$

$$A_{el} = 2A_1, \quad A_{jg} = A_2, \quad A_{dl} = 2A_3 \quad (5.8)$$

où  $R_1, R_2, R_3, A_1, A_2$  et  $A_3$  sont les paramètres obtenus par le traitement des spectres EIS.

Le tableau A-II - 2 (Annexe II.5) regroupe les paramètres cinétiques déterminés pour différentes concentrations en  $Li^+$ , à l'aide du modèle électrique (b). Les paramètres correspondant à la membrane LLTO ( $R_2, A_2, n_2$ ) ne changent pas en fonction de la concentration en  $Li^+$ , tandis que les paramètres correspondant à l'électrolyte liquide ( $R_1, A_1, n_1$ ) et à l'interface membrane/électrolyte ( $R_3, A_3, n_3$ ) varient, de façon monotone, avec la concentration en  $Li^+$ . Il est à noter que les valeurs  $A$  sont en bon accord avec la nature des différentes relaxations décrites précédemment: une valeur  $A_{dl}$  d'environ  $4 \mu F.s^{n_3-1}$  (ce qui correspond à une capacité d'environ  $2 \mu F$ , calculée à partir de l'expression  $\omega_0 = (R.C)^{-1} = (R.A)^{-1/n}$  [42]) pour l'interface membrane/électrolyte est en bon accord avec une capacité de double couche; une capacité d'environ  $10 nF$  pour les joints de grains de LLTO est en accord avec les résultats reportés [7] et une capacité d'environ  $100 pF$  pour l'électrolyte est en accord avec le spectre de la Figure V - 5c.

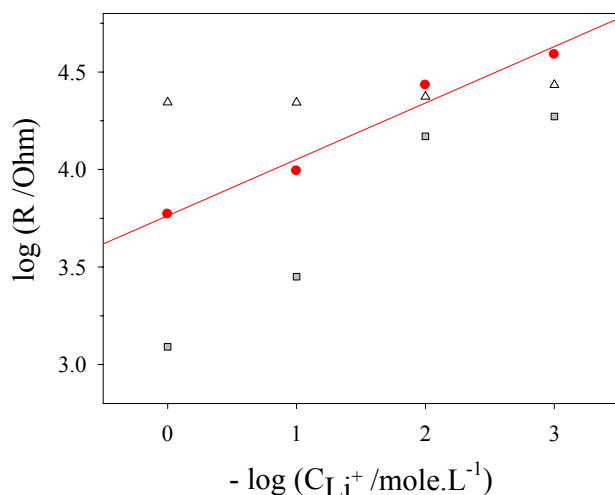


**Figure V - 7.** Modèles électriques équivalents. (a) circuit complet, (b) circuit réduit pour analyser les données EIS avec trois demi-cercles.

La Figure V - 8 montre les courbes, en échelle log-log, des résistances en fonction de la concentration en  $LiClO_4$ . Selon l'équation (5.4), une densité de courant d'échange de  $\sim 12 \mu A.cm^{-2}$  peut être estimée à partir de la valeur  $R_{ct}$  pour la solution de  $LiClO_4$   $1 mole.L^{-1}$ . Cette valeur est comparable à la densité de courant d'échange de l'électrode  $LaF_3$  (sensible aux ions  $F^-$ ),  $\sim 22 \mu A.cm^{-2}$  [43], et de l'électrode utilisant une membrane NASICON (sensible aux ions  $Na^+$ ),  $44 - 57 \mu A.cm^{-2}$  [38]. Ce résultat confirme une fois de plus la bonne attribution de la relaxation  $lf$  au processus de transfert de charge à travers l'interface membrane/solution. En outre, la combinaison des équations (5.3) et (5.4), en supposant que l'activité (la concentration) de  $Li^+$  dans la membrane,  $[Li_{(m)}^+]$ , reste constante, conduit à:

$$R_{ct} \propto [Li_{(s)}^+]^{-\alpha} \quad (5.9)$$

A partir de la pente de la courbe  $\log(R_{ct}) - \log([Li^+]_{(s)})$ , on peut obtenir le coefficient de transfert de charge,  $\alpha$ . Sur la Figure V - 8, la régression linéaire donne une pente de 0.29, avec  $r^2 = 0.996$ . Mauvy *et al.* ont<sup>[38]</sup> trouvé un coefficient  $\alpha$  de 0.30 dans le cas d'une réaction d'échange des ions  $Na^+$  entre une membrane NASICON et une solution aqueuse. Ce résultat confirme que la réaction d'échange ionique des ions  $Li^+$  entre LLTO et la solution est bien le processus responsable de la différence de potentiel observée sur notre membrane.

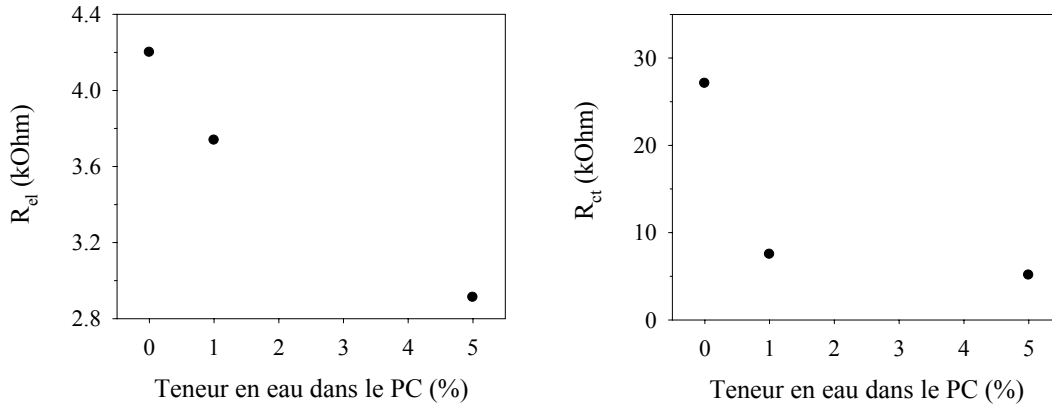


**Figure V - 8.** Evolution des résistances de joints de grains ( $\Delta$ ), de l'interface membrane LLTO/liquide ( $\bullet$ ) et de l'électrolyte ( $\blacksquare$ ) en fonction de la concentration en  $Li^+$ , en milieu PC anhydre.

### b. EIS en milieu hydro-organique

Pour mieux comprendre le comportement observé lors des mesures potentiométriques, nous avons également effectué des expériences EIS en milieu eau-PC, avec une membrane de LLTO dans une cellule symétrique à quatre électrodes. Des solutions de  $LiClO_4$  ( $10^{-2}$  moles. $L^{-1}$ ) avec 1 ou 5 % (en poids) d'eau ajoutée au PC, ont été choisies pour cette étude. Comme précédemment observé en milieu PC anhydre, les spectres d'impédance comportent trois relaxations qui pourraient être attribuées à l'électrolyte, aux joints de grains de la membrane LLTO et à l'interface membrane/solution. Pour confirmer que la relaxation hf est due à l'électrolyte, l'impédance de l'électrolyte est mesurée avec une cellule de conductivité et elle diminue au fur et à mesure que la teneur en eau dans le PC augmente, comme montré dans la Figure V - 9a. Le demi-cercle hf des spectres d'impédance suit également ce comportement, confirmant qu'il correspond bien à la relaxation des ions mobiles dans la solution. Les diagrammes EIS ont été traités en utilisant le modèle électrique équivalent montré dans la Figure V - 7b. La Figure V - 9b montre que la résistance  $R_{ct}$  diminue brusquement quand 1 % d'eau est ajouté au PC anhydre et demeure ensuite constante jusqu'à des teneurs de 5 % en eau. La diminution de  $R_{ct}$  dans les milieux à faible teneur en eau suggère que la réaction d'échange ionique se trouve favorisée. Cependant, quand la teneur en eau augmente, cette réaction n'est plus favorisée et devient impossible en milieu aqueux. Une résistance très élevée d'environ  $1 M\Omega$  est mesurée quand l'électrolyte aqueux est utilisé ( $LiNO_3$   $10^{-2}$  moles. $L^{-1}$ , à pH 7); ceci prouve qu'il n'y a plus d'échange des ions  $Li^+$  entre la membrane céramique LLTO et l'électrolyte.





**Figure V - 9.** Evolution de la résistance de l'électrolyte, mesurée avec une cellule de conductivité (a) et de la résistance de transfert de charge, mesurée avec une cellule à quatre électrodes (b) en fonction de la teneur en eau (% en poids) dans PC anhydre - LiClO<sub>4</sub> (10<sup>-2</sup> moles.L<sup>-1</sup>).

Cette étude a montré que la céramique LLTO, conductrice par les ions Li<sup>+</sup>, pouvait être utilisée comme électrode sensible à l'ion Li<sup>+</sup>. Un mécanisme d'échange ionique est responsable de la ddp qui apparaît à l'interface membrane/solution. Cet échange se produit uniquement en milieu organique anhydre. Dès que le milieu est hydraté, il se trouve inhibé, très certainement par la présence d'eau fortement adsorbée à la surface de l'oxyde. Le capteur ne répond plus aux variations de concentration de l'ion Li<sup>+</sup> dans la solution. A l'issue de cette étude, l'hypothèse de l'échange ionique pour expliquer le mécanisme de fonctionnement des capteurs de pH utilisant une céramique LLTO semble exclue. Il reste donc celle concernant les propriétés de surface. Ce mécanisme explique bien le comportement des capteurs ISFET utilisant une membrane SiO<sub>2</sub> avec une pente sub-nernstienne (inférieure à 59 mV/unité de pH), grâce au modèle de liaisons par sites (modèle du "site-binding") développé par Bousse [6]. Dans ce cas simple, les ions H<sup>+</sup> de la solution interagissent avec les sites silanols Si-OH en surface de la silice, par leur caractère amphotère:



Bousse a montré que le potentiel de surface  $\psi$  dépend du pH de la façon suivante:

$$\psi = 2.303 \frac{kT}{e} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{PCN} - pH) \quad (5.12)$$

- $\beta$ : paramètre de sensibilité, proportionnel au nombre de sites silanols  $N_s$  par unité de surface:  $\beta = \frac{2e^2 N_s}{\left(\frac{k_1}{k_2}\right) C_s kT}$  avec  $e$ - charge élémentaire,  $C_s$ - capacité de la double couche.

- $pH_{PCN}$ : pH pour lequel la charge de surface est nulle
- $H_s$ : proton de surface

Pour confirmer cette hypothèse, j'ai employé différentes techniques d'analyse de surface. J'ai ensuite caractérisé l'interface électrique de ces membranes en contact avec des solutions d'électrolyte de différents pH dans le but de comprendre le comportement acido-basique de ces membranes solides.

### III. Rôle des groupes -OH de surface

Afin de comprendre le mécanisme de fonctionnement des capteurs de pH et afin de savoir si des groupes tels que des hydroxyles ou des carbonates étaient présents sur cette surface, il est apparu indispensable d'analyser la surface de façon précise. Aussi, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) nous a semblé tout à fait appropriée pour savoir quels éléments étaient répartis sur cette surface<sup>[44]</sup>. En effet, on trouve dans la littérature de nombreux articles traitant de l'étude des modifications de la surface d'oxydes par XPS<sup>[45-48]</sup>. En particulier, le déplacement du niveau de cœur de l'O 1s peut être une indication de la basicité des oxydes<sup>[49, 50]</sup>. Cette technique permet aussi de quantifier, avec une certaine incertitude, le nombre de groupes -OH présents à la surface d'un oxyde<sup>[51, 52]</sup>. D'autres méthodes telles que la RMN et la spectroscopie en infrarouge (IR) ont également été utilisées mais de façon moins approfondie.

#### 3.1. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

##### 3.1.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons (XPS)<sup>[44, 53, 54]</sup> constitue une technique précieuse pour l'analyse des surfaces des matériaux et s'avère particulièrement bien adaptée à l'étude des groupes -OH de surface<sup>[55]</sup>. Son principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de son irradiation par un faisceau mono-énergétique de rayons X ( $h\nu$ ). Cette mesure des énergies cinétiques ( $E_{cin}$ ) permet d'accéder aux énergies de liaison ( $E_l$ ) par la relation de conservation d'énergie:

$$E_l = h\nu - E_{cin} \quad (5.13)$$

De façon phénoménologique, on peut décrire la photoémission dans un solide comme la succession de trois étapes<sup>[56, 57]</sup>:

- La photoexcitation d'un électron d'un niveau lié vers un état libre.
- Le transfert de l'électron vers la surface, à travers le solide, au cours duquel, il peut subir des interactions inélastiques<sup>[53]</sup>.
- Le franchissement de la surface avec une énergie cinétique détectable.

Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui conduit à l'identification de cet atome et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique des niveaux de cœur dépend de l'environnement chimique de l'atome, ce qui renseigne sur son état chimique dans le matériau analysé. De plus, la distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau. La sensibilité spécifique de l'XPS pour les analyses superficielles provient des faibles valeurs du libre parcours moyen des photoélectrons qui, par conséquent, sont porteurs d'informations analytiques ne concernant que les premières monocouches atomiques de la surface étudiée. En tant que technique spectroscopique, l'XPS présente l'avantage d'être non destructive. Elle est sensible à tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

### **3.1.2. Appareillage et préparation des échantillons**

Les analyses ont été réalisées avec l'appareil LHS 12 (Leybold) du Laboratoire des Couches Minces de l'Institut des Matériaux de l'Université de Nantes (annexe I). Le rayonnement X incident est soit la raie  $K_{\alpha}$  du magnésium (1253.6 eV) soit la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (1486.6 eV). La tension source est de 12 kV, le courant d'émission de 10 mA pour l'anode, la chambre de mesure est maintenue à une pression inférieure à  $10^{-7}$  Pa. Avant les mesures, le spectromètre est calibré, en utilisant les niveaux du cœur du Cu  $2p_{3/2}$  (832.7 eV) et de l'Au  $4f_{7/2}$  (83.8 eV) <sup>[53, 54]</sup>.

La contribution des raies satellites <sup>[54]</sup> dues aux sources sans monochromateur a été supprimée après les mesures et le bruit de fond des spectres a été soustrait en utilisant la formule de Shirley <sup>[58]</sup>. La décomposition <sup>[53]</sup> des spectres a été faite à l'aide du programme XPSpeak 4.1 <sup>[59]</sup>, avec l'hypothèse que le profil des pics est une somme de deux fonctions, l'une Gaussienne et l'autre Lorentzienne. Cela nous a permis d'obtenir des informations détaillées sur les états de liaison des atomes ainsi que sur la proportion relative de chaque composante.

**Tableau V - 1.** Conditions de traitement des membranes LLTO.

---

<b>A</b>	Pas de broyage mais frittage, insensible à la variation du pH.
<b>B</b>	Broyage et frittage, sensible à la variation du pH.
<b>C</b>	Après broyage et frittage, immergée successivement dans HNO <sub>3</sub> 0.01N, eau distillée et NaOH 0.01N, à 60 °C, pendant 20 minutes chaque fois (cycle CIP).
<b>D</b>	Après broyage et frittage, intercalation chimique du lithium par l'intermédiaire d'une réaction avec n-BuLi dans l'hexane, en boîte à gants, sous atmosphère d'Argon, pendant une journée; ensuite conservée dans la boîte jusqu'à mesure de l'XPS.
<b>E</b>	Après broyage et frittage, immergée dans NaOH 0.01N pendant 7 jours, à 25 °C.

---

Après la synthèse par chimie du solide (SSR), le composé LLTO subit un broyage planétaire et un frittage dans les conditions que nous avons optimisées (voir chapitre III). Les membranes céramiques obtenues sont ensuite traitées, comme indiquées dans le Tableau V - 1 <sup>[60]</sup>.

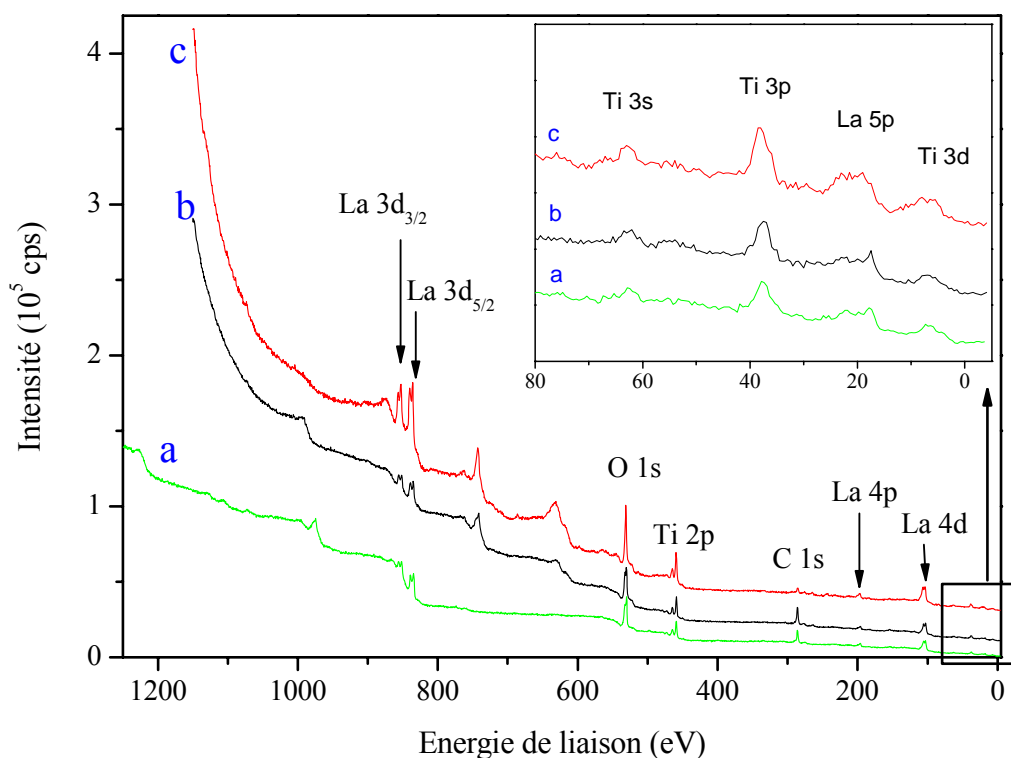
Une membrane céramique perovskite  $\text{Li}_{0.30}\text{Nd}_{0.57}\text{TiO}_3$  (NdLTO) a aussi été préparée pour les analyses XPS <sup>[60]</sup>. Les conditions de préparation sont identiques que celles reportées par Cl. Bohnké <sup>[61, 62]</sup> conduisant à l'obtention d'une membrane insensible au pH (la poudre après synthèse SSR est frittée directement, sous forme de pastilles, sans avoir subi de broyage). Ces conditions sont similaires à celles de la préparation de l'échantillon A.

### 3.1.3. Interprétation des résultats

#### a. Analyse de la surface d'une membrane LLTO sensible au pH

La Figure V - 10 (a, b) montre les spectres "larges" de l'échantillon **B**, obtenus avec deux sources d'excitation Mg et Al. L'intérêt d'enregistrer ces spectres sur une large gamme d'énergie est d'identifier les éléments présents à la surface et de positionner leurs pics photoélectriques. L'indexation des pics photoélectriques se fait par comparaison avec les bases de données fournies avec l'appareil, ainsi que d'autres sources <sup>[54, 63-65]</sup>. L'utilisation de deux sources d'excitation permet de distinguer facilement des pics XPS qui nous intéressent et les pics Auger (AES), dus aux autres phénomènes <sup>[44]</sup>. Les premiers sont indépendants de l'énergie de source tandis que les seconds changent de position quand on fait varier l'énergie d'irradiation. Les pics XPS caractéristiques des éléments La, Ti, O (appartenant à LLTO) et C ont été identifiés. L'élément Li n'est pas détecté, peut-être à cause de sa faible masse atomique et de sa faible proportion dans le matériau. Hormis le carbone, aucun autre élément a été détecté (dans le cas des échantillons **C** et **E**, une trace légère de sodium, due au contact avec des solutions d'hydroxyde de sodium au cours des traitements, a été relevée). La présence de C, constamment observé dans les expériences XPS, peut être due à la contamination par l'huile, provenant du système de pompage (vide secondaire) et/ou à la présence des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  à la surface. La courbe c de Figure V - 10 montre qu'après érosion, le pic du C diminue fortement.

Après avoir identifié et positionné en énergie les différents éléments de la surface et pour accéder aux informations concernant l'état chimique des éléments, il est nécessaire d'enregistrer séparément, avec beaucoup plus de résolution, chaque pic XPS (gamme en énergie de 15-20 eV). Les spectres "larges" nous permettent de déterminer les intervalles en énergie pour les niveaux de cœur des éléments. Cependant, chaque élément peut donner plusieurs pics correspondants à des niveaux de cœur différents. L'XPS utilise généralement les raies simples les plus intenses reflétant les états finaux des ions. Typiquement, les pics du La  $3d_{5/2}$ , du Ti 2p, de l'O 1s, du Li 1s et du C 1s sont utilisés. Dans les conditions expérimentales utilisées, le lithium, de faible masse atomique, n'a pas pu être détecté.



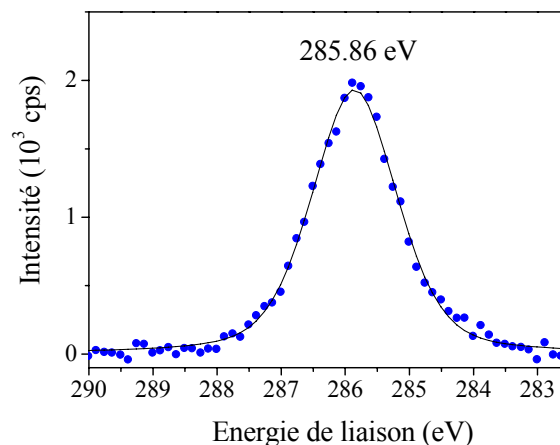
**Figure V - 10.** Spectres "larges" XPS de LLTO. (a): source Al, (b): source Mg et (c): source Mg, après bombardement par  $\text{Ar}^+$ .

L'analyse du pic du C 1s est particulièrement intéressante pour savoir si des carbonates sont présents à la surface du LLTO, ce qui pourrait expliquer la sensibilité de cet oxyde au pH. Viviani *et al.* [66] a en effet montré que, dans la perovskite  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , la présence d'un pic supplémentaire à 288.5 eV, à côté de celui à 284.6 eV, était une signature de la présence de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ils ont montré aussi que ces espèces carbonates disparaissaient presque complètement quand l'échantillon est calciné à 1100 °C. Dans notre cas, le spectre fin (Figure V - 11) expose seulement une raie symétrique située autour de 285.9 eV, avec une largeur (FWHM) de 1.58 eV. Cette raie est attribuée à des résidus hydrocarbonés de l'appareil. L'absence d'autre pic du C 1s, à plus haute énergie de liaison, exclut la présence des carbonates à la surface de la membrane LLTO sensible au pH. Ce résultat élimine définitivement l'hypothèse de la contribution des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  à la détection du pH de nos capteurs céramiques LLTO.

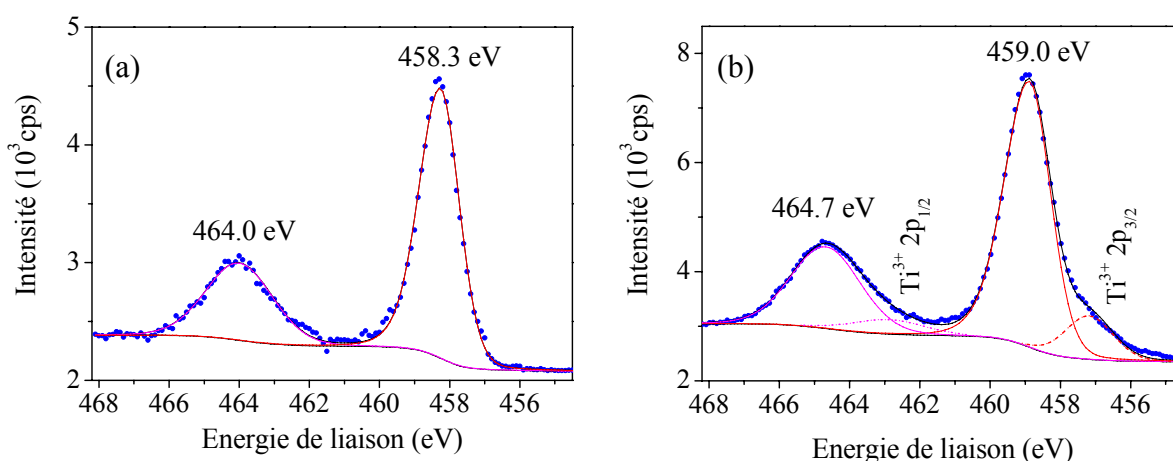
De plus, ce pic est intéressant d'un point de vue expérimental. En effet, la mesure XPS entraîne souvent un excès de charge à la surface du solide, ce qui se traduit par le déplacement des pics XPS (de 0.3 à 1 eV). Pour corriger cet effet de charge, le pic du C 1s des hydrocarbures adsorbés sur la surface est pris comme référence. J'ai donc pris une valeur de 285.0 eV [67] pour le pic du C 1s observé sur la Figure V - 11. Les autres spectres ont été aussi corrigés de cet effet. Ce choix n'est pas contradictoire avec la valeur de 284.6 eV, basée sur les recommandations de SSI (Surface Science Instruments) et des travaux de Wagner [63]. En fait, l'énergie de liaison (BE)

du C 1s, pour les différents hydrocarbures contaminants, peut varier de 284.4 à 287.0 eV, selon les matériaux <sup>[68-70]</sup>. Pour les oxydes natifs naturellement formés, la BE préférée est de 285.2 eV. Les oxydes des éléments situés à la région gauche (colonne 1 - 4) et droite (colonne 12 - 14) de la table périodique, tendent à avoir des valeurs plus élevées, 285.2 - 287.0 eV et 285.2 - 286.5 eV, respectivement, tandis que la plupart des oxydes de métal de transition est centrée à 285.0 eV.

**Figure V - 11.** Spectre XPS du C 1s de l'échantillon **B** sensible au pH. (...) mesuré, (—) calculé.

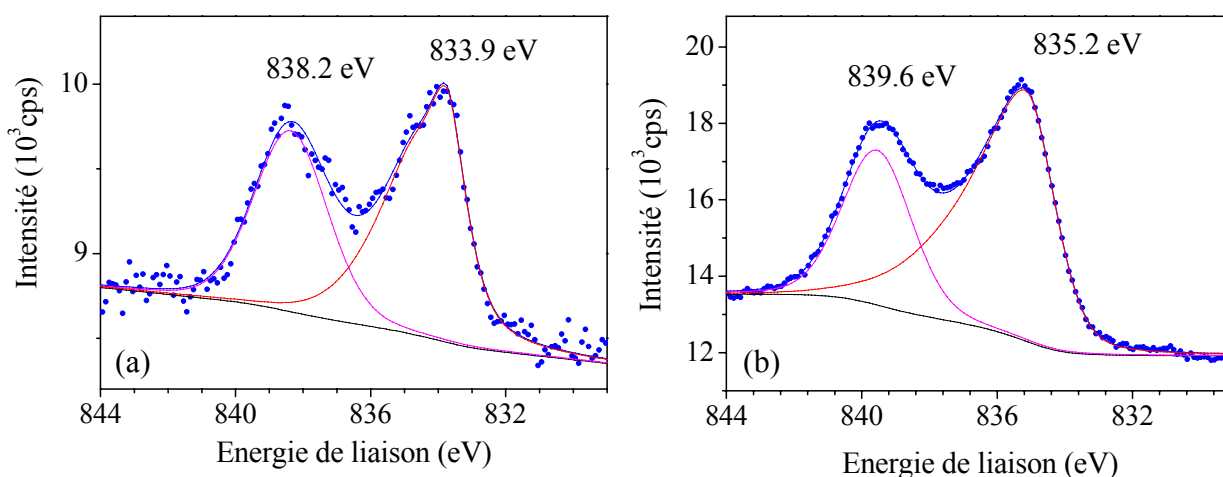


La Figure V - 12a montre le spectre du Ti 2p. Ce spectre est typique d'un état d'oxydation +4 du Ti, lié à six ions  $O^{2-}$ , comme dans le  $TiO_2$ . Le doublet est attribué au couplage *spin-orbite*. Par décomposition du spectre, nous obtenons deux pics, correspondant à l'état Ti  $2p_{3/2}$  (458.3 eV, FWHM = 1.27 eV) et à l'état Ti  $2p_{1/2}$  (464.0 eV, FWHM = 2.10 eV) avec une séparation d'énergie de 5.7 eV. Le rapport des surfaces de ces deux pics est proche de 2:1. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature <sup>[46, 54]</sup>. Nous observons un déplacement chimique, vers la BE faible, du pic du Ti  $2p_{3/2}$  par rapport à celui de  $TiO_2$ . Ceci est expliqué par la présence de La et de Li (cations A de la perovskite), qui influe sur le caractère covalent de la liaison Ti-O et qui augmente la distance de la liaison <sup>[46, 71]</sup>.



**Figure V - 12.** Spectres XPS du Ti 2p. (a) LLTO après broyage et frittage (échantillon **B**), (b) Echantillon **B** après bombardement par  $Ar^+$ . (...) observé, (—) calculé. Les composantes décomposées et le fond (type Shirley) sont aussi indiqués.

Le spectre du La  $3d_{5/2}$ , présenté sur la Figure V - 13a, montre deux pics séparés par 4.3 eV. Concernant l'aspect de structure fine du La 3d, nous trouvons différentes explications dans la littérature. Wang *et al.* [72] et Wu [73], attribuent ce doublet aux atomes de La inéquivalents dans les composés  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  et  $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_{3-\delta}$ , respectivement. Selon une autre hypothèse, ce doublet est dû au transfert d'électron entre le ligand (l'oxygène, par exemple) et les orbitales 3d du métal [74]. D'après Berthou *et al.* [75], la structure de ce doublet, pour chaque composante *spin-orbite* de La 3d (La  $3d_{5/2}$  et La  $3d_{3/2}$ ), peut refléter deux états de configuration différents:  $3d^9 4f^0 L$  et  $3d^9 4f^1 \underline{L}$  (L dénote le ligand oxygène et le soulignement dénote un trou du ligand). Ceci est typique des composés de métal de transition ou de terres rares dont un exemple bien connu est le cas de CuO et de  $Cu_2O$  [54]. Récemment, Teterin *et al.* [76] ont proposé que ce doublet pouvait être dû aux processus électroniques secondaires accompagnant la photoémission, tels que les processus de type *shake-up/off* [53] et l'effet dynamique. Dans l'hypothèse du rôle principal des processus de *shake-up/off*, ils ont trouvé une séparation de ces deux pics ( $\Delta E$ ) de  $\sim 4$  eV pour  $La_2O_3$  et  $LaNbO_4$ . En raison de ces nombreuses hypothèses, je ne tenterai pas d'interpréter précisément l'origine de ce doublet, mais je pense à la dernière hypothèse, car l'énergie de séparation du doublet observée est proche de celle reportée par Teterin.

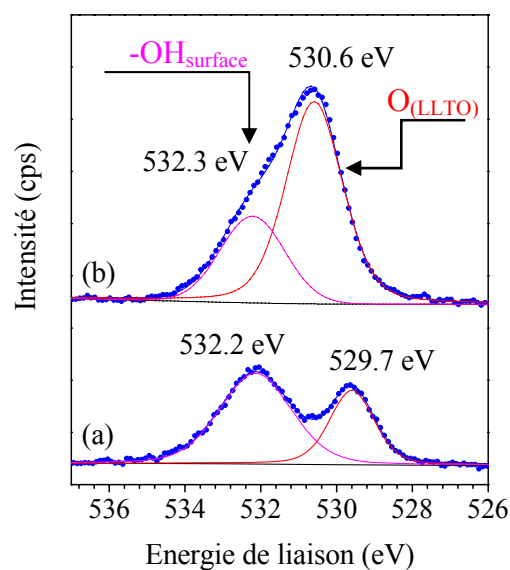


**Figure V - 13.** Spectres XPS du La  $3d_{5/2}$ . (a) LLTO après broyage et frittage (échantillon B), (b) Echantillon B après bombardement par  $Ar^+$ . (...) observé, (—) calculé.

Afin de déterminer, de manière semi-quantitative [53], les atomes présents au voisinage de la surface d'une membrane céramique LLTO, le rapport des surfaces des pics du Ti  $2p_{3/2}$  et du La  $3d_{5/2}$  a été déterminé à partir des spectres XPS. Les surfaces intégrées, après soustraction du bruit de fond, ont été corrigées par le facteur de sensibilité standard (section efficace) de chaque élément [54] afin de pouvoir déduire leur quantité relative. Nous avons trouvé une valeur approximative de 1.32 - 1.46, inférieure à la valeur attendue, 1.78. Un excès de lanthane est donc présent à la surface. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse EDX (paragraphe 1.2, chapitre III). Après bombardement d' $Ar^+$ , ce rapport diminue jusqu'à 0.71 environ, suggérant que le Ti est préférentiellement pulvérisé. Dans une revue des nouveautés en matière de pulvérisation [77],

Smentkowski a montré que lorsqu'un échantillon à plusieurs composants est pulvérisé, le rendement de pulvérisation est différent d'un composant à l'autre et a parlé de pulvérisation différentielle. Il y a deux effets responsables des changements de composition de surface au cours du bombardement ionique: l'effet de masse et l'effet d'énergie de liaison (BE). Il a été montré que le taux de pulvérisation d'un élément varie de façon inverse avec sa masse et/ou son BE. Pour la plupart des titanates de structure perovskite ( $\text{ATiO}_3$ ), le bombardement par  $\text{Ar}^+$  enlève préférentiellement l'oxygène de la surface, donc une quantité partielle de  $\text{Ti}^{4+}$  de surface, lié aux 6 ions  $\text{O}^{2-}$ , est réduite à un état de valence plus faible. Les cations A peuvent également être réduits ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ou non ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) en fonction de leur nature. La Figure V - 12b montre la décomposition du spectre XPS du Ti 2p avec l'apparition des pics de plus faibles énergies par rapport aux pics du  $\text{Ti}^{4+}$  (environ 1.7 eV), qui correspondent à un état chimiquement réduit du Ti ( $\text{Ti}^{n+}$ ,  $n < 4$ ). Ils peuvent être attribués à  $\text{Ti}^{3+}$ , comme généralement trouvé dans la littérature, mais aussi à d'autres valences puisque le Ti peut avoir plusieurs états d'oxydation. Pour le spectre du La 3d<sub>5/2</sub>, le seul changement observé, après pulvérisation par  $\text{Ar}^+$ , est une augmentation de l'intensité des pics (Figure V - 13b). Il est donc raisonnable de conclure que l'état chimique de La n'a pas changé. Nous observons finalement un léger déplacement des pics vers les BE plus élevées, après bombardement, pour les deux éléments Ti et La. Le changement le plus intéressant se produit dans le cas de l'O 1s.

**Figure V - 14.** Spectres XPS de l'O 1s. (a) LLTO après broyage et frittage (échantillon **B**), (b) Echantillon **B** après bombardement par  $\text{Ar}^+$ . (...) observé, (—) calculé.



Le spectre du niveau de cœur de l'O 1s est représenté sur la Figure V - 14a. Deux pics ont été observés: l'un à 529.7 eV (FWHM = 1.44 eV) et l'autre à 532.2 eV (FWHM = 2.19 eV). Le bombardement par les ions  $\text{Ar}^+$  fait diminuer considérablement le pic de haute énergie et déplace très légèrement, vers une énergie plus élevée, celui de plus basse énergie, comme le montre la Figure V - 14b. Ces deux pics ne peuvent pas être attribués aux différents O du LLTO (3 sites cristallographiques différents ont été identifiés par DRX <sup>[78]</sup>). En effet, d'après les travaux de Hudson sur  $\text{BaTiO}_3$  <sup>[79]</sup>, de tels sites inéquivalents seraient séparés par une faible énergie, inférieure à 1 eV et les pics de ces O se situeraient autour de 530 eV. Aussi dans LLTO, le pic à



529.7 eV est attribué aux  $O^{2-}$  du réseau cristallin et celui à 532.2 eV aux groupes -OH de surface. Knotek <sup>[80]</sup> a montré, par la désorption stimulée d'électron, que, dans le cas de  $SrTiO_3$ , les groupes hydroxyles étaient principalement associées au  $Ti^{4+}$  plutôt qu'aux cations  $Sr^{2+}$ . Par contre, compte tenu des valeurs  $\Delta E$  du doublet de La  $3d_{5/2}$ , rapportée pour le  $La_2O_3$  et le  $La(OH)_3$  <sup>[81]</sup> et selon les études de De Asha <sup>[82]</sup> et de Nefedov <sup>[67]</sup>, on ne peut pas exclure une association partielle des espèces hydroxyles avec les cations  $La^{3+}$ .

Les études XPS, réalisées sur l'échantillon **B** sensible au pH, ont montré l'absence de  $CO_3^{2-}$  (les carbonates ne peuvent donc pas expliquer la sensibilité de la membrane au pH), la présence d'un excès d'ions  $La^{3+}$  par rapport aux ions  $Ti^{4+}$ , l'absence d'ions  $Ti^{3+}$  et la présence d'une grande quantité de groupes -OH préférentiellement associés à des ions  $Ti^{4+}$ .

### b) Influence des traitements chimiques sur la surface des membranes LLTO

Nous avons relaté précédemment un certain nombre d'expériences qui semblent affecter la sensibilité de la membrane au pH. Ainsi, si la poudre LLTO obtenue par chimie du solide ne subit pas un broyage avant le frittage, la membrane est insensible au pH. De plus, nous avons constaté lors des mesures potentiométriques qu'une augmentation de la température jusqu'à 80 °C, suivie d'un séchage à l'air, diminue considérablement la sensibilité au pH. Il en est de même lorsqu'une membrane "active" est immergée dans une solution de NaOH (0.01N) pendant plusieurs jours. Par contre, les cycles CIP (cleaning in place) n'affectent pas le fonctionnement de nos capteurs <sup>[10, 61, 62]</sup>. Pour tenter de comprendre ces phénomènes nous avons traité les membranes pour reproduire ces conditions expérimentales, comme indiqué dans le Tableau V - 1 pour les échantillons **A**, **E**, et **C**. L'échantillon **D** qui a subi une intercalation chimique de Li va nous permettre de mettre en évidence l'éventuelle présence de titane réduit ( $Ti^{3+}$ ) dans le matériau. Les spectres XPS de ces différents échantillons ont été enregistrés. La Figure V - 15 et la Figure V - 17(a, c) représentent les spectres XPS de l'O 1s, du Ti 2p et du La  $3d_{5/2}$ , respectivement. Les spectres ont été normalisés, en intensité, par rapport au pic maximum <sup>[60]</sup>.

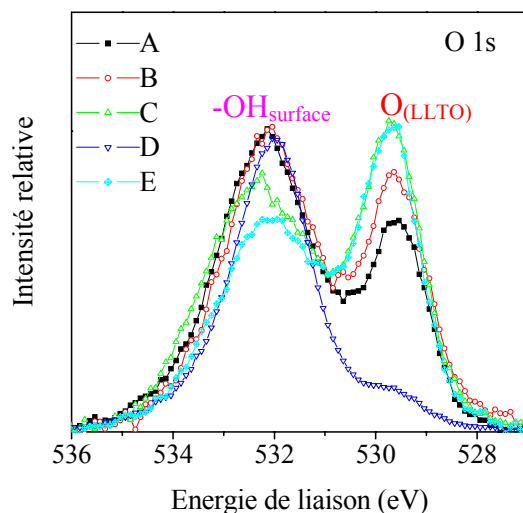


Figure V - 15. Spectres XPS normalisés de l'O 1s pour différents échantillons (A - C).

Comme indiqué sur la Figure V - 17(a, c), aucune variation de forme des pics de photoémission sur des spectres du Ti 2p et du La 3d<sub>5/2</sub> n'a été observée après les différents traitements. Cependant, il y a probablement une diminution simultanée des atomes Ti et La à la surface de l'échantillon **D**, car le rapport signal/bruit de fond, enregistré dans les mêmes conditions que les autres échantillons (**A-C**, **E**) diminue beaucoup.

