

N° d'ordre : 276

50376
1981
228

50376
1981
228

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Mention SPECTROCHIMIE ET METHODES D'ANALYSE

par

Philippe DEMONCHY

Ingénieur E.N.S.C.L

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX A BASE D'OXYDE DE BISMUTH POUR GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES



Soutenue le 09 juillet 1981 devant la Commission d'Examen

MM.	M. DELHAYE	Président
	D.J. THOMAS	Rapporteur
	J.C. BOIVIN	
	M. KLEITZ	
	G. NOWOGROCKI	Examineurs
	M. BROUSSELY	Membre Invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDGT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Cristian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Ocile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOSLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOODMAN Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fu bert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joë	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLINA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIE Geneviève	Biochimie
M. STERROUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THIERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINI-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de ma Grand-Mère

A ma Femme

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de Cristallochimie de l'Université de Lille I.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur D. THOMAS notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé et pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

Monsieur le Professeur DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S., nous fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre gratitude et de notre profond respect.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur BOIVIN de l'E.N.S.C.L. qui a dirigé nos travaux avec beaucoup d'efficacité. Il a su tout au long de ce travail nous faire profiter de sa grande compétence et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude.

A Monsieur KLEITZ, Maître de Recherches au C.N.R.S., nous exprimons nos vifs remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail en acceptant de participer à ce Jury.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur NOWOGROCKI de l'Université de Picardie qui a bien voulu examiner ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur BROUSSELY, Ingénieur de Recherches qui a accepté de juger ce travail, pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués au cours de notre stage au Service de Recherche Avancée de la S.A.F.T. GIPELEC à Poitiers.

Messieurs VERKERK et DE VRIES du Twente University of Technology ont réalisé les mesures de nombre de transport ionique. Nous les prions de croire à l'expression de notre profonde gratitude.

Que Monsieur CONFLANT, Maître-Assistant à l'E.N.S.C.L., sache combien nous avons apprécié ses conseils et son amitié.

Nos camarades de laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler avec eux, en particulier Madame SONDAG, pour sa participation à la mise en forme du manuscrit.

Enfin, nous remercions très sincèrement Madame VANICATTE et Monsieur GASPARD qui ont assuré avec beaucoup d'efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

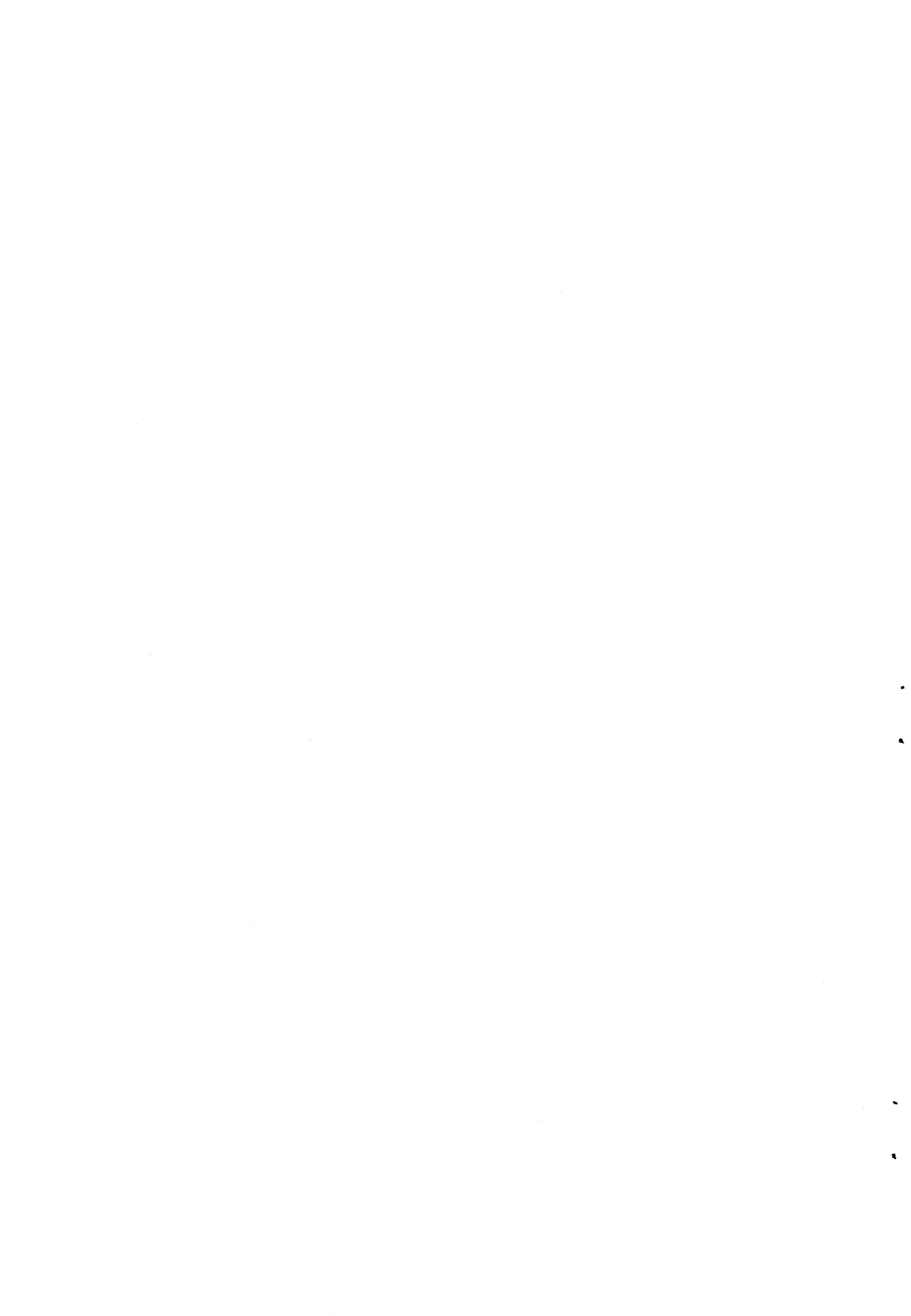
TABLE DES MATIERES

CHAPITRE	I	: Introduction	I
CHAPITRE	II	: Techniques expérimentales	5
	II.1	Méthode des poudres	7
	II.2	Diffractométrie X à haute température	7
	II.3	Méthode de Laue	7
	II.4	Méthode du cristal tournant	8
	II.5	Méthode de Weissenberg	8
	II.6	Détermination du nombre d'éléments formulaires par maille	9
	II.7	Mesure des intensités sur diffractomètre automatique	9
	II.8	Méthode de résolution des structures	11
CHAPITRE	III	: Propriétés électriques et structurales de la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{O}_{(1,5-x/2)}$	19
	III.1	Mise au point des mesures électriques	21
	III.2	Etude de la solution solide rhomboédrique du système Bi_2O_3 - SrO	29
	III.3	Etude structurale	35
CHAPITRE	IV	: Propriétés électriques et structurales de la solution solide $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{O}_{(1,5-x/2)}$...	47
	IV.1	Mesures électriques	49
	IV.2	Mesure du nombre de transport ionique	52
	IV.3	Détermination de la structure de β_2	55
	IV.4	Etude par diffraction de neutrons à température ambiante	68
	IV.5	Spectre neutronique en fonction de la température	68
CHAPITRE	V	: Etude du comportement cathodique des phases du système Bi_2O_3 - PbO dans les piles à anode de lithium	79
	V.1	Généralités	81
	V.2	Constitution et fonctionnement des piles à cathode solide	81
	V.3	Description de la pile $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ - PbO	83

	V.4	Examen des performances	84
	V.5	Etude du comportement cathodique des phases du système Bi_2O_3 -PbO	85
	V.6	Conclusion	90
CHAPITRE	VI	: CONCLUSION	95

CHAPITRE I

Introduction



Les problèmes posés par la conversion et le stockage de l'énergie ont donné naissance ces dernières années à un nombre important de travaux destinés à mettre au point des matériaux originaux susceptibles d'être utilisés comme électrodes ou comme électrolytes solides.

Dans ce dernier cas la variété des solutions proposées a entraîné l'étude de très nombreux conducteurs qu'ils soient de type cationique ou anionique. Parmi ceux-ci la plupart des conducteurs ~~proposés par anions~~ oxygène dérivent de la zircone. Cependant les performances de ces matériaux restent modestes en-dessous de 1000° C. Ceci peut s'expliquer d'une part par la taille importante de l'ion mobile mais aussi par la présence d'une double charge sur cet ion. A cet égard l'utilisation de composés à structure aérée comportant des cations fortement polarisables devrait entraîner une amélioration sensible des performances.

Des travaux effectués par HARWIG sur l'oxyde de bismuth ont montré que la variété haute température δ stable au dessus de 730° C et possédant une structure fluorine déficitaire en oxygène manifestait des valeurs intéressantes de conductivité ionique. De même TAKAHASHI a signalé l'existence de performances satisfaisantes dans certaines phases obtenues par addition d'oxydes alcalino-terreux à l'oxyde de bismuth.

Sur la base de résultats obtenus antérieurement au laboratoire décrivant les diagrammes de phases solides de divers systèmes dérivés de l'oxyde de bismuth, nous avons entrepris une étude systématique du comportement électrique de ces phases. En outre, lorsque les échantillons monocristallins ont pu être obtenus, nous nous sommes intéressés à leur étude structurale afin de tenter d'explicitier les mécanismes de conduction.

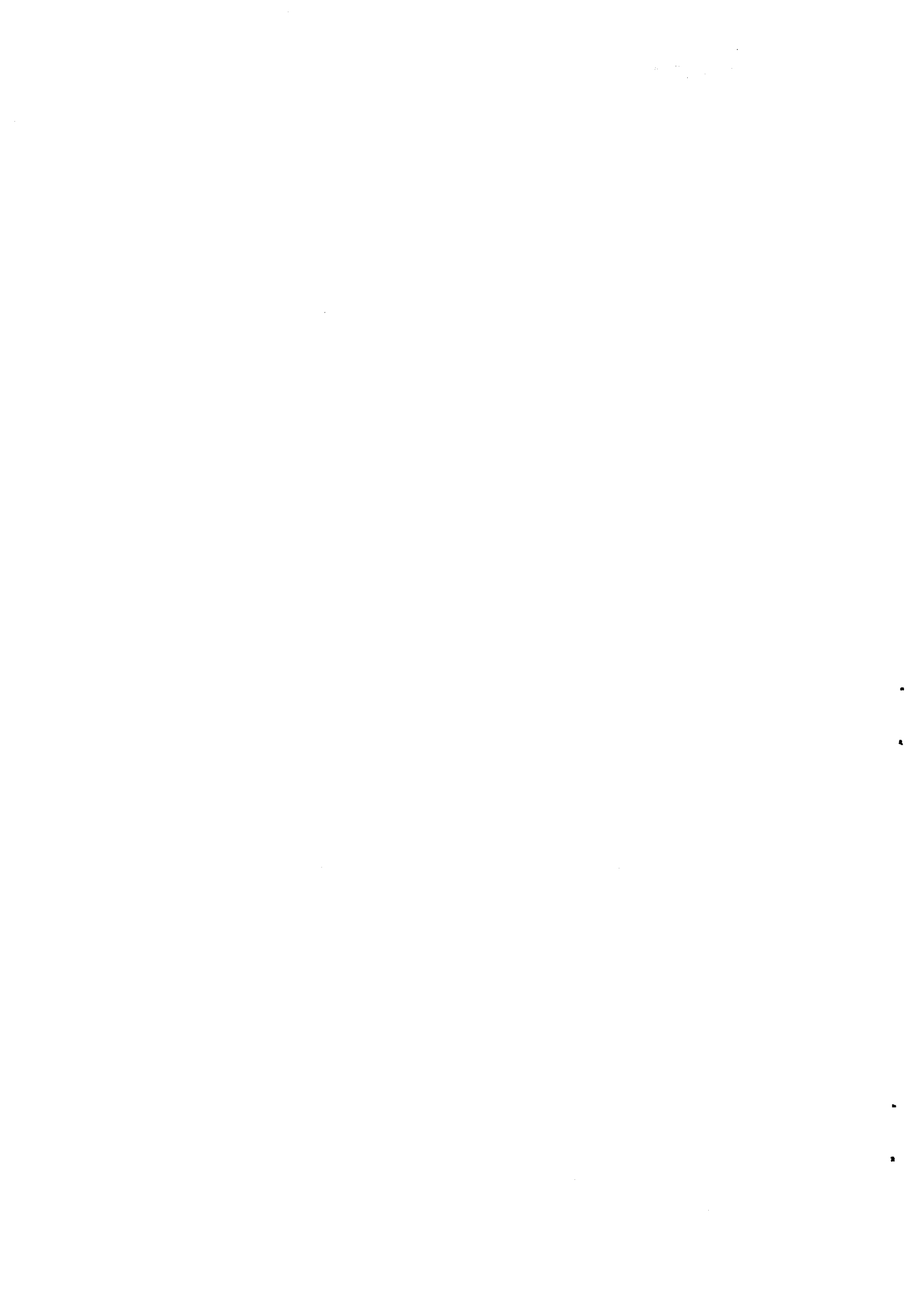
Deux domaines ont été particulièrement étudiés et font l'objet du présent mémoire. Le premier concerne une phase de symétrie rhomboédrique commune aux systèmes oxyde de bismuth-oxyde alcalino-terreux (calcium, strontium et baryum), le second un domaine de solution solide cubique centré mis en évidence dans le système oxyde de bismuth-oxyde de plomb. C'est ainsi que dans ce dernier système nous avons pu mettre en évidence des valeurs de conductivité ioniques exceptionnelles à 600° C et qui constituent les plus hautes performances connues dans ces conditions.

Enfin un dernier chapitre est réservé aux applications des phases du système oxyde de bismuth-oxyde de plomb en tant que matériaux de cathode dans les piles à anode de lithium.



CHAPITRE II

Techniques expérimentales



II.1 - METHODE DES POUDRES

Elle est employée pour l'identification des phases. Les spectres sont réalisés à l'aide d'une chambre Guinier-De Wolf utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre. Son principal avantage réside dans la possibilité qu'elle offre de réaliser simultanément quatre clichés, ce qui est particulièrement intéressant pour suivre l'évolution d'une solution solide.

II.2 - DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE

Elle s'effectue à l'aide d'une chambre à focalisation de même type que celle utilisée pour les analyses à température ambiante. L'échantillon se place au centre d'un four électrique programmable. Deux fenêtres en béryllium ménagent d'un côté le passage du faisceau primaire et de l'autre celui des rayons diffractés. Ces derniers viennent impressionner un film photographique animé d'un mouvement linéaire de translation, suivant un axe parallèle à l'axe de la chambre.

Un couple thermoélectrique associé à un millivoltmètre enregistreur traduit l'évolution de la température pendant toute la durée de l'expérience. Le porte échantillon, constitué normalement par une grille de platine a été remplacé par une grille d'or permettant de résister à l'agressivité des phases étudiées.

II.3 - METHODE DE LAUE

Elle permet la mise en évidence des éléments de symétrie de la maille cristalline (axes et miroirs) ainsi que l'orientation initiale de l'échantillon monocristallin.

Le positionnement initial de l'échantillon est généralement basé sur des considérations purement géométriques des formes cristallines. La technique utilisée, basée sur l'exploitation des clichés en retour, est mise en oeuvre en plaçant une face bien développée perpendiculairement au rayonnement polychromatique; la présence d'un axe de symétrie se traduit sur le cliché par une zone de symétrie perpendiculaire à la direction de l'axe.

Après repérage d'un axe fondamental de la maille, l'ajustement de sa verticalité s'effectue en évaluant les corrections angulaires mesurées sur une

abaque de GRENINGER et permet de l'utiliser comme axe de rotation pour la réalisation des clichés de cristal tournant.

II.4 - METHODE DU CRISTAL TOURNANT

Mise en oeuvre sur un goniomètre de type NONIUS elle permet la mesure de la période d'identité suivant l'axe de rotation. Le dépouillement du spectre, obtenu en sélectionnant par l'intermédiaire d'un filtre au nickel la radiation monochromatique $K\alpha$ Cu du faisceau X incident, conduit au paramètre c correspondant à l'aide de la relation:

$$c = \frac{n \lambda y_n}{\sqrt{R^2 + y_n^2}}$$

y_n : distance séparant la trace de la strate équatoriale de celle d'ordre n

R : rayon de la chambre

λ : longueur d'onde utilisée

II.5 - METHODE DE WEISSENBERG

Dans l'espace tridimensionnel il faut expliciter la maille cristalline, connaître la période de répétition suivant les trois axes ainsi que leurs angles respectifs. Cette détermination passe par la connaissance de l'espace réciproque relié à l'espace direct par les relations :

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &\perp \vec{b}, \vec{c} \\ \vec{b}^* &\perp \vec{a}, \vec{c} & \vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = \lambda \\ \vec{c}^* &\perp \vec{a}, \vec{b} \end{aligned}$$

La méthode de Weissenberg permet d'effectuer la reconstruction du réseau réciproque et, par la voie des relations précédentes, d'accéder à la maille directe.

La sélection d'une section du réseau réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation s'effectue à l'aide d'un double écran, le film est animé d'un mouvement de translation parallèle à l'axe couplé au mouvement de rotation du cristal.

La reconstruction du réseau réciproque à l'aide d'un programme mis en oeuvre sur un calculateur HEWLETT-PACKARD permet, par comparaison des strates 1 et 2, de définir le type de maille. La considération des réseaux des strates 0 et 2 caractérise l'existence éventuelle des éléments de symétrie avec glissement.

II.6 - DETERMINATION DU NOMBRE D'ELEMENTS FORMULAIRES PAR MAILLE

$$\text{Il s'obtient par la relation } Z = \frac{0,602 \text{ d.V}}{M}$$

M : masse molaire

V : Volume de la maille

d : masse volumique

La masse volumique de chaque phase d'oxyde mixte a été mesurée par la méthode de Barker (1). Celle-ci conduit à une précision nettement supérieure à celle de la méthode pycnométrique. Elle est basée sur la mesure de la poussée d'Archimède subie par le produit dans du tétrachlorure de carbone.

L'échantillon, pesé dans un creuset en verre préalablement étalonné à vide (Fig. II.1), est dégazé dans la partie B de l'appareillage (du tétrachlorure de carbone de grande pureté étant solidifié dans la partie A par immersion de l'enceinte dans l'azoteliqvide). Après plusieurs heures de dégazage, le tétrachlorure est distillé sous vide statique dans B. Lorsque le creuset est complètement immergé, il est transféré dans un récipient où, après équilibre thermique, la poussée d'Archimède qu'il subit dans CCl_4 est déterminée précisément. La connaissance du poids de l'échantillon, de la poussée d'Archimède et de la densité du tétrachlorure à la température de l'expérience, permet de calculer la masse volumique du composé.

II.7 - MESURE DES INTENSITES SUR DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE

Elles ont été effectuées sur le diffractomètre quatre cercles PW 1100 du Centre commun de Mesures de l'Université de Lille I.

Le monocristal est collé, dans une orientation quelconque, à l'extrémité d'une tige de silice à l'aide d'une résine epoxy et mis en place sur la tête goniométrique du diffractomètre.

Trois mouvements de translations permettent de le centrer correctement sur le trajet du faisceau de rayons X.

La figure montre que le cristal peut être orienté suivant 3 coordonnées ω , χ , ϕ , le détecteur étant animé d'un mouvement de rotation suivant 2θ .

La collecte d'informations se fait alors en deux étapes :

II.7.1. - Recherche de la maille et détermination de la matrice d'orientation :

Le compteur étant équipé de fentes larges, l'appareil explore de manière systématique l'espace réciproque de façon à collecter les informations relatives à l'intensité et aux paramètres de position de 25 réflexions. En fin de procédure le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence.

A partir des paramètres proposés, le calculateur procède à une indexation des réflexions. L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faible intensité et les remplace par les "équivalentes Friedel" des réflexions fortes.

L'ensemble est alors réexploré avec des fentes compteur fines. A l'issue de cette étape, la maille est affinée par moindres carrés.

L'analyse des particularités de la matrice M (produit de la matrice d'orientation par sa transposée) permet de déterminer si une réduction de la maille (réduction de Dirichlet) est nécessaire. Après transformation éventuelle, le calculateur fournit les paramètres de la maille directe définitive qui sont à rapprocher de ceux déduits de l'étude photographique.

II.7.2. - Collecte de l'intensité des réflexions

Après analyse de quelques réflexions permettant de définir les conditions opératoires optimales d'enregistrement, la procédure de collecte de l'intensité des réflexions est engagée.

- les intensités sont mesurées par balayage $\theta - 2\theta$, le fond continu est mesuré de part et d'autre durant une période d'intégration égale à la moitié de celle de la mesure de la réflexion. Cette procédure de mesure se fait de manière automatique dans la portion d'espace réciproque sélectionnée, les données

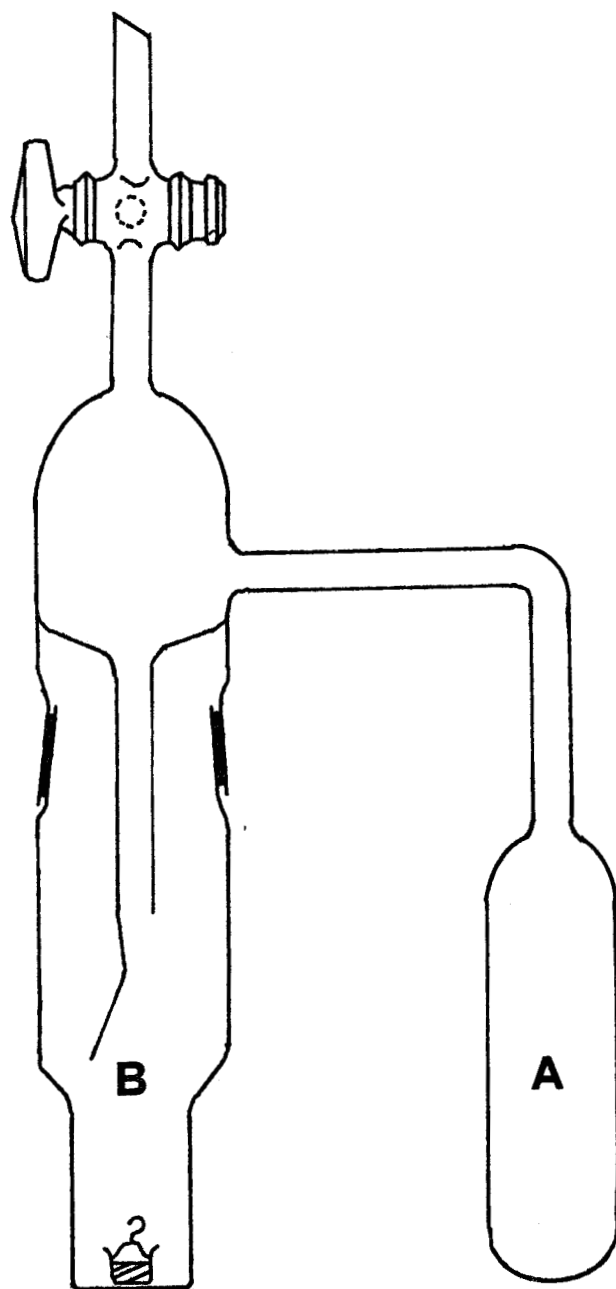


Figure II.1 Appareillage pour les mesures de densité par la méthode de BARKER.

étant recueillies sur bande magnétique en vue des traitements ultérieurs.

II.8 - METHODES DE RESOLUTION DES STRUCTURES

II.8.1. - Traitement initial des données

Les données brutes issues du diffractomètre automatique (intensité de chaque réflexion et bruit de fond) sont stockées sur bande magnétique. Plusieurs traitements successifs assurant leur mise en forme sont effectués à l'aide d'une chaîne de programmes mise au point au laboratoire.

- Le programme DECO réalise le décodage des informations stockées sur la bande source et applique aux intensités les corrections de Lorentz-Polarisation.

- Le fichier précédemment créé est alors analysé par le programme REGROUP :

sont éliminées les données peu fiables pour lesquelles l'intensité intégrée de la réflexion n'est que peu différente de celle du fond continu ($I \leq 3\sigma(I)$).

Lorsque la fraction d'espace réciproque explorée est supérieure à l'unité asymétrique, les réflexions équivalentes sont regroupées compte tenu des relations de symétrie du groupe de Laue.

- La troisième étape est optionnelle. Il s'agit de la réalisation de corrections d'absorption. Elle n'est utilisée qu'en présence d'éléments de numéro atomique élevé ou dans le cas de cristaux aux dimensions très disparates. Le programme ABSCOR effectue alors le calcul du facteur de transmission de chaque réflexion et détermine l'intensité corrigée. L'utilisation de la méthode analytique de DE MEULENAER et TOMPA (2) est particulièrement adaptée dans le cas des cristaux que nous avons étudié car ils possèdent un coefficient d'absorption linéaire élevé. Le programme Fortran utilisé a été établi à partir de la version Algol d'ALCOCK (3).

- La dernière étape est réalisée par le programme PTIM qui met en forme toutes les données nécessaires à l'affinement. Il s'agit en particulier des valeurs des facteurs de diffusion de chacun des atomes pour chaque réflexion. Ceux-ci sont évalués par interpolation des tables internationales. Est également réalisé au cours de cette étape le calcul des moyennes entre plans équivalents.

II.8.2. - Recherche des positions atomiques

Déterminer une structure cristalline, c'est calculer les positions x, y, z des atomes dans la maille sachant que celles-ci sont reliées à l'intensité mesurée par l'intermédiaire du facteur de structure d'une réflexion hkl par les relations :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

f_j : facteur de diffusion de l'atome j

N : nb d'atomes dans la maille

A l'inverse la densité électronique $\rho(x, y, z)$ dans la maille est reliée au facteur de structure par la relation :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Il suffit donc de tracer une carte de densité électronique en calculant la transformée de Fourier des F_{hkl} en chaque point de coordonnées x, y, z pour obtenir une image satisfaisante de la répartition des atomes dans la maille.

Toutefois l'expérience ne fournit de $F = |F|e^{i\phi}$ que le module $|F|$ (proportionnel à la racine carrée de l'intensité) et non la phase ϕ . La résolution du problème passe donc par la détermination des phases des facteurs de structure.

Deux techniques fondamentalement différentes sont utilisées pour y parvenir. Leur mise en oeuvre est essentiellement conditionnée par la nature même des composés étudiés :

- les méthodes directes qui utilisent des relations probabilistes entre les phases.

- la méthode de l'atome lourd utilisable lorsque le numéro atomique de l'un des constituants est nettement plus élevé que celui des autres.

Compte tenu de la composition chimique de nos échantillons c'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

a) Synthèse de Patterson

Patterson a montré que la synthèse utilisant comme coefficients l'intensité des réflexions au lieu du facteur de structure fournissait la distribution des vecteurs interatomiques.

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Un pic situé au point u, v, w dans une carte de Patterson indique qu'il existe dans la maille 2 atomes de coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 tel que :

$$u = x_1 - x_2, v = y_1 - y_2, w = z_1 - z_2$$

l'intensité du pic étant proportionnelle au produit des numéros atomiques des 2 atomes concernés.

La synthèse de Patterson souvent inextricable dans un cas très général (elle conduit effectivement à N^2 pics lorsqu'il existe dans la maille N atomes) devient exploitable s'il n'existe que quelques atomes de numéro atomique prépondérant dans la maille. En effet la considération des positions possibles du groupe spatial peut permettre d'explicitier leurs coordonnées réduites.

A partir de cette première ébauche de la structure, la réalisation d'une synthèse de Fourier différence utilisant comme coefficients les différences entre facteur de structure observé et facteur de structure calculé et comme phases les valeurs calculées pour les atomes lourds, permet de localiser par approches successives les éléments légers de la structure.

b) Affinement de la structure

L'affinement s'effectue à l'aide du programme AFSTRU version locale du SFLS de Prewitt (4), utilisant la méthode des moindres carrés.

L'écart entre facteur de structure calculé et observé est fonction des coordonnées atomiques x_j ($0 < j < n$) pour chacune des m réflexions analysées ($n < m$). On montre que la somme des carrés des résidus pondérés

$$\sum_{i=1}^n W_i ||F_o| - |F_c||^2 \text{ est minimale lorsque sa dérivée par rapport à chaque}$$

paramètre x_j est nulle.

$$\sum_{i=1}^n W_i ||F_o| - |F_c||_i \frac{\delta ||F_c| - |F_o||_i}{\delta x_j} = 0$$

Le facteur de structure n'étant pas une fonction linéaire des paramètres, on est amené à développer les résidus en série de Taylor. On obtient ainsi un système de m équations normales dont la solution fournit des valeurs de x_j améliorées par rapport aux valeurs de départ.

w_j est le poids du résidu proportionnel à la fiabilité de la mesure des intensités.

Les facteurs de structure sont calculés à partir de l'expression générale :

$$F_e = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\left(\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)}$$

où B_j représente le coefficient d'agitation thermique isotrope, celui-ci exprimé en Å^2 rend compte de l'amplitude de vibration moyenne des atomes.

Si l'on suppose maintenant que l'amplitude de vibration varie d'une manière continue dans l'espace on est amené à décrire une ellipsoïde de vibration qui exige alors trois paramètres d'orientation et trois pour la longueur de ses axes.

Le coefficient de température anisotrope prend alors la forme :

$$h^2 \beta_{11}^2 + k^2 \beta_{22}^2 + l^2 \beta_{33}^2 + hk \beta_{12} + kl \beta_{23} + hl \beta_{13}$$

les coefficients β_{ij} obéissant aux contraintes, nées de la symétrie et mises en évidence par PETERSE et PALM (5).

Le programme prévoit, en outre, la possibilité de corrections de dispersion anormale.

A la fin de chaque cycle d'affinement l'adéquation entre facteurs de structure calculés et observés est définie par la valeur prise par le facteur de reliabilité.

Celui-ci est défini par :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - \sum |F_{\text{cal}}||}{\sum F_{\text{obs}}}$$

c) Représentation structurale

Elle est réalisée sur la table traçante d'un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825. Le programme de travail est une version adaptée par NOWOGROCKI (6) du

programme ORTEP de JOHNSON (7) sur la base des coordonnées atomiques affinées et des données du groupe d'espace, la représentation s'effectue en perspective avec détection automatique des recouvrements.

II.8.3. - Organigramme de traitement (Fig. I.2)

Le tableau de la figure II.2 présente l'organigramme de la chaîne de traitement informatique.

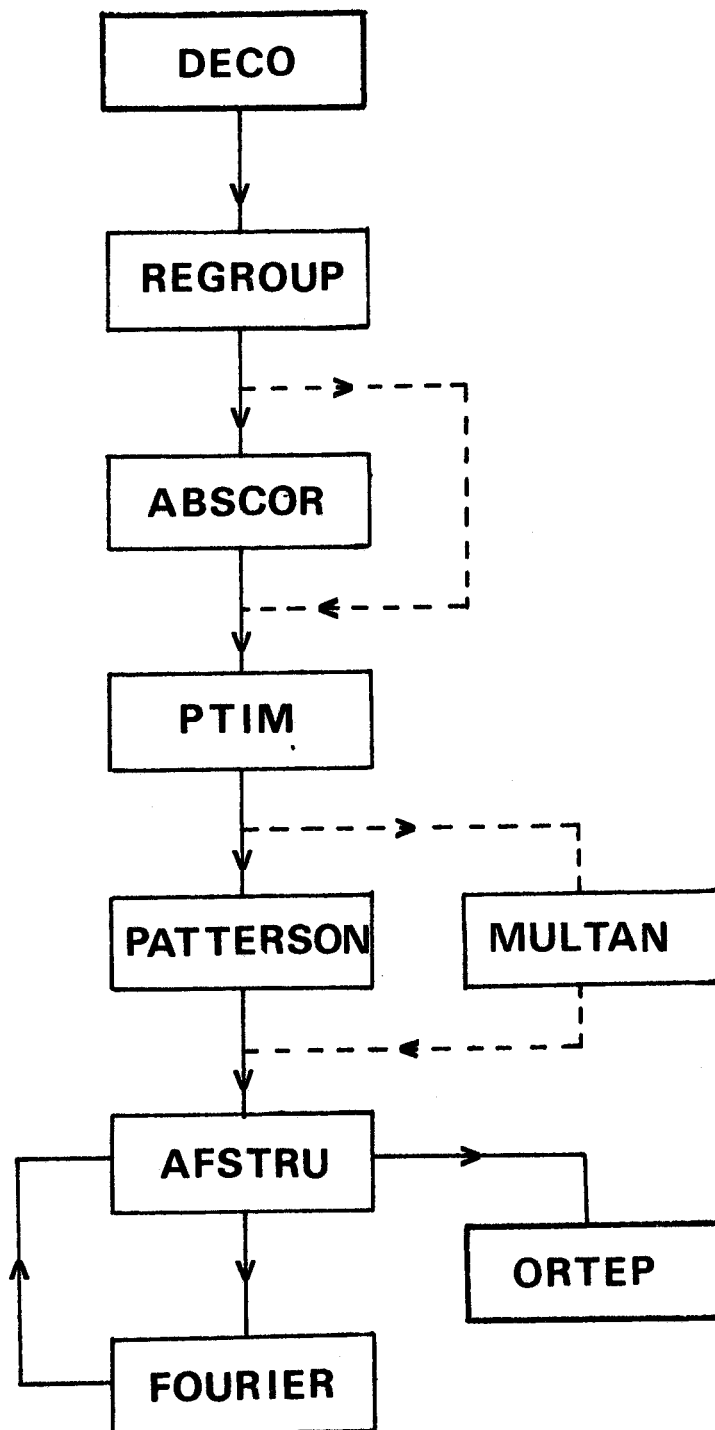


Figure II.2



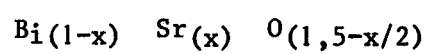
BIBLIOGRAPHIE

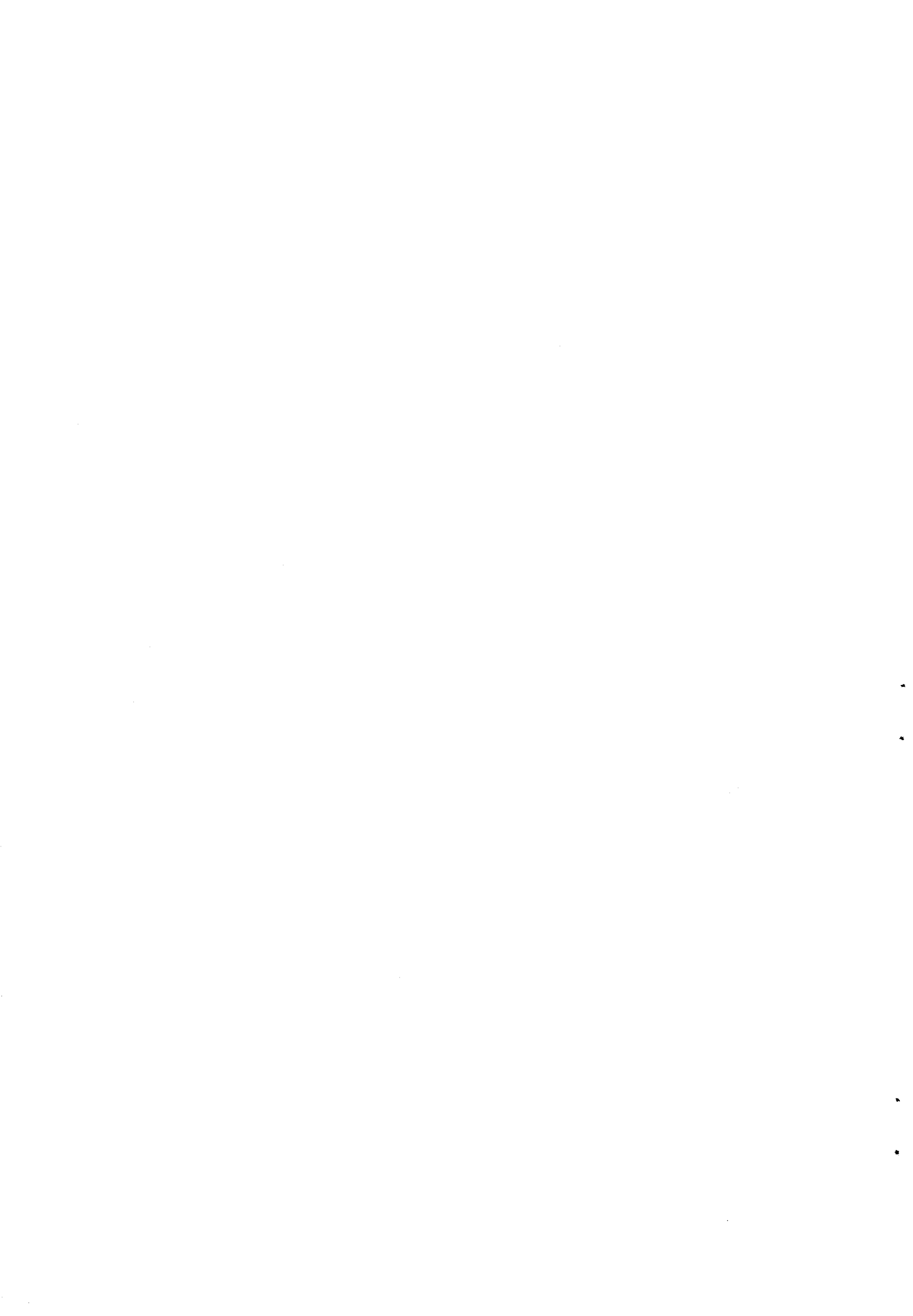
- 1 - W.W. BARKER
J. Appl. Cryst., 5, 433 (1972)
- 2 - S. DE MEULENAER et H. TOMPA
Acta Cryst., 1965, 19, 1014
- 3 - N.W. ALCOCK
Acta Cryst., 1969, A25, 518
- 4 - C.T. PREWITT, Fortran IV
Full-Matrix, Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5
- 5 - PETERSE et PALM
Acta Cryst., 1966, 20, 147
- 6 - G. NOWOGROCKI
Programme non publié, 1976
- 7 - C.K. JOHNSON, ORTEP, 1965
Report ORNL - 3794 - Oak Ridge National Laboratory, Tennessee



CHAPITRE III

Propriétés électriques et structurales
de la solution solide rhomboédrique





III.1 - MISE AU POINT DES MESURES ELECTRIQUES

III.1.1. - Diagramme d'impédance complexe

III.1.1.1. - Choix de la méthode

A l'inverse des matériaux d'électrodes où une conduction mixte électronique et ionique est souhaitable, les matériaux susceptibles d'être retenus comme électrolytes solides dans les piles ou les accumulateurs doivent être des isolants électroniques, conditions nécessaires pour éviter l'auto-décharge par court-circuit interne. Sous l'influence d'un champ électrique, il peut néanmoins se produire un transfert de charges d'une électrode à l'autre par le biais d'un transfert de masse dû au mouvement des ions mobiles à travers la structure cristalline ; ce mouvement est rendu possible par la présence de défauts intrinsèques ou extrinsèques. Lorsque les électrodes ne sont pas susceptibles, par leur nature, de permettre aux ions mobiles de quitter l'électrolyte solide, les phénomènes de polarisation aux interfaces prennent une grande ampleur, interdisant toute mesure à basse fréquence et, à fortiori, en courant continu.

