



Conductivité ionique et applications de fluorures de structure fluorine

Claude Lucat, A. Rhandour, Jean-Maurice Réau, Josik Portier, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Claude Lucat, A. Rhandour, Jean-Maurice Réau, Josik Portier, Paul Hagenmuller. Conductivité ionique et applications de fluorures de structure fluorine. Annales de Chimie, 1978, 3, pp.279-285. <hal-00133815>

HAL Id: hal-00133815

<https://hal.science/hal-00133815v1>

Submitted on 31 Aug 2022

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.



HAL Authorization

CONDUCTIVITE IONIQUE ET APPLICATIONS DE FLUORURES DE STRUCTURE FLUORINE

C. LUCAT, A. RHANDOUR, J.M. REAU, J. PORTIER, P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de BORDEAUX I,
351, Cours de la Libération, F 33405 Talence Cedex

Summary : Ionic conductivity and applications of fluorite-structure fluorides. - The authors have studied the $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,38$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,50$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 < x \leq 0,25$), MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) and PbSnF_4 phases, which are outstanding conductors of the F^- ions. They give some precisions about the influence of various structural criteria on the electric properties of these materials.

Résumé : Les auteurs ont étudié les phases $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,38$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,50$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 < x \leq 0,25$), MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) et PbSnF_4 , qui sont d'excellents conducteurs de l'ion F^- . Ils précisent l'influence de divers critères structuraux sur les propriétés électriques de ces matériaux.

1. INTRODUCTION

L'étude de la conductivité de l'ion F^- au sein d'un certain nombre de fluorures a permis de mettre en évidence plusieurs critères responsables d'une mobilité élevée (1) :

- faible entropie de fusion,
- création de lacunes dans le sous-réseau anionique par non-stoechiométrie,
- forte polarisabilité des cations,
- présence de cations possédant des degrés d'oxydation différents.

Cet article concernera plus spécialement les propriétés de transport des fluorures de structure CaF_2 . Le réseau fluorine comporte en effet une lacune centrale propice à la diffusion de l'ion F^- . Il est susceptible d'autre part, par un choix opportun des cations, de répondre aux critères ci-dessus. Nous

commenterons plus spécialement ici les études relatives à quelques composés fluorés qui ont fait l'objet de travaux récents en collaboration avec d'autres chercheurs mentionnés en références : les solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{2+x}$ (2), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{2+x}$ (3), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (4) ainsi que les phases MBiF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) (5) et PbSnF_4 (6).

2. PREPARATION ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les fluorures de départ MF ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) et MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Sn}$) sont des produits ultra-purs (Alfa products). Les fluorures trivalents MF_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Bi}$) et tétravalent ThF_4 ont été préparés au laboratoire à partir des oxydes correspondants par action d'un gaz fluorant (7). Les divers matériaux étudiés ont été préparés en tube scellé d'or. Les échantillons se présentent sous forme de pastilles cylindriques qui sont ensuite frittées en tubes scellés d'or ou de platine à une température légèrement inférieure à la température de fusion ou de décomposition du matériau.

Des électrodes d'or sont alors déposées par évaporation sous vide. Les mesures de conductivité ionique sont effectuées par la méthode des impédances complexes à des fréquences comprises entre 20 Hz et 200 kHz (8). Dans le domaine de température étudié la conductivité est de la forme :

$\sigma = nq u_0 \exp(-\Delta E/kT)$ où n est le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $u = u_0 \exp(-\Delta E/kT)$, ΔE l'énergie d'activation relative à la mobilité.

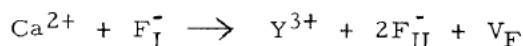
3. CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURALES

3.1. Solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$

La structure des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,50$) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 < x \leq 0,25$) dérive de celle de la fluorine.

La variation du logarithme de la conductivité en fonction de la composition pour ces solutions solides est donnée sur la figure 1 (3,4). Un maximum de conductivité est mis en évidence pour les solutions solides du bismuth et du thorium pour $x = 0,25$ et $x = 0,125$ respectivement, c'est-à-dire pour un même nombre de fluors supplémentaires introduits dans la matrice de type fluorine de $\text{PbF}_2\beta$.

Une étude par diffraction de neutrons de Cheetham et al. (9,10) sur les solutions solides homologues $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0,38$) avait montré antérieurement que le remplacement de l'ion Ca^{2+} par Y^{3+} correspondait au modèle de substitution suivant :



avec F_I : fluor en position normale du sous-réseau fluor de CaF_2 ,

F_{II} : fluor en position interstitielle,

V_F : lacune en position normale du sous-réseau fluor de CaF_2 .

