

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI-CNRS

THÈSE présentée par :

Hua FAN

soutenue le : **6 avril 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**Conductivité ionique dans les verres et
fontes de borate en relation avec leur
structure**

THÈSE dirigée par :

Mohammed MALKI

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Annie PRADEL

Directeur de recherche, Université de Montpellier 2

Laurent CORMIER

Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie

JURY :

Manuel TELLO

Professeur, Université du Pays Basques, Espagne, *Président*

Annie PRADEL

Directeur de recherche, Université de Montpellier 2

Laurent CORMIER

Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie

Nestor Emilio MASSA

Directeur de recherche, Université de la Plata, Argentine

Nadia PELLERIN

Maître de conférences HDR, Université d'Orléans

Mohammed MALKI

Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) du CNRS sous la direction de Catherine Bessada et Patrick Echegut. Je les bien remercie pour m'y avoir accueilli et leur gentillesse de créer une bonne atmosphère internationale dans ce laboratoire.

Je voudrais remercier Mohammed Malki, directeur de cette thèse, d'abord pour son acceptation, et aussi pour sa patience, sa gentillesse et tous son temps consacré à partager ses expériences et connaissances sur la conductivité, à la discussion des résultats et à la correction des publications et le manuscrit de thèse. Le travail avec lui est vraiment une expérience inoubliable dans ma vie.

Je tiens sincèrement à remercier ma co-encadrante Leire del Campo. Elle m'a aidé beaucoup pour les démarches de mesure, la discussion des résultats et m'a inspiré et donné des idées intéressantes. Elle est toujours très sympathique de m'écouter et me donner des conseils. C'est un grand plaisir de travailler avec elle après nos connaissances à Polytech Orléans.

Un grand merci également à Valérie Montouillout qui n'était pas ma co-encadrante au début de thèse mais elle a joué ce rôle plus tard grâce à son aide énorme sur les mesures et interprétations des résultats RMN, ainsi que les corrections des rédactions. On a fait yoga ensemble, mais j'ai vu souvent l'esprit de yoga sur toi, Namasté.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Annie Pradel et Monsieur Laurent Cormier pour qu'ils ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à Madame Nadia Pellerin et Messieurs Manuel Tello et Nestor Emilio Massa pour avoir accepté d'être membres du jury.

Je souhaite également à remercier Domingos De Sousa Meneses pour son aide en simulation des spectres IR et l'interprétation des résultats IR, Philippe Melin qui a fabriqué les têtes pour les mesures de la conductivité à l'état fondu et donc on a eu la possibilité d'avoir les beaux résultats dans liquide, et aussi Lionel Cosson qui a donné beaucoup d'aide en montages des dispositifs d'impédancemètre et spectromètre IR.

Je voudrais m'adresser mes remerciements également à Franck Fayon qui a nous proposé d'étudier la structure des verres de borate à l'aide de leurs haute résolution RMN et de donner beaucoup d'idées sur l'investigation de la structure de ces verres spéciaux, ainsi que les calculs des paramètres RMN et des spectres IR et Raman. Je remercie aussi Aydar

Rakhmatullin qui a élaboré les B_2O_3 enrichis en ^{17}O , comme ça on a pu observer les NBO « directement ».

Merci également à Aurélien Canizarès, Mohamed-Ramzi Ammar et Patrick Simon qui ont m'aidé de réaliser les mesures des spectres Raman, d'interpréter les résultats et de partager leurs connaissances en simulations de ces spectres.

Merci aussi à Sandra Ory, pour son aide en élaboration des verres dans four joule, à Séverine Brassamin pour les analyses à l'aide de la fluorescence X, Cécile Genevois pour les belles images obtenues sur MET, et aussi à Emmanuel Véron pour les mesures en DRX.

Je n'ai pas oublié mes remerciements à François Vivet pour son aide en calculs des spectres IR et Raman, à Florent Poupard pour les supports informatiques et aussi à Marie-France Rouiller, Raphaëlle Dhennin et Nadège Perrier pour leur aide administrative.

Je remercie aussi les docteurs et Post-docs qui ont créé une atmosphère agréable dans le laboratoire : Adrian, Alberto, Alexey, Ann, Antoine, Assia, Babacar, Benjamin, Eric, Fei, Ghenima, Hao, Kelly, Marina, Martin, Mathieu, Maxime, Mingxue, Mouna, Nicolas, Pierre Alexandre Martin, Romain, Shiyamala, Sylvia, Tan-Vu, Timothée.....

En fin, je voudrais remercier mes parents qui m'ont toujours soutenue, mes familles et mes amis qui ont toujours confiance en moi, et aussi les gens qui sont loin mais m'encouragé et m'inspiré quand je ne voyais pas de lumière.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES VERRES DE BORATE.....	4
1.1 VERRE	5
1.1.1 Définition.....	5
1.1.2 Classification.....	6
1.1.3 Structure des verres.....	7
1.2 VERRE DE BORATE.....	9
1.2.1 Structure.....	10
1.2.2 Conductivité électrique.....	18
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	26
2.1 MESURES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	27
2.1.1 Rappels théoriques sur la conductivité électrique.....	27
2.1.2 Mesures dans les verres (à l'état solide)	29
2.1.3 Mesures dans les fontes.....	30
2.2 SPECTROSCOPIES INFRAROUGE (IR) ET RAMAN	32
2.2.1 Spectroscopie IR.....	32
2.2.2 Diffusion Raman.....	37
2.3 SPECTROSCOPIE RMN	39
2.3.1 Principe	39
2.3.2 RMN MAS.....	42
2.3.3 RMN MQMAS	43
2.3.4 Conditions expérimentales	44
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION STRUCTURALE	45
3.1 ÉLABORATION DES ECHANTILLONS	46
3.1.1 Verres non enrichis	47
3.1.2 Verres enrichis en ^{17}O	51
3.2 ANALYSE DE BASE	52
3.2.1 Analyse chimique de la composition	52
3.2.2 Analyses de l'homogénéité	53
3.2.3 Analyses de l'hydratation	54
3.3 ANALYSE STRUCTURALE	56
3.3.1 Observation de l'environnement local des atomes par RMN Haute Résolution solide	56
3.3.2 Etude des groupements de borate avec la spectroscopie IR.....	77
3.3.3 Etude des groupements de borate avec la spectroscopie Raman	85
3.3.4 Conclusion sur la structure des verres de borate d'alcalin.....	92

CHAPITRE 4 : CONDUCTIVITE IONIQUE DANS LES VERRES ET FONTES DE BORATE	95
4.1 CONDUCTIVITE IONIQUE DANS LES VERRES	96
4.1.1 <i>Évolution de la conductivité avec la fréquence</i>	96
4.1.2 <i>Évolution de la conductivité statique avec la température</i>	104
4.1.3 <i>Évolution de la conductivité statique avec la teneur en oxyde d'alcalin</i>	107
4.2 CONDUCTIVITE IONIQUE DANS LES FONTES D'OXYDES	108
4.2.1 <i>Évolution de la conductivité avec la fréquence</i>	108
4.2.2 <i>Évolution de la conductivité statique avec la température</i>	110
4.2.3 <i>Évolution de la conductivité statique avec la teneur en oxyde d'alcalin</i>	119
4.3 DISCUSSION SUR LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES VERRES DE BORATE EN RELATION AVEC LEURS STRUCTURES.....	121
4.3.1 <i>Influence de la température sur la conduction électrique</i>	121
4.3.2 <i>Relation entre la conduction électrique et la structure</i>	123
4.3.3 <i>Relation entre la conduction électrique et la structure à l'état fondu</i>	129
4.4 CONCLUSION SUR LES RESULTATS DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	135
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	137
REFERENCES.....	141

Introduction

Depuis une dizaine d'années, les électrolytes solides suscitent une intense activité de recherche pour leurs applications dans des domaines liés à la conversion de l'énergie et à son stockage. Parmi les électrolytes solides, les verres superconducteurs ioniques représentent des candidats potentiels pour des applications industrielles telles que les microbatteries ou les micro-super-condensateurs. Ces verres présentent un certain nombre d'avantages sur les électrolytes solides cristallins, tels que l'isotropie, l'absence de joints de grains, l'accommodation à des variations de composition ainsi que la relative facilité de leur mise en forme.

Le présent travail porte sur l'étude des propriétés électriques de deux familles de verres binaires de borate : $\text{XLi}_2\text{O}-(100-\text{X})\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{YNa}_2\text{O}-(100-\text{Y})\text{B}_2\text{O}_3$ dans une large gamme de composition ($0 \leq \text{X} \leq 50$ et $0 \leq \text{Y} \leq 40$ en % molaire) et une large gamme de température : de la température ambiante à 1100°C , soit de l'état solide jusqu'à l'état fondu.

Contrairement aux verres binaires de silicate d'alcalin dont les propriétés physiques varient généralement de façon monotone avec la teneur en oxyde modificateur, les propriétés physiques (température de transition vitreuse, coefficient de dilatation thermique,...) des verres binaires de borate d'alcalin présentent souvent des extrema à une certaine concentration spécifique ; ceci est souvent désigné par "anomalie du bore". Cette anomalie a été expliquée par le changement de coordinence des atomes de bore qui passent de 3 à 4 avec l'ajout de l'oxyde d'alcalin jusqu'à une certaine teneur, puis la création d'oxygènes non-pontants pour les compositions les plus riches en alcalin.

Notre objectif est de comprendre les mécanismes de transport dans les verres binaires de borates, à l'aide de l'impédancemétrie complexe, en s'appuyant sur les données structurales obtenues à l'aide de différentes techniques spectroscopiques telles que la RMN multinucléaire, le Raman et l'infrarouge. Par ailleurs, grâce à un dispositif original développé au laboratoire, basé sur la méthode dite "4-électrodes", nous entreprendrons des mesures complètes et précises de conductivité électrique dans ces verres à l'état fondu, état pour lequel les données électriques sont rares, voire inexistantes. Nous vérifierons en particulier, si l'anomalie du bore observée dans le solide persiste dans l'état fondu de plus haute température.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons quelques généralités sur les verres, puis nous donnerons l'état de l'art sur la conductivité électrique et la structure des verres de borate plus particulièrement. Nous ferons le point également sur les différents modèles qui existent actuellement pour expliquer le comportement électrique des verres ioniques en général et les verres de borates en particulier.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Nous y détaillerons la spectroscopie d'impédance complexe qui permet d'accéder à la conductivité électrique et, par la suite, à la mobilité ionique des porteurs de charges dans le réseau vitreux. Nous présenterons également trois techniques permettant d'étudier l'ordre à courte distance : la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et les spectroscopies de diffusion Raman et de réflexion infrarouge (IR).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons d'abord le mode opératoire que nous avons suivi pour élaborer nos deux familles de verres de borates ainsi que quelques analyses de base, pour vérifier, notamment, leur homogénéité (MET) ainsi que l'absence de cristallisation (DRX) et d'humidité (RMN) dans les échantillons obtenus. Ensuite, une caractérisation structurale complète des deux séries de verre sera entreprise à l'aide des trois techniques évoquées précédemment : la RMN des atomes ^{11}B , ^{17}O , ^7Li et ^{23}Na , le Raman et l'infrarouge. La combinaison des données de ces trois techniques nous permettra de comprendre l'environnement local des atomes et de suivre finement l'évolution des différents groupements structuraux de borate en fonction de la composition.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons les résultats de conductivité électrique obtenus sur les différents verres en fonction de la fréquence et de la température de l'état solide jusqu'à l'état fondu en utilisant deux techniques complémentaires : 2-électrodes dans le solide et 4-électrodes dans la fonte. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la discussion de nos résultats expérimentaux et à leur confrontation avec les données bibliographiques (lorsque ces dernières existent). Nous essayerons ainsi de comprendre les différents mécanismes de transport en fonction de la température, de la composition et de la nature de l'alcalin (Li ou Na). Pour ce faire, nous nous baserons sur les données structurales obtenues au chapitre 3, en particulier sur l'évolution des différents groupements borates en fonction de la composition, pour interpréter les changements observés sur les données de conductivité.

Chapitre 1 : Généralités sur les verres de borate

Pour trouver les premières traces d'utilisation du verre par l'homme, il faut remonter à la préhistoire. En effet, y a 100 000 ans environ, l'obsidienne ou verre naturel d'origine éruptive servait à fabriquer des outils et des armes coupantes. Les tectites, billes de verre formées par l'énergie dégagée lors de l'impact de météorites sur le sol, ou les fulgurites, petits tubes issus de la fusion du sable atteint par un éclair, étaient utilisées sous forme de bijoux.

La fabrication du verre par l'homme a débuté vers 3 000 ans avant J.C. en Mésopotamie. A l'époque les verres produits ne sont pas transparents ou translucides mais opaques, de couleur verte ou bleue selon les oxydes qui s'y trouvent.

Vers 1500 avant J.C., la fabrication de fours dédiés permet d'obtenir de plus hautes températures, la matière est mieux maîtrisée et le verre devient translucide. On note également à cette époque un développement du marché d'imitation de pierres précieuses grâce à la maîtrise du verre. Puis, avec l'invention du soufflage vers 50 ans avant J.C., des récipients en verre soufflé deviennent d'usage courant. Finalement, dans les années 1955-1960, le verre à vitre produit par le procédé de coulée continue sur un bain d'étain a révolutionné l'industrie verrière et aujourd'hui, le verre a intégré complètement notre vie quotidienne.

La connaissance des propriétés physico-chimiques des verres en rapport avec leur structure est incontournable pour développer des nouvelles technologies telles que des fibres lasers, des verres bioactifs, des matrices vitreuses pour le stockage des déchets nucléaires, etc.

Dans le cadre de cette thèse, nous étudions la relation entre la conductivité électrique de verres de borate d'alcalin et leur structure. Outre l'intérêt fondamental de cette étude, ces verres ioniques sont des matériaux prometteurs pour le développement des électrolytes solides dans des micro-batteries et des micro-supercondensateurs notamment.

1.1 Verre

1.1.1 Définition

Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse [1]. Dans un solide cristallin, les atomes sont rangés de manière régulière, par contre, dans les verres, l'arrangement atomique est désordonné. Même si cet état désordonné est obtenu essentiellement par figeage du liquide surfondu (la trempe) il y a d'autres méthodes pour obtenir un milieu vitreux : figeage désordonné d'une phase gazeuse ou désorganisation d'une phase cristalline par irradiation par exemple. Indépendamment de la méthode utilisée, tous les verres montrent la propriété fondamentale de la transition vitreuse. Ce phénomène de la

transition vitreuse peut être observé avec l'évolution d'une variable thermodynamique en fonction de la température, comme par exemple le volume spécifique, (Fig. 1.1).

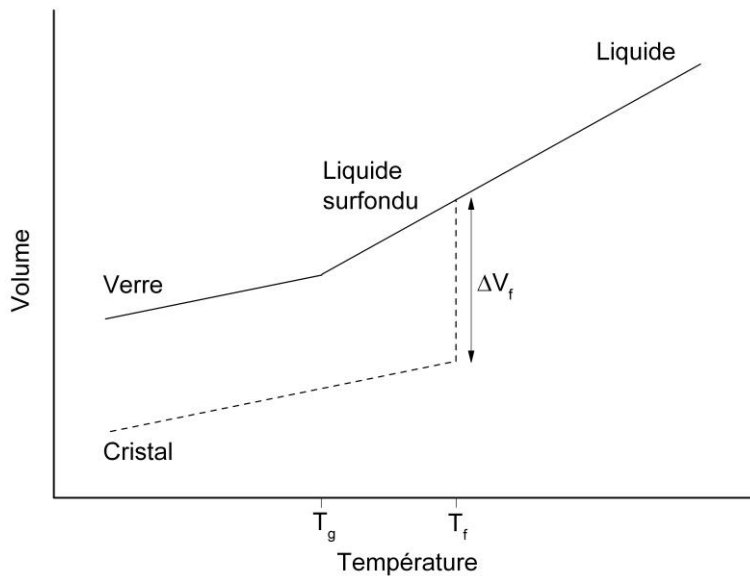


Fig. 1.1 - Variation du volume spécifique V avec la température [1]

La Fig. 1.1 montre l'évolution du volume spécifique avec la température. En partant de l'état liquide et en descendant la température, une contraction est d'abord observée. Puis lorsqu'on atteint la température de fusion, deux phénomènes différents peuvent survenir :

- Le liquide cristallise et une discontinuité dans le volume spécifique ΔV_f se produit. A la fin de la cristallisation, le solide cristallin continue à se contracter avec une nouvelle pente inférieure à celle trouvée dans le liquide.
- Le liquide ne cristallise pas et il reste dans un état désordonné appelé état surfondu. Au fur et à mesure que T diminue, le liquide surfondu continue à se contracter avec la même pente à celle trouvée dans l'état liquide. A partir d'une certaine température T_g , la pente change et prends la même valeur que celle du cristal. Ce coude dans la courbe de refroidissement indique le passage du liquide surfondu au verre, et la température T_g à laquelle ce phénomène a lieu est nommée la température de transition vitreuse.

1.1.2 Classification

Les verres sont classés en 4 grandes familles en fonction de leurs compositions : verres d'oxydes, verre d'halogénures, verres de chalcogénures et verres métalliques. Parmi ces quatre familles de verres inorganiques, les verres d'oxydes sont les plus utilisés dans l'industrie verrière.

Les verres d'oxydes sont composés d'un ou de plusieurs oxydes qui jouent des rôles différents dans la structure du verre. Selon leurs influences sur les propriétés physicochimiques du verre, nous pouvons les classer dans les 3 catégories suivantes.

- Formateurs de réseau

Ce sont des oxydes qui peuvent à eux seuls former un verre, comme par exemple SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 et As_2O_3 . Les polyèdres de faible coordinence créés par ces oxydes sont liés par leur sommets et forment le réseau vitreux.

- Modificateurs de réseau

Ces oxydes ne peuvent pas former un verre à eux seuls. Ils sont majoritairement des oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux et de certains éléments de transition ainsi que des terres rares. Les modificateurs ont la propriété générale de dépolymériser le réseau vitreux formé par les formateurs et ils jouent également le rôle de compensateurs de charge.

- Intermédiaires

Selon la composition du verre, certains oxydes peuvent être soit formateurs, soit modificateurs, comme par exemple, Al_2O_3 , ZnO , CdO , PbO , TiO_2 et ZrO_2 .

Dans cette grande famille de verres d'oxydes, il y a des verres formés par un seul formateur (exemple la silice, l'anhydride borique et l'anhydride phosphorique), par plusieurs formateurs (exemple $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, etc.), par des verres formés via l'association des formateurs avec d'oxydes modificateurs.

1.1.3 Structure des verres

Contrairement au verre, un cristal a une structure ordonnée. L'arrangement des atomes dans un cristal est périodique dans les trois directions de l'espace, la description détaillée d'une telle structure est donc complète si l'on se donne les dimensions et le contenu de la maille élémentaire. La disposition de tous les atomes se trouve dès lors déterminée par translation de cette maille suivant les axes [1].

Le cas d'une structure désordonnée complète est donné par un gaz, où les molécules suffisamment éloignées les unes des autres peuvent occuper avec une probabilité identique tout l'espace qui leur est offert.

Le cas d'un verre est un cas intermédiaire entre un cristal et un gaz. Le verre a une structure désordonnée, mais les particules sont suffisamment proches les unes des autres pour influencer leur disposition mutuelle [1]. D'un point de vue de la physique-chimie, un verre est considéré comme un liquide surfondu. Le modèle classique de la structure d'un verre a été proposé par Zachariasen [2]. Si nous utilisons la terminologie de la structure cristalline, on

peut dire que le réseau d'un verre comporte une cellule unitaire infiniment grande contenant un nombre infini d'atomes. Dans cette unique cellule élémentaire il n'y pas deux atomes structuellement équivalents, et donc, tous les atomes dans le verre étant structuellement inéquivalents, l'énergie requise pour détacher un atome du réseau sera différente pour chaque atome individuel. Avec l'augmentation de la température, nous nous attendons donc à obtenir un nombre croissant d'atomes détachés, de tel sorte que la rupture du réseau serait un phénomène continu (tel que la transition vitreuse) plutôt qu'un phénomène brutal (tel qu'une cristallisation). Le modèle suppose que les forces interatomiques dans le cristal et le verre sont essentiellement les mêmes pour la même composition. Donc, dans les réseaux vitreux, il devrait y avoir des polyèdres d'atomes d'oxygène autour d'un atome A, comme dans un cristal. Ainsi, l'ensemble cristal et/ou verre peut être décrit comme un réseau de polyèdres d'oxygène, la différence étant la répartition spatiale de leurs motifs structuraux (Fig. 1.2) ; à cause de la difficulté de dessiner l'arrangement des atomes en trois dimensions, la Fig. 1.2 présente une analogie en deux dimensions.

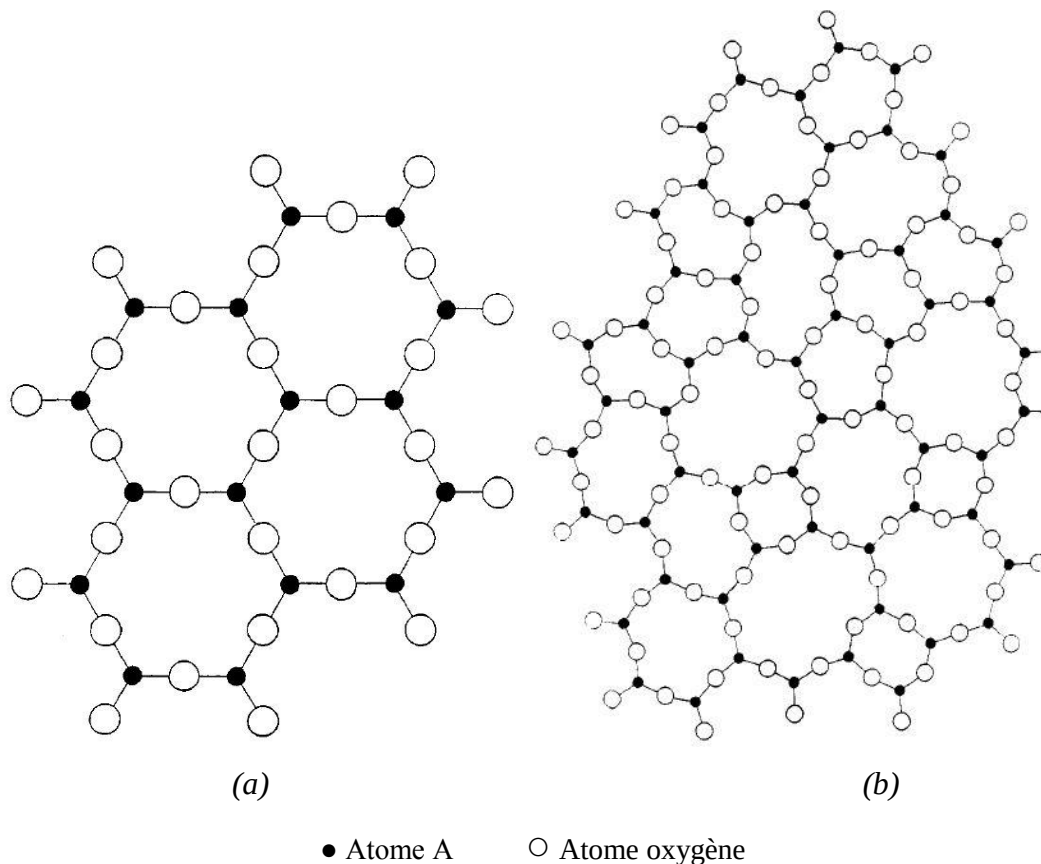


Fig. 1.2 - (a) Représentation bidimensionnelle d'un cristal d' A_2O_3 (b) Représentation bidimensionnelle d'un verre de la même composition que le cristal dans (a) [2]

Zachariassen a également proposé 3 règles qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire :

- Un pourcentage élevé de cations sont entourés par des tétraèdres d'oxygène ou triangles d'oxygène.
- Ces tétraèdres ou triangles partagent seulement les coins les uns avec les autres.
- Certains des atomes d'oxygène sont liés à seulement deux de ces cations et ne forment pas d'autres liaisons avec d'autres cations.

1.2 Verre de borate

Même si le B_2O_3 vitreux par lui-même n'a pas beaucoup d'intérêt (principalement en raison de sa mauvaise durabilité chimique [3]), l'oxyde de bore joue un rôle clé dans des nombreuses applications technologiques. Par exemple, les verres borosilicatés sont très utilisés dans la fabrication du matériel de laboratoire grâce à leur haute résistance chimique, bonne résistance aux chocs thermiques, haute température d'utilisation et relativement basse température de fonctionnement. Les verres contenant du bore sont aussi très souvent utilisés dans les pièces optiques, telles que des lentilles dans des instruments de haute qualité, des filtres de lumière avec une transmission spectrale spécifique et des lentilles photochromiques ophtalmiques. L'oxyde de bore est aussi un composant important dans les verres de stockage de déchets nucléaires. Enfin, l'industrie électronique utilise des verres dont la composition contient une quantité significative de B_2O_3 pour des applications telles que : le scellage pour former des emballages hermétiques, le collage de ferrites pour former des têtes de stockage, le dépôt de revêtements sur silicium pour la passivation ou la formation de diélectriques pour la transmission à grande vitesse de signaux et la fabrication d'écrans.

Les verres de borates présentent des caractères spécifiques [4] :

- A 1200 °C, la viscosité du B_2O_3 liquide est presque 11 ordres de grandeur inférieure à celle du SiO_2 liquide super-refroidi, même si la liaison B-O est légèrement plus forte que la liaison Si-O.
- Le B_2O_3 anhydre pur ne cristallise pas à partir de la masse fondue à pression ambiante. Un monocristal en suspension dans la masse fondue en surfusion ne se développe pas, même sur une période de plusieurs mois.
- Les propriétés des verres de silicate varient de façon monotone avec l'ajout d'un modificateur de réseau, tel que Na_2O alors que celles des verres de borate présentent souvent des extrema à une certaine concentration spécifique. Ceci est souvent désigné par « anomalie du bore ».

Ainsi, l'étude de la structure des verres de borate s'avère très intéressante pour comprendre leurs propriétés spécifiques. Dans cette thèse, nous allons nous focaliser sur la relation entre la conductivité électrique des verres de borate d'alcalin en lien avec leur structure, que nous allons appréhender par différentes techniques (RMN, Raman, IR).

1.2.1 Structure

1.2.1.1 B₂O₃ vitreux

Une analyse de Fourier effectuée en 1936 par Warren et al. [5] sur des diffractogrammes de rayons X obtenus pour un verre de B₂O₃ a confirmé le modèle du verre proposé par Zachariasen [2]. Le résultat obtenu sur B₂O₃ a indiqué une coordination triangulaire pour les atomes de bore, chaque atome étant entouré par trois oxygènes, et chaque atome d'oxygène étant partagé par deux bores, en plus, la distance interatomique trouvée était en bon accord avec celle des phases cristallines de borate.

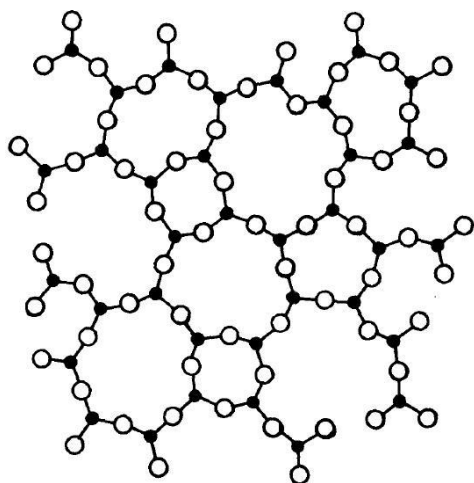
Puis en 1958, Silver et Bray [6] ont analysé le B₂O₃ vitreux à l'aide de la spectroscopie RMN. La constante de couplage quadripolaire observée pour le noyau ¹¹B les a amenés à proposer deux possibilités de liaison B-O qui supportent que le BO₃ est dans une entité triangulaire planaire. Ceci est en bon accord avec les observations de Warren et al.

Ensuite, plusieurs modèles structuraux pour le B₂O₃ vitreux ont été proposés par divers auteurs. La Fig. 1.3 schématise les 4 modèles structuraux retenus en 1969 dans une revue par Krogh-Moe [7] :

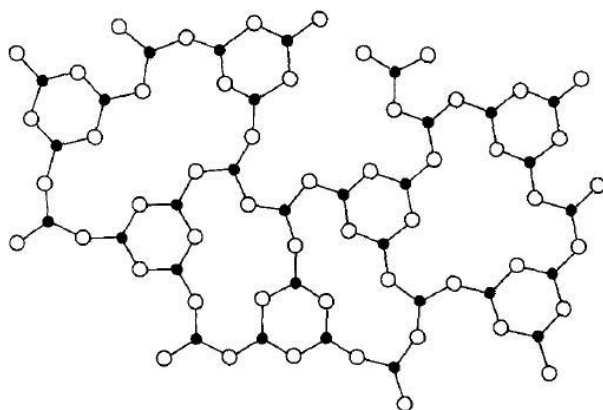
- Modèle du réseau aléatoire bore-oxygène (Fig. 1.3(a)),
- Modèle du réseau aléatoire bore-oxygène avec une forte proportion d'anneaux boroxol (Fig. 1.3(b)),
- Modèle quasicristallin (Fig. 1.3(c)),
- Deux modèles moléculaires (Fig. 1.3(d)) : molécule-B₄O₆ ((d) à gauche) et molécule-B₈O₁₂ ((d) à droite).

La spectroscopie RMN [8] vient en appui de la configuration de l'entité triangulaire planaire de BO₃, ainsi, le modèle d'une molécule-B₄O₆ ((d) à gauche, Fig. 1.3(d)) qui a le bore en-dehors d'un plan de BO₃ doit être éliminé. La spectroscopie Raman, quant à elle, signe une bande à 808 cm⁻¹ qui est absente sur la spectroscopie IR [7] indiquant que cette vibration est totalement symétrique, ce qui amène à éliminer aussi le modèle du réseau aléatoire bore-oxygène (Fig. 1.3(a)) qui est très asymétrique. En plus, même si le modèle de la molécule-B₈O₁₂ (d-droit, Fig. 1.3(d)) est compatible avec les résultats RMN, une telle

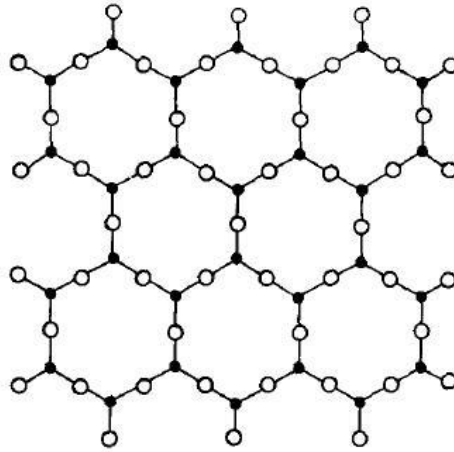
molécule de grande taille pourrait facilement se déformer et devenir asymétrique [7], donc ce modèle doit aussi être éliminé. Par ailleurs, la structure très ordonnée du modèle quasicristallin est très improbable pour une structure vitreuse [7]. Ainsi, ce modèle a aussi été écarté. Finalement, il ne reste plus que le modèle du réseau aléatoire bore-oxygène avec une forte proportion d'anneaux boroxol (Fig. 1.3(b)) qui est compatible avec toutes les observations obtenues par différentes techniques de caractérisation. Notamment, l'anneau boroxol, (Fig. 1.4) présent dans plusieurs polymorphes de borate cristallins, possède une fréquence de vibration caractéristique à 808 cm^{-1} qui signe seulement sur le spectre de Raman (pas de signature IR) [7]. Enfin, l'anneau boroxol aurait certains caractères aromatiques qui lui confèrent une stabilité accrue face aux autres systèmes avec des anneaux plus larges [7]. C'est donc ce modèle du réseau aléatoire bore-oxygène (Fig. 1.3(b)) qui est retenu comme étant la structure la plus probable du B_2O_3 vitreux.



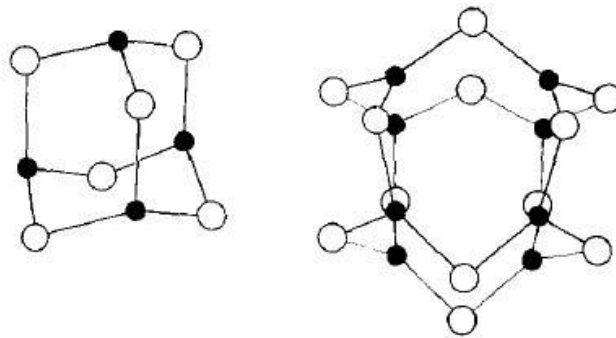
(a)



(b)



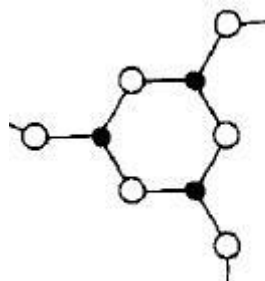
(c)



(d)

● Atome bore ○ Atome oxygène

Fig. 1.3 – Différents modèles structuraux du B_2O_3 vitreux : (a) modèle du réseau aléatoire bore-oxygène (b) modèle du réseau aléatoire bore-oxygène avec une forte proportion d'anneaux boroxol (c) modèle quasicristallin (d) modèles moléculaire : molécule- B_4O_6 (à gauche) et molécule- B_8O_{12} (à droite) [7]



● Atome bore ○ Atome oxygène

Fig. 1.4 – Anneau boroxol [7]

En 1977 Jellison Jr et al. [9] ont prouvé, à l'aide de la spectroscopie RMN des noyaux ^{10}B , ^{11}B et ^{17}O , l'existence de deux types de sites pour l'atome d'oxygène dans le verre B_2O_3 . La comparaison des paramètres expérimentaux avec ceux obtenus par un calcul Townes-Daily sur un modèle d'anneaux boroxol a confirmé qu'un site correspond à des oxygènes dans les anneaux boroxol, l'autre correspondant à des oxygènes en dehors de ces anneaux. Le rapport du premier type de site sur le deuxième est d'environ 1,2. La plupart des atomes de bore se trouvent donc dans les anneaux boroxol, et la plupart des oxygènes en dehors de ces anneaux lient un anneau boroxol et une entité triangulaire BO_3 .

En 1990, Gravina et Bray [10] ont observé, à l'aide de la spectrométrie NQR (Nuclear Quadrupole Resonance), deux types de sites pour le bore en coordinence trois, et la fraction d'un site par rapport à l'autre est égale à $85 \pm 2\%$. Cependant, ces résultats de NQR ne démontrent pas l'existence d'anneaux boroxol.

En 1994, Youngman et Zwanziger [11] ont utilisé la spectroscopie RMN DAS (Dynamic Spinning Angle) sous champ magnétique de 4,7, 7,1 et 8,4 Tesla pour mesurer la réponse du noyau ^{11}B dans les échantillons enrichis en ^{10}B . Ils ont constaté l'existence de deux sites pour le bore correspondant à des déplacements chimiques de 18,1 ppm et 13 ppm. Ils ont avancé l'idée suivant laquelle la contribution du π -électron de l'atome de bore dans un anneau boroxol est susceptible de causer un déplacement chimique vers les hautes valeurs. Ainsi, le signal à 18,1 ppm a été attribué aux bores dans les anneaux boroxol et l'autre aux bores en dehors des anneaux, le rapport étant 3 : 1.

Plus tard, Tossell [12, 13] a calculé les paramètres RMN et les énergies vibrationnelles spectrales du bore en utilisant la théorie SCF MO (Self-Consistent-Field Molecular Orbital) pour deux modèles moléculaires : un des deux modèles contient des anneaux boroxol et l'autre contient des entités BO_3 qui ne sont pas dans les anneaux. Ils ont trouvé que le déplacement chimique du bore en dehors d'un anneau est d'environ 5 ppm plus faible que celui du bore dans un anneau boroxol. Ceci est en parfait accord avec les paramètres mesurés par Youngman et al. [11]. En plus, la fréquence vibrationnelle calculée pour l'oxygène dans un anneau boroxol est de 796 cm^{-1} , valeur en bon accord avec la valeur 808 cm^{-1} observée par spectroscopie Raman [7].

En 1995, Youngman et al. [14] ont observé, à l'aide des mesures par spectroscopie DOR (Double Rotation) RMN sur l' ^{17}O , l'existence de trois sites d'oxygène : un correspondant aux oxygènes dans les anneaux boroxol, un autre aux oxygènes pontants entre deux anneaux, et enfin, un dernier site correspondant aux oxygènes partagés entre deux unités BO_3 en dehors des anneaux boroxol.

Ensuite, avec le développement de la spectroscopie RMN MQMAS (Multiple-Quantum Magic Angle Spinning), Hwang et al. [15] ont identifié, grâce à la déconvolution des spectres, deux sites pour le bore dans le verre B_2O_3 , avec un rapport d'intensité de $3(\pm 0,08) : 1$. En utilisant la même technique, Wang et Stebbins [16] ont trouvé plusieurs sites pour les atomes d'oxygène dans ce verre.

Dans les années 2000, Zwanziger et Ferlat [17–19] ont utilisé la DFT (Density Functional Theory) pour calculer les paramètres RMN des différents modèles du verre B_2O_3 , et ils ont réussi à reproduire les résultats expérimentaux avec un modèle contenant 75% d'anneau boroxol.

En conclusion, le modèle structural retenu aujourd'hui pour le B_2O_3 vitreux consiste à des entités triangulaires planaires BO_3 , avec environ 75% de ces entités se situant dans les anneaux boroxol. Les 25% des atomes de bore restant se placent en dehors des anneaux, et lient les anneaux et des petites entités BO_3 .

1.2.1.2 Verre de borate d'alcalin

En 1958, afin d'étudier la structure du verre Pyrex (Corning 707, un verre de borate de sodium) Silver et Bray [6] ont effectué des analyses à l'aide de la spectroscopie RMN. Ils ont trouvé qu'en ajoutant le modificateur Na_2O , le bore en coordinence trois se transforme en bore en coordinence quatre, mais au voisinage de 20%mol de Na_2O ce processus devient moins probable.

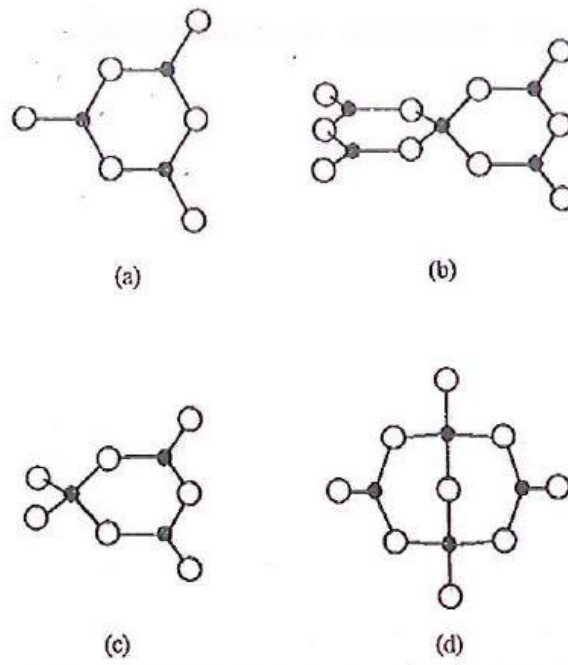
Puis en 1963, Bray et O'Keefe [20] ont étudié, à l'aide de la spectroscopie RMN, l'environnement de l'atome ^{11}B dans les verres de borate d'alcalin $M_2O-B_2O_3$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) dans une large gamme de composition (0 – 70%mol). Ils ont trouvé que la fraction BO_4^-/BO_3 augmente avec la teneur en oxyde d'alcalin jusqu'à environ 30%mol, puis de 35 à 45%mol elle augmente beaucoup plus lentement pour atteindre une valeur maximum à environ 45%mol. A partir de cette teneur d'oxyde d'alcalin, la fraction BO_4^-/BO_3 diminue rapidement pour atteindre une valeur nulle à environ 70%mol. Ils ont proposé qu'il existe deux (ou plus) sites pour les entités BO_4^- . Ils ont observé aussi qu'il existe deux types de BO_3 dans la gamme 10 - 30%mol, et plusieurs types de BO_3 dans la gamme 35 - 70%mol.

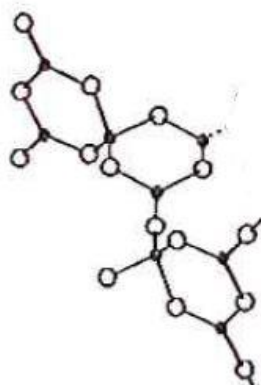
en 1965 Krogh-Moe [21] a étudié des verres de borate avec une teneur en oxyde d'alcalin allant de 0 à 33% et a remarqué que les fréquences de vibration d'un groupement de borate isolé (cas du verre) et celui incorporé dans un réseau (cas du cristal) sont très voisines. Il a alors proposé un modèle qui suggère que les verres de borate sont constitués des mêmes

groupements trouvés dans les phases cristallines. Toutefois, il a indiqué qu'il n'existe que quatre groupements borates dans ces verres (Fig. 1.5) :

- Le groupement boroxol : un anneau à six membres qui ne contient que des atomes de bore dans les entités BO_3 (Fig. 1.5(a))
- Le groupement pentaborate : deux anneaux à six membres liés par un bore dans une entité BO_4^- (Fig. 1.5(b))
- Le groupement triborate : un anneau à six membres qui contient un bore dans une entité BO_4^- et deux bores dans des entités BO_3 (Fig. 1.5(c))
- Le groupement diborate : un anneau qui contient deux bores dans les entités BO_4^- et deux bores dans les entités BO_3 (Fig. 1.5(d)).

Il a aussi proposé que le groupement tetraborate (Fig. 1.5(e)) est une combinaison d'un groupement pentaborate et un groupement triborate. Avec l'ajout d'alcalin, deux groupements boroxol dans le verre B_2O_3 peuvent se transformer en un groupement pentaborate et un groupement triborate. Ces deux groupement occupent des positions proches, donc ils ont tendance à former une paire (groupement tetraborate). Cette transformation se déroule jusqu'à environ 20%mol, et au-delà de cette teneur, la concentration de ces trois groupements (pentaborate, triborate, tetraborate) diminue et celle du groupement diborate augmente.





(e)

● Atome bore ○ Atome oxygène

Fig. 1.5 – Groupements borates existant dans les verres avec une teneur en oxyde d'alcalin inférieure à 33%mol d'après [21]. (a) groupement boroxol, (b) groupement pentaborate, (c) groupement triborate, (d) groupement diborate et (e) groupement tetraborate

En 1975, Konijnendijk et Stevels [22] ont étudié, à l'aide de la spectroscopie Raman, des verres de borate avec une teneur en oxyde d'alcalin allant de 0 à 50%mol. Ils ont comparé les spectres Raman des verres avec ceux obtenus dans des phases cristallines de borate, et en se basant sur le modèle de Krogh-Moe [21], ils ont effectué les attributions des bandes des spectres de ces verres. Ils ont alors confirmé les observations de Krogh-Moe. En outre, ils ont mis en évidence l'existence de nouveaux groupements à plus haute teneur en alcalin. En effet, ils ont trouvé qu'à 35%mol des groupements « ring-type metaborate » (Fig. 1.6(a)) se forment, et à 50%mol deux autres groupements apparaissent : les pyroborates (Fig. 1.6(b)) et les orthoborates (Fig. 1.6(c)). Ces trois groupements de borates ne contiennent que des entités BO_3 avec des oxygènes non pontant (NBO, « Non Bridging Oxygen » en anglais) :

- Le groupement ring-type metaborate : un anneau à six membres très similaire à un anneau boroxol, mais à la place des oxygènes pontants il y a des NBO aux extrémités des entités BO_3 (Fig. 1.6(a)).
- Le groupement pyroborate : deux entités BO_3 partageant un oxygène, tandis que les deux autres liaisons se font avec deux NBO (Fig. 1.6(b)).
- Le groupement orthoborate : groupement semblable à une entité BO_3 isolé, l'atome de bore étant lié à trois oxygènes non pontant (Fig. 1.6(c)).

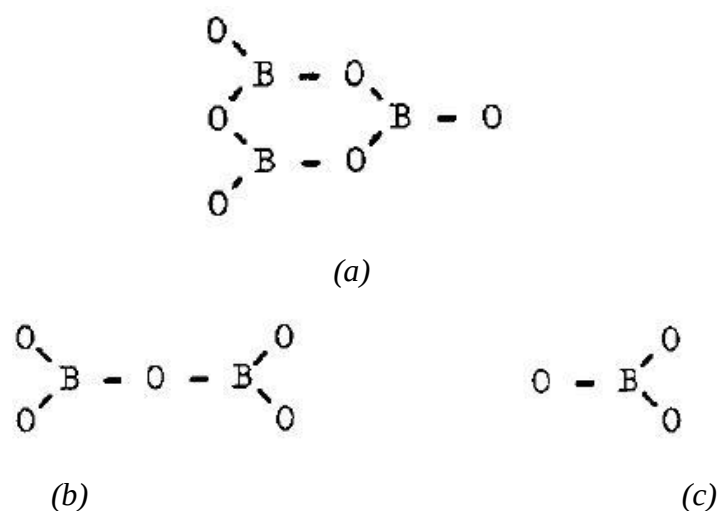


Fig. 1.6 – Groupements borates observés dans les verres avec une teneur en oxyde d'alcalin comprise entre 33 et 50%mol [22]. (a) groupement ring-type metaborate, (b) groupement pyroborate et (c) groupement orthoborate. Les oxygène qui ont une seule liaison sont des oxygène non pontant (NBO, « Non Bridging Oxygen » en anglais)

Dans les années 1980, en se basant sur le modèle de groupements de borates proposé par Krogh-Moe [21], Bray et al. [23–26] ont réussi à bien simuler des spectres RMN des verres de borate de lithium (0 – 65%mol Li_2O). Ceci a permis de confirmer une fois de plus le modèle de Krogh-Moe [21]. Leurs simulations ont mené à quantifier le pourcentage des différents groupements borates en fonction de la teneur en alcalin.

Plus tard, Kamitsos et al. [27–31] ont effectué de nombreuses études sur la structure des verres de borates d'alcalin à l'aide de la spectroscopie IR. Ils ont comparé les spectres IR d'une série de verre de borate de lithium pour une large gamme de composition (0 – 73%mol Li_2O) et à ceux obtenus pour des phases cristallines de borate de lithium. Ils ont identifié les gammes spectrales correspondant aux modes propres de vibration des entités BO_3 et BO_4^- , et aussi attribué certaines fréquences caractéristiques aux différents groupements de borates. Ces attributions sont en accord avec les observations de Massot et al. [32] sur les spectres IR des verres de borate de lithium. En plus, la comparaison des spectres des verres contenant différents types d'alcalin a montré que plus le rayon cationique est grand, plus les NBO apparaissent à une teneur faible en alcalin. Ce phénomène a aussi été observé via la spectroscopie Raman par Kamitsos et al ainsi que par d'autres auteurs [33–35]. Zhong et Bray [36], en utilisant la spectroscopie RMN, ont également observé que la position du maximum de la fraction $\text{BO}_4^-/\text{BO}_3$ se déplace vers les basses teneurs en alcalin avec l'augmentation du rayon cationique de ce dernier, ce qui confirme que les alcalins lourds favorisent la formation des NBO.

Dans une autre étude, Kamitsos et al. [28] ont montré que la large bande observée dans l'IR lointain peut être simulée avec deux composantes suggérant ainsi l'existence de deux environnements différents pour les alcalins.

Avec le développement de la spectroscopie RMN, Stebbins et al. [37] ont observé « directement », en 2000, des oxygènes non pontant (NBO) dans les verres de borate à l'aide de la RMN MAS et MQMAS du ^{17}O , et en 2001, Kroeker et al. [38] ont réussi à résoudre les signaux de BO_3 et BO_4^- grâce à un champ magnétique appliqué de 14,1T. En 2006, Banerjee et al. [39] ont analysé un verre de borate contenant 71%mol de Na_2O , et ils ont trouvé une fraction $\text{BO}_4^-/\text{BO}_3$ égale à 0,02, confirmant ainsi la consommation totale des entités BO_4^- pour cette teneur.

Enfin, en 2006, Cormier et al. [40] ont étudié l'évolution de la structure des verres et fontes de borate d'alcalin à l'aide des spectroscopies IR et Raman. Ils ont trouvé que le réseau de borate est modifié de manière significative au-dessus de la température de transition vitreuse avec une diminution progressive de la proportion des entités BO_4^- . Par ailleurs, l'analyse des spectres de réflexion infrarouge leur a permis de suggérer que l'environnement de l'alcalin est également affecté au-dessus de T_g .

1.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est une conséquence du mouvement des porteurs de charges à travers le matériau. En général, la conductivité σ associée au porteur de charge peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Eq. 1.1}$$

où n est la densité volumique de porteurs de charges mobiles par unité de volume, q sa charge électrique et μ sa mobilité.

La densité de porteurs de charges mobiles par unité de volume est thermiquement activée. Sa dépendance avec la température suit la loi d'Arrhenius :

$$n = C \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.2}$$

où E_c est l'énergie de création d'un porteur de charge, C la densité totale de porteurs de charges par unité de volume, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

D'autre part, la mobilité, reliée au coefficient de diffusion D de l'ion par la loi de Nernst-Einstein, est donnée par la relation :

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D = \frac{q}{k_B T} \gamma \lambda^2 \omega_m \quad \text{Eq. 1.3}$$

où γ est la probabilité de saut de l'ion (entre deux sites voisins), λ la distance moyenne de saut et ω_m la fréquence de saut de l'ion mobile qui est aussi thermiquement activée :

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.4}$$

où ω_0 est la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre et E_m l'énergie de migration de l'ion.

Ainsi, en remplaçant n et μ (Eq. 1.2 - Eq. 1.4), dans l'Eq. 1.1, la conductivité électrique peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \frac{cq^2}{k_B T} \gamma \lambda^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{E_c + E_m}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.5}$$

où la somme de E_c et E_m représente l'énergie d'activation macroscopique mesurée E_a [41].

L'Eq. 1.5, réécrite de façon plus simplifiée, permet ainsi de retrouver la loi phénoménologique d'Arrhenius :

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.6}$$

D'un autre côté, la conductivité dépend aussi de la fréquence, suivant une loi de puissance. Jonscher [42] a qualifié d'universel ce comportement et l'a nommé réponse diélectrique universelle (« Universal Dielectric Reponse » : UDR). Dans la gamme de fréquences inférieures à quelques MHz, la dépendance en fréquence de la conductivité peut être décrite par cette loi UDR :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^n \quad \text{Eq. 1.7}$$

où ω est la fréquence angulaire et n un exposant compris entre 0 et 1.

Une expression de la conductivité en fonction du temps de relaxation moyen τ a été proposée par Almond et al. [43] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}(1 + A \cdot (\omega\tau)^n) \quad \text{Eq. 1.8}$$

Ce temps de relaxation moyen τ correspond à l'inverse de la fréquence à laquelle $\sigma(\omega) = 2\sigma_{dc}$, autrement dit, la fréquence à laquelle le régime dispersif commence.

1.2.2.1 Mécanisme de conduction

Différentes théories ont été élaborées pour interpréter les mécanismes de conduction dans les verres. Le modèle des électrolytes forts [44] est le plus ancien qui postule que la concentration en porteurs de charges mobiles est indépendante de la température et que tous les ions participent à la conductivité. En revanche, la concentration en porteurs est décrite comme thermiquement activée dans le modèle des électrolytes faible [45, 46].

De nombreux modèles ont été développés depuis, mais malheureusement, aucun ne permet d'expliquer le comportement électrique global des verres en fonction de la température, de la fréquence et de la composition. Dans ce qui suit, nous allons présenter succinctement quelques modèles généraux, puis nous nous intéresseront plus particulièrement à ceux qu'on peut appliquer aux verres de borate.

- Modèle des électrolytes forts

Ce modèle a été proposé par Anderson et Stuart [44] pour les verres silicatés. Ils postulent que dans un verre de structure donnée, le nombre de sites accessibles aux sauts pour les porteurs de charge est fixe. L'énergie d'activation de la conductivité ionique statique E_σ comporte deux termes : l'énergie électrostatique nécessaire pour extraire l'ion de son site E_b , et l'énergie nécessaire pour déformer la structure et laisser le passage à l'ion E_s :

$$E_\sigma = E_b + E_s \quad \text{Eq. 1.9}$$

L'énergie nécessaire pour déformer la structure est considérée comme provenant de l'élargissement d'une cavité sphérique pour permettre le passage d'un ion :

$$E_s = 4\pi G r_D (r - r_D)^2 \quad \text{Eq. 1.10}$$

où G est le module de cisaillement, r le rayon de l'ion et r_D le rayon de la cavité sphérique.

L'énergie électrostatique nécessaire pour extraire l'ion de son site a pour expression [41] :

$$E_b = \frac{1}{\gamma'} \left(\frac{q q_o}{r + r_o} - \frac{q q_o}{\lambda/2} \right) \quad \text{Eq. 1.11}$$

où q et q_o sont les charges du cation modificateur et de l'oxygène non-pontant respectivement, r et r_o leurs rayons ioniques respectifs, et γ' un paramètre de covalence qui peut être assimilé à la constante diélectrique du matériau.

- Modèle des électrolytes faibles

Ravaine et Souquet [45, 46] ont proposé un modèle qui considère le verre ionique comme une solution solide et les modificateurs se comportent comme des électrolytes faiblement dissociés. L'équilibre de dissociation s'écrit :



Dans le verre, M^+ peut être considéré comme des modificateurs dissociés et OM^- comme des sites cationiques vacants. En appliquant la loi d'action de masse, ils obtiennent :

$$[M^+] = K^{1/2} a_{M_2O}^{1/2} \quad \text{Eq. 1.13}$$

où $[M^+]$ est la concentration des ions dissociés, K la constante de dissociation et a_{M_2O} l'activité thermodynamique de M_2O . Ainsi, la conductivité peut être exprimée comme suit :

$$\sigma_{dc} = qK^{1/2} a_{M_2O}^{1/2} \mu \quad \text{Eq. 1.14}$$

Caillot et al. [47] ont proposé une description microscopique du mécanisme de conduction dans les verres basée sur ce modèle. Ils suggèrent deux types de sites occupés par les cations : les « sites normaux » et les « sites interstitiels ». Pour des concentrations des modificateurs supérieures à 10%, les sites cationiques sont suffisamment proches pour qu'un cation qui quitte un site normal puisse sauter sur un site voisin déjà occupé. Ainsi, il se trouve dans une position interstitielle et crée un « défaut ». En considérant que tous les sites normaux peuvent accueillir un second cation en position interstitielle, la concentration C_+ des cations en position interstitielle s'écrit :

$$C_+ = C \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right) \quad \text{Eq. 1.15}$$

où $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$ est la variation d'enthalpie libre associée à la formation du défaut.