Par contre et en accord avec l'hypothèse du rôle des groupes -OH dans la réponse au pH des membranes LLTO, nous observons quelques variations significatives sur les spectres XPS de l'O 1s (Figure V - 15). En particulier, le rapport d'intensité des deux composantes: O<sub>perovskite</sub> et O<sub>hydroxyle</sub> varie avec les traitements. Cependant, il y a peu de différence entre les échantillons **A** (insensible au pH) et **B** (sensible au pH). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Puisque la sensibilité d'une membrane LLTO, vis-à-vis de la variation de pH, dépend fortement du broyage et du frittage (voir chapitre III), nous supposons, dans un premier temps, que la sensibilité au pH est probablement liée à l'homogénéité de la taille de grains de la poudre initiale et aussi aux propriétés de joints de grains après frittage. Noguera <sup>[29]</sup> a suggéré que, pour les oxydes mixtes obtenus par compression de poudres, les liaisons acides ou basiques existent seulement aux joints de grains. On peut avancer une autre hypothèse concernant les propriétés acido-basiques des groupes -OH. En effet, il est connu que tous les groupes -OH de surface peuvent ne pas posséder la même affinité vis-à-vis des protons et des ions hydroxyles <sup>[18-20]</sup>. Certains réagissent avec le pH du milieu tandis que d'autres sont inactifs. Les groupes -OH proviennent, à l'origine, de l'adsorption dissociative des molécules d'eau sur la surface du LLTO. Dépendant de l'environnement chimique (critère des faces cristallographiques terminales et/ou de l'énergie disponible du site et/ou de la structure électronique de l'oxygène, -O<sub>eau</sub>-H ou -O<sub>LLTO</sub>-H), les groupes -OH peuvent se distinguer entre eux. Le détail de cette discussion est donné dans la suite de ce chapitre (paragraphe 3.3). Ce raisonnement nous permettra d'expliquer la différence de comportement des échantillons **A** et **B**. Les groupes -OH, présents à la surface de l'échantillon **A**, ne sont pas sensibles à la variation du pH. Pour confirmer cette deuxième hypothèse, j'ai poli la surface d'une membrane LLTO sensible au pH (type **B**) et regardé au niveau de la propriété de détection du pH, en comparant avec celui insensible (type **A**). L'échantillon **B** a été poli sur des disques SiC (~ 3 - 5 µm) et ensuite rincé soigneusement plusieurs fois avec de l'alcool et de l'eau distillée. La Figure V - 16 montre des mesures potentiométriques des échantillons: **B** avant polissage, **B** après polissage et **A**. L'échantillon **B**, avant polissage, répond bien au pH avec une sensibilité de ~ 49 mV/unité de pH, dans l'intervalle de pH de 5 - 12. Le polissage de surface conduit à une diminution de sensibilité des membranes **B** (~ 42 mV/unité de pH). Et un polissage intensif conduit à la disparition complète de cette propriété <sup>[83, 84]</sup>. Ces expériences montrent clairement que l'état de surface de la membrane obtenue après frittage est un facteur déterminant de la sensibilité au pH.

Quand les membranes LLTO sont en contact avec les solutions (échantillons C et E), l'intensité du pic correspondant aux espèces hydroxyles diminue, par comparaison avec celle du pic de l'O<sub>perovskite</sub>. Il peut y avoir quelques interactions entre la surface de la membrane et la solution. Ce changement peut être corrélé avec la diminution de la sensibilité de nos capteurs après ces traitements. Un lavage simple avec de l'eau suivi par une mise à l'étuve (100 °C) pendant une nuit suffit à réactiver nos capteurs. Il est donc évident qu'au cours de cette étape, la surface reprend les groupes -OH et retourne à l'état initial. Ceci confirme une fois de plus l'importance de l'état de surface de la membrane sur sa sensibilité au pH.

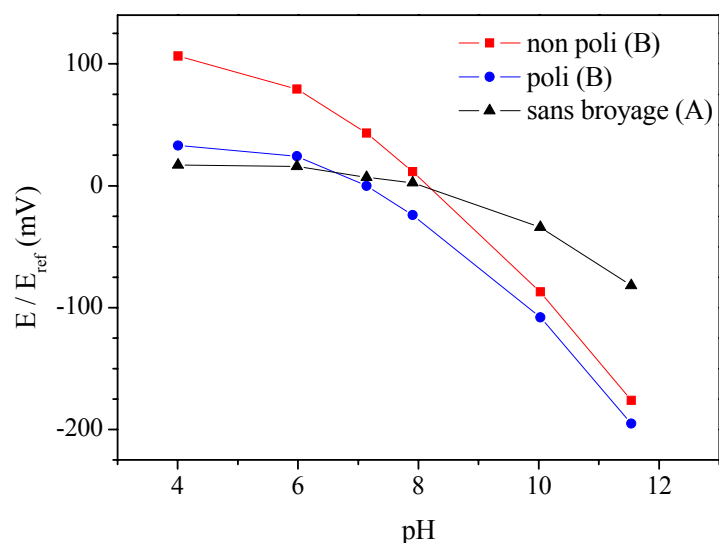
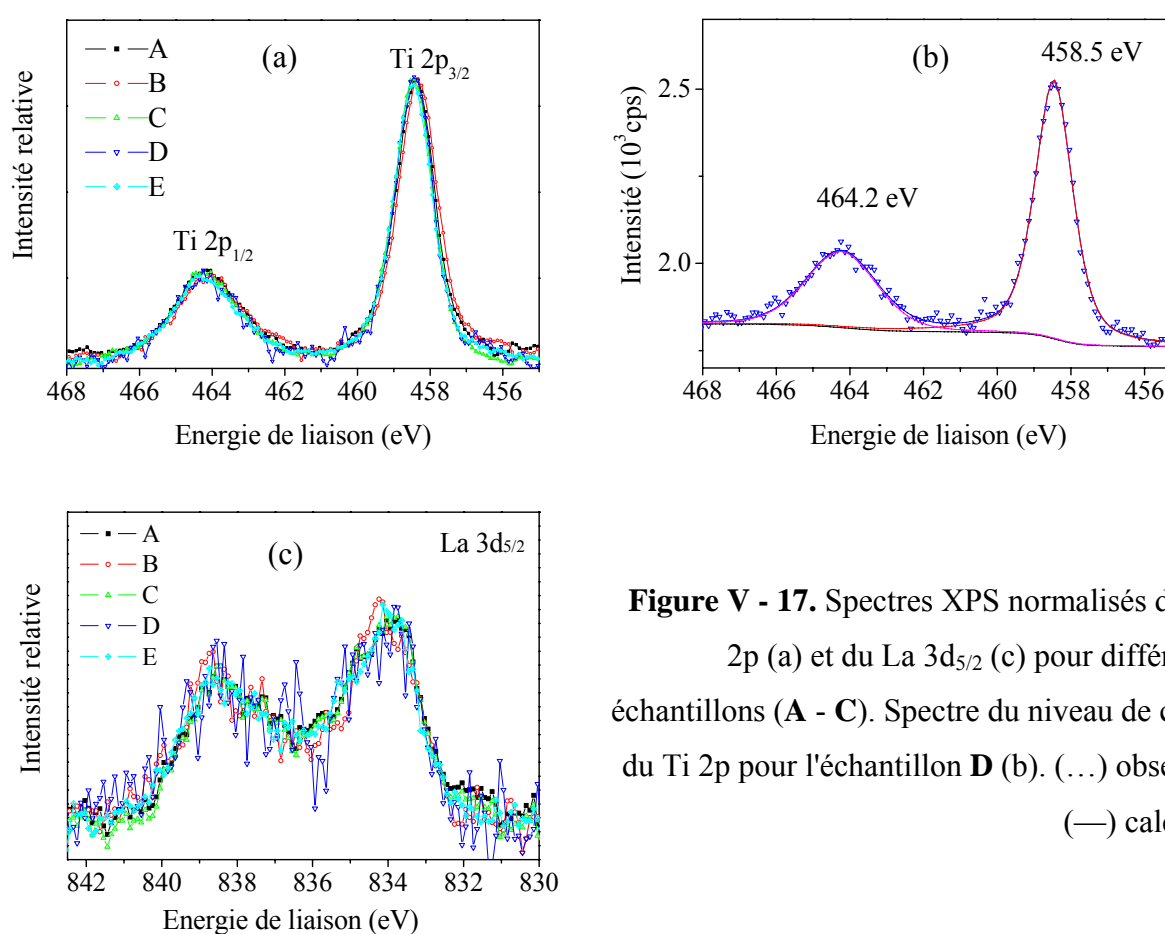


Figure V - 16. Influence du polissage aux propriétés de détection du pH.

Pour terminer cette étude, nous avons essayé de chercher la présence du  $Ti^{n+}$  ( $n < 4$ ) sur la surface de l'échantillon D, due à la réduction du  $Ti^{4+}$  au cours de l'intercalation chimique du lithium. En ce qui concerne les transferts électroniques liés à l'intercalation du lithium, l'image classique suppose que le lithium est ionisé en  $Li^+$  et l'électron réduit le métal de transition de l'état de valence  $n^+$  à  $(n-1)^+$ . Un tel cas de figure a été observé dans le cas du LLTO par Bohnké *et al.* [7]. Ils ont observé une réduction partielle du  $Ti^{4+}$  quand ce composé subit une intercalation électrochimique du lithium. Cependant, le spectre du Ti 2p ne montre aucune caractéristique indicative du  $Ti^{n+}$  réduit ( $n < 4$ ) et un bon ajustement peut être obtenu avec seulement deux composantes (doublement de type *spin-orbite*), comme illustré sur la Figure V - 17b. Le contact de l'échantillon avec l'air (le temps de transport dans l'appareil XPS est d'environ quelques heures) peut être responsable de la réoxydation des espèces  $Ti^{n+}$ . Cela permet aussi d'expliquer le fait que le pic de l'O 1s, correspondant aux groupes -OH, augmente fortement par rapport à celui de la perovskite (Figure V - 15). En fait, l'intercalation chimique du lithium, suivie par la réoxydation du  $Ti^{n+}$  au contact de l'air, créent des défauts et des changements importants de l'état de surface de LLTO, ce qui se traduit par l'adsorption dissociative de l'eau vapeur [85], présente dans l'air, et donc par la formation des groupes -OH de surface additionnelle. Une diminution de

l'intensité relative des pics du Ti et de La devient assez logique, car la surface est couverte par un grand nombre d'espèces hydroxyles (Figure V - 17). La forte diminution de l'intensité de  $O_{\text{perovskite}}$  s'explique par la participation de certains de ces atomes à la formation de groupes -OH [82]. D'autres explications, sur une base quantique, ainsi que leur limites peuvent être consultées dans l'article de Pham *et al.* [60]. En résumé, des calculs théoriques DFT et X- $\alpha$  ainsi que des expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) ont montré qu'en plus du transfert d'électrons du lithium au métal de transition, un transfert vers l'oxygène est également possible, voire essentiel [86-93]. Très récemment, Nakayama *et al.* [94] ont montré que le spectre XAS de O K est fortement perturbé par insertion chimique ou électrochimique du lithium dans les composés LLTO. En combinant avec les calculs théoriques, ils ont conclu que l'électron, venant de lithium inséré, est essentiellement transféré vers les ions oxygènes.

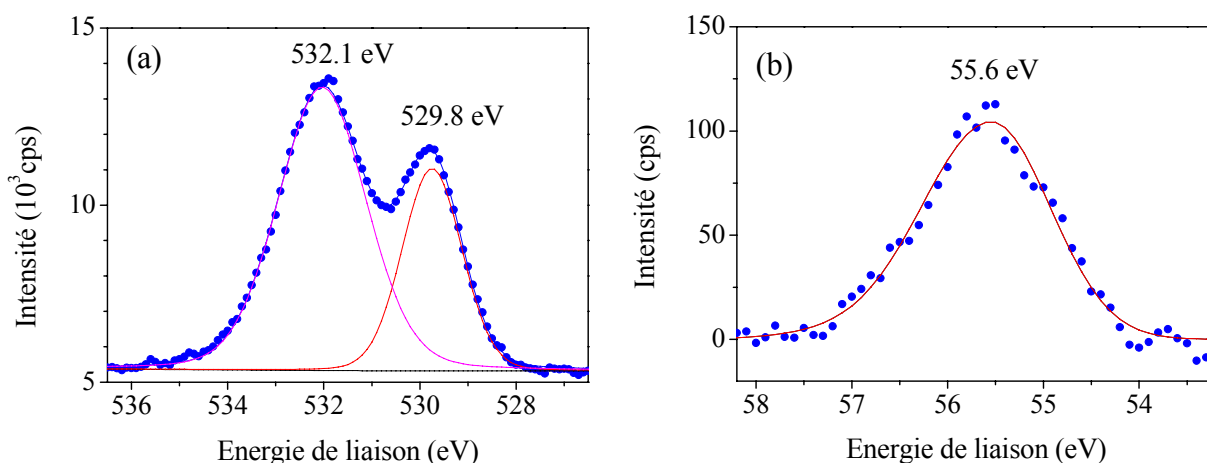


**Figure V - 17.** Spectres XPS normalisés du Ti 2p (a) et du La 3d<sub>5/2</sub> (c) pour différents échantillons (A - C). Spectre du niveau de cœur du Ti 2p pour l'échantillon D (b). (...) observé, (—) calculé.

### c) Etude de la surface d'une membrane NdLTO insensible au pH

C. Bohnké [61, 62] a montré que la membrane NdLTO (non broyée mais frittée) peut être employée comme élément principal d'une électrode de référence. Afin de mieux comprendre le mécanisme de ce comportement, nous présenterons ci-après quelques résultats obtenus sur le composé  $Li_{0.30}Nd_{0.57}TiO_3$  utilisant l'XPS. Les spectres des niveaux de cœur du Ti 2p et du Nd 3d<sub>5/2</sub> ne dégagent aucune information importante [60] et nous nous concentrerons sur ceux de l'O 1s et du Li 1s (Figure V - 18). Comme dans le cas de l'échantillon A (membrane LLTO

insensible au pH), le spectre de photoémission de l'O 1s peut être décomposé en deux composantes: l'une à 529.8 eV ( $O_{\text{perovskite}}$ ) et l'autre à 532.1 eV ( $O_{\text{-OH}}$ ). Une fois encore, la présence de groupes ne suffit pas à l'obtention d'une membrane céramique sensible au pH. Le caractère acido-basique des groupes -OH doit expliquer l'insensibilité au pH. Il est très important de noter que pour ce composé, nous avons observé un pic symétrique du Li 1s à 55.6 eV (FWHM = 1.45eV) (Figure V - 18b). L'observation du Li 1s peut être attribuée au rôle de l'élément terre rare dans les perovskites de titanate ou/et à la différence de structure cristallographique entre LLTO et NdLTO.



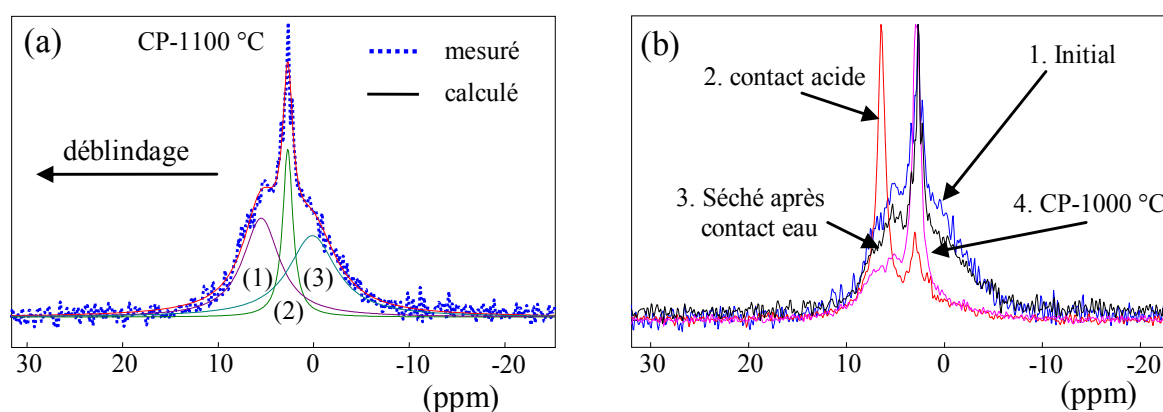
**Figure V - 18.** Spectres XPS de l'O 1s (a) et du Li 1s (b) de l'échantillon NdLTO.

### 3.2. Autres méthodes spectroscopiques

#### 3.2.1. RMN du solide: MAS- $^1H$

Les expériences ont été menées au LPEC, au Mans, en collaboration avec le Professeur Joël Emery (annexe I). Un essai a été effectué sur un échantillon (poudre synthétisée par la méthode CP est fritté, sous forme de petit morceaux, à 1100 °C (CP-1100 °C)) qui est sensible au pH (voir Figure IV - 8). La Figure V - 19a montre un spectre MAS- $^1H$  obtenu à une vitesse de rotation de 10 kHz. Le fit donne 3 raies distinctes: la raie (1) à 5.49 ppm (FWHM = 4.62), la raie (2) à 2.71 ppm (FWHM = 1.29) et la raie (3) à 0.14 ppm (FWHM = 6.10). En se basant sur la position, la largeur des pics, on devrait théoriquement pouvoir différencier l'origine et l'acidité des groupes -OH (eau adsorbée, -OH liés aux différents sites de surface...). En principe, plus la raie est positionnée au grand déplacement chimique ( $\delta$ , ppm), plus le nuage électronique du proton est déblindé et donc plus l'acidité de ce proton est grande. Dans ce raisonnement, on peut supposer que les raies (1), (2) et (3) correspondent respectivement aux groupes -OH de caractères acide, neutre et basique. Afin de pouvoir distinguer expérimentalement ces trois raies, l'échantillon a été mis en contact avec un acide (HCl dilué) pour faire pousser la raie caractéristique des groupes -OH de caractère acide de surface (Figure V - 19b). Nous constatons que l'intensité relative de la raie (1) augmente, avec la disparition de la raie (3) au contact avec l'acide (spectre

2 de la Figure V - 19b). On peut donc penser que la raie (1) est attribuée aux protons de groupes -OH acides, que la raie (2), qui n'est pas affecté par l'acide, correspond aux protons de groupes -OH inactifs (neutres) et que la raie (3) représente des protons de groupes -OH basiques. On trouve donc une bonne corrélation entre la prédiction théorique et le résultat expérimental. Dans une autre expérience, l'échantillon est mis en contact avec l'eau distillée et laissé à l'air pour séchage (pendant 5 h). Nous observons que le spectre MAS- $^1\text{H}$  présente le même comportement que l'échantillon initial, mais l'intensité relative du pic (2) augmente légèrement. Ceci suggère que la pic (2) correspond aux groupes -OH "neutres" de surface et/ou aux molécules d'eau de surface (les premières couches qui forment des liaisons hydrogène avec les -OH de surface).



**Figure V - 19.** (a) Décomposition du spectre RMN MAS- $^1\text{H}$  (10 kHz) de l'échantillon LLTO fritté à 1100 °C. (b) Spectres RMN MAS- $^1\text{H}$  (10 kHz), enregistrés avec différentes conditions de traitement (non normalisés).

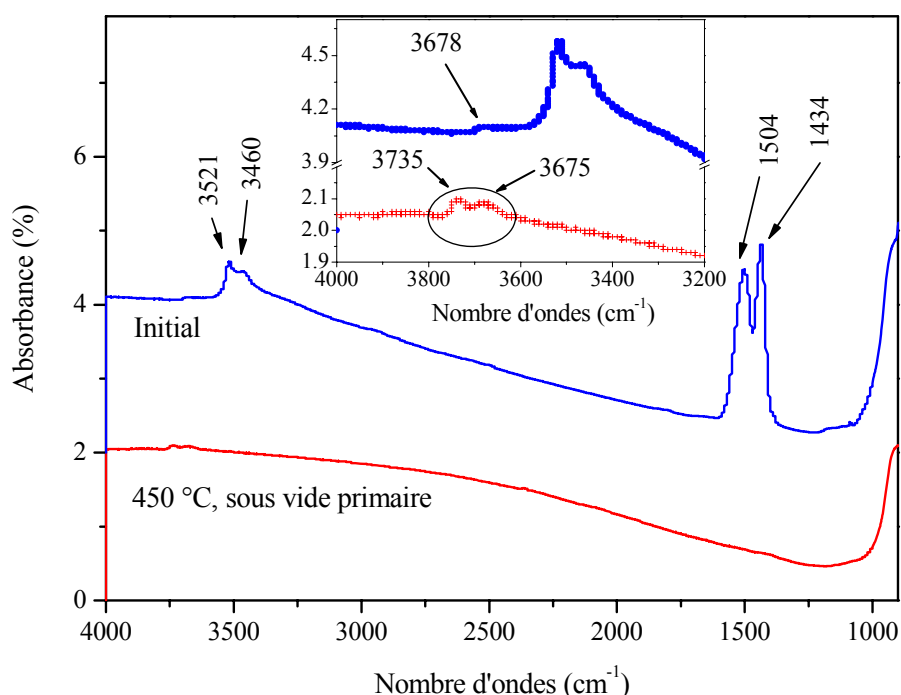
Ainsi, un échantillon fritté à 1000 °C (CP-1000 °C) est étudié (spectre 4 de la Figure V - 19b). Nous constatons clairement l'absence de groupe -OH basiques. De plus, l'intensité relative de la raie (2) est très importante, ce qui se traduit par la présence d'un grand nombre de groupes -OH inactifs à la surface de l'échantillon CP-1000 °C. C'est probablement une des raisons pour laquelle la membrane CP-1000 °C n'est pas sensible au pH.

### 3.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) en transmission

#### a. Etude de l'acidité des groupes -OH utilisant les molécules sondes

La spectroscopie IR, avec l'utilisation des molécules sondes, est une technique qui permet de caractériser les sites acides et/ou basiques présents à la surface des solides. Cette méthode est beaucoup utilisée pour étudier des catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[95-98]</sup>. En raison des conditions d'enregistrement, nous n'avons pas pu étudier les échantillons frittés. Les mesures ont été effectuées au CRISMAT, à Caen, par le Dr. Françoise Maugé (annexe I), sur les poudres initiales synthétisées à 900 °C, par la méthode CP (voir chapitre IV, paragraphe II). En ce qui concerne cette poudre initiale, nous observons deux bandes intenses à 1504 et 1434  $\text{cm}^{-1}$ , qui

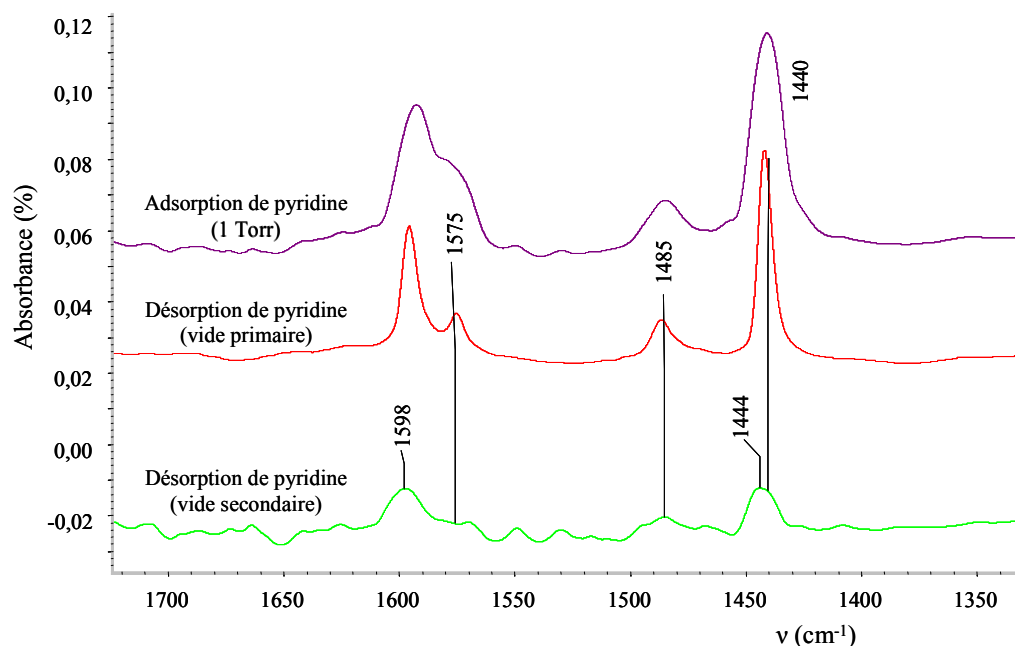
caractérisent la présence d'espèces carbonates. Ces nombres d'onde (n.o.) sont proches de ceux observés pour les carbonates de lanthane. Ceci suggère l'existence d'atomes d'oxygène à caractère basique. De plus, une bande à haut n.o. ( $3678\text{ cm}^{-1}$ ), qu'on retrouve après activation à  $450\text{ °C}$ , caractérise des groupes  $\text{-OH}$  superficiels et deux bandes à  $3521$  et  $3460\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence des groupes  $\text{-OH}$  liés par liaison hydrogène (en raison du mode d'enregistrement, on n'observe pas clairement la bande  $\delta(\text{HOH})$  entre  $1640 - 1605\text{ cm}^{-1}$ ). Après chauffage à  $450\text{ °C}$ , pendant 2 h, sous vide pour éliminer l'eau physisorbée et les espèces carbonates, le spectre IR présente clairement deux bandes caractéristiques de groupes  $\text{-OH}$  de surface d'oxyde (Figure V - 20), vers  $3675$  et  $3735\text{ cm}^{-1}$ . On peut en conclure qu'il y a au moins deux types de groupes hydroxyles de surface dans la poudre LLTO CP.



**Figure V - 20.** Spectres IR transmission de la poudre CP initiale LLTO.

Une autre expérience d'adsorption et de désorption de la pyridine, à  $25\text{ °C}$ , sur la surface de la poudre LLTO après chauffage à  $450\text{ °C}$ , a été réalisée. La pyridine est une molécule sonde très largement utilisée qui permet de caractériser l'acidité de surfaces des matériaux <sup>[99]</sup>. Les bandes, qui apparaissent dans la zone  $1700 - 1350\text{ cm}^{-1}$ , sont des bandes du cycle de la pyridine. Elles permettent de discriminer les différents modes d'adsorption de cette sonde: physisorption, coordination, protonation, liaison hydrogène (annexe I). L'évacuation à  $25\text{ °C}$  permet d'éliminer la physisorption. La Figure V - 21 montre que la pyridine est coordonnée avec la surface du LLTO, la force de cette coordination est faible (bande caractéristiques à  $1598$  et  $1444\text{ cm}^{-1}$ ). Les groupes  $\text{-OH}$  ne sont pas suffisamment acides pour protoner la pyridine. Si l'on compare aux spectres de la pyridine adsorbée sur le  $\text{TiO}_2$  anatase, on constate que la coordination de la

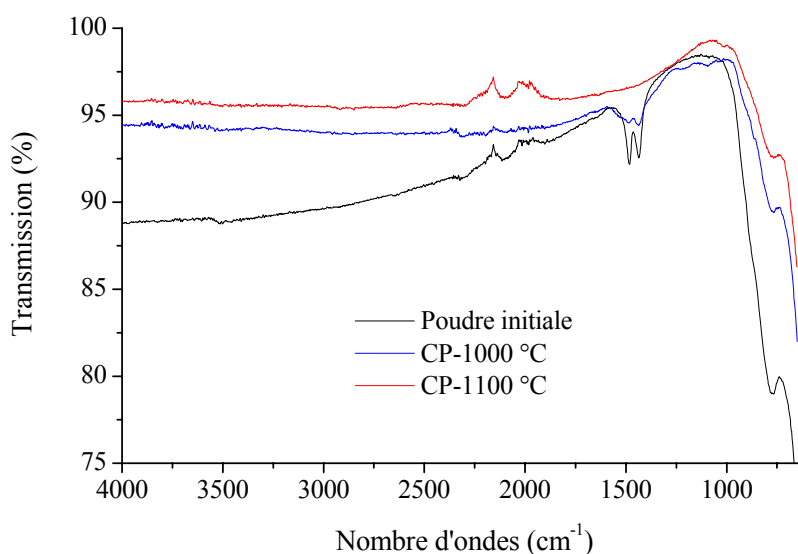
pyridine sur le  $\text{TiO}_2$  est plus forte (n.o. =  $1610\text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $1598\text{ cm}^{-1}$ ) et une fraction de la pyridine se protone.



**Figure V - 21.** Spectres IR d'adsorption de la pyridine et de désorption à différentes pressions.

### b. Influence de la température de traitement

Afin d'expliquer la dépendance de la sensibilité des capteurs de pH à la température de traitement (chapitre III, paragraphe 2.2.3), j'ai effectué les mesures IR en transmission (à RT) des trois échantillons: poudre CP initiale (synthétisée à  $900\text{ °C}$ ), échantillons CP- $1000\text{ °C}$  et CP- $1100\text{ °C}$  (broyés avant les mesures). Ces expériences ont été effectuées sur un spectromètre Bornem Michelson MB 120, à l'IUT, au Mans.



**Figure V - 22.** Spectres IR transmission des échantillons LLTO, à  $25\text{ °C}$ .



## Chapitre V

La Figure V - 22 compare les spectres mesurés. En accord avec l'étude XPS, nous constatons que l'échantillon CP-1100 °C, qui est sensible au pH, ne présente pas de groupes carbonates. L'échantillon CP-1000 °C est de nature similaire à la poudre initiale et donc ne répond pas au pH. Cependant, il est nécessaire de noter que la surface spécifique des échantillons est différente et par conséquent, la quantité d'espèces carbonates varie d'un échantillon à l'autre.

D'autres expériences, en collaboration avec Dr. Barrès au LEM, à Nancy, sont en cours. En fait, nous allons étudier l'allure des spectres IR obtenus à pression contrôlée de vapeur d'eau ou de D<sub>2</sub>O. Ces expériences nous informeront sur les différents groupes -OH de surface.

En conclusion, l'XPS nous révèle clairement la présence de groupes -OH à la surface de LLTO. La surface des membranes LLTO, qu'elles soient sensibles ou non au pH, ne présente pas de différence dans le spectre de l'O 1s. Lors de traitements chimiques, qui conduisent également à une modification de la sensibilité du capteur, on constate que les groupes -OH de surface sont fortement modifiés par des interactions avec la solution. De plus, le RMN du proton nous permet de mettre en évidence l'existence des trois types de groupes -OH et de les différencier en terme d'acido-base. Dans le cas où l'échantillon possède principalement des groupes -OH "neutres" (inactifs), il est insensible au pH. Donc, si les propriétés acido-basiques des groupes -OH sont affectées par la méthode de synthèse, on peut comprendre que les interactions vis-à-vis de solutions de pH différents varieront avec le procédé de synthèse, entraînant une variation de la réponse au pH.

Il est maintenant bien établi, d'après les travaux précédents <sup>[15-19]</sup>, que tous les groupes -OH d'une surface d'oxyde ne possèdent pas la même affinité vis-à-vis des protons ou des ions hydroxyles. Certains réagissent avec le pH du milieu, tandis que d'autres vont rester inactifs. Ces groupes -OH proviennent de l'adsorption puis de la dissociation des molécules d'eau sur la surface de l'oxyde. En fonction de l'environnement chimique qu'ils vont rencontrer à la surface de l'oxyde, par exemple de l'orientation cristallographique des faces terminales de l'oxyde et/ou de l'existence de défauts sur cette surface et/ou de l'énergie disponible à la surface et/ou de la structure électronique de l'oxygène -O<sub>eau</sub>-H ou -O<sub>LLTO</sub>-H, les groupes -OH vont pouvoir se distinguer les uns des autres. On peut raisonnablement penser que cet environnement chimique peut être modifié par les conditions de préparation de la céramique. Il est donc très important de connaître en détail l'origine de ces groupes -OH pour ensuite pouvoir comprendre les propriétés de cette surface.

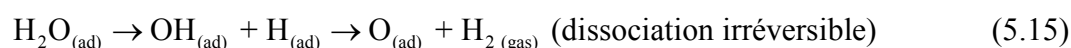
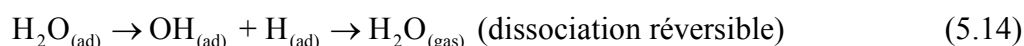
### **3.3. Origine des groupes -OH**

L'étude de l'adsorption et de la dissociation de l'eau sur la surface des solides retient beaucoup l'attention, car les groupes hydroxyles jouent des rôles importants dans la catalyse, l'électrochimie, l'environnement, la minéralurgie.... Citons la revue de Henderson en 2002

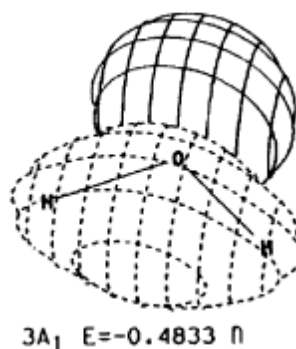
examinant les travaux publiés dans la littérature <sup>[85]</sup>. En complément, la revue de Diebold en 2003 <sup>[100]</sup> fournit une bonne connaissance sur la surface de TiO<sub>2</sub>.

La première étape de la formation des groupes -OH sur la surface des solides est l'adsorption de l'eau. Il est montré dans la littérature que la surface cristallographique terminale gouverne la configuration électronique de l'eau adsorbée et donc son pouvoir de dissociation. Dans le cas de l'adsorption de H<sub>2</sub>O sur la surface de SrTiO<sub>3</sub> (100) à 150 K, Eriksen <sup>[101]</sup> montre, par l'étude de bandes de valence, que la configuration 3a<sub>1</sub> (Figure V - 23) est favorisée et que la molécule d'eau s'attache sur les sites cationiques. Dans une autre étude du niveau de cœur, Brookes <sup>[102]</sup> montre bien que le spectre XPS du Sr 3d a été beaucoup modifié, en raison de l'adsorption de l'eau à 160 K, donc que la face terminale contient préférentiellement du Sr.

Une fois que l'adsorption est réalisée à la surface du solide, deux réactions de dissociation, par effet thermique, seront possibles en fonction de la nature du solide (métal, semi-conducteur, oxyde):



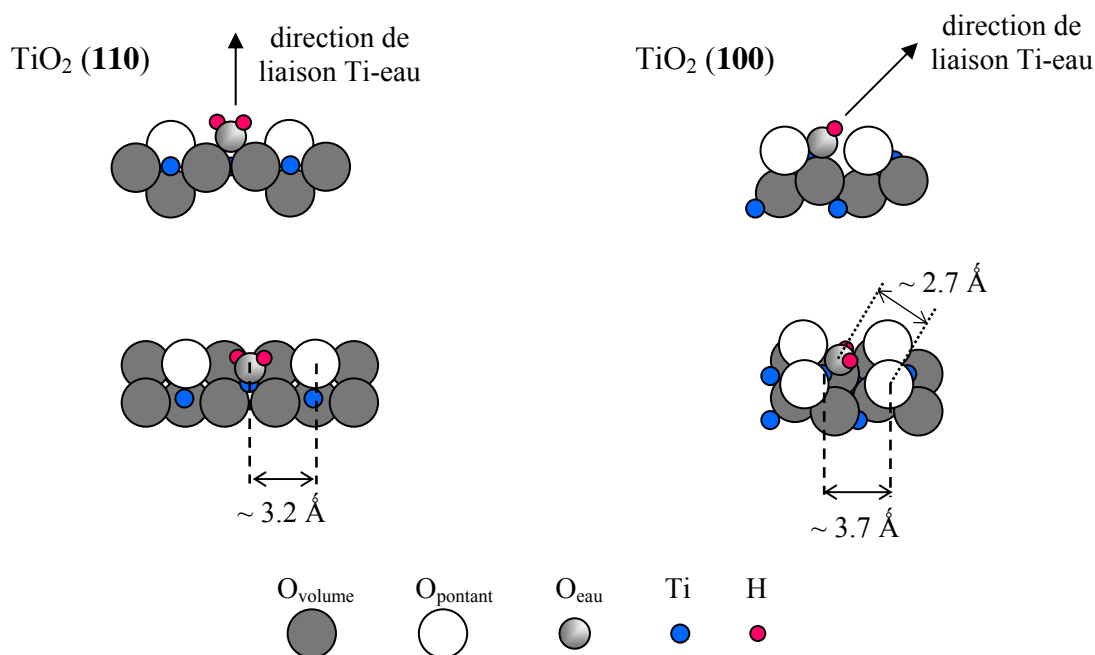
Pour les oxydes, on rencontre couramment la dissociation réversible tandis que la dissociation irréversible (accompagnée par une oxydation de surface) se rencontre sur les surfaces des métaux. Dans le cas typique de la dissociation de l'eau sur une surface "propre" d'oxyde (sans défaut), les deux groupes hydroxyles de surface sont rarement équivalents (Figure V - 1). Un groupe -OH contient l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et réside sur un site cationique sous-coordiné de surface, tandis que l'autre est formé par un transfert de proton à un atome d'oxygène d'un site anionique de surface. Le cas particulier de la formation de deux groupes -OH équivalents se rencontre sur une surface de TiO<sub>2</sub> avec la présence de lacunes d'oxygène ou d'adotome d'oxygène. On examinera en détail cette situation ci-dessous.



**Figure V - 23.** Une des orbitales moléculaires délocalisées de l'eau <sup>[103]</sup>.

### a. Mécanisme de dissociation de l'eau adsorbée sur une surface "propre" d'oxyde

Jusqu'aux années 90, l'étude de la dissociation de l'eau sur une surface idéale était encore assez rare et la plupart des travaux se concentraient sur des surfaces d'oxydes contenant des défauts. Cependant, une telle explication n'est pas satisfaisante dans le cas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (01 $\bar{1}2$ ) où on observe un taux de dissociation de l'eau de 70 % sur une surface (1 x 1) <sup>[104]</sup>. Dans cette étude, les auteurs ont proposé que la géométrie favorable des sites cationiques et anioniques est responsable. Cette hypothèse est en accord avec d'autres études sur les iso-structures  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (01 $\bar{1}2$ )- (2 x 1) <sup>[105, 106]</sup> et  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$  (01 $\bar{1}2$ ) <sup>[107]</sup>. Cependant, la surface de  $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$  (01 $\bar{1}2$ ) iso-structural, ne présente pas la dissociation de l'eau <sup>[108]</sup> ce qui suggère que la structure électronique des sites cationiques est plus importante que la structure locale des sites anioniques et cationiques. Le cas de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (0001) est un très bel exemple où l'on observe que tous les sites cationiques  $\text{Cr}^{3+}$  terminaux de surface peuvent dissocier l'eau adsorbée <sup>[109, 110]</sup> or, les calculs théoriques de Bredow <sup>[111]</sup> disent que la molécule d'eau adsorbée est plus stable que celle dissociée.



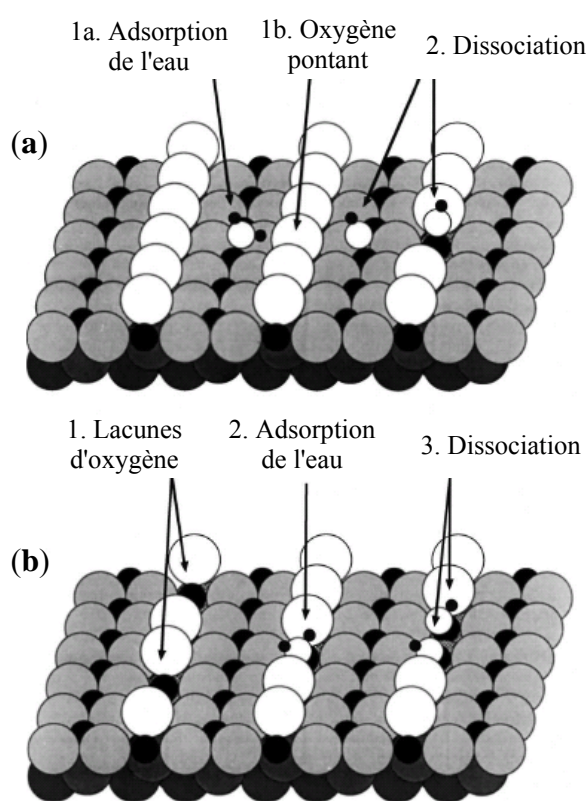
**Figure V - 24.** Illustration du rôle de la géométrie des sites cationiques et anioniques dans la formation des groupes -OH. Exemple des surfaces  $\text{TiO}_2$  (100) et (110).

