

BRIEF COMMUNICATIONS

Etude des propriétés de conduction électrique des polyphosphates : $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$, et $\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$

N. EL HERR, A. HAMMOU,* ET M. BAGIEU†

*Laboratoire de Cristallographie associé à l'Université J. Fourier, 166X, CNRS, 38042 Grenoble Cédex, France; et *Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides, ENSEEG, 38401 St Martin d'Hères, France*

Received May 4, 1990; in revised form September 10, 1990

The electrical conductivity of the crystallized polyphosphates $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$, and $\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ has been determined at different temperatures by impedance spectroscopy. The conductivity, σ , spreads within a range of 1.59×10^{-8} to 1.79×10^{-7} S cm^{-1} at 573 K, and from 1.71×10^{-5} to 9.86×10^{-4} S cm^{-1} at 773 K. The transport should be assumed in the majority by the lithium ions with regard to the structural characteristics of these polyphosphates. The results are discussed and compared to the conductivity properties of other lithium ion conductors. © 1991 Academic Press, Inc.

Introduction

Le domaine de recherche propre au transport ionique dans les électrolytes solides a connu une évolution très rapide durant les 30 dernières années, grâce à la découverte de nombreux composés conducteurs ioniques qui se distinguent par : la nature de l'espèce responsable du transport de charge, le domaine de température d'utilisation, et la dimensionnalité de la phase conductrice. Les matériaux à conductivité ionique élevée ont diverses applications dans les domaines de l'énergétique, de l'analyse, et de l'électronique. En particulier, ceux d'entre eux conducteurs par ions Li^+ sont d'un grand intérêt dans la réalisa-

tion de générateurs électrochimiques de haute densité d'énergie. L'étude des matériaux à faible conductivité ionique reste néanmoins intéressante pour préciser certains mécanismes de transport.

Dans le cadre d'une étude systématique des structures cristallines et des propriétés électriques de polyphosphates contenant du lithium, nous avons reporté antérieurement (1-4) les préparations chimiques et les études structurales de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, $\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$, et $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$. Nous présentons dans cette note les propriétés de conduction électrique de chacun de ces composés.

Partie expérimentale

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de pastilles obtenues à partir

† To whom correspondence should be addressed.

des poudres cristallines comprimées sous une pression de $4t/cm^2$ et frittées sous air.

La compacité des échantillons varie entre 71 et 93%. Les électrodes sont réalisées par dépôt d'une couche de laque de platine (Laque Dégussa 408A) sur les faces de la pastille préalablement polies.

Les expériences ont été réalisées à l'aide du montage expérimental décrit par Ravaine *et al.* (5). La technique de mesure utilisée est la spectroscopie d'impédance (6-8). Pour toutes les mesures l'impédance-mètre Hewlett-Packard 4192 A a été utilisé dans une gamme de fréquence comprise entre 5 Hz et 10 MHz. La tension choisie est de 50 mV. Elle appartient au domaine des tensions où la linéarité du système étudié est vérifiée.

Les mesures de conductivité électrique ont été faites en général sous air, en descente de température. Cette dernière est mesurée à 1 degré près. Quels que soient l'échantillon et la température, les diagrammes d'impédance complexe sont des arcs de cercle dont les caractéristiques les font relier aux propriétés volumiques de l'é-

chantillon. Un exemple de ces diagrammes est représenté sur la figure 1.

Pour les composés $Li_3Ba_2(PO_3)_7$ et $LiCs(PO_3)_2$, une série de mesures a été effectuée sous une pression partielle d'oxygène de 5×10^{-6} atm en utilisant un mélange argon-oxygène. La variation de la pression partielle d'oxygène n'a pas entraîné une modification des résultats obtenus. Ce comportement est significatif du caractère ionique de la conductivité. Compte tenu de ces résultats, on admettra que la conductivité est purement ionique pour l'ensemble des échantillons testés. En fin d'expérience, il a été systématiquement vérifié par diffraction des rayons X à température ambiante que les recuits n'altéraient pas les structures cristallines des matériaux étudiés.

Pour chaque composé, la représentation en coordonnées d'Arrhénius de σT (σ est la conductivité électrique du matériau à la température absolue T) met en évidence deux domaines séparés par une température de transition T_1 comme le montre la figure 2.

