

## ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS DE TYPE $\text{Na}_5 \text{Y Si}_4 \text{O}_{12}$

N. FAKHAR-BOURGUIBA\*, L. SMIRI-DOGGUY\*\* et N. GHARBI\*\*

\* Faculté des sciences, Département de chimie, 1060 Tunis, Tunisie

\*\* École normale Supérieure de Bizerte, Département de chimie, 7021 Jarzouna, Tunisie.

**RÉSUMÉ :** Des matériaux du type  $\text{Na}_5 \text{YSi}_4 \text{O}_{12}$  ont été préparés par deux méthodes : (a) réactions à l'état solide à partir de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  à  $1020^\circ\text{C}$  ; (b) procédé "sol-gel" à température ambiante. Les produits ainsi obtenus sont caractérisés par différentes méthodes : RX, IR, ATD et ATG. Le procédé "sol-gel" nous a permis d'améliorer nettement la pureté du matériau.

### 1. Introduction.

Les conducteurs ioniques font l'objet de recherches intensives depuis la découverte des propriétés remarquables des aluminates de sodium  $\beta$  et  $\beta'$ . Parmi ces électrolytes solides, les composés du type  $\text{Na}_5 \text{YSi}_4 \text{O}_{12}$  présentent de bonnes propriétés électriques [1, 2]. Ces composés ont été étudiés surtout sous forme de poudre cristallisée [1, 2, 3, 4] ou amorphe [8] et de monocristaux [5, 6] ; cependant les résultats des mesures de conductivité varient d'un auteur à un autre selon la méthode de préparation utilisée et la température de recuit. Les principaux résultats bibliographiques sont résumés dans le tableau suivant :

Température de recuit ( $^\circ\text{C}$ )	% densité	Résistivité ( $\Omega \text{ cm}$ ) à $300^\circ\text{C}$	Énergie d'activation en $\text{KJ/mol}$	Auteurs
1175	95	9,1	14,5	Hong [1]
900-1050	81	10	29,7	Shannon [2]
1135	97,7	6,5	20,1	Bentzen [3]
1030	90	67	30,8	Cui Wanquin [4]
1030	97*	5,75	27,06	Cui Wanquin [4]

\*  $\text{Na}_{5,1} \text{YAl}_{0,1} \text{Si}_{3,9} \text{O}_{12}$ .

Le présent travail s'intéresse à la préparation et à la caractérisation des matériaux de type  $\text{Na}_5 \text{YSi}_4 \text{O}_{12}$  en utilisant deux méthodes de synthèse :

a) réactions à l'état solide à haute température, en substituant partiellement Si à P ou avec addition de faibles quantités de fondants tel que LiF et NaF ;

b) utilisation du procédé "sol-gel". Ce procédé, basé sur des réactions d'hydrolyse - polycondensation, nécessite pas la mise en œuvre de températures élevées et permet d'obtenir des matériaux homogènes à partir du séchage contrôlé des gels.

La caractérisation des produits ainsi préparés a été effectuée par diffraction des rayons X, analyse thermique (ATD - ATG) et par spectroscopie infra-rouge.

L'analyse thermique couplée (ATD-ATG) a été réalisée avec un micro-analyseur Netzsch. La vitesse de montée en température est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les spectres de vibration infra-rouge ont été obtenus entre  $4000$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  sur spectrométrie Perkin-Elmer 983 (pastille de KBr).

### 2. Élaboration et caractérisation des composés $\text{Na}_{5-x} \text{YSi}_{4-x} \text{P}_x \text{O}_{12}$ .

Des mélanges de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pris dans des proportions stoechiométriques sont broyés dans un mortier en agate puis calcinés à  $1020^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine pendant 24 heures.

La figure 1 représente les diffractogrammes RX enregistrés pour  $x = 0$  ;  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$ . On observe que l'intensité des raies situées à  $5,38$  ;  $2,67$  ;  $3,48$  ;  $2,67$  ( $\text{Å}$ ), attribuées à la phase  $\text{Na}_5 \text{YSi}_3 \text{O}_9$ , augmente avec le taux de substitution Si/P.

L'étude infra-rouge montre que l'intensité de la bande située à  $750 \text{ cm}^{-1}$  (figure 2) attribuée au vibreur  $\text{SiO}_4$  ( $\nu_{\text{SiO}_4}$ ) dans le cycle  $\text{Si}_3 \text{O}_9$  [7] augmente avec  $x$ . Ce résultat confirme celui obtenu par diffraction des rayons X.