La dissociation de l'eau sur la surface de  $\text{TiO}_2$ -rutile (100) a été beaucoup étudiée, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. La dissociation de l'eau est apparemment liée à l'environnement structural des sites  $\text{Ti}^{4+}$  penta-coordinés. Les sites "actifs" sur la surface  $\text{TiO}_2$  (100) - (1 x 1) causent une inclinaison des molécules d'eau vers les  $\text{O}^{2-}$  pontants entraînant des distances O-O de l'ordre de  $2.7 \text{ \AA}$ . Ces distances sont favorables à la formation de liaisons hydrogène faibles qui peuvent jouer un rôle de "précurseur" dans la dissociation de l'eau. Au

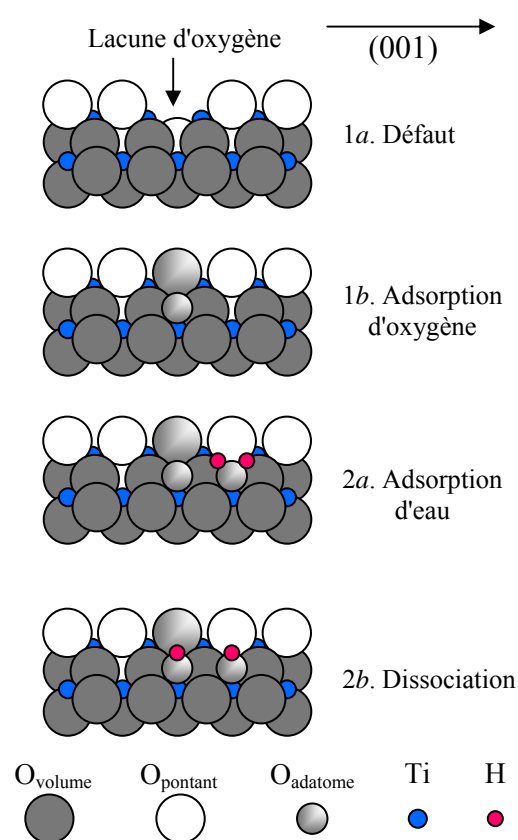
contraire, la distance O-O, dans le cas de la surface de  $\text{TiO}_2$  (110), est trop grande (environ 3.25 Å) pour faciliter la dissociation des molécules (Figure V - 24). En conclusion, pour que la dissociation de l'eau sur une surface idéale d'oxyde soit réalisée, il faut: une adsorption forte de l'eau sur les sites cationiques (liaison  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \text{---cation}$ ) et une distance raisonnable  $\text{H}_2\text{O} \text{---O}^{2-}_{\text{oxyde}}$ . L'orientation de la surface est donc très importante.

### b. Mécanisme de dissociation de l'eau adsorbée sur une surface d'oxyde défectueuse

Dans ce cas, la surface contient des sites fortement sous-coordinés, ce qui se traduit par un caractère plus acide. Une telle surface est énergétiquement plus favorable à la dissociation des molécules d'eau adsorbées. Beaucoup de travaux ont été menés sur les oxydes  $\text{TiO}_2$  (110) <sup>[101, 112-117]</sup> et  $\text{SrTiO}_3$  (100) <sup>[101, 116, 118-125]</sup>.



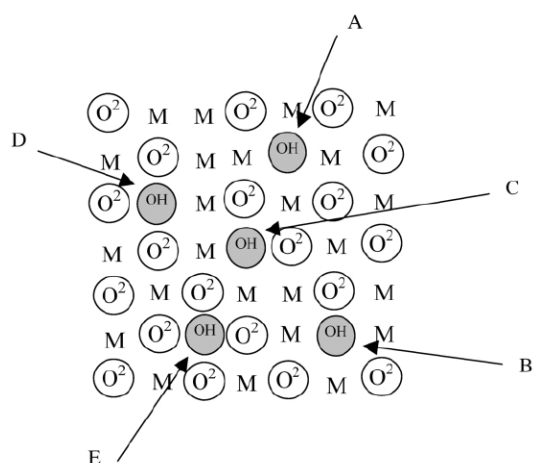
**Figure V - 25.** Représentation schématique des mécanismes de dissociation de l'eau sur la surface  $\text{TiO}_2$  (110). (a) dissociation sur une surface "propre" donnant lieu à deux groupes -OH inéquivalents, (b) dissociation sur une lacune d'oxygène donnant lieu à deux groupes -OH équivalents. Ti: noir, O dans le plan: gris, O pontant: blanc <sup>[117]</sup>.



**Figure V - 26.** Représentation schématique de la formation des adatoms d'oxygène (oxygen adatoms) à la surface  $\text{TiO}_2$  (110) et du rôle de ces adatoms dans la dissociation de l'eau. (vu selon la direction  $(1\bar{1}0)$ ).

Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  (110), on peut se demander pour quelle raison les lacunes de  $\text{TiO}_2$  (110) sont "actives" pour la dissociation de l'eau car les sites  $\text{Ti}^{3+}$ , qui existent en surface, ne participent pas à la dissociation de l'eau [107, 113, 126, 127]. L'arrangement géométrique des cations et des anions, ainsi que leur affinité respective pour l'eau et pour les protons, sont des facteurs "clés". Kutz [117] a proposé différents mécanismes de dissociation de l'eau sur une surface de  $\text{TiO}_2$  (110) (voir Figure V - 25). De plus, Henderson *et al.* [128, 129] ont suggéré un autre mécanisme pour expliquer la formation des groupes -OH équivalents sur la surface de  $\text{TiO}_2$  (110) (illustré sur la Figure V - 26).

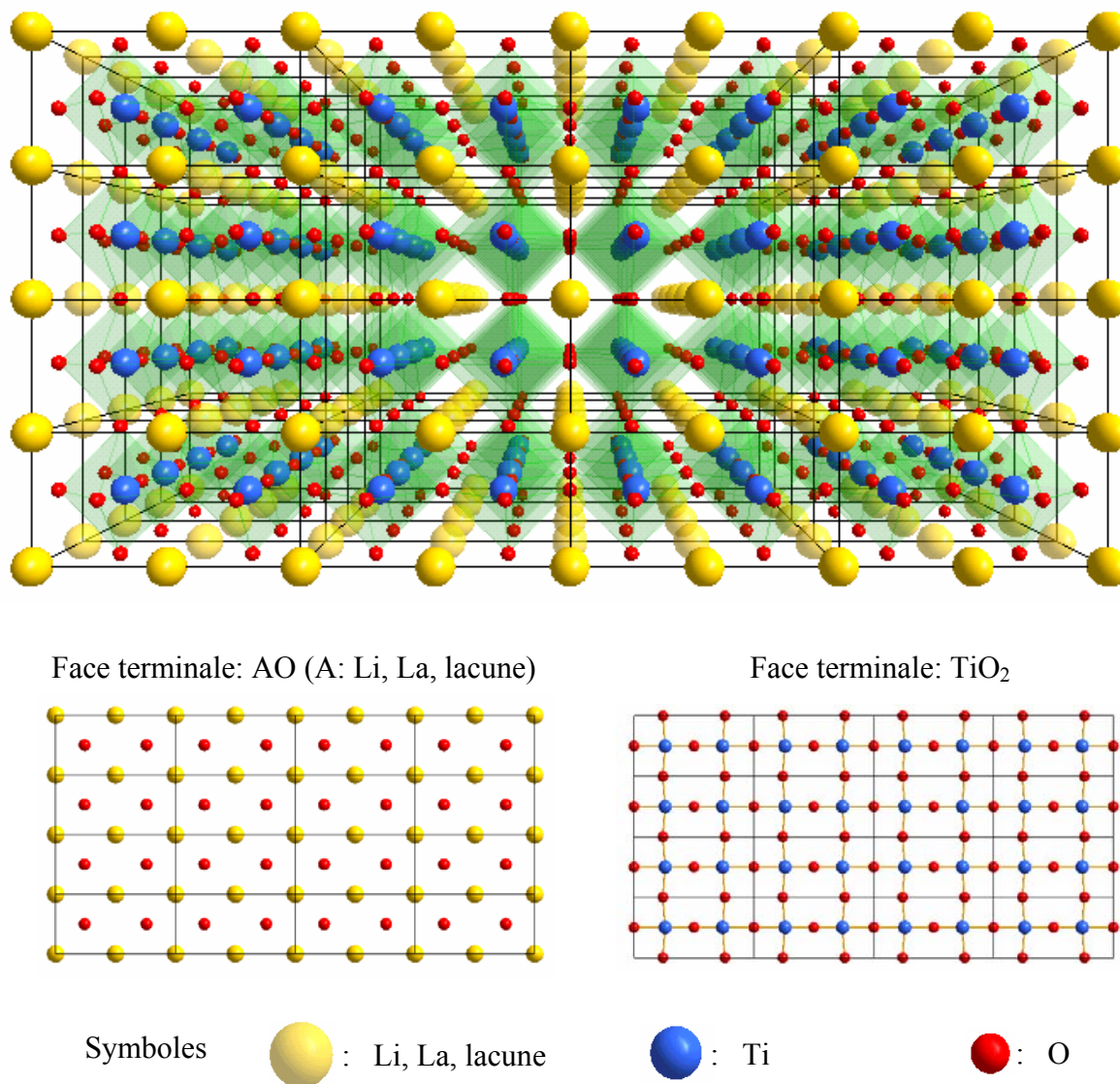
Rappelons que, parmi la totalité des groupes -OH, il n'y a qu'un certain nombre qui détermine la charge de surface en contact avec le milieu. Je voudrais terminer cette discussion par l'interprétation de Morrison [55, 130] qui propose l'existence de cinq sites -OH différents disponibles à la surface d'un oxyde (Figure V - 27). Cette hypothèse est relativement simple, comparée aux 27 sites possibles, dont 10 réagissent avec les protons et les ions hydroxyles du milieu, présents à la surface de la montmorillonite [131, 132]. En résumé, la compréhension des caractéristiques électroniques et structurales des groupes -OH sur les surfaces d'oxyde se heurte encore à quelques difficultés: au niveau expérimental, la caractérisation microscopique des sites d'adsorption n'est pas simple. Dans les approches théoriques, la dissociation mettant en jeu des critères énergétiques, de transfert de charge ou structuraux, n'est pas encore parfaitement comprise. D'autre part, le rôle des interactions à longue portée mérite d'être approfondi, surtout pour appréhender les modifications d'acidité induites par des traitement de la surface [133].



**Figure V - 27.** Différents sites présents sur la surface d'un oxyde, dus aux configurations différentes des ions entourés. De **A** à **E**, les sites deviennent plus basiques et moins acides.

Ce paragraphe ne prétend pas couvrir l'intégralité des connaissances sur l'existence des groupes -OH ainsi que sur les propriétés acido-basiques des surfaces d'oxydes. L'ambition est plutôt de donner un certain nombre de points de repères. Dans notre cas, d'autres études vraiment approfondies (reconstruction des faces terminales à partir des images MET à haute résolution, calculs théoriques de la densité électronique ainsi que de l'énergie superficielle à l'interface, simulation des atomes de quelques couches de surface [134]...) seraient nécessaires pour accéder aux informations plus précises de propriété acido-basique des groupes -OH sur la surface d'une

membrane "active" LLTO. Je voudrais seulement illustrer, sur la Figure V - 28, deux possibilités simples de face cristallographique terminale (101) d'un grain d'oxyde LLTO. La maille quadratique <sup>[78]</sup> a été choisie. Ces perspectives pourront faire sujet d'autres thèses et contribueraient certainement au développement de la recherche actuelle.



**Figure V - 28.** Représentation de l'arrangement des atomes du composé LLTO ayant une maille quadratique  $P 4/mmm$ : le cas d'une surface LLTO (101).

En conclusion, nous avons montré que tous les groupes -OH présents sur une surface d'oxyde peuvent ne pas être équivalents, en termes d'acido-basicité. Cette différence peut provenir de l'existence de défauts à la surface d'oxyde et/ou de l'orientation cristallographique de la surface d'oxyde. En conséquence, le traitement thermique doit changer le type et le nombre des défauts, ainsi que les faces terminales de la surface et donc les propriétés acido-basiques de groupes -OH formés par dissociation de l'eau.

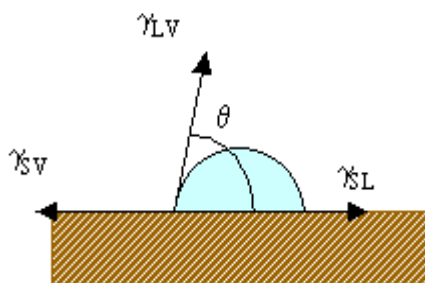
#### IV. Etude de l'interface membrane LLTO/électrolyte

Le paragraphe précédent a été consacré à l'étude du comportement acido-basique des groupes hydroxyles ainsi qu'à leur formation au cours de la préparation des membranes LLTO "actives". Ces groupes sont à l'origine de la sensibilité des capteurs de pH. Ce paragraphe présentera les phénomènes interfaciaux s'exerçant quand une membrane céramique LLTO est mise en contact avec l'électrolyte. D'abord, les mesures de l'énergie de surface nous donneront des informations concernant la propriété macroscopique de la surface d'oxyde. Ensuite, je discuterai rapidement les approches théoriques décrivant l'interface solide/liquide afin de comprendre les techniques électrocinétiques et électrochimiques utilisées. Et finalement, je présenterai une étude expérimentale détaillée de l'interface LLTO/électrolyte.

##### 4.1. Energie de surface des membranes céramiques LLTO

###### 4.1.1. Principe

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.



**Figure V - 29.** Interprétation graphique de l'équation de Young.

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information <sup>[135]</sup>:

- ✚ Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (faible énergie de surface) ou hydrophile (forte énergie de surface) de la surface du solide. Dans certains cas, cela apporte aussi l'information de sa propriété acido-basique.
- ✚ Si on utilise plusieurs liquides différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, en séparant les composantes polaires et apolaires de cette énergie.
- ✚ La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte renseigne sur l'inhomogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

### 4.1.2. Calcul de l'énergie de surface ( $\gamma_s$ )

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres: (i) la tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , (ii) la tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  ( $\gamma_s$ ), (iii) la tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  ( $\gamma_L$ ). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young <sup>[136]</sup>:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (5.16)$$

Comme seules  $\gamma_{LV}$  et  $\theta$  sont mesurables, on constate qu'il y a toujours (m+1) inconnues pour m liquides. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues  $\gamma_{SL}$  et l'énergie de surface  $\gamma_{SV}$ . Ce problème a été résolu par l'introduction d'une règle combinée de la "moyenne géométrique" de Good-Girifalco <sup>[137, 138]</sup> par laquelle  $\gamma_{SL}$  peut être éliminée de l'équation de Young:

$$\gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} = 2\sqrt{\gamma_i \cdot \gamma_j} \quad (5.17)$$

Dans le but de mettre en évidence les interactions dipolaires, les liaisons hydrogène et les propriétés acido-basiques, des approches semi-empiriques ont été développées.

#### a. Modèle d'Owens et Wendt

C'est peut-être l'approche la plus connue. Elle se base sur la relation de Young-Dupré <sup>[139]</sup> et la théorie de Fowkes <sup>[140-143]</sup>. Fowkes considère que le travail d'adhésion est la somme des contributions de différents types (forces dispersive de London (d), d'orientation (o), d'induction de Debye (i) et les liaisons d'hydrogène (h)). Il est appelé modèle de Young-Dupré et Fowkes ou modèle d'Owens et Wendt. De façon plus générale, on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd} \quad (5.18)$$

où  $\gamma_s^d$  est la composante dispersive,  $\gamma_s^{nd}$  la composante non-dispersive. L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors:

$$\gamma_L (1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} \quad (5.19)$$

Dans ce modèle, on a besoin de deux liquides différents pour obtenir l'énergie de surface.

#### b. Modèle de Good-van Oss

Au cours des dix dernières années, beaucoup d'attention a été apportée dans le domaine de la théorie acido-basique (dans le sens d'accepteur/donneur d'électron de Lewis) et son application



## Chapitre V

aux énergies libres interfaciales. Fowkes et *al.* [144, 145] ont, pour la première fois, appliqué la théorie acido-basique de Lewis aux interactions interfaciales ( $\gamma^{AB}$ ). En utilisant l'approche de Lifshitz [146] pour des interactions de type van der Waals dans des milieux condensés, Chaudhury [147] a montré que la composante Lifshitz-van der Waals de la tension superficielle (apolaire,  $\gamma^{LW}$ ) est simplement une somme additive des contributions de dispersion (d, London), d'induction de Debye (i) et de dipôle (p, Keesom). En outre, Van Oss, Good et Chaudhury [148, 149] montrent que l'utilisation d'un simple terme polaire est empiriquement inadéquate. Deux termes sont nécessaires:  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$ , qui sont respectivement les paramètres acide (ou accepteur d'électron) et basique (ou donneur d'électron) de la composante  $\gamma^{AB}$ . La tension totale est:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (5.20)$$

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit:

$$\gamma_L (1 + \cos(\theta)) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+}) \quad (5.21)$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, on peut obtenir l'énergie de surface du solide.

### **4.1.3. Partie expérimentale**

#### **a. Echantillons et liquides standards**

Les pastilles de ~10 mm de diamètre, préparées à partir de la poudre de LLTO synthétisée par la méthode CP, ont été frittées à différentes températures entre 1000 °C et 1200 °C, pendant 2 h (nommé CP-1000 °C → CP-1200 °C). Dans ces conditions, des membranes céramiques à sensibilité différente au pH (voir paragraphe 2.2, chapitre IV) sont obtenues. La pastille de référence, préparée à partir de la poudre synthétisée par chimie du solide, a été frittée à 1200 °C, pendant 2 h (nommé SSR-1200 °C). Cette membrane répond bien au pH.

Eau distillée, Ethylène Glycol (Riedel-de Hëan, 99.5%), Diméthyl Sulfoxyde (DMSO, Aldrich, 99.9%), Formamide (Fluka, >99%), Diiodométhane (Aldrich, 99 %) et Glycérol (Aldrich). Les paramètres de tension superficielle de ces liquides sont représentés dans le tableau A-II - 3 de l'annexe II.6 [150-153].

#### **b. Méthode de détermination de l'angle de contact**

L'angle de contact entre un liquide et nos pastilles étudiées est déterminée par méthode "sessile drop" [135] avec un goniomètre Ramé-Hart Inc. équipé d'un objectif x10. Une goutte

d'environ 3  $\mu\text{L}$  du liquide, prélevé avec une micro-seringue, est mise en contact avec la surface solide, puis l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et cette surface est mesuré. Le phénomène d'hystérèse <sup>[135]</sup>, qui provient de la rugosité, de l'inhomogénéité physico-chimique...de la surface du solide, a été observé dans tous les cas. Par conséquent, l'angle de contact est déterminé par la moyenne entre l'angle à l'avancée et l'angle au retrait. Une moyenne de 3-5 mesures a été faite pour obtenir l'angle de contact. Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau A-II - 4 de l'annexe II.6.

#### 4.1.4. Résultats et discussion

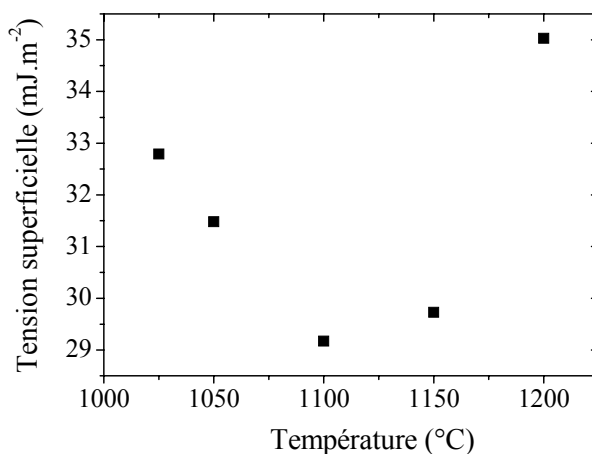
Dans le tableau A-II - 4 de l'annexe II.6, nous observons que l'angle de contact entre une membrane céramique LLTO avec l'eau distillée atteint une valeur maximale (67 °) pour la membrane traitée à 1150 °C (CP-1150 °C). Cette valeur est proche de celle mesurée sur la membrane SSR-1200 °C (70 °). Nous avons montré d'ailleurs que la membrane CP-1150 °C possédait la meilleure sensibilité au pH, comparable à celle obtenue avec la membrane SSR-1200 °C. D'après Takada <sup>[154]</sup>, plus l'angle est grand, plus le nombre des groupes -OH de surface est grand. Alors, il y a probablement une corrélation entre l'angle de contact et la sensibilité du capteur au pH.

##### a. L'énergie de la surface du solide déterminée par le modèle d'Owens et Wendt

Les deux liquides utilisés sont le glycérol et le diiodométhane. Les valeurs mesurées et calculées sont présentées dans le Tableau V - 2. On voit bien que la composante dispersive est très dominante. L'énergie superficielle passe par un minimum pour les échantillons traités vers 1100 - 1150 °C (voir Figure V - 30). Cette valeur minimale est d'ailleurs au voisinage de celle déterminée pour la membrane SSR-1200 °C.

**Tableau V - 2.** Calculs des composantes de l'énergie superficielle (modèle d'Owens et Wendt).

Température	$\theta_{\text{Glycérol}} (\text{°})$	$\theta_{\text{Diiodométhane}} (\text{°})$	$\gamma^{\text{total}} (\text{mJ/m}^2)$	$\gamma^{\text{non-dispersive}} (\text{mJ/m}^2)$
1025	90	55	32.79	0.06
1050	73	57	31.48	3.81
1100	84	59	29.17	0.58
1150	83	58	29.73	0.66
1200	94	54	35.03	0.65
SSR-1200 °C	82	57	30.31	0.76



**Figure V - 30.** Evolution de l'énergie de surface des membranes CP (de CP-1000 °C à CP-1200 °C) en fonction de la température de traitement.

### b. L'énergie de la surface du solide déterminée par le modèle de Good-van Oss

Les trois liquides utilisés sont l'eau distillée, le diiodométhane et l'éthylène glycol. Les valeurs mesurées et calculées sont présentées dans le Tableau V - 3 ci-dessous. Les données pour les membranes CP ont été ensuite tracées sur la Figure V - 31.

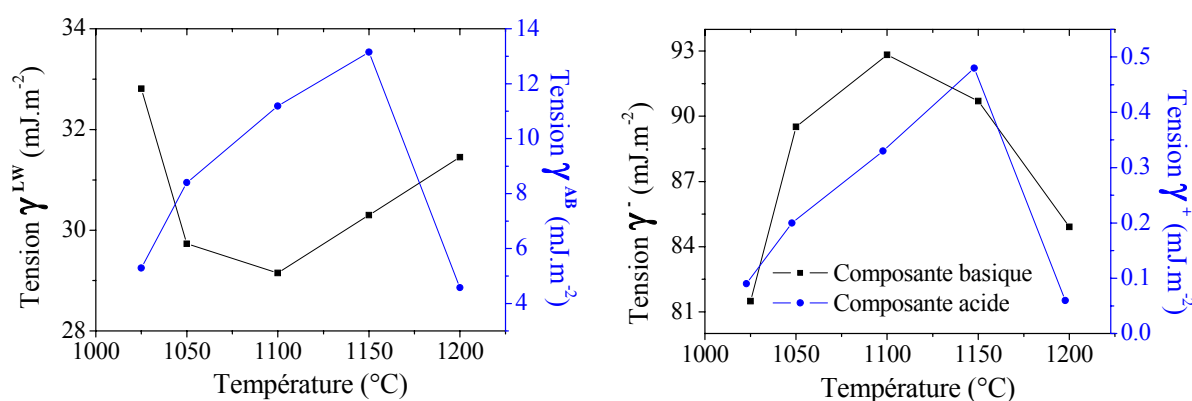
**Tableau V - 3.** Calculs des composantes de l'énergie superficielle \* (modèle de Good-van Oss).

T (°C)	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ (°)	$\theta_{\text{EG}}$ (°)	$\gamma^{\text{LW}}$	$\gamma^-$	$\gamma^+$	$\gamma^{\text{AB}}$	$\gamma^{\text{total}}$
1025	64	45	54	32.81	81.49	0.09	5.29	37.31
1050	57	50	58	29.73	89.51	0.20	8.40	38.13
1100	59	53	59	29.15	92.83	0.33	11.19	40.3
1150	67	54	57	30.30	90.70	0.48	13.15	43.45
1200	49	44	55	31.45	84.91	0.06	4.58	36.03
SSR-1200 °C	70	57	58	30.30	94.51	0.87	18.14	48.44

\* Les paramètres de  $\gamma$  sont en mJ/m<sup>2</sup>.

Contrairement aux résultats obtenus avec le modèle d'Owens et Wendt, la membrane céramique solide, frittée à 1150 °C (CP-1150 °C) présente une énergie superficielle totale maximale par rapport aux autres échantillons. Cette valeur est proche de celle de la membrane SSR-1200 °C qui possède une bonne sensibilité au pH. En plus, nous constatons que l'énergie superficielle libre est dominée par les interactions à longue distance  $\gamma^{\text{LW}}$ . L'évolution de cette composante suit d'ailleurs le même comportement que l'énergie totale calculée par le modèle d'Owens et Wendt. Cela confirme la validité des résultats expérimentaux (le modèle d'Owens et Wendt ne tient pas compte de la contribution acido-basique). Grâce au modèle de Good-van Oss, nous avons pu mettre en évidence que ces céramiques sont caractérisées par un partage considérable de la contribution acido-basique  $\gamma^{\text{AB}}$ . Ce comportement est peut-être expliqué par la

présence des groupes -OH sur la surface d'oxydes perovskites. En outre, quant à la composante  $\gamma^{AB}$ , le terme basique Lewis  $\gamma^-$  est beaucoup plus grand que celui acide Lewis  $\gamma^+$  (Figure V - 31). Ce résultat est en accord avec les études sur d'autres oxydes, comme  $Al_2O_3$  de nature *amphotère basique* [155]. Les rayons ioniques du  $Ti^{4+}$  et de  $Al^{3+}$ , qui sont proches l'un de l'autre (0.68 et 0.55 Å, respectivement), peuvent expliquer les valeurs semblables de composante Lifshitz-van der Waals  $\gamma^{LW}$ . Bien que, d'après Fowkes [156], l'utilisation d'un paramètre simple pour caractériser l'acidité et la basicité ne suffit pas pour tenir compte de la nature "forte" ou "faible" des acides et des bases, nous pouvons quand même en déduire quelques conclusions remarquables: une contribution importante de la composante acido-basique à l'énergie de surface (rôle des groupes -OH de surface), une propriété *amphotère basique* des membranes céramiques LLTO.



**Figure V - 31.** Evolution des composantes de l'énergie de surface des membranes CP en fonction de la température de traitement.

## 4.2. Structure de l'interface solide/liquide: approche théorique

Compte tenu des sites de surface formés à l'interface solide/liquide, la surface présente une charge et donc un potentiel électrique. Au niveau de l'interface, suivant le type de répartition des charges (cations, anions) accompagnée par l'adsorption des solvants, il est possible de décrire l'évolution du potentiel et de la distribution des charges en fonction de la distance à la surface. Différents modèles ont été proposés pour décrire les propriétés électriques de ces interfaces. Je tenterai seulement de décrire de façon simple les modèles connus, sans tenir compte des calculs mathématiques.

### 4.2.1. Modèles de la double couche

Ces modèles sont développés pour expliquer la structure électrique des interfaces métal/liquide, y compris le cas du mercure. Leurs caractéristiques sont généralement différentes de celles des électrolytes solides (membranes conductrices mono ou poly-cristallisées). Ces modèles sont donc de nature électrostatique prédominant (on parle alors de potentiel électrostatique  $\phi$ ) [32, 157, 158]. Quant aux électrolytes solides, le concept de l'énergie associée à une

distribution de charge <sup>[157]</sup> dans la région interfaciale est introduit. Cette distribution dépend de la nature du matériau ainsi que de sa structure cristalline et de l'orientation des faces terminales.

### **a. Modèle d'Helmholtz**

C'est le modèle historiquement le plus ancien. Basé sur les travaux d'Helmholtz <sup>[159]</sup>, il assimile le plan de surface et le plan des contre-ions à un condensateur moléculaire plan. Le potentiel  $\phi$  diminue de manière linéaire pour atteindre une valeur relative de zéro suffisamment loin de la surface. La capacité  $C$  est considérée comme constante pour une force ionique imposée par un sel de fond donné. Cependant, ce modèle a un défaut. Il ne tient compte que des interactions entre l'électrode et la première couche des espèces adsorbées, et donc, la capacité de cette double couche est indépendante de la concentration des espèces en solution.

### **b. Modèle de Gouy-Chapman**

Basé sur les travaux de Gouy <sup>[160]</sup> et Chapman <sup>[161]</sup>, ce modèle considère la zone entre le plan où sont adsorbés les ions de la surface et la solution, comme une couche diffuse. Cette couche, n'étant pas une couche compacte comme celle d'Helmholtz, a une épaisseur variable qui dépend des concentrations des ions en solution. Le potentiel  $\phi$  diminue de manière exponentielle en fonction de la distance à la surface. Cependant, ce modèle suppose que les ions sont des charges ponctuelles sans dimension. Par conséquent, de fortes charges de surface pourront provoquer une concentration de contre-ions largement supérieure à ce qui est physiquement possible (terme exponentiel) si l'encombrement réel des ions est pris en compte. Le modèle de Stern est alors plus couramment utilisé.

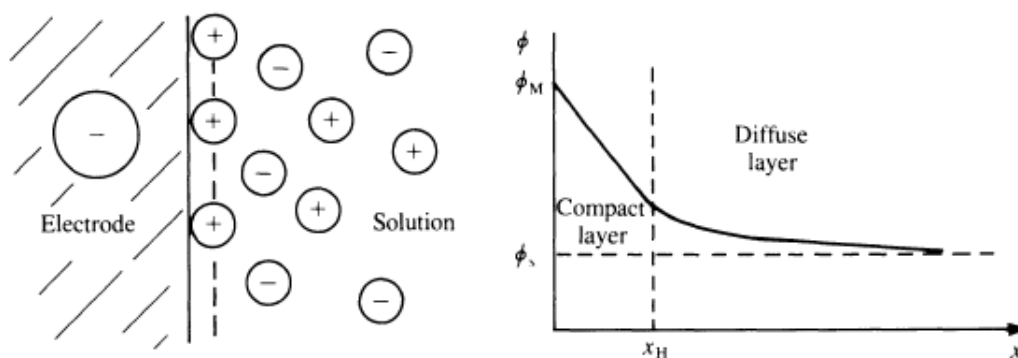
### **c. Modèles de Stern et de Grahame**



Otto Stern (1888-1969)  
Prix Nobel 1943

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Stern <sup>[162]</sup> propose que la double couche est formée par une couche compacte d'ions proches de l'électrode et par une couche diffuse étendue au sein de la solution (Figure V - 32). A une distance  $x_H$ , il y a une transition entre ces deux couches. C'est le plan qui passe par le centre des ions constituant la couche compacte, appelé le plan d'Helmholtz externe (OHP). Pour des forces ioniques élevées, le modèle de Stern correspond au modèle d'Helmholtz. Pour des forces ioniques faibles, ainsi que pour des potentiels de surface faibles, le modèle de Stern correspond au modèle de Gouy-Chapman. Le modèle de Stern a été proposé pour

résoudre les problèmes d'accumulation de contre-ions dans la théorie classique de Gouy-Chapman. La couche compacte ( $x < x_H$ ) permet une diminution du potentiel, de sorte que le traitement de la couche diffuse par des charges sans dimension est possible.



**Figure V - 32.** Schéma du modèle de Stern. (a) arrangement des ions dans des couches compacte et diffusée; (b) variation du potentiel électrostatique,  $\phi$ , en fonction de la distance à la surface.

Grahame <sup>[163]</sup> a développé un modèle de trois régions avec l'existence d'une adsorption spécifique (adsorption non-électrostatique ou adsorption chimique): l'ion adsorbé ayant perdu sa sphère de solvatation, approche la surface d'électrode. Cet ion peut être de même charge que la surface de l'électrode ou de charge opposée, mais la liaison est forte. Le plan d'Helmholtz interne (IHP) passe à travers le centre de ces ions. Comme dans le modèle de Stern, la couche diffuse est au-delà de l'OHP. Ce développement permet de prendre en compte l'adsorption des ions de l'électrolyte. De plus il est possible de distinguer entre les complexes de sphère interne et de sphère externe pour la fixation de métaux divalents par exemple <sup>[164]</sup>.

#### 4.2.2. Modèles de complexation de surface

Cette approche décrit avec beaucoup de succès l'adsorption des ions dans la couche électrique formée à l'interface oxyde/électrolyte. En fait, les modèles précédents ont été, à l'origine, développés par des physiciens qui n'ont pas pris en compte les interactions chimiques. En ce qui concerne le modèle de Helmholtz, il est intégré, dans des années 70, par Schindler *et al.* <sup>[165, 166]</sup> (chimistes) en tant que modèle à capacité constante pour l'étude de la sorption des métaux dans les milieux aquatiques. Ainsi, le modèle de Gouy-Chapman a été développé par Stumm *et al.* <sup>[167]</sup>. Cependant, les versions les plus développées sont celles décrites ci-dessous. Comme les interactions deviennent beaucoup plus compliquées, nous parlerons, dans ces cas, de potentiel  $\psi$  (ou  $\delta$ ) et non de potentiel électrostatique ( $\phi$ ).

##### a. Modèle à trois couches (TLM)

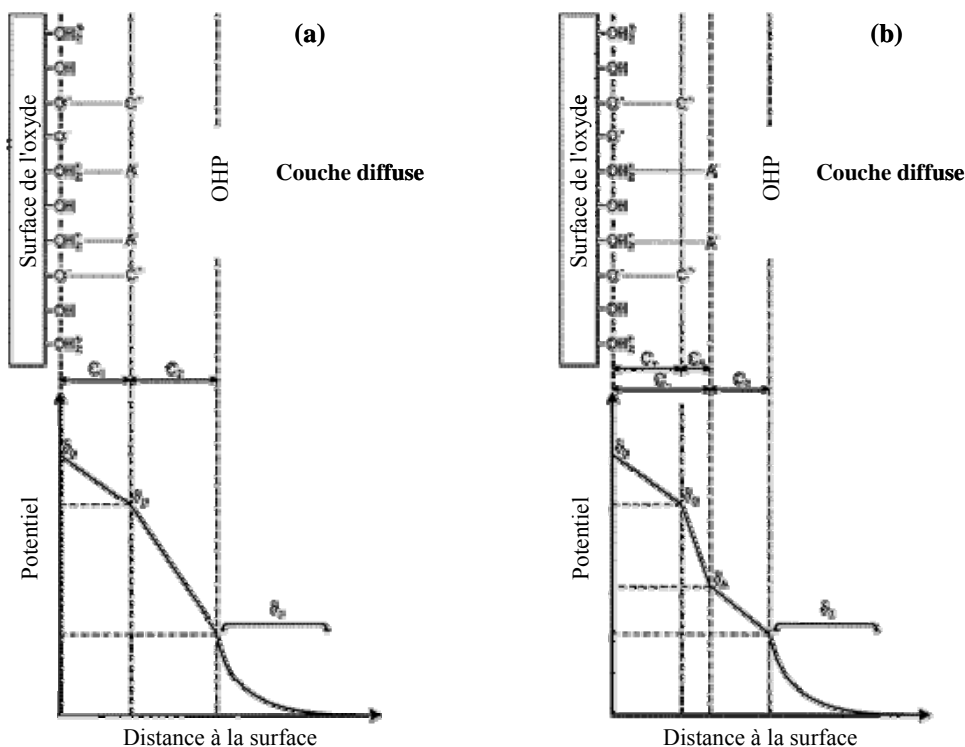
Ce modèle est basé sur le travail de Yates <sup>[5]</sup> et Chan <sup>[168]</sup> et appliqué par David *et al.* <sup>[169, 170]</sup>. A la surface d'oxydes, il existe des groupes  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^-$  et  $-\text{OH}_2^+$ . En contact avec la solution, la charge de la surface est liée aux processus de déprotonation/protonation. Les cations alcalins  $\text{C}^+$  et anions monovalents  $\text{A}^-$  peuvent être non seulement dans la couche diffuse mais aussi dans la couche compacte. Ce modèle diffère de celui de Stern par la prise en compte d'une diminution supplémentaire du potentiel  $\psi$  dans la couche intermédiaire entre le plan  $\beta$  (où se trouvent ces

espèces  $C^+$  et  $A^-$ ) et l'OHP (cf. Figure V - 33a). Ceci apparaît comme nécessaire pour pouvoir identifier le potentiel  $\psi_d$  au potentiel zêta, obtenu par les mesures électrocinétiques (voir paragraphe 4.3). Par rapport au modèle de Stern, une seconde capacité a été utilisée afin de décrire cette nouvelle couche.

L'utilisation de ce modèle a permis d'obtenir de très bons résultats quant aux comparaisons entre expériences et calculs. Cependant, il comporte des limites: l'hypothèse comme quoi les cations et les anions sont localisés sur la même couche électrique  $\beta$ , ne semble pas satisfaisante. Ceci est dû d'une part à la différence de dimension des cations et des anions, et d'autre part au fait que les cations forment des liaisons chimiques avec  $-O^-$  de surface (sphère interne) et les anions ne se lient qu'avec  $-OH_2^+$  par simples interactions électrostatiques <sup>[171]</sup>.

**b. Modèle à quatre couches (FLM)**

C'est le développement du TLM. L'idée vient de Bowden <sup>[172]</sup> et Barrow <sup>[173, 174]</sup> mais la contribution la plus importante avec des descriptions thermodynamiques est celle de Charmas *et al.* <sup>[171, 175, 176]</sup>. Dans ce modèle, les cations  $C^+$  et les anions  $A^-$  ne sont plus dans le même plan, comme montré sur la Figure V - 33b. Une quatrième couche s'ajoute dans la couche compacte. Les cations sont situés dans le plan de potentiel  $\psi_c$  tandis que les anions sont dans le plan de potentiel  $\psi_a$ .

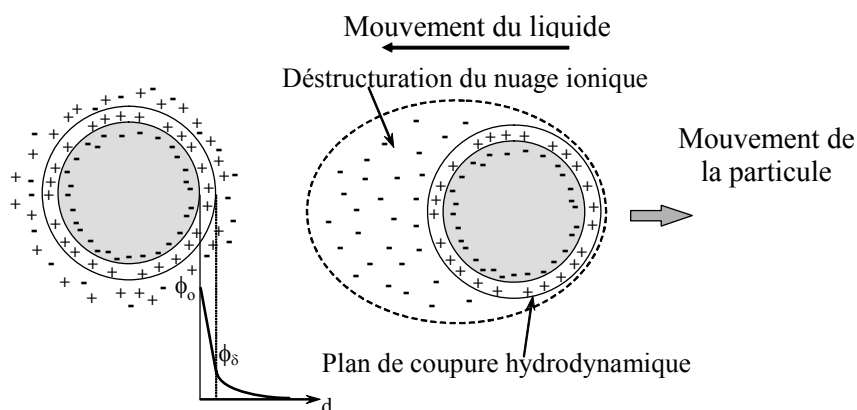


**Figure V - 33.** Schéma du TLM (a) et du FLM (b): Variation du potentiel  $\psi$  en fonction de la distance à la surface <sup>[176]</sup>.

### 4.3. Mesure du potentiel électrocinétique: détermination du PIE et du PCN

Le plan externe d'Helmholtz ( $\psi_d$ ) définit le début de la couche diffuse étendue au sein de la solution. Il est classiquement admis que le plan de coupure hydrodynamique au niveau duquel s'établit le potentiel zêta  $\zeta$  est confondu avec le plan correspondant au début de la couche diffuse. On considère alors, par convention, que  $\zeta = \psi_d$ .

Le potentiel zêta s'établit à l'interface solide/liquide au sein de la double couche électrochimique, lors du mouvement relatif de la phase continue par rapport à la phase dispersée (Figure V - 34). En fonction de la taille des particules (ou de la forme de l'échantillon) et de la façon dont ce mouvement relatif est provoqué, on distingue différents types de phénomènes électrocinétiques <sup>[177, 178]</sup>. De nombreuses techniques permettent ainsi la mesure des propriétés électrocinétiques d'une surface: électrophorèse, électro-osmose (solide mobile); potentiel d'écoulement, potentiel de sédimentation (liquide mobile) (voir détails en annexe I)... Dans cette étude, les propriétés électrocinétiques des échantillons, traités dans des conditions identiques à celles des membranes "actives" au pH, ont été déterminées par mesures de potentiel d'écoulement. Une étude comparative par électrophorèse a aussi été effectuée sur ces échantillons ainsi que sur les poudres initiales. Les expériences ont été menées au sein de LEM, Nancy, en collaboration avec le Dr. Fabien Thomas. Ces deux méthodes conduisent, en principe, à de bonnes corrélations <sup>[179]</sup>.



