

## ETUDE DE LA CONDUCTION IONIQUE D'APATITES

CONTENANT L'ION  $(\text{ReO}_5)^{3-}$  :  $\text{Ba}_5(\text{ReO}_5)_3\text{X}$  (X=F, Cl, Br)

Jean-Pierre BESSE, Gilbert BAUD et Raymond CHEVALIER

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux  
Université de Clermont-Fd II, B.P. 45, 63170 AUBIERE, France

The anionic conductivity of new halogenoapatites  $\text{Ba}_5(\text{ReO}_5)_3\text{X}$  (X = F, Cl, Br) has been measured in the temperature range from 300°C to 700°C. The results are in good agreement with the coordination number and the size of mobile species.

Lors de travaux récents (1 à 3) nous avons mis en évidence une nouvelle série d'apatites halogénées de formule  $\text{Ba}_5(\text{ReO}_5)_3\text{X}$  (X = F, Cl, Br, I). La structure de ces composés, groupe d'espace  $\text{P6}_3\text{cm}$ , est proche de celle des apatites classiques (4 à 11). Elle peut être caractérisée par :

- l'existence de pyramides à base carrée  $\text{ReO}_5$  sensiblement régulières,
- la présence de deux types d'atomes de baryum :

Ba(1) dont le polyèdre de coordination est un prisme à bases triangulaires tricapé ;

Ba(2) dont la distribution par l'axe sénaire  $6_3$ , forme autour de l'atome d'halogène des octaèdres  $\text{XBa}_6$ .

La charpente du réseau est constituée par des chaînes dirigées suivant  $\vec{Oz}$  formées par les polyèdres de coordination des atomes de baryum Ba(1), associés deux à deux par leurs bases triangulaires. L'enchaînement des octaèdres  $\text{XBa}_6$  accolés par des faces forme, comme dans les apatites classiques, des tunnels parallèles à l'axe  $\vec{c}$ .

Les entités pyramidales  $\text{ReO}_5^{3-}$  beaucoup plus volumineuses que les groupements tétraédriques  $\text{PO}_4^{3-}$  entraînent un accroissement sensible des paramètres de

maille (tableau 1).

Tableau 1

| Composés | $Ba_5(ReO_5)_3F$ | $Ba_5(ReO_5)_3Cl$ | $Ba_5(ReO_5)_3Br$ | $Ba_5(ReO_5)_3I$ |
|----------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| a (Å)    | 10,830           | 10,935            | 10,965            | 11,073           |
| c (Å)    | 7,855            | 7,795             | 7,790             | 7,837            |

La figure 1 représente la projection suivant l'axe  $\vec{c}$  des pyramides  $ReO_5^{3-}$  autour des tunnels formés par les atomes de baryum  $Ba(2)$ .

