

Received: November 1, 1988; accepted: January 17, 1989

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DANS QUELQUES COMPOSES D'ARGENT DE STRUCTURES APPARENTÉES A LA CRYOLITE OU LA CHIOLITE

A. YACOUBI, J. GRANNEC et J.M. REAU

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

SUMMARY

The ionic conductivity of some silver fluorides and oxyfluorides with either cryolite or chiolite-related structures has been investigated. Despite the high polarizability of the Ag^+ ion, the ionic conductivity is relatively low. Several conductivity mechanisms have been considered and discussed.

RESUME

La conductivité ionique au sein de matériaux fluorés ou oxyfluorés contenant de l'argent monovalent et de structures apparentées soit à la cryolite et soit à la chiolite a été étudiée. Malgré la forte polarisabilité de l'ion Ag^+ , la conduction reste relativement faible. Plusieurs mécanismes de conductivités ont été envisagés et discutés.

INTRODUCTION

Au cours des dernières années de nombreuses études ont été consacrées aux générateurs électrochimiques mettant en jeu des électrolytes solides [1]. Parmi ceux-ci un grand nombre de matériaux fluorés se sont avérés de bons conducteurs de l'ion F^- . Leurs performances électriques ont permis de faire ressortir les principaux critères d'optimisation de la conductivité [2,3]. Des études similaires ont été étendues à un certain nombre d'oxyfluorures [4,5].

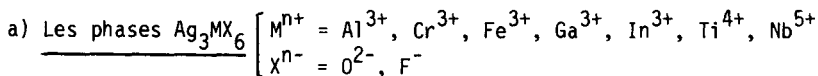
La mise en évidence des propriétés de transport a été effectuée essentiellement sur des électrolytes solides de structure fluorine ou tysonite. En revanche les travaux relatifs aux fluorures appartenant à d'autres familles structurales restaient fragmentaires. Une étude des propriétés de transport dans la cryolite Na_3AlF_6 a permis cependant de proposer une mobilité cationique pour ce matériau [6]. En revanche une conduction à la fois anionique et cationique a été mise en évidence dans KAlF_4 pur ou dopé, elle est caractérisée par une forte anisotropie due au caractère bidimensionnel du réseau [7].

Des travaux récents ont permis d'isoler des fluorures et des oxyfluorures de formules Ag_3MX_6 ou $\text{Ag}_5\text{M}_3\text{X}_{14}$ (où M^{n+} est un ion trivalent 3d ou IIIB ou encore Ti^{4+} ou Nb^{5+} ; $\text{X}^{n-} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-$) [8 à 10]. L'analogie structurale entre les phases Ag_3MX_6 et la cryolite d'une part et l'existence d'une structure à couches pour les phases $\text{Ag}_5\text{M}_3\text{X}_{14}$ d'autre part nous ont incités à entreprendre une étude de leur conduction ionique. La présence de Ag^+ de forte polarisabilité pouvait par ailleurs entraîner une amélioration des performances comparativement aux phases homologues du sodium ou du potassium.

PREPARATION ET ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

La synthèse des composés fluorés et oxyfluorés a été réalisée par action à l'état solide de AgF , soit sur les fluorures trivalents, soit sur TiOF_2 ou NbO_2F . L'hygroscopicité de la plupart des fluorures et surtout de AgF nécessite des manipulations en boîte à gants ultra-sèche. Après broyage les mélanges en proportions convenables sont introduits dans des tubes d'or puis soumis à un dégazage à 80°C . Les tubes d'or sont ensuite scellés sous atmosphère d'argon sec. Dans tous les cas la montée en température doit être lente et réalisée par paliers pour éviter une décomposition appréciable du fluorure d'argent. Les réactions sont effectuées pendant 24 h entre 350 et 550°C suivant le composé envisagé. Elles sont suivies de recuits dans les mêmes conditions thermiques, après passage sous courant de fluor dilué dans l'azote à 80°C .

Les phases, obtenues par trempe, cristallisent avec des structures apparentées à la cryolite ou de type chiolite.



