

Received: December 22, 1980

CORRELATION ENTRE STRUCTURE, CONDUCTIVITE IONIQUE ET PROPRIETES  
THERMODYNAMIQUES DANS LA SERIE DES HALOGENOFLUORURES 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

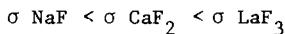
Fluorides and some mixed halogen fluorides of tin(II) have been studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and conductimetry. From a consideration of structural properties a relationship has been established between the co-ordination sphere, ionic mobility and entropy of fusion.

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.

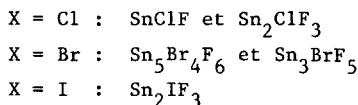
Par ailleurs, O'KEEFFE et al. [2,3,4] ont montré que les composés à haute conductivité ionique ont une faible entropie de fusion.

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  $\text{Sn}_{\frac{x}{y}}^{\text{II}} \text{F}_x \text{X}_z$  est réalisée, soit à partir de solution dans HF (40 %), soit à l'état solide par fusion de l'halogénure avec le fluorure  $\text{SnF}_2$  en proportions stoéchiométriques. 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  $\text{SnF}_2$  est préparé par action de HF (40 %) sur  $\text{SnO}$ . 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  $\text{h}^{-1}$ , 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.

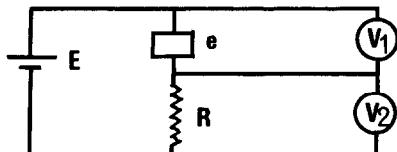


Fig. 1 . E : générateur potentiostat Tacussel type PRT 40-1X

$V_1$  -  $V_2$  : voltmètres numériques SCHLUMBERGER A 200

R : résistance RCMAF 10 K $\Omega$  à température ambiante

e : échantillon

Au cours de nos expériences, nous avons vérifié que pour chaque point relevé, la tension aux bornes 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 appliquée 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.

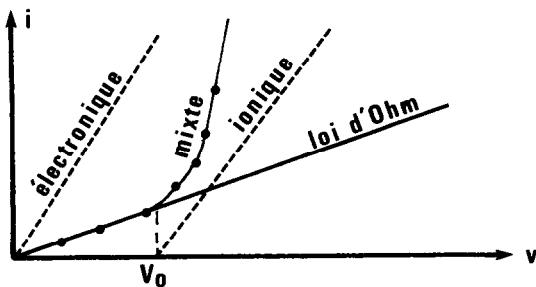


Fig. 2. Courbe intensité potentiel caractéristique d'un conducteur mixte

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

L'hypothèse communément admise pour interpréter ce comportement considère que lorsque la tension est inférieure à  $V_o$ , 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  $V < V_o$  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 I 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  $\text{Sn}_2\text{ClF}_3$  [8]
- un réseau formé de couches dans le cas de  $\text{SnF}_2$  [6],  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  [10] et  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$  [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  $\text{Sn}_2\text{ClF}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  et  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$

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  $\text{SnF}_2$ ) n'a pas été abordé dans ce travail.

3 composés sont à fusion congruente :  $\text{SnClF}$ ,  $\text{Sn}_2\text{ClF}_3$  et  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  ;  $\text{SnF}_2$  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
$\text{SnF}_2$	Monoclinique	$\text{P}2_1/c$	13,35	4,91	13,79	109,1	6
$\text{SnClF}$	Orthorhombique	$\text{Pnma}$	6,13	4,36	10,14	-	7
$\text{Sn}_2\text{ClF}_3$	Orthorhombique	$\text{P}2_12_12_1$	7,80	7,80	7,80	-	8
$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	Orthorhombique	$\text{Pnma}$	22,56	4,31	14,93	-	9
$\text{Sn}_3\text{BrF}_5$	Monoclinique	$\text{P}2_1/n$	4,29	12,64	12,78	90,4	8-10
$\text{Sn}_2\text{I}_3\text{F}_3$	Orthorhombique	$\text{C}222_1$	13,50	4,37	9,34	-	10

TABLEAU 2

## Types Structuraux

	Type d'empilement	Motif de base	Coordinence Fluor
$\text{SnF}_2$	couches	tétramère $\text{Sn}_4\text{F}_8$	2 et 3 2,03 à 2,47 Å
$\text{SnClF}$	chaînes	$\text{SnClF}$	3 2,18 à 2,39 Å
$\text{Sn}_2\text{ClF}_3$	tridimensionnel	$\text{Sn}_2\text{F}_3$ Cl non lié	2 2,10 à 2,20 Å
$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	chaînes	$\text{Sn}_4\text{F}_6$ Br lié à un autre type d'étain	2 et 3 2,01 à 2,55 Å
$\text{Sn}_3\text{BrF}_5$	couches	$\text{Sn}_{12}\text{F}_{20}$ Br non lié	2 2,14 à 2,56 Å
$\text{Sn}_2\text{I}_3\text{F}_3$	couches	$\text{Sn}_2\text{F}_3$ I non lié	2 et 3 2,19 à 2,38 Å

