Mat. Res. Bull., Vol. 24, pp. 789-794, 1989. Printed in the USA. 0025-5408/89 \$3.00 + .00 Copyright (c) 1989 Maxwell Pergamon Macmillan plc.

CONDUCTIVITE IONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES $Ag_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ AVEC $M^{III}=Sc,Fe$ (Ionic Conductivity of Solid Solutions $Ag_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ with $M^{III}=Sc,Fe$)

J.Angenault, J.C.Couturier et M.Quarton Laboratoire de Cristallochimie du Solide, UA n° 1388,C.N.R.S. Université P. et M.Curie - Tour 54 4, Place Jussieu - 75252,Paris Cedex 05 - France

(Received February 9, 1989; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

In the framework of a search for new solid silver ion conductors, the solid solutions $Ag_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ (M = Sc,Fe) have been prepared by direct synthesis. A Nasicon related phase has been obtained in the $0 \le x \le 1.5$ (M = Fe) and $0 \le x \le 2$ (M = Sc) ranges. The maximum σ -values are $3.10^{-3} \ \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (M = Fe) and $4.10^{-2} \ \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (M = Sc) at 300°C. For M = Sc the minimum of activation energy ($E_a \simeq 0.20$ eV) is about the same than that of β -alumina. Variations of ionic conductivity and activation energy appear essentially correlated with geometrical factors. the fast Ag⁺ ion transport in the Nasicon phase results from its large polarizability.

MATERIALS INDEX : phosphates, silver, Nasicon.

Introduction

De nombreux travaux ont été consacrés aux composés de type Nasicon depuis l'étude originale de la solution solide Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (1,2). Les compositions correspondant à 2 < x < 2,4 présentent en effet une conductivité ionique élevée $\sigma \simeq 0,35$ Ω^{-1} cm⁻¹ à 300°C (3) qui permet d'envisager leur utilisation comme électrolytes solides.

La structure cristalline de ce matériau est constituée d'octaèdres ZrO₆ et de tétraèdres XO4 (X = P, Si) qui n'échangent entre eux que des sommets (4). Il en résulte un robuste squelette tridimensionnel à l'intérieur duquel se développent des tunnels interconnectés. Les ions monovalents Na⁺, localisés dans ces tunnels, se répartissent sur 2 types de sites : les sites I de coordinence 6 et les sites II de coordinence 8. Puisque la conductivité ionique dépend largement de la concentration en ions monoJ. ANGENAULT, et al.

valents, de nombreuses substitutions du type $Zr^{IV} = M^{III} + M^{I}$ ont été effectuées (5,6); toutefois elles concernent essentiellement les éléments M^{I} alcalins et plus particulièrement le sodium.

Les performances de la plupart des meilleurs électrolytes solides sont pourtant dues à la délocalisation d'ions Ag (7). Il était donc intéressant de synthétiser des composés de type Nasicon à l'argent afin de comparer leurs propriétés avec celles de leurs homologues au sodium. Nous présentons les résultats d'une étude des solutions solides $Ag_{1+x}^{2r}2-x_{x}^{M}x_{x}^{(PO}4)_{3}$ pour M^{III}= Sc et Fe.

Synthèse chimique

Les produits sont obtenus par synthèse directe à partir de mélanges stoechiométriques de Ag_3PO_4, ZrO_2, M_2O_3 et $(NH_4)H_2PO_4$ selon l'équation :

 $\frac{1 + x}{3} \operatorname{Ag}_{3} \operatorname{PO}_{4} + \frac{x}{2} \operatorname{M}_{2} \operatorname{O}_{3} + (2 - x) \operatorname{ZrO}_{2} + \frac{8 - x}{3} \operatorname{(NH}_{4}) \operatorname{H}_{2} \operatorname{PO}_{4} \longrightarrow$ $\operatorname{Ag}_{1 + x} \operatorname{Zr}_{2 - x} \operatorname{M}_{x} \operatorname{(PO}_{4})_{3} + \frac{8 - x}{3} \operatorname{NH}_{3} + \frac{8 - x}{2} \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}$

Les oxydes M_2O_3 sont des produits commerciaux, de même que $(NH_4)H_2PO_4$. Ag_PO4² est préparé par voie aqueuse à partir de solutions de dihydrogénophosphate d'ammonium et de nitrate d'argent en présence d'acétate de sodium. L'oxyde ZrO₂ est préparé par décomposition thermique à 600°C de l'acétylacétonate de zirconium (IV).