L'étape suivante correspond à la migration des défauts chargés sous l'effet du champ électrique. La mobilité des cations s'exprime en fonction d'une variation d'enthalpie de migration ΔH_m qui représente l'énergie nécessaire à un cation en position interstitielle pour sauter sur un site voisin :

$$\mu_+ = \frac{F}{RT} \frac{l^2}{6} \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{Eq. 1.16}$$

où l est la distance moyenne entre deux sites cationiques et ϑ_0 la fréquence de vibration du réseau associée au site cationique.

La conductivité cationique est alors donnée par :

$$\sigma_{dc} = \frac{F^2 l^2}{6RT} \vartheta_0 C \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k}\right) \exp\left(\frac{-\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m}{kT}\right) \quad \text{Eq. 1.17}$$

- Modèle des sauts relaxés

Funke [48] a proposé un modèle des sauts relaxés qui tient compte des interactions coulombiennes répulsives qui gouvernent le transport des ions. Chaque ion subit un potentiel périodique créé par les ions immobiles et un potentiel d'effet de cage dû à la répulsion des autres ions mobiles (Fig. 1.7).

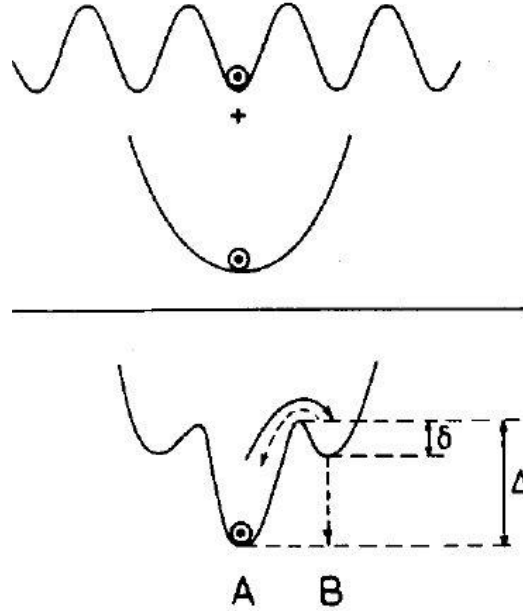


Fig. 1.7 – Représentation schématique du potentiel d'une seule particule du modèle de Funke [48] est de la somme d'un potentiel périodique des ions immobiles et du potentiel d'effet de cage des ions mobiles.

Un ion dans la position A doit surmonter une barrière d'énergie Δ pour sauter à la lacune voisine B, et ensuite, deux processus compétitifs peuvent avoir lieu :

- a) l'ion retourne à la position A et réalise une séquence de sauts aller-retour sans contribution à la conductivité statique.
- b) Si le potentiel d'effet de cage se déplace vers B, l'ion reste à la position B et il réalise un saut à longue distance, et dans ce cas, le saut est réussi.

Le déplacement du potentiel d'effet de cage a deux conséquences : une contribution à la conductivité et une relaxation de type non Debye.

- Modèle « cluster – bypass »

En cherchant un mécanisme de conduction ionique valable pour décrire aussi bien les verres solides que les fontes, Ingram et al. [49, 50] ont proposé un modèle de « cluster – bypass » basé sur la théories de clusters amorphes. Quand la température d'une fonte arrive, au refroidissement, à T_g , des clusters (micro-domaines ordonnés) vont être formés avec une phase « liquide résiduelle » piégée dans les interstices entre les clusters (Fig. 1.8).

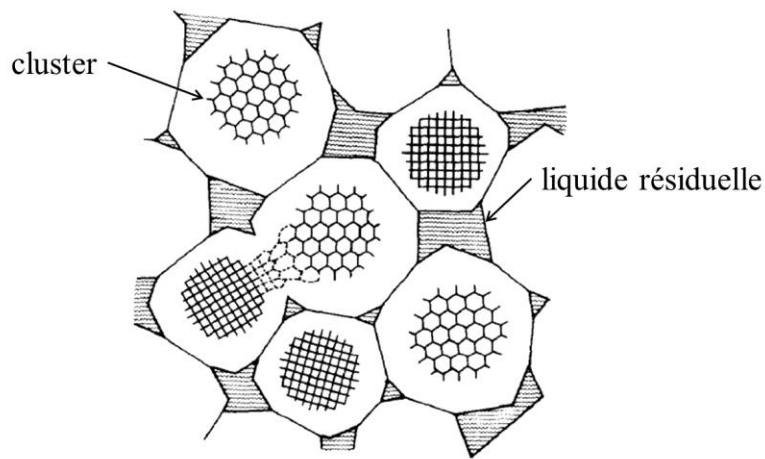


Fig. 1.8 – Représentation schématique des clusters et de la phase liquide résiduelle à T_g [51]

Ingram a indiqué que les voies privilégiées pour la migration des ions se situent dans la phase résiduelle ou du tissu conjonctif (bypass). Les processus de diffusion à longue distance impliquent la percolation des ions mobiles tout au long de ce réseau tortueux mais interconnecté par des voies. Quand la fonte refroidit en dessous de T_g , la phase de liquide résiduelle solidifie progressivement, et finalement un mécanisme pour le solide prévaut lorsque tout le liquide a disparu.

1.2.2.2 Conductivité dans les verres binaires de borate

Historiquement, les travaux de conductivité électrique dans les verres de borate ont commencé bien plus tard que ceux dans les verres de silicates. Ceci est probablement dû leur hygroscopie qui limite leur utilisation dans les applications industrielles, du moins sous forme de verres binaires ($M_2O-B_2O_3$).

En 1978, HAN et al. [52] ont mesuré le coefficient de diffusion de ^{23}Na et la conductivité électrique des verres de borate de sodium (4 - 24%mol de Na_2O). Ils ont trouvé qu'au-dessous

de la température de transition vitreuse, la conductivité électrique est plus faible dans les verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ que dans leurs homologues silicatés $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. La raison principale de ce phénomène est que l'interaction électrostatique des ions Na^+ avec le réseau de bore-oxygène est plus forte que celle qui existe avec le réseau de silicium-oxygène.

Dans une autre étude, Brethous et al. [53] ont fait une corrélation entre la conductivité ionique et la concentration en ions alcalins dans des verres de borate de lithium (20 - 41%mol de Li_2O). Leur étude a montré que la variation de la conductivité était principalement due au changement de concentration en porteurs de charge, la mobilité des ions Li^+ étant indépendante de leur concentration.

De Marchi et al. [54] ont utilisé un modèle phénoménologique qui suggère que la conductivité évolue avec le changement de coordinence du bore dans les verres binaires $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, où $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ou K . Selon ces auteurs, le bore dans l'entité BO_4^- joue le rôle de site disponible pour la migration des ions alcalins, tandis que les unités BO_3 comportant des oxygènes non-pontants (NBO), en raison de la forte interaction entre les ions alcalins et les NBO, constituent un frein pour la migration des cations.

Eddrief et al. [55] ont étudié la conductivité électrique de films minces de $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ élaborés par évaporation thermique. Ils ont trouvé que la conductivité ionique augmente avec l'addition du lithium et présente une valeur maximum. En outre, ils ont introduit une distribution de temps de relaxation pour expliquer la dépendance en fréquence de la conductivité électrique dans ces films minces.

En analysant des données issues de la bibliographie sur des borates d'alcalins, Imre et al. [56] ont suggéré qu'à basse teneur en alcalin (inférieure à 10 % molaire), les ions sont séparés de quelques distances atomiques de sorte que les sauts cationiques peuvent être considérés comme des sauts individuels alors qu'au-dessus de cette valeur, la distance moyenne entre les ions est suffisamment petite et la conductivité électrique est régie alors par un processus de saut collectif.

Matsuo et al. [57] ont utilisé la spectroscopie d'impédance électrique et des caractérisations par spectroscopie RMN pour étudier le temps de relaxation correspondant aux sauts des ions lithium dans des verres de borate. Ils ont ainsi calculé ce temps caractéristique pour une teneur en Li_2O allant de 25 à 50% mol et trouvé des valeurs variant entre 10^{-6} et 10^{-3} s en fonction de la composition et la température.

Enfin, en utilisant la RMN à gradient de champ, Ohkubo et al. [58] ont réussi à mesurer le coefficient d'autodiffusion du Li^+ dans les fontes de borate de lithium. Ces auteurs ont par ailleurs effectué des simulations par dynamique moléculaire sur le même système à 1250 K

[59] et trouvé des valeurs du coefficient d'autodiffusion en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, la conductivité électrique de deux séries de verre de borate d'alcalin (borate de lithium et borate de sodium) a été mesurée à l'état solide et à l'état fondu à l'aide de l'impédancemétrie complexe. Afin de mieux comprendre la relation entre les mécanismes de conduction et la structure de ces verres, des analyses structurales ont été réalisées par spectroscopies Infrarouge (IR), Raman et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Dans ce chapitre, les principes de ces quatre techniques expérimentales ainsi que les protocoles de mesure adoptés sont décrits.

2.1 Mesures de la conductivité électrique

2.1.1 Rappels théoriques sur la conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise le passage du courant électrique dans un matériau. Elle est définie par la loi d'Ohm :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \text{Eq. 2.1}$$

où $\vec{J}$ est la densité de courant électrique et $\vec{E}$ le champ électrique appliqué à l'échantillon.

Le courant électrique est une conséquence du déplacement de l'ensemble des porteurs de charge à travers le réseau cristallin ou vitreux. Nous parlons de conductivité ionique ou électronique selon que les porteurs de charge sont des ions ou des électrons (ou des trous) respectivement. Ces deux mécanismes peuvent être présents simultanément.

Dans le cas des verres, une conductivité électrique élevée aux basses températures liée à une faible énergie d'activation constitue une présomption en faveur d'un mécanisme de conduction électronique, tels que certains verres contenant des éléments de transition dans plusieurs états de valence [60], les verres de chalcogénures [61, 62] et les verres métalliques [63]. Par contre, les verres d'oxydes contenant des ions alcalins sont reconnus par leur comportement en tant que des conducteurs ioniques.

La dépendance de la conductivité ionique dans les verres avec la composition peut être très complexe car la mobilité des ions dépend à son tour d'autres paramètres tels que l'intensité du champ ionique des porteurs, la polarisabilité des voisins, l'encombrement stérique, la rigidité de la structure du verre ainsi que les contraintes mécaniques au sein de l'échantillon (par exemple, un verre trempé a une conductivité supérieure au verre recuit [1, 64]).

La diffusion des ions est thermiquement activée ; en dessous de la température de transition vitreuse, la conductivité σ suit la loi d'Arrhenius [65] :

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 1.6}$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation macroscopique et k_B la constante de Boltzmann.

Dans la littérature, peu de mesures ont été effectuées dans les verres au-dessus de la température de transition vitreuse et dans l'état fondu. En outre, la plupart de ces mesures n'a été réalisée que sur des gammes étroites de température [66]. Comme on le verra dans le chapitre 4 « Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate », pour bien décrire le comportement de la conductivité sur une large gamme de température, on utilise généralement la relation empirique VFT de Vogel-Fulcher-Tamman [65] :

$$\sigma T = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B(T-T_0)}\right) \quad \text{Eq. 2.2}$$

où A est le facteur pré-exponentiel, Δ est la pseudo-énergie d'activation et T_0 est une température généralement inférieure à la température de transition vitreuse.

Comme la conductivité ne peut pas être mesurée directement, et comme la diffusion des ions dépend de la fréquence du champ électrique appliqué, les mesures de l'impédance électrique complexe (en appliquant un champ électrique alternatif) nous permettent de bien observer le comportement de la conductivité ionique du matériau grâce à la relation suivante :

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot f_{geo} \quad \text{Eq. 2.3}$$

où σ^* est la conductivité complexe, Z^* l'impédance complexe et f_{geo} le facteur géométrique qui permet de mettre en lien la conductivité (grandeur intensive) et l'impédance (grandeur extensive). Ce facteur géométrique dépend de la géométrie de l'échantillon analysé.

L'impédance complexe Z^* peut être obtenue à l'aide d'un impédancemètre. Sa partie réelle, la résistance (R) tient compte des phénomènes résistifs, et sa partie imaginaire, la réactance (X) tient compte des phénomènes capacitifs et inductifs :

$$Z^* = R + jX \quad \text{Eq. 2.4}$$

En remplaçant Z^* (Eq. 2.4) dans l'Eq. 2.3, les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe peuvent être obtenues comme suit :

$$\sigma' = f_{geo} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$\sigma'' = f_{geo} \cdot \frac{-X}{R^2 + X^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

2.1.2 Mesures dans les verres (à l'état solide)

La Fig. 2.1 montre le schéma du montage pour les mesures de l'impédance complexe à l'état solide. Un impédancemètre Solartron SI1260 a été utilisé pour mesurer l'impédance dans une gamme de fréquences allant de 1 Hz à 1 MHz. L'appareil impose une tension alternative U^* aux électrodes de l'échantillon et mesure l'intensité I^* qui en résulte. L'impédance complexe est définie comme le rapport de ces deux grandeurs :

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \quad \text{Eq. 2.7}$$

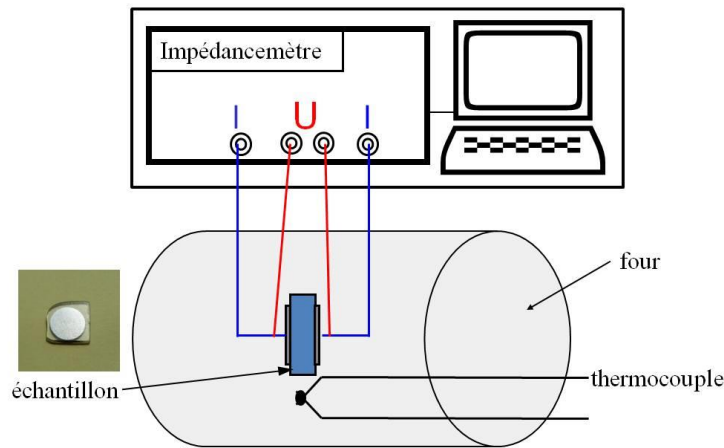


Fig. 2.1 - Schéma du montage pour les mesures de l'impédance à l'état solide

Les échantillons sont sous forme d'une lame à faces parallèles d'épaisseur (e) d'environ 1 mm. Les lames ont été polies à sec sur des papiers SiC. Les papiers des gros grains (#120, grain de 125 μm) sont d'abord utilisés, et la taille de grain est progressivement diminuée (jusqu'à #4000, grain de 5 μm). Les deux faces parallèles de l'échantillon ont été métallisées au platine à l'aide d'un « sputter coater » (Edwards S150B). Les électrodes ainsi obtenues ont la forme d'un disque d'un diamètre de 8 mm. Pour certains échantillons de petite taille, les électrodes avaient un diamètre de 6, voire 4 mm. Les électrodes assurent un bon contact avec l'échantillon et imposent des lignes de champ électrique parallèles dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon. Dans cette configuration, le facteur géométrique de l'échantillon s'écrit tout simplement :

$$f_{\text{géo}} = \frac{e}{S} \quad \text{Eq. 2.8}$$

où S est la surface d'une électrode et e l'épaisseur du disque.

Pour tous les échantillons, l'impédance a été mesurée de la température ambiante jusqu'à $T_g - 20\text{ °C}$ lors d'une montée en température avec une rampe de 2 °C/min . La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S (Pt/Pt-10%Rh) placé à proximité de l'échantillon. L'acquisition des données (fréquence, température, R et X) s'effectue toutes les deux minutes grâce à un programme LabView conçu au laboratoire.

2.1.3 Mesures dans les fontes

Du fait de l'indisponibilité du Solartron SI1260, les mesures d'impédance (dans la même gamme de fréquence (1 Hz à 1 MHz) dans les fontes de verre ont été effectuées à l'aide d'un autre impédancemètre : le Modulab XM MTS. Le principe de mesure est le même que celui du Solartron SI1260. La Fig. 2.2 présente le schéma du montage utilisé.

Pour les mesures dans le liquide, notre choix s'est porté sur la méthode en 4 électrodes car cette dernière permet de s'affranchir :

- des phénomènes de polarisation observés habituellement dans la méthode classique en 2 électrodes qui peuvent fausser les mesures surtout aux basses fréquences et aux hautes températures [67].
- de la résistance des fils de platine en série avec l'échantillon, ce qui permet une mesure précise de la conductivité de liquides très conducteurs pour lesquels la résistance peut être du même ordre que celle des fils de connexion [68, 69].

Ainsi, l'intensité est imposée aux deux électrodes en forme de plaque (1 et 4) et la tension est mesurée entre les deux électrodes en forme de fil (2 et 3).

Des petits morceaux de verre sont mis dans un creuset en platine de 38 mm de diamètre et 40 mm de hauteur. Ce dernier est placé au milieu d'un four vertical où la température est homogène. Les électrodes de mesure sont positionnées juste au-dessus de la surface de l'échantillon grâce à un système mécanique (Fig. 2.2). Comme pour l'état solide, la température est mesurée grâce à un thermocouple de type S placé à 2 mm environ au-dessus de la surface de l'échantillon. Avant la mesure, la température de l'échantillon est portée à 1100 °C et après la fusion des morceaux de verre, les électrodes sont immergées dans la fonte d'une profondeur de 8 mm à l'aide d'un micromètre. L'impédance est alors mesurée pendant la descente en température jusqu'à environ 300 °C avec une vitesse de 2 °C/min .

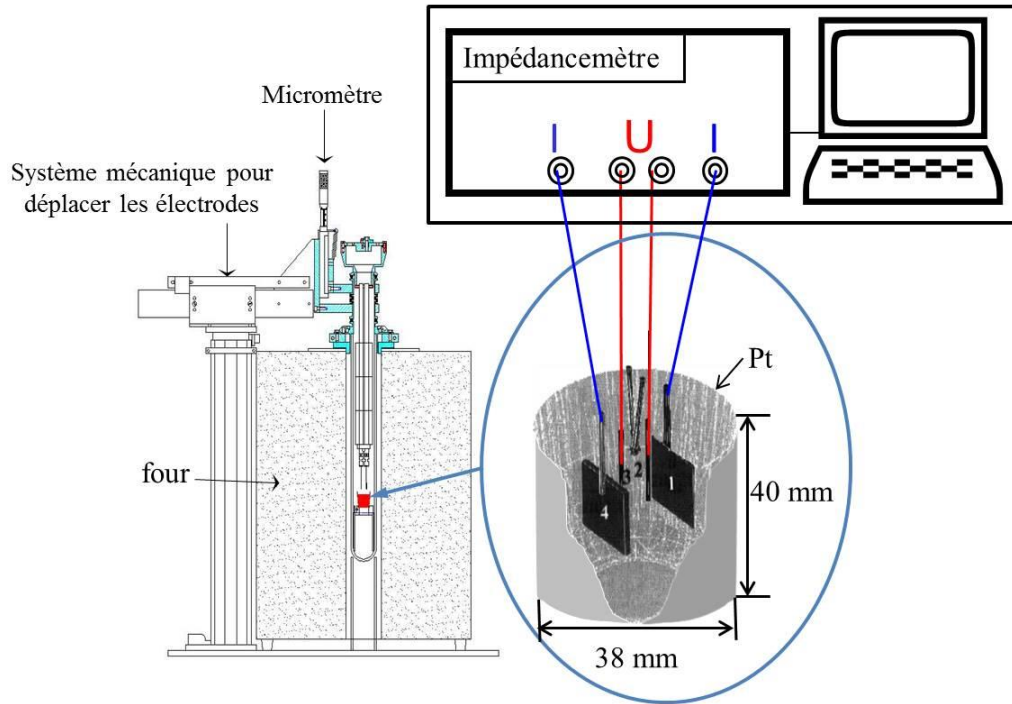


Fig. 2.2 - Schéma du montage pour les mesures de l'impédance à l'état fondu

Contrairement à la mesure dans l'état solide, le facteur géométrique de l'échantillon dans sa forme liquide ne peut être obtenu directement car la distribution des lignes de champs est très complexe dans l'échantillon. Pour accéder au facteur géométrique on réalise une calibration de la cellule grâce à une solution ionique dont la conductivité est bien connue à température ambiante.

Usuellement, on utilise une solution KCl 1M dont l'impédance est proche de celles des échantillons étudiés. Le facteur géométrique de la cellule est ainsi obtenu à l'aide de la relation :

$$f_{géo} = \sigma_{KCl}^{th}(T_{amb}) \times R_{KCl}^{exp}(T_{amb}) \quad Eq. 2.9$$

où $\sigma_{KCl}^{th}(T_{amb})$ est la conductivité électrique (connue) de la solution KCl à température ambiante et $R_{KCl}^{exp}(T_{amb})$ la résistance de l'échantillon mesurée à la même température. Nos calibrations ont été effectuées à 20 °C où $\sigma_{KCl}^{th} = 0,1 \text{ S/cm}$ [70].

En outre, la calibration est faite dans les mêmes conditions de mesure que celles des échantillons (même creuset, même hauteur de liquide et même profondeur d'immersion des électrodes dans le liquide : 8mm).

2.2 Spectroscopies Infrarouge (IR) et Raman

La spectroscopie est une étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. La spectroscopie vibrationnelle est basée sur cette interaction et résulte des vibrations moléculaires (on parle des molécules au sens large, notre raisonnement intègre des groupements atomiques au sein d'un milieu cristallin ou vitreux). Ainsi, la spectroscopie vibrationnelle peut nous donner des vibrations fondamentales caractéristiques qui sont utilisées pour l'élucidation de la structure moléculaire et nous aider à mettre en lien les propriétés de conduction avec la structure des verres. La spectroscopie vibrationnelle comprend plusieurs techniques différentes dont la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie Raman.

Ces deux techniques consistent à étudier l'interaction du rayonnement avec des vibrations moléculaires mais diffèrent par la façon dont l'énergie photonique est transférée à la molécule. La spectroscopie IR mesure les transitions entre les niveaux d'énergie de vibration moléculaire ; cette interaction entre la lumière et la matière est une condition de résonance. La spectroscopie Raman est basée sur une diffusion inélastique du rayonnement ; dans ce cas, l'interaction lumière-matière se fait hors-résonance. Ces deux techniques sont complémentaires et généralement toutes les deux sont nécessaires pour caractériser complètement les modes de vibration d'une structure. La spectroscopie Raman peut mesurer des vibrations symétriques des groupes non-polaires tandis que la spectroscopie IR caractérise des vibrations asymétriques des groupes polaires [71].

Dans ce travail, les spectroscopies IR et Raman ont été utilisées pour étudier l'évolution de la structure du réseau de borate avec la teneur en alcalin, et plus particulièrement pour suivre la transformation des unités BO_3 et BO_4^- au sein de groupements atomiques.

2.2.1 Spectroscopie IR

L'absorption infrarouge implique l'absorption d'énergie par la molécule lorsque la vibration provoque une modification du moment dipolaire, ce qui entraîne un changement dans le niveau d'énergie vibratoire. Donc deux éléments importants pour que l'absorption infrarouge ait lieu sont la fréquence du rayonnement et le moment dipolaire moléculaire. L'absorption IR est une condition de résonance car la fréquence spécifique d'oscillation de rayonnement doit correspondre à la fréquence naturelle d'un mode de vibration particulier.

Pour que l'énergie soit transférée du photon infrarouge à la molécule via l'absorption, la vibration moléculaire doit provoquer une modification du moment dipolaire de la molécule.

La Fig. 2.3 montre le champ électrique oscillant du rayonnement IR qui génère des forces sur les dipôles moléculaires d'un réseau ionique. Le champ électrique oscillant entraîne l'oscillation du moment dipolaire moléculaire, et si la condition de résonance a lieu, la molécule absorbe l'énergie du photon. Après passage du rayonnement la vibration moléculaire a une amplitude plus importante.

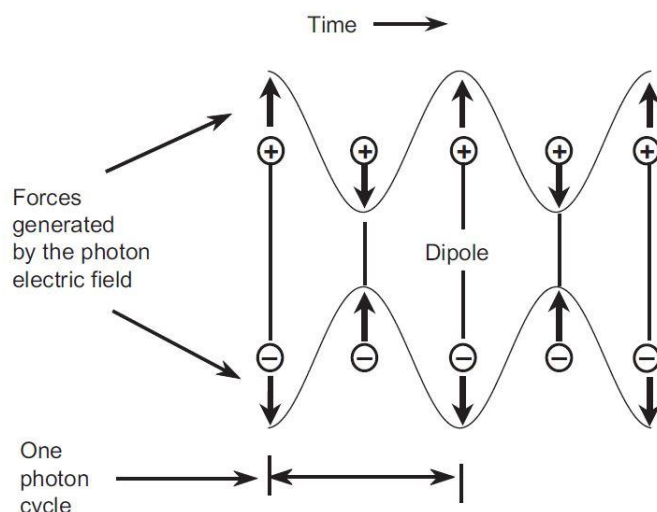


Fig. 2.3 - Champ électrique oscillant du rayonnement IR qui génère des forces sur les dipôles moléculaires [71].

Dans la pratique, pour accéder à l'absorptance d'un échantillon cristallin ou vitreux homogène à basse température, il faut mesurer la réflectance et la transmittance de ce dernier. Ceci dit, dans les zones spectrales de fort coefficient d'absorption (les zones qui nous intéressent), la transmittance étant nulle, la mesure de la réflectance est suffisante à elle seule pour obtenir une information exploitable.

La Fig. 2.4 montre l'interaction entre le rayonnement et la matière. Selon la seconde loi de Kirchhoff (conservation de l'énergie), le rayonnement incident peut être complètement ou partiellement réfléchi, complètement ou partiellement transmis ou complètement ou partiellement absorbé. Les grandeurs physiques qui rendent compte des fractions d'énergie réfléchies, transmises ou absorbées sont la réflectance, la transmittance et l'absorptance respectivement. Le bilan d'énergie s'écrit :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) + \rho(\sigma, T, \theta) + \tau(\sigma, T, \theta) = 1 \quad \text{Eq. 2.10}$$

où $\alpha(\sigma, T, \theta)$ est l'absorptance spectrale directionnelle, $\rho(\sigma, T, \theta)$ la réflectance spectrale directionnelle et $\tau(\sigma, T, \theta)$ la transmittance spectrale directionnelle. Sur la Fig. 2.4, l'énergie du rayonnement incident est normalisée à 1.

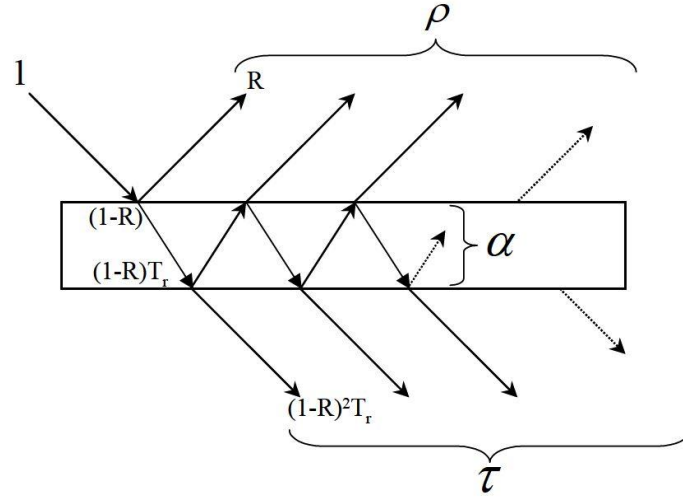


Fig. 2.4 - Interaction rayonnement-matière pour une lame homogène à faces parallèles.

Ainsi, la mesure de la réflectance et de la transmittance permet de remonter à l'absorptance, et par conséquent aux fréquences propres de vibration du matériau étudié après modélisation des résultats expérimentaux [72]. La détermination des fréquences des vibrations requiert la simulation des spectres mesurés à l'aide des modèles de la fonction diélectrique, mais une analyse qualitative peut aussi être effectuée en considérant l'évolution des bandes de réflexion avec la teneur en alcalin.

- Principe de la spectroscopie IR à transformée de Fourier

La spectroscopie est réalisée grâce à la décomposition spectrale d'une source de lumière à l'aide d'un interféromètre de Michelson. La Fig. 2.5 représente le schéma du principe de cette technique. Le faisceau incident est séparé en deux ondes d'amplitude égale par une lame séparatrice et une différence de marche δ entre ces deux ondes est créée par un miroir mobile. Ces deux ondes sont superposées sur la séparatrice et sont détectées sous forme d'un interférogramme $I(\delta)$, qui donne l'intensité I mesurée par le détecteur en fonction de la différence de marche δ entre les deux bras de l'interféromètre de Michelson. La transformée de Fourier inverse de l'interférogramme $I(\delta)$ permet de remonter au spectre $S(\sigma)$. Plus précisément, on peut montrer que le spectre $S(\sigma)$ peut être décrit par la relation suivante [73] :

$$S(\sigma) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I(\delta) - \frac{1}{2}I(0) \right] e^{-i2\pi\sigma\delta} d\delta \equiv TF \left[I(\delta) - \frac{1}{2}I(0) \right] \quad \text{Eq. 2.11}$$

où TF dénote la transformée de Fourier inverse.

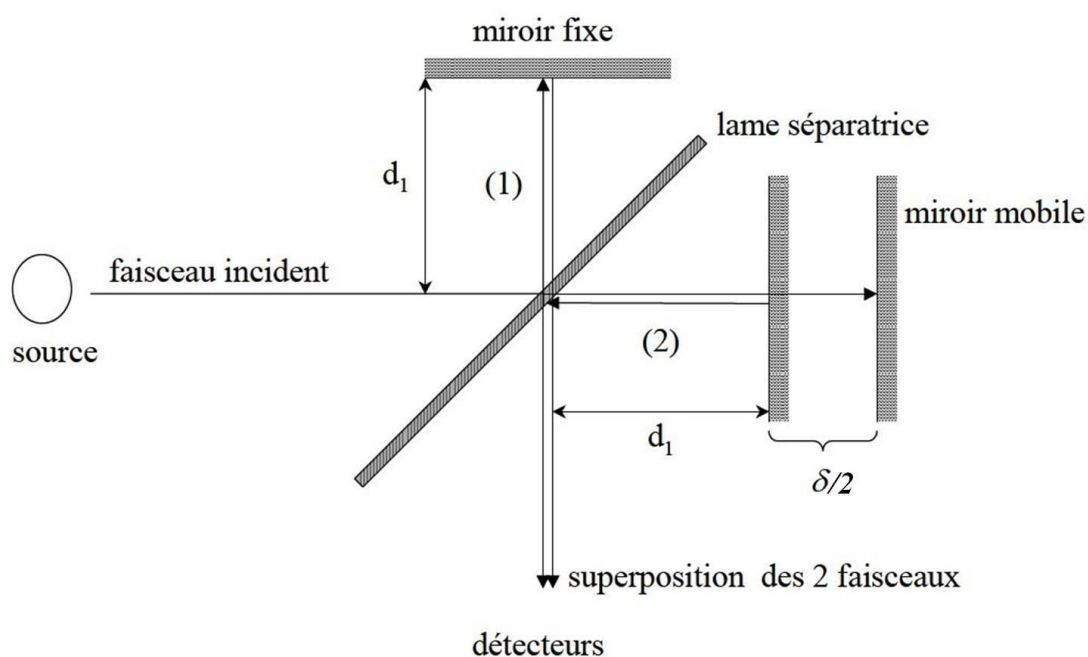


Fig. 2.5 - Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson classique. Le miroir mobile est montré à deux positions différentes introduisant une différence de marche δ entre les rayons (1) et (2) [74].

- Mesures de réflectance et de transmittance IR

Les mesures IR ont été réalisées dans notre laboratoire avec un spectromètre IR à transformée de Fourier (Bruker-Vertex 80v) (Fig. 2.6). Pour chaque échantillon, trois gammes spectrales ont été étudiées. Un récapitulatif des configurations pour chacune des gammes spectrales est montré dans le Tableau 2.1. Une concaténation des spectres mesurés sur ces trois gammes nous donne un spectre complet dans l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain ($10 - 5500 \text{ cm}^{-1}$).

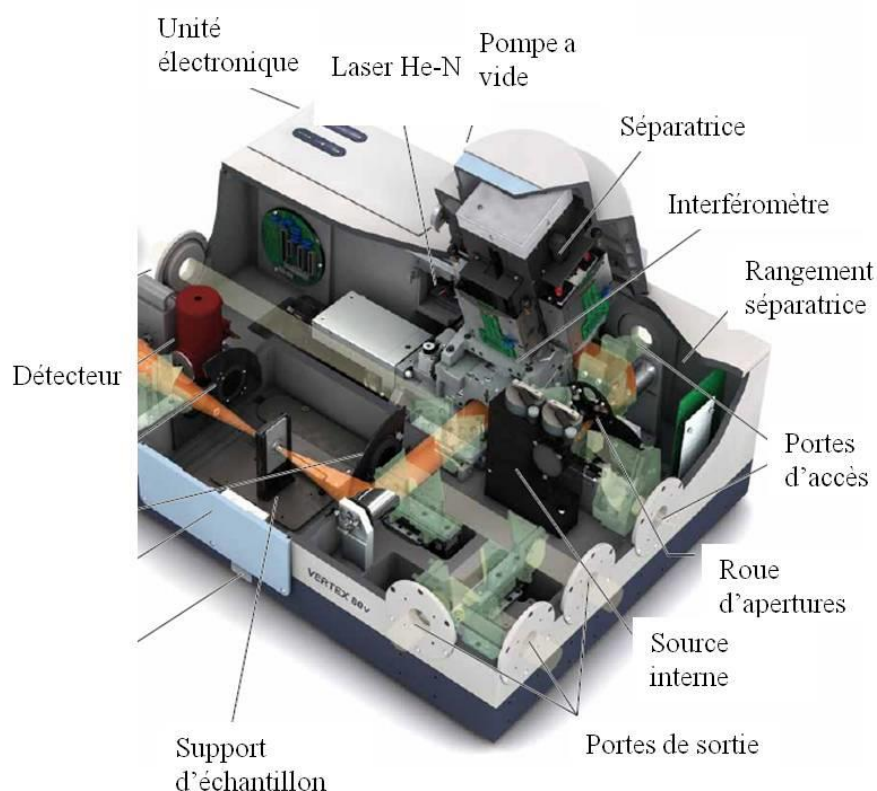


Fig. 2.6 - Spectromètre IR à transformée de Fourier Bruker Vertex 80v. Le support d'échantillon montré est utilisé lors des mesures de transmittance IR.

Gamme spectrale	Sources	Séparatrice	Détecteur
8 – 50 cm^{-1}	Globar	Mylar 50 μ	Bolomètre refroidi à l'hélium liquide (filtre 2)
80 – 400 cm^{-1}	Globar	Mylar 6 μ	Bolomètre refroidi à l'hélium liquide (filtre 1)
300 – 5500 cm^{-1}	Globar	Ge/KBr	DTGS/KBr

(Filtre 1 : poudre de diamant sur polyéthylène ; filtre 2 : quartz.)

Tableau 2.1 - Correspondance entre la gamme spectrale et les combinaisons source-séparatrice-détecteur

Des verres ayant la forme d'une lame optiquement polie à faces parallèles ont été utilisés pour les mesures de réflectance et de transmittance IR. Du fait de leur hygroscopie, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Un polissage à sec sur un papier SiC (#4000, grain de 5 μm) est effectué juste avant la mesure afin d'éviter une éventuelle absorption d'eau en surface.

Pour obtenir la réflectance ρ de l'échantillon, le rayonnement réfléchi par ce dernier est comparé avec le rayonnement réfléchi par un miroir. La mesure sur l'échantillon et sur le miroir sans source est aussi nécessaire pour éliminer l'influence du rayonnement dans l'environnement. Après quelques étapes de calcul, on peut montrer que la réflectance de l'échantillon peut s'exprimer à l'aide de la relation [75]:

$$\rho = \frac{TF(I_E - I_{AE})}{TF(I_M - I_{AM})} \quad Eq. 2.12$$

où I_E et I_M représentent respectivement l'interférogramme de l'échantillon et du miroir avec la source et I_{AE} et I_{AM} l'interférogramme de l'échantillon et du miroir sans la source.

La transmittance τ de l'échantillon est obtenue par une comparaison du signal détecté après passage du rayonnement à travers l'échantillon et la référence (background), la référence étant mesurée avec le porte-échantillon vide [74]:

$$\tau = \frac{TF(I_E)}{TF(I_R)} \quad Eq. 2.13$$

où I_E est l'interférogramme de l'échantillon et I_R celui de la référence.

2.2.2 Diffusion Raman

Les phénomènes de diffusion de la lumière peuvent être décrits de façon classique : le rayonnement incident induit une oscillation des dipôles qui génèrent à leur tour un rayonnement électromagnétique détectable. Le moment dipolaire induit résulte de la polarisabilité moléculaire, qui est la déformabilité du nuage d'électrons de la molécule par un champ électrique externe.

La lumière dispersée comprend principalement la raie Rayleigh dominante et une très petite quantité de lumière diffusée Raman (Fig. 2.7). Ces deux types de diffusion sont des processus à deux photons impliquant la diffusion de la lumière incidente (d'énergie $hc\bar{\nu}_L$) à partir d'un « état virtuel ». Le photon incident est absorbé par une transition de l'état fondamental à un état virtuel et un nouveau photon est créé et diffusé par une transition à partir de cet état virtuel.

La diffusion Rayleigh est la plus probable. Dans ce cas, le photon diffusé provient d'une transition de l'état virtuel à l'état fondamental. Donc c'est une diffusion élastique sans changement d'énergie.

La diffusion Raman est beaucoup moins probable que la diffusion Rayleigh. Le photon diffusé vient d'une transition de (ou vers) l'état virtuel vers (ou à partir d') un état excité de la

vibration moléculaire. Ce processus est décrit comme une collision inélastique entre les photons et la molécule, puisque la molécule acquiert (ou cède) de l'énergie ($hc\bar{\nu}_m$) du photon diffusé. Ainsi, il y a deux types de diffusion Raman : Stokes et anti-Stokes. Les molécules initialement à l'état de vibration fondamental donnent lieu à la diffusion Raman Stokes d'énergie $hc(\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_m)$, tandis que les molécules initialement à un état vibrationnel excité donnent lieu à la diffusion Raman anti-Stokes d'énergie $hc(\bar{\nu}_L + \bar{\nu}_m)$. A température ambiante, les raies de Raman Stokes sont beaucoup plus intenses que les raies anti-Stokes puisque la plupart des molécules se trouvent à l'état fondamental [71].

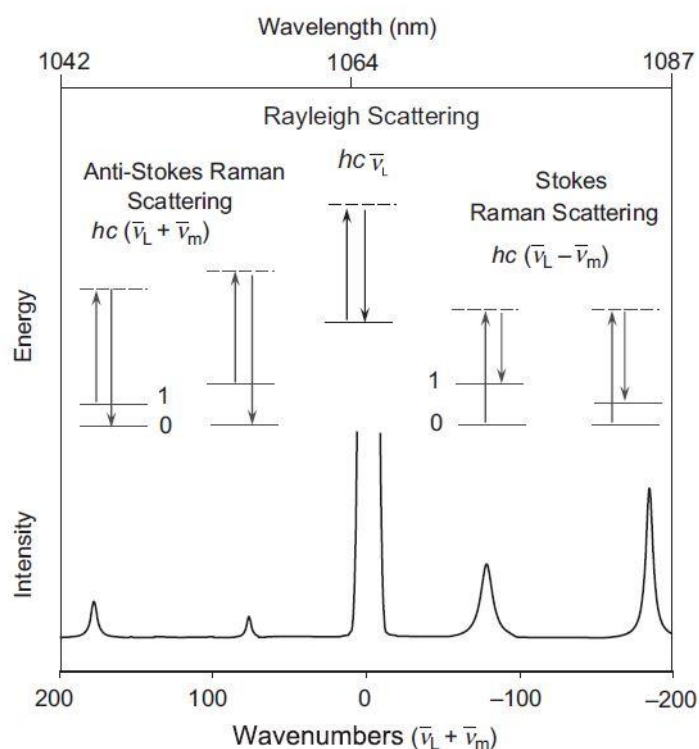


Fig. 2.7 - Diffusions Rayleigh et Raman [71]

- Conditions expérimentales

Les spectres Raman de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RENISHAW inVia Raman microscope (Fig. 2.8). Les mesures ont été effectuées avec l'aide d'Aurélien Canizarès et Mohamed-Ramzi Ammar. Les lames de verre polies à faces parallèles ayant servi pour les mesures de spectroscopie IR ont été réutilisées pour les expériences Raman. Elles ont été repolies sur un papier SiC (#4000, grain de 5 μm) pour s'assurer de l'élimination de toute absorption d'eau en surface. Le laser de 514 nm a été utilisé pour exciter les états vibratoires.

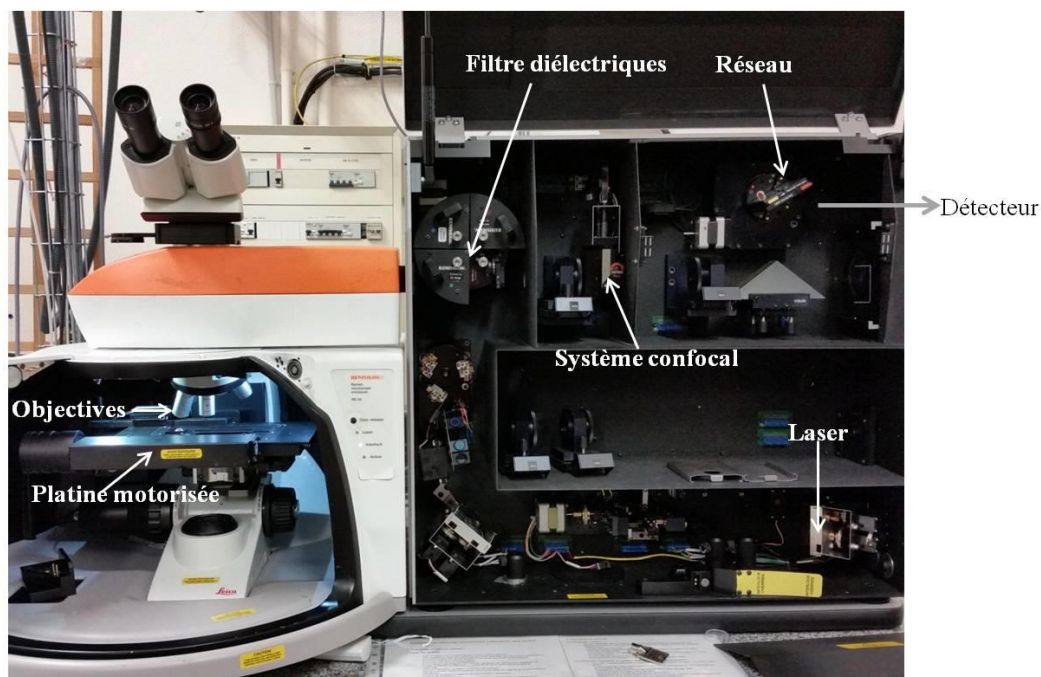


Fig. 2.8 - RENISHAW inVia Raman microscope

2.3 Spectroscopie RMN

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation de la structure à l'échelle atomique. Elle est utilisée dans de nombreux domaines scientifiques, et est particulièrement adaptée à la caractérisation de matériaux amorphes ou désordonnés comme les verres.

Dans notre travail, nous avons utilisé la spectroscopie RMN Haute résolution à l'état solide pour sonder l'environnement des atomes de bore et d'oxygène. La RMN MAS ^{11}B permet notamment de distinguer et de quantifier les différentes entités BO_3 et BO_4^- en fonction de la teneur en alcalin. La RMN de ^{17}O permet d'avoir une vision complémentaire de la structure et en particulier de distinguer les oxygènes pontants (BO) et non-pontants (NBO) et de mettre en évidence des superstructures tels que les anneaux boroxol. Des mesures ont aussi été effectuées sur des alcalins (^7Li , ^{23}Na) et le proton notamment pour vérifier l'absence d'eau en volume car la RMN du proton est très sensible.

2.3.1 Principe

Lorsqu'un noyau possédant un spin nucléaire ($\vec{I}$) non nul est placé dans un champ magnétique statique (B_0), il est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ».

Le spin ($\vec{I}$) est une propriété fondamentale du noyau comme la charge électrique ou de masse. Le spin est un multiple de $\frac{1}{2}$ et peut être positif ou négatif. Un noyau de spin non nul possède un moment magnétique ($\vec{\mu}$) défini par :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma \hbar \vec{I}}{2\pi} \quad \text{Eq. 2.14}$$

où γ est le rapport gyromagnétique, constante propre à chaque noyau, et $\hbar$ est la constante de Planck.

L'interaction Zeeman résulte du couplage entre le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ associé au spin $\vec{I}$ et le champ magnétique statique externe (B_0). Cette interaction provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin en $(2I+1)$ niveaux distincts et équidistants (Fig. 2.9), séparés par la fréquence de Larmor (ν_0) qui correspond à la fréquence de résonance du noyau considéré :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Eq. 2.15}$$

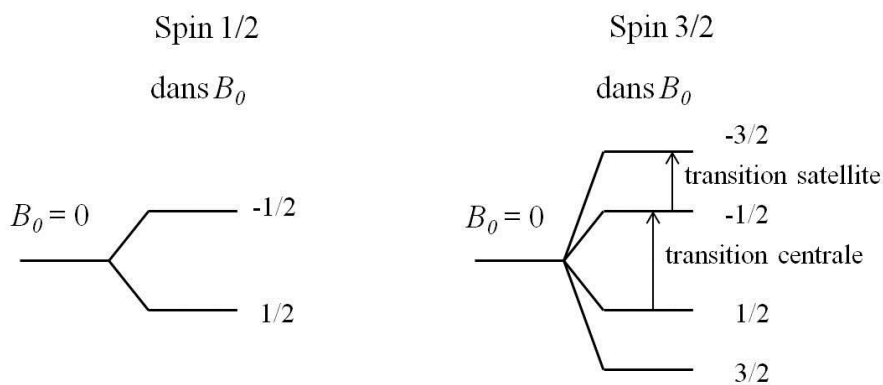


Fig. 2.9 - Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un spin 1/2 et un spin 3/2 provoquée par l'interaction Zeeman

Dans une expérience simple, le système de spin est irradié par un champ magnétique radiofréquence oscillant (B_1), perpendiculaire au champ principal B_0 à l'aide d'une impulsion à une fréquence de résonance proche de celle du noyau observé. L'aimantation nucléaire bascule alors d'un angle proportionnel à l'intensité de champ radiofréquence B_1 . Après l'impulsion, l'aimantation revient à la position d'équilibre par un mouvement de précession autour de B_0 , et c'est ce signal de précession libre (FID : Free Induction Decay) qui est acquis pour produire le spectre par transformation de Fourier.

Dans les solides les atomes ne sont pas isolés les uns des autres, ce qui engendre des interactions entre atomes et modifie le champ ressenti localement. Il existe quatre interactions entre les noyaux et leur environnement local : le déplacement chimique, l'interaction dipolaire, le couplage scalaire indirect et l'interaction quadripolaire.

- Déplacement chimique

Le déplacement chimique décrit l'écrantage du champ magnétique principal du noyau observé par son environnement électronique et chimique. Il peut nous donner des informations sur sa coordinence, et la nature de ses premiers voisins.

- Couplage dipolaire

Le couplage dipolaire concerne l'influence des champs magnétiques générés par les spins nucléaires voisins sur le noyau observé. Il dépend directement de la distance entre les noyaux et du nombre de noyaux environnants, mais il est indépendant du champ principal B_0 . Il peut être soit intramoléculaire soit intermoléculaire. Il nous renseigne sur la distance à travers l'espace entre les atomes.

- Couplage électrique quadripolaire

Un noyau de spin supérieur à $1/2$ possède un moment quadripolaire électrique qui va interagir avec les gradients de champ électrique généré par les nuages électroniques autour de ce noyau. Le couplage quadripolaire dépend fortement de la géométrie du site dans lequel est situé le noyau observé et est caractérisé par la constante de couplage quadripolaire (C_Q) et le paramètre d'asymétrie (η_Q). La transition centrale ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) n'est affectée que par l'interaction de second ordre, sa forme et sa position sont modifiées. Par contre, les transitions satellites sont affectées au premier et au second ordre, le signal est fortement élargi et déplacé. L'effet de l'interaction quadripolaire est inversement proportionnel au champ statique principal B_0 .

- Couplage J

Ce couplage est lié à l'interaction magnétique entre spins voisins par l'intermédiaire des électrons des liaisons chimiques. Il est une signature spectrale directe de la liaison chimique et il est exclusivement intramoléculaire. Cette interaction est en général beaucoup plus faible que les autres interactions, elle est difficile à mesurer en RMN du solide mais donne des informations sur les distances et les angles de liaison.

2.3.2 RMN MAS

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenner les interactions internes et les réduire à leur partie isotrope. Par contre, dans un solide sous forme de poudre, l'orientation des cristallites est aléatoire et les interactions sont anisotropes le spectre est alors les superpositions des contributions de l'ensemble des orientations. En conditions statiques, le signal est élargi et présente des formes complexes, les spectres sont difficiles à interpréter.

Afin de surmonter cette difficulté, plusieurs techniques ont été développées. Parmi ces techniques, la rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) est la plus appliquée. Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle $\theta = 54,74^\circ$ (l'angle magique) par rapport au champ statique B_0 (Fig. 2.10). Cette rotation permet de moyenner la partie anisotrope des interactions faibles par rapport au champ principal, telles que le déplacement chimique ou le couplage scalaire et de diminuer les effets des couplages dipolaire et quadripolaires.

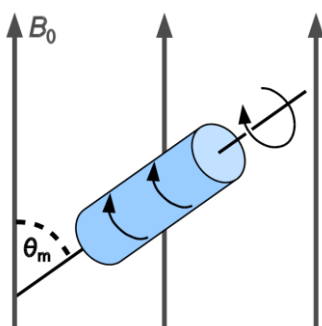


Fig. 2.10 - La rotation du rotor autour d'un axe faisant un angle $\theta_m = 54,74^\circ$ par rapport au champ principal B_0

Pour les noyaux de spin $1/2$, le signal de chaque site apparaît sous forme d'une gaussienne lorentzienne, dont on peut déterminer la position (déplacement chimique isotrope (δ_{iso})) et la largeur à mi-hauteur. Pour les noyaux de spin supérieur à $1/2$, le cas est plus complexe. Dans la majorité des cas, les vitesses de rotation accessibles ne peuvent pas moyenner complètement l'interaction quadripolaire. Le signal des transitions satellites est dominé par l'interaction de premier ordre et éclate en formant un peigne de bandes de rotation, régulièrement espacées de la vitesse de rotation, et le signal de la raie centrale est décalé ($\delta = \delta_{iso} + \delta_{quad}$) et présente une forme caractéristique de l'interaction quadripolaire de second ordre.

2.3.3 RMN MQMAS

Même si l'élargissement du signal sur des noyaux quadripolaires peut être diminué avec la rotation à l'angle magique et l'utilisation de hauts champs magnétiques, la résolution des spectres de noyaux quadripolaires peut encore être améliorée. Frydman et Harwood [76] ont proposé une technique de corrélation multi-quanta qui consiste à corréler un spectre isotrope, dans lequel on s'est affranchi de l'élargissement quadripolaire, avec le spectre classique 1D MAS. Une séquence multi-impulsionnelle est appliquée à l'échantillon pour exciter et reconvertir les cohérences triple quanta du système de spin. Dans notre cas, nous avons utilisé une séquence Z-filter [77] qui est une amélioration de la séquence d'impulsion initiale. La séquence d'impulsion et le chemin de cohérences correspondant sont présentés sur la Fig. 2.11.

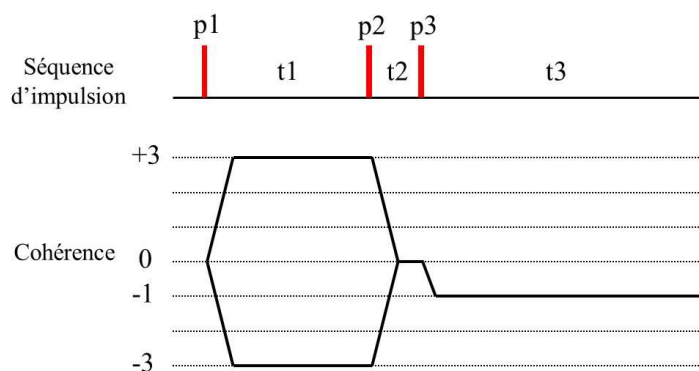


Fig. 2.11 - Représentation schématique d'une séquence d'impulsion Z-filter (haut) et du chemin de cohérences correspondant (bas)

Une première impulsion (p1) excite les cohérences ± 3 -quanta que l'on laisse évoluer pendant un temps t1. Une seconde impulsion (p2) permet de les transférer sur la cohérence 0-quanta, pendant un temps t2 assez court. Ensuite une troisième impulsion (p3) permet de passer sur la cohérence -1, seule détectable, enregistrée pendant un temps t3. La durée des impulsions est déterminante pour l'efficacité du transfert de cohérences, elle est optimisée à chaque expérience. Un traitement mathématique conduit à une carte en deux dimensions : une dimension isotrope et une dimension MAS. La dimension isotrope étant beaucoup mieux résolue, cette carte 2D permet de beaucoup mieux séparer les différentes contributions, souvent recouvrantes sur un spectre 1D et d'avoir une mesure précise du déplacement chimique isotrope, de la constante de couplage quadripolaire C_Q et des distributions éventuelles.

