

Received: June 30, 1987; accepted: December 16, 1987

PROPRIETES ELECTRIQUES (PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE) DE FLUOROTELLURATES.  
PARTIE II : ETUDE DES FLUOROTELLURATES IV DE SODIUM, POTASSIUM, RUBIDIUM ET  
CESIUM

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)

Jean-Pierre CANDY

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

SUMMARY

Permittivity and electrical conductivity of Na, K, Rb, Cs, pentafluoro-tellurates IV have been studied in the temperature range from 15 to 170°C. The results have been discussed.

RESUME

Les permittivité et conductivité des pentafluorotellurates IV de sodium, potassium, rubidium et césium ont été étudiées entre 15 et 170°C. Les résultats obtenus ont été discutés.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été effectués au laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A. de Lyon sur la synthèse et l'étude des propriétés thermodynamiques de fluorotellurates alcalins [1].

Un appareillage de mesure de conductivité et permittivité ayant été mis au point, il était logique de compléter les travaux entrepris par l'étude des propriétés électriques de ces composés.

## APPAREILLAGE

L'ensemble de mesure utilisé est décrit précédemment ainsi que la cellule contenant l'échantillon [2].

Si la mesure des permittivités n'a pas posé de problèmes particuliers, dans certains cas celle des conductivités, par la méthode des impédances complexes, s'est avérée impossible à cause de la grande résistance de l'échantillon (supérieure à 4 M $\Omega$ ) pour des pastilles de 16 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur.

Comme il ne nous est pas possible d'augmenter le diamètre de la pastille, ni d'en diminuer l'épaisseur (précision de la mesure de cette dernière), nous avons mesuré le module de l'impédance à 62,5 Hz à l'aide d'un conductimètre Tacussel CD7N et assimilé celui-ci à la résistance de l'échantillon. En effet, il est raisonnable d'idéaliser le comportement électrique d'un échantillon par l'association en parallèle d'une résistance et d'une capacité. Dans ces conditions, la différence entre l'inverse de la résistance effective  $1/R$  et le module de la perméance  $1/Z = (1/R^2 + C^2 \omega^2)^{1/2}$  est très faible, compte tenu de la faible valeur de  $C$  dans le domaine de température étudié (15-170°C). De plus, le rapport entre  $1/R$  et  $C$  est constamment respecté : lorsque  $\sigma$ , donc  $1/R$ , croît avec la température,  $\epsilon$ , donc  $C$ , augmente également.

Enfin, nous avons choisi d'effectuer notre approximation à une fréquence de 62,5 Hertz, car les essais préliminaires effectués sur les composés les plus conducteurs (NaTeF<sub>5</sub>, CsTeF<sub>5</sub>) ont montré que les points correspondant à environ 60 Hz sur le diagramme d'impédance étaient toujours voisins de l'intersection du cercle d'impédance avec l'axe des réels, c'est-à-dire que le module de l'impédance était très voisin du terme réel résistif correspondant.

Les mesures à diverses fréquences (entre 16 KHz et 50 Hz) ont d'ailleurs été effectuées systématiquement pour suivre la variation de ce module en fonction de la fréquence (la seule valeur à 62,5 Hz étant retenue).

Enfin, pour vérifier la validité de notre approximation, nous avons déterminé sur une pastille de NaTeF<sub>5</sub> à la fois le module de l'impédance à 62,5 Hz avec le conductimètre Tacussel et la résistance de l'échantillon à l'aide de l'ensemble analyseur de réponse en fréquence Schlumberger Solartron 1170 - potentiostat galvanostat BGTT.

Cette comparaison est évoquée ci-après dans le chapitre résultats expérimentaux.

## SYNTHESE DES PRODUITS

$\text{KTeF}_5$ ,  $\text{RbTeF}_5$  et  $\text{CsTeF}_5$  sont préparés par réaction du fluorure alcalin correspondant avec le dioxyde de tellure en milieu acide fluorhydrique concentré (50% [1]).  $\text{NaTeF}_5$  est produit par la réaction du fluorure de sodium avec le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  en milieu fluorure d'hydrogène anhydre [3].

Dans tous les cas, les réactifs sont utilisés "secs" : le milieu réactionnel est éliminé par aspiration sous vide primaire et le produit obtenu est ensuite longuement séché sous vide secondaire.