La structure de la cryolite Na_3AlF_6 et de la plupart des composés A_3MX_6 (A = élément monovalent ; M = élément 3d ou IIIB ; X = O, F) s'appa-

rente à celle de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ [1,12]. Celle-ci dérive de la perovskite grâce à un ordre des cations en sites octaédriques : elle est caractérisée par un réseau cfc d'octaèdres (AlF_6) ; les éléments monovalents occupent les sites de coordination 6 (sites (4b)) situés au milieu des arêtes et au centre de la maille, ainsi que les positions de coordination 12 en $1/4, 1/4, 1/4$ (sites (8c)) (Fig. 1). Si certaines phases rencontrées possèdent une symétrie cubique, divers types de distorsions sont souvent observés en revanche, provenant vraisemblablement des orientations des groupements (MX_6) accompagnées ou non de désordre positionnel des cations [12 à 14].

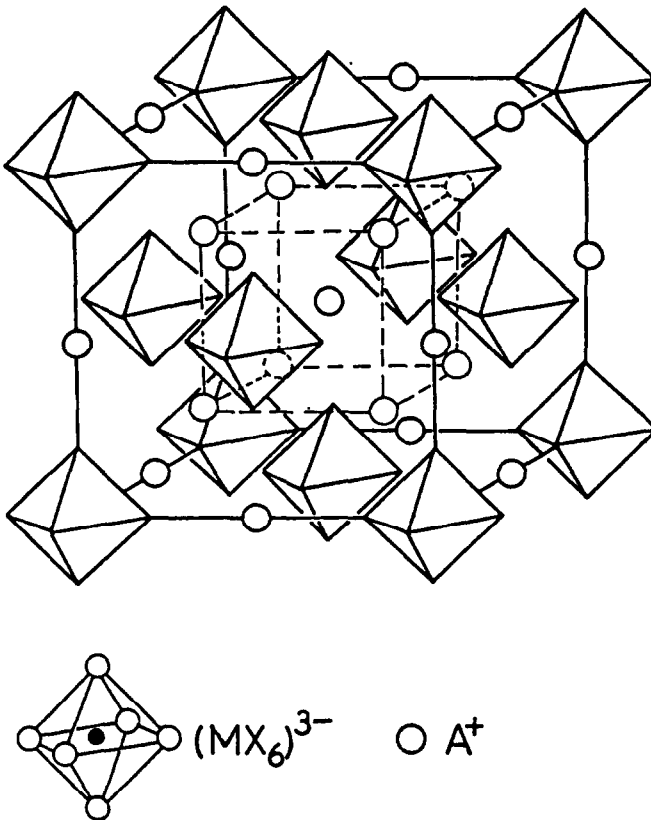


Fig. 1. Structure idéalisée de type A_3MX_6 .

En fait parmi les composés étudiés dans ce travail, seul $\text{Ag}_3\text{NbO}_2\text{F}_4$ est cubique à température ambiante ($a = 8,355 \pm 0,005 \text{ \AA}$) [10]. Pour les autres composés apparaissent des distorsions conduisant soit à une symétrie pseudo-quadratique ($M^{n+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^{4+}$) soit à une symétrie monoclinique ($M^{n+} = \text{In}^{3+}$) [8, 10, 15, 16].

b) Les phases $\text{Ag}_5\text{M}_3\text{X}_{14}$ $\left[\begin{array}{l} M^{n+} = \text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^{4+} \\ X^{n-} = \text{O}^{2-}, \text{F}^- \end{array} \right.$

Les phases de composition $\text{Ag}_5\text{M}_3\text{X}_{14}$ cristallisent à température ambiante dans le système quadratique. Elles sont isotypes de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ [17, 18].