**Figure V - 34.** Principe de la mesure du potentiel au plan de coupure hydrodynamique.

Suivant les types de charges que l'on examine (charges liées aux protons, liées aux ions adsorbés...), de nombreux termes définissant le "point zéro" sont utilisés <sup>[164]</sup>. Dans cette étude, le point de charge nulle (PCN) est considéré comme le pH où la densité de charge de surface s'annule. Dans une approximation, on peut considérer que c'est le pH pour lequel le potentiel zêta est indépendant de la force ionique du milieu. Le point isoélectrique (PIE) est le pH pour lequel le potentiel zêta  $\zeta$  s'annule <sup>[180]</sup>. En général, le PCN et le PIE ne sont pas égaux. Cependant, s'il n'y a pas d'adsorption spécifique des espèces, autres que  $H^+$  et  $OH^-$  (la densité de charge dans la couche interne est ainsi égale à zéro), l'OHP est aussi le plan contenant des groupes de surface, et



donc le PCN devient identique au PIE <sup>[181]</sup>. L'étude des PCN et PIE apporte des informations importantes sur le caractère acido-basique des oxydes métalliques et beaucoup de travaux ont été menés dans ce domaine. Citons la compilation originale très connue de Parks <sup>[13]</sup> en 1965 et les extensions de Kosmulski <sup>[182-184]</sup> pour la période 1966 - 2006. La valeur du PCN, une des échelles les plus utilisées, n'est pas une description de l'acidité et de la basicité absolue d'une surface, mais plutôt une description de leur force relative. Autrement dit, une valeur du PCN élevée correspond à une surface ayant plus de fonctionnalité basique que de fonctionnalité acide, tandis qu'une faible valeur du PCN est attribuée à une surface comportant plus de fonctionnalité acide que de fonctionnalité basique <sup>[133]</sup>. Dans une étude intéressante, Delamar <sup>[185, 186]</sup> a proposé une corrélation linéaire entre la valeur du PCN et la somme des déplacements chimiques des cations et de l'oxygène, mesurés par XPS. Cependant, ce comportement ne valide que pour certains oxydes simples. Cattania *et al.* <sup>[187]</sup> ont aussi suggéré un moyen d'estimer le PCN des oxydes minéraux à partir des données XPS.

#### **4.3.1. Potentiel d'écoulement**

##### **a. Principe de la mesure**

On parle de potentiel d'écoulement quand on provoque l'apparition d'un potentiel électrique en déplaçant un nuage d'ions. Quand on applique une pression sur un liquide à travers un capillaire ou un bouchon poreux <sup>[188, 189]</sup>, les charges de la partie mobile de la double couche sont transportées. Si la paroi est chargée négativement, alors la charge mobile est positive donc un courant dit "positif" circule (dans le même sens que le mouvement du liquide). L'accumulation des charges crée alors un champ électrique (courant de convection). La dépendance de la différence de potentiel (E) résultant en fonction de la pression appliquée (P) permet de déterminer le potentiel zêta. Le potentiel d'écoulement ( $\zeta$ , mV) est déterminé à partir de la pente  $E = f(P)$  suivant la relation d'Helmholtz-Smoluchowsky <sup>[177]</sup>:

$$\frac{E}{P} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi\eta\lambda} \quad (5.22)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $\eta$  est le coefficient de viscosité et  $\lambda$  représente la conductivité de la solution.

##### **b. Préparation des échantillons**

L'expérience peut être menée sur des membranes fines de 5 cm de diamètre environ ou sur un bouchon poreux contenant du matériau granulaire. Dans notre cas, la réalisation d'une membrane céramique fine de 5 cm de diamètre n'est pas envisageable. C'est donc avec un bouchon poreux que nous allons travailler. Afin de conserver les propriétés de surface des membranes céramiques testées au pH et de satisfaire aux contraintes de mesures (porosité nécessaire pour pouvoir

augmenter la pression appliquée), une procédure particulière a été mise en œuvre: fabrication des poudres initiales (CP ou SSR broyée); mise en forme des morceaux de taille de 0.5 à 3 mm (pastilles de 13 mm de diamètre coupées en petits morceaux); pressage isostatique; chauffage à différentes températures (1000 - 1200 °C). Ces échantillons, ayant subi les mêmes traitements thermiques que les membranes testées au pH, sont appelés échantillons frittés (nommés CP-1000 °C → CP-1200 °C ou SSR-1200 °C). Cette procédure nous permet d'éviter de casser les membranes céramiques déjà frittées pour remplir la cellule de mesure, car cela peut entraîner l'apparition de défauts, des faces cristallographiques ainsi que des problèmes de surface inattendus et par conséquent, des changements de propriétés électrocinétiques de surface.

L'échantillon (environ 5 g de l'échantillon fritté) est conditionné d'abord dans un bécher contenant l'électrolyte support ( $\text{KNO}_3$ ,  $10^{-3}$  mole.L<sup>-1</sup>) pendant une nuit, à température ambiante, avant chaque expérience de potentiel d'écoulement. Le surnageant est gardé pour l'étude par électrophorèse tandis que l'échantillon fritté est récupéré et mis dans la cellule de mesure. Avant les mesures et pour atteindre l'équilibre, plusieurs circulations de la solution entre les deux cuves à travers la cellule contenant l'échantillon sont nécessaires. La plupart des expériences sont faites dans l'intervalle de pH de 3 à 9. Le pH est ajusté soit avec KOH, soit avec  $\text{HNO}_3$ .

#### 4.3.2. La micro-électrophorèse

##### a. Principe de la mesure

La charge résiduelle d'une particule (part de la charge de surface qui sera compensée par la couche de Stern) détermine directement sa mobilité électrocinétique au sein d'un électrolyte. Soumise à un champ électrique, la particule se déplace à une vitesse caractéristique de sa charge électrique et proportionnelle à l'intensité du champ. Lors de son déplacement, la particule chargée entraîne avec elle les ions de la couche de Stern. Le nuage ionique se déstructure et se déplace dans le sens opposé. Le potentiel qui apparaît à l'interface couche diffuse/couche compacte est appelé potentiel zêta  $\zeta$ .

La micro-électrophorèse consiste à mesurer la vitesse de migration électrophorétique des particules en suspension dans un capillaire lors de leur déplacement dans un champ électrique. Dans cette étude, la mesure de la mobilité électrophorétique est réalisée à partir de l'analyse des trajectoires des particules, au plan stationnaire supérieur<sup>[190, 191]</sup>, à l'aide d'un microscope et d'un logiciel d'analyse d'images. Pour les calculs du potentiel zêta, l'appareil Zêtophorémètre III utilise la fonction de Henry  $f_1$ :

$$\mu = (4\pi\epsilon_0) \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f_1(\kappa a) = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a) \quad (5.23)$$

où  $a$  est le rayon de particule,  $\kappa$  la longueur de Debye, la fonction  $f_1$  dépend du produit  $\kappa a$ .

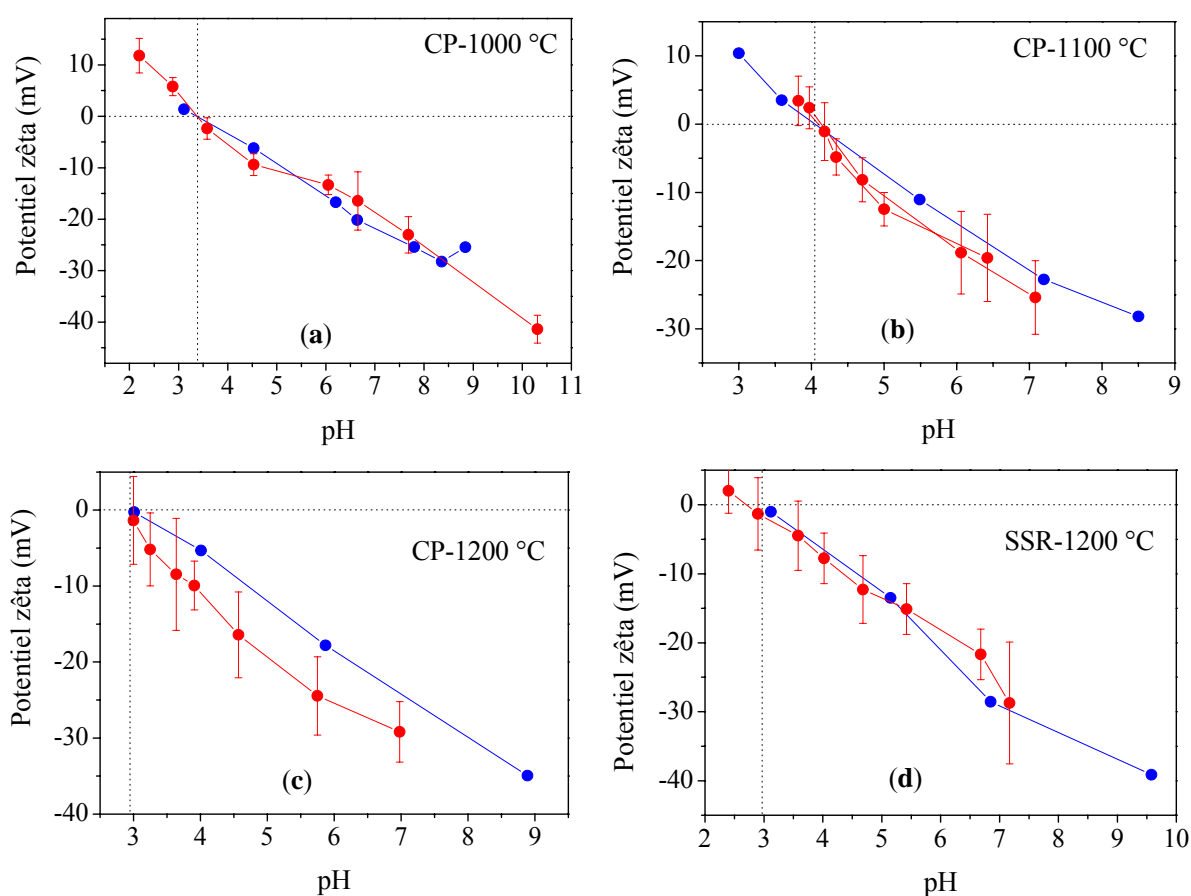
## b. Préparation de suspensions

La suspension est d'abord placée dans un bécher contenant l'électrolyte support ( $\text{KNO}_3 \times \text{mole.L}^{-1}$ ) pendant 1 nuit à RT. Le pH est modifié sur des prélèvements de 50 ou 80 ml. Environ 25 ml de suspension sont introduits dans la cellule et la mobilité électrophorétique est mesurée. Les tests de reproductibilité des mesures étant probants, notamment pour la détermination du point isoélectrique, une seule mesure a été effectuée pour chaque point de pH. Si l'échantillon est soumis à plusieurs mesures successives, l'effet joule, qui en résulte, modifie les propriétés de la suspension.

### 4.3.3. Résultats et discussion

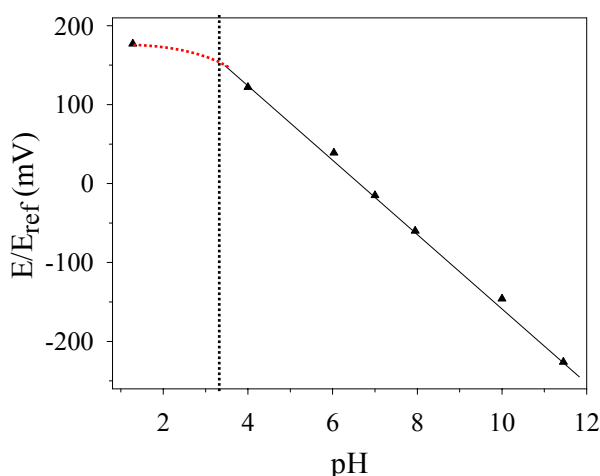
#### a. Echantillons frittés

La Figure V - 35 montre l'évolution du potentiel zêta mesuré par deux méthodes (potentiel d'écoulement et électrophorèse) pour les échantillons chauffés à différentes températures. Nous observons une bonne corrélation entre les deux méthodes de mesure.



**Figure V - 35.** Comparaison de potentiel zêta mesuré par deux méthodes (potentiel d'écoulement: bleu; électrophorèse: rouge) pour différents échantillons. Electrolyte support:  $\text{KNO}_3 \ 10^{-3} \ \text{mole.L}^{-1}$ .

En fait, quels que soient la température de traitement (CP-1000  $\rightarrow$  CP-1200  $^{\circ}$ C) et l'état de la poudre initiale (SSR ou CP), le PIE se situe autour de pH 3 - 4. Ces valeurs sont typiques des titanates traités à haute température <sup>[192]</sup>. Ce résultat expliquerait peut-être le phénomène de "saturation" de sensibilité de nos capteurs céramiques à des pH fortement acides (inférieurs à 3 - 4). D'ailleurs, le pH de "saturation" correspond aux PIE mesurés. Nous supposons qu'aux environs de pH 3, tous les groupes  $-O^-$  (et/ou  $-OH$  basique) sont compensés par des  $H^+$  de la solution. En conséquence, une diminution du pH (très acide) ne modifiera plus l'état de surface des membranes LLTO comme ce qui se produit dans l'intervalle de pH de 3 - 12. La courbe E - pH commence à se courber dans la région très acide, comme le montre la Figure V - 36.

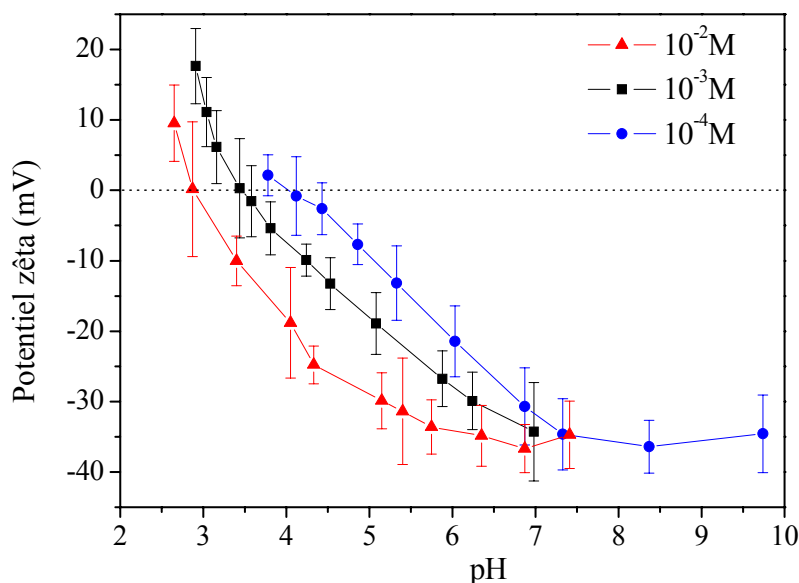


**Figure V - 36.** Réponse au pH de la membrane SSR-1200  $^{\circ}$ C: phénomène de "saturation".

### b. Poudre initiale: influence de la force ionique

Les résultats de l'étude par électrophorèse sur la poudre initiale SSR après broyage, à différentes forces ioniques, sont montrés sur la Figure V - 37. Généralement, une diminution de la mobilité électrocinétique (potentiel zêta) avec l'augmentation de la force ionique est attendue pour des isolants ou des semi-conducteurs. Ce comportement est expliqué de manière suivante: d'une part, plus la force ionique augmente, plus la surface est chargée et d'autre part, les contre-ions, plus nombreux, viennent écranter la charge de surface et donc le potentiel résiduel au niveau de l'OHP est amorti <sup>[193]</sup>. Contrairement à cette règle pour les isolants ou pour les semi-conducteurs, nous observons que plus la force ionique augmente, plus la valeur du potentiel zêta est petite. Autrement dit, l'augmentation de force ionique fait pousser le PIE vers le pH acide: PIE = 3, 3.4 et 4 pour des solutions  $KNO_3$  de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  mole.L<sup>-1</sup>, respectivement. Ceci est peut-être dû à la nature conductrice de nos composés (conducteurs ioniques par les ions  $Li^+$ ) <sup>[194]</sup>. En outre, les trois courbes ont tendance à se couper vers pH 7.4. Ce point de concours correspond à la valeur de pH où la charge nette de surface est égale à zéro (PCN). Ces valeurs indiquent que la surface est plutôt basique. Il est important de noter que le potentiel correspondant au PCN est très négatif, ce qui peut être expliqué par la présence des carbonates,

comme le montre l'étude IR. Concernant la poudre initiale CP, dispersée dans une solution de  $10^{-3}$  mole.L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub>, une valeur PIE de 3.8 a été observée.

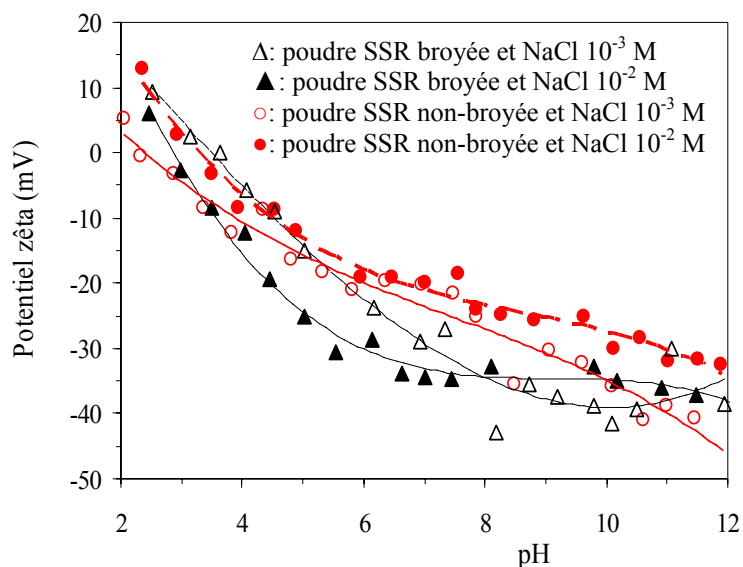


**Figure V - 37.** Potentiel zêta déterminé par électrophorèse de la poudre initiale SSR broyée: Etude de l'influence de la force ionique avec la concentration de l'électrolyte support KNO<sub>3</sub>.

Une autre étude effectuée sur la poudre initiale SSR broyée a été réalisée, avec un autre électrolyte support (NaCl). Généralement, les nitrates et les halogénures d'alcalins sont des électrolytes 1:1 "inertes" (ou indifférents) pour les oxydes métalliques <sup>[195]</sup> et à basse concentration, le passage de l'un à l'autre pour une même concentration (de KNO<sub>3</sub>  $10^{-3}$  mole.L<sup>-1</sup> à NaCl  $10^{-3}$  mole.L<sup>-1</sup>), ne perturbe pas beaucoup la position du PCN <sup>[196]</sup>. La Figure V - 38 confirme le comportement observé précédent: dans l'intervalle de pH de 2 - 8, plus la force ionique augmente, moins la valeur de potentiel zêta est importante. Cela représente donc une propriété caractéristique de notre céramique LLTO obtenue dans certaines conditions de préparation. De plus, on obtient une valeur du PCN d'environ 8. Cette valeur est voisine de celle obtenue avec l'électrolyte KNO<sub>3</sub>. Finalement, une inversion de tendance est observée pour des pH plus élevés que PCN.

Parallèlement, des mesures d'électrophorèse ont été menées sur la poudre SSR non-broyée avec pour but de voir l'influence du broyage (Figure V - 38). Quelques différences remarquables ont été relevées: (i) le potentiel  $\zeta$  mesuré suit l'évolution de la force ionique comme pour les isolants et les semi-conducteurs (le potentiel  $\zeta$  obtenu avec la solution NaCl  $10^{-2}$  mole.L<sup>-1</sup> est supérieur à celui obtenu avec la solution NaCl  $10^{-3}$  mole.L<sup>-1</sup>) et (ii) ces deux courbes potentiel  $\zeta$  - pH ne se coupent pas dans l'intervalle de pH étudié. Ces différences sont dues au broyage. Alors, le broyage n'influe pas seulement sur la taille de grains. Il est possible qu'il enlève une couche résiduelle (ou en ajoute une) ce qui conduit à un changement des propriétés de surface des

poudres. C'est peut-être une des raisons, à côté de l'hypothèse de diminuer et d'homogénéiser la taille de grains, qui font qu'après le broyage (et frittage), les membranes céramiques LLTO deviennent sensibles au pH. D'après Parks <sup>[13]</sup>, une perturbation mécanique, un broyage par exemple, mène à une couche amorphe avec une solubilité accrue, comme dans le cas de SiO<sub>2</sub> <sup>[197]</sup> ou à une augmentation de l'hydratation à la surface, comme dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[198]</sup>. Ces phénomènes changent la valeur du PCN.

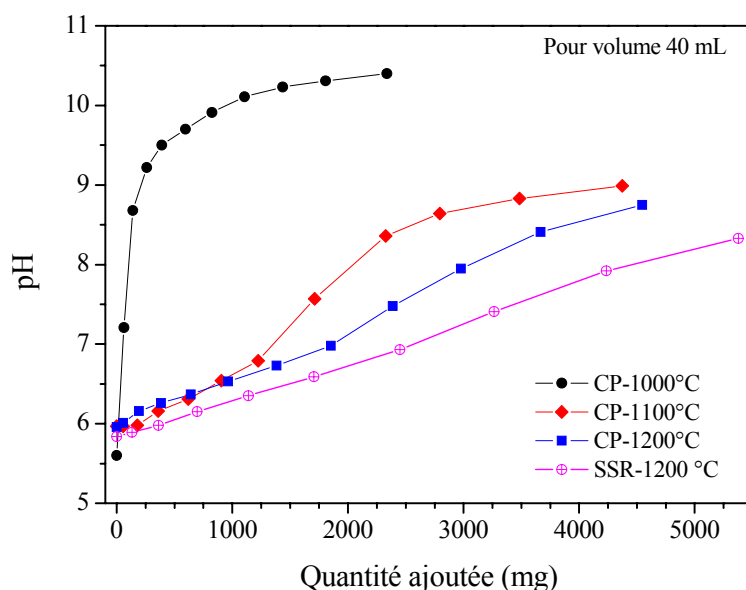


**Figure V - 38.** Potentiel zêta déterminé par électrophorèse de la poudre SSR broyée et non-broyée: Influence de la force ionique avec l'électrolyte support NaCl. Eau milli-Q.

A l'aide des modèles adéquats, la compilation des données de potentiel zêta en fonction du pH permet de déterminer les constantes des réactions de protonation/déprotonation et de complexation <sup>[199]</sup>. Cependant, l'information obtenue à partir de ces courbes est globale. Les réactions avec les protons et les hydroxyles sont certes révélatrices des propriétés véritables de la surface, mais la mesure correspond au plan de coupure hydrodynamique qui peut être considéré comme assez éloigné de la surface (environ 10 Å). Il y a probablement écrantage et perte d'informations. En particulier, les renseignements relatifs à l'éventuelle hétérogénéité de surface peuvent être masqués par l'effet d'écrantage des contre-ions, par l'eau structurée...<sup>[164]</sup>. Le résultat obtenu devrait être complété par d'autres techniques. Le titrage potentiométrique est un outil important pour obtenir les informations liées à la densité de charge de surface (-OH, -O<sup>-</sup> et -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Cependant, cette technique nécessite une surface spécifique élevée. La mesure de surface spécifique de nos échantillons frittés s'est révélée trop faible pour envisager l'utilisation de cette technique.

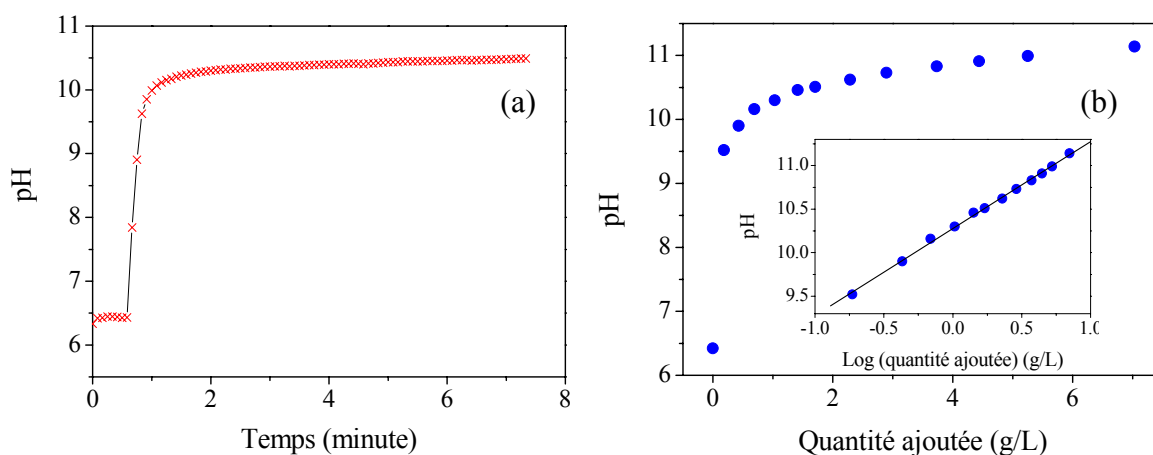
#### 4.4. Réactivité avec l'eau

Au cours de l'étude du potentiel  $\zeta$ , nous avons observé une augmentation du pH, après une nuit d'équilibre des échantillons avec les solutions d'électrolyte. Ces échantillons ont donc un effet sur le pH des solutions aqueuses. Nous avons donc étudié l'interaction avec l'eau de ces échantillons (sous forme de morceaux frittés). Les morceaux dont le diamètre moyen est de 0.5 - 3 mm, sont ajoutés de temps en temps dans de l'eau ultra-pure (UP, 40 mL). La solution est agitée et dégazée, en continu, par un courant de gaz d'argon afin de minimiser la dissolution du  $\text{CO}_2$ , ce qui perturberait la mesure du pH. Le pH est mesuré, avec une électrode de verre, au bout de 10 min après chaque ajout (le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre) (Figure V - 39). Dans une étude supplémentaire, nous avons utilisé une solution de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  mole.L $^{-1}$  au lieu de l'eau UP. La présence de  $\text{KNO}_3$  cause une très légère augmentation du pH. Nous avons décidé d'étudier la réactivité du LLTO avec l'eau UP, sans présence d'autres espèces chargées. Nous avons également effectué cette étude sur les poudres initiales. Afin d'étudier l'évolution du pH en fonction du temps, l'électrode de verre a été connectée avec un appareil pHmètre Minisis 8000, contrôlé par un ordinateur ce qui permet d'enregistrer, avec beaucoup de précision, le signal toutes les 5 secondes.



**Figure V - 39.** Evolution du pH de l'eau en fonction de la quantité d'échantillons.

Sur la Figure V - 39, nous constatons que l'échantillon CP-1000 °C (qui ne répond pas au pH) atteint rapidement le pH 10.4 (pH saturé). Ce comportement est comparable à celui de la poudre initiale (voir Figure V - 40b). Quand la température de traitement augmente (CP-1100 °C et CP-1200 °C), le comportement change. D'une part, le pH saturé diminue d'au moins 1.5 unité et d'autre part, il apparaît une région intermédiaire "linéaire" avant la saturation (pH saturé). Une corrélation entre la réactivité avec l'eau et la sensibilité au pH est donc relevée. L'échantillon SSR-1200 °C, qui répond au pH, donne le même résultat que CP-1100 °C et CP-1200 °C.



**Figure V - 40.** Evolution du pH de l'eau en fonction du temps (53 mg poudre CP initiale dispersée dans 20 mL d'eau UP) (a) et en fonction de la quantité de poudre ajoutée (En inséré: l'échelle logarithmique) (b).

Quant à l'étude de la réactivité de la poudre LLTO CP initiale avec l'eau, nous observons aussi que le pH de l'eau augmente en contact avec la poudre LLTO (Figure V - 40a). Pour une petite quantité de poudre LLTO en suspension, le pH augmente assez rapidement, mais quand la concentration de poudre LLTO est plus grande que  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , le pH change moins brutalement, comme le montre la Figure V - 40b. Le tracé du pH en fonction du log de la concentration en poudre LLTO montre que la variation de concentration en  $\text{OH}^-$  est proportionnelle à la quantité de la poudre LLTO dispersée. Cela est probablement expliqué par l'échange ionique  $\text{Li}^+_{(\text{poudre LLTO})} \leftrightarrow \text{H}^+_{\text{solution}}$ . Cette hypothèse est confirmée par analyse thermogravimétrique (ATG), présentée plus bas. Le même phénomène a été observé pour la poudre SSR broyée.

Pour comprendre l'origine de l'augmentation du pH de l'eau au contact des échantillons LLTO, les expériences suivantes ont été réalisées:

1. Analyse du  $\text{Li}^+$  dans les surnageants récupérés. Pour l'échantillon CP-1000 °C, une quantité de 0.73 mg de  $\text{Li}^+$  a été analysée après avoir mis 2.3 g de morceaux dans 40 mL d'eau tandis que pour les échantillons CP-1100 °C et CP-1200 °C, elle est négligeable (de l'ordre de 0.04 mg ou inférieure) après avoir mis 5 g de morceaux dans un même volume d'eau. Une quantité d'ions  $\text{Li}^+$  sort donc de l'échantillon CP-1000 °C, et entre dans l'eau, via un mécanisme d'échange ionique avec les protons de l'eau.
2. Analyse ATG des poudres initiales, CP et SSR broyées, après avoir mises en contact avec l'eau pendant une nuit. Sur la Figure V - 41, une perte de masse a été observée dans l'intervalle de 300-800 °C, due principalement à la déshydratation du composé  $\text{Li}_{3-x-y}\text{La}_{0.57-x}\text{TiO}_{3-y}(\text{OH})_y$ , formé par l'échange partiel du  $\text{Li}^+$  par le  $\text{H}^+$  de la solution <sup>[200]</sup>. La poudre CP initiale présente une très légère perte de masse, attribuée au départ à des molécules d'eau formée par l'association des groupes -OH de surface.



On peut donc conclure que l'augmentation du pH observée est due principalement à l'échange partiel  $\text{Li}^+(\text{LLTO}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{solution})$  de la poudre initiale et de l'échantillon CP-1000 °C. Selon Bhuvanesh *et al.* [200], cet échange devient complet quand la poudre est dispersée dans une solution de  $\text{HNO}_3$  2 N et qu'il faut chauffer à 60 °C, en agitant, pendant 5 jours. Ils ont montré que le composé  $\text{La}_{0.57-x}\text{TiO}_{3-3x}(\text{OH})_{3x}$  obtenu, après l'échange complet, ne présente plus de conductivité ionique et qu'il se déshydrate complètement à 800 °C, en formant la phase métastable  $\text{La}_{0.57-x}\text{TiO}_{3-1.5x}$ . Quant aux échantillons frittés CP-1100, CP-1200 °C et SSR-1200 °C, l'augmentation du pH est attribuée à la propriété basique des groupes -OH et -O<sup>-</sup> pontants de la surface (corrélation avec les valeurs du PCN élevées, 8 environ). L'échange ionique  $\text{Li}^+(\text{LLTO}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{solution})$  devient négligeable car les grains sont plus gros et la porosité des échantillons est beaucoup plus faible (compacité de l'ordre de 98 %, par rapport à 78 % dans le cas de l'échantillon fritté à 1000 °C). Par analogie, Mauvy [201] a conclu que l'échange ionique  $\text{Na}^+(\text{NASICON}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{solution})$  entre des membranes NASICON et l'eau dépend fortement de la taille des grains et de la porosité des membranes. On peut donc penser que la température de traitement joue un rôle essentiel dans la croissance de certaines faces cristallographiques et dans le grossissement des grains (augmentation de compacité des échantillons) qui se traduisent d'une part par suppression de l'échange ionique à l'interface et d'autre part par l'augmentation du caractère acido-basique de la surface. Cela permet d'expliquer la raison pour laquelle la membrane CP-1000 °C n'est pas sensible au pH. Une couche fine de  $\text{La}_{0.57-x}\text{TiO}_{3-3x}(\text{OH})_{3x}$  non-conductrice, formée à la surface, pourrait être considérée comme responsable de cet effet. Elle change les propriétés acido-basiques de surface et en même temps isole les phénomènes de l'interface LLTO/électrolyte avec l'intérieur des grains.

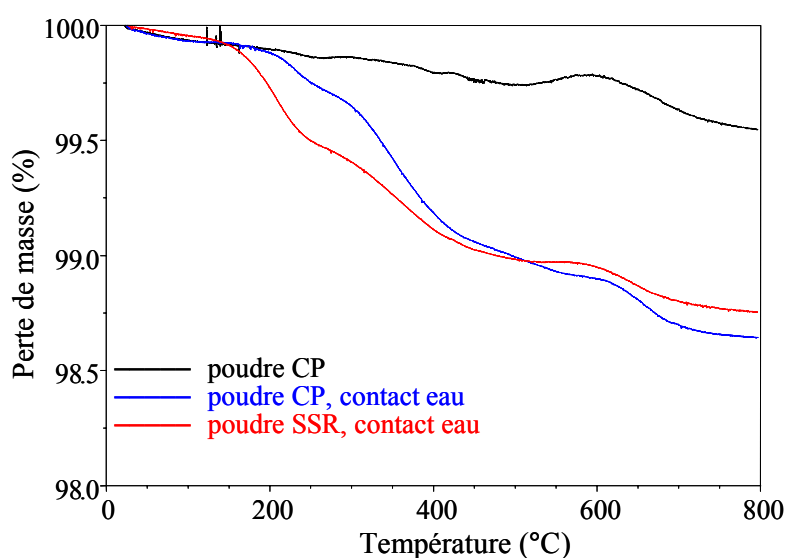


Figure V - 41. Analyse ATG des poudres initiales, mises en contact avec l'eau.

## 4.5. Etude par spectroscopie d'impédance

### 4.5.1. Préparation des échantillons et conditions de mesure

Les échantillons sont identiques à ceux utilisés pour les mesures d'angle de contact: une membrane céramique, obtenue par traitement thermique (1200 °C, pendant 2 h) à partir de la poudre SSR broyée (membrane SSR-1200 °C) et des membranes céramiques, obtenues par traitement thermique (à différentes températures, de 1000 à 1200 °C, pendant 2h) à partir de la poudre CP (série des membranes CP-1000 °C → CP-1200 °C).

Des solutions tampon (Carlo Erba) ont été utilisées. Pour l'étude en fonction de la concentration en lithium, le sel  $\text{LiNO}_3$  a été dissous dans des solutions tampon de pH 4.

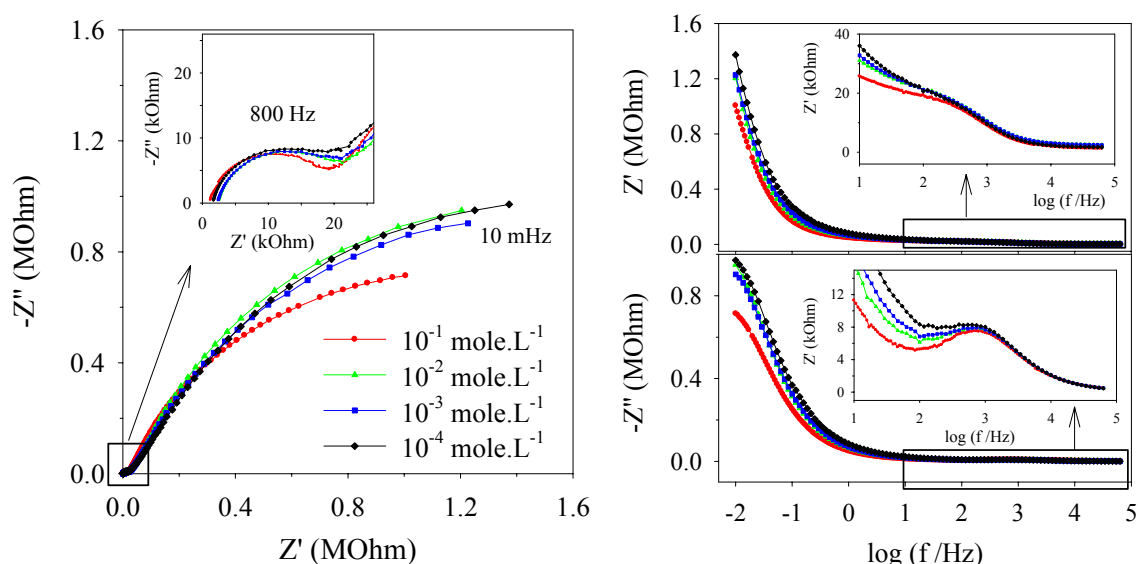
La cellule à quatre électrodes (voir Figure V - 4) a été utilisée pour les mesures EIS. L'électrode de travail et la contre électrode sont constituées de fils de platine et les électrodes de référence sont des électrodes au calomel saturé (ECS). Les conditions d'enregistrement sont identiques à celles présentées dans le paragraphe II. La force ionique a été maintenue constante par l'ajout du sel  $\text{KNO}_3$  (concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$ ). Les études précédentes montrent que ces ions ( $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ) ne perturbent pas la sensibilité au pH des membranes céramiques LLTO.

### 4.5.2. Membrane céramique préparée par chimie du solide

#### a. Influence de la concentration en lithium

Comme je l'ai précisé tout au long de ce travail, les membranes céramiques LLTO, sensibles au pH, ne répondent pas à la variation des ions  $\text{Li}^+$  en milieu aqueux. Par contre, elles sont sensibles à ces ions en milieu non-aqueux. J'ai donc, dans un premier temps, effectué des mesures EIS en fonction de la concentration en lithium, en milieu aqueux, afin de comprendre cette insensibilité. Comme précédemment, la cellule à 4 électrodes a été utilisée, avec une configuration symétrique (même concentration dans les deux compartiments).

La Figure V - 42 montre les spectres d'impédance de la membrane céramique SSR-1200 °C en contact avec des solutions aqueuses à différentes concentrations de  $\text{LiNO}_3$ . Nous constatons que tous les spectres se composent de deux relaxations (deux demi-cercles dans le plan de Nyquist): la première à fréquence moyenne (vers 800 Hz), attribuée aux mouvements des ions  $\text{Li}^+$  dans les joints de grains de la membrane LLTO et la deuxième à basse fréquence (région de mHz), attribuée aux phénomènes interfaciaux (voir l'interprétation dans le paragraphe 2.2.2). En corrélation avec les résultats potentiométriques <sup>[10]</sup>, la résistance interfaciale ne change pas en fonction de la concentration en  $\text{Li}^+$ . Le traitement des spectres par un modèle électrique équivalent nous montre une légère diminution de la capacité de double couche (capacité de l'ordre du  $\mu\text{F}$ ) due à la diminution de la concentration de  $\text{LiNO}_3$ .



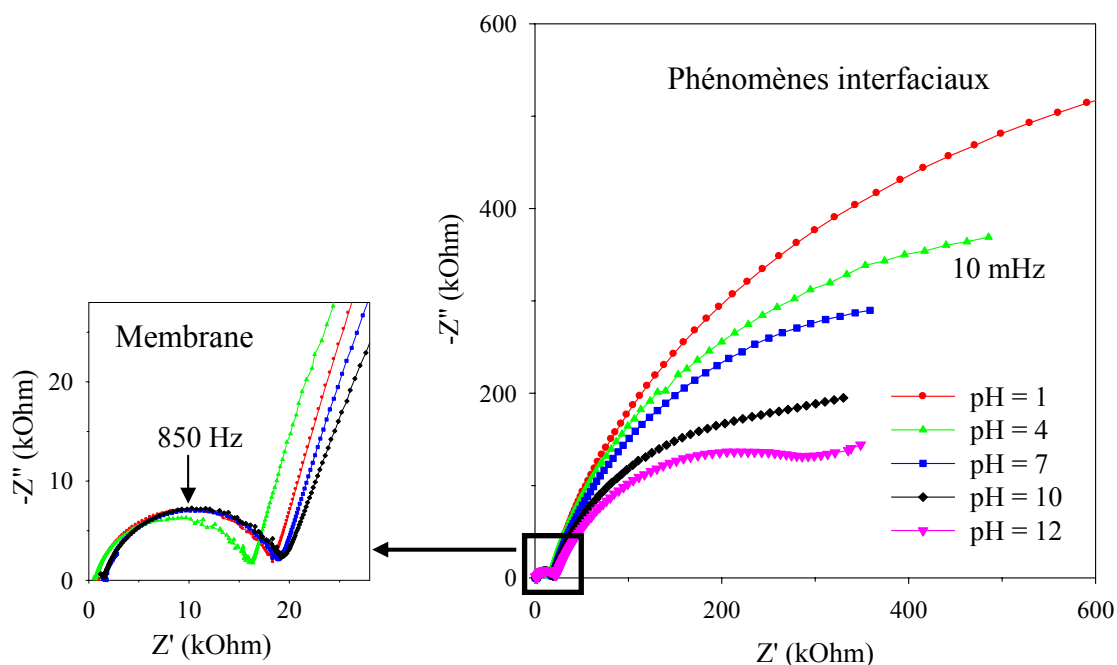
**Figure V - 42.** Spectres d'impédance de l'échantillon SSR-1200 °C en fonction de la concentration en  $\text{Li}^+$  en solutions (pH tampon 4), mesurés avec la cellule à 4 électrodes.