Ces fluorures sont ensuite caractérisés par analyse radiocristallographique et dosés chimiquement (l'alcalin par spectrométrie d'émission à l'aide d'un spectrographe de flamme Eppendorf, le fluor par potentiométrie avec une solution de nitrate de lanthane à l'aide d'une électrode spécifique des ions fluorures Tacussel PF4-L).

Enfin, la pureté des produits obtenus est contrôlée par analyse calorimétrique différentielle.

Tous ces résultats ont déjà été rapportés [1].

Tous ces composés ayant été également étudiés par calorimétrie adiabatique à basse température [1], nous avons eu la possibilité d'effectuer systématiquement des mesures, d'une part sur les produits fraîchement préparés, d'autre part sur les mêmes produits ayant subi un séjour supérieur à une semaine à la température de l'azote liquide.

## PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les fluorures sont pastillés après broyage (sous forme de disques de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 16 mm de diamètre) sous une pression de  $10^9$  Pascals.

Comme précédemment, un dépôt d'argent ou d'or est effectué par laquage sur les deux faces circulaires, la température peu élevée de l'étude autorisant cette technique de dépôt métallique.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comparaison des résultats obtenus par la méthode des impédances complexes et par mesure du module de l'impédance

Pour justifier l'utilisation du conductimètre Tacussel CD7N à la détermination des résistances, nous avons effectué des mesures à 150, 160 et 170°C sur une pastille de NaTeF<sub>5</sub> de 1,1 mm d'épaisseur.

La faible valeur de la différence relative entre les résultats obtenus à l'aide des deux appareillages ( $\Delta\sigma/\sigma < 4\%$ ) justifie l'utilisation du conductimètre Tacussel pour les pastilles les plus résistantes (la conductivité étant faible dans ce cas, l'erreur absolue sur sa mesure le sera d'autant plus).

En moyenne, la conductance mesurée au conductimètre est plus faible que la valeur obtenue à partir de l'étude au Solartron, ce qui est logique ( $Z = R + jX$  donc  $Z > R$ ), la dispersion observée dépendant des erreurs expérimentales.

TABLEAU 1

Comparaison des valeurs de conductance obtenues (Solartron et conductimètre Tacussel) sur un échantillon de NaTeF<sub>5</sub> (e = 1,1 mm)

Température °C	Conductance ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ *)	
	Solartron	Conductimètre Tacussel
150	$438 \times 10^{-10}$	$416 \times 10^{-10}$
170	$4,56 \times 10^{-7}$	$4,43 \times 10^{-7}$
160	$3,22 \times 10^{-7}$	$3,28 \times 10^{-7}$
160 **	$2,44 \times 10^{-7}$	$2,34 \times 10^{-7}$
160	$2,02 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$

\*  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ S.m}^{-1}$

\*\*après chauffage à 170°C, la température a été ramenée à 160°C et les trois mesures indiquées ont été effectuées à cette température, mais 3 heures séparent chaque mesure. Comme nous le voyons, la valeur décroît lentement en fonction du temps, NaTeF<sub>5</sub> présentant une certaine "inertie électrique". Ce qui nous a permis également de définir les conditions d'étude : les mesures seront impérativement effectuées dans l'ordre des températures croissantes.

## Etude des propriétés électriques

Nous avons regroupé sur deux figures les résultats obtenus pour tous les sels selon un tracé  $\sigma = f(T)$  en ce qui concerne les conductivités (figure 1) et selon un tracé  $\epsilon = f(T)$  en ce qui concerne les permittivités (figure 2), ceci pour faciliter la comparaison des comportements des différents sels.

Il faut noter que nous avons observé une différence de comportement entre le produit fraîchement préparé et le produit ayant séjourné à la température de l'azote liquide uniquement pour  $\text{RbTeF}_5$  (et seulement pour la conductivité), ce qui explique la présence de deux courbes concernant la conductivité de ce sel.

Nous pouvons signaler que l'anomalie observée sur la "phase basse température" disparaît après chauffage à  $170^\circ\text{C}$  (phénomène irréversible dans ces conditions opératoires) et que nous retrouvons alors le tracé obtenu à partir de produit fraîchement préparé.

Nous avons également observé une anomalie de faible amplitude sur le tracé de  $\text{CsTeF}_5$  aux environs de  $100^\circ\text{C}$  mais qui persiste quel que soit le traitement thermique imposé à l'échantillon.