Le taux de lacunes observé était maximal pour $x = 0,25$. Ce résultat a pu être rapproché du maximum de conductivité et du minimum d'énergie d'activation obtenus pour cette composition (2). Ces résultats peuvent être étendus aux phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ qui comportent également un maximum de

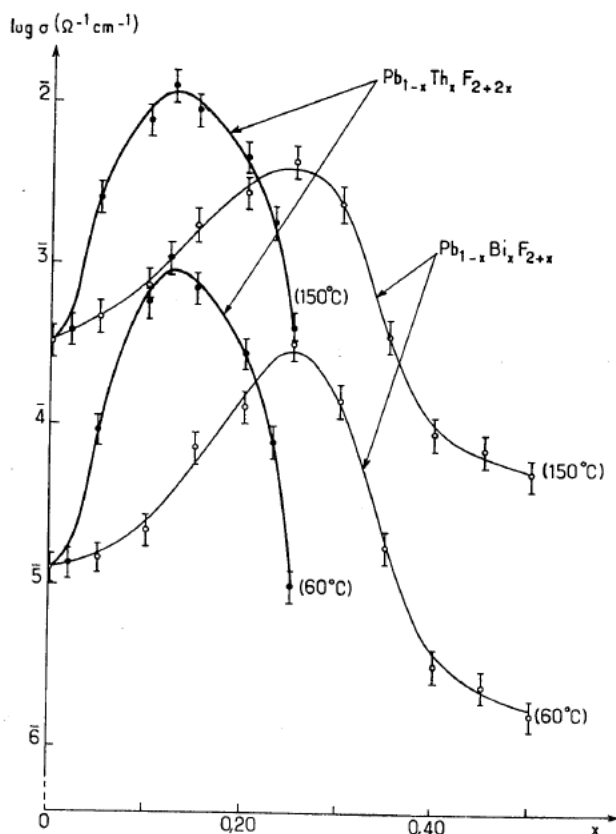
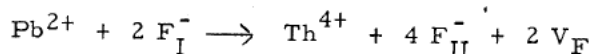


FIG. 1 - Isothermes de variation de la conductivité de $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,50$) et de $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

conductivité pour $x = 0,25$.

Le maximum de conductivité observé pour $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ correspond à un même taux d'ions fluor supplémentaires, donc à un taux de substitution $x = 0,125$ deux fois plus faible. Si l'évolution structurale était analogue, le remplacement de Pb^{2+} par Th^{4+} répondrait donc au modèle de substitution :



Une étude par diffraction de neutrons des phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ permettra de vérifier ces hypothèses.

3.2. Composés de type MBiF_4 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$)

La structure des phases KBiF_4 et RbBiF_4 est de type fluorine. En revanche TlBiF_4 comporte deux variétés allotropiques : la variété de basse température α est caractérisée par un spectre de diffraction X voisin de celui de PbF_2^α et la variété β est de type fluorine. La transition réversible $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se situe à $310 \pm 10^\circ\text{C}$.

Les variations de la conductivité des phases MBiF_4 en fonction de la température sont comparées sur la figure 2 à celles de $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ et de $\text{Pb}_{0,875}\text{Th}_{0,125}\text{F}_{2,25}$ (5). Les performances sont voisines.

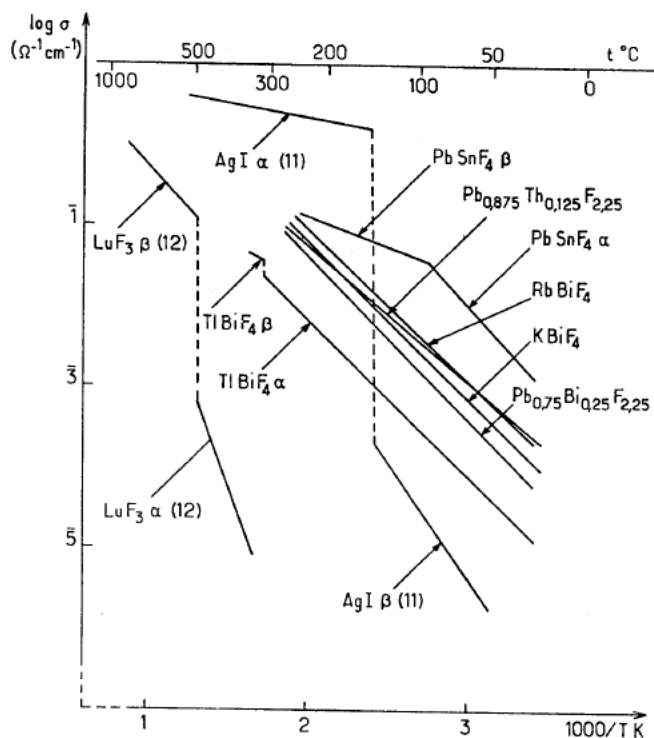


FIG. 2 - Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour KBiF_4 , RbBiF_4 , TlBiF_4 α et β , PbSnF_4 α et β , $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$, $\text{Pb}_{0,875}\text{Th}_{0,125}\text{F}_{2,25}$, AgI α et β , LuF_3 α et β .

