Effet de formateur mixte sur la conductivité ionique des verres du système $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$

D. Coppo, M. Duclot, J. Souquet

► To cite this version:

D. Coppo, M. Duclot, J. Souquet. Effet de formateur mixte sur la conductivité ionique des verres du système $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$. Journal de Physique IV Proceedings, 1992, 02 (C2), pp.C2-175-C2-178. 10.1051/jp4:1992224 . jpa-00251295

HAL Id: jpa-00251295

<https://hal.science/jpa-00251295>

Submitted on 1 Jan 1992

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.

Effet de formateur mixte sur la conductivité ionique des verres du système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$

D. COPPO, M. J. DUCLOT et J. L. SOUQUET

Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides de Grenoble, URA CNRS D1213, INPG-ENSEEG, BP. 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Abstract:

The so-called mixed anion effect is a non linear enhancement for ionic conductivity with the composition. It is observed for alkali or silver conducting glasses when two different network formers are associated. We have synthesised glasses in the system $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 [x \text{ B}_2\text{O}_3 (1-x) \text{ Te}_2\text{O}_4]$ with $0 \leq x \leq 1$. From optical, X Ray, electronic microscopy observations, T_g and electrical conductivity measurements, these glasses seem homogeneous. Isothermal conductivity curves define two maxima near $x = 0.25$ and $x = 0.75$. The conductivity enhancement may reach one order of magnitude compared to a additive behavior. A thermodynamic approach is proposed and the two maxima for conductivity measurements are qualitatively explained by an enhancement of the partial free energy for the limiting compositions due to an endothermic mixture.

Introduction:

De nombreux électrolytes solides à conduction par cations alcalins ou argent présentent une augmentation significative de conductivité lorsque leur composition mélange deux anions associés différents. Un tel effet est couramment observé dans le cas des verres minéraux où l'on substitue progressivement un formateur de réseau par un autre (1 - 6). A taux de modificateur (sel alcalin ou d'argent) constant, on observe une augmentation de conductivité de un à trois ordres de grandeur par rapport à une simple loi additive appliquée aux compositions extrêmes. Il semble qu'un tel effet s'observe plus particulièrement lorsque l'un des cation formateur est le bore. Une approche thermodynamique a été avancée en supposant l'électrolyte vitreux homogène et le mélange endothermique des compositions extrêmes (7). Il en résulterait une augmentation du potentiel chimique des espèces dont la dissociation produit les porteurs de charge. L'objection principale à cette approche consiste en le fait que des variations similaires de conductivité sont également observée lors des mélanges polyphasés de cristaux ioniques (8 - 11). Dans ce cas l'augmentation de conductivité pourrait être interprétée par l'existence d'une conduction de surface aux joints de grains.

Quelque soit l'approche, thermodynamique en phase homogène, ou conduction de surface pour les matériaux hétérogènes, ces interprétations restent encore qualitatives et un nombre limité de systèmes complets a été étudié. C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'étude des verres du système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ en vue de mettre en évidence une augmentation de conductivité lors de la substitution progressive du tellure par le bore.

I - Synthèse et caractérisation des verres du système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$:

Les produits de départ sont l'anhydride borique B_2O_3 , le dioxyde de tellure TeO_2 et le nitrate d'argent AgNO_3 . Après fusion du mélange à des températures comprises entre 630°C et 900°C le liquide est trempé à l'air.

Les limites du domaine vitrifiable que nous avons caractérisé sont représentées sur le diagramme ternaire $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Te}_2\text{O}_4$ (figure 1). Le choix de la formulation Te_2O_4 permet de suivre sur une droite

horizontale la substitution d'un atome de tellure par un atome de bore. Ce diagramme montre que l'étude d'une substitution complète du tellure par le bore n'est possible que pour une teneur en oxyde modificateur Ag_2O voisine de 30% en mole. Le domaine vitrifiable est étroit et inséré entre trois régions où pour des raisons différentes, il est impossible d'obtenir des matériaux homogènes ou vitreux:

Fig. 1.- Domaine vitreux dans le système $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$

- dans la partie supérieure du diagramme, à forte teneur en oxyde modificateur Ag_2O , on observe toujours l'apparition de précipitations d'argent métallique (région A)
- pour les fortes teneurs en oxyde formateur Te_2O_4 sur la gauche du diagramme (région B) la tendance à la recristallisation est prononcée et aux vitesses de trempe utilisées il n'est pas possible d'obtenir de verre. Dans ce domaine, les composés cristallins mis en évidence sont la para-tellurite (TeO_2 quadratique) et le méta-tellurate d'arg. Ag_2TeO_3 (α).
- enfin dans la région située sur la droite du diagramme (région C) on observe une démixtion conduisant à l'existence de deux phases vitreuses.

En conclusion de cette étude, la famille de verres que nous avons retenue pour notre étude correspond à la formulation: $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 [x \text{ B}_2\text{O}_3 (1-x) \text{ Te}_2\text{O}_4]$.

Tous les verres correspondants à ces compositions sont parfaitement amorphes aux rayons X. D'autre part les observations effectuées en microscopie électronique à balayage montrent que tous les échantillons sont homogènes. Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g montrent que la substitution progressive du tellure par le bore conduit à une augmentation monotone. Elles restent comprises entre 225°C et 431°C . La continuité des variations de T_g en fonction de x suggère la formation d'un squelette macromoléculaire associant les deux formateurs B_2O_3 et Te_2O_4 . En effet, s'il existait une incompatibilité chimique entre ces deux oxydes on observerait une séparation de phase conduisant à la coexistence de deux phases, l'une essentiellement à base de B_2O_3 et l'autre de TeO_2 , chacune caractérisée par une température de transition vitreuse propre.