Par contre, toutes les courbes  $\epsilon = f(T)$  (figure 2) ont la même allure, l'augmentation de permittivité ayant lieu à l'approche de la fusion.

L'influence des températures de fusion sur le positionnement des courbes est évidente pour  $\text{KTeF}_5$  ( $T_f = 583\text{K}$ ), mais ne permet de justifier celui correspondant aux autres fluorures ( $T_f = 535, 528$  et  $540\text{K}$  respectivement pour  $\text{NaTeF}_5$ ,  $\text{RbTeF}_5$  et  $\text{CsTeF}_5$ ) [1].

## EXPLOITATION DES RESULTATS

Tous les composés fondant à température assez basse, nous avons donc observé une augmentation de conductivité et permittivité correspondant à l'approche de la fusion. Lorsque ce domaine est suffisamment étendu (cas de  $\text{NaTeF}_5$ ,  $\text{CsTeF}_5$  et partiellement de  $\text{RbTeF}_5$ ), nous avons pu passer aux tracés  $\ln \sigma = f(1/T)$  et  $\ln \epsilon = f(1/T)$ , ce qui a permis de définir les énergies d'activation correspondantes. En effet, les tracés étant linéaires nous permettent de définir des lois de variation  $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E \sigma / kT}$  et  $\epsilon = \epsilon_0 e^{-\Delta E \epsilon / hT}$  valables respectivement au-dessus de  $100$  et  $130^\circ\text{C}$  pour  $\text{CsTeF}_5$  et  $\text{NaTeF}_5$ .

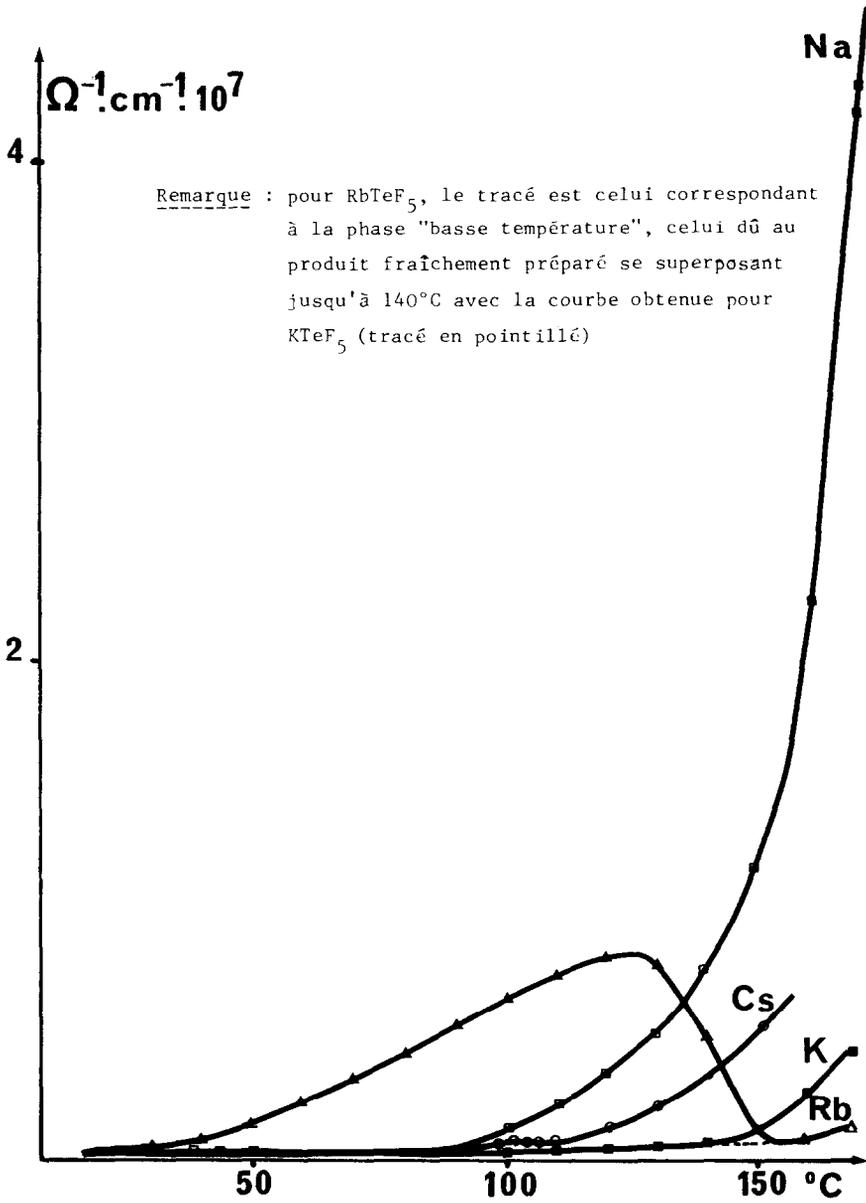


Fig. 1. Variation de la conductivité en fonction de la température  
 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