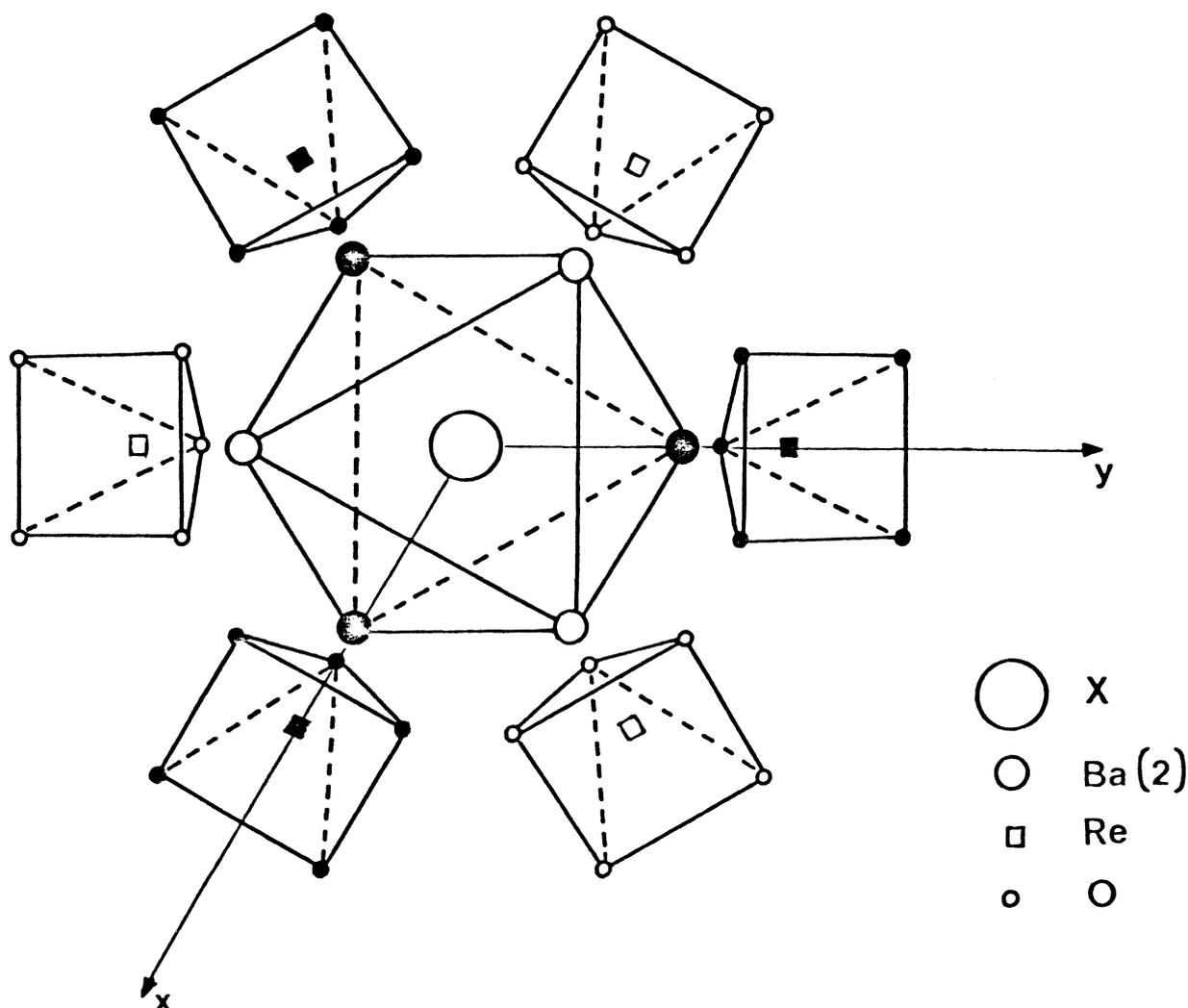


Fig. 1 : Projection suivant l'axe  $\vec{c}$  des entités pyramidales  $ReO_5^{3-}$  et des atomes de baryum  $Ba(2)$  délimitant les tunnels.

Un travail récent (12) sur la conductivité ionique des hydroxyapatites  $A_5(PO_4)_3OH$  ( $A = Pb, Cd, Ca, Sr, Ba$ ) permet d'expliquer les phénomènes de diffusion des groupements hydroxyl suivant l'axe  $\vec{c}$  dans divers processus chimiques ou biochimiques tel que la formation des caries dentaires (4 - 13 - 14).

Dans les apatites  $Ba_5(ReO_3)_3X$  la section importante des tunnels laissait prévoir une grande mobilité des anions halogénés ; ce qui nous a conduit à étudier la conductivité ionique de ces composés.

Les mesures ont été effectuées en courant alternatif entre 20 Hz et 1 MHz par la méthode des impédances complexes (15) à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert Solartron (type 1174). Les échantillons se présentent sous forme de pastilles cylindriques, préalablement frittées sous argon à 400°C et refroidies lentement. Ils présentent dans ces conditions des compacités de l'ordre de 85 %. Les électrodes sont constituées par une mince couche de platine déposée à l'aide d'une laque ; le solvant qui ne réagit pas avec le produit est éliminé par chauffage à 150°C.

Les mesures ont été effectuées entre 300 et 700°C pour plusieurs cycles de température. Dans ces conditions nous n'avons pu déterminer les propriétés électriques relatives à l'iodoapatite en raison de la faible stabilité thermique de ce composé.

Au dessous de 300°C la contribution des joints de grains à la résistance globale du matériau devient très importante et les résultats observés dans ces conditions ne sont pas significatifs de la conductivité volumique. Cette contribution devient négligeable seulement à partir de 300°C.

