

Received February 1, 1988, accepted June 17, 1988

ETUDE PAR RMN DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DANS Li_3ThF_7 :
COMPARAISON ENTRE MATERIAU CRISTALLISE ET AMORPHE

Jean SENEGAS

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

et Sandra Helena PULCINELLI

Universidade de Sao Paulo, Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto,
Via do Café, s/n°, 14100, Ribeiro Preto, SP (Brésil)

SUMMARY

A ^7Li and ^{19}F NMR study allowed comparison over the temperature range 273-400K of the ionic conductivity of the two materials: crystalline Li_3ThF_7 and the $\text{Li}_{0.75}\text{Th}_{0.25}\text{F}_{1.75}$ glass which have the same LiF/ThF_4 ratio. Fluorine diffusion is not observed in the crystalline sample while the fluorine mobility in the glass can be explained by the variable coordination number of thorium (8.5 to 9.5) and by the numerous breaks in the $|\text{ThF}_9|$ polyhedra layers. The lithiums are mobile in the two phases, this phenomenon occurring about 35°C higher in Li_3ThF_7 . Discussion of the diffusion process is based on knowledge of the Li_3ThF_7 structure.

INTRODUCTION

La conductivité ionique d'une série de compositions vitreuses appartenant au système ternaire $\text{LiF}-\text{ThF}_4$ et correspondant à la formulation $\text{Li}_x\text{Th}_{1-x}\text{F}_{4-3x}$ ($0,54 < x < 0,80$) a fait l'objet d'études récentes par impédance complexe et RMN [1, 2, 3]. Parmi ces compositions, l'une d'elles $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$ ($x = 0,75$) peut également être obtenue sous forme cristallisée [4]. Elle correspond à la formule Li_3ThF_7 et vient de faire l'objet d'une nouvelle détermination structurale [4]. Ceci nous a incités à étudier par RMN du ^7Li et du ^{19}F la mobilité de ces ions pour comprendre les processus de diffusion et les comparer à ceux de la phase amorphe de même composition.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Préparation des échantillons

La composition vitreuse $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$ a été préparée par une technique d'hypertrempe décrite par ailleurs [1, 2] à partir d'un mélange fondu sous argon des fluorures ThF_4 et LiF . Le caractère amorphe du matériau obtenu est vérifié par diffraction X et microscopie électronique.

Des monocristaux de la phase cristallisée Li_3ThF_7 ont été obtenus par J.P. CHAMINADE par fusion et recristallisation lente de la composition vitreuse. L'un de ces monocristaux a servi pour l'étude structurale tandis que le reste de la préparation était utilisée pour l'étude par RMN.

Appareillage

Un spectromètre BRUKER à onde continue a permis l'enregistrement à 30 Mhz des signaux du ^7Li (à 18,5 kG) et de ceux du ^{19}F (à 7,5 kG). Le domaine thermique exploré s'étend de 220 à 470 K. Le faible champ de modulation (0,2 G) nécessaire à la détection synchrone n'a pas rendu nécessaire des corrections de modulation. Les signaux obtenus sont les dérivées des signaux d'absorption.

Rappel de la structure de Li_3ThF_7

L'ossature de cette structure est constituée par des couches de polyèdres de thorium $[\text{ThF}_9]$ se développant le long de l'axe c et liés par des sommets communs.

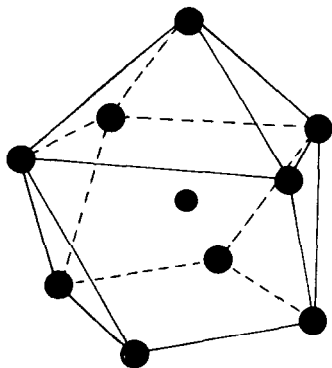


Fig. 1. Polyèdre de coordination du thorium (antiprisme monocapé).

Le thorium possède la coordinence 9 dans chaque polyèdre. Celui-ci peut se décrire comme l'association d'une pyramide et d'un antiprisme constituant ainsi un antiprisme monocapé de 9 sommets et 13 faces (Fig. 1).

Les atomes de lithium sont situés entre les couches de polyèdres et occupent deux types de site distincts.

RMN du ^{19}F

La résonance du fluor a été observée entre 220 et 470 K. Aucune évolution significative de la raie de résonance n'a été mise en évidence [4]. Ce résultat compte tenu de la largeur de raie observée de 17 kHz (4,2 G) implique des fréquences de sauts du fluor inférieures à cette valeur, soit un temps de résidence dans un site supérieur à 60 μs .