2.3.4 Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées dans notre laboratoire avec Valérie Montouillout. Les échantillons sont étudiés sous forme de poudres finement broyées. Du fait de leur caractère hygroscopique, leur conditionnement dans les rotors zircone a été réalisé en boîte à gants. Les spectres du ^{11}B et ^{17}O MAS et MQ-MAS ont été obtenus sur un spectromètre à haut champ Bruker AVANCE III (850 MHz - 19,9 T), et les spectres du ^1H , ^7Li et ^{23}Na ont été acquis sur un spectromètre Bruker AVANCE III (750 MHz - 18 T). Les spectres ont été modélisés avec le logiciel Dmfit développé par Massiot et al. [78].

Les expériences du ^{11}B MAS ont été réalisées à l'aide d'une sonde de Doty conçue spécialement pour optimiser l'observation du signal du ^{11}B . Cette sonde est équipée d'un stator sans bore permettant une rotation à l'angle magique de 20 kHz. Les spectres ont été acquis après une impulsion d'excitation courte assurant une irradiation homogène des espèces de bore. Le temps de recyclage a été fixé à 5s. Les expériences ^{11}B 3QMAS ont été réalisées avec une sonde MAS à haute vitesse (2,5mm, vitesse de rotation de 30 kHz). Une séquence impulsienne Z-filter a été appliquée et le délai de recyclage a été fixé à 3 s.

Une sonde de 3,2mm a été utilisée pour les expériences du ^{17}O MAS à une vitesse de rotation de 22 kHz avec un temps de recyclage de 3s. Dans le cas du ^{17}O MQMAS, on a utilisé une sonde MAS de HR4mm tournée à 15 kHz avec un temps de recyclage de 1s.

Les expériences du ^1H , ^7Li et ^{23}Na ont été effectuées à l'aide d'une sonde de 1,3mm, la vitesse de rotation est de 60 kHz et les temps de recyclage ont été fixés à 30, 10 et 1s pour respectivement ^1H , ^7Li et ^{23}Na .

Les caractéristiques des différents noyaux observés et leurs références sont présentées sur le Tableau 2.2.

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	Référence
^{11}B	3/2	80,4	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ solution
^{17}O	5/2	0,037	H_2O
^1H	1/2	100	TMS
^7Li	3/2	92,6	LiCl
^{23}Na	3/2	100	NaCl

Tableau 2.2 - Caractéristiques des différents noyaux observés et leurs références utilisées dans ce travail

Chapitre 3 : Caractérisation structurale

Ce chapitre décrit l'élaboration, les analyses de base et la caractérisation structurale des échantillons. Après la synthèse de ces derniers, des analyses chimiques ont été effectuées pour contrôler leur composition. L'homogénéité des verres a été confirmée par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission (MET). La spectroscopie RMN du proton nous a servi comme technique pour garantir l'absence d'hydratation. Ensuite, une caractérisation structurale complète a été effectuée à l'aide des trois techniques spectroscopiques décrites dans le chapitre précédent : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Infrarouge (IR), et Raman.

3.1 Élaboration des échantillons

L'oxyde de bore, B_2O_3 est un excellent formateur de verre. Il vitrifie très facilement, même à des vitesses de refroidissement très faibles. Il est aussi capable de former des verres binaires avec une grande variété d'oxydes [79]. La Fig. 3.1 montre les zones de vitrification par voie classique de synthèse (fusion et trempe) des verres binaires de borate d'alcalin [4] en fonction de la concentration molaire de l'oxyde d'alcalin.

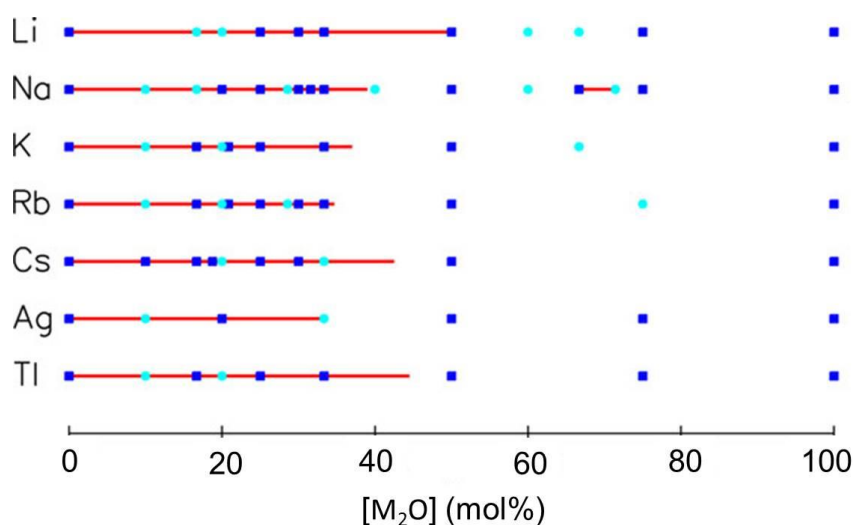


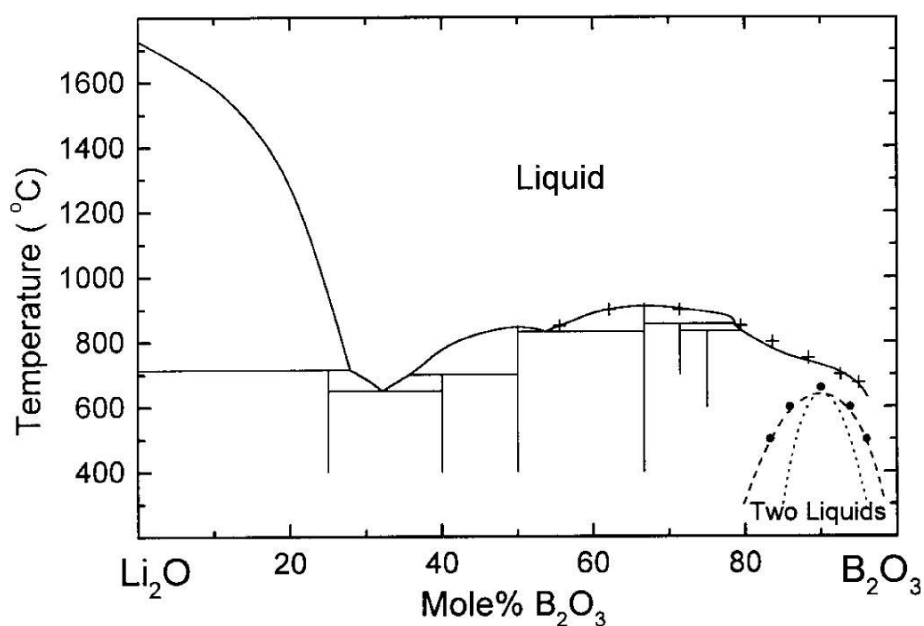
Fig. 3.1 - Zones de vitrification monophasée conventionnelle (lignes rouges) des verres binaires de borate et compositions des phases cristallines de structure connue (carrés bleus) ou de structure inconnue (cercles cyan) [4].

Dans le cadre de cette thèse, deux séries de verres binaires de borate d'alcalin ont été synthétisées : des verres de borate de lithium $XLi_2O-(100-X)B_2O_3$ et des verres de borate de sodium $YNa_2O-(100-Y)B_2O_3$ pour des concentrations correspondant à $0 \leq X \leq 50$ et $0 \leq Y \leq 40$ où X et Y représentent le pourcentage molaire en oxyde d'alcalin. Par la suite, les échantillons seront nommés XLiB et YNaB. Par ailleurs, pour étudier l'environnement des

oxygènes par RMN ^{17}O , nous avons élaboré trois verres de borate de lithium enrichis en ^{17}O en utilisant une procédure spécifique. Ces verres enrichis seront nommés $\text{XLiB}(^{17}\text{O})$.

3.1.1 Verres non enrichis

L'élaboration des verres a été faite à partir de poudres d'acide borique H_3BO_3 (Aldrich Sigma, 99,99%) et de carbonate de lithium ou sodium M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na) (Aldrich Sigma, 99,5%). Des mélanges de poudres dans les proportions désirées sont portés à l'état fondu pendant 30 minutes à la température du liquidus + 150 °C. Cette température varie entre 600 et 1120 °C suivant la composition (voir Fig. 3.2 (Refs. [80] et [81]) et Tableau 3.1).



(a)

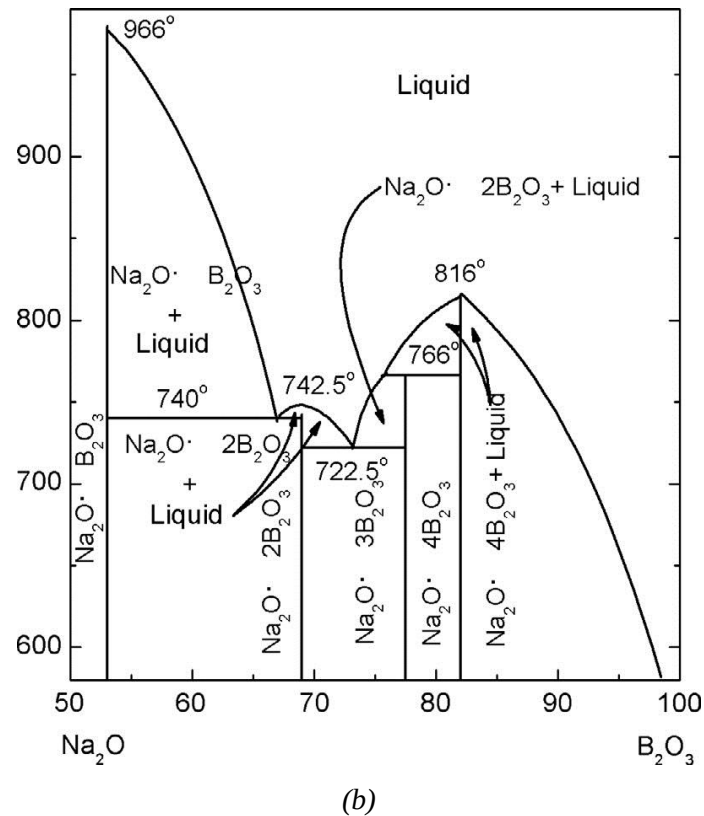


Fig. 3.2 - Diagrammes de phase (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [80] (b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [81]

Li_2O (% mol)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T_{liquidus} ($^{\circ}\text{C}$)	660	725	775	825	875	900	900	875	825	840

Na_2O (% mol)	5	10	15	20	25	30	35	40
T_{liquidus} ($^{\circ}\text{C}$)	616	714	798	815	776	733	787	887

Tableau 3.1 - Tableau récapitulatif des températures de liquidus des verres élaborés

Le mode opératoire a été différent pour les verres pauvres en alcalins et pour ceux qui en sont plus riches, qui ont tendance à cristalliser facilement :

- Verres pauvres en alcalin (Li_2O : $X < 30$, Na_2O : $Y < 40$)

Pour ces verres le mélange vitrifiable (environ 90g) est placé pendant une heure dans un turbulot afin de le rendre homogène. L'élaboration de ces verres a été réalisée avec Sandra Ory. Le mélange est fondu dans un creuset en platine chauffé par effet Joule puis coulé à l'air libre dans un moule en cuivre pour obtenir un barreau de verre d'environ 50 g (Fig. 3.3).

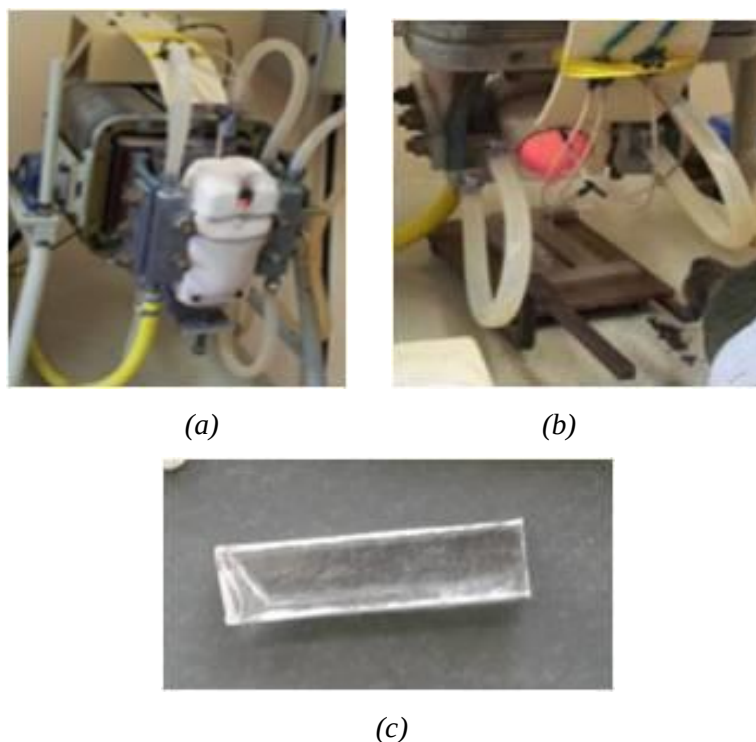


Fig. 3.3 - (a) Four à effet Joule (b) Coulée de verre (c) barreau de verre

- Verres riches en alcalin ($\text{Li}_2\text{O} : 30 \leq X \leq 50$, $\text{Na}_2\text{O} : Y = 40$)

Ces verres cristallisent très facilement lors d'une trempe ordinaire à l'air. Pour augmenter la vitesse de refroidissement, de plus petites quantités ont été synthétisées. Environ 2 g de poudres sont pesés et mélangés directement dans un petit creuset en platine, puis fondus dans un four de trempe. Ensuite, deux méthodes issues de la littérature ont été testées pour essayer d'obtenir des verres homogènes :

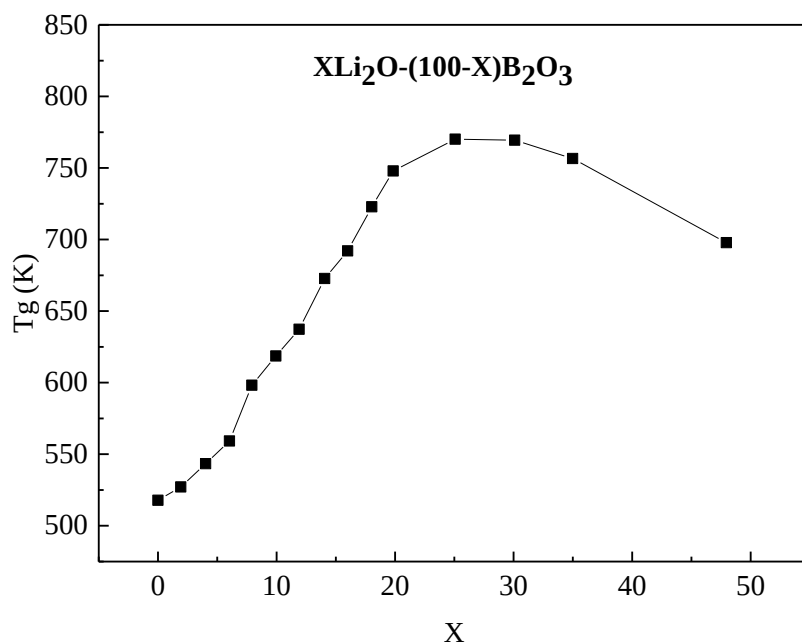
1. Coulée de la fonte d'oxyde dans un moule de cuivre préchauffé à environ 100°C [28, 82],
2. Coulée puis pressage de la fonte entre deux pièces métalliques [27, 83, 84].

C'est finalement la deuxième méthode qui s'est avérée la plus efficace et que nous avons retenue pour nos élaborations. Ainsi, une goutte de fonte d'oxyde est coulée sur un support en cuivre, puis pressée avec un couvercle également en cuivre (Fig. 3.4). Un verre sous forme d'une lame d'environ 1 g et d'épaisseur d'environ 0,5 mm est obtenu à la fin de cette opération.

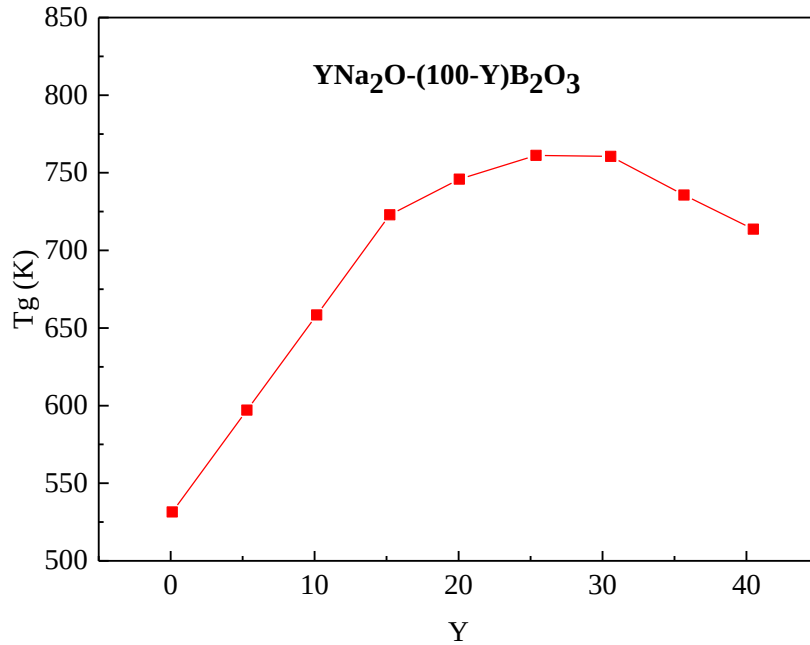


Fig. 3.4 - Support en cuivre pour l'élaboration, sous forme d'une lame, des verres riches en alcalin

Dans tous les cas, après la coulée, les verres ont été recuits à $T_g - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures, puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante afin d'éliminer les contraintes résiduelles provenant de la trempe. La valeur de T_g de chaque verre a été extraite des références [85] et [86] (Fig. 3.5). Comme ces verres sont généralement hygroscopiques, ils ont été conservés à l'abri de l'humidité dans des dessiccateurs en attendant les différentes expériences qui seront réalisées par la suite.



(a)

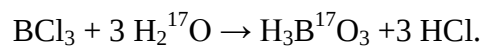


(b)

Fig. 3.5 - Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin (a) $XLi_2O-(100-X)B_2O_3$ [85] (b) $YNa_2O-(100-Y)B_2O_3$ [86]

3.1.2 Verres enrichis en ^{17}O

L'élaboration des verres enrichis en ^{17}O a nécessité la synthèse préalable de $H_3B^{17}O_3$ enrichi qui a été réalisée par Aydar Rakhmatullin dans notre laboratoire. Cette synthèse se fait en milieu aqueux à partir de trichlorure de bore (BCl_3) et l'eau enrichie à 90% suivant la réaction :



Une solution de BCl_3 dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) est placée dans un ballon à distillation refroidi par un mélange acétone/azote liquide ($T \approx -94^\circ C$). L'eau enrichie est ajoutée très lentement, la réaction avec BCl_3 étant fortement exothermique. Une fois la réaction complète, la solution est chauffée à $50^\circ C$ afin d'évaporer le CH_2Cl_2 et le HCl produit par la réaction. Toutes ces manipulations ont été réalisées sous argon. A la fin, nous avons obtenu 0,9 g de $H_3B^{17}O_3$.

Les verres de borate de lithium ont ensuite été élaborés comme précédemment par mélange stœchiométrique de $H_3B^{17}O_3$ et Li_2CO_3 . Toutefois, afin d'éviter tout échange avec l'oxygène atmosphérique, le chauffage a lieu dans un four maintenu sous argon à la température du liquidus + $150^\circ C$. L'échantillon est trempé à la sortie du four en plongeant la partie inférieure du creuset en platine dans l'eau. Les quantités de matière élaborées de cette

manière sont très faibles (de l'ordre de 0,15 g), ainsi la vitesse de refroidissement a toujours été suffisante pour obtenir des verres et éviter la cristallisation. Trois verres de borate de lithium enrichis ont été synthétisés par cette méthode ($X = 5, 20$ et 54) et ont été conservés en une boîte à gants.

3.2 Analyse de base

3.2.1 Analyse chimique de la composition

La composition des verres a été vérifiée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) à l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon pour les borates de lithium et par spectrométrie de fluorescence X dans notre laboratoire pour les borates de sodium. Tandis que la fluorescence X nous donne le pourcentage massique de Na_2O , la technique ICP-AES donne le pourcentage massique des éléments, nous avons donc, dans un premier temps, calculé les pourcentages massiques des oxydes à partir des pourcentages massiques des éléments. Dans un deuxième temps, nous avons calculé les pourcentages molaires à partir des pourcentages massiques. La concentration réelle de l'oxyde d'alcalin de chaque verre est listée dans le Tableau 3.2. La concentration nominale des verres est aussi donnée pour comparaison. Les résultats montrent que pour tous les verres, l'écart entre la valeur théorique et la valeur réelle de la teneur molaire en oxyde d'alcalin est inférieure à 0,6%.

Echantillon	Teneur en Li_2O (%mol)		Echantillon	Teneur en Na_2O (%mol)	
	nominale	réelle		nominale	réelle
5LiB	5	5,3	5NaB	5	5,3
10LiB	10	10,3	10NaB	10	9,9
15LiB	15	15,0	15NaB	15	14,6
20LiB	20	19,6	25NaB	25	25,3
25LiB	25	24,5	30NaB	30	29,0
30LiB	30	30,5	35NaB	35	35,0
35LiB	35	35,5	40NaB	40	40,6
40LiB	40	40,6			
45LiB	45	45,3			
50LiB	50	50,2			

Tableau 3.2 - Concentration nominale et concentration réelle (mesurée par ICP-AES pour Li et spectroscopie de fluorescence X pour Na_2O) de l'oxyde d'alcalin des verres élaborés

3.2.2 Analyses de l'homogénéité

Afin de vérifier le caractère amorphe de nos échantillons, nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes obtenus ne présentent pas de pics fins signifiant de la présence de cristaux dans les échantillons. La Fig. 3.6 montre un exemple pour le verre 20LiB. Les deux bandes larges observées dans le diffractogramme sont souvent présentes dans les verres de borate. L'apparition de certains petits pics signifie l'existence de quelques petits cristaux en très faibles quantités et qui peuvent être négligés.

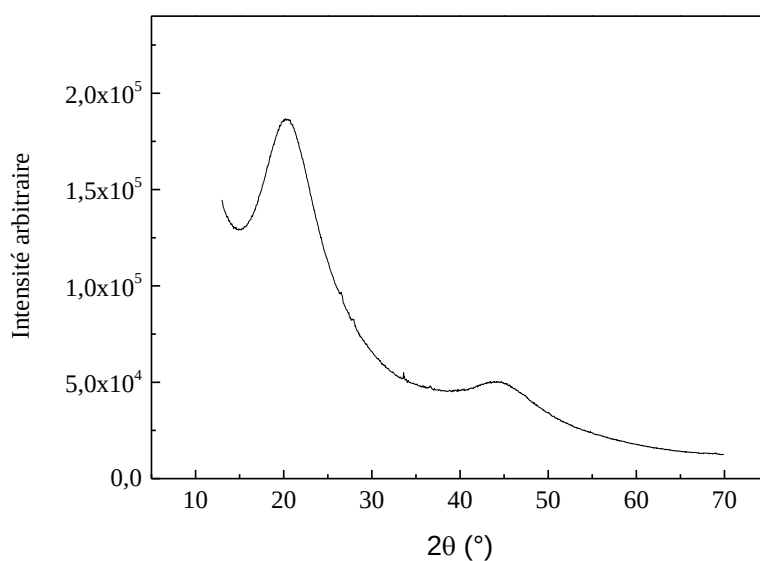


Fig. 3.6 - Diffractogramme DRX du verre 20LiB

De plus, avec Cécile Genevois, nous avons réalisé des analyses MET (Microscopie électronique en transmission) de quelques échantillons pour nous assurer de leur caractère monophasique, et de l'absence d'une éventuelle démixture. Les verres 15LiB, 45LiB, 15NaB et 40NaB ont été broyés en poudres très fines en boîte à gants. Les mesures ont été réalisées après dispersion dans du 2-propanol pour éviter tout contact avec l'eau. Toutes les précautions ont été prises pour éviter la migration des cations sous l'effet du faisceau, qui est de faible puissance. La partie la plus claire des images dans la Fig. 3.7 correspond au support qui est une membrane de carbone, et la partie la plus foncée correspond à l'échantillon. Nous pouvons voir que ces échantillons ne présentent pas d'hétérogénéité à l'échelle nanométrique.

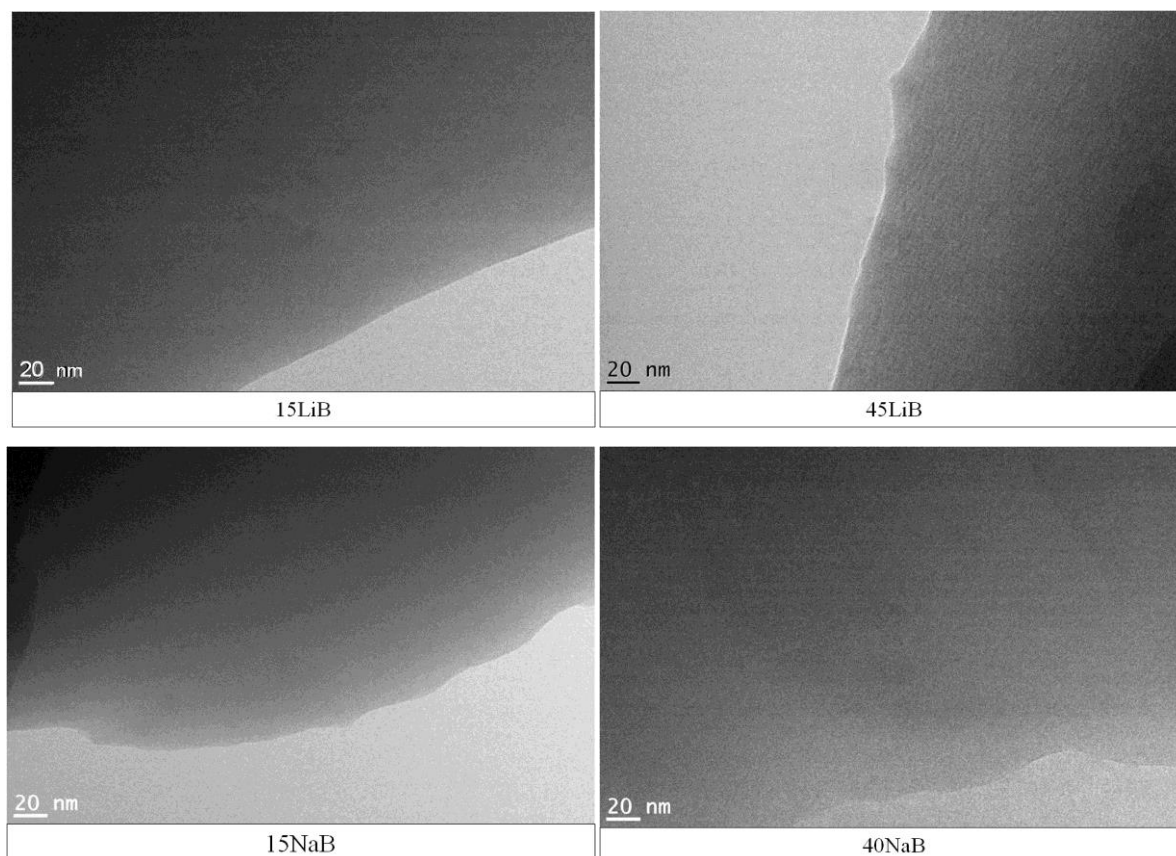


Fig. 3.7 - Images MET des verres 15LiB, 45LiB, 15NaB et 40NaB

3.2.3 Analyses de l'hydratation

Les verres de borate sont généralement hygroscopiques. Pour vérifier qu'ils n'ont pas absorbé de l'humidité pendant la synthèse et la conservation dans le dessiccateur, une analyse de l'hydratation a été faite à l'aide de la spectroscopie RMN du proton qui est très sensible. Ces mesures ont été faites sur des poudres obtenues par broyage des verres de borate en boîte à gants. La Fig. 3.8 présente les spectres du proton des deux séries de verre de borate comparés à celui du rotor vide. Les spectres sont assez semblables et ne diffèrent que par quelques petits pics de très faibles intensités. Afin d'identifier la signature RMN ^1H de l'hydratation, nous avons acquis les spectres de la poudre de 15LiB, conservée en dessiccateur, puis laissée à l'air libre pendant une semaine, donc hydratée. Les deux spectres sont superposés sur la Fig. 3.9. Le spectre du 15LiB hydraté présente deux pics entre 5 et 8 ppm en plus des signaux du 15LiB conservé en dessiccateur. Ces deux pics signent donc vraisemblablement l'hydratation de verres de borates d'alcalins. Ils ne sont jamais observés sur les spectres de nos échantillons conservés dans le dessiccateur, ce fait indique que nos échantillons sont bien exempts d'eau.

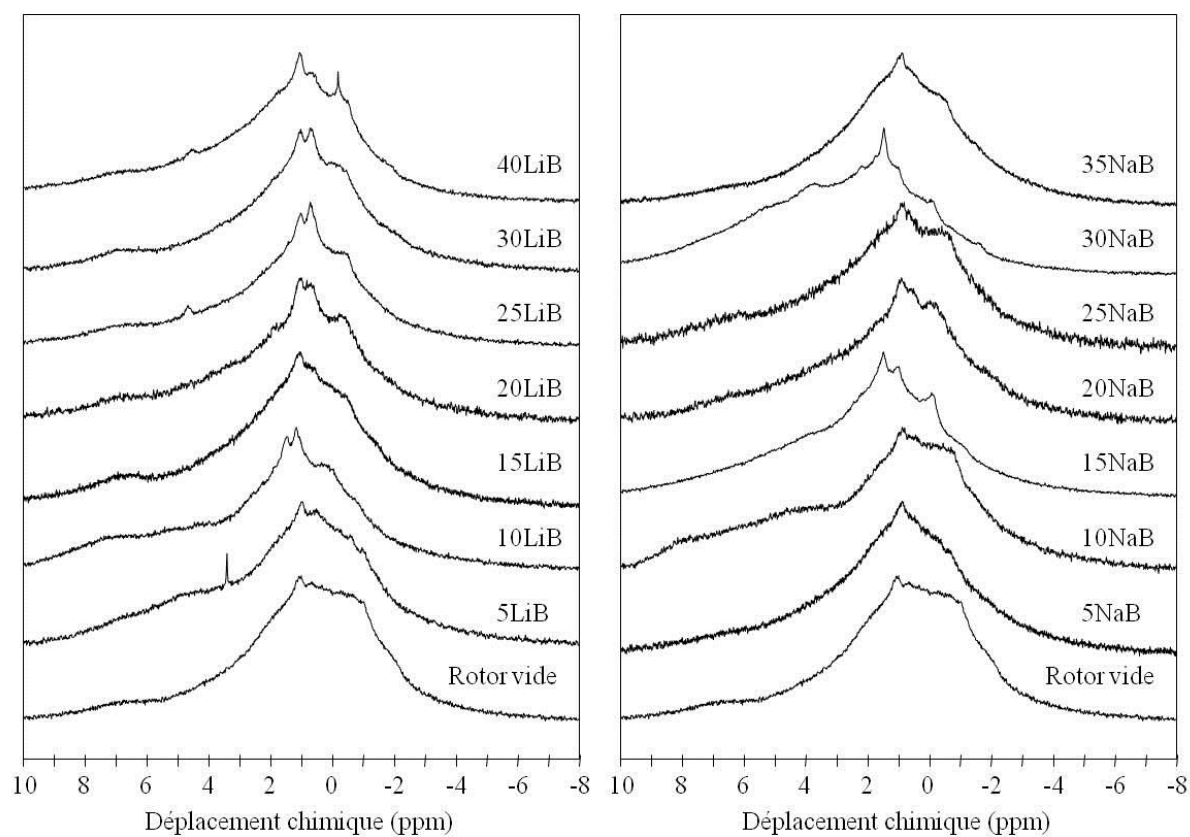


Fig. 3.8 - Spectres ^1H RMN MAS de deux séries de verre de borate et du rotor vide

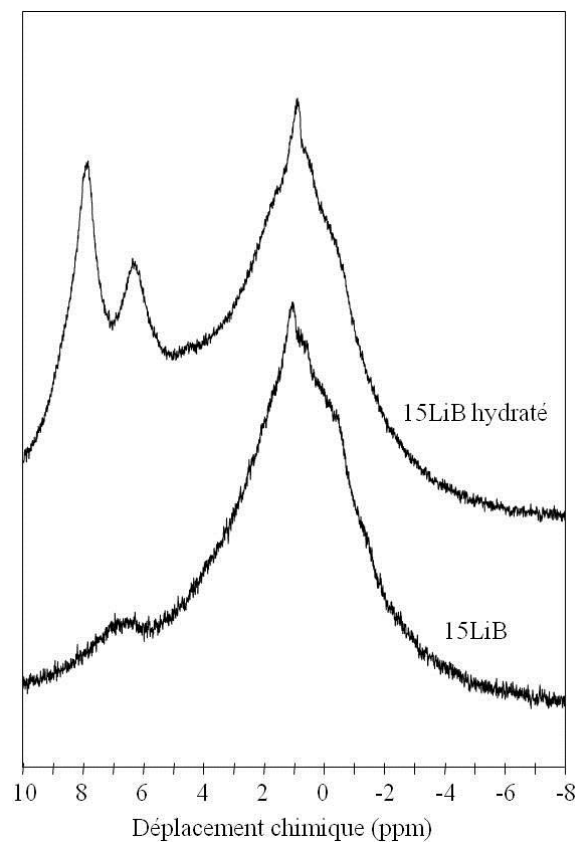


Fig. 3.9 - Spectre ^1H RMN MAS du 15LiB normal et hydraté

3.3 Analyse structurale

Afin de bien comprendre les mécanismes de conduction dans nos verres de borate de lithium et de borate sodium, la connaissance de leurs structures est indispensable. Depuis environ 70 ans [2, 5, 6, 21, 81, 87], plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les verres binaires de borate d'alcalin, mais à cause de la complexité du réseau vitreux de borate, il manque encore beaucoup d'information sur leur structure (voir l'étude bibliographique du chapitre 1). Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les résultats obtenus à température ambiante par RMN multinucléaire haute résolution solide et spectroscopies IR et Raman. Ces techniques complémentaires sont largement utilisées dans la caractérisation structurales des verres [21, 23, 28, 88]. Leur confrontation permet d'avoir une compréhension relativement complète de l'évolution structurale du réseau vitreux avec l'ajout d'oxyde d'alcalin.

3.3.1 Observation de l'environnement local des atomes par RMN Haute Résolution solide

La spectroscopie RMN à l'état solide a largement été utilisée dans les études de la structure du verre de borate car elle permet de sonder l'environnement local des atomes de bore, d'oxygène et d'alcalins (lithium et sodium) [6, 9, 14, 20, 23, 37, 38, 89–92]. Toutefois, les développements tant méthodologiques (MQ-MAS) qu'instrumentaux (spectromètres à très haut champ magnétique ($B_0 = 20$ T), rotation rapide (30 kHz - 70 kHz) permettent aujourd'hui d'obtenir des spectres d'une très grande résolution : les gammes de déplacements chimiques sont étendues, les signaux relatifs aux entités BO_3 et BO_4^- sont complètement distincts, et il devient possible d'identifier différents types de sites BO_3 , mais aussi différents types d'oxygènes (pontants ou non pontants).

Nous avons sondé l'environnement de l'ensemble des atomes de nos systèmes par RMN ^{11}B , ^{17}O , ^7Li et ^{23}Na et ainsi obtenu une vision de la structure tant du point de vue du cation et de l'anion formant le réseau que du cation compensateur/modificateur.

3.3.1.1 Etude de l'environnement du bore par RMN MAS ^{11}B

- Analyse des spectres 1D MAS

La Fig. 3.10 présente les spectres 1D RMN ^{11}B MAS des deux séries de verre de borate centrés sur la transition centrale. Les spectres sont composés de deux signaux parfaitement séparés : le signal entre 0 et 5 ppm est attribué aux entités BO_4^- , alors que le signal entre 10 et 20 ppm est lié aux entités BO_3 [90].

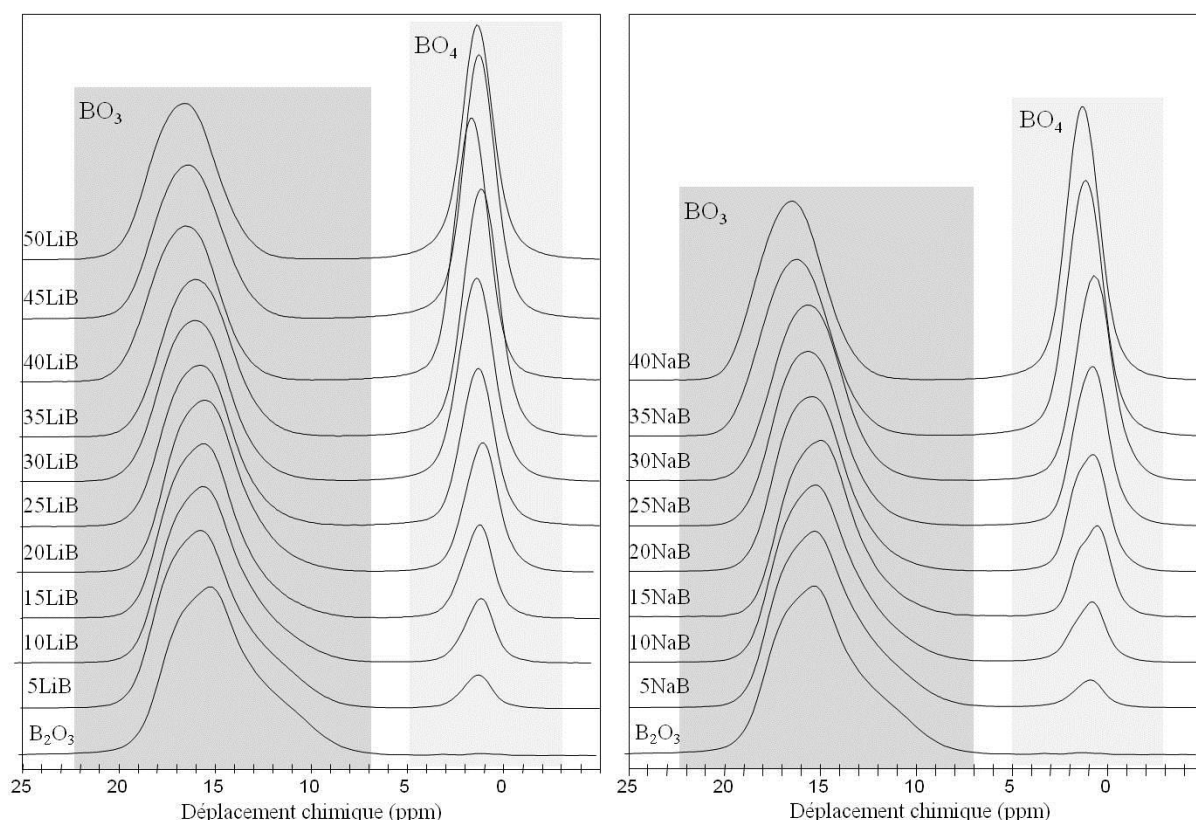


Fig. 3.10 – Spectre ^{11}B MAS des verres de borate de lithium et de sodium

Les quantités relatives des deux entités sont obtenues dans chaque échantillon par l'intégration des bandes en prenant en compte les bandes de rotation présentes sous les pics principaux. A titre d'exemple, le spectre RMN ^{11}B MAS complet du verre 50LiB est présenté sur la Fig. 3.11(a). En plus des deux pics centraux correspondant à la transition centrale ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) des entités BO_3 et BO_4^- , on observe un peigne de bandes de rotation correspondant aux transitions satellites ($(1/2 \leftrightarrow 3/2)$ et $(-1/2 \leftrightarrow -3/2)$) de chaque espèce. Le peigne ne s'étale que sur 200 ppm pour le BO_3 et sur près de 2000 ppm pour BO_4^- . Il est important de noter que la bande de rotation $n = 0$ se trouve sous la transition centrale et contribue donc à son intensité, comme le montre la Fig. 3.11(b).

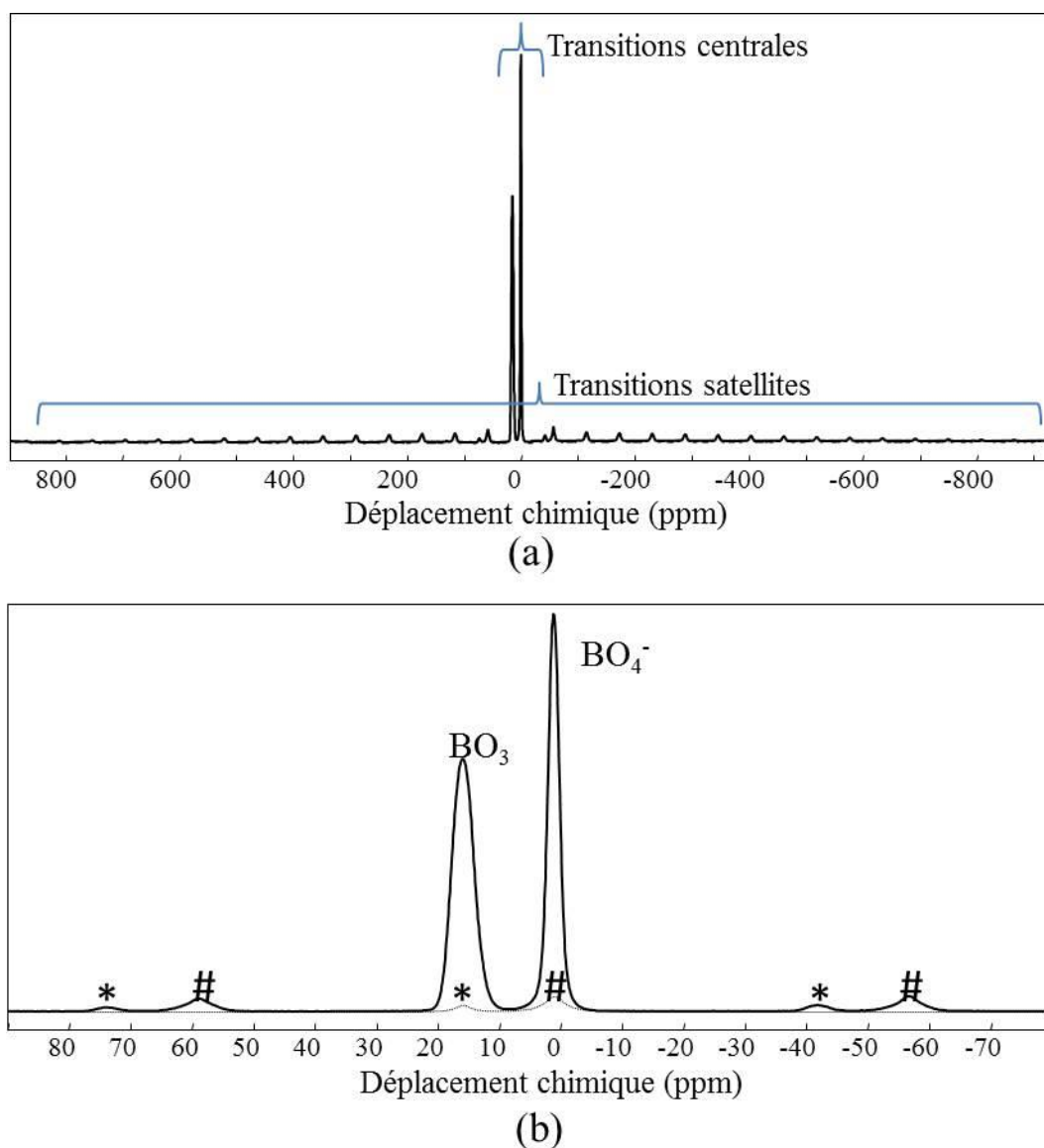


Fig. 3.11 - Spectre ^{11}B RMN MAS de 50LiB. * et # indiquent respectivement les bandes de rotation correspondant aux transitions satellites de BO_3 et BO_4^- .

Les fractions de BO_3 et BO_4^- sont regroupées dans le Tableau 3.3. Pour les deux séries d'échantillons, on observe une croissance de la fraction du BO_4^- avec l'augmentation de la teneur en alcalin jusqu'à X (ou Y) = 35 suivie d'un palier pour les teneurs plus élevées.

X ou Y	LiB		NaB	
	% BO_4^-	% BO_3	% BO_4^-	% BO_3
0	0	100	0	100
5	6	94	6	94
10	12	88	12	88
15	18	82	19	81

20	25	75	25	75
25	32	68	31	69
30	40	60	38	62
35	45	55	43	57
40	47	53	45	55
45	46	54		
50	43	57		

Tableau 3.3 - Fraction des entités BO_4^- et BO_3 dans chaque échantillon (incertitude = $\pm 0,4\%$)

Cette évolution est en excellent accord avec celle précédemment observée par plusieurs auteurs [23, 92] en dessous de 40% (Fig. 3.12).

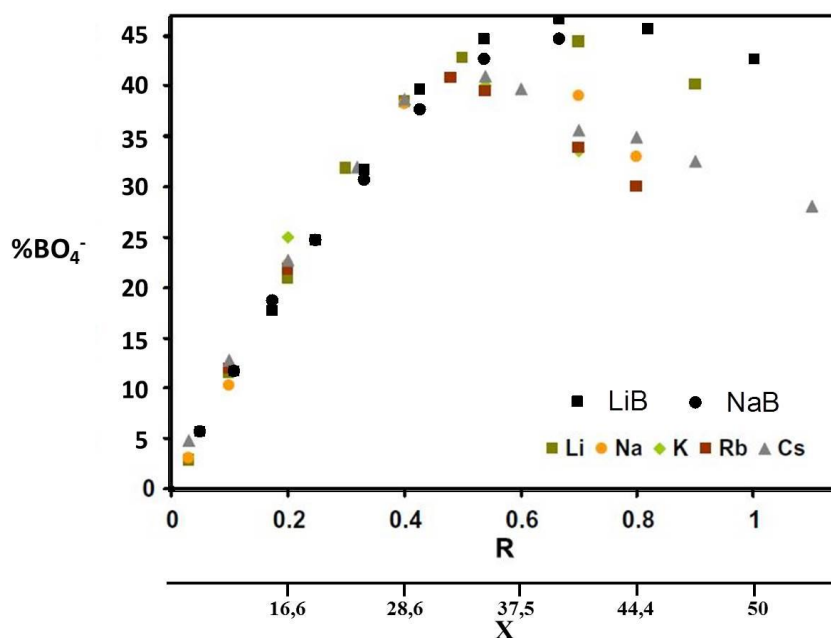


Fig. 3.12 – Evolution de la fraction de BO_4^- obtenue à l'aide de nos mesures (symboles noirs) et celle de Michaelis et al. [92] (symboles en couleur) exprimée en fonction de $R = X/(1-X)$ ($R = Li_2O/B_2O_3$, $X = Li_2O/(Li_2O+B_2O_3)$)

En plus de l'évolution des intensités, on peut remarquer que la forme de raie des entités BO_3 évolue avec l'addition d'alcalin. Les formes de raie observées pour 5LiB et 5NaB sont complexes avec des dissymétries. Ces dernières sont probablement causées par l'interaction quadripolaire, mais aussi peut-être par le recouvrement de plusieurs contributions. Elles ressemblent beaucoup au signal obtenu pour B_2O_3 . Les discontinuités disparaissent progressivement avec l'augmentation de la teneur en alcalin, le signal devient plus étroit et plus symétrique, pour devenir gaussien-lorentzien à partir du 30LiB et 30NaB. Au-delà de cette

concentration, la forme de raie ne change plus mais on observe un léger déplacement vers les hauts déplacements chimiques.

Le signal attribué aux BO_4^- est quant à lui gaussio-lorentzien du fait de la grande symétrie de l'environnement tétraédrique du bore. Il est intéressant de noter que contrairement au signal des BO_3 , ce signal est assez différent en fonction de la nature du cation, à teneur équivalente. Ceci s'explique par le fait que le cation compense l'entité BO_4^- et influence donc directement l'environnement électronique du bore. Par ailleurs, on observe quelques shifts en fonction de la teneur en alcalin, et surtout la présence d'au moins deux sites dans le cas des échantillons 10NaB, 20NaB, et 25NaB.

- Analyse des spectres MQ-MAS

Pour approfondir l'analyse des signaux RMN, nous avons acquis des spectres ^{11}B MQ-MAS. Ces spectres à 2 dimensions corrélient une dimension MAS avec une dimension isotrope dans laquelle on s'affranchit de l'élargissement quadripolaire.

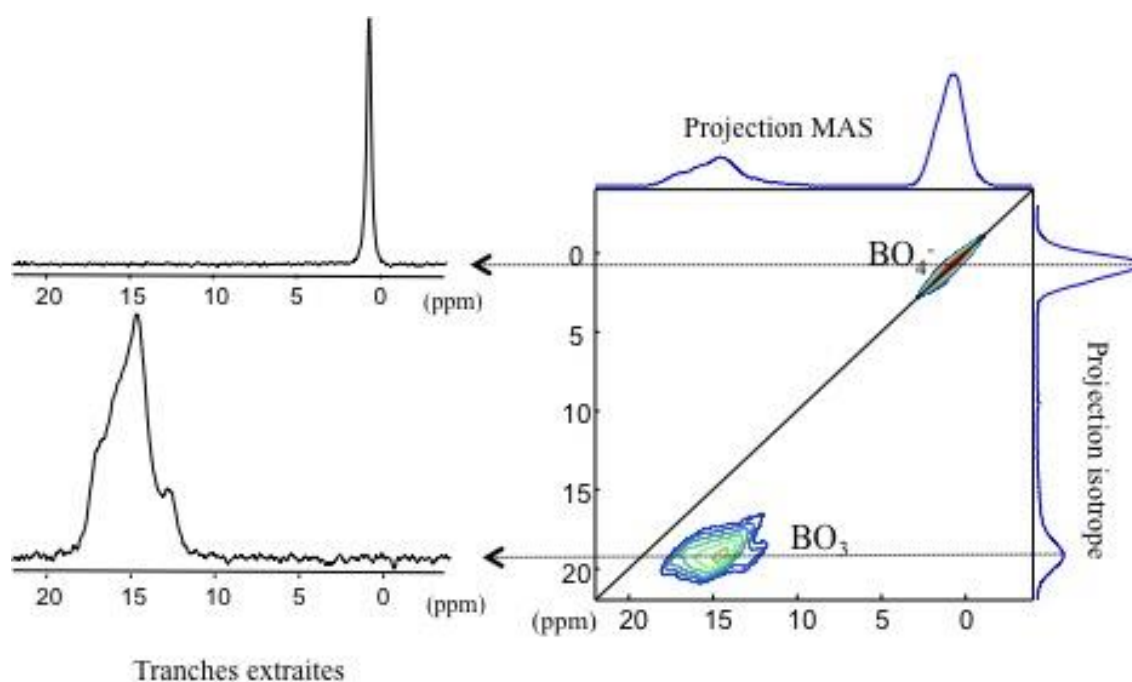


Fig. 3.13 - Spectre ^{11}B MQMAS de 15LiB, avec les projections dans les deux dimensions et deux tranches extraites, l'une dans le massif des BO_4^- , l'autre dans celui des BO_3 .

La Fig. 3.13 présente l'exemple du spectre obtenu pour l'échantillon 15LiB. On y distingue clairement deux massifs correspondant aux entités BO_4^- et BO_3 , qui signent par deux gaussiennes dans la projection isotrope. Le signal des BO_4^- est fin et étalé le long de la diagonale. La tranche extraite montre un signal unique très fin (0,3 ppm). La forme du massif traduit une distribution de déplacement chimique isotrope de l'ordre de 3 ppm et un couplage quadripolaire de second ordre très faible cohérent avec un environnement tétraédrique

symétrique et un faible désordre dans la seconde sphère de coordination. La largeur du signal dans la projection MAS et donc dans le spectre MAS 1D n'est due qu'à la distribution de déplacement chimique. Le signal relatif aux BO_3 est quant à lui beaucoup plus étalé dans le sens horizontal, décalé par rapport à la diagonale et laissant apparaître une forme complexe. Sur la tranche extraite horizontalement, le signal présente une forme complexe caractéristique de l'interaction quadripolaire, ce qui là encore est cohérent avec une répartition des charges non sphérique des sites tricoordinés. On observe par ailleurs un étalement parallèlement à la diagonale traduisant une distribution de déplacement chimique de l'ordre de 4 ppm qui explique la forme gaussienne observée sur la projection MAS, et le spectre MAS 1D.

La Fig. 3.14 regroupe les spectres ^{11}B MQ-MAS centrés sur le signal des entités BO_3 obtenus pour le verre B_2O_3 et trois verres de borate de lithium. Le signal de B_2O_3 vitreux consiste en deux larges contributions, bien distinctes, de forme complexe, se propageant parallèlement à la diagonale. Les deux signaux avec presque la même forme de raie et de propagation sont observés dans le cas de l'échantillon 5LiB. Pour 15LiB, le large signal devient très faible et disparaît totalement pour 45LiB. Dans ce cas, le spectre 2D est composé uniquement d'un signal présentant une forme de raie quadripolaire légèrement étalée sur la diagonale. Cette évolution peut expliquer l'évolution de la forme de raie des spectres MAS avec la teneur en alcalin, passant d'une forme de raie complexe à un pic gaussien.

