

Received: June 30, 1987; accepted: December 18, 1987

PROPRIETES ELECTRIQUES (PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE) DE FLUOROTELLURATES.
PARTIE I : MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE ET ETUDE DES FLUOROTELLURATES IV
PYRIDINIUM ET DE METHYL-3 PYRIDINIUM

Jean CARRE,

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au CNRS N° 116
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex,
(France)

Jeanine POLETTO

Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux
associé au CNRS sous le N° 341
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein,
69621 Villeurbanne Cedex, (France)

Jean-Pierre CANDY

Institut de Recherche sur la Catalyse
2, avenue A. Einstein 69626 Villeurbanne Cedex (France)

SUMMARY

A measurement cell for permittivity and electrical conductivity of fluoride pellets has been built and adapted to commercial apparatuses. Studies of pyridinium and methyl-3 pyridinium pentafluorotellurates IV have been performed in the range 10-80°C for $C_5H_5NHTeF_5$ and 10-60°C for $C_5H_4CH_3NHTeF_5$.

RESUME

Une cellule de mesure des permittivité et conductivité de fluorures pastillés a été mise au point et l'appareillage correspondant adapté. L'étude des pentafluorotellurates IV de pyridinium et méthyl-3 pyridinium a été effectuée entre 10°C et 80°C pour $C_5H_5NHTeF_5$, entre 10°C et 60°C pour $C_5H_4CH_3NHTeF_5$.

INTRODUCTION

Le laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A. de Lyon travaille depuis de nombreuses années à la synthèse et à l'étude des propriétés thermochimiques de fluorures. Nous avons voulu étendre le domaine d'investigation à la mesure de leur permittivité et de leur conductivité électriques pour deux raisons :

- la détermination de ces grandeurs et l'étude de leur variation en fonction de la température apportent un complément de connaissances sur les caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés.
- Les résultats obtenus peuvent éventuellement permettre d'envisager des applications (utilisation comme électrolyte solide, par exemple).

Pour la mise au point de ces mesures, nous avons adapté un appareillage existant et l'avons utilisé à la détermination des propriétés électriques des fluorotellurates IV de pyridine et de méthyl-3 pyridine. Dans l'éventail de produits préparés actuellement au laboratoire (fluorotellurates alcalins et d'ammonium, de pyridinium, tétrafluorure de tellure), nous avons choisi de travailler d'abord sur ces deux composés, car leur température de fusion est basse (environ 100 et 120°C respectivement pour le sel de méthyl-3 pyridine et le sel de pyridinium) et nous pouvons nous attendre dans le domaine de température choisi (15-170°C) à des valeurs relativement élevées de leur permittivité et de leur conductivité électrique.

APPAREILLAGE UTILISE

Mesure des permittivités

La capacité de l'échantillon est mesurée au moyen d'un pont ESI 253. La fréquence de mesure est 1 KHz.

Cet appareil permet également l'obtention de la tangente de l'angle de perte (tangente δ), mais nous n'avons pas retenu cette mesure, car comme nous mesurons ϵ et σ la détermination de cet angle de perte (tangente $\delta = 1/\omega RC = \sigma/\omega\epsilon$) fait double emploi avec ces mesures.

De plus, la lecture directe est limitée à tangente $\delta = 2$, valeur qui est dépassée quand la conductivité électrique augmente à l'approche de la fusion. Il faut noter que cette augmentation apporte un déséquilibre du pont limitant la précision des mesures. Ceci n'est pas trop gênant, la précision reste suffisante pour mettre en évidence le comportement électrique de ces matériaux.

De plus, les conclusions tirées dans ce travail sont basées sur la comparaison des résultats obtenus respectivement pour le sel de pyridine et de méthyl-3 pyridine au moyen du même appareillage travaillant dans les mêmes conditions.

Enfin des mesures similaires effectuées sur des composés présentant une augmentation de conductivité sans variation concomitante de la permittivité nous ont donné toute satisfaction [1].

Il est évident que pour l'étude des composés nettement meilleurs conducteurs, un autre appareillage de mesure de capacité devrait être utilisé. Mais dans ce cas, l'étude de la conductivité deviendrait prépondérante en vue d'applications pratiques possibles.