Les mélanges des produits de départ sont chauffés à l'air en nacelle de platine à 170°C jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac (environ deux heures sont nécessaires), puis à 220°C, 240°C et 260°C par paliers de 24 heures. Le traitement thermique final est constitué de 3 recuits de 72h chacun avec broyages intermédiaires. Les températures des recuits sont de 700°C (x = 2) à 1000°C (x = 0) pour les mélanges contenant du fer et de 1100°C pour tous les mélanges au scandium. Cette dernière température, relativement élevée, est nécessaire pour faire disparaître complètement la phase parasite ZrP_2O_7 formée lors de la réaction.

Les échantillons de $Ag_{1+x} Zr_{2-x} Sc_x (PO_4)_3$ sont blancs; la couleur jaune de ceux contenant du fer se renforce pour un taux croissant de ce dernier.

Etude cristallochimique

Les diffractogrammes X caractérisent une solution solide continue de x = 0 à x = 2 pour Ag_{1+x} Zr_{2-x} Sc (PO4)₃. Par contre, le domaine d'homogénéité est limité à $0 \le x \le I$,5 pour Ag_{1+x} Zr_{2-x}Fe_x(PO₄)₃. En effet, au-delà de x = 1,5 une seconde phase apparait; son spectre X, mal résolu, présente des similitudes avec celui de la phase Li_{0,8} Mg_{0,1} Zr₂(PO4)₃ (8). Les deux solutions solides cristallisent dans le système rhomboédrique (R3c) propre au type structural Nasicon et aucune transformation polymorphique n'a été mise en évidence par A.T.D. Vol. 24, No. 7

Les raies des diffractogrammes X ont été indicées par isotypie avec AgZr₂(PO₄)₃ (9) et les valeurs des paramètres de la maille multiple hexagonale ont été affinées par moindres carrés. Leur variation en fonction de x est représentée par la figure 1. L'évolution des paramètres cristallins peut être interprétée à partir des caractéristiques de la structure

Nasicon. Pour cela les facteurs déterminants sont les suivants :

- le taux d'occupation par les ions Ag⁺ des sites de type I et II,
- la taille des ions qui se substituent aux cations Zr⁴⁺,
- les répulsions coulombiennes au sein des enchaînements

 $\left[O_{3}-Zr(M^{III})-O_{3}-Ag-O_{3}-Zr(M^{III})-O_{3}\right]_{m}$ selon \vec{c} .



Variation des paramètres cristallins des solutions solides $Ag_{1+x}^{Zr}2-x^{M}x^{(PO_4)}_{3}$ pour M^{III} = Sc ou Fe.

La valeur du rayon ionique de Sc³⁺ (r = 0,75 Å) comparable à celle de Zr^{4+} (r = 0,72 Å) (10), ne peut entraîner une variation notable des paramètres de la solution solide au scandium. Dès lors, l'augmentation continue avec x du paramètre a est la conséquence de l'occupation progressive des sites II par l'argent. Simultanément le paramètre c augmente $(0 \leq x < 0, 5)$ puis décroît régulièrement (0,5<x≤2). Cette évolution doit traduire le taux décroissant d'occupation des sites I par analogie avec $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ pour x < 2 (11), ce qui entraîne l'augmentation de c par le jeu des répulsions électrostatiques dans les chaînes parallèles à [001]; au-delà de x = 0,5 il est probable que la diminution des répulsions cationiques liée à la substitution de Zr^{4+} par Sc^{3+} l'emporte, provoquant ainsi la décroissance du paramètre c. Pour la solution solide au fer, la différence de taille entre les ions Fe^{3+} (r = 0,645 Å) et Zr^{4+} (r = 0,72 Å) introduit un facteur stérique supplémentaire qui a un effet prédominant puisque les paramètres a et c décroissent simultanément pour x >0,2. Ces variations géométriques de la maille cristalline traduisent des modifications de la taille des tunnels qui influe sur la mobilité des ions Ag⁺.