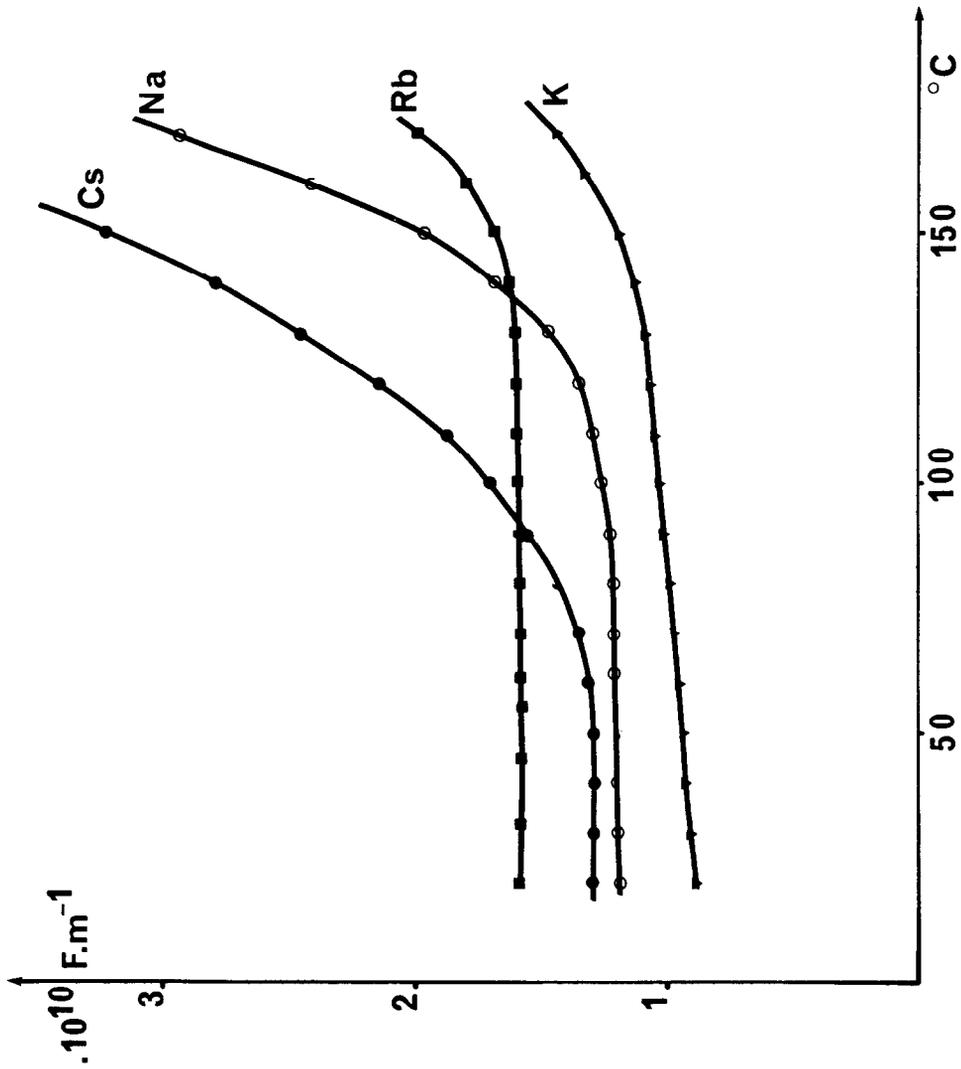


Fig. 2. Variation de la permittivité en fonction de la température.

En ce qui concerne les permittivités, les énergies d'activation  $\Delta E_{\epsilon}$  sont respectivement de 0,3 et 0,2 eV pour  $\text{NaTeF}_5$  et  $\text{CsTeF}_5$  (la variation de permittivité en fonction de la température est plus importante pour  $\text{NaTeF}_5$  que pour  $\text{CsTeF}_5$ ).