Mesure des conductivités

Cette mesure est effectuée en courant alternatif avec des fréquences comprises entre 1 Hz et 10 KHz selon la méthode des impédances complexes [2].

Le rapport entre la chute de tension aux bornes de l'échantillon et l'intensité qui le traverse à diverses fréquences mesure l'impédance complexe $Z(\omega) = V/I = R + jX(\omega)$.

Lorsque l'échantillon peut être considéré comme une association en parallèle d'une résistance et d'une capacité, l'extrapolation de la courbe $Z = f(\omega)$ à fréquence nulle permet la détermination de R donc de la résistance de la pastille.

Pour ces mesures d'impédance, nous avons utilisé un analyseur de réponse en fréquence Schlumberger Solartron 1170 couplé à la cellule de mesure par l'intermédiaire d'un potentiostat-galvanostat (Interface électrochimique BGTT réalisée au CNRS).

Le générateur de fréquence intégré à l'analyseur Solartron délivre une tension sinusoïdale de fréquence donnée, appliquée par l'intermédiaire du

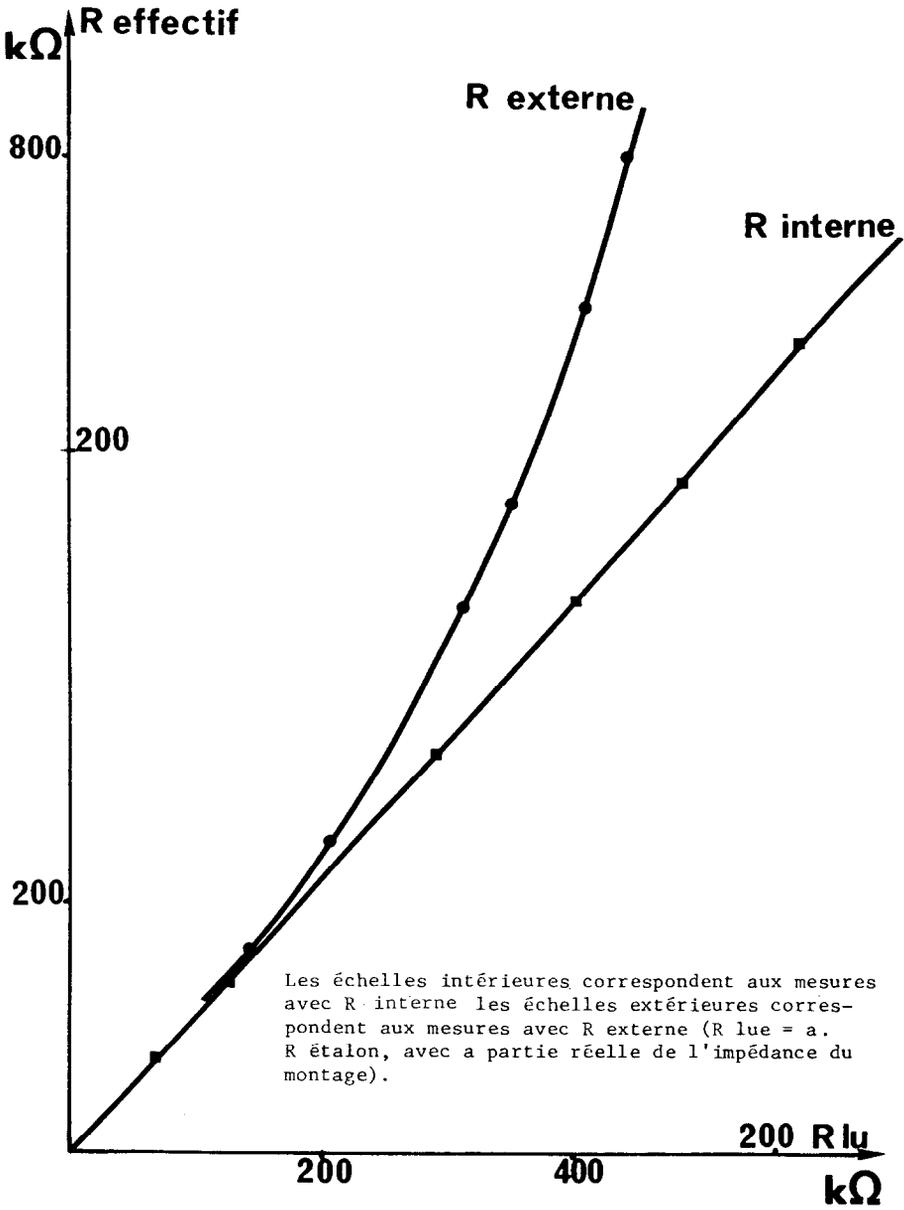


Fig. 1. Etalonnage de l'ensemble de mesure de conductivité.