La méthode que nous avons choisi d'utiliser pour étudier le système électrode/électrolyte solide/électrode dérive d'une technique utilisée en électrochimie des solutions et développée par J.E. BAUERLE (1). Il s'agit de l'analyse dans le plan complexe de l'impédance (ou de l'admittance). Cette méthode permet dans son principe de distinguer pour l'interprétation des mesures, le rôle de l'électrolyte solide proprement dit, de celui des électrodes. Son utilisation dans le cas de matériaux conducteurs par ions oxygène a été analysée par SCHOUER et al (2).

a) Description des courbes expérimentales

Le diagramme d'impédance complexe d'un conducteur ionique à une température $T > T_0$ (T_0 correspond à la température ou l'énergie des porteurs est suffisante pour franchir les barrières de potentiel présentes dans le réseau) se présente de la manière suivante : (Fig. III.1). Dans le plan complexe $[Z', Z'']$ les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées se répartissent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine et dont le centre est situé en dessous de l'axe des réels (I). Le rayon passant par une intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels définit un angle aigu égal à $\alpha \frac{\pi}{2}$. Aux

basses fréquences, se manifeste l'amorce d'une seconde courbe (II) caractéristique des phénomènes d'électrode.

Bien souvent, compte-tenu des conditions expérimentales, (plage de fréquence utilisée, conductivité de l'échantillon, température de travail) on observe qu'une seule portion de courbe. Il convient alors d'être très prudent sur l'attribution de la courbe à tel ou tel phénomène ; aussi est-il indispensable de tracer les diagrammes d'impédance complexe d'un même électrolyte en faisant varier les paramètres géométriques de l'échantillon : la contribution des interfaces n'étant fonction pour un même matériau d'électrode que de leur surface (S), alors que la contribution de la masse électrolytique est proportionnelle au rapport (e/S) de l'épaisseur de l'échantillon à la surface des électrodes.

b) Expression analytique et signification physique de l'arc de cercle

L'électrolyte solide est caractérisé par une impédance complexe Z^* , de module $|Z|$ et d'argument $\phi < 0$.

$$Z^* = Z' + iz'' = |Z|(\cos \phi + i \sin \phi) = |Z|e^{i\phi}$$

Par convention, les diagrammes d'impédance complexe sont représentés dans le système de coordonnées $|Z|\cos \phi$ et $-|Z|\sin \phi$, ce qui revient à placer la courbe expérimentale au-dessus de l'axe des réels.

L'arc de cercle peut être représenté analytiquement par une équation analogue à celle de Cole et Cole pour la permittivité complexe (3-4).

$$Z^* = Z^\infty + \frac{Z_0 - Z^\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (a)$$

dans laquelle Z_0 et Z^∞ sont les abscisses des points d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels, τ_0 un paramètre défini par la relation :

$\tau_0 = 1/2 f_0\pi$ où f_0 est la fréquence correspondant au sommet de l'arc.

Expérimentalement l'équation (a) cesse d'être vérifiée pour les faibles fréquences, en effet lorsque $\omega \rightarrow 0$, Z ne tend pas vers Z_0 , puisque se manifeste alors la courbe relative aux phénomènes d'électrodes.

Le circuit électrique équivalent dont le comportement, en fonction de la fréquence est le plus proche des diagrammes d'impédance complexe observés est

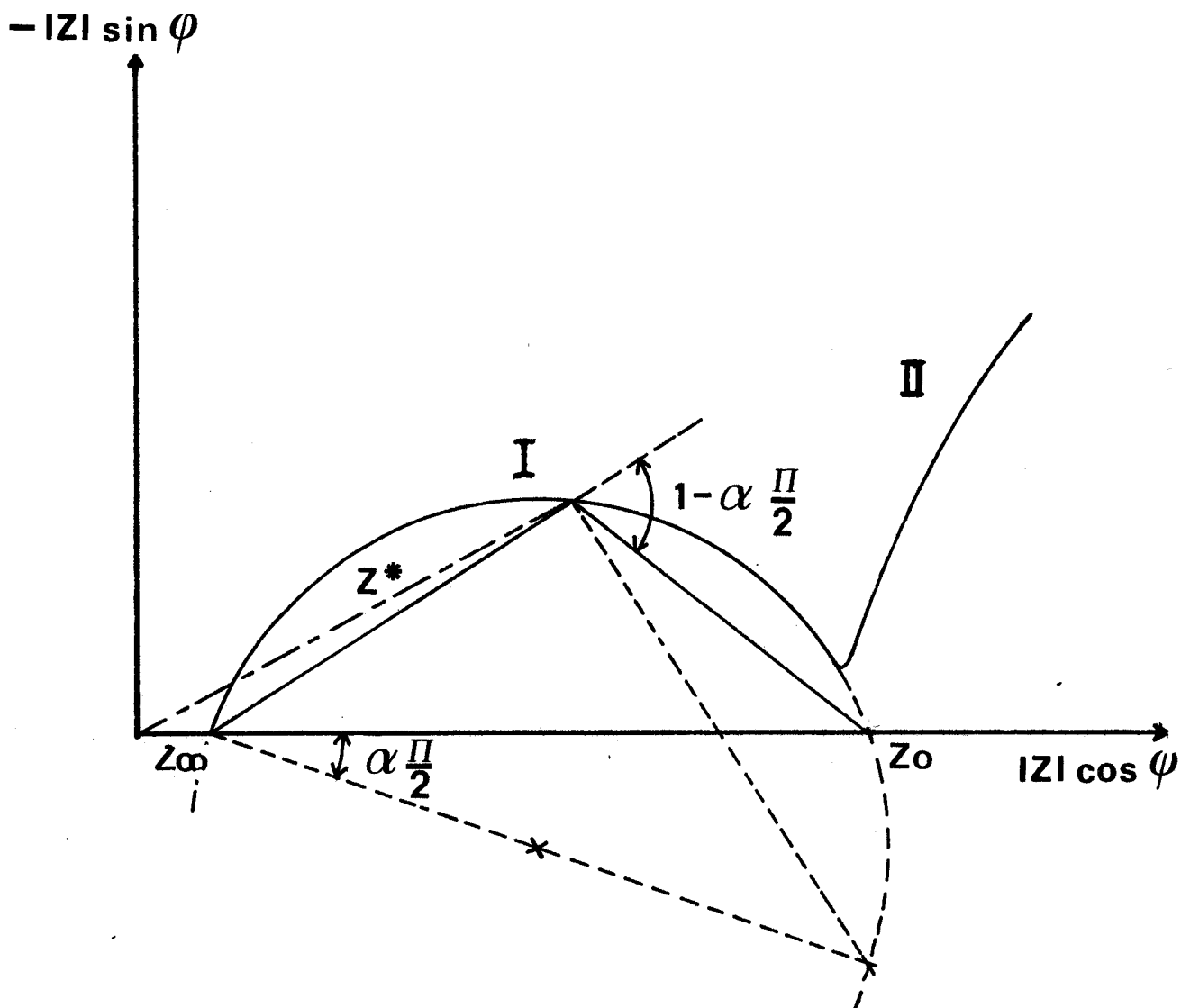


Figure III.1 Diagramme d'impedance complexe d'un electrolyte solide.

constitué par un terme "resistif" et un terme "capacitif" associés en parallèle.

L'impédance de ce circuit est de la forme :

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC}$$

Dans le cas où ω et RC sont de même ordre de grandeur, la courbe représentative des variations de l'impédance dans le plan complexe est un demi-cercle centré sur l'axe réel et compris entre l'origine et le point d'abscisse R . La fréquence au sommet du demi-cercle est telle que $\omega RC = 1$. Le produit RC est homogène à un temps (τ).

Dans la mesure où dans les diagrammes d'impédance complexe obtenus expérimentalement $Z_{\infty} \ll Z_0$; l'inclinaison du demi-cercle dans le plan [Z' , Z''] ($\alpha \neq 0$) peut s'interpréter par un modèle décrit par A.K. JONSCHER (5) associant en parallèle une résistance Z_0 indépendante de la fréquence et une capacité $C_n(\omega)$ fonction de la fréquence.

Dans le cas de verres à base d'oxydes, RAVAINÉ (6) interprète les résultats expérimentaux par un modèle admettant une distribution des temps de relaxation et analyse l'angle $\alpha \frac{\pi}{2}$ comme un paramètre de dispersion des valeurs locales de la conductivité dans le matériau, engendré par son anisotropie structurale.

c) Détermination de σ

La résistance ohmique Z_0 de l'électrolyte solide est obtenue par extrapolation à fréquence nulle de l'arc de cercle relatif au matériau lui-même sur l'axe des réels.

La conductivité σ vaut :

$$\sigma = \frac{l}{Z_0} \frac{e}{S}$$

σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 Z_0 en Ω
 e en cm
 S en cm^2

d) Variation de σ avec la température

La relation entre la conductivité σ et la température absolue est de la forme :

$$\sigma T = n q \mu \quad (b)$$

n représente le nombre de porteurs de charge q et de mobilité :

$$\mu = \mu_0 \exp (-\Delta E/KT) ; (\Delta E \text{ désignant l'énergie d'activation})$$

ΔE est une caractéristique de l'électrolyte et ne dépend ni du champ électrique appliqué ni de la nature des électrodes.

Lorsque le nombre de défauts participant à la conduction est grand, comme c'est le cas dans les matériaux étudiés, leur nombre varie peu avec la température et σ suit alors une loi type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-\Delta E/KT) \quad (c)$$

la précision expérimentale dans l'intervalle de température généralement étudié (600 - 1000 K) ne permettant pas de vérifier si le terme préexponentiel dépend de la température, on représente commodément la variation de σ en portant $\log \sigma$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite fournit ΔE , après linéarisation par la méthode des moindres carrés.

III.1.2. - Technique expérimentale

a) Synthèse et identification des phases

La conductivité des matériaux étudiés pouvant être fortement influencée par la présence d'impuretés chimiques, tous les produits de départ utilisés sont de qualité "Grade 1" - JOHNSON MATTHEY. Avant synthèse, les produits subissent néanmoins un pré-traitement thermique :

- Bi_2O_3 qui peut contenir des traces de carbonate est porté quelques heures à 400°C
- SrCO_3 est séché à l'étuve à 200°C
- PbO est porté quelques heures à 600°C pour réduire les traces éventuelles de Pb_3O_4 pouvant se former à température plus basse.

Les produits réactionnels sont ensuite pesés et finement broyés au mortier d'agate jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Les réactions mettent en jeu des oxydes stables thermiquement et sont donc effectuées à l'air en nacelle d'or (les températures de réaction étant toujours inférieures à 1000°C).

La réaction se fait généralement en deux étapes dans un four type ADAMEL :

un premier chauffage pendant 24 heures permet aux produits de réagir. Après un broyage d'homogénéisation, la poudre obtenue est de nouveau portée au four pendant 24 heures à la même température.

Les phases obtenues sont ensuite identifiées par analyse radio cristallographique (Spectre de poudre).

b) Elaboration des échantillons destinés aux mesures de conductivité

Les phases synthétisées sont finement broyées et homogénéisées dans un mortier d'agate, puis tamisées (ouverture de maille : 50 μ) afin d'obtenir toujours une granulométrie reproductible. La poudre obtenue est ensuite comprimée à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastilles de 6, 10 ou 14 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 1 à 5 mm. La pression appliquée dépend de la nature des phases et varie entre 0,5 et 5 T.cm⁻².

D'un point de vue pratique, une diminution de pression va souvent dans le sens d'un démoulage plus facile de la pastille sans que le taux de compacité final soit très significativement affecté.

Les pastilles sont ensuite frittées à haute température. Une étude portant sur l'évolution de la compacité en fonction de la température de frittage a montré que les meilleurs résultats sont obtenus en se plaçant 20 à 30° C en dessous de la température de fusion. Dans ces conditions les compacités obtenues sont de l'ordre de 90 %.

c) Métallisation des pastilles

Pour assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes de la cellule de mesure, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons frittés.

L'utilisation de la technique d'évaporation sous vide permet d'éviter toute pollution à l'interface électrolyte-électrode qui pourrait résulter de l'application d'une laque d'or et de l'évaporation du solvant. Elle procure en outre dans notre cas une meilleure adhérence du dépôt métallique sur le matériau.

Le métal à évaporer (Au) est placé dans un creuset de tungstène chauffé par effet Joule (6 volts, 2 ampères). Le porte-échantillon conçu au laboratoire permet une métallisation sur toute ou partie de la surface de la pastille. L'utilisation en série d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion d'huile permet

de fournir dans l'enceinte un vide de 10^{-4} à 10^{-5} torr et de déposer une pellicule d'or d'environ 10 000 Å après une dizaine de secondes d'évaporation ; en deça le miroir obtenu à la surface de l'échantillon n'est pas homogène et présente une résistance électrique superficielle non négligeable ; au delà le film métallique n'adhère plus de façon correcte.

III.1.3. - Réalisation d'une cellule de mesure

Une cellule de mesure de conductivité a été construite au laboratoire en s'inspirant d'un modèle mis au point par J.M. REAU du laboratoire de chimie du solide de CNRS et décrite par MAGNIEZ (7). Elle permet d'effectuer des mesures électriques sous atmosphère contrôlée dans la gamme de température 20-1000° C.

a) Description de la cellule

La cellule est représentée à la figure III.2. L'enveloppe extérieure de la cellule est constituée par une gaine de silice fermée à une extrémité. A l'autre extrémité est sertie une couronne métallique supportant la tête de mesure. L'étanchéité est assurée par un joint torique comprimé par le serrage de la tête sur la couronne. La cellule prévue à l'origine pour l'analyse simultanée de trois échantillons a été modifiée pour travailler dans certains cas sous atmosphère contrôlée.

Trois tiges de nickel solidaires de l'embase de la tête soutiennent une capsule métallique (nickel) dans laquelle est disposé un disque de stumatite isolant et assurant la rigidité de l'ensemble. Chaque pastille à étudier est insérée entre la contre-électrode commune reposant sur le disque de stumatite et une électrode individuelle. La pression nécessaire au maintien d'un bon contact électrique est obtenue pour chaque échantillon, par sollicitation d'un ressort situé à la partie supérieure de la cellule et transmise aux électrodes par l'intermédiaire d'un cylindre de stumatite articulé sur une tige de pythagoras.

L'inertie de l'or vis à vis des phases étudiées a permis de retenir ce matériau pour la réalisation des électrodes.

L'ensemble est disposé dans un four cylindrique vertical pouvant travailler entre la température ambiante et 1000° C. Le chauffage est assuré par résistance à enroulement en épingle permettant de s'affranchir de manière satisfaisante des perturbations électromagnétiques. La régulation thermique du four est assurée par un programmeur cyclique HERMANN-MORRITZ et permet de travailler

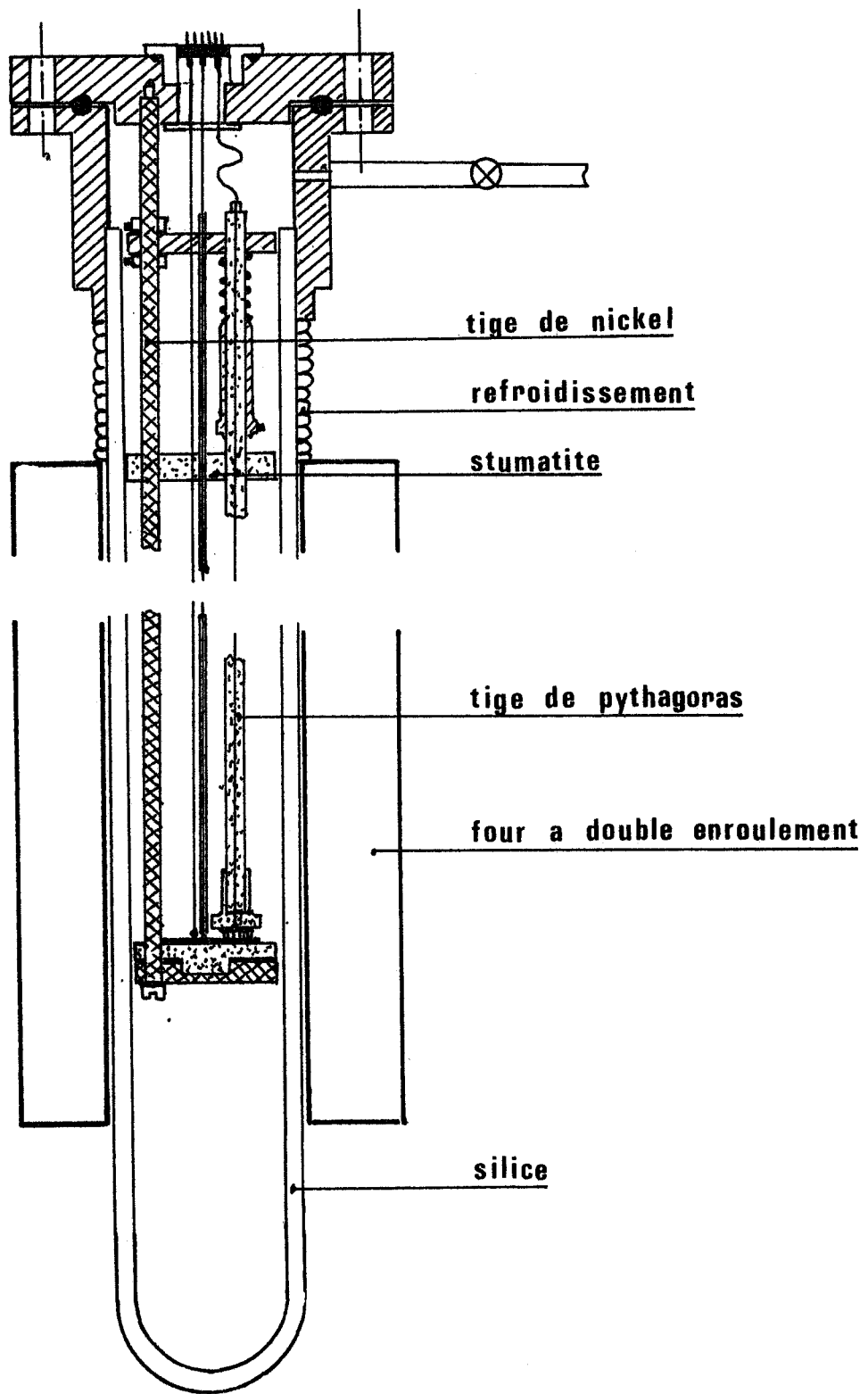


Figure III.2 Cellule de mesure de conductivité "haute température".



en isotherme ou en cycle de programmation linéaire de température. Le refroidissement de la partie supérieure de la cellule, où sont rassemblés les ressorts et les connexions électriques, est assuré par circulation d'eau. Un système additionnel de soufflage d'air est mis en place lorsque le four est à une température supérieure à 700° C. La mesure de la température à l'intérieur de la cellule s'effectue à l'aide d'un couple "thermocox" chromel-alumel situé à la hauteur des échantillons, une prise de point de soudure froide dans la glace fondante, permet en outre de s'affranchir des fluctuations de température de l'atmosphère ambiante.

b) L'ensemble de mesure électrique est constitué par :

. un générateur de fonction (type F 41 I.E.C.) qui fournit au système un signal d'excitation sinusoïdal.

. un détecteur synchrone et un déphaseur (TE 9822 et TE 9821 TEKELEC) qui constituent le système analyseur et jouent le rôle d'impédancemètre.

. un module de référence constitué par une série de résistances étalon (gamme comprise entre 10 Ω et 10 M Ω) qui permet de calibrer le système analyseur.

Le système analyseur est conçu pour étudier la réponse d'un quadripôle à un signal. La mesure de l'impédance complexe Z du dipôle constitué par le système électrodes-électrolyte a été réalisée à l'aide du montage électrique schématisé sur la figure III.3.

La réalisation d'un diagramme d'impédance s'effectue en plusieurs étapes :

- Etalonnage de l'appareil de mesure

Le générateur de fonction fournit une tension sinusoïdale excitatrice de fréquence (pouvant varier entre 1 Hz et 1 MHz) au circuit de mesure constitué par une résistance R et une résistance r fonctionnant en pont diviseur (r est choisie du même ordre de grandeur que la valeur de l'impédance de la pastille à mesurer).

Le rapport R/r de 100 permet, tout en travaillant à i constant de garder un signal de niveau suffisant pour être analysé par le détecteur.

L'analyseur effectue la comparaison entre la tension aux bornes de la résistance r étalon et le signal sinusoïdal excitateur. (amplitude et déphasage). Le tiroir déphaseur fournit alors successivement les composantes réelles (U_z') et imaginaires (U_z'') associées à l'impédance ($Z^* = Z' + iZ''$) du circuit.

L'annulation de la tension U_z^* à $\phi = 90^\circ$ (terme réactif nul pour une résistance pure) et sa valeur prise à $\phi = 0^\circ$ (terme résistif : U_r) constitue un étalonnage du système de mesure.

- Mesure de l'impédance complexe de l'échantillon à une fréquence déterminée.

La résistance est remplacée par la pastille à étudier. Les parties réelles (U_z') et imaginaires (U_z'') associées à l'impédance complexe du système électrodes-électrolyte sont alors fournies par le système analyseur. Le rapport r/U_r permet d'accéder directement à la valeur de l'impédance du système :

$$Z^* = U_z' \cdot \frac{r}{U_r} + i U_z'' \cdot \frac{r}{U_r}$$

- Diagramme d'impédance complexe.

Les variations de l'impédance Z^* du système électrolyte-électrodes, en fonction de la fréquence utilisée comme paramètre variable, sont représentées dans le plan complexe (Z' , Z'').

Après reproduction de cette isotherme du matériau sur la table traçante d'un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825, il est procédé à l'affinement de l'arc de cercle constitué des points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées. (Courbe I de la figure III.1). Les points extrêmes du diagramme pouvant apporter une certaine déformation de l'arc de cercle, du côté basse fréquence par superposition des courbes I et II, du côté haute fréquence par les impédances parasites des conducteurs métalliques, sont alors éliminés.

Le calculateur fournit alors le centre de l'arc de cercle situé généralement en dessous de l'axe des réels, l'angle aigu égal à $\alpha \frac{\pi}{2}$ défini par le rayon passant par une intersection de l'arc de cercle avec l'axe réel et enfin l'extrapolation de cet arc de cercle sur l'axe réel côté basses fréquences qui représente la valeur de Z_0 de la résistance ohmique du matériau.

c) Mise au point

L'ensemble du circuit de mesure a été éprouvé à l'aide d'échantillons témoins fournis par J.M. REAU et constitués par des verres conducteurs au lithium. Les graphes $\log \sigma = f(1/T)$ sont identiques à ceux qui nous ont été communiqués.

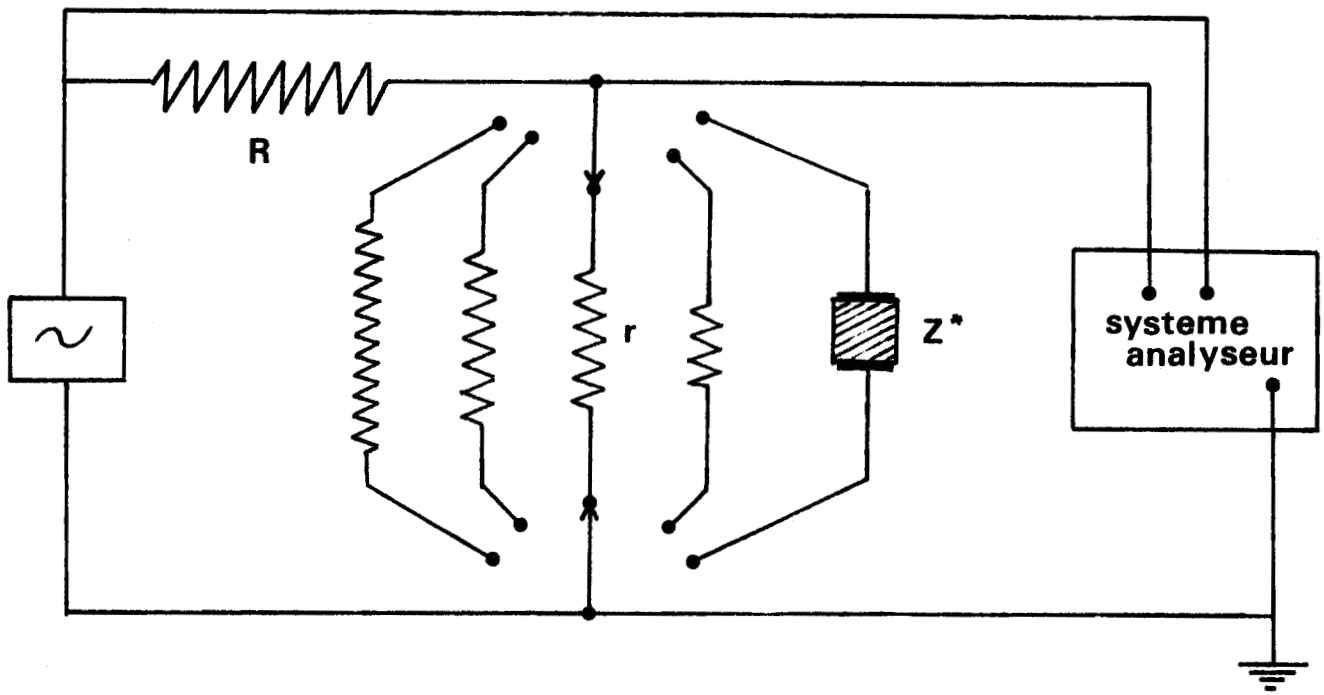


Figure III.3 Adaptation du système analyseur à la mesure de l'impédance complexe.

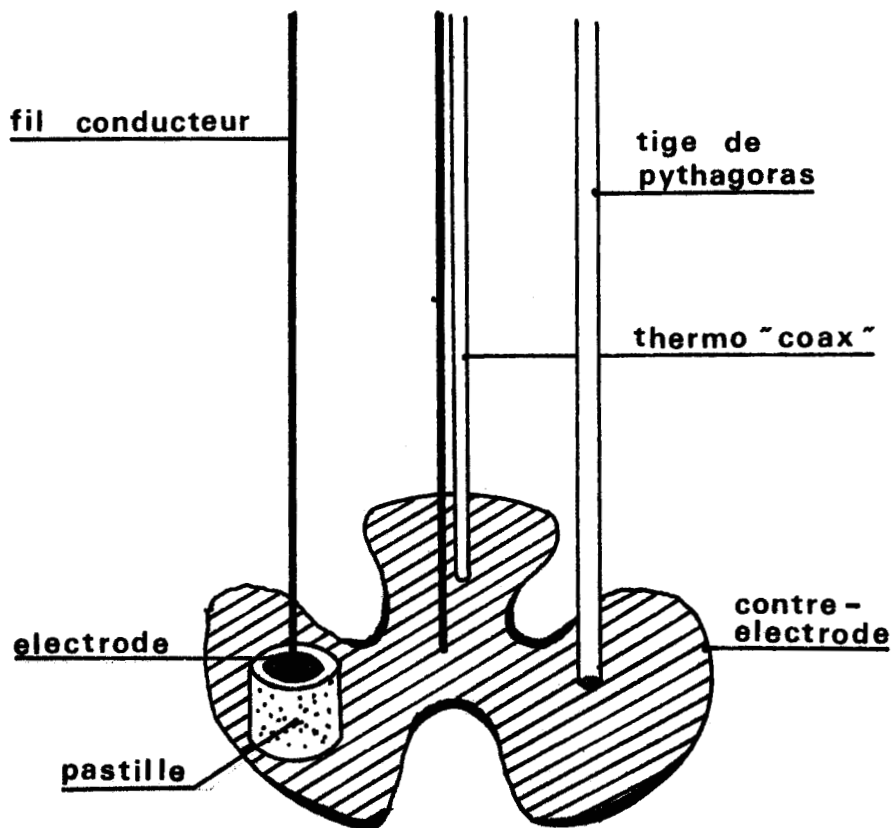


Figure III.4 Modification de la cellule de mesure.

Une vérification complémentaire a été effectuée sur une pastille de Bi_2O_3 dont le comportement est proche de celui des phases que nous nous proposons d'étudier. Les résultats obtenus sont comparables à ceux publiés récemment par HARWIG (8). Ayant toutefois noté une discordance sur la température de transition de Bi_2O_3 entre les premiers résultats que nous avons obtenus et la valeur moyenne de 730°C donnée dans la bibliographie, nous avons pu vérifier qu'il existait un gradient de température non négligeable suivant une direction radiale du four, la valeur mesurée au niveau des échantillons étant effectivement supérieure à celle enregistrée dans l'axe du four.

Cette constatation nous a amené à modifier la cellule (Fig. III.4) en plaçant le thermocouple de mesure à l'un des trois emplacements prévu initialement pour les échantillons ; un autre étant réservé pour l'arrivée éventuelle d'un courant gazeux au voisinage de la pastille à étudier, cette dernière occupant la troisième position.

III.2 - ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE RHOMBOEDRIQUE DU SYSTEME Bi_2O_3 - SrO

III.2.1. - Introduction

L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 possède plusieurs variétés polymorphiques. Parmi celles-ci la forme δ , stable au-dessus de 730°C , possède une structure de type fluorine déficitaire en anions O^{2-} . Elle manifeste une conductivité anionique de l'ordre de $1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 750°C particulièrement intéressante (8), mais cette variété ne peut malheureusement être stabilisée à température ambiante.

Un nombre important de travaux ont été entrepris sur les systèmes à base d'oxyde de bismuth afin de tenter par l'addition d'oxyde étranger, soit de préserver la phase δ à température ambiante soit de mettre en évidence de nouvelles phases stables manifestant des propriétés de conduction du même ordre que $\delta\ \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont porté sur l'étude des systèmes oxyde de bismuth-oxyde alcalino-terreux (9 - 10 - 11). Parmi les nombreuses phases mises en évidence l'une d'entre elles, commune aux systèmes Bi_2O_3 -CaO, Bi_2O_3 -SrO et Bi_2O_3 -BaO, et stable à température ambiante, nous a semblé particulièrement attractive : de symétrie rhomboédrique, son domaine d'existence en composition dépend de la nature de l'ion alcalino-terreux.

La figure III.5 montre l'aspect des diagrammes de phases solides de ces phases dans leur intervalle de stabilité respectif. Le domaine le plus étendu est rencontré dans le cas du strontium ($0,20 < n < 0,42$, n étant la fraction molaire d'oxyde de strontium). A l'inverse la phase substituée par le baryum n'est stable que dans un intervalle très restreint. Dans le cas du calcium on peut remarquer que la limite supérieure du domaine n'est pas constituée par la ligne du solidus, mais par un autre domaine de solution solide ayant une structure de type fluorine.

Une première évaluation de la conductivité à fréquence constante a été réalisée en 1972 par TAKAHASHI sur quelques mélanges appartenant aux systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (12). L'analyse du résultat de ces investigations effectuées en l'absence d'une connaissance précise des diagrammes montre l'existence d'un comportement intéressant dans le domaine correspondant aux phases rhomboédriques.

L'ensemble de ces éléments nous a conduit à entreprendre une étude complète de ce domaine tant sur le plan de la conductivité ionique que sur celui de l'analyse structurale.

Le présent chapitre rassemble les résultats obtenus pour la solution solide rhomboédrique du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$.

III.2.2 - Détermination de l'impédance du matériau et des conditions expérimentales

Expérimentalement les diagrammes d'impédance complexe se présentent de la manière suivante :

Pour des températures comprises entre 400 et 500 K on observe une dispersion significative des points expérimentaux en fonction de la fréquence pour la région électrolytique et une ébauche de dispersion du côté haute fréquence pour les phénomènes d'électrode (Fig. III.6). La fréquence maximale de mesure utilisée a été fixée volontairement à 400 KHz afin de s'affranchir de l'impédance parasite des conducteurs métalliques de jonction à haute fréquence.

La résistance ohmique du matériau est obtenue par extrapolation à basse fréquence de la courbe représentative du comportement électrolytique.

Au-dessus de 800 K, l'impédance mesurée dans une gamme de fréquence comprise entre 100 Hz et 20 KHz est pratiquement constante. C'est la valeur de la partie réelle de celle-ci que est retenue pour le calcul de la conductivité du matériau.

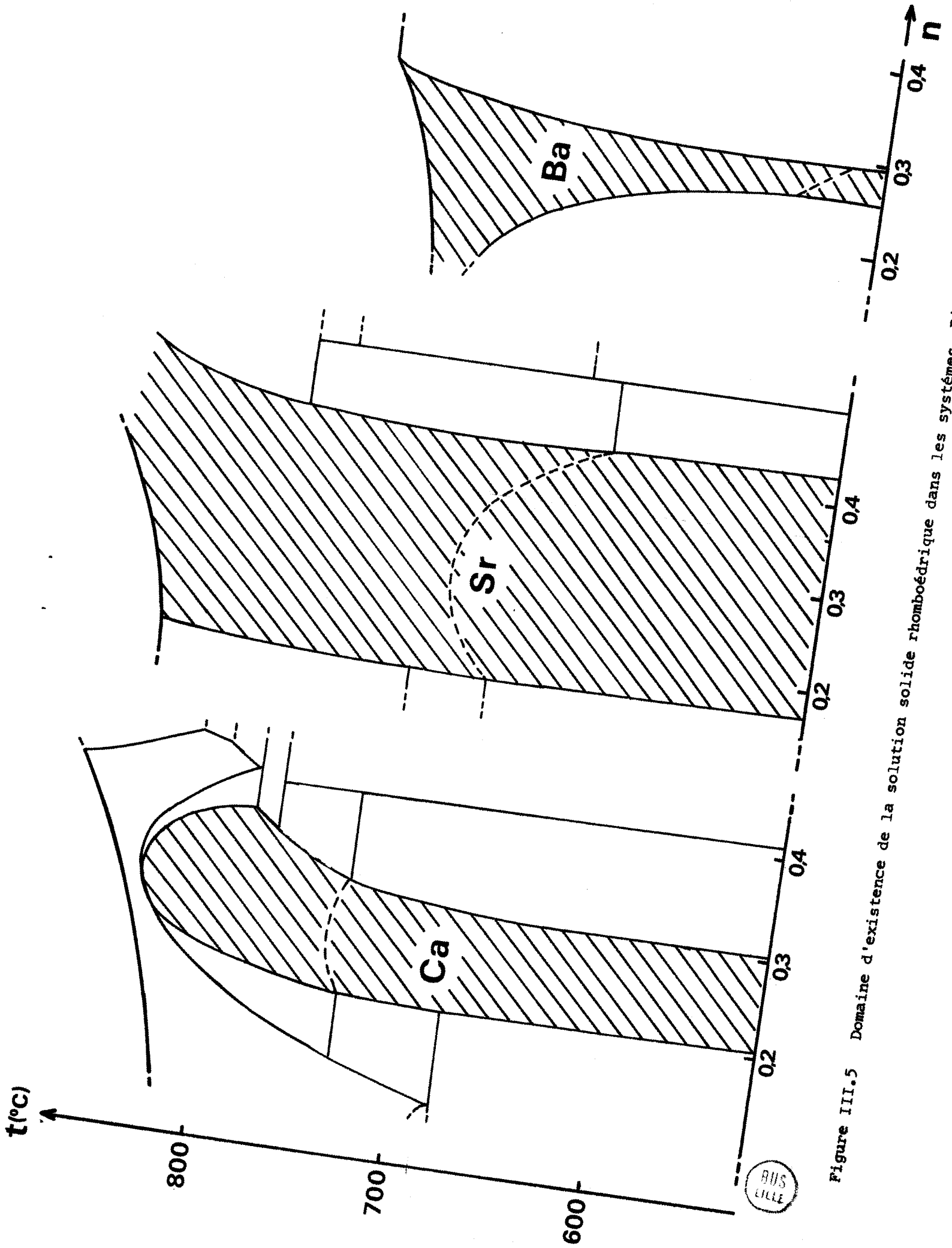


Figure III.5 Domaine d'existence de la solution solide rhomboédrique dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MO}$ avec M: Ca, Sr, Ba.