TABLEAU 3

	$\text{SnF}_2$	$\text{SnClF}$	$\text{Sn}_2\text{ClF}_3$	$\text{Sn}_3\text{BrF}_5$
$T_{\text{fus}}$ K	489	477	481	493
$\Delta H_{\text{fus}}$ J.mol <sup>-1</sup>	11930	19815	35240	51810
$\Delta S$ J.K <sup>-1</sup> ion <sup>-1</sup>	8,15	13,85	12,13	11,70

Il apparaît que ces halogénures d'étain fondent à des températures voisines. Les incrément d'entropie attachés à la fusion de chaque phase sont voisins pour  $\text{SnClF}$ ,  $\text{Sn}_2\text{F}_3\text{Cl}$  et  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$ ; celui correspondant à  $\text{SnF}_2$  est très différent.

Les deux autres composés sont à fusion non congruente  $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$  et  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$ . Les données calorimétriques sont rassemblées dans le tableau 4. Les thermogrammes obtenus sont représentés figures 3 et 4.

TABLEAU 4

	$\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$	$\text{Sn}_2\text{IF}_3$
T du palier péritectique		
K	436	508
T du liquidus		
K	460	549
$\Delta H_{\text{total}}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	89640	48460

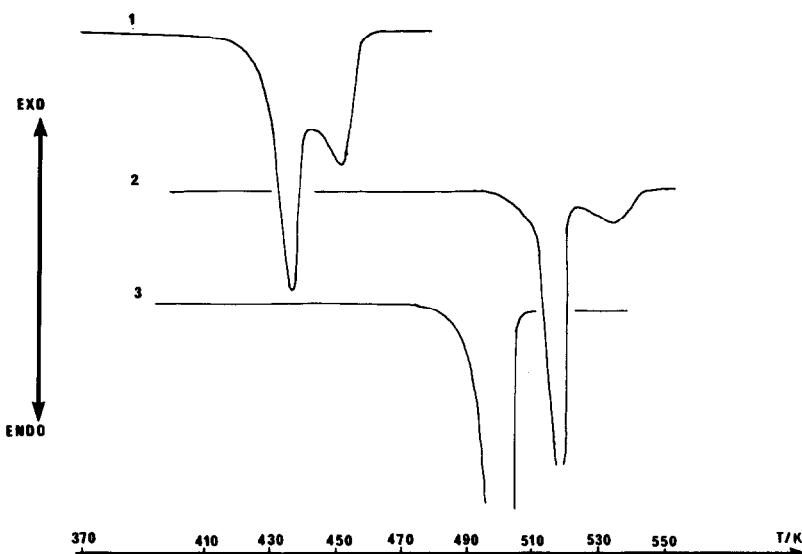


Fig. 3 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de :

1.  $\text{Sn}_5\text{BrF}_6$  masse d'échantillon 60,2 mg;
  2.  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$  " " 57,0 mg;
  3.  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  " " 36,2 mg;
- vitesse de chauffe :  $2 \text{ K mn}^{-1}$

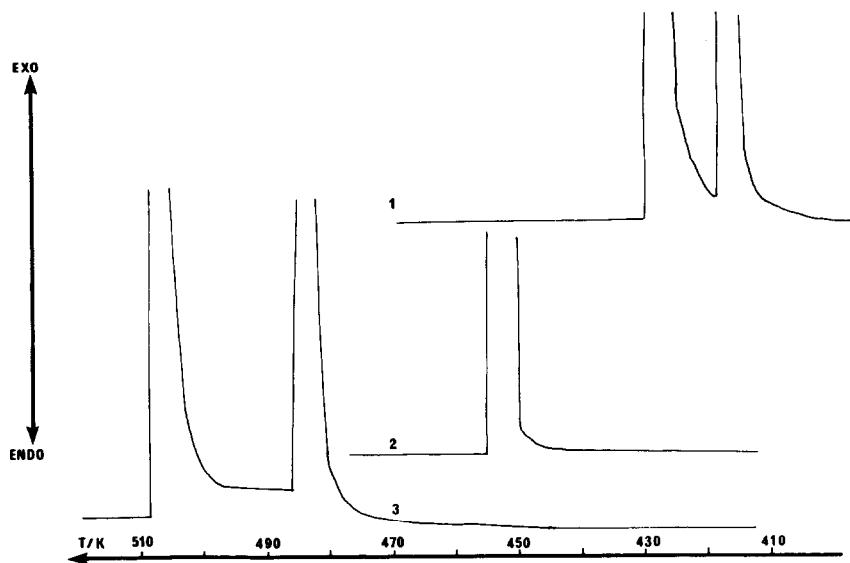


Fig. 4 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de :

1.  $\text{Sn}_5\text{Br}_4\text{F}_6$  masse d'échantillon 60,2 mg;
  2.  $\text{Sn}_3\text{BrF}_5$  " " 36,2 mg;
  3.  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$  " " 57,0 mg;
- vitesse de refroidissement  $2 \text{ K mn}^{-1}$

#### 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  $\text{SnF}_2$ . De même les énergies d'activation sont relativement élevées en particulier dans le cas des chlorofluorures (1,13 eV pour  $\text{SnClF}$  et 1,98 eV pour  $\text{Sn}_2\text{ClF}_3$ ).