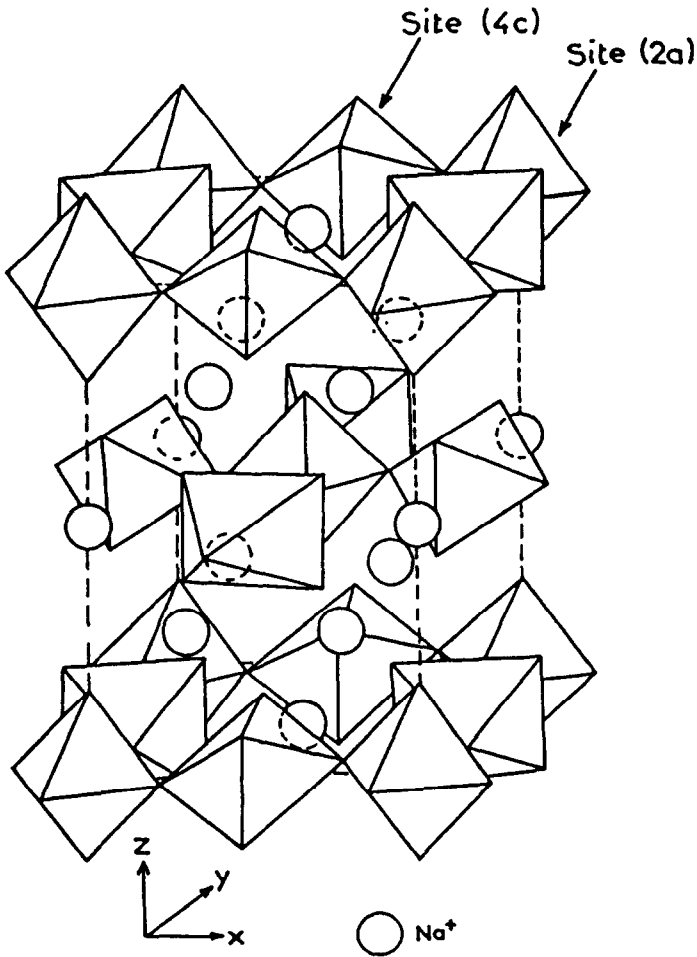


Fig. 2. Structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

Dans cette structure les atomes d'aluminium sont situés au centre d'octaèdres de fluor s'agencant de manière à former des couches de formulation $(Al_3F_{14})_n^{5n-}$ perpendiculaires à l'axe Oz. Un cinquième des atomes de sodium occupe les lacunes dans les feuillettes, les quatre autres cinquièmes étant intercalés entre les couches (Fig. 2).

Le tableau I regroupe les paramètres des phases étudiées:

TABLEAU I

Paramètres des phases $Ag_5M_3X_{14}$ (300 K)

M^{n+}	Al^{3+}	Ti^{4+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}
Paramètres { a ($\pm 0,005 \text{ \AA}$) { c	7,117	7,424	7,429	7,281	7,408	7,290
Réf.	*	[10]	[9]	[9]	[9]	*

* Ce travail

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les échantillons utilisés pour les mesures de conductivité se présentent sous forme de pastilles cylindriques, dégazées à 100°C, puis frittées pendant 5 h entre 350 et 400°C en tubes d'or scellés et refroidis lentement. Des électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide. Les mesures ont été effectuées en courant alternatif entre 10^{-2} et 10^4 Hz par la méthode des impédances complexes. Elles ont été réalisées entre 20 et 180°C dans le cas des phases Ag_3MX_6 , entre 20 et 200°C dans celui des chiolites, pour plusieurs cycles de températures.

a) Phases apparentées à la cryolite

Nous avons porté sur la figure 3 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les fluorures Ag_3MF_6 ($M = Al, Cr, Fe, Ga, In$) et les oxyfluorures Ag_3TiOF_5 et $Ag_3NbO_2F_4$. Dans le domaine de température étudié la conductivité suit une loi de type Arrhénius :