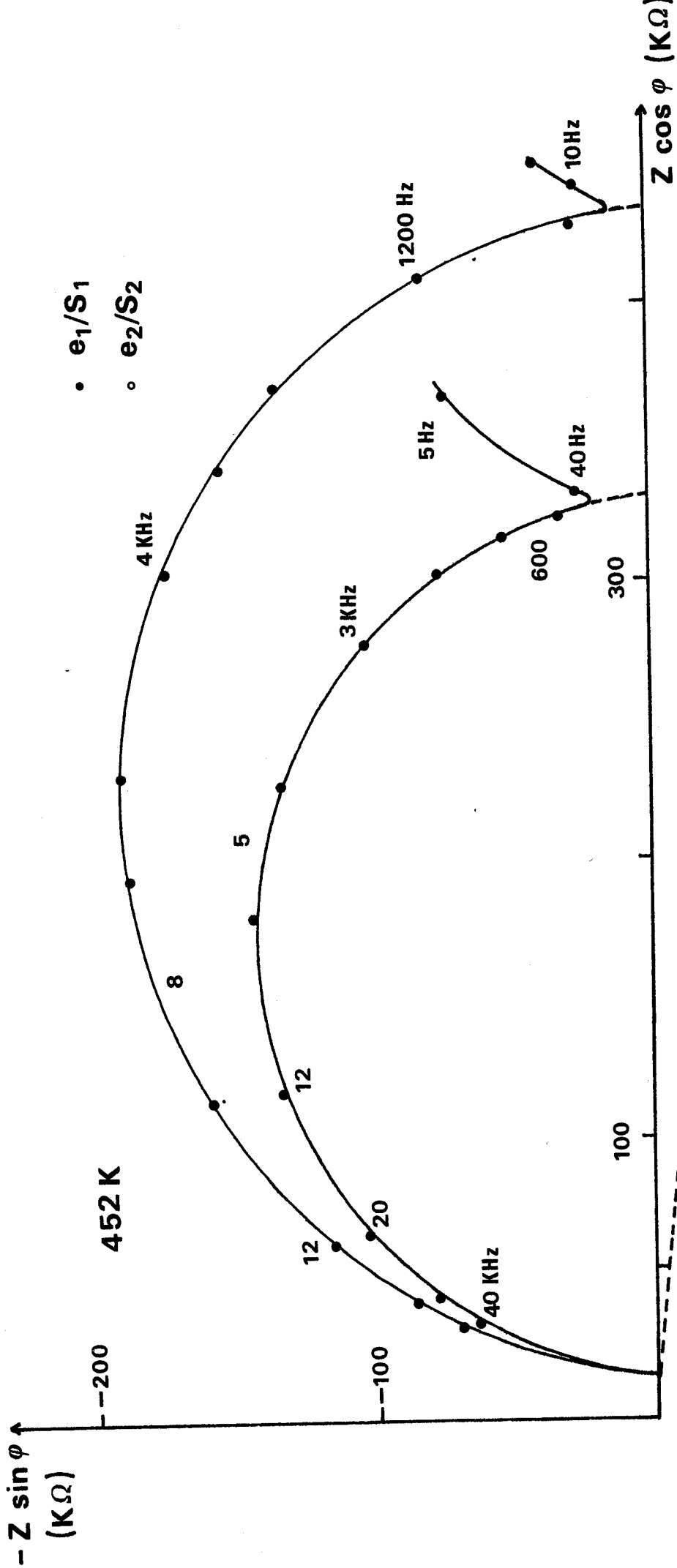


Figure III.6. Diagramme d'impédance complexe de deux échantillons de même composition pour la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$



Dans chaque cas plusieurs mesures ont été effectuées en faisant varier les caractéristiques géométriques de l'échantillon afin de vérifier que le comportement observé était bien caractéristique de l'électrolyte.

Le tableau III.1 rassemble les résultats obtenus pour différentes valeurs du rapport e/S pour un échantillon de composition $n = 0,300$ où e représente l'épaisseur de la pastille et S sa surface.

L'obtention de valeurs indépendantes de ce rapport permet de confirmer que les phénomènes observés caractérisent bien l'électrolyte.

La représentation de $\log \sigma = f(1000/T)$ est une droite de pente $-\Delta E/2,3 \times 10^3 \text{ K}$ où ΔE représente l'énergie d'activation exprimée en électron-volt. Cette énergie d'activation est bien caractéristique du matériau comme le montre les résultats obtenus proches de la valeur moyenne 0,68 eV pour la composition $n = 0,300$.

Afin de déterminer l'influence de la compacité du matériau sur la valeur de la conductivité, nous avons effectué une série de mesures sur des échantillons de même composition ($n = 0,380$) mis en forme sous une pression de 2 T.cm^{-2} mais recuits à des températures différentes.

L'évolution des caractéristiques géométriques de l'échantillon montre qu'un frittage efficace de la pastille nécessite des températures supérieures à 600° C (Tableaux III.II).

L'étude de l'évolution de la conductivité en fonction de la température réalisée sur plusieurs échantillons montre que la conductivité est une fonction croissante de la compacité mais que l'influence de cette dernière demeure faible (Fig. III.7). La conductivité σ mesurée est donc pratiquement une caractéristique intrinsèque du matériau, toutefois afin de cerner au plus près la valeur σ_i , tous les échantillons étudiés ont été frittés à des températures fixées environ 20° C en dessous de la ligne du solidus.

III.2.3. - Etude de la conductivité en fonction de la composition

Pour chaque phase étudiée, la composition du mélange est définie par la fraction molaire (n) de SrO ajoutée à Bi_2O_3 .

Cette définition bien adaptée à la représentation d'un diagramme de phases ne met toutefois pas en évidence le caractère déficitaire en oxygène de ces phases. Nous lui avons préféré la formulation mettant en évidence le taux de substitution cationique x par rapport à $\text{BiO}_{1,5}$. Dans ces conditions la formule

TABLEAU III.I

Mesures de conductivité en fonction de la géométrie de l'échantillon

$\frac{e}{s}$	0,139	0,204	0,252	cm^{-1}
$\sigma_{219^\circ \text{ C}}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\sigma_{410^\circ \text{ C}}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\sigma_{583^\circ \text{ C}}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ΔE	0,69	0,68	0,68	e.V

TABLEAU III.II

Variation des paramètres géométriques de l'échantillon en fonction de la température de frittage.

$t(^{\circ} \text{ C})$	\emptyset (diamètre de la pastille en mm)	d (densité)	c (compacité)
ambiante	$14,00 \pm 0,01$	5,84	0,740
620	$13,98 \pm 0,02$	5,89	0,746
740	$13,56 \pm 0,02$	6,17	0,782
810	$13,25 \pm 0,02$	6,54	0,829



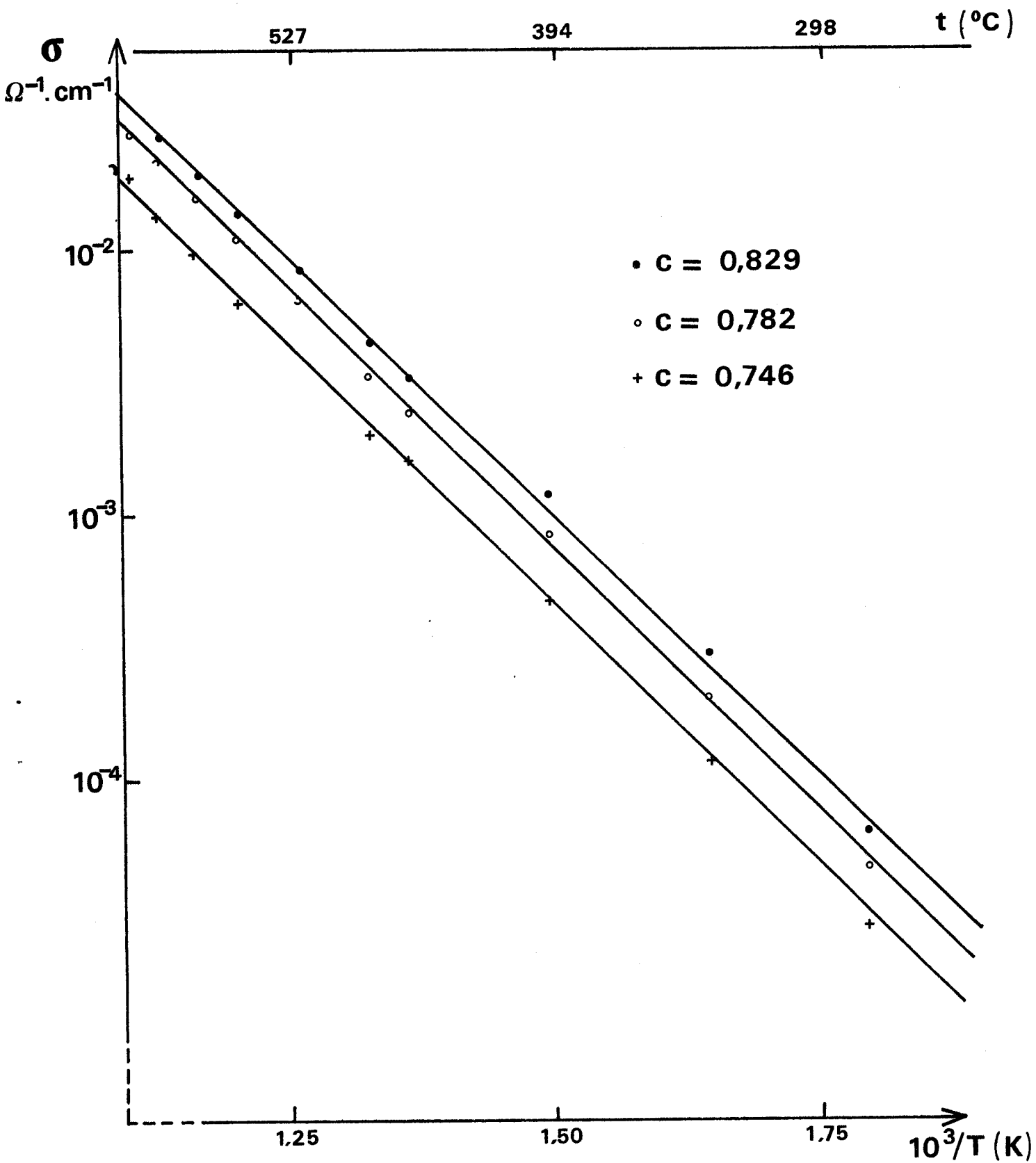
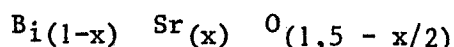


Figure III.7. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des échantillons de compacité différente.



générale s'écrit :



L'influence de la proportion d'oxyde de strontium dans le mélange a été évaluée en mesurant la conductivité d'une série d'échantillons de composition comprise entre $0,111 < x < 0,266$ correspondant au domaine de stabilité de la solution solide rhomboédrique. La compacité des pastilles obtenue après frittage et recuit 24 h vers 600°C varie entre 0,75 et 0,85 ; les échantillons les moins substitués par rapport à Bi_2O_3 présentant toujours la meilleure compacité.

Deux domaines distincts peuvent être mis en évidence : β_2 et β_1 (Fig. III.8). A la transition un important saut de conductivité se manifeste. De part et d'autre de la transition la conductivité suit une loi de type Arrhénius. Pour une même composition l'énergie d'activation de la forme haute température β_1 est notablement plus faible que celle de β_2 (Tableau III.III).

L'étude des échantillons par diffraction X à haute température montre que le saut de conductivité enregistré à une température comprise entre 620°C et 705°C suivant la composition (Tableau III.IV) est relié à un brusque déplacement des réflexions du spectre de poudre sans que la symétrie de la maille semble affectée (9).

Aucune variation significative de l'intensité des réflexions ne se manifeste au cours de la transformation traduisant ainsi la persistance de l'arrangement cationique, seule l'occupation des sites anioniques devrait évoluer au cours de la transition (9).

La figure III.9 représente quelques isothermes de la conductivité des phases β_2 et β_1 en fonction de la composition. Compte tenu du soin tout particulier apporté à la préparation des échantillons (conditions de frittage), il est probable que l'écart observé entre les conductivités des différents échantillons est significatif.

La plus faible valeur de $\sigma(\beta_2)$ est observée quelque soit la température pour la solution solide $X = 0,149$ proche du centre du domaine d'existence et à laquelle correspond une énergie d'activation particulièrement élevée. Ce phénomène peut être également observé pour le domaine d'existence de β_1 mais d'une façon moins marquée. C'est la situation inverse de celle que l'on trouve dans l'étude de la zircone stabilisée par CaO où un maximum de conductivité beaucoup plus marqué est mis en évidence dans la zone centrale du domaine de la phase

TABLEAU III.III

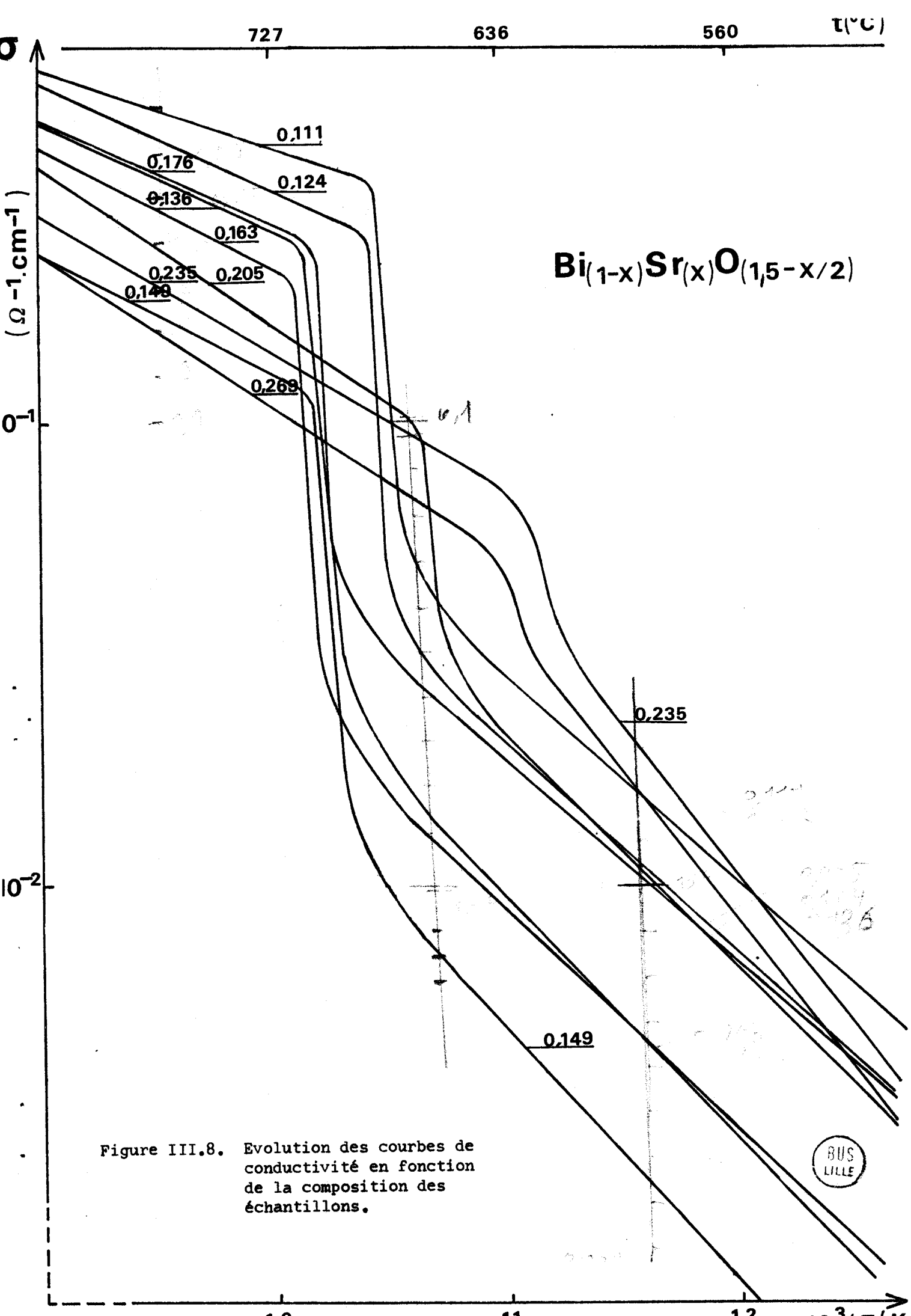
Energie d'activation des solutions solides β_2 et β_1 en fonction de la composition

X	$\Delta E \beta_2$ (eV)	$\Delta E \beta_1$ (eV)
0,111	0,90	0,35
0,124	0,91	0,45
0,136	1,06	0,45
0,149	1,11	0,54
0,163	0,95	0,52
0,176	0,89	0,42
0,205	1,01	0,68
0,235	1,31	0,59
0,250	1,30	0,66
0,266	1,29	0,63

TABLEAU III.IV

Température de transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ en fonction de la composition

X	$t^\circ \beta_2 \rightarrow \beta_1$ ($^\circ\text{C}$)
0,111	672
0,124	679
0,136	694
0,149	694
0,163	705
0,176	700
0,205	659
0,235	617
0,250	625
0,266	630



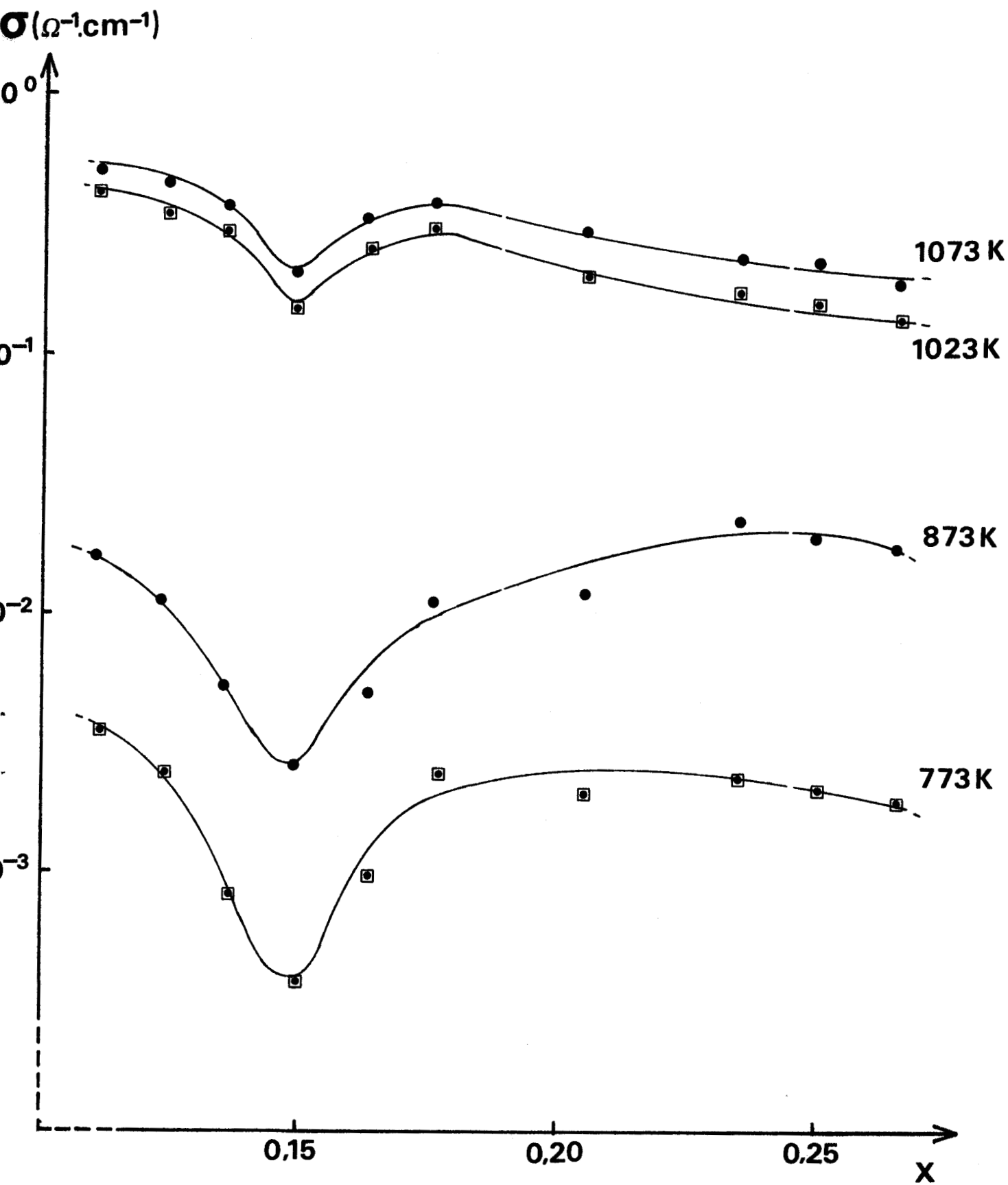


Figure III.9. Isothermes de conductivité des formes Béta 2 et Béta 1 en fonction de la composition.

cubique (13) Il semble donc difficile d'associer directement dans notre cas le taux de porteurs (ions mobiles O^{\equiv}) et le taux de lacunes (qui varie en sens inverse) à la conductivité du matériau.

Ce comportement singulier pourrait trouver son origine dans l'existence d'un ordre entre les cations B_i et Sr car un examen attentif des diagrammes de cristal tournant réalisés autour de l'axe a révèlent en effet l'existence d'une surstructure de façon très nette pour les compositions $x = 0,136$ et $x = 0,149$ et presque imperceptible pour $x = 0,235$ (14).

L'apparition d'un ordre entre les cations pourrait entraîner une modification de l'amplitude des puits de potentiel dans lesquels se trouvent les ions mobiles (énergie d'activation plus importante pour passer d'un site à l'autre).

L'importance du saut de conductivité $\Delta\sigma$ est étroitement liée à la composition de l'échantillon comme le montre la figure III.10. Celui-ci a été évalué pour chaque produit à $650^\circ C$, afin de s'affranchir de toute perturbation du phénomène liée à la valeur de la température de transition.

Enfin, la figure III.11 qui représente à $650^\circ C$ la variation du paramètre c de la maille hexagonale en fonction de la composition met en évidence une analogie marquée avec la courbe précédente.

Le saut de conductivité et l'accroissement des paramètres semblent donc étroitement liés. Ceci n'est pas surprenant car cette variation de paramètres géométriques peut modifier sensiblement les profils de potentiels électrostatiques auxquels sont soumis les anions ainsi que le diamètre des passages qu'ils doivent emprunter lors du processus de migration.

III.3. - ETUDE STRUCTURALE

III.3.1. - Introduction

Les figures III.10, III.11 et le tableau III.III ont permis la mise en évidence d'un comportement particulier lorsque le taux de substitution est voisin de $x = 0,15$.

Ce comportement pourrait trouver son origine dans l'existence d'un arrangement structural particulier se manifestant à cette composition. Malheureusement l'étude directe de la variété β_1 ne peut être envisagée, cette phase ne pouvant être préservée à température ambiante. Cependant compte tenu de la parenté

structurale évidente existant entre les deux variétés, caractérisée notamment par l'absence de modification significative des intensités des réflexions sur les clichés de diffraction de poudre de part et d'autre de la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, l'étude de la structure de β_2 constitue une bonne approche des phénomènes.

La détermination structurale de la forme basse température de la phase rhomboédrique a été effectuée récemment au laboratoire par CONFLANT sur un échantillon de composition $\text{Bi } 0,765 \text{ Sr}_0,235 \text{ O}_{1,383}$ (15).

Afin d'essayer de définir les paramètres spécifiques qui seraient susceptibles d'induire le comportement des échantillons dans lesquels x est voisin de 0,15, nous avons entrepris l'étude d'un monocristal de cette composition.

III.3.2. - Préparation des monocristaux

Les monocristaux sont préparés selon la technique décrite par CONFLANT et al (15) c'est à dire par fusion, suivi d'un refroidissement à la vitesse de 2° C/h d'un échantillon de composition $x = 0,149$ disposé dans un container d'or. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de larges plaquettes jaune clair facilement séparables par clivage.

La réalisation d'un diagramme de poudre de monocristaux isolés, puis broyés permet de confirmer la présence de la phase rhomboédrique. L'affinement des paramètres de la maille hexagonale, effectué à partir des valeurs des angles de Bragg relevées sur un cliché étalonné, conduit aux valeurs $a = 3,967 \text{ \AA}$, $c = 28,212 \text{ \AA}$.

La comparaison avec les valeurs de la figure III.11 permet de vérifier que la phase monocristalline a une composition identique à celle du mélange initial.

La masse volumique mesurée ($8,17 \text{ g/cm}^3$) par la méthode de BARKER est proche de celle calculée ($8,30 \text{ g/cm}^3$) dans l'hypothèse d'une solution solide à lacunes anioniques. La maille hexagonale d'un volume triple à la maille rhomboédrique (Fig. III.12) contient donc 9 unités de formule $\text{Bi } 0,851 \text{ Sr}_0,149 \text{ O}_{1,425}$.

III.3.3. - Choix de l'échantillon

Les contraintes liées à la nature même des échantillons conduisent à rechercher pour l'étude structurale un cristal de très faible épaisseur (de l'ordre de 10μ). La nécessité de disposer toutefois d'une puissance diffractante

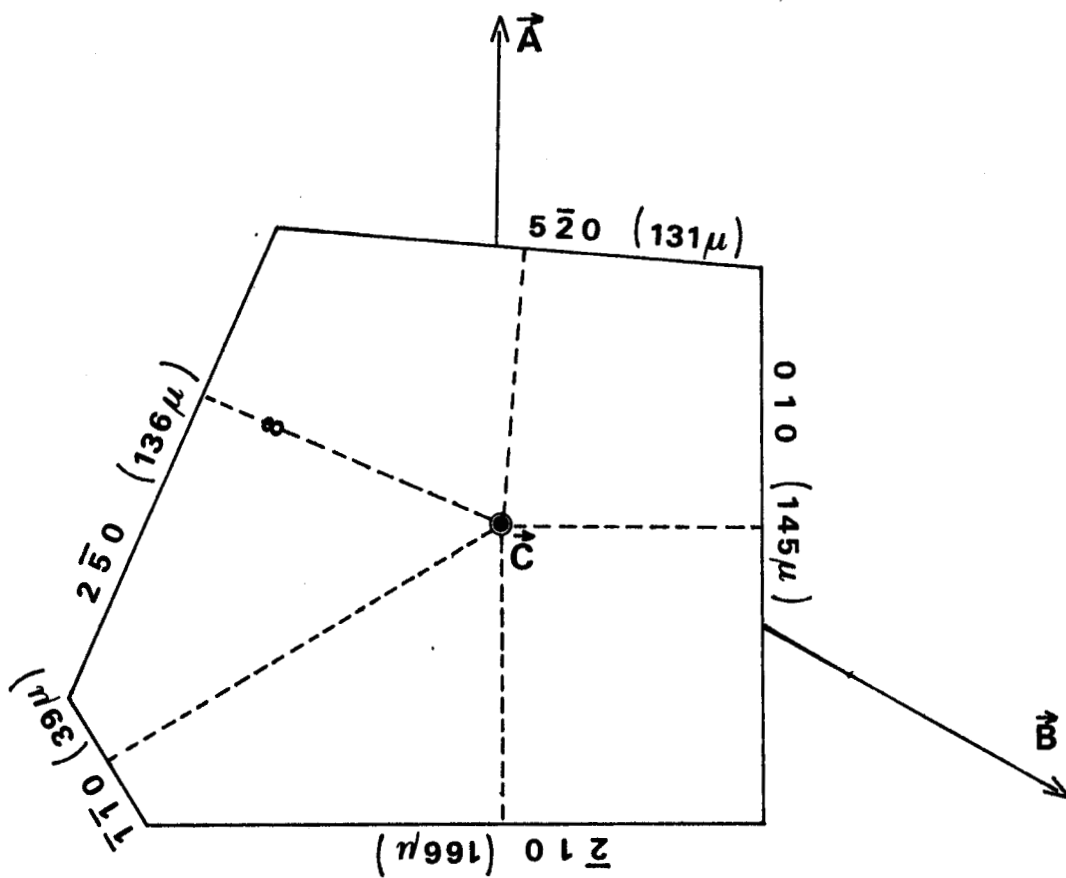


Figure III.14. Monocristal de la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_{0,851}\text{Sr}_{0,149}\text{O}_{1,425}$. Orientation suivant un plan 001.

suffisante implique le choix d'une plaquette de dimensions non négligeables dans le plan de clivage.

La figure III.14 représente l'aspect du cristal retenu. Il s'agit d'une plaquette pentagonale limitée par les plans 010 ; $\bar{2}10$; $\bar{1}\bar{1}0$; $2\bar{5}0$; $5\bar{2}0$; 001 et $00\bar{1}$. Sa plus grande dimension mesurée sur l'une des faces les plus développées est de 220μ et son épaisseur de 9μ .

III.3.4. - Etude photographique et collection de données

La réalisation de diagrammes de cristal tournant montrent que conformément aux études antérieures (14), les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} directs se situent dans le plan de la plaquette, l'axe \vec{c} étant perpendiculaire à ce plan.

La reconstruction du réseau réciproque à partir du diagramme de Weissenberg des strates $0kl$, $1kl$ et $2kl$ montre qu'il appartient au groupe de Laue $\bar{3}m$; en dehors des extinctions spécifiques liées à l'utilisation d'une maille hexagonale ($-h + k + l = 3n$), aucune condition n'affecte l'existence des réflexions.

L'étude photographique ne permet donc pas de trancher entre les groupes d'espace $R32$, $R3m$ et $R\bar{3}m$.

Les intensités des réflexions ont été mesurées au diffractomètre automatique équipé d'un monochromateur au graphite filtrant la radiation K_{α} du molybdène. L'exploration d'un 1/2 espace réciproque limité à $\theta < 40^{\circ}$ fournit 1220 réflexions d'intensité non nulle sur 1593 mesurées (ne sont retenues que les réflexions observées pour lesquelles $I > 3 \sigma (I)$). La présence d'éléments lourds comme le bismuth à côté d'éléments plus légers comme le strontium et surtout l'oxygène jointe à la géométrie particulière du monocristal exigent la réalisation de corrections d'absorption très précises. Celles-ci conduisent à des valeurs du facteur de transmission des réflexions s'échelonnant entre 0,09 et 0,386 pour un coefficient d'absorption linéaire égal à 878 cm^{-1} . Après calcul des moyennes effectué sur les plans équivalents, il demeure 285 réflexions indépendantes.

III.3.5. - Détermination de la structure

La détermination de la structure a été conduite dans la maille hexagonale. Les valeurs des facteurs de diffusion atomique de Bi^{3+} et Sr^{2+} utilisées

sont celles de CROMER et WABER (16) et pour O^{2-} celles de TOKONAMI (17). La présence d'ions B_i^{3+} autorise l'utilisation de la méthode de l'atome lourd pour résoudre la structure.

L'analyse de la fonction de Patterson montre la présence de maximums compatibles avec l'occupation par les ions métalliques des positions 3(a) et 6(c) des groupes R_{32} et $R_{\bar{3}m}$. L'affinement a été initialement conduit dans le groupe d'espace centrosymétrique $R_{\bar{3}m}$.

Les neuf ions métalliques (7,659 B_i et 1,341 Sr) peuvent être répartis dans les sites 3(a) et 6(c) selon 3 hypothèses limites décrites dans le tableau III.V. La comparaison des facteurs d'agitation thermique isotrope et les valeurs prises pour chaque hypothèse par l'indice de reliabilité $R = \frac{\sum |F_{obs} - |F_{cal}||}{\sum F_{obs}}$ en fin d'affinement conduisent à retenir l'hypothèse C.

Hypothèse	Site 3 (a)	Site 6 (c)	Côte z de la posit.6 (c)	B_{iso} 3(a)	B_{iso} 6(c)	R_F
A	3 B_i	4,659 B_i 1,341 Sr	0,2238(1)	3,23(13)	1,23(5)	0,128
B	2,553 B_i 0,447 Sr	5,106 B_i 0,894 Sr	0,2238(1)	2,83(10)	1,34(4)	0,115
C	1,659 B_i 1,341 Sr	6 B_i	0,2237(1)	2,03(7)	1,54(3)	0,095

TABLEAU III.V

Hypothèses limites de répartition des atomes métalliques

Hypothèse A: site 3 (a) : B_i ; site 6 (c) : mixte .

Hypothèse B: occupation statistique des sites 3 (a) et 6 (c).

Hypothèse C: site 3 (a) mixte ; site 6 (c) : B_i .

L'affinement réalisé en affectant aux atomes métalliques des coefficients d'agitation thermique anisotropes permet d'abaisser la valeur R_F à 0,061. Une série différence de Fourier, effectuée à ce stade de l'affinement, met en évidence une série de pics de densité électronique en 0 , 0 , 0,30 ; 2/3 , 1/3 , 0,03 et 1/3 , 2/3 , 0,27 correspondant à une nouvelle position 6 (c) ne pouvant être occupée que par des atomes d'oxygène puisque tous les atomes métalliques

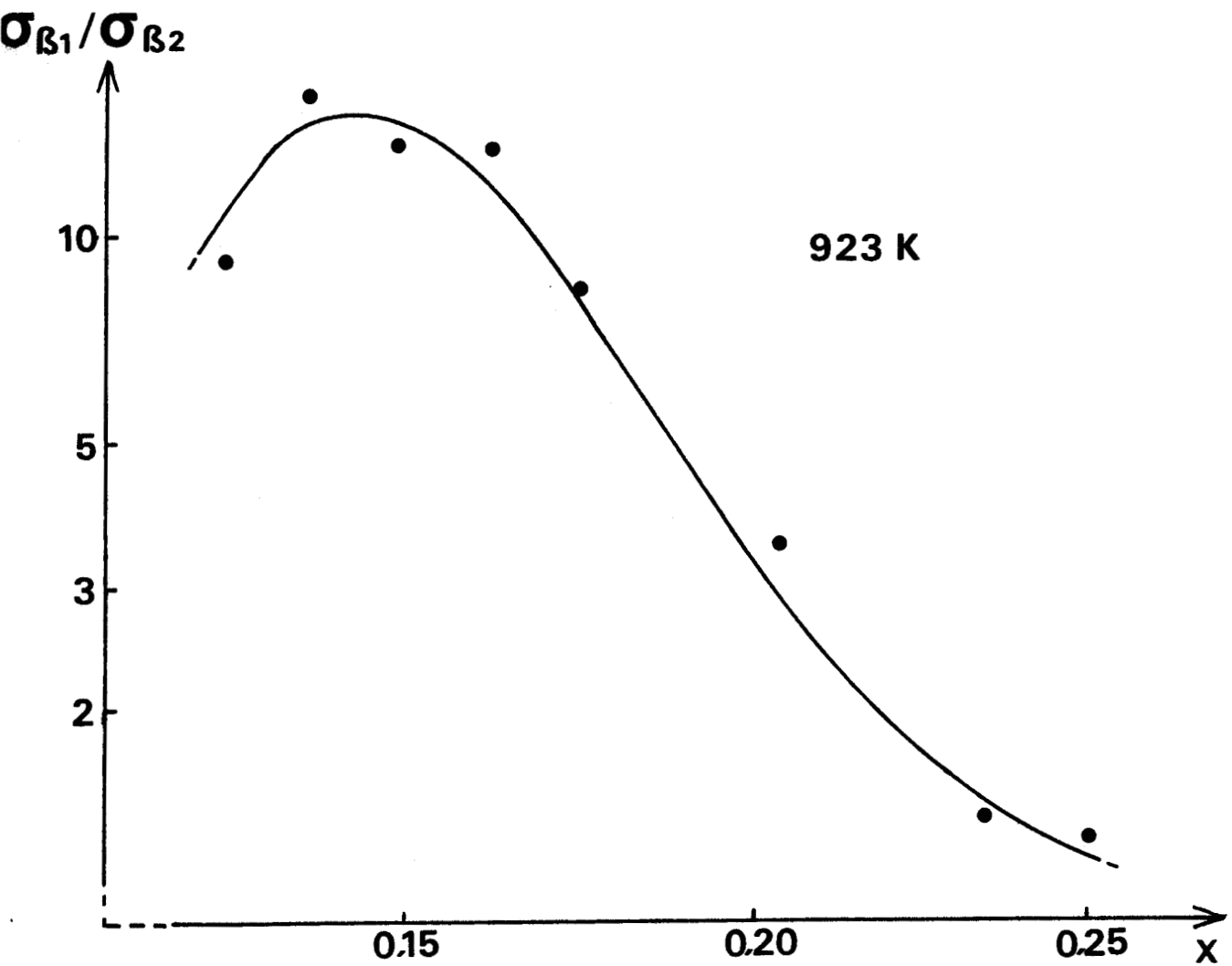


Figure III.10. Saut de conductivité en fonction de la composition.

