



HAL
open science

Etude de la conductivité ionique des solutions solides $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_8-x\text{F}_x$ et $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3-x\text{W}_x\text{O}_8$

Jean-Maurice Réau, Guy Magniez, Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard,
Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Jean-Maurice Réau, Guy Magniez, Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Etude de la conductivité ionique des solutions solides $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_8-x\text{F}_x$ et $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3-x\text{W}_x\text{O}_8$. Acta Chemica Scandinavica. Serie A, Physical and inorganic chemistry, 1977, 31, pp.88-92. hal-00132538

HAL Id: hal-00132538

<https://hal.science/hal-00132538>

Submitted on 24 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude de la Conductivité Ionique des Solutions Solides

 $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ et $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$

JEAN-MAURICE REAU, GUY MAGNIEZ, JEAN-PIERRE CHAMINADE, MICHEL POUCHARD et PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie de Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

La conductivité des ions lithium au sein des solutions solides $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ et $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) a été étudiée en fonction des compositions. Des corrélations ont été établies entre propriétés électriques et structurales.

The conductivity of the lithium ions in the $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions has been investigated. Electrical and structural data are correlated.

L'utilisation d'accumulateurs à électrolytes solides de capacité élevée est l'une des solutions de choix envisagée pour résoudre le problème du stockage de l'énergie soit pour ajuster la fourniture d'énergie primaire à la consommation soit à bord d'engins mobiles. L'obtention d'électrolytes solides qui soient des isolants électroniques, mais comportant une forte mobilité ionique, constitue l'étape préliminaire indispensable. Les études effectuées actuellement sur de tels matériaux ont porté principalement sur la zircone stabilisée, les alumines β et β'' ou les composés halogénés de l'argent.^{1a} Ces-ci ont d'ailleurs abouti à la mise au point d'un générateur électrochimique utilisant l'action du sodium sur le soufre.² Des considérations énergétiques et massiques ont orienté nos recherches vers le lithium plus léger et susceptible de donner des tensions plus élevées que le sodium.

A défaut de réseaux dans lesquels les ions Li^+ pourraient jouir d'une mobilité bidimensionnelle comme au sein des alumines β et β'' , quelques structures particulières où les ions Li^+ sont susceptibles de migrer au sein de tunnels ont fait l'objet de nos recherches.

Le réseau de la variété de haute température β du tantalate de lithium LiTa_3O_8 , isotype de $\text{LiNb}_3\text{O}_{13}\text{F}^3$ est formé de blocs constitués d'une bipyramide dont la base pentagonale est associée par des arêtes communes à cinq octaèdres adjacents.³ Les blocs liés par des sommets communs laissent apparaître des cavités qui constituent des tunnels parallèles à l'axe b dans lesquels peuvent s'insérer les atomes de lithium (Fig. 1). Pour placer les quatre atomes de lithium de la maille élémentaire, nous disposons de six sites de coordination 12 [positions (4j) et (2d)] et de deux sites plus petits de coordination 9 [position (2f)]. Compte tenu de cette structure il semblait raisonnable d'envisager pour $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ une possibilité de conduction ionique due au déplacement du lithium dans les tunnels. Nous avons donc entrepris dans la première partie de ce travail l'étude des propriétés de transport de $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$.

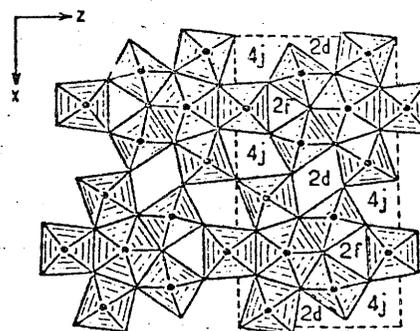


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ sur le plan (010).