RMN du ^7Li

Au cours de l'évolution de la raie de résonance du lithium entre 273 et 467 K [4] on constate la présence à 273 K d'une raie large de 8 kHz (4,9 G) dont la forme s'écarte nettement d'une gaussienne. Cette raie s'affine à température croissante et à partir d'environ 333 K deux satellites symétriques par rapport à la raie centrale apparaissent nettement. Ils sont caractéristiques d'un effet quadripolaire du 1er ordre du ^7Li . Leur écartement ν_m est de 19 kHz à 333 K. Il diminue légèrement à température croissante jusqu'à 17 kHz à 467 K. Les satellites et la raie centrale s'affinent continuellement jusqu'à la température limite d'étude de 467 K. La largeur de la raie centrale, 0,2 G, est alors de l'ordre de grandeur des inhomogénéités de champ.

L'affinement du spectre de raies s'interprète, comme dans le cas des verres [3] par la mobilité du lithium dans Li_3ThF_7 . L'inobservation des satellites quadripolaires en-dessous de 333 K peut s'expliquer d'une part par leur occultation par la largeur dipolaire de la raie centrale, et d'autre part par leur étalement en fréquence dû à la superposition possible des éclatements quadripolaires provenant des deux sites non équivalents du lithium.

Une estimation de l'énergie d'activation des mouvements du lithium a été déterminée à partir de l'évolution thermique de la largeur de la raie centrale des spectres du lithium. La valeur obtenue est de $\Delta E_{\text{Li}} = 0,15$ [3] eV (1,7 [3] kJ).

Détermination des gradients de champ électrique

L'émergence d'un spectre quadripolaire du lithium et l'affinement de ce spectre à température croissante s'expliquent en supposant un échange d'ions lithium entre sites non équivalents, moyennant ainsi les gradients de champ électrique vus par chaque noyau individuel de lithium. A partir des données structurales de Li_3ThF_7 il est possible, grâce à un programme de calcul mis au point par PANNETIER [5] de calculer les composantes principales du tenseur de gradient de champ électrique au niveau des sites du lithium.

Compte tenu de la nature fortement ionique de ce fluorure, un modèle de charges ponctuelles a été retenu. La charge du lithium a été prise égale à +1 mais pour traduire un degré de covalence de la liaison Th-F, les calculs ont été effectués pour plusieurs valeurs (comprises entre +2,5 et +4) de la charge de thorium et corrélativement pour les valeurs correspondantes de la charge du fluor (variant de -0,79 à -1).

La force de l'interaction quadripolaire peut être mesurée par $v_Q = 3eQ V_{zz}/2I(I-1)h$ où v_Q est le moment quadripolaire du noyau et V_{zz} la composante principale du tenseur de gradient du champ électrique. Pour ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$), $v_Q = 2eQ V_{zz}/h$ (1). Sur une poudre cependant le spectre quadripolaire d'un tel noyau ne permet d'atteindre que le produit $v_m = v_Q(1-\eta)$ dans lequel η est le facteur d'assymétrie défini par $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/|V_{zz}|$. L'habituelle convention $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ limite les valeurs de η au domaine $[0,1]$.

Les lithiums se répartissent dans les deux types de sites 16g et 8f [4]. Les lithiums de type Li 1 (site 16g) ont un facteur d'assymétrie non nul alors que $\eta = 0$ pour les lithiums Li 2 (sites 8f de symétrie axiale). Les coordonnées atomiques de tous les atomes en position indépendante de la maille Li_3ThF_7 sont données au Tableau I. Le Tableau II regroupe l'ensemble des résultats.

L'éclatement observé $v_m = 19$ khz à 333 K peut être attribué soit aux lithiums Li 1 ($\eta \neq 0$), soit aux lithiums Li 2 ($\eta = 0$).

Dans la première hypothèse (H1), l'interaction quadripolaire v_{Q1} subie par les lithiums Li 1 varierait de 56 à 240 khz selon la charge des autres ions. L'interaction subie par les lithiums Li 2 vaut d'après (1):

$v_{Q2} = v_{Q1} \cdot V_{zz2}/V_{zz1}$, V_{zz1} et V_{zz2} étant les composantes axiales relatives aux sites 16g et 8f respectivement. Elle varierait selon la charge des ions de 6,2 à 45 khz.

