

50376
1990
225

50376
1990
225

N° d'ordre : 582

THESE

présentée à

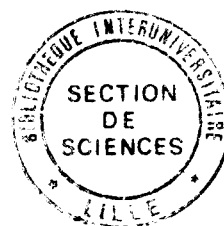
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR SPECTROCHIMIE

par

AMIN ELHARRAK



SYNTHESE, STABILITE ET PROPRIETES

ELECTRIQUES DE PHASES CONDUCTRICES

ANIONIQUES DU SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$

Soutenue le 14 Septembre 1990 devant la commission d'examen

MM. P. PERROT
J.P. BESSE
P. CONFLANT
M. DRACHE
J.C. BOIVIN

Président Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

10700

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et soeurs

Hommage particulier à Malika

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (U.R.A CNRS 452) de L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Claude BOIVIN. Je tiens à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Pierre PERROT, Professeur à l'Université de Lille Flandres Artois de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs Michel DRACHE, Chargé de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, et Pierre CONFLANT, Maître de Conférences à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour l'expérience et les précieux conseils dont ils m'ont fait bénéficier dans l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Que Monsieur Jean-Pierre BESSE, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce mémoire.

Je tiens également à remercier Monsieur Guy NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie. Ses conseils judicieux m'ont permis de surmonter de nombreuses difficultés et de mener à bien ce travail.

Il m'est agréable de remercier les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur esprit d'entraide et d'amitié.

J'associe à mes remerciements Mademoiselle Flavie CARLIER et Madame Nicole VANDENBERGHE qui se sont chargées de la réalisation matérielle du présent mémoire.

PLAN DU MEMOIRE

<u>Introduction</u>	1
Chapitre I : Synthèse et domaines de trempe des phases de types fluorine (δ) et Bi-Sr-O (β_2 et β_1) dans le système Bi_2O_3-CaO-PbO.	5
I.1. <u>Rappels bibliographiques</u>	6
I.1.1. Diagramme de phases Bi_2O_3 -PbO	6
I.1.2. Diagramme de phases Bi_2O_3 -CaO	7
I.2. <u>Synthèse des échantillons</u>	11
I.3. <u>Domaine de trempe des phases</u>	15
I.3.1. Domaine de trempe de la solution solide (δ)	15
I.3.2. Domaine de stabilité de la solution solide (β_2)	20
I.3.3. Domaine de trempe de la solution solide (β_1)	24
I.4. <u>Etude du comportement thermique</u>	28
I.4.1 Techniques expérimentales	28
I.4.2. Phase (δ)	28
I.4.3. Phase (β_2)	36
I.4.4. Phase (β_1)	42
I.5. Domaines d'équilibre des phases de symétrie rhomboédrique (β_1 - β_2), cubique à faces centrées (δ) et cubique centré (type anti- $\text{AgI}\alpha$)	44
Chapitre II : Propriétés électriques de la phase (δ) du système Bi_2O_3-CaO-PbO	50
II.1. <u>Mesure de la conductivité</u>	51
II.1.1. Choix de la méthode de mesure	51
II.1.2. Variation de la conductivité ionique avec la température	54
II.1.3. Mode opératoire	54
II.1.3.1. Cellule de mesure	54

II.1.3.2. Système de mesure automatique	54
II.1.3.3. Elaboration des échantillons destinés aux mesures de conductivité	55
II.1.4. Résultats	59
II.1.4.1. Spectres d'impédances complexes	59
II.1.4.2. Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$	61
II.1.4.3. Analyse et discussion	62
II.2. <u>Détermination de l'origine de la conductivité</u>	73
II.2.1. Principe d'une pile de concentration en oxygène	73
II.2.2. Résultats	77

Chapitre III : Propriétés électriques des phases de symétrie rhomboédrique (β_2 et β_1)

III.1. <u>Etude de la conductivité</u>	89
III.1.1. Mode opératoire	89
III.1.2. Résultats	90
III.1.2.1. Echantillons trempés sous forme β_2	90
III.1.2.1.1 Spectrogrammes d'impédances complexes	90
III.1.2.1.2. Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$	92
III.1.2.2 Echantillons trempés sous forme β_1	94
III.1.2.2.1. Spectrogrammes d'impédances complexes	94
III.1.2.2.2. Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$	94
III.1.3. Analyse et discussion	97
III.2. <u>Mesures du nombre de transport</u>	110
III.2.1. Echantillon "n = 0,30 ; x = 0,33" : (Phase β_2 trempée)	110
III.2.2. Echantillon "n = 0,375 ; x = 0,33" : (Phase β_1 trempée)	117

Conclusion générale	121
----------------------------	------------

INTRODUCTION

Les électrolytes solides constituent une famille de matériaux dont les applications très diversifiées ont suscité de nombreux travaux au cours de la dernière décennie.

Beaucoup de ces travaux ont concerné des conducteurs cationiques, notamment Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ . Parmi les conducteurs anioniques, les études se sont surtout concentrées sur les fluorures et les oxydes.

Dans le domaine des oxydes, les dérivés de la zircone obtenus par addition d'oxyde de valence inférieure à 4 à l'oxyde ZrO_2 ont fait l'objet pendant très longtemps de la plus forte attention. Dans ces solutions solides, la structure de type fluorine se trouve être stabilisée et les défauts nécessaires à la conduction sont apportés par les lacunes introduites lors de la substitution.

A côté d'atouts indéniables comme leur inertie chimique et leur bonne résistance mécanique, ces conducteurs par ions oxygène présentent le défaut de manifester des valeurs de conductivité assez modestes au-dessous de 700-800°C. Ceci limite leur utilisation à moyenne et basse température dès lors qu'il est nécessaire pour une application donnée de disposer d'une forte densité de courant.

Pour palier à cet inconvénient de nombreux travaux ont été entrepris afin de rechercher des matériaux isostructuraux, meilleurs conducteurs, quitte à faire quelques concessions sur d'autres facteurs comme l'inertie chimique, par exemple, une diminution sensible de la température de fonctionnement pouvant limiter sérieusement les inconvénients.

C'est sur cette base qu'un intérêt particulier a été porté à l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 . Celui-ci cristallise aussi à haute température (forme δ) avec une structure de type fluorine, possédant 25 % de lacunes intrinsèques au sein du réseau des ions O^{2-} . $\text{Bi}_2\text{O}_3 \delta$ n'étant pas stable à température ambiante, de nombreux travaux ont porté là

encore sur la recherche de solutions solides adoptant le même type structural et pouvant être préservées à température ambiante. De nombreuses phases de ce type ont été obtenues par addition à Bi_2O_3 d'un oxyde de métal divalent (Ca, Sr, Ba, Pb) ou trivalent (Y, Ln). La substitution de Bi^{3+} par Pb^{2+} , cation isoélectronique est la plus favorable au maintien des propriétés de conductivité de la phase fluorine ($\sigma \approx 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ vers 700°C). L'utilisation d'un métal de valence 3 permet quant à elle, par simple trempe à l'air, de préserver la phase à température ambiante dans des domaines appréciables de composition.

Les études concernant les systèmes oxyde de bismuth-oxyde de métal divalent ont été particulièrement développées au laboratoire. Au sein de ces systèmes d'autres phases aux propriétés conductrices intéressantes ont également été mises en évidence. La plus performante, issue de la combinaison de Bi_2O_3 et PbO , cristallise dans une structure de symétrie cubique centrée, type anti- $\text{AgI}\alpha$, dans un large domaine de composition. Sa conductivité est voisine de $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 600°C . Une solution solide de même type est également observée avec les oxydes CaO et SrO . Seule la phase avec CaO peut être préservée à température ambiante, au prix d'une trempe très énergique. Par contre, une solution solide possédant le même type structural a été préservée par trempe de mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$.

Des solutions solides de symétrie rhomboédrique ont également été mises en évidence dans les cas des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Ces solutions solides sont dimorphiques et leur étude systématique a été réalisée ; la forme basse température, dénommée β_2 , est stable à température ambiante et se transforme de façon réversible en forme β_1 lors du chauffage. L'influence des paramètres structuraux sur la conductivité des phases a été étudiée.

Des études réalisées au laboratoire sur les systèmes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-(Y}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3 \text{ ou CdO)}$ ont par ailleurs montré qu'une double substitution cationique permettait de cumuler des avantages de différents substituants à savoir d'une part l'effet stabilisant de l'un des cations ($\text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$), d'autre part les effets favorables à la conductivité apportés par Pb^{2+} . Présument qu'un tel comportement devait se retrouver

avec d'autres cations antagonistes à Bi^{3+} et Pb^{2+} et étant donnée la richesse du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, en particulier en phases conductrices par ions O^{2-} , nous avons entrepris une étude systématique du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$.

Le premier chapitre du mémoire décrit les résultats obtenus lors des essais de trempe des phases de type fluorine, anti- $\text{AgI}\alpha$ et rhomboédrique Bi-Sr-O au sein du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ ainsi que les études relatives à leur stabilités thermiques.

Le second chapitre rassemble les mesures de la conductivité et du nombre de transport des ions O^{2-} concernant des échantillons métastables et stables de la phase fluorine.

Les études des propriétés électriques des deux variétés de la solution solide rhomboédrique sont regroupées dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I
SYNTHESE ET DOMAINES DE TREMPER DES PHASES
DE TYPES FLUORINE (δ) ET Bi-Sr-O (β_2 et β_1)
DANS LE SYSTEME Bi_2O_3 -CaO-PbO

I -1. Rappels bibliographiques :

Un nombre important de systèmes de type Bi_2O_3 - MO a fait l'objet d'études approfondies au laboratoire. Parmi ceux-ci figurent, les systèmes binaires Bi_2O_3 - PbO (1), Bi_2O_3 - CaO (2) dont nous rappelons brièvement les résultats essentiels.

I - 1-1. Diagramme de phases Bi_2O_3 - PbO :

L'étude complète de ce système a été réalisée au laboratoire par BOIVIN (1) (Figure 1.1).

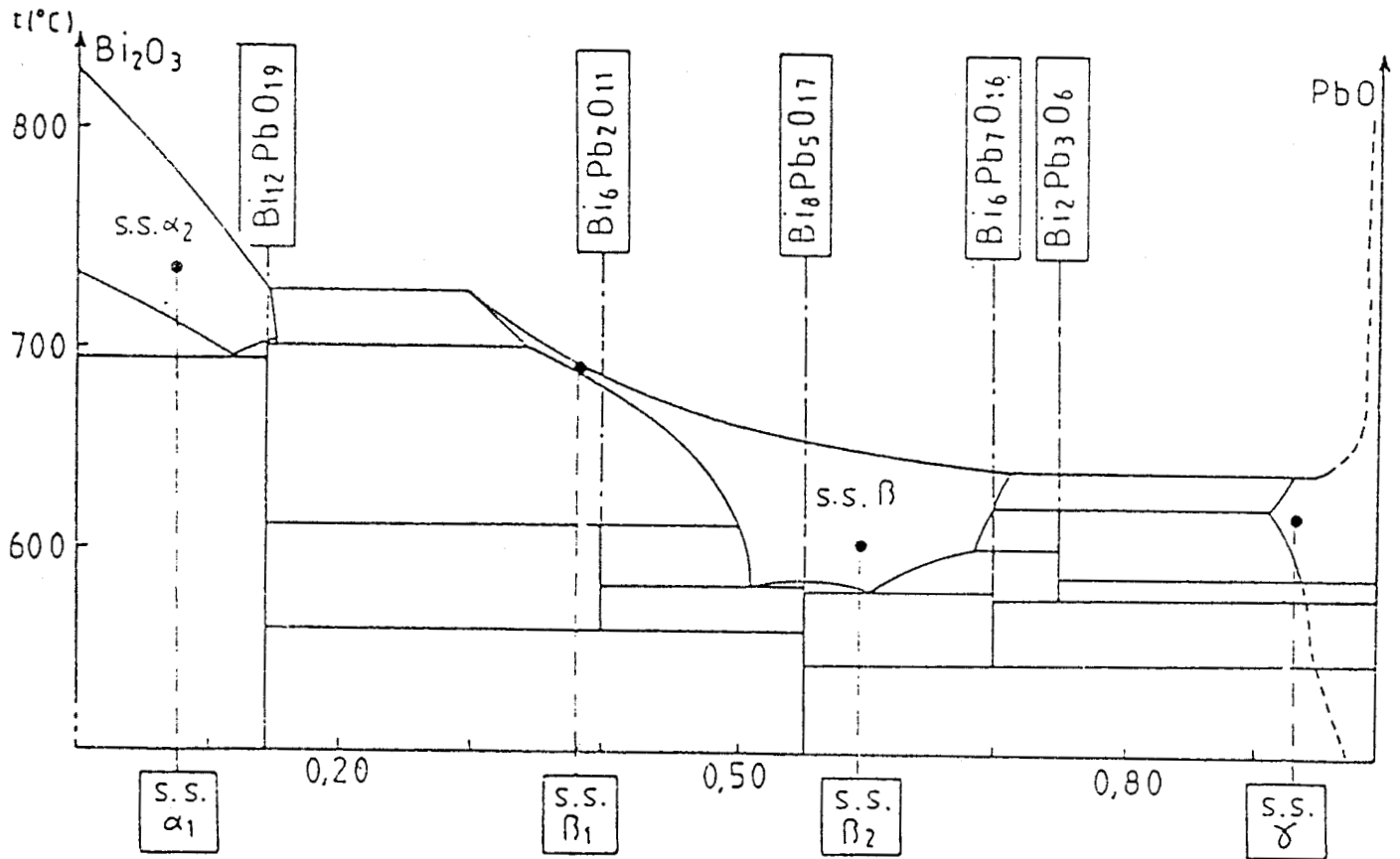


Figure I.1 : Domaines d'existence des différentes phases dans le système Bi_2O_3 -PbO

Parmi les phases les plus intéressantes qui ont été identifiées, nous citerons :

Une solution solide de symétrie cubique à faces centrées, isotype de la variété Bi_2O_3 - δ , de structure fluorine, déficitaire en anions, dénommée (α_2). Elle est stable entre 690 et 830°C dans un domaine de composition $0 \leq n \leq 0.15$ ($n = \text{PbO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO})$). Cette solution solide ne peut être préservée par trempe à l'air à température ambiante ; elle subit au cours du refroidissement une transition qui la fait passer de la symétrie cubique faces centrées (α_2) à une symétrie cubique centrée de type sillénite (α_1). Cette phase est métastable et un recuit isotherme à température inférieure à 690°C conduit aux phases d'équilibre reportées dans le diagramme.

Une solution solide dénommée β qui appartient au type structural cubique centré anti-AgI α . Elle s'étend dans un large domaine en composition variant de $0.30 \leq n \leq 0.70$, et dans l'intervalle de température $590 \leq t \leq 710^\circ\text{C}$. Le paramètre, pour la composition $\text{Bi}_{0.666}\text{Pb}_{0.333}\text{O}_{1.33}$ à 600°C, vaut $a = 4.37 \text{ \AA}$.

Au refroidissement cette solution solide se transforme en une phase métastable dont la nature dépend de la composition :

Pour $0.30 \leq n \leq 0.45$ la solution solide obtenue (β_1) est de symétrie monoclinique. Son cliché de diffraction X est très proche de celui de l'un des composés définis du système, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, stable entre 560 et 610 °C.

Pour $0.50 \leq n \leq 0.70$, la solution solide formée (β_2) est de symétrie quadratique. Son cliché de diffraction X s'apparente à celui de $\text{PbO}\alpha$. Ses paramètres valent $a = 4.075 \text{ \AA}$ et $c = 4.989 \text{ \AA}$ pour $\text{Bi}_{0.666}\text{Pb}_{0.333}\text{O}_{1.333}$. Seuls des recuits prolongés à température inférieure à celle du domaine de stabilité de β conduisent aux phases d'équilibre reportées dans le diagramme.

I - 1-2. Diagramme de phases Bi_2O_3 - CaO :

L'étude de ce diagramme, réalisée par Conflant (2) entre 600°C et la fusion, révèle l'existence de nombreuses phases (Figure I.2).

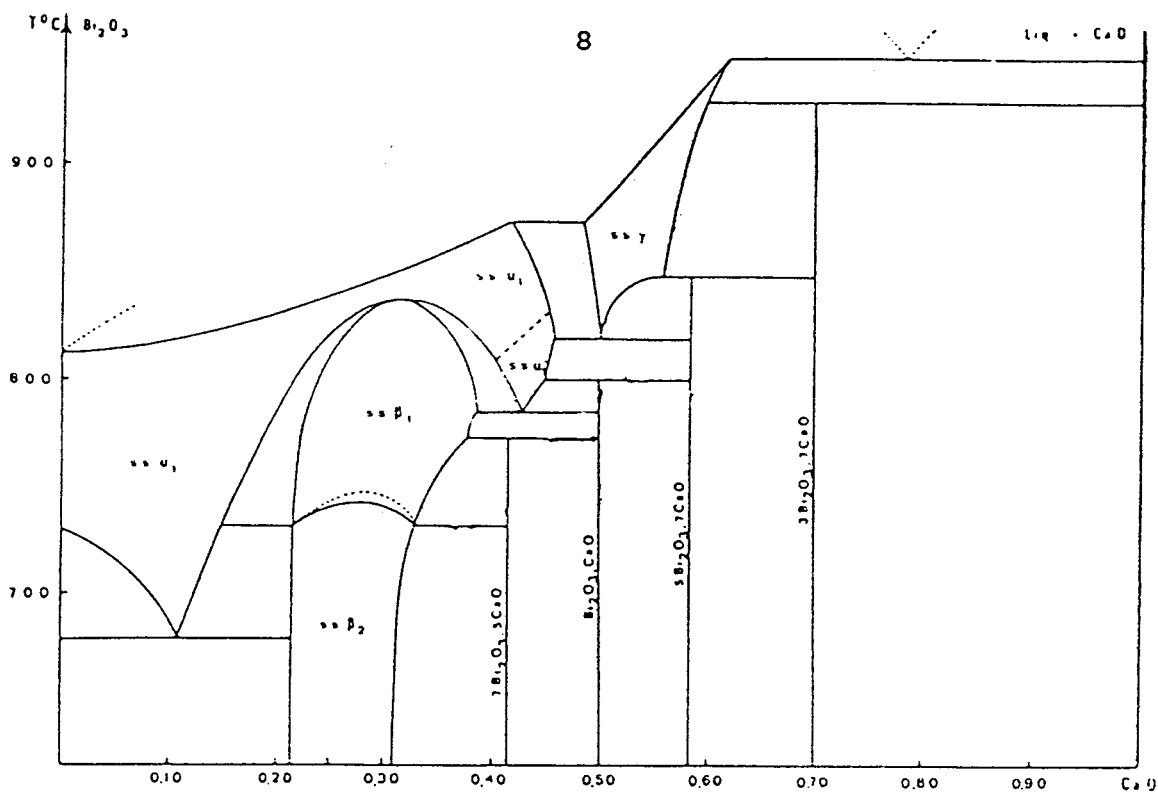


Figure I.2 : Diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

- Comme dans le cas du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, il existe dans la partie riche en Bi_2O_3 une solution solide isotype de la variété $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ (α_1) de structure fluorine. Celle-ci, identifiée pour la première fois par Levin et Roth (3), s'étend dans un vaste domaine en composition qui couvre à 730°C , la zone $0 \leq n \leq 0.14$ ($n = \text{CaO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$) et se prolonge ensuite jusqu'en $n = 0.45$ à 840°C . Le paramètre de maille varie peu lorsque $n < 0.20$ ($a = 5.63 \text{ \AA}$ à 770°C) et diminue ensuite sensiblement lorsque le taux de lacunes anioniques devient important ($a = 5.57 \text{ \AA}$ pour $x = 0.40$ à 840°C).

La nature des phases obtenues est fortement conditionnée par la vitesse du refroidissement. Une trempe énergique conduit, dans la partie riche en Bi_2O_3 ($0 < n \leq 0.05$), à un mélange de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ monoclinique et d'une solution solide Q, de symétrie quadratique, qui dérive de la variété métastable $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\beta$. Elle est isotype de la phase signalée par Frit et coll. (4) dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$.

La solution Q s'obtient pure dans la zone $0.05 \leq n \leq 0.11$ par le même processus de trempe.

La préservation de la forme haute température α_1 peut être réalisée par trempe

dans l'azote liquide dans l'intervalle de composition $0.11 \leq n \leq 0.45$.

Une solution solide de symétrie rhomboédrique est observée dans un domaine maximum $0.22 \leq n \leq 0.39$. Elle existe sous deux formes : Une forme stable à température ambiante (β_2) et une forme stable à haute température (β_1).

* Solution solide β_2 :

Elle s'obtient facilement par réaction à une température comprise entre 600 et 740°C. Son domaine d'existence en composition varie sensiblement avec la température. Il s'étend de $0.22 \leq n \leq 0.31$ à 600°C et atteint $0.22 \leq n \leq 0.33$ à 740°C. Cette phase a été signalée pour la première fois par Aurivillius (5) et sa structure a été décrite en détail par Conflant (2) à l'aide de mesures de diffraction X sur monocristaux à différentes températures. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déduits d'une étude par diffraction de neutrons réalisée par Mercurio et coll. (6) sur un matériau isotype du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

* Solution solide β_1 :

La solution solide β_2 subit au chauffage une transition de phase réversible $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ vers 740°C. Lors de cette transformation, certaines réflexions du spectre de diffraction subissent un déplacement brutal, la maille cristalline conservant toujours une symétrie rhomboédrique. Son domaine d'existence ($0.22 \leq n \leq 0.33$ à 740°C) passe par un maximum vers 780°C ($0.22 \leq n \leq 0.39$). Des essais de trempe de la forme β_1 n'ont pu montrer clairement si, pour $0.33 < n \leq 0.39$, celle-ci était réellement stabilisée à basse température ou si elle se trouvait sous une forme β_2 hors équilibre (Figure I.3) ; le passage du premier domaine correspondant à β_2 stable ($0.22 < n \leq 0.33$) au second domaine $0.33 < n \leq 0.39$ n'est en effet pas marqué par une modification significative des diffractogrammes X de poudre.

Une solution solide de symétrie cubique centrée dénommée β_3 , isotype de la solution solide anti- $\text{AgI}\alpha$, déjà mise en évidence dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, est observée à partir de 820°C pour $n \neq 0.50$. Son domaine d'existence s'accroît fortement au-dessus de 850°C ($0.49 \leq n \leq 0.56$). Pour la composition $n = 0.53$, après trempe énergétique de la phase depuis 850°C, le paramètre de maille vaut $a = 4.527 \text{ \AA}$.

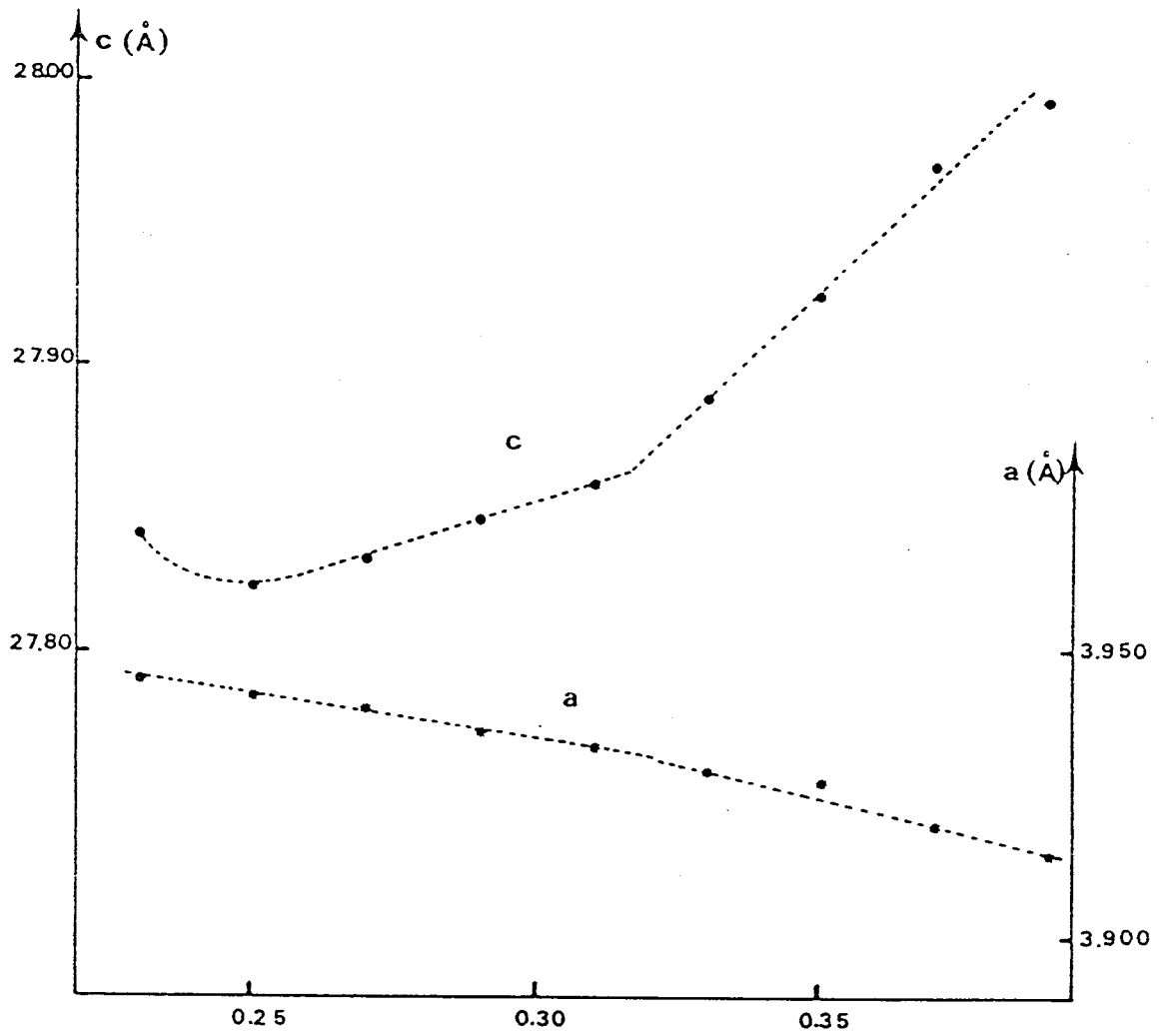


Figure I.3 : Evolution des paramètres de β_2 en fonction de la composition

($0.23 \leq n \leq 0.31$: trempe à 705°C (β_2))

($0.33 \leq n \leq 0.39$: trempe à 760°C (β_2 métastable))

(d'après CONFLANT)

I - 2 Synthèse des échantillons :

Les mélanges initiaux ont été réalisés à partir des oxydes commerciaux :

Bi_2O_3 : Reidel-de-Haën	(99.5 %)
PbO : Merck	(99 %)
CaCO_3 : Merck	(99 %)

Avant utilisation des oxydes de bismuth et de plomb, un traitement thermique de quelques heures à 600°C permet d'éliminer toutes traces de carbonate. Il conduit à la variété de Bi_2O_3 stable à température ambiante (α) et à la forme PbO - β , systématiquement obtenue par transformation irréversible PbO - $\alpha \rightarrow \text{PbO}$ - β lors de tout traitement au-dessus de 490°C .

Les spectres de diffraction X caractéristiques des produits de départ sont reportés dans les tableaux I.1, I.2 et I.3.

Beaucoup d'oxydes mixtes à base de Bi_2O_3 présentent une réactivité importante vis à vis des divers matériaux constituant habituellement les enceintes réactionnelles. C'est le cas notamment lorsque les oxydes sont portés à la fusion dans les nacelles de platine ou d'alumine, matériaux pourtant réputés inertes. Seul l'or ne conduit à aucune réaction avec les réactifs fondus, mais son coût élevé en limite l'utilisation lors d'essais répétitifs. Nous avons choisi d'utiliser des nacelles en alumine pour synthétiser nos produits en prenant soin, dans tous les cas, de ne pas atteindre la température de fusion de l'échantillon.

Les compositions étudiées ont été sélectionnées dans le but de focaliser nos investigations sur les phases dérivées des solutions solides de symétrie rhomboédrique (β_2 et β_1), cubique faces centrées (type fluorine) et cubique centré (type anti- $\text{AgI}\alpha$), bien caractérisées dans les systèmes binaires Bi_2O_3 - CaO et Bi_2O_3 - PbO .

Elles ont été définies par les fractions molaires : $n = \text{MO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MO})$ ($M = \text{Ca}, \text{Pb}$) et $x = \text{PbO}/(\text{CaO} + \text{PbO})$.

L'étude a été réalisée dans l'intervalle de composition $0 \leq n \leq 0.70$ et $0 \leq x \leq 1$, celui-ci recouvrant, dans chacun des systèmes binaires, les domaines des phases recherchées ; n et x ont généralement varié par pas de 0.1. Toutefois, pour bien préciser

les limites des domaines, des échantillons de composition correspondant à des variations de n et x plus faibles ont été étudiés au voisinage de ces limites.

Après pesée en proportions convenables des réactifs Bi_2O_3 , CaCO_3 et PbO , les mélanges ont été intimement broyés en mortier d'agate, et ensuite portés à la température de réaction choisie, pour une durée de 24 heures environ. Les échantillons, trempés à l'air, ont été analysés par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre Guinier-de-Wolff. En général, plusieurs broyages d'homogénéisation et traitements thermiques ont été nécessaires pour obtenir des clichés de diffraction X reproductibles caractérisant une réaction complète.

L'examen des clichés a montré que seules les solutions solides de types δ , β_2 ou β_1 pouvaient être stabilisées pures, par trempe à l'air, dans certains domaines de composition.

Après étalonnage interne par KCl des clichés X correspondant à ces solutions solides et indexation dans les mailles correspondantes, les paramètres ont été affinés sur ordinateur à l'aide d'une méthode de moindres carrés.

Tableau I.1 : Spectre de diffraction X de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$

Système monoclinique

$$a = 5.85, b = 8.166, c = 7.51\text{\AA}, \beta = 112^\circ 56'$$

$d(\text{\AA})$	I/I_1	$h\ k\ l$
3.622	8	1 0 2
3.456	20	0 0 2
3.310	35	1 1 2
3.253	100	1 2 0
3.184	25	0 1 2
2.708	40	1 2 2
2.693	40	2 0 0
2.559	16	2 1 2
2.532	10	0 3 1
2.499	8	1 0 2
2.390	14	1 1 2
1.958	25	2 2 1
1.879	10	3 1 2
1.872	18	1 0 4
1.823	8	1 1 3
1.766	8	2 1 2
1.759	10	0 3 3

Tableau I.2 : Spectre de diffraction X de PbO-β

Système orthorhombique

$$a = 5.891, b = 4.775, c = 5.489(\text{\AA})$$

d(Å)	I/I ₁	h k l
5.893	6	1 0 0
3.067	100	1 1 1
2.946	31	2 0 0
2.744	28	0 0 2
2.744	<1	1 0 2
2.493	20	0 2 0
2.278	<1	2 1 1
2.203	<1	1 1 2
2.008	12	2 0 2
1.963	2	3 0 0

Tableau I.3 : Spectre de diffraction X de CaCO₃

Système hexagonal

$$a = 4.989, c = 17.062 (\text{\AA})$$

d(Å)	Intensité	h k l
3.854	f	1 0 2
3.035	TF	1 0 4
2.494	Mf	1 1 0
2.284	MF	1 1 3
2.094	MF	2 0 2
1.927	f	2 0 4
1.912	MF	1 0 8
1.896	MF	0 0 9
1.875	MF	1 1 6
1.621	f	1 1 8
1.604	Mf	2 1 2
1.525	f	2 1 4
1.440	Mf	3 0 0

TF : très forte ; MF : moyennement forte ; Mf : moyennement faible ; f : faible

I - 3. Domaines de trempe des phases :

I - 3.1. Domaine de trempe de la solution solide δ :

La solution solide de type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, apparentée à la fluorine est obtenue à l'état pur par trempe à l'air depuis des températures variant de 680 à 780°C, d'autant plus faibles que les fractions n et x sont élevées. Le tableau I.4 donne un exemple d'indexation du spectre de diffraction X de la phase de symétrie cubique faces centrées trempée.

Afin de déterminer avec précision le domaine de trempe de cette phase, nous avons reporté sur un graphique le paramètre a en fonction du taux de PbO (x) pour chaque fraction molaire (n) pour laquelle la phase obtenue est pure ($0.40 \leq n \leq 0.65$).

Les résultats correspondant à $n = 0.40 ; 0.45 ; 0.50 ; 0.55 ; 0.60 ; 0.65$; sont présentés dans le tableau I.5 et la figure I.2.1.

Tableau I.4

Spectre de diffraction X de la solution solide δ pour la composition : $n = 0.50, x = 0.50$

Système cubique ; Réseau F ($a = 5,500(1)\text{\AA}$)

(h k l)	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{Cal}}(\text{\AA})$	Intensité
1 1 1	3.175	3.173	TF
2 0 0	2.750	2.748	F
2 2 0	1.945	1.943	F
3 1 1	1.648	1.657	F
2 2 2	1.588	1.586	f
4 0 0	1.372	1.374	f

Pour une fraction molaire n donnée, on observe une évolution linéaire du paramètre en fonction de la composition (x) dans tout le domaine où la phase

trempeée (δ_T) est pure. De part et d'autre de ce dernier, c'est à dire dans le domaine où les raies de la phase (δ_T) coexistent avec celles d'autres phases, le paramètre reste constant. Les deux points qui résultent de l'intersection des droites tracées dans les 3 domaines, déterminent les pourcentages minimum (x_m) et maximum (x_M) de PbO permettant d'obtenir à température ambiante par trempe à l'air la phase (δ) pure pour la fraction molaire n considérée. Le tableau I.6 rassemble les valeurs de ces taux limites. Celles-ci nous permettent de proposer le tracé du domaine de composition maximum au sein duquel la phase δ est trempable à l'air (Figure I.3.2).

Tableau I.5 :

Résultats des affinements des paramètres de maille de la phase (δ) pour l'ensemble des échantillons avec indication des températures de synthèse.

n	x	Formule	a(Å)	T(°C)
0.40	0.35	Bi _{0.75} Ca _{0.1625} Pb _{0.0875} O _{1.375}	5.495(1)	780
0.40	0.40	Bi _{0.75} Ca _{0.15} Pb _{0.1} O _{1.375}	5.504(1)	750
0.40	0.45	Bi _{0.75} Ca _{0.1375} Pb _{0.1125} O _{1.375}	5.510(1)	750
0.40	0.50	Bi _{0.75} Ca _{0.125} Pb _{0.125} O _{1.375}	5.516(1)	750
0.40	0.60	Bi _{0.75} Ca _{0.10} Pb _{0.15} O _{1.375}	5.524(2)	720
0.45	0.35	Bi _{0.71} Ca _{0.189} Pb _{0.101} O _{1.355}	5.492(1)	700
0.45	0.40	Bi _{0.71} Ca _{0.174} Pb _{0.116} O _{1.355}	5.494(1)	700
0.45	0.45	Bi _{0.71} Ca _{0.1596} Pb _{0.1304} O _{1.355}	5.498(2)	700
0.45	0.50	Bi _{0.71} Ca _{0.145} Pb _{0.145} O _{1.355}	5.501(1)	700
0.45	0.60	Bi _{0.71} Ca _{0.116} Pb _{0.174} O _{1.355}	5.506(1)	700
0.50	0.35	Bi _{0.666} Ca _{0.217} Pb _{0.117} O _{1.333}	5.493(1)	700
0.50	0.40	Bi _{0.666} Ca _{0.20} Pb _{0.134} O _{1.333}	5.496(1)	700

n	x	Formule	a(Å)	T(°C)
0.50	0.50	Bi _{0.666} Ca _{0.167} Pb _{0.167} O _{1.333}	5.500(1)	680
0.50	0.60	Bi _{0.666} Ca _{0.134} Pb _{0.20} O _{1.333}	5.504(2)	680
0.55	0.35	Bi _{0.62} Ca _{0.247} Pb _{0.133} O _{1.31}	5.489(1)	720
0.55	0.40	Bi _{0.62} Ca _{0.228} Pb _{0.152} O _{1.31}	5.491(1)	720
0.55	0.50	Bi _{0.62} Ca _{0.19} Pb _{0.19} O _{1.31}	5.495(1)	700
0.55	0.55	Bi _{0.62} Ca _{0.171} Pb _{0.209} O _{1.31}	5.498(1)	700
0.55	0.60	Bi _{0.62} Ca _{0.152} Pb _{0.228} O _{1.31}	5.504(1)	700
0.60	0.45	Bi _{0.572} Ca _{0.235} Pb _{0.193} O _{1.286}	5.486(1)	700
0.60	0.475	Bi _{0.572} Ca _{0.225} Pb _{0.203} O _{1.286}	5.487(1)	700
0.60	0.50	Bi _{0.572} Ca _{0.214} Pb _{0.214} O _{1.286}	5.489(2)	700
0.60	0.60	Bi _{0.572} Ca _{0.171} Pb _{0.257} O _{1.286}	5.495(1)	680
0.65	0.45	Bi _{0.518} Ca _{0.265} Pb _{0.217} O _{1.259}	5.471(1)	700
0.65	0.48	Bi _{0.518} Ca _{0.251} Pb _{0.231} O _{1.259}	5.473(1)	700
0.65	0.50	Bi _{0.518} Ca _{0.241} Pb _{0.241} O _{1.259}	5.475(1)	700
0.65	0.55	Bi _{0.518} Ca _{0.231} Pb _{0.251} O _{1.259}	5.483(1)	680
0.65	0.60	Bi _{0.518} Ca _{0.193} Pb _{0.289} O _{1.259}	5.490(2)	680

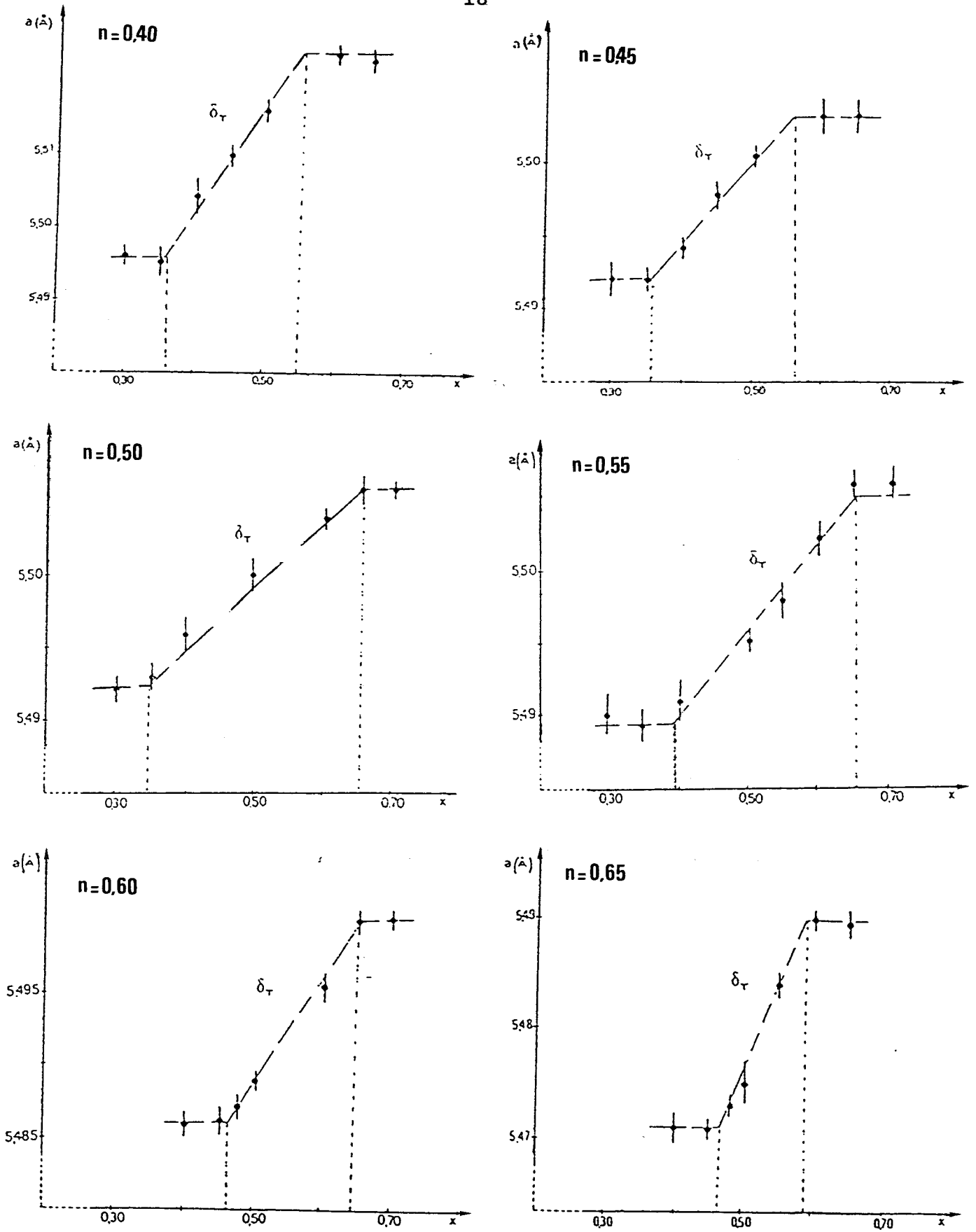


Figure I.3.1 : Variation du paramètre de maille de la phase δ trempée en fonction du taux de PbO dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$

Tableau I.6 :

Pourcentages minimum (x_m) et maximum(x_M) de PbO permettant d’observer le spectre de la phase (δ) pure à température ambiante par trempe à l’air.

n	x_m	x_M
0.40	35	55.5
0.45	35	56
0.50	35	64.5
0.55	37	65
0.60	45	65
0.65	47	58.5

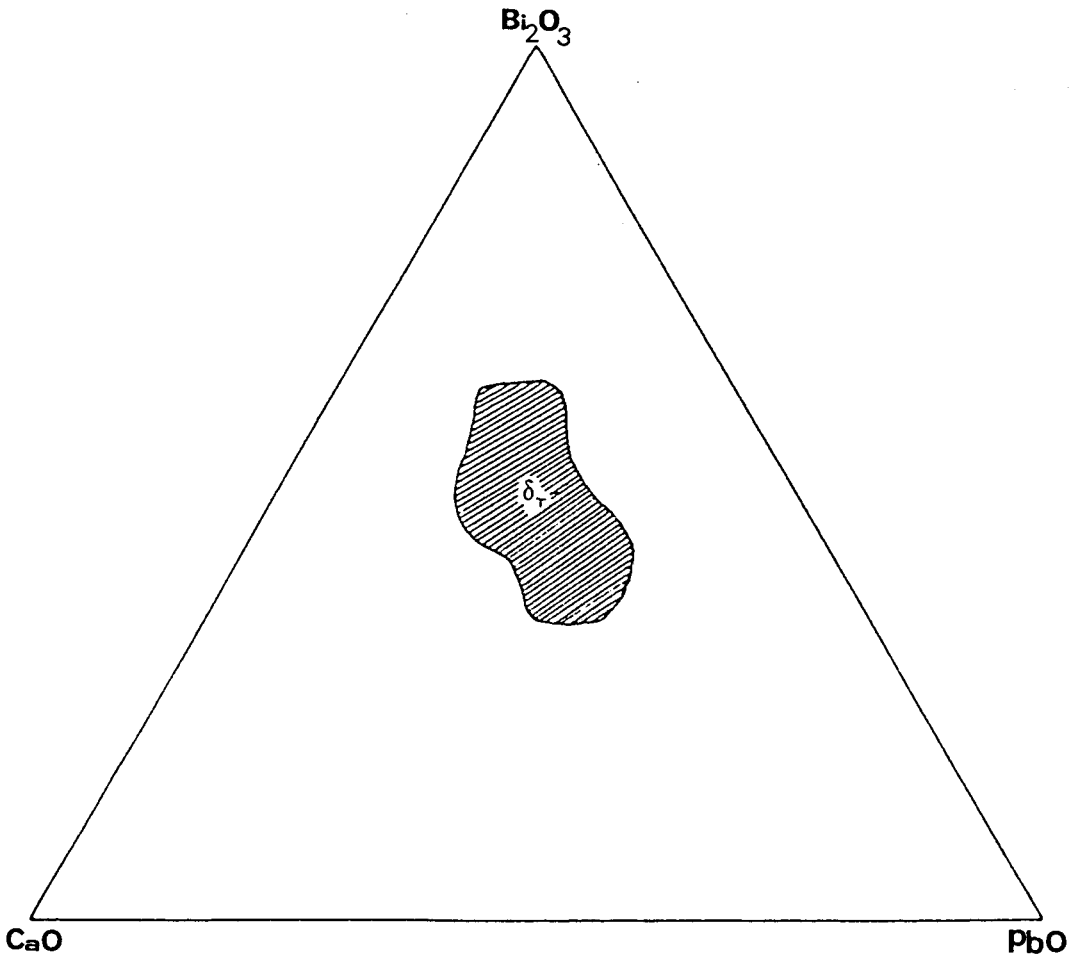


Figure I.3.2 : Domaine de trempe de la phase (δ) dans le système Bi_2O_3 - CaO - PbO

I - 3-2. Domaine de stabilité de la solution solide β_2 :

L'investigation du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO - PbO}$ a permis de mettre en évidence une solution solide de symétrie rhomboédrique, dérivant de la solution solide (β_2) identifiée dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (2). Elle s'étend dans un large domaine en composition variant de $0.15 \leq n \leq 0.40$.