### b) Influence du pH de la solution aqueuse

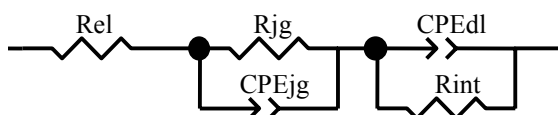
Nous constatons que les spectres d'impédance se composent généralement de deux cercles non-centrés sur l'axe des abscisses (Figure V - 43). Le cercle à fréquence moyenne (mf,  $\sim 850$  Hz) est attribué à la relaxation des ions  $\text{Li}^+$  dans les joints de grains de la pastille céramique car il ne change pratiquement pas en fonction du pH des solutions aqueuses; tandis que celui à basse fréquence (lf, région de mHz) correspond aux phénomènes interfaciaux. Cette attribution est en bon accord avec l'études EIS en milieu non-aqueux (voir paragraphe 2.2). Nous constatons également que le demi-cercle lf diminue quand la concentration en ions  $\text{OH}^-$  augmente (pH élevé). Ce comportement est aussi observé lors de l'échange ionique en milieu non-aqueux (diminution de la résistance interfaciale avec l'augmentation de concentration en  $\text{Li}^+$ ). Puisqu'il n'y a pas d'échange ionique entre la membrane LLTO et une solution aqueuse, on peut penser que ce comportement est lié à la réaction de protonation/déprotonation entre les groupes  $-\text{OH}$  de la surface d'oxyde et les ions  $\text{OH}^-$  du milieu.

Afin d'analyser les spectres d'impédance de manière à extraire des paramètres électriques, j'ai construit un modèle électrique équivalent (Figure V - 44). Pour la relaxation mf, une résistance de l'ordre de  $18 \text{ M}\Omega$  et une capacité géométrique de l'ordre de  $10^{-8} \text{ F}$  ( $A \sim 3.8 \cdot 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{s}^{n-1}$ ,  $n \sim 0.85$ ) ont été déterminées. Cette dernière valeur confirme que la relaxation mf correspond bien au mouvement des ions lithium dans les joints de grains de la membrane céramique LLTO. Par ailleurs, une valeur de capacité de double couche est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ F}$  a été déterminée pour la relaxation lf, ce qui confirme l'hypothèse de phénomènes interfaciaux à basse fréquence. J'ai donc tracé la variation de la résistance interfaciale  $R_{\text{int}}$ , de la capacité de la double couche et de la fréquence caractéristique de cette relaxation ( $\omega_0 = (R_{\text{int}}\cdot A)^{-1/n} = (R_{\text{int}}\cdot C_{\text{dl}})^{-1/n} = 2\pi\cdot f_{\text{max}}$ ) en fonction du pH des solutions tampon. Sur la figure Figure V - 45, nous observons que lorsque le

pH des solutions tend vers un milieu acide, la résistance interfaciale augmente, la capacité de la double couche augmente et passe par un maximum vers pH 3 - 4 et la fréquence caractéristique  $f_{\max}$  diminue et tend vers une valeur de saturation, de l'ordre de 10 mHz, autour de pH 3 - 4. Rappelons que la courbe potentiométrique de nos capteurs de pH, pour une membrane LLTO SSR-1200 °C, commence à saturer vers pH 3 - 4.

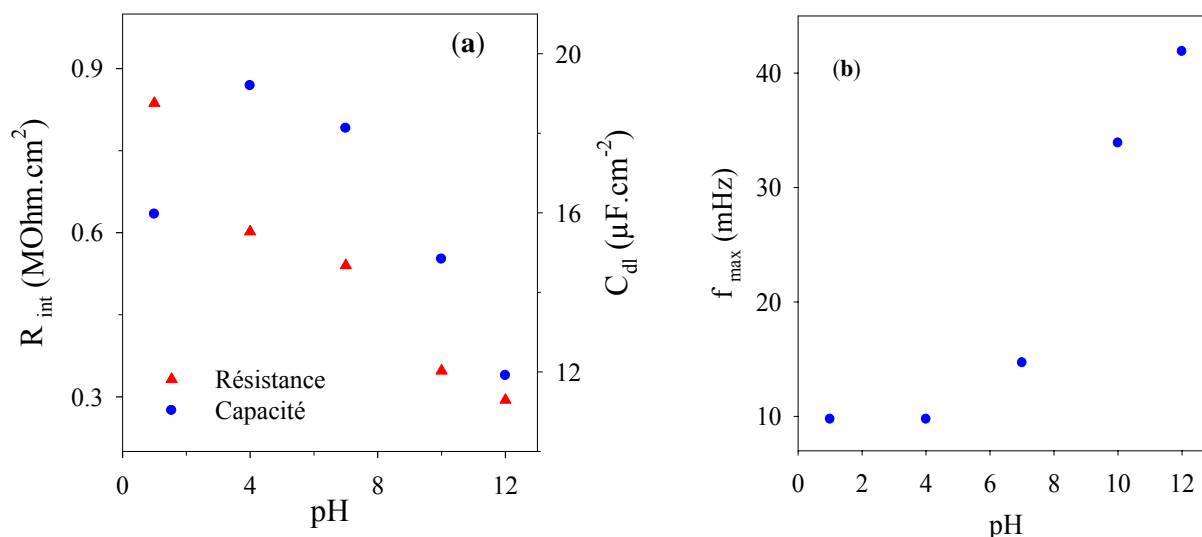


**Figure V - 43.** Spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, de l'échantillon SSR-1200 °C en contact avec des solutions de pH différents, mesurés avec la cellule à 4 électrodes.



**Figure V - 44.** Modèle électrique équivalent pour traiter les données EIS en milieu aqueux.

Afin d'expliquer ces comportements, nous nous inspirons des modèles proposés par Bockris [202] pour décrire les phénomènes d'adsorption sur une électrode métallique. En effet, il montre qu'en changeant la tension d'électrode, on modifie l'adsorption sur la surface qui se traduit par une variation de la capacité de la double couche. Lors de ce processus, deux forces antagonistes existent: l'une qui tend à augmenter l'adsorption sous l'action du champ électrique et l'autre qui tend à repousser ces ions sous l'action de l'accumulation des charges à la surface. En ce qui concerne la capacité de la double couche, elle va d'abord augmenter (rôle prédominant du champ électrique), passer par un maximum (égalité de la force attractive et de la force répulsive) et finalement diminuer sous l'action de forces répulsives prédominantes. De plus, ce processus tend à ralentir la vitesse de la réaction d'adsorption des ions sur la surface.



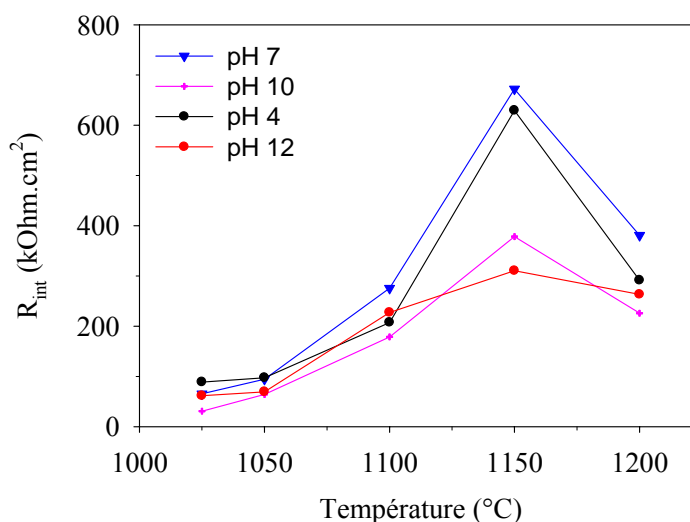
**Figure V - 45.** Variation de la résistance  $R_{int}$  et de la capacité  $C_{dl}$  (a) et de la fréquence caractéristique de la relaxation  $lf$  (phénomènes interfaciaux) en fonction du pH des solutions.

Dans notre cas particulier, nous proposons de schématiser l'interface membrane LLTO/électrolyte, comme illustré sur la Figure V - 33b. Comme nous l'avons montré précédemment, la charge de la surface est modifiée par le pH de la solution. Ce pH jouera le rôle de la force vive et donc du champ électrique dans le modèle de Bockris. De plus, les groupes -OH de surface d'une membrane LLTO ont un caractère basique prédominant. Sous l'action de l'activité des ions  $H^+$ , la réaction de protonation des groupes -OH de la surface de l'oxyde va avoir lieu, entraînant une augmentation de la charge de la surface (formation de groupes  $OH_2^+$ ). Cette augmentation de la charge de surface va entraîner une augmentation de la force répulsive vis-à-vis des protons. Vers pH 3 - 4, ces deux forces répulsives et attractives vont se compenser. En conséquence, quand on passe du pH basique au pH acide, la capacité de double couche va augmenter, passer par un maximum, comme le montre la Figure V - 45a. En outre, l'action des forces répulsives est aussi de ralentir la réaction de protonation. Dans ce cas, la résistance  $R_{int}$  augmente et la fréquence de la relaxation diminue, quand le pH diminue. Cette résistance  $R_{int}$  peut être interprétée comme la résistance de la réaction de protonation.

#### 4.5.3. Membrane céramique préparée par la méthode CP

Hormis l'échantillon CP-1000 °C, tous les autres échantillons présentent des diagrammes d'impédance typiques qui comportent deux demi-cercles non-centrés sur l'axe des abscisses. Comme précédemment, ils sont attribuables à la relaxation dans les joints de grains de la membrane céramique (mf) et aux phénomènes interfaciaux (lf). Le modèle électrique équivalent, présenté sur la Figure V - 44, a été utilisé pour traiter les données EIS. La Figure V - 46 montre l'évolution de la résistance interfaciale en fonction de la température de traitement. Nous constatons que quelque soit le pH (dans la région de pH où les capteurs fonctionnent), la résistance interfaciale atteint la valeur maximale pour l'échantillon CP-1150 °C. Ce résultat est

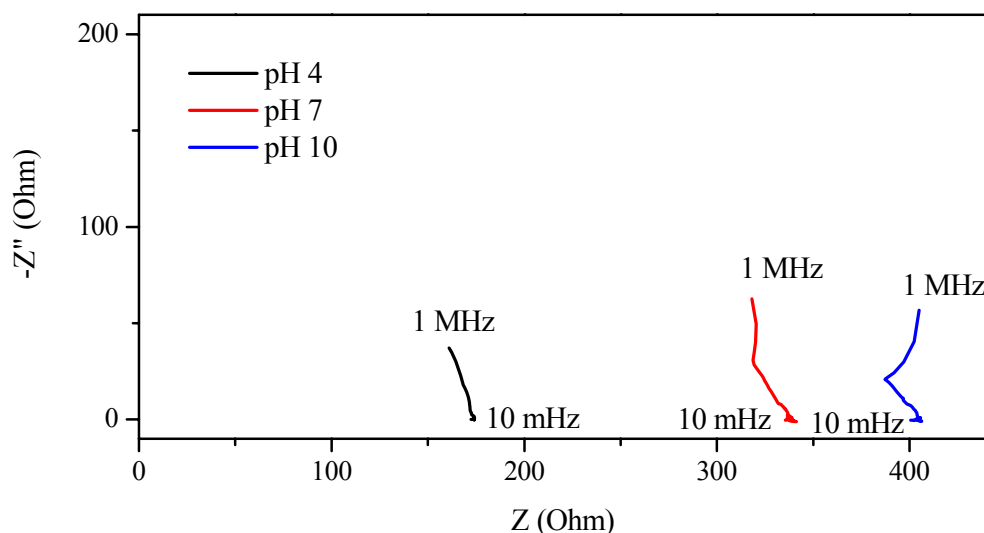
en accord avec les mesures d'énergie de surface (maximum de l'énergie superficielle pour cette température) et les mesures potentiométriques (maximum de sensibilité pour cette température).



**Figure V - 46.** Variation de la résistance  $R_{int}$  en fonction de la température de traitement, à différents pH.

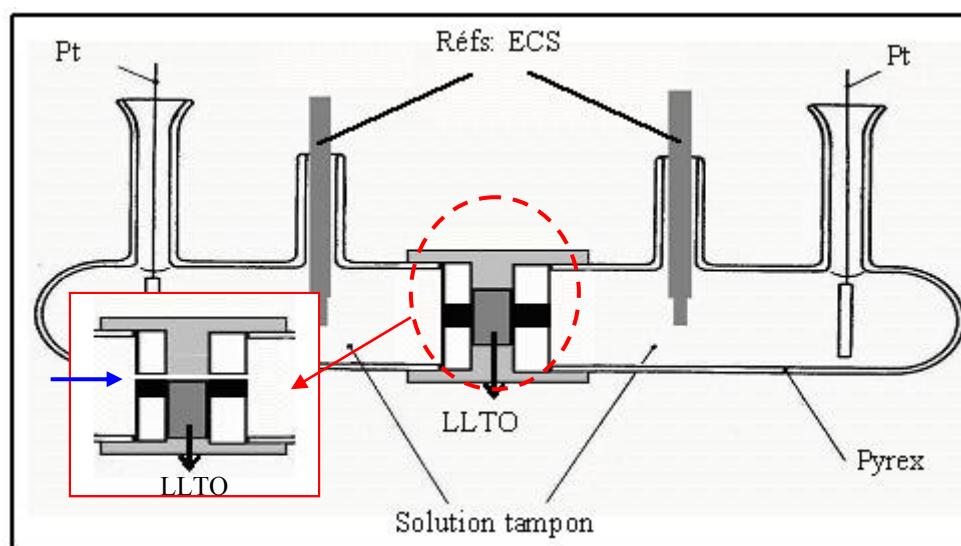
Les capacités  $C_{dl}$  sont du même ordre de grandeur que celle mesurée pour la membrane SSR-1200  $^{\circ}C$  (environ 10  $\mu F \cdot cm^2$ ). Pour tous les échantillons (CP-1025 - CP-1200  $^{\circ}C$ ), elles augmentent quand l'acidité de la solution augmente. Cependant, nous n'observons pas de maximum. C'est peut-être la raison pour laquelle les échantillons CP-1100  $^{\circ}C$  et CP-1150  $^{\circ}C$  répondent bien en milieu acide, en comparaison avec l'échantillon SSR-1200  $^{\circ}C$ .

Quant à l'échantillon CP-1000  $^{\circ}C$ , les diagrammes d'impédance ne présentent pas de cercles quelque soit le pH entre 1.25 et 12 (Figure V - 47). Compte tenu de la faible compacité de l'échantillon (~ 78 %), on peut penser que ce comportement est lié à la porosité de la membrane à travers laquelle le liquide peut se couler. Cependant, le changement de l'épaisseur de membrane ne permet pas d'obtenir des diagrammes avec deux demi-cercles, comme pour les autres échantillons. En plus, nous avons montré, dans le paragraphe 2.2 du chapitre IV, que les tests avec un courant d'air comprimé confirment l'étanchéité de membranes CP-1000  $^{\circ}C$ . Il semble donc que ce comportement est une caractéristique de l'échantillon, qu'il n'est pas lié à une éventuelle porosité de la céramique et qu'il représente bien l'insensibilité de la membrane CP-1000  $^{\circ}C$ .



**Figure V - 47.** Diagrammes d'impédance, dans le plan de Nyquist, de l'échantillon CP-1000 °C au contact avec des solutions tampon à différents pH, mesurés avec la cellule à 4 électrodes.

Pour confirmer le résultat précédent, j'ai effectué des expériences comparatives sur l'échantillon CP-1100 °C, sensible au pH. Cet échantillon présentait des diagrammes d'impédance typiques avec deux demi-cercles. Afin de simuler l'effet de porosité, j'ai décalé la membrane de manière à laisser traverser le liquide d'un compartiment à l'autre (Figure V - 48). Quand cette "porosité" reste inférieure à environ 12 % de la surface totale, j'observe toujours des diagrammes d'impédance avec deux relaxations. Ceci permet de conclure que la porosité, dans une certaine limite, n'induit pas d'effet sur l'allure des diagrammes d'impédance et que ceux de l'échantillon CP-1000 °C sont caractéristiques du matériau et liés au traitement thermique<sup>[203]</sup>.



**Figure V - 48.** Décalage de la membrane céramique CP-1100 °C, afin de laisser traverser le liquide d'un compartiment à l'autre.

## V. Discussion des modèles expliquant le fonctionnement du capteur LLTO

Dans ce paragraphe, je discuterai des modèles servant à décrire la relation du potentiel en fonction du pH de la solution afin de comprendre la sensibilité des capteurs au pH. Les modèles de capteurs de type ISFET sont analysés pour comprendre le comportement sub-nernstien dans notre cas. Rappelons qu'au chapitre III, j'ai montré une sensibilité maximale de capteurs céramiques de l'ordre de 48 mV/pH, à 25 °C. Il est important de signaler que la majorité, voire l'intégralité, des modèles ne fournit qu'une description qualitative vis-à-vis de la sensibilité des capteurs.

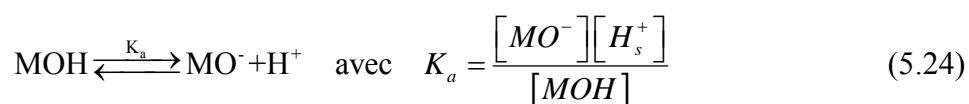
### 5.1. Modèles du "site-binding"

Dans ces modèles, les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont considérés comme étant les ions déterminant le potentiel (potential-determining ions, **pdi**). La logique de cette supposition est purement phénoménologique: Il est évident que seul le proton est directement lié au potentiel de surface, mais en pratique, les protons ne peuvent partir que seulement quand une base est ajoutée.

Rappelons que la grandeur  $\psi^0$ , se trouvant dans le paragraphe 4.2.2, est le potentiel au plan des pdi adsorbés. En supposant que la composition entre ce plan et l'intérieur de l'oxyde est homogène, elle devient identique au potentiel de Galvani  $\Delta\phi$  (ou  $\Delta E$ ). C'est le cas, par exemple, de AgI. Dans certains cas, une distribution de charge au voisinage de la surface oxyde (couche diffuse du côté solide) peut exister mais cela n'affecte pas la validité de la relation  $\Delta\phi$ -pH <sup>[204]</sup>. Cependant, elle influe significativement sur les processus cinétiques, comme la vitesse pour atteindre l'équilibre quand la concentration des pdi change. Le potentiel de Galvani,  $\Delta\phi$ , n'est pas une grandeur mesurable mais on peut accéder indirectement en utilisant une électrode de référence; c'est ce qu'on obtient avec les mesures potentiométriques.

#### 5.1.1. Dissociation d'un site unique

Quand la surface d'oxyde contient seulement un type de groupes dissociables (dits acide), le concept PCN avec deux côtés acide et basique n'est plus applicable. La charge de surface diminue simplement vers zéro au pH faible et devient petit à petit négative. La dissociation des sites de surface s'écrit:



où  $K_a$  est la constante de dissociation; s la surface et  $[\ ]$  la concentration en surface (nombre des sites par unité de surface), M le métal auquel -OH est lié. La concentration de protons en surface,  $[H_s^+]$ , est liée à celle au sein de la solution,  $[H_{\text{solution}}^+]$ , par l'équation de Boltzmann:



$$[H_s^+] = [H_{solution}^+] \exp\left(\frac{-e\psi^o}{kT}\right) \quad (5.25)$$

Si on appelle  $N_s = [MO^-] + [MOH]$  le nombre total des sites par unité de surface, la charge de surface,  $\sigma^o$ , est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma^o = -e[MO^-] = -\frac{eN_s}{1 + \left(\frac{[H_{solution}^+]}{K_a}\right) \exp\left(\frac{-e\psi^o}{kT}\right)} \quad (5.26)$$

où  $e$  est la charge élémentaire. En l'absence de l'adsorption spécifique, la charge de surface est égale à la charge au plan OHP,  $\sigma^d$ , mais de signe opposé. Il faut donc choisir un modèle de couche diffuse pour pouvoir expliquer la déviation du comportement nernstien des modèles de dissociation de sites. En général, le choix du modèle de couche diffuse n'affectera que l'ordre de grandeur de déviation et non les caractéristiques de base <sup>[205]</sup>. Suivant la théorie de Gouy-Chapman, on peut obtenir:

$$\sigma^o = -\sigma^d = \left(\frac{eN_s}{\beta}\right) \sinh\left(\frac{e\psi^o}{2kT}\right) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{10^3 N_s \kappa}{4N_A c} \quad (5.27)$$

où  $N_A$  désigne le nombre d'Avogadro. Le paramètre  $\beta$  est une constante sans dimension, caractéristique du système, y compris la densité des sites  $N_s$  et les effets de concentration d'électrolyte (concentration d'électrolyte  $c$  et paramètre de Debye  $\kappa$ ). Healy et White <sup>[206]</sup> ont supposé  $\psi^o \approx \psi^d$  et résolu les équations (5.26) et (5.27), afin de trouver la fonction  $\psi^o$ -pH. Le résultat peut s'écrire comme suit ( $\psi^o$  en mV et à 298 K):

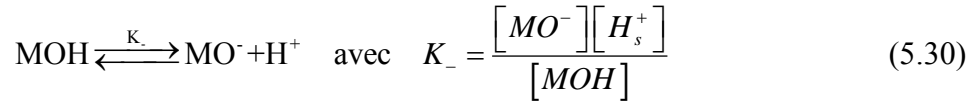
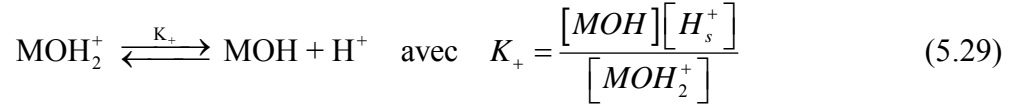
$$\psi^o = 59.8(pK_a - pH) - 59.81 \log_{10} \left( \frac{-\beta}{\sinh(0.0195\psi^o)} - 1 \right) \quad (5.28)$$

Le premier terme à droite de l'équation (5.28) a une forme nernstienne. Bien que les calculs conduisent à une valeur du second terme relativement petite, on constate expérimentalement qu'une telle surface montre un écart significatif au comportement nernstien <sup>[207]</sup>. Ce modèle est capable d'expliquer de manière qualitative des données expérimentales mais quand on cherche une explication quantitative, on trouve certaines divergences, dues à l'approximation  $\psi^o \approx \psi^d$ .

### 5.1.2. Dissociation de deux sites

Trois situations communes, impliquant le modèle de deux sites, sont: les surfaces possédant deux groupes dissociables distinctes (polymères, par ex.); les surfaces avec des groupes

"amphotère" (oxydes, par ex.) et les surfaces de type "zwitterionic" avec deux fonctions acide et basique (protéines, par ex.)<sup>[207]</sup>. Dans le cas des oxydes, les groupes -OH de surface peuvent céder (fonction acide) ou accepter (fonction basique) un proton. Les deux équilibres de dissociation correspondants sont caractérisés respectivement par des constantes de dissociation acide ( $K_-$ ) et basique ( $K_+$ ):



où  $s$  dénote la surface et les crochets dénotent des concentrations en surface. Dans ce modèle, chaque site est considéré comme amphotère. Dans ce cas,  $N_s = [\text{MO}^-] + [\text{MOH}] + [\text{MOH}_2^+]$  et la charge de surface,  $\sigma^o$ , est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma^o = eN_s \left( \frac{[\text{MOH}_2^+] - [\text{MO}^-]}{[\text{MOH}_2^+] + [\text{MOH}] + [\text{MO}^-]} \right) \quad (5.31)$$

A partir des équations (5.25) et (5.31), on en déduit:

$$\sigma^o = eN_s \left( \frac{\left( \frac{[\text{H}^+_{\text{solution}}]}{K_+} \right) \exp\left(-e\psi^o/kT\right) - \left( \frac{K_-}{[\text{H}^+_{\text{solution}}]} \right) \exp\left(e\psi^o/kT\right)}{1 + \left( \frac{[\text{H}^+_{\text{solution}}]}{K_+} \right) \exp\left(-e\psi^o/kT\right) + \left( \frac{K_-}{[\text{H}^+_{\text{solution}}]} \right) \exp\left(e\psi^o/kT\right)} \right) \quad (5.32)$$

Pour simplifier l'équation (5.32), Healy et White<sup>[205]</sup> ont introduit d'autres variables:

$$\Delta pK = pK_- - pK_+ \quad (5.33)$$

$$pH_{PCN} = \frac{1}{2}(pK_+ + pK_-) \quad (5.34)$$

Au PCN, où le nombre des sites négatifs ( $N_{s-}$ ) et positifs ( $N_{s+}$ ) est égal, la fraction des sites négatifs et positifs est<sup>[208]</sup>:

$$\theta_{PCN} = \theta_+ = \frac{N_{s+}}{N_s} = \theta_- = \frac{N_{s-}}{N_s} \quad (5.35)$$

A partir des équations (5.33) et (5.35), Healy a établi:

$$\Delta pK = pK_- - pK_+ = 2 \log_{10} \left( \frac{1 - 2\theta_{PCN}}{\theta_{PCN}} \right) \quad (5.36)$$

Le paramètre le plus important de ce modèle est  $\Delta pK$ , se trouvant dans l'équation (5.36). Il mesure la quantité de charge présente à l'interface, au PCN. Une valeur négative de  $\Delta pK$  ( $< -3$ ) correspond aux surfaces avec un grand nombre (mais égal) des charges positives et négatives, comme AgI. Quand  $\Delta pK$  augmente, le nombre des charges présentes au PCN devient de plus en plus petit. Pour les oxydes,  $\Delta pK$  est proche de 3 dans la plupart des cas <sup>[206]</sup>. Suivant l'équation (5.36), la majorité des sites amphotères des surfaces d'oxydes est non chargée au PCN ( $10^{-1} > \theta_{PCN} > 10^{-5}$ ). Dans le cas où  $\theta_{PCN}$  est très inférieur à 1, il s'établit l'équation (5.37) suivante <sup>[205, 209]</sup>, en combinant les équations (5.27) et (5.32):

$$\left( \frac{\partial \psi^o}{\partial pH} \right)_{\sigma^o \rightarrow 0} = -N - \frac{kT}{2N_s e^2} \frac{1}{\theta_{PCN}} \frac{\partial \sigma^o}{\partial pH} \quad \text{avec} \quad N = 2.303 \frac{kT}{e} \quad (5.37)$$

où N est la pente nernstienne (59.8 mV à 25 °C). Le deuxième terme devient important quand la valeur de  $\theta_{PCN}$  est petite. Ceci explique que AgI présente un comportement nernstien, en raison de  $\theta_{PCN}$  grand et que les oxydes s'éloignent de ce comportement. Cependant, ce modèle, comme celui précédent, est limité à des descriptions qualitatives plutôt que quantitatives.

## 5.2. Modèles des capteurs ISFET

Ces modèles ont été développés, par l'équipe de Bergveld, afin d'expliquer la sensibilité au pH des capteurs ISFET (voir chapitre I).

### 5.2.1. Modèle proposé par Bousse

Cette partie a été abordée précédemment et je rappellerai l'équation reliant le potentiel de surface au pH. Le travail original de Yates *et al.* <sup>[5]</sup> décrit les doubles couches électriques des interfaces colloïdales avec le modèle du "site-binding". Ce modèle a été adapté aux structures SiO<sub>2</sub>/isolant/électrolyte par Bousse <sup>[6]</sup> pour expliquer le fonctionnement des capteurs ISFET au pH. En combinant ce modèle avec les modèles de double couche, Bousse a développé, pour la première fois, une théorie simple, avec deux paramètres importants:  $pH_{PCN}$  et  $\beta$ . Le potentiel de surface  $\psi^o$  dépend du pH de la façon suivante:

$$\psi^o = 2.303 \frac{kT}{e} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{PCN} - pH) \quad (5.38)$$

Avec l'équation (5.38), on peut facilement expliquer une réponse sub-nernstienne au moyen de  $\beta$ . Cependant, la limite principale du modèle de Bousse est qu'il ne permet pas de donner une description quantitative de la sensibilité au pH des capteurs ISFET. De plus, ce modèle n'est pas validé pour toute la gamme de pH 0 - 14 et l'influence de la force ionique n'est pas prise en compte [210].

### 5.2.2. Modèle avec le pouvoir tampon intrinsèque et la capacité différentielle

Dans ce cas, l'expression générale pour la sensibilité est élaborée en utilisant la théorie du "site-binding" et la théorie de Gouy-Chapman-Stern. En fait, ce modèle traite les deux côtés de la double couche (côté d'électrolyte et côté d'oxyde). Ce modèle a été présenté par van Hal et Eijkel [210, 211].

Quant à la théorie du "site-binding" (côté d'oxyde), on peut réécrire l'équation (5.31):

$$\begin{aligned}\sigma^o &= eN_s (\theta_+ - \theta_-) \\ &= eN_s \left( \frac{[H_s^+]^2 - K_- K_+}{K_- K_+ + K_+ [H_s^+] + [H_s^+]^2} \right)\end{aligned}\quad (5.39)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \sigma^o}{\partial pH_s} = -eN_s \left( \frac{K_+ [H_s^+]^2 + 4K_- K_+ [H_s^+] + K_- K_+^2}{(K_- K_+ + K_+ [H_s^+] + [H_s^+]^2)^2} \right) 2.303 [H_s^+] \quad (5.40)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \sigma^o}{\partial pH_s} = -e\beta_{\text{int}} \quad (5.41)$$

où  $\beta_{\text{int}}$  est le pouvoir tampon intrinsèque (intrinsic buffer capacity).

Quant à la théorie de Gouy-Chapman-Stern, la charge de la couche diffuse (côté de liquide) est [23]:

$$\sigma^d = -(8kT \varepsilon \varepsilon_o c)^{1/2} \sinh\left(\frac{e\psi^d}{2kT}\right) = -C_i \psi^o \quad (5.42)$$

où  $\varepsilon_o$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon$  la permittivité relative du milieu et  $C_i$  la capacité intégrale. Le pouvoir de l'électrolyte à stocker la charge en réponse à un changement du potentiel électrostatique est la capacité différentielle  $C_{\text{diff}}$ .

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \sigma^d}{\partial \psi^o} &= -\frac{\partial \sigma^o}{\partial \psi^o} \\
 &= -\frac{\left(2\varepsilon\varepsilon_o e^2 c / kT\right)^{1/2} \cosh\left(e\psi^d / 2kT\right)}{1 + \left(x / \varepsilon\varepsilon_o\right) \left(2\varepsilon\varepsilon_o e^2 c / kT\right)^{1/2} \cosh\left(e\psi^d / 2kT\right)} \\
 &= -C_{diff}
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

x étant la distance de la couche Stern à la surface. En combinant les deux équations (5.41) et (5.43), on obtient:

$$\frac{\partial \psi^o}{\partial pH_s} = \frac{\partial \psi^o}{\partial \sigma^o} \frac{\partial \sigma^o}{\partial pH_s} = -\frac{e\beta_{int}}{C_{diff}} \tag{5.44}$$

En remplaçant (5.25) dans (5.44), on obtient:

$$\frac{\partial \psi^o}{\partial pH_{solution}} = -2.303 \frac{kT}{e} \alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{\left(2.303kT / e^2\right) \left(C_{diff} / \beta_{int}\right) + 1} \tag{5.45}$$

où  $\alpha$  est le paramètre de sensibilité, sans dimension. Sa valeur varie entre 0 et 1 et dépend du pouvoir tampon intrinsèque et de la capacité différentielle. Une sensibilité sub-nernstienne est attendue pour les oxydes. Pour que  $\alpha$  soit égal à 1, il faut une grande valeur de capacité tampon de surface  $\beta_{int}$  et une faible valeur de capacité de double couche. La sensibilité maximale est donc attendue quand la concentration de proton en surface de l'oxyde est constante, indépendamment du pH et de la variation de la concentration des ions. Van Hal *et al.* <sup>[210, 211]</sup> ont appliqué ce modèle aux différents oxydes, utilisés dans des capteurs ISFET et ont conclu qu'il fallait utiliser des oxydes ayant une grande quantité de sites de surface ainsi qu'un  $\Delta pK$  petit, comme dans le cas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour obtenir une pente nernstienne.

Ce modèle n'est en fait rien d'autre que l'équation connue pour des condensateurs  $Q = CV$ , où  $Q$  est la charge de surface,  $C$  la capacité de la double couche à l'interface et  $V$  le potentiel de surface, identique à  $\psi^o$ . Suivant l'équation (5.45), le potentiel de surface  $\psi^o$  dépend du pH de la façon suivante:

$$\psi^o = 2.303 \frac{RT}{F} \alpha (pH_{PCN} - pH) \tag{5.46}$$

Bien que ce dernier modèle soit peu appliqué, il semble être plus satisfaisant puisqu'il tient compte de la force ionique, par  $C_{diff}$ , ainsi que des propriétés du matériau, par  $B_{int}$ . On peut

comprendre pourquoi le traitement thermique change la sensibilité de nos capteurs de pH. Ce traitement influe sur le pouvoir tampon de la surface de l'oxyde, en augmentant le nombre des sites actifs (groupes -OH). Cependant, il existe une température optimale qui peut être liée à la nature du type d'oxyde.

Il en résulte que tous les modèles théoriques disponibles, utilisés pour expliquer les capteurs ampérométriques, ne donnent que des descriptions qualitatives la sensibilité sub-nernstienne de nos capteurs céramiques. Le point essentiel des modèles décrits ci-dessus réside dans le fait que les auteurs ont pu relier les paramètres importants, tels que la densité de site  $N_s$ , les constantes de dissociation et les capacités de la double couche... avec la sensibilité sub-nernstienne. Cependant, si l'on cherche une description quantitative, ces modèles ont encore des limites. D'abord, comment peut-on déterminer expérimentalement le paramètre  $N_s$ ? De plus, l'hypothèse de deux constantes de dissociation  $K_1$  et  $K_2$  est très simple et qu'en réalité, il existe une distribution des constantes de dissociation. La détermination de ces constantes pour les membranes solides n'est pas envisageable car le titrage potentiométrique n'est pas applicable à ces échantillons massifs. En raison de ces difficultés, nous n'avons pas pu proposer un modèle avec des formules mathématiques pour expliquer quantitativement le fonctionnement de nos capteurs céramiques de type potentiométrique.

## VI. Conclusions

Dans ce dernier chapitre, nous avons envisagé différents mécanismes capables d'expliquer le fonctionnement du capteur céramique utilisant une membrane LLTO. Ce sont: l'oxydo-réduction, l'échange ionique et la réaction des sites de surface. Nos études préliminaires ont montré qu'un capteur à base d'une membrane LLTO n'est pas sensible au potentiel rédox des solutions aqueuses. Ceci semble raisonnable car le composé LLTO ne possède pas de conductivité électronique. L'hypothèse d'un mécanisme d'oxydo-réduction n'est donc pas plausible.

Par mesures potentiométriques et par spectroscopie d'impédance en milieu non-aqueux, nous avons mis en évidence la sensibilité d'une membrane LLTO vis-à-vis des ions  $\text{Li}^+$ . Dans ce cas, le mécanisme d'échange ionique explique bien le fonctionnement des membranes LLTO pour la détection d'ions  $\text{Li}^+$ .

En présence d'eau, cet échange des ions  $\text{Li}^+$  ne se produit plus. Par contre, la membrane devient sensible au pH de la solution. Cependant, un mécanisme d'échange ionique,  $\text{H}_{\text{solution}}^+ \rightleftharpoons \text{Li}_{\text{membrane}}^+$ , ne permet pas d'expliquer la sensibilité du capteur de pH.

Les réactions de surface sont responsables du fonctionnement des capteurs de pH. J'ai montré successivement les techniques utilisées pour clarifier cette hypothèse avec l'existence des groupes -OH "actifs" à la surface. Ceci a été effectué en 2 étapes: étude des propriétés de surface

et étude de l'interface membrane LLTO/solution. D'abord, l'XPS montre clairement l'existence des groupes hydroxyles en surface de LLTO. Lors de traitements chimiques, ces groupes sont fortement modifiés par interaction avec la solution. Cependant, la membrane sensible au pH et celle insensible possèdent, toutes les deux, les groupes -OH. La sensibilité des membranes céramiques vis-à-vis du pH dépend donc du caractère acido-basique de ces groupes. En effet, la RMN du proton révèle clairement, pour la membrane sensible au pH, la présence de trois types de groupes -OH de caractères acide, neutre et basique. En ce qui concerne la membrane insensible au pH, l'absence des groupes -OH basiques peut expliquer son insensibilité. Dans ce cas, la plupart des groupes -OH sont neutres et restent donc inactifs vis-à-vis du proton en solution. On peut donc raisonnablement penser que les groupes -OH basiques jouent un rôle indispensable dans la sensibilité de la membrane céramique. Ensuite, l'énergie de surface des membranes au contact des liquides purs a été déterminée. Une corrélation entre l'énergie superficielle et la sensibilité au pH a été observée: plus la composante acido-basique de l'énergie de surface est grande, plus la sensibilité des membranes céramiques augmente. De plus, la contribution basique est prédominante (propriété *amphotère basique*). L'interface membrane LLTO/solution aqueuse a été étudiée. Il apparaît, lors des mesures potentiométriques, que la sensibilité d'une membrane sensible varie quand le pH tend vers le milieu acide (phénomène de saturation). Par mesures du potentiel électrocinétique, une valeur du PIE 3 - 4 observée explique probablement le phénomène de saturation dans la détection du pH. Nous supposons qu'aux environs de pH 3, tous les groupes  $-O^-$  (et/ou -OH basique) sont compensés par des  $H^+$  de la solution et par conséquent, une diminution du pH ne modifiera plus l'état de surface. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de spectroscopie d'impédance. Une valeur maximale de la capacité de la double couche et un phénomène de saturation de la fréquence caractéristique de la relaxation interfaciale sont également observés aux alentours de pH 3 - 4. Et finalement, j'ai discuté des modèles existant pour d'autres capteurs afin d'expliquer la sensibilité au pH des capteurs utilisant l'oxyde comme élément sensible. C'est la première fois qu'on observe ce comportement avec un capteur potentiométrique.