TABLE I

Coordonnées atomiques (fraction de maille) des atomes de la maille de Li_3ThF_7 .

| Atome | X/a | Y/b | Z/c |
|-------|-----------|------------|-----------|
| Th | 0,2500(0) | 0,2500(0) | 0,1889(0) |
| F1 | 0,2500(0) | 0,2500(0) | 0,3715(4) |
| F2 | 0,1620(6) | -0,0382(6) | 0,0760(2) |
| F3 | 0,9349(7) | 0,0651(7) | 0,2500(0) |
| LI1 | -0,037(3) | 0,175(3) | 0,408(1) |
| LI2 | -0,70(1) | 1,70(1) | 0,2500(0) |

Dans la seconde hypothèse (H2), l'interaction quadripolaire ν_{Q_2} subie par les lithiums Li_2 vaudrait 19 khz ($n = 0$ pour les sites 8f). Celle subie pour les lithiums Li_1 varierait selon la charge des ions de 173 à 100 khz et le produit $\nu_{Q_1} (1-n)$ de 58 à 8 khz.

Pour une charge formelle plausible du thorium proche de +3, les éclatements quadripolaires des lithiums que ce soit en sites 16g ou 8f sont relativement proches (Tableau II). L'évolution thermique du spectre de résonance et la diffusion du lithium s'interprètent alors correctement quelle que soit l'hypothèse retenue.

Processus de diffusion du lithium

A basse température et jusque vers 273 K, les lithiums sont fixes au sens de la RMN (fréquence de saut inférieures à 8 kHz). Les spectres obtenus représentent la raie dipolaire centrale du ^7Li . La superposition des éclatements quadripolaires relativement proches empêche l'observation des satellites correspondants, étalés en fréquence. Au dessus de 273 K environ la diffusion des lithiums affine la raie dipolaire. Les mouvements restent principalement locaux entre sites 16g d'une part (occupés à 75 % par Li_1) et entre sites 8f d'autre part (occupés à 37,5% par Li_1). A partir de 333 K environ un échange $\text{Li}_1 - \text{Li}_2$ peut interve-

TABLEAU II

Axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique, facteur d'assymétrie, constantes de couplage et éclatement quadripolaires pour les sites L1 1 et L1 2 des atomes de lithium dans L_3ThF_7 . Le calcul a été effectué d'après [5] pour plusieurs valeurs de charge ponctuelle du thorium conformément à l'écriture $L_3Th^{q^+}F_7$ avec $q^+ = 1/7$ ($q+3$).

| Atome | Positions atomiques | | | Charge du thorium | Axes principaux du tenseurs des E F G | | | Facteur d'assymétrie | H_2 | | H_1 | |
|---------|---------------------|--------|--------|-------------------|---------------------------------------|----------|----------|----------------------|---------------|------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| | x | y | z | | V_{xx} | V_{yy} | V_{zz} | | v | Constante de couplage quadriplaire | | Constante de couplage quadriplaire |
| Lithium | | | | q^+ | V_{xx} | V_{yy} | V_{zz} | v | v_Q (k h z) | $v_Q^{(1-\pi)}$ (k h z) | v_Q (k h z) | $v_Q^{(1-\pi)}$ (k h z) |
| | | | | 4 | 0,1378 | 0,6775 | -0,8152 | 0,662 | 173 | 58 | 56 | 19 |
| L1 1 | 0,5253 | 0,1509 | 0,6444 | 3,5 | 0,1000 | 0,6667 | -0,7667 | 0,739 | 146 | 38 | 73 | 19 |
| (16 g) | | | | 3 | 0,0629 | 0,6559 | -0,7188 | 0,825 | 119 | 21 | 108 | 19 |
| | | | | 2,5 | 0,0265 | 0,6452 | -0,6717 | 0,921 | 100 | 8 | 240 | 19 |
| L1 2 | 1/4 | 3/4 | 1/2 | 4 | 0,0448 | 0,0448 | -0,0897 | 0 | 19 | 19 | 6,2 | 6,2 |
| (8 f) | | | | 3,5 | 0,0511 | 0,0511 | -0,1022 | 0 | 19 | 19 | 9,7 | 9,7 |
| | | | | 3 | 0,0574 | 0,0574 | -0,1148 | 0 | 19 | 19 | 17 | 17 |
| | | | | 2,5 | 0,0637 | 0,0637 | -0,1273 | 0 | 19 | 19 | 45 | 45 |

nir. La fréquence de saut doit être de l'ordre de 19 khz. Les satellites quadrupolaires apparaissent alors, les gradients de champ électrique étant moyennés et fixés à cette valeur par cet échange. Un mécanisme tout à fait analogue a été observé et interprété par Brinkman [7] dans LiAlSiO_4 . Ce phénomène, entraînant une diffusion à longue distance, se poursuit à température croissante. Raie centrale et satellites continuent de s'affiner jusqu'à 467 K par suite de l'augmentation de la fréquence de saut des lithiums. La légère variation thermique entre 333 et 467 K de l'éclatement quadrupolaire qui diminue de 19 à 17 khz pourrait provenir d'une petite évolution avec la température des gradients de champ électrique [6].

