

## **ELABORATION DE CAPTEURS DE GAZ A PARTIR DE CERAMIQUES CONDUCTRICES IONIQUES DE TYPE NaSICON**

*C. Favotto\* and P. Satre*

Laboratoire de Physico-Chimie du Matériau et du Milieu Marin, Matériaux à Finalité Spécifique, E. A. 1356, Université de Toulon et du Var, B.P. 132, 83957 La Garde cedex, France

(Reçu le Octobre 5, 2001)

### **Abstract**

The elaboration of Na<sup>+</sup> super-ionic conductor (NaSICON) ceramics is studied in this work. These solid electrolytes can be used as sensor for detection of polluted gases in air. Two sorts of ceramics with different chemical compositions are synthesised by soft chemistry route: a zirconium-based NaSICON and a hafnium-based NaSICON. DTA-TG and temperature depending X-ray diffractometry were used to follow the thermal decomposition of the precursor phases. The electrical properties of these ceramic sodium ionic conductors are investigated by complex impedance spectroscopy (CIS). The substitution of the zirconium by the hafnium increases the ceramic conductivity and decreases the activation energy  $E_a$  (from 0.29 to 0.12 eV).

**Keywords:** ceramic, ionic conductor, NaSICON, sensor

### **Introduction**

Le but de cette recherche est 'l'élaboration de matériaux intelligents' ; cela concerne l'élaboration de matériaux capables de détecter et d'évaluer une sollicitation extérieure. Les fonctions 'intelligentes' dérivent de l'interaction entre différentes propriétés des matériaux, notamment au niveau des interfaces entre différentes phases ou composés présents dans des systèmes multicouches. Les deux filières de développement des matériaux 'intelligents' les plus intéressantes sont liées à l'élaboration des systèmes multifonctions dans le domaine des propriétés mécaniques (réponse mécanique active aux sollicitations ambiantes, auto-détection des endommagements) et électriques (détection et minimisation des gaz polluants, couplage des propriétés piézoélectriques et de conduction ionique).

Depuis les travaux de Hong et Goodenough *et al.* [1–2], de nombreuses études ont été effectuées sur des membranes conductrices par les ions sodium, le NaSICON

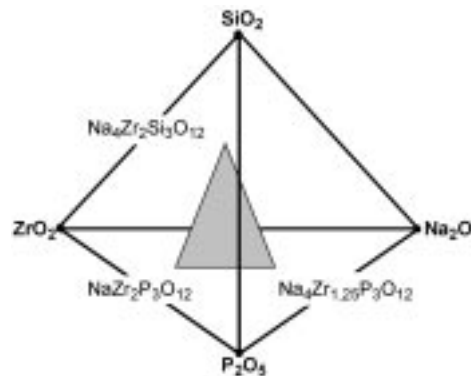
\* Author for correspondence : Phone : 33-4-94-14-26-64 , Fax : 33-4-94-14-24-94 ,  
E-mail : favotto@univ-tln.fr

sigle de ‘Na Super Ionic CONductor’, en vue de leur utilisation dans le domaine de l’énergétique. Son utilisation comme capteur a été proposée dans les années 80 [3–4]. Le NaSICON présente en effet des performances supérieures à celles des matériaux vitreux employés jusqu’alors [5–7] : sa conductivité peut atteindre  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  contre  $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  pour les verres [8], ce qui confère au capteur une sensibilité moindre aux parasites et aux bruits électriques. La taille bien calibrée des sites de conduction du NaSICON lui apporte de plus une meilleure sélectivité vis-à-vis des ions interférents de la même famille chimique (alcalins). Une telle électrode sélective permet par exemple de doser les ions sodium avec une limite de détection de  $10^{-4} \text{ M}$  [6], d’où des applications dans le domaine médical [9]. Ce matériau a également été proposé pour des capteurs de gaz à  $\text{CO}_2$  [10], à  $\text{H}_2$  [11] ou à  $\text{SO}_2$  pour des applications dans l’industrie automobile.

