

Received: December 22, 1980

CORRELATION ENTRE STRUCTURE, CONDUCTIVITE IONIQUE ET PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DANS LA SERIE DES HALOGENOFUORURES DE L'ETAIN II

P. CLAUDY, J.M. LETOFFE

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. (L.A. N° 116)
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne Cedex (France)

S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL OZAIBI et L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux associé
au C.N.R.S. (E.R.A. 314)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
8 rue de l'Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

SUMMARY

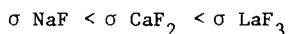
Fluorides and some mixed halogen fluorides of tin(II) have been studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and conductimetry. From a consideration of structural properties a relationship has been established between the co-ordination sphere, ionic mobility and entropy of fusion.

RESUME

L'étude des phases fluorées et halogénofluorées de l'étain II a été effectuée par différentes techniques : diffraction X, analyse calorimétrique différentielle et conductimétrie. La connaissance de la structure des différentes phases étudiées a permis de relier environnement ionique, mobilité et entropie de fusion.

INTRODUCTION

La conductivité par l'ion F^- de certains fluorures est influencée par le type d'environnement du cation (conductivité importante des composés où le cation est en coordinence 8,9 ou 11 comparée à ceux où la coordination est 6) mais aussi par celui de l'espèce mobile (la conductivité augmente lorsque l'environnement passe de 6 à 4 puis 3) :



D'une façon générale REAU et PORTIER [1] démontrent que la mobilité élevée de F^- est directement liée à la forte polarisabilité du cation.

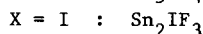
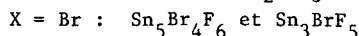
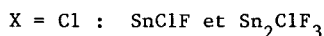
Par ailleurs, O'Keefe et al. [2,3,4] ont montré que les composés à haute conductivité ionique ont une faible entropie de fusion.

Une étude systématique des phases fluorées et halogénofluorées de l'étain II (cation polarisable) a été effectuée. Connaissant la structure des différentes phases étudiées, nous avons essayé de relier environnement ionique, mobilité et entropie de fusion.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation

La préparation des phases $\text{Sn}_x^{\text{II}}\text{F}_y\text{X}_z$ est réalisée, soit à partir de solution dans HF (40 %), soit à l'état solide par fusion de l'halogénure avec le fluorure SnF_2 en proportions stœchiométriques. Les différentes phases obtenues sont les suivantes :



Elles ne sont pas hygroscopiques à température ambiante. En revanche toute étude en fonction de la température nécessite de travailler sous atmosphère inerte et sèche (azote ou argon).

Le fluorure d'étain SnF_2 est préparé par action de HF (40 %) sur SnO . Après filtration, la solution est évaporée. Le solide récupéré est recristallisé puis séché sous vide poussé à 380 K pendant quelques heures.

Appareillage

L'étude calorimétrique a été effectuée au moyen d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle METTLER TA 2000 B fonctionnant de 100 à 800 K. Les échantillons sont conditionnés sous atmosphère d'argon dans des nacelles en or serties. Les masses utilisées ont varié de 30 à 60 mg, la vitesse de chauffe et de refroidissement était de 120 à 300 K h⁻¹, le gaz vecteur étant de l'argon. L'étalonnage et l'exploitation quantitative des effets thermiques observés ont été précédemment décrit [5].

La conductivité ionique sur l'ensemble des phases a été mesurée par la méthode de l'impédance complexe, en courant alternatif, à des fréquences variant entre 20 Hz et 200 K Hz. Les échantillons utilisés sont des pastilles comprimées sous vide. Les mesures ont été réalisées entre la température ambiante et 425 K.

Afin de déterminer la part de conductimétrie ionique et électronique dans nos échantillons, nous avons relevé les courbes intensité potentiel, en courant continu, à l'aide du montage dont le schéma est porté sur la figure 1.

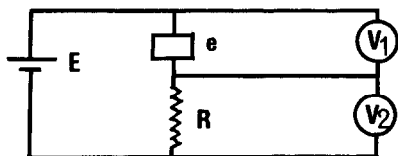


Fig.1 . E : générateur potentiostat Tacussel type PRT 40-1X

$V_1 - V_2$: voltmètres numériques SCHLUMBERGER A 200

R : résistance RCMAF 10 K Ω à température ambiante

e : échantillon

Au cours de nos expériences, nous avons vérifié que pour chaque point relevé, la tension aux borne de l'échantillon était bien stabilisée au moins à 10^{-4} V près. Enfin, pour éliminer les effets de polarisation des électrodes ou de l'échantillon, nous avons fait chaque mesure en inversant plusieurs fois le sens du courant. Les valeurs que nous avons retenues sont symétriques lorsqu'on effectue cette manipulation.