Fig. 1 - Évolution des spectres de poudre de  $\text{Na}_{3-x}\text{YSi}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$  ( $\text{P}_x\text{O}_{12}$ ) ( $x = 0$  ;  $x = 0,1$  ;  $x = 0,2$ ).

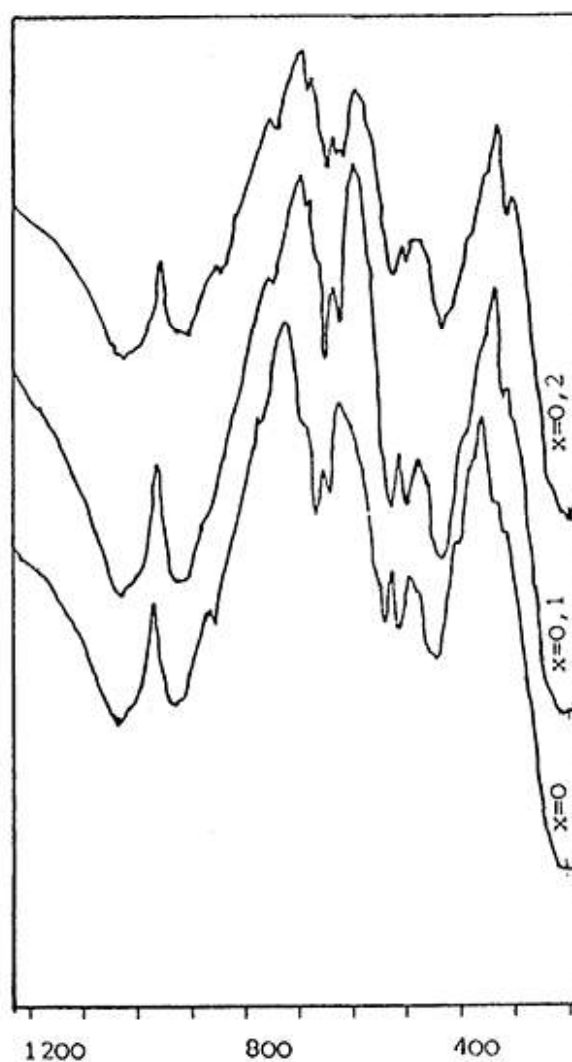


Fig. 2 - Évolution des spectres de vibration infrarouge de  $\text{Na}_{3-x}\text{YSi}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0$  ;  $x = 0,1$  ;  $x = 0,2$ ).

Les thermogrammes des échantillons  $x = 0$  et  $x = 0,1$  font apparaître quatre pics endothermiques :

- i) un pic dédoublé situé vers  $100^\circ\text{C}$  et correspondant à une perte de masse en ATG relatif à un départ d'eau ;
- ii) un deuxième pic très large qui s'étend jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Dans cette zone de température, la courbe d'ATG montre une perte de masse faible et régulière. Au-delà, on n'observe aucune perte de masse ;
- iii) un troisième pic à  $846^\circ\text{C}$  pour  $x = 0$  et à  $834^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,1$  alors que l'ATD réalisée sur des monocristaux de  $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  ne montre pas de pic dans cette zone de température, elle ne révèle qu'un pic de fusion à  $1240^\circ\text{C}$  [3] ;

- iv) un dernier pic correspondant à la fusion du produit à  $1200^\circ\text{C}$  pour  $x = 0$  et à  $1180^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,1$ . Il semble que la variation de température observée soit liée à la composition de l'échantillon.

### 3. Préparation du composé $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ en présence d'un ajout de LiF ou NaF.

Afin d'obtenir un produit plus homogène, on a réalisé des mélanges stoechiométriques d'oxydes en présence de 1 % à 2 % en masse de NaF ou LiF. Ces mélanges sont ensuite portés à  $1000^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine. Ce travail est actuellement en cours, cependant les premiers résultats peuvent être dégagés : l'analyse des diffractogrammes RX (figure 3)