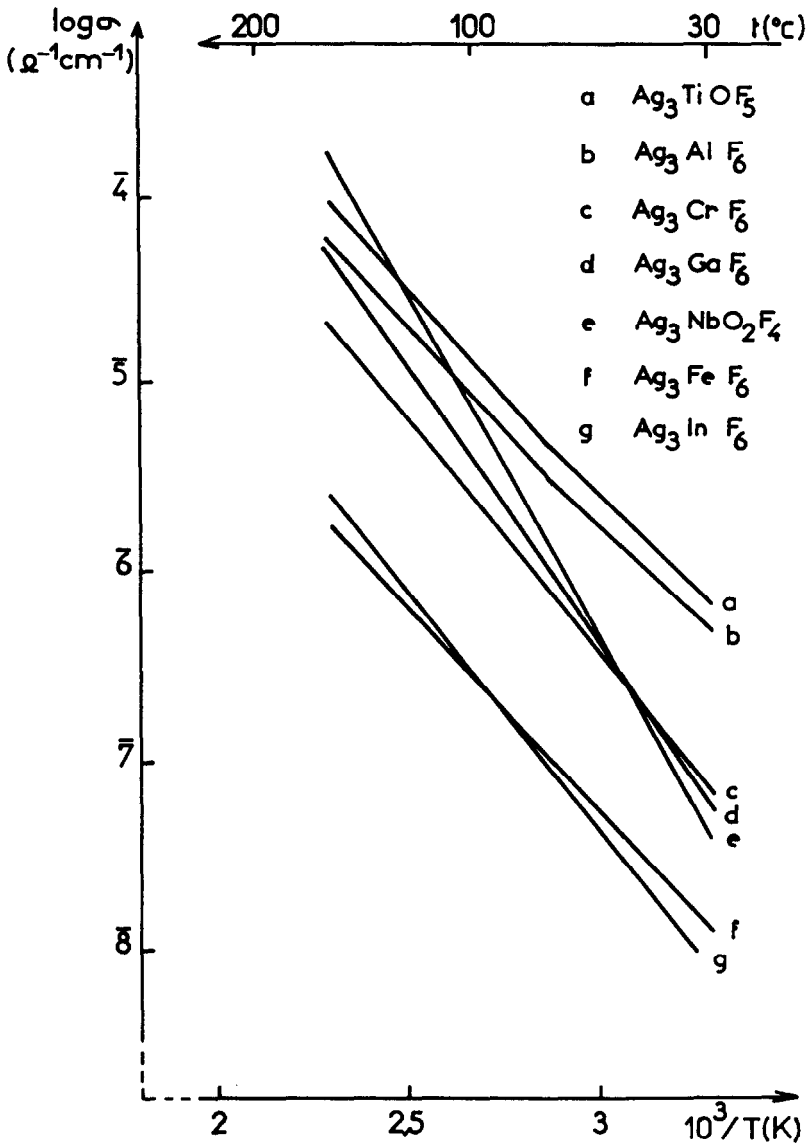


Fig. 3. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les phases Ag_3MX_6 .

$\sigma = n q \mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$ où n est le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E/kT)$.

A la différence des autres matériaux, Ag_3AlF_6 et Ag_3TiOF_5 sont caractérisés par l'existence de deux segments. Le changement de pente a lieu vers $t = 75^\circ C$ pour ces deux phases, température voisine de la transition structurale $\alpha \rightleftharpoons \beta$ observée à $t = 70^\circ C$ à la fois pour Ag_3AlF_6 et pour Ag_3TiOF_5 [8, 10]. A cette température, il y a donc à la fois réarrangement structural et modification du mode de conduction. Aucune discontinuité n'apparaît toutefois dans la variation de conductivité à la température de changement de pente, ce qui confirme le fait que les structures des variétés de basse et de haute température ne diffèrent que par de faibles distorsions. La valeur trop faible de la température maximale à laquelle ont été effectuées les mesures ($t_{max} = 180^\circ C$) n'a pas permis de mettre en évidence avec précision une transition électrique pour les fluorures Ag_3MF_6 ($M = Cr, Fe, Ga, In$) qui possèdent une transition structurale à une température de cet ordre ou plus élevées [8].

Les valeurs de $\sigma_{50^\circ C}$ et $\sigma_{150^\circ C}$ ainsi que les énergies d'activation sont rassemblées au tableau II pour l'ensemble des phases étudiées.