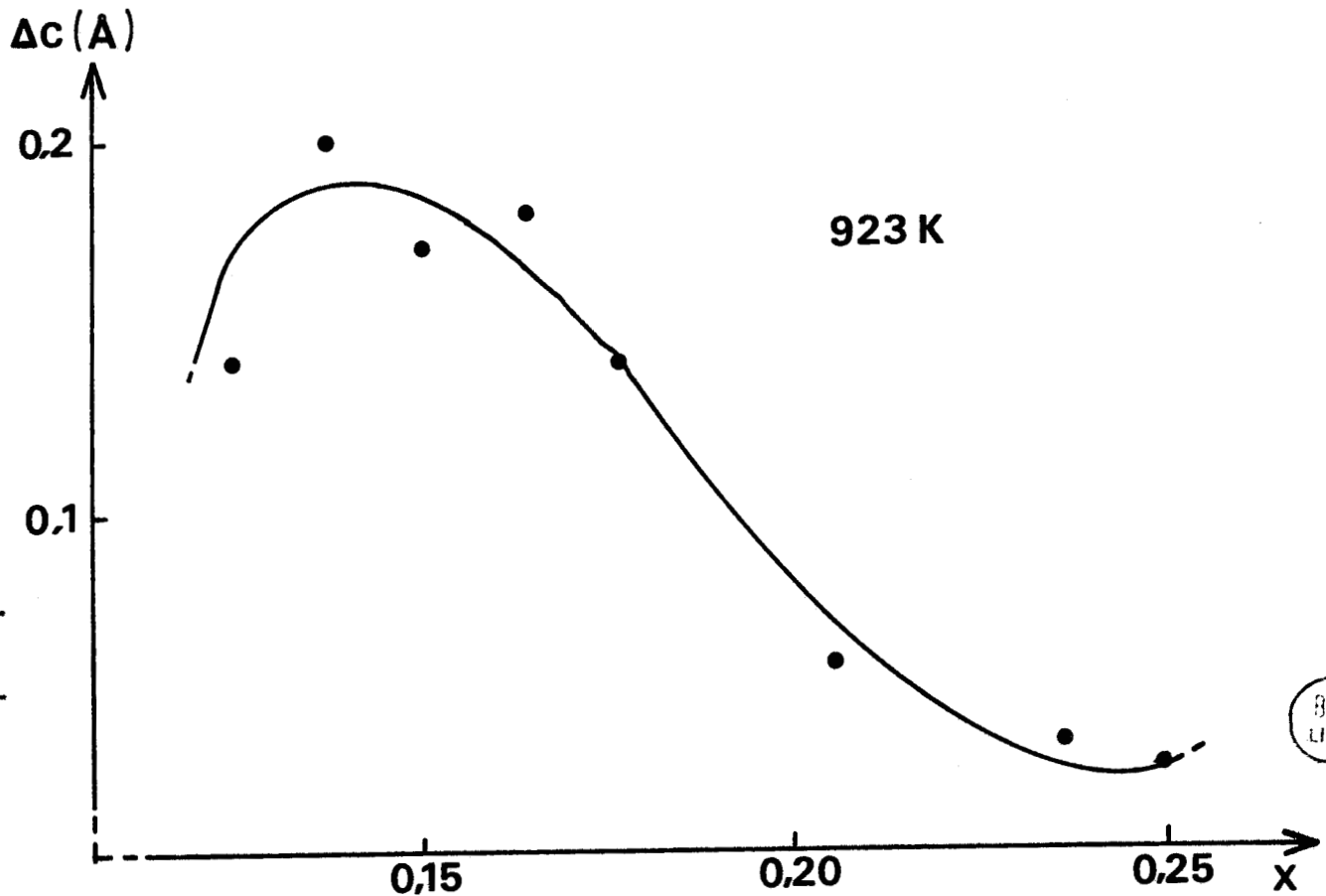


Figure III.11. Variation du paramètre c de la maille hexagonale en fonction de la composition.

BUS
LILLE

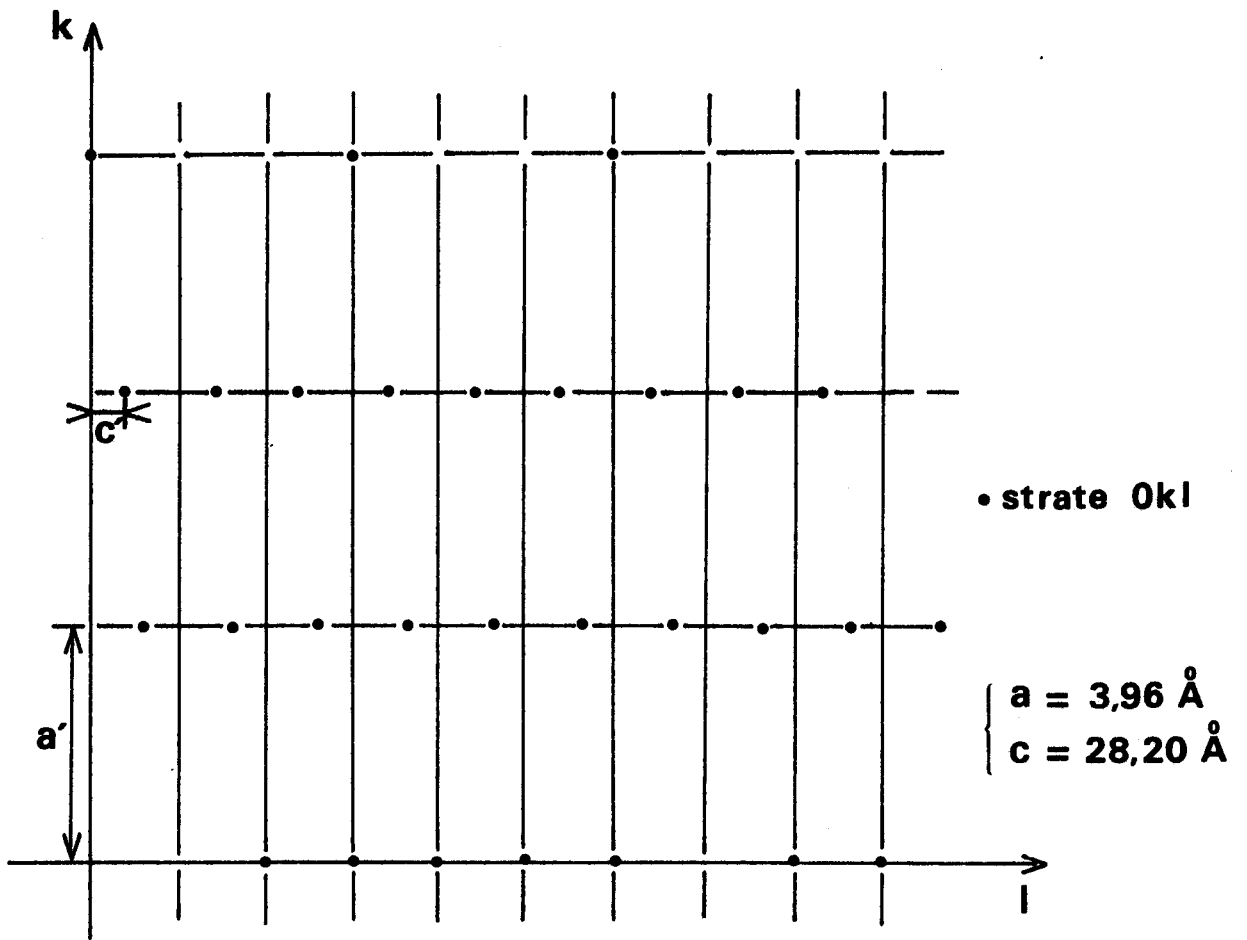


Figure III.12. Reconstruction du réseau réciproque de la maille hexagonale.

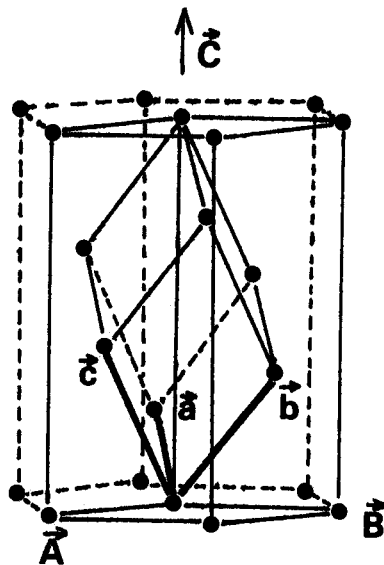


Figure III.13. Maille rhomboédrique et maille hexagonale.



ont été placés. L'affinement de cette position dans l'hypothèse d'un facteur B isotrope conduit à un facteur R_F de 0,055, B_{iso} prenant une valeur proche de $3,7 \text{ \AA}^2$ et la cote z de la position 6 (c) se fixant à 0,2942.

La comparaison entre facteurs de structure observés et calculés montre sur des réflexions de forte intensité des différences significatives en particulier $|F_{cal}| > F_{obs}$ traduisant vraisemblablement un phénomène d'extinction secondaire. La reprise de l'affinement précédent en tenant compte de cet effet à l'aide de la relation $F_{cor.} = F_{cal.} / (1 + S.I_{cal.})$ permet d'abaisser le R_F à 0,046 le facteur d'extinction secondaire S étant affiné à la valeur $0,16(1) \cdot 10^{-6}$.

La réalisation d'une nouvelle série différence effectuée à ce niveau met en évidence, outre une nouvelle position oxygénée de type 6 (c), des pics de densité électronique non négligeable en position 18 (h) : $x \approx 0,08$, $z \approx 0,23$ autour de la position 0, 0, z attribuée précédemment au bismuth. La présence de ces résidus tend à prouver que le bismuth n'occupe sans doute pas exactement un site 6 (c) comme l'avait laissé supposer l'examen de la fonction de Patterson mais un site 18 (h) : x, \bar{x}, z très proche du précédent ($\sim 0,15 \text{ \AA}$ après affinement). Dans cette hypothèse, en raison de la proximité des sites 18 (h) situés à la même côte z un seul site sur trois peut être occupé dans une même maille. Cet éclatement se traduit par un léger déplacement du bismuth par rapport à l'axe $\bar{3}$. L'introduction de ce site 18 (h) (en remplacement du site 6 (c)), dans l'affinement portant sur les positions métalliques uniquement, conduit à un facteur R_F de 0,086 dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope et à un indice R_F de 0,047 en introduisant des coefficients anisotropes. Une nouvelle synthèse de Fourier différence, effectuée après introduction des positions métalliques et de la première position oxygène, montre la présence d'une deuxième position oxygénée dans un site 6 (c) située à une côte z voisine de 0,1. L'affinement de celle-ci dans l'hypothèse d'un taux d'occupation égal à l'unité conduit à un facteur B_{iso} de l'ordre de 10 \AA^2 . Cette valeur très élevée peut traduire soit un taux d'occupation réel du site par les atomes d'oxygène inférieur à 1, soit effectivement une agitation thermique importante de ceux-ci reflétant alors la faiblesse de la liaison métal-oxygène pour les anions occupant ce site. Enfin le rejet de huit réflexions présentant une différence $|F_{obs} - F_{cal}|$ supérieure à trois fois l'écart type permet d'abaisser la valeur de R à 0,030.

L'ensemble des paramètres issus de cet affinement est rassemblé dans le tableau III.VI. Les distances interatomiques les plus significatives sont répertoriées dans le tableau III.VII.



Nature du site	Atomes	Taux occupation	x	y	z	$\beta_{11} = \beta_{22}$	β_{33}	β_{12}	$\beta_{12} = -\beta_{23}$
3(a)	Bi, Sr	1	0	0	0	0,0311(5)	0,0011(2)	0,0156	0
18(h)	Bi	1/3	0,0211(8)	0,0423	0,22383(3)	0,019(3)	0,00045(1)	0,007(3)	-0,00048(7)

Nature du site	Atomes	Taux occupation	x	y	z	β_{iso}
6(c)	0(1)	1	0	0	0,2968(7)	4,1(3)
6(c)	0(2)	1	0	0	0,098(1)	10(1)

TABLEAU III.VI

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique.

TABLEAU III.VII

Distance interatomiques : exprimées en Å

ne : atome en position non éclatée

a : atomes situés dans des feuillets différents

(Sr, Bi) - (Sr, Bi)	2,967
(Sr, Bi) - Bi _(ne)	3,846)
Bi _(ne) - Bi _(ne)	3,967
Bi _(ne) - Bi _(ne)	3,88 ^a
(Sr, Bi) - O(1)	2,511(7)
(Sr, Bi) - O(2)	2,76(3)
Bi _(ne) - O(1)	2,06(2)
Bi _(ne) - O(2)	2,24(2)
O(1) - O(1)	3,967
O(1) - O(1)	3,08(2)
O(1) - O(2)	2,87(1)
O(2) - O(2)	3,967



III.3.6. - Description de la structure

Les résultats de cette étude confirment ceux obtenus précédemment par CONFLANT et al. (15). Se trouvent en particulier confirmés:

- la ségrégation de l'ion alcalino-terreux sur le site 3(a) qui, compte-tenu de la composition, accueille également une partie des atomes de bismuth, - pour les anions, l'existence de deux types O(1) et O(2) occupant des sites 6(c), détectables par diffraction X. Même dans l'hypothèse de l'occupation totale de ces sites, il demeure 0,825 atomes d'oxygène par maille hexagonale qui n'ont pu être localisés. Une différence cependant avec l'étude citée : l'éclatement du site 6(c) en une position voisine 18(h) de multiplicité triple dans le plan perpendiculaire à l'axe $\bar{3}$. L'existence d'une distance de 0,25 Å entre 2 sites 18(h) situés à la même côte z interdit leur occupation simultanée par des atomes de bismuth. Le même phénomène a été observé récemment avec la solution solide isotype contenant du baryum (18).

Si l'on fait abstraction du phénomène d'éclatement du site occupé exclusivement par le bismuth, dont le retentissement sur les distances interatomiques est faible, la charpente de la structure est conservée: il s'agit d'un empilement de couches de cations B_i et (B_i, Sr) se succédant à intervalles pratiquement réguliers le long de l'axe c selon la séquence ... CAB ABC BCA... (Fig. III.15). Les couches mixtes (B_i, Sr) sont situées entre deux couches B_i et chaque ensemble de trois couches constitue un feuillet formé d'octaèdres liés par une arête dans le plan (001). L'espace compris entre ces octaèdres est constitué de tétraèdres de deux types. Les uns $(B_i, Sr)_3 B_i$ contiennent les anions O(1); ils sont au nombre de six autour d'une position mixte. Les autres tétraèdres $B_i_3 (B_i, Sr)$ contiennent les anions O(2) pratiquement dans le plan de la face constituée par les bismuth (à 0,33 Å); ils sont liés par une arête aux tétraèdres du premier type situés du même côté de la couche mixte.

L'espace compris entre deux feuillets successifs est constitué d'octaèdres $(B_i)_6$ et de tétraèdres $(B_i)_4$ les premiers étant liés aux octaèdres du feuillet par une face, les seconds formant avec les tétraèdres O(2) une bipyramide triangulaire.

Pour des raisons de stabilité et d'encombrement, seul cet espace est susceptible d'accueillir les anions non localisés O(3) et peut être une partie des atomes O(2) dans l'hypothèse où la valeur élevée des coefficients d'agitation thermique traduirait une occupation partielle du site.

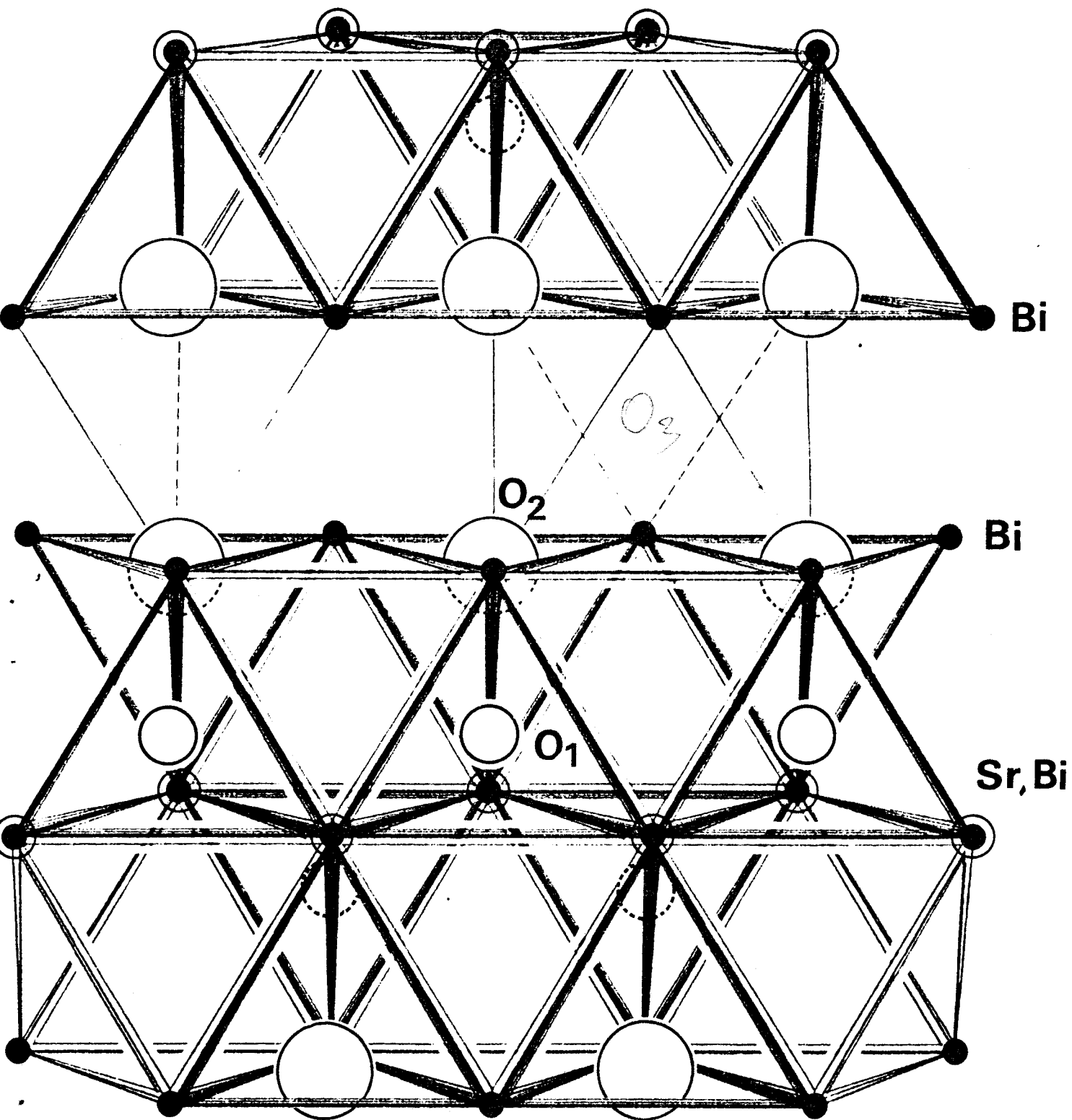


Figure III.15. Représentation tridimensionnelle de la structure de la solution solide β_2 .

Les positions les plus favorables pour les atomes O(3) sont les centres des octaèdres(Bi)₆ et éventuellement les tétraèdres(Bi)₄ à condition que le tétraèdre Bi₃(Bi, Sr) situé en vis à vis ne contienne pas d'anion O(2) (hypothèse de l'occupation partielle du site).

Dans le premier cas qui correspond à une position 3(b), l'anion sera peu lié aux cations qui l'entourent puisque la distance 3(b)- 6(c) (hypothèse du site non éclaté occupé par le bismuth) vaut 2,80 Å. Dans le second cas, la liaison serait un peu plus forte puisque la distance centre du tétraèdre -Bi_{n.e} vaut 2,43 Å.

L'environnement des anions du type O(1) est tétraédrique. On note la présence d'une distance Bi_{n.e} - O(1) particulièrement courte (2,06 Å) impliquant pour la liaison correspondante un caractère covalent fortement marqué. Sa présence est sans aucun doute responsable de la cohésion des feuillets. Notons toutefois que cette valeur est un peu plus élevée que celle observée pour x = 0,235 (dB_i - O(1) = 2,01 Å) (15). La distance (Bi, Sr) - O(1) est en bon accord avec la moyenne pondérée (2,514 Å) obtenue à partir des rayons ioniques de Bi³⁺, Sr²⁺ et O⁻ proposés par SHANNON (19). L'environnement des anions du type O(2) est également tétraédrique. La distance Bi_{n.e} - O(2) de 2,31 Å qui correspond aux liaisons échangées entre les atomes de bismuth de la périphérie du feuillet et les atomes d'oxygène situés pratiquement dans le même plan se rapproche de la valeur moyennée de 2,37 Å établie par ABRAHAMS et al. (20) pour une liaison de type ionique. La valeur de la distance (Bi, Sr) - O(2) de 2,76 Å est un peu plus courte que celle observée pour x = 0,235 (2,82 Å) mais confirme cependant l'existence d'une disponibilité éventuelle de ces anions pour le processus de conduction.

III.3.7. - Mise en évidence de l'anisotropie de conduction

Des considérations précédentes il apparaît nettement que dans la forme de basse température les anions O(3) constituent, compte tenu de la faiblesse d'occupation d'un site correspondant, les meilleurs porteurs potentiels. Dans cette hypothèse leur migration ne peut se faire qu'au sein de l'interfeuillet qui les accueille. Ceci devrait se traduire par l'existence d'une forte anisotropie de la conductivité.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des mesures de conductivité sur un échantillon monocristallin. La forme en plaquette des échantillons ne facilite toutefois pas une telle mesure ; le plan de cristallisation est en effet perpendiculaire à l'axe c de la maille hexagonale et la mesure la

plus facile à réaliser (\perp au plan de la plaquette) correspond malheureusement à la direction de plus faible conductivité.

Les premières mesures effectuées dans ces conditions (Fig.III.16) ont toutefois permis de vérifier que σ_{\perp} est en effet inférieur d'au moins un ordre de grandeur à la conductivité d'un échantillon de poudre fritté (σ_p). Le dépôt d'électrodes d'or, en forme de calottes, aux extrémités d'une plaquette monocristalline nous a permis d'accéder à la valeur de σ dans le plan de conduction ($\sigma_{//}$). La figure III.16 montre alors que $\sigma_{//}$ est environ 100 fois plus élevée que σ_{\perp} . Ceci constitue donc un élément important militant en faveur de l'hypothèse précédemment formulée.

Les courbes précédentes montrent en outre que le phénomène d'anisotropie se manifeste également avec la forme β_1 de haute température indiquant sans doute que le processus de conduction dans cette variété reste identique. L'augmentation de conductivité observée pourrait alors résulter d'une part de la modification des profils de potentiel accompagnant la variation des paramètres de la maille mais aussi du passage d'ions $O(2)$ dans le plan de conduction. Ceux-ci faiblement liés sont en effet situés à la frontière de l'interfeuillet. Thermiquement activés ils peuvent à la température de transition traverser la face $(Bi)_3$ de leur polyèdre de coordination, augmentant ainsi le nombre de porteurs disponibles.

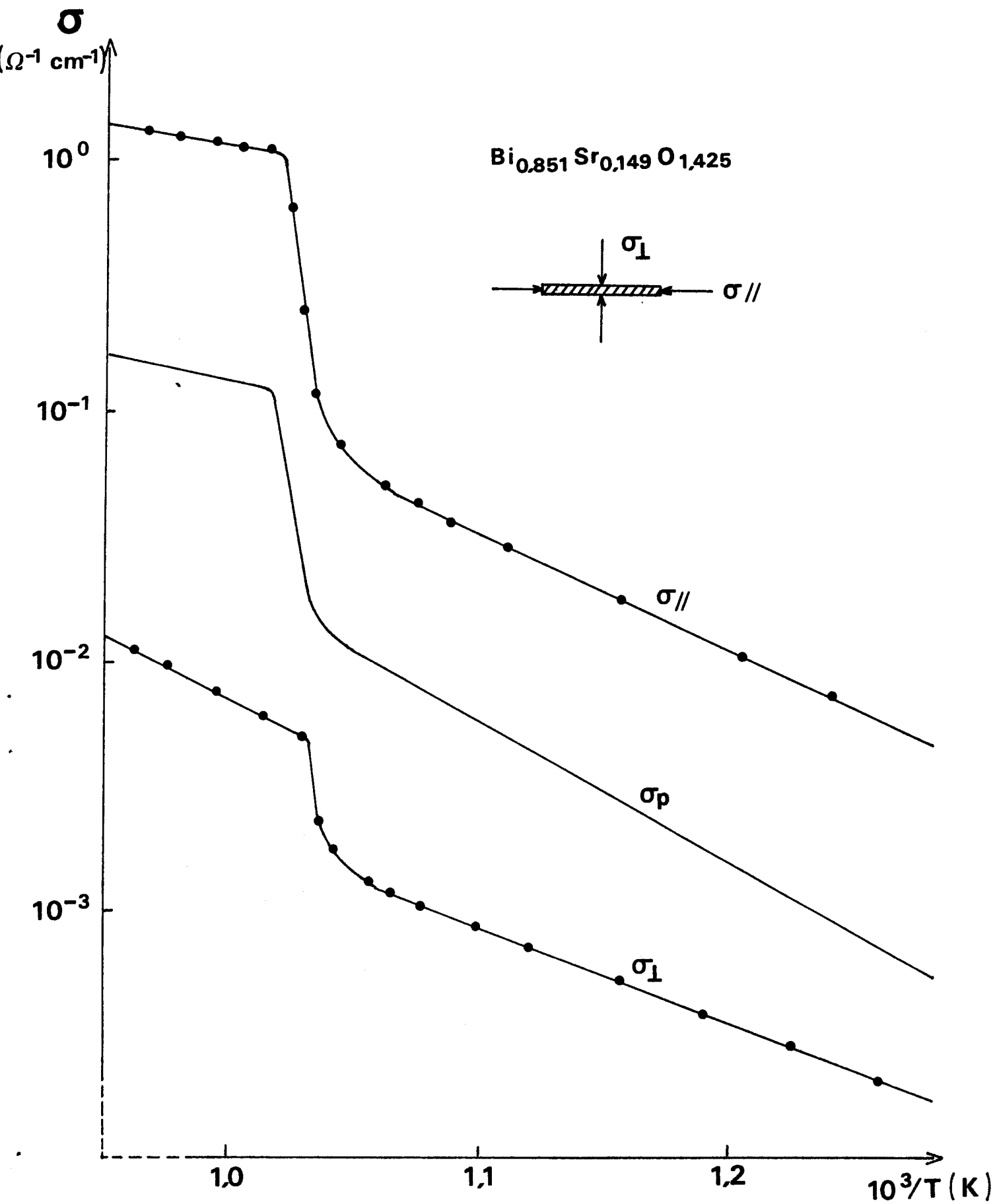


Figure III.16. Mise en évidence de l'anisotropie de conduction sur monocristal. Comparaison avec la conduction sur poudre.



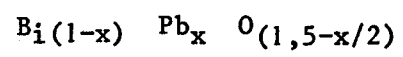
BIBLIOGRAPHIE

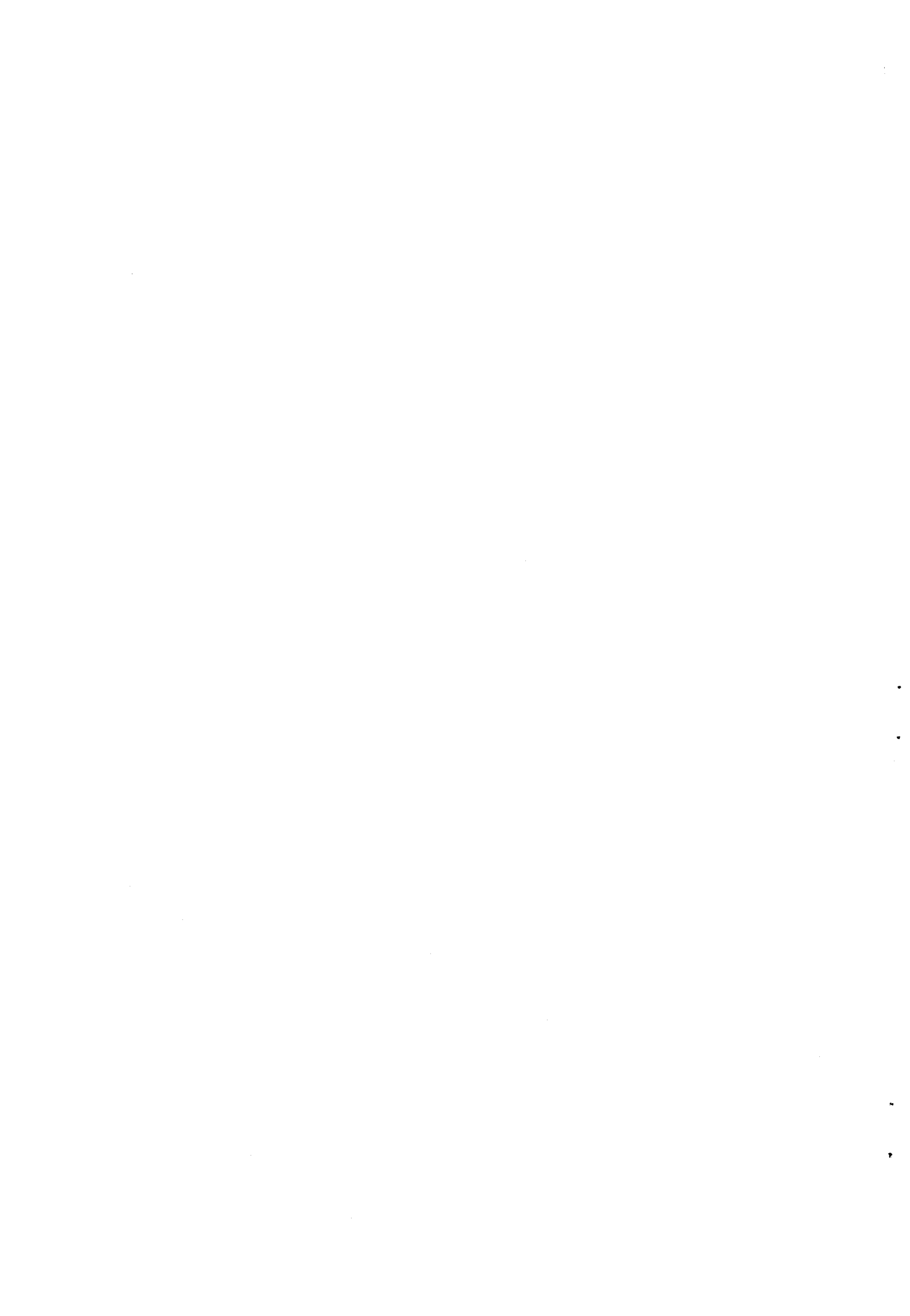
- 1 - J.E. BAUERLE
J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657, (1969)
- 2 - E. SCHOULER, M. KLEITZ, C. DEPORTES
J. Chem. Phys., 70, 923, (1973)
- 3 - K.S. COLE et R.M. COLE
J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)
- 4 - J.M. REAV, J. CLAVERIE, G. CAMPET, C. DEPORTES, D. RAVAINÉ, J.L. SOUQUET
et A. HAMMOU
C.R. Acad. Sc. Paris, C 280, 325, (1975)
- 5 - A.K. JONSCHER
Nature, 253, 717, (1975)
- 6 - D. RAVAINÉ
Thèse Grenoble, (1976)
- 7 - G. MAGNIEZ
Thèse Bordeaux I, (1976)
- 8 - H.A. HARWIG et A.G. GERARDS
J. Solid. State Chem., 26, 265, (1978)
- 9 - P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS
J. Solid. State Chem., 18, 133, (1976)
- 10 - R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS
Rev. Chim. Min., 15, 153, (1978)
- 11 - P. CONFLANT et G. POUILLARD
Résultats non publiés
- 12 - T. TAKAMASHI, M. IWAHARA et Y. NAGAI
J. Appl. Electrochem., 2, 97, (1972)
- 13 - A.I. IOFFE, D.S. RUTMAN et S.V. KARPACHOV
Electrochem. Acta, 23, 141, (1978)
- 14 - P. CONFLANT
Communication privée
- 15 - P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS
J. Solid. State Chem., 35, 192, (1980)

- 16 - D.T. CROMER et J.B. WABER
Acta Crystallogr., 18, 104, (1965)
- 17 - M. TOKONAMI
Acta Crystallogr., 19, 486, (1965)
- 18 - P. CONFLANT, P. DEMONCHY, J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. POUILLARD
Acta Crystallogr. (soumise à publication)
- 19 - R.D. SHANNON
Acta Crystallogr., A 32, 751 (1976)
- 20 - S.C. ABRAHAMS, P.B. JAMIESON et J.L. BERNSTEIN
J. Chem. Phys., 47, 4034, (1967)

CHAPITRE IV

Propriétés électriques et structurales
de la solution solide β





IV.1 - MESURES ELECTRIQUES

IV.1.1. - Introduction

LUCAT et al (1) ont mis en évidence, au cours de l'étude des solutions solides du système $\text{BiF}_3 - \text{PbF}_2$, l'importance de la polarisabilité des cations Bi^{3+} et Pb^{2+} sur la conductivité anionique des fluorures non stoechiométriques $\text{Bi}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{F}_{(2+x)}$. La présence d'ions métalliques possédant un nuage électronique susceptible de se déformer lors du passage de l'ion mobile d'un site à l'autre entraîne généralement un abaissement de la barrière d'énergie libre ΔG nécessaire à la transition et se traduit par une augmentation importante de la mobilité ionique.

Par analogie avec ces résultats, il a semblé intéressant d'analyser le comportement des phases non stoechiométriques du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ mises en évidence antérieurement au laboratoire (2) et susceptibles de présenter une conductivité anionique intéressante compte tenu de leur caractère déficitaire en ions O^{2-} .

Parmi celles-ci la phase dénommée β a particulièrement retenu notre attention, outre son domaine d'existence assez large en composition, elle présente l'avantage de se former en-dessous de 600°C , ce qui peut susciter un réel intérêt en matière de conductivité ionique. Cependant la solution solide β ne peut être préservée à basse température mais possède une variété métastable β_2 .

Pour la composition particulière $x = 0,384$ un recuit effectué entre 450 et 580°C provoque la formation d'un composé défini auquel a été attribué par le biais de l'analyse radiocristallographique la formule $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (Fig.IV.1).

IV.1.2. - Mesures de conductivité d'échantillons de composition

$$x = 0,384$$

Compte tenu de la possibilité de stabiliser à basse température pour la composition $4 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ PbO}$ deux phases de structure apparemment très différentes il nous a semblé intéressant d'analyser leur comportement électrique.

Les échantillons destinés aux mesures de conductivité sont comprimés sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre (pression de l'ordre de 1 T.cm^{-2}) puis frittés dans le domaine d'existence de β à 630°C (température permettant d'approcher la ligne du solidus). La compacité atteinte dans ces conditions est



voisine de 90 %. Après refroidissement ils présentent la structure β_2 , forme métastable de β . Le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ est obtenu en effectuant un recuit vers 550°C .

a) Etude du comportement de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

L'échantillon, sur lequel a été déposé des électrodes d'or, est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'au voisinage du solidus. La figure IV.2 montre l'allure des diagrammes d'impédance complexe caractéristiques de l'électrolyte solide.