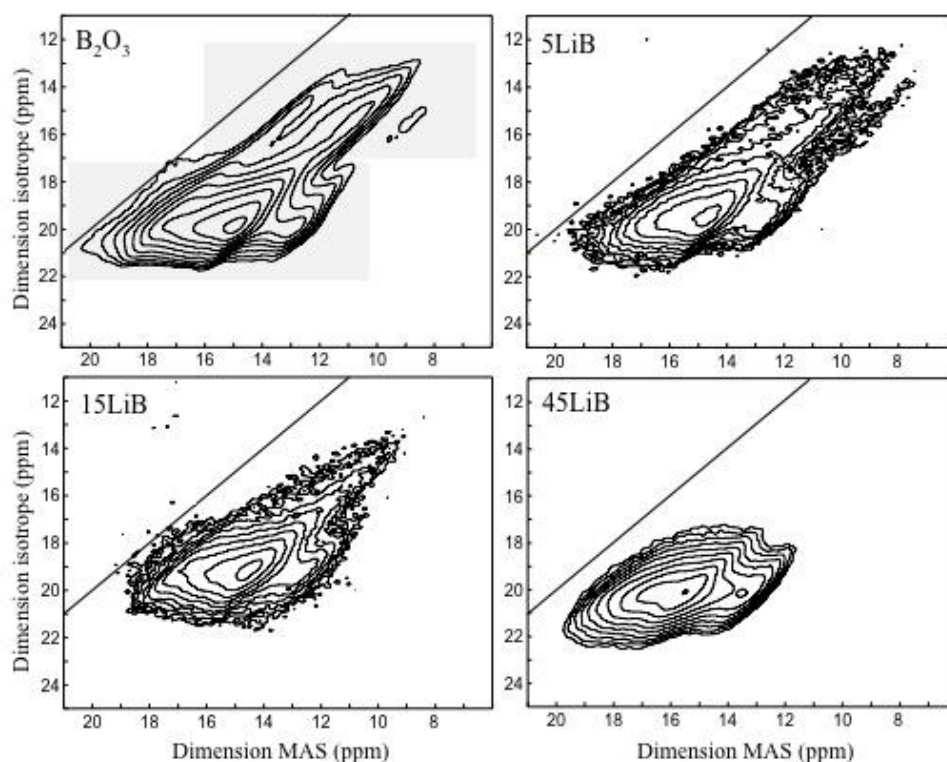


Fig. 3.14 - Spectres MQMAS du ^{11}B de B_2O_3 et de trois verres de borate de lithium. Seule la partie correspondant aux BO_3 est présentée.

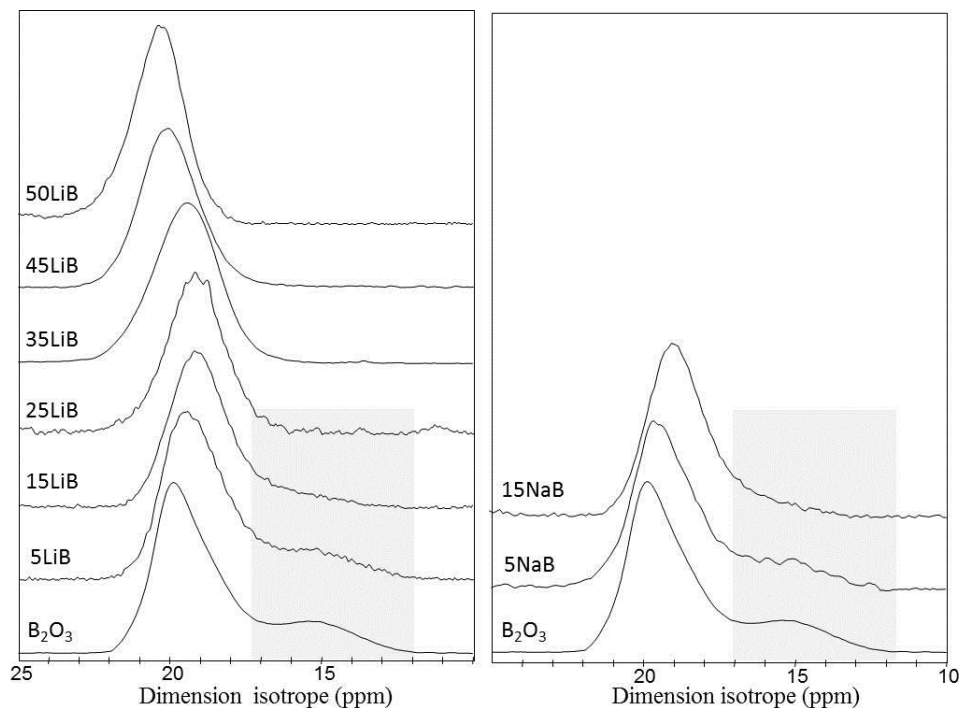


Fig. 3.15 - Projection isotrope du ^{11}B MQMAS de deux séries de verres de borate. Seule la partie du BO_3 est présentée.

La Fig. 3.15 présente les projections isotropes des spectres ^{11}B MQMAS des deux séries de verres de borate. Les signaux obtenus pour 5LiB et 5NaB sont très similaires à celui obtenu pour B_2O_3 ; ils montrent clairement la présence de deux contributions centrées vers 20 et 15 ppm. Le signal le plus large vers 15 ppm diminue progressivement pour $X = 5 - 15$, et il disparaît totalement à X (ou Y) = 15. Aucun nouveau signal n'est détecté pour les teneurs plus élevées en alcalin. Parallèlement, on observe des shifts du signal principal. Nous avons recalculé le déplacement chimique isotrope δ_{iso} de chaque espèce à partir de la position du centre de gravité mesurée sur les projections isotropes δ_{3Q}^{CG} , et en estimant la constante de couplage quadripolaire C_Q à 2,6 MHz et le paramètre d'asymétrie η à 0, ce qui correspond aux valeurs généralement indiquées dans la littérature [6, 37]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 3.4.

Echantillon		δ_{3Q}^{CG}	δ_{iso} (ppm)
B_2O_3	BO_3 (1)	19,8	18,5
	BO_3 (2)	15,3	14,0
5LiB	BO_3 (1)	19,3	18,0
	BO_3 (2)	15,7	14,4
15LiB	BO_3 (1)	19,1	17,8
	BO_3 (2)	15,8	14,4

25LiB	BO ₃ (1)	19,2	17,8
35LiB	BO ₃ (1)	19,5	18,2
45LiB	BO ₃ (1)	20,1	18,7
50LiB	BO ₃ (1)	20,3	19,0
Echantillon		δ_{3Q}^{CG}	δ_{iso} (ppm)
B ₂ O ₃	BO ₃ (1)	19,8	18,5
	BO ₃ (2)	15,3	14,0
5NaB	BO ₃ (1)	19,5	18,1
	BO ₃ (2)	15,9	14,6
15NaB	BO ₃ (1)	19,0	17,6
	BO ₃ (2)	16,1	14,8

Tableau 3.4 – Positions du centre de gravité mesurées sur les projections isotropes δ_{3Q}^{CG} et déplacements chimiques isotropes δ_{iso} recalculés de chaque espèce dans les verres de borate de lithium et de sodium

Il est admis que la structure de B₂O₃ se compose essentiellement d'anneaux boroxol formés de trois unités BO₃ (notés R-BO₃, « R » signifiant « ring ») reliés par des chaînes de BO₃ plus ou moins longues (notés NR-BO₃, « NR » signifiant « non ring ») [11, 93] (Fig. 3.16).

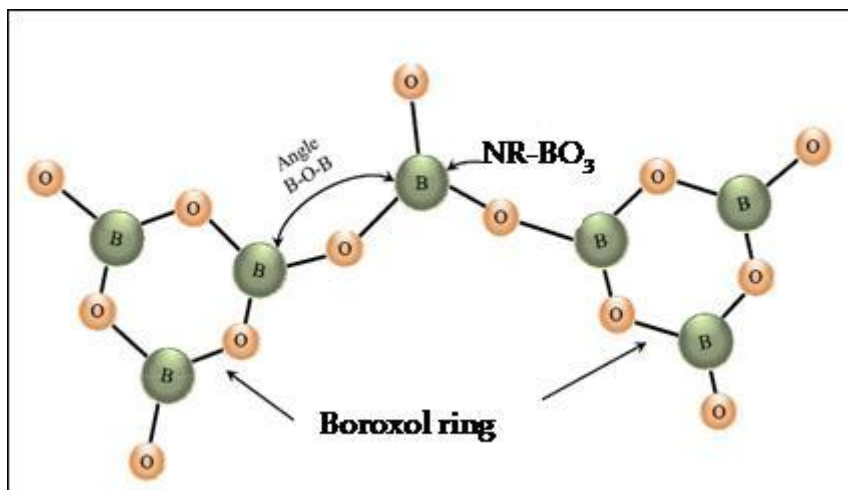


Fig. 3.16 – Structure de B₂O₃ se compose des R-BO₃ et NR-BO₃.

Les déplacements chimiques mesurés pour les deux signaux RMN observés pour B₂O₃, à savoir 18,5 ppm et 14,0 ppm sont en accord avec ceux données par différents auteurs pour les espèces R-BO₃ et NR-BO₃ respectivement [11, 12, 15, 19].

La Fig. 3.17 montre l'évolution du déplacement chimique des entités R-BO₃ et NR-BO₃ en fonction de la teneur en alcalin.

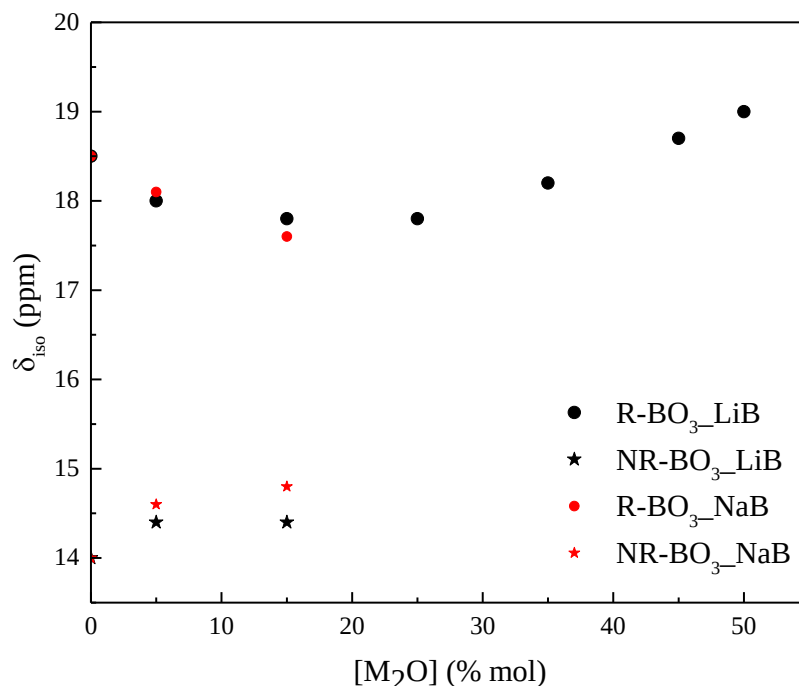


Fig. 3.17 – Evolution du déplacement chimique isotrope de R-BO₃ et NR-BO₃ en fonction de la teneur en alcalin

On observe que le signal de NR-BO₃ diminue progressivement sans que son déplacement chimique ne varie. Ces espèces ont complètement disparues à partir de 15%mol en M₂O.

On observe par ailleurs un shift du signal principal, attribué aux R-BO₃, vers les bas ppm jusqu'à X = 25, puis vers les hautes valeurs de déplacement chimique pour les teneurs plus élevées. Ces shifts indiquent des changements de configurations des groupements BO₃.

Comme nous l'avons largement évoqué dans le chapitre 1 (section 1.2.1) Krogh-Moe [21] a montré que l'on pouvait décrire la structure vitreuse des borates d'alcalin avec des groupements borates présents et mis en évidence dans les phases cristallines. Ces groupements et leur proportion évoluent avec la teneur en alcalin, car ils incorporent progressivement les unités BO₄⁻ puis les unités BO₃ portant des oxygènes non-pontants (Fig. 3.18).

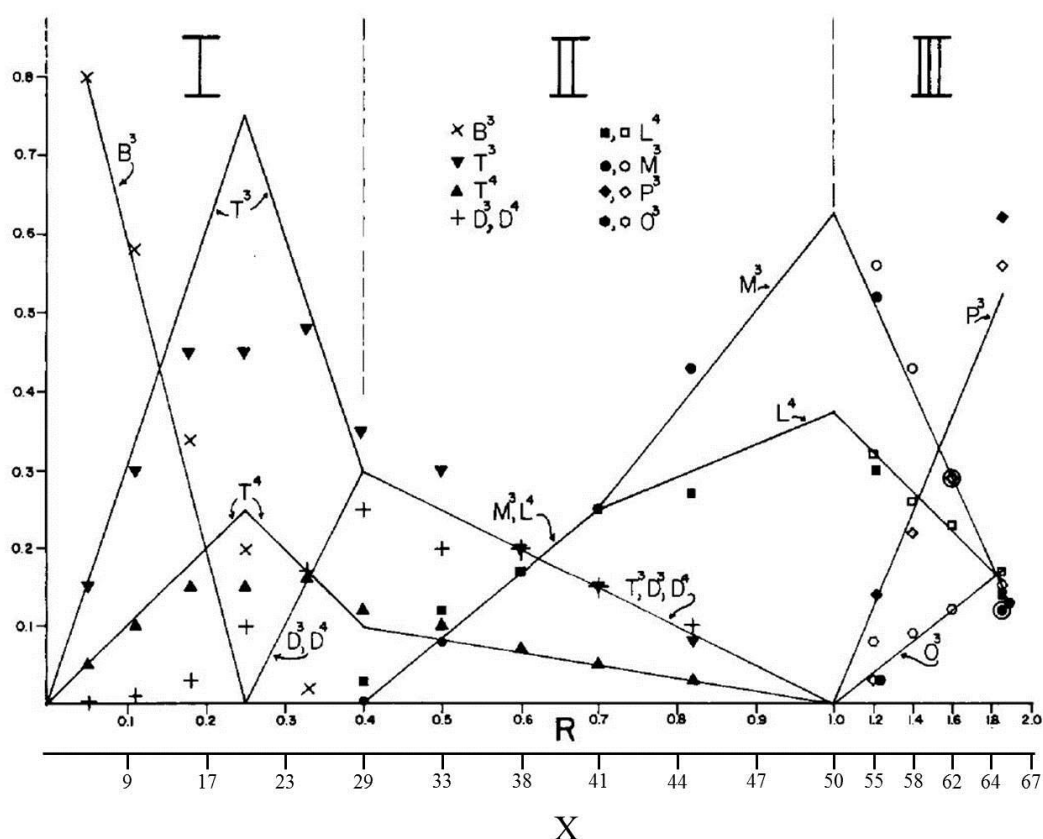


Fig. 3.18 – Evolution des différents groupements borates exprimée en fonction de $R = X/(1-X)$ ($R = \text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$, $X = \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$); les lettres B, T, D, L, M, P et O représentent boroxol, tetraborate, diborate, loose BO_4 , metaborate, pyroborate et orthoborate respectivement ; les indices 3 et 4 indiquent BO_3 et BO_4^- . [25]

Plusieurs auteurs ont fait des mesures et des calculs de déplacements chimiques sur des cristaux de borate [12, 90]. Leurs résultats montrent que les valeurs sont assez proches pour les différents groupements borates. Tossell et al. [12] a notamment montré qu'un metaborate et un anneau contenant 1 BO_4^- et 2 BO_3 ont des coefficients d'écrantage, σ , très proches de ceux des BO_3 des anneaux boroxol (anneaux boroxol uniquement formés de BO_3 : $\sigma = 117$ ppm, ring-type metaborate $\sigma = 118,3$ ppm, anneau contenant 1 BO_4^- et 2 BO_3 : BO_3 $\sigma = 120,6$ ppm). Le remplacement d'un BO_3 par un BO_4^- dans l'environnement du bore a pour effet une légère augmentation de son coefficient d'écrantage, ce qui implique une légère diminution de son déplacement chimique isotrope.

Par ailleurs, Kroeker et al. [90] ont étudié plusieurs cristaux de borate et ont proposé des zones de déplacement chimique pour les entités BO_3 en fonction du nombre d'oxygènes pontants (Fig. 3.19). Cette figure montre que l'effet de la présence d'oxygène non-pontant modifie de façon plus notable les valeurs de déplacement chimique. Elle indique que la

gamme de déplacement chimique de BO_3 se déplace vers les hautes valeurs quand son nombre de NBO augmente.

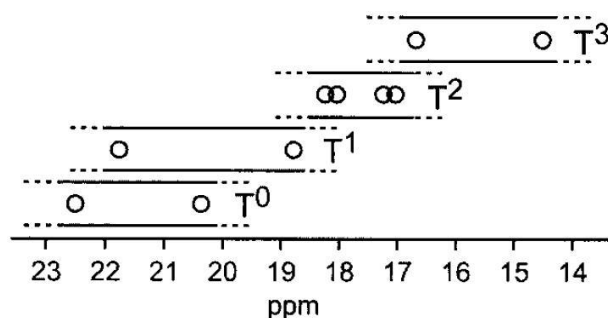


Fig. 3.19 – Zones de déplacement chimique des entités BO_3 contenant différents nombres de BO. (« T » signifie ternaire, l'indice indique le nombre de BO) [90]

Nous avons calculé le nombre moyen d'oxygènes non pontants par BO_3 , en faisant l'hypothèse que tous les NBO se trouvent uniquement sur ces unités. Pour cela, nous avons fait un calcul d'équilibre de charge à partir de la fraction de BO_4^- obtenue sur les spectres MAS du ^{11}B (charges négatives) et la quantité d'ions alcalin (charges positives). L'évolution du nombre de NBO moyen par BO_3 en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin pour les deux séries de verres de borate est présentée sur la Fig. 3.20. On observe qu'en dessous de 20%mol, le nombre moyen de NBO est égale à 0, au-delà de cette concentration, il augmente jusqu'à 1 à 50%mol.

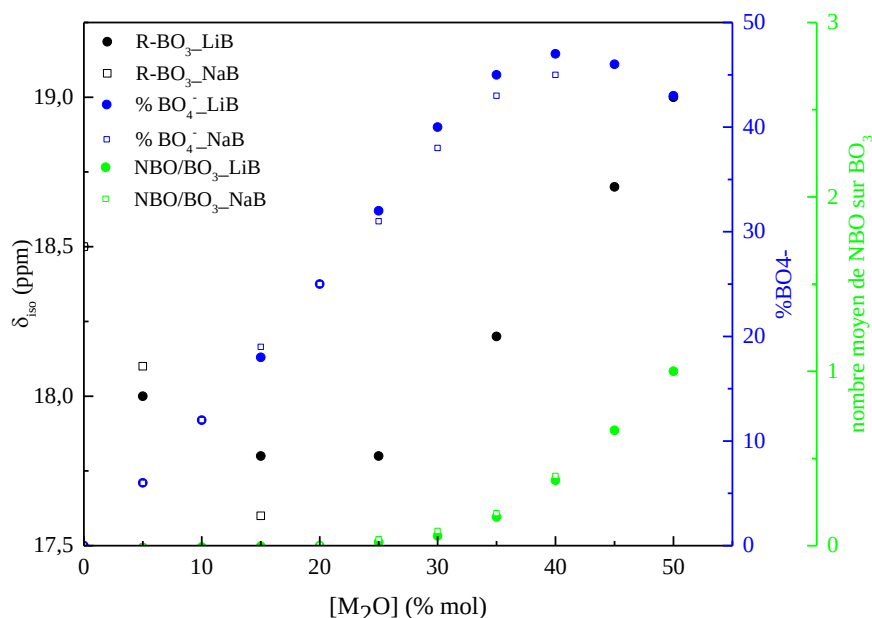


Fig. 3.20 – Evolution du déplacement chimique du pic ^{11}B principal des BO_3 , du nombre moyen de NBO sur chaque BO_3 et de la fraction de BO_4^- en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin

Si l'on compare l'évolution du déplacement chimique du pic ^{11}B principal avec celle de la teneur en BO_4^- et du nombre de NBO (Fig. 3.20), on peut imaginer que la baisse initiale, jusqu'à 20%mol pourrait être due au remplacement progressif d'une liaison $\text{BO}_3\text{-BO}_3$ par une liaison $\text{BO}_3\text{-BO}_4^-$. Puis l'augmentation à partir de 20%mol, se corrèle avec la coupure de liaisons B-O-B formant des oxygènes non-pontants.

Ces observations sont en accord avec le modèle proposé par Bray en 1980 [23]. Toutefois, malgré la haute résolution, il n'est pas possible de distinguer, par RMN ^{11}B , les différents groupements borates proposés par ce modèle.

3.3.1.2 Etude de l'environnement de l'oxygène par RMN MAS ^{17}O

Pour l'étude par RMN ^{17}O , nous avons élaboré trois échantillons enrichis en choisissant des compositions qui, d'après nos résultats en ^{11}B , offrent différents types d'environnement pour l'oxygène : $5\text{LiB}(^{17}\text{O})$, $20\text{LiB}(^{17}\text{O})$ et $54\text{LiB}(^{17}\text{O})$.

- Analyse des spectres 1D MAS

Les spectres ^{17}O MAS des trois verres sont présentés sur la Fig. 3.21. Le spectre obtenu pour le verre $5\text{LiB}(^{17}\text{O})$ est composé d'un seul signal dissymétrique centré vers 80 ppm. Pour l'échantillon $20\text{LiB}(^{17}\text{O})$ le signal semble s'être décalé vers les bas ppm, et on observe un nouveau signal peu intense centré vers 40 ppm. Ce dernier signal s'intensifie dans le spectre de l'échantillon $54\text{LiB}(^{17}\text{O})$, alors que le signal principal semble inchangé. Pour aller plus loin dans la description de l'environnement de l'oxygène, nous avons acquis les spectres ^{17}O MQ-MAS.

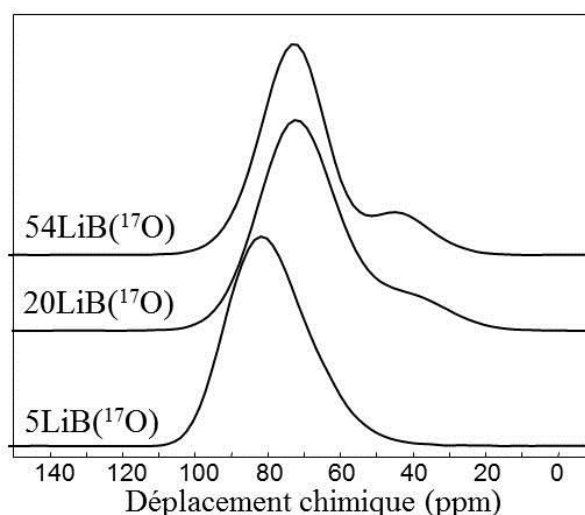


Fig. 3.21 – Spectres RMN MAS ^{17}O de trois verres de borate de lithium enrichis

- Analyse des spectres ^{17}O MQ-MAS

La Fig. 3.22 présente les spectres MQ-MAS des trois verres enrichis et la Fig. 3.23 regroupe les projections isotropes. Le spectre obtenu pour $5\text{LiB}(^{17}\text{O})$ est formé d'un signal étalé de façon dissymétrique le long de la diagonale. La projection montre clairement la présence d'au moins deux sites que nous avons simulés avec deux gaussio-lorentziennes (voir Fig. 3.24). Le spectre obtenu pour $20\text{LiB}(^{17}\text{O})$ est lui composé d'une tache principale large beaucoup plus symétrique que celle du cas précédent. On note aussi la présence d'une seconde tache, d'intensité plus faible. Ces deux environnements sont bien visibles sur la projection isotrope. Enfin, le spectre obtenu pour le verre $54\text{LiB}(^{17}\text{O})$ est composé de deux taches que l'on retrouve sur la projection isotrope. Le pic principal est dissymétrique et présente une forme complexe ; il ne s'agit pas d'un simple étalement le long de la diagonale. Nous avons été amenés à utiliser 4 gaussio-lorentziennes pour simuler la projection (voir Fig. 3.24). Par contre, le second signal semble correspondre au second signal observé dans le cas de $20\text{LiB}(^{17}\text{O})$ en plus intense.

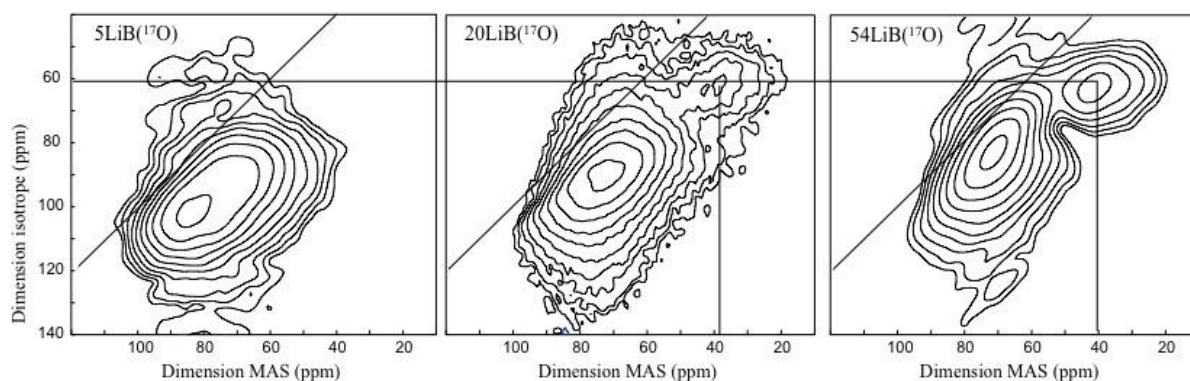


Fig. 3.22 - Spectres MQ-MAS du ^{17}O de trois verres de borate de lithium enrichis

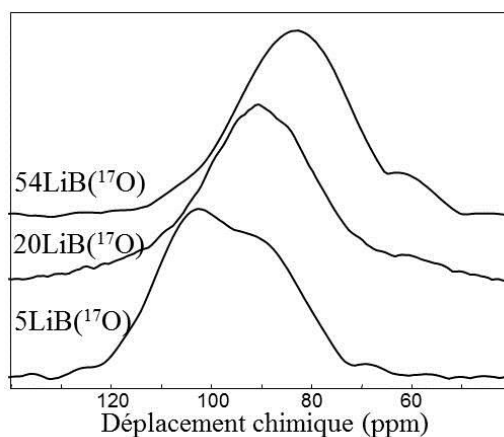


Fig. 3.23 - Projection isotrope du ^{17}O MQ-MAS de trois verres de borate de lithium enrichis

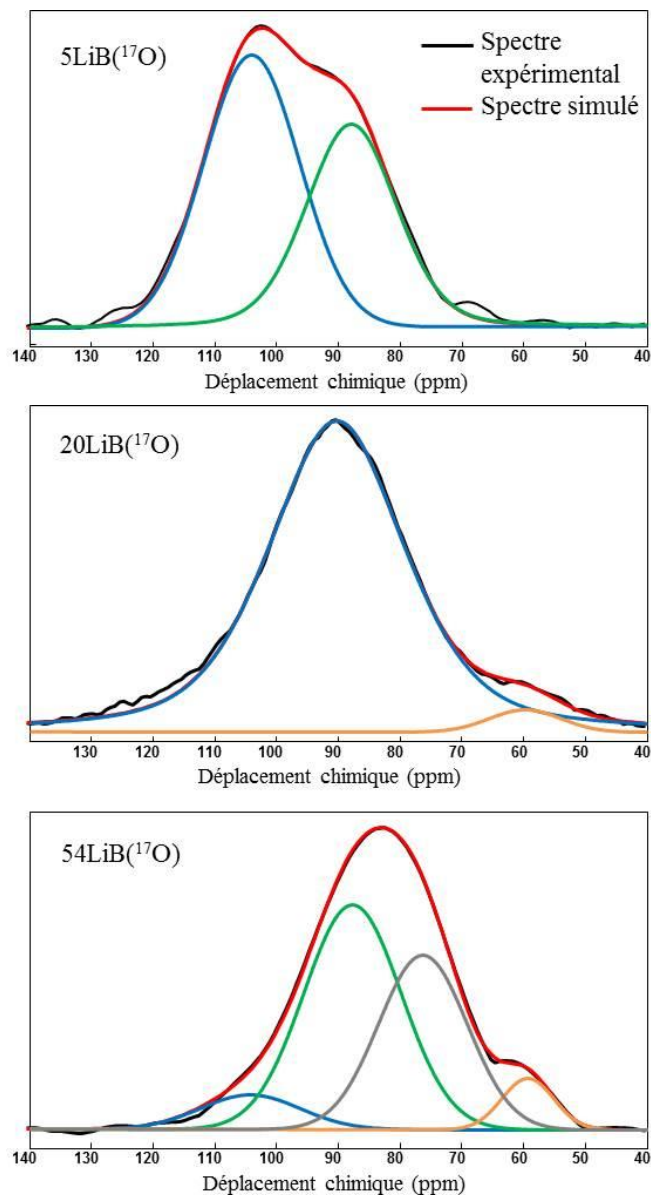


Fig. 3.24 - Simulations de la projection isotrope du ^{17}O MQ-MAS de trois verres de borate de lithium enrichis

Comme dans le cas du ^{11}B , nous avons recalculé le déplacement chimique isotrope δ_{iso} de chaque espèce à partir de la position du centre de gravité mesuré sur les projections isotropes δ_{3Q}^{CG} , et en estimant la constante de couplage quadripolaire C_Q à 4,7 MHz et le paramètre d'asymétrie η à 0,6, ce qui correspond aux valeurs généralement indiquées dans la littérature [16]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 3.5.

Echantillon		δ_{3Q}^{CG}	δ_{iso} (ppm)
5LiB(^{17}O)	O (1)	104,1	100,8
	O (2)	88,0	84,7
20LiB(^{17}O)	O (1)	90,3	87,1

	O (2)	59,8	56,5
	O (1)	104,3	101,1
54LiB(¹⁷ O)	O (2)	87,8	84,5
	O (3)	76,4	73,1
	O (4)	59,4	56,1

Tableau 3.5 - La position du centre de gravité mesurée sur les projections isotropes δ_{3Q}^{CG} et le déplacement chimique isotrope δ_{iso} recalculé de chaque espèce de l'oxygène dans les verres de borate de lithium enrichis

D'après la littérature [7] et nos résultats obtenus par RMN ¹¹B, la structure de 5LiB(¹⁷O) est constituée d'anneaux boroxol, reliés par des chaînes de BO₃. La teneur en BO₄⁻ est faible (~6%), et nous avons montré qu'il était possible de distinguer les unités BO₃ dans les anneaux et dans les chaînes. De la même manière, les deux sites observés à ~100,8 et ~84,7 ppm semblent pouvoir être attribués aux oxygènes dans ou en dehors des anneaux, la différence de déplacement chimique étant due à la valeur de l'angle B-O-B [14].

Dans l'échantillon 20LiB(¹⁷O), la quantité de BO₄⁻ est plus importante (~25%) et l'organisation des groupements borates plus complexes : plusieurs groupements sont présents mais les angles et les longueurs de liaisons varient peu. C'est sans doute ce qui explique que l'on observe un unique pic large à ~87 ppm. Par contre, le pic à 56,5 ppm de faible intensité se distingue clairement et peut être attribué aux premiers oxygènes non-pontants.

Ce signal se retrouve dans l'échantillon 54LiB(¹⁷O), en beaucoup plus intense et à la même position. Cette observation est cohérente avec une augmentation du nombre de NBO, toujours sur les unités BO₃. Le massif large semble quant à lui être composé d'au moins 3 composantes mais il reste difficile de les attribuer.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des spectres ¹⁷O, il faudrait envisager des expériences de corrélation hétéronucléaire ¹¹B-¹⁷O. Toutefois, ces expériences sont compliquées du fait du caractère quadripolaire des deux noyaux impliqués.

3.3.1.3 Etude de l'environnement des alcalins par RMN MAS ⁷Li et ²³Na

Pour étudier l'environnement local des cations alcalins, nous avons acquis les spectres du ⁷Li et ²³Na de nos deux séries de verre de borate (Fig. 3.25). Il est important de préciser que dans les conditions de mesure, c'est-à-dire en rotation MAS à 60 kHz, l'échantillon subit un chauffage : on estime que la température à l'intérieur du rotor est de l'ordre de 70 °C.

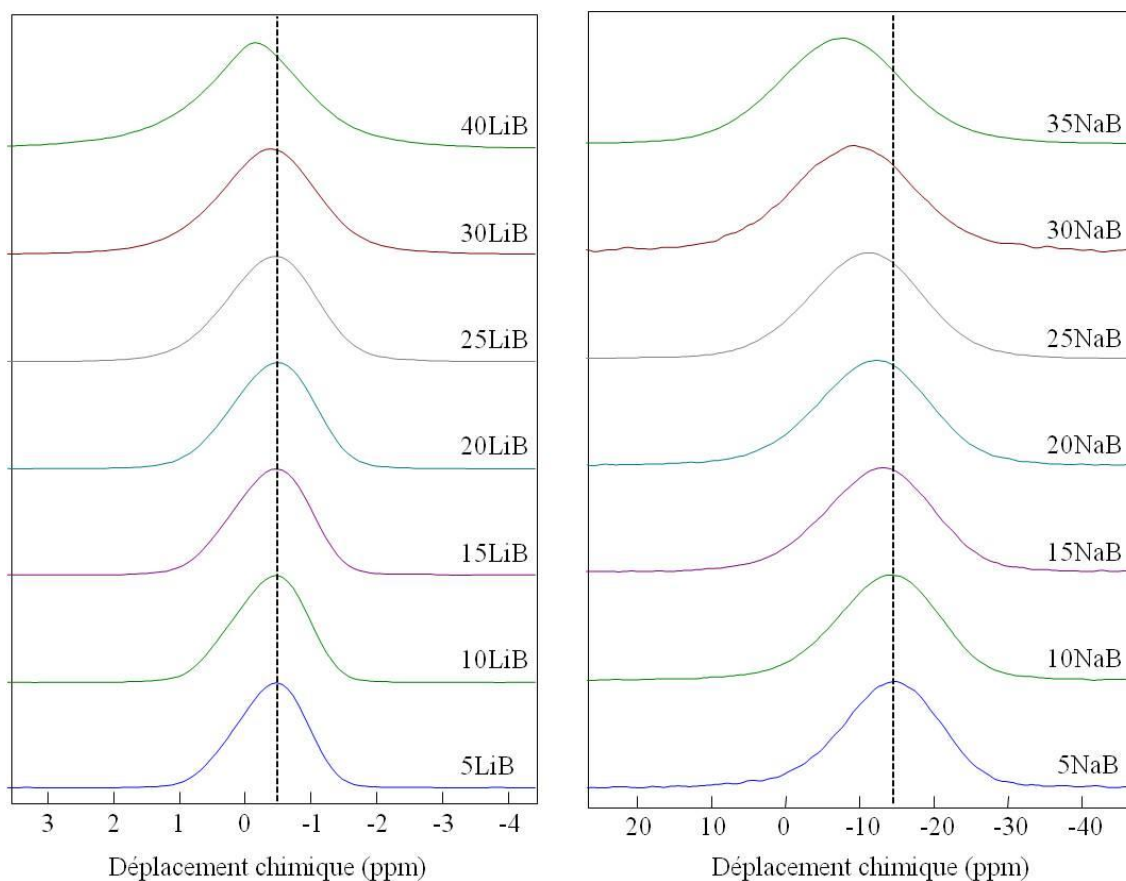
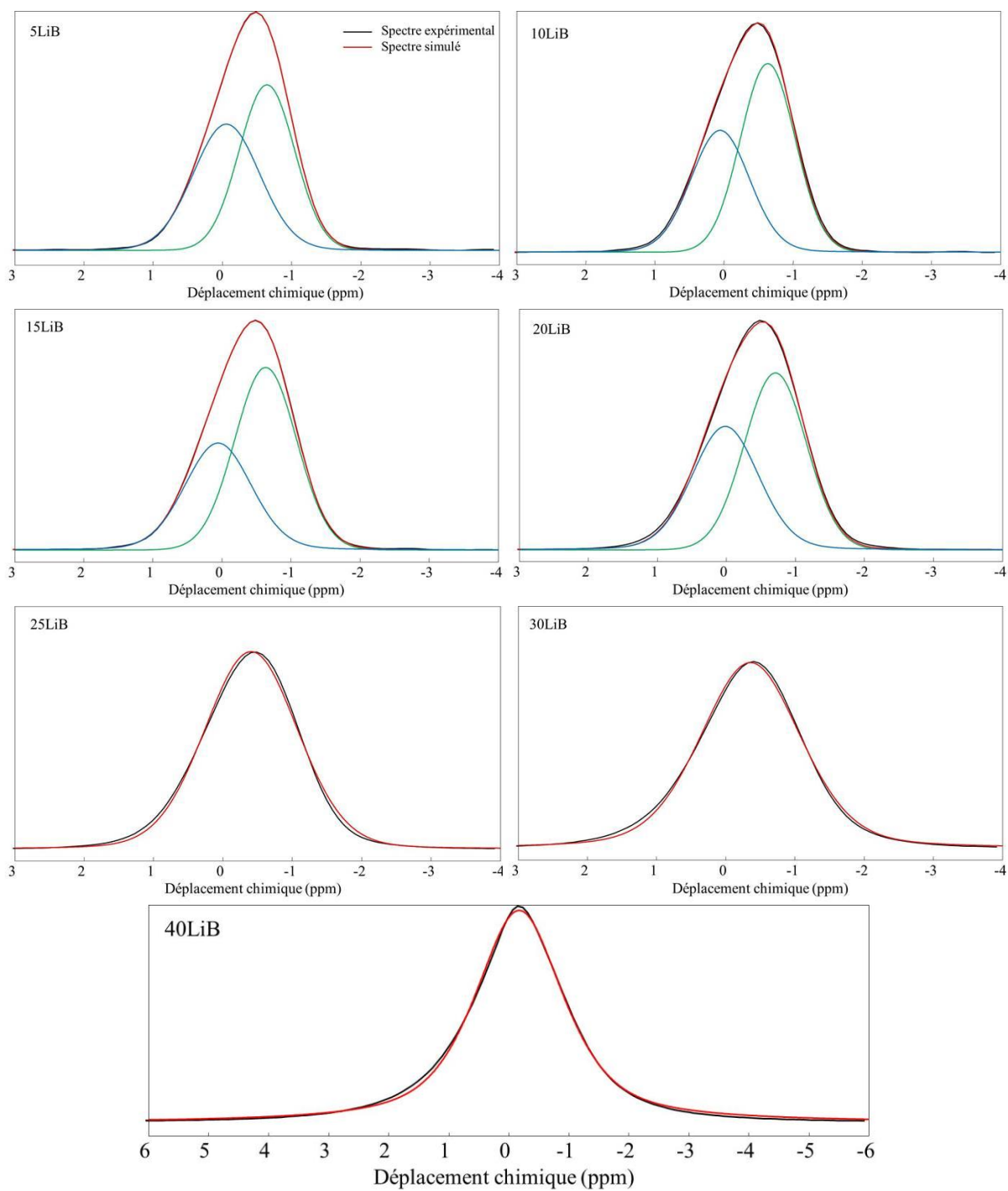


Fig. 3.25 - Spectre du ^7Li et du ^{23}Na de deux séries de verre de borate

Dans les deux cas, on observe un signal dont la position évolue légèrement en fonction de la teneur en alcalin. Dans le cas des borates de lithium, le signal obtenu pour des teneurs de 5 à 20% n'est pas symétrique et n'a pu être simulé qu'avec 2 gauss-lorentziennes (fonction de Voigt). Pour des teneurs supérieures, le signal est symétrique, et simulé avec une raie. Dans le cas des borates de sodium, le signal est symétrique et simulé avec une seule gauss-lorentzienne. Les simulations des spectres sont présentées sur la Fig. 3.26. Le Tableau 3.6 regroupe l'ensemble des paramètres obtenus pour chaque raie. Le facteur x rend compte du côté plus ou moins gaussien de la forme de raie. Il varie entre 0 pour une gaussienne à 1 pour une lorentzienne.



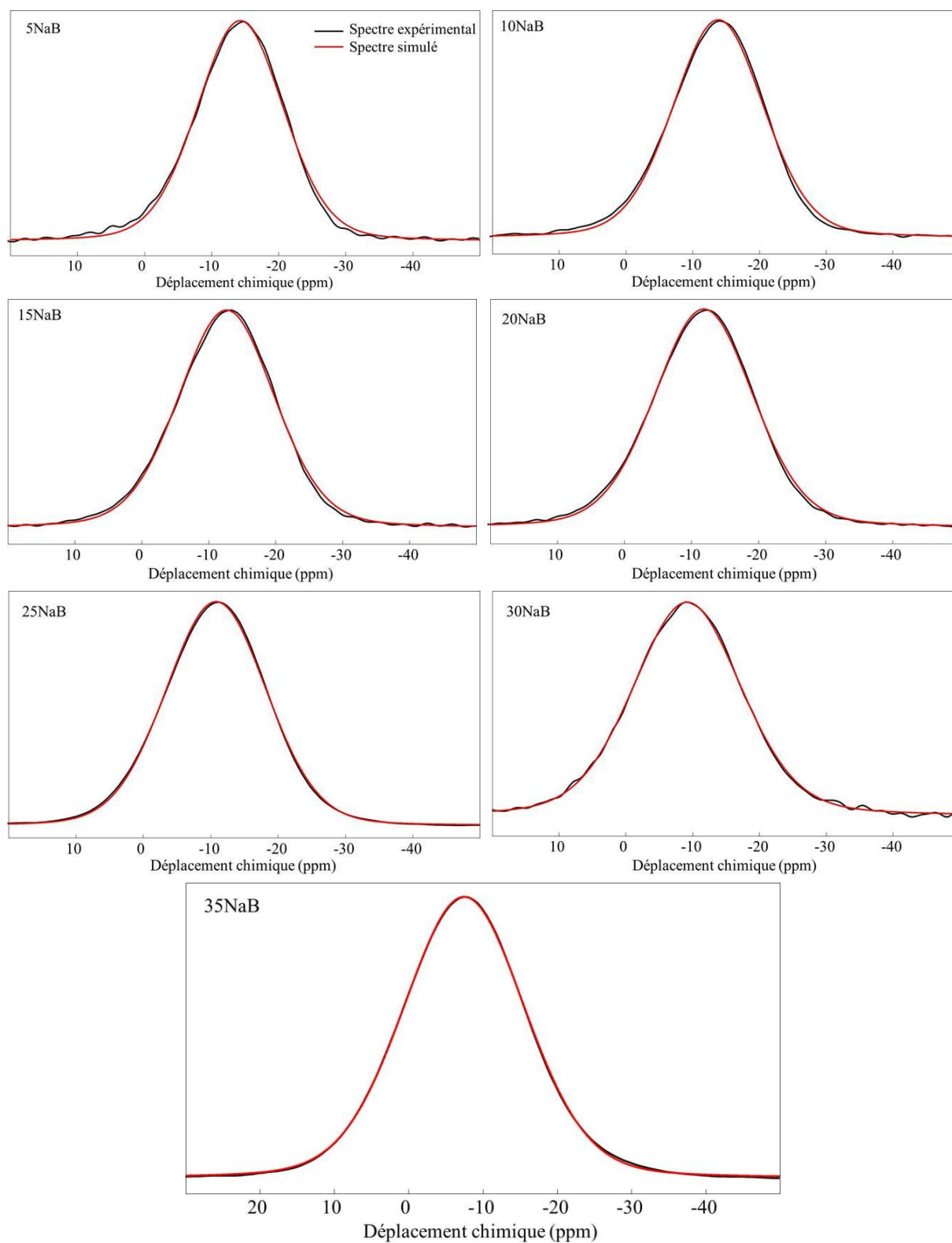


Fig. 3.26 – Simulations des spectres ^{7}Li et ^{23}Na MAS des verres de borate

XLi ₂ O	site 1				site 2			
	δ_{iso}	FWHM	x	%	δ_{iso}	FWHM	x	%
	(ppm)	(ppm)	xG/(1-x)L		(ppm)	(ppm)	xG/(1-x)L	
5	-0,64	0,94	1	51,4	-0,06	1,14	0,94	48,6
10	-0,63	0,93	1	58,3	0,06	1,00	0,93	41,7
15	-0,63	1,05	0,98	60,0	0,06	1,14	0,87	40,0
20	-0,71	1,05	0,98	55,8	0,02	1,14	0,87	44,2
Site moyen								
		δ_{iso}	FWHM	x				
		(ppm)	(ppm)	xG/(1-x)L			%	
25		-0,41	1,58	0,87			100	
30		-0,36	1,71	0,72			100	
40		-0,18	1,78	0,35			100	
YNa ₂ O		δ_{iso}	FWHM	x				
		(ppm)	(ppm)	xG/(1-x)L				
5		-14,3	15,2	0,81				
10		-13,9	16,0	0,8				
15		-12,7	16,9	0,81				
20		-11,9	17,4	0,8				
25		-10,8	17,6	0,88				
30		-9,2	19,2	0,76				
35		-7,5	19,3	0,83				

Tableau 3.6 – Déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), largeur à mi-hauteur (FWHM) et paramètre gaussio-lorentzien (x) des simulations des spectres ⁷Li et ²³Na MAS des verres de borate

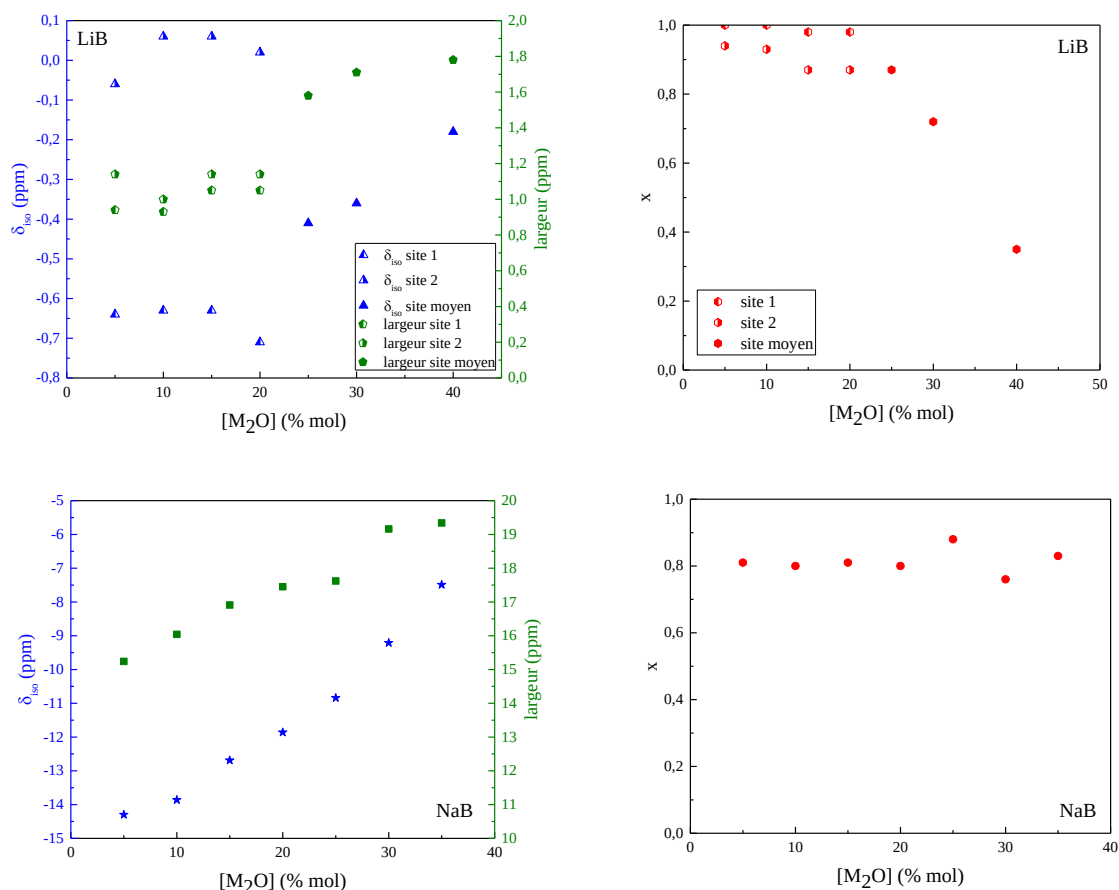


Fig. 3.27 – Evolution du déplacement chimique isotrope, de la largeur à mi-hauteur et du paramètre gauss-lorentzien des simulations des spectres ^7Li et ^{23}Na MAS

Dans le cas 5LiB, on distingue au moins deux environnements pour le lithium, l'un signant vers -0,63 ppm, l'autre vers -0,06 ppm. Le premier évolue peu avec la composition jusqu'à 25%, pour l'autre, on observe un léger shift de + 0,12 ppm et une diminution de x , le facteur gauss-lorentzien. A delà de 25%, on ne distingue plus qu'un pic beaucoup plus sensible à la composition : le signal se décale de +0,23, s'élargit de 0,2 ppm et surtout le facteur gauss-lorentzien passe de 0,87 à 0,35 entre 25 et 40%mol (voir Fig. 3.27). Le caractère de plus en plus lorentzien de la raie peut sans doute être relié à une augmentation de la mobilité du lithium à mesure que l'on ajoute des cations. Cette observation est à mettre en parallèle avec les propriétés de conductivité électrique (cf chapitre 4). Les variations de déplacement chimique et de largeur indiquent plutôt une variation de la première sphère de coordination du lithium. Comme nous l'avons montré par RMN ^{11}B et ^{17}O , jusqu'à 25%mol le réseau est composé de BO_3 et d'une proportion grandissante de BO_4^- . Le lithium joue alors un rôle exclusivement de compensateur de charge. Il est difficile d'estimer la coordinence moyenne du lithium, toutefois on peut dire que sa sphère de coordination comporte des

oxygènes d'unités BO_4^- et BO_3 . Au-delà de 25%mol, commencent à apparaître des oxygènes non-pontants au niveau des bores trigonaux qui sont eux aussi compensés par le lithium. Or l'interaction Li^+ / NBO étant plus forte que $\text{Li}^+ / \text{BO}_4^-$ [92] la coordinence globale du lithium a tendance à diminuer, ce qui explique l'augmentation du déplacement chimique isotrope.

Dans le cas de YNaB , quelle que soit la composition, on observe un pic unique dont le déplacement chimique isotrope et la largeur augmentent de façon régulière avec la teneur en Na_2O . Le facteur gaussio-lorentz quant à lui ne varie pas, la raie est quasi-gaussienne ce qui indique que sa largeur est principalement due à une distribution de déplacement chimique. Comme dans le cas précédent, la variation de déplacement chimique s'explique par un changement progressif de l'environnement du sodium, c'est-à-dire de sa première sphère de coordination [89]. Plusieurs études [94, 95] semblent indiquer que le sodium serait en coordinence 5 ou 6 dans les borates à faible teneur en Na_2O . La Fig. 3.28 montre les environnements possibles pour l'ion Na^+ . Malgré l'apparition de NBO à partir de 25-30%mol, on n'observe pas de décrochement net comme dans le cas du lithium, probablement du fait d'une plus faible électronégativité. De la même manière, on observe un élargissement progressif du signal indiquant une distribution d'environnement de plus en plus important, cohérent avec une augmentation des unités BO_4^- puis BO_3^- .

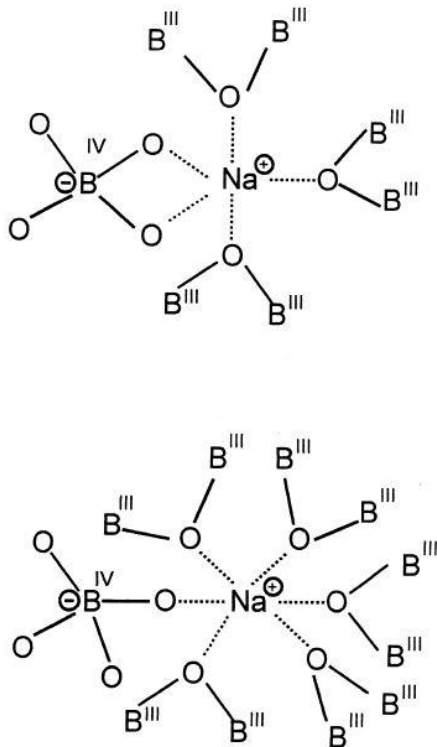


Fig. 3.28 - Environnements possibles pour l'ion Na^+ dans les verres de borate de sodium [94]

3.3.1.4 Bilan

Comme le résume la Fig. 3.29 l'étude RMN multinucléaire apporte de précieuses informations structurales sur le réseau vitreux et son évolution avec la teneur en alcalin. Les spectres ^{11}B permettent une mesure très précise de la teneur en BO_4^- et ainsi une évaluation du nombre de NBO par unité BO_3 , par ailleurs clairement visibles sur les spectres ^{17}O . A mesure que la teneur en alcalin augmente, les cations Li^+ et Na^+ évoluent d'un rôle de compensateur de charge avec la formation des unités BO_4^- vers un rôle de modificateur de réseau et la création de NBO. Ces modifications ont un impact sur leur mobilité, comme on le verra dans le chapitre suivant consacré à l'étude de la conductivité électrique de ces verres.

