

## Recherche de matériaux à conductivité ionique améliorée dérivant des hydrurofluorures de calcium $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$ : conductivité ionique des phases $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$

JEAN-FRANÇOIS BRICE, RÉMI LEVEQUE, ET PIERRE STEINMETZ

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex, France*

Received May 28, 1980; in revised form September 18, 1980

The doping of  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  hydridefluorides by aliovalent ions is studied, the aim being the preparation of materials of improved ionic conductivity. It is shown that doping by monovalent  $\text{Na}^+$  ions is possible. Three hydrogen-rich phases, formulated  $\text{Na}_y\text{Ca}_{1-y}(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$  have been studied. Their conductivity is mainly ionic, but, compared with the same doping in  $\text{CaF}_2$ , the conductivity enhancement is low. This result is interpreted from energetic and structural considerations.

### Introduction

Lors d'études antérieures, nous avons montré l'existence d'un nouveau type de composés ioniques: les hydrurofluorures  $\text{MF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (1, 2).

La structure des phases au calcium a été déterminée avec précision. Nous avons fait appel à un ensemble de méthodes d'études physiques complémentaires:

- la diffraction des rayons X et des neutrons qui donnent une vision macroscopique de l'édifice structural,
- la spectrométrie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire qui permettent d'étudier les propriétés locales au niveau des atomes (3, 4).

Le modèle structural est le suivant: structure cubique type fluorine (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ), les anions  $\text{H}^-$  et  $\text{F}^-$  se situant dans le site tétraédrique  $8(c)$ , les cations métalliques restant dans le site  $4(a)$

qu'ils occupent normalement dans le fluorure  $\text{CaF}_2$ . La présence d'ions  $\text{H}^-$  en site interstitiel n'a pas été observée. La distribution des anions en  $8(c)$  n'est pas parfaitement statistique; il existe des amas de fluorure et d'hydrure en proportion limitée dans les matériaux riches en hydrogène (3).

L'étude des propriétés de conduction ionique des phases  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  a été réalisée sur un large domaine de substitution ( $0 \leq x \leq 0,94$ ) (5). La connaissance précise de la structure a permis d'interpréter les résultats: l'augmentation de conductivité observée en fonction de  $x$  est essentiellement due à un accroissement de la mobilité des porteurs de charge  $V_{(\text{F},\text{H})}$  en raison de la substitution des ions fluorure par des ions hydrure plus polarisables. Pour les phases riches en hydrogène, l'étude par RMN des largeurs de bande de résonance des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  en fonction de la tem-

pérature montre que la migration des lacunes est associée essentiellement à la diffusion des ions  $H^-$  (4). Pour la phase  $CaF_{1,06}H_{0,94}$ , l'énergie de migration des ions  $H^-$  évaluée par RMN étant équivalente à l'énergie d'activation déduite des mesures électriques, le domaine de conductivité observé est de nature extrinsèque.

A partir de ce nouveau type d'électrolyte solide par les ions  $H^-$ , il était normal de chercher à synthétiser des matériaux dérivés à conductivité améliorée. En vue d'une telle amélioration, compte tenu du fait que le gain de conductivité obtenu pour les hydrurofluorures est essentiellement dû à un accroissement du facteur mobilité, nous avons essayé de doper les hydrurofluorures  $CaF_{2-x}H_x$  en substituant les ions  $Ca^{2+}$ :

- soit par un cation monovalent tel que  $Na^+$ , un gain de conductivité pouvant résulter de l'augmentation corrélatrice de la concentration en porteurs  $V_{(F,H)}$ ,
- soit par un ion trivalent ( $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ) afin d'introduire dans le réseau des anions interstitiels.

Signalons tout de suite que les essais effectués selon cette dernière voie se sont révélés négatifs. Quelles que soient les conditions expérimentales et la valeur du taux en dopant  $L^{3+}$ , les tentatives d'introduction d'hydrogène dans le réseau cubique fluorine des phases  $Ca_{1-z}L_zF_{2+z}$  conduisent à l'obtention de systèmes biphasés. L'examen des clichés de diffraction X indique à côté de la phase hydrurofluorée cubique la présence d'une seconde phase cubique identifiée comme l'hydrure binaire du métal trivalent mis en jeu. Cette impossibilité de stabiliser une phase dopée avec les ions  $L^{3+}$  peut s'expliquer par la nature différente des liaisons, plutôt métalliques dans les hydrures de lanthane (ou d'yttrium) et ioniques dans  $CaF_{2-x}H_x$ .