La figure IV.3 représente la courbe de variation du logarithme décimal de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue enregistrée lors d'un cycle de chauffage-refroidissement : Elle met en évidence à 595°C l'existence d'un important accroissement de conductivité de l'ordre de trois décades associé à la transformation $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow$ solution solide β . Avant la transition l'énergie d'activation vaut $0,94 \text{ eV}$, elle s'établit à $0,88 \text{ eV}$ dans le domaine β . Au refroidissement, un phénomène d'hystérisis se manifeste et la transition inverse s'effectue une trentaine de degrés en dessous de la température enregistrée au cours du chauffage. La conductivité se maintient dès lors à des valeurs sensiblement plus élevées que celles enregistrées lors de la montée en température, mais ceci n'est pas surprenant puisque la structure cristalline de la phase stabilisée est différente : il s'agit cette fois de la solution solide β_2 . L'énergie d'activation vaut alors $1,58 \text{ eV}$.

b) Etude du comportement de β_2

La seconde série de mesures a été réalisée sur un échantillon fritté à 630°C et non recuit. Il possède donc initialement la structure β_2 . La courbe $\log \sigma = f(1/T)$ (Fig. IV.4) montre un accroissement linéaire de conductivité caractérisé par une énergie d'activation de $1,58 \text{ eV}$ analogue à celle rencontrée lors de l'exploration précédente pour la forme β_2 obtenue au refroidissement. Au voisinage de 450°C , la conductivité diminue et rejoint celle déterminée pour le composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. La suite de l'évolution devient alors analogue : accroissement brutal de conductivité lors de la transition $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17} \rightarrow \beta$, puis décroissance rapide après mise en évidence d'un phénomène d'hystérisis au cours du refroidissement, lors de la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$. Il faut noter que, si la décroissance linéaire dans β_2 correspond à une énergie d'activation de $1,50 \text{ eV}$ très voisine

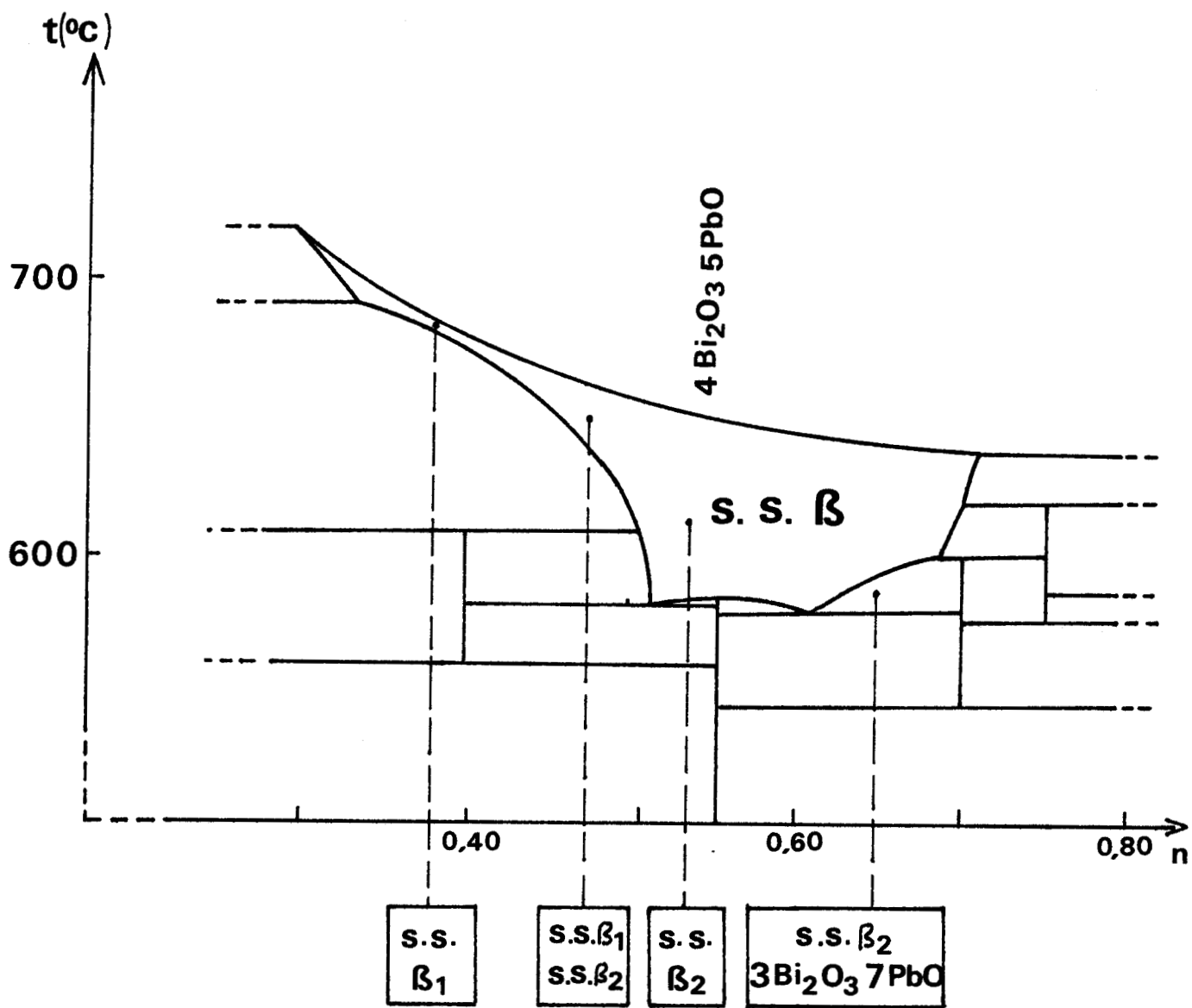


Figure IV.1 Diagramme des phases solides du système Bi_2O_3 - PbO 0,30 n 0,80.



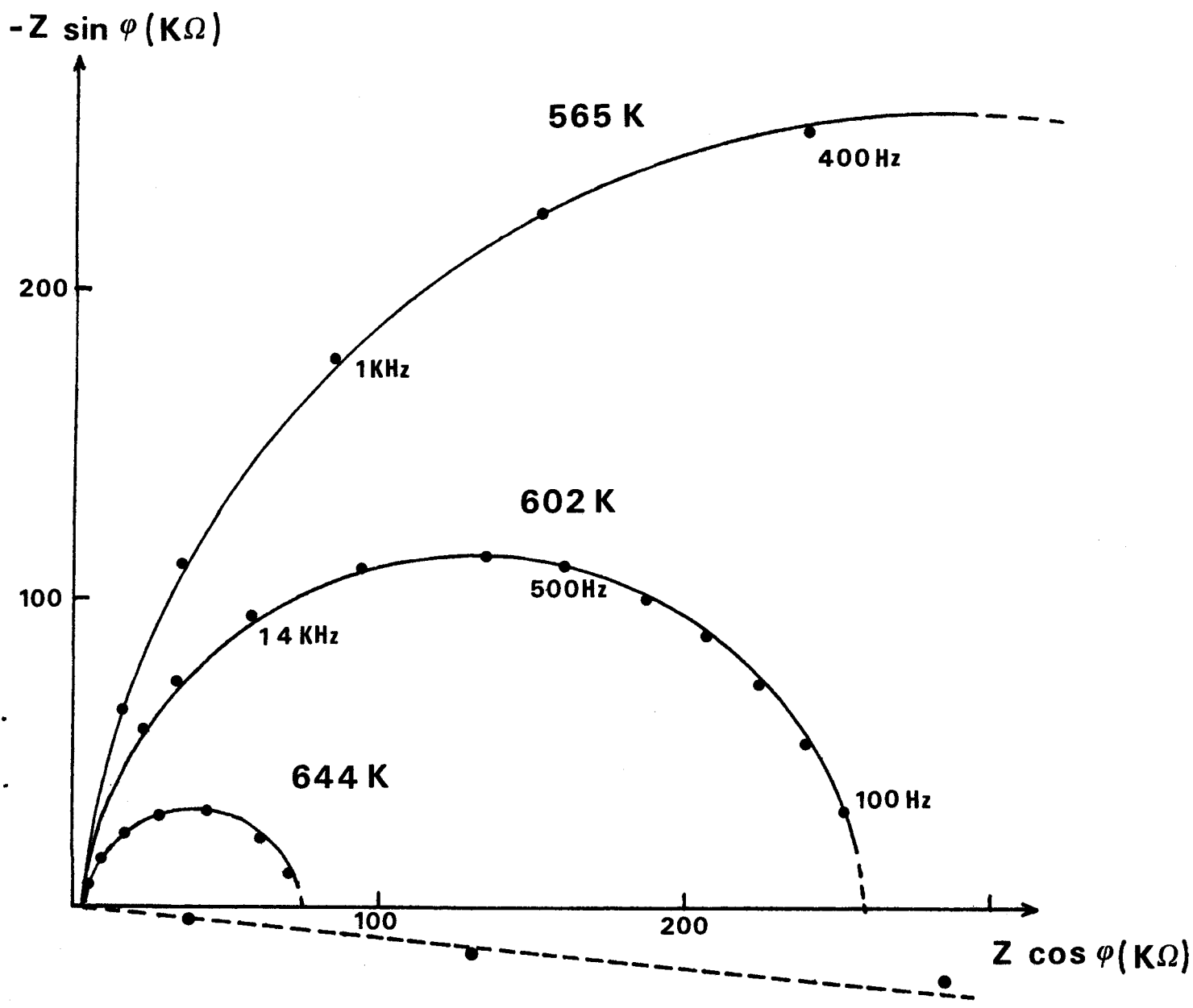


Figure IV.2. Diagramme d'impédance complexe du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

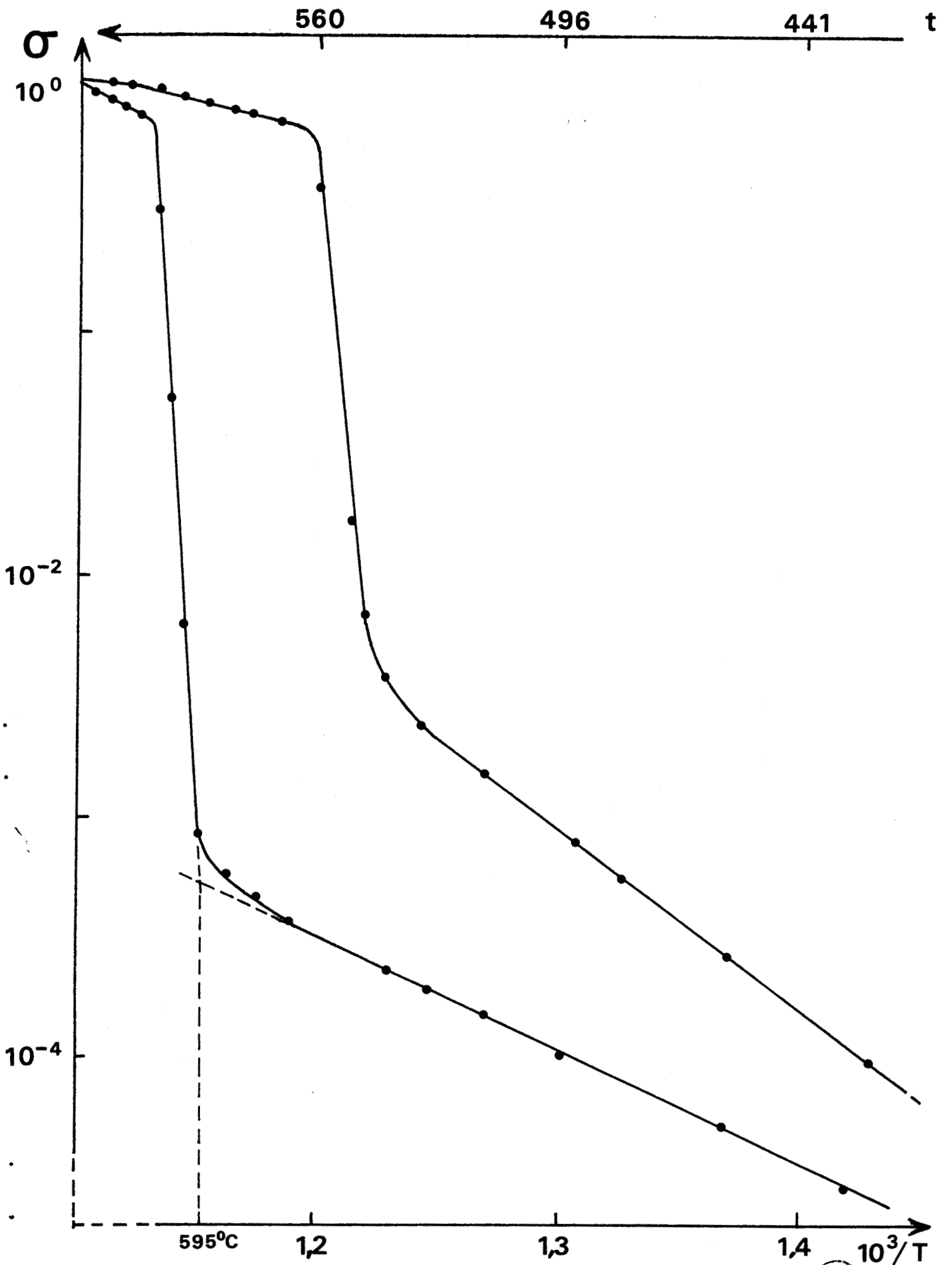
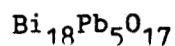


Figure IV.3. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour la composition définie



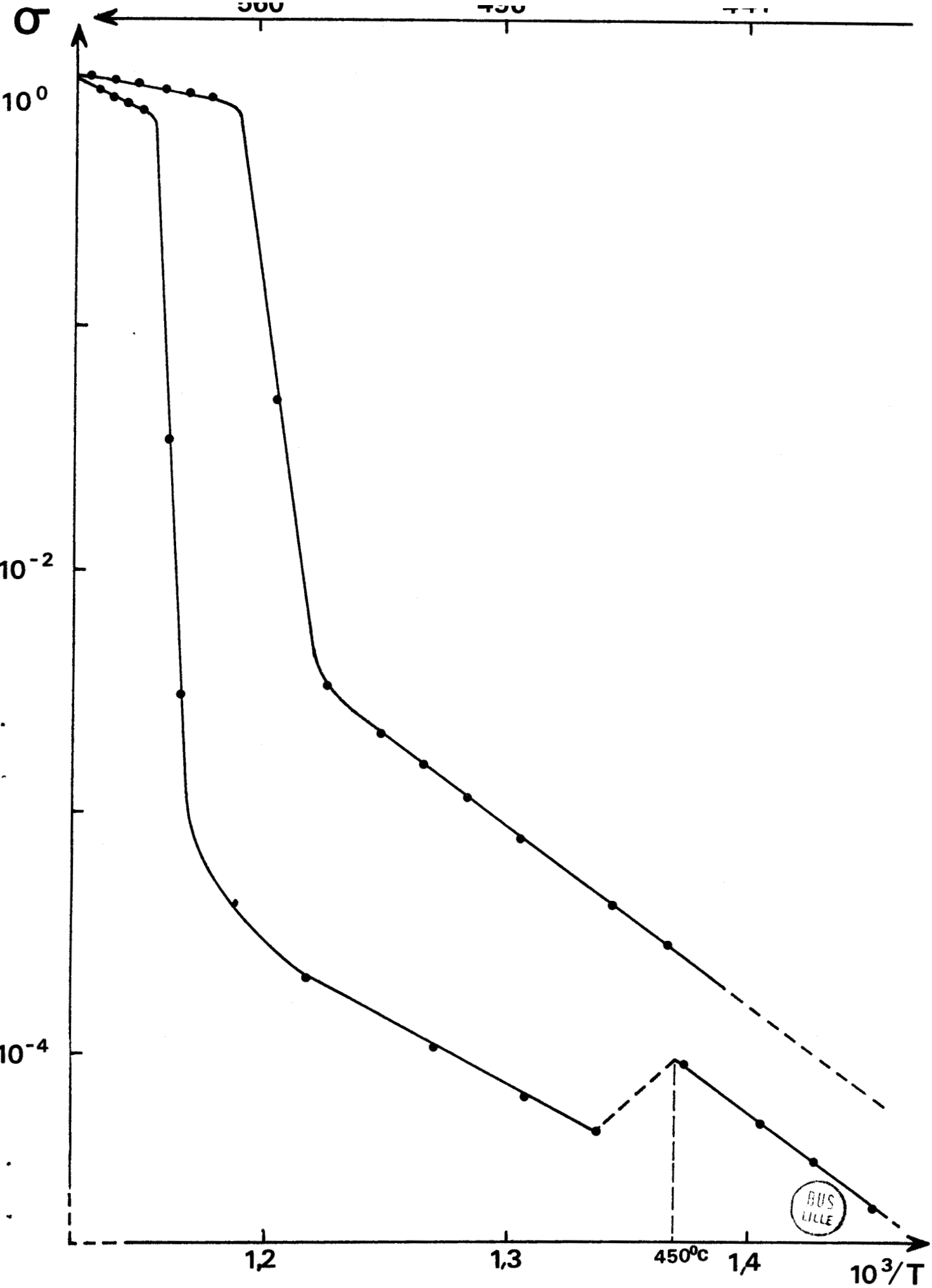


Figure IV.4. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour la solution solide ₂ à la composition $x=0,384$.

de celle mesurée au chauffage, la valeur absolue des conductivités demeure un peu supérieure. Ce dernier phénomène pourrait être lié à une amélioration du frittage obtenue lors du maintien, sous l'influence du champ électrique, à 630° C.

c) Discussion

La conductivité du composé $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ n'est pas très différente de celle de la solution solide métastable β_2 ; il est vraisemblable que, malgré les différences de structures suggérées par la comparaison des spectres de poudre, les anions disposent néanmoins, dans $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, d'un sous réseau lacunaire du même type que celui de β_2 , la transition d'une structure à l'autre mettant sans doute en jeu de manière prépondérante des déplacements cationiques.

IV.1.3. - Mesures de conductivité de la solution solide β en fonction de la composition

Trois échantillons de composition $x = 0,384$, $x = 0,428$ et $x = 0,481$ frittés dans le domaine d'existence de β , mais n'ayant subi aucun recuit, ont été analysés par la méthode des impédances complexes. L'évolution de la conductivité de ces échantillons en fonction de la température est représentée à la Figure IV.5.

La transformation $\beta_2 \rightarrow$ composé défini, enregistrée vers 450° C pour l'échantillon de composition $x = 0,384$, n'apparaît pas pour les produits plus riches en oxyde de plomb, dans le domaine de température exploré. Celle-ci semble s'effectuer pour des questions de stabilité relative à des températures plus basses. Le saut de conductivité enregistré au cours de la transformation conduisant à la solution solide β diminue lorsqu'on passe de la composition $x = 0,384$ à $x = 0,481$. Pour cette dernière composition il se manifeste un accident de comportement juste avant la transition : l'examen du diagramme des phases solides permet de l'affecter au passage de l'échantillon dans le domaine biphasé solution solide β + composé défini ($\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$).

Dans le domaine β , la valeur de la conductivité obtenue semble peu affectée par la composition de l'échantillon. Par contre en ce qui concerne l'énergie d'activation, celle-ci passe par un minimum pour la composition $x = 0,428$ située au centre du domaine d'existence de la solution solide métastable β_2 (Tableau IV.I).

TABLEAU IV.I

X	$\Delta E\beta$ (eV)	$\Delta E\beta_2$ (eV)
0,384	0,88	1,50
0,428	0,78	1,45
0,481	1,09	1,44

Le refroidissement des produits depuis le domaine β permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation de la solution solide β_2 , répertoriée suivant la composition dans le tableau IV.I.

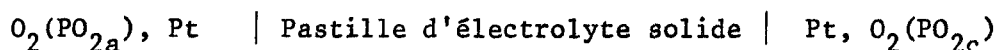
La comparaison $\Delta E\beta - \Delta E\beta_2$ montre que l'énergie d'activation de la forme haute température est notablement plus faible que celle de la forme métastable.

La valeur de la conductivité manifestée par la variété β à partir de 600°C (de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est très intéressante pour un conducteur par ion oxyde, mais seule une mesure de nombre de transport est susceptible de confirmer que cette conduction est bien principalement d'origine ionique.

IV.2 - MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE

Les mesures de nombre de transport de la solution solide β ont été réalisées par M.J. VERKERK du département of Inorganic Materials Science de Twente University of Technology.

Compte tenu de la nature des ions mobiles (O^{2-}) le nombre de transport ionique peut être déterminé en mesurant la force électromotrice d'une pile de concentration à oxygène du type :



Dans le cas où la conduction de l'échantillon est de nature purement ionique la f.e.m. de la pile E_0 est donnée par application de la loi de Nernst.

$$E_0 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\text{PO}_{2c}}{\text{PO}_{2a}} \quad (\text{a})$$

où PO_{2c} et PO_{2a} représentent les pressions partielles d'oxygène des compartiments cathodiques et anodiques de la pile.

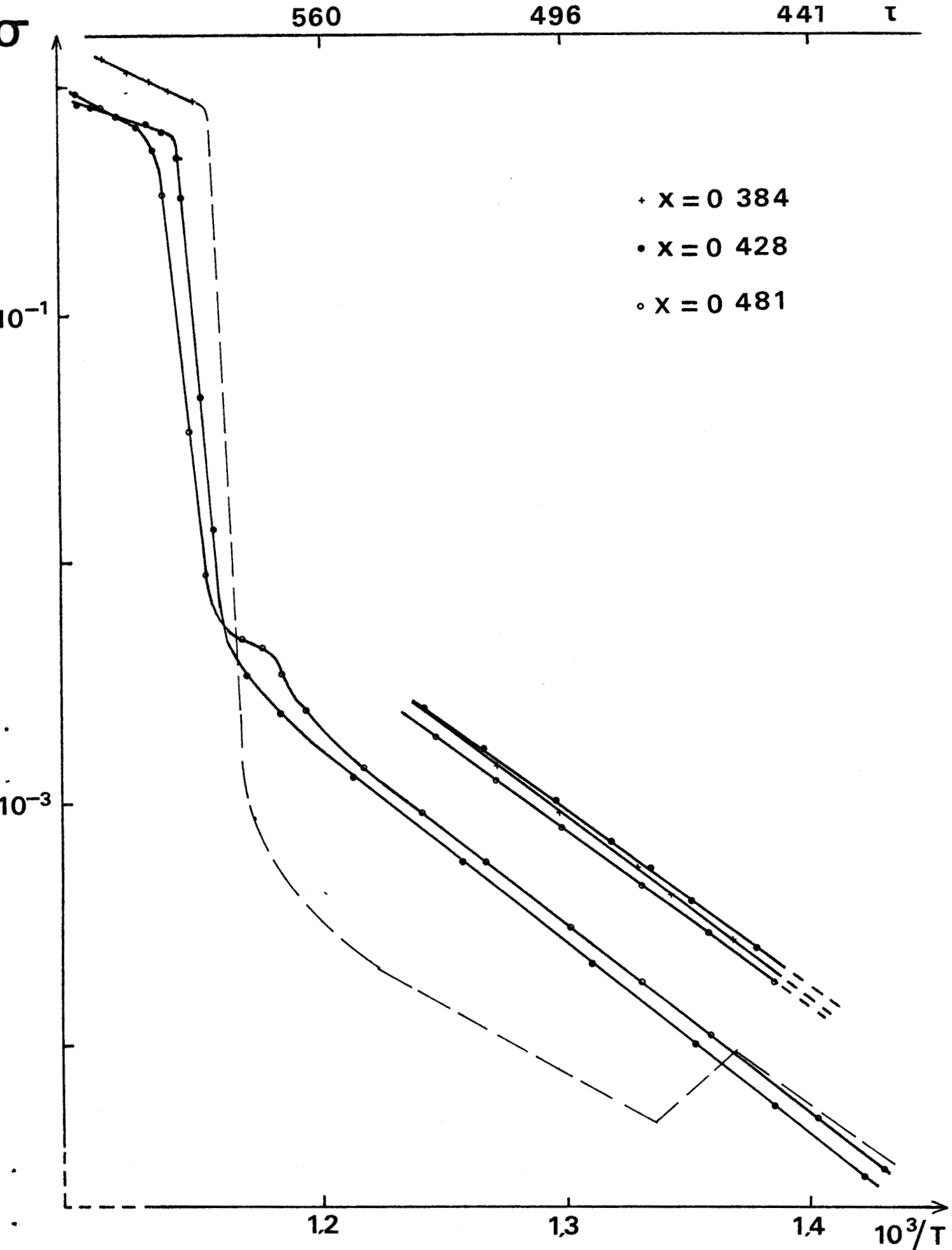


Figure IV.5. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour trois échantillons de composition $x=0,384$; $x=0,428$; $x=0,481$.



Lorsque l'électrolyte solide possède une conduction mixte, la f.e.m. mesurée E est plus faible (la pile est en auto décharge par conduction électronique).

Le rapport t_i , entre la conductivité ionique et la conductivité totale qui représente le nombre de transport ionique t_i , peut être déterminé par le rapport entre la fem E et la valeur théorique E_0 (à la condition que la réaction d'électrode soit réversible).

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{E}{E_0} \quad (b)$$

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons pastillés de composition $x = 0,384$ frittés dans le domaine d'existence de β et recuits à 550°C . Ils possèdent donc à l'origine la structure du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Afin d'éviter tout risque de réduction des produits les pressions partielles d'oxygène ont été fixées à $\text{PO}_{2a} = 0,21 \text{ atm}$ et $\text{PO}_{2c} = 1 \text{ atm}$. La zone de température exploitée est comprise entre 500 et 620°C . Les résultats expérimentaux rassemblés dans le Tableau IV.II conduisent à la figure IV.6, qui représente l'évolution du nombre de transport en fonction de la température : dans la gamme de température comprise entre 500 et 590°C qui correspond au domaine d'existence du composé défini le nombre de transport est très inférieur à l'unité (à 540°C $t_{\text{ion}} \approx 0,7$). Cela signifie qu'à la conductivité ionique vient s'ajouter une contribution électronique qui est loin d'être négligeable.

En ce qui concerne la forme de haute température β , le nombre de transport ionique t_i vaut $1,00 \pm 0,05$. Un phénomène d'hystérésis, qui confirme celui déjà observé pour les mesures de conductivité, se manifeste au cours du refroidissement. Les éventuelles contributions électroniques à la conductivité de la phase β sont inférieure à 5% (seuil de détection pour une pile de concentration). Les effets thermogalvaniques et d'asymétrie des électrodes ont une incidence inférieure à 1 mV.

La conductivité de la variété β en fait un excellent électrolyte solide. Le Tableau IV.III qui rassemble les valeurs de conductivité de divers oxydes mixtes à 600°C montre qu'il s'agit de la valeur la plus élevée à cette température.

TABLEAU IV.II

t(°C)	E _{exp} (mV)	E _{th} (mV)	t _{ion}
541	19,4	27,4	0,71
566	22,8	28,3	0,81
548	20,3	27,7	0,73
569	22,4	28,4	0,79
595	30,1	29,3	1,03
601	30,5	29,5	1,03
611	31,8	29,8	1,06
603	30,9	29,5	1,05
589	29,9	29,1	1,03
584	29,7	28,9	1,03
568	29,8	28,4	1,05
556	29,8	28,0	1,07
538	23,0	27,3	0,84
518	17,4	26,7	0,65
510	14,5	26,4	0,55

Evolution de la f.e.m. de la pile de concentration
d'oxygène en fonction de la température



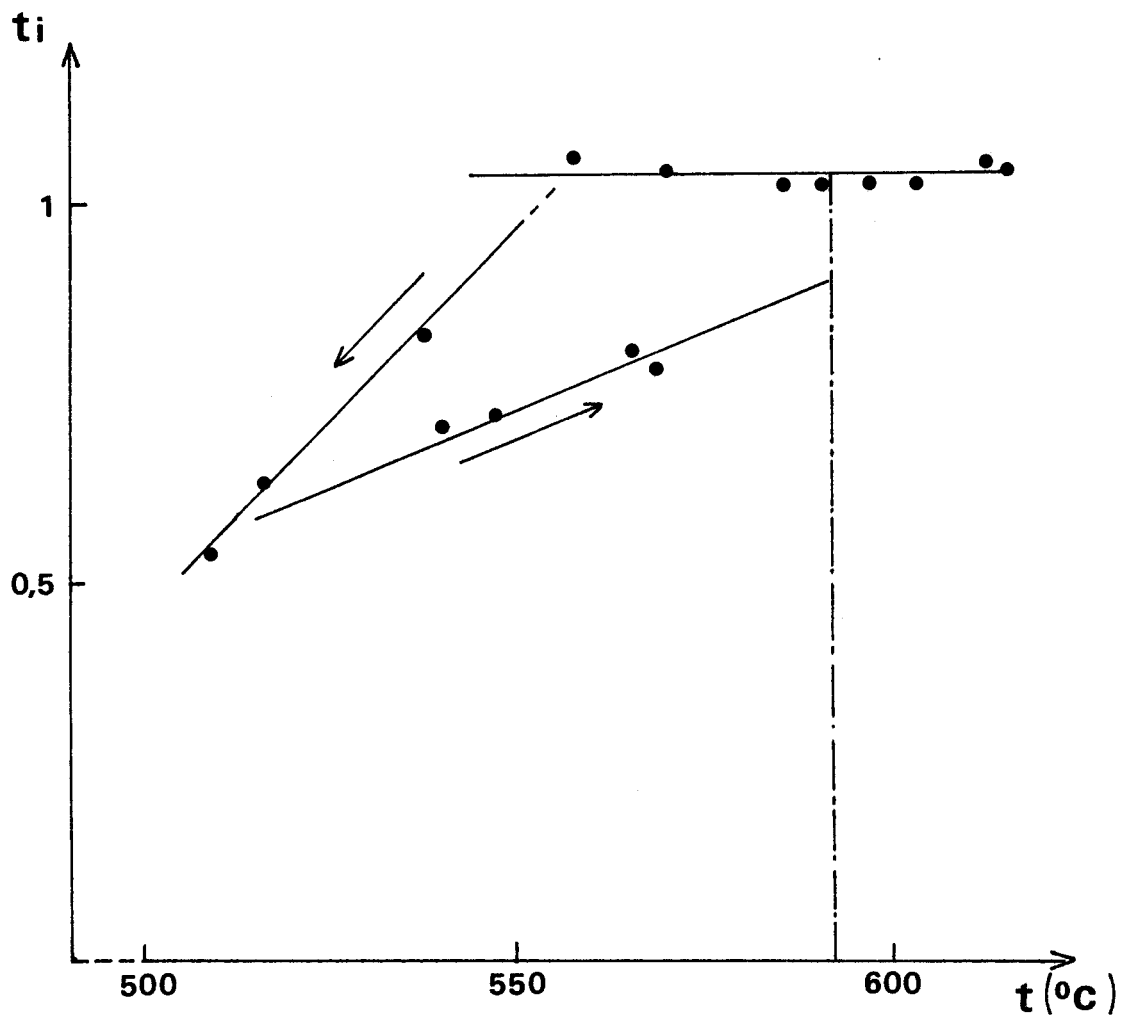


Figure IV.6. Evolution du nombre de transport ionique en fonction de la température.

TABLEAU IV.III

Composition	$\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,445} (\text{PbO})_{0,555}$	1
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80} (\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,20}$	210^{-1}
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$	710^{-2}
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,90} (\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	$4,510^{-2}$
$(\text{ThC}_2)_{0,99} (\text{YO}_5)_{0,01}$	10^{-3}

Ce phénomène est, sans aucun doute lié à une structure possédant un sous-réseau anionique particulièrement désordonné, établi autour d'une charpente métallique constituée de deux types de cations fortement polarisables, qui facilite la migration des anions.

IV.3 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE β_2

IV.3.1. - Introduction

La variété β qui cristallise dans le système cubique centré ne pouvant être préservée à basse température, seule la variété métastable β_2 peut permettre une approche structurale indirecte de celle-ci.

Quelques résultats structuraux avaient été obtenus antérieurement au laboratoire sur la solution solide β_2 (2) mais la mauvaise qualité des cristaux obtenus n'avait alors permis qu'une ébauche de détermination.

Le double intérêt de cette phase, tant dans le domaine des électrolytes solides que dans celui des matériaux de cathode pour piles à anode de lithium (Chapitre V), nous a incité à tenter d'affiner la méthode de préparation d'échantillons monocristallins.

Les résultats satisfaisants obtenus nous ont permis de poursuivre les investigations initiales.

IV.3.2. - Préparation des monocristaux

De nombreux essais portant sur des échantillons de compositions variées

(0,384 < x < 0,481) réalisés dans des conditions opératoires différentes (température maximum atteinte au cours de la chauffe, vitesse de refroidissement) ont été nécessaires pour aboutir à la sélection d'un monocristal de qualité satisfaisante pour une étude structurale.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'une préparation de composition $x = 0,428$ portée à 700°C , refroidie lentement ($2^{\circ}/\text{h}$) jusque 600°C , puis sortie à l'air. Les échantillons se présentent sous la forme de petites lamelles très fines, associées en feuillets et d'un clivage difficile à obtenir. La sélection du monocristal retenu pour l'étude a été faite sur l'aspect des taches de diffraction obtenues sur un cliché de Weissenberg. (Plusieurs études n'ont pu être menées à terme en raison de la mauvaise qualité des réflexions enregistrées).

IV .3.3. - Etude photographique

Réalisée sur un goniomètre de Weissenberg, elle a permis de confirmer les premiers résultats : la maille est de symétrie quadratique avec pour paramètres : $a = 4,02 \text{ \AA}$; $c = 5,06 \text{ \AA}$ pour la composition $x = 0,428$.

La reconstruction du réseau réciproque à partir des strates $0k1$, $1k1$ et $2k1$ vérifie la condition d'extinction systématique sur les réflexions du type $hk0$ ($h + k = 2n + 1$) (Fig. IV.7). La présence de miroirs orientés suivant des directions respectivement parallèles et perpendiculaires à Oz est également confirmée sur les clichés de Weissenberg.

Le groupe d'espace $P4/nmm$ est donc déterminé de manière univoque. La similitude des clichés de diffraction de poudre de cette solution solide et de la variété rouge quadratique de PbO (appartenant au même groupe d'espace) pouvait d'ailleurs le laisser prévoir.

Cette affirmation doit être cependant tempérée par le fait que l'oxygène, compte tenu de son numéro atomique par rapport à celui des atomes métalliques ne contribue que faiblement à l'intensité des réflexions. Il faut donc envisager l'hypothèse que seul le sous-réseau métallique puisse vérifier ces conditions.

L'examen d'un cliché de cristal tournant orienté suivant \vec{a} direct met en évidence l'existence de strates de plus faible intensité encadrant les strates fondamentales. L'étude systématique de celles-ci par la méthode de Weissenberg permet de déterminer une maille multiple ayant pour paramètre

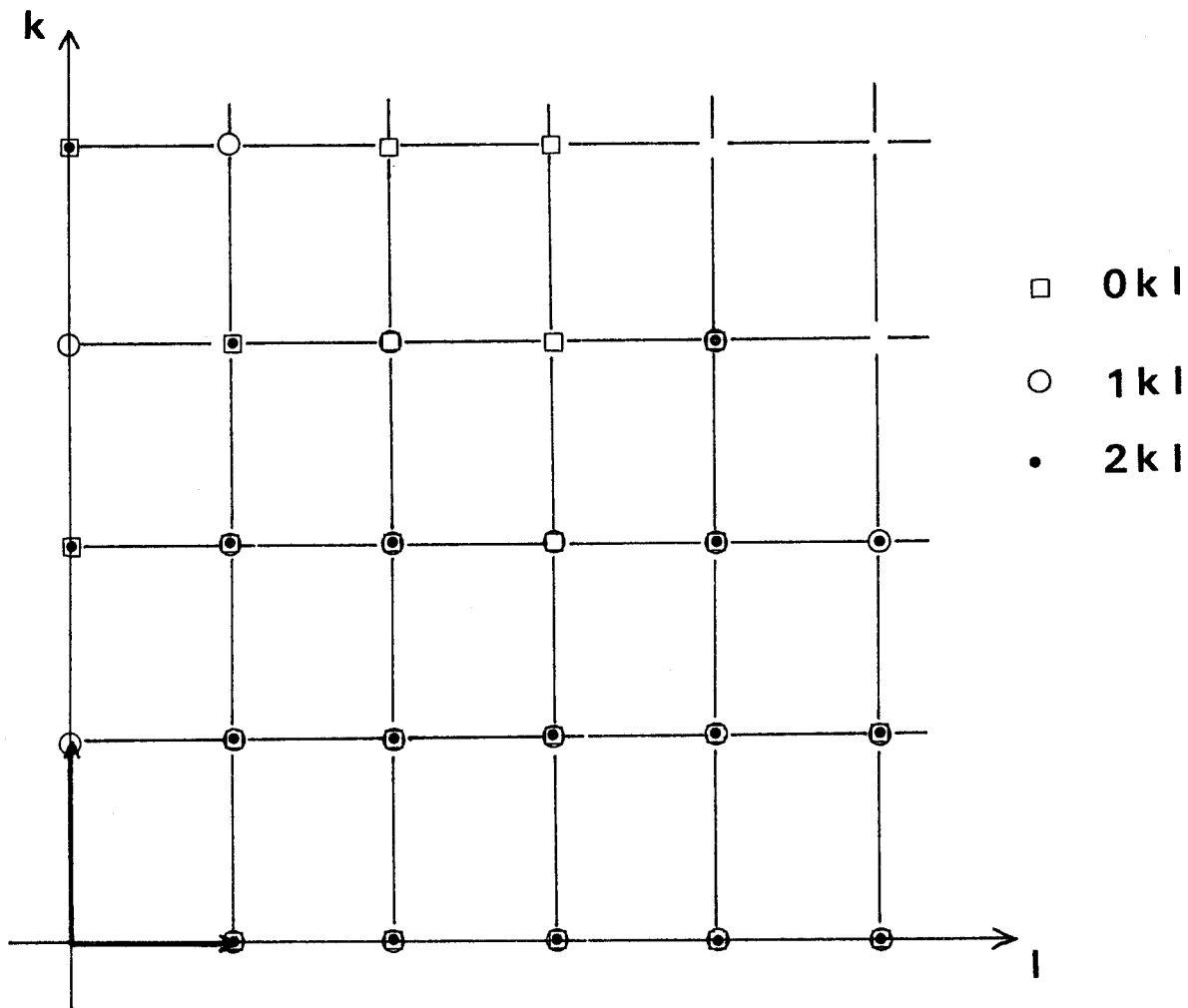


Figure IV.7 Reconstruction du réseau réciproque de la maille moyenne.