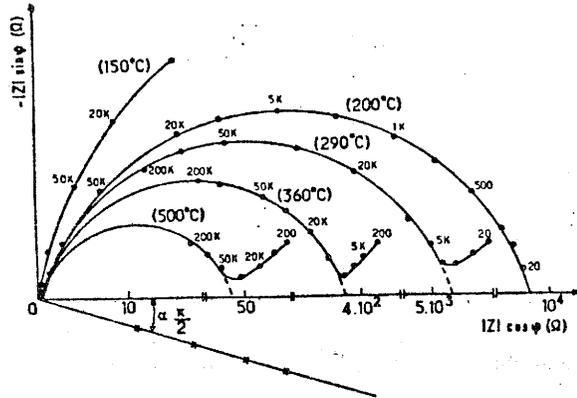


Fig. 2. Diagramme d'impédance complexe de $\text{LiTa}_2\text{O}_6\beta$ à diverses températures.

Nous avons montré dans un mémoire antérieur¹⁰ que $\text{LiTa}_2\text{O}_6\beta$ formait avec la variété haute température de l'oxyfluorure $\text{Ta}_2\text{O}_7\text{F}^{11}$ une solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) sans lacune de miscibilité. Le passage de $\text{Ta}_2\text{O}_7\text{F}$ à LiTa_2O_6 correspond au remplissage progressif de tunnels du réseau par des ions Li^+ . L'étude des propriétés électriques de $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-x}\text{F}_x$, entreprise dans une seconde

partie, devait permettre de déterminer l'évolution des propriétés de transport au sein de cette solution solide en fonction du taux de lithium inséré. Cette étude a ensuite été étendue à une seconde solution solide que nous avons mise en évidence entre $\text{LiTa}_2\text{O}_6\beta$ et Ta_2WO_6 ,¹² de formule $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$).

Les mesures électriques ont été effectuées en courant alternatif entre 20 Hz et 200 kHz par la méthode des impédances complexes.¹³ Nous avons montré au cours d'études précédentes^{14,17} que c'est là une méthode de choix pour l'étude des propriétés électriques des électrolytes sol-

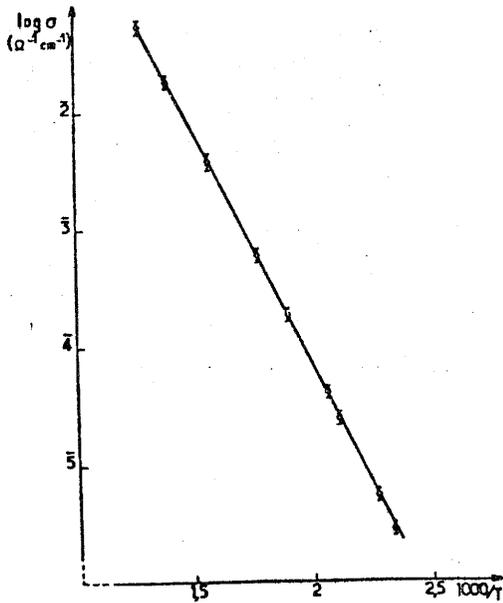


Fig. 3. Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour $\text{LiTa}_2\text{O}_6\beta$ (compacité 90 %).

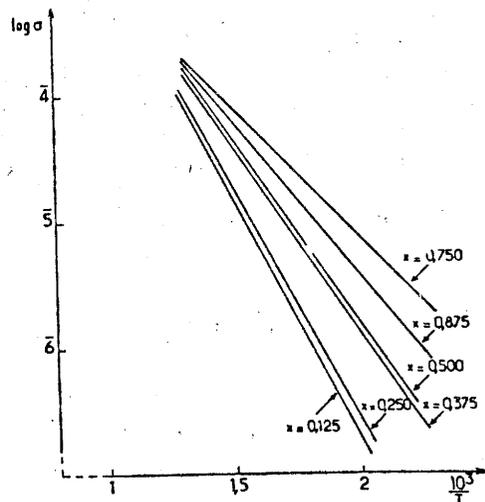


Fig. 4. Variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-x}\text{F}_x$ (compacité 70 %).

ides. Elle permet en effet de séparer dans l'interprétation des mesures le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes et de déterminer ainsi avec précision la résistance ohmique du matériau.