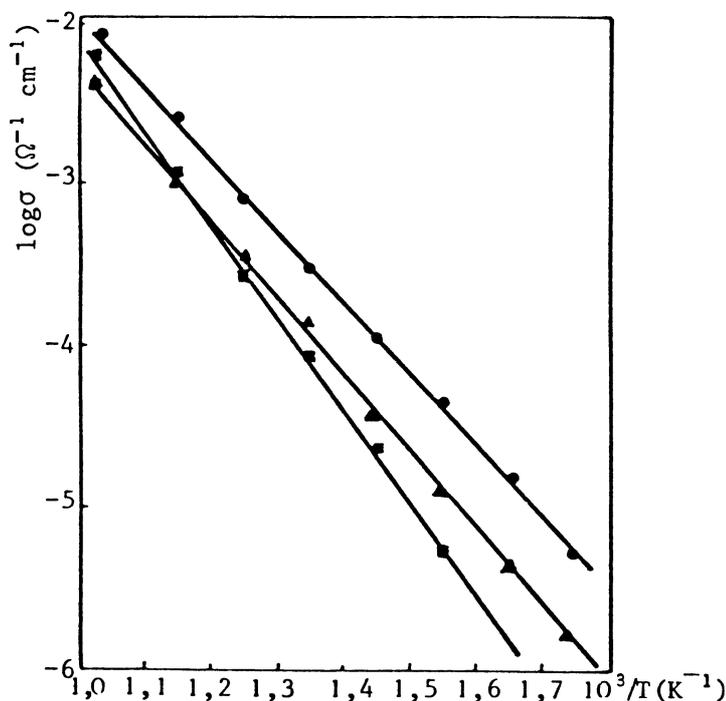


Fig. 2 : Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température absolue : ● X = F  
▲ X = Cl ■ X = Br

La figure 2 montre la variation du logarithme de la conductivité  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $X = F, Cl, Br$ . Dans tout le domaine de température considéré  $\sigma$  est de la forme  $Ae^{-\Delta E/kT}$ ,  $\Delta E$  étant l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction.

Les résultats obtenus sont conformes à ce que l'on pouvait attendre compte tenu de la taille et de la coordinence (1 à 3) des porteurs de charge.

En effet on note une augmentation progressive de la conductivité du brome (coordinence 6 octaédrique) au fluor (coordinence 6) en passant par le chlore qui présente une coordinence intermédiaire 3+3. La polarisabilité

des anions mobiles se semble pas jouer un rôle important mais peut toutefois expliquer le fait que les conductivités des composés bromés et chlorés sont voisines aux températures élevées.

L'évolution des énergies d'activation (0,38 pour X = F ; 0,41 pour X = Cl et 0,49 pour X = Br) est en bon accord avec les critères conditionnant la conductivité.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur JOUBERT de l'Institut National Polytechnique de Grenoble ainsi que Messieurs LABEAU et DELABOUGLISE pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la mise au point de l'appareillage de mesure des conductivités.

#### REFERENCES

1. J.P. BESSE, G. BAUD, G. LEVASSEUR et R. CHEVALIER, Acta Cryst., B35, 1756 (1979).
2. G. BAUD, J.P. BESSE, G. SUEUR et R. CHEVALIER, Mat. Res. Bull., 14, 675 (1979).
3. G. BAUD, J.P. BESSE, G. SUEUR, M. CAPESTAN et R. CHEVALIER, Ann. Chim., (à paraître).
4. G. MONTEL, Bull. Soc. Chim., 1693 (1968).
5. E.E. BERRY, Bull. Soc. Chim., 1765 (1968).
6. G. MONTEL, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 94, 300 (1971).
7. P.E. MACKIE, J.C. ELLIOT et R.A. YOUNG, Acta Cryst., B28, 1840 (1972).
8. K. SUDARSANAN, R.A. YOUNG et J.D.H. DONNAY, Acta Cryst., B29, 808 (1973).
9. K. SUDARSANAN et R.A. YOUNG, Acta Cryst., B30, 1381 (1974).
10. G. MONTEL, Ann. Chim., 1, 177 (1976).
11. K. SUDARSANAN et R.A. YOUNG, Acta Cryst., B34, 1401 (1978).
12. T. TAKAHASHI, S. TANASE et O. YAMAMOTO, Electrochimica Acta, 23, 369 (1978).
13. E. DYKES, Nature Phys. Sci., 233, 12 (1971).
14. U. WAHLGREN et B. ROOS, Int. J. Quant. Chem., 7, 905 (1973).
15. J.F. BAUERLE, J. Phys. Chem., 30, 2657 (1969).

( Recu le 9 Juillet, 1979)