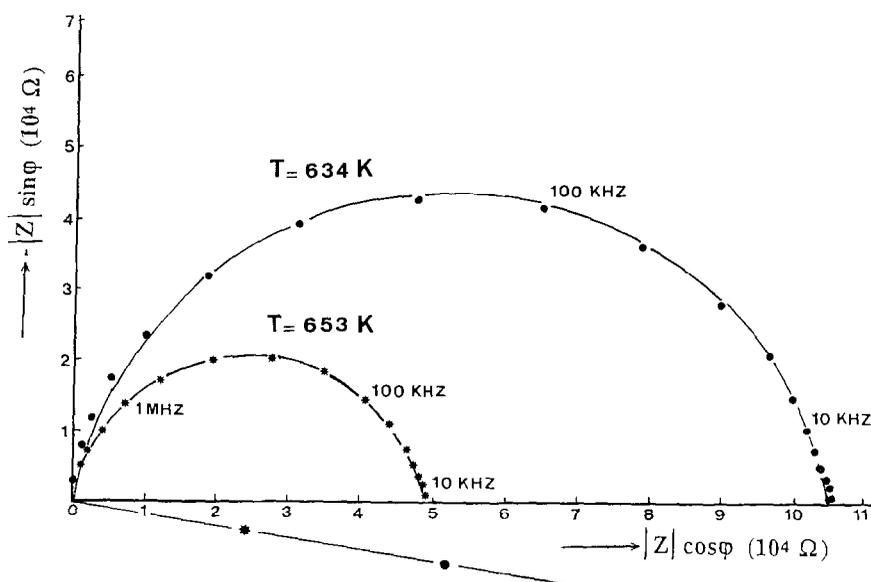


FIG. 1. Diagrammes d'impédance obtenus avec la cellule $Pt/Li_3Ba_2(PO_3)_7/Pt$.