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$

Les divers échantillons utilisés de $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ sont des pastilles frittées à 1450 °C de compacité égale à 90 %, des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures électriques sont effectuées entre 25 et 500 °C.

Nous avons représenté dans le plan complexe de la Fig. 2 l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes. Pour chaque température le diagramme d'impédance est formé de deux arcs de cercle: le premier est relatif à l'électrolyte proprement dit, le second concerne les phénomènes au voisinage des électrodes.

La Fig. 3 donne la variation avec l'inverse de la température de la conductivité électrique σ déduite des valeurs de Z obtenues par extrapolation des premiers cercles à angle de déphasage nul. Dans le domaine de température considéré σ est de la forme $\sigma = nq\mu_0 \exp^{-\Delta E/kT}$ où n représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité $\mu = \mu_0 \exp^{-\Delta E/kT}$. L'énergie d'activation obtenue est: $\Delta E = 0,78$ eV. Pour une même compacité ce matériau possède donc des propriétés électriques voisines de celles de la hollandite $\text{K}_{1,60}\text{Mg}_{0,80}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{18}$ qui comporte comme $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ une structure à tunnels.¹⁸

Ces résultats sont rassemblés au Tableau 1.

Tableau 1. Conductivité à 300 °C et énergie d'activation des phases $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ et $\text{K}_{1,6}\text{Mg}_{0,8}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{18}$.

$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$	$\text{K}_{1,6}\text{Mg}_{0,8}\text{Ti}_{7,2}\text{O}_{18}$ ¹⁸
$\sigma(300 \text{ °C})$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	6×10^{-4}	4×10^{-4}
ΔE (eV)	0,78	0,78

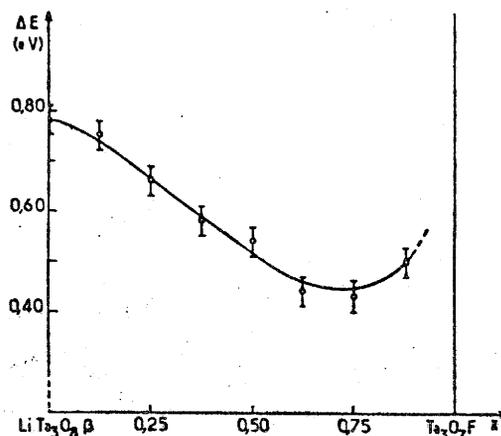


Fig. 5. Variation de l'énergie d'activation en fonction de x au sein de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$.

ETUDES DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 1$)

Les divers échantillons utilisés de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ ont été frittés en tubes scellés de platine à 1250 °C. Même à cette température, la compacité des pastilles frittées obtenues n'excède pas 70 %.

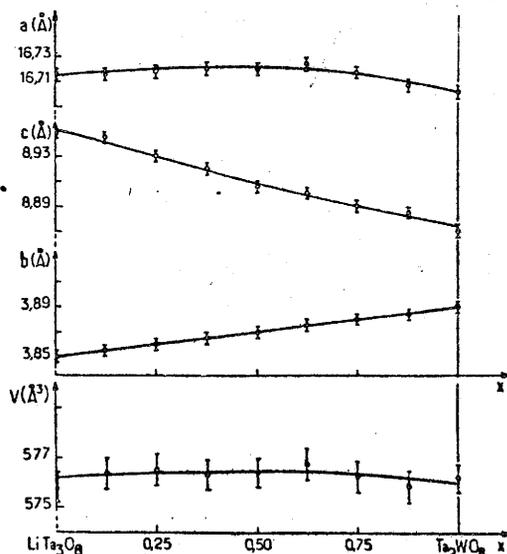


Fig. 6. Evolution avec x des paramètres cristallins de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_{8-x}\text{W}_x\text{O}_8$.

