



HAL
open science

Etude des propriétés conductrices des phases $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ alpha et beta

Jean-Maurice Réau, J. Moali, M. Mayer, Guy Perez

► **To cite this version:**

Jean-Maurice Réau, J. Moali, M. Mayer, Guy Perez. Etude des propriétés conductrices des phases $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ alpha et beta. Revue de Chimie Minerale, 1976, 13 (5), pp.446-450. hal-00131576

HAL Id: hal-00131576

<https://hal.science/hal-00131576>

Submitted on 1 Jun 2007

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

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

Étude des propriétés conductrices des phases $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α et β

par

J. M. REAU (*), J. MOALI (*), M. MAYER (**)
et G. PEREZ (**)

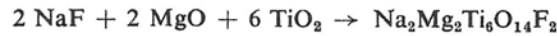
RÉSUMÉ. — La conductivité des ions sodium au sein des variétés α et β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ a été étudiée par la méthode des impédances complexes. La phase α comporte des performances électriques très supérieures à celle de la phase β (conductivité ionique plus élevée à même température, énergie d'activation plus faible). Les structures des deux phases permettent d'expliquer la différence des comportements électriques.

SUMMARY. — The transport of sodium ions in the α and β varieties of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ has been investigated by measurements of complex impedance. The α -phase has more favourable properties (higher ionic conductivity at same temperature and lower activation energy) than the β -phase. These differences are explained in terms of the structures of both phases.

Nous avons mis en évidence dans un travail antérieur [1, 2] une série de composés inédits de formule générale $\text{Na}_2\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ et Cu) qui cristallisaient sous deux formes allotropiques α et β . Leurs propriétés structurales ont été déterminées. Les variétés basse température α sont isotypes de la solution solide $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,75 \leq x \leq 0,90$) de Mumme et Reid [3], les variétés haute température β du bronze Na_xTiO_2 ($x \simeq 0,20$) [4]. Le trait essentiel de ces deux structures est la présence de tunnels dans la direction (010), occupés par les ions Na^+ . Il était donc raisonnable d'envisager pour ces matériaux la possibilité d'une conductivité ionique due au déplacement des ions Na^+ au sein des tunnels. Nous avons

entrepris l'étude des propriétés de transport des deux variétés relatives au magnésium, qui sont des isolants électroniques : $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α et β .

La variété haute température β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ est obtenue par synthèse directe à $1\ 100^\circ\text{C}$ d'un mélange de fluorure NaF et d'oxydes MgO et TiO_2 suivant les proportions :



La variété basse température α s'obtient par recuit prolongé à 950°C de la variété haute température, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ qui est réversible se situant à une température voisine de $1\ 000^\circ\text{C}$.

Nous avons montré lors d'études antérieures [5 à 8] que le tracé du diagramme d'impédance complexe était une méthode de choix pour l'étude des propriétés électriques des électrolytes solides. Elle permet en effet de séparer dans l'interprétation des mesures le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes et de déterminer avec précision la résistance ohmique des matériaux considérés.

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées de compacité voisine de 85 %. Des électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide, les mesures sont effectuées en courant alternatif entre 20 Hz et 200 kHz à des températures comprises entre 200 et 500°C .

Nous avons représenté dans le plan complexe l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes. Chaque courbe de réponse du système étudié est constituée, pour une température donnée, de deux arcs de cercle distincts que l'on peut attribuer respectivement à l'électrolyte et aux électrodes. Les figures 1 et 2 donnent à titre d'exemple un certain nombre d'isothermes relatifs aux phases α et β .