TABLEAU II

Conductivités à $50^\circ C$, $150^\circ C$ et énergies d'activation des phases Ag_3MX_6

	$\sigma(50^\circ C)$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	$\sigma(150^\circ C)$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	ΔE (eV)	
Ag_3AlF_6	$1,2.10^{-6}$	$4,5.10^{-5}$	0,38 ($T < 75^\circ C$)	0,44 ($T > 75^\circ C$)
Ag_3TiOF_5	$1,7.10^{-6}$	$7,6.10^{-5}$	0,39 ($T < 75^\circ C$)	0,45 ($T > 75^\circ C$)
Ag_3CrF_6	$2,2.10^{-7}$	$2,4.10^{-5}$	0,50	
Ag_3FeF_6	$3,5.10^{-8}$	$1,4.10^{-6}$	0,45	
Ag_3GaF_6	$2,2.10^{-7}$	$3,5.10^{-5}$	0,65	
$Ag_3NbO_2F_4$	$2,2.10^{-7}$	$1,1.10^{-4}$	0,72	
Ag_3InF_6	$2,4.10^{-8}$	$1,9.10^{-6}$	0,50	

Ag_3AlF_6 et Ag_3TiOF_5 sont caractérisés par des énergies d'activation dans le domaine de haute température légèrement plus élevées que dans celui de basse température. Puisque la température de changement de pente ($t = 75^\circ\text{C}$) est voisine de celle de la transition structurale $\alpha \rightleftharpoons \beta$, on peut envisager pour ces matériaux qu'au-dessus de cette température des porteurs supplémentaires appartenant à un autre sous-réseau participent à leur tour à la conduction ; cependant leur mobilité plus faible entraînerait une énergie d'activation plus élevée.

Quoiqu'il en soit, les propriétés de transport de ces matériaux sont nettement inférieures à celles des meilleurs conducteurs ioniques connus de l'ion Ag^+ comme AgI [19], RbAg_4I_5 [20], $\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$ [21] ou de l'ion F^- comme PbSnF_4 [22], $\text{Pb}_{0,86}\text{Ta}_{0,14}\text{F}_{2,42}$ [23] et $\text{Bi}_{0,94}\text{K}_{0,06}\text{F}_{2,88}$ [24].

Discussion

Par analogie avec Na_3AlF_6 [6], on pourrait supposer que les propriétés de transport des fluorures Ag_3MF_6 ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) et de l'oxyfluorure Ag_3TiOF_5 sont liées, dans le domaine de basse température, à la mobilité des ions Ag^+ appartenant au sous-réseau (8c). Cependant une estimation de la section des goulots d'étranglement pour les divers mouvements possibles à partir des données structurales peut nous permettre de formuler des hypothèses sur la nature du sous-réseau mobile en fonction de la température. Plusieurs hypothèses de mouvements cationiques et anioniques peuvent être envisagées.

Déplacement des ions Ag^+ entre sites (8c)

La section du goulot d'étranglement relative au déplacement d'un ion d'un site (8c) à un autre équivalent ($r \approx 0,70 \text{ \AA}$) est insuffisante pour qu'on puisse envisager le transfert de l'ion Ag^+ à basse température.

Déplacement des ions Ag^+ d'un site (8c) en un site (4b)

L'échange d'ions Ag^+ entre sites (8c) et (4b) est encore moins probable : le goulot d'étranglement correspondant à ce mouvement est nettement trop faible ($r \approx 0,40 \text{ \AA}$) et un tel mouvement ne peut être envisagé même à température élevée.

Déplacement des anions F^-

En revanche l'attribution des propriétés de transport à une mobilité des anions F^- au sein de leur sous-réseau est une hypothèse raisonnable. En

effet les cations ne constituent pas une entrave au déplacement des ions F^- le long des arêtes des octaèdres anioniques. De plus la mise en évidence de relaxations des ions F^- ayant quitté leurs positions initiales pour des positions cristallographiques voisines, conduisant à la transformation d'octaèdres en bipyramides pentagonales [25] au sein de solutions solides $(NH_4)_3Zr_{1-x}M_x^{3+}F_{7-x}$ [26], indique en effet la possibilité de déplacement des anions F^- dans un sous-réseau anionique élargi et lacunaire.

