

CONDUCTIVITE IONIQUE DE L'ARGENT DANS LE COMPOSE $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$
ETUDE COMPARATIVE AVEC LA PHASE PYROCHLORE AgSbO_3

H. WATELET, J.P. BESSE, G. BAUD et R. CHEVALIER
Equipe de Cristallographie et Physico - Chimie des Matériaux
Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 AUBIERE, France

(Received January 11, 1980; Refereed)

ABSTRACT

The compound $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$, with a desordered KSbO_3 cubic structure, is obtained by an ion exchange method. The conductivity of the silver ions in both $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$ and AgSbO_3 pyrochlore compounds is investigated by measurement of complex impedance. The e.m.f. measurement and curves i vs. E show that the conduction is essentially assumed by Ag^+ ions. This study confirms that the cubic KSbO_3 framework structures are good candidates for ionic conductors.

INTRODUCTION

Dans un travail antérieur nous avons décrit la préparation et la structure d'un composé de formule Sr_xReO_3 ($x \sim 0,5$) (1) de type KSbO_3 cubique. La charpente anionique de ce composé est constituée par un assemblage tridimensionnel de paires d'octaèdres Re_2O_{10} délimitant un réseau de tunnels entrecroisés à l'intérieur desquels viennent se loger les cations Sr^{2+} . Cette ossature octaédrique décrite pour la première fois par SPIEGELBERG (2) pour le composé KSbO_3 est très favorable à l'existence d'une conduction ionique élevée. Cependant le composé Sr_xReO_3 ne peut pas conduire à des applications en tant qu'électrolyte solide du fait de l'existence d'une forte composante électronique apportée par les électrons d du rhénium, de la présence dans les tunnels du cation Sr^{2+} de faible mobilité et de la nécessité d'utiliser des pressions très élevées (50 kbar) pour l'obtention de ce matériau.

Dans ce type structural BROWER et coll. (3) puis GOODENOUGH, HONG et KAFALAS (4) ont montré, dans le cas du composé KSbO_3 , qu'il était possible de s'affranchir du facteur haute pression en introduisant à l'intersection des tunnels (site 2a du groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$) des anions F^- . On obtient ainsi, à la pression ordinaire, des composés de formule KSbO_3 , $1/6 \text{KF}$ ($Z=12$) dont la charpente octaédrique est identique à celle de la phase KSbO_3 haute pression.

Les composés analogues au sodium, obtenus par échange d'ions à l'aide de nitrate de sodium fondu ou en solution, présentent une conductivité ionique importante (4-5) qui ne semble pas affectée par la présence d'ions F^- à l'intersection des tunnels. Toutefois l'utilisation de ces matériaux comme électrolyte dans une pile Na-S semble difficilement envisageable en raison de leur faible stabilité vis à vis du sodium fondu.

Le remplacement du sodium par l'argent dans les électrolytes solides conduit à des dispositifs électrochimiques intéressants, malgré une force électromotrice plus faible, du fait de leur possibilité d'utilisation dès la température ambiante. Aussi il nous a paru intéressant d'étudier la conduction ionique de l'argent dans une matrice de type $KSbO_3$ cubique.

SYNTHESE ET CARACTERISATION CHIMIQUE

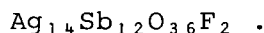
Dans une étude structurale HONG, KAFALAS et GOODENOUGH (6) décrivent la préparation de la phase $AgSbO_3$ par échange d'ions à partir du composé $KSbO_3$ (ou $TlSbO_3$) obtenu sous haute pression.

Pour éviter l'inconvénient des synthèses sous pression élevée, nous avons utilisé comme produit de départ le matériau $KSbO_3$, 1/6 KF (3-4) qui s'obtient facilement à la pression ordinaire.

Le composé similaire à l'argent a été préparé par une réaction d'échange, 2g de $KSbO_3$, 1/6 KF étant traité par un litre de solution de $AgNO_3$ 2M, à $100^\circ C$, pendant 24 h., à l'abri de la lumière.

Nous avons vérifié que l'échange potassium-argent était complet, d'une part en mesurant la prise de masse au cours de cette réaction, d'autre part en dosant le potassium dans le filtrat par spectrophotométrie d'émission de flamme. Par ailleurs, le fluor étant, comme le potassium, localisé dans les tunnels il était important de doser la quantité de cet élément dans le produit obtenu. En effet, lors de la réaction d'échange en milieu aqueux on pouvait penser que le fluor serait remplacé, au moins partiellement par des ions OH^- .