potentiostat aux bornes de la cellule de mesure. La tension ainsi générée aux bornes de la cellule est envoyée à la voie "Y" de l'analyseur. L'intensité qui traverse la cellule est mesurée par la différence de potentiel présente aux bornes d'une résistance étalon placée en série avec la cellule. Cette différence de potentiel est envoyée à la voie "X" de l'analyseur. Pour que la mesure $Z(\omega) = Y/X(\omega)$ soit la plus précise possible, il importe que les signaux envoyés aux voies "X" et "Y" soient d'amplitude voisine. Il est donc nécessaire d'adapter la valeur de la résistance étalon en fonction de celle de la cellule de mesure. Après de nombreux essais, deux résistances étalon ont été retenues, l'une de $1\text{ K}\Omega$ (interne à l'interface), l'autre de $102,6\text{ K}\Omega$ (ajoutée au montage initial), permettant de couvrir le domaine de résistivité des produits étudiés.

Si la résistance étalon est parfaite, le signal "Y" = $R \cdot i$ est proportionnel en module et est en phase avec l'intensité i traversant l'échantillon.

De ce fait, le rapport complexe "Y/X" affiché en coordonnées rectangulaires (parties réelle et imaginaire) donne directement la valeur de l'impédance de l'échantillon permettant de prendre en compte la réponse de l'ensemble interface-résistance d'étalonnage et l'éventuelle imperfection de cette résistance (cf figure 1), ce qui est le cas de celle de $102,6\text{ K}\Omega$.

A notre avis, la visualisation des signaux "Y" et "X" à l'oscilloscope est indispensable, car elle permet de vérifier la bonne marche de l'ensemble et d'avoir des amplitudes du même ordre pour "Y" et "X" par le biais du choix de la résistance étalon.

Réalisation de la cellule de mesure

La même cellule a été utilisée pour les mesures de conductivité et de permittivité.

Elle a été conçue pour une mise en place de l'échantillon en boîte à gants, ce qui explique l'existence d'un anneau de centrage de celui-ci. Etant donné la gamme de température prévue, le corps de la cellule a pu être réalisée en Kel.F (P.T.F.C.E.).

Pour des essais préliminaires, les électrodes ont été usinées en acier inoxydable. Les bas points de fusion des sels de pyridinium amenant souvent l'échantillon à coller aux électrodes, nous avons conservé ce matériau car nous pouvons à moindre coût polir, réuser, ou même changer ces électrodes, entre deux séries de mesures.