Dans ce travail nous présentons l’élaboration de céramiques conductrices ioniques de type NaSICON, pour application électrique dans la détection des émissions polluantes. Deux types de céramiques ioniques ont été élaborés par une méthode de chimie douce [12], l’une à base de zirconium et l’autre à base de hafnium\*\*. Les propriétés électriques de ces céramiques ont été étudiées par spectroscopie d’impédance complexe. Ces mesures sont réalisées dans une gamme de fréquences comprises entre 10 et  $10^5 \text{ Hz}$  et pour trois températures (180, 210 et  $250^\circ\text{C}$ ).

## Historique

Les premières études sur les NaSICON ont démarré en 1976 avec Hong, qui a réalisé la synthèse du NaSICON  $\text{Na}_3\text{Zr}_3\text{Si}_3\text{PO}_{12}$  [1]. Ce dernier pouvait rivaliser en tant que conducteur ionique avec l’alumine  $\beta$ . Durant ces dernières années plusieurs compositions de NaSICON ont été élaborées par différentes méthodes. On constate, d’après la littérature [12], que les compositions de ces céramiques peuvent toutes être représentées sur une coupe isoplèthique partielle du diagramme de phases quaternaire  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$  (Fig. 1).



**Fig. 1** Coupe isoplèthique partielle du diagramme de phases quaternaire  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}$

\*\*  $\text{HfCl}_4$  fourni par la Société CEZUS chimie, groupe Pechiney

Les compositions des composés intermédiaires dans la coupe isoplèthique  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Na}_4\text{Zr}_{1,25}\text{P}_3\text{O}_{12}$ – $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  sont représentées sur la Fig. 2.

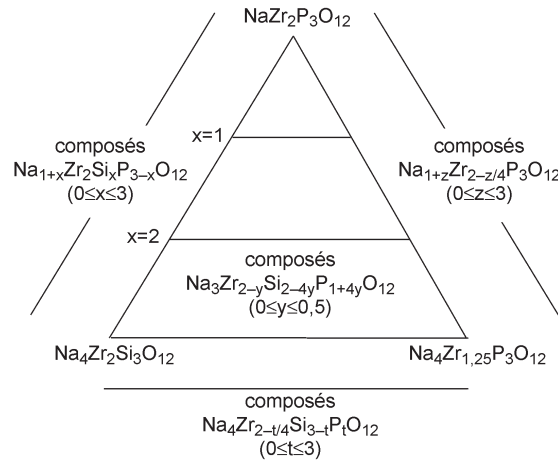


Fig. 2 Compositions des composés dans la coupe isoplèthique partielle du diagramme de phases quaternaire  $\text{ZrO}_2$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{Na}_2\text{O}$

### Elaboration

Diverses études ont été réalisées pour optimiser les conditions d’élaboration du NaSICON [13–26]. Le but étant d’obtenir une poudre fine, réactive, homogène et de contrôler sa composition. La méthode la plus couramment utilisée est la méthode sol–gel.

Pour illustrer ce travail nous avons choisi de préparer un NaSICON de composition déjà connue ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ), servant de référence, et d’élaborer un ‘nouveau’

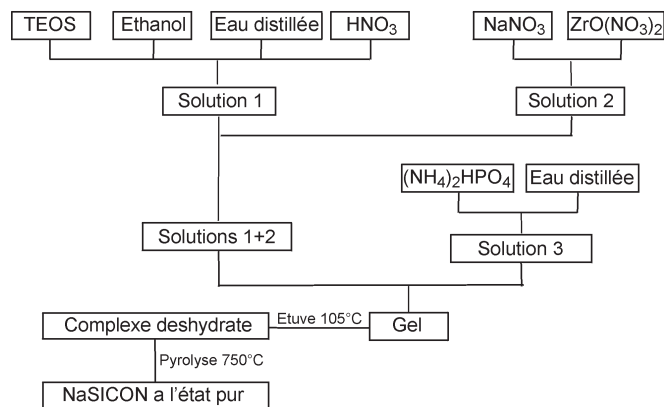


Fig. 3 Schéma du mode opératoire

NaSICON (non signalé dans la littérature à notre connaissance), dans lequel le zirconium a été remplacé par le hafnium ( $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ).