## Références bibliographiques

1. Yao S., Wang M. and Madou M., *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) H29-H36.
2. Khireddine H., *Etude des performances de capteurs potentiométriques à ions sodium utilisant des membranes de NASICON*, INPG-Université J. Fourier, Grenoble, France, Thesis (1992).
3. Cretin M., *Réalisation et étude de capteurs potentiométriques à membranes céramiques sélectives à l'ion lithium*, INPG-Université J. Fourier, Grenoble, France, Thesis (1996).
4. Fabry P., Siebert E., Gondran C., Attari M. and Khireddine H., *Science Technique Technologie* **24** (1993) 30-37.
5. Yates D.E., Levine S. and Healy T.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70** (1974) 1807-1818.
6. Bousse L.J., de Rooij N.F. and Bergveld P., *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-30** (1983) 1263-1270.
7. Bohnke O., Bohnke C. and Fourquet J.L., *Solid State Ionics* **91** (1996) 21-31.
8. Bohnke C., *Utilisation de quelques électrolytes solides à conduction cationique dans des électrodes sélectives en solutions aqueuses*, Université de Franche-Comté, Besançon, France, Thesis (1978).
9. Pham Q.N., Bohnke O. and Bohnke C., *Electrochimica Acta* (2006) in press.
10. Bohnke C., Duroy H. and Fourquet J.-L., *Sensors and Actuators B* **89** (2003) 240-247.
11. Jolivet J.-P., Henry M. and Livage J., *De la solution à l'oxyde* (1994) InterEditions et CNRS Edition, Paris, France.
12. Parks G.A. and De Bruyn P.L., *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 967-973.
13. Parks G.A., *Chem. Rev.* **65** (1965) 177-198.
14. Micale F.J., Kiernan D. and Zettlemoyer A.C., *J. Colloid Interface Sci.* **105** (1985) 570-576.
15. Hiemstra T., De Wit J.C.M. and Van Riemsdijk W.H., *J. Coll. Interf. Sci* **133** (1989) 105-117.
16. Hiemstra T. and van Riemsdijk W.H., *J. Coll. Interf. Sci* **136** (1990) 132-150.
17. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. and Bolt G.H., *J. Coll. Interf. Sci* **133** (1989) 91-104.
18. Kershner R.J., Bullard J.W. and Cima M.J., *Langmuir* **20** (2004) 4101-4108.
19. Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E. and Ehrhardt J.J., *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2937-2945.
20. Poinsignon C., Berthome G., Prelot B., Thomas F. and Villieras F., *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1611-A1616.
21. Bockris J.O.M. and Reddy A.K.N., *Modern Electrochemistry* (1970) Plenum Press, New York, USA.
22. Bockris J.O.M., Reddy A.K.N. and Gamboa-Aldeco M., *Modern electrochemistry*, Second ed. Vol. **2A** (2002) Kluwer Academic Publishers, New York, 817.
23. Bard A.J. and Faulkner L.R., *Electrochemistry methods. Fundamentals and applications*, Second ed. (2001) John Wiley & Sons, Inc, New York, USA.
24. Koryta J., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **16** (1986) 13.
25. Burke L.D., Mulcahy J.K. and Whelan D.P., *J. Electroanal. Chem.* **163** (1984) 117-128.
26. Jaworski R.K., Cox J.A. and Strohmeier B.R., *J. Electroanal. Chem.* **325** (1992) 111-123.
27. Song I., Fink K. and Payer J.H., *Corrosion (Houston)* **54** (1998) 13.
28. Olthuis W., Robben M.A.M., Bergveld P., Bos M. and Linden W.E.V.d., *Sensors and Actuators B* **2** (1990) 247-255.
29. Noguera C., *Physique et Chimie des surfaces d'oxydes* (1995) Eyrolles, Paris, France.
30. Wang Y. and Balbuena P.B., *Lithium-Ion Batteries solid-electrolyte interphase* (2004) Imperial College Press, London, UK, (Chap. 9).
31. L'Her M., Thesis (1973).
32. Bockris J.O.M., Reddy A.K.N. and Gamboa-Aldeco M., *Modern electrochemistry*, Second ed. Vol. **2A** (2002) Kluwer Academic Publishers, New York, 1127-1139.
33. Siebert E., Caneiro A., Fabry P. and Levy M., *J. Electroanal. Chem.* **286** (1990) 245-251.
34. Sluyters-Rehbach M., *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1831-1891.
35. Bohnke O., Emery J. and Fourquet J.-L., *Solid State Ionics* **158** (2003) 119-132.
36. Sandifer J.R. and Buck R.P., *J. Electroanal. Chem.* **56** (1974) 385-398.
37. Mertens J., Van Den Winkel P. and Vereecken J., *Bioelectrochem. Bioenerg.* **5** (1978) 699-712.
38. Mauvy F., Gondran C. and Siebert E., *Electrochimica Acta* **44** (1999) 2219-2226.
39. Mikhelson K.N., Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. and Bochenska M., *Anal. Chem.* **74** (2002) 518-527.
40. Zhang W. and Spichiger U.E., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2259-2266.
41. Pejcić B. and Marco R.D., *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3525-3543.
42. Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy* (1987) John Wiley.
43. Xie S.-L. and Cammann K., *J. Electroanal. Chem.* **308** (1990) 175-187.
44. Watts J.F. and Wolstenholme J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES* (2003) John Wiley & Sons, Inc, UK.
45. Hung K.-M. and Yang W.-D., *Mater. Sci. Eng. A* **351** (2003) 70-80.



46. Nagarkar P.V., Searson P.C., Gealy F.D. and Iii, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 459-462.
47. van der Heide P.A.W., *Surf. Sci.* **490** (2001) L619-L626.
48. Blanco-Lopez M.C., Fournalis G. and Riley F.L., *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 2183-2192.
49. Vinek H., Noller H., Ebel M. and Schwarz K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **73** (1977) 734 - 746.
50. Mullins W.M. and Averbach B., *Surf. Sci.* **206** (1988) 41-51.
51. Simmons G.W. and Beard B.C., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1143-1948.
52. McCafferty E. and Wightman J.P., *Surf. Interface Anal.* **26** (1998) 549-564.
53. Hollinger G. and Pertosa P., *Surfaces interfaces et films minces*, Aigus B. and Froment M. (1990) Dunod, Paris, France, 129-195.
54. Briggs D. and Seah M.P., *Practical Surface Analysis*, Second ed. Vol. **1** (1990) John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
55. Sun C. and Berg J.C., *Adv. Colloid Interface Sci.* **105** (2003) 151-175.
56. Spicer W.E., *Phys. Rev.* **112** (1958) 114-122.
57. Berglund C.N. and Spicer W.E., *Phys. Rev.* **136A** (1964) 1030-1044.
58. Shirley D.A., *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709-4714.
59. Kwok R.W.M., "XPSpeak freeware."
60. Pham Q.N., Bohnke C. and Bohnke O., *Surf. Sci.* **572** (2004) 375-384.
61. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., (05/03/2004) *Pat. WO 2004/020361*.
62. Bohnke C., Bohnke O., Leblé A., Duroy H. and Fourquet J.-L., France (29/08/2002) *Pat. 0210734*.
63. Crist B.V., *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra* Vol. **1** (1999) XPS International, Inc.
64. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. and Muilenberg G.E., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1978) Eden Prairie, Minesota.
65. NISTdatabse, <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>
66. Viviani M., Buscaglia M.T., Nanni P., Parodi R., Gemme G. and Dacca A., *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1047-1051.
67. Nefedov V.I., Gati D., Dzhurinskii B.F., Sergushin N.P. and Salyn' Y.V., *Zh. Neorg. Khim.* **20** (1975) 2307-2314.
68. Swift P., *Surf. Interface Anal.* **4** (1982) 47-51.
69. Kohiki S. and Oki K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **33** (1984) 375-380.
70. Barth G., Linder R. and Bryson C., *Surf. Interface Anal.* **11** (1988) 307-311.
71. Murata M., Wakino K. and Ikeda S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **6** (1975) 459-464.
72. Wang P., Yao L., Wang M. and Wu W., *J. Alloy. Compd.* **311** (2000) 53-56.
73. Wu N.-L., Liu W.-R. and Su S.-J., *Electrochimica Acta* **48** (2003) 1567-1571.
74. Novosselov A., Talik E. and Pajaczowska A., *J. Alloy. Comp.* **351** (2003) 50-53.
75. Berthou H., Jorgensen C.K. and Bonnelle C., *Chem. Phys. Lett.* **38** (1976) 199-206.
76. Teterin Y.A., Teterin A.Y., Lebedev A.M. and Ivanov K.E., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140** (2004) 607-612.
77. Smentkowski V.S., *Prog. Surf. Sci.* **64** (2000) 1-58.
78. Fourquet J.-L., Duroy H. and Crosniesz-Lopez M.P., *J. Solid State Chem.* **127** (1996) 283-294.
79. Hudson L.T., Kurtz R.L., Robey S.W., Temple D. and Stockbauer R.L., *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1174-1180.
80. Knotek M.L., *Surf. Sci.* **139** (1980) 334-340.
81. Siegmann H.C., Schlappbach L. and Brundle C.R., *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 972-975.
82. De Asha A.M., Critchley J.T.S. and Nix R.M., *Surf. Sci.* **405** (1998) 201-214.
83. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., (05/03/2004) *Pat. WO 2004/020360*.
84. Bohnke C., Bohnke O., Duroy H., Fourquet J.-L. and Leblé A., France (29/08/2002) *Pat. 0210730*.
85. Henderson M.A., *Surface Science Reports* **46** (2002) 1-308.
86. Liu Y., Fujiwara T. and Morinaga M., *Solid State Ionics* **126** (1999) 209.
87. Van der Ven A., Aydinol M.K. and Ceder G., *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2975xx.
88. Nakayama M., Imaki K., Ra W., Ikuta H., Uchimoto Y. and Wakihana M., *Chem. Mater.* **15** (2003) 1728-1733.
89. Nakayama M., Ra W., Ikuta H., Uchimoto Y. and Wakihana M., *Electrochemistry* **71** (2003) 1025-1027.
90. Ceder G., Aydinol M.K. and Kohan A.F., *Comput. Mater. Sci.* **8** (1997) 161-169.
91. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G., Cho K. and Joannopoulos J., *Phys. Rev. B* **56** (1997) 1354x.
92. Ceder G., Chiang Y.-M., Sadoway D.R., Aydinol M.K., Jang Y.-I. and Huang B., *Nature* **392** (1998) 694-696.
93. Mishra S.K. and Ceder G., *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6120-6130.
94. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihana M. and Yamamoto M., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4135-4143.
95. Primet M., Pichat P. and Mathieu M.-V., *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 1221-1226.
96. Dines T.J., MacGregor L.D. and Rochester C.H., *J. Coll. Interf. Sci* **245** (2002) 221-229.
97. Dines T.J., MacGregor L.D. and Rochester C.H., *Langmuir* **18** (2002) 2300-2308.
98. Dines T.J., MacGregor L.D. and Rochester C.H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2676-2685.
99. Parry E.P., *J. Catal.* **2** (1963) 371.

100. Diebold U., *Surface Science Reports* **48** (2003) 53-229.
101. Eriksen S., Naylor P.D. and Egdell R.G., *Spectrochimica Acta, Part A (Molecular Spectroscopy)* **43** (1987) 1535-1538.
102. Brookes N.B., Thornton G. and Quinn F.M., *Solid State Commun.* **64** (1987) 383-386.
103. Jorgensen W.L. and Salem L., *The Organic Chemist's Book of Orbitals* (1973) Academic Press, New York, USA.
104. Henderson M.A., Joyce S.A. and Rustad J.R., *Surf. Sci.* **417** (1998) 66-81.
105. Hamza A.V. and Balooch M., *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 603-608.
106. Schildbach M.A. and Hamza A.V., *Surf. Sci.* **282** (1993) 306-322.
107. Kurtz R.L. and Henrich V.E., *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6699-6706.
108. Smith K.E. and Henrich V.E., *Phys. Rev. B* **32** (1985) 5384-5390.
109. Maurice V., Cadot S. and Marcus P., *Surf. Sci.* **471** (2001) 43-58.
110. Henderson M.A. and Chambers S.A., *Surf. Sci.* **449** (2000) 135-150.
111. Bredow T., *Surf. Interf. Anal.* **401** (1998) 82-95.
112. Brinkley D., Dietrich M., Engel T., Farrall P., Gantner G., Schafer A. and Szuchmacher A., *Surf. Sci.* **395** (1998) 292-306.
113. Henderson M.A., *Langmuir* **12** (1996) 5093-5098.
114. Pan J.M., Maschhoff B.L., Diebold U. and Madey T.E., *Journal of Vacuum Science & Technology A* **10** (1992) 2470-2476.
115. Wang L.-Q., Baer D.R., Engelhard M.H. and Shultz A.N., *Surface Science* **344** (1995) 237-250.
116. Henrich V.E., Dresselhaus G. and Zeiger H.J., *Solid State Commun.* **24** (1977) 623-626.
117. Kurtz R.L., Stock-Bauer R., Msdey T.E., Roman E. and De Segovia J., *Surf. Sci.* **218** (1989) 178-200.
118. Hikita T., Sekine R., Hanada T. and Kawai M., *Surf. Sci.* **262** (1992) L139-L143.
119. Kudo M., Hikita T., Hanada T., Sekine R. and Kawai M., *Surf. Interf. Anal.* **22** (1994) 412-416.
120. Ferrer S. and Somorjai G.A., *Surf. Sci.* **94** (1980) 41-56.
121. Brookes N.B., Quinn F.M. and Thornton G., *Vacuum* **38** (1988) 405-408.
122. Brookes N.B., Quinn F.M. and Thornton G., *Catal. Today* **2** (1988) 547-555.
123. Brookes N.B. and Quinn F.M., *Phys. Scripta* **36** (1987) 711-714.
124. Owen I.W., Brookes N.B., Richardson C.H., Warburton D.R., Quinn F.M., Norman D. and Thornton G., *Surf. Sci.* **178** (1986) 897-906.
125. Thomas A.G. et al., *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 355-359.
126. Muryn C.A., Hardman P.J., Crouch J.J., Raiker G.N., Thornton G. and Law D.S.L., *Surf. Sci.* **251-252** (1991) 747-752.
127. Henderson M.A., *Surf. Sci.* **319** (1994) 315-328.
128. Epling W.S., Peden C.H.F., Henderson M.A. and Diebold U., *Surf. Sci.* **412-413** (1998) 333-343.
129. Perkins C.L. and Henderson M.A., *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 3856-3863.
130. Morrison S.R., *The Chemical Physics of Surfaces* (1977) Plenum Press, New York, USA
131. Tournassat C., Greneche J.M., Tisserand D. and Charlet L., *J. Coll. Interf. Sci* **273** (2004) 224-233.
132. Tournassat C., Ferrage E., Poinsignon C. and Charlet L., *J. Coll. Interf. Sci* **273** (2004) 234-246.
133. Noguera C., *Physique et Chimie des surfaces d'oxydes* (1995) Eyrolles, Paris, France, (Chap. 5).
134. Heifets E., Kotomin E.A. and Maier J., *Surf. Sci.* **462** (2000) 19-35.
135. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surface* (1997) Wiley-Interscience, 347-389.
136. Young T., *Phil. Trans. Roy. Soc.* **95** (1805) 65.
137. Girifalco L.A. and Good R.J., *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 904.
138. Good R.J., *Adv. Chem. Ser.* **43** (1964) 73.
139. Dupré A., *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars (1869), Paris, 367-370.
140. Fowkes F.M., *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 682.
141. Fowkes F.M., *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2538.
142. Fowkes F.M., *Adv. Chem. Ser.* **43** (1964) 99.
143. Fowkes F.M., *Chemistry and Physics of Interface*, Ross S. (1971) American Chemical Society.
144. Fowkes F.M. and Mostafa M.A., *Int. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **17** (1978) 3.
145. Fowkes F.M., *J. Adhesion Sci. Tech.* **1** (1987) 7.
146. Lifshitz E.M., *Zh. Eksp. Tear. Fiz.* **29** (1955) 94.
147. Chaudhury M.K., *Short-range and long-range forces in colloidal and macroscopic systems*, SUNY Buffalo, Thesis (1984).
148. Macdonald J.R., *Solid State Ionics* **58** (1992) 97-107.
149. Oss C.J.v., Chaudhury M.K. and Good R.J., *Chem. Rev.* **88** (1988) 927.
150. Oss C.J.v., *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Masson (1996).
151. Lee L.H., *Langmuir* **12** (1996) 1681.
152. Wu W. and Nancollas G.H., *Adv. Colloid Interface Sci.* **79** (1999) 229.
153. Park S.-J., Seo M.-K. and Nah C., *J. Colloid Interface Sci.* **291** (2005) 229.
154. Takeda S. and Fukawa M., *Mater. Sci. Eng. B* **119** (2005) 265-267.
155. Krol P. and Krol B., *J. Eur. Ceram. Soc.* (2005) in press.

156. Fowkes F.M., Kaczinski M.B. and Dwight D.W., *Langmuir* **7** (1991) 2464.
157. Brett C.M.A. and Brett A.M.O., *Electrochemistry. Principles, methods and applications* (1994) Oxford university press, 44-51.
158. Bagotsky V.S., *Fundamentals of Electrochemistry*, Second ed. (2006) John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 147-180 (chap. 10).
159. Helmholtz H., *Annalen der Physik und Chemie* **7** (1879) 337-382.
160. Gouy M.G., *Ann. Phys.* **9** (1917) 129-184.
161. Chapman D., *Phil. Mag.* **25** (1913) 475-481.
162. Stern O., *Z. Elektrochemie* **30** (1924) 508-516.
163. Grahame D.C., *Chem. Rev.* **41** (1947) 441-501.
164. Prélot B., *Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux*, INPL, Nancy, France, Thesis (2001).
165. Schindler P.W., Fürst B., Dick R. and Wolf P.U., *J. Colloid Interface Sci.* **55** (1976) 469-475.
166. Schindler P.W. and Gamsjäger H., *Kolloid Z. Z. Polymere* **250** (1972) 759-775.
167. Stumm W., Huang C.P. and Jenkins S.R., *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 223-245.
168. Chan D., Perram J.W., White L.R. and Healy T.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **71** (1975) 1046-1057.
169. Davis J.A., James R.O. and Leckie J.O., *J. Colloid Interface Sci.* **63** (1978) 480-499.
170. Davis J.A. and Leckie J.O., *J. Colloid Interface Sci.* **67** (1978) 90-107.
171. Charmas R., Piasecki W. and Rudzinski W., *Langmuir* **11** (1995) 3199-3210.
172. Bowden J.W., Nagarajah S., Barrow N.J., Posner A.M. and Quirk J.P., *Aust. J. Soil Res.* **185** (1980) 49-60.
173. Barrow N.J., *Adv. in Agron.* **38** (1985) 183-230.
174. Barrow N.J. and Bowden J.W., *J. Colloid Interface Sci.* **119** (1987) 236-250.
175. Charmas R. and Piasecki W., *Langmuir* **12** (1996) 5458-5465.
176. Charmas R., *Langmuir* **15** (1999) 5635-5648.
177. Hunter R.J., *Foundations of colloid science* Vol. **1 & 2** (1986) Oxford Science Publications, Oxford, UK.
178. Hunter R.J., *Zeta potential in colloid science. Principle and applications*, Jovanovitch H.B. (1986) Academic Press, 383.
179. Johnson P.R., *J. Coll. Interf. Sci* **209** (1999) 264-267.
180. Hamieh T., *C. R. Acad. Sci. Paris* **325 (Iib)** (1997) 353-362.
181. Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science* (1993) Oxford University Presse, Oxford, UK.
182. Kosmulski M., *J. Colloid Interface Sci.* **253** (2002) 77-87.
183. Kosmulski M., *J. Coll. Interf. Sci* **275** (2004) 214-224.
184. Kosmulski M., *J. Coll. Interf. Sci* (2006) (in press).
185. Delamar M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **53** (1990) C11-C14.
186. Delamar M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67** (1994) R1-R5.
187. Cattania M.G., Ardizzone S., Bianchi C.L. and Carella S., *Colloids Surf. A* **76** (1993) 233-240.
188. Minor M., Van der Linde A.J. and Lyklema J., *J. Coll. Interf. Sci* **203** (1998) 177-188.
189. Minor M., Van der Linde A.J. and Lyklema J., *Colloids & Surface A* **142** (1998) 165-173.
190. Komagata S., *Res. Electrotech. Lab. (Tokyo)* **348** (1933) 1.
191. Doren A., Lemaitre L. and Rouxhet P.G., *J. Colloid Interface Sci.* **130** (1989) 146-156.
192. Blanco-Lopez M.C., Rand B. and Riley F.L., *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 107-118.
193. Thomas F., Prélot B., Villiéras F. and Cases J.-M., *C. R. Geoscience* **334** (2002) 633-648.
194. Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H. and Wakihara M., *Solid State Commun.* **86** (1993) 689-693.
195. Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science* Vol. **2** (1995) Academic Press, London, UK.
196. Kosmulski M. and Rosenholm J.B., *Adv. Colloid Interface Sci.* **112** (2004) 93-107.
197. Van Lier J.A., De Bruyn P.L. and Overbeek J.T.G., *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1675-1682.
198. Johansen P.G. and Buchana A.S., *Australian J. Chem.* **10** (1957) 392-397.
199. Sprycha R. and Szczypta J., *J. Coll. Interf. Sci* **102** (1984) 288-291.
200. Bhuvanesh N.S.P., Bohnke O., Duroy H., Crosniesz-Lopez M.P., Emery J. and Fourquet J.-L., *Mater. Res. Bull.* **33** (1998) 1681-1691.
201. Mauvy F., Siebert E. and Fabry P., *Talanta* **48** (1999) 293-303.
202. Bockris J.O.M. and Reddy A.K.N., *Modern Electrochemistry* Vol. **2** (1970) Plenum Press, New York, USA, 718-790.
203. Vijayakumar M. and Bohnke O., *J. Eur. Ceram. Soc.* (2006) (in press).
204. Sparnaay M.J., *International encyclopedia of physical chemistry and chemical physics*, The electrical double layer, Everett D.H. Vol. **4** (1972) Pergamon, Oxford.
205. Healy T.W., Yates D.E., White L.R. and Chan D., *J. Electroanal. Chem.* **80** (1977) 57-66.
206. Healy T.W. and White L.R., *Adv. Colloid Interface Sci.* **9** (1978) 303-345.
207. Hunter R.J., *Foundations of colloid science*, Second ed. (2002) Oxford University Press, New York, USA, (Chap. 7).
208. Levine S. and Smith A.L., *Discuss. Faraday Soc.* **52** (1971) 290 - 301.
209. Smith A.L., *J. Coll. Interf. Sci* **55** (1976) 525-530.

210. van Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergveld P., *Sens. Actuators B* **24/25** (1995) 201-205.
211. van Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergveld P., *Adv. Colloid Interface Sci.* **69** (1996) 31-62.



# Conclusion générale



Les capteurs chimiques jouent un rôle très important dans la vie courante ainsi que dans la recherche et l'industrie. Récemment, Cl. Bohnké a découvert la possibilité d'utiliser des conducteurs ioniques de structure perovskite en tant qu'éléments sensibles au pH des solutions aqueuses. Ceci a ouvert un nouveau champ intéressant d'application de ces matériaux. A travers cette thèse, quelques résultats principaux importants ont été trouvés: possibilité d'utiliser des matériaux conducteurs de structure perovskite en tant qu'éléments sensibles au pH des solutions aqueuses, optimisation des conditions de fabrication d'un capteur à base d'une membrane céramique, caractérisation des propriétés de ces capteurs, compréhension leur fonctionnement de détection du pH et la possibilité d'utiliser ces capteurs pour la détection du  $\text{Li}^+$  en milieu non-aqueux.

Le premier objectif de ce travail a été de rechercher d'autres matériaux conducteurs de structure perovskite pour l'application dans des capteurs de pH. Une série de composés a été étudiée:  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  et sa phase dérivée  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$ ,  $[\text{Li}_{0.5-2x}\text{Sr}_{0.5+x}][\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_3$  et  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .

Deux nouvelles phases,  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) et sa phase dérivée  $\text{Li}_{0.2}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.4}\text{TaO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.15$ ), ont été mises en évidence. La diffraction de rayons X conventionnelle et du rayonnement synchrotron propose une distorsion orthorhombique (*Pnma*, N° 62) par rapport à la perovskite cubique aristotype. Les cations de site A sont distribués de façon aléatoire. Cependant, la diffraction de neutrons, qui est très sensible au déplacement des oxygènes ainsi qu'à une légère inclinaison des octaèdres  $\text{TaO}_6$ , révèle trois raies d'intensités faibles non indexées dans cette symétrie. La structure réelle est certainement très proche de celle proposée par DRX, mais reste actuellement inconnue. En ce qui concerne la dynamique du lithium dans ces composés, j'ai pu montrer que pour un faible taux de substitution du calcium par le strontium (10 % molaire), la mobilité de l'ion  $\text{Li}^+$  se trouve augmentée (la conductivité  $\sigma_{dc}$  du  $\text{Li}^+$  dans les grains du composé substitué est 10 fois supérieure).

En outre, le composé  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  a été choisi comme modèle afin d'étudier l'influence du mode de synthèse, c'est-à-dire la réaction en phase solide (SSR) et la méthode des complexes polymérisables (CP), sur la propriété de conduction. Bien que la méthode CP réduit la température et le temps de synthèse, l'étude par spectroscopie d'impédance a montré que cette méthode conduisait à l'obtention de poudres présentant des contributions très importantes de joints de grains et de joints d'agrégats. C'est la raison pour laquelle, la résistance totale de l'échantillon CP est plus grande que celle de l'échantillon SSR. Cependant, les propriétés électriques "intrinsèques" (conductivité et énergie d'activation du mouvement des ions  $\text{Li}^+$  dans les grains) sont identiques.

La méthode CP, avec l'utilisation de titane métallique comme source cationique, conduit à l'obtention de nanomatériaux purs  $\text{Na}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  dès 600 °C. D'après la littérature, la synthèse



### Conclusion générale

de ce composé s'effectue à des températures beaucoup plus élevées avec des temps très longs (1000 - 1100 °C, pendant plusieurs jours). De plus, j'ai mis en évidence une transition de phase orthorhombique ↔ cubique vers 370 °C. La microstructure de la nanopoudre a été étudiée et révèle une forme particulière de plaquettes. La DRX s'est avérée être ici une méthode appropriée pour l'étude de la microstructure des nano-particules.

Une nouvelle famille conductrice de structure perovskite cubique  $[\text{Li}_{0.5-2x}\text{Sr}_{0.5+x}][\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_3$  ( $0.025 \leq x \leq 0.10$ ), a été synthétisée. L'étude parallèle par un groupe japonais a montré que ce composé est un bon conducteur ionique, avec une conductivité  $\sigma_{\text{dc}}$  de  $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , à 294 K, pour la composition  $x = 0.05$ .

Les matériaux oxydes conducteurs étudiés ont été testés pour la détection du pH. En fonction de la méthode de synthèse et des conditions de frittage, les matériaux peuvent être sensibles ou insensibles aux variations de pH des solutions aqueuses.

Le deuxième objectif de ce travail a été d'optimiser les conditions de fabrication d'un capteur à base d'une membrane céramique LLTO, à partir de la poudre SSR, et de caractériser ce capteur et parallèlement de chercher d'autres méthodes de synthèse de la céramique.

Les conditions optimales pour obtenir une réponse reproductible au pH ont été établies: un broyage planétaire à vitesse de 400 tpm pendant 30 minutes; puis un chauffage à 1200 °C pendant 2 h, à une vitesse de montée en température de  $5 \text{ °C.min}^{-1}$ . La sensibilité du capteur est d'environ 48 mV/pH. Le broyage planétaire semble fortement influencer sur la sensibilité du capteur de pH. Un broyage intense pendant un temps long (~ 300 minutes) et/ou à grande vitesse (800 tpm) entraîne une diminution importante de la sensibilité du capteur. Ceci peut être dû à la pollution au zirconium (isolant) au cours du broyage. Un broyage modéré (30 minutes, 400 tpm) produisant des particules homogènes, fines, qui sont très importantes pour le frittage, s'est révélé le plus approprié. Un frittage correct, déterminé par dilatométrie, peut lui aussi augmenter la sensibilité du capteur.

Les caractéristiques des capteurs ont été mises en évidence. Ces capteurs sont d'abord très sélectifs pour la détection du pH en solutions aqueuses. La présence de cations alcalins ainsi que d'anions halogénures ne perturbe pas la mesure de potentiel d'équilibre. A côté de cette sélectivité au pH, trois autres propriétés particulièrement intéressantes pour l'industrie ont été mises en évidence. Ce sont une durée de vie longue sans avoir besoin de conserver les capteurs dans une solution comme dans le cas de l'électrode de verre, un temps de réponse court (de l'ordre de la seconde) et une insensibilité aux espèces redox.

Dans la recherche d'autres méthodes de synthèse, la poudre fine LLTO a été élaborée par la méthode des complexes polymérisables (CP ou méthode Pechini modifiée). Cette méthode est très

avantageuse par rapport aux autres méthodes, grâce à la stabilité des solutions cationiques à l'air atmosphérique. La poudre synthétisée est frittée pour avoir des membranes compactes utilisées dans les capteurs de pH. on peut obtenir des membranes de sensibilités différentes au pH. A 1000 °C, la membrane ne répond pas au pH. Une température modérée, 1100 - 1150 °C, conduit à une sensibilité satisfaisante de 42 mV/pH.

La compréhension des processus chimiques et le contrôle précis des paramètres mis en jeu permettent d'obtenir, pour la première fois, une poudre nanométrique de LLTO (20 - 30 nm) de caractère macroporeux. En fait, les rapports molaires, le pH et la température de polymérisation et de pyrolyse sont des atouts pour l'obtention de nanomatériaux. Une température convenable contrôle la polymérisation, conduisant à une dispersion homogène des cations au sein du réseau de polymère. Ceci évite la formation des impuretés. Les faibles quantités des espèces organiques favorisent le contact entre les cations et donc l'obtention de la poudre de taille nanométrique à basse température. Les matériaux macroporeux sont actuellement importants et cette étude a une double contribution: une préparation à basse température, sans avoir besoin de "templates".

Le troisième objectif de ce travail est de comprendre le mécanisme de fonctionnement des capteurs céramiques de pH. Le composé LLTO, représentant la meilleure sensibilité au pH, a été choisi comme composé modèle.

Les trois hypothèses de base les plus connues et les plus courantes ont été envisagées pour expliquer le mécanisme de fonctionnement de nos capteurs. Ce sont: l'échange ionique, l'oxydo-réduction et la réaction des sites de surface. Nos études ont montré qu'un capteur à base des membranes LLTO n'est pas sensible au potentiel rédox des solutions aqueuses. Ceci semble raisonnable car le composé LLTO est un conducteur purement ionique par les ions  $\text{Li}^+$ . L'hypothèse d'un mécanisme d'oxydo-réduction n'est donc pas plausible.

En milieu non-aqueux, j'ai mis en évidence un échange des ions  $\text{Li}^+$  entre une membrane LLTO et la phase liquide. Dans ce cas, le mécanisme d'échange ionique explique bien le fonctionnement des membranes LLTO pour la détection des ions  $\text{Li}^+$ . La membrane LLTO peut alors être utilisée en tant qu'élément sensible aux ions  $\text{Li}^+$  en milieu non-aqueux. La présence d'eau inhibe cet échange. Le mécanisme d'échange ionique ne permet donc pas d'expliquer la propriété de capteur de pH en milieu aqueux.

Les réactions de surface sont responsables du fonctionnement des capteurs de pH. J'ai montré successivement les techniques utilisées pour clarifier cette hypothèse avec l'existence des groupes -OH "actifs" à la surface. Ceci a été effectué en 2 étapes: étude des propriétés de surface et étude de l'interface membrane LLTO/solution. D'abord, l'XPS montre clairement l'existence des groupes hydroxyles en surface de LLTO. Lors de traitements chimiques, ces groupes sont fortement modifiés par interaction avec la solution. Cependant, la membrane sensible au pH et

### Conclusion générale

celle insensible possèdent, toutes les deux, les groupes -OH. La sensibilité des membranes céramiques vis-à-vis du pH dépend donc du caractère acido-basique de ces groupes. En effet, la RMN du proton révèle clairement, pour la membrane sensible au pH, la présence de trois types de groupes -OH de caractères acide, neutre et basique. En ce qui concerne la membrane insensible au pH, l'absence des groupes -OH basiques peut expliquer son insensibilité. Dans ce cas, la plupart des groupes -OH sont neutres et restent donc inactifs vis-à-vis du proton en solution. On peut donc raisonnablement penser que les groupes -OH basiques jouent un rôle indispensable dans la sensibilité de la membrane céramique. Ensuite, l'énergie de surface des membranes au contact de liquides purs a été déterminée. Une corrélation entre l'énergie superficielle et la sensibilité au pH a été observée: plus la composante acido-basique de l'énergie de surface est grande, plus la sensibilité des membranes céramiques augmente. De plus, la contribution basique est prédominante (propriété *amphotère basique*). L'interface membrane LLTO/solution aqueuse a été étudiée. Il apparaît, lors des mesures potentiométriques, que la sensibilité d'une membrane sensible varie quand le pH tend vers le milieu acide (phénomène de saturation). Par mesures du potentiel électrocinétique, une valeur du PIE 3 - 4 observée explique probablement le phénomène de saturation dans la détection du pH. Nous supposons qu'aux environs de pH 3, tous les groupes  $-O^-$  (et/ou -OH basique) sont compensés par des  $H^+$  de la solution et par conséquent, une diminution du pH ne modifiera plus l'état de surface. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de spectroscopie d'impédance. Une valeur maximale de la capacité de la double couche et un phénomène de saturation de la fréquence caractéristique de la relaxation interfaciale sont également observés aux alentours de pH 3 - 4. Et finalement, j'ai discuté des modèles existant pour d'autres capteurs afin d'expliquer la sensibilité au pH des capteurs utilisant l'oxyde comme élément sensible. C'est la première fois qu'on observe ce comportement avec un capteur potentiométrique.

Pour la suite de ce travail, quelques perspectives importantes se dégagent:

1. En ce qui concerne la poudre LLTO nanométrique, les études de la dynamique des ions  $Li^+$  fourniront les informations importantes quand on passe de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.
2. Une étude XPS approfondie devrait permettre de préciser l'évolution du comportement acido-basique de surface.
3. Une étude IR avec d'autres gaz de l'acidité et de la basicité différentes afin de déterminer les différents groupes -OH à la surface de l'oxyde.
4. Des titrages potentiométriques des poudres initiales pour déterminer les valeurs de pK des groupes -OH.
5. Le développement d'un modèle théorique pour expliquer, de façon quantitative, la sensibilité des capteurs céramiques au pH.
6. La recherche d'autres matériaux conducteurs ioniques pour la même application.

# Annexes



# Table des matières

<b>Annexe I: Techniques expérimentales</b> .....	1
1. Etude cristallographique.....	1
1.1. Appareillage et conditions d'enregistrement.....	1
1.2. Affinements de structure par la méthode Rietveld.....	2
1.3. Etude microstructurale par DRX.....	6
2. Méthodes microscopiques.....	8
2.1. Microscopie électronique à transmission.....	8
2.2. Microscopie électronique à balayage.....	8
2.3. Etude par spectroscopie IR en condition statique.....	8
2.4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	10
3. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD).....	11
4. La spectroscopie d'impédance.....	11
4.1. Linéarité.....	12
4.2. Stationnarité.....	12
5. La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	13
5.1. Condition expérimentale des mesures de temps de relaxation spin-réseau.....	13
5.2. Rotation à l'angle magique.....	14
6. Broyage planétaire et pressage isostatique.....	14
6.1. Broyage planétaire.....	14
6.2. Pressage isostatique.....	15
7. Granulométrie laser.....	15
8. Les phénomènes électrocinétiques <sup>[32, 33]</sup> .....	16
8.1. Les définitions des méthodes de mesures.....	16
8.2. Mesure de potentiel d'électrophorèse.....	17
8.3. Mesure de potentiel d'écoulement.....	20
<b>Annexe II: Données expérimentales</b> .....	22
1. Procédé de synthèse CP du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ .....	23
2. Affinement de Rietveld du composé $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ CP.....	24
3. Modèle de briques appliqué dans le cas du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ .....	25
4. Affinement en mode "pattern matching" du composé NLTO ( $x = 0.11$ ) CP.....	28
5. Donnée d'ajustement des diagrammes EIS en milieu non-aqueux.....	29
6. Données de la partie de mesure de l'angle de contact.....	29



## **1. Etude cristallographique**

### **1.1. Appareillage et conditions d'enregistrement**

#### **a. Diffraction de rayons X sur poudre**

Les phases cristallisées sont identifiées par DRX à l'aide d'un diffractomètre Philips MPD-PRO (mode  $\theta/\theta$ , échantillon fixe), équipé d'un détecteur X'celerator. Cet appareil est muni d'un détecteur linéaire. Deux sources sont utilisées: Cu ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ : 1.54056/1.544330 Å) ou Co ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ : 1.78901/1.79290 Å). Les diffractogrammes obtenus sont exploités par les logiciels X'Pert HighScore Plus de Philips ou EVA de Socabim, qui permettent notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques (ICDD-JCPDS) pour identifier les phases connues. Les diffractogrammes "lents" sont réalisés à l'aide, soit d'un diffractomètre Philips MPD-PRO, soit d'un diffractomètre D8 Bruker AXS (mode  $\theta/2\theta$ , échantillon mobile), muni d'un monochromateur arrière en graphite et d'un compteur à scintillation.

Deux types de diagramme DRX sont réalisés: diagrammes de "routine" et "lent". Ils sont enregistrés dans la gamme angulaire  $2\theta = 5 - 70^\circ$ , avec un pas de comptage de  $0.08^\circ$  pour les premiers et  $2\theta = 5 - 135^\circ$ , avec un pas de comptage de  $0.02^\circ$  pour les deuxièmes. La fente d'analyse est 0.15 mm. En ce qui concerne les diagrammes "lents", la poudre est toujours saupoudrée (sauf le cas de l'étude microstructurale) avec un tamis de 63  $\mu\text{m}$  sur une plaque en verre dépoli de façon à diminuer des risques d'orientation préférentielle. Pour l'appareil D8 Bruker, un temps d'acquisition de 60 h est nécessaire, tandis que pour l'appareil Philips, un temps court de 5 h est choisi, grâce au détecteur X'celerator.

#### **b. Diffraction de synchrotron**

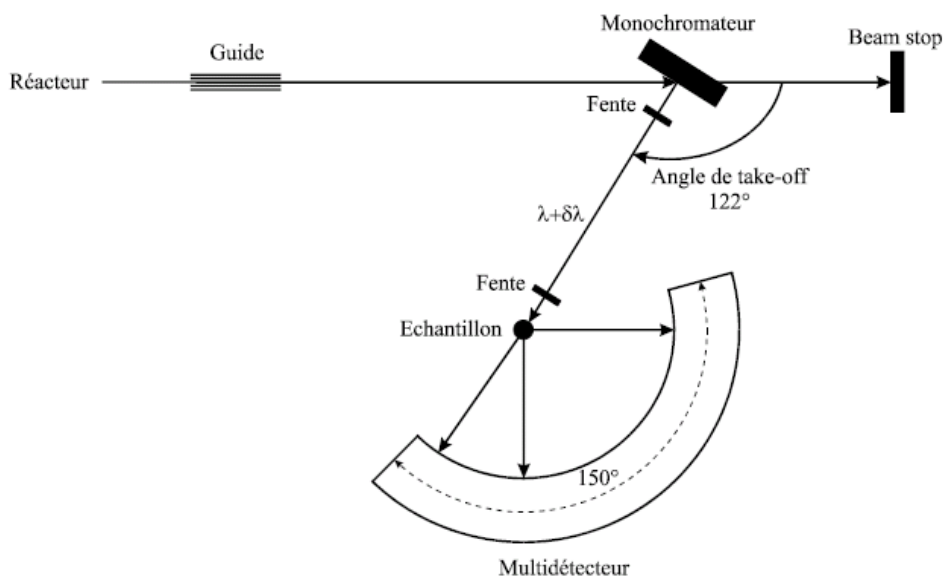
Ces expériences ont été effectuées par Dr. Francois Fauth, à l'ESRF (Grenoble). Les diffractogrammes ont été enregistrés en ligne ID31, à température ambiante, en géométrie de transmission. La longueur d'onde utilisée est de 0.33635 Å. L'échantillon est mis dans un capillaire en verre borosilicate afin d'obtenir une transmission optimale. Un ensemble analyseur Si111/Scintillateur YAP de 9 canaux balaye une gamme angulaire de  $1 - 48^\circ$  en  $2\theta$ , à une vitesse constante de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ . Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des 9 diagrammes mesurés, avec un pas effectif de  $0.002^\circ$ .

#### **c. Diffraction de neutrons**

Les expériences de diffraction neutronique sur poudre ont été effectuées sur les diffractomètres D1A et D2B du réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin (I.L.L.), à Grenoble (France).



D1A est un diffractomètre haute résolution à deux axes <sup>[1]</sup>. Il est caractérisé par un angle de take-off de 122°. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une longueur d'onde,  $\lambda$ , de  $\sim 1.909 \text{ \AA}$  (flux optimum) sélectionnée par réflexion sur le plan (115) d'un monochromateur focalisant le germanium. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ  $20 \times 30 \text{ mm}^2$ . Le compteur est constitué de 25 détecteurs <sup>3</sup>He espacés de 5°. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 25 détecteurs <sup>[2]</sup>. Un cryofurnate a été utilisé pour les expériences à haute température (25 - 400 °C).



**Figure A-I - 1.** Schéma du diffractomètre de poudre D1A (I.L.L., Grenoble).

D2B est également un diffractomètre haute résolution à deux axes <sup>[3]</sup>. Il est caractérisé par un angle de take-off de 135°. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une longueur d'onde,  $\lambda$ , de  $1.5959 \text{ \AA}$  (flux optimum) sélectionnée par réflexion sur le plan (335) d'un monochromateur focalisant le germanium. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ  $20 \times 50 \text{ mm}^2$ . Le multidétecteur courbe est constitué de 64 détecteurs <sup>3</sup>He espacés de 2.5°. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 64 détecteurs <sup>[2]</sup>.

