

Étude des propriétés de conduction électrique des phosphates condensés mixtes éléments monovalents-terres rares : $\text{LiDy}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$, $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$

M. Férid¹, K. Horchani¹, A. Touati², A. Madani², H. Boussetta²
et M. Trabelsi-Ayedi³

¹ *Laboratoire des Procédés Chimiques, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, BP. 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie*

² *Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisie*

³ *Laboratoire de Physique-Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Tunisie*

Abstract : Single crystals of $\text{LiDy}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphates have been grown using the flux method. A mixture of monovalent carbonate (M_2CO_3), rare earth oxide (Ln_2O_3) and phosphoric acid (H_3PO_4 85%) was heated at 285°C during a week. Single crystals were obtained and characterized by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Their investigation was carried out by thermal analysis (ATG/ATD). Their electric conductivity was measured by impedance spectroscopy. The conductivity, σ , vary between $1,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 300 °C and $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 500 °C.

The activation energies increase from 0,31 for $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ to 1,26 eV for $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$. The basic structural units of these phosphates are ribbons $(\text{PO}_3)_n$ formed by corner-sharing of PO_4 tetrahedra with variable geometry, which are unfavourable to the ionic conduction. The ionic transport was mainly assured by M^+ ions; moreover, the hydrogen bond established in the structure of $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ and the proton exchange allow to explain the relatively high conductivity of this phosphate. The results are discussed and correlated to the structural properties of these phosphates.

1. INTRODUCTION

Au cours des dernières années, un grand intérêt a été porté à l'étude des matériaux conducteurs ioniques, en particulier pour leur utilisation comme électrolytes solides. Les matériaux à conductivité ionique élevée ont diverses applications dans le domaine 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 réalisation de générateurs électrochimiques de haute densité d'énergie.

Dans le cadre de la recherche de conducteurs ioniques performants à base de phosphates, nous présentons dans cette étude les propriétés de conduction électrique des phosphates condensés $\text{M}^+\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ (M^+ = élément monovalent ; Ln = élément de terre rare) cristallisant dans 3

types de structures et possédant des cations de tailles différentes et susceptibles d'être mobiles Li^+ , Na^+ , Ag^+ .

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les phosphates étudiés sont préparés sous forme de cristaux puis broyés et pastillés. Ils sont obtenus à partir de carbonates d'éléments monovalents M_2CO_3 , d'oxydes de terres rares Ln_2O_3 et d'acide phosphorique H_3PO_4 . Le mélange est chauffé à une température T et durant un temps t ; ces 2 paramètres ainsi que les rapports molaires $\text{M}^1 / \text{Ln} / \text{P}$ sont fonction du produit désiré. Le phosphate $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ est synthétisé à partir de Dy_2O_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les phases étudiées sont caractérisées par leur diffractogramme RX, spectres IR et Raman. Les échantillons destinés aux mesures électriques ont été broyés puis usinés, à la température ambiante et à une pression d'environ $5 \text{ t} / \text{cm}^2$, sous forme de disques de 12 mm de diamètre et de 0,56 à 0,84 mm d'épaisseur. Les pastilles obtenues sont frittées à 400°C pendant 24 heures. Les électrodes sont constituées de dépôt d'argent sur chaque face de la pastille. La mesure d'impédance est effectuée, à l'aide d'un impédancemètre HP 4092A, sous atmosphère d'air et en fonction de la température de l'échantillon.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les diagrammes d'impédance complexe, en fonction de la température, sont reproduits, à titre d'exemple, sur la figure 1 pour $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$. Les valeurs de la conductivité en fonction de la température varient entre $7,36 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ à 810 K et $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{LiDy}(\text{PO}_3)_4$ à 683 K. La représentation graphique en coordonnées d'Arrhénius, de $\text{Log} \sigma T$ en fonction de $1/T$ est tracée pour les quatre phases examinées; ces courbes montrent une linéarité dans tout le domaine de température exploré, pour les composés $\text{M}^1\text{Nd}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Ag}$). Les diagrammes relatifs à $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ mettent en évidence deux domaines de variation linéaire, séparés par une température de transition $T_t = 716 \text{ K}$ pour le premier et 731 K pour le second. Les conductivités dépendent de la température selon la loi exponentielle : $\sigma = \sigma_0 / T \exp(-E_a/kT)$. Les matériaux $\text{M}^1\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ sont des conducteurs cationiques purs. En effet, les anions phosphates sont condensés en chaînes macromoléculaires infinies immobiles en dessous d'une certaine température et seuls sont susceptibles de se déplacer les cations M^+ . La rupture de pente, observée sur les diagrammes d'Arrhénius de $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ peut être due soit à une transformation de structure cristalline soit à une modification de porteurs. Pour les 2 phosphates, les courbes d'ATD ne décèlent aucun accident thermique. Ce changement pourrait provenir du changement du nombre de sites participant à la conduction. L'augmentation de l'énergie d'activation, pour $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$, avec l'augmentation de température et son saut de 0,41 à 1,26 eV (tableau1) peut, vraisemblablement être causée par la vibration des chaînes phosphatées qui diminuent le nombre de sites mobiles.

