

Received: February 9, 1990; accepted: June 4, 1990

MISE AU POINT SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DU PENTAFLUORO-  
TELLURATE IV DE LITHIUM. ETUDE DE SES PROPRIETES ELECTRIQUES  
(PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE)

J. CARRE, J.M. LETOFFE

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116

Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,  
20, avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex (France)

et J.P. CANDY

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

SUMMARY

The thermal behavior of  $\text{LiTeF}_5$  has been investigated. It has been shown that  $\text{LiTeF}_5$  undergoes an allotropic phase change at 443 K and melting occurs at 570 K. The corresponding enthalpy changes have been determined.

Permittivity as well as electrical conductivity have also been studied in the temperature range 290 K to 420 K. The results are discussed.

RESUME

L'étude du comportement thermique de  $\text{LiTeF}_5$  met en évidence une transformation allotropique à 443 K et la fusion à 570 K. Les variations d'enthalpie correspondantes sont déterminées.

Les permittivité et conductivité électriques ont été étudiées entre 290 et 420 K. Les résultats obtenus ont été discutés.

## INTRODUCTION

Dans un premier mémoire sur le pentafluorotellurate IV de lithium  $\text{LiTeF}_5$  [1], la préparation de ce composé nouveau était évoquée et les paramètres cristallins définis. Un travail complémentaire [2] laissait augurer de propriétés électriques intéressantes par suite d'une faible entropie de fusion.

C'est pourquoi nous avons voulu effectuer des mesures supplémentaires et en particulier étudier le comportement électrique de ce composé.

## PREPARATION DE $\text{LiTeF}_5$

Elle a été effectuée par action de HF anhydre en excès sur le mélange stoechiométrique  $\text{LiF} + \text{TeCl}_4$  selon la réaction :



La rampe de manipulation, les produits utilisés et le processus opératoire ont déjà été décrits [1]. Nous devons toutefois insister, sur le séchage sous vide secondaire (jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle de  $10^{-5}$  torr\* ) qui conditionne la qualité du produit obtenu par élimination des dernières traces de fluorure et chlorure d'hydrogène présentes dans le produit obtenu, la manipulation et le conditionnement tout au long de l'étude en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné.

Nous avons préféré cette voie à la combinaison de  $\text{LiF}$  et  $\text{TeF}_4$  car elle est plus rapide, nous affranchissant de la préparation préliminaire de  $\text{TeF}_4$  (par décomposition thermique de  $\text{NaTeF}_5$ ) et de sa manipulation toujours délicate vu l'extrême sensibilité de ce produit.

De plus, les installations de synthèse disponibles permettent ainsi la préparation d'une plus grande quantité de  $\text{LiTeF}_5$ . Le fluorure obtenu a été caractérisé par analyse radiocristallographique [1].

Des analyses chimiques ont été effectuées. En plus de l'analyse élémentaire (Li - Te - F) effectuée comme précédemment [1] et qui indique une pureté de l'ordre de 99 % en fraction molaire, nous nous sommes attachés au dosage de l'impureté "chlorure" par argentimétrie à l'aide d'une électrode d'argent, sa teneur étant inférieure à 0,5 %.

---

\* 1 torr = 133,3 Pascals.

## ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

### Analyse calorimétrique différentielle

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre TA 2000 B.

Des premiers essais conduits dans des nacelles en aluminium ont montré une attaque de celles-ci par  $\text{LiTeF}_5$  fondu. C'est pourquoi nous avons travaillé avec des nacelles en or.

L'exploitation des résultats obtenus indique une transformation allotropique parfaitement réversible à  $443 \pm 1$  K.

Les enthalpies sont respectivement de  $7,58 \pm 0,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la transformation allotropique et de  $22,27 \pm 0,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la fusion, ce qui nous conduit à des entropies de  $17,1 \pm 0,85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour la transformation allotropique et de  $39,7 + 0,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour la fusion.

Enfin l'analyse de l'allure du pic de fusion par la méthode de SKAU [3] conduit à annoncer une pureté supérieure à 99 % .