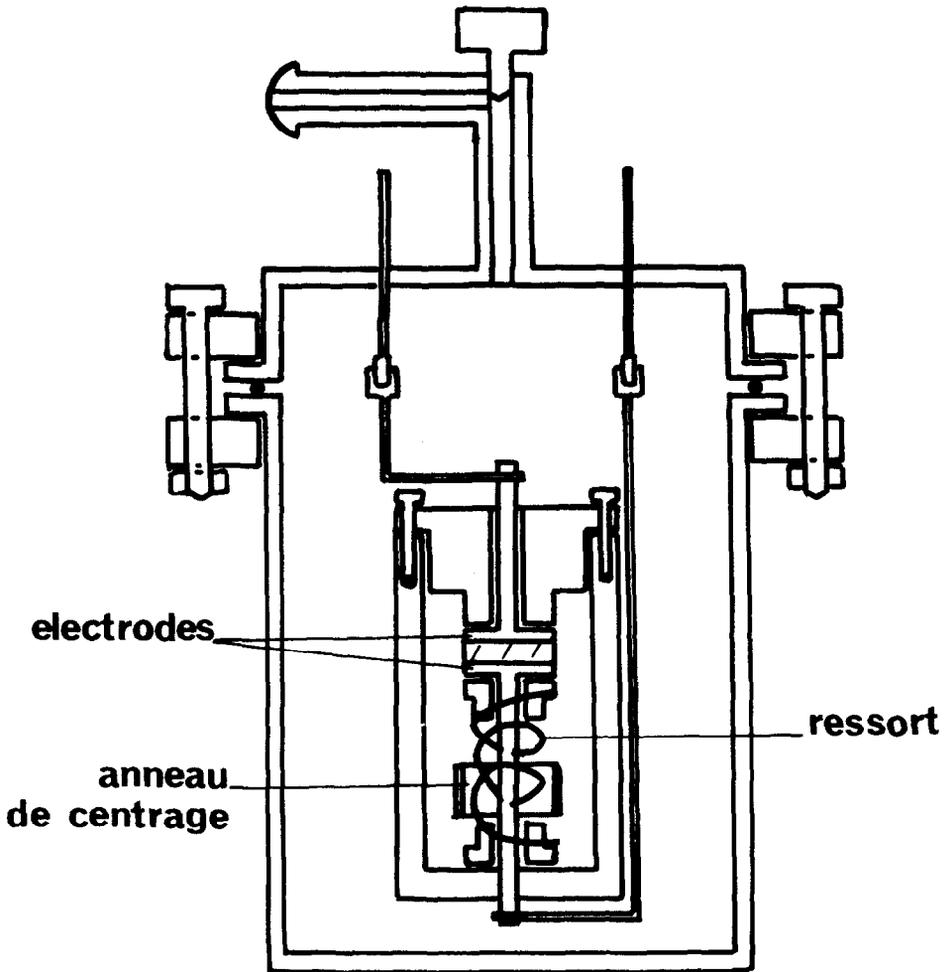


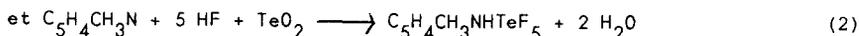
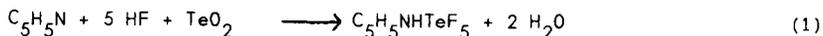
Fig. 2. Cellule de mesures électriques (permittivité et conductivité).

Plusieurs jeux d'électrodes de diamètres différents sont à notre disposition, les diamètres correspondant à ceux des matrices utilisées lors du pressage des échantillons. Pour le présent travail, un diamètre de 16 mm a été retenu.

La cellule peut être placée sous vide ou sous atmosphère contrôlée (argon), l'étanchéité étant assurée par serrage sur un joint torique.

SYNTHESE DES PRODUITS

Les fluorotellurates IV de pyridine et de méthyl-3 pyridine sont préparés par action de la pyridine et du méthyl-3 pyridine sur le dioxyde de tellure en quantités stoechiométriques en milieu HF concentré 50 % selon les réactions :



Le milieu réactionnel est éliminé par pompage. Le produit est ensuite longuement séché sous vide secondaire.

Il est caractérisé par analyse radiocristallographique. La qualité du produit est vérifiée par analyse calorimétrique différentielle. Les résultats correspondants sont ou seront publiés [3, 4].

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Après avoir été soigneusement broyé, le produit est pastillé sous forme de disque de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 16 mm de diamètre (la pression de pastillage est de 10^9 Pascals).

Un dépôt d'argent ou d'or est effectué par laquage sur les deux faces circulaires, la température peu élevée de l'étude autorisant l'emploi de cette technique de dépôt métallique [5].

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le dépouillement des résultats est effectué à l'aide d'un micro-ordinateur. Dans tous les cas, la courbe $X(\omega) = f(R(\omega))$ (correspondant à l'impédance $Z = R + jX$) est un arc de cercle, ce qui autorise la modélisation envisagée. L'intersection du cercle avec l'axe des réels donne la partie réelle du rapport de tensions Y/X ($\alpha = R$ lue de l'échantillon/ R étalon). Le report sur la courbe d'étalonnage (figure 1) de la valeur R lue ainsi obtenue permet finalement d'obtenir la valeur effective de la résistance d'étalonnage.