Seul le dopage par les ions  $Na^+$  a été

obtenu et cet article présente les résultats des mesures électriques effectuées sur les produits  $Ca_{1-y}Na_y(F_{2-x}H_x)_{1-y/2}$ .

### 1. Préparation des hydrurofluorures dopés $Ca_{1-y}Na_y(F_{2-x}H_x)_{1-y/2}$

La nature et la qualité des produits de départ ont déjà été décrites (5). La synthèse est effectuée à partir de mélanges  $Ca_{1-y}Na_yF_{2-y}-CaH_2$ . Les échantillons de fluorure dopés au sodium sont élaborés à 1250°C dans des tubes de nickel scellés sous vide secondaire; ils se présentent sous forme de poudres parfaitement blanches. Les premiers essais de dopage des phases  $CaF_{2-x}H_x$  effectués dans les mêmes conditions opératoires que la synthèse des hydrurofluorures purs se sont révélés inefficaces. En effet, le chauffage à 700°C du mélange réactionnel, placé dans un creuset en molybdène introduit à l'intérieur d'une ampoule de quartz scellée sous vide de  $10^{-6}$  Torr, entraîne la sublimation du sodium qui vient attaquer la paroi en silice de l'ampoule réactionnelle. Cette perte de sodium est due à l'instabilité thermique de NaH. La synthèse des phases dopées a donc été effectuée sous une pression d'hydrogène de plusieurs atmosphères, pression largement supérieure à celle de dissociation de NaH. Pour ce faire, il nous a suffi de modifier les conditions de synthèse en introduisant dans l'ampoule réactionnelle un deuxième creuset en silice contenant une quantité connue de NaH; ce creuset est bouché par un tampon en laine de quartz qui sert à piéger le sodium produit par la dissociation de l'hydrure. La synthèse s'effectue à 700°C en appliquant sur l'ampoule réactionnelle une contre-pression d'azote ou d'argon. La présence d'une pression élevée d'hydrogène empêche toute perte de sodium et de calcium, le rapport F/H fixé au départ restant inchangé en fin de réaction.

Pour préciser la variation de la conductivité en fonction de la teneur en dopant, nous avons synthétisé trois phases, de formule générale  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$ , qui se présentent sous forme de poudres blanches, facilement hydrolysables au contact de la vapeur d'eau atmosphérique. Ces phases dopées conservent la symétrie cubique de type fluorine sans variation notable du paramètre de la maille. Les taux en hydrogène et les pourcentages molaires en dopant (correspondant respectivement à  $x/2$  et  $y$  dans la formule générale) ont été choisis de sorte à pouvoir comparer les propriétés électriques des phases dopées, soit à celles d'hydrurofluorures purs présentant une teneur identique en hydrogène, soit à celles de phases  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$  possédant un même taux de dopant. Les trois compositions sont définies dans le tableau I.

## 2. Propriétés électriques de $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y$

$(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$

### 2.1. Préparation des échantillons

Pour les mesures électriques, les échantillons sont des pastilles pour lesquelles les conditions de compactage et les dimensions sont identiques à celles décrites pour les hydrurofluorures purs (5). Leur compacité est de 90%. Des électrodes d'or ou d'un alliage or-palladium sont déposées sur chaque face par évaporation sous vide à l'aide d'une station Edwards E 12 E. Compte tenu de la stabilité chimique relativement faible des matériaux, toutes les manipulations effectuées sur les pastilles sont ac-

complies soit sous atmosphère parfaitement desséchée, soit sous vide. Lors de l'opération de métallisation, nous utilisons notamment un dispositif étanche muni d'une vanne-tiroir permettant un transfert de la boîte à gants à l'évaporateur dans des conditions telles que les pastilles se trouvent toujours à l'abri de l'humidité atmosphérique.