L'étude cristallographique à température ambiante des échantillons trempés à l'air, montre qu'il faut atteindre une température de synthèse de 680°C pour observer la solution solide (β_2) pure. Les limites du domaine de composition pour lequel on peut obtenir (β_2) pure ont été définies à partir de l'examen des diffractogrammes X des échantillons correspondant aux fractions molaires : 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.30 ; 0.35 , 0.375 et 0.40. Pour la fraction molaire minimale $n = 0.15$, seuls les échantillons avec $x = 0.10$ et $x = 0.20$ sont monophasés. Pour $x > 0.20$ ou $x < 0.10$ la solution solide (β_2) coexiste avec (δ). Dans la partie la moins riche en Bi_2O_3 , sur la ligne $n = 0.375$, la solution solide (β_2) est observée entre 0.10 et 0.25 ; pour $n = 0.40$, seul l'échantillon $x = 0.10$ est monophasé.

La figure I.3.3 et le tableau I.7 rassemblent, à titre d'exemples les résultats des affinements des paramètres de maille en fonction de la composition sur la ligne $n = 0.20$.

On observe une évolution linéaire des paramètres (une légère variation de a et une forte augmentation de c dans tout le domaine où la solution solide (β_2) apparaît pure.

Les raies supplémentaires qui coexistent avec celles de la solution solide (β_2) dans le domaine biphasé correspondent à la solution solide (δ) de type fluorine.

Le tableau I.8 donne un exemple d'indexation du spectre de diffraction X de la solution solide (β_2).

Enfin, le tracé du domaine de stabilité de la solution solide (β_2) est représenté sur la figure I.3.4.

Tableau I.7 :

Variation des paramètres de maille de la solution
solide (β_2) en fonction de la composition pour $n = 0.20$

x	Formule	a(Å)	c(Å)	T(°C)
0	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{O}_{1.44}$	3.950 (1)	27.913(6)	700
0.05	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.105}\text{Pb}_{0.005}\text{O}_{1.44}$	3.949(1)	27.933(4)	700
0.10	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.1}\text{Pb}_{0.01}\text{O}_{1.44}$	3.952(1)	27.941(4)	700
0.15	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.094}\text{Pb}_{0.016}\text{O}_{1.44}$	3.951(1)	27.946(5)	700
0.20	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.09}\text{Pb}_{0.02}\text{O}_{1.44}$	3.951(1)	27.975(4)	700
0.25	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.083}\text{Pb}_{0.027}\text{O}_{1.44}$	3.952(1)	27.984(7)	700
0.30	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.08}\text{Pb}_{0.03}\text{O}_{1.44}$	3.952(1)	28.014(4)	700
0.35	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.07}\text{Pb}_{0.04}\text{O}_{1.44}$	3.952(1)	28.109(6)	700
0.40	$\text{Bi}_{0.89}\text{Ca}_{0.066}\text{Pb}_{0.044}\text{O}_{1.44}$	3.951(1)	28.161(6)	700

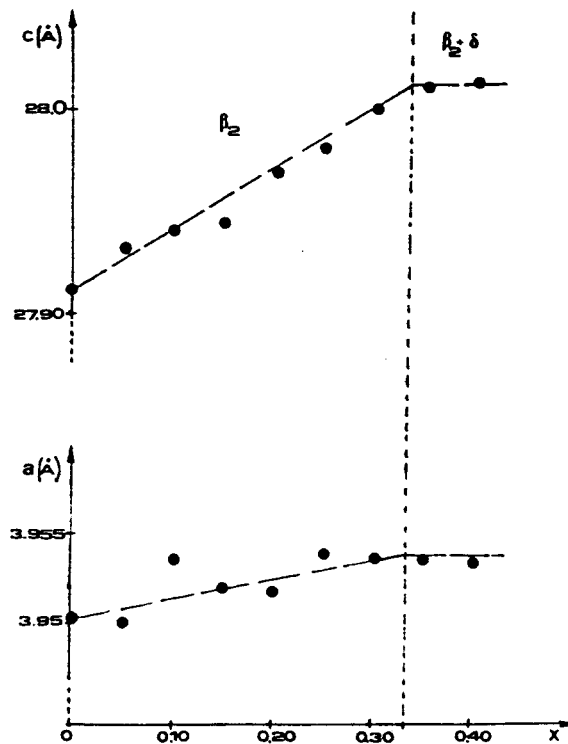


Figure I.3.3 : Evolution des paramètres de (β_2) en fonction de la composition pour
($n = 0.20$)

Tableau 1.8

Spectre de diffraction X de la solution solide β_2 pour un échantillon de composition

$$n = 0.20 ; x = 0.30$$

Système Hexagonal

$$a = 3,952(1)\text{\AA} ; c = 28,014(4)\text{\AA}$$

(h k l)	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I
0 0 3	9.338	Tf
0 0 6	4.669	f
1 0 1	3.397	F
0 1 2	3.325	F
0 0 9	3.113	MF
0 1 5	2.921	TF
1 0 7	2.601	TF
0 1 8	2.448	F
0 1 11	2.043	F
1 1 0	1.976	TF
1 1 6	1.820	TF
0 1 14	1.727	MF
1 1 9	1.668	MF
0 2 4	1.662	MF

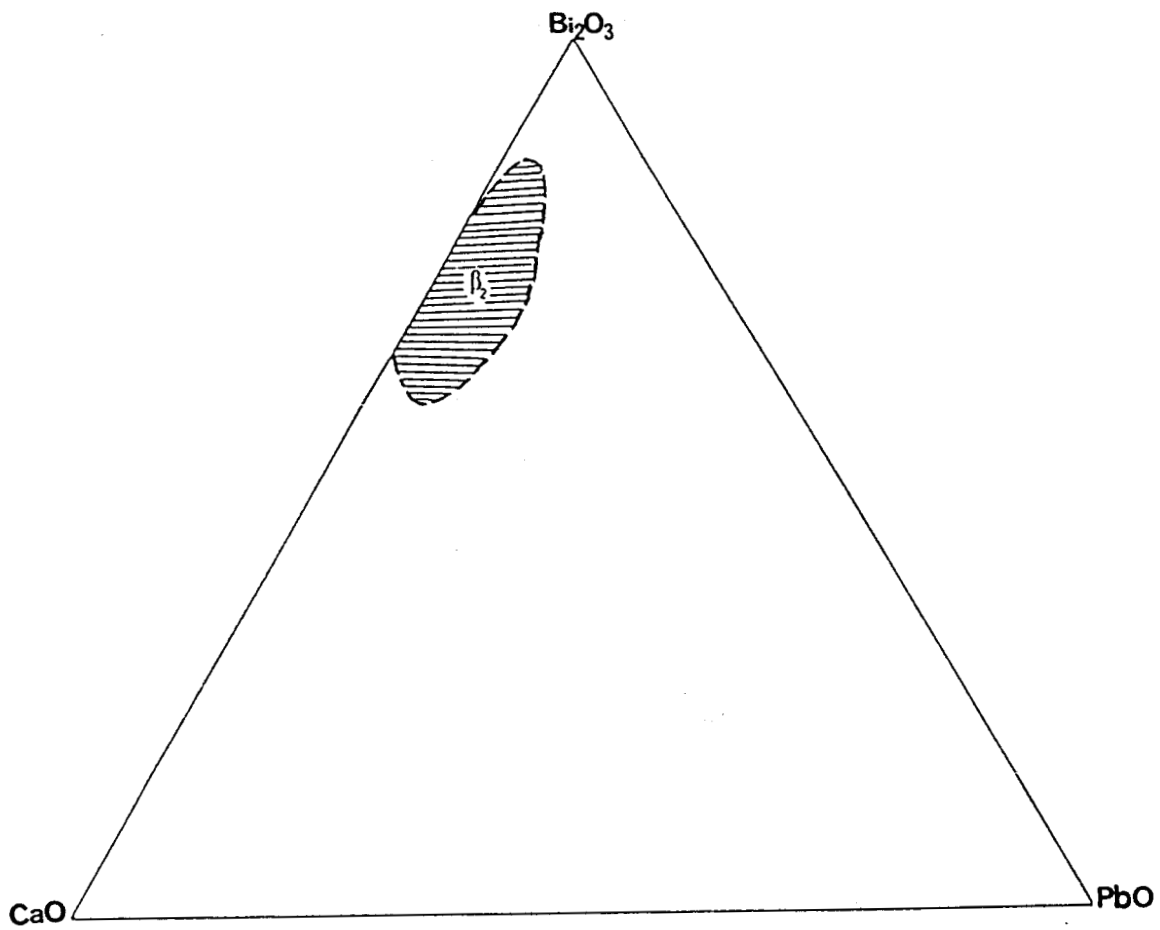


Figure I.3.4 : Domaine maximum d'obtention de β_2 à température ambiante par trempe à l'air depuis 700°C

I.3.3 Domaine de trempe de la solution solide β_1 :

La solution solide (β_1), observée dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) est stable entre 680°C et 850°C selon l'alcalino-terreux. Pour ($\text{M} = \text{Ca}$) les études réalisées par Conflant (2) n'ont pas permis de montrer clairement, s'il était possible de la préserver à température ambiante par trempe à l'air. Par contre, au sein du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$, sa trempe à l'air a pu être mise en évidence sans aucune ambiguïté sur des échantillons synthétisés et trempés depuis 680°C . Son diffractogramme X s'indexe dans une maille de symétrie rhomboédrique voisine de (β_2), mais le passage de β_2 à β_1 s'accompagne d'une brusque variation de la position de certaines raies à laquelle correspond un net changement des paramètres de maille. Cette modification, caractérisant le passage de β_2 à β_1 , est beaucoup plus marquée dans ce cas que pour le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ pour lequel elle est peu perceptible. La figure I.3.5A présente l'évolution des paramètres de maille de la phase (β_1) ainsi que ceux de (β_2) lorsque la fraction molaire n varie, la fraction molaire x étant égale à 0.30. La figure I.3.5B présente les évolutions correspondantes en fonction de x lorsque $n=0,375$. Le tableau I.9 donne un exemple d'indexation du spectre de diffraction X de (β_1) pour la composition $n = 0.375, x = 0.33$.

La possibilité de tremper la solution solide (β_1) au sein du ternaire nous a amené à réexaminer avec une attention toute particulière les résultats obtenus par Conflant (2) dans le cas du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. C'est selon toute vraisemblance également une forme trempée de β_1 que Conflant a pu stabiliser dans le domaine $0.33 < n \leq 0.39$ et qu'il a prudemment dénommée " β_2 métastable". Ce domaine de composition ne correspond effectivement pas à basse température à la phase (β_2) stable. A partir de ces considérations, des limites de trempe de (β_1) sur les lignes $n = 0.375$ et $n = 0.40$ et des limites de trempes de β_2 dans cette zone de diagramme nous pouvons proposer le tracé du domaine de trempe de (β_1) représenté sur la figure I.3.6.

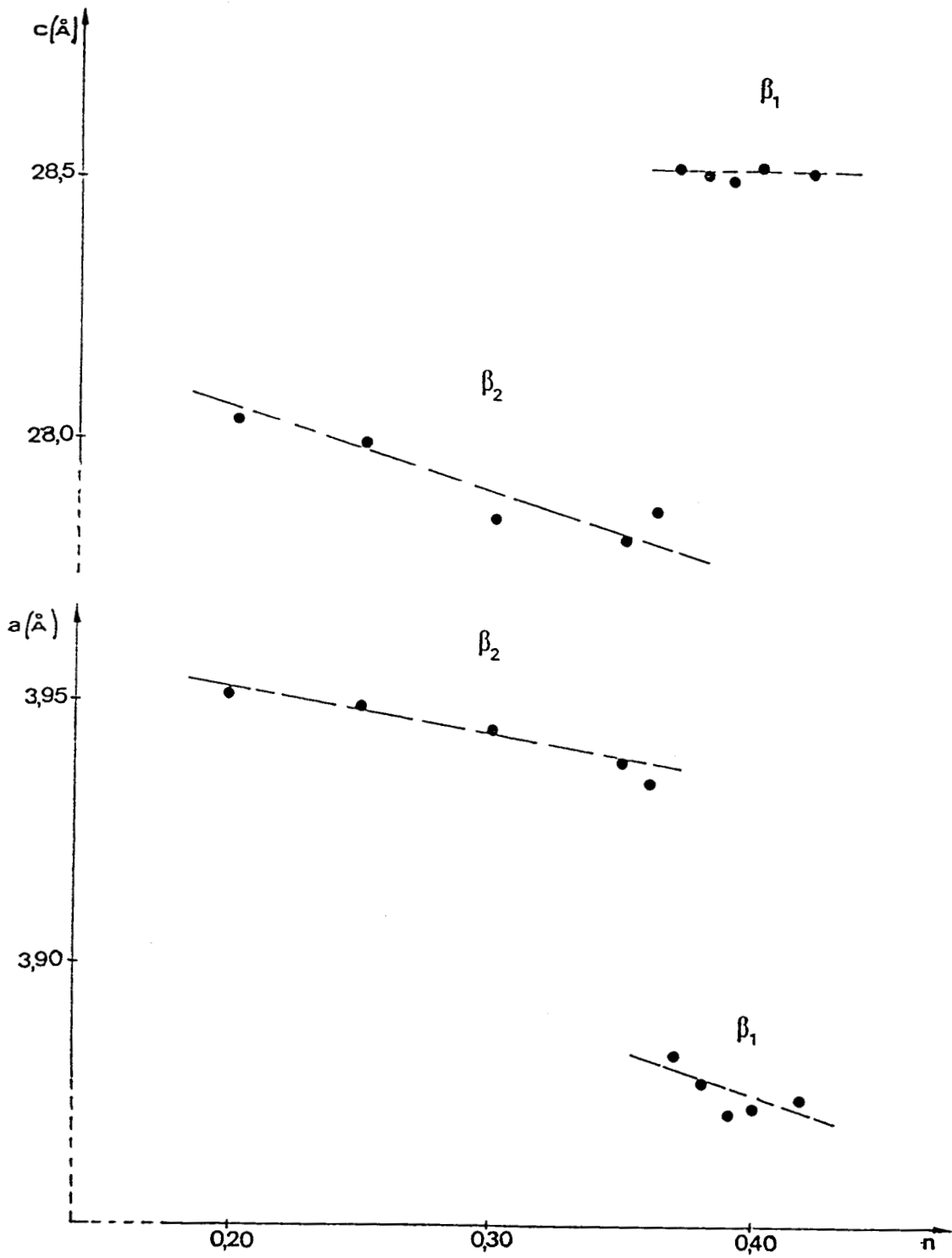


Figure I.3.5A : Evolution des paramètres de maille en fonction de la fraction molaire n .

$$0,20 \leq n \leq 0,40 ; x = 0,30$$

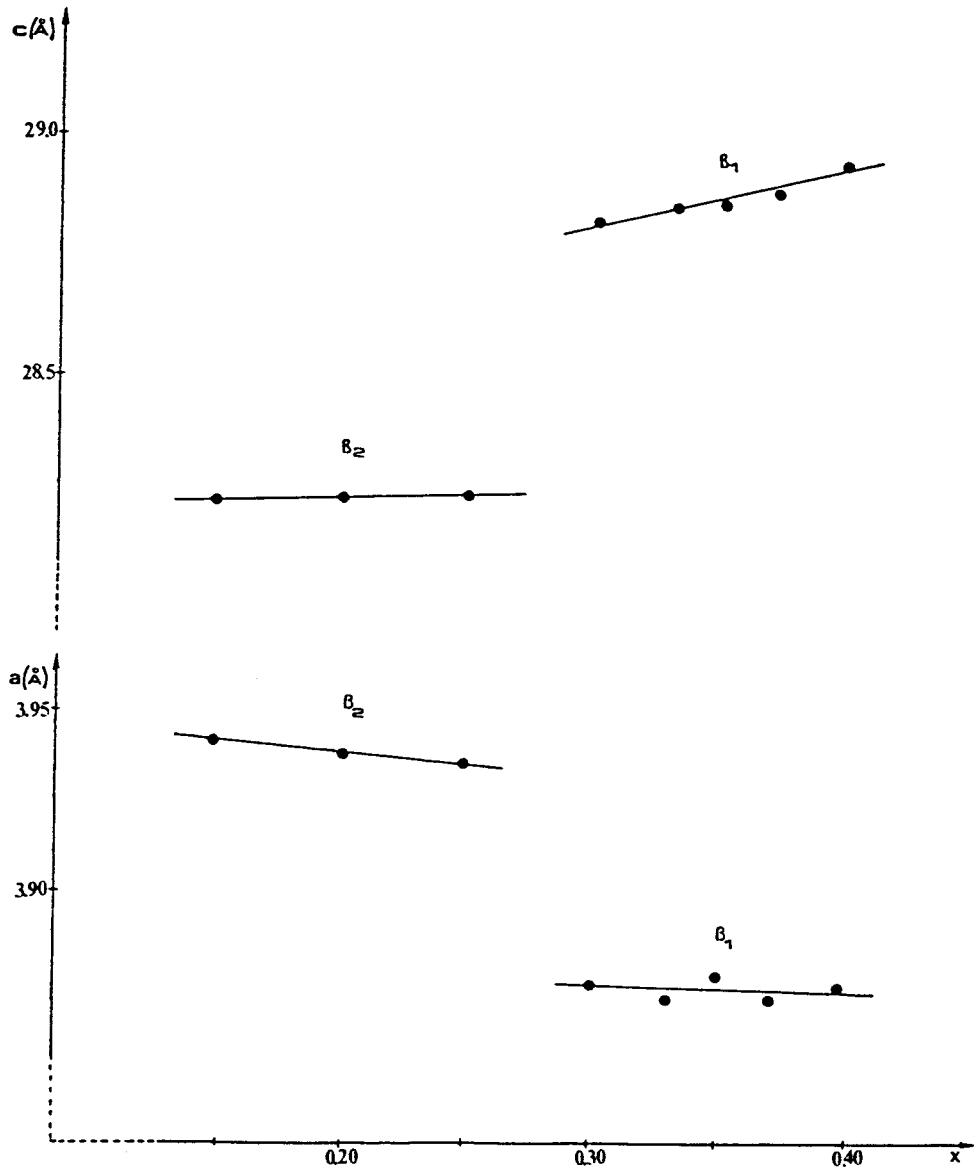


Figure I.3.5B : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition pour la ligne $n = 0.375$

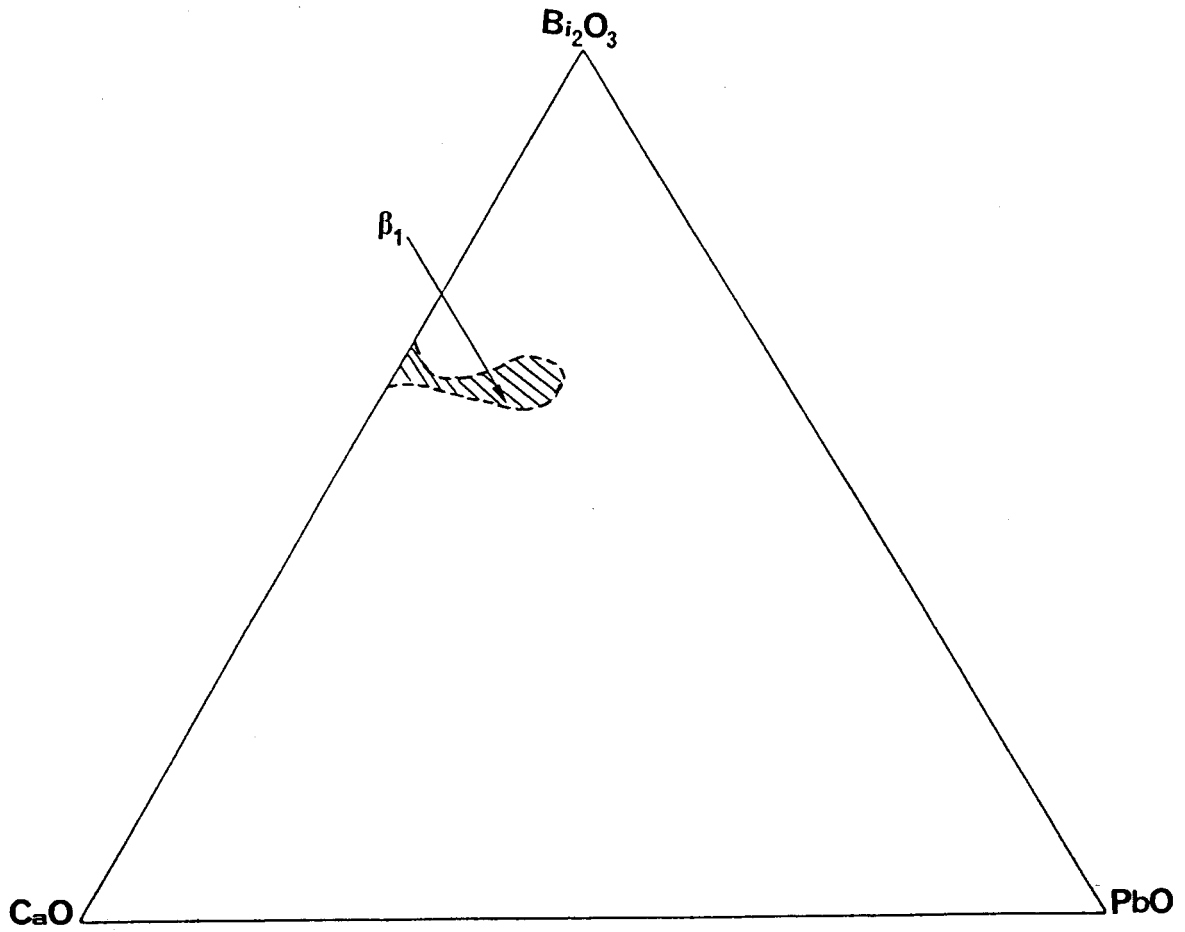


Figure I.3.6 : Domaine de trempe de solution solide (β_1) dans le système Bi_2O_3 - CaO - PbO

I.4. Etude du comportement thermique :

I.4.1. Techniques expérimentales :

Le comportement thermique des phases trempées δ , β_2 et β_1 a été étudié sur un certain nombre d'échantillons judicieusement choisis, lors de chauffages d'une part à température variable, d'autre part à température constante déterminée.

L'étude à température variable, a été d'abord réalisée par diffractométrie X en fonction de la température (DXHT), à l'aide d'une chambre de Guiner-Lenné. Cette technique permet d'observer sur un film l'évolution du diffractogramme X caractérisant les différentes transformations structurales (transition, décomposition et fusion) survenant au sein du produit, lors d'un cycle programmé à raison d'environ 20°/h. L'utilisation d'une grille porte-échantillon en or permet de s'affranchir de toute interaction entre l'échantillon et le support. Les réflexions de l'or, sont de plus utilisables comme étalon interne du cliché.

Des mesures thermiques, ont été effectuées ensuite par analyse thermique différentielle (ATD), afin de préciser les températures des phénomènes mis en évidence par diffractométrie X ainsi que les températures de fusion ou de solidification. Dans ce cas, l'échantillon finement broyé est introduit dans un creuset d'or soumis à un cycle chauffage - refroidissement à une vitesse moyenne d'environ 300°/h.

Des traitements isothermes prolongés, ont été également réalisés dans les gammes de température pour lesquelles aucune évolution des phases trempées n'avait été mise en évidence lors des chauffages programmés ; la "stabilité" des phases a été contrôlée par diffractométrie X après chaque traitement. Ces derniers essais ont eu l'intérêt de préciser la température limite d'utilisation de ces matériaux trempés.

I.4.2. Phase δ :

L'étude du comportement de la phase (δ) trempée au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement conduit à une répartition des échantillons en 2 groupes, principalement caractérisés par la valeur de n .

Dans le domaine $0.40 < n \leq 0.55$ l'ensemble des compositions étudiées subissent

les mêmes transformations structurales.

La figure I.4.1. présente, en exemple, les clichés de diffraction X enregistrés au cours d'un cycle chauffage-refroidissement de l'échantillon " $n = 0.45$, $x = 0.50$ " entre 97 et 753°C. La solution solide trempée de symétrie cubique faces centrées (δ_T) est métastable jusqu'à environ 450°C. Au-dessus de cette température, elle se décompose en une phase de symétrie rhomboédrique isotype de la solution solide (α''_1) observée par Conflant lors du refroidissement lent de (δ) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}(2)$. Ensuite la décomposition de (α''_1) vers 525°C conduit à un matériau polyphasé. Enfin, au voisinage de 700°C, on pénètre dans le domaine de (δ) stable qui reste monophasé jusqu'à la fusion.

La courbe d'analyse thermique différentielle correspondant à l'échantillon de cette composition (figure I.4.2) met en évidence les effets thermiques associés aux transformations (effet exothermique pour la décomposition de (δ_T) et endothermique pour les transformations $\alpha''_1 \rightarrow$ domaine polyphasé $\rightarrow \delta \rightarrow$ milieu fondu).

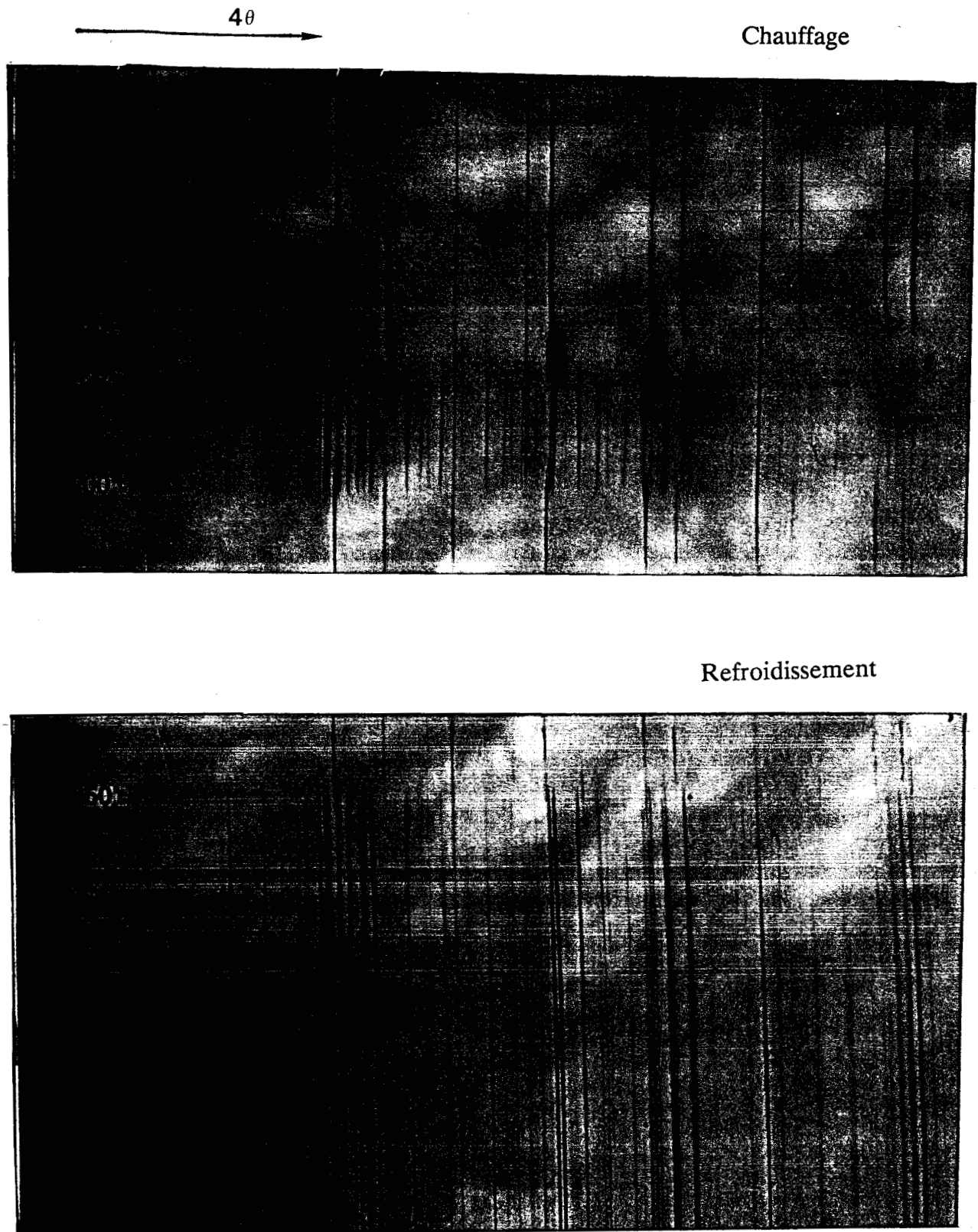


Figure I.4.1 : Spectre de diffraction X en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition ($n = 0.45$, $x = 0.50$)

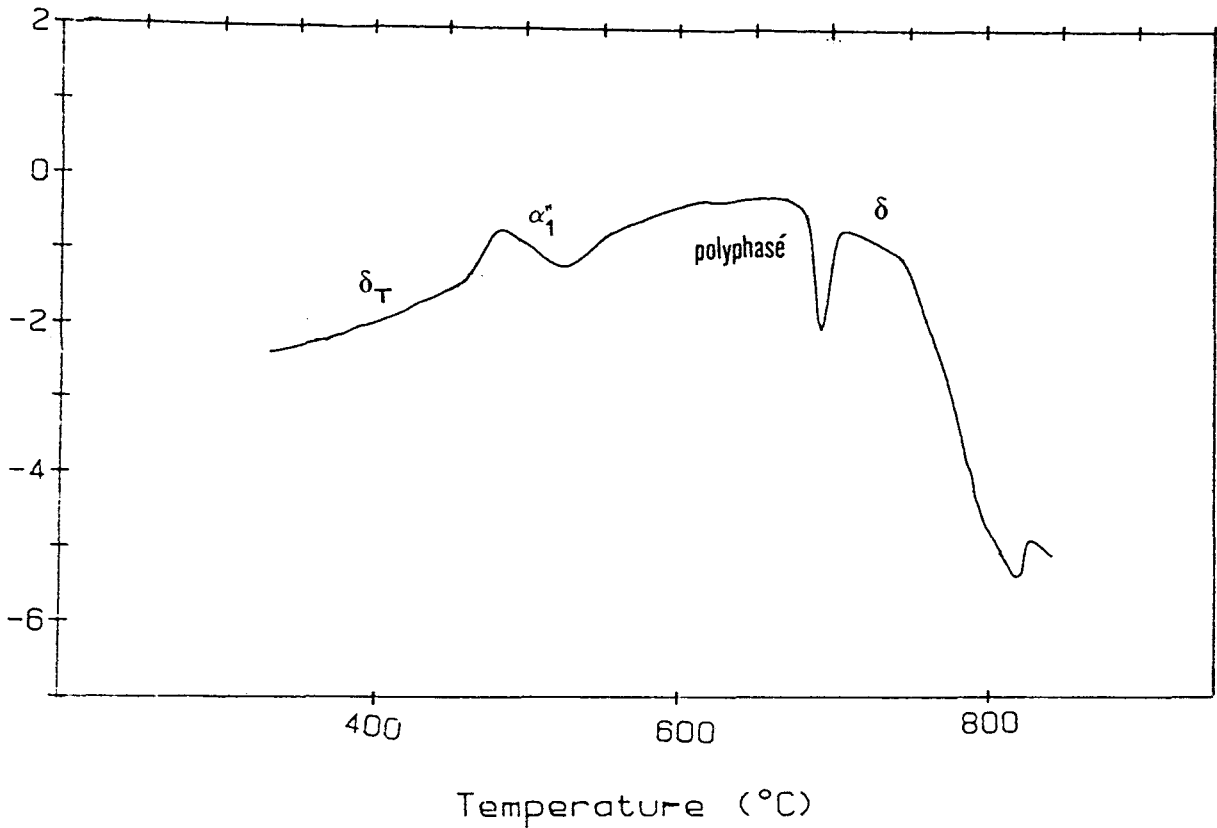


Figure I.4.2 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon trempé de composition
($n = 0.45, x = 0.50$)

L' étude par refroidissement lent, à partir du domaine d'équilibre de la phase (δ) (figure I.4.1) révèle une seule transformation, qui se manifeste vers 650°C et qui correspond à la décomposition de (δ) en un mélange polyphasé. Cette transformation ainsi que la solidification de l'échantillon ont pu être caractérisées chacune par un endotherme sur la courbe d'ATD au refroidissement.

Pour $0.55 < n \leq 0.65$, les échantillons subissent au chauffage les mêmes transformations que celles observées dans le domaine $0.40 < n \leq 0.55$: ($\delta_T \rightarrow \alpha''_1 \rightarrow$ domaine polyphasé $\rightarrow \delta$). Par contre le refroidissement lent des composés à partir du domaine d'équilibre de (δ) conduit à la solution solide (α''_1). La figure I.4.3 représente le spectre enregistré entre 90 et 726°C pour un échantillon trempé de composition $n=0.60, x = 0.50$. La figure I.4.4 présente la courbe d'ATD correspondante.