Les deux oxydes seront caractérisés afin de mettre en évidence l'influence de la substitution du zirconium par le hafnium.

Le schéma du mode opératoire mis au point est illustré sur la Fig. 3.

La première étape consiste à mélanger à température ambiante l'eau, l'éthanol, le tétraéthyle orthosilicate (TEOS) et l'acide nitrique. Les proportions de ces différents éléments ont été optimisées.

La deuxième étape consiste à dissoudre simultanément le nitrate de sodium et le nitrate de zirconyle dans de l'eau distillée à température ambiante.

L'étape suivante consiste à verser le mélange nitrate de sodium-nitrate de zirconyle dans la solution contenant le TEOS. A cette solution est ajouté le di-ammonium-hydrogène-phosphate, ce qui provoque l'apparition d'un gel blanc. Le mélange obtenu est mis à l'étuve à 105°C jusqu'à élimination totale de l'eau et obtention d'un complexe sous forme de poudre. Ce dernier est pyrolysé afin d'obtenir l'oxyde NaSICON.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour élaborer les deux types de NaSICON (de formule :  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  et  $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ).

L'analyse des complexes a été suivie par ATD-ATG couplées et diffraction de rayons X à température variable. Les oxydes obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X à température ambiante.

## Caractérisations

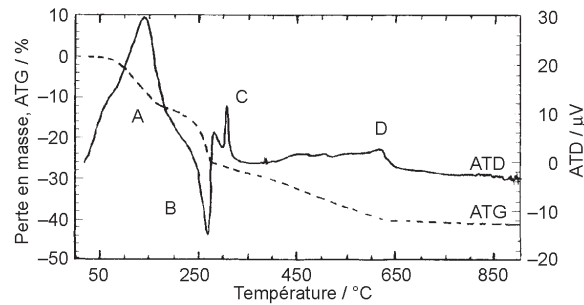
Nous avons suivi la décomposition thermique des précurseurs par ATD-ATG couplées (Setaram TGA 92) et diffraction de rayons X à température variable (chambre chauffante Anton Paar HTK10).

### *Analyse thermique (ATD-ATG)*

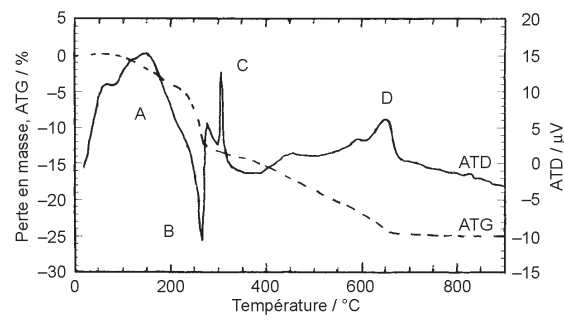
Les thermolyses des deux complexes (à base de Zr et à base de Hf), sous air, de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffage de 5°C min<sup>-1</sup> sont présentées sur les Figs 4 et 5, respectivement.

Dans les deux cas la thermolyse du complexe anhydro montre :

- une perte de masse en trois étapes:
  - la première de 25 à 210°C correspond au départ de  $\text{NH}_3$ . Cette perte associée à un phénomène exothermique (pic A) correspond à la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  selon l'équation  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (résultat mis en évidence par IRTF).
  - la deuxième de 210 à 300°C correspond à la décomposition des nitrates avec formation de  $\text{NO}_2$  (pic endothermique B).
  - la troisième de 300 à 650°C correspond à un départ combiné de CO et de  $\text{CO}_2$  (une partie de CO se combine en  $\text{CO}_2$ , pic exothermique C).
- la formation de l'oxyde cristallisé dès 650°C (pic exothermique D).