Tableau 1 Valeurs des énergies d'activation E_a dans les polyphosphates $\text{M}^1\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$.

Phosphate	Domaine de température (K)	T_t	E_a (eV)
$\text{LiDy}(\text{PO}_3)_4$	621- 683	-	0,96
$\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$	584 –716	716	0,41
	716 – 819		1,26
$\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$	729 - 803	-	1,22
$\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$	673 - 731	731	0,81
	731 – 810		0,31

Le changement de Na^+ par Ag^+ dans la même structure donne une énergie d'activation voisine (1,28 eV) dans le même domaine de température. Nous pouvons donc penser qu'en dessous de 716 K l'amplitude de vibration des chaînes est plus faible et le cation Na^+ se déplace plus facilement.

Le diagramme d'Arrhénius relatif à $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ (fig.2) montre une transition à 731 K, l'énergie d'activation diminue avec l'accroissement de température. L'arrangement structural est différent du précédent; en plus, les atomes H établissent des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène; l'augmentation de conduction proviendrait d'un transfert de proton d'un groupement PO_4 à un autre, accompagné de formation d'une nouvelle liaison H. L'énergie d'activation est constante pour les autres composés dans l'intervalle de température exploré qui est relativement faible, ce qui n'exclut pas l'existence d'une variation d'énergie. Une étude complémentaire telle que la RMN du solide des noyaux ^7Li , ^{23}Na , ^1H est nécessaire pour identifier les espèces mobiles.

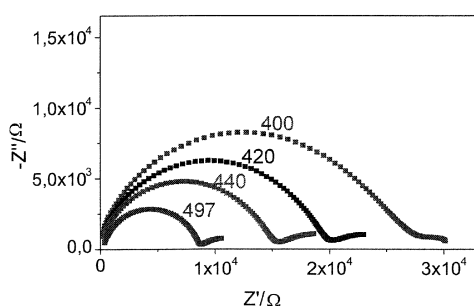


Figure 1. Courbes d'impédance relatives à $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$.

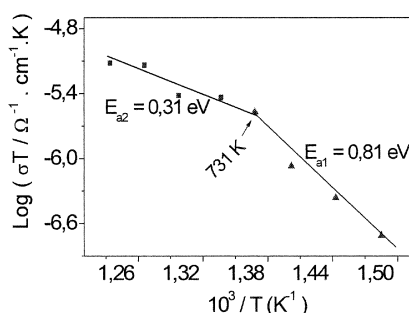


Figure 2. Diagramme d'Arrhénius relatif à $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$.

Une étude vibrationnelle (IR, Raman) en fonction de la température peut étayer l'apparition de vibrations supplémentaires des chaînes phosphatées au voisinage des températures de transition ou des cations à basse fréquence. A la température ambiante, les structures cristallines de ces phosphates présentent des cations qui occupent totalement leur site et les coefficients d'agitation thermique de tous les atomes sont normaux. Les nombres de coordination des cations, aussi bien les terres rares, que les cations monovalents sont élevés. La géométrie complexe des chaînes infinies de phosphate ne permet pas de migration facile des espèces mobiles. Toutes ces caractéristiques ne sont pas favorables à une bonne conduction ionique avec l'augmentation de la température ; ce qui leur confère des propriétés électriques modestes, comparables à celles trouvées pour d'autres phosphates : $\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$, $\text{LiPb}_2(\text{PO}_3)_5$ [1], NH_4PO_3 [2], $\text{AFMP}_3\text{O}_{10}$ (A = Ca, Sr, Ba ; M=Ti, Zr) [3], $\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (type NASICON) [4]. Mais ils sont plus conducteurs que le monophosphate de lithium Li_3PO_4 dont la valeur de conductivité est $1,3 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 373 K [5].

4. CONCLUSION

Cette étude montre que les phosphates $\text{LiDy}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$, $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$, conducteurs potentiels par ions Li^+ , Na^+ , Ag^+ , NH_4^+ ont des performances électriques modestes. Certaines contraintes structurales limitant le déplacement des ions $\text{M}^1 = \text{Li}^+$, Na^+ , Ag^+ , pourraient être responsables des résultats obtenus. Le cation NH_4^+ , plus volumineux n'est pas connu comme cation mobile. La conductivité relativement plus élevée de

$\text{NH}_4\text{Dy}(\text{PO}_3)_4$ laisse supposer une conduction par transfert de protons. L'absence de lacunes ou de sites vacants pour les cations M^+ dans les structures des phosphates étudiés laisse suggérer un mécanisme de conduction de site en site.

Références

1. N. El Horr, A. Hammou, M. Bagieu, J. Solid State Chem. **90**(1991)366.
2. T. kenjo, Y. Ogawa, Solid State Ionics **76**(1995)29.
3. M. Sugantha, U.V. Varadaraju, L.E. Smart, F.J.Berry, Solid state Ionics, **99**(1997)79.
4. C. Verissimo, F. M.S. Garrido, O.L. Alves, P. Calle, A. Martínez-Juárez, J.E. Iglesias, J. M. Rojo, Solid state Ionics, **100**(1997)127.
5. Y-W. Hu, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Mater. Res. Bull. **11**(1976)1227.