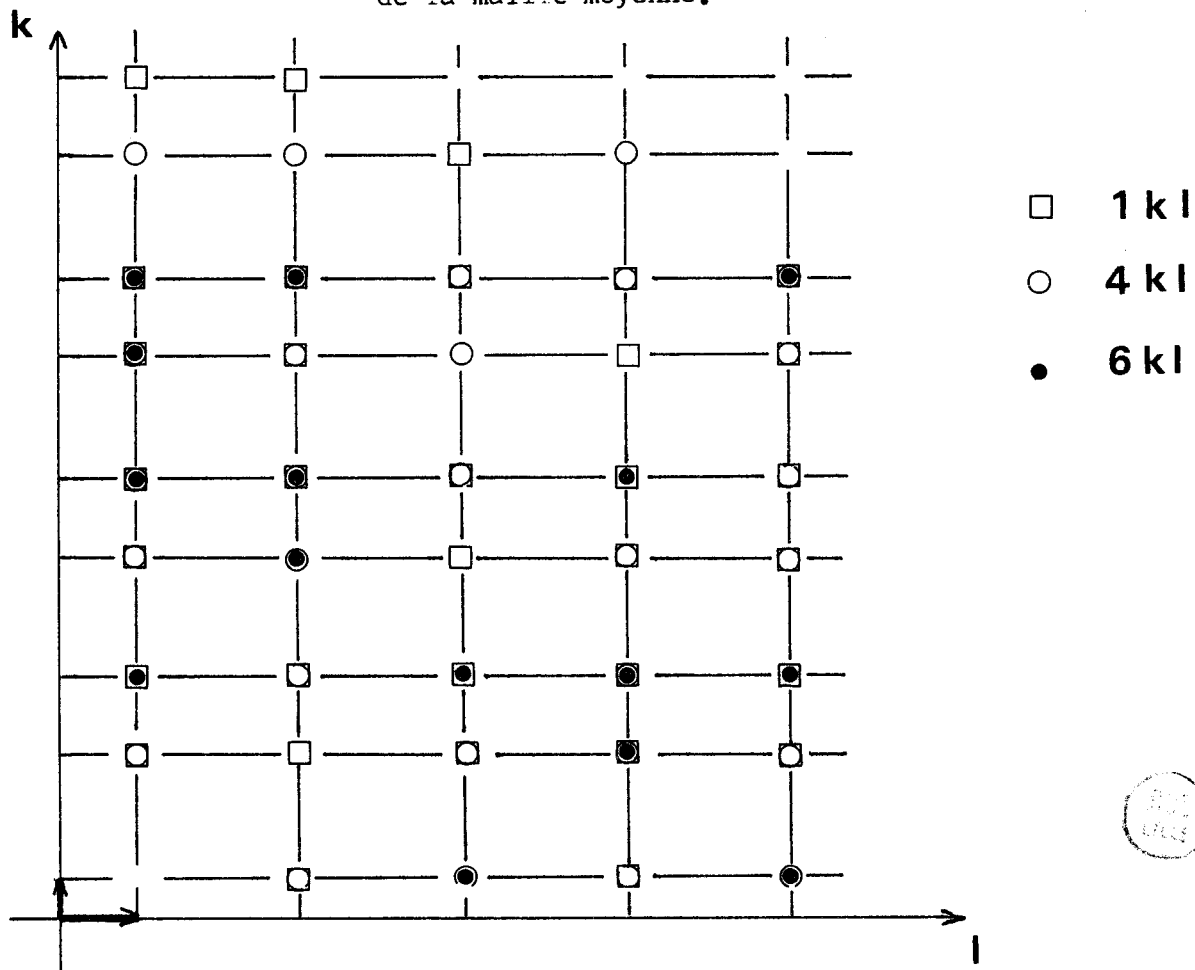


Figure IV.8 Reconstruction du réseau réciproque de la maille réelle.



$a' = b' = 5a$ et $c' = 2c$; la condition d'existence de ces strates de surstructure est la même suivant h et k et correspond à $h = 1, 4, 6, 9, 11...$ Par contre suivant l n'existe que les strates impaires. La reconstruction du réseau réciproque des strates $1kl$, $4kl$ et $6kl$ met en évidence cette nouvelle maille $a' c'$ (Fig. IV.8).

Ce résultat nous amène à conclure que la maille quadratique mise en évidence ne constitue sans doute qu'une maille moyenne. La maille véritable posséderait donc un volume 50 fois plus important.

Celle-ci pourrait à priori s'expliquer par :

- un ordre à grande distance entre les deux types d'ions métalliques. Cette hypothèse semble néanmoins difficile à admettre car les ions Bi^{3+} et Pb^{2+} possédant le même nombre d'électrons ont sensiblement la même contribution aux facteurs de structure.

- un ordre parmi les anions (peu probable compte tenu de leur faible pouvoir diffractant)

- un déplacement de certains ions métalliques hors de leur site habituel d'accueil.

IV.3.4. - Evolution des paramètres de β_2 en fonction de la composition

Les spectres d'échantillons de fraction molaire en oxyde de plomb compris entre $0,333 < x < 0,538$ ont été réalisés sur une chambre à focalisation. L'adjonction d'un étalon interne (KCl) permet d'effectuer une correction des angles de diffraction en fonction des conditions opératoires.

L'analyse par diffraction X des phases β_2 préparées par trempe à l'air depuis le domaine d'existence de β doit être effectuée assez rapidement après synthèse. En effet au bout de quelques jours, on observe un léger brunissement du produit à l'air, qui semble devoir être attribué à un début de carbonatation et qui entraîne l'apparition sur le film de nouvelles raies de diffraction.

Seules les raies possédant un profil favorable sont mesurées, corrigées par rapport à l'étalon interne, indexées et prises en compte pour la réalisation d'un affinement des paramètres a et c de la maille moyenne dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau IV.IV. Certaines réflexions de faible intensité ne peuvent être indexées, un nouvel essai a été effectué dans la maille $a' = b' = 5a$, $c' = 2c$ mais le grand nombre de possibilités d'indexation engendré par la taille

TABLEAU IV.IV

Evolution des paramètres de la maille
quadratique de la solution solide β_2
en fonction de la composition

x	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)
0,333	4,064(1)	4,973(1)	82,135
0,384	4,044(1)	5,021(2)	82,113
0,429	4,021(1)	5,065(2)	81,893
0,481	4,001(1)	5,131(2)	82,137
0,538	3,987(1)	5,183(2)	82,390



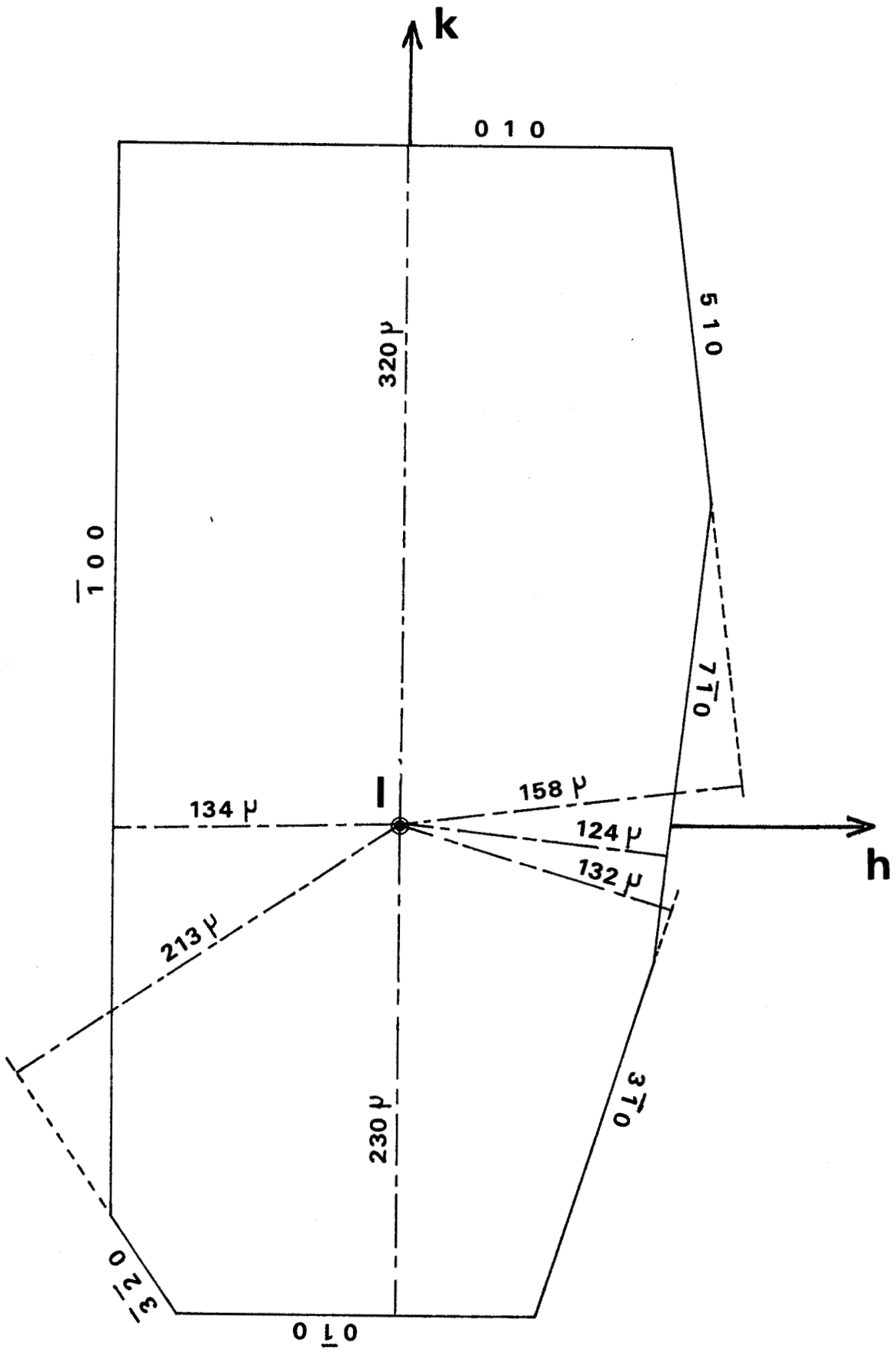


Figure IV.9 Monocristal de $\text{Bi}_{0.571}\text{Pb}_{0.429}\text{O}_{1.286}$



de cette maille ne nous a pas permis de trancher. Dans le tableau IV.V qui fournit le spectre de diffraction X de β_2 à la composition $x = 0,429$, ces réflexions sont repérées par le symbole s.

IV.3.5. - Mesure de l'intensité des réflexions

Le monocristal sélectionné est une plaquette de forme parallélépipédique d'environ $550 \times 250 \times 15 \mu$ transparente (Fig. IV.9). Seules les réflexions relatives à la maille moyenne ont été analysées. Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre automatique PHILIPS PW 1100 de l'Université de Lille I, en sélectionnant la radiation K_{α} du molybdène.

La valeur des paramètres fournis par le diffractomètre après affinement est en bon accord avec les résultats de l'étude photographique et confirment la composition chimique de l'échantillon : $a = 4,026(1)$, $b = 4,026(1)$, $c = 5,066(1) \text{ \AA}$. L'enregistrement du profil de quelques réflexions de forte intensité permet de choisir les conditions opératoires optimales pour la mesure des intensités :

Largeur angulaire d'exploration en θ : $1,8^{\circ}$

Pas d'incrémentation : $0,03^{\circ}$

Afin de disposer d'une valeur d'intensité moyennée satisfaisante, la mesure des intensités des réflexions a été étendue à un demi espace réciproque, dans un domaine angulaire compris entre 2 et 30° en θ et limité aux valeurs $h_{\max} = h_{\max} = 7$, $l_{\max} = 9$. 1114 réflexions ont ainsi été analysées. Après élimination des réflexions les plus faibles, il demeure 590 réflexions satisfaisant à la condition $I > 3\sigma(I)$. Les réflexions équivalentes sont alors regroupées, compte tenu des relations de symétrie du groupe de Laue.

L'utilisation d'une longueur d'onde courte ($\lambda_{K_{\alpha}Mo} = 0,7107 \text{ \AA}$) ne permet cependant pas de s'affranchir de la réalisation de corrections d'absorption. En effet, la présence simultanée dans l'échantillon d'éléments lourds comme le bismuth et le plomb et d'éléments légers comme l'oxygène impose une connaissance très précise des intensités si l'on souhaite mener à son terme la détermination structurale. De plus la forme en plaquette des échantillons constitue un facteur d'anisotropie supplémentaire.

Le coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 1010 \text{ cm}^{-1}$) calculé en fonction de la composition chimique de l'échantillon conduit à un facteur de transmission variant entre $0,004$ et $0,211$.

Après calcul des moyennes entre plans équivalents, il demeure 114 réflexions indépendantes.

TABLEAU IV.V

Spectre de diffraction X de β_2 pour $x = 0,429$

4θ (corrigé)	$d(\text{Å})$	hkl
34,98	5,0704	001
56,65	3,1507	101
62,91	2,8440	110
64,95	2,7569	s
70,84	2,5342	002
76,51	2,3526	s
82,85	2,1796	s
84,26	2,1558	102
90,19	2,0104	200
96,24	1,8909	112
108,20	1,6951	211
112,33	1,6376	s
114,77	1,6057	s
117,21	1,5751	202
118,82	1,5557	103
126,96	1,4654	212
131,41	1,4210	220
145,98	1,2961	301



Les facteurs de diffusion de Bi^{3+} et Pb^{2+} sont ceux de CROMER et WABER (3) et pour O^{2-} ceux de TOKONAMI (4).

IV.3.6. - Détermination de la structure

Compte tenu de la nature des éléments chimiques constitutifs de l'échantillon, nous avons opté pour l'utilisation de la méthode de l'atome lourd.

La synthèse de Patterson, effectuée à partir des intensités précédemment traitées, montre l'existence d'un maximum de densité centré en 0,50 ; 0,50 ; 0,46. La considération des positions générales et particulières du groupe spatial $Pnmm$ conduit à placer sans ambiguïté les cations en position 2(c) : $1/4$; $1/4$; z avec $z \approx 0,23$.

Tous les atomes métalliques présents dans la maille (2 éléments formulaires $\text{Bi}_{(0,571)}$ $\text{Pb}_{(0,429)}$ par maille) sont alors introduits dans cette position. L'affinement des coordonnées atomiques de celle-ci conduit après 5 cycles de calcul à un facteur de reliabilité $R = 0,065$; la coordonnée z de la position 2(c) prenant la valeur 0,2229 (5) et le facteur d'agitation thermique isotrope la valeur 3,65 (6) Å^2 . Cette dernière valeur assez élevée pour des atomes métalliques peut être interprétée par l'existence d'un déplacement d'une certaine partie des atomes métalliques en dehors de leur site.

La valeur très satisfaisante de R confirme la bonne qualité du cristal et la précision des corrections d'absorption appliquée aux intensités des réflexions. Un affinement, réalisé en introduisant des coefficients d'agitation thermique anisotropes, ne conduit à aucune amélioration du facteur de reliabilité.

La réalisation d'une synthèse de Fourier utilisant comme coefficients les différences $(F_o - F_c)$, auxquelles sont affectées les phases calculées pour F_c , fournit une carte de densité électronique résiduelle.

L'examen de cette distribution électronique révèle la présence :

- . d'un maximum en $1/4, 1/4, 0,11$ de multiplicité 1
- . d'un maximum en $1/4, 0,12, 0,11$ de multiplicité 4
- . d'un minimum en $1/4, 1/4, 0,31$ de multiplicité 1

la présence de ce maximum de densité électronique, proche de la position métallique principale, confirme l'existence pour ces atomes de sites partiellement occupés. L'introduction de ces nouveaux sites dans l'affinement en fixant leur

taux d'occupation proportionnellement à l'intensité des pics de la synthèse de Fourier conduit à un facteur R de 0,042. Le tableau IV.VI rassemble l'ensemble des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des différents sites occupés par les atomes de bismuth et de plomb.

TABLEAU IV.VI

Site	Nature des atomes	Nombre d'atomes dans le site	x	y	z	Biso
2c	B _i , Pb	1,200	1/4	1/4	0,232(2)	3,0(1)
2c	B _i , Pb	0,400	1/4	1/4	0,176(3)	3,1(3)
8i	B _i , Pb	0,400	1/4	0,166(4)	0,232(4)	1,1(3)

La distance séparant ces différentes positions montre qu'elles ne peuvent pas être occupées simultanément dans la même maille, ce qui permet d'envisager la possibilité d'apparition d'un ordre à grande distance qui pourrait être responsable de la surstructure observée.

La réalisation d'un affinement en libérant simultanément ou même alternativement les facteurs d'agitation thermique et le taux d'occupation des sites ne conduit pas à des résultats satisfaisants : l'examen de la matrice de corrélation (qui reflète l'interdépendance des grandeurs que l'on cherche à affiner) présente en effet des coefficients de corrélation voisins de l'unité entre taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique.

Deux nouvelles synthèses de Fourier différence permettent de localiser une partie des atomes d'oxygène. Leur répartition s'effectue sur deux sites dont l'un correspond au site 2(a) occupé par l'oxygène dans la structure de PbO quadratique. Leur introduction dans l'affinement permet d'aboutir à un facteur R de 0,034. Dans ces conditions, les facteurs d'agitation thermique de ces atomes s'avèrent particulièrement élevés. Ils peuvent éventuellement traduire une sous occupation des sites correspondants. L'affinement simultané étant là encore impossible, des essais effectués pas par pas ont conduit à abaisser sensiblement ce taux d'occupation. Ces deux positions ne permettent plus alors de placer la totalité des atomes d'oxygène présents dans la maille. Une synthèse de Fourier

permet alors la mise en évidence d'une nouvelle position de multiplicité plus élevée 8 (i) située à la même cote z que la position 2(c) confirmant ainsi la sous occupation des sites initiaux.

Un affinement de l'ensemble des positions métalliques et oxygénées réalisé en fixant le facteur B_{iso} des anions à la valeur 3 \AA^2 permet d'en placer environ 3/4 (Tableau IV.VII).

IV.3.7. - Description de la structure

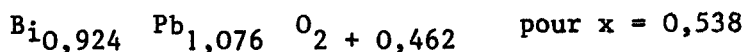
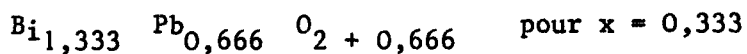
La figure IV.10 représente une vue tridimensionnelle de la structure. Les atomes ont été figurés en position non éclatée. Les anions oxygénés O(1) sont situés à l'intérieur de tétraèdres limités par les atomes métalliques et constituent un feuillet parallèle au plan xOy.

L'enchaînement de ces tétraèdres, reliés par leurs arêtes, ménage des cavités octaédriques déformées, seule une moitié de chaque octaèdre est incluse dans le feuillet. Celle-ci accueille les anions O(2) ou O(3) localisés près de la frontière avec l'interfeuillet.

L'espace entre les feuillets peut également être décrit comme l'association suivant une arête de tétraèdres métalliques vides. Les interstices ménagés entre ces tétraèdres complètent les demi-octaèdres des feuillets.

Les taux d'occupation des tétraèdres O(1) et des octaèdres O(2) et O(3) doivent être examinés avec circonspection compte tenu des corrélations importantes existant entre les paramètres et du faible pouvoir diffractant des anions.

L'examen de la figure IV.11 montre qu'il existe, en outre, certaines contraintes géométriques qui limitent l'occupation simultanée des sites O(1), O(2) et O(1), O(3) (Tableau IV.VIII). Par comparaison avec PbO rouge où le site O(1) est totalement occupé, les formules limites de la phase β_2 peuvent s'écrire :



L'occupation des quatre sites O(1) entourant un site octaédrique exclut toute occupation de ce dernier ($d \text{ O}(1) - \text{O}(2) = 2,16 \text{ \AA}$, $d \text{ O}(1) - \text{O}(3) = 1,57 \text{ \AA}$). Dès lors, il faut bien que l'occupation du site O(1) soit plus faible que dans PbO. A l'inverse l'occupation d'un site O(2) impose que les quatre sites O(1) qui l'entourent soient vides. L'occupation d'un site O(3) exclut l'occupation de 3 sites O(1) : une seule distance O(1) - O(3) est satisfaisante ($2,88 \text{ \AA}$).

TABLEAU IV.VII

Résultat de l'affinement de l'ensemble
des positions métalliques et oxygénées

	Nature des atomes	Nombre d'atomes dans le site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
M(1)	Bi, Pb	1,270	1/4	1/4	0,232(1)	3,1(1)
M(2)	Bi, Pb	0,414	1/4	1/4	0,181(2)	3,1(2)
M(3)	Bi, Pb	0,316	1/4	0,164(3)	0,235(2)	0,7(2)
O(1)	O	0,54(6)	3/4	1/4	0	3
O(2)	O	0,20(12)	1/4	1/4	0,84 (4)	3
O(3)	O	1,24(16)	1/4	0,07(1)	0,821(9)	3



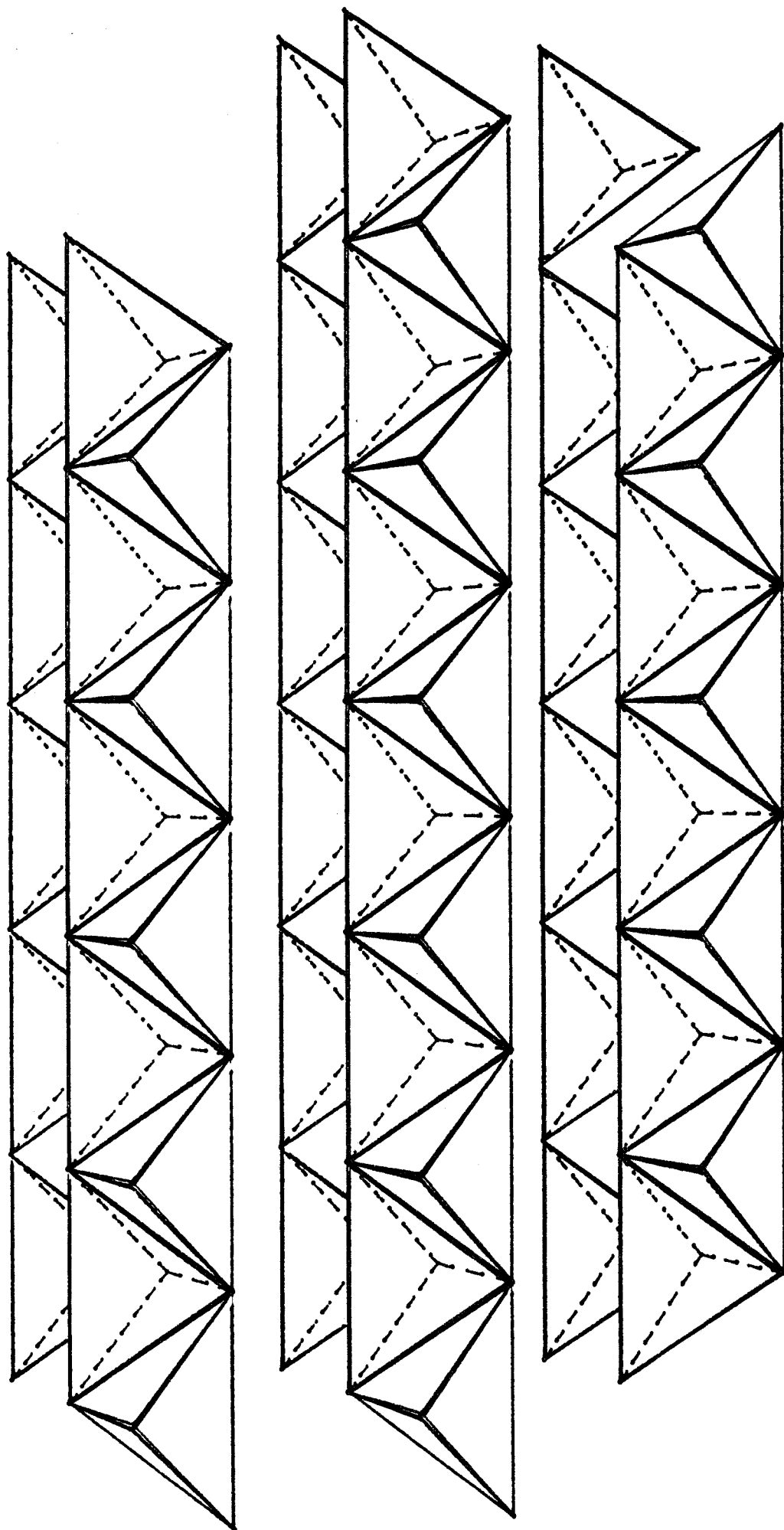


Figure IV.10. Représentation tridimensionnelle de la structure de β_2 en plaçant les cations en site 2(c) et les anions en site 2(a).

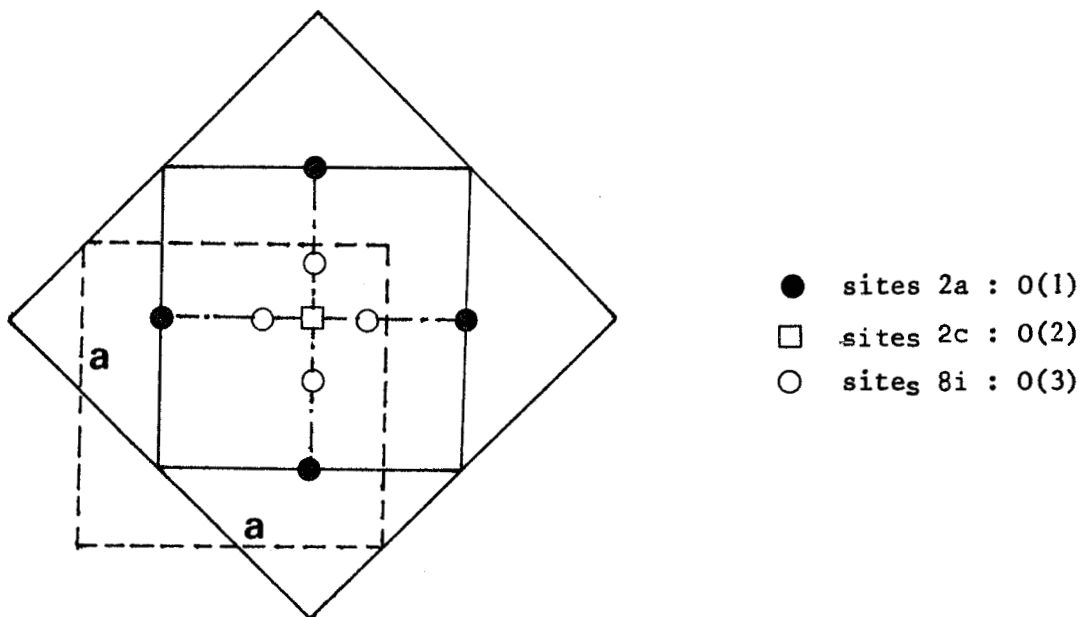


Figure IV.11 - Projection des différents sites anioniques dans le plan xOy

O(1) - O(1)	2,845
O(1) - O(2)	2,156
O(1) - O(3)	1,573
	2,322
	2,883

TABLEAU IV.VIII

Distances séparant les différents sites anioniques

Distances interatomiques : exprimées en Å



Ces dernières conditions montrent clairement que la détermination précise de l'occupation des sites oxygènes est sans aucun doute très complexe, celle-ci pouvant d'ailleurs notablement évoluer lorsque la composition change, entraînant par la même une variation du taux de lacunes.

IV.3.8. - Relation avec la conductivité

La phase β_2 manifestant une conductivité anionique non négligeable, il est intéressant de s'interroger sur la nature des ions mobiles.

L'examen du tableau IV.IX, où sont rassemblées en particulier les distances métal-oxygène les plus courtes, permet à cet égard, de dégager quelques conclusions. Il est difficile de se prononcer sur la mobilité éventuelle des ions en site O(1) et O(3). En effet, la présence de sites éclatés entraîne dans chaque cas l'existence de plusieurs possibilités ; s'il est aisé d'éliminer certaines d'entre elles conduisant à des valeurs physiquement trop courtes, il est par contre impossible de trancher entre plusieurs longueurs acceptables et, dès lors, de connaître le caractère de la liaison. Dans le cas des ions O(2), il faut par contre remarquer que les distances répertoriées sont soit nettement trop courtes (1,95 - 1,69 - 1,99 Å) soit à l'inverse relativement longues (2,87 - 2,85 - 2,64 Å). Si l'on exclut les trois premières valeurs, il semble que l'on se trouve en présence d'ions peu liés au réseau qui pourraient intervenir dans le processus de conduction.

Il faut cependant ne pas écarter la possibilité de l'existence d'anions non détectés dans l'interfeuillet dont la contribution à la conduction serait sans aucun doute non négligeable. Des mesures sur échantillon monocristallin pourraient, comme dans le cas des dérivés alcalino-terreux, apporter une confirmation de cette existence.

TABLEAU IV.IX

Distances interatomiques : exprimées en Å

M(1) - M(1)	3,687	M(1) - O(1)	3,329
	3,934 ^a	M(1) - O(2)	1,949
	4,024		2,873
M(2) - M(2)	3,385	M(1) - O(3)	2,200
M(3) - M(3)	0,693 ^b		2,403
	3,331	M(2) - O(1)	2,211
	3,382	M(2) - O(2)	1,693
M(1) - M(2)	0,256		2,849
M(1) - M(3)	0,347	M(2) - O(3)	1,960
M(2) - M(3)	0,440		2,388
O(1) - O(1)	2,845	M(3) - O(1)	2,046
O(1) - O(2)	2,156		2,362
O(1) - O(3)	2,320	M(3) - O(2)	1,995
O(2) - O(2)	3,240		2,644
O(2) - O(3)	1,451	M(3) - O(3)	2,127
	2,573		2,242

a : atomes M(1) situés dans des feuillets différents

b : atomes M(3) qui occuperaient 2 sites éclatés à la même côte z.



IV.4 - ETUDE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS A TEMPERATURE AMBIANTE

Parallèlement à l'étude par diffraction X, une étude par diffraction de neutrons a été réalisée par THOMAS (5).

Les spectres de diffraction neutronique sur poudre de trois échantillons de composition $x = 0,333$; $x = 0,384$ et $x = 0,481$ appartenant à la solution solide β_2 ont été enregistrés à température ambiante. La figure IV.12 montre le spectre obtenu pour la composition $x = 0,333$ en utilisant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 2,522 \text{ \AA}$. L'évolution des angles de Bragg en fonction de la composition de la solution solide et l'intensité relative des réflexions correspondantes sont données au Tableau IV.X. L'indexation des réflexions de plus forte intensité permet de confirmer l'existence d'une maille quadratique et d'en affiner ses paramètres.

L'évolution des paramètres en fonction de x est en bon accord avec celle observée par diffraction X (Tableau IV.XI).

Comme pour le spectre de diffraction X, il existe certaines réflexions supplémentaires qui ne peuvent être indexées dans la maille fondamentale (Tableau IV.XII). L'utilisation des paramètres de la maille de surstructure proposées sur la base des données de l'étude photographique par diffraction X ($a' = 5a$; $c' = 2c$) permet l'indexation de l'ensemble du spectre neutronique. Il faut cependant signaler l'existence d'un nombre important d'ambiguïtés dues à la taille de cette maille ; de plus, certaines de ces réflexions sont différentes de celles enregistrées sur le spectre X.

Le tableau IV.XIII fournit un cliché X de poudre théorique pour la solution solide β_2 à la composition $x = 0,384$, obtenu à partir de l'intensité des réflexions mesurée sur un monocristal de même composition. Il permet d'effectuer une comparaison entre les intensités relatives des raies "fondamentales" (indexables dans la maille quadratique de paramètre a et c) du spectre X et du spectre N.

IV.5 - SPECTRE NEUTRONIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Un enregistrement du spectre de diffraction de neutrons en fonction de la température a été réalisé sur un échantillon de composition $x = 0,384$ ($4 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ PbO}$).

TABLEAU IV.X

Evolution du spectre de diffraction neutronique
en fonction de la composition

X = 0,333			X = 0,384			X = 0,481			Index
θ_n	$d(\text{Å})$	I/I ₀	θ_n	$d(\text{Å})$	I/I ₀	θ_n	$d(\text{Å})$	I/I ₀	
14,705	4,968	10	14,555	5,018	9	14,225	5,132	8	001
22,13	3,347	2	22,592	3,282	4	23,106	3,213	5	s
23,641	3,145	56	23,624	3,147	49	23,561	3,155	54	101
26,052	2,871	74	26,194	2,857	67	26,471	2,829	74	110
29,975	2,524	6	29,665	2,548	5	29,036	2,598	3	s
30,505	2,484	22	30,17	2,509	20	29,436	2,566	17	002
32,312	2,359	44	31,984	2,381	29	31,605	2,406	23	s
32,606	2,340	80	32,497	2,347	85	32,256	2,363	94	s
35,329	2,181	23	35,701	2,161	24	36,403	2,125	24	s
38,384	2,031	100	38,62	2,020	100	39,087	1,000	100	200
38,858	2,010	23	39,28	1,992	12	39,668	1,975	6	s
40,311	1,949	11	40,12	1,957	5	40,311	1,949	14	s



TABLEAU IV.XI

Evolution des paramètres de la maille
en fonction de la composition

x	X	N
0,333	a = 4,059 Å c = 4,965 Å	a = 4,064 c = 4,974
0,384	a = 4,041 c = 5,023	a = 4,045 c = 5,021
0,481	a = 3,997 c = 5,127	a = 4,000 c = 5,131



TABLEAU IV.XII

Comparaison des spectres de diffraction X et neutronique

θ_n	$d_n(\text{\AA})$	hkl	$4\theta_x$	$d_x(\text{\AA})$
14,555	5,018	001	35,36	5,016
22,592	3,282	S	53,97	3,304
		S	55,86	3,194
23,624	3,147	101	56,75	3,145
26,194	2,857	110	62,63	2,856
29,665	2,548	S		
30,17	2,509	002	71,53	2,511
		111	72,35	2,483
31,984	2,381	S		
32,497	2,347	S	76,70	2,347
35,701	2,161	S	83,54	2,162
		102	84,79	2,132
38,62	2,020	200	89,68	2,021
39,28	1,992	S		
40,12	1,957	S		
41,13	1,917	S		
41,97	1,886	112	96,44	1,887
44,02	1,815	S	100,41	1,817
46,72	1,732	S		
47,82	1,702	211	107,70	1,702
48,85	1,675	003		
51,36	1,614	S		
		S	114,61	1,608
53,26	1,574	202	117,25	1,575
54,65	1,546	103	119,55	1,547
59,27	1,467	212	126,81	1,467
60,70	1,446	S		



TABLEAU IV.XIII

Comparaison entre les intensités relatives des raies fondamentales du spectre X et du spectre N

4	F	M	I _{obs}	I/I ₀ spectre X	hkl	I/I ₀ spectre N
35,36	76,7	2	481	1	001	3
56,75	670,3	8	54750	100	101	19
62,63	767,5	4	29058	53	110	26
71,53	346,3	2	2216	4	002	8
72,35	96,4	8	670	1	111	non détectée
84,79	123,7	8	776	1	102	non détectée
89,68	667,2	4	9949	18	200	38
96,44	344,2	8	4492	8	112	44
107,70	524,5	16	16229	30	211	100
117,25	414,0	8	4169	8	202	16
119,55	164,9	8	634	1	103	27
126,81	139,0	16	790	1	212	10



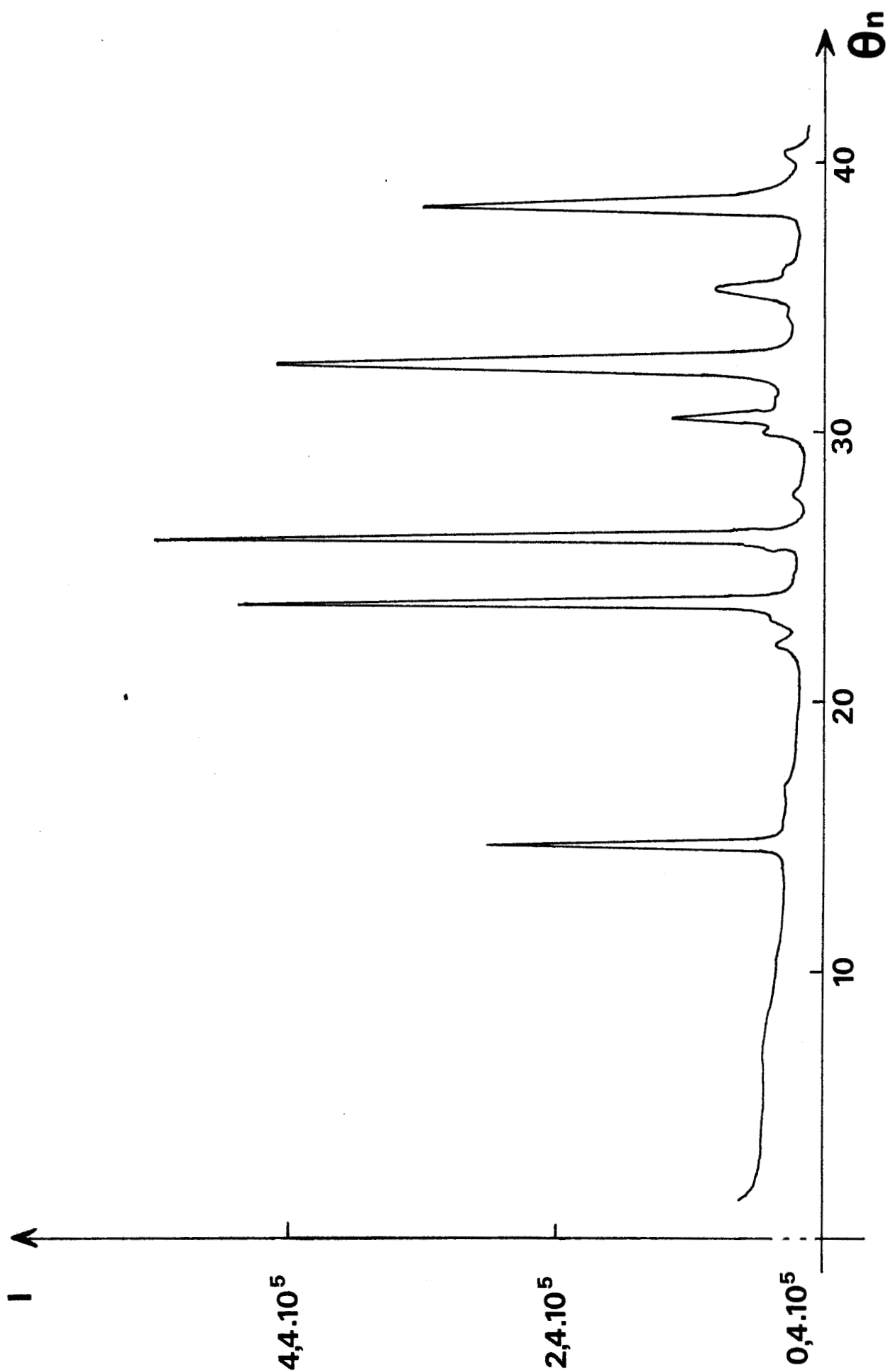


Figure IV.12. Spectre de diffraction N de β_2 à la composition $x=0,533$.