En conséquence, dans ces matériaux de type Na_3AlF_6 , les ions F^- pourraient être seuls responsables des propriétés de transport aux basses températures. Au-dessus de la température de transition, les ions Ag^+ du sous-réseau (8c) pourraient participer à la conduction dans la mesure où l'agitation thermique serait suffisante pour permettre l'élargissement du goulot d'étranglement et autoriser le transfert entre sites (8c) des ions Ag^+ de polarisabilité élevée. Bien entendu, une étude de ces matériaux par RMN s'avère indispensable pour déterminer la nature du sous-réseau mobile à basse et à haute température et vérifier de telles hypothèses.

A la différence des autres matériaux étudiés, $Ag_3NbO_2F_4$ est de symétrie cubique dès la température ambiante. On peut donc prévoir que ses propriétés électriques auront la même origine que celles de Ag_3TiOF_5 et Ag_3AlF_6 dans le domaine de haute température. Une conductivité mixte pourrait ainsi être attribuée à $Ag_3NbO_2F_4$. Cependant, dans le domaine de température étudié, la mobilité des ions O^{2-} peut raisonnablement être considérée comme négligeable vis-à-vis de celles des ions F^- ou Ag^+ . La proportion élevée d'anions O^{2-} dans ce matériau ($O/F = 1/2$) gênerait alors considérablement la mobilité des ions F^- et pourrait expliquer la valeur élevée de l'énergie d'activation pour cet oxyfluorure.

b) Phases de type chiolite

Nous avons porté sur la figure 4 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les fluorures $Ag_5M_3F_{14}$ ($M = Al, V, Cr, Fe, Ga$). Dans le domaine de température étudié, le comportement électrique est de type Arrhénius.

Les valeurs de $\sigma_{100^\circ C}$ et $\sigma_{150^\circ C}$ ainsi que les énergies d'activation sont rassemblées au tableau III pour l'ensemble des matériaux considérés.