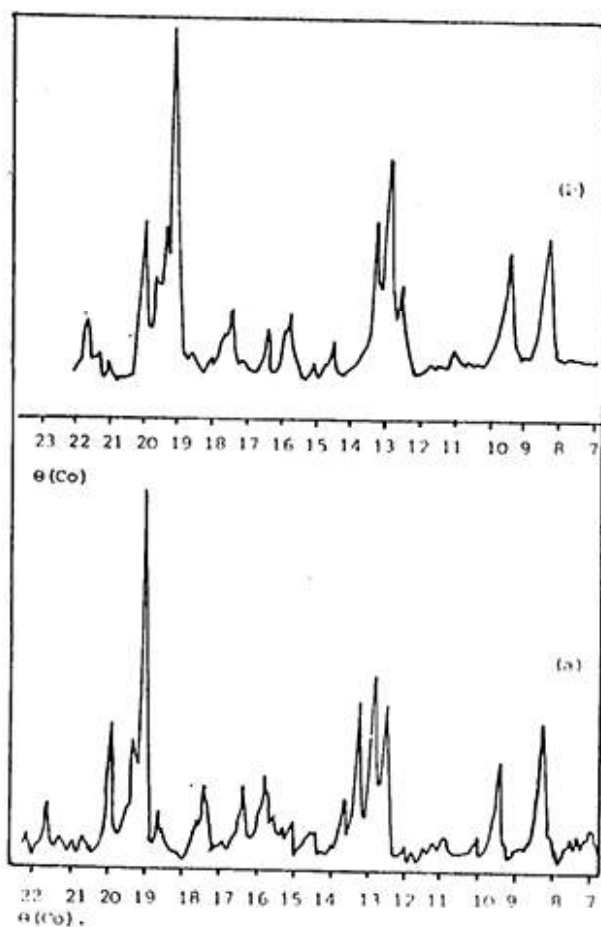


Fig. 3 - Diagrammes de poudre obtenus avec un ajout (a) 2 % LiF ; (b) 2 % NaF.

ainsi que les spectre IR. (figure 4) montrent que la proportion de la phase  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$  diminue au profit de  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ . D'après l'ATD, la fusion de ces échantillons a lieu à 1170 °C.

#### 4. Préparation de $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ par le procédé "sol-gel".

On a réalisé des mélange stoechiométriques à partir de solutions d'organo-métalliques contenant  $\text{NaOCH}_3$  et  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  auxquelles on additionne  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  préalablement dissous dans le méthanol. On ajoute de l'acide acétique dont le rapport en poids

$$\frac{\text{Acide acétique}}{\text{Si}(\text{OCH}_3)_4} = 0,7.$$

L'hydrolyse est ensuite effectuée par ajout très lent d'eau.

Le gel est obtenu lorsque le rapport en poids de

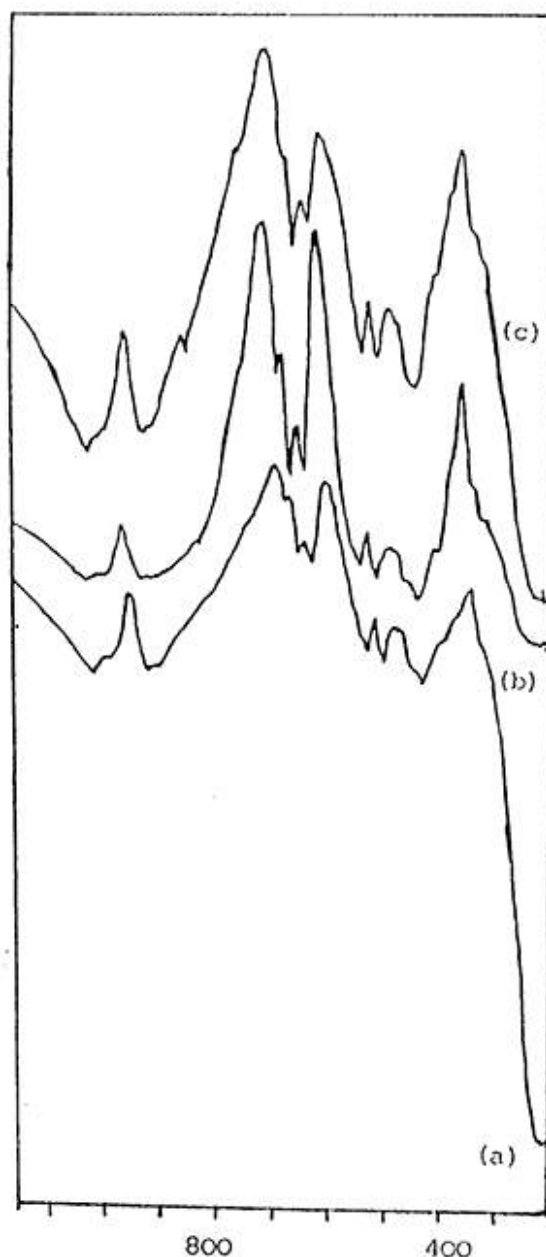
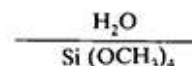


Fig. 4 - Effet d'un ajout (LiF ou NaF) sur les spectres de vibration infrarouge : (a) 2 % LiF ; (b) 2 % NaF ; (c)  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ .



est égal à 9,5. Le pH final est de 7,2. Les gels préparés par ce procédé sont opalescents.