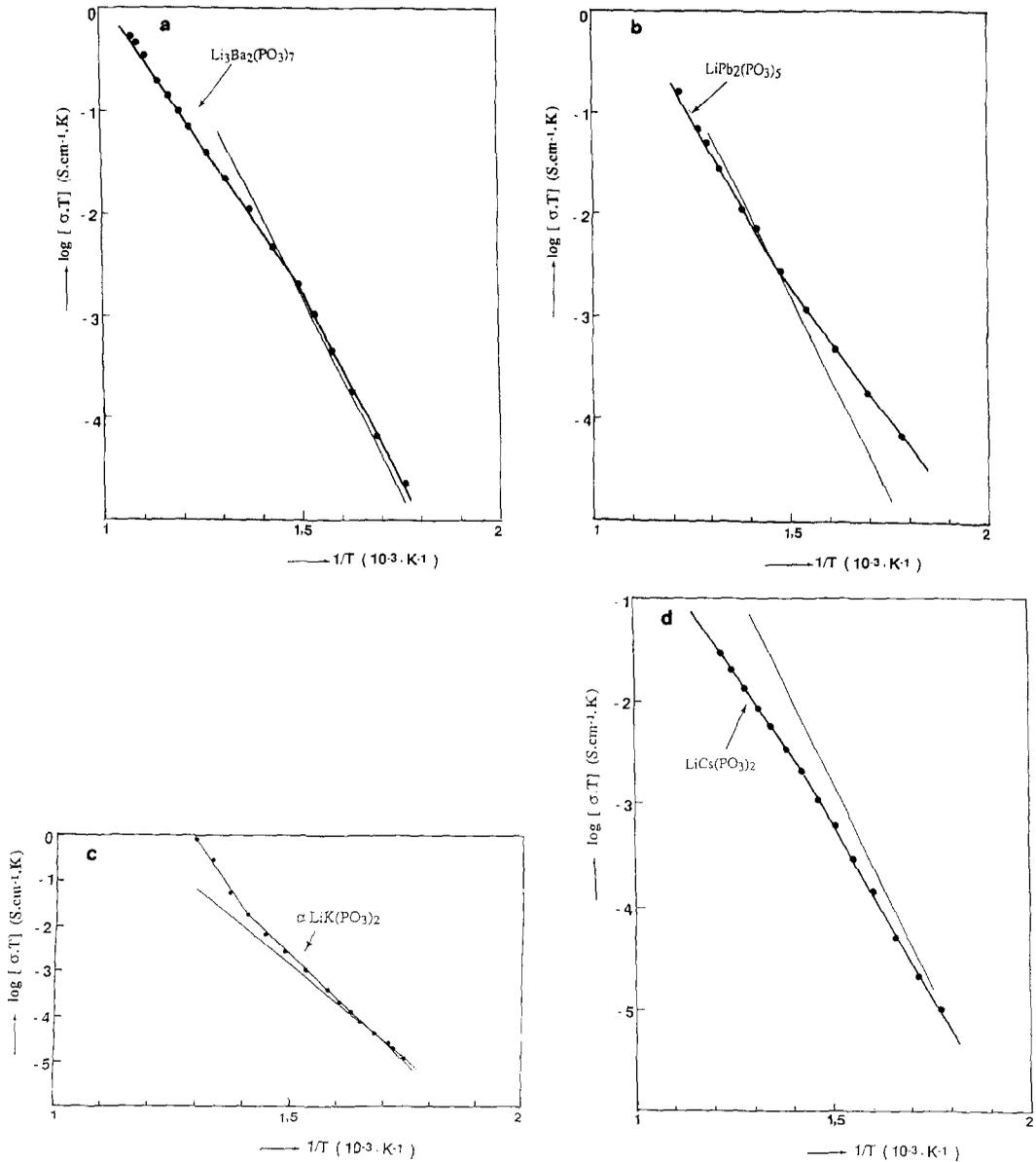


FIG. 2. Comparaison des variations de σT en coordonnées d'Arrhénius pour $\text{LiPO}_3(9)$ et pour: (a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, (b) $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, (c) $\alpha\text{-LiK}(\text{PO}_3)_2$, (d) $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$.

Le tableau I indique les valeurs des énergies d'activation, E_a , de chacun des polyphosphates mixtes étudiés et du polyphosphate de lithium LiPO_3 dont les propriétés électriques ont été décrites par Al Rikabi *et al.* (9).

Discussion

1 - Interprétations possibles de la rupture de pente

La rupture de pente observées sur les courbes $\log \sigma T = f(1/T)$ à la température T_t

TABLEAU I

VALEURS DES ÉNERGIES D'ACTIVATIONS E_a DANS LES POLYPHOSPHATES MIXTES ÉTUDIÉS ET DANS LE POLYPHOSPHATE DE LITHIUM (9)

Polyphosphates	Domaine de T (K)	T_i (K)	E_a (eV/mole)	
			$T > T_i$	$T < T_i$
$\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$	558-916	671	1,10	1,45
$\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$	561-819	678	1,30	1,02
$\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$	573-773	712	2,88	1,89
$\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$	565-823	705	1,1	1,31
LiPO_3	573-773		1,46	

peut être due soit à une modification du nombre de porteurs, soit à une transformation de la structure cristalline. Pour chacun des composés étudiés aucune transition de phase n'a été décelée autour de la température T_i par diffraction des rayons X (en utilisant un appareillage mis au point par F. Sayetat au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble) ou par micro-analyse thermique différentielle. La rupture de pente proviendrait plutôt d'une modification du nombre de porteurs. Celle-ci peut être due soit à la présence d'impuretés soit au changement de la nature et du nombre de sites cationiques participant à la conduction.

Des mesures des coefficients de diffusion des cations ou des études par résonance magnétique nucléaire pourraient apporter des informations complémentaires sur la nature des espèces mobiles. Mais la complexité structurale des différentes phases étudiées rend difficile une modélisation visant à préciser les mécanismes de déplacement des ions dans les différents domaines de température.

2 - Relations entre les résultats expérimentaux et les caractéristiques structurales

Cas de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$ et $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$. Comme il a été mentionné dans des publications antérieures (1, 2), les anomalies pré-

sentes dans les structures cristallines de ces deux polyphosphates (lacunes de lithium, sites de lithium partiellement occupés, facteurs thermiques élevés) semblent indiquer que la conductivité est assurée par l'ion lithium et tout particulièrement par les ions Li^+ (2) dans le cas de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$. Les chemins probablement suivis par le cation sont mis en évidence dans les figures 3 et 4. Mais l'ion lithium n'aurait pas la possibilité de migrer aisément à cause de l'étroitesse de certains goulots d'étranglement présents sur les chemins prévus. Les diamètres de ces goulots ont des valeurs un peu inférieures à deux fois la somme des rayons de l'ion Li^+ et de l'ion O^{2-} , soit 3,9 Å pour le sel de lithium et de baryum et 4,2 Å pour le sel de lithium et de plomb (les valeurs des rayons ioniques sont ceux données par R.D. Shannon (13)). Les atomes d'oxygène à forte agitation thermique sont situés sur ces chemins éventuels. Les amplitudes les plus importantes de leurs ellipsoïdes de vibration correspondent à des directions permettant l'éloignement des uns par rapport aux autres lors du passage de l'ion Li^+ . Mais cet écartement est probablement insuffisant pour produire une bonne conduction ionique. En plus, dans le cas de $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, le type de chemin suivi par l'ion Li^+ étant pratiquement unidimensionnel, la présence éventuelle d'impuretés ou d'imperfections dans les cristaux rendrait encore moins facile le déplacement de l'ion lithium (14, 15).