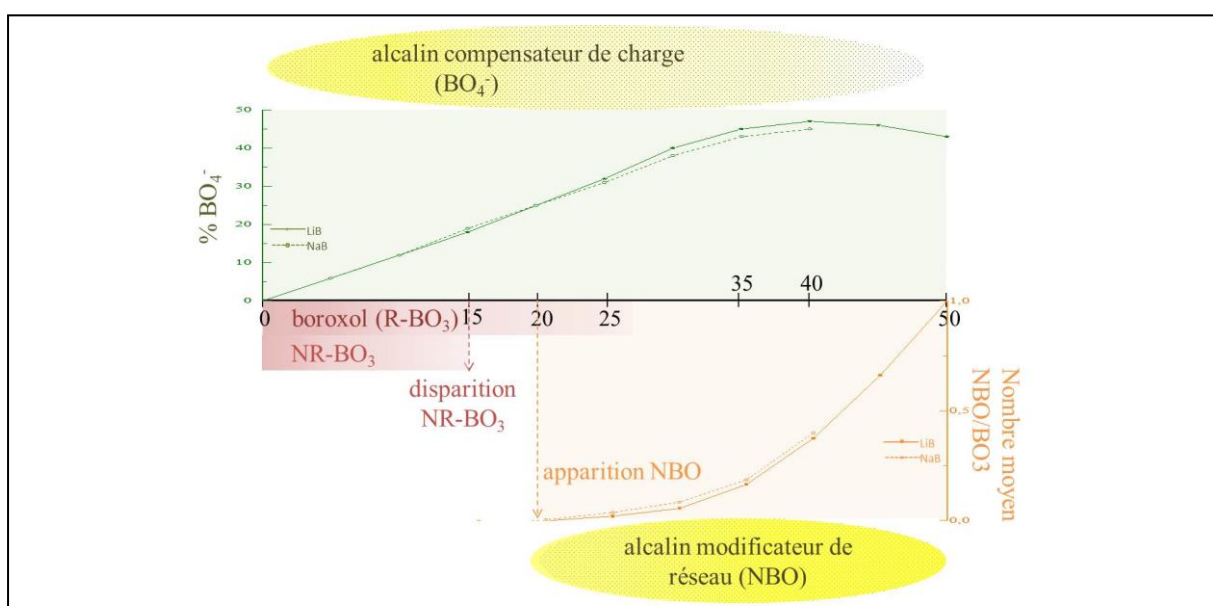


Fig. 3.29 – Informations structurales apportées par la RMN

Les courbes vertes illustrent l'évolution de la teneur en BO_4^-

En dessous de l'axe en rouge : unités comportant uniquement des BO_3 ; les courbes oranges montrent l'évolution du nombre moyen de NBO par BO_3

3.3.2 Etude des groupements de borate avec la spectroscopie IR

La spectroscopie IR en transmission réalisée sur des milieux dilués (un mélange des poudres avec du KBr broyé et compacté) est souvent utilisée pour déterminer les fréquences d'absorption et les affecter aux fréquences propres de vibration des groupements atomiques au sein du réseau vitreux. Cependant, la dilution du verre de borate dans du KBr peut entraîner l'hydratation de l'échantillon, et éventuellement influencer les fréquences caractéristiques [28]. En outre, ces types de mesures ne donnent qu'une information partielle et ne permettent d'obtenir ni la fonction diélectrique ni les indices optiques des milieux

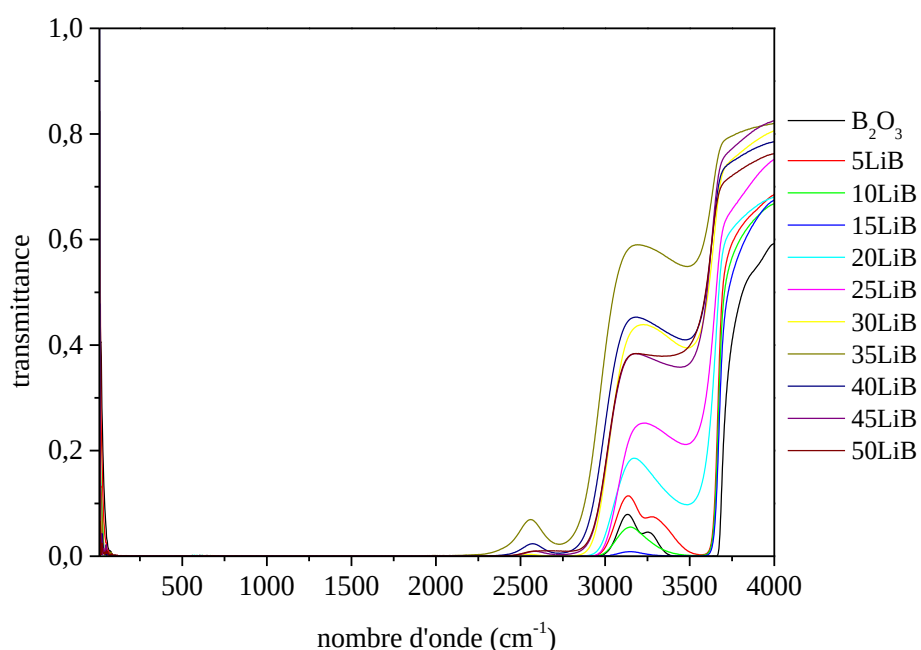
vitreux. Ainsi, nous avons décidé d'effectuer des mesures de réflectance et de transmittance IR sur les lames des verres à faces parallèles pour pouvoir réaliser une caractérisation complète des propriétés optiques et d'étudier leur évolution en fonction de la température.

Dans cette thèse, nous nous sommes limités à une analyse qualitative des spectres IR à température ambiante. La modélisation des spectres et l'évolution en température restent des perspectives à aborder ultérieurement.

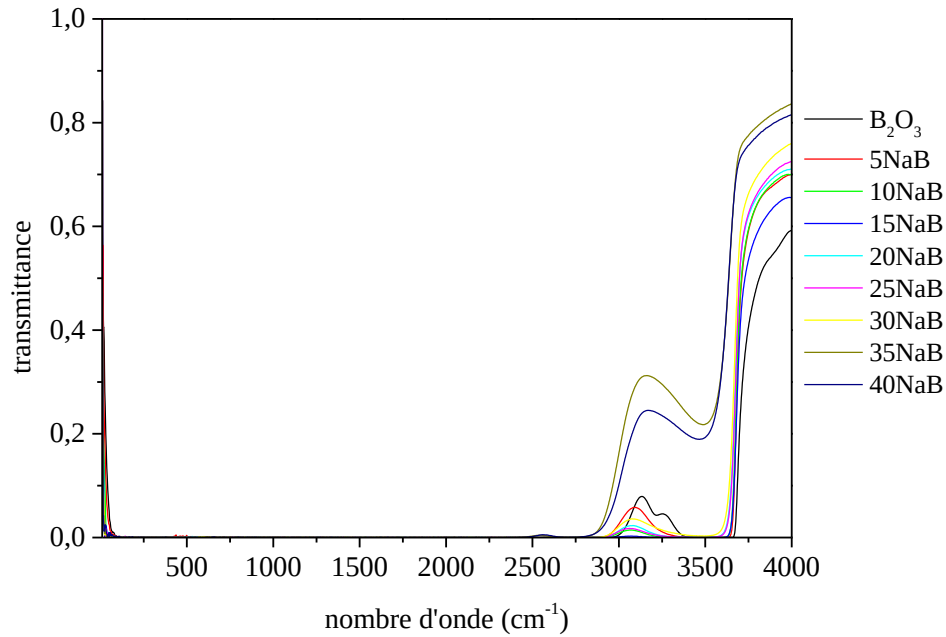
3.3.2.1 Spectres de transmittance IR

Les spectres de transmittance IR de nos lames de verre de borate d'alcalin sont présentés sur la Fig. 3.30. Ils montrent que ces deux séries de verres sont opaques en dessous de 2250 cm^{-1} et (semi)transparents au-delà de cette valeur de nombre d'onde.

La bande d'absorption entre 3000 et 3700 cm^{-1} a été attribué à la vibration du groupe hydroxyle (-OH) [21] ce qui signifie que nos lames de verre ont été hydratées. Cependant, la spectroscopie RMN du proton (section 3.2.3), qui est très sensible à la présence d'eau, a confirmé l'absence d'humidité dans nos échantillons. De ce fait, il est raisonnable de croire que l'hydratation a eu lieu seulement en surface (probablement pendant la phase de préparation des échantillons pour la mesure) et que la structure des verres en volume est restée exempte d'eau.



(a)



(b)

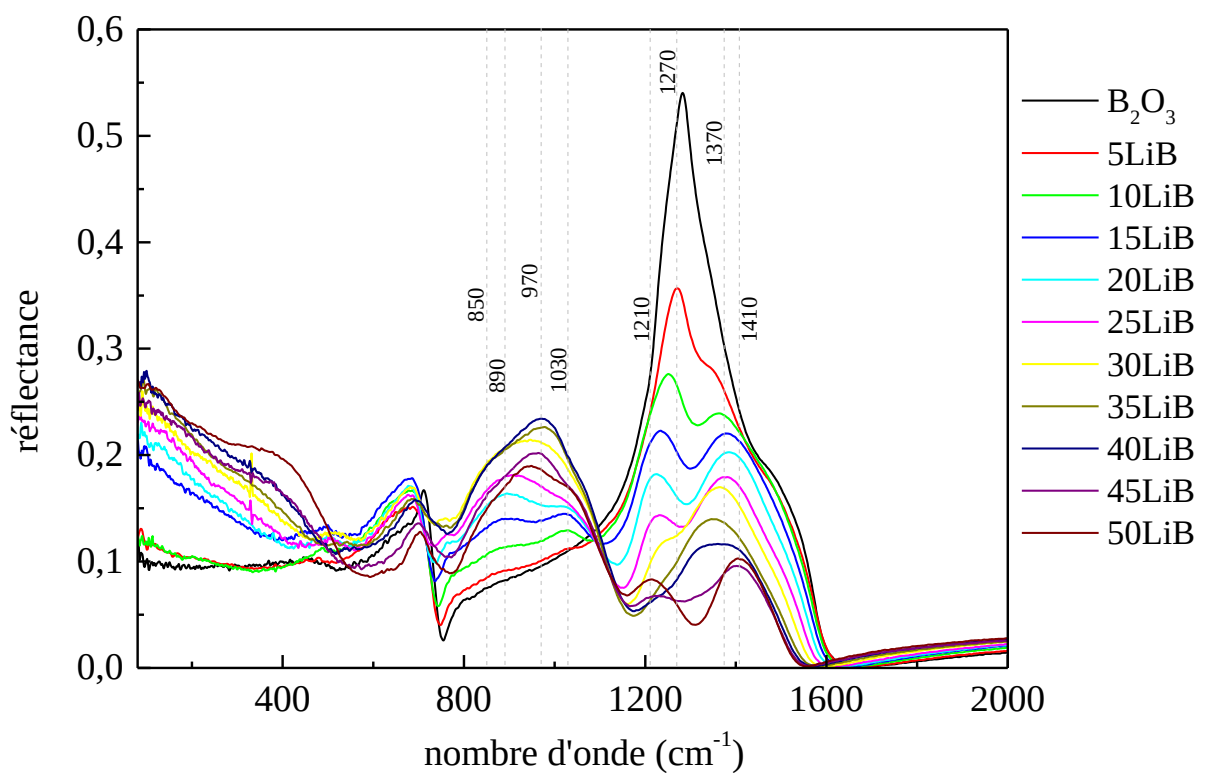
Fig. 3.30 - Spectres de transmittance IR des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b)

3.3.2.2 Spectres de réflectance IR

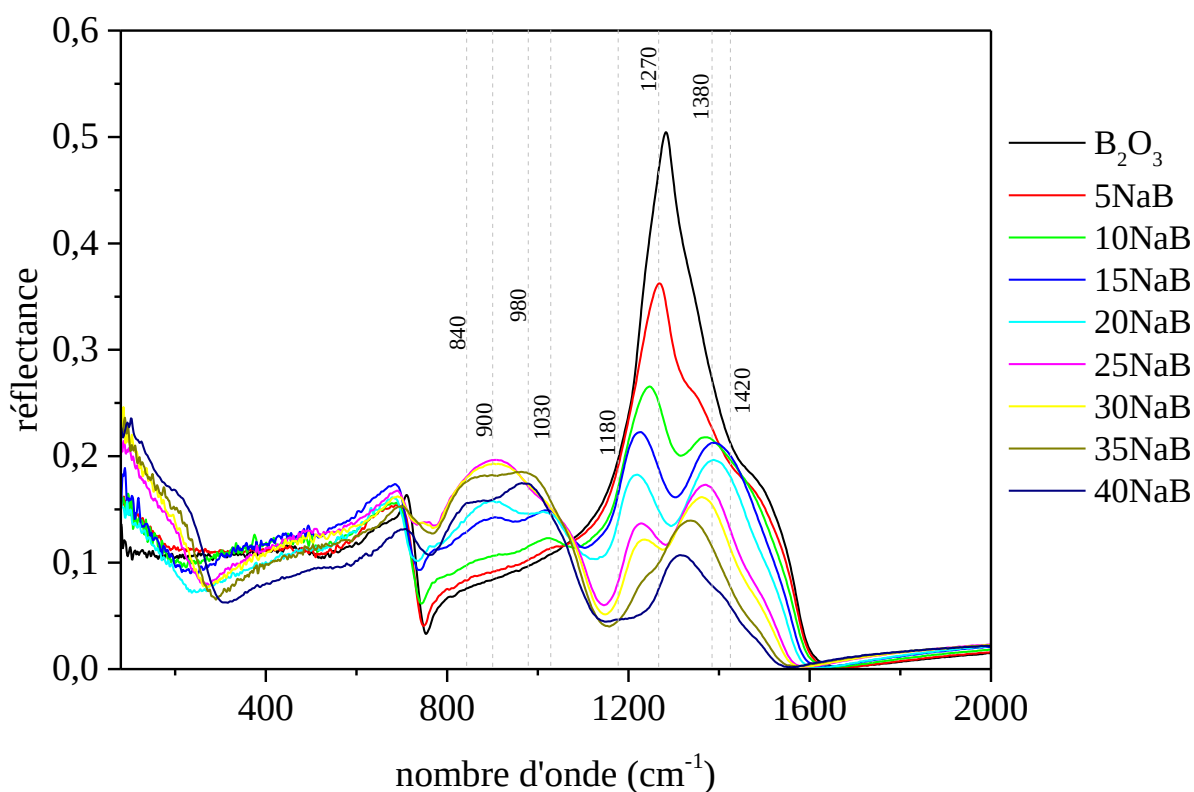
La Fig. 3.31 présente les spectres de réflectance IR des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b). Toutes les bandes se situent entre 80 et 2000 cm^{-1} , dans la zone d'opacité des verres (voir Fig. 3.30). Selon le bilan énergétique (Eq. 2.10), dans cette zone spectrale d'opacité, la somme de l'absorptance et de la réflectance est égale à l'unité ($\alpha(\sigma, T, \theta) = 1 - \rho(\sigma, T, \theta)$) ; on peut donc observer l'évolution des bandes d'absorption indirectement à partir du spectre de réflectance. Néanmoins, en l'absence d'une modélisation à l'aide de modèles de la fonction diélectrique, seule une analyse qualitative et relative peut être faite ici : nous proposerons donc une attribution de certaines bandes de réflectance (ou d'absorptance) avec quelques groupements borates et suivront leurs évolution avec la teneur en alcalin. Il est important de souligner que les maxima des bandes de réflectance ne coïncident pas avec les fréquences propres de vibration de groupements atomiques, ceux-ci se trouvent généralement à gauche des bandes de réflexion. En plus, le verre n'étant pas un milieu ordonné, il n'y a pas une seule et unique fréquence de vibration caractéristique mais une distribution gaussienne de fréquences autour d'une valeur moyenne. En outre, plusieurs mécanismes d'absorption proches peuvent se superposer pour donner une seule bande de réflexion. Tout en gardant ce constat à l'esprit, et dans un souci de simplification ; nous avons décidé pour la

suite d'identifier chaque bande en se basant sur la fréquence pour laquelle la valeur de la réflectance est maximale.

Les spectres de tous les verres élaborés montrent quatre zones spectrales caractéristiques, et la gamme de fréquence de ces quatre zones est similaire pour les verres de borate de lithium et de sodium. Dans l'infrarouge moyen, entre 600 et 1500 cm^{-1} , trois zones spectrales ont été identifiées comme étant liés avec différents modes de vibration du réseau vitreux de borate. On observe également une quatrième zone spectrale dans l'infrarouge lointain, entre 80 et 600 cm^{-1} , qui consiste en une large bande de réflectance assignée aux vibrations des cations alcalins [28].



(a)



(b)

Fig. 3.31 - Spectres de réflectance IR des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b)

L'étude RMN a clairement montré la transformation des entités BO_3 en entités BO_4^- avec l'ajout de l'oxyde d'alcalin. D'autres auteurs ont fait cette même observation à l'aide de différentes techniques, et par conséquent, les bandes de réflexion dans les zones spectrales dans l'IR moyen ont déjà été attribuées : on trouve une première zone entre $1200 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ avec des bandes de réflexion qui concernent des absorptions dues à l'étirement de la liaison B-O dans des entités BO_3 ; une deuxième zone entre $850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'étirement B-O dans des groupements BO_4^- ; et une troisième zone, entre 600 et 800 cm^{-1} , où l'on trouve des bandes de réflexion due aux vibrations des différents groupements borates [28].

En l'absence de simulation des spectres, on peut dégager les tendances générales suivantes : pour $0 < X$ (ou Y) < 35 , l'intensité des bandes entre 1200 et 1500 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la teneur en alcalin, tandis que celle des bandes entre 850 et 1200 cm^{-1} augmente. Pour des valeurs de X (ou Y) supérieures à 35 , l'intensité des bandes entre 1200 et 1500 cm^{-1} augmente, et celle des bandes entre 850 et 1200 cm^{-1} diminue à nouveau. Ainsi, en accord avec les travaux des autres auteurs [28, 32] et nos résultats RMN, on observe la

transformation progressive des entités BO_3 en entités BO_4^- jusqu'à une composition voisine de 35%mol en ajoutant l'oxyde d'alcalin, puis la teneur en BO_4^- diminue à partir de cette valeur.

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 1 (section 1.2.1) et la section 3.3.1.1 de ce chapitre, selon le modèle proposé par Krogh-Moe [21], les verres de borate consistent en différents groupements structuraux (Fig. 3.32) existant dans les phases cristallines de borate. De ce fait, l'ajout d'oxyde d'alcalin fait apparaître et disparaître certains de ces groupements ce qui provoque des transformations sur les bandes de réflectance. On peut donc observer l'évolution des différents groupements structuraux dans nos deux séries de verre en se basant sur les attributions des bandes effectuées par Massot et al. [32] et Kamitsos et al. [28].

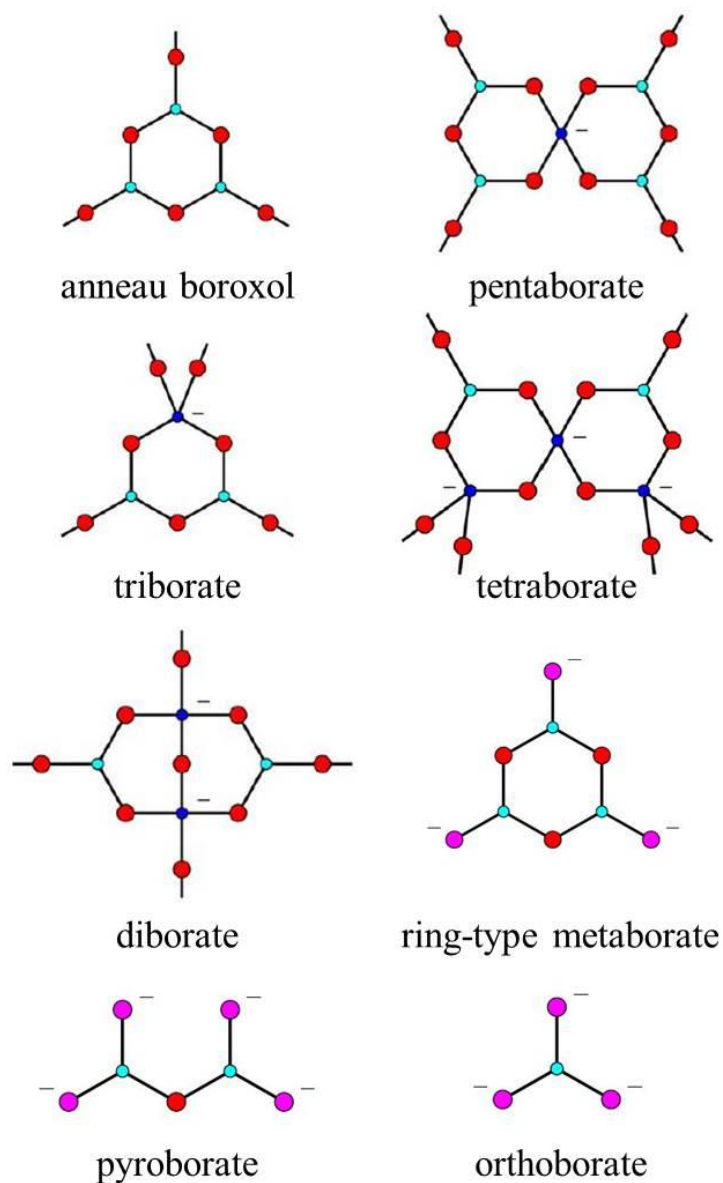


Fig. 3.32 – Groupements structuraux dans les phases cristallines de borate [4, 96]

Comme les fréquences caractéristiques observées sur les spectres des verres de borate de lithium sont très proches de celles des verres de borate de sodium, et que ces deux séries de verres montrent la même évolution qualitative des bandes avec la teneur en alcalin, par la suite, nous baserons notre discussion uniquement sur les spectres de la série des verres au lithium dont la composition étudiée est la plus large.

- B₂O₃ :

Sur le spectre du verre B₂O₃, on remarque une bande asymétrique entre 1200 et 1500 cm⁻¹. Cette bande est constituée de deux composantes, une centrée sur la fréquence (ou nombre d'onde) 1270 cm⁻¹ environ et une autre sur 1400 cm⁻¹ environ. L'existence de ces deux composantes est en accord avec nos observations par RMN ¹¹B et se corrélient parfaitement avec le modèle structural du B₂O₃ vitreux décrit dans le premier chapitre : l'oxyde de bore est entièrement constitué d'entités BO₃, la plupart se trouvant dans les anneaux boroxol (> 70%) et une petite partie en dehors des anneaux faisant la liaison entre eux (< 30%) [7, 97].

- 5 ≤ X ≤ 25 :

La composante la plus intense dans la bande double du borate pur (~1270 cm⁻¹) se déplace vers les basses fréquences et son intensité diminue quand la teneur en alcalin augmente. Etant donné que plusieurs groupements structuraux de borate absorbent dans cette région, il est difficile d'attribuer cette bande.

Avec l'ajout d'oxyde d'alcalin, on constate l'apparition d'une bande à environ 1370 cm⁻¹. La position de cette bande reste fixe pour X < 25 (et elle se décale vers les basses fréquences au-delà). On observe également que le rapport d'intensité entre cette bande et celle se situant vers 1270 cm⁻¹ augmente avec la teneur en alcalin. Kamitsos et al. [28] ont observé une bande sur leurs spectres d'absorptances centrée sur 1400 cm⁻¹ qui se déplace vers les basses fréquences pour 25 < X < 40 ; ils l'ont attribuée au groupement pentaborate (voir Fig. 3.32). Sachant que le spectre de réflectance ne donne pas directement les fréquences caractéristiques trouvées dans le spectre d'absorptance, on peut attribuer la bande de réflectance vers 1370 cm⁻¹ au groupement pentaborate.

Dans la zone comprise entre 800 et 1200 cm⁻¹ correspondant aux modes d'étirement B-O dans les entités BO₄⁻, deux bandes vers 890 cm⁻¹ et 1030 cm⁻¹ apparaissent avec l'ajout du lithium. Ces deux bandes sont attribuées au groupement tetraborate [32] qui est formé par combinaison d'un pentaborate et d'un triborate (voir Fig. 3.32). On peut donc déduire que pour 5 ≤ X ≤ 25, les entités BO₃ présents dans le verre de borate pur (intra- et extra-boroxol) se transforment en pentaborate et/ou tetraborate (pentaborate + triborate). Les spectres IR ne nous permettent pas de discerner les groupements pentaborates et tetraborates.

- $30 \leq X \leq 40$:

En ajoutant davantage d'oxyde d'alcalin, la bande vers 1370 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences. Ce comportement est lié à la transformation du groupement pentaborate en groupement diborate [28].

Une nouvelle bande devient visible vers 970 cm^{-1} à partir de la concentration $X = 30$. Cette bande a été assignée au groupement diborate [32]. Le fait que son intensité augmente avec la teneur en lithium signe la transformation des groupements tetraborates (pentaborate + triborate) en groupements diborates.

- $40 < X \leq 50$:

Deux nouvelles bandes apparaissent vers 1210 et 1410 cm^{-1} et leurs intensités augmentent avec la teneur en lithium. Ces deux bandes sont attribuées au groupement ring-type metaborate. Cependant, l'intensité de la bande se situant vers 970 cm^{-1} diminue. On peut donc en déduire qu'à partir d'environ $X = 40$, les groupements diborate se transforment en groupements ring-type metaborate.

Ces observations nous permettent de donner une tendance de l'évolution des différents groupements structuraux de borate. Les résultats sont synthétisés sur la Fig. 3.33 : les groupements qui ne contiennent que les entités BO_3 sont montrés en dessous de l'axe avec la couleur rouge et orange représentant les BO_3 avec des oxygènes pontants (BO, Bridging Oxygen en anglais) et des oxygènes non pontants (NBO, Non Bridging Oxygen en anglais) respectivement ; au-dessus de l'axe, les groupements qui contiennent les entités BO_4^- sont présentés en vert. Ce schéma montre que quand la teneur en oxyde d'alcalin est inférieure à 40%mol, les BO_3 se transforment en BO_4^- intégré dans différents groupements borates. Au-delà de cette concentration, l'ajout de l'oxyde d'alcalin induit la dépolymérisation du réseau vitreux en créant des entités BO_3 comportant des NBO.

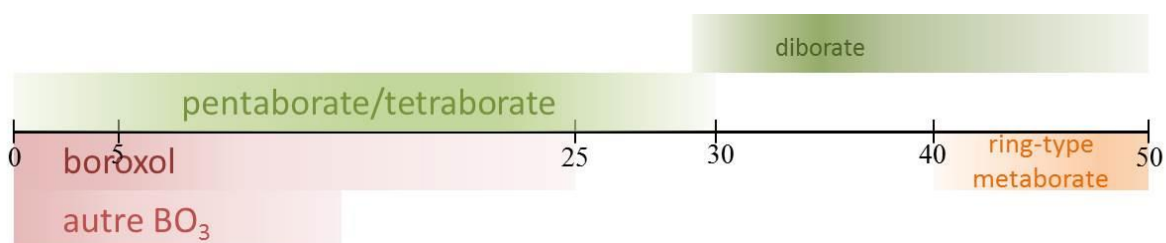
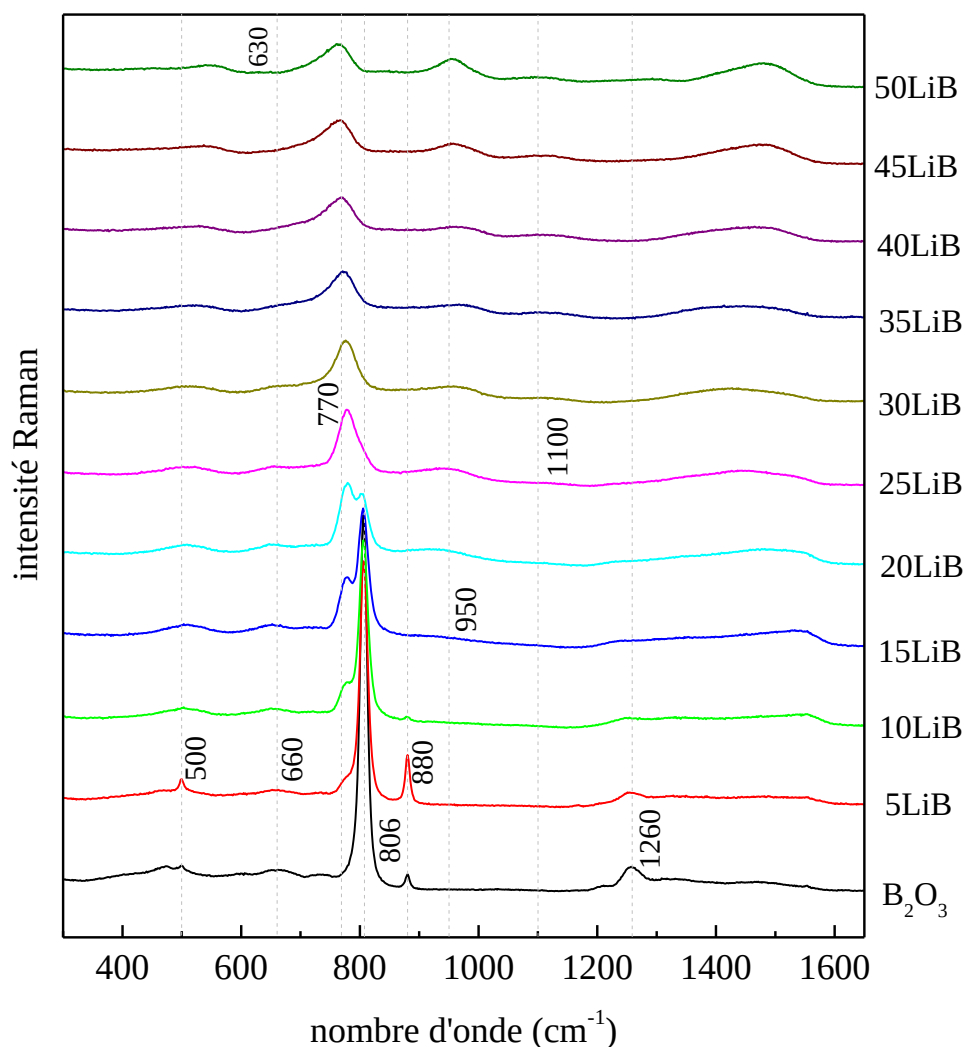


Fig. 3.33 – Distribution de différents groupements borates en fonction de la teneur en alcalin selon les analyses des fréquences caractéristiques des spectres IR

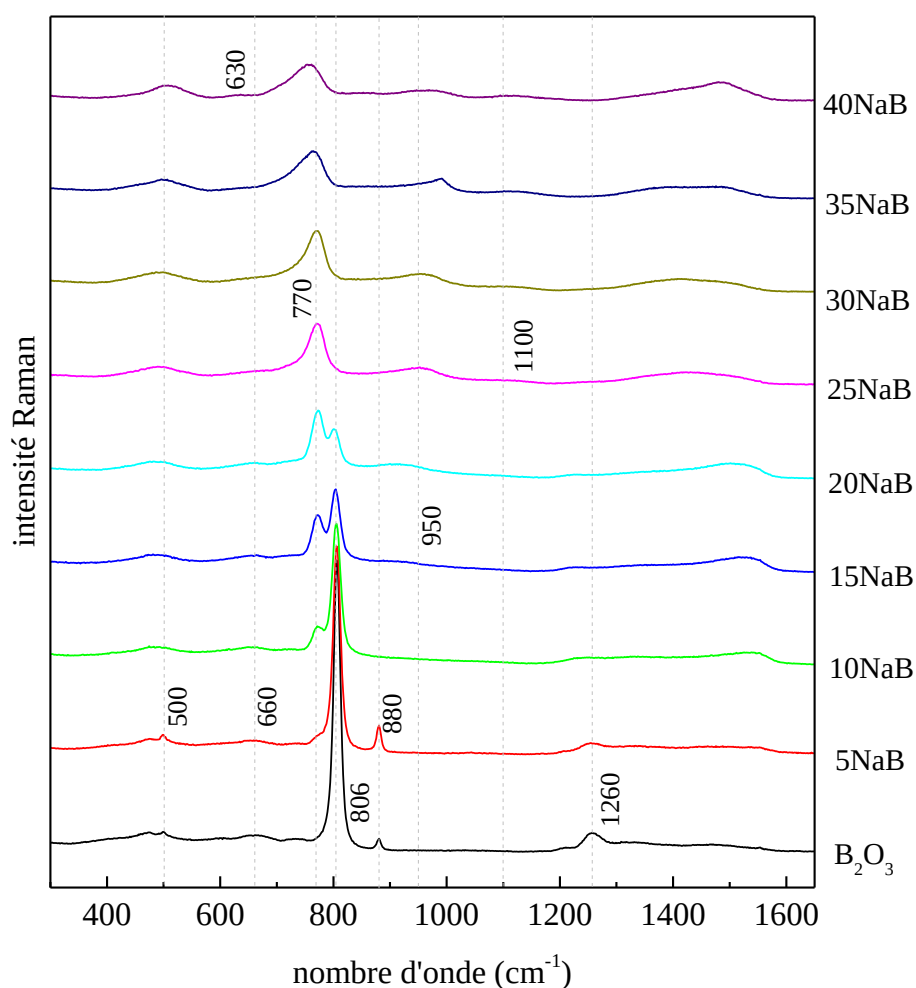
3.3.3 Etude des groupements de borate avec la spectroscopie Raman

Le Raman et l'IR sont deux techniques spectroscopiques complémentaires. Certains modes inactifs en IR peuvent être mis en évidence par Raman (et réciproquement).

Des caractérisations Raman ont été effectuées sur nos verres de borate de lithium et de borate de sodium en suivant le principe expérimental décrit dans la section 2.2.2. Les spectres obtenus sont présentés sur la Fig. 3.34. Comme dans le cas des spectres IR, on constate que les deux familles de verres présentent des comportements très similaires en fonction de la composition. De ce fait, dans la suite de ce paragraphe, on étudiera les spectres Raman sans préciser la nature du cation, sauf dans les cas particuliers où des différences mériteraient d'être mentionnées.



(a)



(b)

Fig. 3.34 - Spectres Raman des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b)

L'attribution des bandes dans ce système a déjà été réalisée par Dwivedi et al. [88] et Meera et al. [34] par comparaison des spectres de verres avec ceux obtenus sur les phases cristallines de borate. Les observations que nous ferons ci-dessous s'appuieront alors sur ces deux études.

- Spectre Raman du verre B_2O_3

Il est bien établi [22] que la respiration symétrique d'un anneau boroxol montre une bande très intense à une fréquence d'environ 806 cm^{-1} . Sur la Fig. 3.34, on constate la présence de cette bande sur le spectre Raman du verre B_2O_3 et on voit que son intensité diminue avec l'augmentation de la teneur en alcalin. La bande disparaît complètement pour $X = 30$ pour les verres de borate de lithium et $Y = 25$ pour les verres de borate de sodium. Il est important de noter que le spectre Raman de la phase cristalline de B_2O_3 ne présente pas de bande à cette

fréquence. Le B_2O_3 cristallin est constitué des chaînes de BO_3 mais ne contient pas d'anneaux boroxol. On en déduit que la bande à 806 cm^{-1} signe la présence d'anneaux boroxol et pas celle des entités BO_3 en dehors des anneaux [34]. En plus de la bande à 806 cm^{-1} , le spectre de B_2O_3 montre une série des bandes entre $300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont associées aux modes internes de vibration des entités triangulaire BO_3 . La raie à 1260 cm^{-1} provient de l'étirement B-O d'un bore situé dans un anneau boroxol ($R\text{-}BO_3$) et de l'oxygène situé en dehors de l'anneau [34]. Cette bande disparaît rapidement avec l'ajout d'oxyde alcalin. Les bandes plus larges dans les gammes de fréquences $300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $1260\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ sont respectivement associées aux modes de flexion et d'étirement des unités BO_3 en dehors des anneaux ($NR\text{-}BO_3$) [98].

Notre spectre Raman de B_2O_3 montre une raie de trais faible intensité à 880 cm^{-1} qui, d'après la bibliographie, n'existe pas dans l'oxyde de bore vitreux pur. Son origine reste inexpliquée, à moins qu'il provienne d'éventuelles impuretés alcalines en très faible quantité (la RMN n'ayant pas détecté de BO_4^- dans ce verre).

- Bande à $760\text{ - }780\text{ cm}^{-1}$

Avec l'ajout de l'oxyde d'alcalin, une bande apparaît dans cette zone tandis que l'intensité de la bande à 806 cm^{-1} diminue. La bande à 780 cm^{-1} se déplace vers 760 cm^{-1} et son intensité augmente avec la teneur en alcalin. La bande à 780 cm^{-1} observée aux basses concentrations a été attribuée à la respiration d'un anneau à six membres qui contient un BO_4^- (triborate, pentaborate, tetraborate), alors que la bande à 760 cm^{-1} , observée à des concentrations plus élevées, est assignée à la respiration d'un anneau à six membres qui contient deux BO_4^- (diborate, ditriborate, dipentaborate) [88].

- Bandes à $500, 660, 770$ et 880 cm^{-1}

Meera et al. [34] suggèrent que la présence simultanée de ces quatre bandes est en faveur de l'existence du groupe pentaborate. Par contre, d'après les mêmes auteurs, les groupements triborate et tetraborate présentent des modes à 500 cm^{-1} et à 770 cm^{-1} mais pas de modes à 660 et 880 cm^{-1} . L'évolution de deux bandes à 500 et 660 cm^{-1} est mieux visible dans la Fig. 3.35 où l'on a réduit la gamme spectrale à $400\text{-}710\text{ cm}^{-1}$.

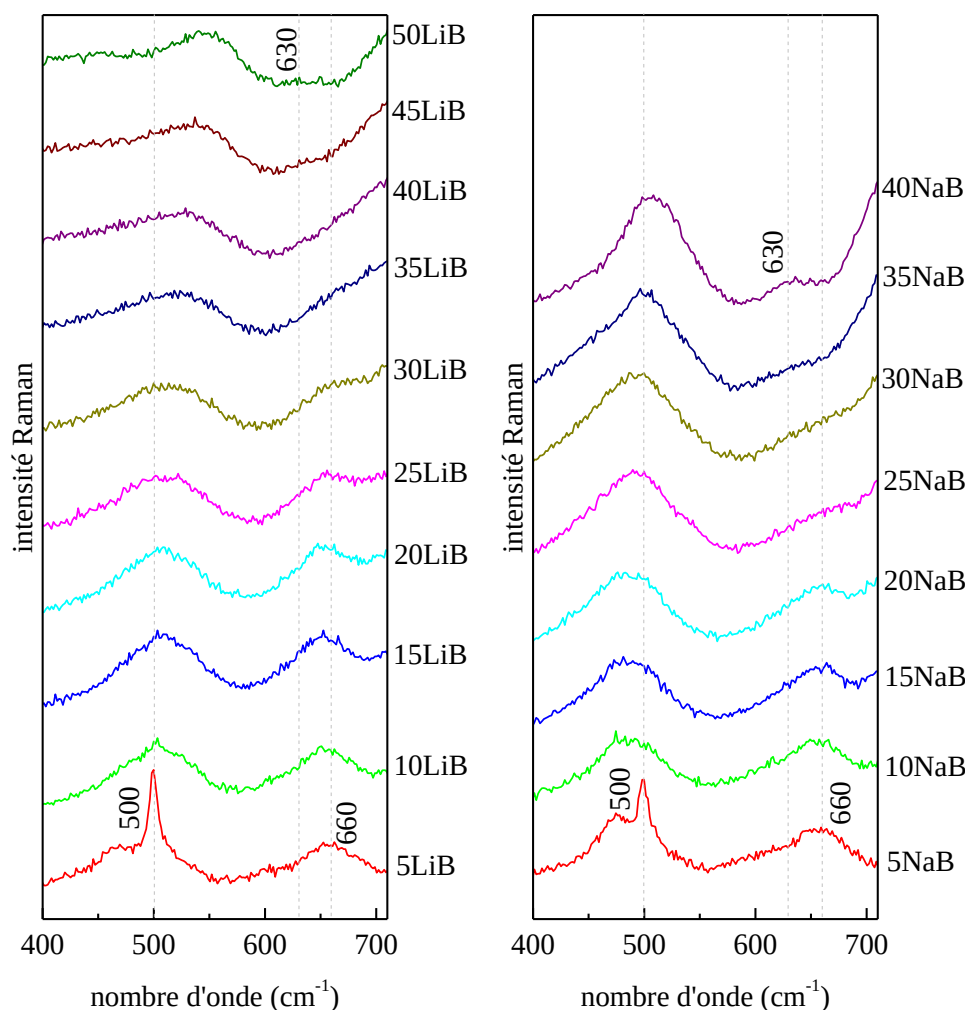


Fig. 3.35 – Spectres Raman des verres de borate de lithium et de sodium dans la gamme 400 – 710 cm^{-1}

Sur les spectres complets (Fig. 3.34), on voit un pic assez intense à 880 cm^{-1} pour la composition 5% qui disparaît rapidement avec la concentration en alcalin. Sur le même spectre, on voit apparaître une autre bande à 770 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec l'ajout d'oxyde d'alcalin. En même temps, dans la Fig. 3.35 on voit que l'intensité de la petite bande à 660 cm^{-1} diminue et celle de la bande à 500 cm^{-1} augmente avec la concentration en oxyde d'alcalin. On en déduit alors que l'ajout de ce dernier induit l'apparition des groupements pentaborates dans un premier temps, et des groupements triborates et tetraborates dans un deuxième temps.

- Bande vers 1100 cm^{-1}

Pour les verres les plus riches en oxyde d'alcalin $X \text{ (ou } Y) \geq 25$, on distingue une bande de très faible intensité vers 1100 cm^{-1} (Fig. 3.36) qui signifie la transformation progressive des deux groupements triborates et tetraborates en groupement diborates.

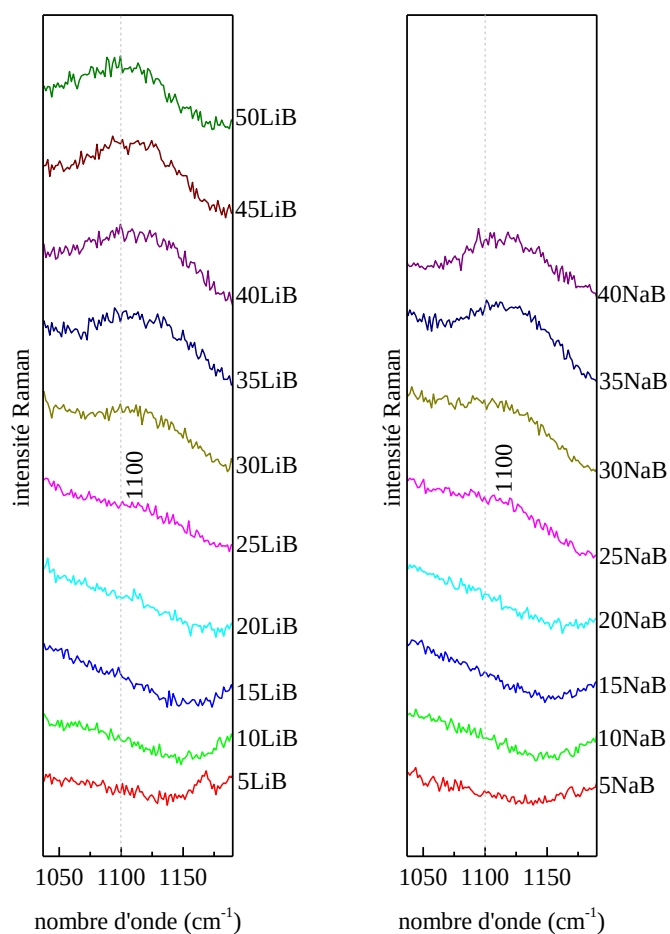


Fig. 3.36 – Spectres Raman des verres de borate de lithium et de sodium dans la gamme 1040 – 1200 cm^{-1}

- Bande vers 630 cm^{-1}

Une nouvelle bande de très faible intensité apparaît vers 630 cm^{-1} sur le spectre de 50LiB et 40NaB (Fig. 3.35). Cette bande est attribuée au groupement ring-type metaborate, donc ce groupement comportant un oxygène non-pontant apparaît dans les verres les plus riches en alcalin.

- Bande à 950 cm^{-1}

La bande à 950 cm^{-1} qui apparaît à partir de X (ou Y) = 15 (Fig. 3.37), est assignée aux groupements tetraborates. Son intensité augmente avec la teneur en alcalin et cette bande se déplace vers les hautes fréquences jusqu'à X (ou Y) = 40. Pour les concentrations les plus élevées, la bande se recentre progressivement et se positionne à nouveau vers 950 cm^{-1} . Toutefois, Dwivedi et al. [88], ont observé deux autres bandes vers 925 et 954 cm^{-1} dans le verre 50LiB. Ces deux bandes ont été attribuées aux groupements orthoborates. La bande qu'on observe vers 950 cm^{-1} à partir de X (ou Y) = 40 est certainement composée de deux

sous-bandes centrées sur 925 et 954 cm^{-1} , ce qui mettrait en évidence l'existence de groupements orthoborates dans nos verres riches en alcalin.

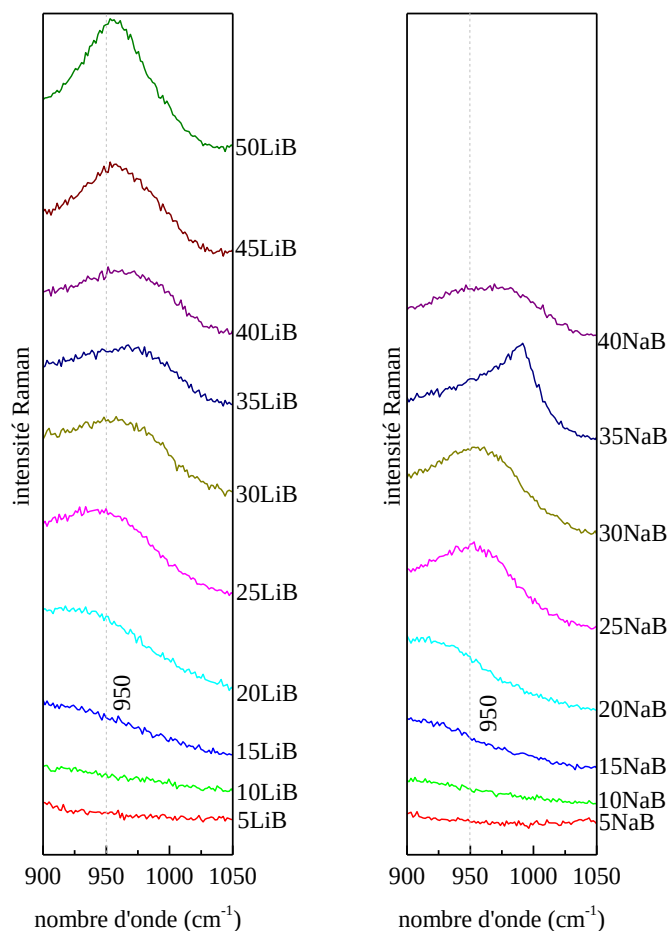


Fig. 3.37 – Spectres Raman des verres de borate de lithium et de sodium dans la gamme 900 – 1050 cm^{-1}

Soulignons que, pour cette bande, la forme différente de la raie du verre 35NaB est certainement liée à un artefact de mesure. Ceci a d'ailleurs été vérifié par une mesure effectuée sur le même échantillon avec un laser d'une longueur d'onde différente.

- Bande entre 1300 et 1500 cm^{-1}

Une large bande apparaît à la concentration X (ou Y) = 25 entre 1300 et 1500 cm^{-1} (Fig. 3.38). Son intensité augmente progressivement avec l'ajout de l'oxyde d'alcalin jusqu'à une concentration voisine de 40%mol, puis diminue à partir de cette valeur. Cette raie est assignée à l'étirement de la liaison B-O⁻ attachée à une unité BO₃ avec un seul oxygène non-pontant (NBO). L'évolution de cette bande met en évidence l'apparition et l'augmentation de la quantité de NBO en accord avec nos observations RMN (Fig. 3.29). La diminution de l'intensité de cette bande est due à la croissance progressive de la fraction des BO₃ avec deux ou trois oxygènes non-pontants, au détriment des unités BO₃ avec un seul NBO.

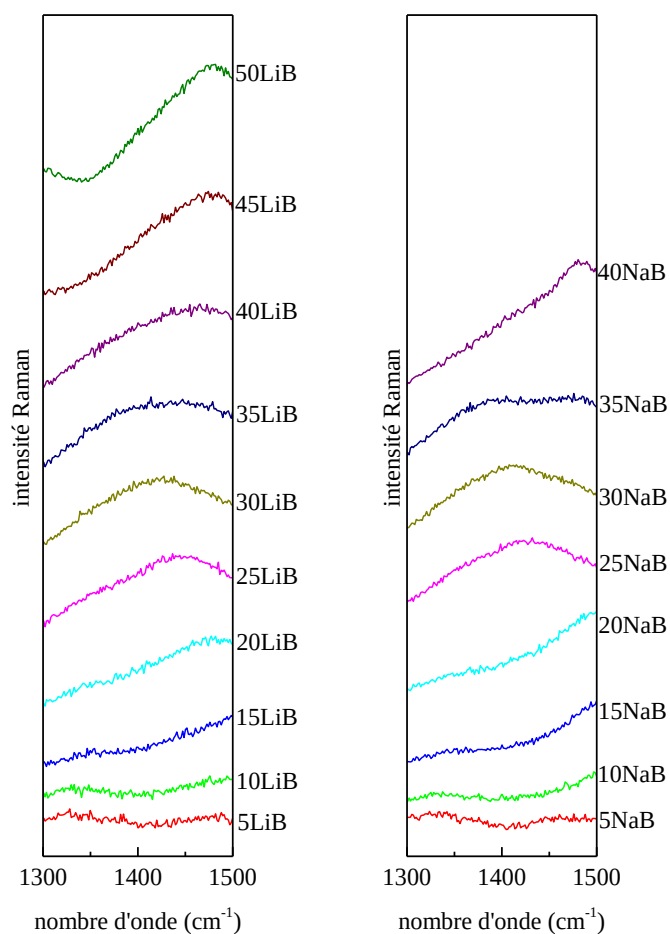


Fig. 3.38 – Spectres Raman des verres de borate de lithium et de sodium dans la gamme 1300 – 1500 cm^{-1}

L'analyse des fréquences caractéristiques observées sur les spectres Raman des deux séries de verres de borate d'alcalin nous a permis d'établir l'apparition ainsi que l'évolution de certains groupements borates en fonction de la teneur en alcalin. Les résultats sont schématisés sur la Fig. 3.39 (figure analogue à la Fig. 3.33 obtenue à l'aide de la spectroscopie IR). Les groupements qui ne contiennent que les entités BO_3 sont représentés en dessous de l'axe. Les couleurs rouge et orange désignent respectivement les groupements contenant des BO_3 avec des oxygènes pontants (BO) et des BO_3 avec des oxygènes non-pontants (NBO). Les groupements qui contiennent des entités BO_4^- sont représentés en vert, au-dessus de l'axe, sur la même figure. Il faut noter que la limite de chaque zone n'est pas très précise à cause de la faible intensité des bandes ainsi que de l'absence de simulation des spectres. En comparant les deux figures (Fig. 3.33 et Fig. 3.39), on constate une évolution similaire des différents groupements borates : avec l'ajout d'oxyde d'alcalin, pour X (ou Y) < 40, les unités BO_3 se transforment en BO_4^- (intégrées dans différents groupements borate). Ensuite, les unités BO_4^- se transforment en BO_3 contenant des NBO. En outre, nous avons pu

constater que les unités structurales BO_3 se transforment, d'abord en groupements pentaborates, puis en tetraborate, et pour des hautes teneurs en alcalin, on voit apparaître des orthoborates, qui ne sont pas observés par spectroscopie IR.

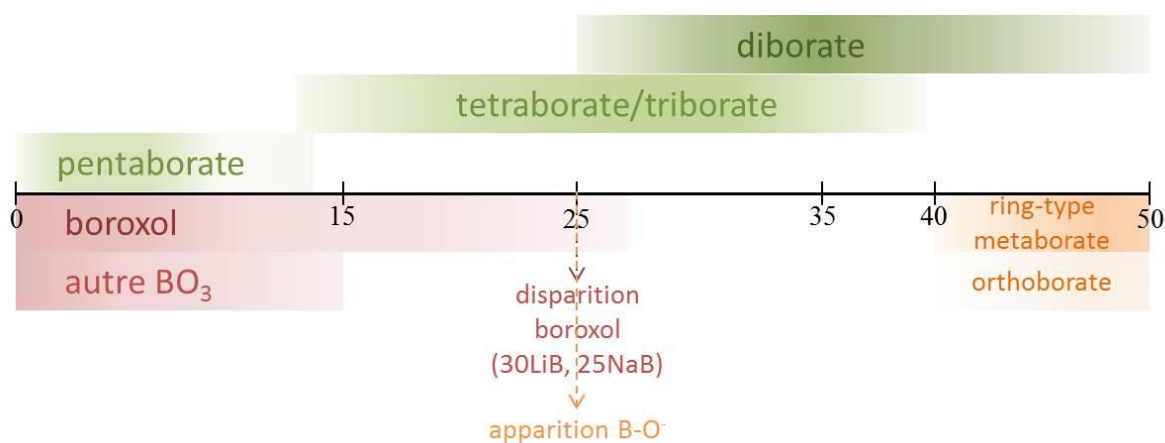


Fig. 3.39 – Distribution de différents groupements borates en fonction de la teneur en alcalin selon les analyses des fréquences caractéristiques sur des spectres Raman

3.3.4 Conclusion sur la structure des verres de borate d'alcalin

L'étude combinée par IR, Raman et RMN nous donne une description assez complète de la structure de nos verres de borate d'alcalin en fonction de leur composition.

L'oxyde de bore, B_2O_3 est composé d'anneaux boroxol reliés entre eux par des chaînes de BO_3 . Il n'est donc composé que de bore en coordinence trois, notés R- BO_3 (ring) et NR- BO_3 (non-ring). Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'alcalin, on observe la transformation de BO_3 en unités BO_4^- . La RMN nous montre que les NR- BO_3 sont les premiers à disparaître. Ils ont complètement disparus pour $X=15\%$ aussi bien dans le cas du lithium que du sodium. Toutefois, cette technique ne nous permet pas d'identifier les nouveaux groupements formés (les variations de déplacements chimiques étant trop faibles). Le Raman et l'IR mettent clairement en évidence la disparition complète des anneaux boroxol pour $X=30\%$ pour Li et $Y=25\%$ pour Na mais aussi la formation de nouvelles unités incluant les BO_4^- : on observe entre 5 et 25%mol d'oxyde d'alcalin la formation successive de pentaborates, de triborates et de tetraborates (groupements contenant 1 BO_4^-), puis entre 30 et 40%mol, ces groupements se transforment progressivement en diborates (contenant 2 unités BO_4^-). Ces observations sont en accord avec l'augmentation progressive des unités BO_4^- vues par RMN jusqu'à 40%. Par ailleurs, les calculs du nombre de NBO par unité BO_3 , à partir des mesures de teneurs en BO_4^- par RMN ^{11}B nous indiquent la présence de NBO dès 20%mol d'oxyde d'alcalin. Ce résultat est confirmé par le déplacement observé pour le signal des BO_3 sur le spectre ^{11}B , mais aussi

dans le cas du lithium par des changements notables sur le spectre ^7Li . La spectroscopie Raman distingue aussi l'existence des NBO à partir d'environ 25 %mol à travers la formation des liaisons B-O⁻ des unités BO₃ avec un seul oxygène non pontant. De plus, les deux spectroscopies vibrationnelles mettent en évidence la formation de ring-type metaborates à partir d'environ 40 %mol. A partir de cette concentration, la teneur en BO₄⁻ n'augmente plus, voire diminue.