Les quantités de poudres utilisées sont de l'ordre de 5 g. Pour l'enregistrement, l'échantillon pulvérulent est mis dans un container cylindrique de vanadium.

## 1.2. Affinements de structure par la méthode Rietveld

Avant d'effectuer un affinement de Rietveld, plusieurs étapes sont nécessaires <sup>[4, 5]</sup>:

1. Dépouillement du diffractogramme: cette étape consiste en l'estimation de la soustraction du fond continu, de la correction de  $K\alpha_2$ , s'il y en a, et de la recherche de pics de diffraction (position, intensité).

2. Indexation automatique afin de déterminer le système cristallin et des paramètres de maille. Une liste d'au moins vingt premières réflexions à bas angle, après avoir écarté les harmoniques, a été déterminée. L'indexation a été effectuée soit avec le programme Treor de Werner <sup>[6]</sup>, soit par le programme Dicvol de Louër <sup>[7]</sup>.
3. Affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de la maille cristalline. Cette étape est appelée affinement en mode "pattern matching".

### a. Principe

La méthode Rietveld consiste, en prenant en compte à la fois les intensités diffractées et le profil du diffractogramme sur poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction:

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1.1)$$

où  $w_i$  est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec  $w_i = 1/s_i^2$  ( $s_i$  étant la variance assignée à l'observation  $y_i$ );  $y_i$  est l'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$ ;  $y_{ci}$  est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$ .

Le calcul d'intensité en chaque point  $i$  de position  $2\theta_i$  sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique:

$$y_{ci}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + S \sum_K L_K F_K^2 \Omega_{iK}(2\theta - 2\theta_K) A_K P_K \quad (1.2)$$

où  $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu,  $S$  facteur d'échelle,  $L_K$  facteur de Lorentz-polarisation,  $F_K$  facteur de structure,  $\Omega_{iK}$  fonction de profil,  $A_K$  fonction d'asymétrie,  $P_K$  fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle.

L'intensité du fond continu ( $y_{bi}$ ) est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale. La fonction de forme normalisée  $\Omega_{iK}$  modélise la répartition de l'intensité autour du pic "K" à la position  $\theta_K$ . La fonction de profil la plus utilisée dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne:

$$\theta_{iK}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta) G(2\theta, H) \quad (1.3)$$

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_K} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{et} \quad G(2\theta) = \frac{2}{H_K} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right] \quad (1.4)$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe. La largeur à mi-hauteur  $H_K$  est fonction de l'angle et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci, elle conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W:

$$H_K^2 = U \tan^2 2\theta + V \tan 2\theta + W \quad (1.5)$$

La minimisation de la fonction conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans le Tableau A-I - 1. Le programme utilisé est Fullprof.

**Tableau A-I - 1.** Paramètres ajustables utilisés au cours d'un affinement de Rietveld.

Paramètres structuraux	Paramètres cristallins Positions atomiques Taux d'occupation des sites Facteurs d'agitation thermique
Paramètres de profils des raies	Facteur d'échelle Décalage à l'origine Formes des raies Largeur à mi-hauteur (U, V, W) Asymétrie des raies
Paramètres relatifs au fond continu	Polynôme de degré 5 en $2\theta$

### **b. Facteurs de reliabilité de l'affinement de Rietveld**

Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle. Les facteurs les plus couramment utilisés sont:

1. Le résidu de profil:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (1.6)$$

2. Le résidu pondéré du profil:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.7)$$

3. Le résidu de Bragg:

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k} \quad (1.8)$$

où  $I_k$  est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion  $k$  au moyen de la fonction normalisée  $\Omega_{iK}$  selon la relation:

$$I_k = \sum_i I_{kc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (1.9)$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

4. Le résidu attendu:

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (1.10)$$

où  $N$  est le nombre de points expérimentaux,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes. La valeur  $N+P+C$  représente donc le nombre de degrés de liberté.

5. La valeur du fit:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C} \quad (1.11)$$

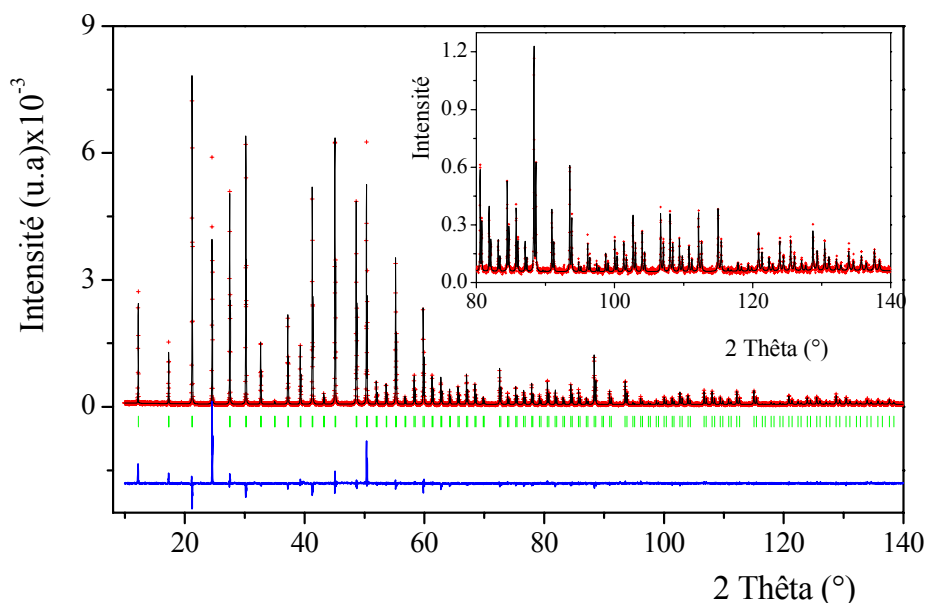
Dans le cas idéal,  $\chi^2$  devrait tendre vers 1, ce qui est rarement observé.

Dans le cas de diffraction de synchrotron, une fonction Thompson-Cox-Hastings a été utilisée pour tenir compte le profil des pics de diffraction.

### 1.3. Etude microstructurale par DRX

La détermination de la taille des grains a été effectuée sur les diffractogrammes "lents". Généralement, c'est une méthode non destructive pour l'analyse de la microstructure des matériaux, par l'intermédiaire de l'analyse de l'élargissement des pics de diffraction. Cependant, cette méthode n'est pas facilement accessible et parfois, des procédures contradictoires sont apparues dans la littérature. D'un point de vue général, l'élargissement des pics de diffraction se produit pour deux raisons principales: les effets instrumentaux et les origines physiques (pour les revues les plus courantes concernant ce thème, consulter la monographie de Snyder *et al.* [8] et celle plus récent de Mittermeijer & Scardi [9]). L'élargissement dû aux origines physiques peut ensuite être grossièrement divisé en deux: la contribution de la taille des grains, paramètres de taille, dépendant de l'ordre de diffraction et la contribution des défauts, paramètre de distorsion, indépendant de l'ordre de diffraction.

La toute première étape consiste à déterminer la contribution instrumentale [10]. Pour ce sujet, j'ai choisi un composé connu standard,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (NAC) [11] et mesuré son diagramme DRX, dans les mêmes conditions d'enregistrement que nos produits. Le choix du NAC est typique et très souvent rencontré, car ce composé possède une FWHM intrinsèque très faible, comparable à  $\text{LaB}_6$ . Un affinement de Rietveld a été effectué, à l'aide du programme X'Pert HighScore Plus [12] afin d'extraire des paramètres instrumentaux, U, V, W. La Figure A-I - 1 montre un affinement, avec le groupe d'espace  $I2_13$  [13], et les paramètres obtenus sont:  $a = 10.2545(6)$  Å;  $R_p = 10.1$  %;  $U = 0.0020(3)$ ,  $V = 0.0014(3)$  et  $W = 0.00160(8)$ .



**Figure A-I - 2.** Diffractogrammes de rayons X, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) du composé standard NAC. En inséré: zoom aux grands angles.

Une fois que les paramètres instrumentaux ont été déterminés, l'étape suivante est de déterminer la longueur du domaine de diffraction (taille des grains). J'ai d'abord utilisé l'équation de Scherrer (1.12) <sup>[14]</sup>. C'est le premier modèle, et le plus simple, pour estimer la taille des grains par DRX <sup>[15]</sup>.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1.12)$$

où  $\beta$  est la FWHM,  $\theta$  l'angle de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde X et K la constante de Scherrer dépendant de la forme des cristallites ( $K = 0.94$  pour les grains sphériques <sup>[16]</sup>). La valeur  $\beta$  est déterminée par ajustement de certains pics de Bragg, en utilisant le programme WinFit (fonction de profil de pic DRX: Pearson VII) <sup>[17]</sup>. Cependant, il semble indispensable de noter que plusieurs facteurs peuvent affecter le résultat obtenu (une erreur importante de 70 % peut être atteinte). Les facteurs, affectant l'évaluation, incluent le choix des pics de Bragg, la fonction mathématique employée pour extraire les valeurs FWHM. En outre, cette approximation de Scherrer néglige la contribution des défauts (paramètres de distorsion). Selon Zhang <sup>[18]</sup>, le choix des pics de Bragg influe fortement sur le résultat et le choix du pic le plus intense, comme généralement fait dans la littérature n'est pas le meilleur. Le choix des réflexions de même famille (des pics h00, par exemple) peut également conduire à une erreur car ceci ne fournit que la taille des grains, suivant une seule direction. Afin de réduire au minimum le rôle de ces facteurs et de limiter l'erreur, j'ai pris quelques réflexions de familles différentes pour estimer la taille de grains.

En tenant compte des limites de la méthode de Scherrer, deux types d'approches sont disponibles: les approches phénoménologiques, telles que des méthodes de largeur intégrale <sup>[19]</sup>, et les approches de Fourier <sup>[20, 21]</sup>. Dans un travail de référence récent, Balzar *et al.* <sup>[22]</sup> a comparé les trois méthodes les plus connues pour analyser la microstructure des poudres par DRX: le modèle, supposant une distribution log-normale de taille des cristallites sphériques <sup>[9, 22-24]</sup>, l'analyse de Warren-Averbach <sup>[21, 25, 26]</sup> et l'affinement de Rietveld <sup>[22, 27-30]</sup>. La dernière semble être la plus adaptée pour un échantillon arbitraire. Dans ce travail, j'ai donc choisi la méthode Rietveld pour estimer la taille et les paramètres de distorsion. Une fonction pseudo-Voigt est utilisée. La taille, L, et le paramètre des défauts, e, sont décrits ci-dessous <sup>[12]</sup>:

$$L = \left( \frac{180}{\pi} \right) \frac{\lambda}{(W - W_{std})^{0.5}} \quad \text{et} \quad e = \frac{\left[ (U - U_{std}) - (W - W_{std}) \right]^{0.5}}{\frac{1}{100} \left( \frac{180}{\pi} \right) 4(2 \ln 2)^{0.5}} \quad (1.13)$$

où U contient des informations concernant l'élargissement par des défauts et W est lié à l'élargissement par la taille; souscrit std: standard.

## **2. Méthodes microscopiques**

### **2.1. Microscopie électronique à transmission**

Microscope JEOL 2010 équipé d'un porte-objet "double-tilt" ( $\pm 30^\circ$ ), tension d'accélération de 200 kV. Piège anticontamination à l'azote liquide (améliore le vide autour de l'échantillon). Les expériences ont été effectuées par le Dr. Marie-Pierre Crosnier-Lopez (LdOF, Le Mans).

Condition expérimentale: une petite quantité de poudre est mise en solution dans de l'éthanol absolu puis soumise aux ultrasons pendant 10 minutes, afin de faciliter la dispersion des grains. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe trouée. Cette membrane favorise l'évacuation de charges et limite la dégradation éventuelle des composés.

### **2.2. Microscopie électronique à balayage**

Les mesures ont été réalisées à l'IUT, au Mans. L'appareil utilisé est un microscope Hitachi S2300. Une couche de carbone ou de platine a été déposée, sous vide, sur les échantillons pour analyser les éléments ou pour prendre les images, respectivement.

### **2.3. Etude par spectroscopie IR en condition statique**

Ces expériences ont été effectuées par le Dr. Françoise Maugé, au LCS, à Caen.

#### **a. Appareillage**

Le système utilisé (Figure A-I - 3) est composé de trois parties principales, décrites ci dessous:

- ❖ un bâti permettant le traitement des catalyseurs, l'addition de gaz et la mise sous vide. Constitué principalement de verre, il est doté de deux systèmes de pompes permettant d'obtenir une pression d'environ  $10^{-3}$  Pa ( $\sim 10^{-5}$  Torr). Des lecteurs de pression indiquent avec précision les quantités de gaz introduites.
- ❖ une cellule IR et un spectromètre. La cellule employée est reliée au bâti par un système de joint viton. Pour notre expérience, nous avons utilisé une cellule dite classique pour l'étude à température ambiante et haute température.
- ❖ un ordinateur pour l'enregistrement des spectres et leur traitement.

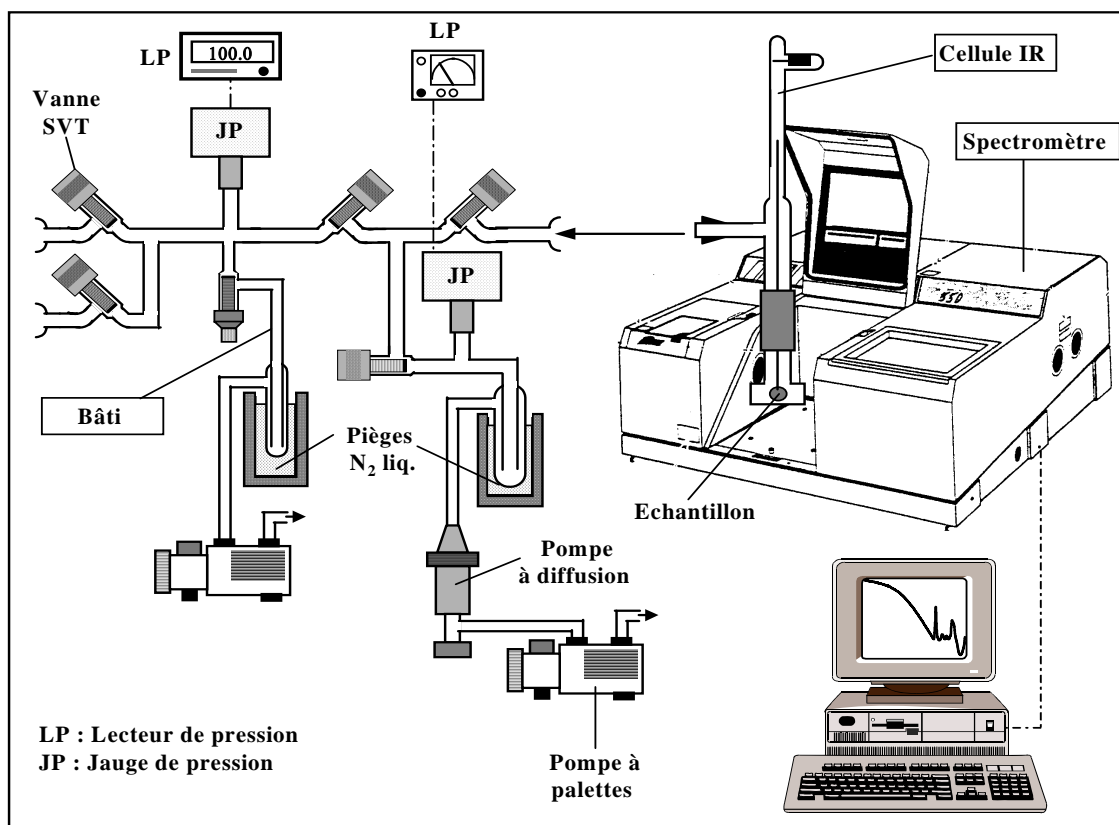


Figure A-I - 3. Schéma de l'appareillage IR statique.

### b. Protocoles opératoires

L'échantillon étudié est pressé ( $\sim 1.5 \text{ tonne.cm}^{-2}$ ) sous forme d'une pastille de  $2 \text{ cm}^2$ , de 10 à 20 mg. Cette pastille est ensuite placée sur le porte pastille et introduite dans la cellule IR. Elle subit par la suite une activation à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  sous évacuation secondaire. Après la procédure d'activation, l'échantillon est ramené à température ambiante et la cellule est isolée sous vide. Un spectre référence de l'échantillon est enregistré à la température. Celui-ci peut ensuite être soustrait aux spectres de l'échantillon enregistré après adsorption de molécules sondes, ou durant la réaction, pour obtenir le spectre des espèces adsorbées. On parle alors de spectres différences. Tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont été normalisés à une même masse de pastille. Dans ce travail, la molécule sonde est la pyridine

### c. Caractérisation de l'acidité par adsorption de pyridine

La pyridine est une molécule sonde très largement utilisée qui permet de caractériser les propriétés acides. Cette sonde informe sur la nature des sites acides: Lewis et Brønsted. La différenciation entre la nature des espèces adsorbées sur un solide peut se faire en analysant les fréquences de vibrations de cycle de la pyridine ( $\nu_{19b}$ ,  $\nu_{19a}$ ,  $\nu_{8b}$  et  $\nu_{8a}$ ).



## Annexe I: Techniques expérimentales

Le tableau ci-contre regroupe les attributions des bandes suivant le type d'interaction avec la surface. D'une manière générale, en ce qui concerne la pyridine coordonnée, le mode de vibration  $\nu_{8a}$  permet une caractérisation de la force des différents sites présents en surface.

**Tableau A-I - 2.** Attribution des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la pyridine suivant le mode d'adsorption avec la surface.

Modes de vibration	Phase liquide	physisorption	liaison-H (PyH)	Coordination (PyL)	Protonation (PyH <sup>+</sup> )
$\nu_{8a}$	1583	1580	1595	1625 – 1615	1638
$\nu_{8b}$	1577	1572	1593	1577	1620
$\nu_{19a}$	1481	1482	1490	1490	1490
$\nu_{19b}$	1436	1439	1438	1450	1545

### 2.4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Les expériences ont été réalisées à l'IMN, à Nantes. A l'origine de cette technique, il y a la découverte en 1887 de l'effet photoélectrique par Hertz et son explication en 1905 par Einstein. Les premiers spectres relevant des pics photoélectriques induits par un rayonnement X ont été obtenus en 1957 à Uppsala par l'équipe de K. Siegbahn (prix Nobel en 1981) avec un spectromètre à haute résolution. Le sigle ESCA est alors proposé pour définir les potentialités de cette nouvelle spectroscopie.

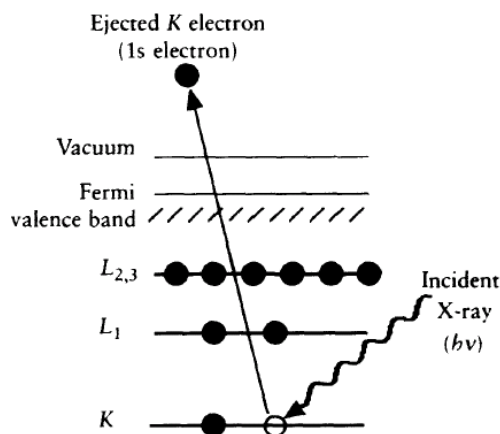


Figure A-I - 4. Illustration schématique du principe de l'XPS.

Pour obtenir un spectre "large", on balaie une large gamme d'énergie avec une constante de passe de 126 eV et un pas de 0.5 eV, tandis que pour obtenir un spectre "étroit", on utilise une constante de passe de 31.4 eV (correspondant à une résolution nominale de 0.41 eV) avec un pas de 0.1 eV. On fait subir à certains échantillons un bombardement par des ions Ar<sup>+</sup> (courant de 9  $\mu\text{A}$ ) en chambre secondaire ( $P \sim 2 \cdot 10^{-5}$  Pa) pendant 10 minutes, ceci pour éliminer d'éventuels

contaminants de la surface. Dans ces conditions, la vitesse d'abrasion est de l'ordre de quelques Angströms par minute.

### 3. Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD)

Les analyses ATG-ATD ont été réalisées à l'aide d'un appareil Thermal Analysis Instruments SDT2960. Les poudres à analyser et de référence ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sont placées dans des nacelles de platine, situées aux fléaux d'une balance équipé d'un détecteur optique. De plus, l'appareil est muni des thermocouples qui permettent de mesurer en continu la température de chaque nacelle et alors la différence de température entre les deux donne la contribution du produit seul. Les conditions expérimentales sont (sauf les cas particuliers, avec les conditions données):

- Masse des échantillons à analyser et de référence: 15 - 30 mg.
- Gamme de température: RT - 1200 °C.
- Vitesse de chauffage du four: 5 °C.min<sup>-1</sup>.
- Atmosphère: argon ou air.
- Refroidissement par ventilateur.

### 4. La spectroscopie d'impédance

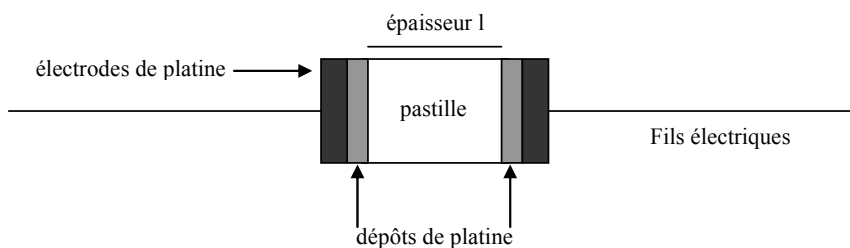
Les spectroscopies d'impédance complexe ont été mesurées en utilisant un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une Interface diélectrique 1296. Les montées en température sont effectuées à l'aide d'un four Carbolite MTF 12/38/250. Afin d'assurer un bon contact électrique, un dépôt de platine est réalisé par pulvérisation cathodique sur chaque face de la pastille. Un appareil Sputter Coater POLARON SC7620 (5 minutes, 17 mA) permet de déposer le platine sur la surface des pastilles. Les mesures de l'épaisseur  $l$  et de diamètre  $d$  des pastilles sont effectuées par l'instrument Digimatic Caliper MITUTOYO 100-123U (CD15B).

Les expériences ont été menées sous azote sec dans la gamme de fréquence de  $10^7$  à 1 Hz. Deux électrodes en Pt sont utilisées comme électrodes bloquantes aux ions. La conductivité est déterminée à partir de la résistance  $R$  du matériau et du facteur de forme ( $f$ ) de la pastille, suivante la relation:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times f = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad (1.14)$$

où  $l$  est l'épaisseur de la pastille cylindrique et  $S$  longueur.

Le montage de l'expérience est présenté dans la Figure A-I - 5. La cellule est placée dans un four pour les mesures à hautes températures. Avant d'effectuer les expériences, ce four est étalonné.



**Figure A-I - 5.** Description schématique de la cellule.

Pour que le diagramme obtenu soit bien un spectre d'impédance, il est nécessaire que le système étudié soit linéaire. Il est également nécessaire que ce système soit stationnaire. Ces deux conditions doivent impérativement être vérifiées avant toute mesure. On constate que le système est linéaire dans l'intervalle de tension de 0.1 à 2.0 V. Dans le cas d'une montée de 25 °C de la température, le système devient stationnaire après 40 minutes environ. A partir de ces résultats, on choisit une tension alternative de 300 mV (r.m.s) et un temps d'attente de 45 minutes pour une montée de 25 °C en température.

#### 4.1. Linéarité

Un système est linéaire si la réponse du courant  $I(t)$  à une perturbation de potentiel  $U(t)$  est déterminée par une équation différentielle linéaire:

$$b_0 \frac{d^m I}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} I}{dt^{m-1}} + \dots + b_m I = a_0 \frac{d^n U}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} U}{dt^{n-1}} + \dots + a_n U \quad (1.15)$$

Si la perturbation  $U(t)$  est sinusoïdale:  $U(t) = U_m \times \sin(\omega t)$ , alors la réponse  $I(t)$  du système linéaire doit être aussi une sinusoïdale:  $I(t) = I_m \times \sin(\omega t + \varphi)$ . Autrement dit, si on double l'amplitude du signal d'entrée, le courant mesuré doit être doublé aussi. Expérimentalement, pour vérifier si le système est linéaire, on applique des tensions de différentes amplitudes et on le vérifie sur les spectres d'impédance obtenus. L'obtention de spectres semblables (même impédance  $Z$ ) montre que le système étudié est linéaire. Il faut noter que cette condition de linéarité n'est vérifiée en électrochimie que si le signal d'entrée est de faible amplitude.

#### 4.2. Stationnarité

Une élévation de température produit généralement une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il faut attendre un temps de délai  $t$  pour que le système soit stationnaire. Ce temps  $t$  dépend de chaque matériau conducteur. Pour cela, avant de déterminer la conduction totale d'un système électrochimique, il faut toujours déterminer ce temps  $t$ . Expérimentalement, on mesure l'impédance du système en fonction du temps pour une

augmentation définie de température. A partir des résultats obtenus, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de la valeur de ce temps.

## 5. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

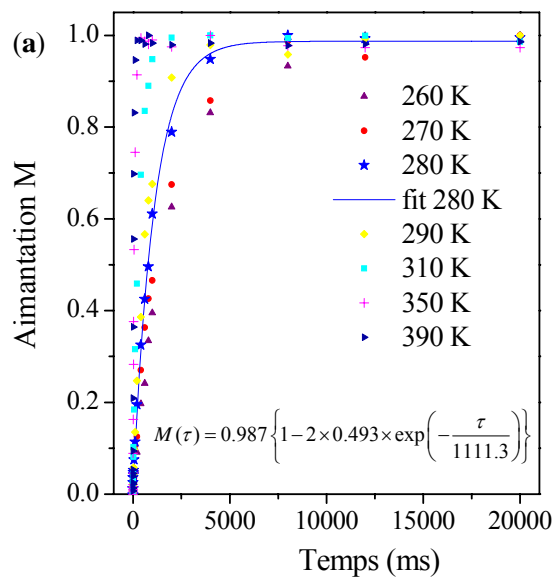
### 5.1. Condition expérimentale des mesures de temps de relaxation spin-réseau

Les expériences RMN du lithium ont été réalisées à la fréquence de résonance  $\nu_0 = 116.589$  MHz, dans un champ  $B_0 = 7$  Tesla. L'échantillon sous forme d'une pastille de 5 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, est fixé sur un support en Altuglas et placé au centre de la bobine d'une sonde. Les mesures de RMN sont effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE-300. Les mesures ont été réalisées par le Professeur Joël Emery, au LPEC, au Mans.

Pour la mesure de  $T_1$ , nous avons utilisé la méthode de saturation<sup>[31]</sup>. L'intérêt est qu'il n'est nul besoin de connaître l'ordre de grandeur du  $T_1$  ou du  $t_{90}$ . L'amplitude du signal mesuré varie de façon suivante:

$$M(\tau) = M_0 \left\{ 1 - 2\alpha \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right\} \quad (1.16)$$

où:  $M_0$  représente la magnétisation à l'équilibre,  $\alpha$  est un paramètre, proche de  $\frac{1}{2}$ ,  $\tau$  est le temps. La mesure expérimentale donne l'aimantation  $M$  en fonction du temps  $\tau$ , pour chaque température. Le traitement des courbes d'aimantation -  $\tau$ , à l'aide du programme Sigma Plot, en utilisant l'équation (1.16) permet d'obtenir la valeur de  $T_1$ .



**Figure A-I - 6.** Courbes d'aimantation de mesures du  $T_1$

Pour la mesure de temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant, l'amplitude de l'aimantation est représentée par:

$$M = M_0 \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}}\right) \quad (1.17)$$

Expérimentalement, au cours de la mesure de  $T_{1\rho}$ , le verrouillage de l'aimantation est assuré par un champ RF d'amplitude  $\nu_1 \approx 62.5$  kHz. Pour chaque température, on constate clairement qu'il existe deux valeurs de  $T_{1\rho}$ . La Figure A-I - 6 nous montre une vue du traitement du résultat mesuré de l'aimantation en fonction du temps.

## 5.2. Rotation à l'angle magique

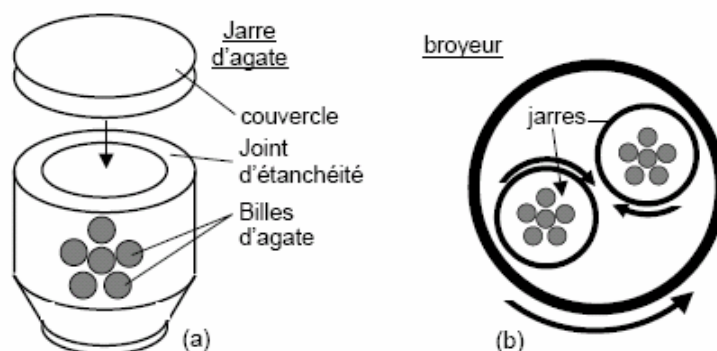
L'échantillon sous forme de poudre (ou de très petits morceaux) est introduit dans un rotor équipé d'ailettes. Ce rotor est ensuite inséré dans une sonde CP MAS et mis en rotation.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de  $54.74^\circ$  (angle magique) par rapport à la direction du champ  $\vec{B}_0$ , permet de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire.

## 6. Broyage planétaire et pressage isostatique

### 6.1. Broyage planétaire

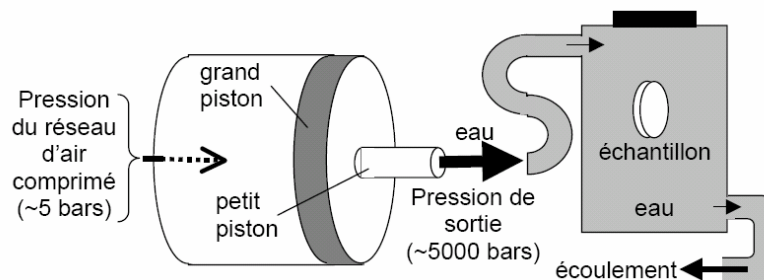
Une jarre d'oxyde de zirconium, contenant 6 billes d'oxyde de zirconium, est représentée sur la Figure A-I - 7a, et la disposition de deux jarres identiques dans le broyeur sur la Figure A-I - 7b. Le plateau portant les deux jarres tourne dans un sens alors que les jarres tournent dans l'autre sens. Le broyeur est commandé par ordinateur, ce qui permet de créer des séquences de broyage et de pauses successives pour éviter l'échauffement, et de manière générale, de contrôler tous les paramètres du broyage. La réduction des tailles de grains des poudres est obtenue par l'action mécanique du frottement entre l'appareillage (jarre + billes) et les grains de la poudre.



**Figure A-I - 7.** Système de broyage planétaire FRITSCH planetary micromill pulverisette 7.

## 6.2. Pressage isostatique

Pour ces expériences, les échantillons céramiques sont placés dans un ballon de boudruche vidé de l'air et insérées dans le compartiment de la presse isostatique à eau (TOP INDUSTRIE, Figure A-I - 8)



**Figure A-I - 8.** Schéma de fonctionnement de la presse isostatique TOP INDUSTRIE.

La presse isostatique exploite la relation  $P = F/S$ , où  $P$  est la pression,  $S$  est la surface sur laquelle la force  $F$  est exercée. En exerçant une pression relativement faible (5 bars) sur une grande surface (grand piston), et en la transmettant à une petite surface (petit piston), on arrive à créer une forte pression (aux alentours de 5000 bars ou 500 MPa) qui sert à compresser l'eau dans une chambre très résistante dans laquelle se trouve l'échantillon.

## 7. Granulométrie laser

Les expériences ont été réalisées à l'IUT, au Mans. Cette technique permet de déterminer la distribution de taille des particules. L'appareil est un Beckman-Coulter LS 230. Il utilise un rayon laser de 750 nm et il est équipé de 126 détecteurs placés à une gamme des angles jusqu'à 35° avec le rayon laser. La diffraction de laser (Fraunhofer) est employée pour mesurer des particules de taille variant de 2 mm à 0.4  $\mu\text{m}$ . La théorie de Fraunhofer se fonde sur le fait que quand la lumière d'un laser rencontre une particule, une partie d'elle est diffractée. La quantité de diffraction dépend de la taille de la particule. Plus la particule est petite, plus l'angle maximum de la diffraction est grand. Ainsi, particules de différentes tailles produisent des diagrammes de diffraction caractéristiques. Une deuxième unité, mesurant la dimension particulaire jusqu'à 0.04  $\mu\text{m}$ , utilise une technique de PIDS (Polarizations Intensity Differential Scatter). Elle est également basée sur la diffraction de laser, mais mesure seulement aux grands angles par rapport au faisceau incident. En utilisant six détecteurs et une source lumineuse de tungstène, l'unité PIDS compare l'intensité du faisceau dispersé à deux angles de polarisation, à trois longueurs d'onde différentes (450, 600, 900 nm), ce qui permet des mesures dans la gamme 0.04 - 2000  $\mu\text{m}$ . Afin de séparer les agrégats "mous", un ultrason in-situ (20 W, pendant 60 s) a été employé avant la mesure de la taille des particules.

## **8. Les phénomènes électrocinétiques** <sup>[32, 33]</sup>

### **8.1. Les définitions des méthodes de mesures**

#### **a. Electrophorèse**

Lorsqu'une phase se compose d'un liquide ou d'un gaz dans lequel une deuxième phase (respectivement solide ou liquide) est mise en suspension, on peut alors induire le déplacement électrophorétique des particules en appliquant un champ électrique à travers le système. La mesure de la vitesse (ou mobilité électrophorétique) des particules sous ce champ électrique donne des informations sur la charge électrique nette résiduelle ou sur le potentiel par rapport à la solution. L'électrophorèse est probablement la technique la plus utilisée pour l'étude des propriétés électrocinétiques des colloïdes.

#### **b. Electro-osmose**

On appelle électro-osmose le phénomène inverse à l'électrophorèse. La phase solide reste stationnaire et le mouvement de la phase liquide est induit par l'application d'un champ électrique. Le solide est sous forme de capillaire ou de bouchon poreux rempli de liquide. Le champ appliqué agit sur les charges dans le liquide (habituellement les ions), et en se déplaçant elles entraînent le liquide. La mesure de la vitesse ou du volume de liquide transporté fournit des informations sur la charge ou le potentiel au plan de coupure c'est à dire le potentiel zêta. L'électro-osmose est couramment utilisée sur des surfaces comme les membranes <sup>[34]</sup>, les milieux fibreux <sup>[35]</sup> ou les capillaires <sup>[36]</sup>.

#### **c. Potentiel d'écoulement**

Plutôt que d'imposer un champ électrique au liquide pour le déplacer, il est envisageable d'appliquer un gradient de pression afin de forcer le déplacement du liquide à travers une colonne. Le nuage ionique est transporté par le liquide et cette accumulation des charges crée un champ électrique (courant de convection). Par conduction ionique dans le liquide il se crée en retour un courant électrique opposé à l'écoulement de liquide. Un état d'équilibre est rapidement établi, et la différence de potentiel mesurée à travers le capillaire ou le bouchon est appelé le potentiel d'écoulement. La relation liant la pression appliquée et la différence de potentiel résultante permet de déterminer le potentiel zêta. La technique du potentiel d'écoulement est employée pour l'étude des surfaces de géométries très variées : plaques <sup>[37]</sup>, membranes <sup>[38]</sup>, bouchon poreux <sup>[39, 40]</sup>. La comparaison entre la technique de la micro-électrophorèse et celle du potentiel d'écoulement conduit généralement à de bonnes corrélations <sup>[41]</sup>.

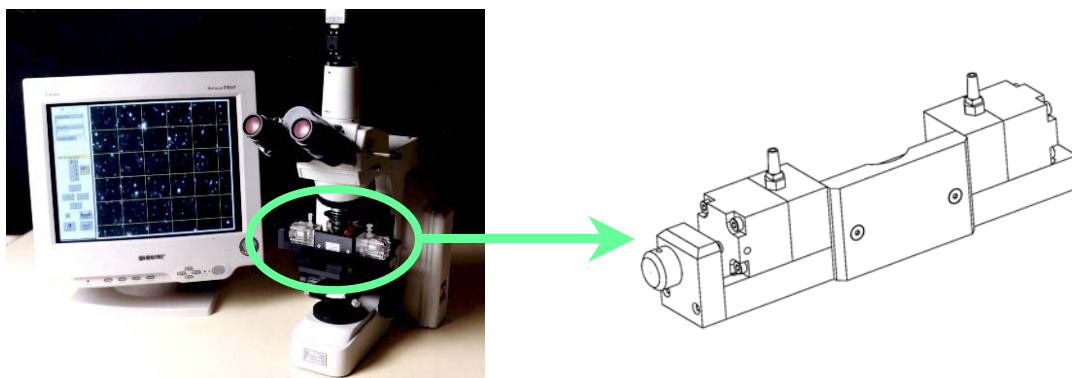
#### **d. Potentiel de Sédimentation**

Lorsque des particules colloïdales chargées sédimentent dans un fluide par effet de la gravité ou dans un champ centrifuge, une différence de potentiel est produite. Ce phénomène est appelé potentiel de sédimentation. Puisque chaque particule est habituellement entourée par un nuage ionique de charge opposée à celle de la particule, on pourrait penser que ce mouvement ne provoque pas de différence de potentiel. Cependant, lors du déplacement, le nuage ionique se désolidarise de la particule, et le flux de charges établit à chaque fois une nouvelle atmosphère chargée. Les particules négatives installent un champ négatif dans la direction de leur mouvement, et l'état de quasi-équilibre est engendré par un mouvement de retour (refoulement) des cations.

## 8.2. Mesure de potentiel d'électrophorèse

### a. Appareillage

Les expériences ont été réalisées au LEM, à Nancy. Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées sur le Zêtaphorémètre III de la société SEPHY-CAD Instrumentations. L'appareil consiste en un microscope optique muni d'un laser et surmonté d'une caméra vidéo (Figure A-I - 9).



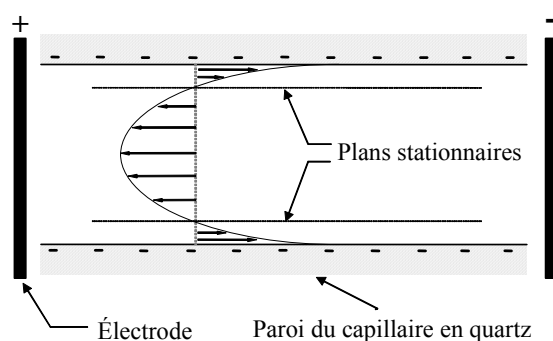
**Figure A-I - 9.** Photographie du zêtaphorémètre et schéma de la cellule de mesure.

Sur la platine du microscope est disposée la cellule de mesure dans laquelle est placée la suspension colloïdale à analyser. Le zêtaphorémètre III utilise une cellule en quartz Suprasil de dimensions 2 x 5 x 7.5 mm. Le tube capillaire comporte à chacune de ses extrémités une cuve contenant une électrode hémisphérique de cuivre recouverte d'un film de palladium. Sans compter les volumes morts de la seringue et des tubes, le volume nécessaire pour la cellule est de l'ordre de 6 ml. Dans le capillaire, les particules sont éclairées à 90° par un laser HeNe 2 mV. Elles sont ensuite mises en mouvement par l'application d'un champ électrique. Une caméra CCD (Mintron) transmet à l'ordinateur les images des taches de diffusion des particules. Leur vitesse de déplacement est déterminée par analyse d'images des clichés instantanés pris lors du mouvement des particules.



## **b. Plans stationnaires et électro-osmose**

La vitesse de migration est généralement mesurée dans un capillaire en quartz. L'un des problèmes inhérents à cette technique est le phénomène d'électro-osmose. Les parois de la cellule portent une charge propre (négative dans le cas présent) et l'application du champ électrique provoque le mouvement du fluide à proximité de ces parois. Dans une cellule fermée, il en résulte un retour du fluide dans l'autre sens et au milieu de la cellule. Pour le fluide, le profil des vitesses résultant prend alors la forme d'une parabole. Il existe 2 plans dans la cellule pour lesquels la vitesse du flux osmotique s'annule<sup>[42]</sup>. Ce sont les plans dits stationnaires au niveau desquels le profil des vitesses n'est plus influencé par les parois (Figure A-I - 10). Leur position dépend de la géométrie du capillaire et des propriétés électriques et chimiques des matériaux<sup>[43]</sup>. La mesure de la mobilité électrophorétique est généralement faite au niveau de l'un ou l'autre de ces plans.