Le produit initial, sous forme β_2 , est placé dans un container de platine de 8 mm de diamètre. Un contrôle, en fin d'expérience, a permis de vérifier l'absence de réaction entre l'échantillon et le matériau du container.

A partir de 380° C, le spectre de β_2 s'affaiblit tandis qu'apparaissent les raies caractéristiques du composé défini. Le tableau IV.XIV présente une comparaison entre les spectres X et neutroniques de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Lorsqu'on poursuit le chauffage, à 590° C, une nouvelle évolution importante se manifeste caractérisant la transition composé défini \rightarrow solution solide β .

Comme montré antérieurement au laboratoire (2), β possède une maille cubique centrée avec un paramètre c voisin de 4,37 Å pratiquement constant dans le domaine $0,333 < x < 0,538$. Les cations métalliques occupent le sommet et le centre de la maille. Des considérations géométriques permettent d'écarter l'occupation par l'oxygène du site octaédrique situé au centre des faces. L'existence de deux liaisons courtes de l'ordre de 2,19 Å paraissent incompatibles avec l'importance de la mobilité anionique observée.

L'étude par diffraction de neutrons, effectuée à 610° C sur un échantillon pulvérulent de composition $x = 0,384$, confirme la simplicité du spectre. En dehors des réflexions indexables dans le système cubique centré, il faut cependant noter la présence de deux raies supplémentaires dont l'une, située dans le pied de la réflexion 111 du platine (container), est d'une intensité plus forte que les autres réflexions de la phase. L'origine de ce phénomène n'a pas été élucidée; ces raies ne sont pas présentes dans le spectre du composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ réalisé sur le même échantillon; le spectre X du produit récupéré ne met pas en évidence de réflexions parasites. Les conditions opératoires étant particulièrement délicates, ces raies semblent devoir être attribuées à une diffraction parasite accidentelle provoquée par l'infrastructure du diffractomètre.

L'affinement du paramètre a de la maille effectué sur les quatre réflexions existant pour $\theta < 60^\circ$ vaut 4,418 Å.

L'évolution de l'intensité des réflexions en fonction de θ montre que, comme dans le cas de la forme X de Nd_2O_3 étudiée par ALDEBERT et TRAVERSE (6), celle-ci ne peut être justifiée par la seule influence de l'agitation thermique des cations (Bi, Pb) situés dans la position 2(a): 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2 du groupe I $m\bar{3}m$. Cela signifie que la contribution des atomes d'oxygène au facteur de structure des réflexions est loin d'être négligeable.

TABLEAU IV. XIV

Comparaison des spectres X et N de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

Spectre neutrons		Spectre X	
θ_n	$d(\text{Å})$	$4\theta_x$	$d(\text{Å})$
14,35	5,088		
15,114	4,836		
17,516	4,190		
20,01	3,685		
21,06	3,509	50,66	3,516
22,81	3,253		
23,534	3,158	56,57	3,155
23,954	3,106	57,38	3,111
		57,99	3,079
		58,50	3,053
24,546	3,035		
		59,24	3,016
25,923	2,885	61,83	2,892
		62,79	2,849
26,39	2,837		
27,32	2,748	65,26	2,744
		66,30	2,702
29,86	2,533		
31,29	2,428		
32,20	2,366		
32,90	2,322		
35,00	2,198		
35,59	2,167		
36,209	2,140	84,11	2,148
36,83	2,104		



Comme le proposent les auteurs cités, il est possible d'envisager pour les atomes d'oxygène l'occupation partielle d'une position du type 24 (g) : $x, 0, 1/2$ qui les situe dans le plan des faces du cube. Etant donné le nombre réduit d'informations, il n'était pas possible d'envisager d'affiner le paramètre x . Par contre l'examen de positions particulières telle que la position 6(b) : $1/2, 0, 1/2$ et 12(d) : $1/4, 0, 1/2$ ($x = 1/4$) (Fig.IV.13) permet d'apporter des éléments de réponse satisfaisants sur la position des atomes d'oxygène :

En effet, l'examen de l'intensité des réflexions 200 et 220 plus faibles que les réflexions 110 et 211 permet d'éliminer la position 6(b) pour laquelle x serait égal à $1/2$; par contre, l'autre solution envisagée qui consiste à placer les oxygènes au centre d'un tétraèdre cationique (position 12(d)) est compatible à la fois avec la présence de Bi et Pb et n'exclut pas une forte mobilité des anions : en effet, la distance M-O est alors de $2,47 \text{ \AA}$. Malgré le nombre réduit de données expérimentales, cette hypothèse a été affinée (facteur d'échelle, facteur d'agitation thermique isotrope des cations et des anions).

Un accord satisfaisant $R(I) = \frac{I_{\text{obs}} - KI_{\text{cal}}}{I_{\text{obs}}} = 0,04$ est obtenu (tableau IV. XV) et conduit aux valeurs de B_{iso} suivantes : $4,7 \text{ \AA}^2$ pour les atomes métalliques et $12,3 \text{ \AA}^2$ pour les anions.

Il apparaît donc que les atomes d'oxygène occupent statistiquement les sites tétraédriques déformés entourant le centre des faces du cube. Ce résultat, conforme à la coordination la plus fréquemment rencontrée pour l'oxygène, est à rapprocher de ceux obtenus dans $\alpha \text{ AgI}$ (7) : les sites anioniques sont, soit les sites 12(d) avec une agitation fortement anisotrope vers les sites voisins (direction 110), soit des sites de multiplicité plus élevée résultant de l'éclatement des sites 12(d) avec une agitation isotrope. Compte tenu de la multiplicité du site 12(d) et de la présence dans la maille de moins de trois atomes d'oxygène ($3 - x$) pour deux atomes métalliques, un anion n'a pas de voisin dans les sites adjacents situés à $1,56 \text{ \AA}$ et $2,21 \text{ \AA}$ et certains sites plus lointains sont vacants (13 % pour la composition étudiée). Le mouvement des anions peut dans ces conditions être expliqué par un mécanisme de diffusion directe n'utilisant que les sites 12(d).

TABLEAU IV. XV

hkl	I_{obs}	I_{cal}
110	25,0	23,97
200	20,25	22,87
211	68,15	67,44
220	14,18	14,99

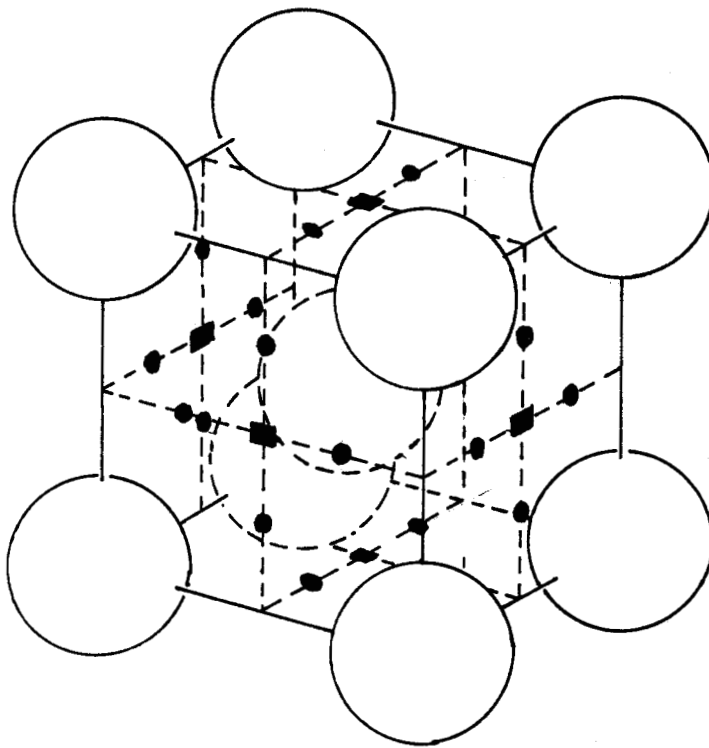
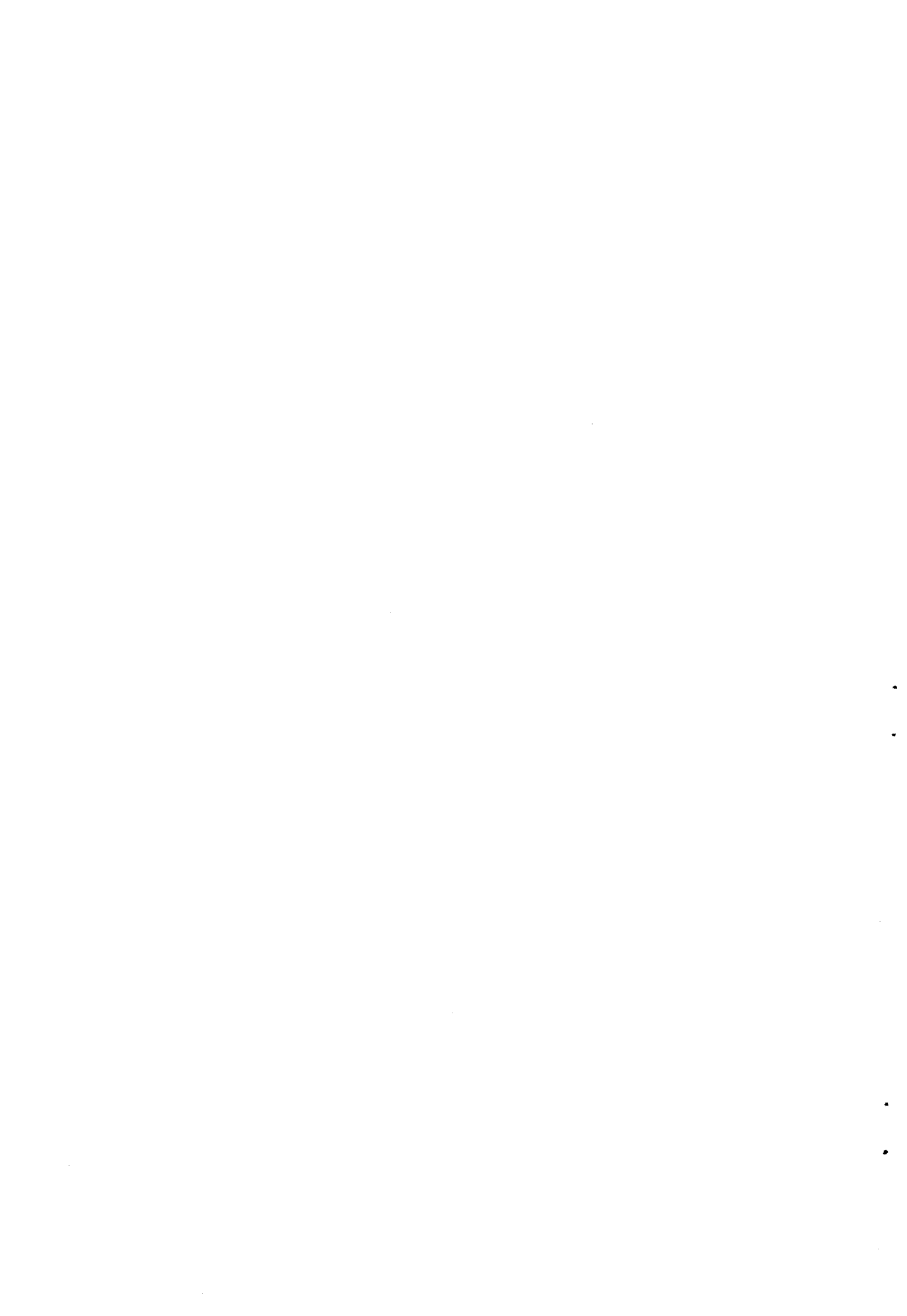


Figure IV.13 Sites anioniques pour la solution solide B₂
Sites octaédriques 6b
Sites tétraédriques 12d.

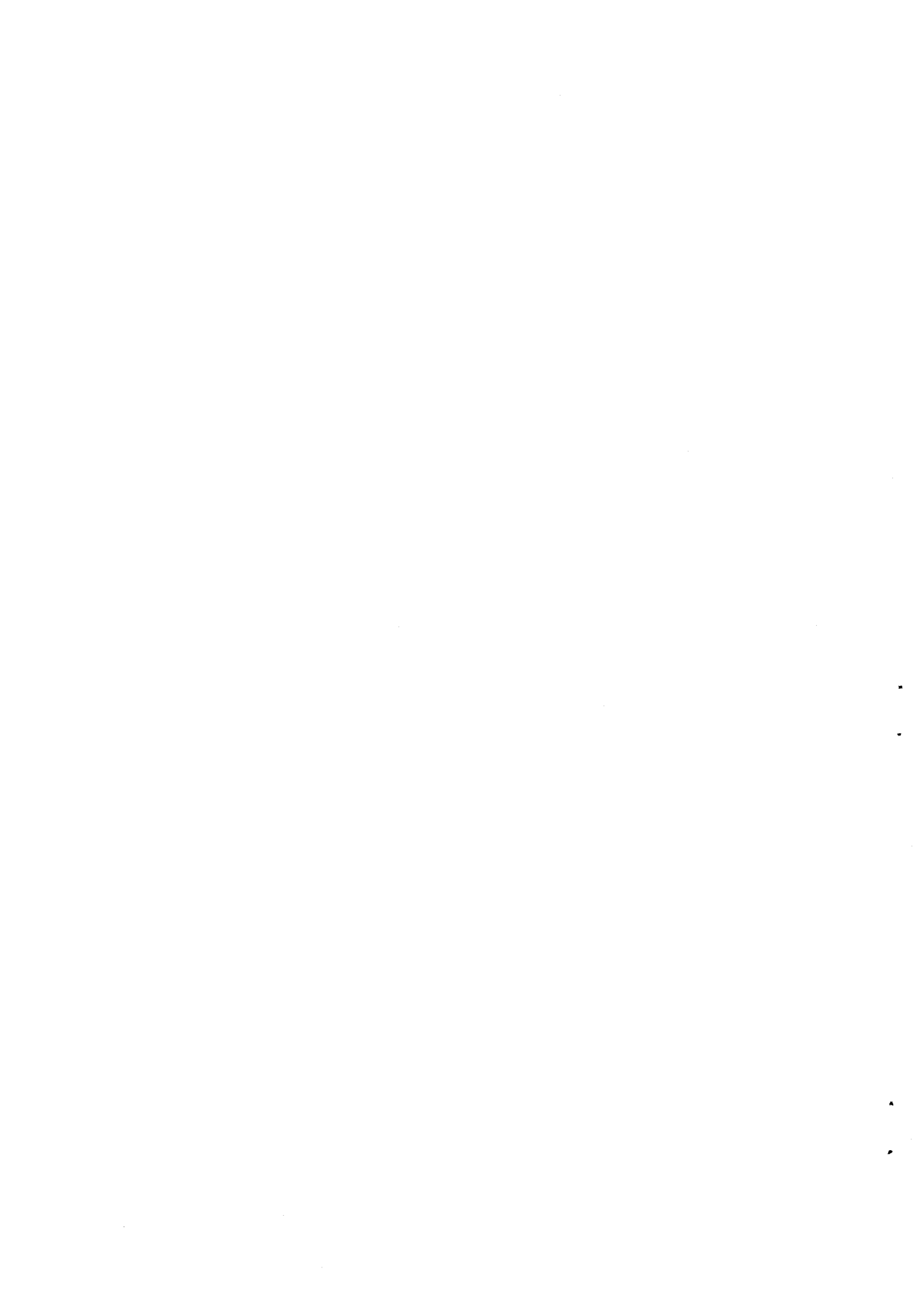
BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J.M. REAU et P. HAGENMULLER
Mater. Res. Bull. 11, 167, (1976)
- 2 - J.C. BOIVIN
Thèse Lille I (1975)
- 3 - J. DE MEULENAER et H. TOMPA
Acta Cryst., 19, 1014 (1965)
- 3 - D.T. CROMER et J.B. WABER
Acta Cryst. 18, 104 (1965)
- 4 - M. TOKONAMI
Acta Cryst., 19, 486 (1965)
- 5 - D. THOMAS
Communication prévue
- 6 - ALDEBERT et TRAVERSE
Mat. Res. Bull. 14, 303, (1979)
- 7 - M.J. COOPER et M. SAKARA
Acta Cryst. A 35, 989, (1979)



CHAPITRE V

Etude du comportement cathodique
des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$
dans les piles à anode de lithium



V.1 - GENERALITES

Le récent développement de piles utilisant le lithium comme métal réducteur (en remplacement du zinc) s'explique surtout par une possibilité de stockage énergétique élevée (faible électronégativité) et par une bonne stabilité dans le temps avant leur mise en service : (phénomènes d'auto-décharge limités par rapport aux piles traditionnelles).

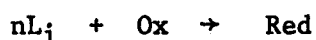
L'intérêt d'utiliser un métal plus réducteur que le zinc est double : le lithium permet, soit de réaliser des couples oxydo-réducteur possédant une tension plus élevée, soit de valoriser des matériaux cathodiques fournissant une énergie trop faible avec le zinc.

Deux grandes familles de piles à anode de lithium sont actuellement développées : les piles à cathode solide d'une conception assez voisine des piles Zn/MnO₂ auxquelles nous nous intéressons particulièrement ici et celles à cathode liquide.

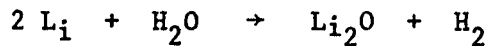
En raison de leur résistance interne élevée les piles à cathode solide constituent des générateurs de faible ou de moyenne puissance : leur domaine d'utilisation privilégié étant le marché des applications de la microélectronique (montres, calculatrices) et celui des stimulateurs cardiaques.

V.2 - CONSTITUTION ET FONCTIONNEMENT DES PILES A CATHODE SOLIDE

L'électrode négative est formée par le lithium, oxydable à la décharge en ions Li⁺. L'électrode positive est constituée d'un oxydant transformé à la décharge en phase réduite. Les ions Li⁺ participant au processus de réduction sont transférés par migration au sein de l'électrolyte qui assure également le passage du courant sous forme ionique (Fig. V.1). L'énergie électrique récupérée lors de la décharge correspond évidemment au maximum à la variation d'énergie libre de la réaction chimique globale :



Le caractère fortement réducteur du lithium nécessite l'utilisation d'un électrolyte anhydre, l'eau n'étant pas stable vis à vis du lithium :



Cet électrolyte qui assure la double fonction de transport de charges et de masse (lithium entre l'anode et la cathode) est généralement constitué d'un solvant ne possédant pas d'hydrogène mobile dans lequel est dissous un sel de lithium. L'utilisation d'un solvant organique entraîne une résistance interne de la pile plus élevée que dans le cas d'un solvant aqueux, en effet la conductivité d'un électrolyte organique est 10 à 100 fois plus faible que celle des électrolytes aqueux.

Le matériau cathodique doit, quant à lui, remplir certaines conditions :

. il doit former vis à vis du lithium un couple oxydo-réducteur suffisamment énergétique ;

. il doit être insoluble de façon à éviter une réaction chimique d'auto-décharge à la surface du lithium ;

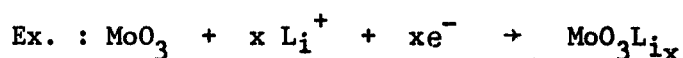
. il doit être également bon conducteur électronique afin que la réaction électrochimique puisse se propager au coeur de l'électrode jusqu'à épuisement du matériau. Cette dernière condition, associée à la nécessité d'une certaine porosité du matériau, conduit à introduire dans la masse cathodique une charge généralement constituée par du graphite.

Il est possible de définir une typologie des différents générateurs à cathode solide en fonction des réactions cathodiques mises en oeuvre :

. cathodes conduisant à l'apparition de nouvelles phases lors de la décharge (déplacement). Ce sont généralement des composés métalliques de type oxydes, sulfures, chromates. Ils entraînent la formation d'une phase métallique.



. cathodes conduisant à la formation de composés intermétalliques à structure bronze (oxyde de métaux à valence élevée MoO_3 , V_2O_5 , Mn_2O_7). L'ion lithium pénètre à l'intérieur du réseau en même temps qu'un électron provenant du circuit extérieur (insertion).



. cathodes utilisant des composés à structure de feuillets (TiS_2 , CF_x).

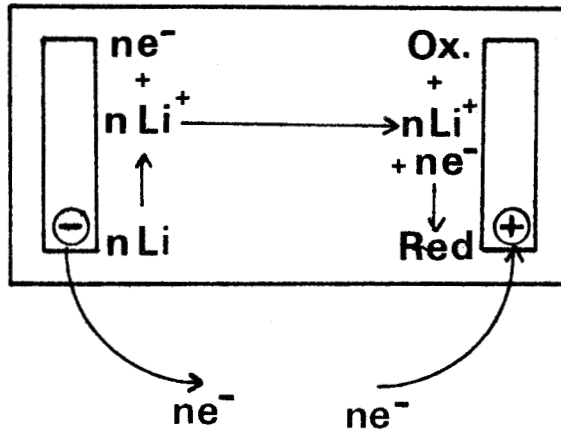


Figure V.1. Fonctionnement théorique de la pile au cours de la décharge.

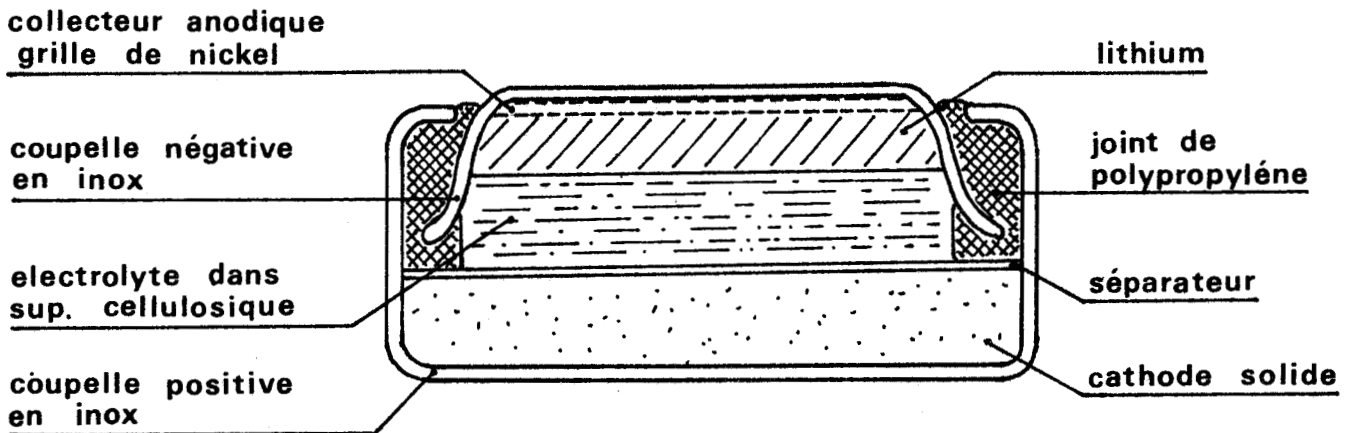


Figure V.2. Technologie "bouton". Pile au lithium à cathode solide.

Ces structures donnent lieu en décharge à des composés d'insertion de l'ion lithium entre les plans (intercalation).

V.3 - DESCRIPTION DE LA PILE $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$

La recherche de nouveaux matériaux de cathode permettant d'obtenir une aussi bonne capacité volumique et de délivrer une tension du même ordre de grandeur que la pile $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$, à prix de revient moindre, a amené la société des accumulateurs fixes et de traction à s'intéresser aux piles Li/PbO et $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ - Brevets S.A.F.T. - (1).

Une étude systématique du diagramme oxyde de plomb-oxyde de bismuth, effectuée antérieurement au laboratoire (2), ayant permis la mise en évidence des phases solides stables à température ordinaire, nous avons été amenés à étudier sous contrat industriel avec la S.A.F.T. leur comportement cathodique dans les piles au lithium.

La technologie bouton, mieux adaptée aux courants à faible débit, est celle qui a été retenue pour la fabrication des piles au lithium à cathode solide. Les électrodes en forme de disques sont placées de part et d'autre d'un séparateur jouant le rôle de réservoir d'électrolyte.

La fabrication de ce type de piles s'effectue en plusieurs étapes : les parties cathodiques et anodiques sont construites parallèlement, l'assemblage et le sertissage étant effectués ultérieurement :

. Partie anodique :

Une grille de nickel servant de collecteur anodique est déposée au fond de la coupelle négative ; une rondelle de lithium découpée à l'emporte-pièces est ensuite incrustée dans la grille par pression et recouverte d'un séparateur constitué de cellulose et servant de réservoir à électrolyte.

. Partie cathodique :

L'oxyde mixte de bismuth et de plomb auquel est incorporé une charge de plomb ou de graphite pulvérulent est déposé au fond de la coupelle positive en inox. Après compactage du produit, il est déposé un séparateur de polypropylène. Celui-ci vient remplir le volume libre résiduel de la coupelle.

. L'assemblage des coupelles positives et négatives est réalisé par sertissage après mise en place d'un joint de polypropylène, assurant l'isolation des deux compartiments et l'étanchéité de la pile ainsi obtenue (Fig. V.2)

La décharge complète à faible débit de ces modules étant longue à obtenir, une technologie dite des micropiles a été mise au point à la S.A.F.T.; elle consiste à n'utiliser qu'une très faible quantité de masse cathodique pour réaliser la pile et permet alors d'obtenir une décharge de celle-ci, dans des conditions proches de celles rencontrées pour un modules de taille normale, en un temps relativement court (de l'ordre de 24 heures).

Une faible quantité d'oxyde mixte (quelques milligrammes), correspondant à une capacité de l'ordre du milliampèreheure, déposée sur une cale de graphite constitue la masse cathodique ; la partie anodique, quant à elle, ne subit aucune modification de fabrication. L'électrolyte est constitué par une solution de perchlorate de lithium à la concentration 2M dans le dioxolane. L'assemblage des deux compartiments et le montage de la partie anodique se font en salle sèche afin de s'affranchir de tous les problèmes posés par l'humidité permanente de l'air ambiant.

V.4 - EXAMEN DES PERFORMANCES

Il consiste à suivre la décharge de la pile débitant dans un circuit de résistance constante. L'enregistrement de la courbe de décharge $U = f(t)$ permet de tester la qualité de pile réalisée par rapport au comportement recherché.

Pour chaque type de pile est défini une tension d'arrêt, fonction de la f.e.m. du couple, en deça de laquelle la pile est considérée comme inutilisable. A cette tension U_a correspond un temps de décharge t_a . L'intégration de la courbe $U = f(t)$ permet d'évaluer la quantité d'électricité débitée par la pile.

$$C = \int_0^{t_a} (U/R) dt$$

Connaissant la capacité théorique de la pile déterminée par la quantité d'oxyde mixte introduite (lithium en excès), il est aisé de calculer le rendement faradique pour la tension d'arrêt U_a .

La comparaison des courbes de décharge obtenues pour chaque phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ permet un classement qualitatif du comportement cathodique de celles-ci.

La capacité théorique d'une micropile a été déterminée pour chaque phase sur la base d'une réduction jusqu'à l'état de bismuth et de plomb métallique. Le nombre d'électrons nécessaires à cette réduction est donc fonction de n

(fraction molaire de PbO/somme des fractions molaires de PbO et de Bi₂O₃ dans le mélange)

$$n_{e^-} = 6(1 - n) + 2n$$

pour un poids moléculaire équivalent de la phase de :

$$M_{eq} = M_{Bi_2O_3} (1 - n) + M_{PbO} n$$

la capacité théorique d'une micropile exprimée en Ah/g est alors de :

$$C_{th} = \frac{26,8 \times n_{e^-}}{M_{eq}}$$

celle-ci évolue donc de 345,1 mAh/g pour $n = 0$ (Bi₂O₃ pur) à 240,1 mAh/g pour $n = 1$ (PbO pur).

V.5 - ETUDE DU COMPORTEMENT CATHODIQUE DES PHASES DU SYSTEME Bi₂O₃ - PbO

Parmi les composés définis et les phases non stoechiométriques mises en évidence dans ce système, toutes les formes stables et métastables à température ordinaire ont été testées et comparées au comportement des oxydes purs.

V.5.1. - Comportement des oxydes purs

Les différentes formes d'oxyde de plomb : PbO₂, PbO α et β , Pb₃O₄ ont été étudiées à la S.A.F.T. (3). Seules les formes Pb₃O₄ et PbO jaune ont un comportement compatible avec une utilisation qui requiert un potentiel fixe de décharge de la pile pendant toute sa durée de vie ; malheureusement, ce potentiel de l'ordre de 1,4 V pour Pb₃O₄ et de 1,3 V pour PbO est trop faible pour les applications escomptées ; c'est pourquoi, Bi₂O₃ qui possède un degré d'oxydation plus élevé et une densité expérimentale de 9,22 (4) a été également examiné. La courbe de décharge obtenue sous une résistance de 30 k Ω présente deux paliers (Fig. V.3) : le premier et le plus étendu vers 1,6 V et le second vers 1,4 V. Compte tenu du rendement faradique expérimental voisin de 100 %, pour une tension d'arrêt fixée à 1 V, des courbes de décharges de PbO et de Bi₂O₃, l'hypothèse de réduction de la masse cathodique jusqu'au stade métallique est confirmée.

V.5.2. - Préparation des différentes phases Bi_2O_3 - PbO

Celles-ci sont préparées à partir des oxydes commerciaux (Bi_2O_3 Riedel de Haen, minimum 99,5 % ; PbO Merck, minimum 99 %). Avant pesée, chaque oxyde de départ est porté 24 heures à 600° C afin de s'affranchir de la présence éventuelle de carbonates formés au contact de l'air ambiant.

Chacune des phases est alors synthétisée par mélange intime, dans les proportions stoechiométriques des oxydes pulvérulents, suivi du chauffage à la température déterminée à partir du diagramme des phases solides (Fig. V.4 et Tableau V.I). Après réaction chaque phase est identifiée et sa pureté contrôlée par son cliché de diffraction X (Fig. V.5).

V.5.3. - Comportement des composés définis

Les cinq composés définis mis en évidence dans le système Bi_2O_3 - PbO ont été testés ; les courbes de décharges sont rassemblées sur la figure V.6.

. $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ ($3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 7 \text{ PbO}$), dont le domaine d'existence est très limité (550 - 600° C), présente en décharge une décroissance linéaire du potentiel.

. $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3 \text{ PbO}$), le plus riche en PbO, présente un palier de décharge au voisinage de 1,45 V trop peu étendu pour permettre d'envisager une application industrielle.

. $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ ($3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 2 \text{ PbO}$), le plus délicat à obtenir pur, et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ($4 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 5 \text{ PbO}$) présentent, en début de décharge, une décroissance très rapide du potentiel depuis une valeur supérieure à 1,7 V.

. $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ ($6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$), de symétrie cubique centrée, très stable, présente deux paliers en décharge, l'un au voisinage de 1,6 V et l'autre à 1,4 V d'égale importance.

V.5.4. - Comportement des solutions solides

C'est avec les phases non stoechiométriques que les comportements les plus satisfaisants sont atteints. Par ordre d'intérêt croissant, il faut répertorier :

. La solution solide β_1 (Fig. V.7)

Elle ne peut donner lieu à application compte tenu de sa courbe de décharge très voisine de celle du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Ce comportement est

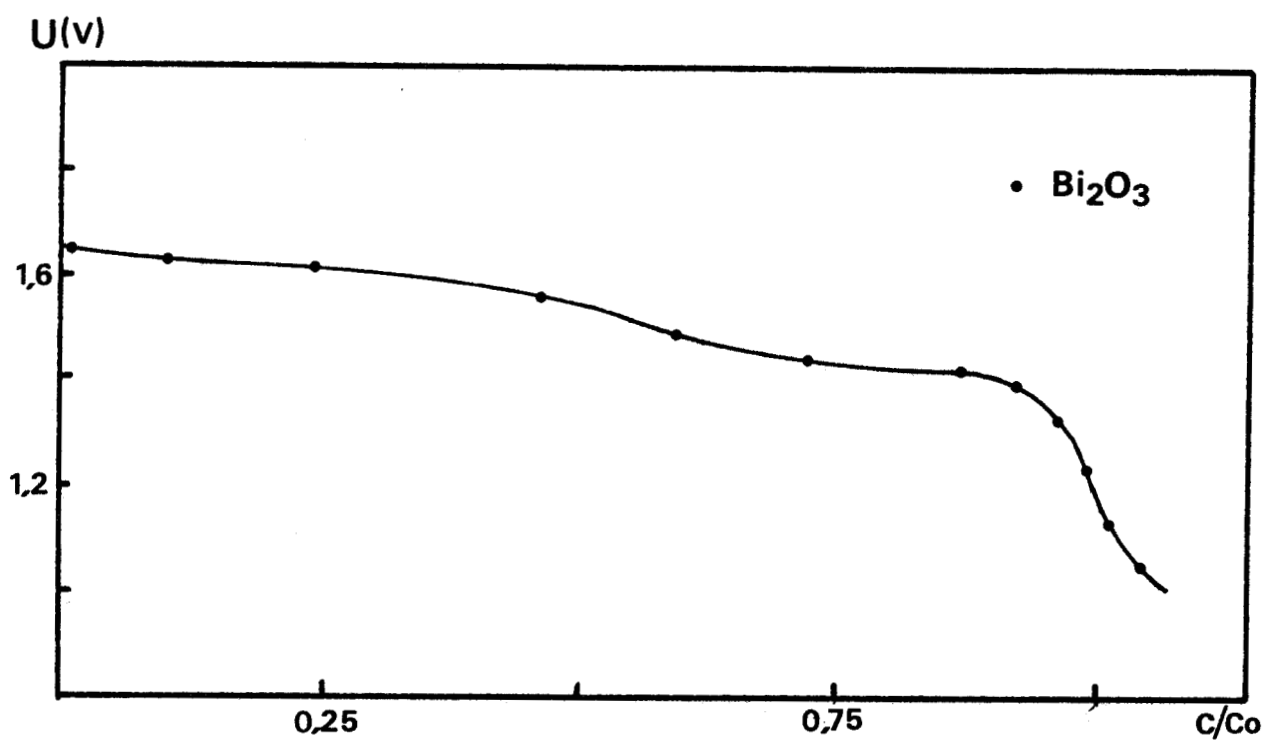


Figure V.3. Courbe de décharge d'une micropile sous une résistance de 30 K .
Matériau de cathode: Bi₂O₃.