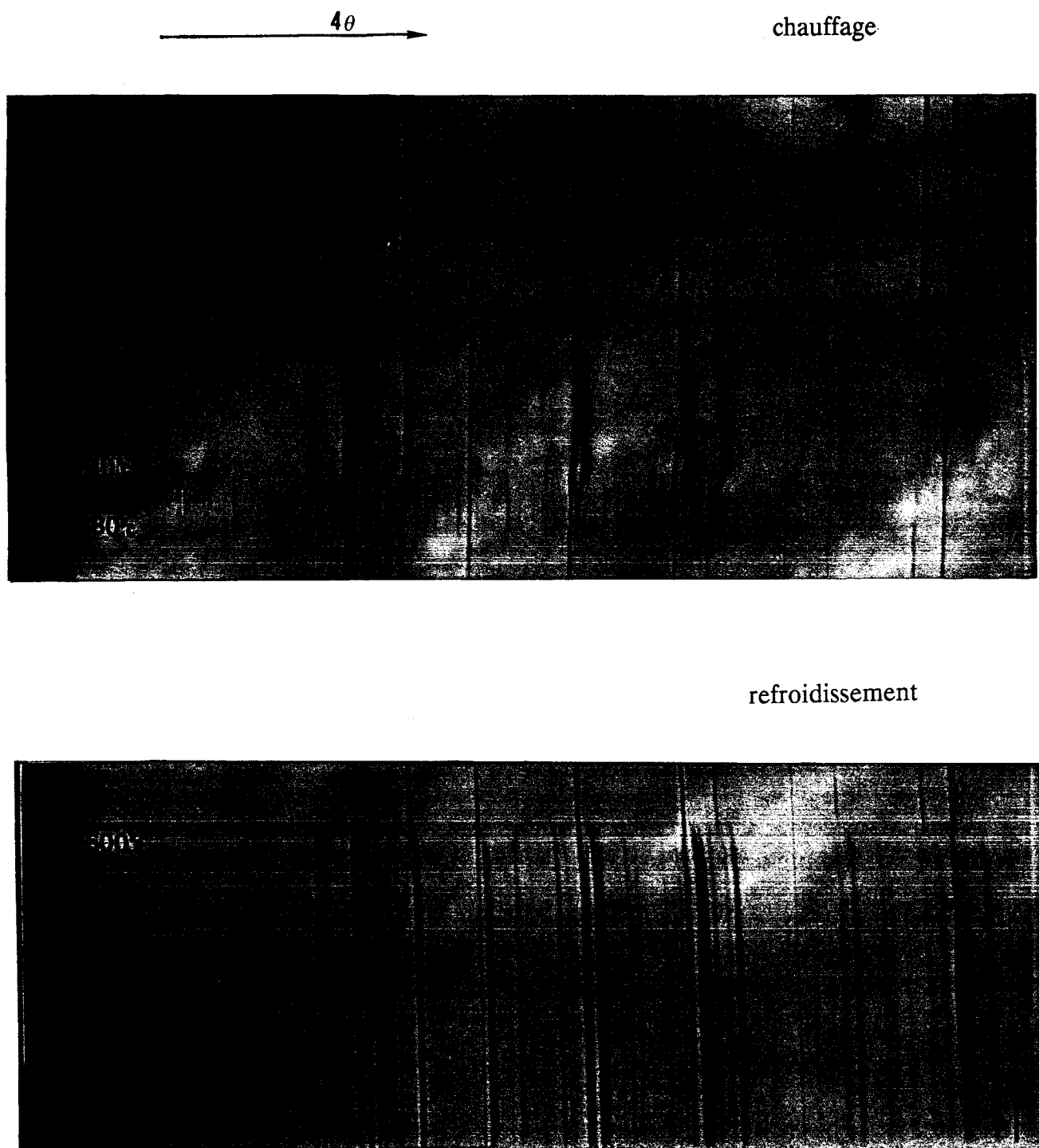


Figure (I.4.3.) : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour un échantillon trempé de composition ($n = 0.60$, $x = 0.50$)

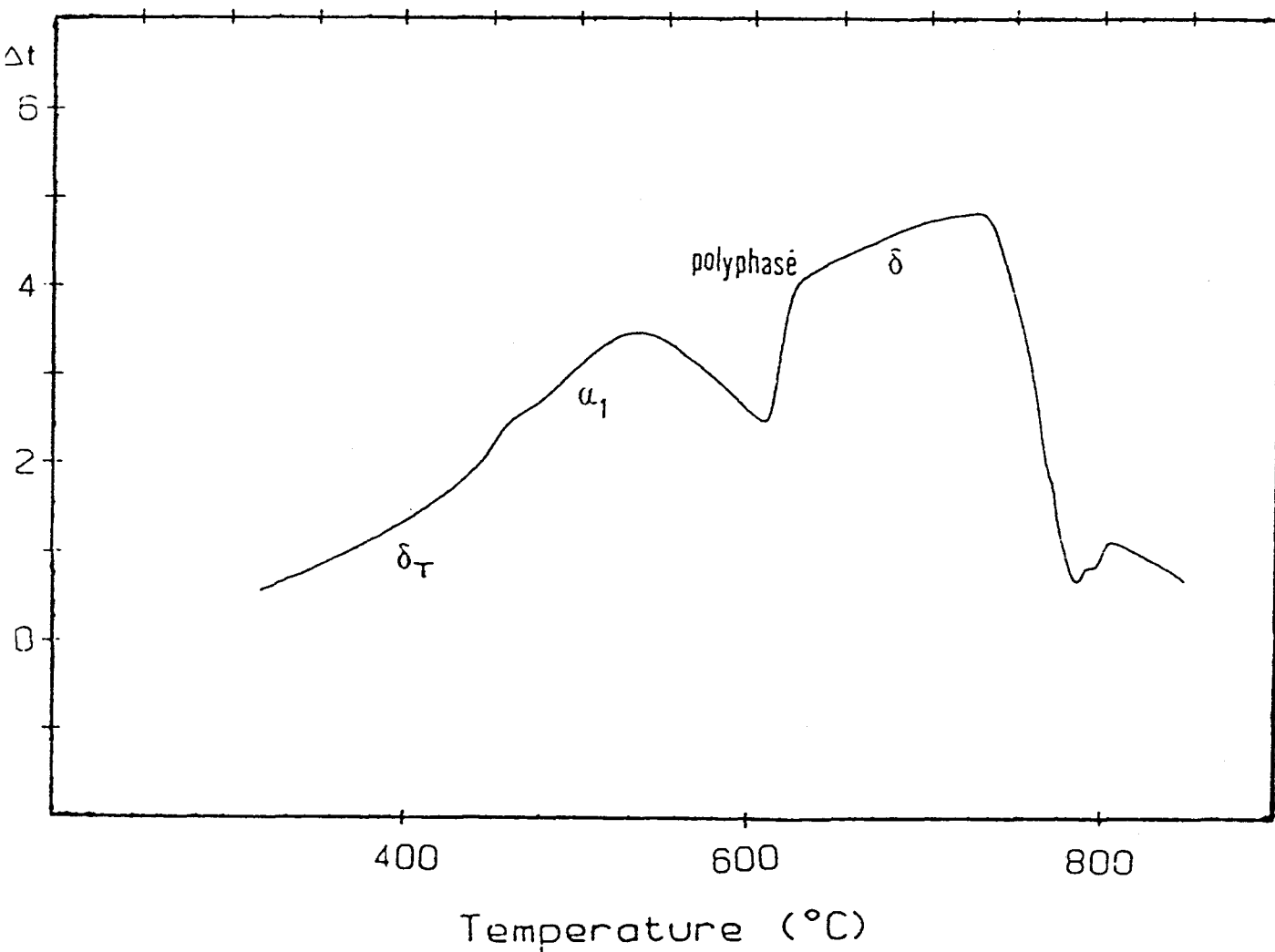


Figure I.4.4 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon trempé de composition
($n = 0.60$, $x = 0.50$).

Cette différence de comportement des échantillons résulte de l'évolution des différentes températures des transformations observées. La température correspondant à la transformation $\alpha_1'' \rightarrow$ matériau polyphasé, s'élève sensiblement entre 500 et 600°C, lorsque n augmente pour l'ensemble des échantillons de la phase (δ) trempée ; celle correspondant à la transformation domaine polyphasé $\rightarrow \delta$, qui reste proche de 650°C pour tout le domaine $0.40 < n \leq 0.55$, s'abaisse brusquement jusqu'au voisinage

de 600°C lorsque $0.55 < n \leq 0.65$. CONFLANT a signalé que (α_1'') était une phase métastable qui ne pouvait être obtenue que par transformation lente de (δ). C'est la coïncidence des températures limites de métastabilité de (α_1'') et de stabilité de (δ), uniquement pour $0.55 < n \leq 0.65$, qui permet la transformation $\delta \rightarrow \alpha_1''$ lors du refroidissement des échantillons.

Le tableau I.10 et la figure I.4.5 représentent les résultats d'affinement des paramètres radiocristallographiques de (δ_T) et (δ) à différentes températures, partant d'un échantillon trempé de composition $n = 0.50$, $x = 0.40$.

Dans chacun des domaines où la phase est pure ($< 475^\circ\text{C}$ puis $> 685^\circ\text{C}$), le paramètre évolue linéairement. Le coefficient de dilatation thermique est plus élevé dans la gamme haute température que dans celle basse température. C'est cette différence qui permet de distinguer la forme métastable (δ_T) de la forme stable (δ).

L'intersection des deux domaines d'évolution linéaire du paramètre a lieu à la température de début de stabilité de (δ).

Le traitement thermique des échantillons lors des études par diffractométrie X conduit à maintenir la phase trempée pendant un temps de 24 heures maximum dans la gamme de température pour laquelle elle reste métastable ($90 < t < 450^\circ\text{C}$). Ce temps de passage est très court comparé aux conditions d'utilisation d'un tel matériau en tant qu'électrolyte. Cette étude et à fortiori celle par ATD (vitesse de chauffe plus rapide) ne permet donc pas de dire si ces matériaux seront suffisamment stables pour être utilisés en continu à une température donnée. La réponse ne peut être apportée que par l'étude de la stabilité thermique d'échantillons lors de traitements isothermes de longue durée. Nous nous sommes fixés une température d'étude d'environ de 300°C . Des recuits prolongés de l'ordre d'une quinzaine de jours de différents échantillons du domaine de trempe de la phase (δ) ont été effectués.

Tableau I.10

$a(\text{\AA})$	$t(^{\circ}\text{C})$	Variété
5.507(1)	115	δ_T
5.514(1)	234	δ_T
5.521(1)	297	δ_T
5.530(1)	363	δ_T
5.572(1)	709	δ
5.575(1)	740	δ
5.579(1)	760	δ

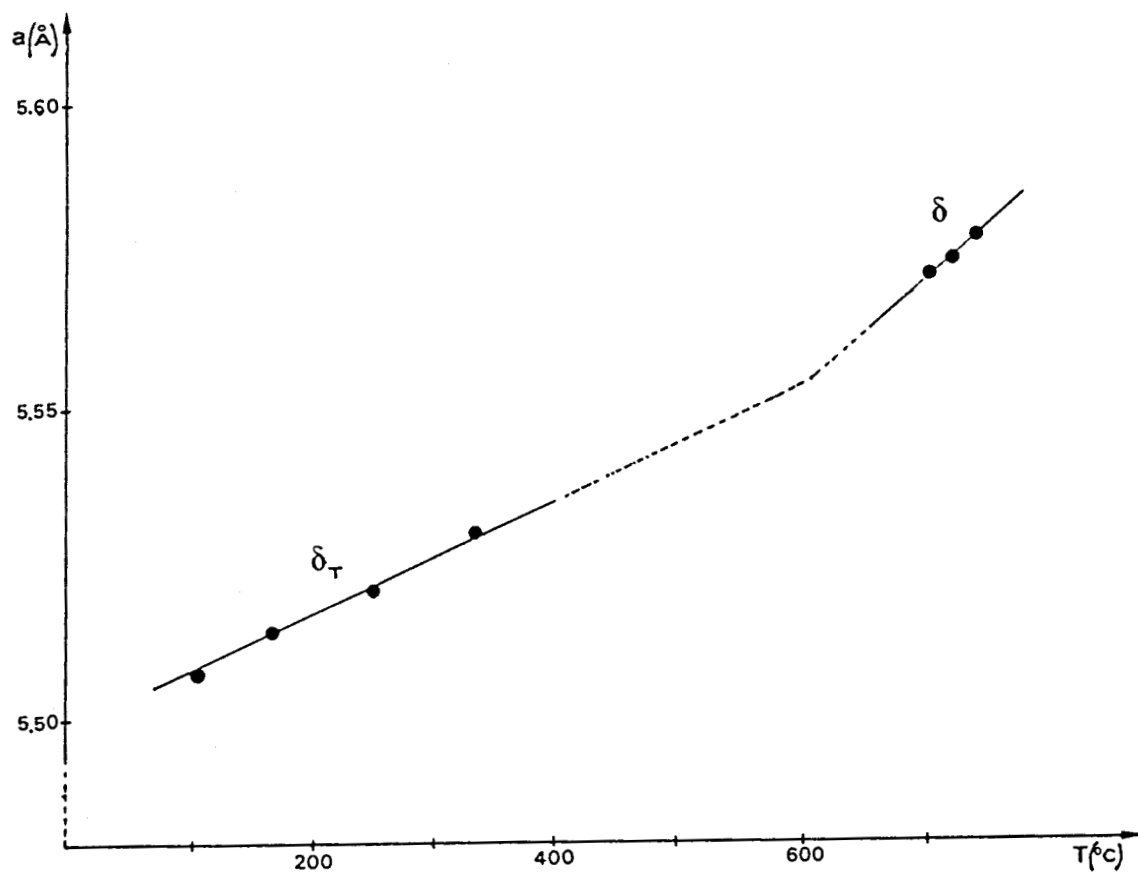


Figure I.4.5 : Variation du paramètre de la phase de type fluorine (cfc) en fonction de la température pour la composition $n = 0.50$, $x = 0.40$

Les échantillons ont été choisis dans la zone médiane du domaine de trempe, afin d'être les plus représentatifs de l'ensemble des échantillons. A 325°C et 375°C, aucune trace de décomposition n'a été mise en évidence pour les échantillons "n = 0.50, x = 0.40, 0.45, 0.50 et 0.55". Par contre le recuit prolongé à 425°C, entraîne une décomposition de la phase (δ_T) pour l'ensemble des échantillons. Ceci implique que les conditions d'utilisation du matériau trempé soient telles que la température de 375°C ne soit en aucun cas dépassée.

I.4.3. Phase (β_2) :

La phase (β_2) au sein du système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$, comme celle correspondante du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, présente deux transformations $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ et $\beta_1 \rightarrow \delta$ réversibles, caractérisées par diffractométrie X en fonction de la température (DXHT) et analyse thermique différentielle (ATD).

Les figures I.4.6 et I.4.7 présentent les résultats obtenus par ces deux techniques au cours d'un cycle chauffage-refroidissement de l'échantillon "n = 0.30, x = 0.20".

La transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ se manifeste en D.X.H.T, par un brusque décalage de certaines réflexions vers 670°C. La transition $\beta_1 \rightarrow \delta$ s'accompagne d'un réarrangement des réflexions du diffractogramme X vers 760°C marquant le passage de la symétrie rhomboédrique à la symétrie cubique faces centrées.

La présence en ATD d'effets thermiques caractérisant chacune des transformations (endothermes au chauffage lors des transitions $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ et $\beta_1 \rightarrow \delta$) indique que ces deux transitions sont du premier ordre ; ceci s'accorde parfaitement avec la coexistence dans un certain domaine de température des systèmes de raies correspondant à (β_2) et (β_1) lors de la première transition et (β_1) et (δ) lors de la seconde.

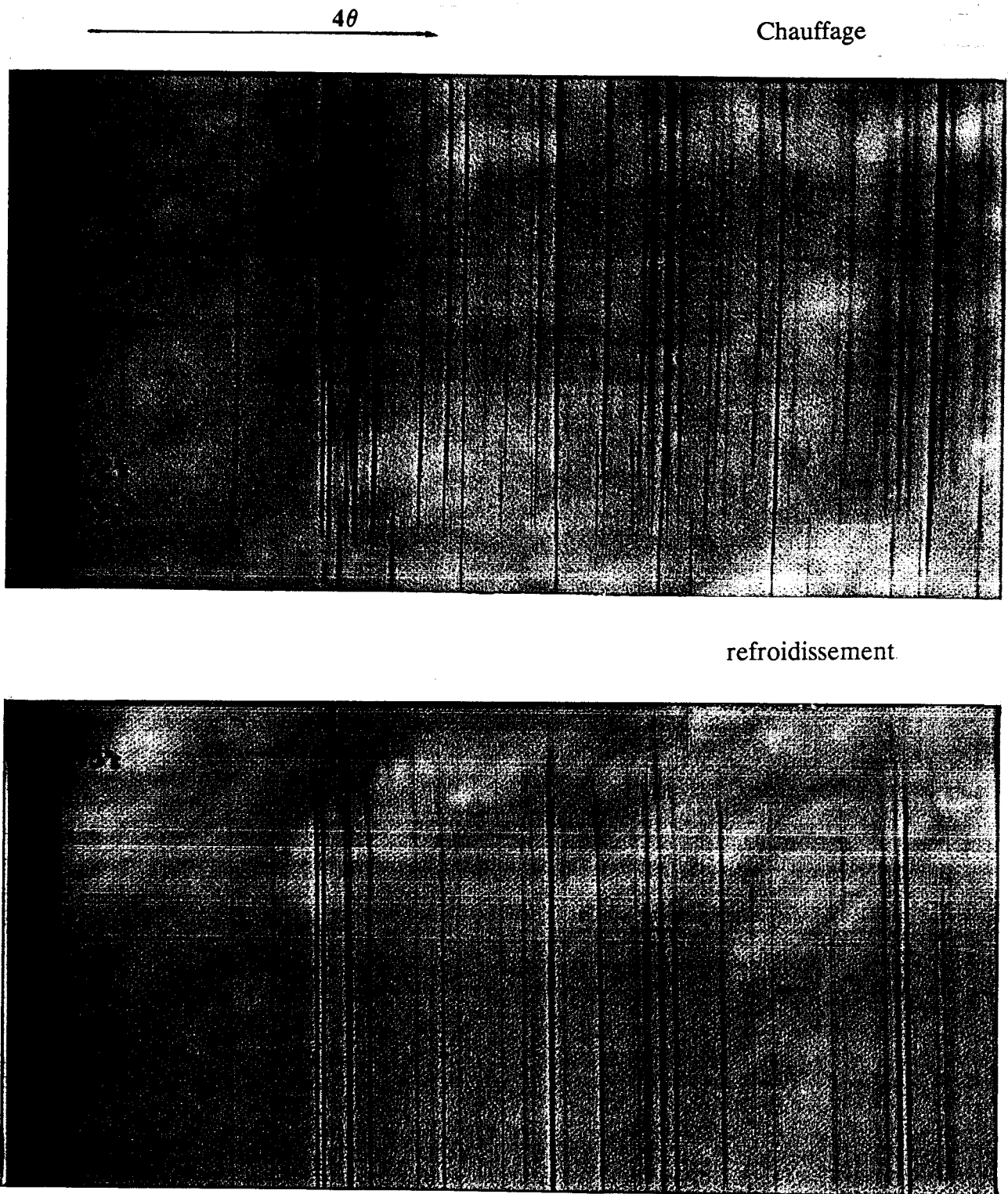


Figure I.4.6 : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour un échantillon trempé de composition ($n = 0.30$, $x = 0.20$).

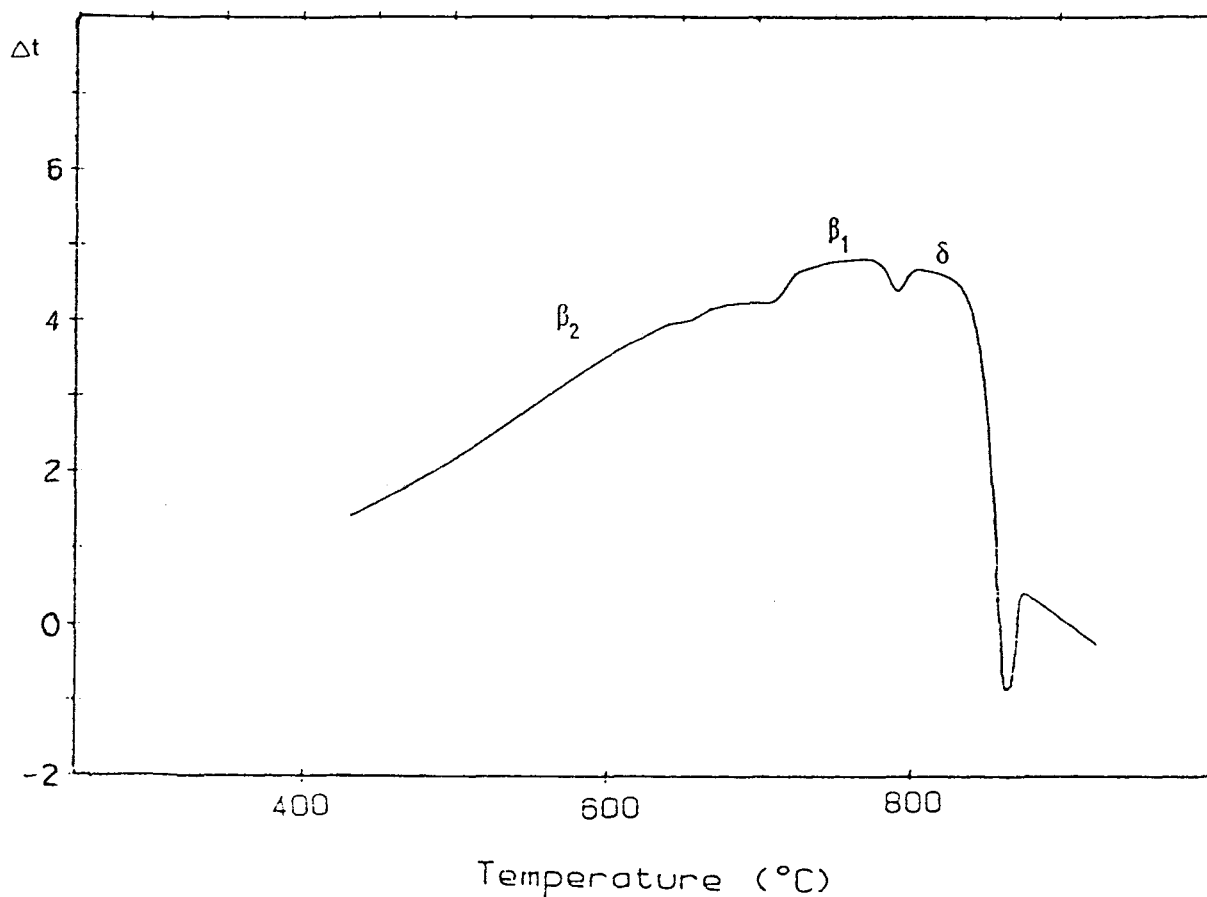


Figure I.4.7 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon trempé de composition
($n = 0.30$; $x = 0.20$).

La phase (δ) est stable jusqu'à la fusion caractérisée en ATD par un endotherme au voisinage de 840°C.

Les figures I.4.8 et I.4.9 présentent les évolutions des paramètres de maille affinés et du volume d'une unité formulaire à 2 cations, des trois phases (β_2 , β_1 et δ) rencontrées lors du chauffage de l'échantillon ($n = 0.30$, $x = 0.20$).

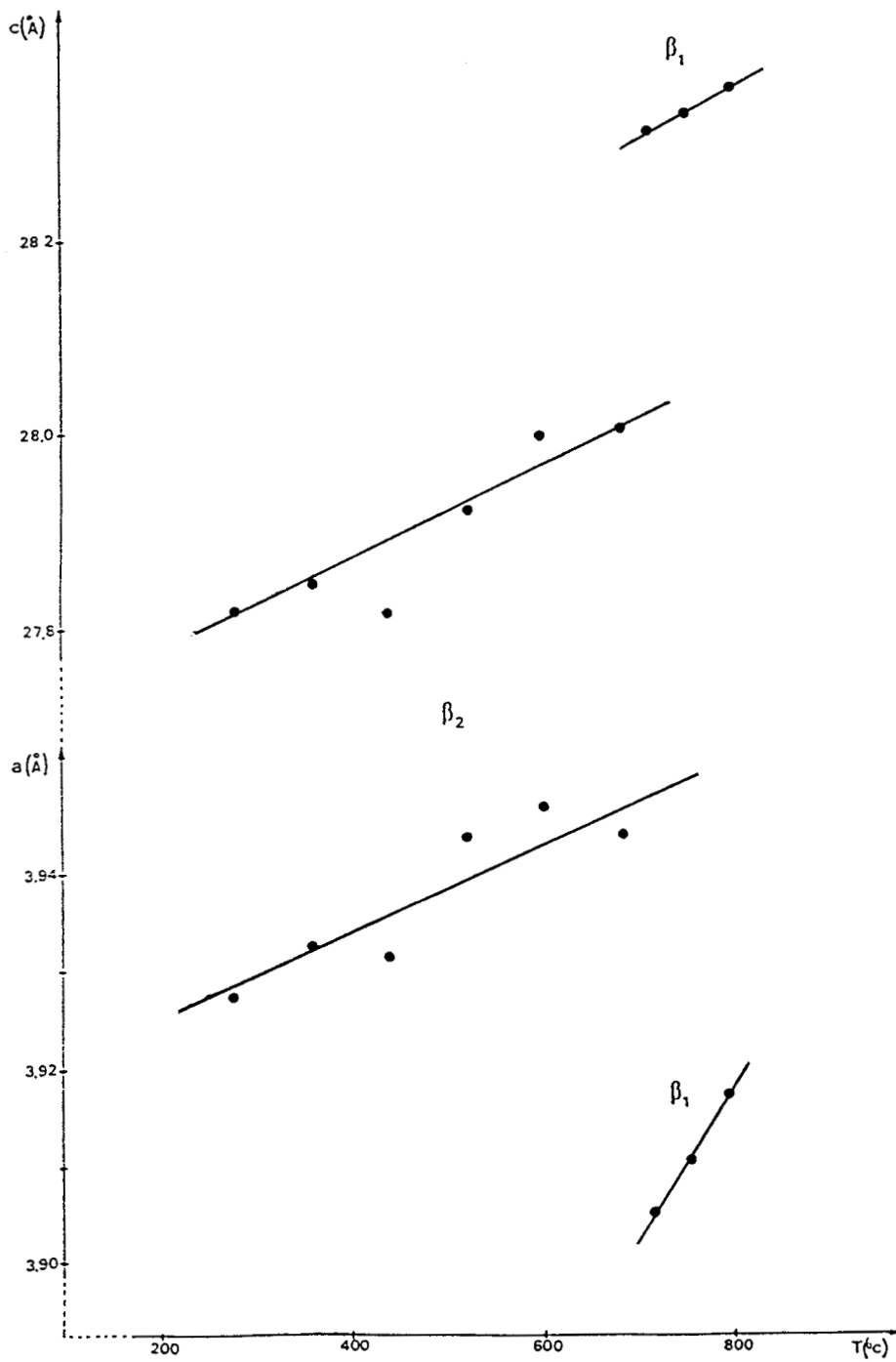


Figure I.4.8 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour l'échantillon de composition ($n = 0.30$, $x = 0.20$)

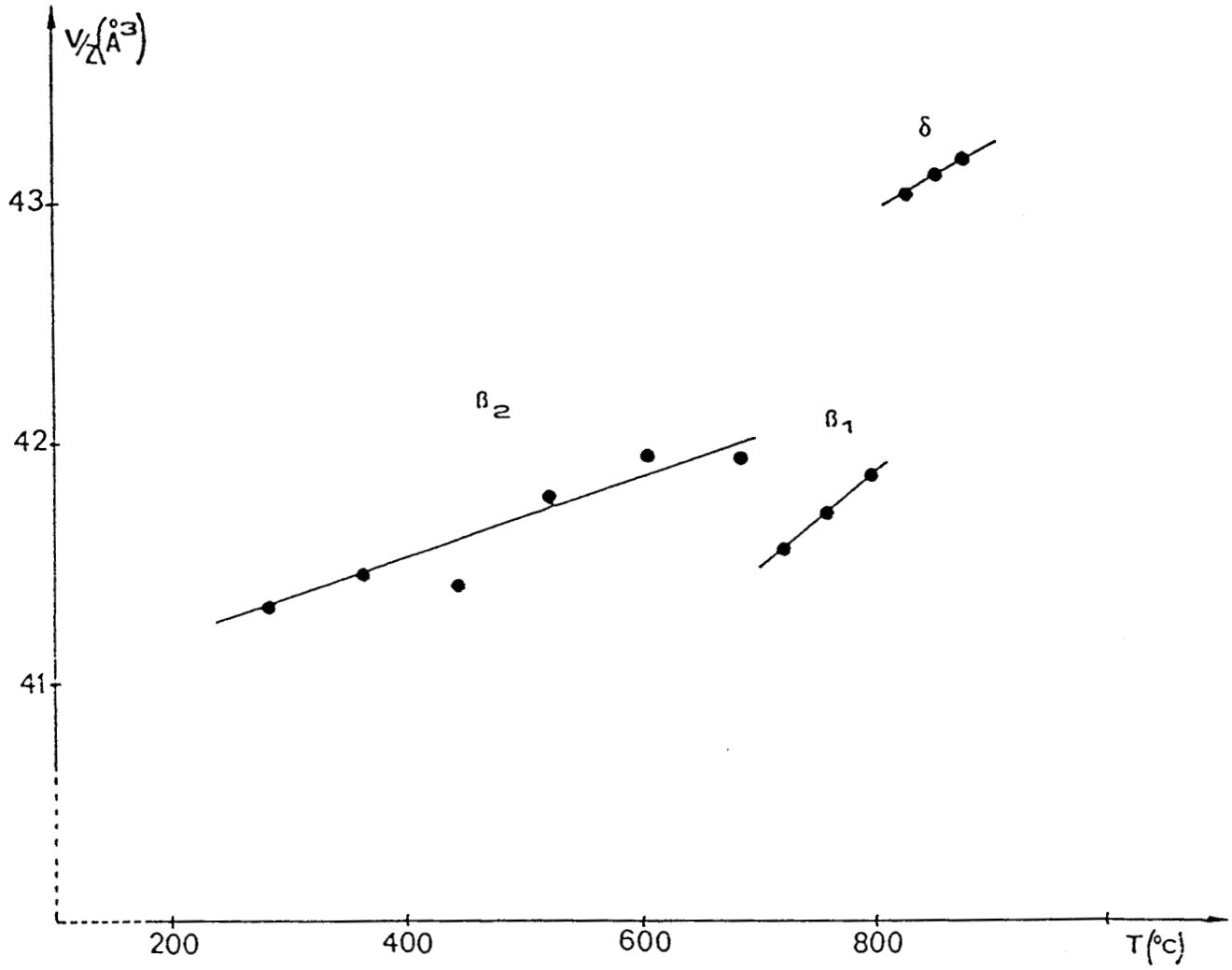


Figure I.4.9 : Evolution du volume de l'unité formulaire en fonction de la température pour l'échantillon ($n = 0.30$, $x = 0.20$).

A la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, on observe une brusque variation des paramètres, positive pour c , négative pour a , dont les effets combinés induisent une contraction du volume de la maille. Des évolutions analogues des paramètres de maille ont été observées lors du passage, à la température ambiante, du domaine (β_2) au domaine (β_1) métastable (figures I.3.5A et I.3.5B). Il leur correspond également une contraction du volume de la maille. C'est un des éléments qui nous avait permis de faire la différence entre les phases (β_2) et (β_1) métastable.

En absence de Pb^{2+} , il avait par contre été observé lors de la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, une dilatation des deux paramètres et par conséquent du volume de maille. La présence de l'ion Pb^{2+} conduit donc à une inversion du sens de la variation de volume. Une contraction, lorsque la température augmente, peut sembler à priori un peu surprenante. Elle a été toutefois déjà observée pour d'autres matériaux contenant l'ion Pb^{2+} (7) et (8). Cette contraction peut être attribuée à la diminution ou à la disparition de l'activité stéréochimique du doublet non liant de Pb^{2+} à haute température. Dans ces conditions, à plus haute température, la transition $\beta_1 \rightarrow \delta$ s'accompagne logiquement d'une augmentation du volume de l'unité formulaire.

L'examen des figures I.4.8 et I.4.9, met également en évidence une légère contraction des paramètres et du volume de la maille, lors du chauffage de la phase (β_2). Celle-ci, d'origine différente, est attribuable au recuit de la phase (β_2) initialement trempée depuis une plus haute température. Il a été en effet vérifié qu'au cours d'un refroidissement programmé, ce phénomène ne se manifeste pas. Il faut noter en outre que pour les échantillons du domaine de (β_2), quelques réflexions de faible intensité ont été observées par chauffage au voisinage de 600°C et n'ont pu être attribuées à aucune des phases identifiées. Ces réflexions ne peuvent donc correspondre qu'à une phase inconnue du ternaire. Sa caractérisation, qui sortait du cadre de l'étude que nous nous étions fixés, n'a pas été réalisée.

Des recuits prolongés d'une quinzaine de jours à 350 , 450 et 600°C à l'air ont été effectués sur 4 échantillons de la ligne $x = 0.10$ appartenant au domaine de (β_2)

($n = 0.20 ; 0.25 ; 0.30$ et 0.35). Une faible décomposition, après recuit à 350°C , est observée uniquement pour l'échantillon le plus riche en Bi_2O_3 . Les recuits à 450°C ne conduisent à aucune dégradation des autres échantillons. Ceci permet de confirmer l'attribution de la contraction de maille observée vers 400°C , lors du chauffage de β_2 , au seul phénomène de recuit, à l'exclusion de toute décomposition partielle de la phase. Par contre, à 600°C une décomposition partielle est observée dans tous les cas.

I.4.4. Phase β_1 :

La phase (β_1) trempée est métastable. Sa transformation en phases stables, lors du chauffage, a été caractérisée par diffractométrie X et analyse thermique différentielle (effet exothermique) vers $550 - 600^{\circ}\text{C}$. Nous présentons les résultats relatifs à l'échantillon $n = 0.375$, $x = 0.33$ (Figures I.4.10 et I.4.11).

Après décomposition de (β_1) le diffractogramme X présente, comme lors du chauffage de (β_2) trempée, les mêmes raies non identifiées en plus des raies attribuables à une phase (β_2) de composition naturellement différente de celle de l'échantillon. Les phases ainsi formées, réagissent de façon endothermique vers 650°C pour redonner (β_1) pure. On observe enfin au voisinage de 750°C la transformation $\beta_1 - \rightarrow \delta$ avant la fusion.

Les figures I.4.12 et I.4.13 représentent respectivement les évolutions, avec la température, des paramètres de maille et du volume de l'unité formulaire à 2 cations, des formes (β_1) trempée et (β_1) stable, de l'échantillon $n = 0.375$, $x = 0.33$. Dans chacune des figures, les deux variétés de (β_1) sont bien différenciées.

Les évolutions correspondant à la forme trempée qui s'étend sur la gamme $100 - 500^{\circ}\text{C}$ apparaissent sensiblement linéaires ; celles relatives à la forme (β_1) stable d'étendue beaucoup plus limitée ($675 - 725^{\circ}\text{C}$) possèdent des pentes moins bien définies et beaucoup plus importantes. Ce dernier point empêche, comme dans le cas de la phase (δ), de réaliser une extrapolation linéaire précise des domaines qui permettrait de retrouver la température de début de stabilité de la phase (β_1).

Il est intéressant de constater qu'en première approximation des coefficients

comparables de dilatation linéaire des paramètres ont été évalués pour la forme stable de (β_1) : Pour les échantillons $n = 0.30$, $x = 0.20$ (Fig I.4.8) et $n = 0.375$, $x = 0.33$ (Fig I.4.12) ($\alpha_a \approx (6 \text{ à } 6.5) \cdot 10^{-5}$ et $\alpha_c \approx (3.5 \text{ à } 4) \cdot 10^{-5}$).

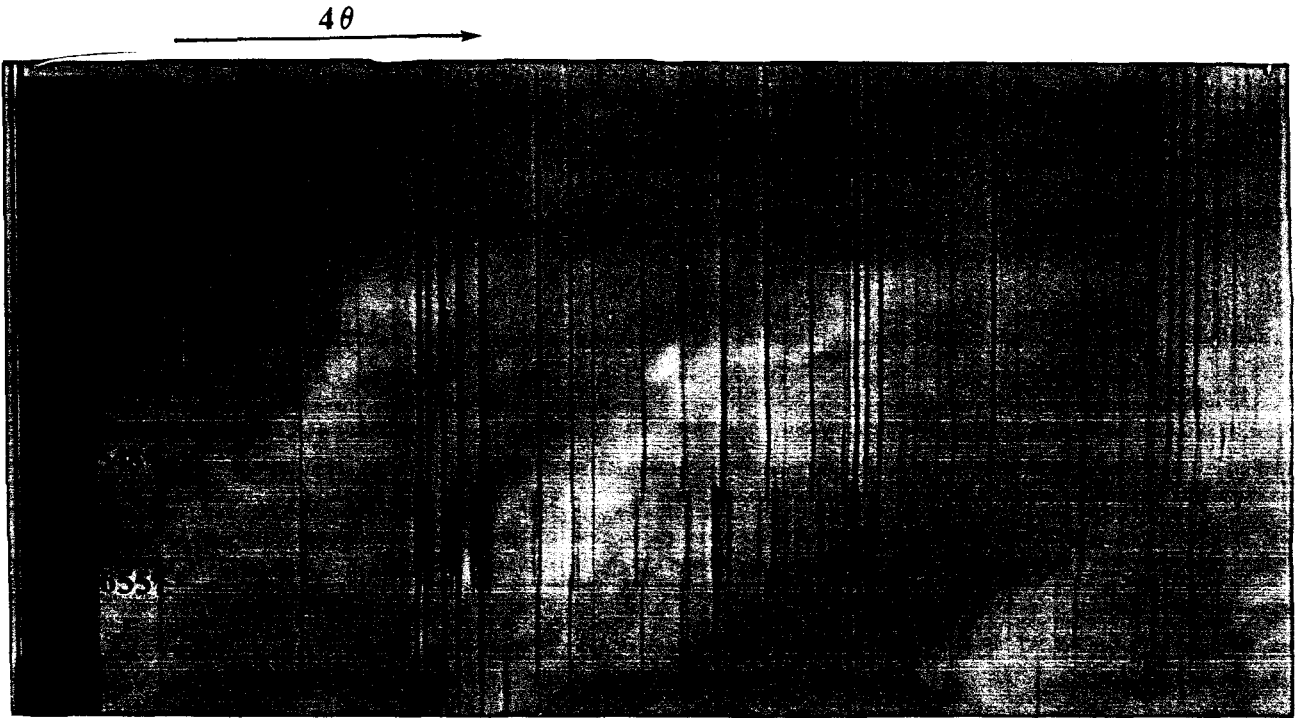


Figure I.4.10 : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour un échantillon trempé de composition ($n = 0.375$; $x = 0.33$)

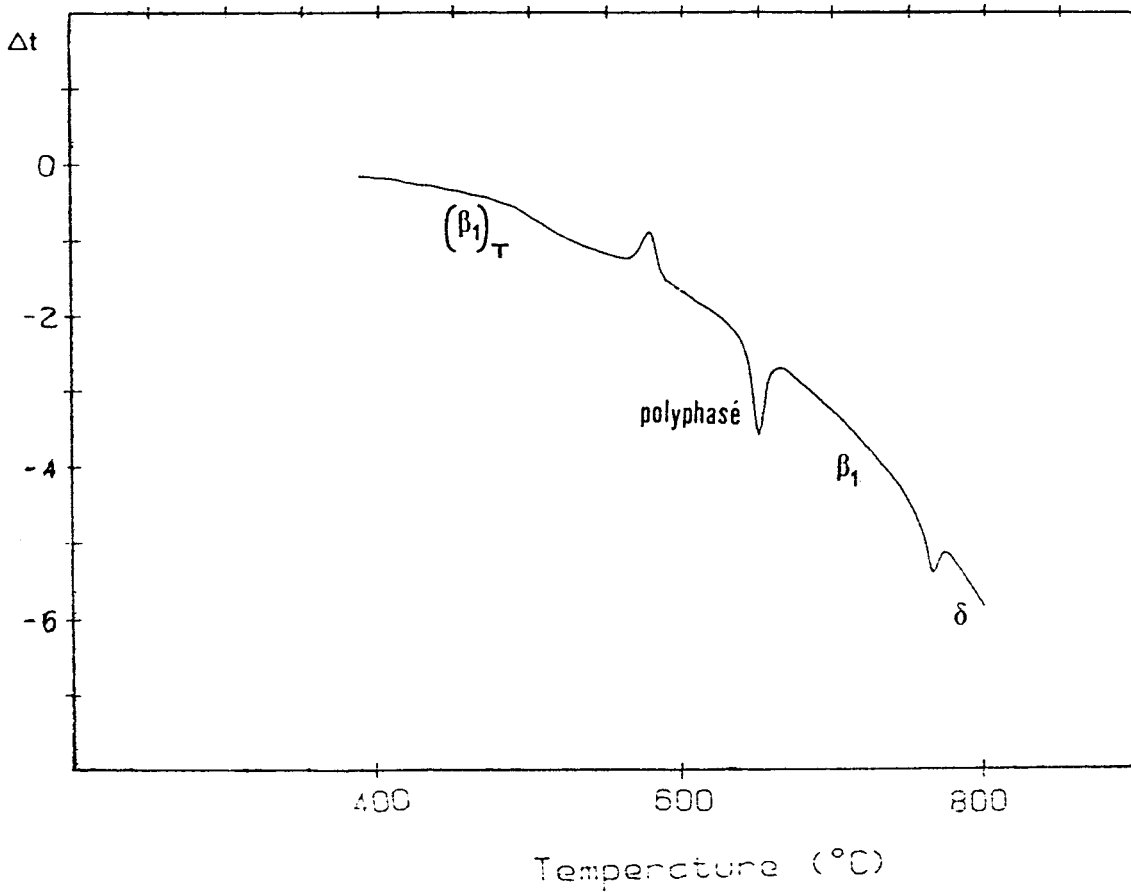


Figure I.4.11 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon trempé de composition ($n = 0.375$; $x = 0.33$)

Les phases trempées (β_1) et (β_2) présentent des coefficients de dilatation du paramètre (a) sensiblement voisins ($\alpha_a \approx (1.3 \text{ à } 1.6) 10^{-5}$) mais se différencient plus nettement par l'évolution du paramètre (c) ($\alpha_c \approx (1.2 \text{ et } 2.1) 10^{-5}$ respectivement).