Toutes ces observations nous permettent d'établir le bilan complet présenté ci-dessous (Fig. 3.40). Comme nous l'avons déjà mentionné, la délimitation entre les différentes espèces ne peut pas être donnée de façon précise. Nous mettrons ce schéma en parallèle avec les mesures de conductivité dans le chapitre 4.

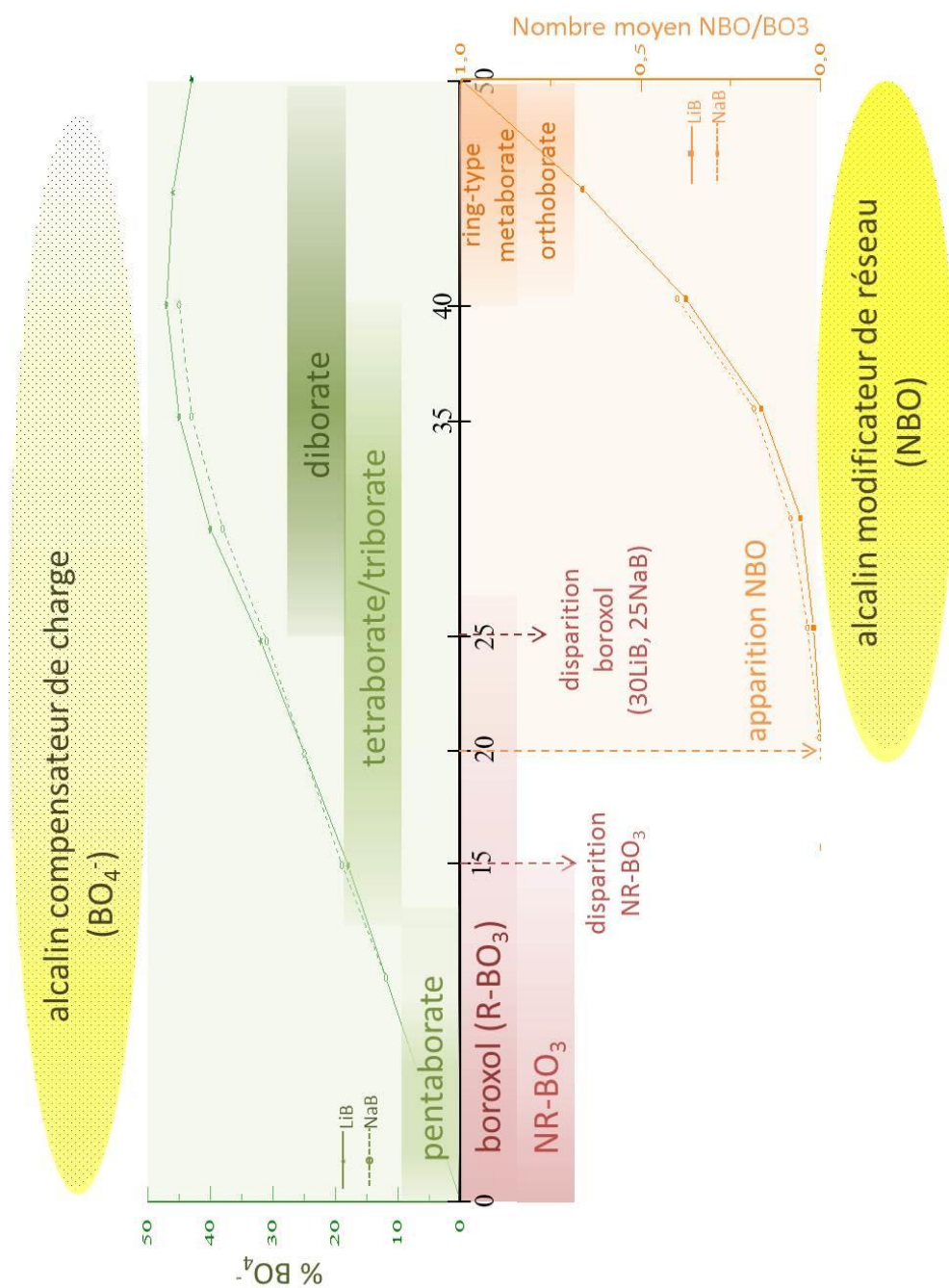


Fig. 3.40 - Evolution structurale en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin

Au-dessus de l'axe : unités comportant 1 ou plusieurs BO_4^- (vert),
courbes vertes : évolution de la teneur en BO_4^-

En dessous de l'axe : unités comportant uniquement des BO_3 avec NBO (rouge) ou sans NBO (orange)
courbes orange : évolution du nombre moyen de NBO par BO_3

Chapitre 4 : Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate

Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats de conductivité des deux séries de verres (borate de lithium et borate de sodium) à l'état solide et à l'état fondu. Ensuite l'évolution de la conductivité en fonction de la composition sera discutée en utilisant les données structurales obtenues par RMN, Raman et IR présentées dans le chapitre précédent.

4.1 Conductivité ionique dans les verres

4.1.1 Évolution de la conductivité avec la fréquence

Comme mentionné dans la section 2.1.1, la conductivité électrique d'un matériau est une grandeur complexe. En plus, dans le cas général, elle dépend de la fréquence f ou de la pulsation ω ($\omega = 2\pi f$) du champ électrique appliqué à l'échantillon. Dans le cas de nos verres, la conductivité est purement ionique, elle est assurée par la migration des cations alcalins (Li^+ ou Na^+) dans le réseau vitreux. Rappelons que la conductivité complexe est reliée à l'impédance complexe via la relation $\sigma^* = f_{geo} \cdot \frac{1}{Z^*}$ où f_{geo} est le facteur géométrique de l'échantillon et Z^* l'impédance complexe $Z^* = R + jX$, ce qui donne finalement les expressions des parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe $\sigma' = f_{geo} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2}$ et $\sigma'' = f_{geo} \cdot \frac{-X}{R^2 + X^2}$ respectivement. Il faut noter que les grandeurs R , X , Z^* et σ^* dépendent de la température, de la fréquence et de la composition de l'échantillon.

- Partie réelle de la conductivité

Une évolution typique de la partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité ionique complexe avec la fréquence du champ électrique est présentée sur Fig. 4.1 en prenant le verre 35LiB comme exemple. Les résultats sont présentés pour certaines températures de 56 °C jusqu'à 435 °C.

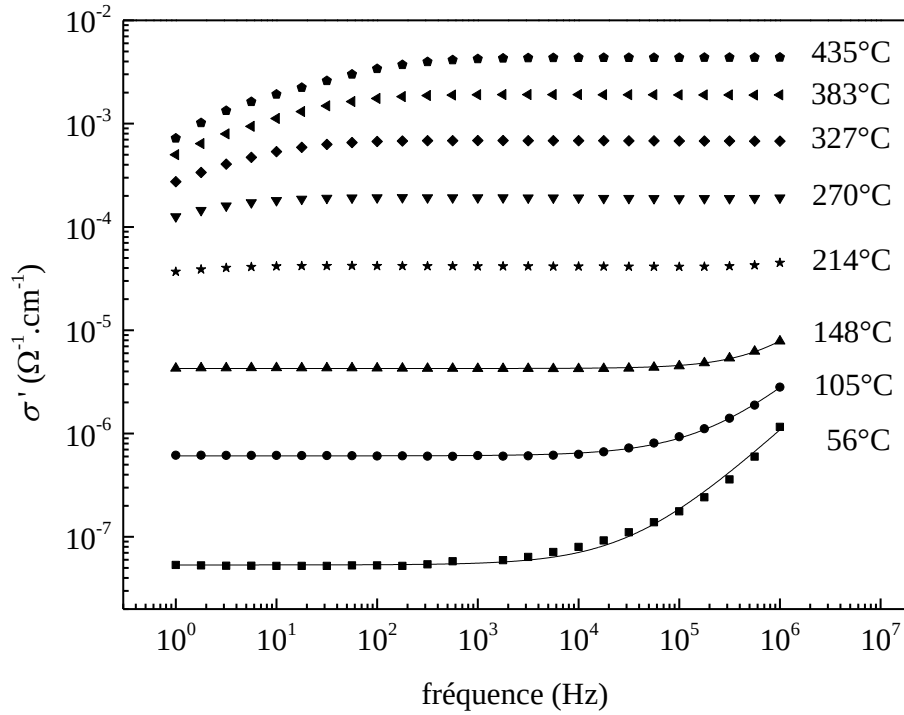


Fig. 4.1 - Evolution de la partie réelle de la conductivité complexe avec la fréquence du verre 35LiB pour certaines températures. Les traits pleins pour 56 °C, 105 °C et 148 °C sont obtenus par ajustement des résultats expérimentaux avec l'Eq 4.1.

Aux basses températures et aux basses fréquences, $\sigma'(\omega)$ est quasiment constant et la valeur du plateau donne approximativement la valeur de la conductivité statique (σ_{dc}) où dc signifie « direct current ». A partir d'une certaine fréquence, $\sigma'(\omega)$ augmente avec la fréquence. Selon le modèle des sauts relaxés de Funke [48], pour le transport d'un cation, soit ce dernier réussit à sauter dans une « lacune » voisine, autrement dit, il réalise un transport à longue distance, soit il effectue une séquence de sauts aller-retour autour de sa position initiale. La conductivité σ_{dc} provient du transport des ions à longue distance. Donc aux basses fréquences où la conductivité est égale approximativement à σ_{dc} , on ne mesure que les mouvements des cations qui ont réussi à se déplacer entre les « trous » dans le réseau vitreux. A haute fréquence, les mouvements cationiques sont très rapides et les sauts aller-retour qui en résultent font augmenter la conductivité suivant la loi empirique [42] :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^n = \sigma_{dc} \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Dans cette expression, la pulsation caractéristique ω_c caractérise la transition entre le régime statique et le régime dispersif et correspond à la fréquence pour laquelle σ' atteint deux fois la valeur de σ_{dc} (Fig. 4.2). Le coefficient A est, quant à lui, donné par la relation

$A = \frac{\sigma_{dc}}{\omega_c^n}$. Le paramètre n représente la pente du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence.

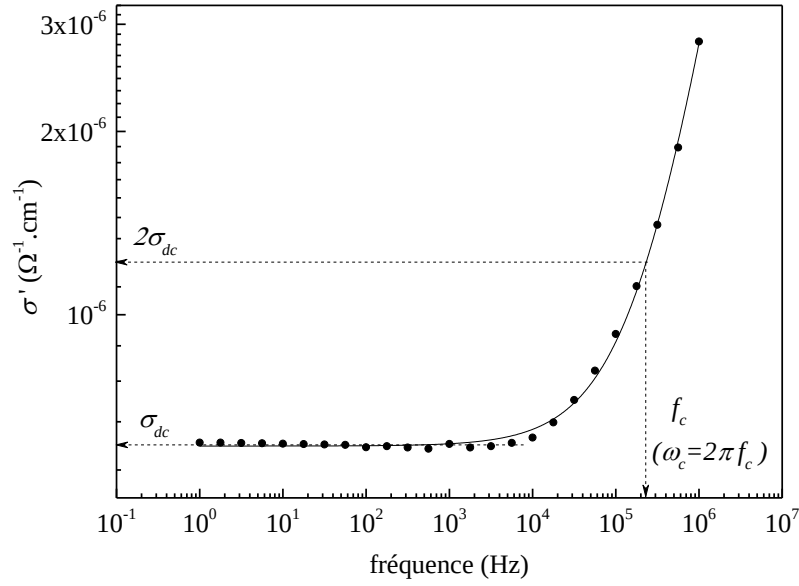


Fig. 4.2 - Représentation de σ_{dc} et ω_c pour le verre 35LiB à 105 °C

Les ajustements de la partie réelle de la conductivité avec cette loi sont montrés sur la Fig. 4.1 pour les températures 56 °C, 105 °C et 148 °C. Les valeurs de σ_{dc} obtenues par ces ajustements seront représentées à la fin de cette section et comparées aux valeurs de σ_{dc} obtenus par simulations des diagrammes Nyquist (diagramme Cole-Cole). Par ailleurs, nous pouvons observer que la fréquence critique ω_c augmente avec la température (Fig. 4.3). Ceci est en accord avec le modèle des sauts relaxés de Funke [48] : quand la température augmente, les sauts aller-retour des ions sont plus rapides, donc l'échelle du temps devient plus petite (ou la fréquence plus grande).

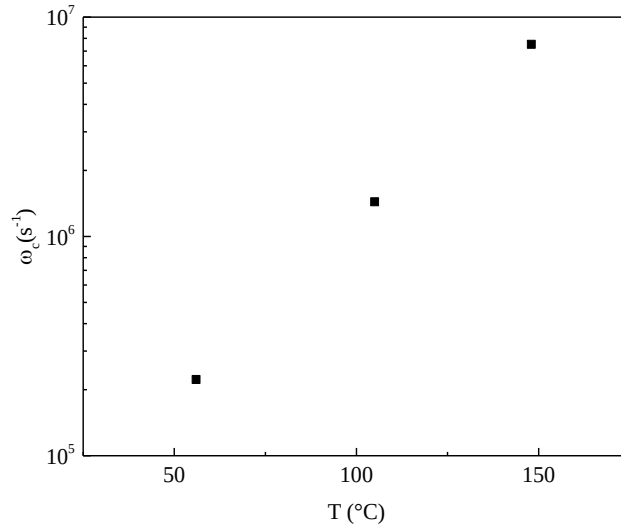


Fig. 4.3 – Evolution, avec la température, de la pulsation critique ω_c obtenue par ajustement des courbes $\sigma'(\omega)$ du verre 35LiB à 56 °C, 105 °C et 148 °C

Aux températures relativement élevées (supérieures à 214 °C pour 35LiB, voir Fig. 4.1), le régime dispersif se situe en dehors de notre gamme de mesure car la fréquence critique f_c est supérieure à 1 MHz. Par ailleurs, à ces températures élevées, une diminution de plus en plus marquée de $\sigma'(\omega)$ est observée aux basses fréquences. Cette diminution est due aux phénomènes de polarisation d'électrode ; elle est causée par l'accumulation des charges électriques aux interfaces verre/platine, car contrairement aux électrons, les cations ne peuvent pas circuler dans le circuit extérieur à l'échantillon (électrodes bloquantes).

- Partie imaginaire de la conductivité

Contrairement à la partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité, la partie imaginaire $\sigma''(\omega)$ est rarement exploitée dans la littérature.

La Fig. 4.4 présente l'évolution de $\sigma''(\omega)$ avec la fréquence du verre 35LiB. Il est observé qu'à fréquence relativement basse, $\sigma''(\omega)$ diminue avec la fréquence jusqu'à un certain minimum puis augmente linéairement jusqu'à la fréquence maximum de mesure (1 MHz). On remarque aussi que la valeur du minimum augmente avec la fréquence et que toutes les courbes se rejoignent dans leur partie linéaire à haute fréquence. Les effets de polarisation d'électrode se manifestent aussi (par une diminution) sur la partie imaginaire de la conductivité aux basses fréquences, à partir de la température de 327 °C, dans le cas de cet échantillon.

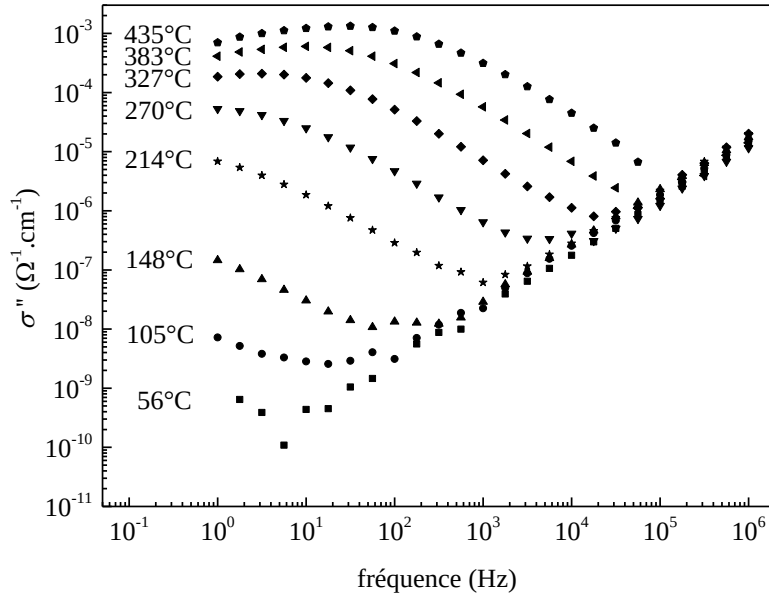
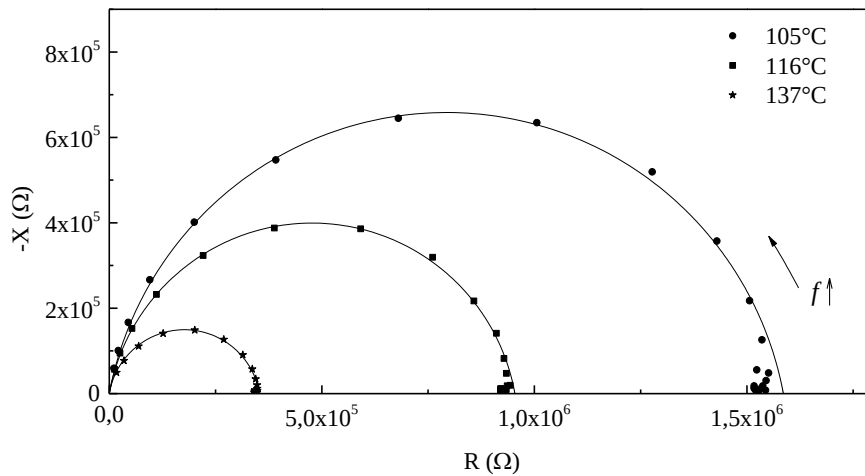


Fig. 4.4 - Evolution de la partie imaginaire de la conductivité complexe avec la fréquence du verre 35LiB pour certaines températures

- Diagrammes de Nyquist (Cole-Cole)

Le diagramme de Nyquist, appelé aussi diagramme Cole-Cole [99], est un diagramme qui s'obtient dans le plan complexe en traçant l'opposé de la partie imaginaire ($-X$) de l'impédance complexe Z^* en fonction de sa partie réelle (R). La Fig. 4.5 présente ce diagramme pour le verre 35LiB pour quatre températures sélectionnées entre 105 et 214 °C. Comme indiqué sur la figure, la fréquence augmente de 1 Hz à 1 MHz dans le sens antihoraire.



(a)

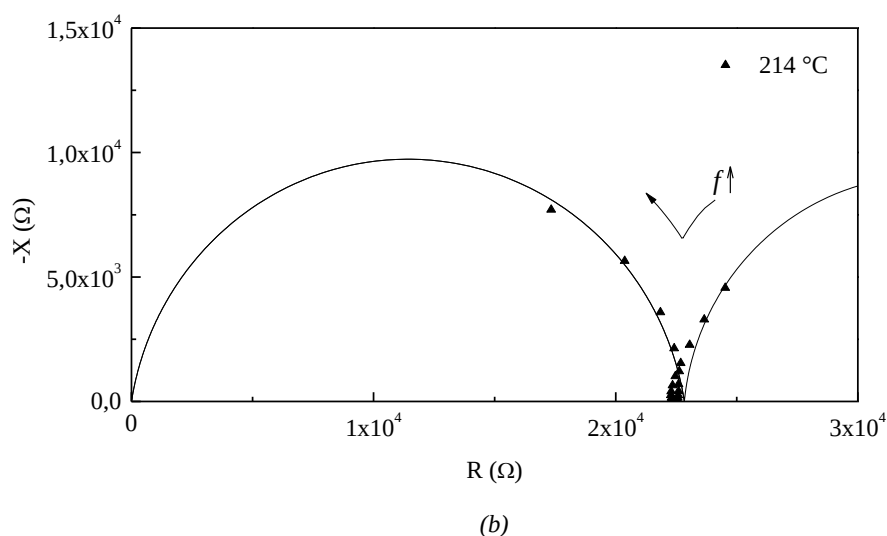


Fig. 4.5 - Diagrammes Cole-Cole du verre 35LiB à certaines températures choisies et simulation des courbes en utilisant les Eq. 4.2 (a) et Eq. 4.3 (b)

Aux températures relativement basses (Fig. 4.5(a)), le diagramme Cole-Cole se présente sous la forme d'un arc de cercle dont le centre se situe légèrement en dessous de l'axe des réels. De ce fait, un simple circuit R//C parallèle, qui donne un demi-cercle parfait dans le plan complexe, n'est pas approprié pour modéliser la réponse électrique de ce type de verres. Par contre, un circuit R//CPE parallèle (Fig. 4.6) où le condensateur est remplacé par un élément de phase constante (« Constant Phase Element ») permet de bien modéliser le comportement électrique des électrolytes solides en général [100].

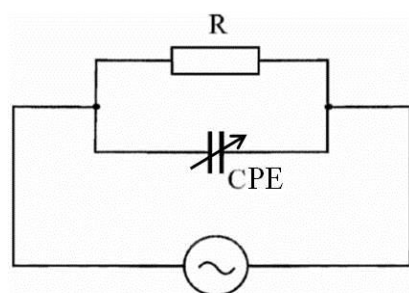


Fig. 4.6 - Circuit R//CPE parallèle

L'impédance complexe de ce circuit est donnée par la formule :

$$Z^* = \frac{R_{dc}}{1+(j\tau\omega)^\alpha} \quad \text{Eq. 4.2}$$

où R_{dc} est la résistance électrique statique, τ le temps de relaxation et l'exposant α une constante qui varie entre 0 et 1. Cette constante α indique le degré de décentrage de l'arc de cercle. En particulier, lorsque $\alpha = 1$ on obtient la relaxation de Debye pour laquelle la courbe est un demi-cercle dont le rayon est égale à $R_{dc}/2$ et dont le centre se situe sur l'axe des réels.

Il convient de signaler que lorsque le deuxième arc de cercle correspondant aux phénomènes de polarisation apparaît aux hautes températures et aux basses fréquences (Fig. 4.5 (b)), l'ajout d'un deuxième circuit $R_p//CPE_p$ en série avec le premier est indispensable pour une simulation complète des deux arcs de cercles (Fig. 4.7).

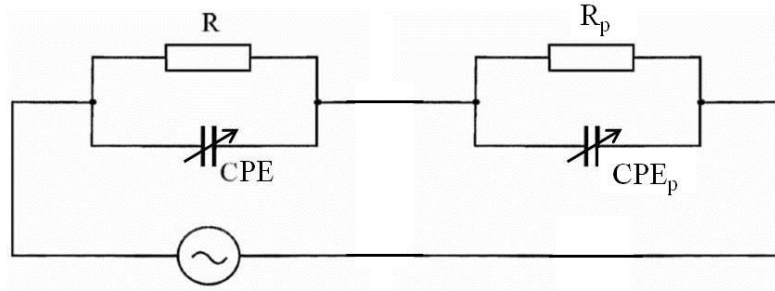


Fig. 4.7 - Circuit $R//CPE$ en série avec un circuit $R_p//CPE_p$. Ce dernier tient compte des phénomènes de polarisation d'électrode.

Dans ce cas, l'impédance complexe totale devient alors :

$$Z^* = \frac{R_{dc}}{1+(j\tau\omega)^\alpha} + \frac{R_{dcp}}{1+(j\tau_p\omega)^{\alpha_p}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

par la suite, nous nous n'intéresserons qu'aux valeurs des paramètres correspondant à l'échantillon (R_{dc} , τ et α) et nous ignorons donc celles dues aux phénomènes de polarisation. Sur le Fig. 4.5 nous pouvons voir que les données de conductivité sont simulées de façon satisfaisante en utilisant les expressions de Z^* représentées par les Eq. 4.2 et Eq. 4.3.

Les valeurs du paramètre α obtenues par la simulation des diagrammes Cole-Cole des deux séries de verres de borate (Li et Na) sont présentées dans la Fig. 4.8. On constate alors que la valeur α se situe autour de la valeur 0,9 indépendamment de la composition et de la nature de l'alcalin.

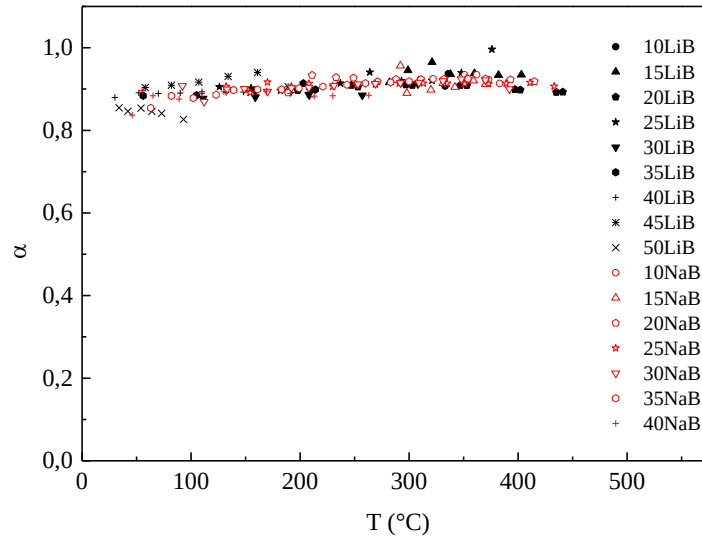


Fig. 4.8 – Valeurs de l'exposant α des deux séries de verres de borate (Li et Na) obtenues par simulation des diagrammes Cole-Cole (Eq. 4.2)

- Comparaison des valeurs de σ_{dc} obtenues par ajustements des courbes $\sigma'(\omega)$ et diagrammes Cole-Cole

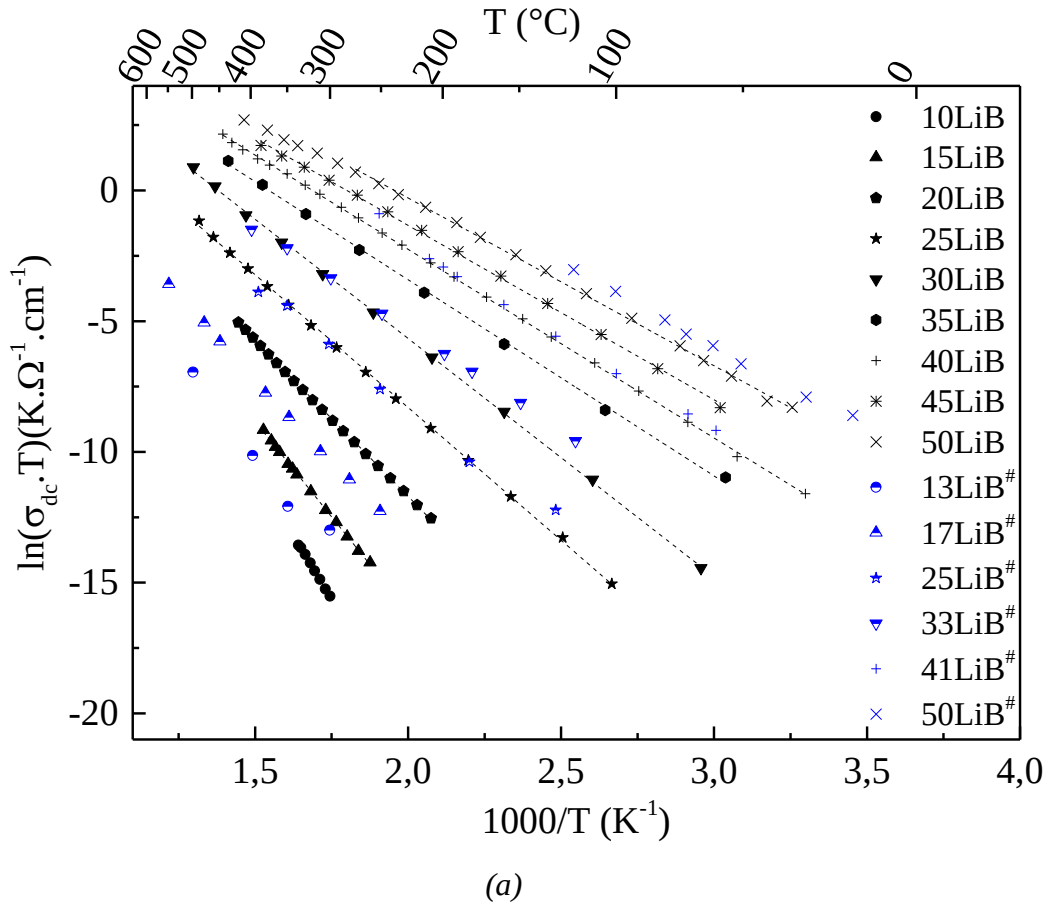
Comme mentionné précédemment, nous pouvons obtenir la valeur de la conductivité statique σ_{dc} par ajustement de la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\omega)$ (Fig. 4.1 et Eq. 4.1) d'une part et par simulation des diagrammes Cole-Cole d'autre part. Le Tableau 4.1 montre la comparaison de cette valeur obtenue par les deux méthodes dans le cas du verre 35LiB aux trois températures 56 °C, 105 °C et 148 °C. On constate que les deux méthodes donnent des valeurs très proches de σ_{dc} et que l'écart relatif est inférieur à 3% pour les trois températures considérées. Ceci dit, pour toute la suite, les valeurs de σ_{dc} présentées seront celles obtenues par ajustement des diagrammes Cole-Cole car c'est la façon la plus rigoureuse permettant d'obtenir la résistance statique R_{dc} et par conséquent la conductivité statique σ_{dc} , car, en effet, à l'intersection de la courbe avec l'axe des réels, la partie imaginaire est strictement nulle ($X = 0$), ce qui n'est pas toujours le cas pour le plateau de conductivité.

$\sigma_{dc} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma'(\omega)$	Cole-Cole
Température (°C)		
56	$5,35 \times 10^{-8}$	$5,20 \times 10^{-8}$
105	$6,08 \times 10^{-7}$	$5,92 \times 10^{-7}$
148	$4,27 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-6}$

Tableau 4.1 - Conductivité statique σ_{dc} du verre 35LiB obtenue par ajustement des courbes $\sigma'(\omega)$ et des diagrammes Cole-Cole

4.1.2 Évolution de la conductivité statique avec la température

Les valeurs de la conductivité statique σ_{dc} obtenues par simulation des diagrammes Cole-Cole sont présentées dans les Fig. 4.9 (a) et (b) respectivement pour les verres de borate de lithium et de sodium. En fait, nous avons fait le choix de tracer le logarithme népérien du produit $\sigma_{dc} \cdot T$ en fonction de $1000/T$ où T est la température absolue exprimée en K. Dans ce diagramme, dit diagramme d'Arrhenius, les courbes se réduisent à des droites ce qui prouve que la conductivité suit bien la loi d'Arrhenius $\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp(\frac{-E_a}{k_B T})$ caractéristique d'un phénomène de transport thermiquement activé où σ_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation associée (voir Eq. 1.6 du chapitre 1).



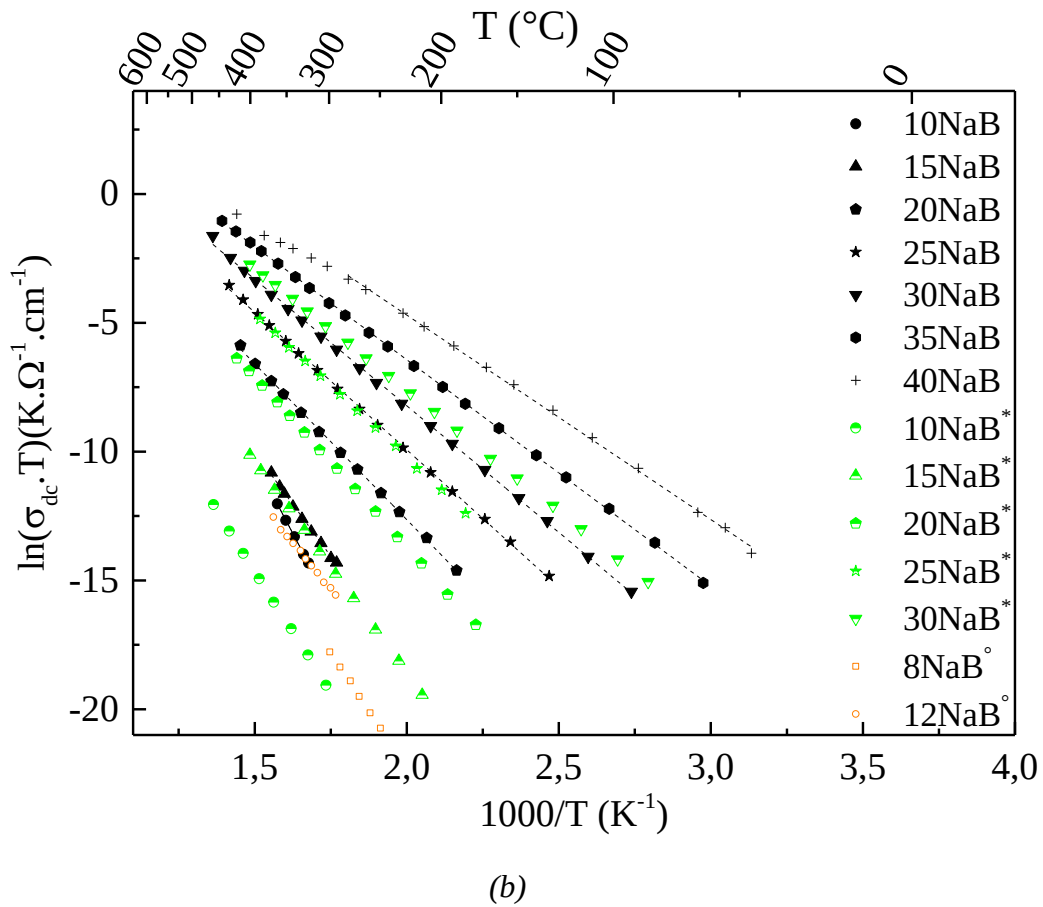


Fig. 4.9 - Diagramme d'Arrhenius de la conductivité statique σ_{dc} des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b). Les valeurs représentées par les symboles bleus, verts et rouges sont extraites des références (#) [57], (*) [101] et (°) [82]. Les lignes sont obtenues par ajustement de la loi d'Arrhenius de nos propres valeurs (symboles noirs).

Nos résultats ont été comparés avec ceux obtenus par d'autres auteurs, et à l'exception de l'échantillon 10NaB, ils sont globalement en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les valeurs de la conductivité de 10NaB rapportées par Roling et al. [101] (symboles verts) sont nettement plus faibles que les notre, par contre, nos valeurs pour ce même échantillon sont proches de celle de Berkemeier et al. [82] pour la composition 12NaB (symboles rouges) même-si la pente de notre échantillon est plus grande. Signalons enfin que les données de conductivité de l'échantillon 8NaB de la Ref. [82] sont supérieures à celles de l'échantillon 10NaB de Roling et al. [101] ce qui tend à montrer que ces dernières valeurs (de Roling et al.) sont sous-estimées.

Les deux graphes précédents (Fig. 4.9) montrent que les points expérimentaux tombent sur une ligne droite en dessous de la température de transition vitreuse pour chaque échantillon, ce qui indique que la conductivité statique suit la loi d'Arrhenius (Eq. 1.6). L'ajustement des points expérimentaux avec cette loi nous permettent d'obtenir l'énergie d'activation de la

conduction à travers la pente de la droite ainsi que le facteur pré-exponentiel σ_0 . Notons tout de même qu'un comportement non-linéaire est observé pour les deux échantillons les plus riches en alcalins 50LiB et 40NaB juste en dessous de T_g . Malki et al. [64] ont également remarqué ce phénomène dans certains verres de silicate de potassium avec de fortes concentration en K_2O à haute température et ils l'ont attribué à des phénomènes de saturation. Par ailleurs, Ribes et al. [61] ont observé un phénomène analogue, mais plus marqué sur des verres de chalcogénure et l'on expliqué par l'entropie de configuration associée au désordre cationique. Enfin, un comportement non-linéaire a aussi été rapporté pour d'autres variétés d'électrolytes solides, et a été attribué aux interactions ion-ion lors qu'il existe de nombreux anions non-pontant dans les verres riches en alcalin [102, 103].

Les énergies d'activation obtenues pour tous les verres, après ajustement des points expérimentaux, sont présentées sur la Fig. 4.10. Des valeurs obtenues par d'autres auteurs sont superposées dans le même graphe pour comparaison. Nos résultats sont globalement en accord avec ceux trouvés dans la littérature même-si l'énergie d'activation du verre 10NaB est assez élevée comparée à celle des autres auteurs. Nous constatons sur ce graphe que pour toutes les familles de verre étudiées, l'énergie d'activation décroît avec la teneur en alcalin. D'autre part, nous constatons qu'en dessous de la concentration molaire de 20% en oxyde d'alcalin, l'énergie d'activation du borate de sodium est supérieure à celle du borate de lithium et que l'écart diminue jusqu'à 20%, puis les deux courbes deviennent quasiment confondues à partir de cette valeur.

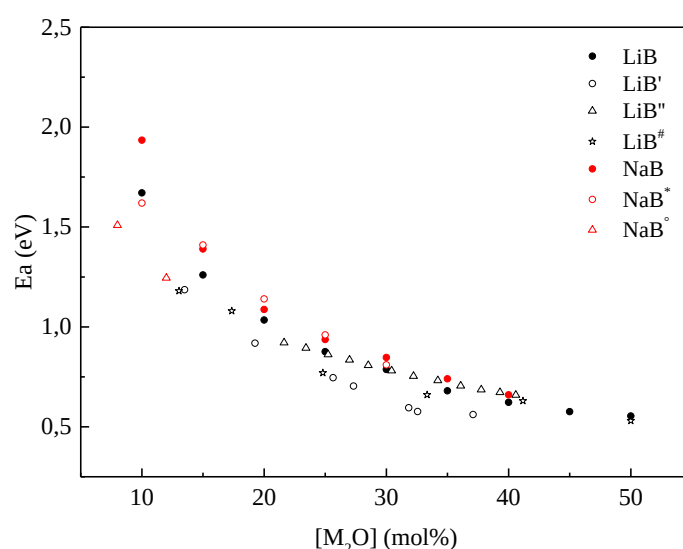


Fig. 4.10 - Evolution de l'énergie d'activation des verres de borate de lithium et de borate de sodium en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin et comparaison avec les résultats issus des références (') [104], (") [105], (#) [57], (*) [101] et (°) [82].

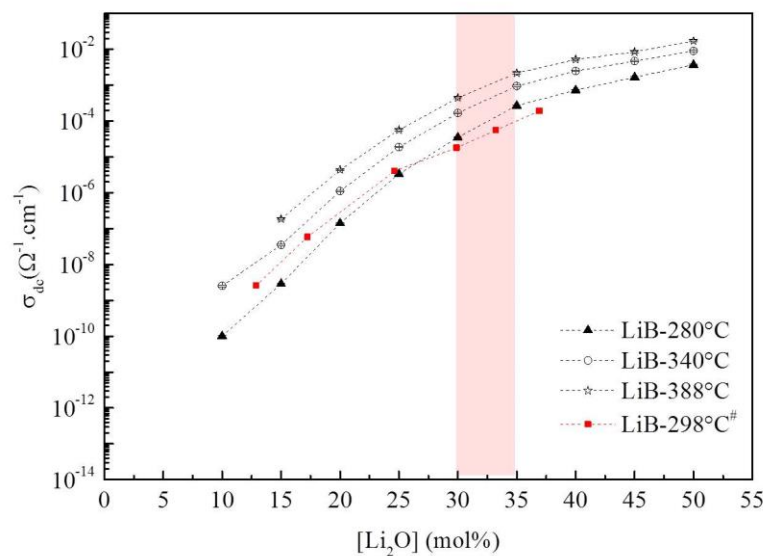
4.1.3 Évolution de la conductivité statique avec la teneur en oxyde d'alcalin

L'évolution de la conductivité statique σ_{dc} en fonction de la teneur en alcalin est présentée dans la Fig. 4.11 pour les deux familles de verre aux trois températures 280 °C, 340 °C et 388 °C. Deux changements de régime sont observés sur les graphes :

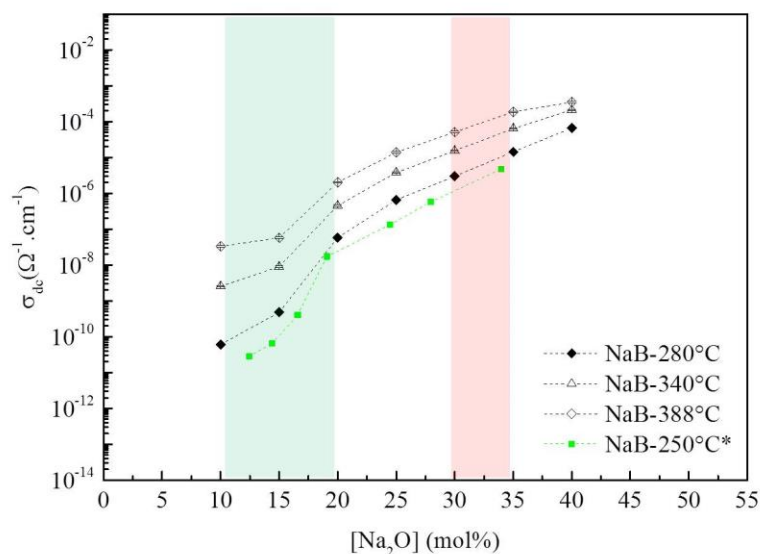
- un autour de 32% qui est davantage plus visible sur les résultats de borate de lithium que ceux du sodium, car pour cette dernière série, les échantillons au-delà de 40% de Na_2O ont cristallisé. Notons que Matsuo et al. [57] ont observé un changement de régime similaire (courbe rouge, Fig. 4.11(a)) dans leurs verres binaires au lithium mais pour une teneur en lithium légèrement inférieure (vers 28% de Li_2O à 298 °C). Cette différence pourrait être due à une incertitude sur la composition. En effet, nos compositions présentées dans le graphe sont celles obtenues par analyses chimiques (ICP-AES et la spectrométrie de fluorescence X) alors que celles de la référence [57] sont des compositions théoriques.

- l'autre changement de régime se situe aux alentours de 15% et est présent uniquement dans la série au sodium. L'anomalie constatée pour cette teneur n'est pas due à un problème d'incertitude ou d'erreur de composition. D'ailleurs nous avons synthétisé un nouvel échantillon de même composition que celle de 10Na et vérifié et confirmé la présence de cette anomalie. Notons que cette anomalie tend à s'amplifier avec la température. Ce comportement a aussi été observé par Imre et al. [56] sur les mêmes verres (voir courbe verte sur la Fig. 4.11(b)).

L'interprétation de l'évolution de la conductivité avec la composition (et des changements de régimes observés) sera discutée dans la section 4.3.



(a)



(b)

Fig. 4.11 - Evolution de la conductivité statique σ_{dc} des verres de borate de lithium (a) et de sodium (b) en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin à 280 °C, 340 °C et 388 °C. Nos résultats sont comparés avec ceux de Matsuo ([#]) à 298 °C pour LiB [57] et à ceux d'Imre (*) à 250 °C pour NaB [56] montrés en symboles rouges et verts respectivement.

4.2 Conductivité ionique dans les fontes d'oxydes

4.2.1 Évolution de la conductivité avec la fréquence

Comme précisé dans le chapitre 2 « techniques expérimentales », les mesures d'impédance à l'état fondu ont été effectuées à l'aide de la méthode dite quatre électrodes, contrairement à celles de l'état solide, qui ont été faites avec la méthode deux électrodes.

La Fig. 4.12 montre l'évolution de la partie réelle de la conductivité complexe (σ') avec la fréquence à l'état fondu (méthode 4 électrodes) comparée avec celle de l'état solide (méthode 2 électrodes) en prenant le verre 35LiB comme exemple.

On remarque que la diminution de la conductivité présente à basse fréquence avec la méthode deux-électrodes (à 333°C et 433 °C, Fig. 4.12) est beaucoup plus atténuée dans les résultats obtenus avec la méthode quatre électrodes au-dessus de T_g (487 °C pour 35LiB). Cette différence peut être expliquée par l'effet de polarisation d'électrodes, qui peut abaisser la conductivité à haute température et aux basses fréquences. En effet, dans la méthode deux électrodes, l'impédance mesurée correspond à celle de l'échantillon en série avec la double couche formée par l'accumulation des charges au voisinage des électrodes. Dans la méthode quatre électrode, la mesure de la tension se fait loin des électrodes de courant et l'accumulation des charges n'affecte que modérément la mesure de l'impédance. Il convient

de signaler toutefois que lorsque la température est élevée, les phénomènes de polarisation d'électrodes deviennent visibles même dans la méthode quatre électrodes.

Sur la Fig. 4.12, on observe également une chute de la conductivité à haute température (à partir de 664 °C environ pour cet échantillon) pour des fréquences élevées (supérieures à 10^5 Hz). Ce phénomène est dû aux phénomènes inductifs des fils de mesures en Pt (qui ne contribuent qu'à la partie imaginaire (X) de l'impédance complexe) et n'est perceptible que lorsque l'impédance de l'échantillon devient faible (échantillons conducteurs) [67].

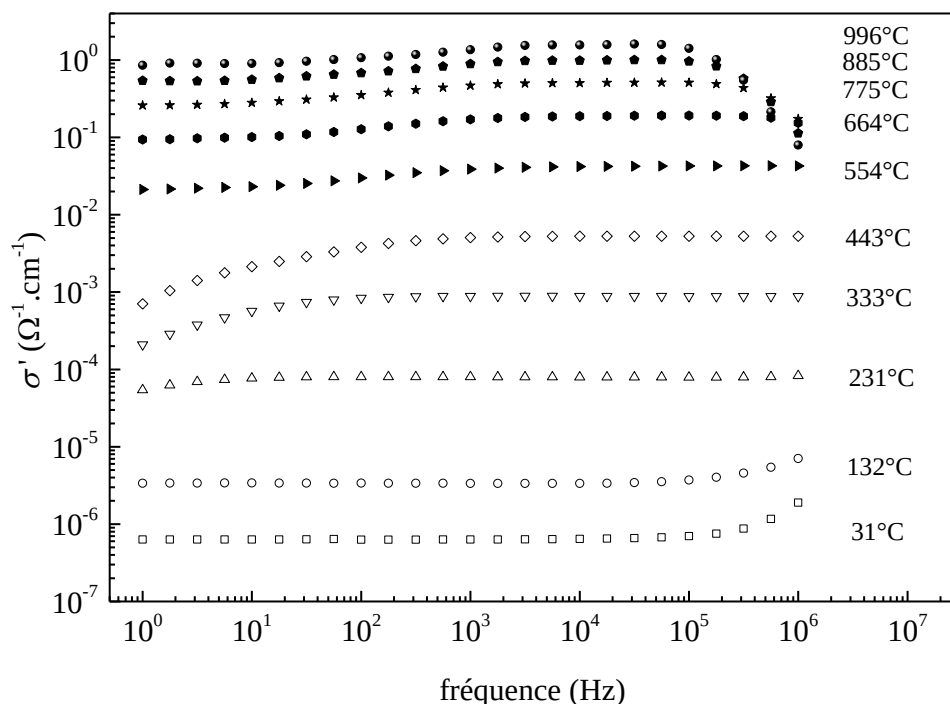


Fig. 4.12 - Evolution de la partie réelle de la conductivité complexe avec la fréquence du verre 35LiB à l'état fondu (points pleins) et à l'état solide (points creux).

Afin d'extraire la conductivité statique σ_{dc} dans l'état fondu, nous avons adopté une démarche analogue à celle que nous avons suivie dans l'état solide en utilisant les diagrammes Cole-Cole. Cependant, il faut noter que plus la température augmente, plus les mouvements cationiques deviennent rapides ce qui a pour effet de déplacer la relaxation vers les hautes fréquences (temps de relaxation très courts). Ainsi, comme on peut le voir sur la Fig. 4.13, dans le cas de la composition 35LiB, à 907 °C, le diagramme Cole-Cole est dominé par la polarisation des électrodes aux basses/moyennes fréquences (jusqu'à 10^5 Hz environ) et par les phénomènes inductifs à plus haute fréquence. La partie négative est parallèle à l'axe des ordonnées, car, comme expliqué plus haut, les phénomènes inductifs ne contribuent qu'à la partie imaginaire de l'impédance complexe.

L'intersection de la courbe avec l'axe des réels donne la résistance R_{dc} et la conductivité statique σ_{dc} est donnée par la formule habituelle $\sigma_{dc} = f_{géo}/R_{dc}$ où $f_{géo}$ est le facteur géométrique de la cellule obtenu par calibration avec une solution KCl 1M (voir chapitre technique expérimentales).

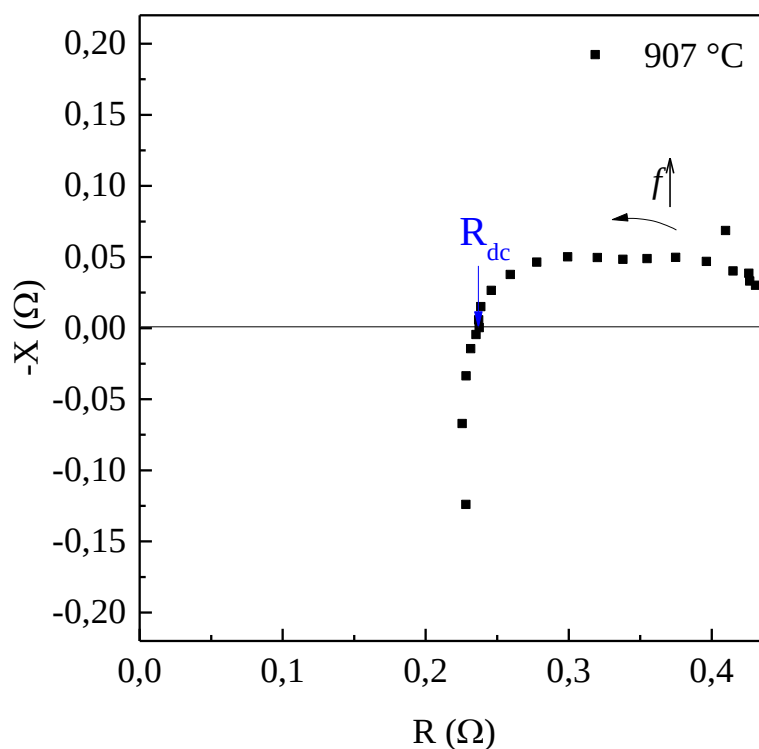


Fig. 4.13 - Diagramme Cole-Cole du verre 35LiB à la température $T = 907\text{ °C}$. La valeur de R_{dc} est indiquée avec une flèche bleue.

4.2.2 Évolution de la conductivité statique avec la température

La Fig. 4.14 présente les conductivités statiques mesurées à l'état fondu (points rouges obtenus par la méthode 4 électrodes) et à l'état solide (points noirs obtenus par la méthode 2 électrodes) sur un diagramme d'Arrhenius dans le cas de l'échantillon 25LiB. En fait, la méthode 4 électrodes permet de faire des mesures fiables de conductivité même à des températures inférieures à T_g dans le cas d'échantillons relativement conducteurs. On peut constater que les résultats obtenus avec les deux dispositifs se superposent parfaitement sur une large gamme de température en dessous de la température de transition vitreuse T_g . Par ailleurs, on remarque clairement une inflexion de la courbe de conductivité vers T_g et qu'au-dessus de cette température, la conductivité croît plus rapidement que la loi d'Arrhenius

observée dans l'état solide. Dans l'état fondu, les données de conductivité peuvent être simulées de façon très satisfaisant à l'aide la loi phénoménologique VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) [106–109]:

$$\sigma T = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B(T-T_0)}\right) \quad \text{Eq. 2.2}$$

où A est une constant pré-exponentielle, Δ une pseudo énergie d'activation et T_0 une température appelée « température de transition idéale » qui est généralement inférieure à la température de transition vitreuse T_g [65, 110].

Cette loi est utilisée communément pour décrire la dépendance en température de la viscosité dans les liquides fragiles [111]. Son origine a été discutée dans différentes théories telles que la théorie du volume libre [112].

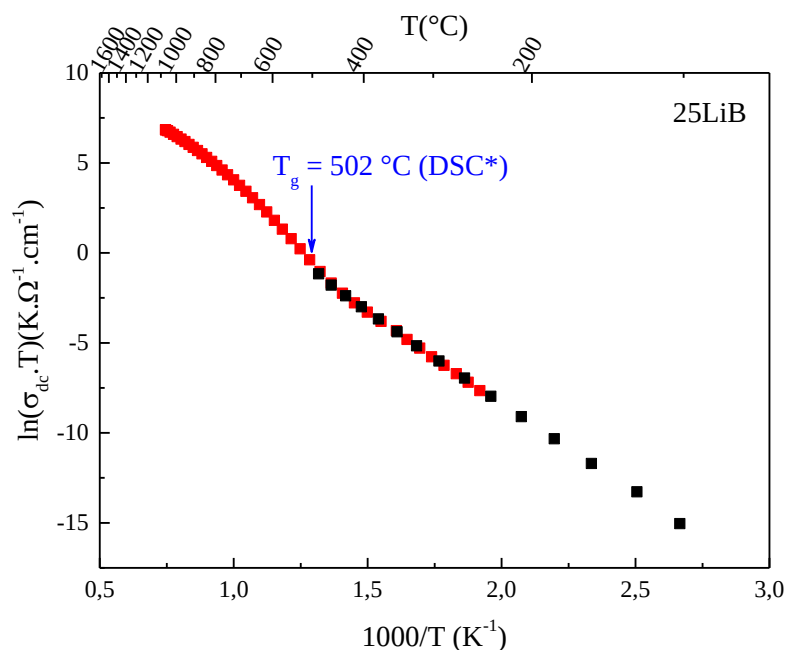


Fig. 4.14 – Superposition des données de conductivité σ_{dc} de l'échantillon 25LiB obtenues par les dispositifs 4 électrodes (symboles rouges) et 2 électrodes (symboles noirs). La flèche bleu indique T_g de cet échantillon mesuré par * DSC [85]

- Modèle du volume libre

Ce modèle est basé sur l'idée que la transition vitreuse est un résultat d'une diminution du volume libre en dessous d'une valeur critique dans la phase amorphe proposé par Fox et Flory [113]. Cohen et Turnbull [114] ont établi une relation entre la constante de diffusion dans un liquide de sphères dures et le volume libre en utilisant l'équation de Doolittle [115] concernant la fluidité. Ce modèle du volume libre est basé sur les considérations suivantes [41]:

- Il est possible d'associer un volume local v à chaque « cellule » (atome ou segment de chaîne), v est défini par ces plus proches voisins.