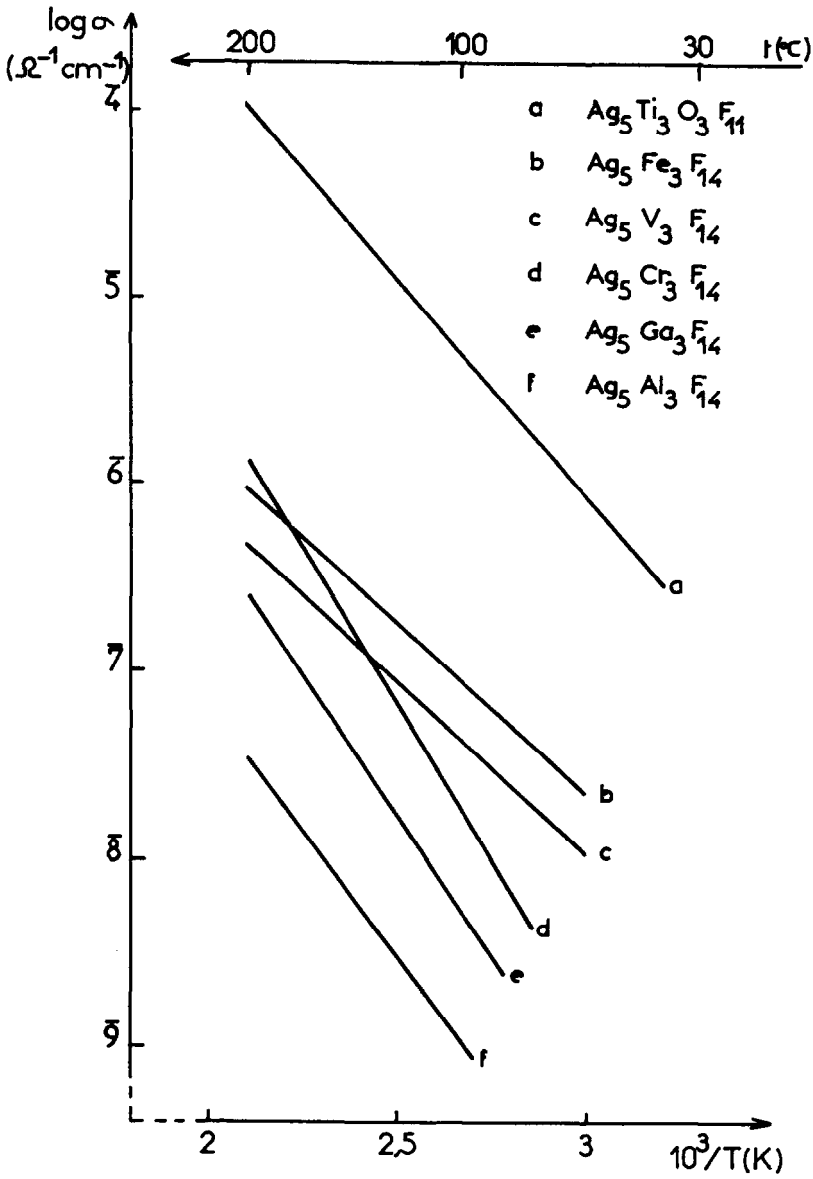


Fig. 4. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour les phases $\text{Ag}_5 \text{M}_3 \text{X}_{14}$.

TABLEAU III

Conductivités à 100°C, 150°C et énergies d'activation des phases $Ag_5M_3X_{14}$

	σ (100°C) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	σ (150°C) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ΔE (eV)
$Ag_5Al_3F_{14}$	10^{-9}	$7 \cdot 10^{-9}$	0,54
$Ag_5Ti_3O_3F_{11}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,46
$Ag_5V_3F_{14}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,36
$Ag_5Cr_3F_{14}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,65
$Ag_5Fe_3F_{14}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,36
$Ag_5Ga_3F_{14}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	0,59

Discussion

Comme les phases Ag_3MX_6 précédemment étudiées, les matériaux de type chiolite ne manifestent que des conductivités faibles dans le domaine de température où les mesures ont pu être effectuées. Les énergies d'activation les plus élevées sont obtenues pour les phases comportant des valeurs du paramètre a relativement faibles. Il en résulte vraisemblablement pour ces matériaux une moindre conductivité le long de l'axe Oz.

L'absence de monocristal n'a pas permis de mettre en évidence l'anisotropie de conductivité. Cependant l'analogie de ces phases avec $Na_5Al_3F_{14}$ [17,18] permet de la prévoir. Plusieurs mouvements peuvent être proposés:

- un déplacement des ions Ag^+ ou Na^+ entre les couches d'octaèdres, assurant une mobilité bidimensionnelle,

- un échange entre les cations monovalents placés dans les couches et entre les couches, assurant une mobilité préférentielle perpendiculairement aux feuillets

Un déplacement des ions F^- peut également être envisagé comme dans $KAlF_4$ [7].

Comme pour les matériaux de structure dérivée de la cryolite, une étude par RMN s'avère indispensable pour déterminer la nature des porteurs en fonction de la température.

Nous avons rassemblé au tableau IV les valeurs des conductivités à 100°C et du volume des mailles élémentaires des fluorures étudiés.

TABLEAU IV

Conductivités à 100°C et volume des mailles élémentaires des composés fluorés de structure chiolite.

$Ag_5M_3F_{14}$	Al^{3+}	Ga^{3+}	Cr^{3+}	V^{3+}	Fe^{3+}
$\sigma(100^\circ C)$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	10^{-9}	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$
$V(\text{\AA}^3)$	564,11	588,68	591,15	603,45	606,41

Une amélioration des performances électriques est observée avec l'accroissement du volume de la maille élémentaire, ce qui laisse entrevoir un caractère au moins partiellement tridimensionnel pour la conductivité.