L'intensité mesurée en fonction du potentiel appliqué aboutit généralement à tracer des courbes $i = f(v)$ semblables à celles de la figure 2.

On y constate habituellement deux domaines distincts. Quand la tension appliquée est inférieure à une valeur V_0 , les relations entre les valeurs mesurées du potentiel c'est-à-dire du courant obéissent à la loi d'ohm.

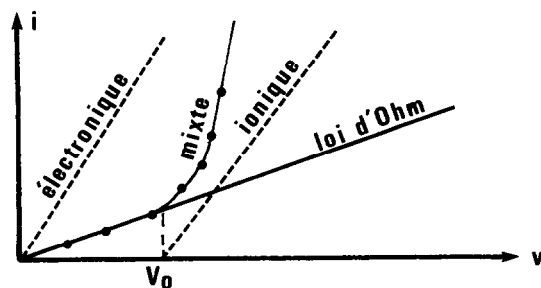


Fig. 2. Courbe intensité potentiel caractéristique d'un conducteur mixte

Au-dessus de V_0 , on observe un écart important à cette loi.

L'hypothèse communément admise pour interpréter ce comportement considère que lorsque la tension est inférieure à V_0 , la différence de potentiel aux électrodes est insuffisante pour permettre aux ions conducteurs de se déplacer. Ils ne peuvent donc pas assumer le passage du courant et la conduction est alors essentiellement électronique. La pente de la droite $V < V_0$ constitue donc une mesure de la résistance R_e de l'échantillon lorsque le passage du courant y constitue un phénomène uniquement électronique.

Si on connaît par ailleurs la résistance totale R_T du composé étudié lorsque les deux processus électronique et ionique y assurent conjointement le transport de charge, le rapport des deux valeurs $\frac{R_e}{R_T}$ permet de déterminer le pourcentage de conduction électronique dans le corps étudié.

RESULTATS

Résultats structuraux

Le tableau 1 rassemble les paramètres cristallins des diverses phases. Les études structurales réalisées sur l'ensemble de ces composés montrent que l'étain est lié à trois ou quatre halogènes, le motif obtenu étant respectivement une pyramide ou une bipyramide triangulaire.

Ces ensembles sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire d'atomes de fluor et trois types d'empilement sont observés :

- un réseau tridimensionnel dans le cas de Sn_2ClF_3 [8]
- un réseau formé de couches dans le cas de SnF_2 [6], Sn_3BrF_5 [10] et Sn_2IF_3 [11]

L'existence de couches ou de chaînes ménagent des cavités dans le réseau occupé par l'halogène le plus gros.

Pour les halogénures mixtes riches en fluor, l'atome d'halogène autre que le fluor n'est pas lié à l'étain : cas de Sn_2ClF_3 , Sn_3BrF_5 et Sn_2IF_3

Le tableau 2 rassemble ces résultats.

Résultats calorimétriques

Les mesures ont porté sur le comportement de chaque phase au voisinage de la fusion, l'étude des transitions de phase solide \rightleftharpoons solide (cas de SnF_2) n'a pas été abordé dans ce travail.

3 composés sont à fusion congruente : SnClF , Sn_2ClF_3 et Sn_3BrF_5 ; SnF_2 fond à la limite de la congruence.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 1

Paramètres Cristallins des Halogénofluorures

Composé	Système	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Référence
SnF_2	Monoclinique	$P2_1/c$	13,35	4,91	13,79	109,1	6
SnClF	Orthorhombique	$Pnma$	6,13	4,36	10,14	-	7
Sn_2ClF_3	Orthorhombique	$P2_12_12_1$	7,80	7,80	7,80	-	8
$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	Orthorhombique	$Pnma$	22,56	4,31	14,93	-	9
Sn_3BrF_5	Monoclinique	$P2_1/n$	4,29	12,64	12,78	90,4	8-10
Sn_2IF_3	Orthorhombique	$C222_1$	13,50	4,37	9,34	-	10