### 2.2. Mesures de conductivité totale

Les déterminations de conductivité totale sont réalisées sous vide, en courant alternatif, la pastille à étudier étant placée entre les deux disques d'argent d'une cellule de mesure analogue à celle schématisée par Réau *et al.* (6). Nous utilisons deux appareils de mesure: un impédancemètre Hewlett-Packard dont la gamme de fréquence est comprise entre 5 Hz et 550 KHz et un pont Général Radio plus limité en fréquence (50 Hz–65 KHz) mais plus sensible et qui permet de faire varier l'intensité du courant dans la cellule.

Pour préciser la variation de la conductivité en fonction de la température, nous disposons au départ de deux techniques d'étude fondées, soit sur la méthode d'impédance complexe (7), soit sur la méthode d'admittance complexe (8). A titre d'exemple, dans le cas du matériau 3, nous avons représenté sur la Fig. 1 l'isotherme à 78,5°C construite selon ces deux procédés. Les valeurs mentionnées à côté de plusieurs points significatifs situent le domaine de fréquence utilisé. Le tracé du diagramme d'impédance complexe (Fig. 1a) a essentiellement permis d'identifier la partie de courbe caractéristique de l'électrolyte solide proprement dit. Nous avons vérifié que le premier arc de cercle observé en partant des fréquences les plus élevées, caractérise bien l'électrolyte puisque les points expérimentaux se reproduisent identiquement à eux-mêmes lors d'un changement concernant la nature des électrodes ou lors d'un changement de

TABLEAU I

COMPOSITION DES TROIS ÉCHANTILLONS  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y$   
 $(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}$

Pastille	%H <sup>-</sup>	% molaire NaF
1	37	0,30
2	37	0,47
3	47	0,48

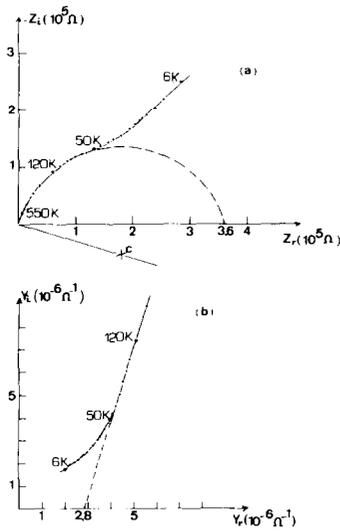


FIG. 1. Diagrammes d'impédance complexe (a) et d'admittance complexe (b) pour le matériau 3 à 78, 5°C.

l'intensité du courant qui traverse la cellule. Comme les phénomènes d'électrodes sont importants, cet arc de cercle ne peut être construit que sur un domaine restreint, ce qui rend l'extrapolation à fréquence nulle de la résistance ohmique peu précise. Compte tenu de cette observation, il est préférable d'utiliser le diagramme d'admittance complexe (Fig. 1b) qui permet, quant à lui, d'atteindre avec une bonne précision la conductance volumique de l'échantillon.

Le tracé de différentes isothermes du diagramme d'admittance complexe pour chacun des matériaux a permis de représenter la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue (Figs. 2 et 3). Dans le domaine de température considéré (20–170°C), on obtient des droites caractérisant pour la conductivité une variation de la forme  $\sigma = A \exp(-\Delta E/kT)$ , où  $\Delta E$  est l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction. A titre de comparaison, nous avons porté sur les Figs. 2 et 3, les variations de la conductivité des phases

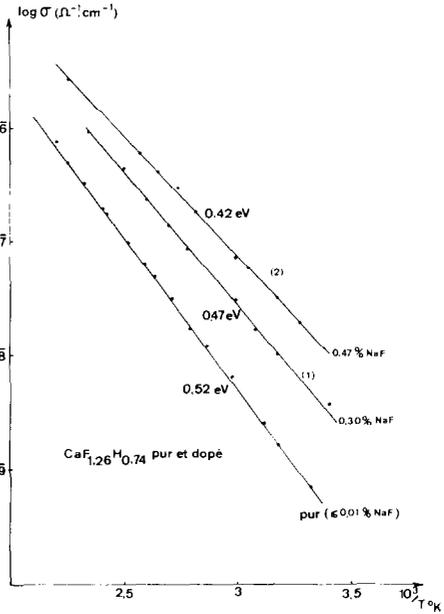


FIG. 2. Variations de la conductivité pour la phase  $\text{CaF}_{1.26}\text{H}_{0.74}$  pure et pour les phases dopées dérivées.