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

P. Germain dans son travail de thèse [2] mené au laboratoire avait considéré à tort le premier phénomène (transformation allotropique) comme la fusion, car il avait limité sa montée en température, n'utilisant que des nacelles en aluminium.

De plus c'est vraisemblablement l'attaque de ces nacelles qui a faussé à la fois les valeurs de la température et de l'enthalpie ainsi mesurées, à savoir 452 K et  $9,725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au lieu de 443 K et  $7,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La valeur élevée de l'entropie de transformation allotropique laisse supposer que la forme cristalline existant entre 443 et 570 K présente vraisemblablement une conductivité électrique élevée, car elle doit être déjà fortement désorganisée.

### Etude de la décomposition thermique

Elle avait déjà été entreprise par P. Germain et coll. [4] qui avaient observé une décomposition totale en  $\text{LiF}$  et  $\text{TeF}_4$  à partir de 490 K sous une pression de  $10^{-5}$  atmosphère. Nous avons complété cette étude en observant un début de décomposition dès 420 K dans les mêmes conditions opératoires.

Le calcul thermodynamique alors effectué [4] donnait une température théorique de 509 K pour cette décomposition. Les corrections apportées par nos nouvelles valeurs ne modifient que très peu ce résultat puisque nous trouvons 511 K par le même calcul.

Il est certain que cette décomposition sous vide rend l'étude de la phase "haute température" de  $\text{LiTeF}_5$  beaucoup plus délicate : l'étude sous vide par diffraction X n'est pas possible (décomposition du produit dès 420 K) et la chauffe sous atmosphère d'azote demande une puissance électrique incompatible avec le porte-échantillon utilisé.

## ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES (PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE)

L'appareillage utilisé et la cellule de mesure ont déjà été décrits [5]. L'utilisation complémentaire de l'analyseur de réponse en fréquence Schlumberger Solartron 1170 et du conductimètre Tacussel CD 7 N permet la mesure de la conductivité dans un domaine étendu de résistance, en particulier du côté des résistances élevées (résistance de l'échantillon supérieure à  $4 \text{ M}\Omega$ ) [5].

La cellule de mesure convient parfaitement à l'étude de la phase stable à température ambiante, mais est inadaptée à l'étude de la phase "haute température".

Il faudrait en effet que l'échantillon soit enfermé dans une cellule de très petite dimension pour que le volume mort soit limité au maximum afin que la pression de vapeur du tétrafluorure de tellure formé augmente rapidement et limite ainsi la décomposition, des essais de mise sous pression limités d'azote s'avérant peu efficaces car toute amorce de décomposition fausse aussitôt le résultat.

Mais la réalisation d'une telle cellule sort du cadre de ce travail et nous nous sommes donc limités à l'étude de la phase stable à température ambiante.

Les résultats obtenus permettent les tracés  $\text{Ln}\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\text{Ln}\epsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$  à la figure 1. Leur examen amène les remarques suivantes :

Le composé étudié est un semi-conducteur. L'augmentation de conductivité devient relativement moins importante à partir de 423 K. Ce phénomène est vraisemblablement dû à la dissociation partielle du produit dès cette température. En-dessous, la linéarité des tracés  $\text{Ln}\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\text{Ln}\epsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$  montre que la conductivité et la permittivité sont thermiquement activées selon des lois de type Arrhénius  $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E_\sigma / RT}$  et  $\epsilon = \epsilon_0 e^{-\Delta E_\epsilon / RT}$ . Les énergies d'activation correspondantes sont les suivantes :

$$\Delta E_\sigma = 1,3 \pm 0,1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_\epsilon = 1,1 \pm 0,1 \text{ eV}$$

En ce qui concerne la conductivité, cette énergie est trop élevée pour que le domaine de conduction identifié soit suffisamment étendu en température, cette variété allotropique stable à la température ambiante présente donc des propriétés électriques peu intéressantes.