Le séchage de ces gels dans une enceinte en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à température ambiante conduit à des xérogels qui se présentent sous forme de poudre blanche très fine.

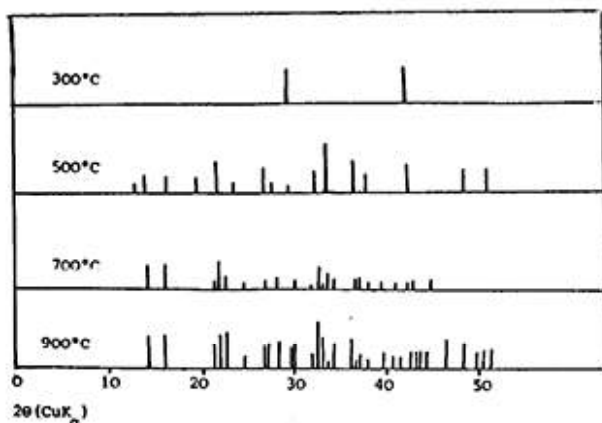


Fig. 5 - Évolution des diagrammes de poudre après traitement thermiques du xérogel pendant 24 heures.

La figure 5 présente l'évolution des diagrammes de poudre du xérogel après un recuit de 24 heures à 300 °C, 500 °C, 700 °C et 900 °C.

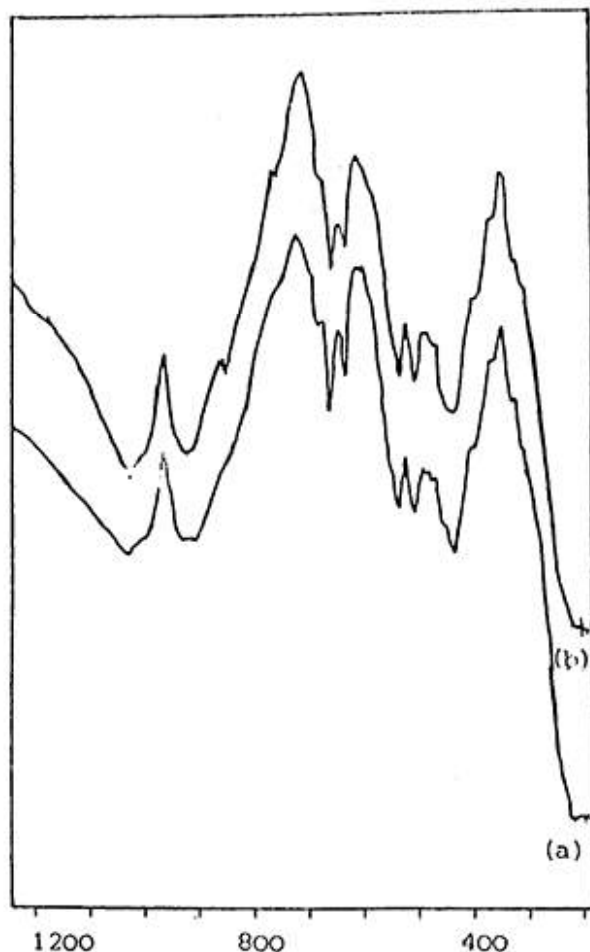


Fig. 6 - Spectre de vibration infrarouge de  $\text{Na}_4\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ : (a) préparé par le procédé sol-gel ; (b) préparé par la méthode haute température.