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance. Aux hautes fréquences, typiquement entre 10^2 et 10^7 Hz l'impédance caractéristique de l'électrolyte vitreux définit dans le plan complexe un seul arc de cercle traduisant également l'homogénéité du matériau.

II - Variation de la conductivité ionique avec la composition des verres du système $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 [x \text{ B}_2\text{O}_3 (1-x) \text{ Te}_2\text{O}_4]$:

Pour tous les verres, les variations de conductivité avec la température suivent une loi d'Arrhénius: $\sigma = \sigma_0 \exp - E_\sigma / RT$. Les variations isothermes de conductivité à température ambiante et celles de l'énergie d'activation E_σ en fonction de x sont reportées sur les figures 3 et 4. On observe deux maxima de

conductivité pour x voisin de 0.25 et 0.75. Le minimum observé pour x voisin de 0.4 entre ces compositions correspond à un maximum de E_{σ} .

Fig. 2 - Variations de la conductivité ionique, à température ambiante, en fonction de la composition des verres: $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 [x \text{ B}_2\text{O}_3 (1-x) \text{ Te}_2\text{O}_4]$.

Fig. 3 - Variations de l'énergie d'activation de conduction en fonction de la composition des verres: $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 [x \text{ B}_2\text{O}_3 (1-x) \text{ Te}_2\text{O}_4]$.

III - Approche thermodynamique de l'effet d'anion mixte:

En l'absence de modificateur, les résultats obtenus en calorimétrie dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ montrent que le mélange de ces deux formateurs est fortement endothermique. Ainsi Hervig et Navrotsky ont vérifié pour ce mélange que les variations d'enthalpie sont correctement représentées par un modèle de solution régulière (13). On peut penser que l'origine de cette réaction endothermique provienne d'un changement de coordination du bore (7, 14).

En représentant par $M_1\text{Ag}$ et $M_2\text{Ag}$ les formulations limites $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 \text{ Te}_2\text{O}_4$ et $0.3 \text{ Ag}_2\text{O}-0.7 \text{ B}_2\text{O}_3$ il est possible, si ce comportement est conservé dans notre système, de simuler les variations d'activité thermodynamique des compositions limites lors du mélange. Ces variations sont représentées en figure 4 en supposant un comportement régulier caractérisé par une enthalpie de mélange:

$\Delta H_m = \alpha \cdot x \cdot (1 - x)$ avec $\alpha = 12 \text{ kJ.mole}^{-1}$. En principe, un tel mélange devrait conduire à la formation de phases séparées dès que $T < \alpha/2RT$ soit dans cet exemple pour toute température inférieure à 450°C .

Si l'on suppose qu'une telle séparation de phase est évitée pour des raisons cinétiques, l'activité thermodynamique de chaque composition limite passe par un maximum.

Fig.4 - Modélisation des variations des enthalpies partielles molaires et des activités thermodynamiques, dans l'hypothèse d'une solution régulière: $\Delta H_m = \alpha \cdot x_{M1Ag} \cdot x_{M2Ag}$ avec $\alpha = 12 \text{ kJ/mole}$ et $\Delta S_m = - R \cdot (x_{M1Ag} \cdot \log x_{M1Ag} + x_{M2Ag} \cdot \log x_{M2Ag})$.

En supposant ensuite que les variations d'activité induisent des variations similaires de conductivité l'existence de deux maxima d'activité permet de justifier les deux maxima de conductivité. Il faut pour cela admettre que la création de porteurs de charge Ag^+ résulte des équilibres de dissociation suivants:

Ce sont les hypothèses de base de la théorie des électrolytes faibles (15). Cette étude reste bien sur qualitative et le modèle des solutions régulières, choisi en première approximation peut être amélioré pour mieux justifier de l'intensité et de la position des maxima de conductivité observés.

Références:

- [1] T. TSUCHIYA, T. MORIYA, J. Non-Cryst. Solids 38 & 39 (1980) 323
- [2] A. MAGISTRIS, G. CHIODELLI, M.J. DUCLOT, Solid State Ionics 9 & 10 (1983) 611
- [3] A.C. MARTINS RODRIGUES, M.J. DUCLOT, Solid State Ionics 28 & 30 (1988) 729
- [4] J.H. KENNEDY, Z. ZHANG, Electrochem. Soc. 136 (9) (1989) 2441
- [5] J.H. KENNEDY, C. SCHAUPP, H. ECKERT, M. RIBES, Solid State Ionics 45 (1991) 21
- [6] A. PRADEL, Thèse Montpellier (France) (1988).
- [7] J.L. SOUQUET, A. KONE, M. LEVY, in "Solids State Microbatteries" Plenum Press, New-York (1990) 301
- [8] M.A.K.L. DISSANAYAKE, M.A. CAREEM, P.W.S.K. BANDARANAYAKE, R.P. GUNAWARDANE, C.N. WIJESEKARA., Solid State Ionics 40 & 41 (1990) 23
- [9] C.C. LIANG, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1289
- [10] K. SHAHI, J.B. WAGNER Jr, Appl. Phys. Letters 37 (1980) 757
- [11] M.A.K.L. DISSANAYAKE, B.E. MELLANDER, Solid State Ionics 21 (1986) 279
- [12] M.A.K.L. DISSANAYAKE, M.A. CAREEM, Solid State Ionics 28 & 30 (1988) 109
- [13] R.L. HERVIG, A. NAVROTSKY, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 314
- [14] I.A. HARRIS, P.J. BRAY, Phys. Chem. Glasses 25 (1984) 244
- [15] J.L. SOUQUET, D. RAVAINÉ, Phys. Chem. Glasses 18 (1977) 27