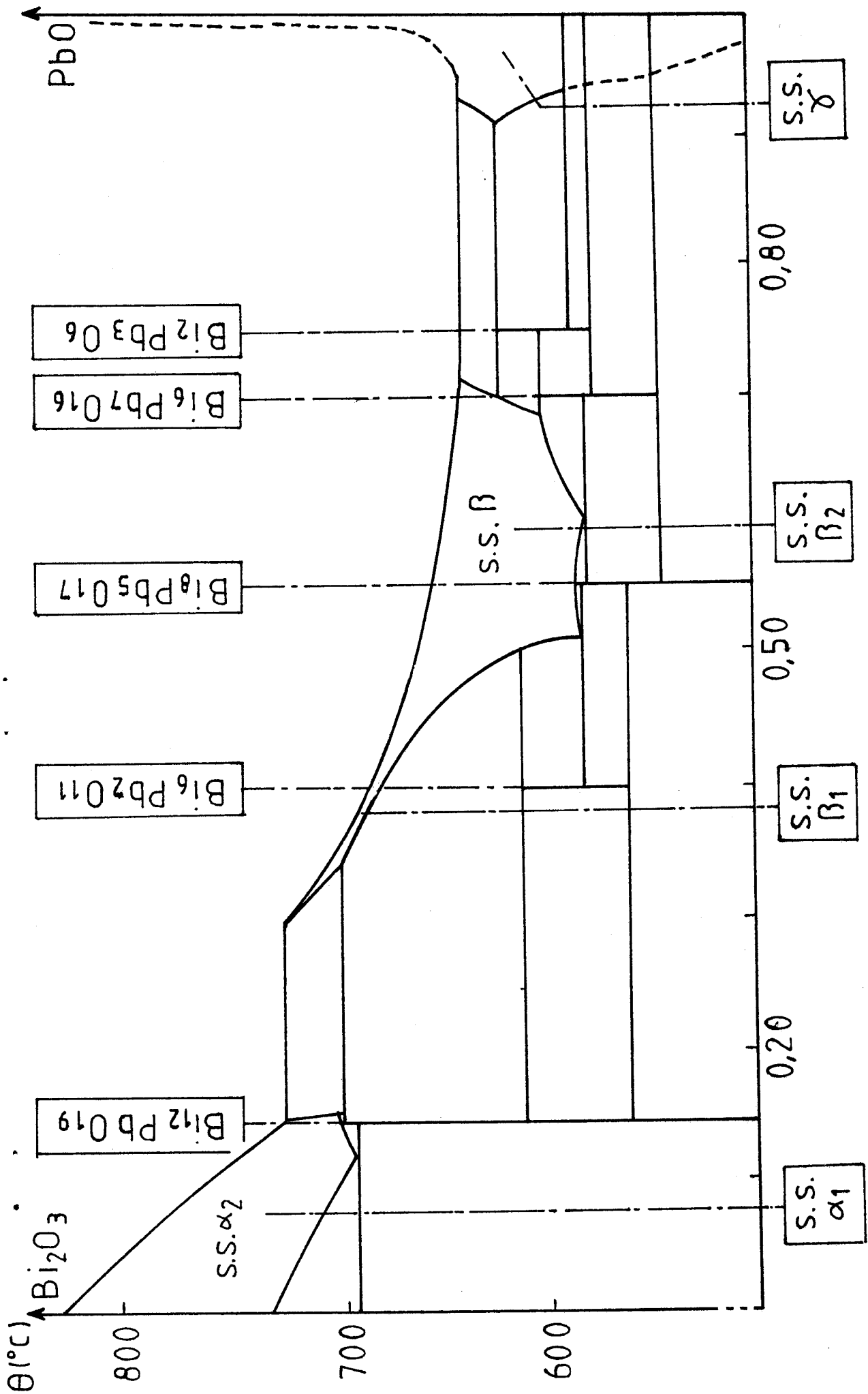


Figure V.4. Diagramme des phases solides du système Bi_2O_3 - PbO .



Spectres de référence

Bi₁₂ Pb 0₁₉

Bi₆ Pb₂ 0₁₁

Bi₈ Pb₅ 0₁₇

Bi₆ Pb₇ 0₁₆

Bi₂ Pb₃ 0₆

α_2 0,05

α_2 0,10

α_2 0,143

β_1 0,35

β_1 0,40

β_1 0,45

β_2 0,50

β_2 0,555

β_2 0,60

β_2 0,65

β_2 0,70

γ 0,94

γ 0,96

γ 0,98

DUS
LILLE

TABLEAU V-1

Conditions de préparation des échantillons étudiés

$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (n = 0,143)	24 h à 725° C
$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (n = 0,40)	24 h à 680° C recuit prolongé 48 h à 580° C
$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (n = 0,555)	24 h à 625° C recuit 24 h à 580° C
$\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ (n = 0,70)	24 h à 620° C recuit 24 h à 590° C
$\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (n = 0,75)	48 h à 615° C
sol. sol. α_1	n > 0,100 24 h à 720° C n < 0,100 24 h à 740° C
sol. sol. β_1	n = 0,350 24 h à 700° C n = 0,400 24 h à 680° C n = 0,450 24 h à 670° C
sol. sol. β_2	24 h à 625° C
sol. sol. γ	24 h à 630° C



un indice supplémentaire en faveur d'une étroite parenté structurale entre les deux phases.

. La solution solide γ (Fig. V.7)

Très riche en oxyde de plomb, elle présente un beau palier. Toutefois deux points défavorables sont à noter :

- Existence d'une décroissance rapide du potentiel au début de la décharge, ce qui nécessiterait la réalisation d'une pré-décharge pour se trouver sur le palier lors de la mise en circuit d'utilisation.
- Faible valeur du potentiel de palier ($\sim 1,4$ V)

. La solution solide α_1 (Fig. V.8)

Très riche en oxyde de bismuth, elle présente une courbe de décharge très voisine de celle du composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ dont elle constitue également un proche parent structural (phase critique centrée de type sillenite). Son principal avantage réside dans sa forte teneur en oxyde de bismuth qui lui procure une capacité volumique très favorable.

. La solution solide β_2 (Fig. V.9)

C'est incontestablement un domaine très attractif. La courbe de décharge présente là encore deux paliers successifs, le passage de l'un à l'autre paraissant se faire de manière plus progressive lorsque le milieu s'enrichit en oxyde de plomb.

Son domaine d'existence s'étend des fractions molaires $n = 0,500$ à $n = 0,700$, l'accroissement du pourcentage de PbO dans le mélange s'accompagne d'une diminution sensible ($\sim 7\%$) de la capacité volumique (Tableau V.II) ; c'est pourquoi le prix de revient des matières premières devient un élément déterminant pour fixer la composition susceptible de fournir une application industrielle.

L'importance de l'arrangement structural est clairement mis en évidence lors de l'examen des courbes relatives à la composition $n = 0,555$ (Fig.V.10) En effet, pour la même composition, on se trouve, suivant la nature du traitement thermique imposé lors de la préparation, en présence de deux phases de structure différente.

Pour une température de réaction inférieure à 580°C , la phase présente correspond au composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Au dessus de cette température, la variété

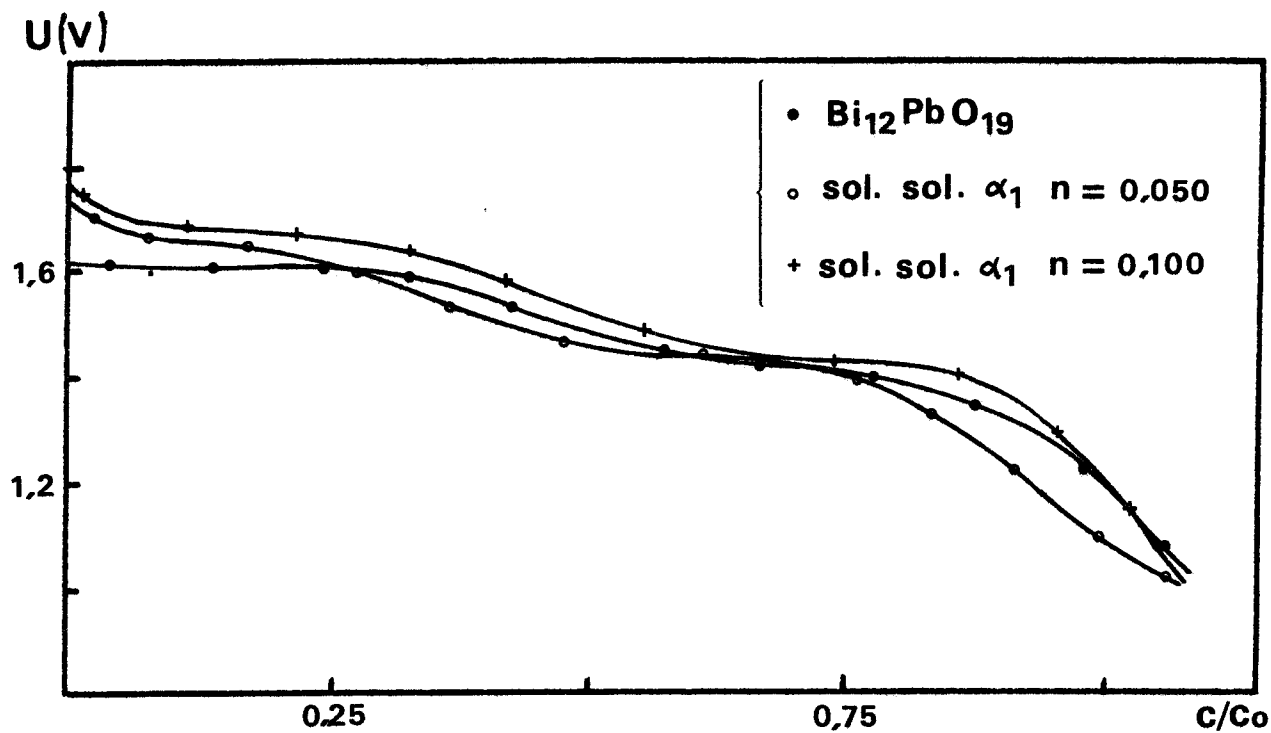


Figure V.8. Comparaison des courbes de décharge de la solution solide α_1 et de $Bi_{12}PbO_{19}$.

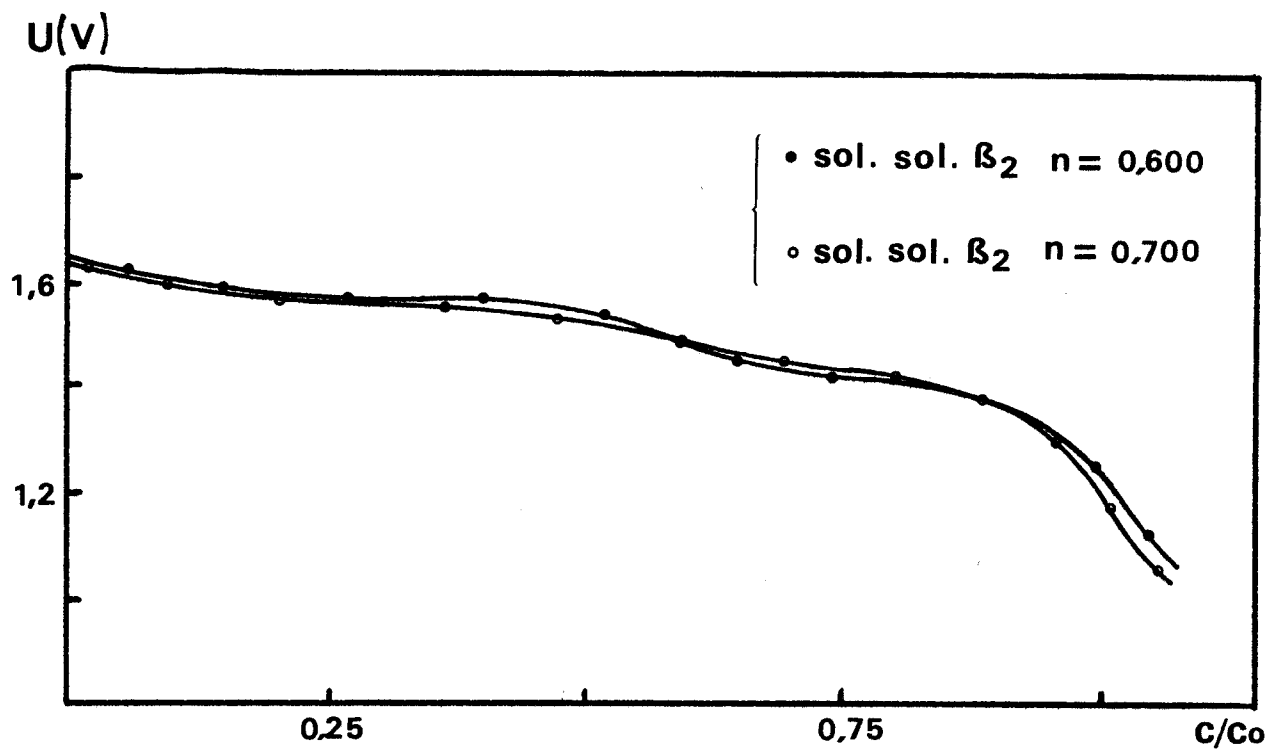


Figure V.9. Evolution des courbes de décharge de la solution solide Béta 2 en fonction de la composition.

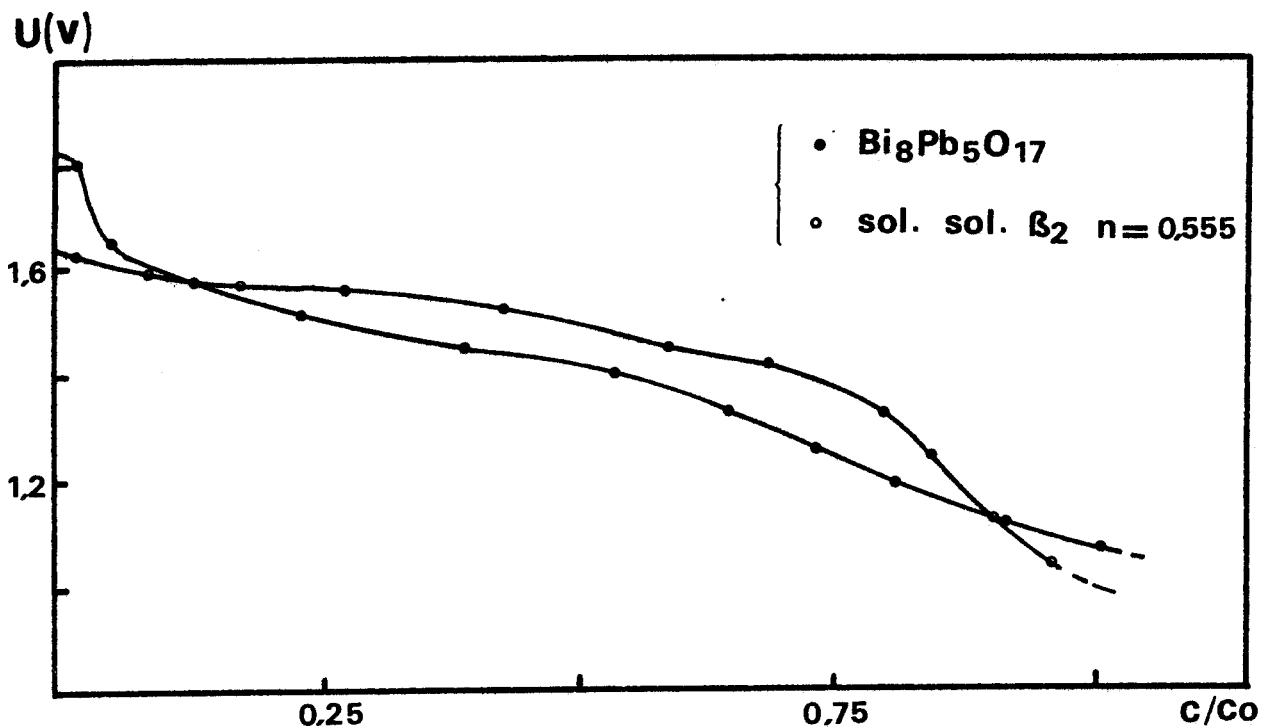


Figure V.10. Comparaison des courbes de décharge de $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et de la solution solide Béta 2 à la même composition.

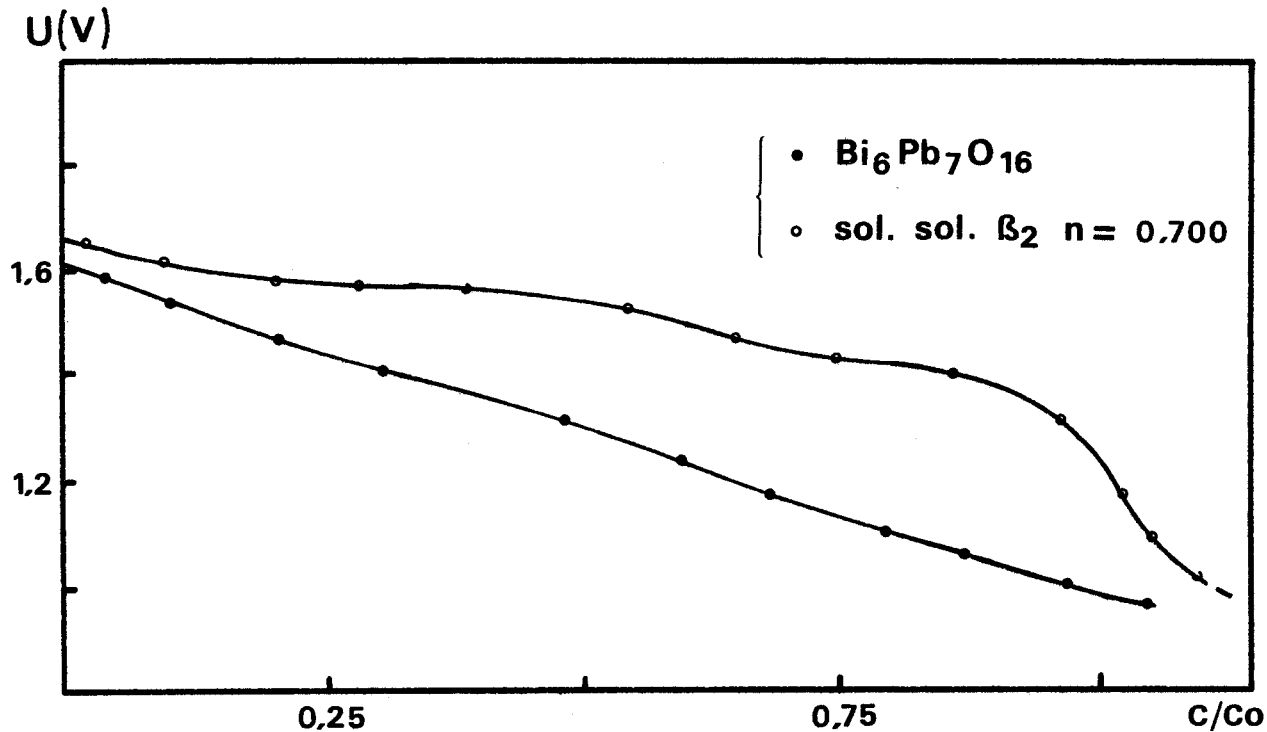


Figure V.11. Comparaison des courbes de décharge de $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ et de la solution solide Béta 2 à la même composition.

TABLEAU V.II

Fraction molaire $n = \frac{\text{nb de mole PbO}}{\text{nb de moles}}$	Capacité massique mAh/g	Capacité volumique mAh/cm ³
0,500	311,1	2865
0,555	305,8	2822
0,600	301,2	2783
0,650	295,7	2720
0,700	289,7	2772

Capacité massique et volumique de la solution solide β_2 en fonction de la composition.



obtenue appartient à la solution solide β_2 de symétrie quadratique.

L'existence de comportements en décharge très différents, pour des échantillons de même composition mais de structure différente, peut être vérifiée pour la solution solide β_2 ($n = 0,700$) et le composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ (Fig. V.11

A l'inverse, des échantillons de composition différente mais de structure voisine ont un comportement analogue. C'est la cas en particulier pour la solution solide β_1 ($n = 0,450$) et le composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (Fig. V.12).

V.6 - CONCLUSION

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude sont rassemblés dans le tableau V.III. : \bar{U} représente la valeur moyenne du potentiel de décharge de la micropile, en faisant abstraction de la chute brutale de potentiel observée en début de décharge pour certaines phases et en éliminant systématiquement la fin du phénomène. $\Delta U/\Delta(C/Co)$, exprimée en volt, représente la pente de la courbe de décharge, avec les mêmes conditions restrictives que précédemment, en utilisant la méthode des moindres carrés.

C/Co représente le rendement faradique de la micropile en fixant une tension d'arrêt U_a à 1,2 V (la réduction de l'électrolyte se produisant au voisinage de 1,0 V).

Le point majeur apparu au cours de cette étude, qui est l'incidence fondamentale de la nature de la variété cristallographique présente dans l'échantillon sur l'allure des courbes de décharge, se confirme par l'examen des valeurs expérimentales prises par les paramètres caractérisant le comportement cathodique des différentes phases étudiées.

En ce qui concerne les composés définis et à l'exception de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ les caractéristiques montrent que ces phases stoechiométriques ne peuvent convenir pour une application industrielle, en effet :

. La valeur \bar{U} de la tension moyenne de décharge est trop faible ($< 1,45$ V).

. La chute de tension enregistrée au cours de décharge est trop importante ($> 0,3$ V).

. Le rendement faradique est beaucoup trop faible ($< 0,85$).

Parmi les solutions solides, la phase β_2 s'avère la plus favorable pour réaliser

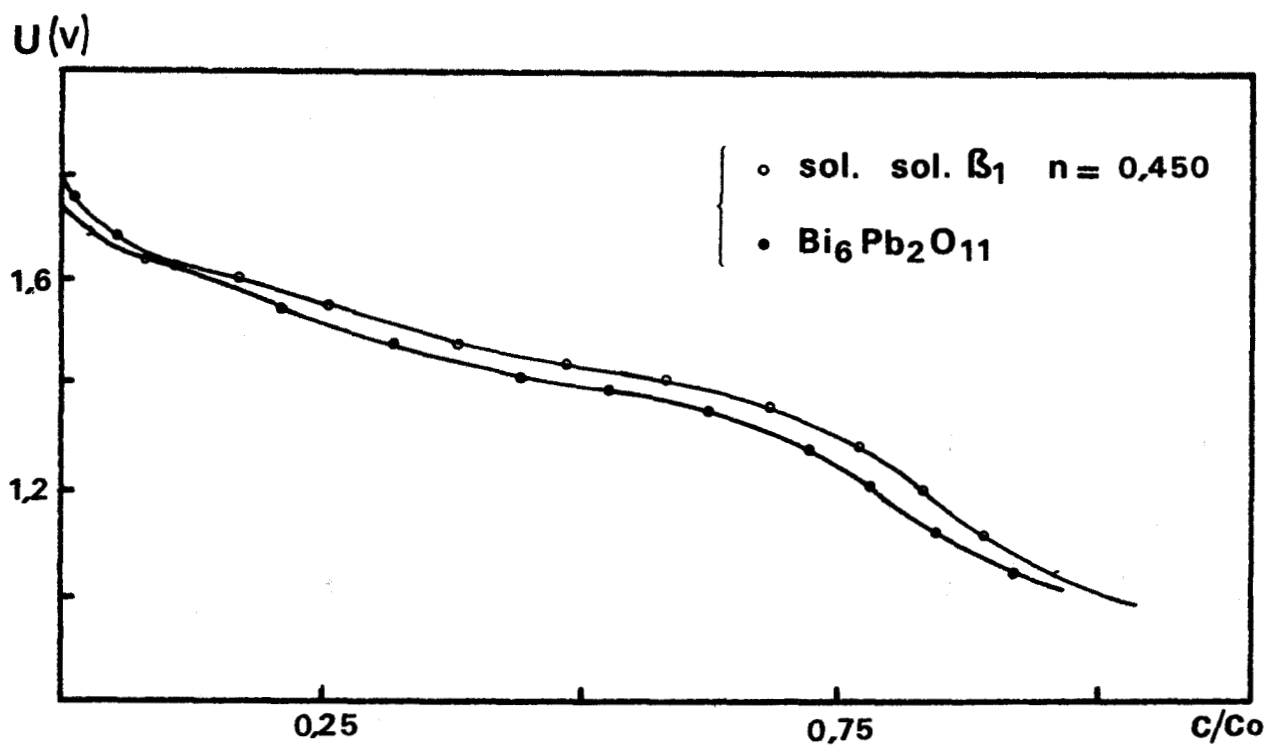


Figure V.12. Comparaison des courbes de décharge de $Bi_6Pb_2O_{11}$ et de la solution solide Béta 1 à la composition $n=0,450$.

TABLEAU V.III

Ensemble des résultats expérimentaux obtenus par décharge de micropiles.

		\bar{U} (V)	$\Delta U/\Delta C/Co$ (V)	C/Co (pour $U_A = 1,2$ V)	
Composés définis	$Bi_{12} Pb_{019}$	1,48	- 0,37	0,98	
	$Bi_6 Pb_2 O_{11}$	1,42	- 0,49	0,82	
	$Bi_8 Pb_5 O_{17}$	1,38	- 0,52	0,78	
	$Bi_6 Pb_7 O_{16}$	1,30	- 0,55	0,66	
	$Bi_2 Pb_3 O_6$	1,40	- 0,34	0,81	
Solutions solides	β_1 n = 0,450	1,39	- 0,53	0,79	
	γ n = 0,960	1,41	- 0,13	0,95	
	α_1	n = 0,050	1,48	- 0,45	0,93
		n = 0,100	1,52	- 0,42	1,00
		n = 0,143	1,50	- 0,37	1,01
	β_2	n = 0,500	1,51	- 0,31	1,04
		n = 0,600	1,50	- 0,30	0,99
		n = 0,700	1,49	- 0,28	1,01



l'application escomptée : quel qu'elle soit la composition, la tension \bar{U} est voisine de 1,5 V, le rendement faradique est proche de l'unité et, surtout, la chute maximale de tension en cours de décharge est de l'ordre de 0,3 V (ce qui la différencie de la phase α_1 et de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ pour lesquels cette chute est voisine de 0,4 V).

Au sein de la solution solide β_2 elle-même, le comportement cathodique n'est que peu affecté par l'évolution de la composition. Les éléments déterminants pour fixer le rapport $\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ sont donc :

. La prise de compte de la diminution de capacité volumique lorsque la phase s'enrichit en PbO.

. Le prix revient de chaque oxyde pour la synthèse de cette phase.

. Les limites de stabilité en température et en composition de la phase β_2

C'est vraisemblablement ce dernier point qui, compte tenu de la faible incidence relative des deux autres paramètres au sein de β_2 , doit fixer la composition à retenir. La sécurité consiste donc à choisir la préparation d'échantillons de composition $n = 0,600$ situés au centre de la solution solide (soit 3 moles de PbO pour 2 moles de Bi_2O_3).

La voie la plus simple pour préparer de manière reproductible la variété β_2 est d'effectuer la réaction à l'état solide vers 625° C. Cette technique diminue fortement les risques de modification structurale par déplacement d'équilibre, pollution par des éléments étrangers, vitrification, etc... ; risques qui sont loin d'être négligeables lors d'une réaction entre matériaux fondus.

La figure V.13 qui représente, en fonction du temps, une série d'analyses par diffraction X effectuées sur un échantillon de fraction molaire 0,600 en PbO porté à 625° C, montre qu'à l'état solide, la réaction peut être considérée comme complète au bout d'une heure environ. Ce type de préparation présente en outre l'avantage de fournir un matériau final plus facile à réduire à l'état de poudre pour la mise en forme ultérieure.

Détermination du temps de réaction à l'état solide

phase de symétrie quadratique du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$
 $n = 0,600$ — température du four : 625°C

avant réaction

5 mn

10 mn

15 mn

20 mn

30 mn

1 h

2 h

3 h

4 h

17 h



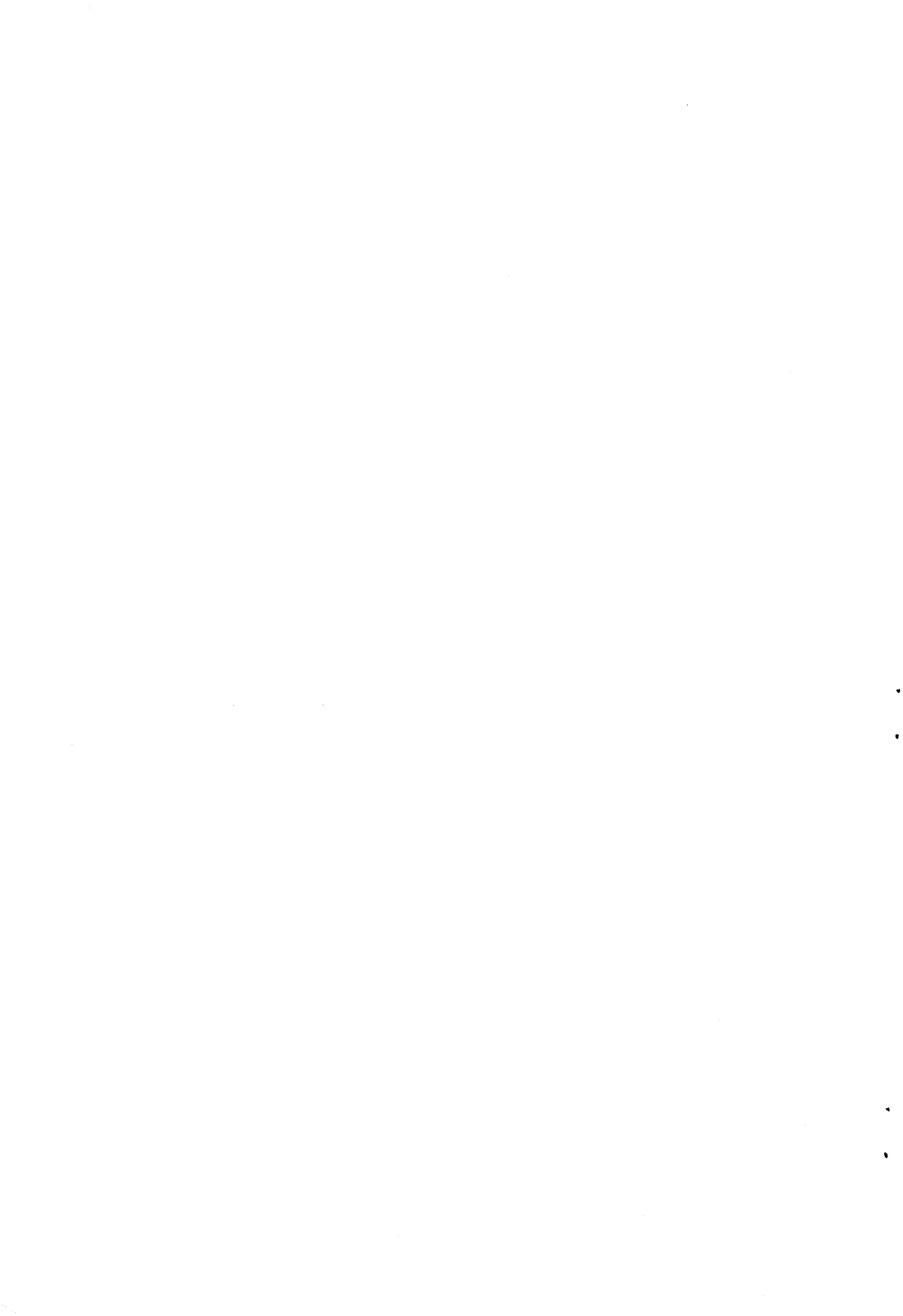
BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.P. GABANO et M. BROUSSELY
(1977 a) French Patent DBF 7728707, Septembre
(1977 b) French Patent DBF 7730946, Octobre

- 2 - J.C. BOIVIN
Thèse, Lille I (1975)

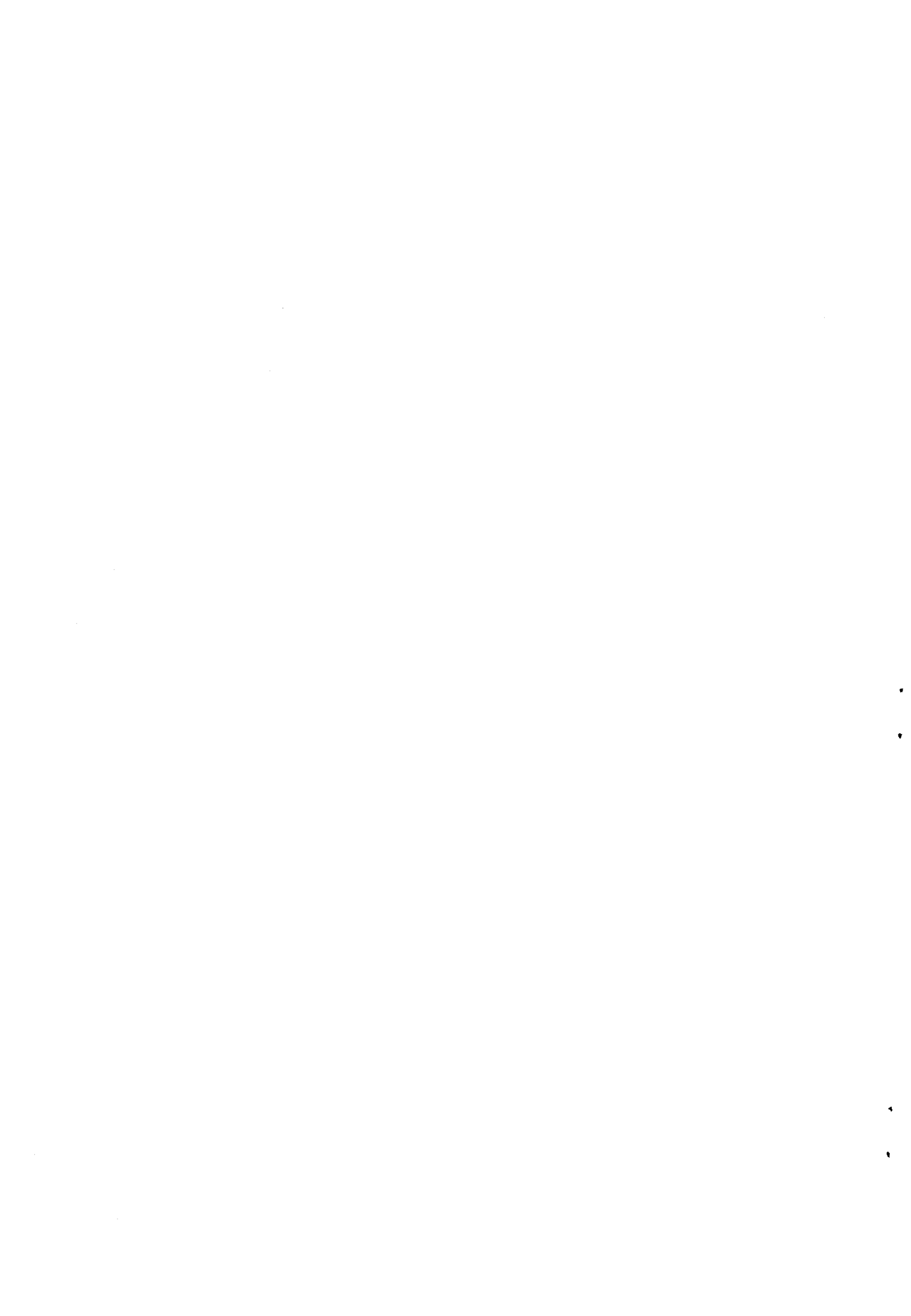
- 3 - M. BROUSSELY, Y. JUMEL et J.P. GABANO
Lead oxides lithium cells
Communication 11e th, International Power Sources Symposium (1978)

- 4 - P. CONFLANT (Résultats non publiés)



CHAPITRE VI

Conclusion



L'étude de la conductivité de la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_{(1-x)} \text{Sr}_x \text{O}_{(1,5-x/2)}$ a permis de déterminer avec précision l'évolution des propriétés électriques en fonction de la composition. Par élévation de température, σ subit, entre 620 et 700° C, suivant la composition, une brutale augmentation pouvant aller jusqu'à un facteur dix. Cette transition s'accompagne d'un simple déplacement des réflexions du spectre de diffraction X sur poudre sans que les intensités en soient affectées de manière sensible. Simultanément l'énergie d'activation passe d'environ 1,1 eV ($x = 0,149$) pour la forme de basse température β_2 à 0,5 eV pour la variété de haute température β_1 . Un maximum d'énergie d'activation accompagné d'un minimum de conductivité se manifeste au centre du domaine de stabilité. L'étude structurale d'un échantillon de cette composition a été réalisée. La comparaison avec les résultats antérieurs établis au laboratoire pour des compositions différentes n'a pas permis de déterminer précisément l'origine de ce comportement particulier. Les mesures de conductivité sur un échantillon monocristallin ont mis en évidence l'existence d'une très forte anisotropie. Ce résultat est en bon accord avec le modèle structural déduit de l'étude par diffraction X caractérisant l'existence de plans de conduction.

Une étude analogue a été effectuée sur la phase β de symétrie cubique centrée appartenant au système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ complétée par des mesures du nombre de transport ; elle a permis de mettre en évidence l'existence d'une conductivité anionique exceptionnellement élevée. A 600° C σ vaut $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour un échantillon de composition $x = 0,384$. Cette valeur constitue la plus forte valeur de conductivité connue pour un conducteur par ions O^{2-} à cette température. Une étude par diffraction de neutrons sur poudre a permis de caractériser sa structure comme appartenant au type anti αAgI . Par refroidissement β se transforme en une variété quadratique manifestant une conduction mixte ionique et électronique. Sa structure, déterminée par diffraction X sur monocristal dérive de celle de PbO rouge.

Le problème majeur pour l'exploitation des performances exceptionnelles de la forme β est son faible domaine de stabilité en température. Des essais sont actuellement en cours afin de tenter de la préserver à température ambiante.

Enfin le chapitre réservé à l'étude du comportement cathodique des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ a permis de définir précisément les performances obtenues en fonction des conditions de préparation. C'est ainsi qu'au niveau des tests sur micropiles nous avons pu montrer l'existence d'un lien important entre l'allure des courbes de décharge et le type structural. Le comportement

le plus favorable est rencontré avec la variété β_2 à la composition $\text{Bi}_{0,571} \text{Pb}_{0,429} \text{O}_{1,286}$. Cependant la persistance, même pour cette composition, d'un double palier constitue un handicap pour certains domaines d'applications. Une étude est actuellement en cours pour tenter d'y remédier.