L'analyse par activation γ montre qu'en fait la quantité de fluor n'a pas varié ce qui donne par le composé obtenu la stoechiométrie :

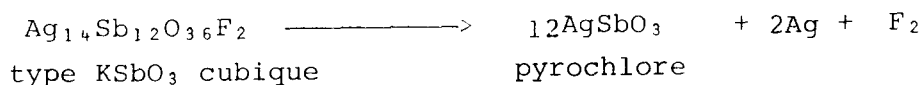


Le paramètre de maille $a = 9,390(3)$ Å déterminé par la méthode des moindres carrés, à partir des diffractogrammes de poudre est relativement proche de celui signalé pour le composé purement oxygéné $AgSbO_3$: $a = 9,404(3)$ Å (6). Ceci montre que, dans le groupe d'espace $Im3$, caractéristique de ce type structural, le paramètre de maille n'est pas sensible au taux de remplissage des sites 16f occupés par les atomes d'argent et à la présence d'atomes de fluor dans les sites 2a (4).

L'étude de la conductivité ionique du composé $Ag_{14}Sb_{12}O_{36}F_2$ nécessitait la connaissance préalable de son comportement thermique. Aussi, nous avons suivi son évolution en fonction

de la température par analyse thermogravimétrique et radiocristallographique.

Les résultats obtenus montrent une parfaite stabilité de ce composé jusqu'à 160°C. Au delà de cette température nous observons une décomposition progressive correspondant au schéma réactionnel suivant :



Le composé obtenu, de type pyrochlore, est beaucoup plus stable, il commence seulement à se décomposer à 830°C. L'absence de fluor dans cette phase a été vérifiée par activation γ . Son paramètre de maille $a = 10,249(3)$ est identique à celui signalé par SLEIGHT (7) pour ce composé préparé par synthèse directe.

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

L'étude de la conductivité des phases $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$ et AgSbO_3 , type pyrochlore, préparé par synthèse directe, a été effectuée en courant alternatif entre 20 Hz et 1 MHz par la méthode des impédances complexes à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert Solartron (type 1174). Les échantillons se présentent sous forme de pastilles cylindriques préalablement frittées :

- à 150°C sous une pression de 8 kbar pour $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$,
- à 750°C à la pression atmosphérique pour AgSbO_3 ,

avec des compacités respectives de 83 et 92 %.

Les électrodes sont constituées par une mince couche de platine déposée à l'aide d'une laque, le solvant, qui ne réagit pas avec le produit est éliminé par chauffage à 130°C. Les mesures ont été effectuées, pour plusieurs cycles de température, dans tout le domaine de stabilité thermique de ces phases.

Nous avons porté sur la figure 1 la variation du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température absolue.

Dans les deux cas, la conductivité σ est de la forme $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT}$, ΔE étant l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction.

Nous donnons comparativement la courbe relative au composé NaSbO_3 , $1/6 \text{ NaF}$ ($\text{Na}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$) déduite des résultats de SINGER et coll. (5).

Les composés à l'argent étant susceptibles de subir une dégradation photochimique il nous a semblé important de déterminer une éventuelle contribution électronique à la conductivité. Pour cela, nous avons tracé les courbes courant-tension à l'aide de cellules à électrodes bloquantes :

Pt / électrolyte / Pt (figure 2).

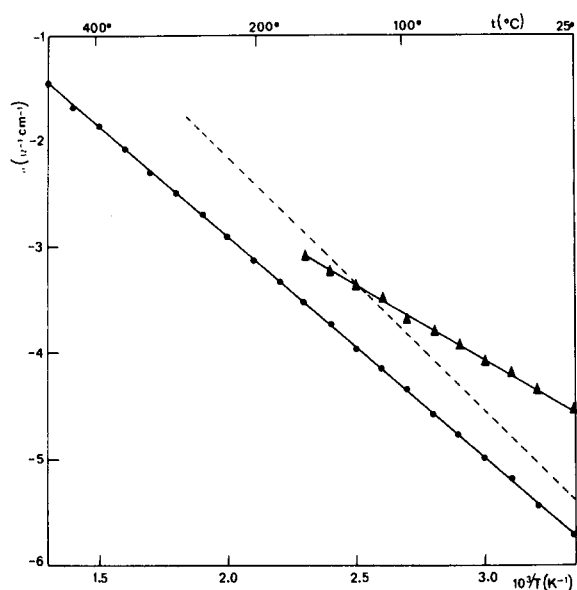


FIG. 1

Variation du logarithme de la conductivité ionique avec l'inverse de la température absolue.