Des recuits d'une quinzaine de jours à 350 et 450°C réalisés sur les échantillons ($n = 0.40$; $x = 0.20$; 0.30 et 0.40) n'ont conduit à aucune décomposition de la variété trempée de (β_1).

I.5. Domaines d'équilibre des phases de symétrie rhomboédrique

($\beta_1 - \beta_2$), cubique à faces centrées (δ) et cubique centré (type anti $\text{AgI}\alpha$) :

Les résultats obtenus par diffractométrie X en fonction de la température et analyse thermique différentielle, sur un grand nombre d'échantillons dans l'intervalle de

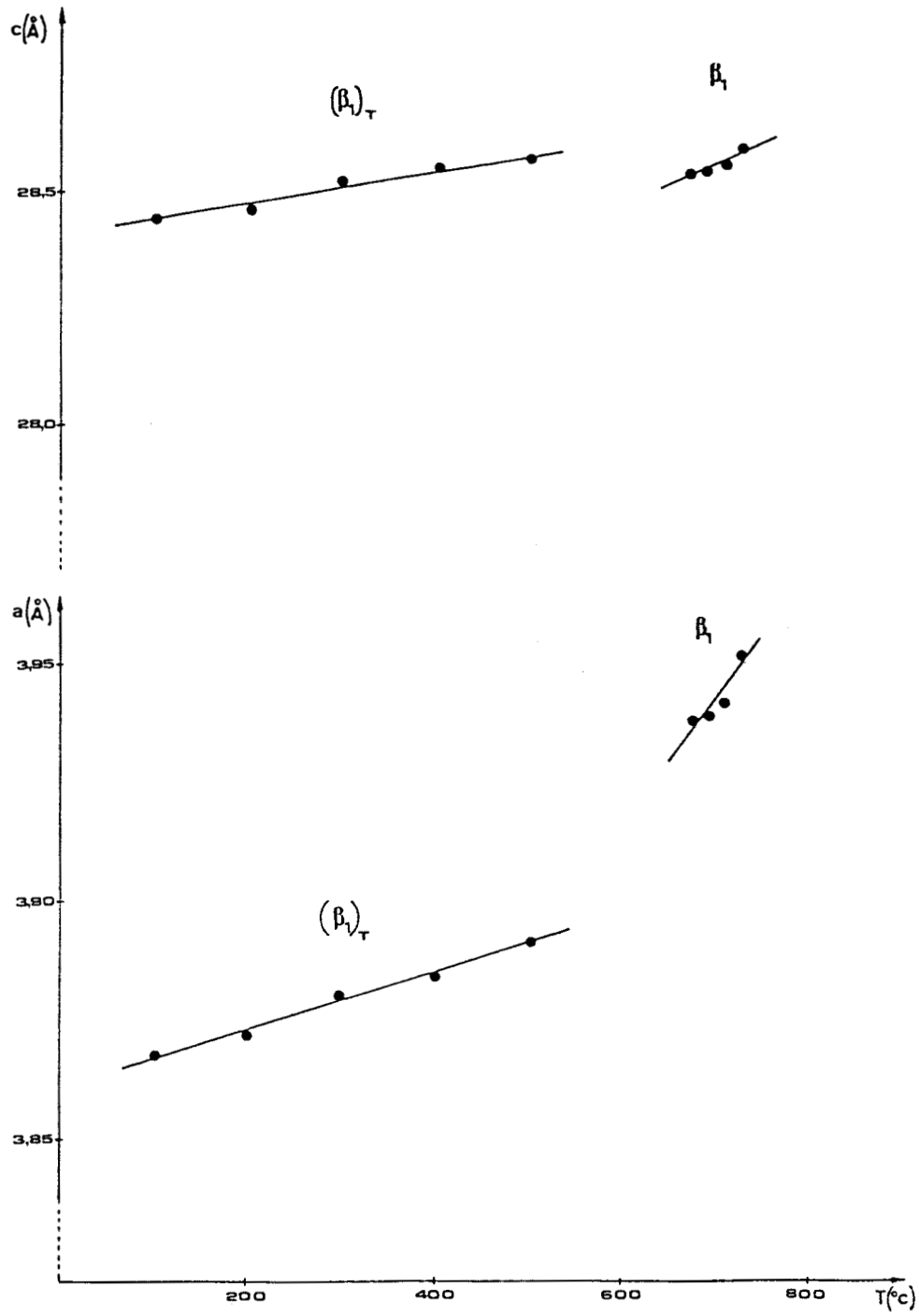


Figure I.4.12 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour l'échantillon de composition ($n = 0,375$; $x = 0,33$)

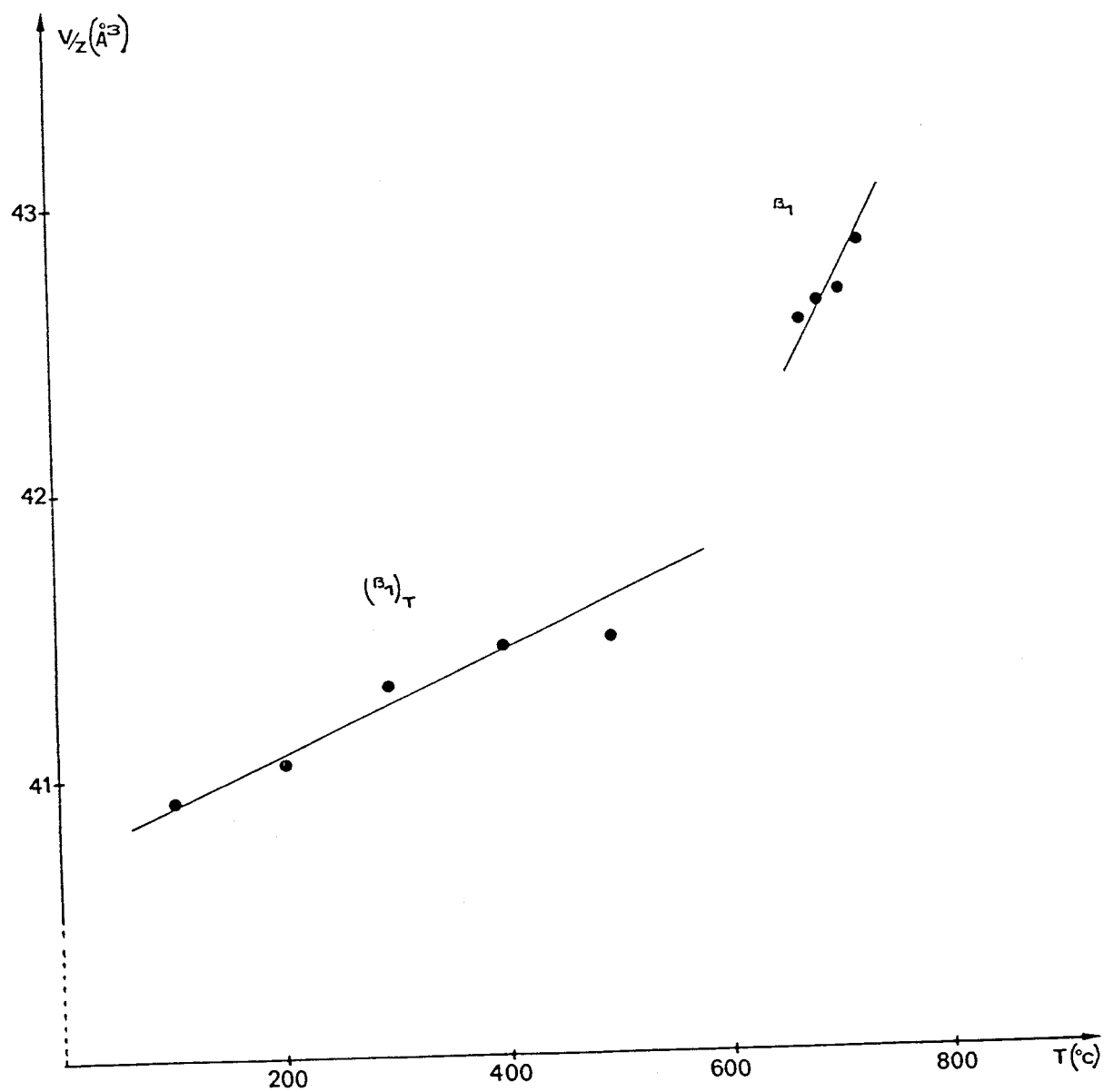


Figure I.4.13 : Evolution du volume de l'unité formulaire
 en fonction de la température pour l'échantillon
 ($n = 0,375$; $x = 0,33$)

composition ($0 \leq n \leq 0.70$ et $0 \leq x \leq 1$), ont permis de déterminer les domaines d'équilibre des phases (β_2), (β_1), (δ) ainsi que celui de la phase de type anti $\text{AgI-}\alpha$ non trempable. Le diffractogramme X en fonction de la température et la courbe d'analyse thermique différentielle de l'échantillon " $n = 0.55$, $x = 0.10$ ", donnés en exemple (figures I.5.1 et I.5.2), caractérisent la formation de cette dernière phase. Les figures I.5.3 et I.5.4 présentent les tracés des isothermes à 700 et 825°C que l'ensemble des résultats nous permettent de proposer pour les 4 solutions solides.

La température minimale de stabilité de la phase de type anti- $\text{AgI}\alpha$ dans le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ étant supérieure à sa température maximale de stabilité dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, il est impossible de mettre en évidence un domaine continu d'existence de cette phase de l'un à l'autre des binaires quelque soit l'isotherme.

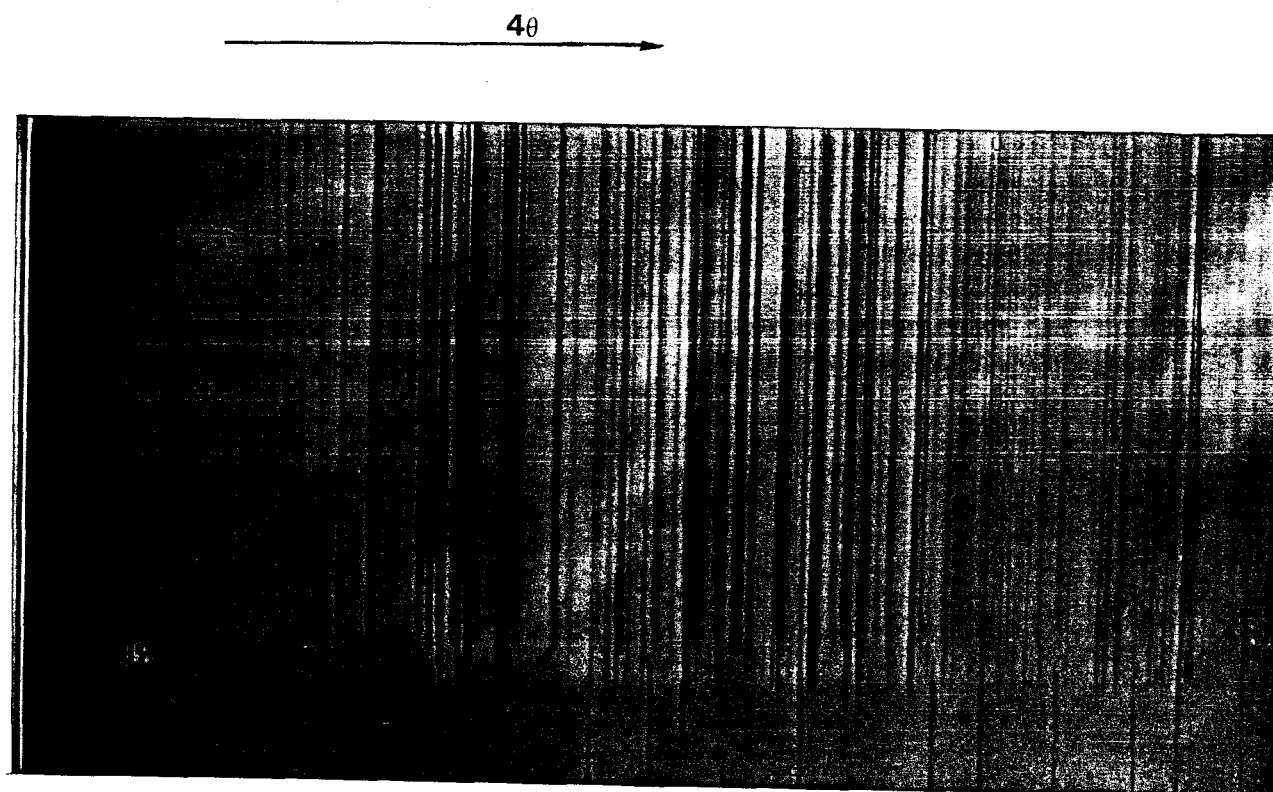


Figure I.5.1 : Spectre de diffraction X en fonction de la température pour l'échantillon ($n = 0.55$; $x = 0.10$)

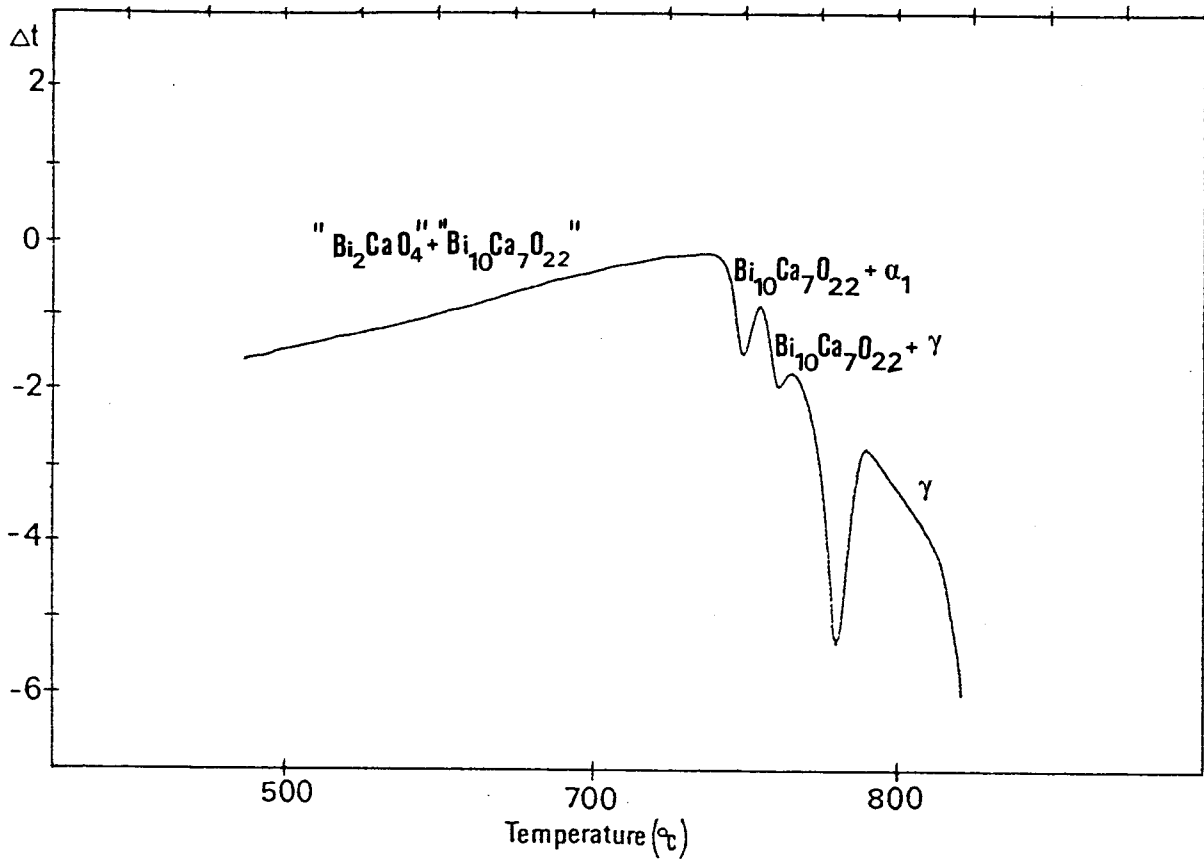


Figure I.5.2 : Analyse thermique différentielle de l'échantillon ($n = 0.55$; $x = 0.10$)

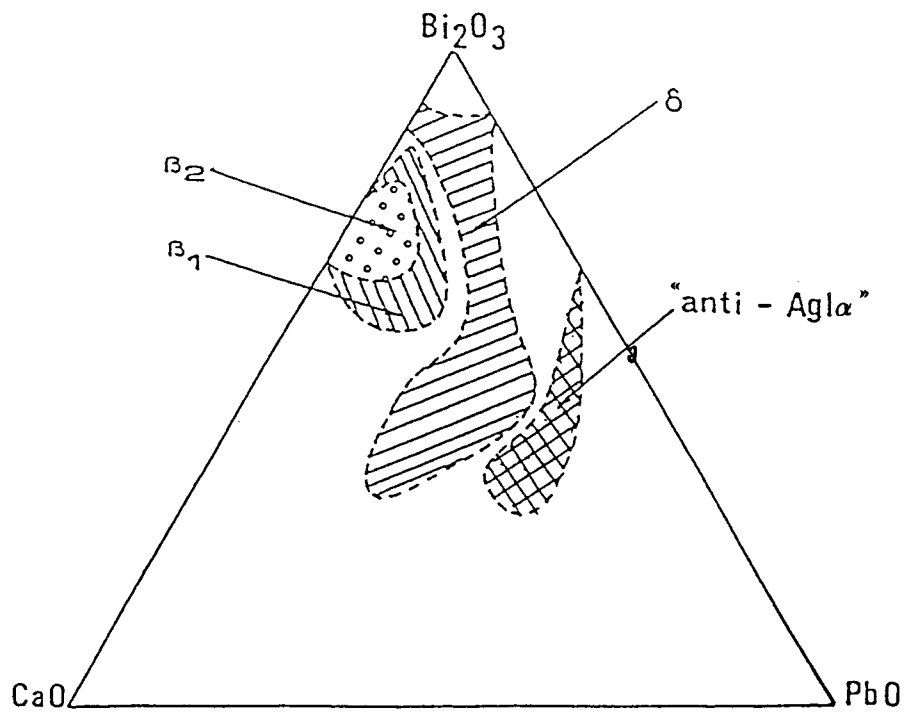


Figure (I.5.3) : Domaine de stabilité à 700°C des phases de types Bi-Sr-O (β_2 et β_1), fluorine (δ) et anti-AgI α dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$

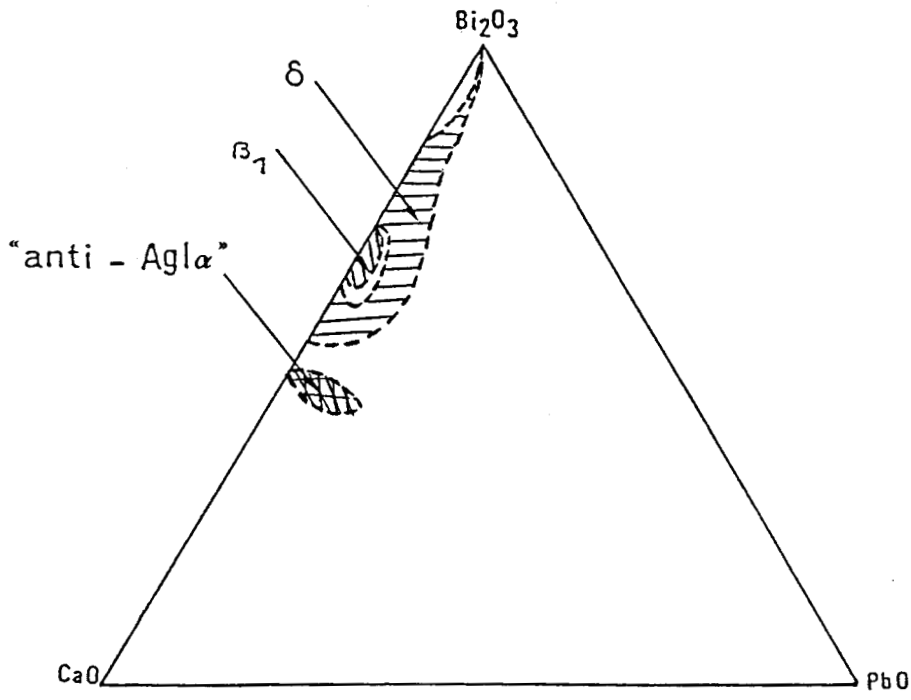


Figure (I.5.4) : Domaines de stabilité à 825°C des phases de types Bi-Sr-O (β_2 et β_1), fluorine (δ) et anti-AgI α dans le système Bi_2O_3 -CaO-PbO

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.C. BOIVIN, Thèse Lille, 1975.
- (2) P. CONFLANT, Thèse Lille, 1985.
- (3) L.M. LEVIN et R.S. ROTH, J. Res. Nat. Bur. Stand. phys. chem. 68A, 2, 197 (1964).
- (4) B. FRIT, M. JAYMES, G. PEREZ et P. HAGENMULLER, Rev. Chim. Minér. 8, 453 (1971).
- (5) B. AURIVILLIUS, Ark. Kemi Mineral. Geol. 16A (17), 1 (1943)
- (6) D. MERCURIO, M. EL FARISSI, J.C. CHAMPARNAUD-MESJUARD et B. FRIT, P. CONFLANT et G. ROULT, J.S.S.C., 80, 133 - 143 (1989).
- (7) L.H. BRIKNER, R.B. FLIPPEN et W. JEITSHKO, Mat. Res. Bull., 10, 1327 (1975)
- (8) M. DIOURI, M. DRACHE et D. THOMAS, Rev. Chim. Minér., 23, 746 (1986).

CHAPITRE II
PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA PHASE (δ)
DU SYSTEME Bi_2O_3 -CaO-PbO

II.1. Mesure de la conductivité :

II.1.1 Choix de la méthode de mesure :

La conduction électrique au sein d'un matériau résulte d'un transport de charges sous l'effet d'un champ électrique. Il s'agit d'une conduction électronique lorsque ce transport s'effectue grâce au déplacement coordonné d'électrons ou de trous électroniques, et d'une conduction ionique s'il s'effectue par le biais d'une migration d'ions ou de lacunes ioniques.

L'ion libère sa charge à l'électrode si celle-ci est constituée d'un métal de même nature ou capable de "solubiliser" la forme réduite ou oxydée. Dans le cas contraire, il y a accumulation des ions à l'une des électrodes et déficit à l'autre, ce qui provoque l'apparition d'un champ électrique interne qui diminue puis annule l'effet du champ externe. Ce phénomène, appelé polarisation aux électrodes, interdit dans ce cas toute mesure de la résistance en courant continu.

L'étude du système électrode / électrolyte solide / électrode, par spectrométrie d'impédance, permet d'éviter cet inconvénient. Cette technique a été proposée, pour la première fois, par J.E. BAUERLE (1) comme moyen d'investigation dans le cas des électrolytes solides. Le matériau conducteur ionique se comporte comme une combinaison de termes résistifs et capacitifs. La mesure de l'impédance d'un échantillon, excité par une tension alternative de fréquence variable, et l'analyse des résultats dans le plan complexe fournissent des renseignements quantitatifs sur les différents éléments du circuit.

L'utilisation d'une large gamme de fréquence (10^{-3} - 10^6 HZ) permet en général de séparer les contributions dues à l'électrolyte lui-même de celles dues aux électrodes. La figure II.1.1 présente un exemple classique de la variation des parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence du signal d'excitation.

Le circuit équivalent le plus simple rendant compte de cette évolution est présenté sur la figure II.1.2. Il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R - C parallèles. Chaque arc de cercle, caractéristique de l'impédance d'un circuit R - C, est représentatif des phénomènes se produisant dans la masse de l'électrolyte d'une part et à l'interface

électrolyte solide-électrode d'autre part.

L'identification des arcs de cercles aux différentes parties du circuit se fait expérimentalement ; par exemple la variation de l'épaisseur de l'échantillon entraîne une variation proportionnelle du rayon du cercle dû à l'électrolyte sans affecter le cercle lié aux phénomènes d'électrodes. Cette méthode permet de déterminer les valeurs des termes résistifs et capacitifs avec une bonne précision. Les résistances du matériau électrolyte R_M et de l'électrode R_e sont obtenues par extrapolation de chaque arc de cercle du côté basse fréquence. La connaissance de la fréquence de résonance pour chaque cercle permet de déterminer les capacités correspondantes C_M et C_e grâce à la relation $\omega_0 CR = 1$.

Lorsque l'échantillon est un solide fritté, la résistance R_M résulte en réalité de deux contributions : une résistance intragranulaire et une résistance intergranulaire. Si cette dernière est importante, il est possible de distinguer la contribution des joints de grains qui se manifeste par un cercle différencié situé entre celui dû à l'électrolyte et celui dû aux phénomènes d'électrodes.

A partir de la résistance ohmique R_M de l'électrolyte solide, il est aisé de calculer la valeur de la conductivité.

$$\sigma = (1/R_M) \times (e/S)$$

Avec :

$$\sigma \text{ en } (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

$$R_M \text{ en } \Omega$$

$$e : \text{épaisseur de la pastille en cm.}$$

$$S : \text{surface de la pastille en cm}^2.$$

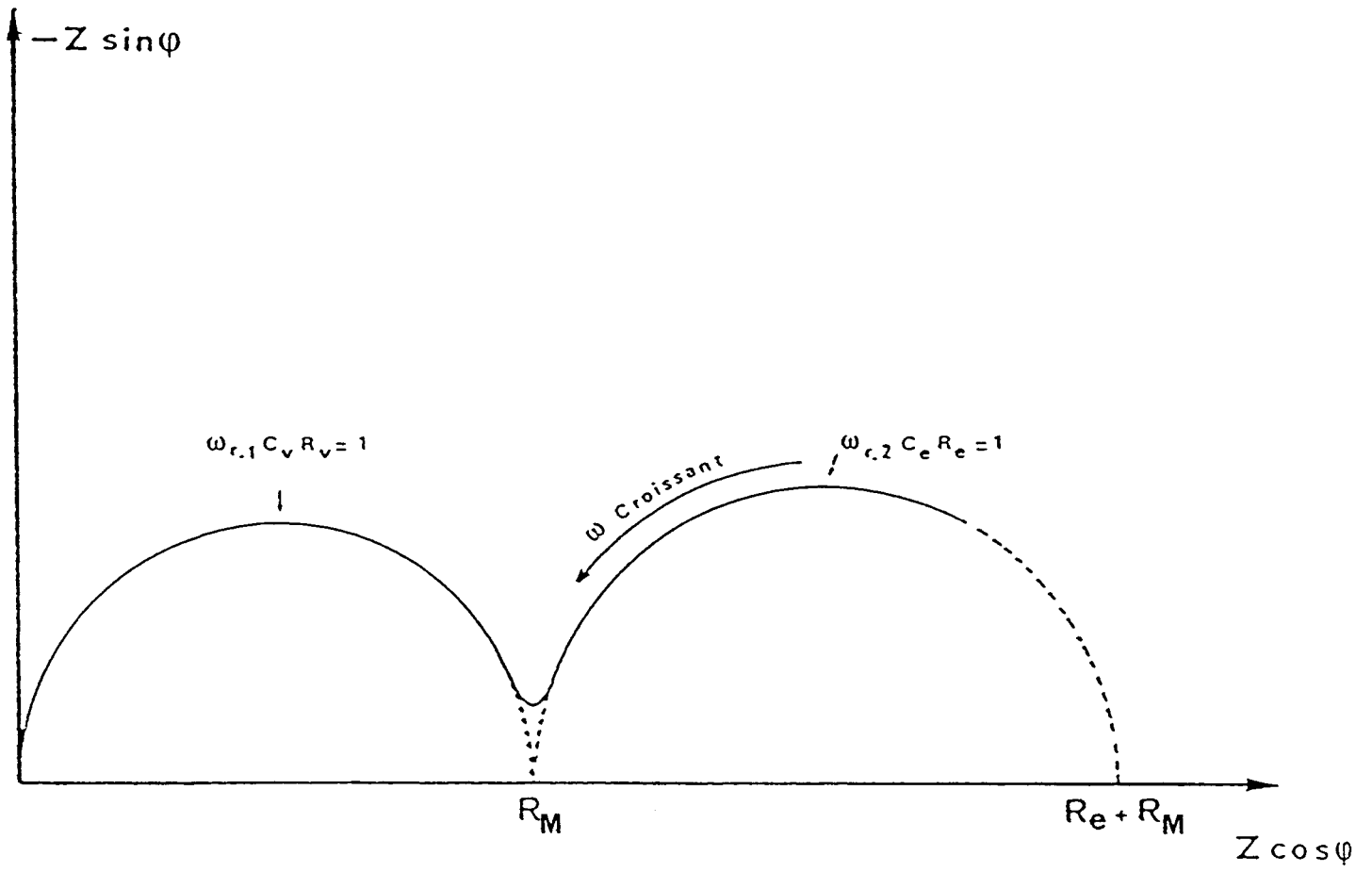


Figure II.1.1

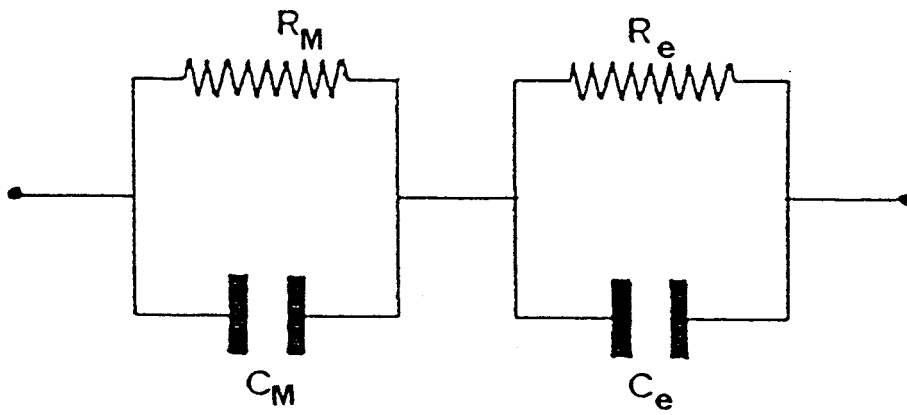


Figure II.1.2

II.1.2. Variation de la conductivité ionique avec la température

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

$$\sigma = n q \mu$$

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

μ varie avec la température absolue T selon la loi :

$$\mu = \mu_0 e^{-E/KT}$$

E : représente l'énergie d'activation (eV).

Cette énergie est une caractéristique de l'électrolyte et ne dépend ni du champ électrique, ni de la nature des électrodes.

Lorsque le nombre de défauts participant à la conduction est grand, leur nombre varie peu avec la température et σ suit une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = n q \mu_0 e^{-E/KT} = \sigma_0 e^{-E/KT}$$

La pente de la droite $\log \sigma = f(1/T)$ fournit la valeur de E .

II.1.3 Mode opératoire

II.1.3.1 Cellule de mesure :

La cellule de mesure de conductivité est représentée sur la figure II.1.3. Elle permet d'effectuer des mesures jusqu'aux environs de 800°C, conjointement sur 3 échantillons disposés à 120° par rapport à l'axe de la cellule (figure II.1.4). Chaque échantillon cylindrique fritté, recouvert sur ses faces planes d'électrodes d'or, est inséré entre deux contre-électrodes également en or.

Une sonde située au niveau des trois échantillons permet de mesurer très précisément leur température. L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la température est régulée par un micro-ordinateur.

II.1.3.2 Système de mesure automatique :

L'ensemble a été mis au point au laboratoire par G. NOWOGROCKI et F. HONNART (2). Le circuit de mesure et le système sont schématisés sur les figures II.1.5 et II.1.6

Ce dernier comprend :

- Un analyseur de réponse en fréquence de type "Solartron 1170". Cet appareil

est entièrement automatique. La gamme de fréquence est balayée en un temps très court puisque le temps consacré à chaque fréquence est généralement choisi égal à dix fois la période. Dans la gamme de fréquence la plus intéressante de 1 à 10 kHz, les temps sont d'ordre du 1/100 ou de 1/1000 de seconde par point.

- Un calculateur permet de piloter le Solartron. C'est par son intermédiaire que les différents paramètres de mesure sont introduits. Il assure également le stockage des informations, une première exploitation des résultats et la visualisation en permanence à l'écran de l'évolution de la conductivité en fonction de la température.

- Un module de référence constitué par une série de résistances étalons pures (1 à 10 M Ω) permet de calibrer l'analyseur.

- Un calculateur programmeur assure la régulation thermique du four, la sélection des résistances étalons et des échantillons.

II.1.3.3 Elaboration des échantillons destinés aux mesures de conductivité :

Les produits synthétisés sont broyés dans un mortier d'agate et la poudre est ensuite comprimée, à l'aide d'une presse hydraulique, sous forme de pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 1 à 3 mm.

Dans le cas présent d'étude de la phase de type fluorine, les pastilles ont été frittées quelques heures à 20°C au-dessous de leur température de fusion puis trempées à l'air. Dans chaque cas, deux pastilles ont été préparées dans des conditions rigoureusement identiques. Un contrôle par diffractométrie X de poudre après broyage de l'une d'entr'elles a permis de s'assurer de la conformité de la phase obtenue, l'autre a été destinée aux mesures électriques.

Pour chaque composition, la densité théorique a été calculée à partir de la masse du motif et du volume de la maille déterminé à partir du diffractogramme X de poudre. La mesure de la densité de la pastille a permis de déterminer sa compacité. Dans tous les cas les compacités ont été comprises entre 90 et 92 %.

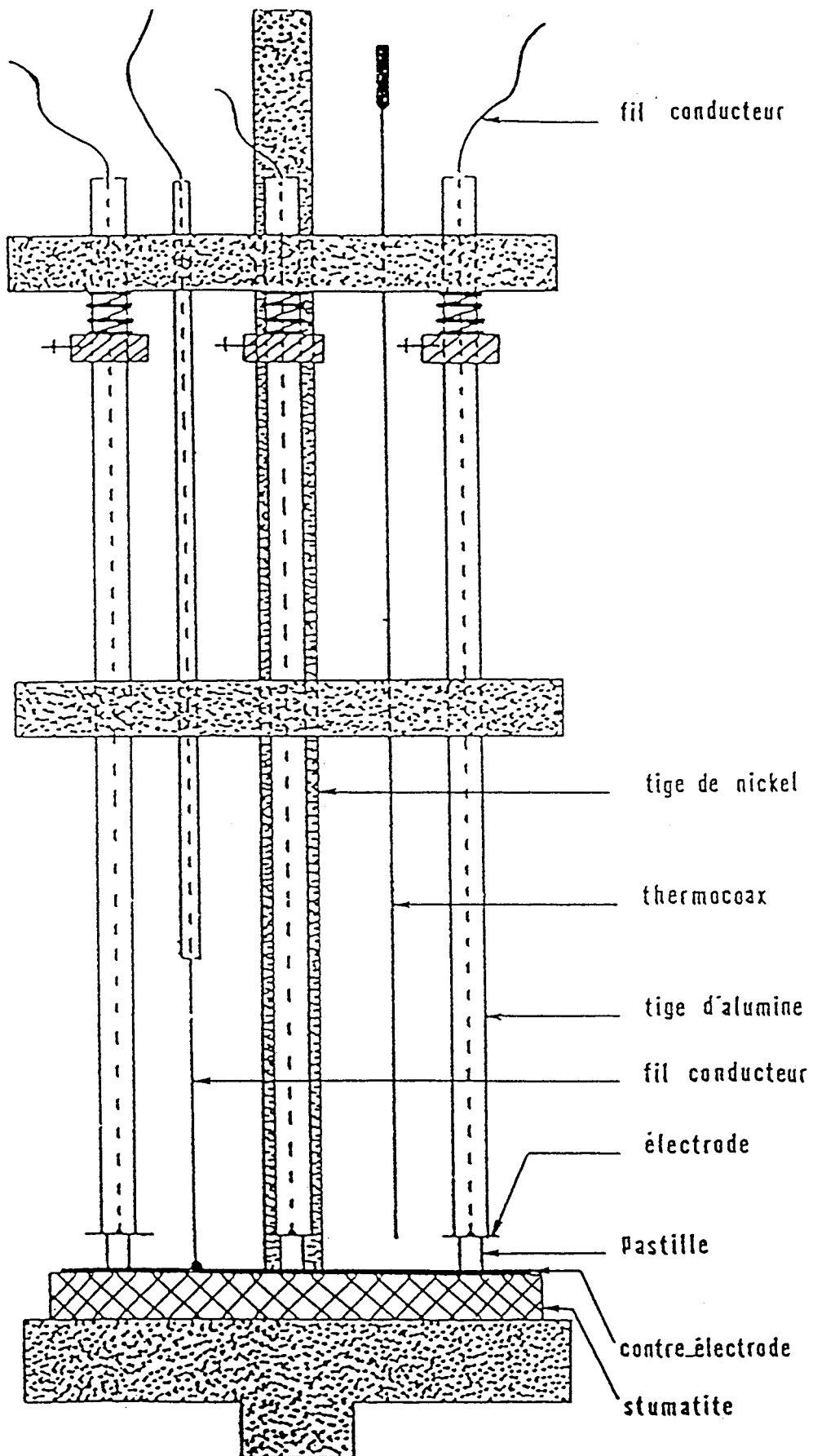


Figure II.1.3 : Schéma de la cellule de mesure

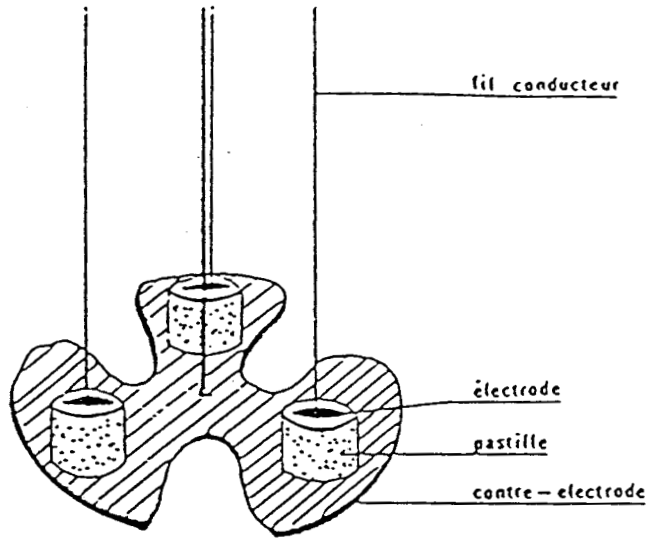


Figure II.1.4 : Schéma du dispositif à trois échantillons.