Nous avons représenté à la Fig. 4 la variation de $\log \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses valeurs de x à même compacité. Dans le domaine de température étudié (de 25 à 500 °C) σ est toujours de la forme $A - \Delta E/kT$.

La Fig. 5 donne la variation de l'énergie d'activation ΔE , qui s'avère en fait indépendante de la compacité, en fonction de x . Elle laisse apparaître un minimum, $\Delta E_m \approx 0,43$ eV pour $x \approx 0,75$, qui coïncide d'ailleurs avec un maximum de conductivité pour tout le domaine de température considéré. Le remplacement de l'oxygène par le fluor dans le réseau de $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ associé à la diminution progressive du taux de lithium inséré dans les tunnels entraîne donc dans un large domaine de composition ($0 \leq x \leq 0,75$) une mobilité plus grande pour les ions Li^+ .

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les pastilles frittées ont été préparées à 1300 °C sous courant d'oxygène.

La Fig. 6 donne l'évolution des paramètres de la maille quadratique de $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$ et du volume élémentaire en fonction de x . Cette

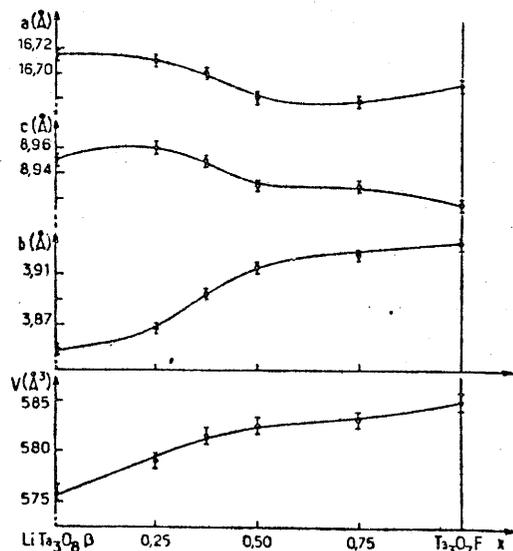


Fig. 7. Evolution avec x des paramètres cristallins de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$.

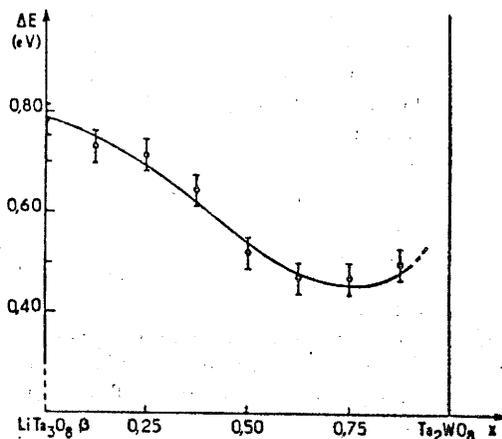


Fig. 8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de x au sein de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$.

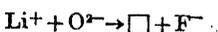
évolution est beaucoup plus régulière que celle décrite par certains d'entre nous pour la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ (Fig. 7).¹⁰

La conductivité correspond comme celle de l'oxyfluorure à un mécanisme activé. Nous avons représenté à la Fig. 8 la variation de l'énergie d'activation en fonction de x au sein de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_8$. Elle laisse apparaître, comme pour $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ un minimum correspondant à $x \approx 0,75$: l'énergie d'activation est alors $\Delta E \approx 0,46$ eV.

Le remplacement du tantale +V par le tungstène +VI associé à une diminution progressive du taux de lithium inséré entraîne donc également pour $0 \leq x \leq 0,75$ une mobilité plus grande des ions Li^+ . La substitution du tungstène +VI au tantale +V dans $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ a les mêmes conséquences sur le plan des propriétés électriques que celle de la substitution du fluor à l'oxygène.

DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

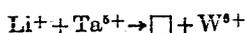
Le remplacement de l'oxygène par le fluor dans $\text{LiTa}_3\text{O}_8\beta$ correspond au mécanisme de substitution:



Il y a donc au sein de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{O}_{8-x}\text{F}_x$ à la fois augmentation avec x du nombre de lacunes de lithium et diminution

du potentiel négatif qui caractérise la liaison ion lithium-réseau, dans la mesure où celui-ci s'enrichit en fluor moins chargé que l'oxygène.