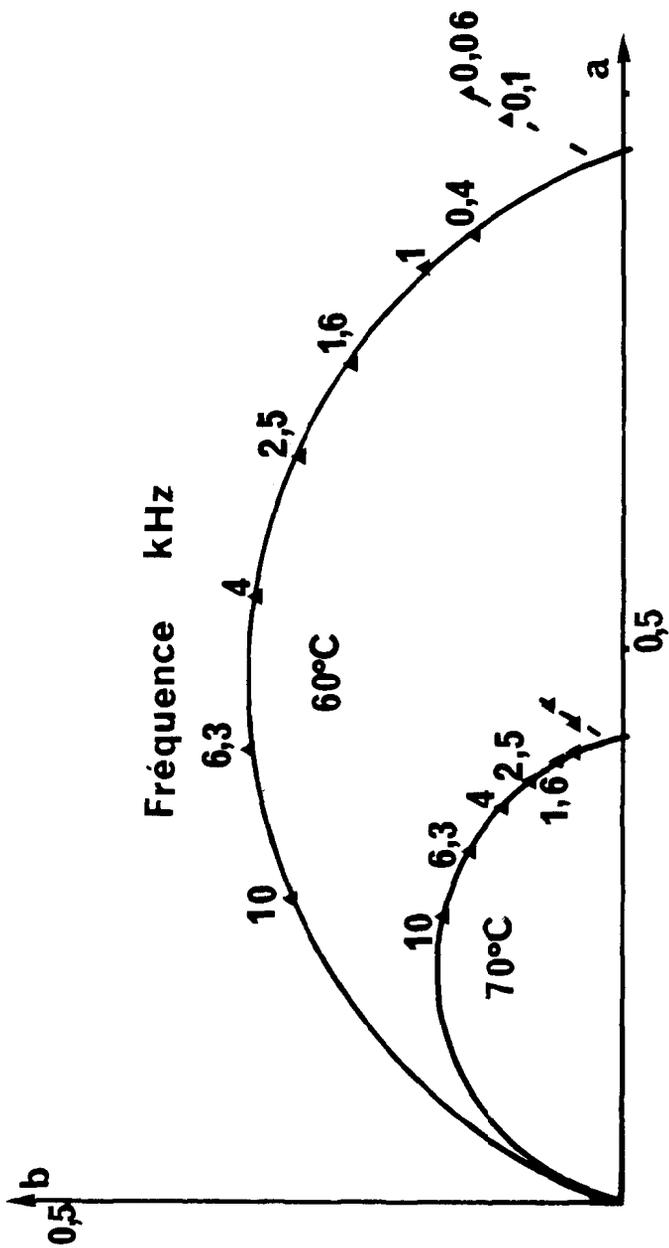


Fig. 3. Variation du rapport $Y/X = a + jb$ ($C_6H_5NH_2FeF_5$)
(Y et X étant des tensions, a et b sont sans dimension).

De façon générale, une élévation de température limite (du côté des plus hautes fréquences) le secteur angulaire contenant les points expérimentaux. Mais le traitement à l'ordinateur permet de tracer le demi-cercle correspondant et l'extrapolation de l'intersection avec l'axe des réels peut être effectuée, d'autant que les points expérimentaux sont placés dans le même secteur que cette extrapolation.

Nous avons regroupé sur les figures 4 et 5 les valeurs obtenues pour les permittivités et les conductivités respectivement du sel de pyridine et du sel de méthyl-3-pyridine pour faire ressortir, pour chaque produit, l'influence de l'approche de la température de fusion sur le comportement électrique.