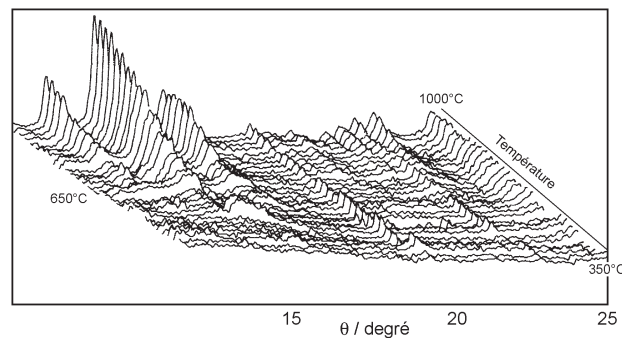
**Fig. 4** Courbes d'analyse thermique du complexe à base de zirconium



**Fig. 5** Courbes d'analyse thermique du complexe à base de hafnium

*Diffraction de rayons X en fonction de la température (complexe au hafnium)*

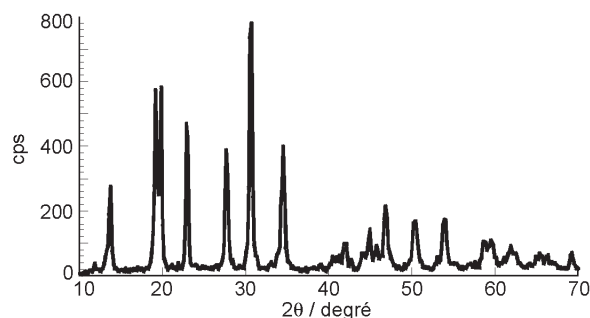
L'étude par diffraction X à température variable de la thermolyse du précurseur contenant du hafnium montre que le solide commence à s'organiser à partir de 650°C et que sa cristallinité augmente avec la température (Fig. 6). Ces résultats corroborent ceux obtenus par ATD-ATG.



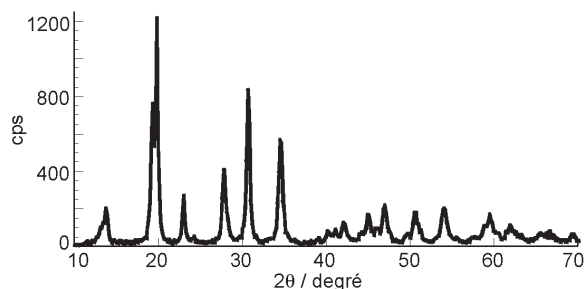
**Fig. 6** Diagramme de diffraction X de 350 à 1000°C du complexe à base de hafnium

*Diffraction de rayons X des oxydes à température ambiante*

La diffraction X à température ambiante (Siemens D5000) a été effectuée sur les deux oxydes (Figs 7 et 8) obtenus après pyrolyse des complexes et traitement thermique à 800°C pendant 1 heure.



**Fig. 7** Diagramme de diffraction X de l'oxyde  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$



**Fig. 8** Diagramme de diffraction X de l'oxyde  $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

Les diagrammes de diffraction de rayons X révèlent dans les deux cas une structure cristallisée monophasée (absence de phase  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$ ). La taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer est de 42,5 nm pour l'oxyde  $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  et de 28,1 nm pour l'oxyde  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ .

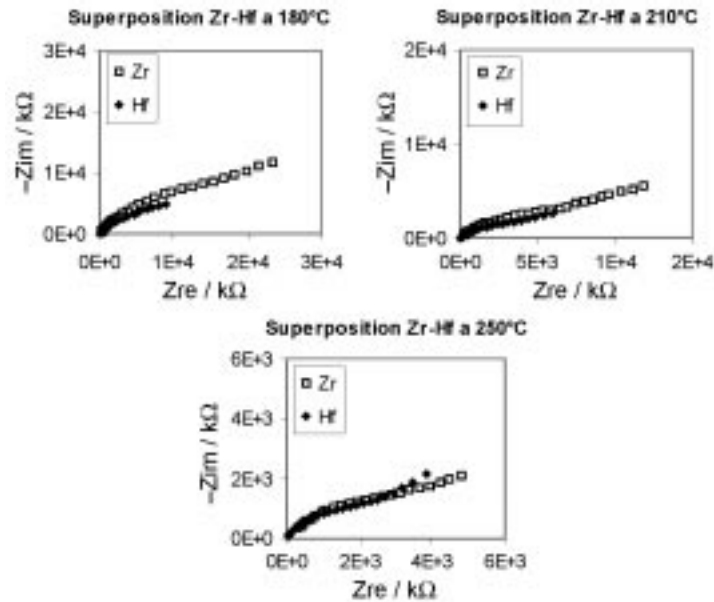
*Analyse de la conductivité par S.I.C.*

Les échantillons ont été compactés (500 MPa) sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre puis frittés à 1150°C pendant 6 heures (vitesse de chauffage : 2°C min<sup>-1</sup>) pour l'étude de la conductivité.

Ces mesures sont réalisées sur un appareil EGG 6311 pour les deux échantillons dans une gamme de fréquences comprises entre 10 et 10<sup>5</sup> Hz et cela pour trois températures (180, 210 et 250°C).

Les échantillons sont placés entre deux électrodes planes d'or, entre lesquelles nous avons appliqué une tension de 50 mV.

Pour chaque température, nous avons comparé la conductivité des céramiques à base de hafnium avec celle à base de zirconium (Fig. 9).



**Fig. 9** Diagrammes de Nyquist à différentes températures des céramiques à base de zirconium et de hafnium

L'analyse par S.I.C. des oxydes  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  et  $\text{Na}_2\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  présentée sous forme de diagrammes de Nyquist montre d'une part une diminution de la résistance lorsque la température augmente (pour les deux échantillons) et d'autre part une meilleure conductivité de l'échantillon contenant du hafnium comme le montre le Tableau 1.

**Tableau 1** Evolution de la résistance des deux céramiques en fonction de la température

Température/°C	Résistance/kΩ	
	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_2\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
180	45,0	16,0
210	14,0	6,8
250	5,9	4,1

Au cours de l'élévation de température, on note que la conductivité de l'échantillon contenant du hafnium augmente rapidement que celle de l'échantillon contenant du zirconium.

Pour une température voisine de 250°C la conductivité des deux échantillons devient identique.

Une présentation de l'évolution de la résistance en fonction de la température selon Arrhénus (Fig. 10) permet de déterminer l'énergie d'activation des deux céramiques.

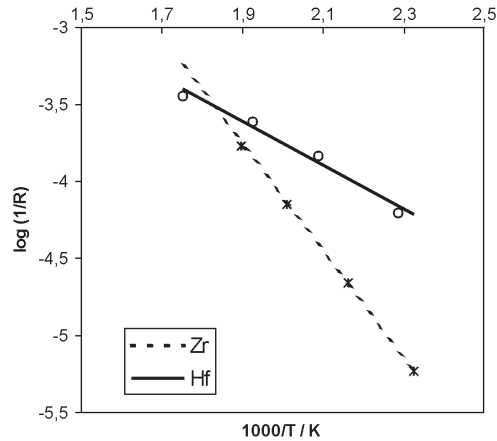


Fig. 10 Tracé selon Arrhénus de l'évolution de la résistance en fonction de la température des céramiques  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  et  $\text{Na}_2\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

La valeur obtenue pour la céramique à base de hafnium est 2,4 fois plus faible que celle obtenue pour la céramique à base de zirconium ( $E_{a(\text{NaSICONHf})} = 0,12$  eV et  $E_{a(\text{NaSICONZr})} = 0,29$  eV).

Les deux droites se coupent à une température de 270°C.