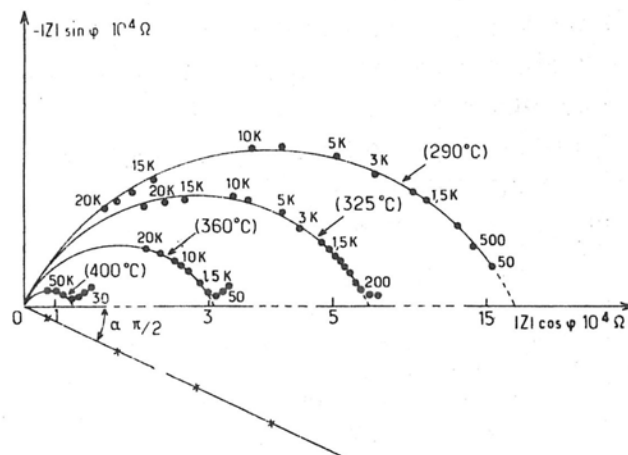


Fig. 1. — Diagramme d'impédance complexe de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α à différentes températures.

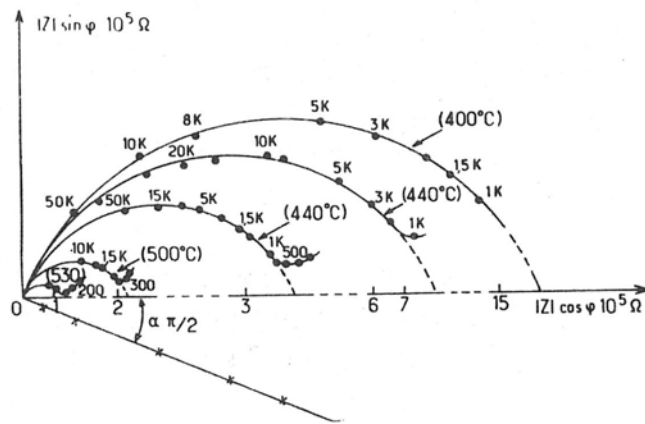


Fig. 2. — Diagramme d'impédance complexe de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2 \beta$ à différentes températures.

La figure 3 donne la variation de la conductivité électrique des variétés α et β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ en fonction de l'inverse de la température. Dans le domaine de température considéré σ est de la forme $Ae^{-\Delta E/kT}$ avec les énergies d'activation $\Delta E = 0,83 \text{ eV}$ pour la variété α et $1,04 \text{ eV}$ pour la variété β .

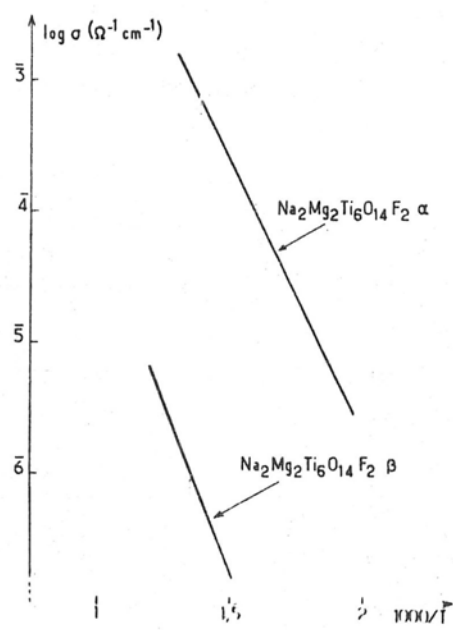


Fig. 3. — Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour les variétés α et β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$.

Pour une même température les performances électriques de la phase α sont nettement supérieures à celles de β dont la conductivité est faible : à 400° C par exemple la variété α présente une conductivité mille fois supérieure à celle de la variété β ($\sigma_{\alpha}(400^{\circ}\text{C}) \simeq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{\beta}(400^{\circ}\text{C}) \simeq 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). La comparaison des énergies d'activation montre que la mobilité des ions Na^+ dans $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α est beaucoup plus grande.

La différence observée entre les propriétés électriques des deux phases s'explique par leur structure (données cristallographiques : tableau I). Le passage de la variété α à la variété β s'accompagne d'une contraction importante de la maille élémentaire.

TABLEAU I

Données cristallographiques relatives aux variétés α et β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$.