PHOSPHATES

791

Conductivité ionique

Les mesures électriques ont été réalisées selon la méthode des impédances complexes (12) avec un balayage en fréquence de 10 Hz à 10 MHz. Les échantillons cylindriques (diamètre = 10mm, épaisseur = 1 à 2 mm) ont été mis en forme par pressage des poudres (600MPa) suivi d'un frittage à 700°C (Fe) ou 1100°C (Sc). Les céramiques obtenues, d'une compacité de 80% (Fe) à 85% (Sc), ont été recouvertes sur leurs faces planes d'une laque au platine facilitant le passage du courant. Préalablement un test en courant continu avec des électrodes bloquantes à montré que leur conductivité électronique était négligeable : à 300°C sa contribution à la conductivité totale est inférieure à 1%.

Les valeurs obtenues vérifient toujours une variation linéaire de la fonction log $(_{\sigma}T) = \overline{f} (T^{-1})$ dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation du phénomène de conduction ionique. Pour chacune des deux solutions solides on observe, pour des valeurs de x relativement faibles, une augmentation notable de la conductivité : de l'ordre de 10^{3} pour Sc (x = 0,7) et de 50 pour Fe (x = 0, 4) (figure 2). Corrélativement la valeur de l'énergie d'activation diminue de façon importante. Pour la solution solide au scandium, elle passe rapidement de $0,56 \text{ eV} (x = 0) \ge 0,33 \text{ eV}$ (x = 0, 2) pour ensuite se stabiliser à 0,20 eV environ (x = 0, 8), valeur la plus faible de celles signalées jusqu'alors pour les composés de type structural Nasicon. La solution solide au fer est moins performante puisque son énergie d'activation décroît tout d'abord jusqu'à un minimum assez élevé (0, 30 eV pour x = 0, 4)pour ensuite augmenter régulièrement avec c (figure 3).





Variation de la conductivité ionique des solutions solides $Ag_{1+x}Zr_{2-x}M_{x}(PO_{4})_{3}$ pour MIII= Sc ou Fe. La courbe en tirets représente l'évolution de la conductivité de la solution solide $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$.

jusqu'à une valeur comparable à celle de $AgZr_2(PO_4)_3$ pur



FIG.3

Variation de l'énergie d'activation du phénomène de conduction dans les solutions solides $Ag_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ pour M^{III} = Sc ou Fe.

Conclusions

Dans les tunnels de la structure type Nasicon, la mobilité des ions monovalents dépend essentiellement de facteurs géométriques et électrostatiques (11). Nos résultats mettent en évidence une corrélation étroite entre les caractéristiques électriques et cristallographiques, notamment la variation du paramètre c de la maille hexagonale. Ainsi pour les faibles taux d'argent, l'augmentation de c s'accompagne toujours d'une augmentation de la conductivité ionique et d'une diminution de l'énergie d'activation correspondante. On observe ensuite, pour des valeurs élevées de x, une décroissance de c et simultanément une dégradation des performances électriques des matériaux.

La valeur du paramètre c semble donc évoluer comme la taille des fenêtres ("bottlenecks") des tunnels qui constituent les voies de migration des ions Ag⁺ entre les sites de type II via les sites I. La décroissance de c traduit la contraction selon l'axe ternaire des antiprismes trigonaux AgO₆ (sites I) qui provoque une diminution de la surface de leurs six faces triangulaires latérales constituant les fenêtres des chemins de diffusion des ions mobiles. Il est à noter que cet effet géométrique est beaucoup plus déterminant que le facteur électrostatique puisque la solution solide au scandium se révèle meilleure conductrice que son homologue au fer bien que son squelette soit moins covalent.