TABLEAU 2

Types Structuraux

	Type d'empilement	Motif de base	Coordinnence Fluor
SnF_2	couches	tétramère Sn_4F_8	2 et 3 2,03 à 2,47 Å
SnClF	chaînes	SnClF	3 2,18 à 2,39 Å
Sn_2ClF_3	tridimensionnel	Sn_2F_3 Cl non lié	2 2,10 à 2,20 Å
$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	chaînes	Sn_4F_6 Br lié à un autre type d'étain	2 et 3 2,01 à 2,55 Å
Sn_3BrF_5	couches	Sn_2F_3 Br non lié	2 2,14 à 2,56 Å
Sn_2IF_3	couches	Sn_2F_3 I non lié	2 et 3 2,19 à 2,38 Å

TABLEAU 3

	SnF_2	SnClF	Sn_2ClF_3	Sn_3BrF_5
T_{fus} K	489	477	481	493
ΔH_{fus} J.mol ⁻¹	11930	19815	35240	51810
ΔS J.K ⁻¹ ion ⁻¹	8,15	13,85	12,13	11,70

Il apparaît que ces halogénures d'étain fondent à des températures voisines. Les incréments d'entropie attachés à la fusion de chaque phase sont voisins pour SnClF , $\text{Sn}_2\text{F}_3\text{Cl}$ et Sn_3BrF_5 ; celui correspondant à SnF_2 est très différent.

Les deux autres composés sont à fusion non congruente $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ et Sn_2IF_3 . Les données calorimétriques sont rassemblées dans le tableau 4. Les thermogrammes obtenus sont représentés figures 3 et 4.

TABLEAU 4

	$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	Sn_2IF_3
T du palier péritectique		
K	436	508
T du liquidus		
K	460	549
ΔH_{total} (J.mol ⁻¹)	89640	48460

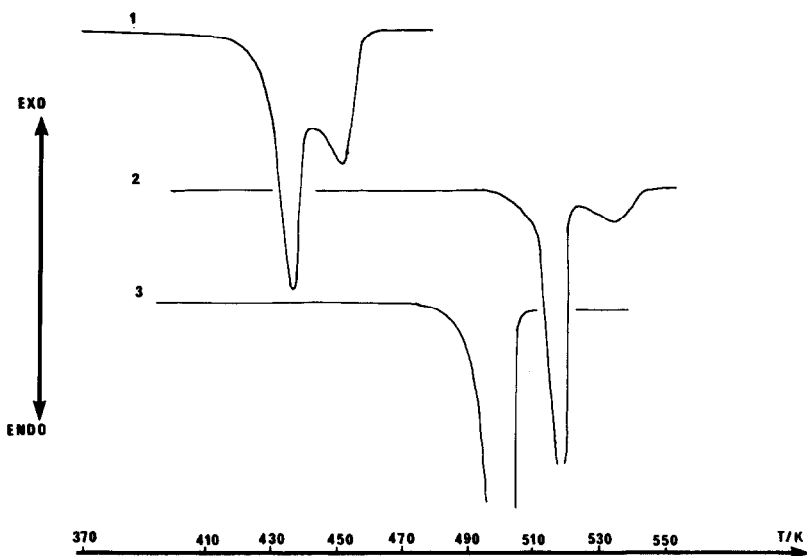


Fig. 3 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de :

1. $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ masse d'échantillon 60,2 mg;

2. Sn_2IF_3 " " 57,0 mg;

3. Sn_3BrF_5 " " 36,2 mg;

vitesse de chauffe : 2 K mn⁻¹

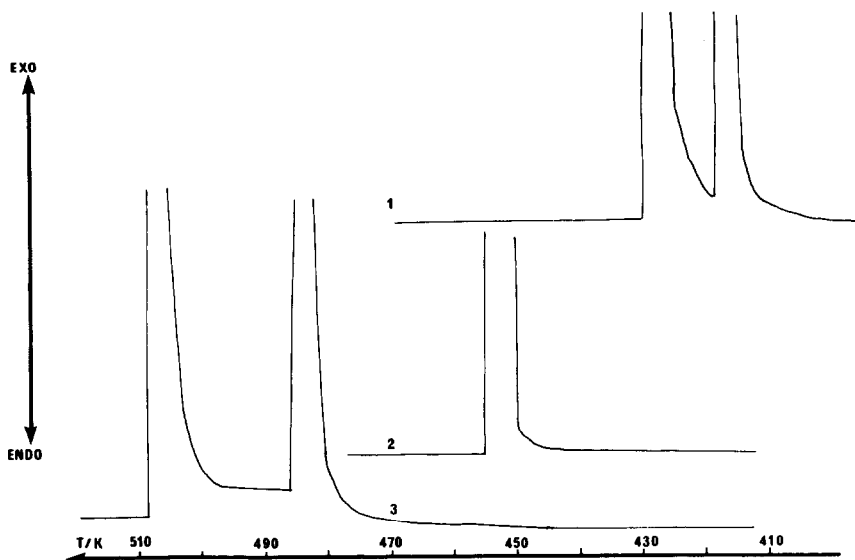


Fig. 4 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de :