**Figure A-I - 10.** Illustration du phénomène d'électro-osmose: Profil de vitesse du liquide dans la cellule de mesure.

Étant donné le profil de vitesse à l'intérieur de la cellule (Figure A-I - 10), ce réglage est d'une importance capitale pour les mesures, notamment lorsque des particules se collent sur les parois. Pour les suspensions qui donnent des profils symétriques à savoir quand il n'y a pas de sédimentation des particules au fond de la cellule, la mobilité peut être déterminée par une seule mesure sur le plan stationnaire supérieur (ou le plan stationnaire inférieur). L'asymétrie d'un profil est liée à l'adhésion des particules sur les murs de la cellule en raison des attractions électrostatiques, aux effets de la gravité ou à la différence chimique ou structurale des parois<sup>[43]</sup>. Les plans stationnaires existent aussi dans les cas asymétriques, mais leurs positions ne sont pas équivalentes. Il est alors préférable de dresser le profil de mobilité complet<sup>[44]</sup>. Dans ce travail, la mobilité électrophorétique des particules est évaluée au plan stationnaire supérieur.

## **c. Conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta**

Dans le cas présent, le résultat brut de la mesure est la mobilité électrophorétique. Avec cet appareil et cette technique, elle est obtenue en faisant le rapport entre la moyenne des vitesses électrophorétiques des particules et le champ électrique appliqué au niveau des électrodes. Pour

le calcul du potentiel zêta, les approches les plus classiques sont les suivantes: Von Smoluchowski <sup>[45]</sup>, Hückel <sup>[46]</sup>, Henry <sup>[47]</sup> et O'Brien <sup>[48]</sup> (Tableau A-I - 3). L'appareil Zêtaphorémètre III utilise la fonction de Henry  $f_1$  <sup>[49]</sup>.

**Tableau A-I - 3.** Formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

Approche	Formule
Von Smoluchowski	$\mu = (4\pi\epsilon_o) \frac{D\zeta}{4\pi\eta} = \frac{\epsilon\zeta}{\eta}$
Hückel	$\mu = (4\pi\epsilon_o) \frac{D\zeta}{6\pi\eta} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta}$
Henry	$\mu = (4\pi\epsilon_o) \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f_1(\kappa a) = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a)$
O'Brien	Tracé de $E = \frac{6\pi\eta e}{\epsilon kT} \mu$ en fonction de $y = \frac{e\zeta}{kT}$

#### d. Mode opératoire pour la mesure

Trois étalonnages préalables sont nécessaires: le calibrage de la température, de la conductivité ainsi que le positionnement du plan stationnaire supérieur. Pour le Zêtaphorémètre III, les plans stationnaires sont les plans de focalisation du microscope. La position du plan stationnaire supérieur est déterminée à partir de la localisation de la paroi supérieure de la cellule <sup>[42]</sup>. La suspension à étudier est injectée dans la cellule par l'une des extrémités via une seringue et des tubes en Tygon (R3603). La tension appliquée est de 80 V. L'application d'une tension trop élevée risquerait de créer, par effet Joule, des turbulences néfastes pour la mesure. L'appareil réalise ensuite une série de clichés toutes les 0.5 secondes (10 mesures dans un sens, inversion du champ électrique, puis 10 mesures dans l'autre sens). La reconstitution des trajectoires par le logiciel d'analyse d'images permet ensuite le calcul de la mobilité électrophorétique des particules à partir de la norme du vecteur vitesse. On effectue alors une sélection des points expérimentaux qui consiste à éliminer les trajectoires aberrantes liées aux erreurs de l'analyse d'images (problèmes de résolution du microscope ou de particules incohérentes). Environ 80% des 200 à 300 trajectoires calculées sont conservées. Cette sélection permet de maintenir une certaine cohérence des résultats. Le logiciel calcule ensuite la mobilité moyenne des particules.

#### e. Remarque dans la préparation des suspensions

Des tests sur l'influence du rapport solide/liquide ont montré que le potentiel zêta est indépendant de la quantité de solide <sup>[44]</sup>. Cependant la mesure par analyse d'images impose un nombre optimal de particules analysées. Or, la valeur du potentiel zêta détermine l'état de dispersion des particules et la stabilité du colloïde dans la mesure où ce potentiel zêta est directement à l'origine des répulsions ou des attirances des particules entre elles. À l'approche du PIE (Point Isoélectrique = pH où le potentiel zêta s'annule) ou à force ionique élevée, celles-ci

ont tendance à s'agréger et le nombre d'objets analysés (particules + agrégats) chute très fortement. Les rapports solide/liquide ont donc été déterminés de manière à avoir suffisamment de particules pour une statistique satisfaisante, sans atteindre les limites de calcul de l'appareil.

#### **f. Préparation des solutions**

Les solutions de support ( $\text{KNO}_3$ ) sont préparées à partir d'eau MilliQ (conductivité de 18  $\text{M}\Omega$ ) et du sel utilisé ( $\text{KNO}_3$  Aldrich). Le pH est ajusté avec l'acide  $\text{HNO}_3$  (Prolabo) ou la base  $\text{KOH}$  (Prolabo).

Afin de considérer que les résultats ont été obtenus à force ionique constante, les intervalles de pH ont été limités aux valeurs représentées dans le Tableau A-I - 4. Ainsi, à chaque force ionique correspondent un pH minimum et un pH maximum.

**Tableau A-I - 4.** Limites des intervalles de pH pour lesquels la force ionique reste quasi-constante.

<b>Concentration de l'électrolyte 1:1</b>	<b>Limites de pH</b>
$10^{-2}$ M	<b>3 &lt; pH &lt; 11</b>
$10^{-3}$ M	<b>4 &lt; pH &lt; 10</b>
$10^{-4}$ M	<b>4.5 &lt; pH &lt; 9.5</b>

### **8.3. Mesure de potentiel d'écoulement**

#### **a. Appareillage**

Les expériences ont été réalisées au LEM, à Nancy. Les mesures de potentiel d'écoulement ont été réalisées sur le ZêtaCAD de la société CAD Instrument. Les échantillons sont remplis dans la cellule de mesure (tube en Pyrex de 1.5 cm de diamètre et de 5 cm de longueur) de façon à assurer une compacité nécessaire. A deux extrémités de cette cellule, deux électrodes  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  sont fixées pour mesurer la ddp. Dans chaque mesure, l'électrolyte est pompé d'une cuve à une autre en utilisant de l'azote comprimé. La pression appliquée (P, mbar) et la ddp (E, mV) sont mesurées en fonction du temps. Le potentiel d'écoulement ( $\zeta$ , mV) est déterminé à partir de la pente  $E = f(P)$  suivant la relation Helmholtz-Smoluchowsky<sup>[32]</sup>:

$$\frac{E}{P} = \zeta \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi\eta\lambda} \quad (1.18)$$

où  $\varepsilon$  est le constant diélectrique,  $\eta$  est le coefficient de viscosité et  $\lambda$  représente la conductivité de la solution.

## **b. Mode opératoire pour la mesure**

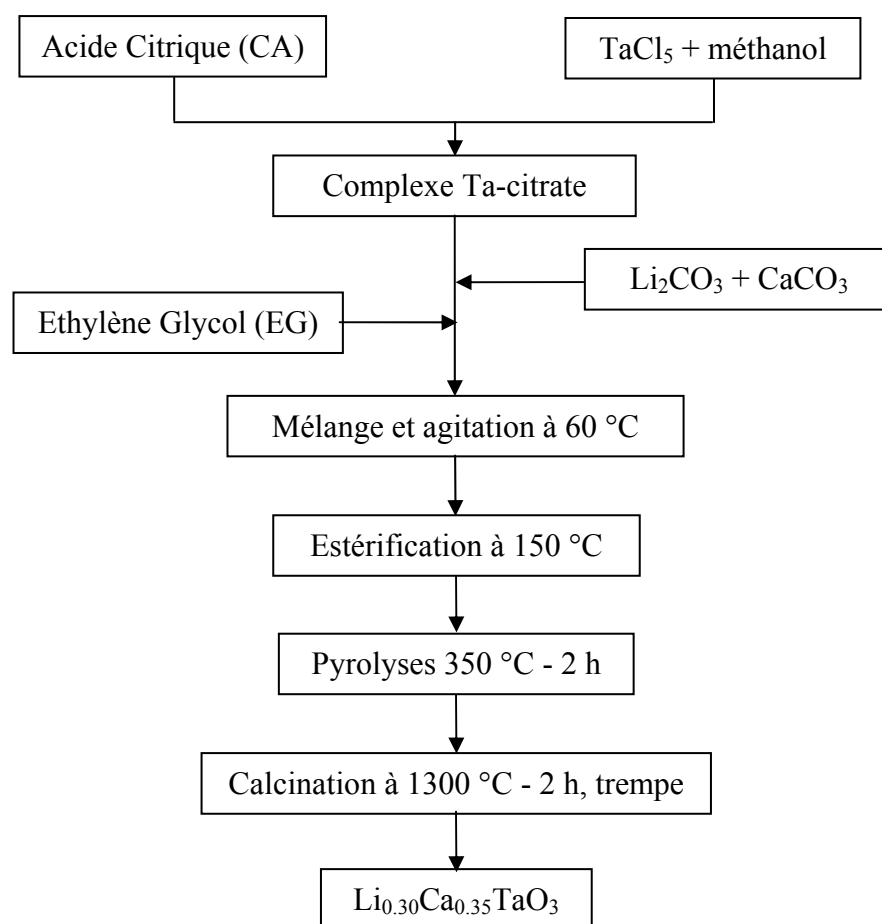
L'appareil change le sens de circulation de l'électrolyte au bout d'une minute ou quand le niveau de liquide dans des cuves touche le maximum. Environ 200-300 points expérimentaux sont requis pour une bonne accumulation. En raison de faibles quantités d'échantillons, la pression appliquée est limitée à 55 mbar environ. Dans ces conditions, les courbes  $E = f(P)$  obtenues sont suffisamment exploitables.

L'appareil permet de mesurer simultanément les valeurs E et P en fonction du temps. En plus, la conductivité et le pH sont mesurés à la fin de chaque expérience. Ces résultats nous permettent de calculer le potentiel zêta (équation (1.18)).



## 1. Procédé de synthèse CP du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$

Pour la synthèse d'1 g de produit, 1.4617 g de  $\text{TaCl}_5$  a été dissous dans 21 mL de méthanol. Un large excès de CA (19.2 g) a été ajouté pour former des chélates Ta-citrate. Cette étape a été effectuée dans une boîte à gants, atmosphère d'argon, afin d'éviter l'hydrolyse de  $\text{TaCl}_5$ . Après dissolution complète, la solution est sortie en air, et ensuite, les poudres de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  ont été ajoutées. La solution est toujours transparente. Le mélange est agité pendant 1 h.



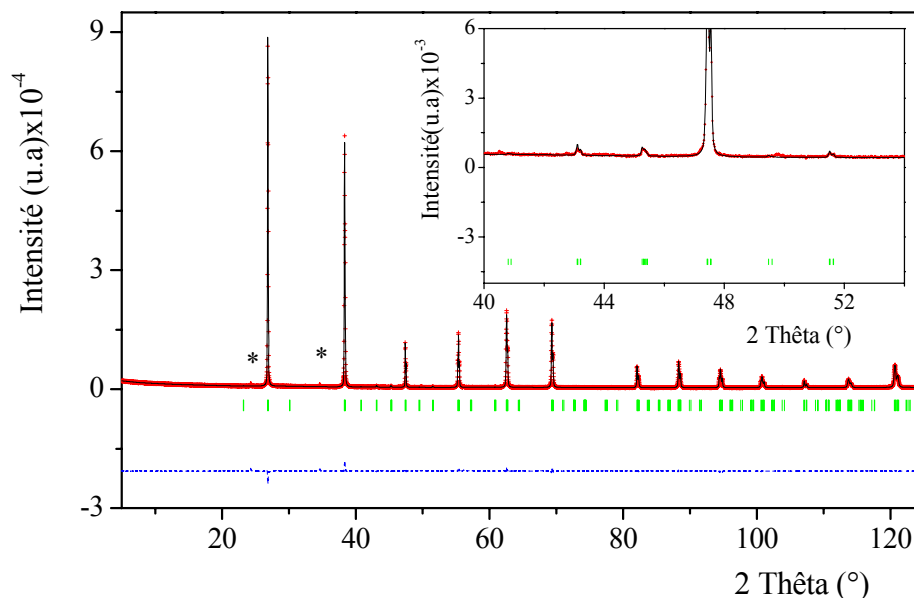
**Figure A-II - 1.** Illustration schématique de la synthèse CP du composé  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ .

Ensuite, EG, avec rapport molaire EG/CA = 4/1, est additionné à la solution ci-dessus. Ce rapport assure un grand excès des groupes hydroxyles pour favoriser la formation des oligomères à faible masse moléculaire. Le mélange est agité magnétiquement et la température est montée graduellement jusqu'à 150 °C (sur une plaque chauffante), pour l'estérification entre les groupes hydroxyles d'EG et les groupes d'acide carboxylique de CA, puis pour la polymérisation des polyesters. La viscosité de la solution augmente au fur et à mesure. Avec l'évaporation de l'eau, un gel est formé. Finalement, un précurseur noir de polymère est alors formé. On peut supposer que le précurseur polymérique contient des cations de lithium, de calcium et de tantale répartis, de façon homogène, dans la matrice de polymère. Cette configuration favorise, à la basse température, la synthèse de l'oxyde pur. La pyrolyse du polymère est effectuée à 350 °C, dans un

four, sous air, produisant une poudre noire, appelée ci-après "précurseur final". La couleur noire indique que la poudre contient des espèces carbonées.

## 2. Affinement de Rietveld du composé $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$ CP

L'affinement de Rietveld a été effectué afin de vérifier la phase obtenue.



**Figure A-II - 2.** Diffractogrammes de rayons, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) de  $[\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}]\text{TiO}_3$  ( $x = 0.15$ ), synthétisé par la méthode CP à 1300 °C, pendant 2 h et trempe. (\*): raies  $K_\beta$  of Co.

**Tableau A-II - 1.** Positions cristallographiques et paramètres thermiques du  $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  <sup>(a)</sup>.

Atom	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	sof
Ca	4c	0.514(4)	¼	0.481(6)	0.26(6)	0.35
Ta	4b	0	0	½	0.62(3)	1
O <sub>1</sub>	4c	0.481(5)	½	0.028(4)	2.7(4)	1
O <sub>2</sub>	8d	0.305(4)	0.0428(9)	0.696(4)	2.7(4)	1

(a) S.g. Pnma (N° 62),  $a = 5.4427(6) \text{ Å}$ ,  $b = 7.7110(3) \text{ Å}$ ,  $c = 5.4456(6) \text{ Å}$ ;  $U = 0.011(1)$ ,  $V = -0.002(1)$ ,  $W = 0.004(2)$ ; no. de réflexions = 270, no. de paramètres affinés = 22;  $R_p = 7.28$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.35$ ,  $R_{\text{exp}} = 4.68$ ,  $\chi^2 = 2.47$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 3.78$ ,  $R_F = 5.54$ .

### 3. Modèle de briques appliqué dans le cas du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$

Cette partie est représentée en anglais.

Figure A-II - 3 shows a schematic view of the ceramic, drawn with the brick layer model assumption, with cubic grains of an average size  $d_g = 0.2 \mu\text{m}$  and cubic aggregates, made of  $n^3$  grains, of an average size of  $20 \mu\text{m}$ . We can assume that  $m^3$  aggregates are present in the pellet. According to this scheme, two types of barriers are present, one, of thickness  $e_1$ , between the grains and another one, of thickness  $e_2$ , between the aggregates.

The form factor of the pellet  $(S/L)_{\text{pellet}}$  is then given by:

$$\left(\frac{S}{L}\right)_{\text{pellet}} = mn(d_g + e_1 + \frac{e_2}{n}) \quad (2.1)$$

As previously mentioned, we can easily assumed that  $e_1 < d_g$ ,  $e_1$  being obviously smaller than  $e_2/n$ . Therefore the form factor of the pellet can be approximated to:  $\left(\frac{S}{L}\right)_{\text{pellet}} = mnd_g$

According to the brick layer model, the total resistance and capacitance of the pellet due to the grains are:

$$R_g = \frac{1}{\sigma_g} \frac{1}{mnd_g} \quad (2.2) \quad \text{and} \quad C_g = \varepsilon_{\text{bulk}}^r \varepsilon_0 mnd_g \quad (2.3)$$

The total resistance and capacitance of the pellet due to the grain boundary between the grains are:

$$R_{(\text{gb})1} = \frac{1}{\sigma_{(\text{gb})1}} \frac{e_1}{mn(d_g)^2} \quad (2.4) \quad \text{and} \quad C_{(\text{gb})1} = \varepsilon_{(\text{gb})1}^r \varepsilon_0 \frac{mn(d_g)^2}{e_1} \quad (2.5)$$

and the corresponding total resistance and capacitance of the pellet due to the grain boundary between the aggregates are given by:

$$R_{(\text{gb})2} = \frac{1}{\sigma_{(\text{gb})2}} \frac{e_2}{mn^2(d_g + e_1)^2} \quad (2.6) \quad \text{and} \quad C_{(\text{gb})2} = \varepsilon_{(\text{gb})2}^r \varepsilon_0 \frac{mn^2(d_g + e_1)^2}{e_2} \quad (2.7)$$



Annexe II: Données expérimentales

According to the relationships (2.5) and (2.7), it can be shown that  $C_{(gb)2} > C_{(gb)1}$ , therefore the Mf capacitance can be ascribed to the grain boundary between the grains,  $C_{(gb)1}$ , and the Lf capacitance to the grain boundary between the aggregates,  $C_{(gb)2}$ . Furthermore,  $C_g$  is of the same order of magnitude than  $C_{(gb)1}$ . Since the grain boundary thickness  $e_1$  is smaller than the grain size  $d_g$  and according to the relationships (2.3) and (2.5), the permittivity of the grain boundary between the grains is much smaller than the bulk one and can be approximated by the following relationship:

$$\varepsilon_{(gb)1}^r \approx \varepsilon_{bulk}^r \frac{e_1}{d_g} \quad (2.8)$$

Because  $\omega_0 = (RC)^{-1}$  a relationship exists between the permittivity and the electrical conductivity of a particular medium:

$$\sigma_i = \varepsilon_i^r \varepsilon_0 (2\pi f_0^i) \quad (2.9)$$

where  $\sigma_i$  is the conductivity of the phase  $i$ ,  $\varepsilon_i^r$  its permittivity,  $\varepsilon_0$  the free space permittivity and  $(2\pi f_0^i)$  the angular relaxation frequency. Therefore, the conductivity of grain boundary 1,  $\sigma_{(gb)1}$ , can be obtained by using the relationships (2.3), (2.4) and (2.5):

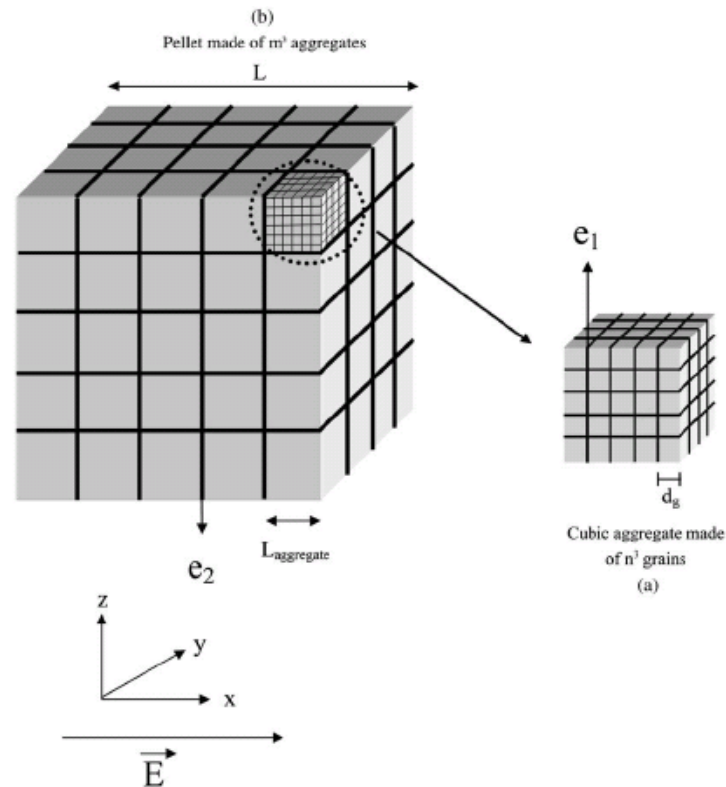
$$\sigma_{(gb)1} = \varepsilon_{bulk}^r \left[ \frac{e_1}{d_g} \frac{C_{(gb)1}}{C_g} \right] \varepsilon_0 (2\pi f_0^{Mf}) \quad (2.10)$$

Because the term into brackets is not equal to unity, it is not possible to assume that the permittivity of the grain boundary is the same as the one of the bulk oxide. Microstructural information are then necessary to determine the true grain boundary conductivity. In the same manner, the grain boundary conductivity between the aggregates,  $\sigma_{(gb)2}$  can be determined with relationships (2.6) and (2.7):

$$\sigma_{(gb)2} = \varepsilon_{bulk}^r \left[ \frac{e_1}{L_{agg}} \frac{C_{(gb)2}}{C_{(gb)1}} \right] \varepsilon_0 (2\pi f_0^{Lf}) \quad (2.11)$$

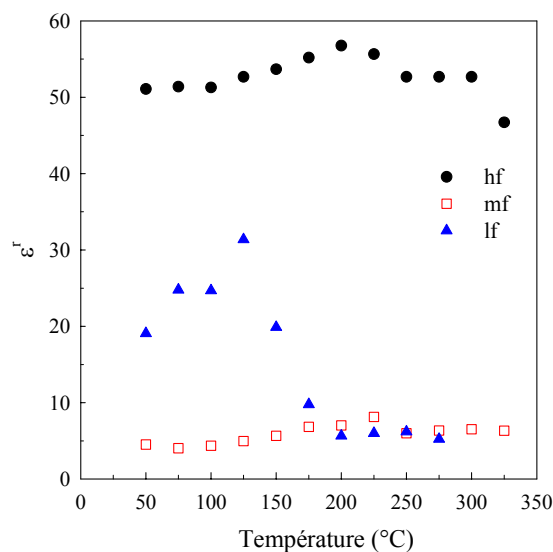
The permittivity and the dc-conductivity of the grain boundaries can than be calculated from the values of the capacitances and the characteristic frequencies  $f_0$ . Figure A-II - 4 shows the plot of the permittivity of the bulk and grain boundaries, obtained from (2.10) and (2.11), as a function of temperature. It is observed that the permittivity of the grain boundaries is smaller than the bulk one, indicating that grain boundaries are slightly different in nature than the bulk

material. It can be postulated that some  $\text{Li}^+$  mobile ions may be missing from these grain boundaries. Consequently, the grain boundary dc-conductivity is smaller than the bulk dc-conductivity, indicating that the grain boundaries formed barriers to the ionic motion, as already suggested by the impedance diagrams.



**Figure A-II - 3.** A schematic view of the ceramic drawn with the brick layer model assumption.

We assume that the electrodes are deposited in the  $(y,z)$  plane..



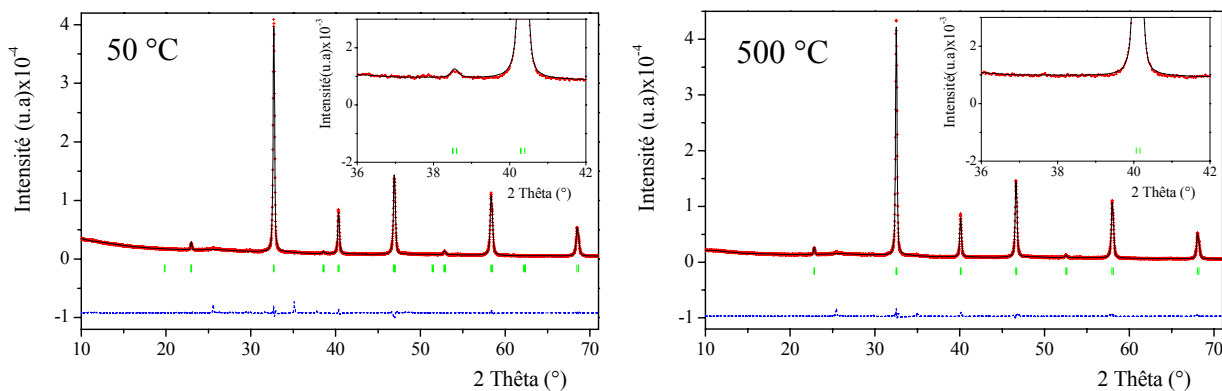
**Figure A-II - 4.** Variation of the permittivity of the bulk (g - Hf), the grain boundary between the grains ( $(gb)_1$  - Mf) and the grain boundary between the aggregates ( $(gb)_2$  - Lf).

#### 4. Affinement en mode "pattern matching" du composé NLTO (x = 0.11) CP

Résultats d'affinement des diagrammes DRX en température du composé NLTO (x = 0.11), synthétisé à 900 °C par la méthode CP.

T (°C)	Symétrie	Paramètres de maille (Å)			Facteur de reliabilité	
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
50	Ibmm	5.47889	5.47824	7.74622	8.61	7.48
100		5.4829	5.48147	7.75171	9.74	8.43
150		5.48443	5.48182	7.75567	8.49	7.28
200		5.49159	5.48647	7.75403	10.4	8.97
250		5.49048	5.48804	7.76331	9.01	7.80
300		5.49709	5.49559	7.77058	8.08	7.05
350			3.88779			7.08
400	Pm $\bar{3}$ m	3.89038			7.95	7.33
450		3.89249			7.70	7.33
500		3.89493			7.51	6.73
550		3.89713			8.09	7.72
600		3.89938			7.93	8.00
525		3.89594			8.17	7.79
475		3.89347			7.30	6.87
375		3.88894			8.12	7.31
275	Ibmm	5.49233	5.48974	7.76588	8.51	7.33
175		5.49285	5.48563	7.75591	8.80	7.55
75		5.48311	5.47932	7.74684	8.30	7.63

La Figure A-II - 5 montre l'affinement de type "pattern matching" du composé NLTO à différentes températures correspondantes aux mailles orthorhombique et cubiques.



**Figure A-II - 5.** Diffractogrammes de rayons X, observé (points), calculé (ligne) et différence (observé - calculé, en bas) du composé NLTO, synthétisé par la méthode CP à 900 °C.

## 5. Donnée d'ajustement des diagrammes EIS en milieu non-aqueux

**Tableau A-II - 2.** Paramètres du circuit électrique équivalent d'une membrane LLTO (surface au contact avec l'électrolyte  $\sim 0.37 \text{ cm}^2$ ) en fonction de concentration en  $\text{Li}^+$  en milieu PC anhydre.

$[\text{Li}^+]$ (M)	$R_1$ ( $\Omega$ )	$A_1$ ( $\text{F.s}^{n1-1}$ )	n1	$C_1$ (F)	$R_2$ ( $\Omega$ )	$A_2$ ( $\text{F.s}^{n2-1}$ )	n2	$C_2$ (F)	$R_3$ ( $\Omega$ )	$A_3$ ( $\text{F.s}^{n3-1}$ )	n3	$C_3$ (F)
1	2464 (0.20)	9.90E-10 (2.56)	0.897 (0.19)	2.25E-10	22092 (0.39)	3.64E-08 (0.99)	0.862 (0.13)	1.16E-08	11812 (1.21)	1.91E-06 (2.72)	0.841 (0.96)	9.33E-07
$10^{-1}$	5634 (0.32)	8.34E-10 (2.87)	0.898 (0.24)	2.07E-10	22073 (0.76)	3.53E-08 (2.35)	0.867 (0.33)	1.18E-08	19671 (1.25)	2.86E-06 (2.44)	0.736 (1.18)	1.02E-06
$10^{-2}$	29609 (1.06)	2.42E-10 (3.89)	0.997 (0.35)	2.34E-10	23679 (2.01)	3.84E-08 (7.98)	0.796 (1.44)	6.38E-09	54198 (1.35)	2.36E-06 (2.10)	0.751 (1.19)	1.19E-06
$10^{-3}$	37408 (0.81)	2.67E-10 (0.57)	1 (x)	2.67E-10	24200 (2.18)	1.80E-08 (10.8)	0.904 (1.68)	7.91E-09	77619 (1.65)	1.86E-06 (2.90)	0.736 (1.41)	9.29E-07

Erreur relative (%) obtenue à partir du circuit d'ajustement est représentée entre parenthèses, x: fixe. La capacité C est calculée en utilisant l'expression:  $\omega_0 = (\text{R.C})^{-1} = (\text{R.A})^{-1/n}$ .

## 6. Données de la partie de mesure de l'angle de contact

**Tableau A-II - 3.** Les composantes et paramètres de tension superficielle des liquides utilisés pour la mesure d'angle de contact, à 20  C <sup>[50-53]</sup>.

Liquides	$\gamma$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma^{\text{LW}}$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma^{\text{AB}}$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma^+$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma^-$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
Eau	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Glycérol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
Formamide	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Ethylène Glycol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Diméthyl Sulfoxide	44.0	36.0	8.0	0.5	32.0
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0	0
Cis-décaline	32.2	32.2	$\sim 0$	0	0
a-Bromonaphtal�ne	44.4	44.4	$\sim 0$	0	0

**Tableau A-II - 4.** L'angle de contact entre les solides et les liquides, mesuré à 20  C.

Température Liquides	CP-1025 �C	CP-1050 �C	CP-1100 �C	CP-1150 �C	CP-1200 �C	SSR-1200 �C
Eau	64�	57�	59�	67�	49�	70�
Glycérol	94�	83�	84�	73�	90�	82�
Formamide	61�	52�	53�	62�	54�	44�
Ethylène Glycol	45�	50�	53�	54�	44�	58�
Diméthyl Sulfoxide	43�	45�	49�	47�	46�	42�
Diiodométhane	54�	58�	59�	57�	55�	57�



## Références bibliographiques

1. D1A, <http://www.ill.fr/YellowBook/D1A/>
2. Hewat A.W., *POWDER: a computer program system or neutron powder diffraction* (1977) ILL Internal Report, Grenoble.
3. D2B, <http://www.ill.fr/YellowBook/D2B/>
4. Langford J.I. and Louër D., *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 131-234.
5. Young R.A., *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography 5 (1993) Oxford Science Publications, England.
6. Werner P.E., Erikson L. and Westdhal M., *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 367-370.
7. Langford J.L., Boultif A., Auffrédic J.P. and Louër D., *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 22-33.
8. Snyder R.L., Fiala J. and Bunge H.J., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (1999) University Press, IUCr/Oxford.
9. Mittemeijer E.J. and Scardi P., *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* (2004) Springer, Berlin, Germany.
10. Louer D. and Langford J.I., *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 430-437.
11. Courbion G. and Ferey G., *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 426-431.
12. PANalytical, "X'Pert HighScore Plus program" (2004) 2.0a, Almelo, The Netherlands.
13. NAC, Fiche ICSD # 202657.
14. Scherrer P., *Nachr. Göttingen* **2** (1918) 98-100.
15. Patterson A.L., *Phys. Rev.* **56** (1939) 978.
16. Klug H.P. and Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. (1974) Wiley-Interscience, New York, USA, 618-687.
17. Krumm S., "WinFit software" (June 1997) 1.2.1, Erlangen, Germany.
18. Zhang Z., Zhou F. and Lavernia E.J., *Metall. Mater. Trans. A* **34** (2003) 1349-1355.
19. Klug H.P. and Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. (1974) Wiley-Interscience, New York, USA.
20. Bertaut E.F., *C. R. Acad. Sci. Paris* **228** (1949) 492-494.
21. Warren B.E. and Averbach B.L., *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 497.
22. Balzar D. et al., *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 911-924.
23. Krill C.E. and Birringer R., *Philos. Mag. A* **77** (1998) 621-640.
24. Langford J.I., Louër D. and Scardi P., *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 964-974.
25. Delhez R., de Keijser T.H. and Mittemeijer E.J., *Natl Bur. Stand. Spec. Publ.* **567** (1980) 213-253.
26. Young R.A., Gerdes R.J. and Wilson A.J.C., *Acta Cryst.* **22** (1967) 155-162.
27. Rietveld H.M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65-71.
28. Delhez R., de Keijser T.H., Langford J.I., Louër D., Mittemeijer E.J. and Sonneveld E.J., *The Rietveld Method*, Young R.A. (1993) IUCr/Oxford University Press, 132-166.
29. Von Dreele R.B., *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 517-525.
30. Matthies S., Lutterotti L. and Wenk H.R., *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 31-42.
31. Pham Q.N., *Eude d'une nouvelle phase de type perovskite  $Li_{2x}Ca_{0.5-x}TaO_3$* , Master II (2003) Le Mans, France.
32. Hunter R.J., *Foundations of colloid science* Vol. **1 & 2** (1986) Oxford Science Publications, Oxford, UK.
33. Hunter R.J., *Zeta potential in colloid science. Principle and applications*, Jovanovitch H.B. (1986) Academic Press, 383.
34. Mullet M., Fievet P., Reggiani J.C. and Pagetti J., *J. Membrane Sci.* **123** (1997) 255-265.
35. Lee E., Lee Y.C., Yen F.Y. and Hsu J.P., *J. Coll. Interf. Sci* **223** (2000) 223-228.
36. Arulanandam S. and Li D., *J. Colloid Interface Sci.* **225** (2000) 421-428.
37. Scales P.J., Gerieser F., Healy T.W., White L.R. and Chan D.Y.C., *Langmuir* **8** (1992) 965-974.
38. Bowen W.R. and Cao X., *J. Membrane Sci.* **141** (1998) 267-273.
39. Minor M., Van der Linde A.J. and Lyklema J., *J. Coll. Interf. Sci* **203** (1998) 177-188.
40. Minor M., Van der Linde A.J. and Lyklema J., *Colloids & Surface A* **142** (1998) 165-173.
41. Johnson D., "ZView software" (2005) 2.8d, Scribner Associates, Inc.
42. Komagata S., *Res. Electrotech. Lab. (Tokyo)* **348** (1933) 1.
43. Doren A., Lemaitre L. and Rouxhet P.G., *J. Colloid Interface Sci.* **130** (1989) 146-156.
44. Kosmulski M. and Matijevic E., *Colloids & Surface* **64** (1992) 57-65.
45. Von Smoluchowski M., *Z. Phys. Chem.* **92** (1918) 129-168.
46. Hückel E., *Phys. Z.* **25** (1924) 204-210.
47. Henry D.C., *Proc. Roy. Soc. London A* **133** (1931) 106.
48. O'Brien R.W. and White L.R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **78** (1978) 1607-1626.
49. Prélôt B., *Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux*, INPL, Nancy, France, Thesis (2001).

50. Oss C.J.v., *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Masson (1996).
51. Lee L.H., *Langmuir* **12** (1996) 1681.
52. Wu W. and Nancollas G.H., *Adv. Colloid Interface Sci.* **79** (1999) 229.
53. Park S.-J., Seo M.-K. and Nah C., *J. Colloid Interface Sci.* **291** (2005) 229.

### Publications issues de cette thèse \*

1. “Temperature-induced phase transitions and electrical behaviour of the A-site deficient perovskite oxide  $\text{Na}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ ”  
**Q. N. Pham**, O. Bohnke, C. Bohnke, *J. Solid State Chem.* (acceptée)
2. “Synthesis and characterisation of nanostructured fast ionic conductor  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ”  
**Q. N. Pham**, C. Bohnké, M.-P. Crosnier-Lopez, O. Bohnké, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4385-4392
3. “Potentiometric measurements and impedance characteristics of  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  membrane in lithium anhydrous solutions”  
**Q. N. Pham**, O. Bohnke, C. Bohnke, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 6186-6193
4. “Synthesis and electrical characterization of  $\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{TaO}_3$  perovskite synthesized via a polymerized complex route”  
**Q. N. Pham**, M. Vijayakumar, C. Bohnke and O. Bohnke, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1923-1932
5. “Lithium lanthanum titanate ceramics as sensitive material for pH sensor: Influence of synthesis methods and powder grains size”  
M. Vijayakumar, **Q. N. Pham**, C. Bohnke, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 2973-2976
6. “A new perovskite phase  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ :  $\text{Li}^+$  ion conductivity and use as pH sensor”  
**Q. N. Pham**, C. Bohnke, J. Emery, O. Bohnke, F. Le Berre, M. P. Crosnier-Lopez, J. L. Fourquet, P. Florian, *Solid State Ionics* **176** (2005) 495-504
7. “Effect of surface treatments on  $\text{Li}_{0.30}\text{Ln}_{0.57}\text{TiO}_3$  (Ln = La, Nd) perovskite ceramics: an X-ray photoelectron spectroscopy study”  
**Q. N. Pham**, C. Bohnke and O. Bohnke, *Surface Science* **572** (2004) 375-384
8. “Crystal structure of new  $\text{Li}^+$  ion conducting perovskites:  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$  and  $\text{Li}_{0.2}[\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y]\text{TaO}_3$ ”  
**Q. N. Pham**, M. P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, F. Fauth, J. L. Fourquet, *Solid State Sciences* **6** (2004) 923-929

---

\* Cette liste a été ajoutée auprès suggestion du jury, dans le but de faciliter la lecture et de compléter des informations supplémentaires. Il est à noter qu’un certain nombre de résultats, concernant l’étude du mécanisme de fonctionnement des capteurs céramiques, restent à publier.







## Résumé

Les oxydes conducteurs de structure perovskite peuvent être utilisés en tant qu'élément sensible dans des capteurs de pH. Une conductivité ionique élevée et une grande résistance chimique et mécanique sont des atouts majeurs qui leur confèrent des temps de réponse courts et des utilisations potentielles dans l'industrie, agroalimentaire, en particulier. En premier lieu, la structure cristallographique et les propriétés de conduction de différents composés ont été étudiées avant de tester leur sensibilité au pH. Les conditions optimales de la fabrication d'une membrane céramique sensible à partir des poudres synthétisées par différentes méthodes ont été déterminées. De plus, les caractéristiques principales du capteur céramique ont été déterminées: sensibilité temps de réponse, sélectivité, influence des espèces rédox... Parmi les oxydes étudiés, le composé  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) présentant la plus grande sensibilité au pH, a été choisi comme matériau modèle pour l'étude du mécanisme de détection du pH. Différents mécanismes ont été envisagés: l'oxydo-réduction, l'échange ionique et la réaction des groupes -OH en surface d'oxyde. Des résultats expérimentaux montrent que parmi ceux-ci, les groupes -OH en surface d'oxyde sont à l'origine des propriétés acido-basiques des membranes céramiques. La propriété de détection du pH par un capteur potentiométrique de ce type est unique et innovante. Ce travail permettra d'aborder la phase de valorisation de ces capteurs de pH.

Mots-clés: Nanomatériaux, Perovskite, Cristallographie, Conducteurs ioniques, Capteurs de pH, Capteur à l'ion  $\text{Li}^+$ , Spectroscopie d'impédance, Interface solide/liquide, Propriétés de surface.

## Summary

Perovskite oxides can be used as sensitive element in pH sensors. A high ionic conductivity, mechanical and chemical resistances allow a fast response time and some potential applications in industry, such as food industry. Firstly, the crystallographic structure and the conduction properties of various oxides were studied before testing their pH sensitivity. Secondly, the optimized conditions to obtain a ceramic sensitive membrane starting from powders synthesized by various methods were determined. Moreover, the characteristics of the pH sensor were determined: response time, selectivity, influence of the redox species... Finally, among the studied compounds, the  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  (LLTO) compound which exhibits the highest sensitivity to the pH was selected as model for studying the mechanism of pH detection. In particular, there mechanisms were suggested: the oxydo-reduction, the ionic exchange and the reaction of the -OH groups at the oxide surface. Experimental results show that the -OH groups at the oxide surface are responsible of the pH sensitivity of the ceramic membranes. The pH detection property by a potentiometric sensor of this type is unique and innovative. This work will allow the development of these pH sensors for practical uses.

Keywords: Nanomaterials, Perovskite, Crystallography, Ionic conductors, pH sensor,  $\text{Li}^+$  ion-selective electrode, Impedance spectroscopy, Solide/liquide interface, Surface properties.