Une analyse par ATD montre une transition réversible, très faiblement énergétique (661 J) à 341 ± 3 K qui pourrait correspondre au début de cet échange.

La variation thermique de la fréquence de saut des lithiums peut se calculer à partir de ΔE_{Li} et de la température de début d'affinement de la raie centrale du spectre. On obtient l'expression de ν_s :

$$\nu_s = 4,63.10^6 \exp(-1736/T)$$

En supposant une diffusion isotrope à haute température du lithium, on peut évaluer le facteur de diffusion D déduit de l'expression $D = \langle \lambda \rangle^2 \nu_s / 6$ [8].

La valeur moyenne de la distance de saut d'un ion Li^+ s'évalue à partir des données structurales de Li_3ThF_7 (distances Li-Li d'environ 3 \AA [2]). On obtient alors :

$$D = 0,69.10^{-11} \exp(-1736/T) \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

à 400 K, domaine thermique de la diffusion à longue distance D_{400} vaut $0,90.10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Diffusion comparée entre composés vitreux et cristallisés

La phase cristallisée Li_3ThF_7 et la composition vitreuse $\text{Li}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{1,75}$ ont le même rapport molaire LiF/ThF₄. On peut donc utilement comparer les performances conductrices de ces matériaux à la lumière des résultats rassemblés au TABLEAU III.

TABLEAU III

Températures de début d'affinement des raies de résonance du lithium ($T_{A_{Li}}$) et du fluor (T_{A_F}) ; énergies d'activation de la mobilité du lithium (ΔE_{Li}) et du fluor (ΔE_F) et coefficient de diffusion du lithium pour la composition vitreuse $Li_{0,75}Th_{0,25}F_{1,765}$ et le composé cristallisé Li_3ThF_7 .

| Composition | $T_{A_{Li}}$ (K) | T_{A_F} (K) | Energies | | Coefficient de diffusion du lithium $D \times 10^{11}$ ($cm^2 s^{-1}$) |
|--|---------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| | | | ΔE_{Li} (eV) | ΔE_F (eV) | |
| $Li_{0,75}Th_{0,25}F_{1,765}$ (verre) (3) | 239 | 237 | 0,18 | 0,185 (valeur moyenne) | 2,40 |
| Li_3ThF_7 (poudre cristallisée) | 273 | > 467 | 0,15 | - | 0,90 |

L'absence de diffusion appréciable du fluor dans la phase cristallisée jusqu'à 470 K peut s'expliquer par l'enchaînement sur de longues distances de polyèdres de coordination du thorium liés entre eux par des sommets communs, tous identiques, et dans lesquels le thorium possède la coordinence 9. Ils libèrent moins facilement des ions F^- que le verre correspondant où existent de nombreuses ruptures dans les couches polyédriques et où la coordination du thorium varie entre 8,5 et 9,5 [3]. Ainsi pour ce verre la proportion de fluor mobile atteint 1 sur 7 soit un peu plus d'un fluor par polyèdre. Cette labilité est aussi une conséquence de la diffusion du lithium puisqu'il y a rupture de liaison Li-F.

Dans le cristal le phénomène de diffusion du lithium, tel qu'on l'apprécie par RMN est thermiquement décalé vers le haut de 35° environ. Compte tenu des sites occupés par ces derniers, situés entre couches successives de polyèdres de thorium, la diffusion du lithium doit s'effectuer, au moins pour des températures pas trop élevées, entre ces cou-

ches. Cette diffusion planaire peut se poursuivre sur de longues distances dans le cristal où les plans de lithiums se correspondent d'une maille à l'autre. Ceci peut expliquer la valeur légèrement plus faible de ΔE_{L1} du cristal par rapport au verre où, du fait de désordre, l'enchaînement de ces plans est brisé à courte distance.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.W. Sun, B. Tanguy, J.M. Réau et J. Portier, J. Sol. State Chem., 63 (1986) 191.
- 2 S.H. Pulcinelli, Thèse de Doctorat ès-Sciences, IFQSC, Université de Sao Paulo (Brésil) (1987).
- 3 S.H. Pulcinelli et J. Senegas, J. Fluorine Chem., 38 (1988) 375.
- 4 S.H. Pulcinelli, R.H.A. Santos et J. Senegas, J. Fluorine Chem. 42 (1988) 41.
- 5 J. Pannetier, "Programme EFGDIR", Grenoble, France (1978).
- 6 R. BERSOHN, J. Chem. Phys., 29 (1985) 167.
- 7 D. Brinkman, Helv. Phys. Acta, 58 (1985) 167.
- 8 R.C. Bowman Jr, R.C. Attala et W.E. Tadlock, Int. Hydrogen Egy, 1 (1977) 421.