Pour représenter la variation de la conductivité, nous avons choisi un tracé $\ln(\sigma) = f(1/T)$, car si la conductivité est thermiquement activée (sa variation étant décrite par une loi du type : $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/kT}$), le graphe $\ln \sigma = f(1/T)$ doit donner une droite de pente $-\Delta E/k$ où ΔE représente l'énergie d'activation, c'est-à-dire la variation d'enthalpie correspondant au déplacement d'un porteur de charge. Nous obtenons effectivement une seule droite pour $C_5H_4CH_3NHTeF_5$ (dans le domaine de température étudié) dont la pente correspond à une énergie d'activation de 0,75 eV. Pour $C_5H_5NHTeF_5$, on observe par contre deux segments de droite se coupant à une température d'environ 70°C. Ce phénomène peut être dû au produit lui-même où la présence de traces de fluorure d'hydrogène très difficiles à éliminer et indécélabes par dosage. Un chauffage modéré (70°C) sous vide secondaire n'a pas modifié le comportement de ce fluorure, ce qui conforte la première hypothèse : cette cassure peut être due à un changement du mécanisme de conductivité à cause de la promiscuité de la température de fusion. Il aurait été intéressant d'étudier le comportement de ces deux composés au voisinage de la fusion, mais nous avons dû limiter la température maximale de l'étude à 40°C en-dessous de leur température de fusion respective, car au-dessus nous avons une déformation de l'échantillon sous l'action de la pression du ressort (pression destinée à assurer un bon contact électrodes-échantillon).

La pente importante du 2ème tronçon (température supérieure à 70°C) à laquelle correspond une énergie d'activation de 1,8 eV au lieu de 0,7 eV pour le premier tronçon limite le domaine de conductivité électrique du sel de pyridine, celle-ci décroît très vite dès que la température diminue. Ces valeurs de conductivité mesurée sont trop faibles pour que les deux composés soient de bons conducteurs.