A 310°C , le composé TlBiF_4 comporte une discontinuité. Au point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$, il y a donc à la fois réarrangement structural et transition électrique. Un comportement analogue a déjà été observé par exemple pour AgI (11) et LuF_3 (12) (figure 2). Il peut correspondre soit à un accroissement d'entropie soit à l'apparition d'une phase plus "ouverte" au sens cristallographique du terme. L'une et l'autre hypothèses sont favorables à un accroissement de mobilité. C'est la seconde qui semble ici la plus vraisemblable (13).

3.3. Le fluorure double de plomb et d'étain PbSnF_4^*

Trois variétés allotropiques de PbSnF_4 ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle et par diffraction X sur poudre. Les

* Ce travail a été effectué en collaboration avec L. Cot, S. Vilminot et G. Perez du laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'E.N.S.C.M. de Montpellier.

transformations $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sont réversibles et se situent respectivement vers 30 et 355°C. La variété haute température γ est isotype de la fluorine. Les structures des variétés β et α , dont les spectres de poudre peuvent être indexés sur la base de mailles respectivement quadratique et orthorhombique, dérivent également du type fluorine.

Nous avons reporté sur la figure 2 la variation de la conductivité en fonction de la température (6). Un changement de pente est observé à $t \simeq 90^\circ\text{C}$, température voisine de celle de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$. A cette température il y a donc comme pour TlBiF_4 , à la fois transition électrique et réarrangement structural. Mais à la différence de AgI (11), de LuF_3 (12) et de TlBiF_4 , PbSnF_4 ne comporte pas de discontinuité de conductivité au point de transformation. Cette remarque semble confirmer que les structures de $\text{PbSnF}_4 \alpha$ et de $\text{PbSnF}_4 \beta$ sont très voisines. Comme les fluorures précédents, PbSnF_4 possède des performances électriques élevées. La phase $\text{PbSnF}_4 \beta$ est actuellement le meilleur conducteur anionique connu.

Le tableau I donne les conductivités à 20°C et à 150°C , ainsi que les énergies d'activation correspondantes.

TABLEAU I - Conductivités à 20°C et 150°C et énergies d'activation de $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$, $\text{Pb}_{0,875}\text{Th}_{0,125}\text{F}_{2,25}$, KBiF_4 , RbBiF_4 , $\text{TlBiF}_4 \alpha$, $\text{PbSnF}_4 \alpha$ et β .

	$\sigma_{20^\circ\text{C}}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_{150^\circ\text{C}}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	ΔE (eV)
$\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$	$\simeq 6.10^{-5}$	$\simeq 8.10^{-3}$	0,39
$\text{Pb}_{0,875}\text{Th}_{0,125}\text{F}_{2,25}$	$\simeq 2.10^{-4}$	$\simeq 2,5.10^{-2}$	0,32
KBiF_4	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 2.10^{-2}$	0,38
RbBiF_4	$\simeq 2.10^{-4}$	$\simeq 3.10^{-2}$	0,37
TlBiF_4	$\simeq 10^{-5}$	$\simeq 10^{-3}$	0,38
PbSnF_4	$\simeq 10^{-3}$		0,42
PbSnF_4		$\simeq 8.10^{-2}$	0,14

4. APPLICATIONS

Les électrolytes fluorés sont d'un grand intérêt sur le plan des applications et ont fait l'objet de dépôts de brevets d'invention (14, 15, 16). Ils peuvent être utilisés à l'état de céramique ou de couche mince, dans des cellules galvaniques, comme électrodes spécifiques de l'ion fluor ou comme détecteurs de gaz (1, 17 - 19). Un accumulateur $\text{Au} | \text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25} | \text{Au}$ a été réalisé : sa tension est de 1,25 V.

La figure 3 donne la réponse de la chaîne galvanique $\text{Bi} | \text{PbF}_2\beta | \text{Bi}$ en couches minces en fonction de la pression partielle d'oxygène. Ce mode de détection sensible et bon marché est une méthode originale pour la détection des gaz (20).