- ▲ $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$
- AgSbO_3 pyrochlore
- - - $\text{NaSbO}_3, 1/6 \text{ NaF (5)}$

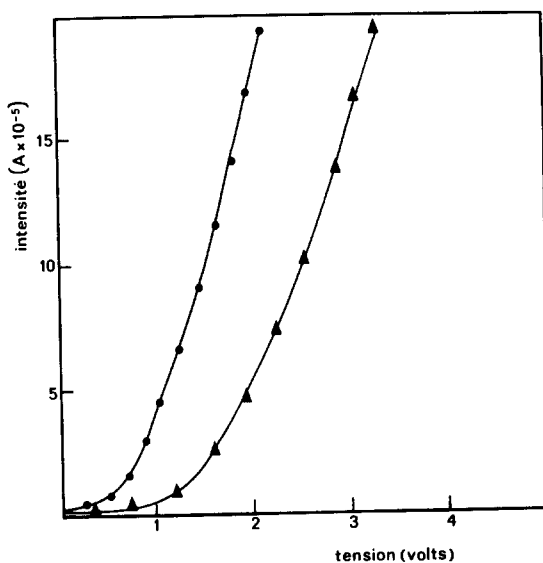


FIG. 2

Courbes courant-tension relatives aux cellules :

Pt / électrolyte / Pt

- ▲ $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$
- AgSbO_3 pyrochlore

Les nombres de transport des ions Ag^+ ont été calculés par la méthode de la f.e.m. avec des cellules Ag/électrolyte/ I_2, C . Les cathodes de ces cellules ont été obtenues par pressage d'un mélange iode-graphite, les anodes par dépôt d'argent à l'aide d'une laque. L'assemblage a été réalisé par pressage de l'ensemble entre deux disques de platine. Les tensions en circuit ouvert sont mesurées à l'aide d'un voltmètre électronique à haute impédance d'entrée.

Le tableau I rassemble les valeurs de la conductivité électronique calculée à l'aide des courbes courant-tension représentées sur la figure 2, nous donnons comparativement les valeurs de la conductivité totale à la même température ainsi que les tensions en circuit ouvert des piles décrites précédemment.

L'examen de ce tableau montre que la conductivité électronique est négligeable par rapport à la conductivité totale. Dans ces composés la conduction est donc essentiellement de nature ionique et assurée par les ions Ag^+ .

TABLEAU I

Composé	T (°C)	σ total ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ élect. ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (Volt) circuit ouvert
$\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$	110	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	0,685
AgSbO_3 (pyrochlore)	110	$6,70 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0,685

Compte tenu de la différence de compacité des matériaux étudiés on ne peut accorder de signification absolue aux valeurs des conductivités. Cependant le composé $\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$, bien que présentant la plus faible compacité, possède une conductivité supérieure à celle des deux autres jusqu'à 100°C (Tableau II). Ceci, lié au fait que son énergie d'activation est la plus faible, lui confère un intérêt pour une utilisation à des températures inférieures à 100°C.

TABLEAU II

Composé	σ_{25° ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{100^\circ\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Δe (eV)
$\text{Ag}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	0,29
AgSbO_3	$2,06 \cdot 10^{-6}$	$7,72 \cdot 10^{-5}$	0,40
$\text{NaSbO}_3, \frac{1}{6} \text{NaF}$ (5)	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,43

REFERENCES

1. G. BAUD, J.P. BESSE, R. CHEVALIER et B.L. CHAMBERLAND, J. Solid State Chem., 28, 157 (1979).
2. P. SPIEGELBERG, Arkiv. Kemi, 14A, 1 (1940).
3. W.S. BROWER, D.B. MINOR, H.S. PARKER, R.S. ROTH et J.L. WARING, Mat. Res. Bull., 9, 1045 (1974).
4. J.B. GOODENOUGH, H.Y.-P. HONG et J.A. KAFALAS, Mat. Res. Bull., 11, 203 (1976).
5. J. SINGER, W.L. FIELDER, H.E. KAUTZ et J.S. FORDYCE, J. Electrochem. Soc., 123, 614 (1976).
6. H.Y.-P. HONG, J.A. KAFALAS et J.B. GOODENOUGH, J. Solid State Chem., 9, 345 (1974).
7. A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull., 4, 377 (1969).