$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2\alpha$	$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2\beta$
$a = 9,210 \text{ \AA}$	$a = 12,171 \text{ \AA}$
$b = 2,962 \text{ \AA}$	$b = 3,799 \text{ \AA}$
$c = 11,285 \text{ \AA}$	$c = 6,441 \text{ \AA}$
$V = 307,86 \text{ \AA}^3$	$\beta = 106^{\circ}90$
	$V = 284,95 \text{ \AA}^3$

Les figures 4 et 5 donnent les projections suivant (010) des structures de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α et β . A partir des positions atomiques nous avons

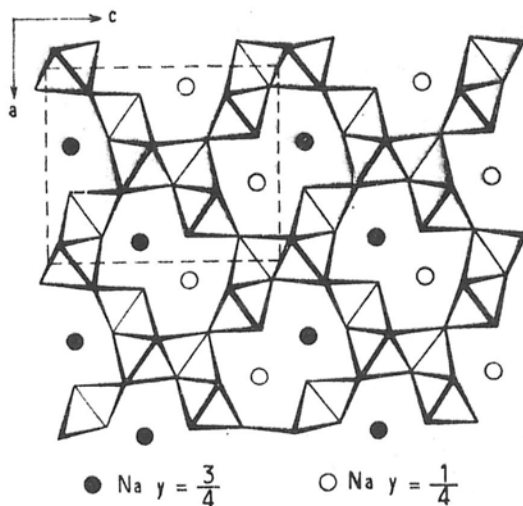


Fig. 4. — Projection idéalisée de la structure de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ α .

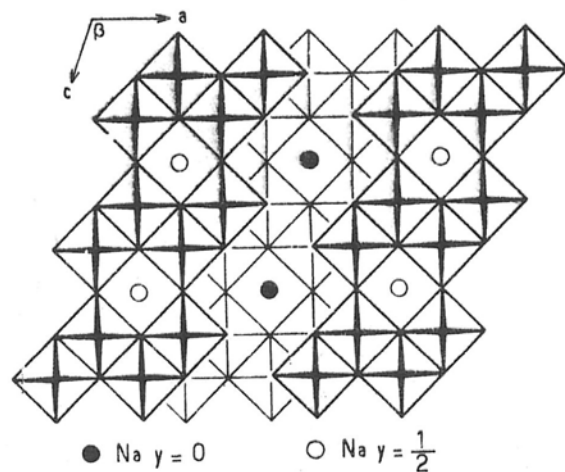


Fig. 5. — Projection idéalisée de la structure de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ β .

calculé l'aire de la section de tunnel que doit traverser l'ion Na^+ pour changer de site dans les deux réseaux. Cette section pour α ($S \simeq 4 \text{ \AA}^2$) est suffisamment grande pour ne pas entraver le mouvement des ions Na^+ le long du tunnel. En revanche elle est beaucoup plus étroite pour β et une agitation thermique très importante est nécessaire pour assurer le déplacement des ions Na^+ . De plus le taux d'occupation des atomes de sodium dans $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2 \alpha$ est de 50 %. Dans $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2 \beta$ il est voisin de la saturation. Ces remarques expliquent les différences d'énergie d'activation et de conductivité observées.

La comparaison des structures des variétés α et β de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}\text{F}_2$ a donc permis d'élucider les différences de propriétés de transport [10].

Nous remercions la D. R. M. E. pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. GICQUEL-MAYER, M. MAYER, G. PEREZ et R. BOUAZIZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 277, 1973, p. 275.
- [2] M. MAYER et G. PEREZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 278, 1974, p. 343.
- [3] W. G. MUMME et A. F. REID, *Acta Cryst.*, (B) t. 24, 1968, p. 625.
- [4] S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 15, 1962, p. 201.
- [5] J. M. REAU, J. CLAVERIE, G. CAMPET, Ch. DEPORTES, D. RAVAINÉ, J. L. SOUQUET et A. HAMMOU, *C. R. Acad. Sc.*, t. 280, 1975, p. 325.
- [6] J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER et A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.*, t. 17, 1976, p. 123.
- [7] C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, t. 11, 1976, p. 167.
- [8] C. DELMAS, C. FOUASSIER, J. M. REAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, en cours de parution.
- [9] J. F. BAUERLE, *J. Chem. Phys. Solids*, t. 30, 1969, p. 2657.