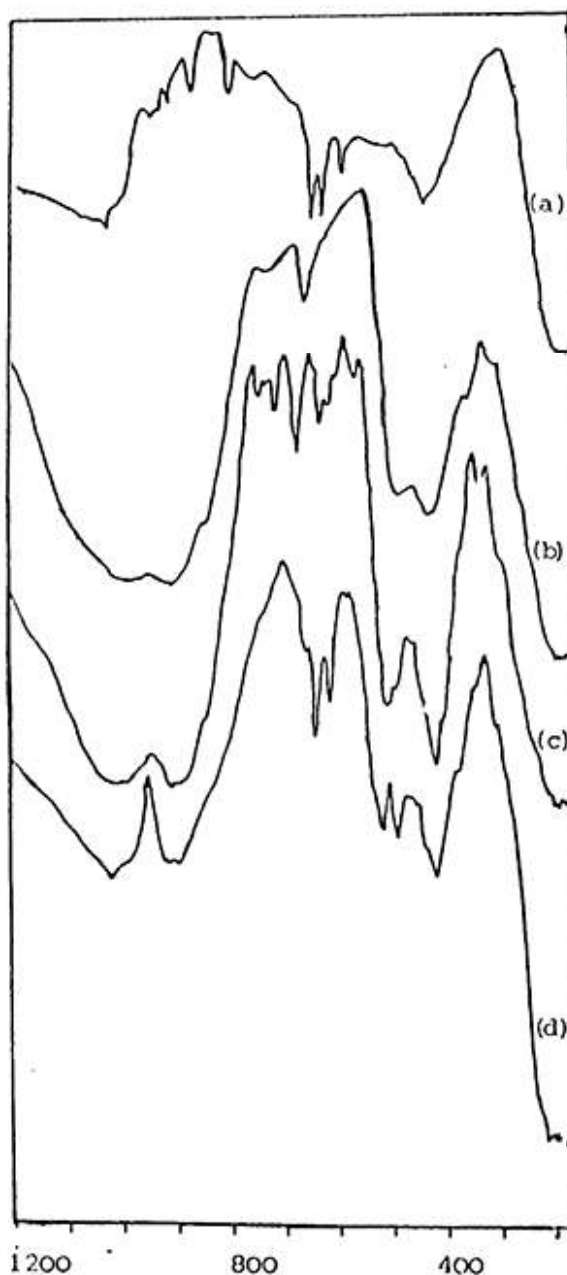


Fig. 7 - Évolution des spectres de vibration infrarouge après traitement thermique au xérogel : (a) 85 °C ; (b) 400 °C ; (c) 700 °C ; (d) 950 °C.

Le matériau est amorphe à 300 °C. À 500 °C, on observe les raies correspondant à la phase  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ , au-delà de cette température,  $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  commence à apparaître au dépend de  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ . Le diagramme de RX du xérogel chauffé à 900 °C correspond à celui de  $\text{Na}_3\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  pratiquement pur.

Ces résultats sont confirmés par l'étude des spectres IR (figures 6 et 7). L'analyse thermique différentielle couplée avec l'analyse thermogravimétrique du xérogel montre principalement :

i) des pics endothermiques qui apparaissent à des températures inférieures à 300 °C et associés à des pertes de masse en ATG, dues très probablement au départ des solvants adsorbés à la surface du matériau ;

ii) un pic exothermique important, qui commence à 300 °C et qui correspond à une perte de masse sensible. On l'attribue essentiellement à la combustion des composés organiques fortement liés à la matrice (groupes acétates) et, également à un début de cristallisation de  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ .

### 5. Conclusion.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

a) la proportion de la phase  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$  dans l'échantillon diminue lorsque la préparation est réalisée en présence d'un ajout de 1 à 2 % en poids de LiF ou NaF ;

b) nous avons préparé, par le procédé « sol-gel » la phase  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  à 900 °C en améliorant nettement la pureté.

Des expériences complémentaires sont en cours afin d'optimiser les conditions d'obtention de  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  à basse température et des mesures de conductivité

électrique sur les échantillons préparés seront effectuées.

soumis en novembre 1988

accepté en décembre 1988

### RÉFÉRENCES

1. H.Y.P. Hong, J.A. Kafalas and M. Bayard : *Mat. Res. Bull.*, 1978, 13, 757.
2. R.D. Shannon, B.E. Taylor, T.E. Gier, H.Y. Chen and T. Berzins : *Inorganic chemistry*, 1978, 17, (4), 958.
3. J.J. Bentzen and Patrick, S. Nicholson : *Mat. Res. Bull.*, 1982, 17, 541.
4. Cui Wangju Zou Yun, conductivity of  $\text{Na}_{5-x}\text{YAl}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$  ceramics (à paraître).
5. O.K. Mel'nikov, V.A. Timofeeva, A.B. Bykov, and A.K. Ivanov : *Shits Sov. Phys. Dokl.*, 1980, 25, (9), 689.
6. H.U. Beyeler, R.D. Shannon and H.Y. Chen : *Solid state ionics*, 1981, 3, (4), 223.
7. Ph. Colomban : *Solid state ionics*, 1986, 21, 97.
8. Ephraim Banks and Chy Hyung Kim : *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, (11), 2617.