1. $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$ masse d'échantillon 60,2 mg;
 2. Sn_3BrF_5 " " 36,2 mg;
 3. Sn_2IF_3 " " 57,0 mg;
- vitesse de refroidissement 2 K mn^{-1}

Conductivité dans ces composés

La figure n° 5 donne l'évolution du logarithme de la conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) en fonction de l'inverse de la température absolue.

La conductivité ionique de l'ensemble des phases est relativement faible, le meilleur résultat étant obtenu pour SnF_2 . De même les énergies d'activation sont relativement élevées en particulier dans le cas des chlorofluorures (1,13 eV pour SnClF et 1,98 eV pour Sn_2ClF_3).

Le dépouillement des courbes intensité potentiel (tableau 5) réalisé sur ces composés a permis de constater que les fluorohaléogénures possèdent tous une part de conductivité électronique.

La conductivité n'est qu'électronique pour les moins bons conducteurs Sn_2ClF_3 et Sn_2IF_3 et ceci à n'importe quelle température.

Seul SnF_2 possède une conductivité ionique pure. Les autres matériaux possèdent une conductivité mixte à prédominance ionique.

Des mesures complémentaires sont en cours (influence de l'oxygène en particulier) pour préciser l'origine de cette conduction électronique.

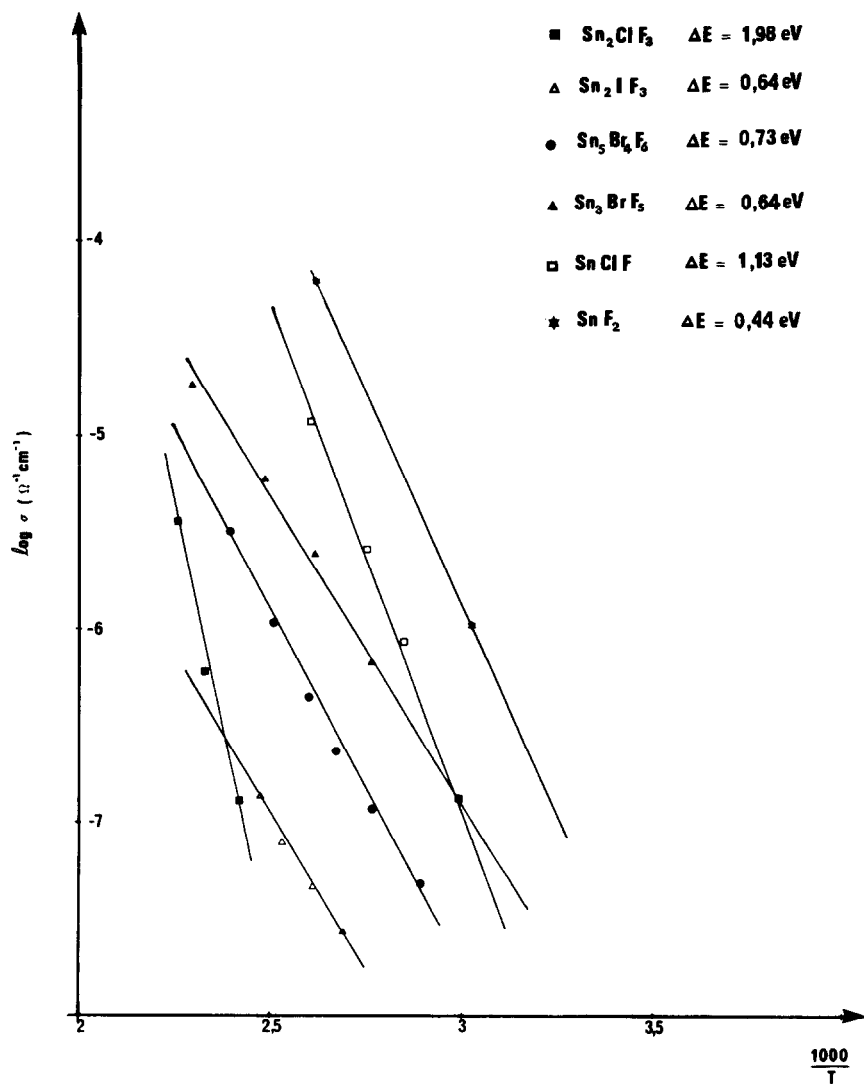


Fig. 5 . Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour différents halogéno-fluorures.