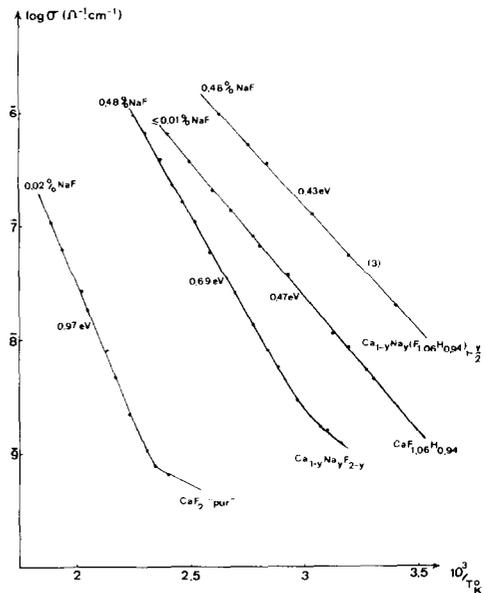


FIG. 3. Variations de la conductivité pour les phases pures  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaF}_{1.06}\text{H}_{0.94}$  et les phases dérivées présentant un même pourcentage molaire en dopant NaF.

$\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  pures dont la teneur en hydrogène est équivalente à celle des phases dopées. Afin de comparer les gains de conductivité obtenus en dopant par le même pourcentage molaire de NaF, soit le fluorure  $\text{CaF}_2$ , soit les phases à 37 et 47% d'hydrogène, nous avons indiqué sur la Fig. 3 les résultats de conductivité obtenus précédemment pour les phases  $\text{CaF}_2$  et  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$  ( $y = 0,48\%$ ) (5).

L'examen de la Fig. 2 conduit aux conclusions suivantes:

- A teneur en hydrogène équivalente (37%), l'introduction d'un faible pourcentage molaire de dopant entraîne un gain de conductivité par rapport à l'hydrurofluorure pur. Ce gain est d'autant plus grand que la teneur en ions  $\text{Na}^+$  est élevée.
- L'accroissement de la conductivité reste cependant faible puisqu'à l'ambiante l'introduction de 0,47 mole% de NaF rend le matériau 25 fois plus conducteur. Ce gain diminue d'ailleurs quand la température s'élève en raison de l'abaissement corrélatif de l'énergie d'activation qui passe de 0,52 à 0,42 eV.

Ces observations sont confirmées par les mesures effectuées sur les deux phases à 47% d'hydrogène dopée ou non (Fig. 3).

De plus, une analyse rapide des différentes courbes montre, que pour une teneur identique en dopant (0,47–0,48% molaire), le gain de conductivité enregistré avec les hydrurofluorures est loin d'être comparable à celui observé à partir de  $\text{CaF}_2$  "pur". En effet, si à 400°K, le dopage du fluorure entraîne une augmentation de conductivité d'un facteur compris entre  $10^2$  et  $10^3$ , en revanche, pour les phases hydrogénées, ce facteur s'abaisse jusqu'à des valeurs inférieures à 10. Il semble d'ailleurs que, pour une température donnée, l'accroissement de conductivité est d'autant plus faible que le pourcentage en hydrogène dans le matériau est élevé. Par exemple, à température

ambiante, le gain de conductivité est environ trois fois plus important pour la phase  $\text{CaF}_{1,26}\text{H}_{0,74}$  que pour la phase  $\text{CaF}_{1,06}\text{H}_{0,94}$  pour le même taux de dopage.

### 2.3. Conductivité électronique

La méthode du tracé des diagrammes d'admittance complexe ne permettant pas de conclure quant à la nature ionique ou électronique de la conduction du matériau, il est important de déterminer la contribution électronique à la conductivité totale.