Les mécanismes de transport des ions  $\text{Na}^+$  dans ces phases restent encore incertains. Le mécanisme proposé par Hong [1], fait état d'un réseau tridimensionnel de tunnels interconnectés avec, dans certains cas, la présence de goulots d'étranglement ('bottlenecks'). La dimension de ces derniers impose des contraintes sur la taille du porteur. En réalité, la conduction est tridimensionnelle. Dans le cas de  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$  la structure est constituée d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  joints par leurs sommets à des tétraèdres  $\text{PO}_4$  (ou  $\text{SiO}_4$ ). Les ions  $\text{Na}^+$  occupent partiellement deux types de sites situés dans un réseau de canaux interconnectés. Le passage d'un site à l'autre nécessite de franchir un goulot d'étranglement.

### Réalisation d'un capteur à $\text{CO}_2$ à partir de NaSICON contenant du hafnium

Le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur l'échange d'ion  $\text{O}^{2-}$  de part et d'autre de l'électrolyte grâce à la conduction ionique d'ions sodium au sein de la céramique de type NaSICON. Le schéma de fonctionnement d'un tel capteur est représenté sur la Fig. 11.





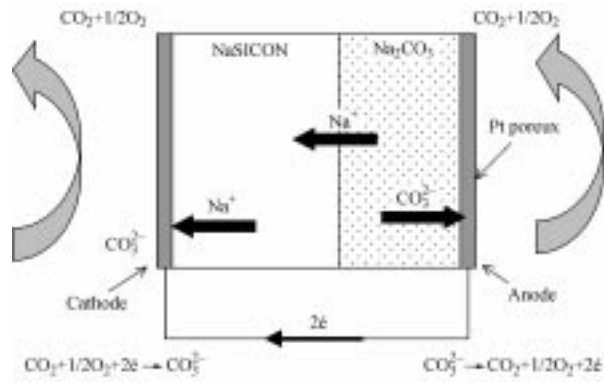


Fig. 11 Principe de fonctionnement d'un capteur à CO<sub>2</sub>

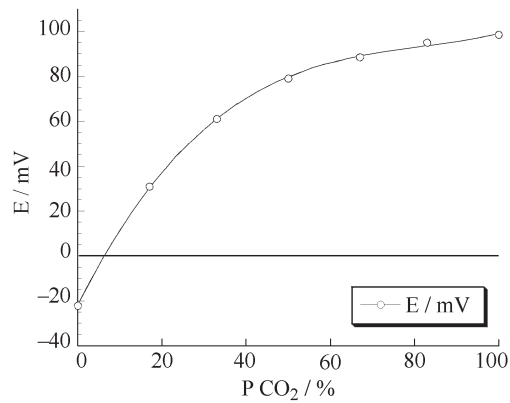


Fig. 12 Résultats expérimentaux à 200°C

En représentant le potentiel enregistré aux bornes du capteur en fonction du pourcentage de la pression partielle de dioxyde de carbone ( $P_{CO_2}$ ) on obtient la courbe Fig. 12. Ces mesures vérifient la loi de Nernst :  $E = E^0 + RT/nf \log(P_{CO_2})$  Fig. 13.

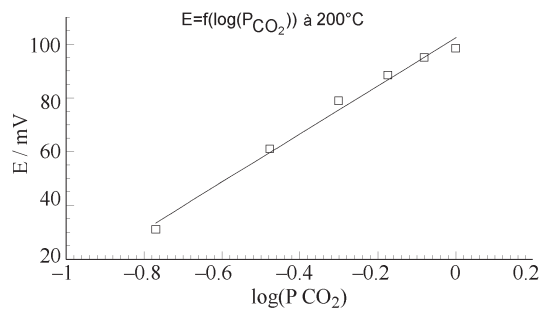


Fig. 13 Loi de Nernst

## Conclusions

Pour la première fois à notre connaissance de NaSICON à base de hafnium ont été synthétisés. Ils présentent une conductivité nettement supérieure à celle de leurs homologues contenant du zirconium et cela pour des températures inférieures à 270°C.