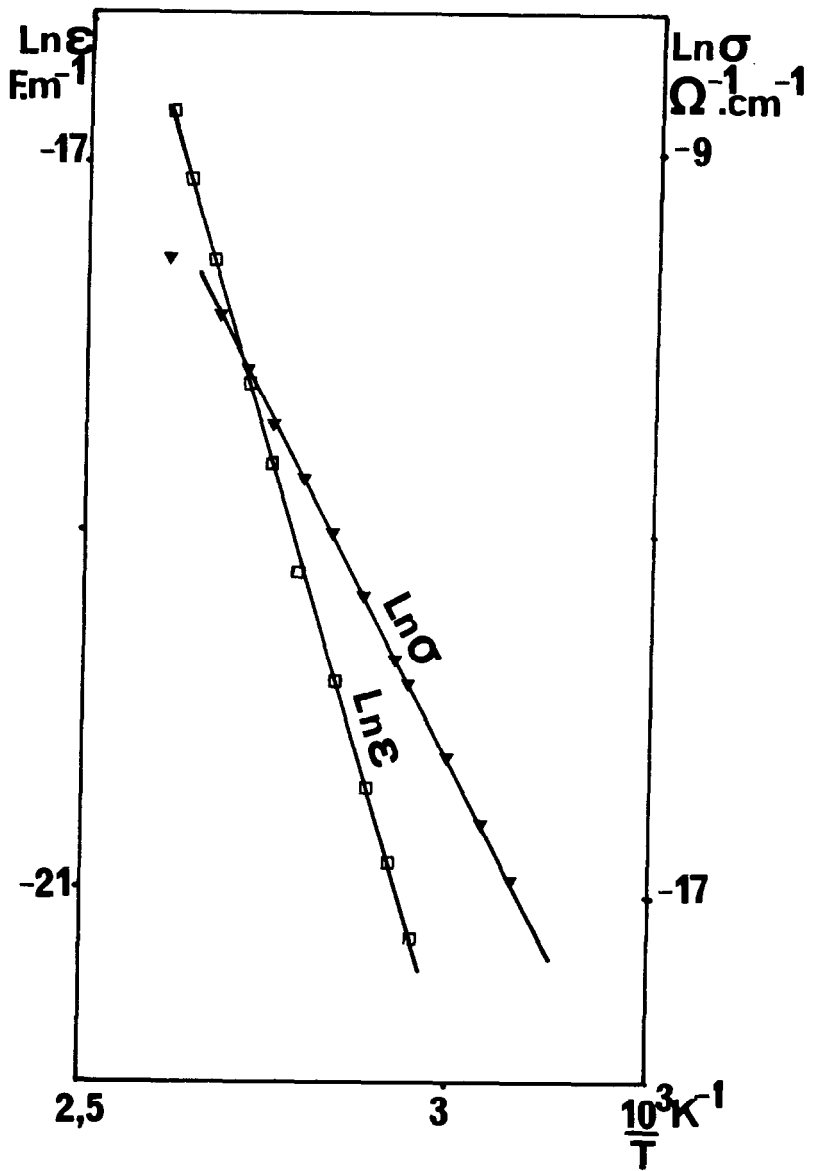


Fig. 1 . Détermination des énergies d'activation .  
 Tracés  $\text{Ln } \sigma$  et  $\text{Ln } \epsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$   
 $1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^2 \text{ s.m}^{-1}$

## CONCLUSION

Ce travail sur  $\text{LiTeF}_5$  nous a permis de corriger les précédents résultats concernant la température et l'enthalpie de fusion et de montrer en particulier l'existence d'une variété allotropique "haute température".

Il nous a permis également de déterminer les propriétés électriques de la variété stable à température ambiante.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 1.
- 2 P. Germain, Doctorat d'Etat, Lyon, 1986.
- 3 D. L. Sondack, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 888.
- 4 P. Germain, G. Pérachon, J. M. Letoffe et P. Claudy, *Thermochim. Acta*, 119 (1987) 243.
- 5 J. Carré et J. P. Candy, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1988) 355.