Tous ces résultats et leur exploitation sont rassemblés dans le tableau 2.

La comparaison entre  $\Delta E_{\sigma}$  et  $\Delta E_{\epsilon}$  montre qu'il est plus facile à une entité vraisemblablement ionique d'obtenir sa liberté d'orientation que de se déplacer. Il faut remarquer que les mesures effectuées précédemment sur les pentafluorotellurates de pyridine et de méthyl-3 pyridine [2] ont donné un résultat inverse ( $\Delta E_{\epsilon} > \Delta E_{\sigma}$ ), ce qui peut se concevoir étant donné la différence entre l'alcalin et le groupement pyridinium : le dipôle  $\text{MTeF}_5$  peut plus facilement s'orienter que celui correspondant à  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$ .

L'étude entre 40 et 100°C de la "phase basse température" de  $\text{RbTeF}_5$  donne une énergie d'activation de l'ordre de 0,4 eV correspondant à cette augmentation "accidentelle" de conductivité.

TABLEAU 2

Propriétés électriques des fluorotellurates étudiés

Composé	Conductivité à 150°C $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^7$ *	Permittivité à 150°C $\text{F} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 10^{10}$	Energie d'activation		
			domaine de température °C	$\Delta E_{\sigma}$ e.V	$\Delta E_{\epsilon}$ e.V
$\text{NaTeF}_5$	1,25	1,9	130-170	1	0,3
$\text{CsTeF}_5$	0,5	3,1	100-150	0,9	0,2
$\text{RbTeF}_5$	0,12	1,65	40-100	0,4	-
phase "basse température"					
$\text{KTeF}_5$	0,12	1,15	-	-	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5^+$	-	-	20- 65	0,7	-
	-	-	65- 80	1,8	3,25
$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NHTeF}_5^+$	-	-	30- 60	0,75	1,2

+ voir partie I

\*  $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Pour tous les composés étudiés, les valeurs d'énergie d'activation  $\Delta E\sigma$  sont trop élevées (mis à part  $\text{RbTeF}_5$  basse température, mais le phénomène est trop restreint) pour que ces composés soient de bons conducteurs dans un large domaine de température, ce que l'examen de la figure 1 confirme ( $\sigma < 5.10^{-7} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). En ce qui concerne les accidents observés sur les courbes de conductivité de  $\text{CsTeF}_5$  et  $\text{RbTeF}_5$  "phase basse température", nous pouvons faire les remarques suivantes.

La nature de l'alcalin joue un rôle : pas de phénomène pour Na et K, phénomène ayant besoin d'être "induit" par un séjour basse température pour Rb et phénomène toujours présent pour Cs.

Cette graduation fait penser à la position de l'alcalin dans la classification périodique et il est alors évident que les propriétés inhérentes à cette position interviennent. Ces accidents ne sont pas systématiques selon l'alcalin, mais lorsqu'ils se produisent, ont lieu à la même température (que ce soit  $\text{CsTeF}_5$  ou  $\text{RbTeF}_5$ ).

Aucune anomalie n'étant décelée par ailleurs sur les courbes de permittivité, cette augmentation anormale de conductivité ne peut s'expliquer que par la possibilité pour le porteur de charge d'une migration peu énergétique (ce que confirme la valeur d'environ 0,4 eV pour  $\text{RbTeF}_5$  "phase basse température"). Cette "proximité" énergétique entre deux positions n'a pas à être "induite" par un séjour basse température pour  $\text{CsTeF}_5$ , mais ce traitement thermique est nécessaire pour obtenir un rapprochement énergétique des sites utilisables par les porteurs de charges dans le cas de  $\text{RbTeF}_5$ .