Pour la substitution du tungtène +VI au tantale +V dans $\text{LiTa}_x\text{O}_\beta$, le mécanisme est le suivant:



Pour $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$, il y a donc simultanément augmentation avec x du nombre de lacunes de lithium comme dans le cas des oxyfluorures et augmentation de la covalence des blocs qui constituent le réseau, l'ion W^{6+} étant plus petit et plus chargé que l'ion Ta^{5+} ($r_{\text{W}^{6+}} = 0,62 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ta}^{5+}} = 0,68 \text{ \AA}$). Il en résulte que l'ion Li^+ est moins attiré également par le réseau au fur et à mesure que x croît.

On peut donc attribuer les diminutions d'énergie d'activation observées dans les deux solutions solides pour $0 \leq x \leq 0,75$ à la fois à l'augmentation du nombre de lacunes disponibles pour les ions lithium dans le réseau et à l'affaiblissement des forces de liaison du lithium. Ce résultat est d'autant plus significatif que le nombre de porteurs diminue.

Pour $x = 0,75$ le huitième seulement des sites de lithium est occupé. Au-delà non seulement la conductivité diminue, ce qui pourrait s'expliquer par le très petit nombre de porteurs, mais on enregistre un accroissement de l'énergie d'activation. La compréhension de ce dernier phénomène nécessiterait la connaissance précise de la distribution du lithium entre les sites (4f) (2d) et (2f). Cette dernière étude est entreprise par ailleurs.

Ce travail fait partie d'un projet commun au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à Bordeaux et au Laboratoire Arrhenius de l'Université de Stockholm avec l'aide financière du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et du Conseil National de la Recherche Scientifique Suédoise (NFR) (ATP franco-suédoise "Stockage chimique de l'énergie").

BIBLIOGRAPHIE

- Whittingham, M. S. et Huggins, R. A. *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 414.
- Whittingham, M. S. et Huggins, R. A. *J. Electrochem. Soc.* 1 (1971) 118.
- Boilot, J. P., Thery, J. et Collongues, R. *Mater. Res. Bull.* 8 (1973) 1143.
- Patterson, J. W., Bugrew, E. C. et Rapp, R. A. *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 752.
- Deportes, C., Robert, G. et Forestier, M. *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1003.
- Kvist, A. et Josefson, A. *Z. Naturforsch. Teil A* 23 (1968) 625.
- Gratch, S., Petrocelli, J. V., Tischer, R. P., Minck, R. W. et Whalen, T. J. *7th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.* 729008 (1972).
- Lundberg, M. *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2274.
- Chaminade, J. P. et Pouchard, M. *Ann. Chim. (Paris)* 10 (1975) 75.
- Chaminade, J. P. *Thèse de doctorat es Sciences Physiques*, Université de Bordeaux I, Bordeaux 1974.
- Jahnberg, L. et Andersson, S. *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 615.
- Roth, R. S. et Waring, J. L. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* 70 (1966) 281.
- Bauerle, J. F. *J. Chem. Phys. Solids* 30 (1969) 2657.
- Reau, J. M., Claverie, J., Campet, G., Deportes, C., Ravaine, D., Souquet, J. L. et Hammou, A. *C. R. Acad. Sci. Sér. C* 280 (1975) 325.
- Reau, J. M., Lucat, C., Campet, G., Portier, J. et Hammou, A. *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 123.
- Lucat, C., Campet, G., Claverie, J., Portier, J., Reau, J. M. et Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 167.
- Delmas, C., Fouassier, C., Reau, J. M. et Hagenmuller, P. *Mater. Res. Bull. Encours de parution.*
- Moali, J. *Communication privée.*
- Ahrens, L. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2 (1952) 155.

Reçu le 1 juin 1976.