TABLEAU 5

SnF_2	% ionique	% électronique
SnF_2	100	0
SnClF	96	4
Sn_2ClF_3	0	100
Sn_3BrF_5	99,7	0,3
$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	99,1	0,9
Sn_2IF_3	0	100

CORRELATION ENTRE STRUCTURE, INCREMENT D'ENTROPIE DE FUSION ET CONDUCTIVITE

Il apparaît difficile de rendre compte d'une évolution de la conductivité en fonction de la nature de l'halogène X, des proportions relatives de F^-/X^- et du type structural.

Les remarques suivantes peuvent néanmoins être faites :

-a) La meilleure conductivité est obtenue pour SnF_2 qui possède une conductivité purement ionique.

Dans ce composé, les atomes de fluor ont une coordinence faible et se trouvent dans deux type de sites différents, l'un tétraédrique, l'autre octaédrique, ce qui permet d'envisager un mécanisme d'échange entre ces deux types de sites. L'incrément d'entropie de fusion est voisine de celle mesurée sur un composé bon conducteur tel TlSn_2F_5 [12] pour lequel $\Delta S = 7,95 \text{ J K}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ et $T_{\text{fusion}} = 473 \text{ K}$

-b) Les phases Sn_2ClF_3 et Sn_2IF_3 sont, dans la série, des conducteurs purement électroniques, ils présentent la conductivité la plus basse. Leurs structure est assurée par des groupements simples Sn_2F_3 à caractère covalent prononcé.

-c) Les composés à conductivité mixte ont un incrément d'entropie nettement supérieur à ceux mesurés sur de bons conducteurs comme SnF_2 ou TlSn_2F_5 (de l'ordre du double) et présentent des entités complexes du type Sn_4F_6 et $\text{Sn}_{12}\text{F}_{20}$

Comme l'a envisagé O'Keeffe [2, 3, 4], seuls les matériaux possédant une conductivité ionique relativement bonne ont une variation d'entropie à la fusion assez faible, comparable à celle de TlSn_2F_5 [12] ou SnF_2 .

Par contre, les faibles conducteurs possèdent un incrément d'entropie élevé et tous les fluorohalogénures de l'étain II peuvent être inclus dans cette série. Les structures en couches ou chaînes ne sont pas favorables à la conduction ionique, aucun défaut n'y étant présent. Les liaisons sont à caractère covalent prononcé.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.M. REAU and J. PORTIER, Solid Electrolytes Fluorine Ion Conductors Chap. 19, Academic Press, New York 1978
- 2 M. O'KEEFFE, Comments Solid State Phys. 1977.7.6.163.168
- 3 M. O'KEEFFE and B.G. HYDE, Philosophical Magazine 1976 33-2, 219-224
- 4 C.E. DERRINGTON, A. NAVROTSKY and M. O'KEEFFE
Solid State communications 18 47-49 1976
- 5 P. CLAUDY, B. BONNETOT, G. CHAHINE and J.M. LETOFFE
Thermochim. Acta 38 (1980) 75-88
- 6 R.C. MACDONALD, H. HO-KUEN HAU and K. ERIKS
Inorg. Chem. 15, 4 762 (1976)
- 7 C. GENEYS, S. VILMINOT and L. COT
Acta Cryst. B 32 3199-3202 (1976)
- 8 J.D. DONALDSON, D.R. LAUGHLIN and D.C. PUXLEY
J. Chem. Soc. Dalton. Trans. pp. 865-868 (1977)
- 9 C. GENEYS and S. VILMINOT, Rev. Chim. Min. 14 395-401 (1977)
- 10 S. VILMINOT, W. GRANIER and L. COT, Acta Cryst. B. 34 35-37 (1978)
- 11 S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL OZAIBI and L. COT
Acta Cryst. B 34 3306-3307 (1978) a
- 12 S. VILMINOT, G. PEREZ, W. GRANIER et L. COT
Revue de Chimie Minérale - à paraître