L'élévation de température au-dessus de 100°C éloigne énergétiquement ces positions, ce qui se traduit par une absorption anormale d'énergie par l'échantillon lors de son chauffage (augmentation de  $C_p$  [1]). Ce phénomène est à relier à la plus faible valeur de l'entropie de fusion pour les deux fluorures concernés. Cette relation entre l'entropie de fusion et la conductivité électrique est connue depuis longtemps [3]. En effet, si l'on a 53 et 52,3  $\text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  pour  $\text{NaTeF}_5$  et  $\text{KTeF}_5$ , les valeurs de 33,8 et 37,7  $\text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  sont obtenues pour  $\text{RbTeF}_5$  et  $\text{CsTeF}_5$ . Cette diminution de l'entropie de fusion peut de façon générale être associée à un désordre important du réseau cristallin, bien avant la fusion, désordre se traduisant par une forte mobilité ionique et une bonne conduction électrique. Nous retrouvons effectivement ici ce phénomène, (peu important puisque n'ayant pas de répercussion sur les courbes  $\epsilon = f(T)$ ), l'originalité du comportement résidant dans son phénomène transitoire se traduisant par un pic à la fois sur les courbes  $C_p = f(T)$  et  $\sigma = f(T)$ .

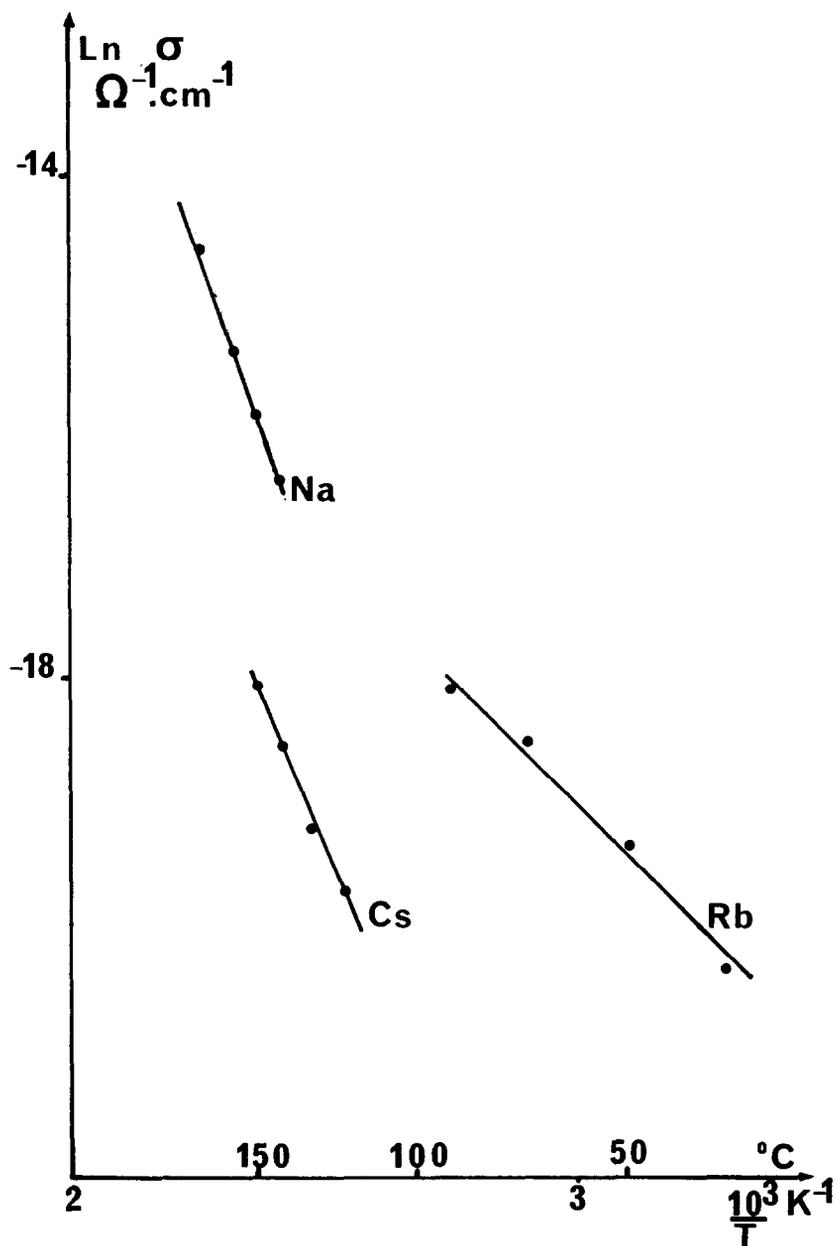


Fig. 3. Détermination des énergies d'activation : Tracés  $\text{Ln } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$   
 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