- Lorsque le volume v devient supérieur à une valeur critique v_C , l'excès est appelé volume libre v_f , ce dernier est susceptible d'être redistribué sans apport d'énergie complémentaire. La cellule est alors dite liquide.

- Le transport moléculaire est possible lorsque les fluctuations du volume local créées par la redistribution du volume libre v_f deviennent supérieures à une valeur critique v_f^* approximativement égale au volume moléculaire v_m .

- La variation d'énergie libre associée à la redistribution de volume libre entre cellules est uniquement entropique et est liée à la probabilité de distribution du volume libre.

La probabilité pour que les molécules aient accès à un volume libre supérieur à v_f^* s'exprime par :

$$P(v_f^*) = \exp\left(-\frac{\gamma v_f^*}{\langle v_f \rangle}\right) \quad \text{Eq. 4.4}$$

où γ est une constante proche de un et $\langle v_f \rangle$ la valeur moyenne du volume libre.

En considérant que l'expression du volume libre est équivalente à l'expansion thermique totale, la dépendance thermique de la valeur moyenne du volume libre s'écrit :

$$\langle v_f \rangle = v_0 \alpha (T - T_0) \quad \text{Eq. 4.5}$$

où α et v_0 sont les moyennes du coefficient d'expansion thermique et du volume moléculaire dans la gamme de température considérée, T_0 est la température à laquelle le volume libre disparaît.

- Modèle de Caillot et Souquet

Un modèle qui décrit les mécanismes de transport dans une large gamme de température a été développé par Caillot et Souquet [47, 65]. Ils ont considéré un mouvement ionique thermiquement activé en dessous de la transition vitreuse, auquel s'ajoute un second mécanisme dû à la redistribution d'un volume libre au-dessus de T_g . En utilisant Eq. 4.4 et Eq. 4.5, la conductivité pour $T > T_g$ s'exprime par :

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \exp\left[-\frac{\gamma v_f^*}{v_0 \alpha (T - T_0)}\right]$$

ou

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \exp\left[-\frac{B}{R(T - T_0)}\right] \quad \text{Eq. 4.6}$$

ΔH_f est l'enthalpie de formation d'un défaut constitué par un cation en position interstitielle, elle est la même que celle considérée dans le modèle d'électrolytes faibles. Ce modèle prévoit aussi que le terme pré-exponentiel obtenu pour les mesures au-dessus de la transition vitreuse T_g soit le même que celui obtenu en dessous de T_g par la loi d'Arrhenius. Ceci a été vérifié expérimentalement avec deux silicates d'alcalin [47]. Dans une gamme limitée de température au-dessus de T_g , l'Eq. 4.6 peut être simplifiée par la loi VFT donnant lieu à des valeurs plus grandes pour B et plus faibles pour A et T_0 .

La loi empirique VFT peut-être simulée directement à l'aide de 3 paramètres, mais la convergence vers des valeurs ayant un sens physique n'est pas toujours assurée. Nous avons alors décidé de procéder en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons extrait la valeur de T_0 par la méthode de Stickel et al. [116] qui consiste à linéariser la loi VFT en remarquant que :

$$\frac{d\ln(\sigma T)}{dT} = \frac{\Delta}{k_B(T-T_0)^2} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Et ensuite

$$\left[\frac{d\ln(\sigma T)}{dT}\right]^{-1/2} = \sqrt{\frac{k_B}{\Delta}} \cdot (T - T_0) \quad \text{Eq. 4.8}$$

Ainsi, en traçant la quantité $\left[\frac{d\ln(\sigma T)}{dT}\right]^{-1/2}$ en fonction de T (K) on obtient une droite (lorsque la loi VFT est vérifiée) dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur de T_0 (Fig. 4.15). Cette méthode présente aussi l'avantage de cerner la région de la courbe obéissant à loi VFT.

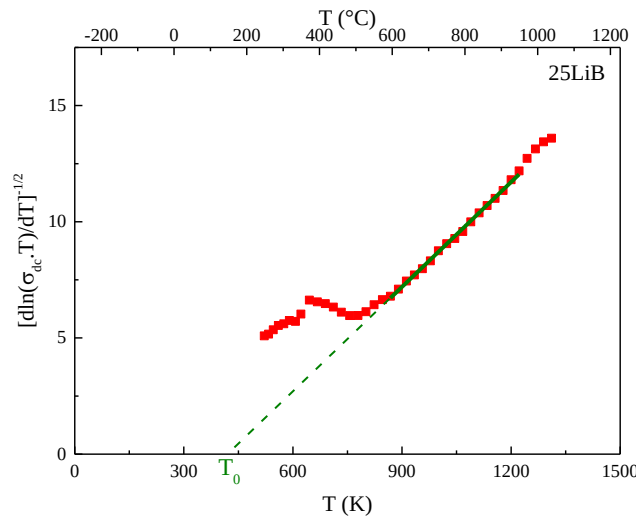


Fig. 4.15 – Représentation des résultats expérimentaux de conductivité sous la forme d'Eq. 4.8

Une fois T_0 est connue, l'ajustement des points expérimentaux dans la gamme de température étudiée permet d'obtenir les deux autres paramètres A et Δ . Comme le montre la Fig. 4.16, l'ajustement VFT (courbe bleue) reproduit parfaitement les données expérimentales de la conductivité de l'échantillon 25LiB dans l'état fondu.

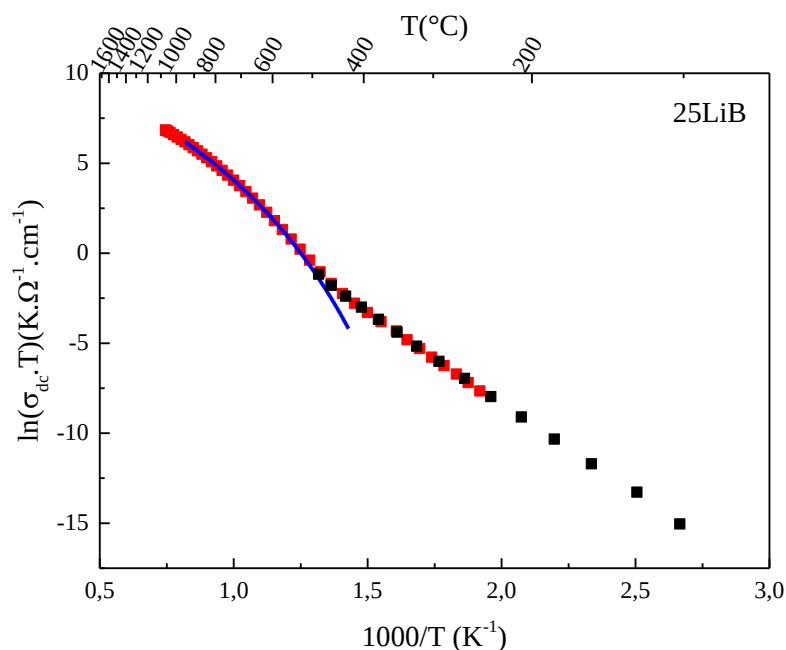
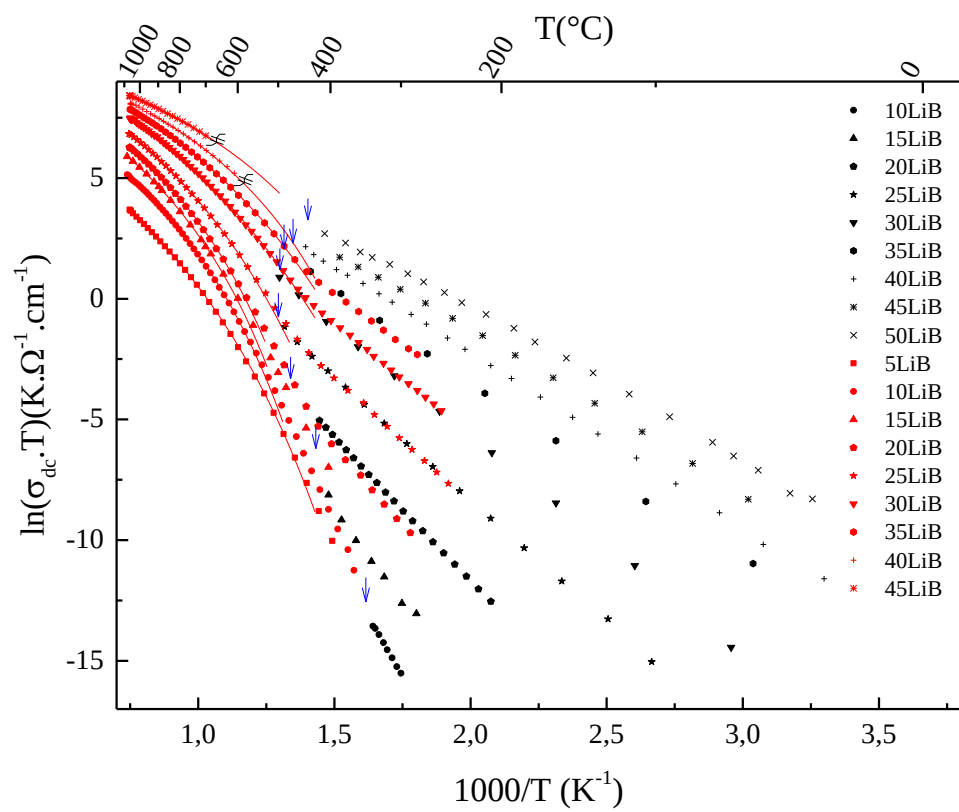


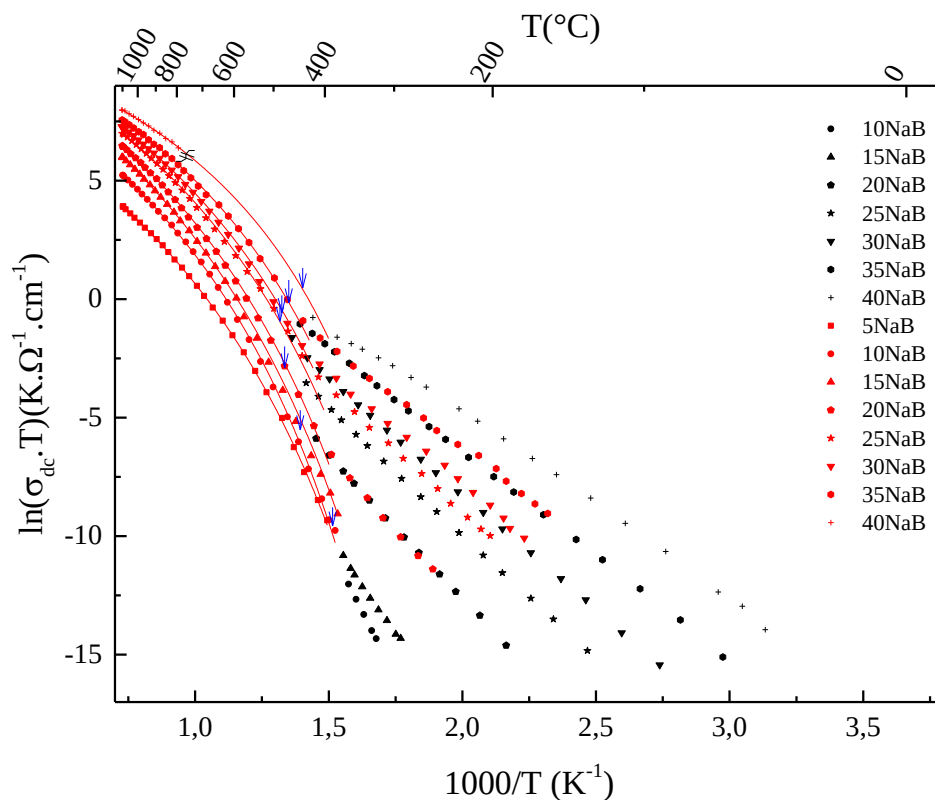
Fig. 4.16 – Ajustement des résultats de conductivité de 25LiB à l'état fondu avec la loi de VFT (Eq. 2.2) représentée par la ligne bleue.

Les courbes de conductivité statique des deux séries de verres de borate à l'état fondu sont présentées sur la Fig. 4.17 et superposées à celles obtenues dans l'état solide sur les verres de même composition. Les mesures dans l'état fondu ont été élargies aux compositions 5Li et 5Na pour lesquels la conductivité à l'état solide est très résistive. Par ailleurs, la mesure de conductivité n'a pu être réalisée sur 50Li suite à un incident technique (endommagement de la cellule de mesure). Les flèches bleues indiquent la valeur de T_g pour chaque verre mesurée par DSC par Mauro et al. [85] et Martin et al. [86].

Pour chaque verre à l'état fondu, la simulation de la courbe expérimentale par la loi VFT a été effectuée en suivant le même protocole que celui mentionné pour l'échantillon 25LiB (voir ci-dessus). Sur la Fig. 4.17, on peut remarquer que les courbes obtenues par ajustement se superposent parfaitement aux courbes expérimentales correspondantes pour toutes les compositions étudiées.



(a)



(b)

Fig. 4.17 - Evolution des données de conductivité σ_{dc} avec la température des borates de lithium (a) et de sodium (b) obtenues à l'aide du dispositif 4 électrodes (symboles rouges) et 2 électrodes (symboles noirs). Les courbes rouges représentent l'ajustement des résultats expérimentaux par la loi VFT dans l'état fondu. Les flèches bleues indiquent la valeur de T_g extraite des références [85, 86]

Pour les trois compositions 40LiB, 45LiB et 40NaB nous n'avons pas pu obtenir la conductivité jusqu'à la température de transition vitreuse car, ces verres riches en alcalins, cristallisent très facilement surtout lors d'un refroidissement lent. Rappelons que les mesures dans l'état fondu sont réalisées lors d'une descente en température avec une vitesse de 2 °C/min (voir chapitre 2). La Fig. 4.18 met clairement en évidence ce phénomène lors d'un cycle refroidissement-chauffage dans le cas de la composition 45LiB. En refroidissant l'échantillon, la conductivité chute brutalement, de plusieurs ordres de grandeurs, vers 700 °C, température à laquelle la cristallisation de la fonte se produit. La conductivité est par ailleurs nettement inférieure à celle obtenue sur le verre solide de même composition (carrés noir sur la Fig. 4.18). En effet, l'arrangement régulier des atomes dans le cristal offre peu de sites pour le saut des cations ce qui réduit considérablement leur mobilité. En chauffant à nouveau l'échantillon, les deux courbes refroidissement-chauffage se rejoignent à vers 900 °C et deviennent confondues jusqu'à la température maximale de mesure (environ 1100 °C).

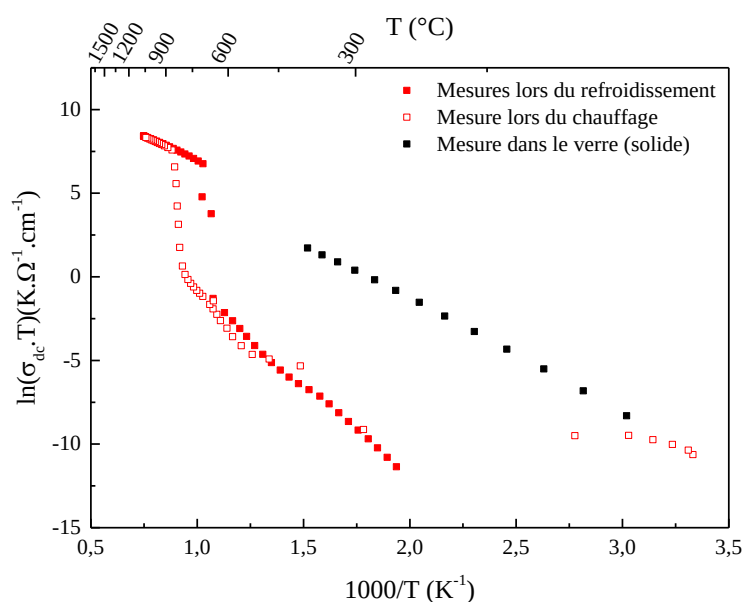
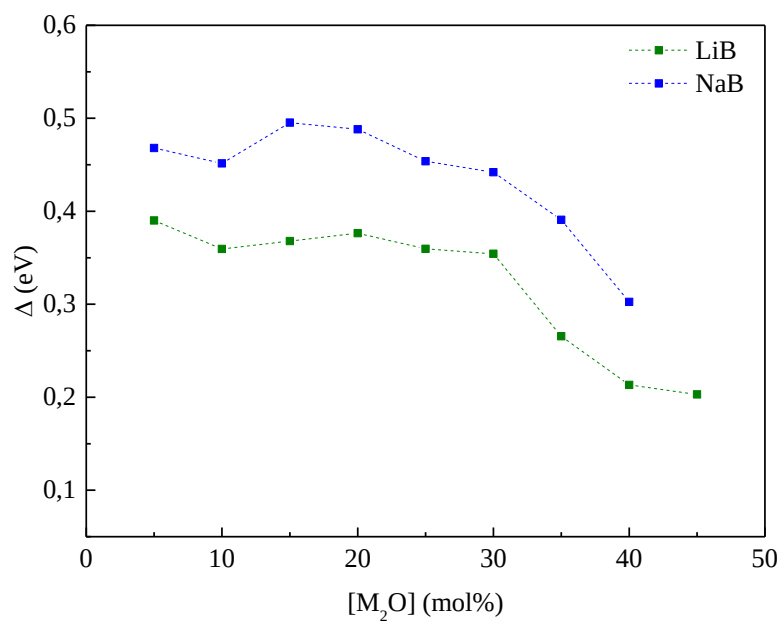


Fig. 4.18 - Evolution de la conductivité lors d'un cycle refroidissement-chauffage de l'échantillon 45LiB et chute brutale de la conductivité lors de la cristallisation vers 700 °C. Les carrés noirs représentent la conductivité obtenue sur un disque de verre solide de même composition.

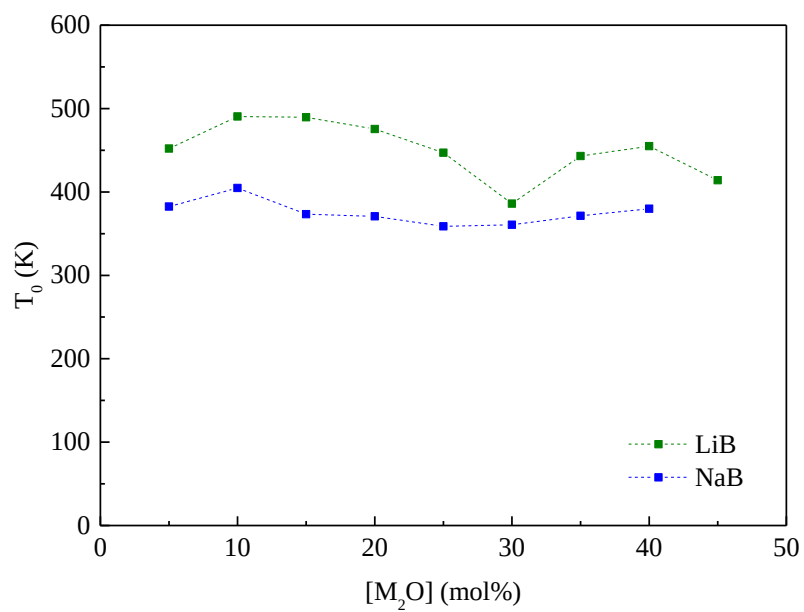
Dans toute la suite, nous n'intéresserons qu'aux états fondu, surfondu et vitreux (solide). Nous laisserons ainsi de côté les phases cristallisées qui sortent du cadre de cette thèse.

La Fig. 4.19 montre l'évolution des 3 paramètres de l'ajustement de la loi VFT avec la conductivité à l'état fondu en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin. Alors que la température T_0 reste globalement constante pour les deux séries de verres, la pseudo-énergie d'activation Δ et le facteur pré-exponentiel A montrent clairement un changement autour de la composition 30%. En effet, Δ reste quasiment constant jusqu'à cette valeur et décroît rapidement pour les compositions les plus riches en alcalins. Le facteur pré-exponentiel, quant à lui, présente un maximum prononcé autour de 30% pour les deux familles de verres.

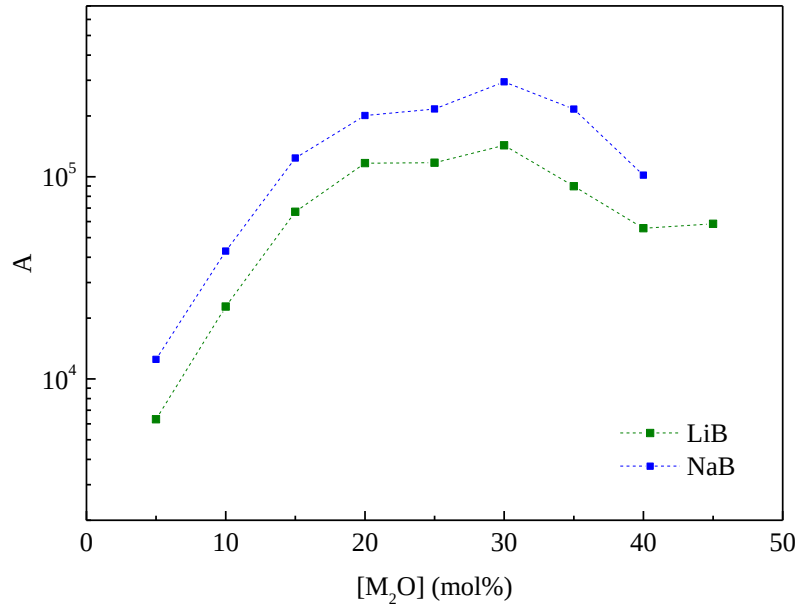
La loi phénoménologique VFT permet de simuler de façon très satisfaisante les données expérimentales de conductivité des verres dans l'état fondu, cependant l'interprétation de l'évolution de ses paramètres avec la composition n'est pas aisée. D'ailleurs, certains auteurs préfèrent utiliser la loi Arrhenius, y compris dans l'état fondu, en réduisant l'intervalle de température étudié, de façon à faciliter l'interprétation des résultats [58, 59].



(a)



(b)



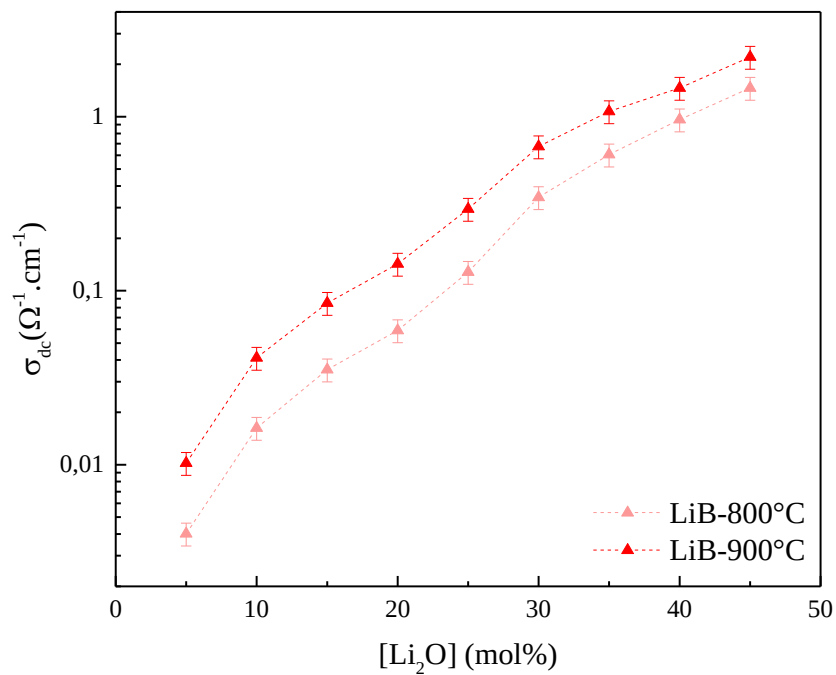
(c)

Fig. 4.19 - Evolution des paramètres de la loi VFT pour l'ajustement de la conductivité à l'état fondu en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin : (a) Δ , (b) T_0 et (c) A.

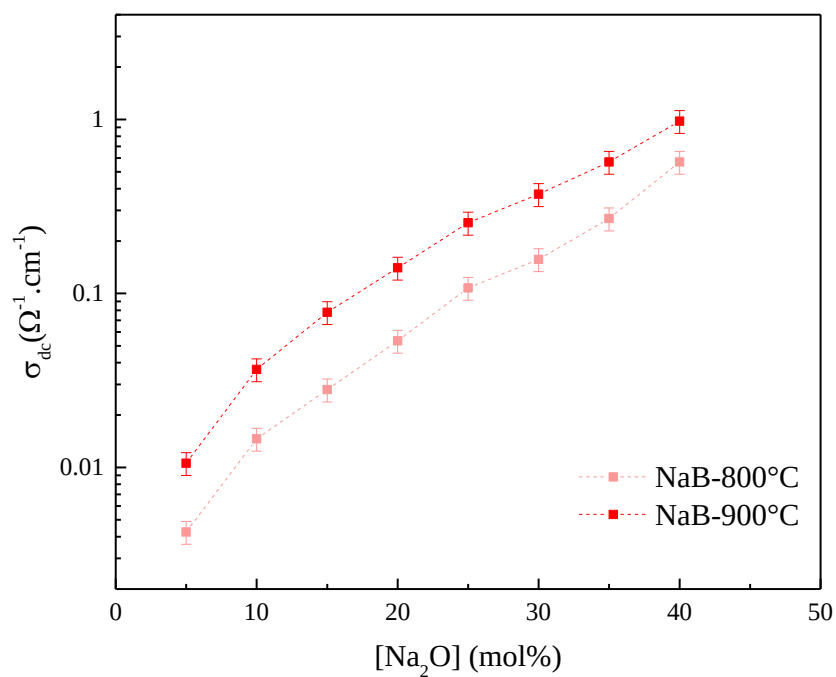
4.2.3 Évolution de la conductivité statique avec la teneur en oxyde d'alcalin

La Fig. 4.20 présente l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} des deux séries de verre de borate en fonction de la teneur en alcalin. Il est important de remarquer que le changement de régime observé dans l'état solide autour de la composition 32% (Fig. 4.11) est préservé au-dessus de T_g et dans l'état fondu. Ce changement est nettement plus visible dans les verres au lithium que dans les verres au sodium pour lesquels la composition maximale étudiée est de 40% de Na_2O .

Dans la section suivante, on va tenter d'interpréter les résultats de conductivité en fonction de la composition, à l'état solide et à l'état fondu, en s'appuyant sur les données structurales dont on dispose et/ou celle de la bibliographie.



(a)



(b)

Fig. 4.20 - Evolution de la conductivité statique σ_{dc} des fontes de borate de lithium (a) et de sodium (b) en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin à 800 °C et 900 °C.

4.3 Discussion sur la conduction électrique dans les verres de borate en relation avec leurs structures

Avant de s'intéresser en détail à l'influence de la structure sur la conductivité électrique de nos verres, nous allons aborder rapidement l'effet de la température pour une composition fixée.

4.3.1 Influence de la température sur la conduction électrique

Nous avons vu dans le chapitre 4 (résultats expérimentaux) que pour toutes les compositions étudiées, la courbe de conductivité suit la même évolution en fonction de la température (voir Fig. 4.17). A titre d'illustration, nous rappelons ci-dessous l'évolution de la conductivité de la composition 25LiB dans la gamme de température allant de 100 °C à 1100 °C environ (Fig. 4.21).

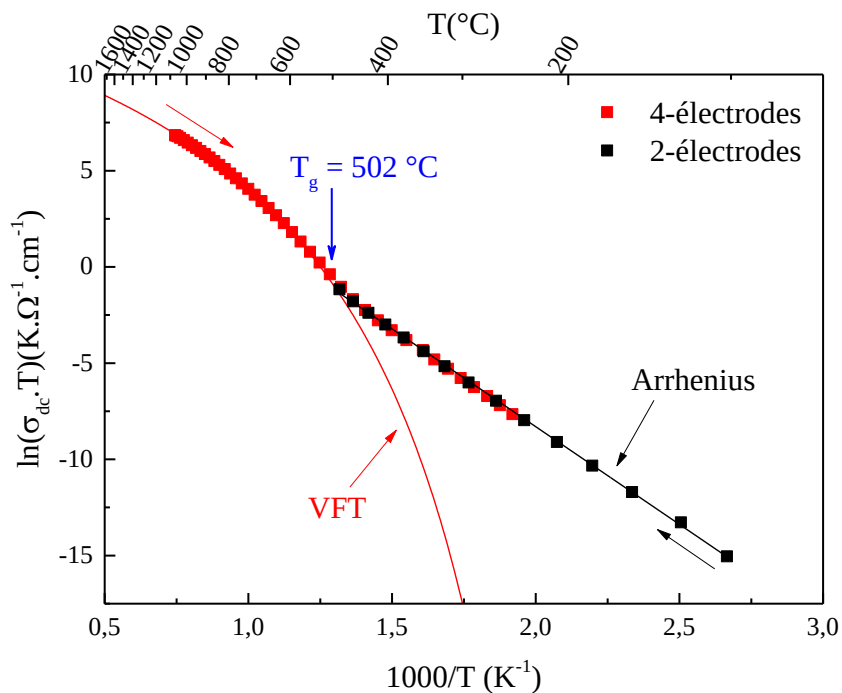


Fig. 4.21 – Evolution de la conductivité en fonction de la température dans l'état solide et dans l'état fondu et simulation avec les lois Arrhenius et VFT respectivement

En dessous de T_g , la conductivité suit la loi d'Arrhenius (Eq. 1.6) $\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$ responsable d'un phénomène de transport thermiquement activé avec une énergie d'activation égale à la somme de l'énergie coulombienne ; énergie nécessaire pour extraire le cation de son site, et de l'énergie de migration qui implique la déformation du réseau vitreux

pour laisser le passage au cation de se déplacer à longue distance (voir Eq. 1.9). Le modèle de Souquet et al. [65], qui a été développé pour des compositions simples du type silicates d'alcalin permet de décrire la conductivité électrique dans toute la gamme de température, de l'état solide à l'état fondu. Ce modèle de déplacement de paires interstitielles s'inspire à la fois des modèles décrivant le déplacement des cations dans les cristaux et des modèles décrivant les mouvements coopératifs des chaînes de réseau pour les polymères. En deçà de la température de transition vitreuse, la formation d'un porteur de charge est décrite par la dissociation partielle des paires ioniques similaire à un défaut de Frenkel, et sa migration est due à un mécanisme « interstitiel indirect » de diffusion. En dessous de T_g , le mouvement des cations est beaucoup plus rapide que celui du réseau de telle sorte que ce dernier peut être considéré comme figé à l'échelle du temps de migration des cations (Fig. 4.22).

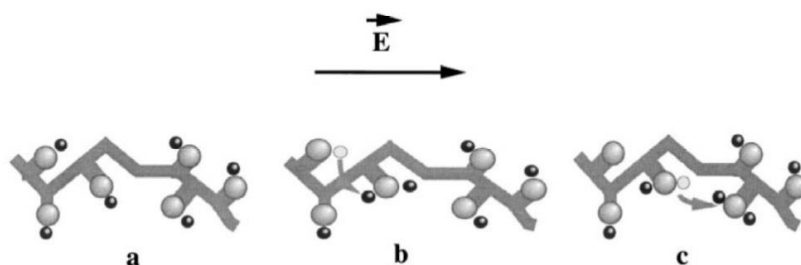


Fig. 4.22 – Représentation schématisée de la migration des cations en dessous de T_g (modèle de Souquet et al. [65])

Au-dessus de T_g et dans l'état fondu, le temps de relaxation du mouvement du réseau n'est plus négligeable devant celui des mouvements cationiques [117] et la conductivité est alors décrite par la loi VFT. D'après le modèle de Souquet, dans ces gammes de haute température, il existe un volume libre suffisant pour que des mouvements de chaînes du réseau apparaissent. Ces mouvements du réseau entraînent en particulier des variations de distances entre les liaisons pendantes (BO_4^- ou NBO dans notre cas) et modifient ainsi la nature des sauts des porteurs de charge. Ces déplacements peuvent être décrits par un mécanisme de migration de paires interstitielles assistée par un mouvement coopératif du réseau vitreux (Fig. 4.23).

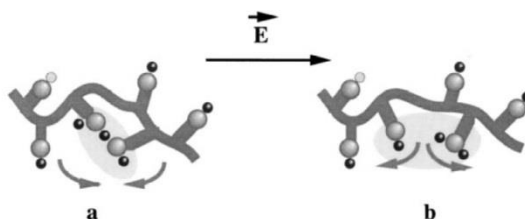


Fig. 4.23 – Représentation schématisée de la migration des cations au-dessus de T_g et dans l'état fondu (modèle de Souquet et al. [65])

4.3.2 Relation entre la conduction électrique et la structure

Dans cette dernière partie, nous allons tenter de donner une interprétation à nos résultats expérimentaux de conductivité électrique des deux familles de verres de borate en s'appuyant sur leur structure.

D'abord, rappelons que dans le cas d'un seul type porteur de charge, la conductivité électrique est donnée par l'expression $\sigma = nq\mu$ où q représente la charge, n la densité de porteurs de charge et μ leur mobilité. Dans nos verres, les porteurs de charges sont les cations Li^+ dans le système $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et Na^+ dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Pour chacun de ces deux porteurs $q = +1$ et la conductivité se réduit ainsi à l'expression : $\sigma = n\mu$. D'autre part, la densité de porteurs de charge n varie linéairement avec la concentration en oxyde d'alcalin $[\text{M}_2\text{O}]$ de sorte que la grandeur qui est directement impactée par la structure est la mobilité μ des cations.

4.3.2.1 Evolution de la conductivité à l'état solide

Nous avons mis en évidence dans la section 4.1.3 (Fig. 4.11) un changement de régime dans les courbes de conductivité vers la composition 32%mol en oxyde d'alcalin, à toute température en dessous de T_g , pour les deux familles de verre. Nous avons observé également une anomalie dans les courbes de conductivité vers 15%mol mais uniquement dans le cas de la série au sodium. Pour simplifier la présentation, nous avons superposé dans le graphe ci-dessous (Fig. 4.24) une courbe pour chaque série à une seule température ($T = 280^\circ\text{C}$) et indiqué les zones correspondant à ces deux changements de régimes.

Tout d'abord, nous constatons que la conductivité des verres au sodium est globalement inférieure à celle des verres au lithium. Cette différence peut s'expliquer simplement par l'effet de taille du cation. En effet, le cation Na^+ étant plus gros que le cation Li^+ sa mobilité sera plus réduite dans le réseau vitreux.

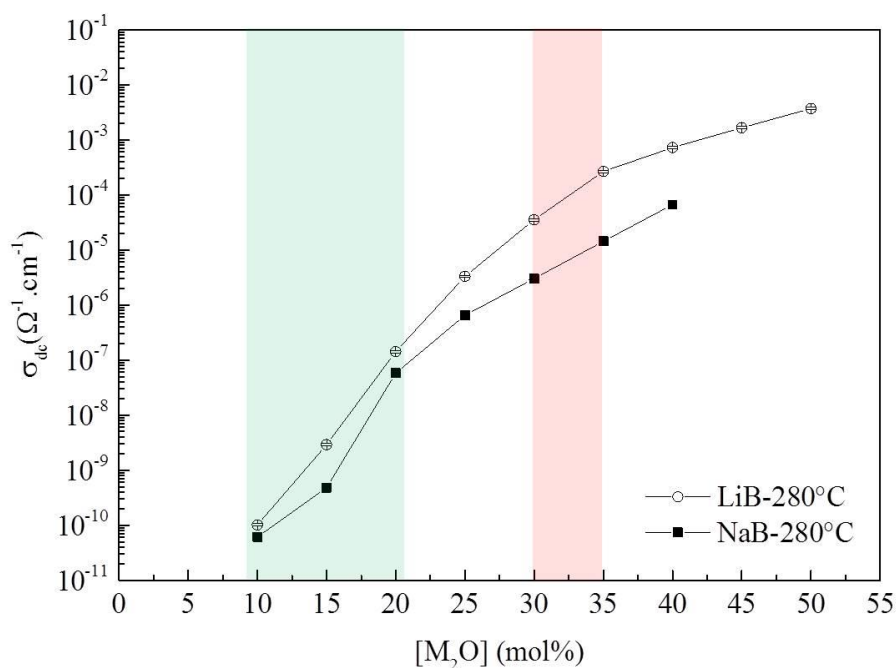


Fig. 4.24 – Evolution de la conductivité σ_{dc} avec la teneur en oxyde d'alcalin les verres de borate de lithium et de sodium à 280 °C. L'incertitude sur la valeur de la conductivité est inférieure à la taille des symboles.

- Changement de régime autour de 32%mol

Dans le chapitre structure nous avons vu que les groupements borates se transforment avec l'ajout d'alcalin (voir figure récapitulative Fig. 4.25 empruntée du chapitre 3) : d'abord, les anneaux boroxol et les chaînes qui les relient (qui ne contiennent que des entités BO_3) se transforment en groupements borates possédant une ou deux entités BO_4^- (pentaborate, triborate, tetraborate et diborate). Lorsque la quantité d'alcalins augmente davantage, il n'y a pas assez de charges négatives pour compenser ces derniers, de ce fait, certaines liaisons B-O-B se cassent pour former des oxygènes non-pontants (NBO). Dans les borates d'alcalin, les NBO ne peuvent exister qu'au sein des entités BO_3 et que le nombre de ces groupements (ring-type metaborate, pyroborate et orthoporate) augmente dans le réseau vitreux de borate à partir d'environ 40%mol d'oxyde d'alcalin.

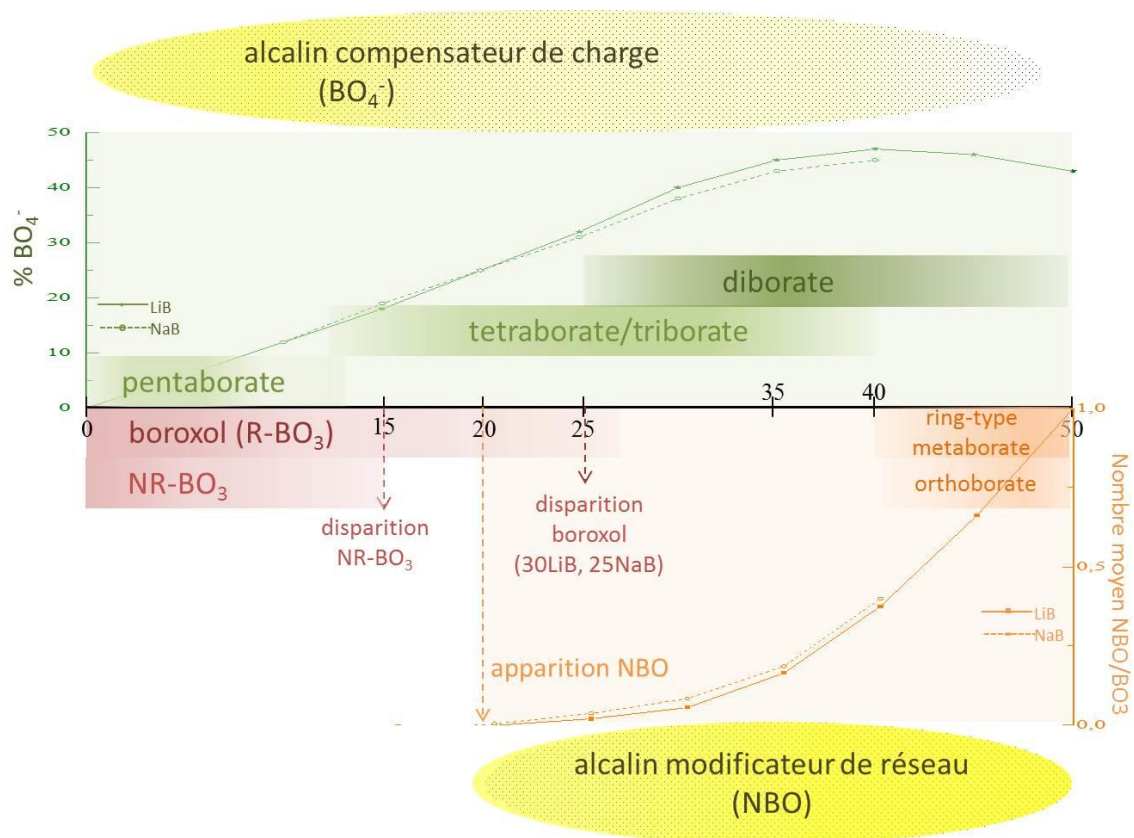


Fig. 4.25 - Evolution structurale en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin

Au-dessus de l'axe : unités comportant 1 ou plusieurs BO₄⁻ (vert)

les courbes vertes : l'évolution de la teneur en BO₄⁻

En dessous de l'axe : unités comportant uniquement des BO₃ avec (rouge) ou sans (orange) NBO

les courbes oranges : l'évolution du nombre moyen de NBO sur chaque BO₃

Sur la Fig. 4.26, nous avons tracé l'évolution de la fraction des entités BO₄⁻ déduite de la RMN (symboles bleus), ainsi que le nombre moyen NBO par entité BO₃, en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin pour chaque famille de verre (symboles verts). Sur le même graphe, nous avons aussi tracé l'évolution de la conductivité obtenue dans les mêmes échantillons. Nous constatons ainsi, qu'à basse teneur en M₂O (M = Li ou Na), la conductivité varie quasi-linéairement en fonction de [M₂O] (hormis l'anomalie à 10-20% pour le sodium sur laquelle nous reviendrons plus tard) jusqu'à environ 32% mol, puis s'infléchit à partir de cette valeur pour suivre une autre évolution quasi-linéaire, avec une pente plus faible. Le changement de régime vers 32% mol dans les borates de sodium est moins visible sur cette figure, mais à plus haute température (voir Fig. 4.11 pour T = 380 °C, par exemple), on peut confirmer son existence malgré la gamme restreinte des compositions étudiées.

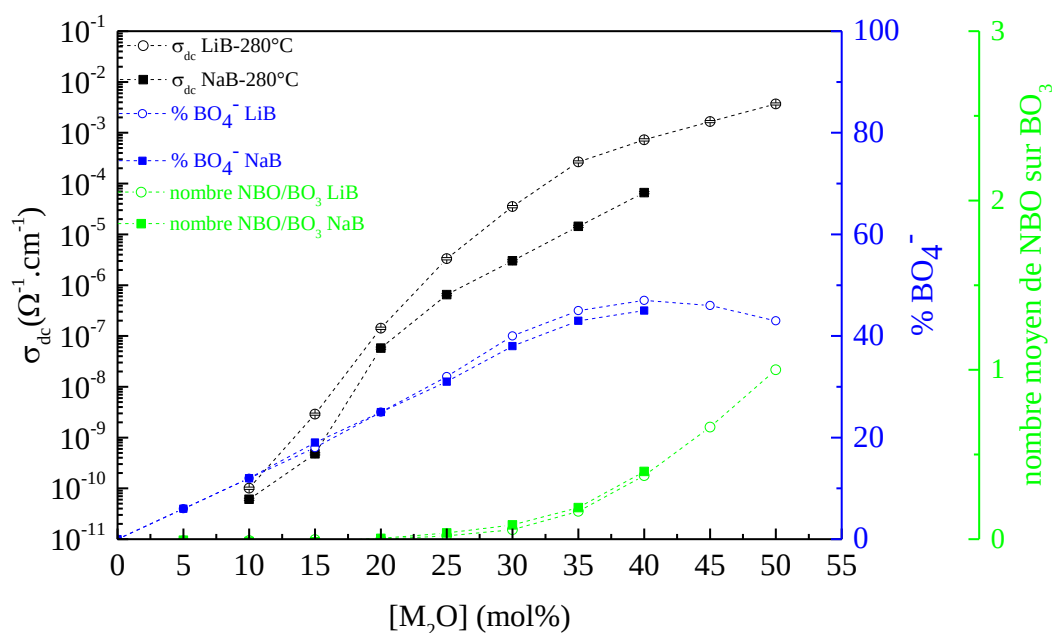


Fig. 4.26 - Evolution de σ_{dc} à 280 °C (symboles noirs), de la fraction de BO_4^- (symboles bleus) et du nombre moyen de NBO sur chaque BO_3 (symboles verts) avec la teneur en oxyde d'alcalin

Après ces observations, nous pouvons expliquer l'évolution de la conductivité en fonction de la composition comme suit :

- pour une teneur en oxyde d'alcalin inférieure à 32% mol environ, la conductivité est assurée par saut des cations le long de sites anioniques constitués majoritairement d'unité BO_4^- (la quantité de NBO étant très faible, voire nulle en dessous de 20% mol).

- à partir de 32%mol, la conductivité continue d'augmenter, car le nombre des porteurs de charges augmente linéairement avec l'ajout de cations (Li^+ ou Na^+), mais la pente de la courbe de σ_{dc} est plus faible pour ces concentrations riches en oxyde d'alcalin. Cet infléchissement est dû à la contribution des NBO dont le nombre devient significatif à partir de 32%mol et augmente rapidement jusqu'à 50% mol (Fig. 4.26, symboles verts).

En d'autres termes, les unités BO_4^- sont des sites plus favorables aux sauts des cations que les NBO dans ces verres. Ceci s'explique par le fait que la liaison NBO-cation, qui est une liaison directionnelle entre O^- et M^+ , est plus forte que la « liaison » BO_4^- - M^+ dans laquelle le cation compense la charge négative « diffuse » du tétraèdre BO_4^- . Cette hypothèse est confirmée par les études de De Marchi et al. [54] et Levasseur et al. [105] qui ont proposé que dans les verres binaires de borate d'alcalin, la forte interaction entre les NBO et les cations entrave la mobilité de ces derniers. Dans une autre étude effectuée par RMN par Michaelis et

al. [92] sur l'environnement des cations des alcalins dans les verres de borate, les auteurs ont mis en évidence le fait que l'interaction des cations est beaucoup plus forte avec les NBO qu'avec les BO_4^- . Enfin, dans un article de revue, Wright [4] conclue que la liaison entre les cations et les NBO n'est pas purement ionique mais présente un caractère covalent significatif.

- Anomalie vers 10-20%mol pour le borate de sodium

Nos résultats de conductivité mettent en évidence une « anomalie » sur les verres de borate de sodium dans l'intervalle 10-20% de Na_2O (Fig. 4.27) qui est absente dans les verres au lithium. Cette anomalie est visible aussi sur les résultats de Mazurin et al. [118], résultats qui ont été repris par d'autres auteurs [54, 56] sans qu'aucune interprétation n'y soit donnée. Dans ce qui suit, nous allons avancer une hypothèse pour tenter d'expliquer cette anomalie en se basant sur nos résultats structuraux.

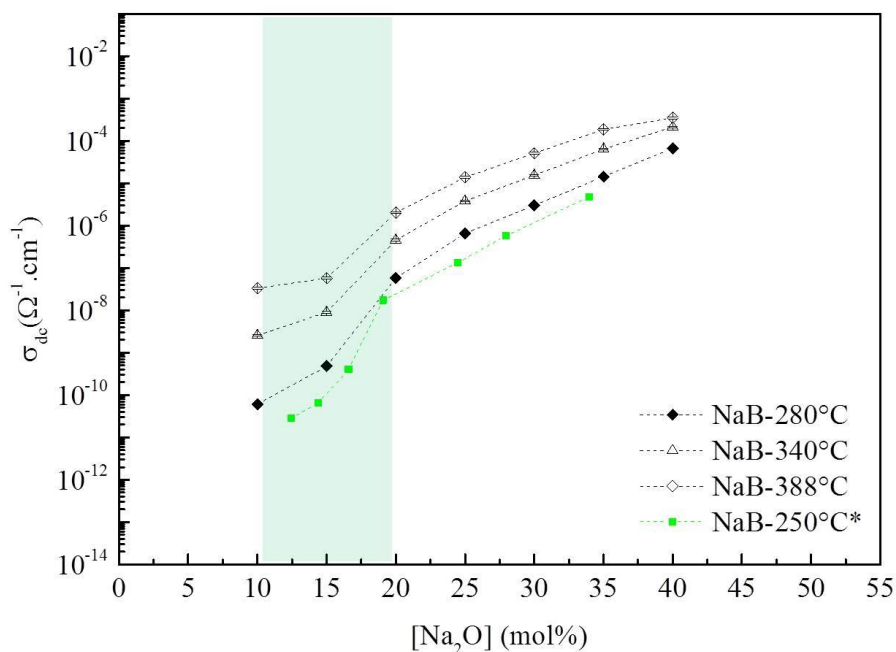


Fig. 4.27 – Evolution de la conductivité statique σ_{dc} des verres de borate de sodium en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin à 280 °C, 340 °C et 388 °C. Nos résultats sont comparés avec ceux d'Imre (*) à 250 °C [56](carrés verts)

Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'alcalin à B_2O_3 , il y a transformation progressive de BO_3 en BO_4^- . La RMN MQMAS nous a montré que les chaînes (NR-BO_3) sont affectées prioritairement par cette transformation et qu'à 15%mol, elles sont complètement consommées (Fig. 4.25). Cependant, il faut préciser que cette conclusion vaut aussi bien pour les borates de sodium que pour les borates de lithium (voir section 3.3.3.1). Par ailleurs, la transformation des unités bidimensionnelles BO_3 en unités tridimensionnelles BO_4^-

s'accompagne d'une compaction du réseau vitreux [87, 105, 119], ce qui rendrait le saut des cations Na^+ le long des entités BO_4^- (seuls sites anioniques présents à cette faible concentration) plus laborieux que celui des cations Li^+ en raison de la différence de tailles entre les deux cations.

Sur les trois graphes précédents (Fig. 4.24, Fig. 4.26 et Fig. 4.27), on constate que la courbe de conductivité du borate de sodium augmente à nouveau entre 15 et 20% et tend à « rattraper son retard » sur celle du borate de lithium. A basse teneur en alcalin les sites BO_4^- sont assez éloignés les uns des autres et la mobilité des cations Na^+ est affectée principalement par l'environnement du réseau borate ; mais quand la concentration en oxyde de sodium augmente, les sites anioniques deviennent assez proches et les interactions répulsives (entre cations) qui en résulte [48] favoriserait le saut de ces cations malgré la compaction du réseau.

4.3.2.2 Evolution de l'énergie d'activation

La Fig. 4.28 présente l'évolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin M_2O pour les deux séries de verre. On constate que E_a diminue rapidement pour les faibles teneurs en M_2O puis tend à se stabiliser à partir de 40%mol (pour LiB). D'autre part, on constate que la valeur de E_a des borates de sodium est toujours supérieure à celle des borates de lithium même si l'écart s'atténue à partir de 20%mol d'oxyde d'alcalin.

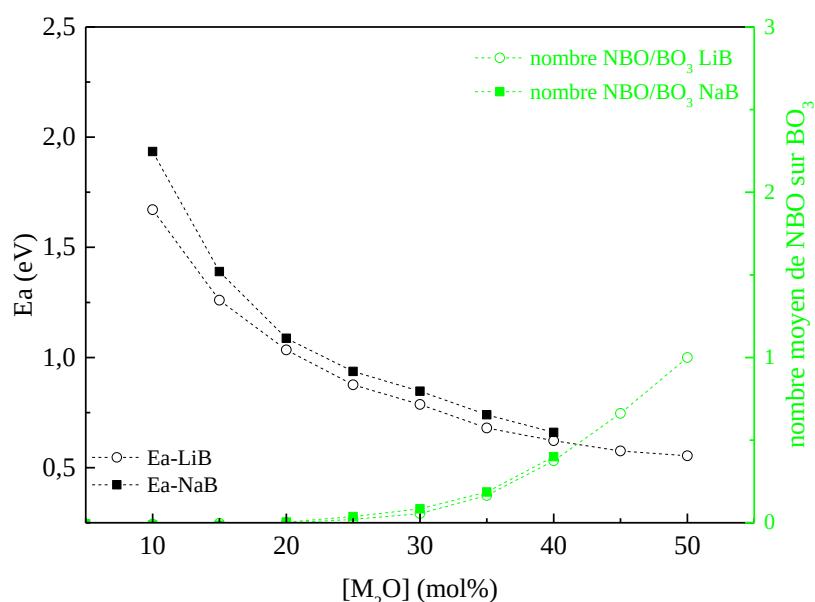


Fig. 4.28 - Evolution de l'énergie d'activation des verres de borate de lithium (cercles noirs) et des verres de borate de sodium (carrés noirs). Les symboles verts représentent le nombre moyen de NBO par unité BO_3 pour chaque type de verre.

Rappelons que l'énergie d'activation E_a consiste en deux termes : l'énergie de création d'un porteur mobile E_c (énergie coulombienne) et l'énergie de migration de l'ion E_m [41]. Il n'est pas facile d'appliquer la formule d'Anderson et Stewart (Eq. 1.9) pour calculer E_a pour chaque type de verre en fonction de la température et de la composition car le nombre de paramètres indéterminés dans cette formule est très grand, mais l'écart entre les deux énergies d'activation en dessous de 20% proviendrait très probablement du terme de migration E_m . En effet, le cation Na^+ étant plus gros que le cation Li^+ , il nécessiterait plus d'énergie pour déformer le réseau vitreux pour effectuer sa séquence de sauts le long des sites BO_4^- , qui sont assez éloignés à ces faibles concentrations en oxydes d'alcalin. Avec l'augmentation du nombre d'alcalins dans le verre, les distances entre les sites anioniques se raccourcissent, ce qui aurait pour effet d'atténuer la différence entre les deux énergies de migration et par conséquent l'énergie totale d'activation.