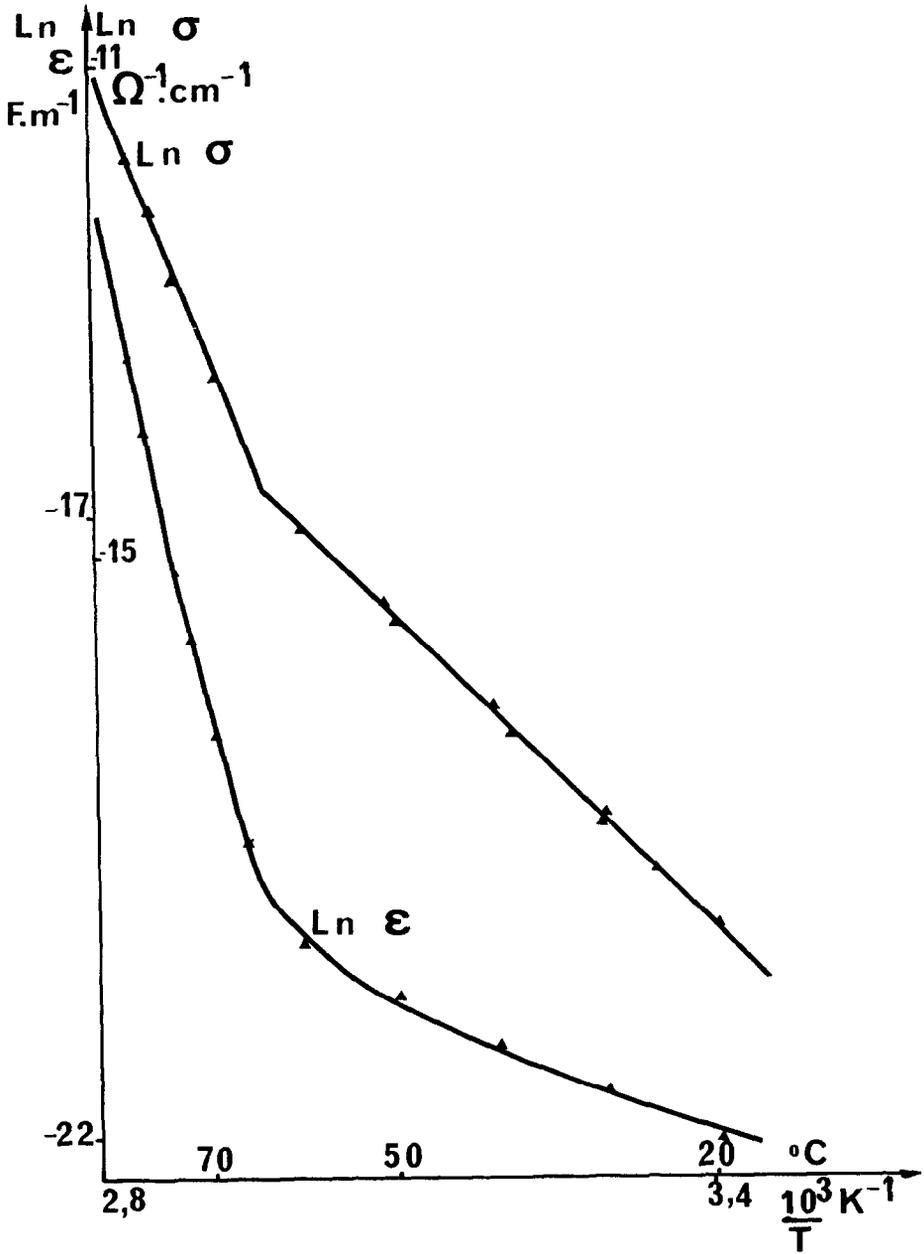


Fig. 4. Comportement électrique de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$
 $1 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} = 10^2 \text{S.m}^{-1}$.