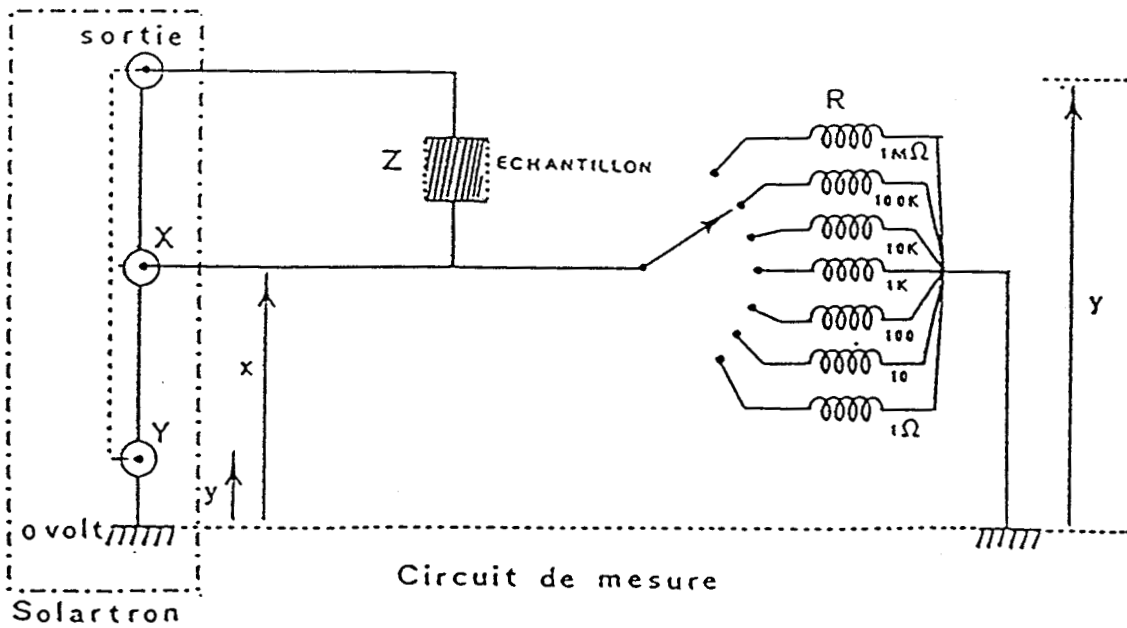


Figure II.1.5 : Schéma du circuit de mesure du Solartron

$$x = Ri \text{ et } Y = (R + Z)i \text{ d'où } Z = (y/x - 1)R$$

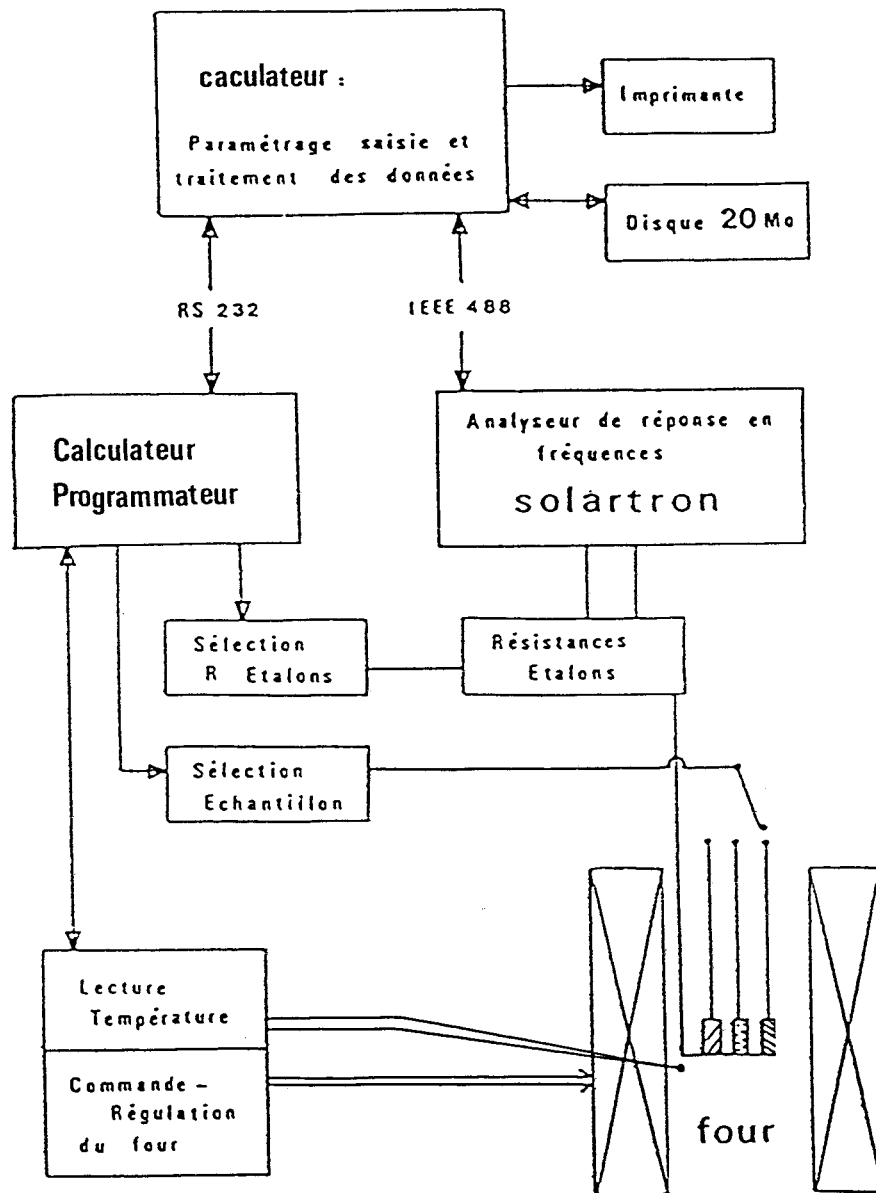


Figure II.1.6 : Système automatique de mesure de conductivité

La métallisation des pastilles a été réalisée par l'intermédiaire d'un dépôt de laque d'or séchée à l'étuve vers 150°C.

II.1.4 Résultats :

II.1.4.1 Spectres d'impédances complexes :

Une série de mesures a été effectuée dans l'intervalle de température 300-720°C pour tous les échantillons appartenant au domaine de trempe de la phase fluorine (δ) ($0,40 \leq n \leq 0,65$) défini au chapitre (I) (figure I.2.2). Chaque mesure est réalisée à une température espacée de 20°C de la précédente après un temps de stabilisation de 1 heure. Pour un cycle chauffage-refroidissement de 3 échantillons, la mesure dure ainsi environ 48 heures.

La figure II.1.7 présente les spectrogrammes d'impédance complexe de l'échantillon de composition ($n = 0,55$; $x = 0,45$) enregistrés à différentes températures au cours d'un cycle chauffage-refroidissement.

On observe au chauffage dans la gamme de température (300 - 520°C) un tracé permettant de bien définir les limites des arcs de cercles électrolyte-électrode. La résistance de l'électrolyte est donnée dans ce cas par extrapolation du demi-cercle d'électrolyte sur l'axe des abscisses du côté basse fréquence.

Au fur et à mesure que la température s'élève, on enregistre une déformation du spectre d'impédance. A partir de 670°C, l'arc de cercle "électrolyte" n'est plus observable. Dans ce domaine, c'est l'extrapolation du spectre de l'électrode vers les fréquences élevées qui permet de déterminer la résistance de l'électrolyte.

Au refroidissement, l'évolution est semblable : prédominance des phénomènes d'électrodes à haute température et du cercle de l'électrolyte à basse température.

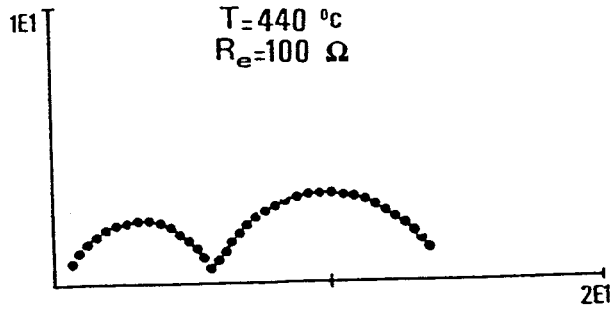
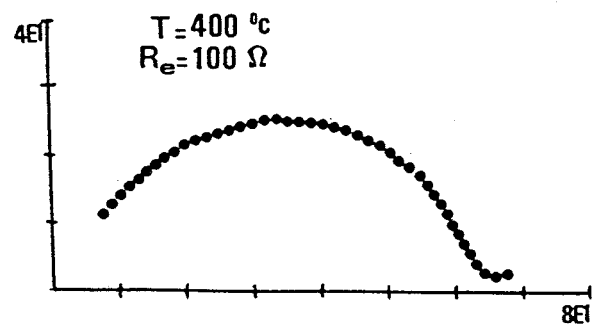
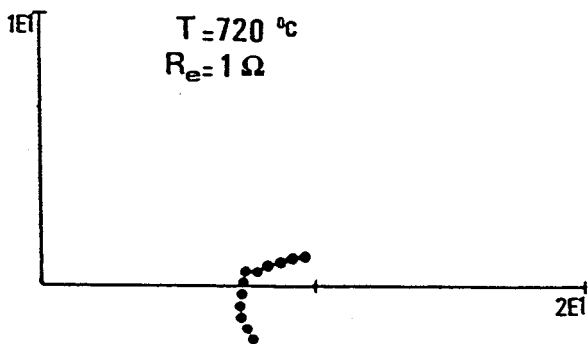
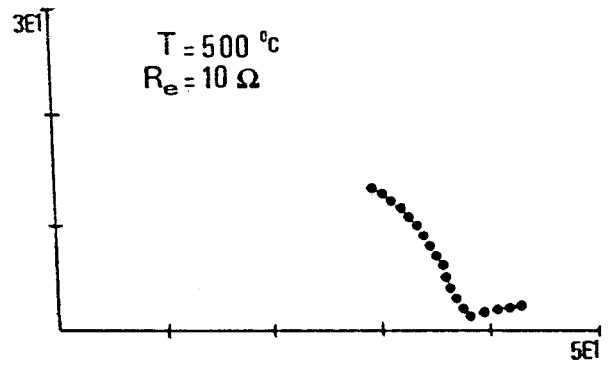
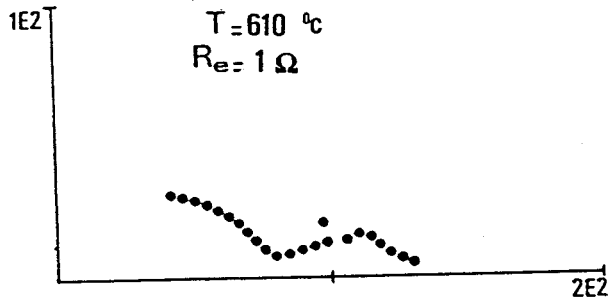
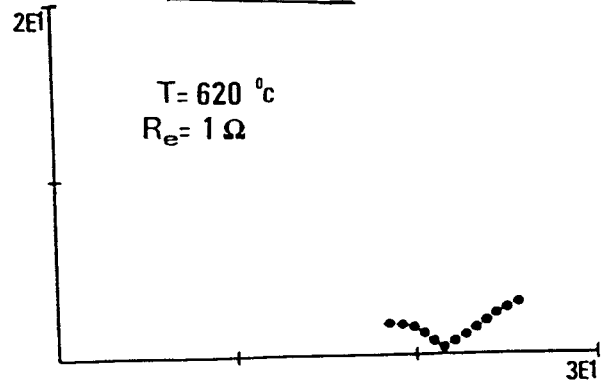
ChauffageRefroidissement

Figure II.1.7 : Spectres d'impédances complexes à différentes températures d'un échantillon de composition ($n = 0,55$; $x = 0,45$).

II.1.4.2 Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$:

Les courbes obtenues au cours de l'ensemble des cycles chauffage-refroidissement des échantillons du domaine de (δ_T) s'interprètent bien à l'aide des résultats obtenus lors de l'étude du comportement thermique (ATD et DXHT).

Nous présentons en exemple les courbes correspondant aux échantillons ($n = 0,45$; $x = 0,40$ et $n = 0,60$; $x = 0,50$).

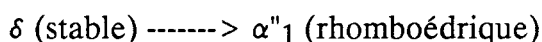
Au chauffage, quatre types d'évolution de la conductivité sont observés.

Jusqu'à 350 - 380°C un premier domaine d'évolution linéaire caractérise la forme trempée de (δ) (figure II.1.8a) ; l'énergie d'activation est de l'ordre de 1,30 eV. Entre 380 et 600°C environ (ces températures varient avec l'échantillon), on observe un vaste domaine courbe. Dans la première partie de celui-ci, la diminution de la conductivité traduit la disparition de la phase métastable cubique à faces centrées (δ_T) et l'apparition de la phase de symétrie rhomboédrique (α''_1) . Sa seconde partie caractérise l'évolution de (α''_1) pure.

Deux domaines sensiblement linéaires sont ensuite observés. L'un, se terminant vers 650-680°C, correspond à l'évolution de la conductivité du matériau polyphasé après la décomposition de (α''_1) ; l'autre, après un léger saut de la conductivité caractérise (δ) stable à plus haute température. L'énergie d'activation de cette dernière varie entre 0,4 et 0,9 eV.

Au refroidissement, on observe d'abord l'évolution de type Arrhénius de la conductivité de la phase (δ) jusqu'à environ 675°C ($n \leq 0,55$) ou 600 - 620°C ($n = 0,60$), avec une énergie d'activation plus faible qu'au chauffage ($\approx 0,2 - 0,4$ eV). Dans le cas des échantillons de fraction molaire $n \leq 0,55$, après une légère mais brusque diminution de la conductivité traduisant la transformation δ (stable) -----> domaine polyphasé, on observe deux domaines linéaires successifs, le premier jusqu'à 450°C, le second à plus basse température. Ce changement d'évolution vers 450°C pourrait être dû à un léger réarrangement structural survenant dans les phases d'équilibre et se traduisant par une très faible modification de l'évolution des raies du diffractogramme X dans cette zone de température.

Dans le cas de l'échantillon $n = 0,60$; $x = 0,50$ (figure II.1.8b), la brusque diminution de la conductivité qui accompagne la décomposition de (δ) entre 600 et 525°C environ est nettement plus importante que pour les autres échantillons (de l'ordre de 2 décades). Elle traduit la transformation :



La conductivité de (α''_1) présente alors une évolution de type Arrhénius. Son énergie d'activation est de 1,07 eV environ.

II.1.4.3 Analyse et discussion :

L'interprétation des résultats de conductivité a été réalisée uniquement à partir des mesures effectuées à la première montée en température des échantillons de la solution solide (δ) trempée ; la transformation $\delta_{\text{trempée}} \text{ ----} > \text{domaine polyphasé}$ étant irréversible, les courbes tracées lors des traitements thermiques suivants ne permettent plus alors un examen des caractéristiques de la forme trempée de (δ) et donc leur comparaison avec celles de la forme stable. Les figures II.1.9 et II.1.10 présentent les variations de $\log \sigma$ en fonction de $(10^3/T)$ pour des échantillons respectivement de fraction molaire n constante ($n = 0,55$) et de taux de substitution de CaO par PbO constant ($x = 0,50$).

Les échantillons de fraction molaire n constante présentant un taux de lacunes anioniques déterminé, il est possible à partir de l'examen des résultats les concernant d'examiner l'influence isolée du taux global de substitution x sur les propriétés conductrices. A partir de la figure II.1.9, nous avons déterminé les logarithmes de la conductivité isotherme à 320°C (domaine de δ_T) et 690°C (domaine de δ) et les énergies d'activation correspondantes (tableau II.1). Leurs variations en fonction de la fraction molaire x sont reportées dans les figures II.1.11 et II.1.12. L'accroissement du taux de dopant PbO s'accompagne d'une légère augmentation de la conductivité des phases (δ_T) et (δ) . Elle est un peu plus marquée à basse température, mais son amplitude reste faible. Il lui correspond une légère élévation de l'énergie d'activation.

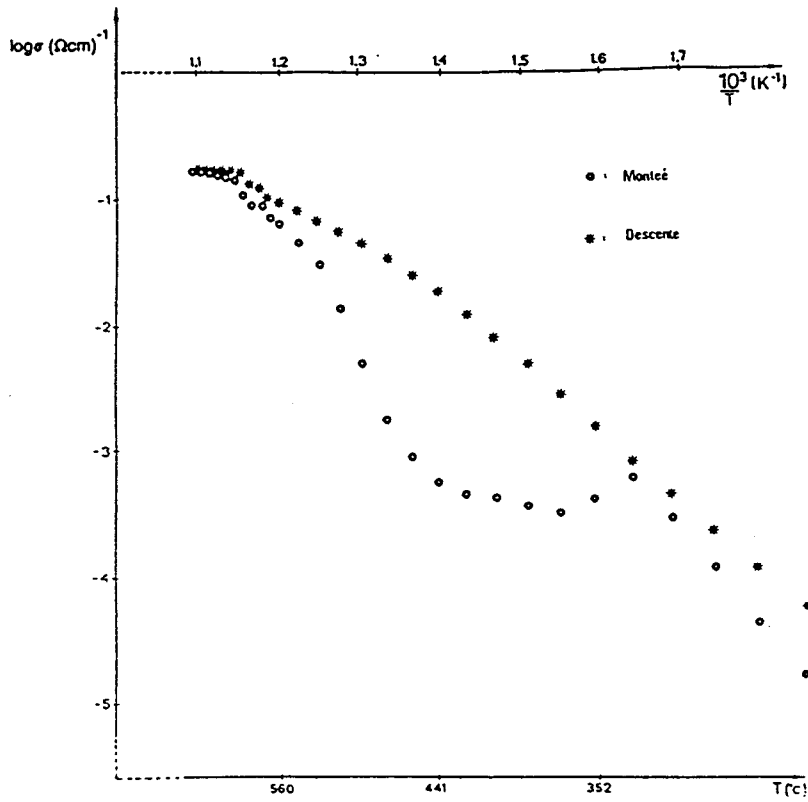


Figure II.1.8a : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour
 $n = 0,45$; $X = 0,50$.

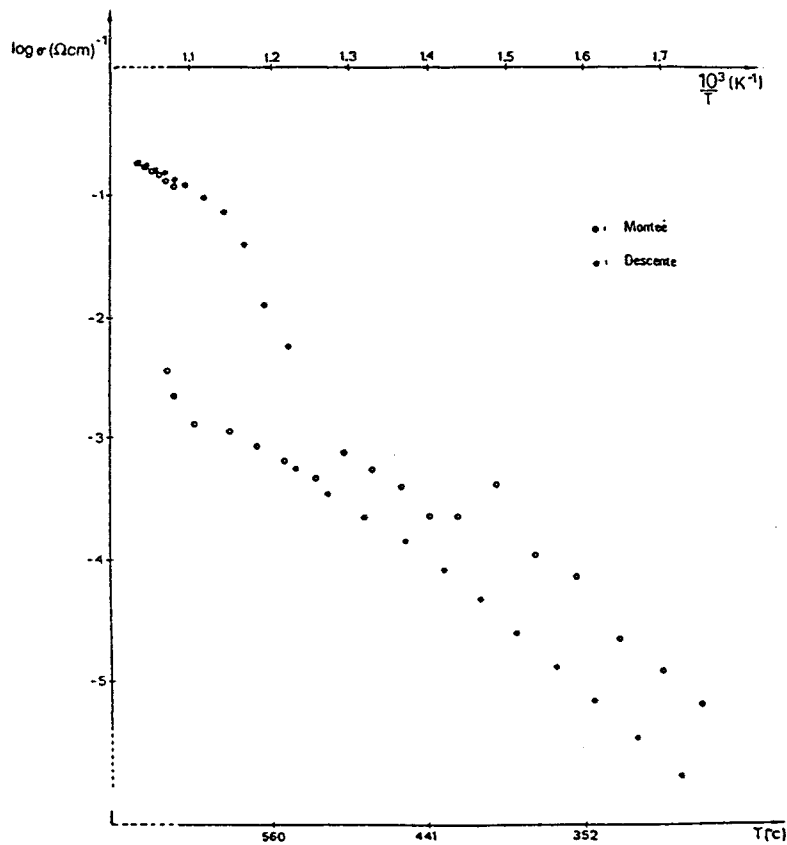


Figure II.1.8b : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour
 $n = 0,60$; $x = 0,50$

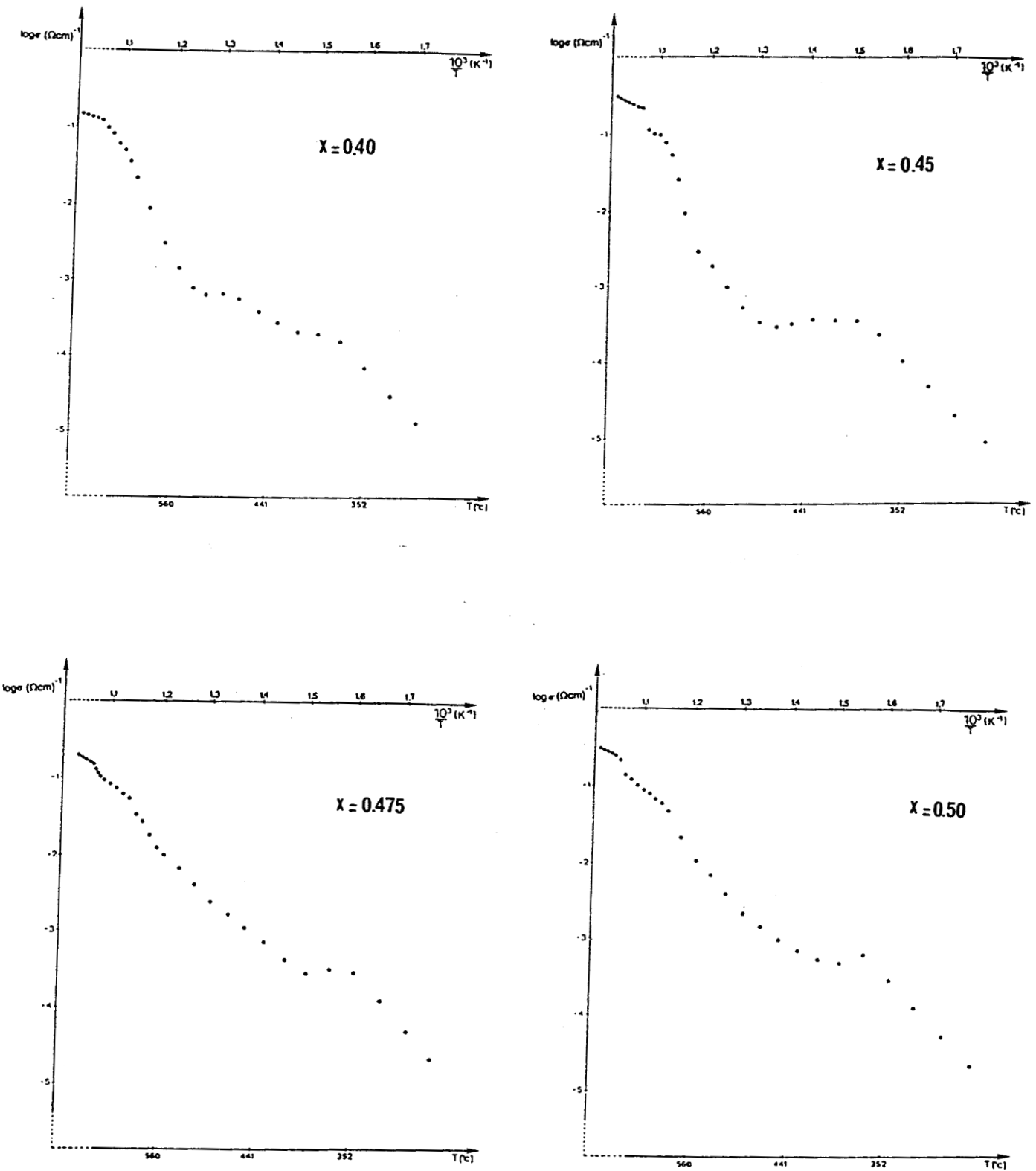


Figure II.1.9 : Evolution de la conductivité en fonction de la température ($n=0,55$)

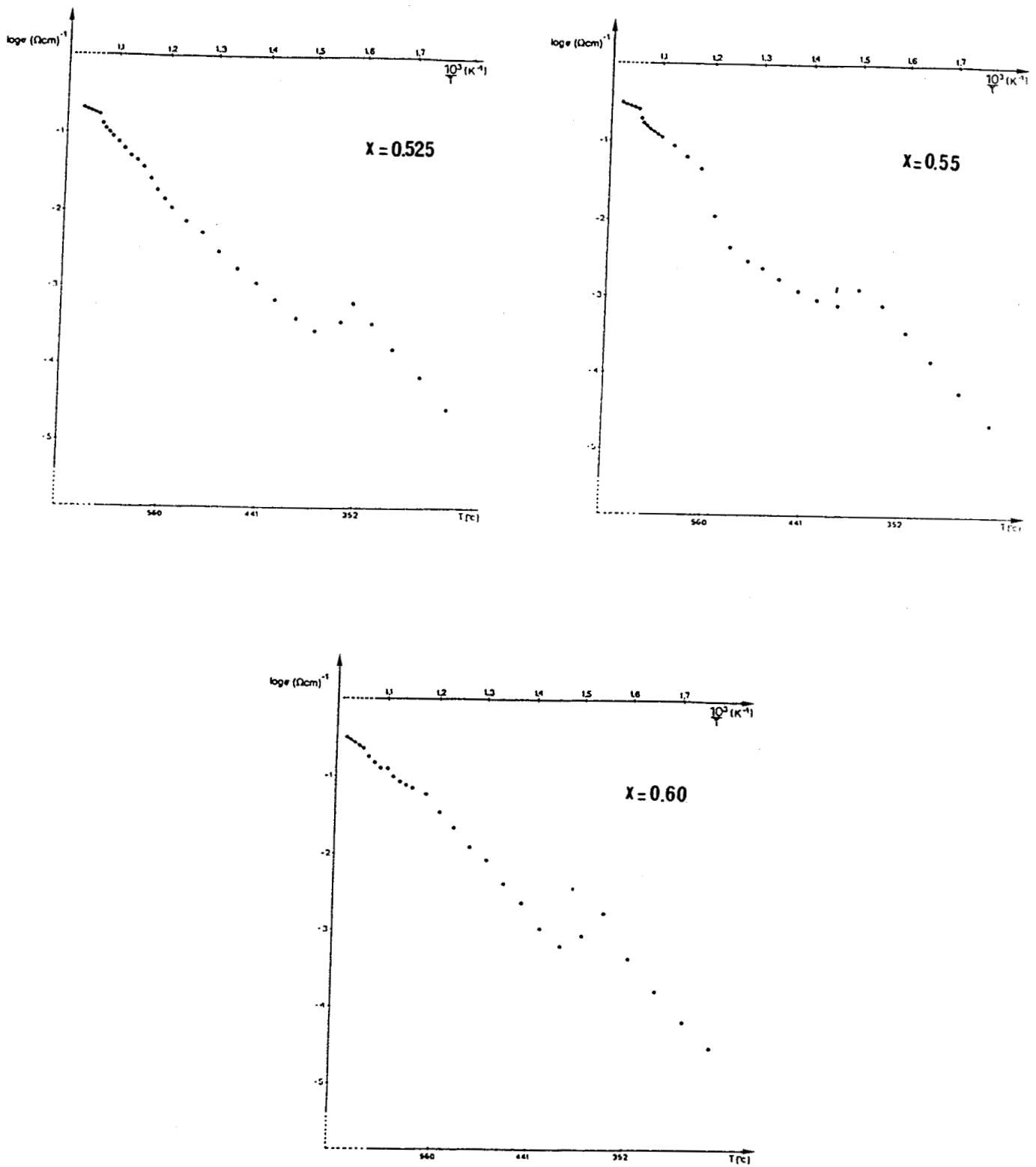


Figure II.1.9 : Evolution de la conductivité en fonction de la température ($n=0,55$)

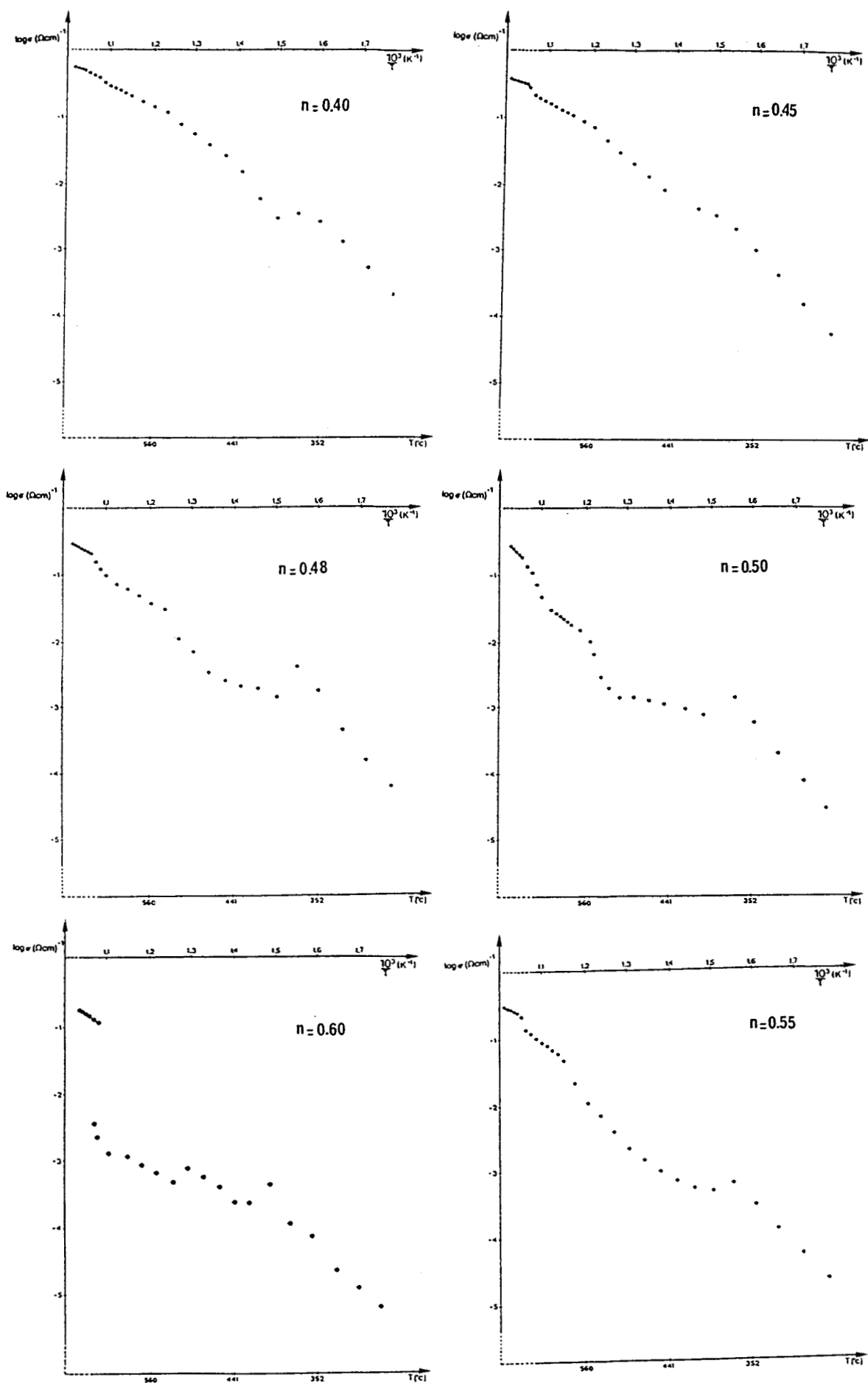


Figure II.1.10 : Evolution de la conductivité en fonction de la température ($x=0,50$)
($0,40 \leq n \leq 0,60$)

Tableau II.1

Variations au chauffage de $\log\sigma$ et de l'énergie d'activation en fonction de la composition pour δ_T (320°C) et δ (690°C) (ligne $n = 0,55$)

La phase δ_T (320°C)			La phase δ (690°C)	
x	$\log\sigma$ (Ωcm) ⁻¹	Ea (eV)	$\log\sigma$ (Ωcm) ⁻¹	Ea (eV)
0,40	-4,88	1,33(1)	-0,91	0,36(2)
0,45	-4,76	1,29(2)	-0,62	0,59(2)
0,475	-4,35	1,43(2)	-0,80	0,68(4)
0,50	-4,30	1,37(1)	-0,59	0,74(3)
0,525	-4,18	1,42(1)	-0,71	0,50(1)
0,55	-4,29	1,42(2)	-0,57	0,59(1)
0,60	-4,25	1,45(1)	-0,61	0,81(2)

Ces évolutions résultent uniquement du remplacement progressif de Ca^{2+} par Pb^{2+} qui s'accompagne, du fait de l'importante polarisabilité de Pb^{2+} , d'une augmentation de la polarisabilité du réseau cationique. Celle-ci permet la migration plus aisée des ions et donc une amélioration des propriétés conductrices. La modestie de cet effet peut résulter de la proportion importante d'ions Pb^{2+} déjà présents dans les phases les moins substituées ($x = 0,40$). On note toutefois une incidence plus significative à basse température, traduisant un effet plus marqué du doublet dans cette gamme de température.

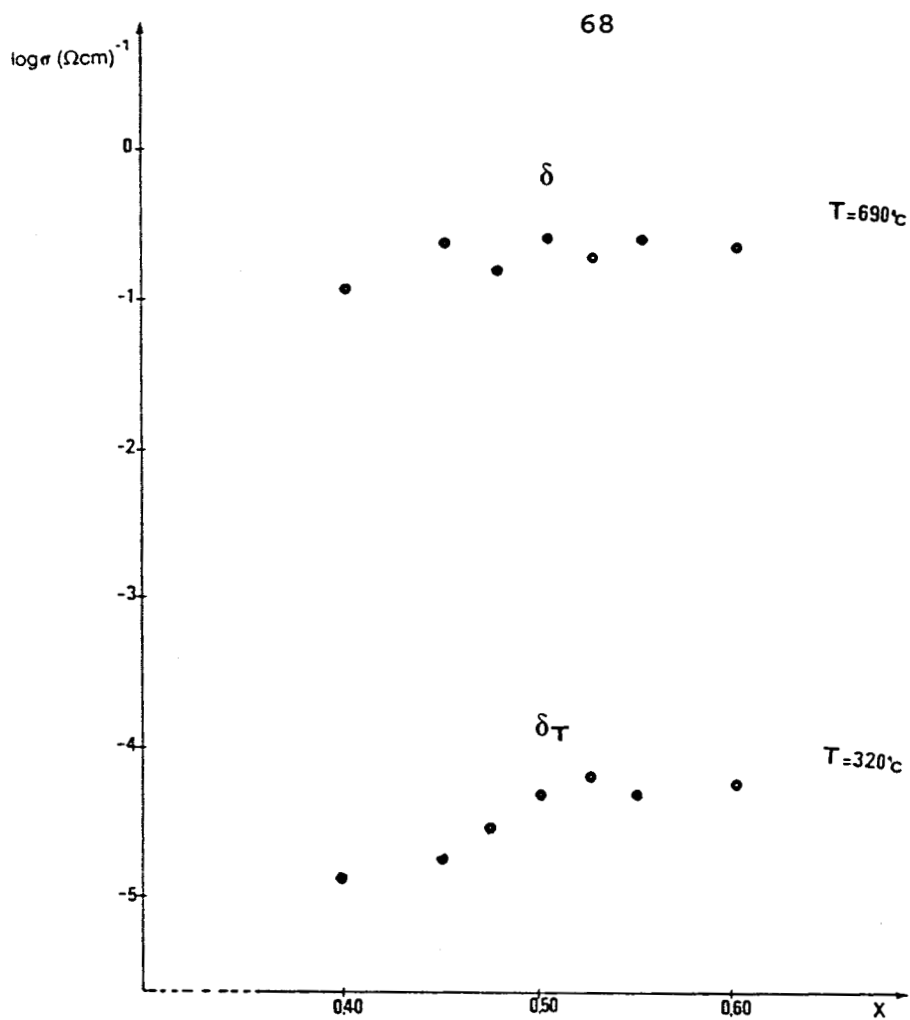


Figure II.1.11 : Variation de la conductivité en fonction de la composition ($n = 0,55$)

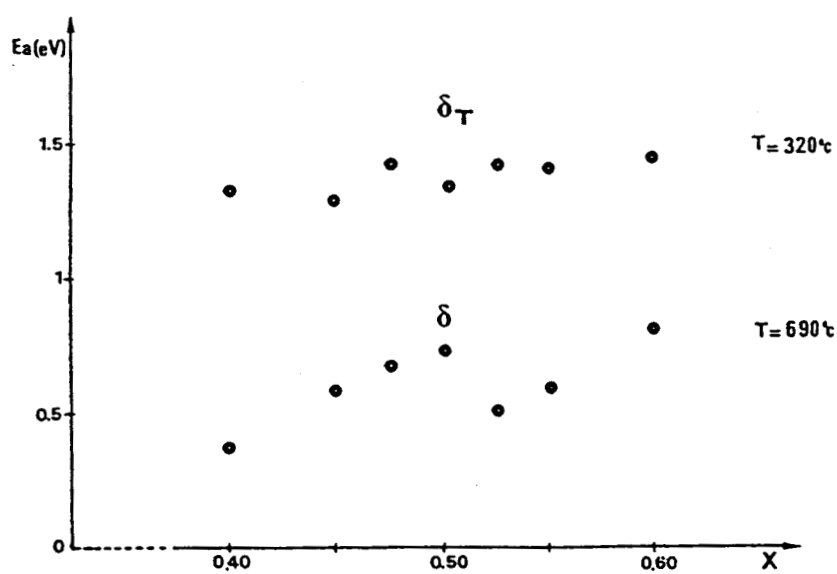


Figure II.1.12 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition
($n = 0,55$)

De nombreuses études réalisées sur des phases de type fluorine obtenues par divers dopages de Bi_2O_3 , ont montré que la conductivité résulte exclusivement ou principalement d'une migration d'ions O^{2-} . Il est tout à fait raisonnable d'admettre qu'il en est de même pour la phase correspondante du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$. Les mesures du nombre de transport de l'ion O^{2-} permettront de vérifier cette hypothèse.

L'examen d'échantillons du ternaire à taux de substitution x constant (tel que $x = 0,50$ (Figure II.1.10)) ne permet pas d'étudier l'influence isolée du taux de lacunes anioniques sur les propriétés conductrices. Pour évaluer ce paramètre il convient d'examiner soit les échantillons à taux $x = 1$ (binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$), soit des échantillons dont les points représentatifs sont disposés au sein du triangle représentatif du ternaire sur des parallèles à la base $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$. On peut admettre en effet que les ions Bi^{3+} et Pb^{2+} qui sont isoélectroniques ont une polarisabilité voisine et donc que la substitution de Bi^{3+} par Pb^{2+} ne modifie pas de manière très sensible la polarisabilité du réseau cationique.

Les résultats obtenus (conductivités isothermes à 320°C et 690°C et énergies d'activation correspondantes) pour des échantillons du segment défini par la fraction molaire $\text{CaO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{PbO}) = 0,28$ ont été reportés dans le tableau II.2.

Les évolutions de ces paramètres en fonction du rapport $y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$ sont présentées sur les figures II.1.13 et II.1.14

Tableau II.2

Energies d'activation E_a (ev) et valeurs de $\log \sigma$ (Ωcm)⁻¹ au chauffage pour δ_T (320°C) et δ (690°C) ($\text{CaO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{PbO}) = 0,28$; $y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$)

y	δ_T (T = 320°C)		δ (T = 690°C)	
	$\log \sigma$ (Ωcm) ⁻¹	E_a (ev)	$\log \sigma$ (Ωcm) ⁻¹	E_a (ev)
0,13	-4,53	1,38(1)	-0,72	0,34(2)
0,18	-4,50	1,28(1)	-0,78	0,68(2)
0,23	-4,73	1,38(1)	-0,62	0,60(1)
0,28	-4,80	1,50(2)	-0,73	0,74(2)

L'augmentation de y, à laquelle correspond une augmentation du taux de lacunes anioniques du réseau lors du remplacement de Bi^{3+} par Pb^{2+} , s'accompagne pour la forme (δ) trempée d'une légère diminution de la conductivité et d'une augmentation de l'énergie d'activation ; pour la forme stable de (δ), la conductivité reste pratiquement constante tandis que l'énergie d'activation s'accroît sensiblement.