Cas de $\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$. A température ambiante, les structures cristallines de ces polyphosphates (3, 4) ne renferment aucune lacune et possèdent des atomes à facteurs thermiques normaux et des sites Li^+ totalement occupés. Les résultats des mesures de conductivité laissent supposer qu'avec l'augmentation de la température, ces caractéristiques structurales ne présentent pas de changement important facilitant le déplacement des ions Li^+ .

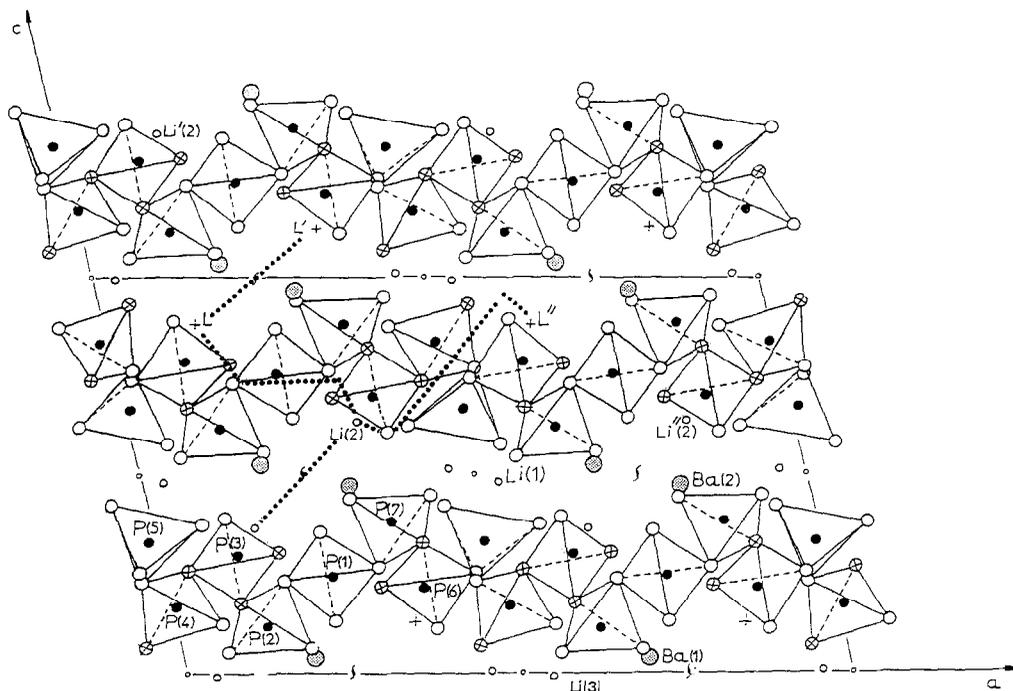


FIG. 3. Projection le long de l'axe *b* de l'arrangement atomique du polyphosphate $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$. Mise en évidence avec des traits pointillés des deux chemins possibles pour la migration de l'ion $\text{Li}^+(2)$: le premier selon la séquence $\text{Li}(2)-\text{L}-\text{L}'-\text{Li}'(2)-\text{Li}(2) \dots$, le deuxième selon la séquence $\text{Li}(2)-\text{L}-\text{L}''-\text{Li}''(2)-\text{L}-\text{Li}(2) \dots$. Les atomes d'oxygène contenant une croix ont des facteurs de température élevés (1).