Au-dessus de 40% d'oxydes d'alcalin, la présence, en quantité importante des sites NBO (environ 0,5 NBO par unités BO_3 en moyenne à 40%) accroîtrait l'énergie coulombienne E_c (à cause de la forte interaction entre les NBO et les cations [4]) ce qui aurait pour effet de contrebalancer la diminution de l'énergie de migration et expliquer la tendance asymptotique de l'énergie d'activation (Fig. 4.28).

4.3.3 Relation entre la conduction électrique et la structure à l'état fondu

Sur la Fig. 4.29, nous avons superposé les données de conductivité en fonction de la composition des deux systèmes de borate à l'état solide et à l'état fondu aux températures 280 °C et 900 °C respectivement. On peut faire les constatations suivantes :

- Aux faibles teneurs en oxyde d'alcalin, l'écart de conductivité entre l'état solide et l'état fondu est considérable (environ 9 ordres de grandeurs pour la composition 10%mol) et cet écart se réduit au fur et à mesure que le nombre de porteurs de charge augmente. Il est inférieur à 3 ordres de grandeurs pour la composition 45%mol par exemple. En fait, la forte réduction de l'écart de conductivité entre les deux états (solide et fondu) s'explique surtout par la grande amplitude de variation de la conductivité à l'état solide en fonction de la composition, contrairement à l'état fondu où l'amplitude de variation reste très limitée.
- A l'état fondu, les courbes de conductivité du borate de lithium et du borate de sodium sont confondues dans la gamme de composition 5 à 25% et ensuite celle du lithium est supérieure à celle du sodium mais à peine d'un facteur 2 (contre un facteur 20 environ pour l'état solide).

Ces constatations nous amènent à dire qu'à basse température la conductivité dépend très fortement du nombre de sites anioniques BO_4^- ou NBO (ou de la dépolymérisation du réseau vitreux) alors que dans l'état fondu, la dépolymérisation du réseau n'influe que très faiblement sur la conductivité (pour le même nombre de porteurs de charges).

On peut voir sur les graphes de la Fig. 4.17 que plus la température augmente plus les courbes de conductivités se resserrent et tendent à converger vers la même valeur et ceci est valable pour les deux familles de verres. En fait, il s'agit là d'un phénomène très général pour les verres ioniques ; quelle que soit la nature des porteurs de charges ioniques et quelle que soit la composition, toutes les courbes de conductivité convergent vers la valeur pour laquelle $\log(\sigma \cdot T) \approx 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à très haute température [66, 120, 121]. Le modèle de Souquet [65], basé sur la théorie du volume libre et la migration de paires interstitielles, permet de retrouver cette valeur.

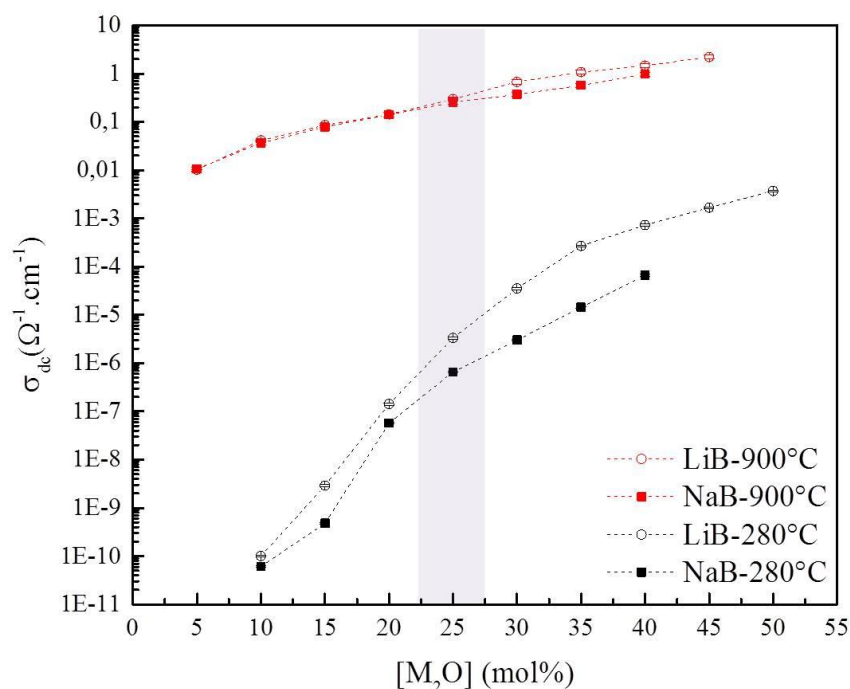


Fig. 4.29 – Evolution de σ_{dc} avec la teneur en oxyde d'alcalin des verres de borate de lithium et de borate de sodium à l'état solide (280 °C) et à l'état fondu (900 °C)

Afin de mieux voir les détails de l'évolution de la conductivité dans l'état fondu, nous avons retracé les courbes de σ_{dc} des deux familles de verres dans une échelle adaptée (Fig. 4.30). Nous pouvons alors voir que l'anomalie observée dans les verres au sodium à l'état solide dans la gamme de composition 10-20% a disparu (les deux courbes étant confondues dans cette gamme de composition), par contre le changement de régime observé à haute

teneur en oxyde d'alcalin (environ 32%) dans l'état solide persiste dans l'état fondu, et se produit à une teneur en oxyde d'alcalin légèrement plus faibles (25% environ) que celle de l'état solide (environ 32%).

Il faut garder à l'esprit que dans l'état fondu, la conductivité est dominée par la température et que la composition joue un rôle mineur sur cette dernière. Ainsi, le changement de régime constaté vers 25% est d'une ampleur très faible comparée à celle du changement de régime produit dans le solide vers 32% (Fig. 4.29).

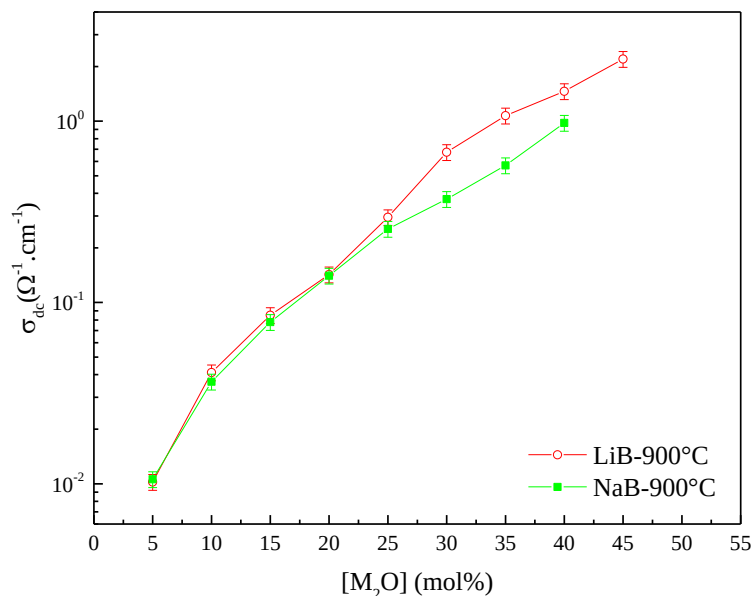


Fig. 4.30 - Evolution de σ_{ac} avec la teneur en oxyde d'alcalin des verres de borate de lithium et de borate de sodium à l'état fondu (900 °C)

Alors que les données structurales des verres binaires de borate dans l'état solide sont abondantes, elles sont plutôt rares dans l'état fondu, et quand elles existent dans cet état (fondu), elles sont plus qualitatives que quantitatives.

Wu et al. [122] ont montré que dans la fonte du 30NaB, les signaux de BO_3 et BO_4^- , bien distincts sur les spectres ^{11}B RMN MAS à température ambiante, commencent à se chevaucher à partir de $T_g + 50 \text{ K}$ ($T_g = 750 \text{ K}$). Ceci indique l'existence d'un échange entre ces deux entités. La vitesse d'échange augmente avec la température ce qui se traduit progressivement sur le spectre par une coalescence des signaux relatifs aux BO_3 et BO_4^- . Cette étude montre toute la difficulté d'estimer la proportion de BO_3 et de BO_4 à haute température par RMN.

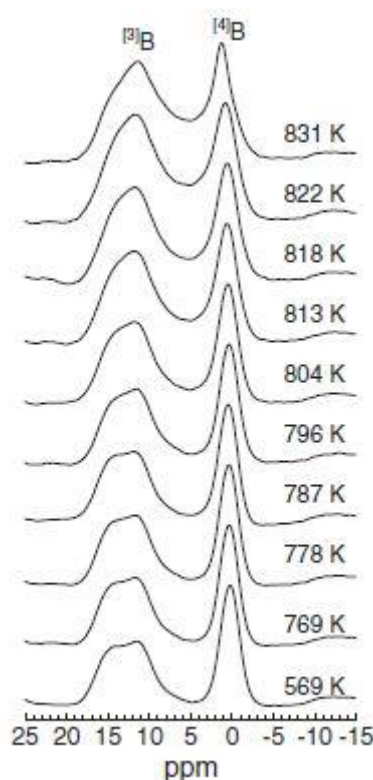


Fig. 4.31 – Spectres ^{11}B RMN MAS en haute température du 30NaB [122]

Une étude effectuée par Cormier et al. [40] en 2006 par spectroscopies Raman et IR sur les verres binaires 20LiB, 33LiB et 20NaB a montré que la coordinence du bore reste inchangée en dessous de la température de transition vitreuse T_g , par contre, au-dessus T_g , le réseau de borate change de façon significative et la fraction des entités BO_4^- diminue car une partie de ces unités tétraédriques BO_4^- se transforment en BO_3 quand la température augmente. Cette transformation s'accompagne de la création des oxygènes non-pontants NBO. Une étude plus récente (2009) effectuée par Raman sur une série de verres de borate de sodium [123, 124] indique que les différents groupements borates se transforment à l'état fondu et leur proportion dépend de la température et de la composition. Le système favorise la formation des NBO lorsque la température augmente.

Une étude quantitative réalisée par Yano et al. [125] à l'aide du Raman sur une série de verres de borate de sodium jusqu'à 30% molaire a montré que l'évolution de la fraction des unités BO_4^- en fonction de $[\text{Na}_2\text{O}]$ à 500 °C est identique à celle obtenue à température ambiante par RMN. Cependant, dans la gamme de température 900 - 1200 °C, cette fraction augmente jusqu'à 20% de Na_2O , puis diminue jusqu'à 25% environ pour augmenter à nouveau, légèrement, jusqu'à 30° d'oxyde de sodium (Fig. 4.32). Par ailleurs, il est important

de constater que la valeur du maximum de la fraction des BO_4^- diminue de façon importante dans l'état fondu. Ainsi, elle n'est que de 0,2 à 900 °C au lieu de 0,4 à température ambiante.

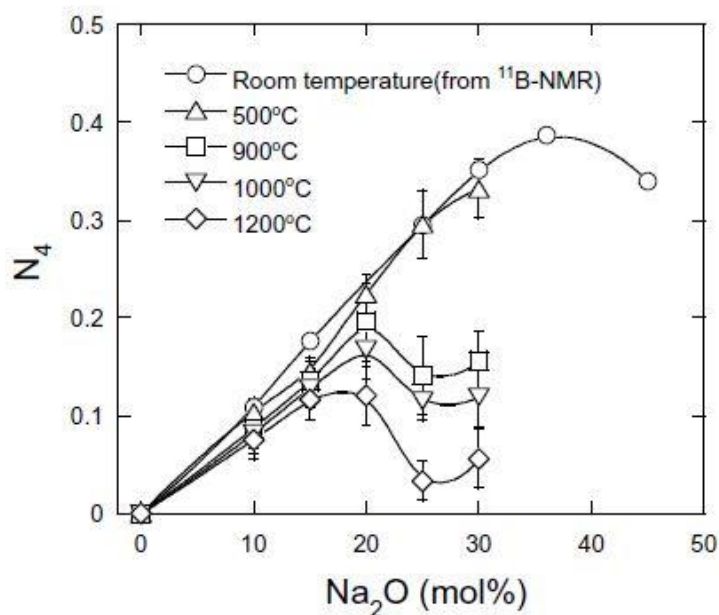


Fig. 4.32 – Evolutions de la fraction de BO_4^- (N_4) dans les fontes de borate de sodium à différentes températures [125]

Enfin, une étude récente (2013) réalisée par Ohkubo et al. [59] par simulation par Dynamique Moléculaire (DM) sur une série de verres de borate de lithium à la température de 977 °C a mis en évidence un maximum de la fraction des BO_4^- proche de celui de Yano et al. (environ 0,2). Cependant, la teneur en Li_2O à laquelle ce maximum a lieu est nettement plus importante (entre 30 et 40% Li_2O) que celle de Yano et al.

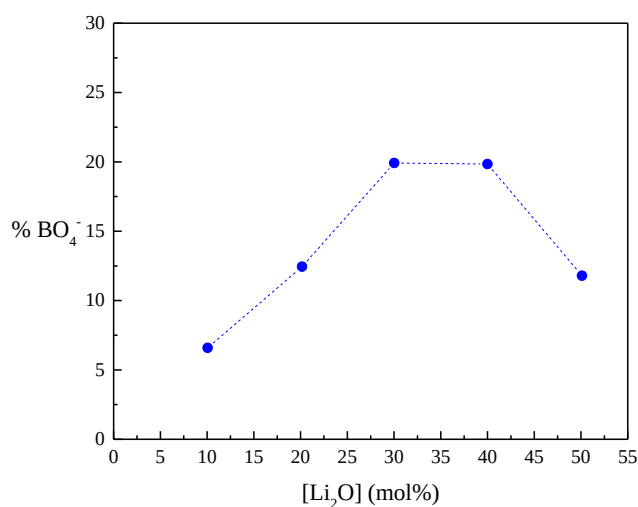


Fig. 4.33 – Evolution de la fraction de BO_4^- , obtenue par simulation par dynamique moléculaire, dans les fontes de borate de lithium à 977 °C [59]

Cette brève bibliographie nous montre que les différents auteurs s'accordent sur le fait que, pour une composition donnée, une partie des tétraèdres BO_4^- se transforment en BO_3 lorsque la température augmente dans l'état fondu. Afin de respecter la neutralité électrique du système, cette transformation doit s'accompagner de la création d'oxygènes non-pontants NBO sur les entités BO_3 . On en déduit que le réseau vitreux est globalement plus dépolymérisé dans l'état fondu que dans l'état solide pour une même composition. Cependant, les rares études quantitatives ne permettent pas dégager un consensus quant à l'évolution des différentes entités (BO_4^- , NBO) en fonction de la composition et de la température dans l'état fondu.

Dans l'état solide, nos résultats de conductivité ont mis en évidence un changement de régime vers 32% d'oxyde d'alcalin $[\text{M}_2\text{O}]$ pour les deux séries de verre (Fig. 4.24) alors que le changement de régime, de plus faible ampleur, constaté dans l'état fondu se produit à des teneurs plus basses en $[\text{M}_2\text{O}]$ (vers 25%). Nous avons superposé dans le graphe ci-dessous (Fig. 4.34) nos données de conductivité dans l'état fondu à 900 °C pour les deux séries de verres (Li et Na) en fonction de la teneur en oxyde d'alcalins $[\text{M}_2\text{O}]$ ainsi que la fraction des BO_4^- extraite de l'étude de Ohkubo et al. [59] par MD sur les verres au lithium à 977 °C et celle de Yano et al. [125] obtenue par Raman sur les verres au sodium à 900 °C.

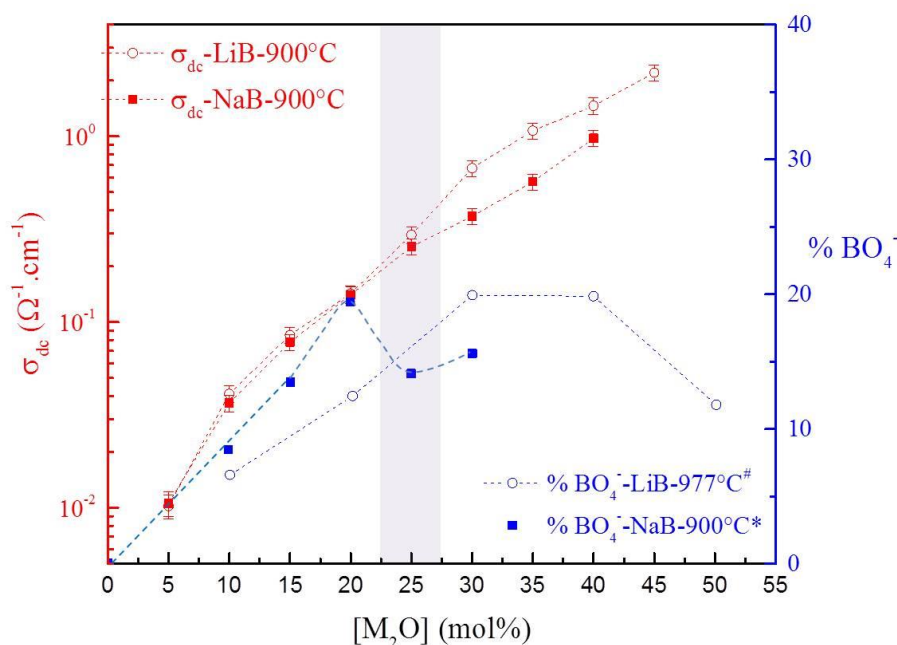


Fig. 4.34 – Evolution de σ_{dc} à l'état fondu (900 °C) et de la fraction de BO_4^- avec la teneur en oxyde d'alcalin des verres de borate de lithium et de borate de sodium. La fraction du BO_4^- est donné par ([#]) [59] et (^{*}) [125]

D'après la courbe de Yano et al. [125], la fraction des BO_4^- chute de façon significative entre 20 et 25% de Na_2O , ce qui induit une augmentation importante des NBO dans cet intervalle de composition. D'autre part, même-si la simulation par MD d'Ohkubo et al. [59] semble surestimer la teneur de Li_2O correspondant au maximum des BO_4^- (d'après tous les autres travaux cités ci-dessus), nous savons que l'apparition des NBO commence bien avant ce maximum (voir Fig. 4.25, dans l'état solide). Donc notre changement de régime vers 25% d'oxyde d'alcalin dans l'état fondu est certainement lié à la conversion BO_4^- en BO_3 (et l'augmentation concomitante des NBO). Signalons enfin qu'à ces hautes températures (et faibles viscosités), il n'est pas exclu que la conductivité électrique soit influencée par la migration des oxygènes chargés dans le réseau vitreux. En effet, certains auteurs ont montré par simulation que le coefficient de diffusion de l'oxygène devient significatif par rapport à celui du sodium dans des silicates d'alcalin à très hautes température [126].

4.4 Conclusion sur les résultats de conductivité électrique

Nous avons effectué une étude complète de conductivité électrique en fonction de la fréquence et de la température sur deux familles de verres de borate de lithium et de borate de sodium dans une large gamme de composition, aussi bien dans l'état solide que dans l'état fondu. Signalons que les données de conductivité dans l'état fondu sont rares, voire inexistantes dans la bibliographie. Par ailleurs, en se basant sur les données structurales obtenues par RMN, Raman et IR, nous avons avancé un certain nombre d'hypothèses pour expliquer le comportement électrique de ces verres :

1. En dessous de la température de transition vitreuse T_g , la conductivité statique suit une loi d'Arrhenius responsable d'un phénomène de transport thermiquement activé alors que dans l'état fondu, elle est bien décrite par la loi phénoménologique VFT caractéristique d'un phénomène coopératif dans lequel le mouvement du réseau vitreux facilite le saut des cations.
2. A l'état solide, la conductivité est assurée par saut des cations le long des unités tétraédriques BO_4^- jusqu'à une teneur voisine de 32% molaire en oxyde d'alcalin. Le ralentissement de la conductivité observé à partir de cette valeur est attribué à l'apparition puis l'augmentation progressive des oxygènes non-pontants (NBO) résultant de la transformation des unités BO_4^- en unité BO_3 . D'après certaines études bibliographiques, l'interaction entre un cation lié à un NBO est beaucoup plus forte que celle d'un cation compensant le tétraèdre BO_4^- . Par ailleurs, une anomalie observée sur les courbes de conductivité des verres au sodium dans la gamme de composition 10-20% de Na_2O a été

expliquée par la compaction du réseau vitreux suite à la création des entités tridimensionnelles BO_4^- , compaction qui freine la mobilité des cations Na^+ mais pas celle des cations Li^+ dû à la différence de taille entre les deux cation.

3. A l'état fondu, la conductivité augmente de façon considérable par rapport à celle de l'état solide, surtout aux basses teneurs en oxydes d'alcalin (environ 9 ordres de grandeur à 10% de M_2O). Dans cet état (fondu), la composition et la structure jouent un rôle mineur sur la mobilité des cations contrairement à la température. De ce fait, les courbes de conductivité de toutes les compositions tendent à converger vers la même valeur à très haute température. Il s'agit en fait d'un phénomène général à tous les verres ioniques, peu importe leur composition ou la nature des porteurs de charge qu'ils comportent.
4. Malgré sa faible ampleur, un changement de régime de conductivité a été observé dans l'état fondu vers une teneur de 25% en oxyde d'alcalin. En se basant sur les rares données structurales disponibles dans la bibliographie dans l'état fondu, nous l'avons attribué, comme dans l'état solide, à l'apparition des NBO dans cette gamme de composition, sans exclure toutefois une possible contribution de l'oxygène chargé à la conductivité à ces hautes températures.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail consistait à étudier la mobilité ionique dans les verres binaires de borate d'alcalin en relation avec leur structure aussi bien dans l'état solide que dans l'état fondu. L'utilisation conjointe de différentes techniques spectroscopiques (impédancemétrie complexe, RMN, IR et Raman) a permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et de proposer une interprétation, basée sur la structure à l'échelle locale, de l'évolution de la conductivité en fonction de la température et de la composition de ces verres.

Deux familles de verres binaires de borate d'alcalin $X\text{Li}_2\text{O}-(100-X)\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{YNa}_2\text{O}-(100-Y)\text{B}_2\text{O}_3$ ont été élaborées dans une large gamme de composition ($0 \leq X \leq 50$ et $0 \leq Y \leq 40$ où X, Y sont exprimés en % molaire) en utilisant la méthode classique fusion/trempe. Grâce à l'utilisation de deux dispositifs impédancemétriques, nous avons pu obtenir des valeurs précises de conductivité dans ces verres dans une gamme très étendue de température allant de l'état solide jusqu'à l'état fondu (température ambiante jusqu'à 1100 °C. Les données de conductivité dans l'état fondu ont été obtenues grâce à l'utilisation d'un dispositif original, basé sur la méthode dite 4-électrodes, développé au laboratoire. Il convient de signaler que, dans la bibliographie, ces données sont, soient parcellaires (quelques compositions, intervalle très réduit de température,...), soient inexistantes.

Le nombre important de compositions étudiées pour chaque famille de verres (X et Y varient par pas de 5% molaire) nous a permis de suivre finement l'évolution de la conductivité électrique dans ces verres et mettre en évidence certains changements de régime de conductivité aussi bien en dessous de la température de transition vitreuse T_g que dans l'état fondu. En dessous de T_g , nous avons interprété le comportement électrique de nos verres à la lumière des informations structurales que nous avons obtenues, à température ambiante, par RMN, IR ou Raman sur les mêmes échantillons. Dans l'état fondu, nous nous sommes appuyés sur les rares données structurales (pas toujours concordantes) trouvées dans la bibliographie afin de proposer une explication de l'évolution de la conductivité en fonction de la composition ainsi que le changement de régime, que nous avons observée pour la première fois, dans ces verres de borate à très haute température.

L'étude par spectroscopies RMN, IR et Raman à température ambiante nous a permis d'établir un bilan structural complet de l'évolution des groupements borates en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin M_2O ($\text{M} = \text{Li}$ ou $\text{M} = \text{Na}$) : l'oxyde de bore, B_2O_3 est composé d'anneaux boroxol reliés entre eux par des chaînes de BO_3 . Il n'est donc composé que d'atomes de bore en coordinence trois, notés R- BO_3 (ring) et NR- BO_3 (non-ring). L'ajout de l'oxyde d'alcalin M_2O entraîne une transformation progressive des unités BO_3 en unités

tétraédrique BO_4^- compensée, par un cation alcalin. La RMN permet de quantifier de façon très précise le rapport $\text{BO}_3/\text{BO}_4^-$. Elle a également montré que les NR- BO_3 sont les premiers à disparaître (ils ne sont plus détectés pour X, Y=15%). Toutefois, malgré la haute résolution des spectres ^{11}B MAS et MQ-MAS, il n'est pas possible de distinguer les nouveaux groupements formés, les différences de déplacement chimique étant trop faibles. Au contraire, le Raman et l'IR mettent clairement en évidence la disparition complète des anneaux boroxol pour X=30% pour Li et Y=25% pour Na et la formation de nouvelles unités incluant les BO_4^- : on observe entre 5 et 25% de M_2O la formation successive de pentaborates, de triborates et de tétraborates (groupements contenant 1 BO_4^-), puis entre 30 et 40%, ces groupements se transforment progressivement en diborates, (contenant 2 unités BO_4^-). Ces observations sont en accord avec l'augmentation progressive des unités BO_4^- vues par RMN jusqu'à 40%. Par ailleurs, le calcul du nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) par unités BO_3 , à partir des mesures de teneurs en BO_4^- par RMN ^{11}B nous a indiqué la présence de NBO dès 20% de M_2O . Ce résultat est confirmé par le déplacement du signal des BO_3 observé sur le spectre RMN MQ-MAS ^{11}B , mais aussi dans le cas du lithium par des changements notables sur le spectre ^7Li . Les spectroscopies vibrationnelles quant à elles, ne distinguent l'existence des NBO qu'à partir d'environ 40% à travers la formation de ring-type metaborate. A partir de cette concentration, la teneur en BO_4^- n'augmente plus, voire diminue.

Les études impédancemétriques ont montré que la conductivité des verres au lithium est supérieure à celle des verres au sodium dans toute la gamme des températures étudiées. Cette différence a été expliquée par la différence de taille entre les deux cations Li^+ et Na^+ . D'autre part, en dessous de la température de transition vitreuse T_g , la conductivité statique suit une loi d'Arrhenius responsable d'un phénomène de transport thermiquement activé alors que dans l'état fondu, elle est bien décrite par la loi phénoménologique VFT caractéristique d'un phénomène coopératif dans lequel le mouvement du réseau vitreux facilite le saut des cations.

A l'état solide, nous avons montré que, pour les deux familles de verres, la conductivité augmente avec la teneur en M_2O jusqu'à une composition voisine de 32%, puis s'infléchit à partir de cette valeur. En se basant sur les observations RMN, nous avons attribué ce ralentissement de conductivité à la formation des oxygènes non-pontants (NBO), l'interaction électrostatique entre un cation lié à un NBO étant plus forte que celle d'un cation compensant le tétraèdre BO_4^- . Ce changement de régime signe « l'anomalie de bore » observée sur d'autres propriétés physiques des verres de borate (T_g , CTE,...). Nous avons observé, une autre anomalie, de plus faible amplitude sur les courbes de conductivité des verres au sodium uniquement, dans la gamme de composition 10-20% de Na_2O , que nous avons expliquée par

la compaction du réseau vitreux suite à la création des entités tridimensionnelles BO_4^- , compaction qui freine la mobilité des cations Na^+ . Cet effet est moindre dans le cas de Li_2O du fait de la petite taille du cation Li^+ .

A l'état fondu, nous avons vu que la conductivité augmente de façon considérable par rapport à celle de l'état solide, surtout aux basses teneurs en oxydes d'alcalin (environ 9 ordres de grandeur à 900 °C pour $\text{M}_2\text{O} = 10\%$). Par ailleurs, les courbes de conductivité des deux familles de verres deviennent quasiment confondues (surtout pour $[\text{M}_2\text{O}] < 25\%$) à ces hautes températures. Dans cet état, la composition et la structure jouent un rôle mineur sur la conductivité car la mobilité des cations est dominée par la température. Nous avons observé également un changement de régime de conductivité, de plus faible amplitude, dans l'état fondu, vers une teneur de 25% de M_2O . En se basant sur les rares données structurales disponibles dans la bibliographie dans l'état fondu, nous l'avons attribué, comme dans l'état solide, à l'apparition des NBO dans cette gamme de composition. En d'autres termes, l'anomalie du bore se déplace vers les basses teneurs en oxydes d'alcalin dans l'état fondu et son amplitude s'en trouve très atténuée à cause de la température.

Ce travail a permis d'étudier l'évolution de la conductivité de deux familles de verre de borate (Li et Na) et de mettre en évidence certaines anomalies (pour la première fois dans l'état fondu) que nous avons tenté d'expliquer à l'aide de considérations structurales. Néanmoins, pour confirmer les hypothèses avancées, et compléter ce travail, il serait utile :

- de modéliser les spectres infrarouge (à l'aide des modèles de la fonction diélectrique) et Raman pour identifier les modes correspondant aux différents groupements borates et suivre leur évolution avec la composition,
- de réaliser des études spectroscopiques (RMN, IR et Raman) en température pour affiner notre connaissance de la structure aux alentours de T_g et dans l'état fondu et la corréler à l'étude de conductivité,
- d'élargir l'étude électrique et structurale à d'autres familles de verres de borate contenant des alcalins plus lourds (K, Cs, Rb) ou des alcalino-terreux pour étudier l'influence de la nature du cation migrateur,
- d'exploiter la dépendance fréquentielle de la conductivité complexe, qui peut donner des informations sur l'environnement ainsi que sur la dynamique du transport cationique.

Références

- [1] Zarzycki, J., Les verres et l'état vitreux, Paris, France 1982.
- [2] Zachariasen, W.H., The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 3841–3851.
- [3] Frechette, V.D., Kreidl, N.J., Borate glasses: structure, properties, applications, Plenum Press, 1978.
- [4] Wright, A.C., My borate life: An enigmatic journey. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2015, 6, 45–63.
- [5] Warren, B.E., Krutter, H., Morningstar, O., Fourier analysis of X-Ray patterns of vitreous SiO₂ and B₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1936, 19, 202–206.
- [6] Silver, A.H., Bray, P.J., Nuclear magnetic resonance absorption in glass. I. Nuclear quadrupole effects in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses. *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 984–990.
- [7] Krogh-Moe, J., The structure of vitreous and liquid boron oxide. *J. Non-Cryst. Solids* 1969, 1, 269–284.
- [8] Svanson, S.E., Johansson, R., The configuration of three-coordinated boron in vitreous and crystalline boron oxide. *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 635–646.
- [9] Jellison Jr, G.E., Panek, L.W., Bray, P.J., Jr, G.B.R., Determinations of structure and bonding in vitreous B₂O₃ by means of B10, B11, and O17 NMR. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 802–812.
- [10] Gravina, S.J., Bray, P.J., Nuclear quadrupole resonance of boron in borate glasses. *J. Magn. Reson.* 1969 1990, 89, 515–521.
- [11] Youngman, R.E., Zwanziger, J.W., Multiple boron sites in borate glass detected with dynamic angle spinning nuclear magnetic resonance. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 168, 293–297.
- [12] Tossell, J.A., Calculation of the structural and spectral properties of boroxol ring and non-ring B sites in B₂O₃ glass. *J. Non-Cryst. Solids* 1995, 183, 307–314.
- [13] Tossell, J.A., Calculation of B and O NMR parameters in molecular models for B₂O₃ and alkali borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1997, 215, 236–243.
- [14] Youngman, R.E., Haubrich, S.T., Zwanziger, J.W., Janicke, M.T., et al., Short-and intermediate-range structural ordering in glassy boron oxide. *Science* 1995, 269, 1416–1420.
- [15] Hwang, S.-J., Fernandez, C., Amoureux, J.P., Cho, J., et al., Quantitative study of the short range order in B₂O₃ and B₂S₃ by MAS and two-dimensional triple-quantum MAS ¹¹B NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1997, 8, 109–121.
- [16] Wang, S., Stebbins, J.F., Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning ¹⁷O NMR studies of Borate, Borosilicate, and Boroaluminate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82, 1519–1528.
- [17] Zwanziger, J.W., The NMR response of boroxol rings: a density functional theory study. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2005, 27, 5–9.
- [18] Ferlat, G., Cormier, L., Mauri, F., Balan, E., et al., Ab initio calculations on borate systems. *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glass Sci. AndTechnology Part B* 2006, 47, 441–444.
- [19] Ferlat, G., Charpentier, T., Seitsonen, A.P., Takada, A., et al., Boroxol rings in liquid and vitreous B₂O₃ from first principles. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 065504.
- [20] Bray, P.J., O'Keefe, J.G., Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses. *Phys. Chem. Glas.* 1963, 4, 37–46.

- [21] Krogh-Moe, J., Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. Chem. Glas.* 1965, 6, 46–54.
- [22] Konijnendijk, W.L., Stevels, J.M., The structure of borate glasses studied by Raman scattering. *J. Non-Cryst. Solids* 1975, 18, 307–331.
- [23] Bray, P.J., Feller, S.A., Jellison Jr., G.E., Yun, Y.H., B10 NMR studies of the structure of borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1980, 38–39, Part 1, 93–98.
- [24] Yun, Y.H., Bray, P.J., B11 nuclear magnetic resonance studies of Li₂O-B₂O₃ glasses of high Li₂O content. *J. Non-Cryst. Solids* 1981, 44, 227–237.
- [25] Feller, S.A., Dell, W.J., Bray, P.J., B-10 NMR-studies of lithium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 51, 21–30.
- [26] Bray, P.J., Structural models for borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1985, 75, 29–36.
- [27] Kamitsos, E.I., Karakassides, M.A., Chryssikos, G.D., Far-infrared spectra of binary alkali borate glasses. *Solid State Ion.* 1988, 28, 687–692.
- [28] Kamitsos, E.I., Patsis, A.P., Karakassides, M.A., Chryssikos, G.D., Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1990, 126, 52–67.
- [29] Kamitsos, E.I., Chryssikos, G.D., Patsis, A.P., Karakassides, M.A., Lithium conducting borate glasses - evidence for 2 broad distributions of cation-hosting environments. *J. Non-Cryst. Solids* 1991, 131, 1092–1095.
- [30] Kamitsos, E.I., Infrared reflectance studies of ionic conductive glasses - network structure and cation dynamics. *J. Phys. Iv* 1992, 2, 87–96.
- [31] Kamitsos, E.I., Chryssikos, G.D., Alkali sites in glass. *Solid State Ion.* 1998, 105, 75–85.
- [32] Massot, M., Julien, C., Balkanski, M., Investigation of the boron-oxygen network in borate glasses by infrared spectroscopy. *Infrared Phys.* 1989, 29, 775–779.
- [33] Kamitsos, E.I., Chryssikos, G.D., Karakassides, M.A., New insights into the structure of alkali borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1990, 123, 283–285.
- [34] Meera, B.N., Ramakrishna, J., Raman spectral studies of borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1993, 159, 1–21.
- [35] Dwivedi, B.P., Khanna, B.N., Cation dependence of Raman scattering in alkali borate glasses. *J. Phys. Chem. Solids* 1995, 56, 39–49.
- [36] Zhong, J.H., Bray, P.J., Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR. *J. Non-Cryst. Solids* 1989, 111, 67–76.
- [37] Stebbins, J.F., Zhao, P., Kroeker, S., Non-bridging oxygens in borate glasses: characterization by ¹¹B and ¹⁷O MAS and 3QMAS NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2000, 16, 9–19.
- [38] Kroeker, S., Neuhoﬀ, P.S., Stebbins, J.F., Enhanced resolution and quantitation from ‘ultrahigh’ field NMR spectroscopy of glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 293–295, 440–445.
- [39] Banerjee, J., Ongie, G., Harder, J., Edwards, T., et al., Structural studies of solution-made high alkali content borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2006, 352, 674–678.
- [40] Cormier, L., Meneses, D.D., Neuville, D.R., Echegut, P., In situ evolution of the structure of alkali borate glasses and melts by infrared reflectance and Raman spectroscopies. *Phys. Chem. Glas.-Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B* 2006, 47, 430–434.
- [41] Gruener, G., Propriétés de transport dans des aluminosilicates du système CaO-SiO₂-Al₂O₃ : du liquide au verre. Application à la stabilisation des déchets, thèse de doctorat, Université d’Orléans, 1999.
- [42] Jonscher, A.K., Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, London 1983.
- [43] Almond, D.P., Hunter, C.C., West, A.R., The extraction of ionic conductivities and hopping rates from a.c. conductivity data. *J. Mater. Sci.* 1984, 19, 3236–3248.
- [44] Anderson, O.L., Stuart, D.A., Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods. *J. Am. Ceram. Soc.* 1954, 37, 573–580.

- [45] Ravaine, D., Souquet, J.L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 1. Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses. *Phys. Chem. Glas.* 1977, 18, 27–31.
- [46] Ravaine, D., Souquet, J.L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 2. A statistical model for the variations of the chemical potential of the constituents in binary alkali oxide glasses. *Phys. Chem. Glas.* 1978, 19, 115.
- [47] Caillot, E., Duclot, M.J., Souquet, J.L., Levy, M., et al., A unified model for ionic transport in alkali disilicates below and above the glass transition. *Phys. Chem. Glas.* 1994, 35, 22.
- [48] Funke, K., Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.* 1993, 22, 111–195.
- [49] Ingram, M.D., Mackenzie, M.A., Müller, W., Torge, M., Cluster and pathways: a new approach to ion migration in glass. *Solid State Ion.* 1988, 28, 677–680.
- [50] Ingram, M.D., A new mechanism of ionic conduction in glass. *Mater. Chem. Phys.* 1989, 23, 51–61.
- [51] Goodman, C.H.L., The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model. *Phys. Chem. Glas.* 1985, 26, 1–10.
- [52] Han, Y.H., Kreidl, N.J., Day, D.E., Alkali diffusion and electrical conductivity in sodium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1979, 30, 241–252.
- [53] Brethous, J.-C., Levasseur, A., Bonnet, J.-P., Hagenmuller, P., Corrélatons entre la conductivité ionique et la concentration en ions alcalins dans les borates de lithium vitreux. *Solid State Ion.* 1982, 6, 97–101.
- [54] De Marchi, G., Mazzoldi, P., Miotello, A., Phenomenological aspects of electrical conductivity in binary and mixed alkali borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1990, 125, 302–307.
- [55] Eddrief, M., Dzwonkowski, P., Julien, C., Balkanski, M., The ac conductivity in B₂O₃-Li₂O films. *Solid State Ion.* 1991, 45, 77–82.
- [56] Imre, A.W., Berkemeier, F., Mehrer, H., Gao, Y., et al., Transition from a single-ion to a collective diffusion mechanism in alkali borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2008, 354, 328–332.
- [57] Matsuo, T., Shibasaki, M., Katsumata, T., Diffusion of Li ion in glassy Li₂O·B₂O₃ system. *Solid State Ion.* 2002, 154–155, 759–766.
- [58] Ohkubo, T., Gobet, M., Sarou-Kanian, V., Bessada, C., et al., Self-diffusion coefficient of lithium in molten xLi₂O–(1– x)B₂O₃ system using high-temperature PFG NMR. *Chem. Phys. Lett.* 2012, 530, 61–63.
- [59] Ohkubo, T., Tsuchida, E., Gobet, M., Sarou-Kanian, V., et al., First-principles molecular dynamics simulation and conductivity measurements of a molten xLi₂O–(1–x)B₂O₃ system. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 5668–5674.
- [60] Šantić, B., Moguš-Milanković, A., Day, D.E., The dc electrical conductivity of iron phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 296, 65–73.
- [61] Ribes, M., Taillades, G., Pradel, A., Non-Arrhenius conductivity in glassy and crystallized fast ion conductors: A manifestation of cationic disorder. *Solid State Ion.* 1998, 105, 159–165.
- [62] Belin, R., Zerouale, A., Pradel, A., Ribes, M., Ion dynamics in the argyrodite compound Ag₇GeSe₅I: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra. *Solid State Ion.* 2001, 143, 445–455.
- [63] Dong, Y.D., Gegan, G., Scott, M.G., Formation and stability of nickel-zirconium glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 1981, 43, 403–415.

- [64] Malki, M., Micoulaut, M., Chaimbault, F., Vaills, Y., Correlation between floppy to rigid transitions and non-arrhenius conductivity in glasses. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 145504.
- [65] Souquet, J.L., Duclot, M., Levy, M., Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy states. *Solid State Ion.* 1998, 105, 237–242.
- [66] Simonnet, C., Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes effet de l'incorporation de particules de RuO₂, thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2004.
- [67] Simonnet, C., Phalippou, J., Malki, M., Grandjean, A., Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state. *Rev. Sci. Instrum.* 2003, 74, 2805–2810.
- [68] Pommier, A., Propriétés électriques des magmas, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2009.
- [69] Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., et al., Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science* 2008, 322, 1363–1365.
- [70] Wu, Y.C., Koch, W.F., Absolute determination of electrolytic conductivity for primary standard KCl solutions from 0 to 50°C. *J. Solut. Chem.* 1991, 20, 391–401.
- [71] Larkin, P., Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 2011.
- [72] Eckes, M., Opacification de matériaux oxydes au passage solide-liquide : rôle de la structure et de la dynamique, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2012.
- [73] Bell, R.J., Introductory Fourier transform spectroscopy, Academic Press, 1972.
- [74] Brun, J.-F., Mesure et analyse de l'émittance spectrale d'oxydes diélectriques à haute température: une approche des phénomènes préfusionnels, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [75] Del Campo, L., De Sousa Meneses, D., Blin, A., Rousseau, B., et al., High-temperature radiative properties of an yttria-stabilized hafnia ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011, 94, 1859–1864.
- [76] Frydman, L., Harwood, J.S., Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5367–5368.
- [77] Amoureux, J.-P., Fernandez, C., Steuernagel, S., ZFiltering in MQMAS NMR. *J. Magn. Reson. A* 1996, 123, 116–118.
- [78] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., et al., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 2002, 40, 70–76.
- [79] Wright, A.C., Borate structures: crystalline and vitreous. *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B* 2010, 51, 1–39.
- [80] Kim, S.S., Sanders Jr., T.H., Calculation of subliquidus miscibility gaps in the Li₂O–B₂O₃–SiO₂ system. *Ceram. Int.* 2000, 26, 769–778.
- [81] Morey, G.W., Merwin, H.E., Phase equilibrium relationships in the binary system, sodium oxide-Boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 2248–2254.
- [82] Berkemeier, F., Voss, S., Imre, A.W., Mehrer, H., Molar volume, glass-transition temperature, and ionic conductivity of Na- and Rb-borate glasses in comparison with mixed Na-Rb borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 2005, 351, 3816–3825.
- [83] Kamitsos, E.I., Chrysikos, G.D., Borate glass structure by Raman and Infrared spectroscopies. *J. Mol. Struct.* 1991, 247, 1–16.
- [84] Lower, N.P., McRae, J.L., Feller, H.A., Betzen, A.R., et al., Physical properties of alkaline-earth and alkali borate glasses prepared over an extended range of compositions. *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 293, 669–675.

- [85] Mauro, J.C., Gupta, P.K., Loucks, R.J., Composition dependence of glass transition temperature and fragility. II. A topological model of alkali borate liquids. *J Chem Phys* 2009, *130*, 234503.
- [86] Martin, S.W., Angell, C.A., Glass-formation and transition-temperatures in sodium and lithium borate and aluminoborate melts up to 72 mol-percent alkali. *J. Non-Cryst. Solids* 1984, *66*, 429–442.
- [87] Biscoe, J., Warren, B.E., X-Ray diffraction study of soda-boric oxide glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 1938, *21*, 287–293.
- [88] Dwivedi, B.P., Rahman, M.H., Kumar, Y., Khanna, B.N., Raman scattering study of lithium borate glasses. *J. Phys. Chem. Solids* 1993, *54*, 621–628.
- [89] Ratai, E., Janssen, M., Eckert, H., Spatial distributions and chemical environments of cations in single- and mixed alkali borate glasses: Evidence from solid state NMR. *Solid State Ion.* 1998, *105*, 25–37.
- [90] Kroeker, S., Stebbins, J.F., Three-coordinated boron-11 chemical shifts in borates. *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 6239–6246.
- [91] Epping, J.D., Strojek, W., Eckert, H., Cation environments and spatial distribution in Na₂O-B₂O₃ glasses: New results from solid state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, *7*, 2384–2389.
- [92] Michaelis, V.K., Aguiar, P.M., Kroeker, S., Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance. *J. Non-Cryst. Solids* 2007, *353*, 2582–2590.
- [93] Hung, I., Howes, A.P., Parkinson, B.G., Anupöld, T., et al., Determination of the bond-angle distribution in vitreous B₂O₃ by ¹¹B double rotation (DOR) NMR spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 2009, *182*, 2402–2408.
- [94] Janssen, M., Eckert, H., ¹¹B{²³Na} Rotational echo double resonance NMR: a new approach for studying the spatial cation distribution in sodium borate glasses. *Solid State Ion.* 2000, *136–137*, 1007–1014.
- [95] Tagg, S.L., Youngman, R.E., Zwanziger, J.W., The structure of sodium tellurite glasses: sodium cation environments from sodium-23 NMR. *J. Phys. Chem.* 1995, *99*, 5111–5116.
- [96] Wright, A.C., Sinclair, R.N., Stone, C.E., Shaw, J.L., et al., A neutron diffraction study of sodium, rubidium and caesium borate glasses. *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B* 2014, *55*, 74–84.
- [97] Mozzi, R.L., Warren, B.E., The structure of vitreous boron oxide. *J. Appl. Crystallogr.* 1970, *3*, 251–257.
- [98] Osipova, L.M., Osipov, A.A., Bykov, V.N., Structure of B₂O₃ melt by Raman spectroscopy. *Electron. Sci. Inf. J. "Herald Dep. Earth Sci. RAS"* 2003, *1*, 21.
- [99] Cole, K.S., Cole, R.H., Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.* 1941, *9*, 341–351.
- [100] Macdonald, J.R., Kenan, W.R., Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems, Wiley, 1987.
- [101] Roling, B., Happe, A., Funke, K., Ingram, M.D., Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: New information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. *Phys. Rev. Lett.* 1997, *78*, 2160–2163.
- [102] Kincs, J., Martin, S.W., Non-arrhenius conductivity in glass: mobility and conductivity saturation effects. *Phys. Rev. Lett.* 1996, *76*, 70–73.
- [103] Ngai, K.L., Rzos, A.K., Parameterless explanation of the non-Arrhenius conductivity in glassy fast ionic conductors. *Phys. Rev. Lett.* 1996, *76*, 1296–1299.
- [104] Elliott, R.J., Perondi, L., Barrio, R.A., Ionic conduction in (1 - x)B₂O₃ + xLi₂O. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, *168*, 167–178.

- [105] Levasseur, A., Brethous, J.-C., Réau, J.-M., Hagenmuller, P., Etude comparée de la conductivité ionique du lithium dans les halogenoborates vitreux. *Mater. Res. Bull.* 1979, 14, 921–927.
- [106] Tärneberg, R., Mellander, B.-E., Ion transport in high temperature rotator phase solid electrolytes. *Solid State Ion.* 1997, 98, 175–183.
- [107] Ziólek, B., Electrical conductivity of molten mixtures: Na₂O-SiO₂-Cu₂O and CaO-SiO₄-Al₂O₃-B₂O₃-Cu₂O. *Pol. J. Chem.* 1996, 70, 1066–1076.
- [108] Pfeiffer, T., Viscosities and electrical conductivities of oxidic glass-forming melts. *Solid State Ion.* 1998, 105, 277–287.
- [109] Souquet, J.L., Lévy, M., Duclot, M., A single microscopic approach for ionic transport in glassy and polymer electrolytes. *Solid State Ion.* 1994, 70, 337–345.
- [110] Hasz, W.C., Moynihan, C.T., Transport properties of ZrF₄-based melts. *Mater. Sci. Forum* 1991, 67–68, 555–562.
- [111] Bottinga, Y., Richet, P., Sipp, A., Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *Am. Mineral.* 1995, 80, 305.
- [112] Cohen, M.H., Grest, G.S., Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Phys. Rev. B* 1979, 20, 1077–1098.
- [113] Fox, T.G., Flory, P.J., Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene. *J. Phys. Chem.* 1951, 55, 221–234.
- [114] Cohen, M.H., Turnbull, D., Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 1164–1169.
- [115] Doolittle, A.K., Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* 1951, 22, 1471–1475.
- [116] Stickel, F., Fischer, E.W., Richert, R., Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 2043–2055.
- [117] Gruener, G., Odier, P., De Sousa Meneses, D., Florian, P., et al., Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts. *Phys. Rev. B* 2001, 64, 024206.
- [118] Mazurin, O.V., Streltsina, M.V., Shvaiko-Shvaikovskaya, T.P., Handbook of Glass Data, Part B, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [119] Warren, B.E., The basic principles involved in the glassy state. *J. Appl. Phys.* 1942, 13, 602–610.
- [120] Malki, M., Echegut, P., Ionic conductivity in glasses and melts (up to 1950K): application to the CaO–SiO₂ system. *Int. J. Thermophys.* 2004, 25, 1495–1503.
- [121] Grandjean, A., Malki, M., Simonnet, C., Manara, D., et al., Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts. *Phys. Rev. B* 2007, 75, 054112.
- [122] Wu, J., Potuzak, M., Stebbins, J.F., High-temperature in situ ¹¹B NMR study of network dynamics in boron-containing glass-forming liquids. *J. Non-Cryst. Solids* 2011, 357, 3944–3951.
- [123] Osipov, A.A., Osipova, L.M., Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: I. Influence of temperature on the local structure of glasses and melts. *Glass Phys. Chem.* 2009, 35, 121–131.
- [124] Osipov, A.A., Osipova, L.M., Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: II. Superstructural units in melts. *Glass Phys. Chem.* 2009, 35, 132–140.
- [125] Yano, T., Kunimine, N., Shibata, S., Yamane, M., Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO₄ and BO₂O- units at high temperature. *J. Non-Cryst. Solids* 2003, 321, 147–156.

- [126] Horbach, J., Kob, W., Binder, K., Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: an investigation by molecular dynamics computer simulation. *Chem. Geol.* 2001, 174, 87–101.

Hua FAN

Conductivité ionique dans les verres et fontes de borate en relation avec leur structure

Différentes techniques spectroscopiques (impédancemétrie électrique, RMN, IR et Raman) ont été utilisées pour étudier la mobilité ionique de deux séries de verres binaires de borate d'alcalins ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) dans une large gamme de composition en relation avec la structure, aussi bien dans l'état solide que dans l'état fondu. Nous avons ainsi établi un bilan complet de l'évolution de la structure du réseau vitreux à température ambiante en fonction de la teneur en oxyde d'alcalin M_2O . Alors que B_2O_3 n'est formé que d'unités BO_3 , organisées en anneaux boroxol reliés par des chaînes, l'ajout d'alcalins entraîne l'apparition d'unités BO_4^- incorporées dans différents groupements borate. Parallèlement, les chaînes et les boroxols disparaissent progressivement. A partir de 20% en M_2O , les alcalins commencent à jouer un rôle de modificateurs de réseau vitreux en cassant des liaisons, entraînant la formation d'oxygènes non-pontants (NBO). Leur proportion augmente rapidement de telle sorte qu'à partir de 40% de M_2O , la teneur en BO_4^- rediminue.

L'association de deux dispositifs de mesure de l'impédance complexe a permis d'obtenir des valeurs fiables de la conductivité sur un intervalle de température très étendu allant du solide jusqu'à l'état fondu. En dessous de T_g , la conductivité statique suit une loi d'Arrhenius. Sa valeur augmente avec la teneur en M_2O , toutefois, deux changements de régime sont observés : le premier vers 32% de M_2O coïncide avec l'anomalie de bore et peut être relié à la formation d'un nombre important de NBO, le second, est observé dans la série Na vers 10-20% de Na_2O et serait provoqué par une compaction du réseau. En passant à l'état fondu, la conductivité augmente de façon considérable et suit une loi VFT. Nous avons observé que l'anomalie de bore persiste à l'état fondu, mais se déplace vers les basses teneurs en M_2O .

Mots clés : Verres, fondu, borate d'alcalin, conductivité ionique, RMN, IR, Raman

Ionic conductivity of borate glasses and melts in relationship with their structure

Different spectroscopic techniques (electrical impedancemetry, NMR, IR and Raman) have been used to study ionic mobility of two series of binary alkaline borate glasses ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) in a wide range of composition in relation to their structure, both in the solid and molten state. We have thus established a complete description of the structural evolution of the vitreous network at ambient temperature as a function of the alkaline oxide M_2O content. While B_2O_3 is only formed of BO_3 units, organized in boroxol rings linked by chains, the alkaline addition leads to the appearance of BO_4^- units incorporated in different borate groups. At the same time, chains and boroxols disappear gradually. From 20% M_2O , the alkalines start to play the role of vitreous network modifiers by breaking bonds, resulting in the formation of non-bridging oxygens (NBO). Their proportion increases rapidly so that, from 40% M_2O , the BO_4^- content decreases.

The association of two devices for measuring the complex impedance enabled us to obtain reliable values of the conductivity over a very extended temperature range from the solid to the molten state. Below T_g , the static conductivity follows Arrhenius law. Its value increases with the M_2O content, however, two changes are observed: the first towards 32% M_2O coincides with the so-called boron anomaly and can be related to the formation of a large number of NBO, the second, is observed in the Na series towards 10-20% Na_2O and is caused by network compaction. When passing to the molten state, the conductivity increases considerably and follows a VFT law. We observed that the boron anomaly persists in the molten state, but moves to lower M_2O contents.

Keywords : Glasses, Melts, Alkaline borate, Ionic conductivity, NMR, IR, Raman



**CNRS-Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
1D Avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans cedex 2**