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

La conductivité n'est qu'électronique pour les moins bons conducteurs  $\text{Sn}_2\text{ClF}_3$  et  $\text{Sn}_2\text{IF}_3$  et ceci à n'importe quelle température.

Seul  $\text{SnF}_2$  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.

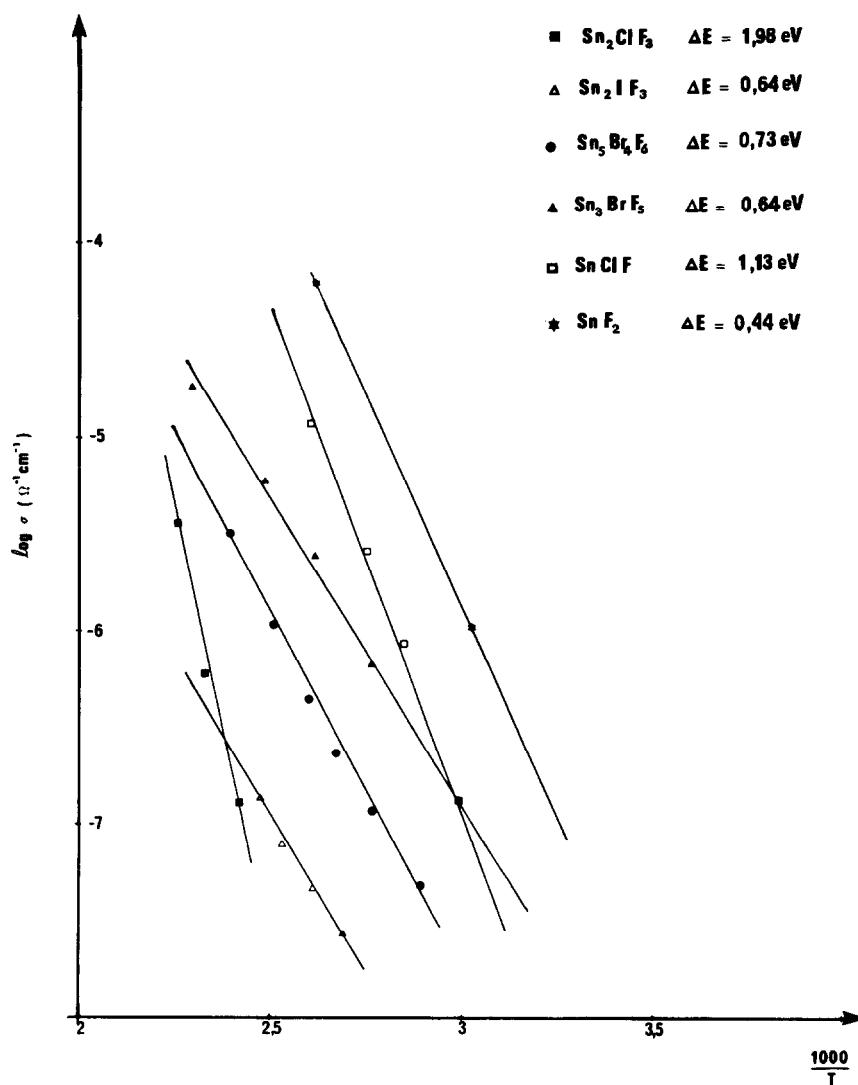


Fig. 5 . Variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour différents halogéno-fluorures.

TABLEAU 5

SnF <sub>2</sub>	% ionique	% électronique
SnF <sub>2</sub>	100	0
SnClF	96	4
Sn <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub>	0	100
Sn <sub>3</sub> BrF <sub>5</sub>	99,7	0,3
Sn <sub>5</sub> Br <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	99,1	0,9
Sn <sub>2</sub> IF <sub>3</sub>	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<sup>-</sup>/X<sup>-</sup> et du type structural.

Les remarques suivants peuvent néanmoins être faites :

-a) La meilleure conductivité est obtenue pour SnF<sub>2</sub> qui possède une conductivité purement ionique.

Dans ce composé, les atomes de fluor ont une coordinence faible et se trouvent dans deux types 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<sub>2</sub>F<sub>5</sub> [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<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub> et Sn<sub>2</sub>IF<sub>3</sub> sont, dans la série, des conducteurs purement électroniques, ils présentent la conductivité la plus basse. Leurs structure est assurée par des groupements simples Sn<sub>2</sub>F<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> ou TlSn<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (de l'ordre du double) et présentent des entités complexes du type Sn<sub>4</sub>F<sub>6</sub> et Sn<sub>12</sub>F<sub>20</sub>

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