La conductivité électronique a été déterminée à l'aide d'une cellule  $\text{Au}/\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y(\text{F}_{2-x}\text{H}_x)_{1-y/2}/\text{Au}$  par la méthode des électrodes bloquantes (9). La mise en oeuvre de cette technique demande de grandes précautions expérimentales. Là encore, les mesures sont effectuées sous vide en utilisant le même montage que celui employé lors des déterminations de conductivité totale. Nous appliquons à la cellule une tension constante et parfaitement définie (à 0,1% près) à l'aide d'un potentiostat-galvanostat Princeton (Model 173) qui permet aussi, par couplage avec un enregistreur Tacussel TV 11 GD, d'enregistrer la courbe représentant les variations du courant de réponse en fonction de temps. Par blocage du flux ionique, le courant décroît jusqu'à une valeur stationnaire que l'on peut déterminer avec précision, cette valeur caractérisant le seul transport des charges électroniques.

Les déterminations de la composante électronique et du nombre de transport ionique ont été effectuées sur la phase 2. En raison des valeurs peu élevées de la conductivité, le temps d'obtention du courant résiduel est long (de l'ordre de 12 hr à 100°C). Comme de plus, entre chaque mesure, il est nécessaire de réaliser pour la pastille un retour à l'équilibre (12 hr également), nous nous sommes limités à un nombre restreint de mesures.

Compte tenu de la nature de la cellule, où les deux électrodes sont bloquantes, nous

appliquons la relation récemment proposée par Huggins (9):

$$I = \frac{RT}{FL} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{EF}{RT} \right) \right] (\sigma_e + \sigma_h),$$

où  $I$  représente la densité de courant traversant la cellule,  $E$  la tension appliquée,  $\sigma_e$  et  $\sigma_h$  les conductivités par électrons et par trous d'électrons respectivement et  $L$  l'épaisseur de l'échantillon. Comme les conditions de mesure sont telles que  $EF \gg RT$  et que  $I = i_e/A$  ( $i_e =$  intensité du courant stationnaire;  $A =$  aire de l'interface entre l'électrode et la pastille), on obtient:

$$i_e = \frac{RTA}{FL} (\sigma_e + \sigma_h).$$

D'après cette expression,  $(\sigma_e + \sigma_h)$  correspond à la valeur maximale de la conductivité électronique totale. Compte tenu de cette formule et de l'allure générale des courbes courant-tension ( $I$ ), nous avons effectué nos mesures dans la gamme de potentiel (750–1500 mV) pour laquelle nous observons effectivement un palier pour la courbe  $i_e = f(E)$ . Le tableau II indique les valeurs du courant stationnaire enregistrées dans ce domaine à la température de 92°C.

Etant donc placés dans des conditions telles que la tension appliquée est inférieure au potentiel de décomposition de l'échantillon, nous avons déterminé les valeurs maximales de la conductivité pour deux températures (tableau III).

Dans ce tableau, nous avons comparé les

TABLEAU II

INTENSITÉ DU COURANT STATIONNAIRE  
EN FONCTION DU POTENTIEL APPLIQUÉ  
à 92°C

Potentiel appliqué (mV)	$i_e$ (A)
750	$0,9 \times 10^{-9}$
1000	$1,1 \times 10^{-9}$
1500	$1,1 \times 10^{-9}$

TABLEAU III

VALEURS DU COURANT ÉLECTRONIQUE, DE LA  
CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE, DE LA  
CONDUCTIVITÉ TOTALE ET DU NOMBRE DE  
TRANSPORT IONIQUE À 92 ET 144°C ( $L/A = 0,127$   
 $\text{cm}^{-1}$ )

Tempéra- ture (°C)	$i_e$ (A)	$(\sigma_e + \sigma_h)$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\sigma$ totale ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$t_i$
92	$1 \times 10^{-9}$	$0,4 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7}$	0,98 <sub>4</sub>
144	$5,3 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-6}$	0,98 <sub>8</sub>

valeurs de  $(\sigma_e + \sigma_h)$  aux valeurs correspondantes de conductivité totale et déduit le nombre de transport ionique.

### Discussion des résultats

Les hydrurofluorures de calcium dopés au sodium présentent une conductivité électronique très largement inférieure à la conductivité totale, le nombre de transport ionique étant supérieur à 0,98. Pour ces matériaux, et à fortiori pour les hydrurofluorures purs, la conduction est donc essentiellement de nature ionique.