Ces évolutions sont tout à fait comparables à celles observées dans l'étude de la phase δ stabilisée au sein du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ [3] ou celle réalisée par LU et STEELE concernant BiVO_4 dopé par CaO [4]

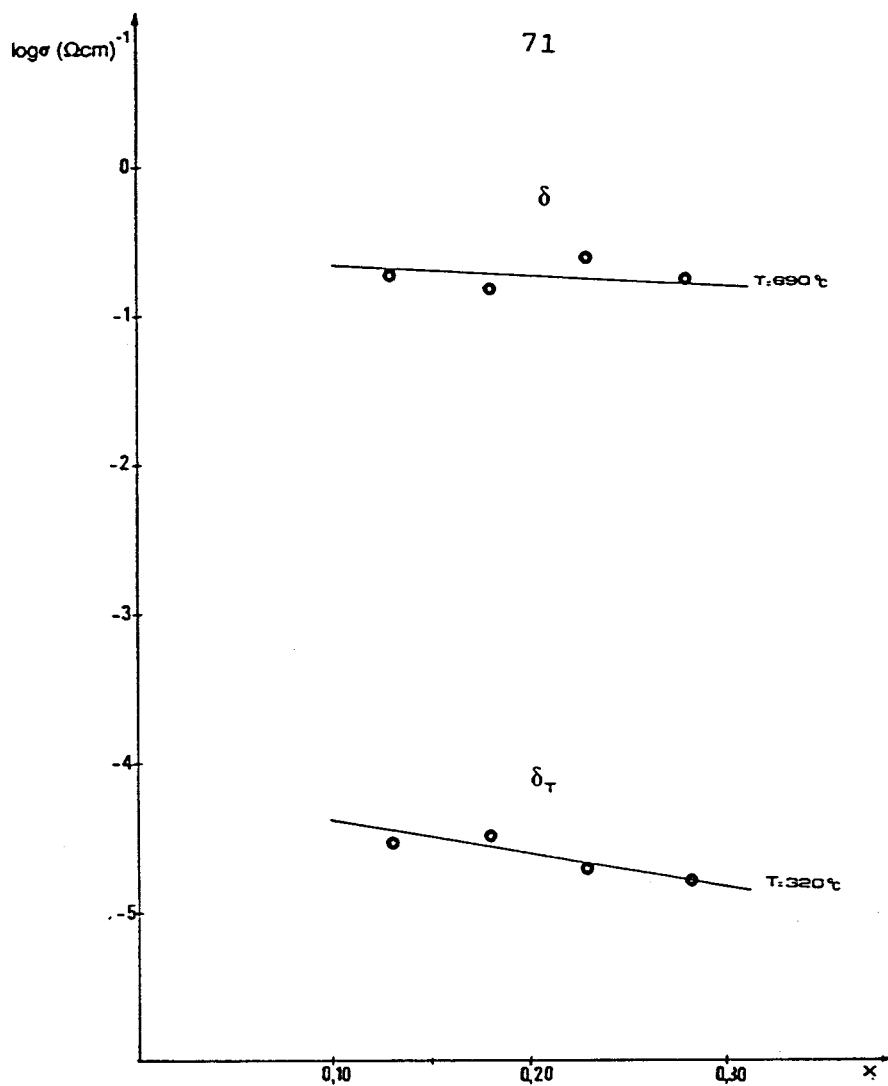


Figure II.1.13 : Variation de la conductivité en fonction de la composition
 $(\text{CaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{PbO}) = 0,28$; $0,13 \leq y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb}) \leq 0,28$

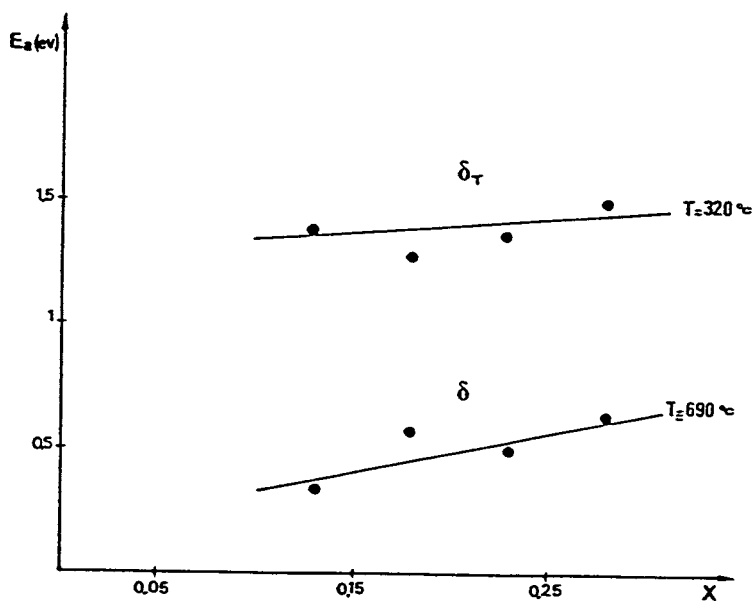


Figure II.1.14 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition
 $(\text{CaO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{PbO})) = 0,28$; $0,13 \leq y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb}) \leq 0,28$

Ces auteurs ont aussi observé à basse température une augmentation de l'énergie d'activation qu'ils ont attribuée à un piégeage des lacunes créées par la présence de cations étrangers au sein du matériau. Il est difficile de dire, compte tenu des faibles variations observées, si dans notre cas un tel effet intervient ou si c'est uniquement le remplacement des ions Bi^{3+} par Pb^{2+} qui affecte de manière prépondérante les propriétés.

Il nous a paru intéressant de comparer dans des conditions de température identiques et de polarisabilité cationique voisines les performances de cette phase (δ) et de 2 autres phases, de même type structural, obtenues également par double dopage cationique de Bi_2O_3 (3).

Le tableau II.3 ci-dessous donne l'ordre de grandeur des conductivités isothermes des variétés trempées (320°C) et stables (720°C), pour une même composition.

Tableau II.3 :

	$\delta_T(320^\circ\text{C})$	$\delta(720^\circ\text{C})$
Formules	$\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$
$\text{Bi}_{1,33} \text{Ca}_{0,33} \text{Pb}_{0,33} \text{O}_{2,66} \square_{1,33}$	$\approx -4,0$	$\approx -0,4$
$\text{Bi}_{1,33} \text{Y}_{0,33} \text{Pb}_{0,33} \text{O}_{2,83} \square_{1,67}$	$\approx -4,8$	$\approx -0,5$
$\text{Bi}_{1,33} \text{Sm}_{0,33} \text{Pb}_{0,33} \text{O}_{2,83} \square_{1,67}$	$\approx -4,0$	-

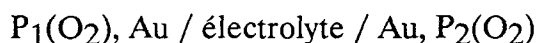
Les performances sont voisines aussi bien à basse qu'à haute température. Il est cependant là encore intéressant de constater qu'un taux de lacunes important au sein du réseau ($> 25\%$) semble plutôt un facteur défavorable vis à vis des propriétés conductrices.

II.2. Détermination de l'origine de la conductivité :

II.2.1 Principe d'une pile de concentration en oxygène :

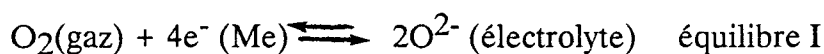
Les mesures électriques décrites au paragraphe précédent ne permettent pas d'identifier la ou les particules porteuses de charges (ions et /ou électrons) responsables du transport du courant électrique. Dans la mesure où un ion est présumé être l'une des espèces conductrices, la détermination du nombre de transport de cet ion permet d'estimer son taux de participation à la conductivité.

Les déterminations du nombre de transport de l'ion oxyde ont été réalisées par la mesure de la force électromotrice d'une pile de concentration :



Les électrodes sont réalisées par dépôt d'or sur les deux faces de l'électrolyte (figure II.2.1). Celles-ci sont soumises à des pressions partielles d'oxygène différentes.

La présence des deux états réduit et oxydé (généralement O^{2-} et O_2) en contact avec les électrodes, permet de fixer de chaque côté l'équilibre :



Si l'échantillon électrolyte manifeste une conductivité résultant uniquement d'une migration d'ions O^{2-} , la force électromotrice mesurée correspond à la valeur théorique déterminée par la loi de NERNST :

$$E = \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{P_2(O_2)}{P_1(O_2)} \quad (A)$$

$P_1(O_2)$ et $P_2(O_2)$ représentent les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre de l'électrolyte. Toute contribution électronique a pour effet d'abaisser la valeur mesurée.

Le nombre de transport des anions O^{2-} est défini comme le rapport entre la force électromotrice observée et la force électromotrice théorique de la pile :

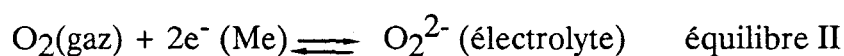
$$t_{O^{2-}} = E_{(obs)}/E_{(th)}$$

Il est égal à l'unité, si l'électrolyte est un conducteur par ions oxydes purement ionique. Lorsque la température est suffisante (supérieure à 400°C) les forces électromotrices de part et d'autre de l'électrolyte sont généralement imposées

uniquement par l'équilibre I. Plusieurs auteurs ont signalé lors d'études à plus basse température de différents systèmes tels que les interfaces Pt/AgI α (5) ; Pt/LaF₃ (6), RuO₂/PbF₂ (7) que la force électromotrice mesurée de part et d'autre des électrolytes vérifiait la loi :

$$E = \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{P_2(\text{O}_2)}{P_1(\text{O}_2)} \quad (\text{B})$$

Pour justifier cette observation, un mécanisme survenant dans la gamme basse température a été proposé :



Dans ces conditions les équilibres aux électrodes sont régis par la concentration en ions peroxydes et l'expression du nombre de transport $t_{\text{O}^{2-}}$ doit prendre en compte ce phénomène. Il est préférable, lorsque l'investigation d'une phase couvre les 2 domaines basse et haute température, d'exprimer les résultats sous la forme du potentiel délivré. Ce potentiel vérifie l'équation A si la dissociation à l'électrode conduit à des ions O^{2-} et l'équation B si ce sont des ions O_2^{2-} ; la conductivité est alors purement ionique.

Le montage expérimental permettant d'effectuer les mesures est présenté sur la figure II.2.2. La partie centrale de l'échantillon est constituée par l'électrolyte fritté.

L'étanchéité des deux compartiments 1 et 2 est assurée par la compression de joints toriques en or. L'atmosphère de chaque côté de l'échantillon est contrôlée par deux arrivées de gaz assurant un bullage permanent au niveau des deux faces planes de l'échantillon.

La continuité électrique nécessaire à la lecture du potentiel est assurée au niveau de chaque arrivée de gaz, par l'intermédiaire d'un contact en or pressé sur les électrodes d'or dont est muni l'échantillon. Le matériau est dans une première étape compacté en forme de cylindre par pressage isostatique d'une poudre finement tamisée. Un usinage au tour permet de lui donner la forme représentée sur la figure II.2.2. Un traitement thermique de frittage est ensuite réalisé pour augmenter la solidité et la compacité du

matériau. Un tel échantillon massif supportant mal les chocs thermiques et se fissurant ou se cassant très souvent, un processus de traitement en plusieurs étapes a dû être employé pour éviter ce genre d'incident.

Après un chauffage programmé, l'échantillon est maintenu à la température de frittage pendant 6 heures. Un refroidissement lent jusqu'à 300°C permet de minimiser les tensions au sein du matériau. Un second chauffage programmé est alors réalisé jusqu'à la température de frittage et l'échantillon est finalement trempé. Dans le cas de la phase (δ) recherchée, la température de frittage a été fixée à une vingtaine de degrés en-dessous de la fusion. Les faces planes de l'échantillon sont ensuite dorées à la laque.

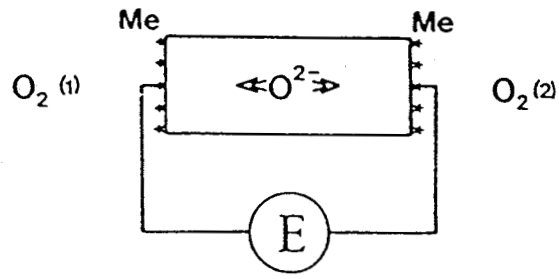


Figure (II.2.1) : Schéma de principe pour les mesures du nombre de transport

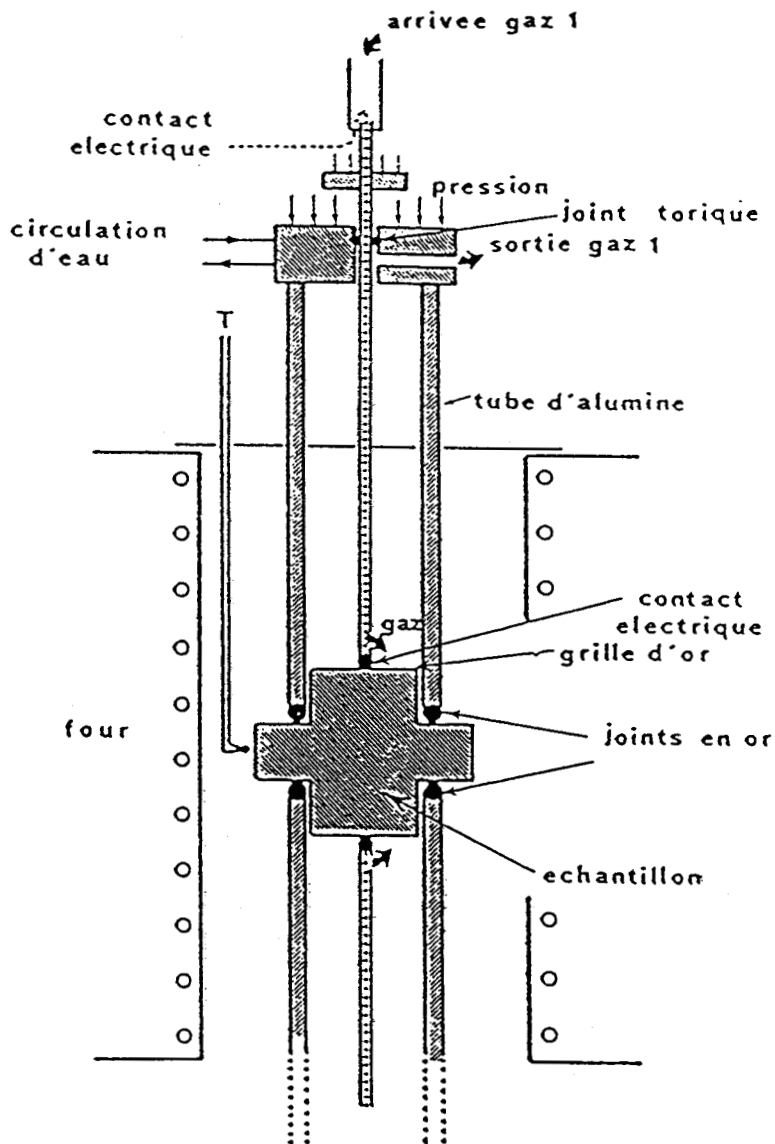


Figure (II.2.2) : Schéma de montage pour la détermination du nombre de transport

II.2.2. Résultats :

Les études ont été effectuées sur les échantillons " $n = 0,40$; $x = 0,50$ " et " $n = 0,50$; $x = 0,50$ " appartenant au domaine de trempe de (δ) . Dans ces 2 cas, les températures des premières mesures ont été choisies dans une gamme où aucune évolution de la phase (δ) métastable n'avait été mise en évidence après des recuits prolongés ; les températures supérieures correspondent au domaine de stabilité de (δ) . Les mesures ont été réalisées à des températures stabilisées, espacées entr'elles d'une vingtaine de degrés. Pour les 2 échantillons les résultats sont comparables. Nous décrivons plus en détail les résultats relatifs à l'échantillon " $n = 0,50$; $x = 0,50$ " qui occupe une position médiane au sein du domaine de trempe.

Le potentiel d'équilibre est atteint après un temps variable selon la température. Ce temps est court en-dessous de 400°C et au-dessus de 600°C (≈ 2 minutes) ; l'équilibre n'est pas atteint après 30 minutes dans la gamme intermédiaire $400-600^{\circ}\text{C}$. Les figures II.2.3, II.2.4 et II.2.5 présentent les évolutions du potentiel durant 30 minutes, lors de la chauffe de l'échantillon, aux températures 360 , 510 et 695°C . La figure (II.2.6) présente l'évolution de la valeur absolue du potentiel moyen en fonction de la température après des temps de mesure soit de 2, soit de 30 minutes. L'écart entre les 2 courbes dans la gamme $400-600^{\circ}\text{C}$ caractérise bien l'allongement du temps de mise à l'équilibre ; cette mise à l'équilibre se traduisant par une augmentation du potentiel. Au cours du refroidissement de l'échantillon, on retrouve dans la même gamme de température le même phénomène, mais pour une température donnée le potentiel n'atteint plus la valeur relevée au chauffage (Figure II.2.7). Cette différence est due à la non réversibilité des transformations lorsque la phase δ trempée subit lentement un cycle chauffage-refroidissement. Il n'est pas possible d'associer les temps de réponse importants à la présence d'une phase puisque dans la gamme $400-550^{\circ}\text{C}$ en particulier, les phases présentes au chauffage sont différentes de celles en présence lors du refroidissement.

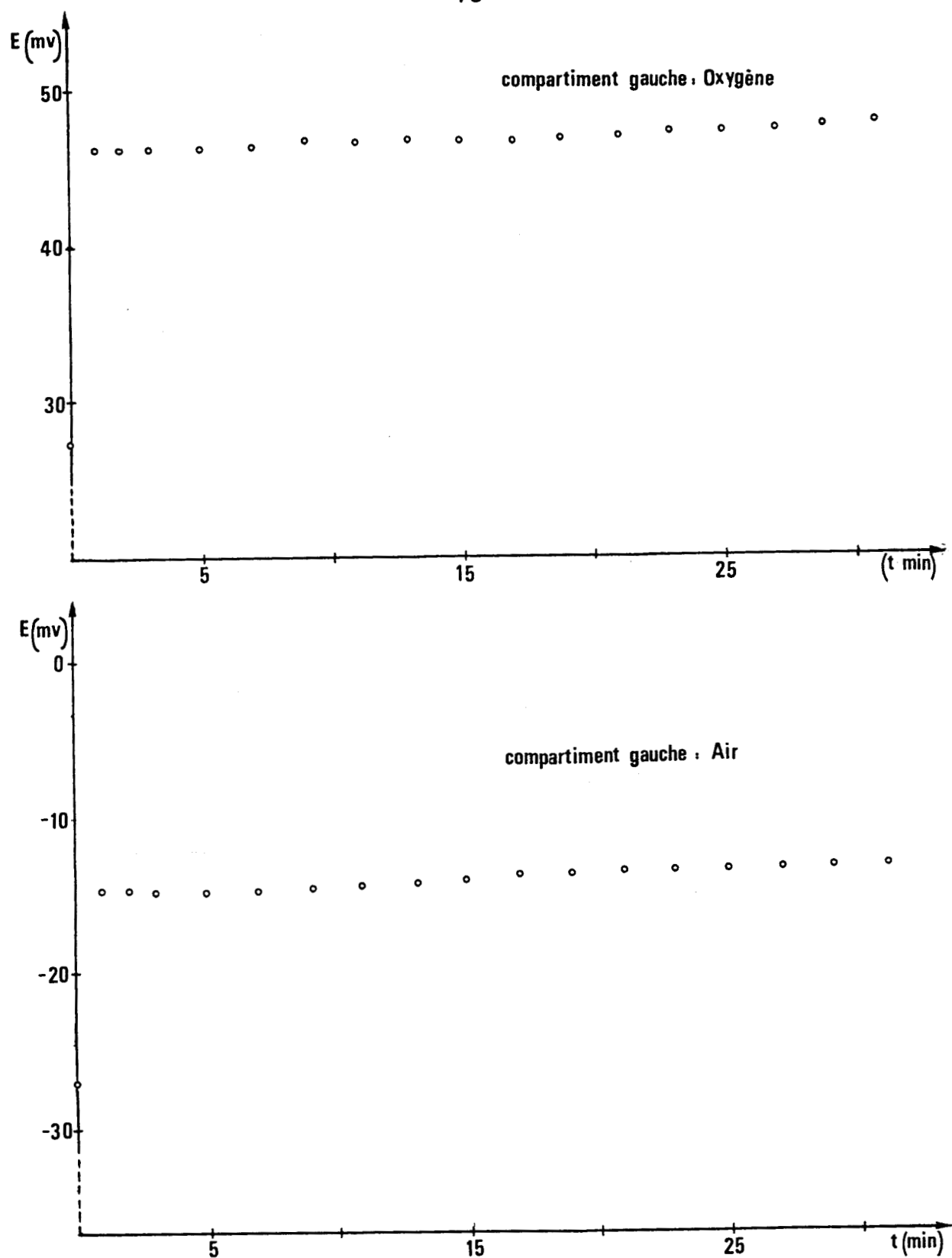


Figure II.2.3 : Variation du potentiel en fonction du temps à $T = 360^\circ\text{C}$ (échantillon " $n=0,50$; $x=0,50$ ")

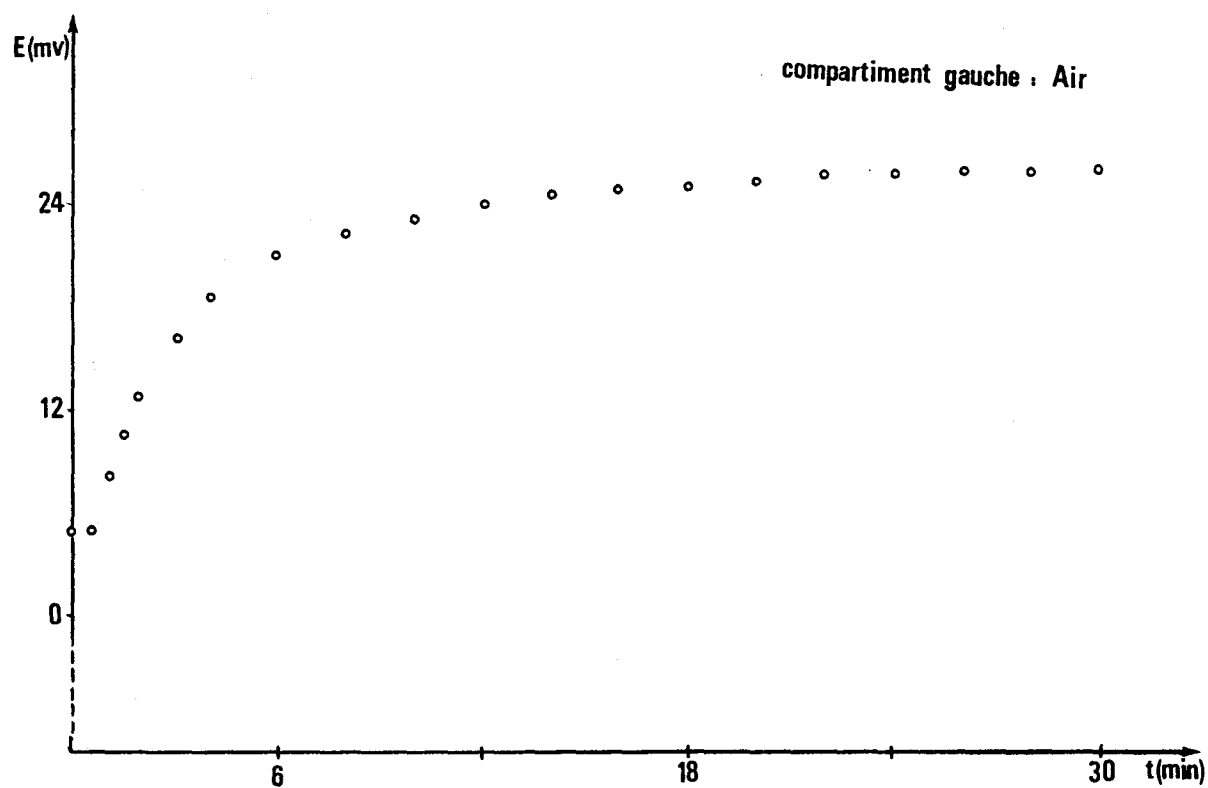
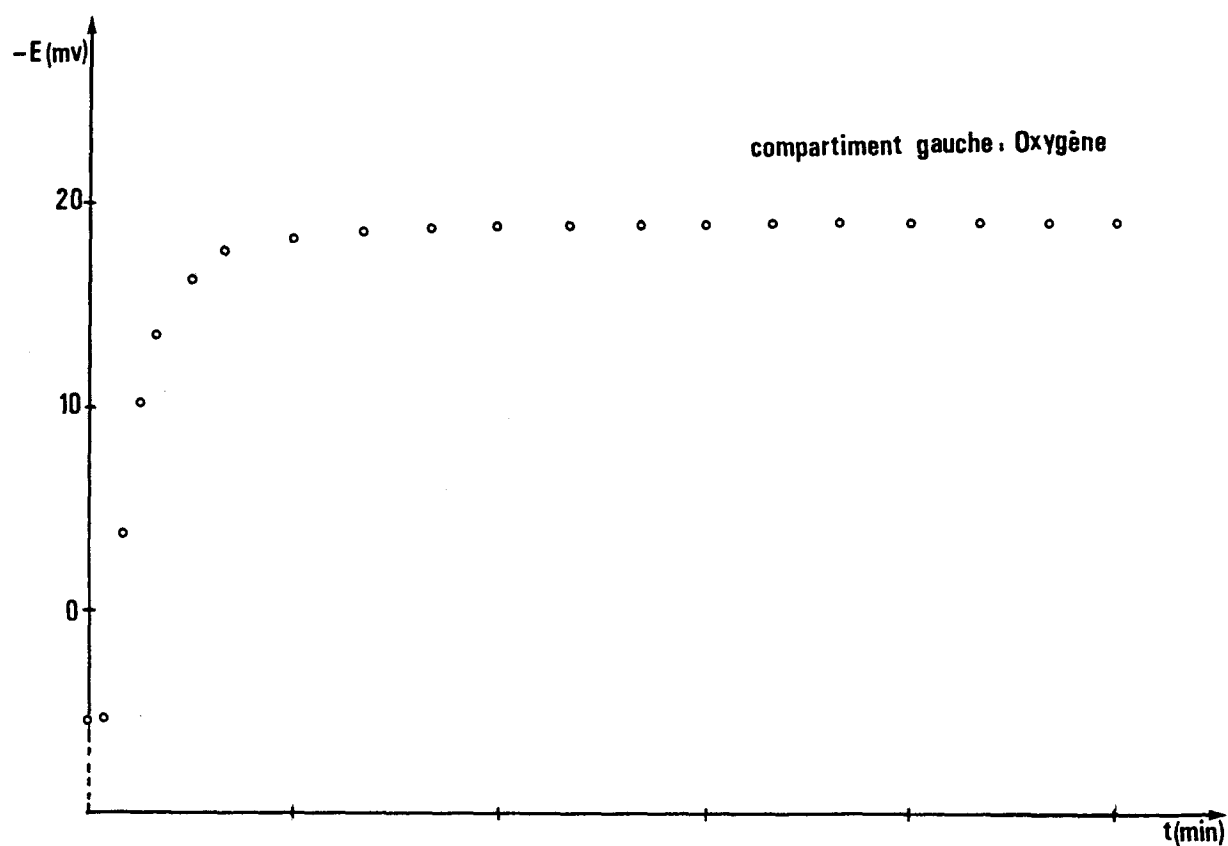


Figure II.2.4 : Variation du potentiel en fonction du temps à $T = 510^{\circ}\text{C}$ (échantillon " $n=0,50$; $x=0,50$ ")

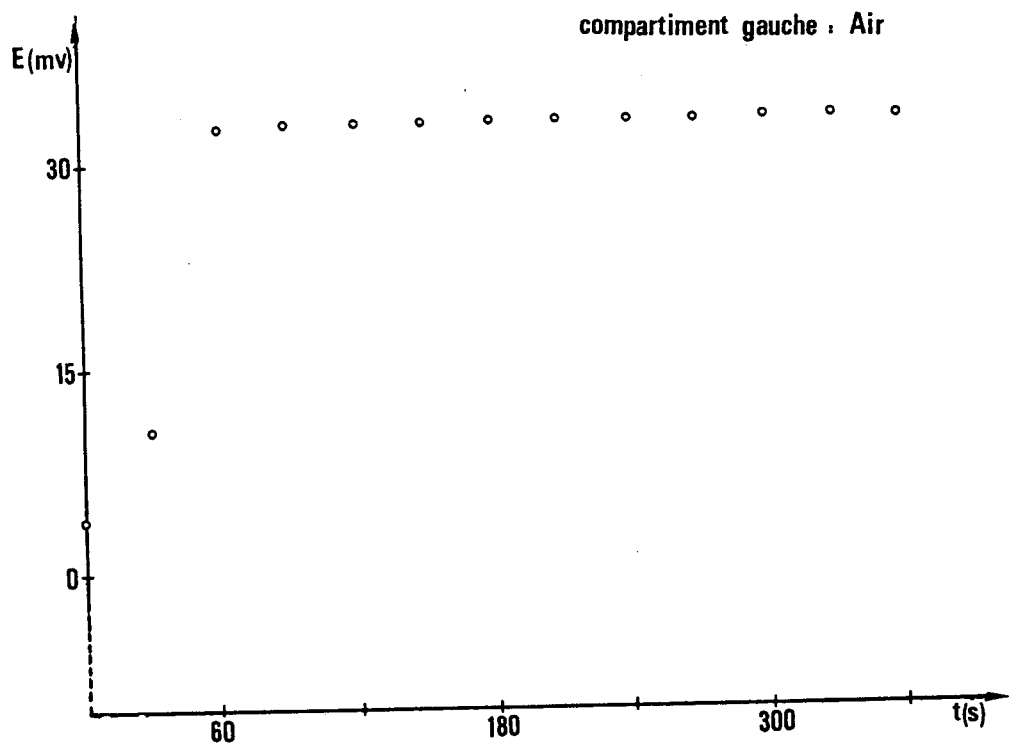
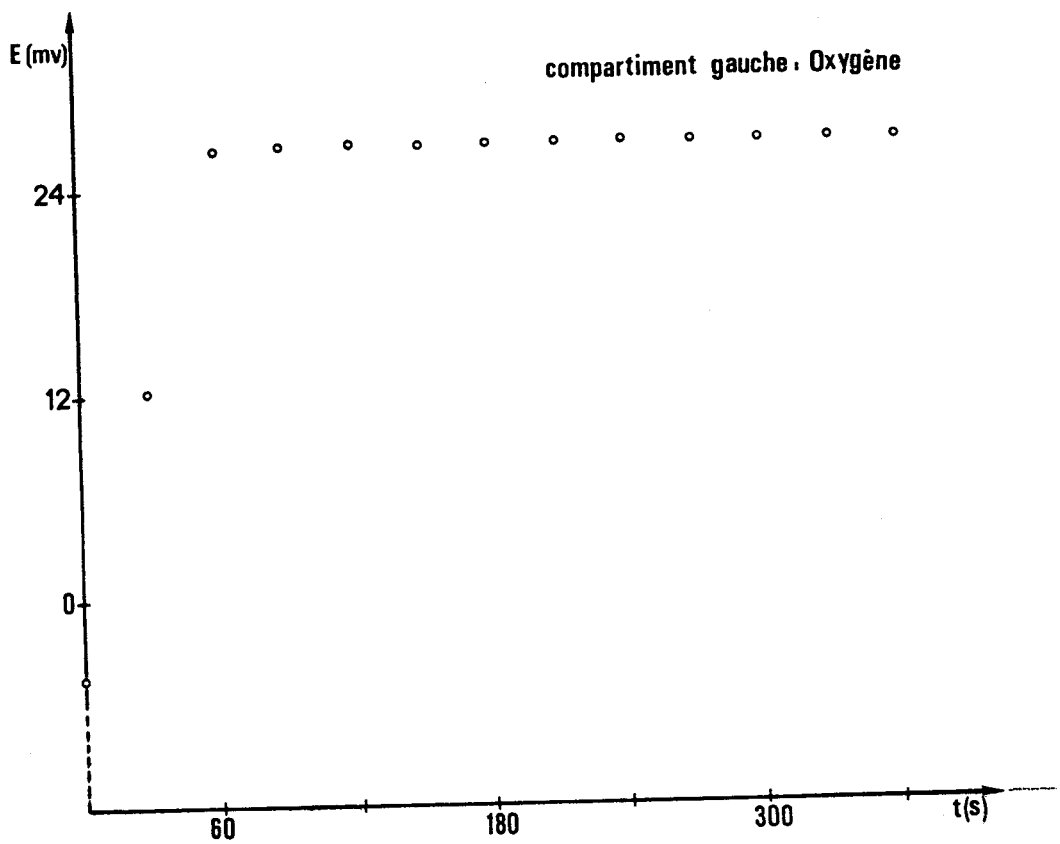


Figure II.2.5 : Variation du potentiel en fonction du temps à $T = 695^{\circ}\text{C}$ (échantillon " $n=0,50$; $x=0,50$ ")

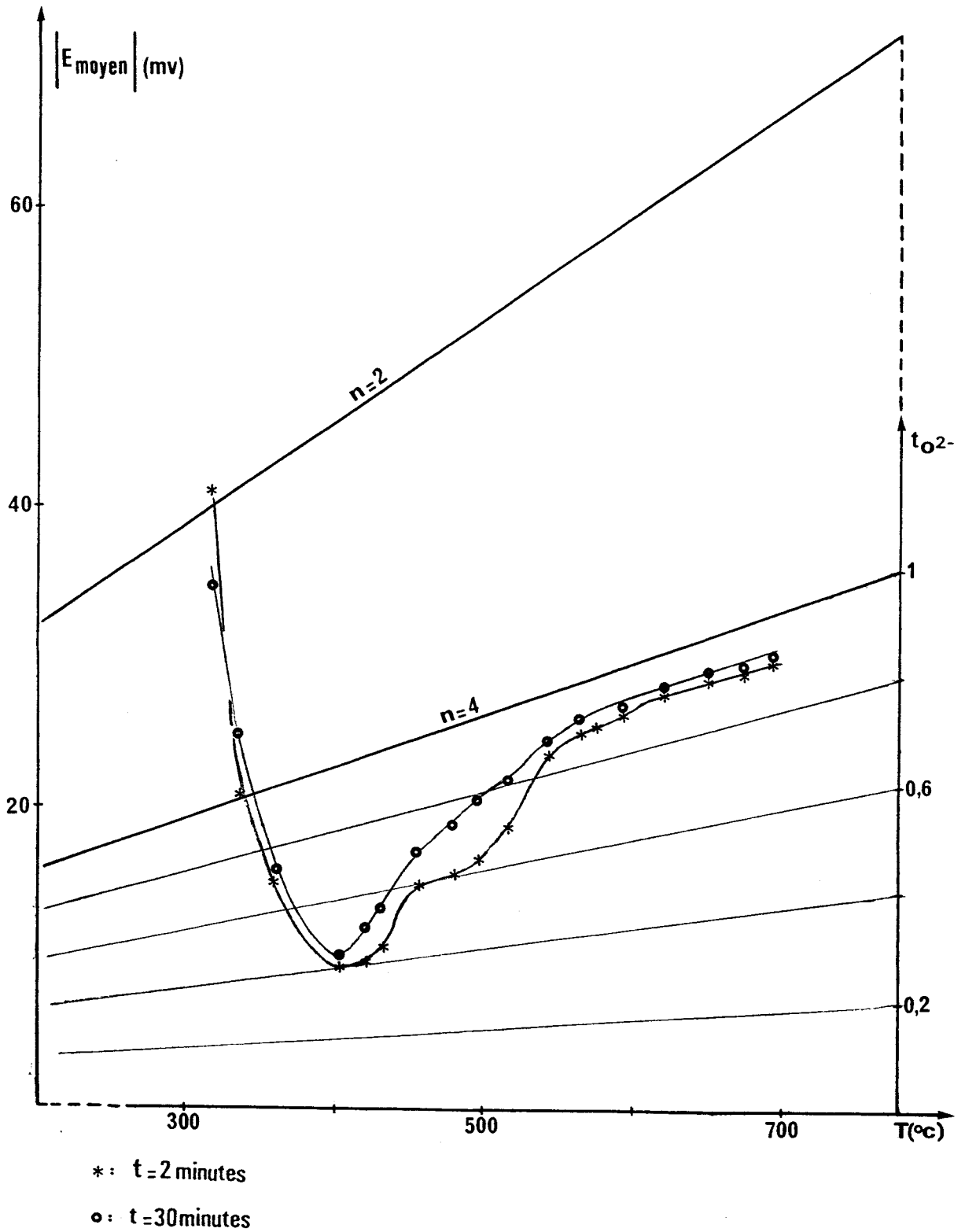


Figure II.2.6 : Evolution de la valeur absolue du potentiel moyen en fonction de la température au chauffage pour l'échantillon de composition " $n=0,50$; $x=0,50$ "

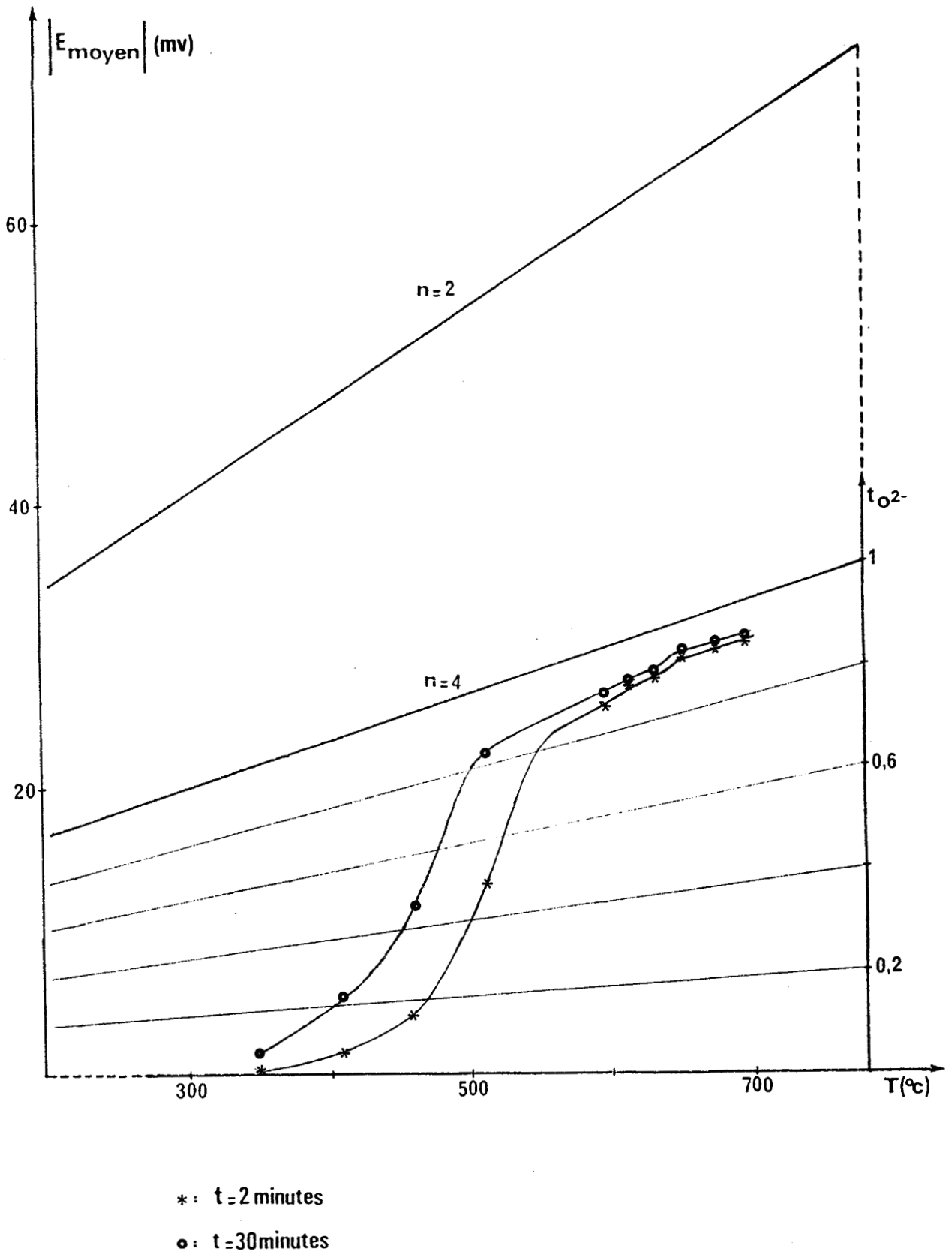


Figure II.2.7 : Evolution de la valeur absolue du potentiel moyen en fonction de température au refroidissement pour l'échantillon de composition " $n=0,50$; $x=0,50$ "

Afin de savoir si les valeurs importantes du potentiel vers 300°C étaient caractéristiques de la variété métastable de δ , nous avons effectué l'étude d'un échantillon de même composition ayant subi un recuit de 15 heures à 620°C avant d'être trempé. Les phases constituant l'échantillon sont alors les mêmes que celles obtenues après un lent cycle de traitement thermique jusqu'à 700°C de la phase δ trempée. La figure II.2.8 présente l'évolution entre 250 et 700°C de la valeur absolue de potentiel moyen mesuré, pour chaque température, respectivement 2 et 30 minutes après la mise sous flux Air/oxygène puis oxygène/Air. Le potentiel prend, là encore des valeurs importantes à basse température et passe par un maximum vers 270°C. Entre 400 et 700°C, son évolution est comparable à celle observée au refroidissement des mêmes phases (figure. II.2.7). Les valeurs importantes du potentiel en début d'étude ne sont donc caractéristiques ni de la phase δ métastable, ni des phases obtenues après trempe des échantillons depuis 620°C. Ce maximum de valeurs ne se retrouve pas lorsque les phases d'équilibre sont refroidies lentement (figure II.2.7). Par contre nous avons vérifié pour l'échantillon δ trempé de composition " $n=0,40$; $x=0,50$ " que l'évolution entre 345 et 390°C, était tout à fait similaire et réversible lorsque l'étude était limitée à cette gamme de température. Ce phénomène ne semble pas non plus caractéristique d'un recuit, dans cette gamme de température, de la laque d'or utilisée pour la confection des électrodes ; comme nous le verrons plus loin un tel potentiel élevé est observé également pour d'autres matériaux et d'autres types d'électrodes. Ces différents éléments indiquent clairement que les valeurs élevées du potentiel et les temps de réponse très rapides vers 300°C sont caractéristiques des phases trempées. Sur les figures II.2.6., II.2.7. et II.2.8 nous avons reporté les droites caractéristiques des potentiels théoriques correspondant aux équations A et B si les équilibres électrochimiques étaient respectivement les équilibres (I) mettant en jeu 4 électrons, et (II) mettant en jeu 2 électrons.