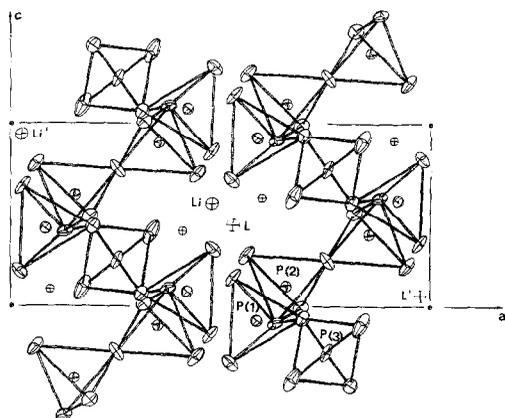


FIG. 4. Projection le long de l'axe *b* de l'arrangement atomique du polyphosphate $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$. Mise en évidence du chemin probablement suivi par l'ion Li^+ : canal de direction moyenne *a-c* et correspondant à la séquence $\text{Li}'-\text{Li}-\text{L}-\text{L}' \dots$

Conclusion

Cette étude montre que les polyphosphates $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$, $\alpha\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$, et $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$ conducteurs par ion Li^+ ont des performances électriques modestes:

$$1,79 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1} < \sigma(573 \text{ K}) < 1,59 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1} \text{ et}$$

$$1,71 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1} < \sigma(773 \text{ K}) < 9,86 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}.$$

Certaines contraintes structurales limitant le déplacement des ions de lithium pourraient être responsable des résultats obtenus. Afin de situer ces matériaux dans le domaine des conducteurs ioniques au lithium, le tableau II donne les ordres de

TABLEAU II
 ENERGIES D'ACTIVATIONS E_a ET CONDUCTIVITÉS
 IONIQUES σ DE CERTAINS CONDUCTEURS PAR Li^+

Matériau	Domaine de T (K)	E_a (eV/mole)	σ (S cm^{-1}) à T (K)	Références
$\alpha\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	637-713	2,06	10^{-5} à 673	(15)
Li_3PO_4	427-887	1,28	$1,3 \times 10^{-14}$ à 373	(16)
$\text{Li}_{3,5}\text{Si}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_4$	311-512	0,54	1×10^{-4} à 373	
Li_3N	300-500	0,25	$2,14 \times 10^{-2}$ à 400	(17)
$\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LISICON)	523-673	0,24	0,13 à 573	(18)

grandeur des énergies d'activation E_a et des conductivités ioniques σ trouvés dans la littérature pour certains composés cristallisés considérés comme mauvais, bons conducteurs ou "superconducteurs" ioniques par Li^+ .

Remerciements

Nous remercions très sincèrement Madame F. Sayetat, Professeur à l'Université Joseph Fourier, d'avoir mis à notre disposition un appareillage de diffraction des rayons X à température variable et de nous avoir aidés efficacement au cours de cette étude.

References

1. N. EL HERR, M. BAGIEU, J. C. GUITEL, ET I. TORDJMAN, *Z. Kristallogr.* **169**, 73 (1984).
2. N. EL HERR ET M. BAGIEU-BEUCHER, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42**, 647 (1986).
3. N. EL HERR ET M. BAGIEU, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41**, 1157 (1985).
4. N. EL HERR ET M. BAGIEU, *Acta Crystallogr. Sect. C* **43**, 603 (1987).
5. D. RAVAINÉ ET J. L. SOUQUET, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **288**, 549 (1979).
6. J. E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969).
7. J. R. MACDONALD, "Electrode Processes in Solid State Ionics" (M. Kleitz et J. Dupuy, Eds.), Vol. 149, Reidel, Dordrecht, (1976).
8. A. HAMMOU, *Ingenieria Nucleare* **4**, 3 (1985).
9. A. AL-RIKABI, A. HAMMOU, ET J. L. SOUQUET, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **288**, 549 (1979).
10. D. L. KIRK ET P. L. PRATT, *Proc. Br. Ceram. Soc.* **9**, 215 (1967).
11. J. TELTOW, *Ann. Phys.* **5**, 63 (1950); *Z. Phys. Chem.* **195**, 213 (1950).
12. R. D. SHANNON *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
13. J. B. GOODENOUGH, "Solid Electrolytes" (P. Hagenmüller et W. Van Gool, Eds.), pp. 393-415, Academic Press, New York/San Francisco/London (1978).
14. E. FANCHON, Thèse de Doctorat de l'Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1987).
15. G. TORRES-TREVINO ET A. R. WEST, *J. Solid State Chem.* **71**, 380 (1987).
16. Y-W. HU, I.D. RAISTRICK, ET R. A. HUGGINS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1227 (1976).
17. U. V. ALPEN ET M. F. BELL, "Fast Ion Transport in Solids" (P. Vashishta, J. N. Mundy, et J. K. Shenoy, Eds.), pp. 463-469, Elsevier, North Holland/New York/Amsterdam/Oxford (1979).
18. H. Y-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).