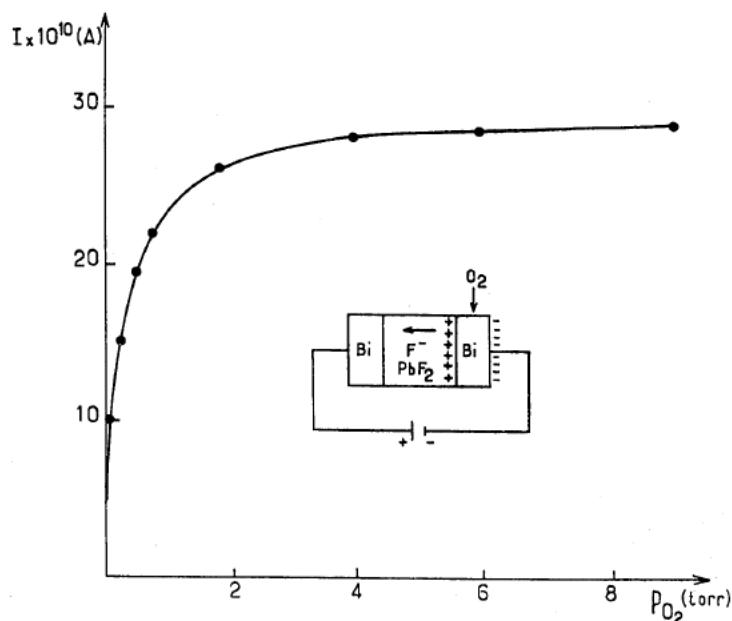


FIG. 3 - Courbe de réponse de la cellule galvanique $\text{Bi} | \text{PbF}_2\beta | \text{Bi}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Des générateurs électrochimiques en couches minces à base de $\text{PbF}_2\beta$ ont été réalisés. De telles cellules rechargeables peuvent être utilisées comme source d'énergie dans le domaine de la microélectronique (21).

5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) REAU J.M. et PORTIER J., Solid Electrolytes, Fluorine ion conductors, Chap. 19 (édité par P. HAGENMULLER et W. van GOOL), Academic Press, New-York, 1978.
- (2) REAU J.M., LUCAT C., CAMPET G., PORTIER J. et HAMMOU A., J. Solid State Chem., 1976, **17**, 123.
- (3) LUCAT C., CAMPET G., CLAVERIE J., PORTIER J., REAU J.M. and HAGENMULLER P., Mat. Res. Bull., 1976, **11**, 167.
- (4) REAU J.M., RHANDOUR A., LUCAT C., PORTIER J. et HAGENMULLER P., Mat. Res. Bull., à paraître.
- (5) LUCAT C., SORBE Ph., PORTIER J., HAGENMULLER P. et GRANNEC J., Mat. Res. Bull., 1977, **12**, 145.
- (6) REAU J.M., LUCAT C., PORTIER J. et HAGENMULLER P., COT L. et VILMINOT S., Mat. Res. Bull., à paraître.
- (7) GRANNEC J., LOZANO L., PORTIER J. et HAGENMULLER P., Z. anorg. allg. Chem., 1971, **385**, 26.
- (8) BAUERLE J.F., J. Phys. Chem., 1969, **30**, 2657.

- (9) CHEETHAM A.K., FENDER B.E.F., STEELE D., TAYLOR R.I. and WILLIS B.T.M., Solid State Commun., 1970, 8, 171.
- (10) CHEETHAM A.K., FENDER B.E.F. et COOPER M.J., J. Phys.Chem. Solid State Phys., 1971, 4, 3107.
- (11) KVIST A. et JOSEFSON A., Z. Naturforschung, 1968, 23 A, 625.
- (12) O'KEEFFE, Science, 1973, 180, 1276.
- (13) POUCHARD M. et HAGENMULLER P., Solid Electrolytes as a material problem, chap. 12, (édité par P. HAGENMULLER et W. van GOOL), Academic Press, New-York, 1978.
- (14) REAU J.M., LUCAT C., CAMPET G., CLAVERIE J., GRANNEC J., PORTIER J. et HAGENMULLER P., brevet ANVAR n° 75 332 44.
- (15) DANTO Y., PISTRE J., SMUTEK P., SALARDENNE J., LUCAT C., REAU J.M., PORTIER J. et HAGENMULLER P., brevet ANVAR n° 77 28113.
- (16) SALARDENNE J., POUJADE G., DANTO Y. et PISTRE J., LUCAT C. et LOZANO, brevet ANVAR 1978.
- (17) FRANT M.S. and ROSS J.W., Science, 1966, 154, 1553.
- (18) LAROY B.C., LILLY A.C. and TILLER C.O., J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 12-1668.
- (19) KENNEDY J.H. and HUNTER J.C., J. Electrochem. Soc., 1976, 123, 10.
- (20) Contrats D.G.R.S.T. Comité Chimie Analytique, divisions d'aides n° 75.7.0502 et 75.7.0503.
- (21) POUJADE G., Mémoire d'Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, Bordeaux, 1978.

Remerciements : Nous tenons à remercier la D.R.E.T. pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée dans la recherche de nouveaux conducteurs ioniques ainsi que la D.G.R.S.T. pour le support financier qui nous a permis d'aborder le domaine d'applications de nos matériaux.