A température inférieure ou égale à 300°C, lorsque l'échantillon a été initialement trempé, le temps de réponse est court et le potentiel d'équilibre élevé. Lorsque la trempe est réalisée depuis 720°C (domaine de stabilité de la phase δ) ; la

valeur du potentiel conduit à un nombre d'électrons échangés voisin de 2, pour une trempe effectuée depuis 620°C (domaine des phases d'équilibre), ce nombre d'électrons compris entre 1 et 1,5. Dans le premier cas (phase δ métastable) la concordance entre le potentiel attendu en envisageant aux électrodes l'équilibre $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}$ (II) et le potentiel observé, est assez bonne ; dans le second cas (phases d'équilibre), la concordance est mauvaise. Un tel phénomène a été observé lors de l'étude de l'interface RuO_2/PbF_2 (7). Pour celui-ci, un modèle a été proposé permettant d'expliquer certains faits décrits, en particulier des nombres d'électrons échangés compris entre 1 et 2 et la présence d'un maximum sur les courbes de stabilisation de la tension.

A température comprise entre 300 et 550°C, le temps de réponse passe par un maximum supérieur à 30 minutes et les valeurs de potentiel atteintes après ce laps de temps sont inférieures aux valeurs attendues pour un équilibre mettant en jeu soit 4, soit à plus forte raison 2 électrons. Un allongement des temps de mesure ne change plus significativement les valeurs, il paraît probable que c'est une contribution électronique qui fait chuter ici le potentiel.

Entre 550 et 700°C, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement le potentiel varie presque linéairement avec la température au voisinage de la droite de potentiel théorique correspondant à l'équilibre (I). Il est évident que c'est cet équilibre qui intervient de façon prépondérante aux électrodes. Le nombre de transport $t_{O^{2-}}$ compris alors entre 0,85 et 0,95 environ est d'autant plus élevé que la température est élevée. Une légère contribution électronique à la conductivité qui serait responsable de l'écart du nombre de transport par rapport à l'unité n'est pas à exclure totalement, mais celle-ci reste souvent dans les limites de précision de la méthode.

En résumé, cette étude a permis de montrer que dans le domaine de stabilité de la phase δ , la conductivité résultait presque exclusivement d'une migration d'ions O^{2-} et qu'il en était de même au-dessus de 550°C pour les phases d'équilibre. Elle n'a pu expliquer en totalité les phénomènes survenant au sein des matériaux à plus basse température, mais elle a mis en évidence la capacité de ces systèmes à délivrer des

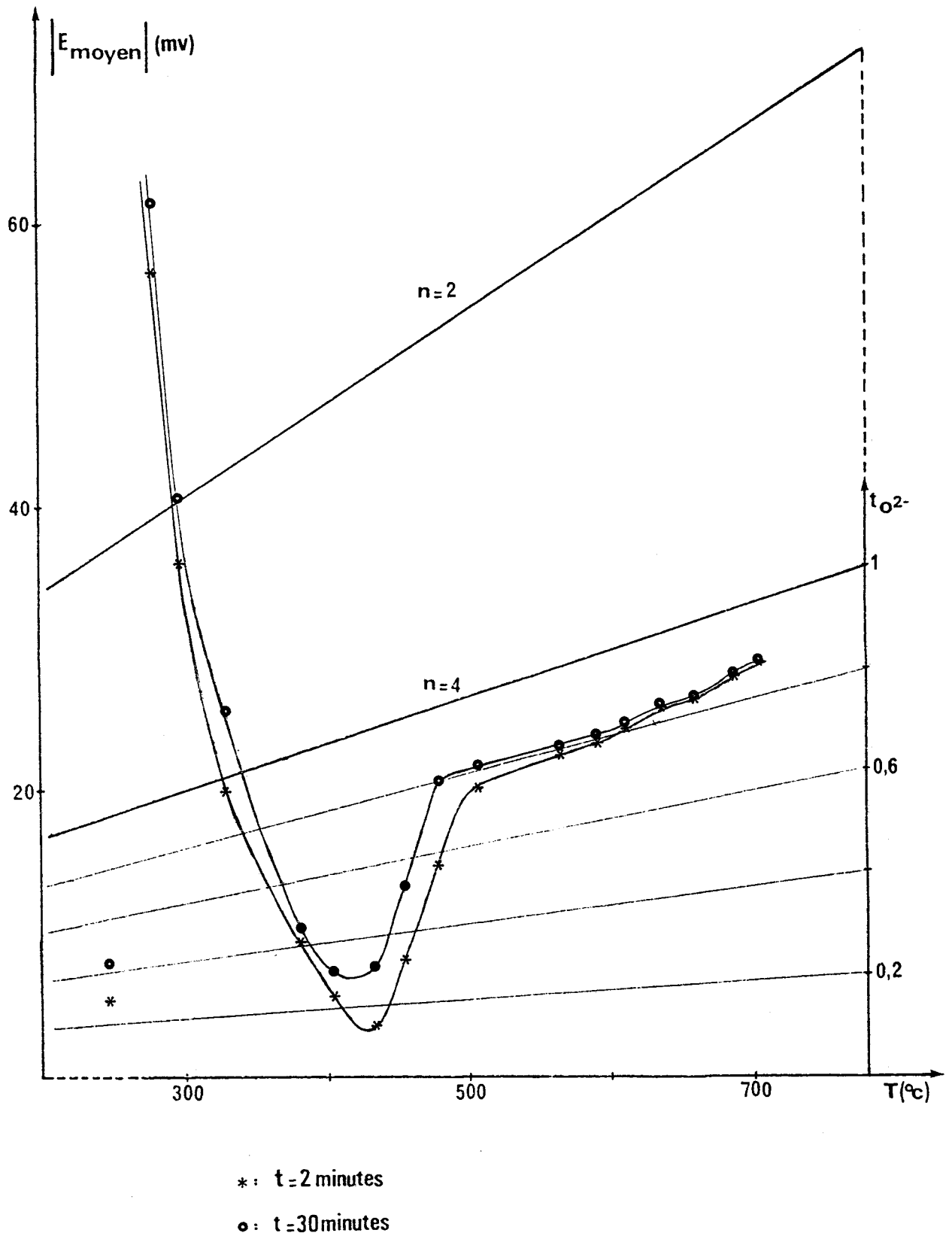


Figure II.2.8 : Evolution de la valeur absolue du potentiel moyen en fonction de la température au chauffage
 Pour l'échantillon de composition " $n=0,50$; $x=0,50$ "

potentiels importants variant en des temps de réponse courts avec la pression partielle d'oxygène. Ce dernier point souligne l'intérêt de ces matériaux pour les applications capteurs. Leur comportement en tant qu'électrolyte est attractif mais il convient de souligner leur intérêt en tant que matériau d'électrode. Les excellents temps de réponse observés notamment en dessous de 300°C doivent être spécialement soulignés, ils impliquent un rôle spécifique du matériau vis à vis de la dissociation de l'oxygène, donc dans la mise en équilibre de l'interface solide gaz.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) J.E. BAUERLE, Phys. Chem. Solids 30, 2657 (1969).
- (2) G. NOWOGROCKI et F. HONNART, (communication privée).
- (3) M. OMARI, Thèse Lille (1989).
- (4) T.LU and B.C.H. STEELE, Solid State Ionics 21 339 (1986).
- (5) G. HÖTZEL and W.WEPPNER, "Proc. of the 2nd. Int. Meeting on chemical sensors" Bordeaux (France), p.285 (1986).
- (6) H. YAMAZOE, J. HIMASATO, H.MIURA and S. KUWATA, "Proc. of the 2nd Int. Meeting on chemical sensors". Bordeaux (France), (1986), p.289.
- (7) E. SIEBERT, Thèse d'état (Grenoble, 1987).

CHAPITRE III
PROPRIETES ELECTRIQUES DES PHASES
DE SYMETRIE RHOMBOEDRIQUE (β_2 et β_1)

Les études effectuées par Conflant au sein du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}(2)$ sur les phases de symétrie rhomboédrique (β_2 et β_1) ayant mis en évidence l'intérêt de leurs propriétés électriques, une étude de ces mêmes propriétés, pour les phases correspondantes du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$ a été réalisée. Elle concerne les échantillons appartenant aux domaines de trempe de (β_2) et (β_1) présentés dans le chapitre (I).

III.1. Etude de la conductivité :

III.1.1. Mode opératoire :

Cette étude a été réalisée à l'aide de la même technique de spectroscopie d'impédance que celle utilisée pour l'étude de la phase (δ) ; le principe et l'appareillage ont été décrits au chapitre (II). La tension d'attaque des échantillons a été généralement de 0,5V. Comme dans le cas précédent, les mesures ont été effectuées sur des pastilles élaborées par pressage à froid des matériaux préalablement synthétisés à l'état solide et finement broyés en mortier d'agate. Les pastilles ont été frittées par chauffage durant quelques heures à température de synthèse des phases puis trempées à l'air à la température ambiante. Pour chaque composition 2 pastilles ont ainsi été préparées. Après broyage de l'une d'elles, un contrôle par diffractométrie X a permis de s'assurer de la pureté de la phase attendue.

Compte tenu de la facilité de trempe de la phase (δ), il nous a paru préférable de réaliser le frittage à plus basse température dans le domaine de stabilité de (β_2) ou (β_1).

Les compacités des pastilles calculées à partir des caractéristiques géométriques et des densités théoriques ont été, dans tous les cas proches de 85 %. L'écart important entre les températures de frittage et celles de fusion des matériaux n'a pas permis de dépasser ce taux limite.

Le dépôt d'électrodes d'or sur les deux faces planes des pastilles a été effectué, comme pour la phase fluorine, par l'intermédiaire d'une laque d'or séchée à l'étuve à 150°C.

III.1.2. Résultats :

Les mesures ont été réalisées sur un ensemble représentatif des échantillons des deux domaines de trempe (sous forme β_2 , et sous forme β_1) dans l'intervalle 300-800°C, à des températures espacées de 10°C, après un temps de stabilisation de 1 heure pour chaque température . Un cycle d'étude chauffage-refroidissement de trois échantillons dure ainsi environ 50 heures.

Nous décrivons de façon détaillée les résultats obtenus pour des compositions caractéristiques de chacun des domaines. L'analyse des résultats sera faite ensuite à partir de l'examen de 3 séries d'échantillons judicieusement choisis, pour couvrir les 2 domaines.

III.1.2.1 Echantillons trempés sous forme β_2 :

III.1.2.1.1 Spectrogrammes d'impédances complexes :

Un exemple d'évolution du spectrogramme d'impédance complexe au cours d'un cycle thermique est présenté sur la figure III.1.1 pour l'échantillon "n=0,20 ; x=0,25". Au chauffage, entre 300 et 600°C le spectrogramme est constitué de deux demi-cercles nets caractérisant l'électrolyte et l'électrode, leur point d'intersection déterminant la résistance de l'échantillon. Au dessus de 600°C, les points expérimentaux ne permettent plus d'observer le demi-cercle correspondant à l'électrolyte et la résistance de l'échantillon est alors donnée par extrapolation du demi-cercle d'électrode sur l'axe des abscisses vers les hautes fréquences.

L'existence d'une dispersion aux électrodes toujours significative, dans toute la gamme de température étudiée, est en faveur d'une contribution ionique, au moins partielle, à la conductivité.

Il faut noter que, entre environ 520 et 780°C, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, quelques perturbations dans le tracé du cercle d'électrode ont été observées. Nous n'en connaissons pas l'origine exacte, mais nous pouvons remarquer

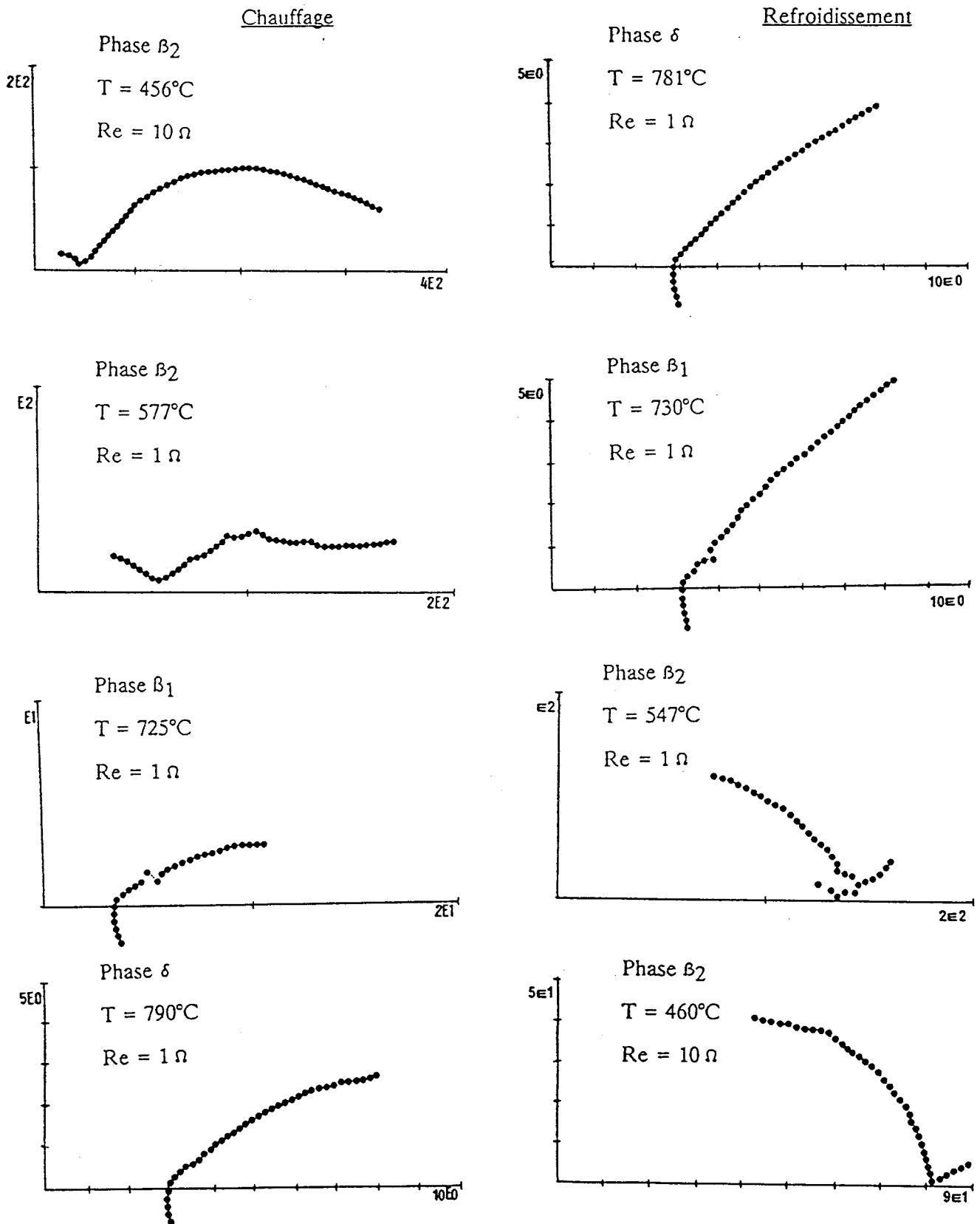


Figure III.1.1 : Spectres d'impédances complexes à différentes températures
 (échantillon de composition " $n = 0,20$; $x = 0,25$ ").

qu'elles disparaissent toujours lors de la transformation $\beta_1 \rightarrow \delta$, et sont sans influence sur l'évaluation de la conductivité des matériaux.

III.1.2.1.2 Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$

La figure III.1.2 présente les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ relatives au traitement 1^{er} chauffage - 1^{er} refroidissement - 2nd chauffage de l'échantillon "n = 0,15 ; x = 0,20". La connaissance des résultats obtenus précédemment (D.X.H.T et A.T.D) permet de corréler les différentes parties des courbes aux modifications structurales observées.

Pour une température donnée, les valeurs de la conductivité sont reproductibles dès la première chauffe à haute température ($\geq 680^\circ\text{C}$), mais ne le sont qu'à partir du premier refroidissement à basse température ($\leq 500^\circ\text{C}$). Les échantillons de la phase β_2 étant initialement trempés depuis 690°C environ, il subsiste, au sein du matériau, des défauts responsables au départ d'une conductivité supplémentaire du matériau. Celle-ci s'élimine durant la première chauffe lente du matériau. Les différences de conductivité justifient la modification de l'allure des spectrogrammes durant le 1^{er} cycle thermique.

Ceci montre l'intérêt, même lorsque les phases semblent à l'équilibre, de travailler préférentiellement sur des produits bien stabilisés par recuit.

Les domaines basse et haute température sont caractérisés chacun par une évolution de la conductivité de type Arrhénius correspondant respectivement aux phases β_2 et β_1 .

Pour cet échantillon, les énergies d'activation sont respectivement voisines de 0,85 eV pour β_2 et 0,20 eV pour β_1 .

La diminution de conductivité d'environ une demi décade entre 595 et 635°C lors du premier chauffage, traduit la décomposition partielle de la phase β_2 mise en évidence par diffractométrie X, uniquement lors de la chauffe, pour les échantillons riches en Bi_2O_3 .

Cette décomposition accompagne vraisemblablement la disparition des défauts piégés par la trempe initiale et que nous avons évoquée précédemment. Le saut important de conductivité entre 635 et 680°C traduit la transformation matériau polyphasé $\rightarrow$ phase β_1 . Lors du second chauffage la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ est caractérisée par

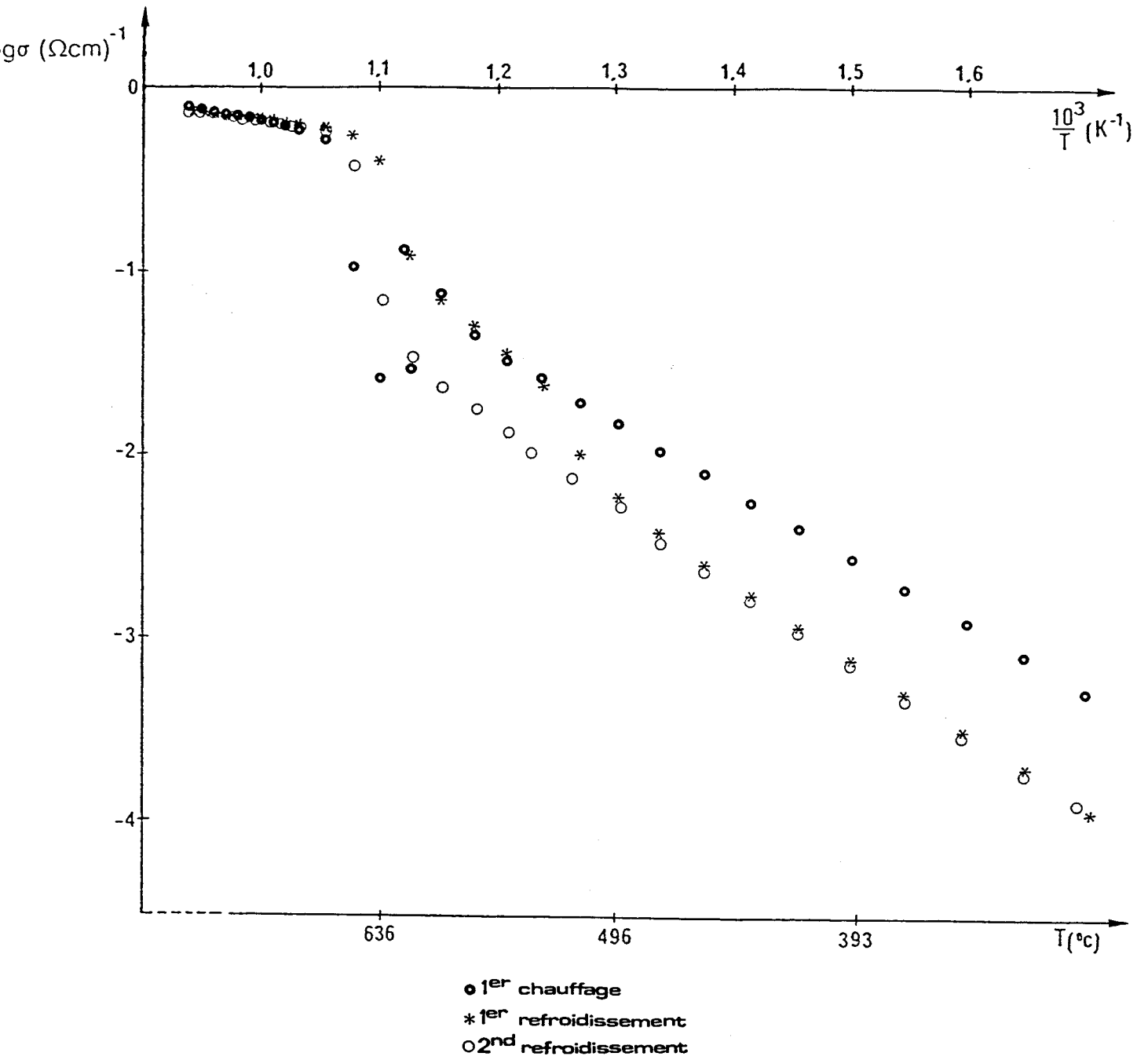


Figure III.1.2 : Evolution de la conductivité en fonction de la température
(échantillon " $n = 0,15$; $x = 0,20$ ").

une augmentation rapide de la conductivité d'environ une décade.

La transformation $\beta_1 \rightarrow \delta$ qui a lieu vers 800°C pour cet échantillon n'a pu être mise en évidence à cause des limitations inhérentes à notre cellule de mesure.

Lors du refroidissement la transformation $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ présente une hystérèse de température d'une quarantaine de degrés. En dessous de 500°C environ, les valeurs de la conductivité de la phase correspondent exactement à celles relevées lors de la chauffe suivante.

III.1.2.2. Echantillons trempés sous forme β_1 :

III.1.2.2.1 Spectrogrammes d'impédances complexes :

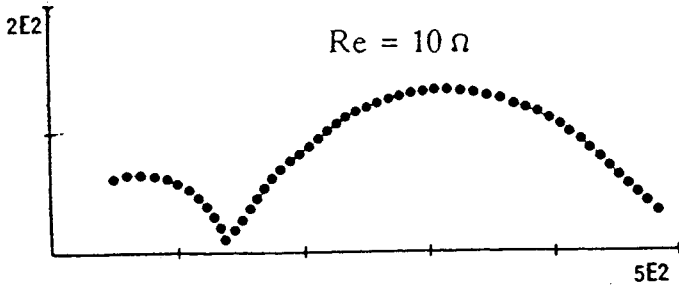
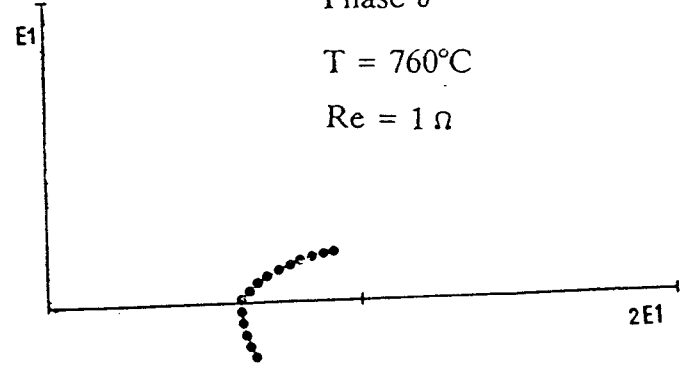
Le spectrogramme d'impédance complexe de l'échantillon "n = 0,40 ; x = 0,35" est présenté pour différentes températures du cycle thermique sur la figure III.1.3.

L'évolution est tout à fait comparable à celle observée pour les échantillons du domaine de β_2 . En particulier, le demi-cercle correspondant à l'électrolyte n'est plus observé pour les températures supérieures à 600°C et des perturbations sur le cercle d'électrode apparaissent, dans le cas de cet échantillon, entre 500 et 750°C, cette dernière température correspondant à celle de la transformation $\beta_1 \rightarrow \delta$.

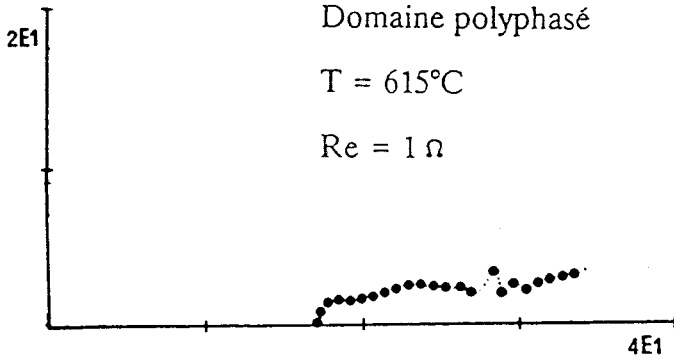
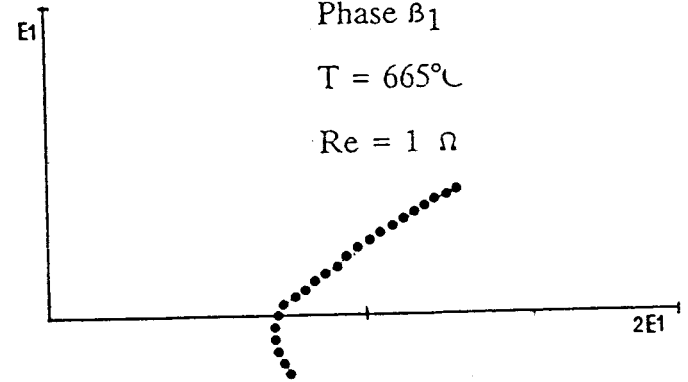
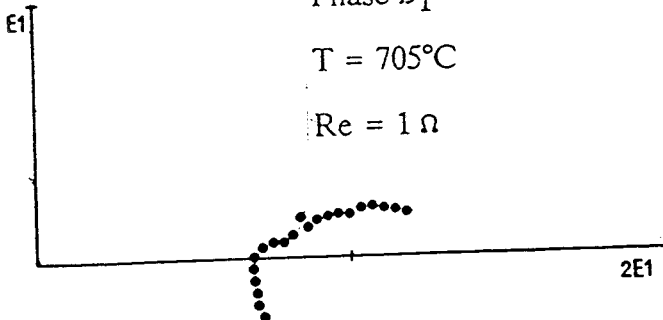
Ces perturbations semblent donc liées à des modifications que subissent les phases de type Bi-Sr-O (β_1 ou β_2) lorsqu'elles sont portées dans cette gamme de température dans les conditions dans lesquelles sont effectuées les mesures (maintien prolongé sous air). Il faut noter que la similitude des évolutions des spectrogrammes entre la chauffe et le refroidissement, ne résulte pas d'une réversibilité des phénomènes ; la phase β_1 , initialement trempée, est métastable et n'est plus obtenue dans les conditions de refroidissement lent lors du cycle de mesures.

III.1.2.2.2. Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$:

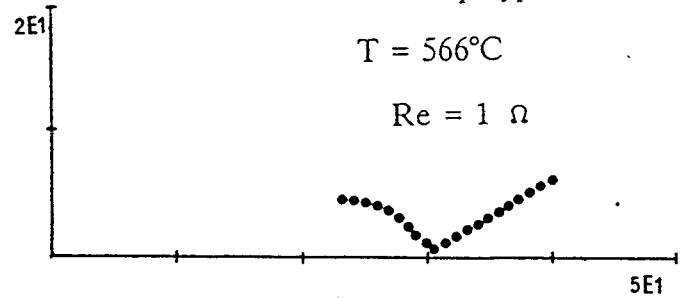
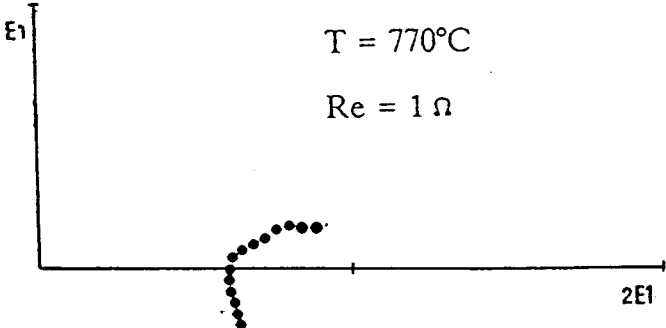
La figure III.1.4 présente, en exemple, la courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ de l'échantillon "n = 0,40 ; x = 0,30" lors d'un cycle de mesures.

ChauffagePhase (β_1)T $T = 436^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 10 \Omega$ RefroidissementPhase δ $T = 760^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ 

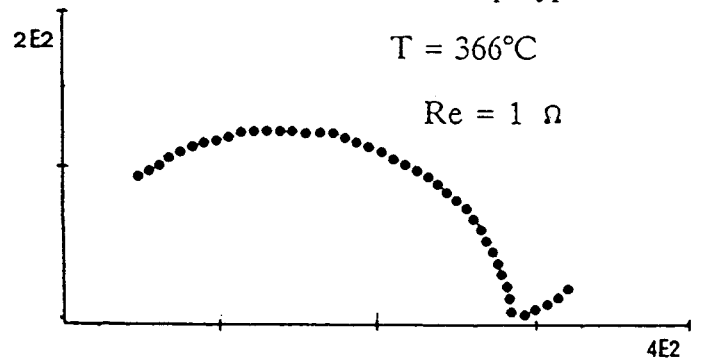
Domaine polyphasé

 $T = 615^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ Phase β_1 $T = 665^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ Phase β_1 $T = 705^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ 

Domaine polyphasé

 $T = 566^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ Phase δ $T = 770^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ 

Domaine polyphasé

 $T = 366^\circ\text{C}$ $\text{Re} = 1 \Omega$ 

Figures III.1.3 : Spectres d'impédances complexes à différentes températures
(échantillon de composition " $n = 0,40$; $x = 0,35$ ")

Au chauffage 4 domaines d'évolution sensiblement linéaires sont observés. Le premier qui s'étend jusqu'à environ 470°C correspond à la phase β_1 . L'énergie d'activation est de 0,91 eV. Entre 470 et 525°C, un faible saut de conductivité accompagne le réarrangement structural caractérisé par une légère contraction de maille D.X.H.T.. A plus haute température, un saut de conductivité légèrement plus marqué et dédoublé, est observé. Dans sa partie initiale (600°C) il traduit la décomposition de la variété métastable de β_1 ; dans sa partie finale (660°C) il caractérise la formation de la forme β_1 stable, à partir des phases d'équilibre. Enfin, au voisinage de 740°C, une augmentation très faible de la conductivité accompagne l'entrée dans le domaine d'équilibre de la phase δ . Les énergies d'activation de β_1 et δ sont voisines de 0,67 et 0,47 eV respectivement.

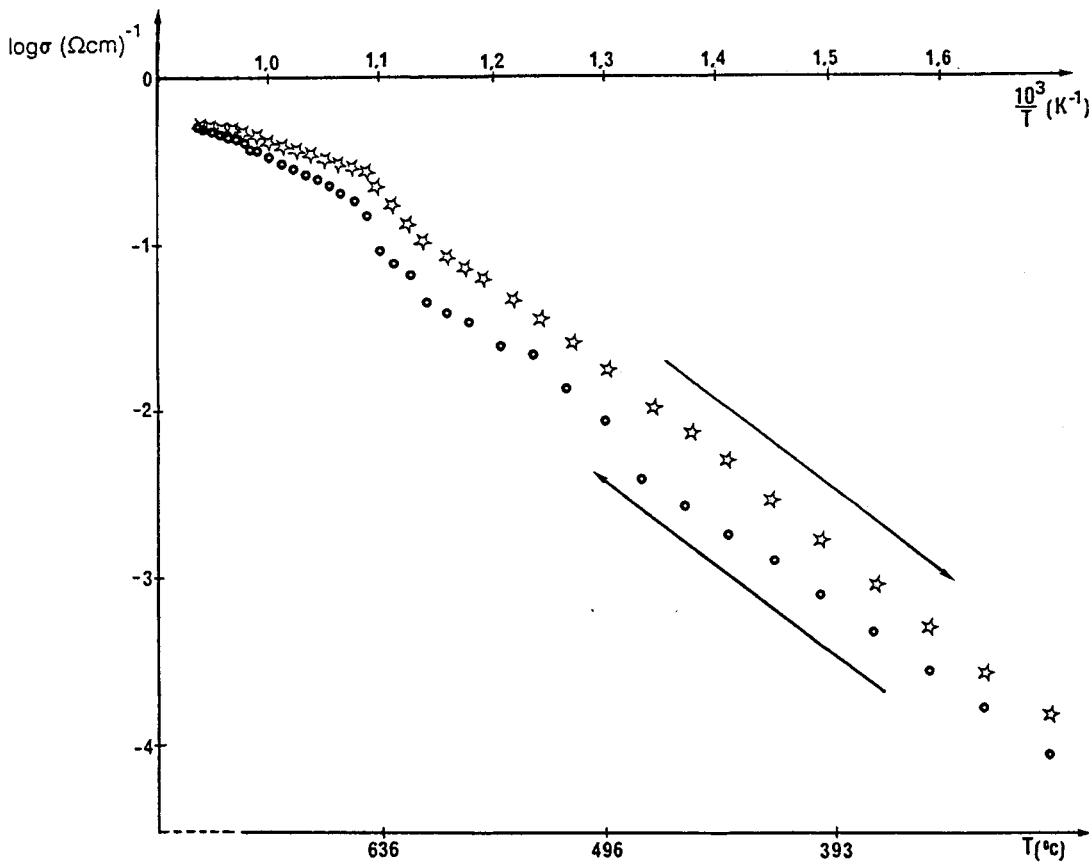


Figure III.1.4 : Evolution de la conductivité en fonction de la température
(échantillon "n=0,40 ; x=0,30")

Au refroidissement le comportement des phases β_1 et δ est également de type Arrhénius avec des énergies d'activation légèrement plus faibles (0,41 et 0,27 eV respectivement) ; la transition entre les deux domaines, vers 725°C, caractérise la transformation $\delta \rightarrow \beta_1$. Vers 645°C, le changement de pente qui marque le début d'un domaine pratiquement linéaire jusqu'à basse température, traduit la décomposition de β_1 en phases d'équilibre : il s'agit d'un mélange d'une phase non identifiée du ternaire et d'une phase β_2 dont la composition diffère de la composition nominale du matériau.

III. 1. 3. Analyse et discussion

Lors de l'étude des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), CONFLANT (1) a montré que les solutions solides de symétrie rhomboédrique adoptent un modèle de substitution à nombre de cations constant et à lacunes anioniques. De ce fait, comme pour la solution solide de type fluorine, il est possible de suivre l'évolution des propriétés conductrices de ces phases en fonction de chacun des deux paramètres fondamentaux : polarisabilité du réseau cationique et taux de lacunes du réseau anionique.

Les figures III.1.5, III.1.6 et III.1.7 présentent quelques unes des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ mettant respectivement en évidence la variation de la conductivité avec la composition, pour les fractions molaires constantes $n=0,20$ (domaine de stabilité de β_2), $n=0,40$ (domaine de trempe de β_1) et $x=0,30$ (domaines de stabilité de β_2 et de trempe de β_1).