A titre de comparaison, la figure 2 rappelle l'évolution de la conductivité électrique de la solution solide $Na_{1+x}Zr_2P_3-xSi_xO_12$ dont les propriétés de transport sont les plus performantes parmi celles des matériaux de type Nasicon (2). On remarque que, pour des concentrations égales en cations monovalents, les maxima de conductivité des solutions solides à l'argent sont supérieurs aux valeurs de la conductivité de la solution solide au sodium. Ces résultats manifestent une mobi-

793

J. ANGENAULT, et al.

lité élevée des ions Ag^+ ; celle-ci n'est pas uniquement due à des facteurs géométriques puisque la différence de taille entre l'ion Ag^+ (r = 1,15 Å) et l'ion Na⁺ (r = 1,02 Å) n'entraîne qu'une faible différence entre les valeurs des paramètres cristallins des solutions solides :

x = 0, 4	s.s. Na	a = 8,84 Å	c =	22,73 Å (2)
	s.s. Ag(Fe)	a = 8,82 Å	c =	22,83 Å
x = 0,7	s.s. Na	a = 8,88 Å	c =	22,76 Å (2)
	s.s. Ag(Sc)	a = 8,89 Å	с =	22,95 Å

On peut donc penser que la remarquable mobilité des ions Ag⁺ est la conséquence de leur polarisabilité élevée

 $\alpha_{Ag^+} = 21,61 \text{ Å}^3 > \alpha_{Na^+} = 2,25 \text{ Å}^3$ (13) qui leur permet de se déformer notablement afin de mieux diffuser à l'intérieur des tunnels.

Parmi les conducteurs ioniques de type Nasicon, la solution solide $Ag_{1+x}Zr_{2-x}Sc_x(PO4)_3$ apparaît intéressante puisqu'elle présente la plus faible énergie d'activation.Ses performances électriques semblent uniquement limitées par le taux d'occupation des sites I qui demeure toujours élevé; il en résulte des maxima du paramètre c et de la conductivité correspondant à de faibles valeurs de x $(0,5 \le x \le 0,7)$ comparées à celles de la solution solide $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ $(2 \le x \le 2,4)$.

Références

- R.G.SIZOVA, A.A.VORONKOV, N.G.SHUMYATSKAYA, V.V.ILYUKHIN et N.V.BELOV, Sov.Phys.Dokl. <u>17</u>, 618 (1973).
- 2. H.Y.P. HONG, Mat.Res.Bull. 11, 173 (1976).
- 3. J.B. GOODENOUGH, H.Y.P. HONG et J.A. KAFALAS, Mat.Res.Bull. <u>11</u>, 203 (1976).
- 4. L.O.HAGMAN et P.KIERKEGAARD, Acta.Chem.Scand.22,1822 (1968).
- 5. C.DELMAS, R.OLAZCUAGA, G.LE FLEM et P.HAGENMULLER, Mat.Res. Bull.<u>16</u>, 285 (1981).
- 6. M. de la ROCHERE, A. KAHN, F.d'YVOIRE et E.BRETEY, Mat.Res. Bull. <u>20</u>, 27 (1985).
- 7. S. CHANDRA, Superionics Solids, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 56 (1981).
- B.E. TAYLOR, A.D.ENGLISH et T.BERZINS, Mat.Res.Bull. <u>12</u>, 171 (1977).
- 9. A.LA GINESTRA, C.FERRAGINA et P.PATRONO, Mat.Res.Bull.<u>14</u>, 1099 (1979).
- 10. R.D. SHANNON, Acta Cryst. A 32, 751 (1976).
- 11. J.P.BOILOT, G.COLLIN et Ph.COLOMBAN, J.Solid State Chem.<u>73</u>, 160 (1988).
- 12. J.E.BAUERLE, J. Phys.Chem.Solids. 30, 2657 (1969).
- 13. L. PAULING, Proc.Roy.Soc. <u>A 114</u>, 181 (1927).

794