A partir de l'hypothèse raisonnable qui consiste à considérer que les ions  $\text{Na}^+$  se substituent aux ions  $\text{Ca}^{2+}$ , les différentes observations faites lors des mesures électriques permettent les conclusions suivantes:

· A teneur en hydrogène constante, le dopage s'accompagne d'une augmentation de la conductivité électrique dans le domaine extrinsèque. Le gain de conductivité s'accroît avec le taux en dopant, résultat conforme aux hypothèses de départ. L'augmentation de  $\sigma$  est essentiellement due à un accroissement de la concentration en porteurs  $V_{(F,H)}$ , l'abaissement corrélatif de l'énergie d'activation avec un pourcentage croissant en dopant pouvant aussi contribuer à une amélioration du facteur mobilité.

· Pour une teneur en dopant équivalente, contrairement au cas du dopage de  $\text{CaF}_2$  par  $\text{NaF}$ , le gain de conductivité observé

pour les hydrurofluorures est faible et diminue quand la teneur en hydrogène s'élève. Ces observations peuvent s'expliquer à partir des considérations énergétiques et structurales suivantes:

- par comparaison avec les phases  $\text{Ca}_{1-y}\text{Na}_y\text{F}_{2-y}$  dérivées de  $\text{CaF}_2$  pour lesquelles le dopage s'accompagne d'une diminution notable de l'énergie d'activation facilitant la mobilité des ions  $\text{F}^-$ , le passage de l'hydrurofluorure pur aux matériaux dopés n'entraîne qu'une faible variation de  $\Delta E$ , la valeur de la mobilité n'étant alors que peu affectée par le facteur  $\exp. (-\Delta E/kT)$ .
- De plus, il est fort possible qu'une partie des ions  $\text{Na}^+$  introduits aille se situer dans les amas de fluorure présents dans les matériaux riches en hydrogène. Ceci revient à piéger une partie des lacunes  $V_{(\text{F},\text{H})}$  créées artificiellement dans des amas d'anions immobiles puisque la conductivité est essentiellement due aux ions  $\text{H}^-$ . En conséquence, la concentration en porteurs libres  $V_{(\text{F},\text{H})}$  décroît. Vu que la concentration en amas augmente avec le taux d'hydrogène, le "piégeage" des porteurs est de plus en plus important quand la teneur en  $\text{H}^-$  s'élève, rendant

ainsi le dopage de moins en moins efficace.

En conclusion, la recherche et l'étude des phases dopées dérivant des hydrurofluorures de calcium n'a pas permis d'obtenir des matériaux à conductivité ionique suffisamment élevée pour pouvoir envisager leur éventuelle utilisation en tant qu'électrolyte solide.

## Références

1. J. F. BRICE, A. COURTOIS, ET J. AUBRY, *J. Solid State Chem.* **24**, 381 (1978).
2. J. F. BRICE, M. PERRIN, ET R. LEVEQUE, *J. Solid State Chem.* **30**, 183 (1979).
3. D. VERGNAT-GRANDJEAN, P. VERGNAT, J. F. BRICE, ET R. LEVEQUE, *Phys. Status Solidi B* **96**, 611 (1979).
4. G. VILLENEUVE, *Mat. Res. Bull.* **14**, 1231 (1979).
5. R. LEVEQUE, M. ZANNE, D. VERGNAT-GRANDJEAN, ET J. F. BRICE, *J. Solid State Chem.* **33**, 233 (1980).
6. J. M. REAU, G. MAGNIEZ, L. RABARDEL, J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD, ET A. HAMMOU, *Mat. Res. Bull.* **11**, 867 (1976).
7. J. F. BAUERLE, *J. Phys. Chem.* **30**, 2657 (1969).
8. A. K. JONSCHER, *J. Mater. Sci.* **13**, 553 (1978).
9. W. WEPPNER ET R. A. HUGGINS, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 35 (1977).
10. J. P. MALUGANI ET G. ROBERT, *Mat. Res. Bull.* **14**, 1075 (1979).