Les résultats obtenus mettent en évidence d'une part l'augmentation de la conductivité des échantillons avec la température (caractéristique de la conduction ionique), et d'autre part une modification de la conductivité en fonction de la composition des échantillons. Les énergies d'activation sont de 0,29 eV pour l'échantillon contenant du zirconium et 0,12 eV pour l'échantillon contenant du hafnium.

Ce type de conducteur ionique à base de hafnium laisse entrevoir la possibilité d'une utilisation en tant que matériau intelligent dans des capteurs fonctionnant à température ambiante. Les premiers résultats montrent que des capteurs à base de hafnium ont à 200°C, une sensibilité meilleure que des capteurs à base de zirconium à 500°C.

## Références

- 1 H. Y. P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976) 173.
- 2 J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong and J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976) 203.
- 3 P. Fabry, J. P. Gros and M. Kleitz, *Solid State Ionics for ISFETs*, Symposium on Electrochemical Sensors, 12 (1984).
- 4 J. E. Engell and S. Mortensen, Ion-sensitive measuring electrode device, Brevet d'invention Radiometer, Internal Application Number : PCT/DK83/00101, Copenhague 1984.
- 5 P. Fabry and E. Siebert, Troisièmes journées 'Technologie des Céramiques pour l'électronique et l'Electrotechnique', Proc. SEE Paris, Lannion 15-16 mai 1990.
- 6 A. Caneiro, P. Fabry, H. Khireddine and E. Siebert, *Anal. Chem. Sci. Mat.*, 63 (1991) 2550.
- 7 P. Fabry and E. Siebert, NaSICON : a sensitive membrane for ion analysis, *Chemical Sensor Technology*, S. Yamauchi Ed., Elsevier, Amsterdam 4 (1992) 111.
- 8 N. Poignet, Elaboration et caractérisation de couches pour microcapteurs électrochimiques à base de NaSICON, Thèse, Grenoble, France 1997.
- 9 C. Gondran, E. Siebert, P. Fabry, E. Novakov and P. Y. Gumery, Proc. of the 14<sup>th</sup> Annual Conference IEEE, Engineering in medicine and biology society, J. P. Plonsey, J. L. Coatioux, S. Laxminarayan Eds, Paris 1992.
- 10 D. E. Lee, S. D. Choi and K. W. Lee, *Sensors and Actuators*, B24-25 (1995) 607.
- 11 W. F. Chu, V. Leonhard, H. Erdmann and M. Ilgenstein, *Sensors and Actuators*, B4 (1991) 321.
- 12 C. Favotto and M. Roubin, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25 (2000) 349.
- 13 O. Mentre, F. Abraham, B. Deffontaines and P. Vaste, *Sol. State Ion*, 72 (1994) 293.
- 14 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sdaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1827.
- 15 M. A. Paris, A. Martinez-Juarez, J. M. Rojo and J. Sanz, *J. Phys. Condens. Matter*, 8 (1996) 5355.
- 16 H. Aono, E. Sugimoto, N. Imanaka and G. Adachi, *Sol. State Ion*, 62 (1993) 309.

- 17 M. Lucco-Borlera, D. Mazza, L. Montanara, A. Negro and S. Ronchetti, *Powd. Diff.*, 12 (1997) 171.
- 18 Y. Shimizu, Y. Azuma and S. Michishita, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1487.
- 19 R. Antaki, D. Briand, M. Caron, J. F. Currie, B. Hartmann, D. Ianov and R. Izquierdo, <http://lisa.polymtl.ca/projets/Gas-Sensors.f.html>.
- 20 E. Mouchon and P. Colomban, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996) 323.
- 21 N. Inove, Y. Matsumoto, Y. Ogawa and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 132 (1993) 2210.
- 22 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Chemistry Letters*, (1991) 1567.
- 23 M. Cretin, P. Fabry and L. Abello, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (1995) 1149.
- 24 P. Colomban, E. Mouchon, N. Belhadj-Tahar and J. C. Badot, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 811.
- 25 H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *Solid State Ionics*, 47 (1991) 257.
- 26 A. Martinez-Juarez, J. E. Iglesias, E. José and M. Rojo, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 295.