Nous avons également reporté sur la figure 4 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour l'oxyfluorure $Ag_5Ti_3O_3F_{11}$. Quelle que soit la température, la conductivité de cet oxyfluorure est nettement supérieure à celle des fluorures de même structure. Par ailleurs, le volume de la maille élémentaire ($V = 598,56 \text{\AA}^3$) s'intercale entre ceux de $Ag_5V_3F_{14}$ et $Ag_5Cr_3F_{14}$, bien que Ti^{4+} soit de taille inférieure à celles de V^{3+} et de Cr^{3+} . Compte tenu des charges plus élevées du titane et de l'oxygène les couches d'octaèdres TiX_6 constituent un squelette anionique plus covalent que celui des phases exclusivement fluorées et il en résulte de toute évidence une liaison Ag^+ - anion plus faible, d'où vraisemblablement une plus grande facilité de déplacement pour les ions Ag^+ .

REFERENCES

- 1 J.M. Réau, J. Portier et C. Lucat, Progress in Batteries and Solar Cells, 67 (1979).
- 2 J.M. Réau et J. Portier, Fluorine ion conductors, dans 'Solid Electrolytes', (Ed. P. Hagenmuller et W. Van Gool), Academic Press, ch. 19 (1978).
- 3 J.M. Réau et J. Grannec, Fast Fluorine Ion Conductors, dans 'Inorganic Solid Fluorides' (Ed. P. Hagenmuller), Academic Press, ch. 12 (1985).

- 4 P. Laborde, J.M. Réau et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 22 (1987) 723.
- 5 P. Laborde et J.M. Réau, J. Solid State Chem., 72 (1988) 225.
- 6 G.J. Landon et A.R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., (London), 240 (1967) 160.
- 7 J. Schoonman et R. Huggins, J. Solid State Chem., 16 (1976) 413.
- 8 J. Grannec, A. Yacoubi, A. Tressaud et L. Rabardel, Solid State Commun., en cours de parution.
- 9 J. Grannec, A. Yacoubi, A. Tressaud, L. Fournès et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., en cours de parution.
- 10 A. Yacoubi, J. Grannec, A. Tressaud et D. Linke, Materials Letters, en cours de parution.
- 11 H. Bode et E. Voss, Z. anorg. allg. Chem., 290 (1957) 1.
- 12 D. Babel, dans 'Structure and Bonding' (Ed. Springer), vol.3 (1967).
- 13 A. Tressaud, S. Khaïroun, L. Rabardel, T. Kobayashi, T. Matsuo et H. Suga, Phys. Stat. Solidi (a), 96 (1986) 407.
- 14 M. Couzi, S. Khaïroun et A. Tressaud, Phys. Stat. Solidi(a), 98 (1986) 423.
- 15 R. Lösch et C. Hebecker, Z. Naturforsch., 34b (1979) 1765.
- 16 A. Tressaud, J. Portier, S. Shearer-Turrell, J.L. Dupin et P. Hagenmuller, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 2179.
- 17 C. Brosset, Z. anorg. allg. Chem., 238 (1938) 201.
- 18 C. Jacoboni, A. Leblé et J.J. Rousseau, J. Solid State Chem., 36 (1981) 297.
- 19 A. Krist et A.M. Josefson, Z. Naturforsch., 23a (1968) 625.
- 20 B.B. Owens et G.R. Argue, Science, 117 (1970) 898.
- 21 Y.Y. Yao et J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2453.
- 22 C. Lucat, A. Rhandour, J.M. Réau, J. Portier et P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 29 (1979) 373.
- 23 R. Rhandour, J.M. Réau et P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 61 (1986) 197.
- 24 M.W. Shafer, G.V. Chandrashekar et R.A. Figat, Solid State Ionics, 5 (1981) 633.
- 25 H.J. Hurst et J.C. Taylor, Acta Cryst., B26 (1970) 417.
- 26 B. Gaudreau, Rev. Chim. Minér., 5 (1968) 869.