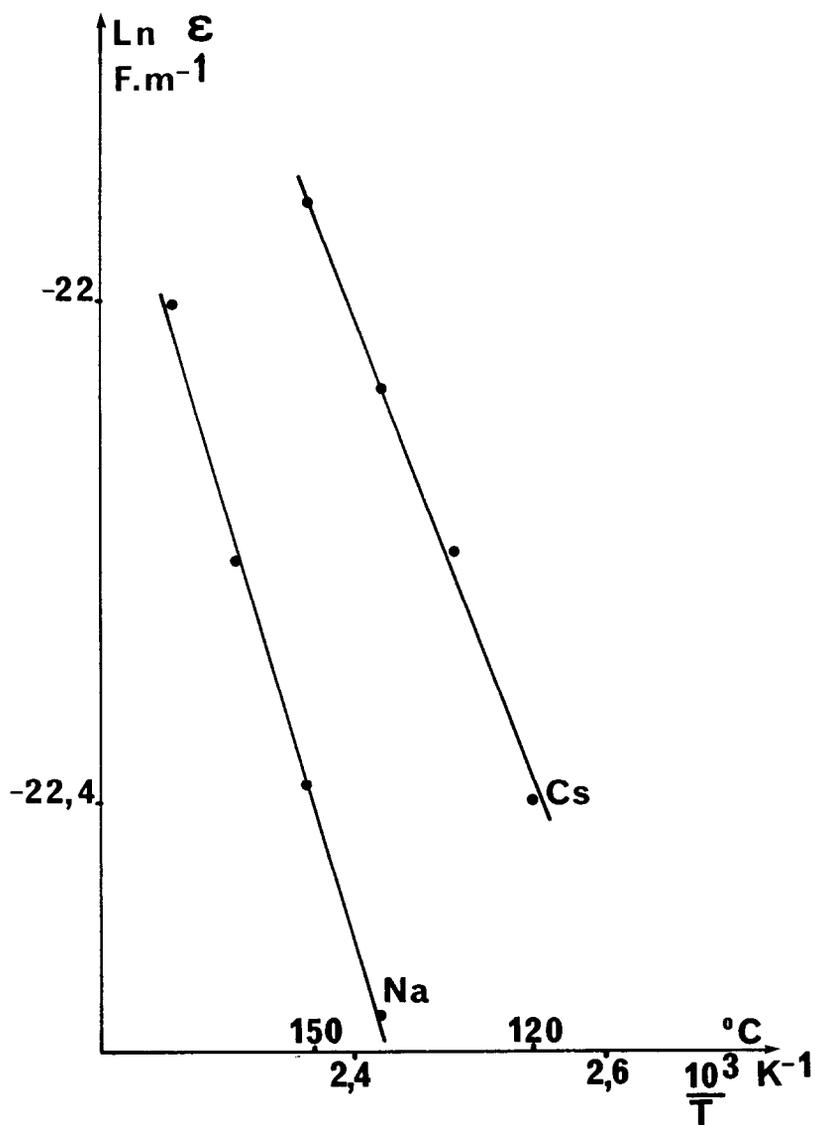


Fig. 4. Détermination des énergies d'activation Tracé  $\text{Ln } \epsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Une étude calorimétrique plus étendue des fluorotellurates alcalins ( $5 < T < 500$  K) a été effectuée au laboratoire [1], les phénomènes irréversibles dans nos conditions opératoires devenaient alors réversibles du fait de l'extension du domaine de température. Des études complémentaires permettraient de mieux cerner le comportement des pentafluorotellurates IV de Na, K, Rb et Cs (en particulier cette anomalie observée pour  $\text{RbTeF}_5$  et  $\text{CsTeF}_5$  sur les courbes de conductivité). Elles devraient être conduites à l'aide d'autres techniques d'investigation. Mais étant donné le peu d'applications pratiques envisageables, nous préférons étendre notre travail à d'autres pentafluorotellurates avec les techniques déjà utilisées et une vue plus globale nous permettra alors peut-être de revenir sur ce phénomène particulier.

## REFERENCES

- 1 P. GERMAIN, Doctorat d'Etat, Lyon, 1986.
- 2 J. CARRE, J. PALETTO, J.-P. CANDY, J. Fluorine Chem., 38 (1988) 341.
- 3 J. CARRE, P. GERMAIN, J. THOUREY, G. PERACHON, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 241.
- 4 C.E. DERRINGTON, A. LINDNER, M.O'KEEFFE, J. Solid State Chem., 15 (1975) 171.