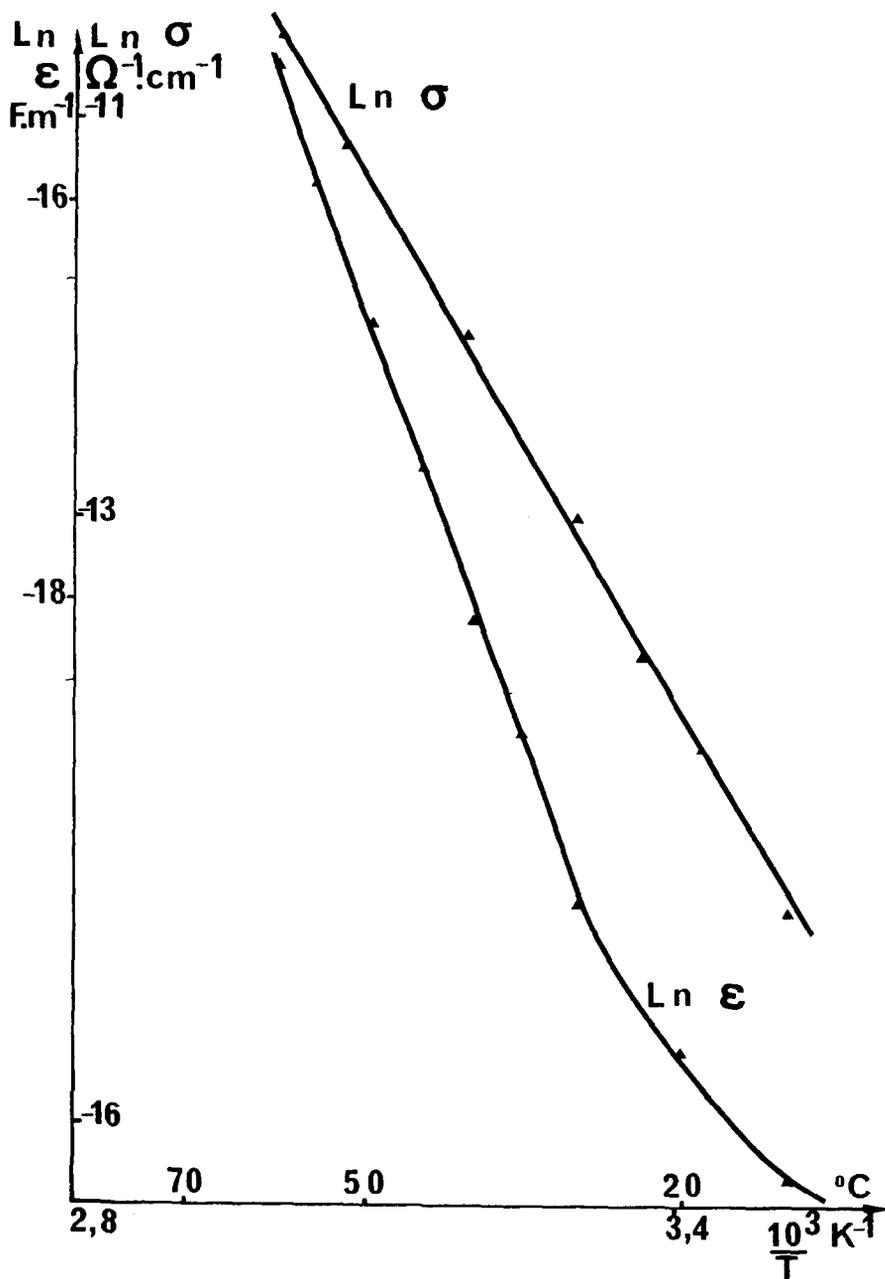


Fig. 5. Comportement électrique de $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NHTeF}_5$
 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Pour représenter la variation de la permittivité, nous avons également choisi de tracer $\text{Ln}(\epsilon) = f(1/T)$. Ceci correspond à un souci d'homogénéité des tracés, mais en plus le choix de l'abscisse $1/T$ a été fait en considérant que les molécules étudiées sont polaires, donc que la polarisation par orientation (qui varie avec l'inverse de la température) est beaucoup plus importante que la polarisation par déformation.

Comme $\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + K\vec{E}/T$, il vient : $\epsilon = \epsilon_0 + K/T$

Le choix de l'ordonnée $\text{Log}(\epsilon)$ a été également fait pour diminuer l'ampleur du tracé, l'approche de la fusion apportant une augmentation importante de la permittivité.

Cette augmentation importante se traduit d'ailleurs également par un segment pratiquement linéaire pour les deux fluorures.

Les énergies d'activation correspondantes, évaluées dans les parties linéaires des courbes $\text{Ln } \epsilon = f(1/T)$ ($T > 30^\circ\text{C}$ pour $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NHTeF}_5$ et $T > 65^\circ\text{C}$ pour $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$) sont respectivement de 1,2 et 3,25 eV.

Elles correspondent vraisemblablement à l'énergie nécessaire à la libre orientation d'une molécule, cette liberté étant apportée par l'approche de la fusion.

Il faut noter que le rapport des énergies d'activation $\Delta E\sigma/\Delta E\epsilon$ correspondant aux tracés $\text{Log } \sigma = -\Delta E\sigma/kT$ et $\text{Ln } \epsilon = -\Delta E\epsilon/kT$ reste du même ordre pour les deux sels ($\Delta E\sigma/\Delta E\epsilon \approx 0,625$ pour $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NHTeF}_5$ et 0,55 pour $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$) avec une énergie deux fois et demie moindre pour le sel de méthyl pyridine, ce qui suggère que la désorganisation du réseau cristallin est plus facile pour ce dernier et se traduit par une température de fusion plus faible que celle de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$ bien que la molécule soit plus lourde.

CONCLUSION

Le présent travail nous a permis :

- de mettre au point notre appareillage,
- de mesurer la conductibilité et la permittivité des fluorotellurates IV de pyridine et de méthyl-3 pyridine à diverses températures et d'exploiter les résultats obtenus.

Il sera poursuivi par :

- l'étude, au moyen de cet appareillage, des fluorotellurates alcalins et d'ammonium

- des travaux complémentaires sur les fluorotellurates IV de pyridine et de méthyl-3 pyridine pour définir le porteur de charge et ainsi mieux comprendre leur comportement bien que les propriétés électriques étudiées ici ne paraissent pas suffisamment intéressantes pour déboucher sur des applications pratiques.

En ce qui concerne ces sels de pyridine, nous avons vu que le remplacement d'un hydrogène par un groupement méthyl en modifie les propriétés thermiques et électriques. Le complément d'étude envisagé ci-dessus est souhaitable car il permettrait peut-être d'expliquer ce phénomène et ainsi nous pourrions éventuellement orienter nos synthèses vers des composés à priori intéressants pour leurs propriétés.

REFERENCES

- 1 J. CARRE, J. PALETTO et J.P. CANDY, Travaux en cours.
- 2 J.E. BAUERLE, J. Phys. Chem. 30 (1969) 2657.
- 3 J. THOUREY et G. PERACHON, J. Fluorine Chem. 36 (1987) 421.
- 4 J. THOUREY, J. Fluorine Chem. à publier.
- 5 'Solid Electrolytes. General principles, characterisation, materials, applications,' Academic Press, Edited by P. Hagenmuller and W. Van Gool, 1978.