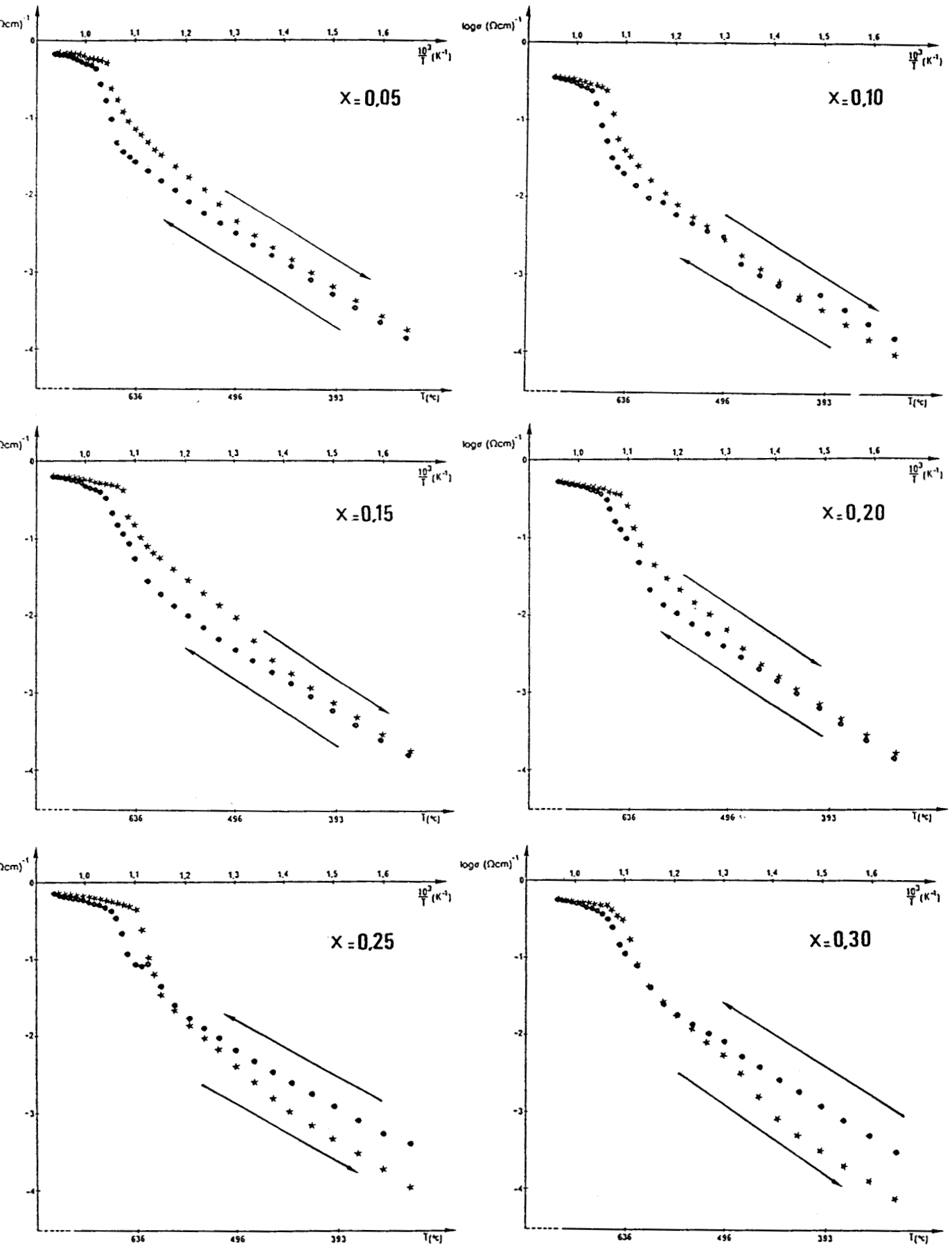


Figure III.1.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la température
au cours d'un cycle chauffage-refroidissement ($n=0,20$)

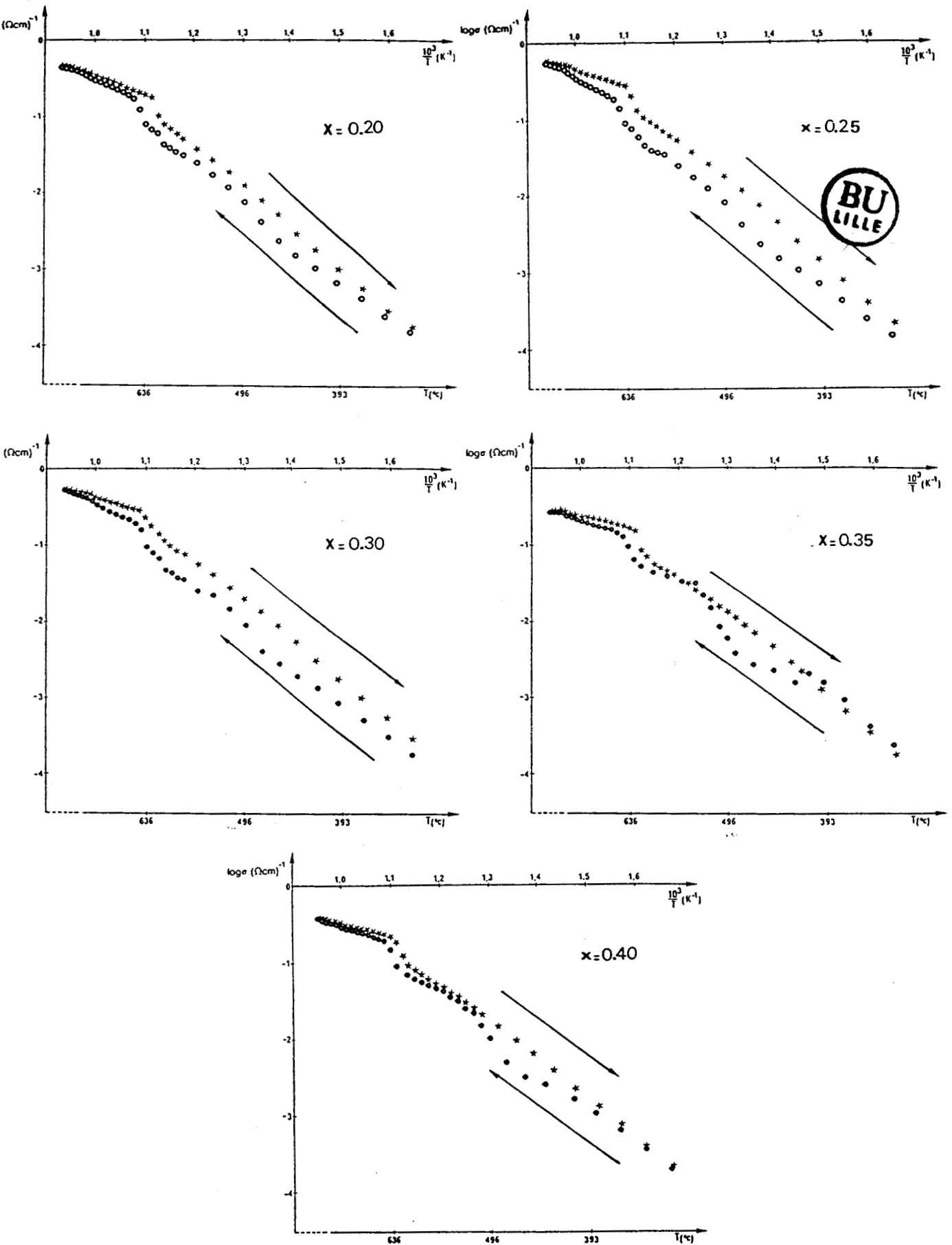


Figure III.1.6 : Evolution de la conductivité en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement ($n=0,40$)

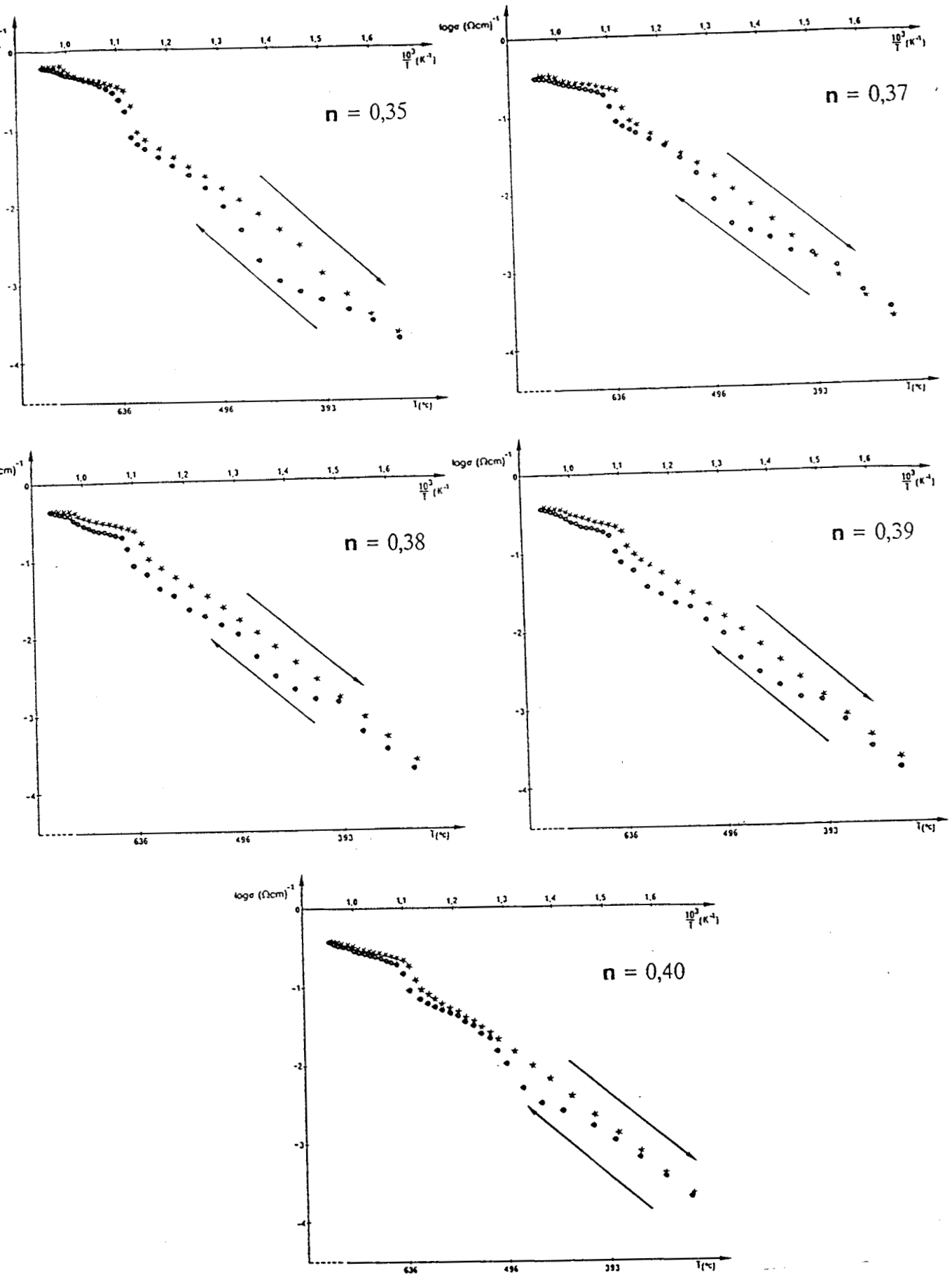


Figure III.1.7 : Evolution de la conductivité en fonction de la température au cours d'un cycle chauffage-refroidissement ($x=0,30$)
($0,15 \leq n \leq 0,40$)

Les tableaux III.1, III.2 et III.3 regroupent les valeurs des conductivités isothermes et des énergies d'activation à 400 et 710°C. Elles ont été obtenues par l'analyse des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ sur les lignes de compositions définies précédemment. Pour les courbes correspondant à $n=0,20$, pour lesquelles l'intervalle x étudié correspondant à basse température à la phase β_2 , à haute température à β_1 , les

Tableau III.1. : ($n=0,20$)

Valeurs de $\log \sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ et des énergies d'activation $E_a (\text{eV})$ pour $\beta_2(400^\circ\text{C})$ et $\beta_1(710^\circ\text{C})$ au cours d'un cycle chauffage-refroidissement

x	Chauffage				Refroidissement			
	(β_2)		(β_1)		(β_1)		(β_2)	
	T=400°C		T=710°C		T=710°C		T=400°C	
	$\log \sigma$	E_a	$\log \sigma$	E_a	$\log \sigma$	E_a	$\log \sigma$	E_a
0,05	-3,26	0,79(1)	-0,33	0,34(2)	-0,28	0,27(1)	-3,20	0,83(2)
0,10	-3,26	0,75(2)	-0,60	0,50(2)	-0,55	0,37(2)	-3,45	0,82(1)
0,15	-3,21	0,80(1)	-0,33	0,61(1)	-0,26	0,32(2)	-3,13	0,88(1)
0,20	-3,13	0,85(2)	-0,38	0,44(1)	-0,36	0,39(4)	-3,21	0,82(1)
0,25	-2,92	0,68(2)	-0,28	0,28(1)	-0,23	0,22(3)	-3,43	0,81(2)
0,30	-2,92	0,82(2)	-0,35	0,45(1)	-0,30	0,19(2)	-3,51	0,84(2)

Tableau III.2 : (n=0,40)

Valeurs de $\log\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ et des énergies d'activation $E_a(\text{eV})$ pour $(\beta_1)_T$ (400°C) et $\beta_1(710^\circ\text{C})$ au chauffage

Chauffage				
	T=400°C (β_1) _T		T=710°C (β_1)	
x	$\log\sigma$	$E_a(\text{eV})$	$\log\sigma$	$E_a(\text{eV})$
0,20	-3,17	0,89(1)	-0,60	0,60(1)
0,25	-3,20	0,95(1)	-0,55	0,69(1)
0,30	-3,12	0,91(1)	-0,53	0,67(1)
0,35	-2,73	1,03(2)	-0,75	0,40(1)
0,40	-2,86	1,01(1)	-0,60	0,39(1)

Tableau III.3 : (0,15 ≤ n ≤ 0,40 ; x=0,30)

Valeurs de $\log\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ et des énergies d'activation $E_a(\text{eV})$ pour β_2 , $(\beta_1)_T$ (400°C) et $\beta_1(710^\circ\text{C})$ au chauffage

	T=400°C		T=710°C	
n	$\log\sigma$	$E_a(\text{eV})$	$\log\sigma$	$E_a(\text{eV})$
0,15	-2,90	0,84(1)	-0,51	0,17(2)
0,20	-2,92	0,82(2)	-0,35	0,45(1)
0,25	-3,13	0,87(1)	-0,56	0,57(2)
0,30	-3,50	0,68(2)	-0,40	0,38(1)
0,35	-3,26	0,85(1)	-0,36	0,46(1)
0,37	-2,80	1,07(1)	-0,63	0,32(3)
0,38	-2,90	1,07(1)	-0,61	0,37(2)
0,39	-2,933	1,12(2)	-0,68	0,38(1)
0,40	-3,26	0,91(1)	-0,53	0,67(1)

exploitations ont été effectuées à partir des mesures réalisées d'une part au chauffage et d'autre part au refroidissement. Pour les deux autres cas (n=0,40 et x=0,30), le domaine

étudié correspondant à basse température, au moins en partie, à la phase β_1 métastable, l'exploitation n'a été réalisée qu'au chauffage.

Les figures III.1.8a et b, III.1.9a et b et III.1.10a et b mettent en évidence les évolutions des conductivités isothermes et des énergies d'activation sur les trois lignes.

Les énergies d'activation ne sont pas affectées de manière significative par la variation de x ; en ce qui concerne la phase β_1 les valeurs relevées au refroidissement sont généralement un peu plus faibles que celles observées au chauffage .

Un écart entre valeurs au chauffage et valeurs au refroidissement se retrouve également pour les conductivités isothermes (figure III.1.8a).

Les conductivités isothermes relatives à β_1 (710°C) sont au chauffage toutes inférieures de 0,05 unités logarithmiques à celles au refroidissement. Le faible écart reste pratiquement constant. Lorsque x croît de 0,05 à 0,30, la conductivité présente une très faible augmentation d'à peine 0,1 unité au voisinage de $10^{-0,4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

L'écart entre les valeurs de conductivité au chauffage et au refroidissement varie par contre avec la composition dans le cas de la phase β_2 (400°C). Lorsque x passe de 0,05 à 0,30, la conductivité isotherme passe de $10^{-3,2}$ à $10^{-2,9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ lorsqu'elle est relevée au chauffage, et de $10^{-3,2}$ à $10^{-3,5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ lorsqu'elle correspond à des mesures au refroidissement. Comme nous l'avons déjà rappelé ; il est fréquent qu'une phase trempée présente une conductivité plus importante que la même phase ayant subi un recuit. Cet écart résulte du piégeage des défauts lors de la trempe. Ceux-ci contribuent à la conductivité, mais disparaissent lors du recuit (3).

Les travaux effectués par Battle (2) ont montré que c'est la facilité de l'ion Bi^{3+} à s'accommoder de désordres locaux qui confère aux phases dérivées de $\text{Bi}_2\text{O}_{3-\delta}$ d'excellentes propriétés conductrices. Lorsque ces phases sont trempables, la trempe permet de conserver ces défauts à température ambiante et donc de conserver au moins partiellement ces propriétés. L'augmentation de la conductivité isotherme de β_2 avec x , uniquement sur les échantillons trempés (figure III.1.8a) montre bien que l'ion Pb^{2+} isoélectronique de Bi^{3+} présente le même caractère.

L'examen des figures III.1.9a et III.1.9b ($n=0,40$) qui concerne les formes métastable et stable de β_1 ne met pas en évidence de différence notable de comportement par rapport aux échantillons de la ligne $n=0,20$ pour le même type de substitution. Lorsque x passe de 0,20 à 0,40 la conductivité isotherme de la phase β_1 (710°C) évolue peu autour de $10^{-0,5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, celle de la variété trempée (400°C) croît de $10^{-3,2}$ à $10^{-2,8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Ainsi les phases de type β_2 , β_1 (métastable) obtenues par double dopage cationique de Bi_2O_3 présentent un comportement extrêmement voisin de celui des phases δ et δ (métastable) obtenues également par double substitution cationique dans Bi_2O_3 (Chap.II, II.1.4). A taux de dopage cationique constant, des concentrations plus élevées de Pb^{2+} conduisent à des phases se trempant plus facilement et présentant des valeurs de conductivité plus élevées. Ce point, qui se vérifie de manière systématique souligne tout l'intérêt de l'ion Pb^{2+} pour l'obtention de conducteurs performants.

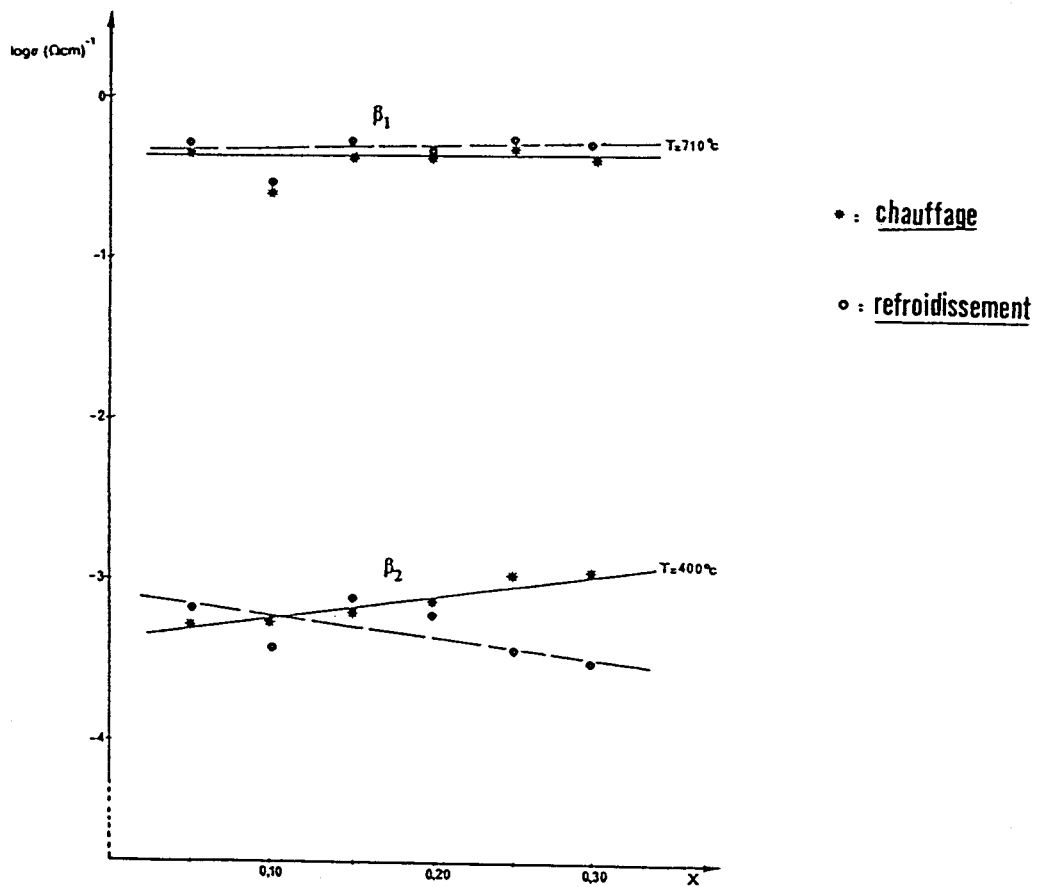


Figure III.1.8a : Variation de la conductivité en fonction de la composition ($n=0,20$)

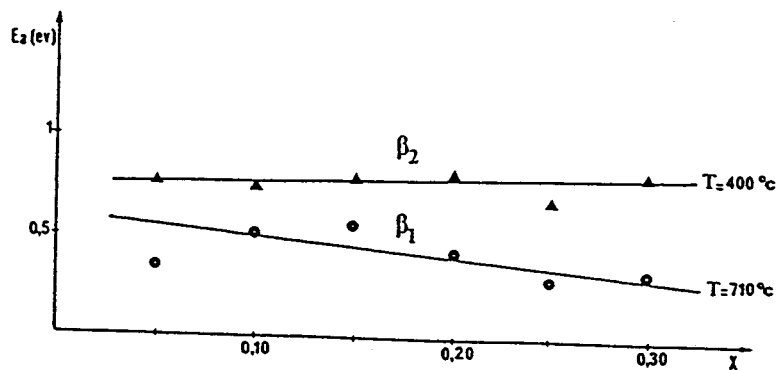


Figure III.1.8b : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition ($n=0,20$)

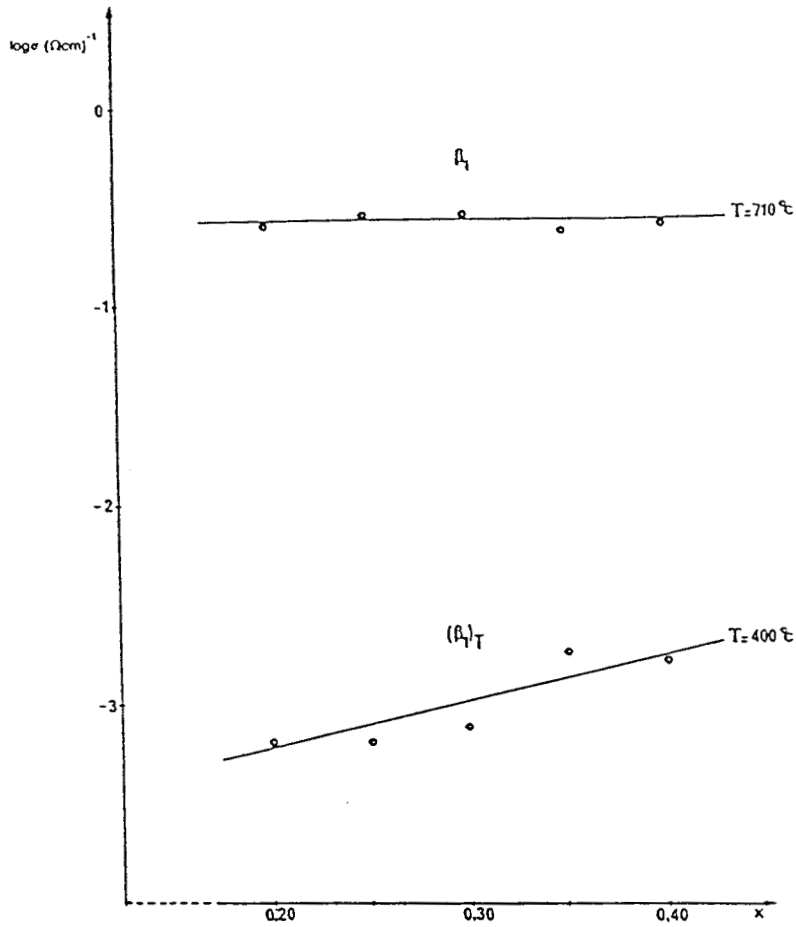


Figure III.1.9a : Variation de la conductivité en fonction de la composition ($n=0,40$)

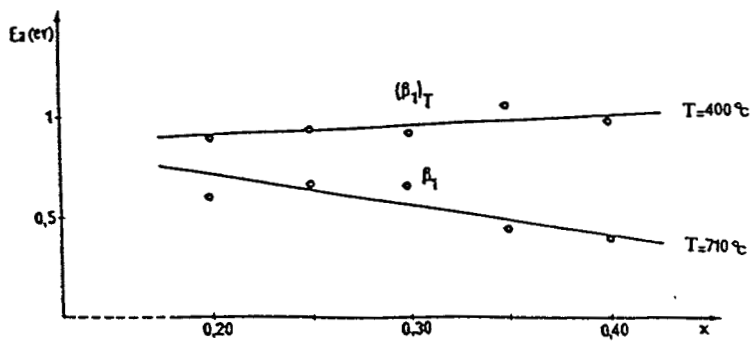


Figure III.1.9b : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition ($n=0,40$)

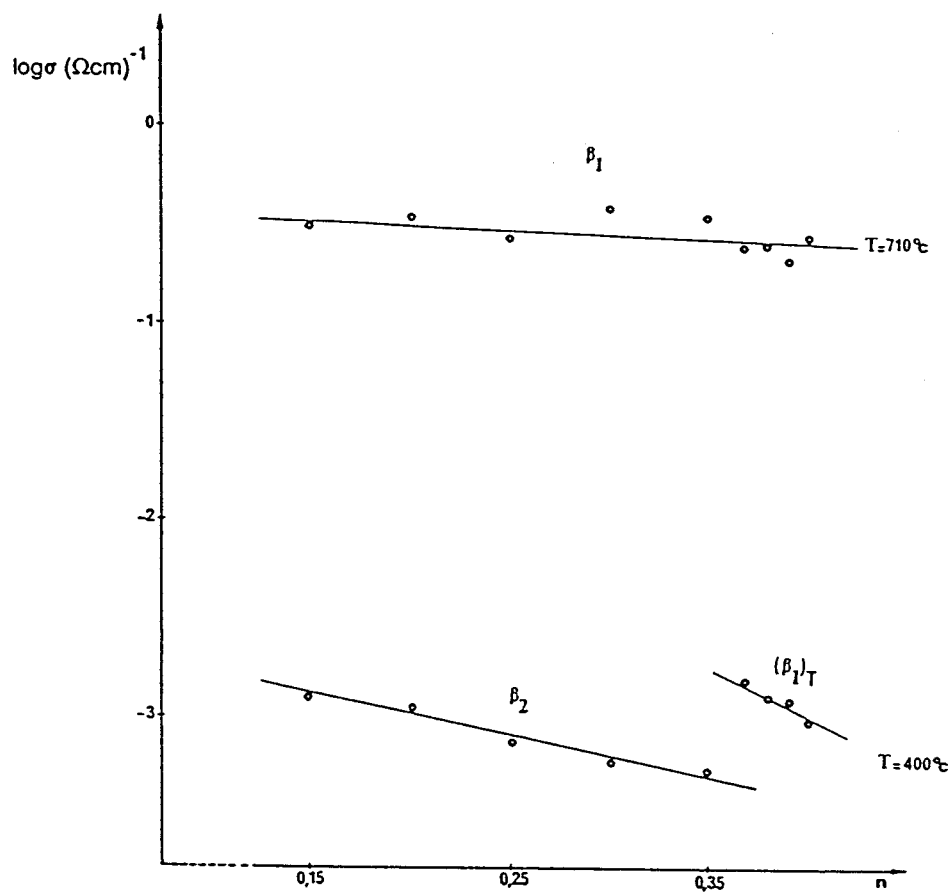


Figure III.1.10a : Variation de la conductivité en fonction de la fraction molaire n
 $(x=0,30 ; 0,15 \leq n \leq 0,40)$

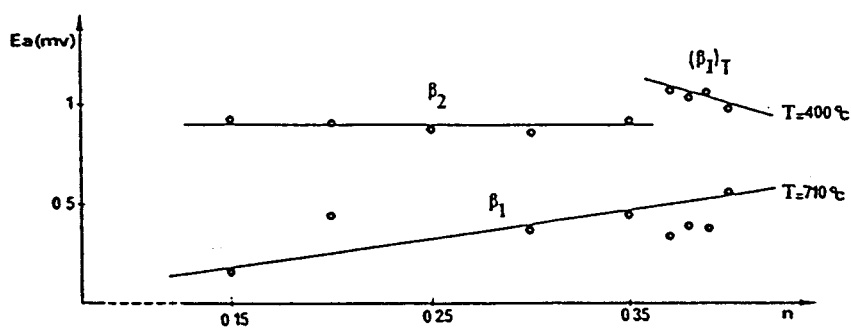


Figure III.1.10b : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction molaire n
 $(x=0,30 ; 0,15 \leq n \leq 0,40)$

Les figures III.1.10a et b présentent les évolutions des conductivités isothermes et des énergies d'activation à 400 et 710°C lorsque le taux de dopant cationique dans $\text{Bi}_2\text{O}_3(n)$ varie, le rapport $x = \text{Pb}/(\text{Pb} + \text{Ca})$ restant égal à 0,30. La discontinuité observée pour $n = 0,36$ dans l'évolution des valeurs relevées à 400°C, particulièrement nette en ce qui concerne les conductivités isothermes, marque le passage du domaine où la phase β_2 est stable à celui où c'est la phase β_1 , métastable, qui est obtenue par trempe. A 710°C l'évolution linéaire observée s'accorde avec la continuité du domaine β_1 à haute température.

La diminution des conductivités isothermes dans chacune des phases β_2, β_1 métastable et β_1 lorsque n croît de 0,15 à 0,40 s'explique par l'augmentation de la proportion d'ions Ca^{2+} dans l'électrolyte.

L'étroitesse du domaine de trempe de la phase β_1 ne permet pas d'examiner l'influence isolée du taux de lacunes anioniques sur les propriétés conductrices au sein de cette phase.

Il nous a paru intéressant de comparer la conductivité isotherme et l'énergie d'activation d'un échantillon de ce domaine à celle d'échantillons des domaines de β_2 et δ_T . Ces valeurs déterminées à 320 et 690°C ont été reportées en fonction de $y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$ pour des échantillons de fraction molaire $\text{CaO}/(\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) = 0,28$ sur les figures III.1.11a et b. Les points correspondant aux phases δ_T et δ sont ceux qui ont été présentés au chapitre II. A haute température les conductivités sont très proches, bien que le mécanisme de conduction soit nettement différent (conductivité tridimensionnelle dans δ , conductivité essentiellement bidimensionnelle dans β_1 et β_2). Pour les phases trempées, à 320°C, la phase $(\beta_1)_T$ se situe à environ $\frac{1}{2}$ ordre de grandeur au dessus de δ_T . En terme de conductivité comme d'énergie d'activation les performances de β_2 et $(\beta_1)_T$ sont voisines (énergie d'activation un peu supérieure pour $(\beta_1)_T$).

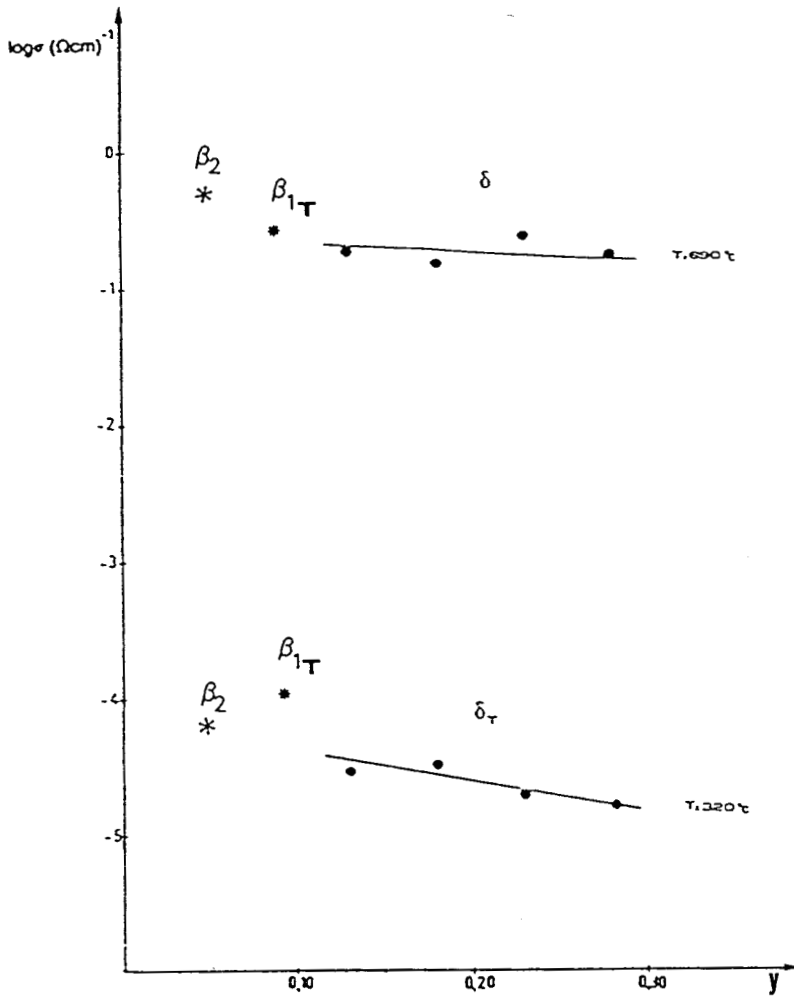


Figure III.1.11a : Variation de la conductivité des phases de types "fluorine" et

"rhomboédrique" en fonction de la composition :

$$\text{CaO}/(\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) = 0,28 ; y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$$

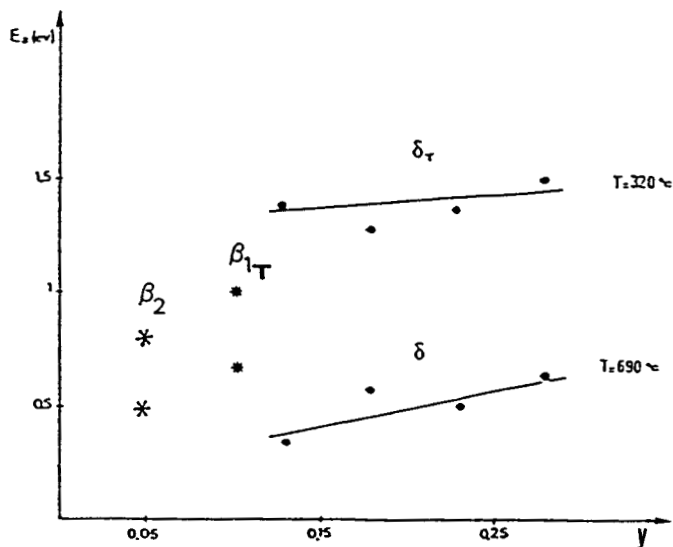


Figure III.1.11b : Variation de l'énergie d'activation des phases de types "fluorine" et

"rhomboédrique" en fonction de la composition :

$$\text{CaO}/(\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) = 0,28 ; y = \text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$$

III.2 Mesures de nombre de transport

Cette étude a été conduite de la même manière que pour la phase δ .

L'appareillage et la technique de préparation des échantillons utilisés ont été décrits au chapitre (II). Les échantillons étudiés " $n = 0,30$; $x = 0,20$ " et " $n = 0,375$; $x = 0,33$ " ont été choisis en raison de leurs positions médianes à l'intérieur de chacun des deux domaines de trempe des phases β_2 et β_1 . Ces choix permettent d'espérer, pour chaque cas, des résultats représentatifs de l'ensemble du domaine correspondant. En fin de synthèse les échantillons ont été trempés respectivement depuis 680°C (β_2) et 700°C (β_1 trempée).

III.2.1 Echantillon " $n = 0,30$; $x = 0,20$ " : (Phase β_2 "trempée")

Les mesures ont été effectuées pour cet échantillon entre 320 et 760°C à des températures stabilisées, espacées entr'elles d'environ 25°C . Pour chacune d'elles et pour chacune des configurations $\text{O}_2/\text{matériau}/\text{Air}$ et $\text{Air}/\text{matériau}/\text{O}_2$, le potentiel a été mesuré durant 30 minutes.

Au chauffage, jusqu'à 340°C le potentiel d'équilibre est atteint en un temps d'environ 2 minutes. Lorsque la température devient plus importante, le temps de réponse s'allonge. Il devient supérieur à 30 minutes et passe par un maximum vers 420°C , puis rediminue pour redevenir proche de 2 minutes vers 550°C .

Les figures III.2.1, III.2.2 et III.2.3 présentent les évolutions du potentiel en fonction du temps à 320 , 430 et 738°C , respectivement pour chacune des configurations. La figure III.2.4 présente l'évolution de la f.e.m moyenne en fonction de la température pour des mesures réalisées après des temps de 2 et 30 minutes. L'écart variable entre ces deux courbes traduit bien l'évolution du temps de réponse du matériau avec la température. Ces relations de la f.e.m avec le temps et avec la température, sont tout à fait analogues à celles observées entre ces mêmes paramètres pour les échantillons du domaine de trempe de δ . A 320°C , la réaction de dissociation de l'oxygène aux électrodes fait intervenir un mécanisme de cinétique rapide mettant en jeu moins de $4e^-$. Pour la première mesure effectuée, la f.e.m mesurée est caractéristique d'un nombre d'électrons échangés de 2,28. Cette valeur, assez voisine de la valeur 2 correspond à un

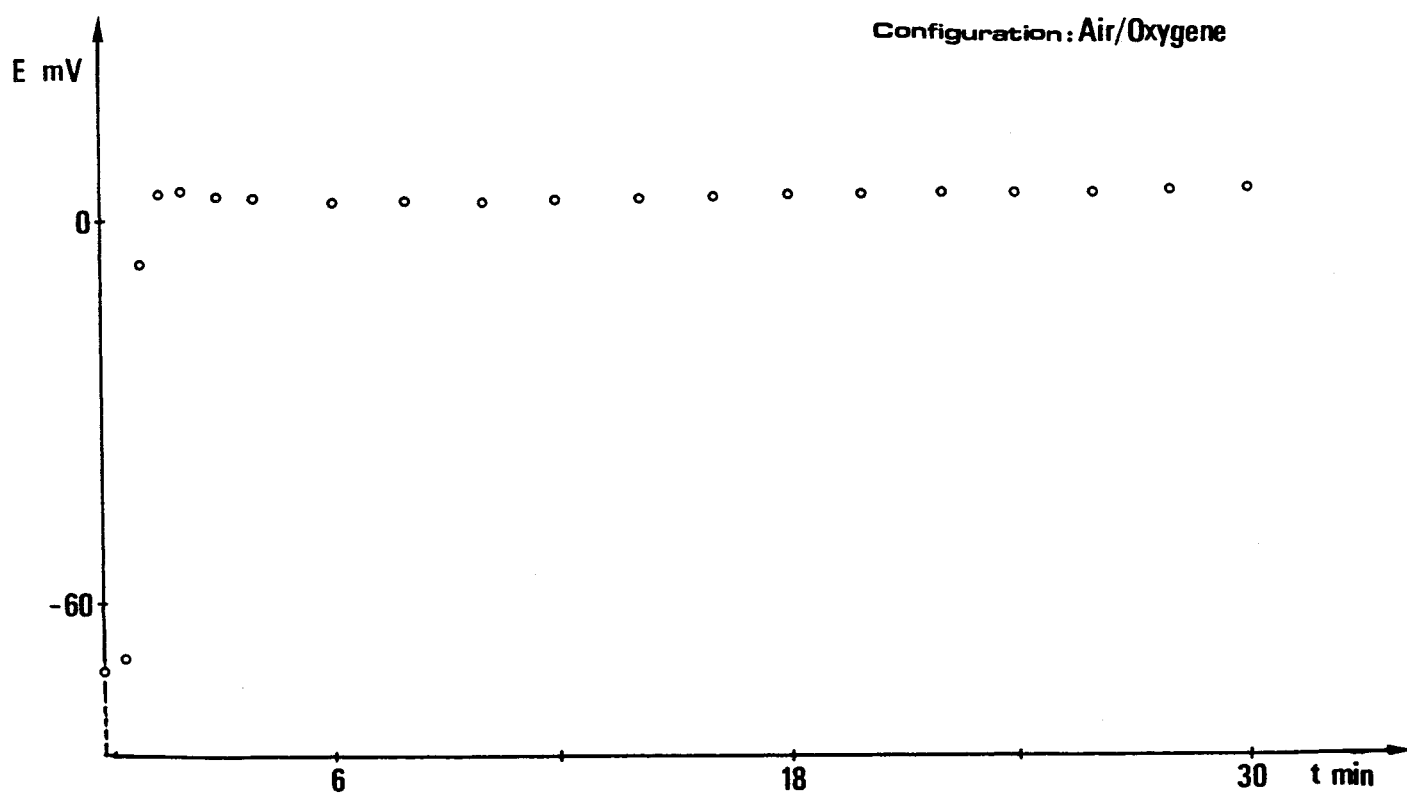
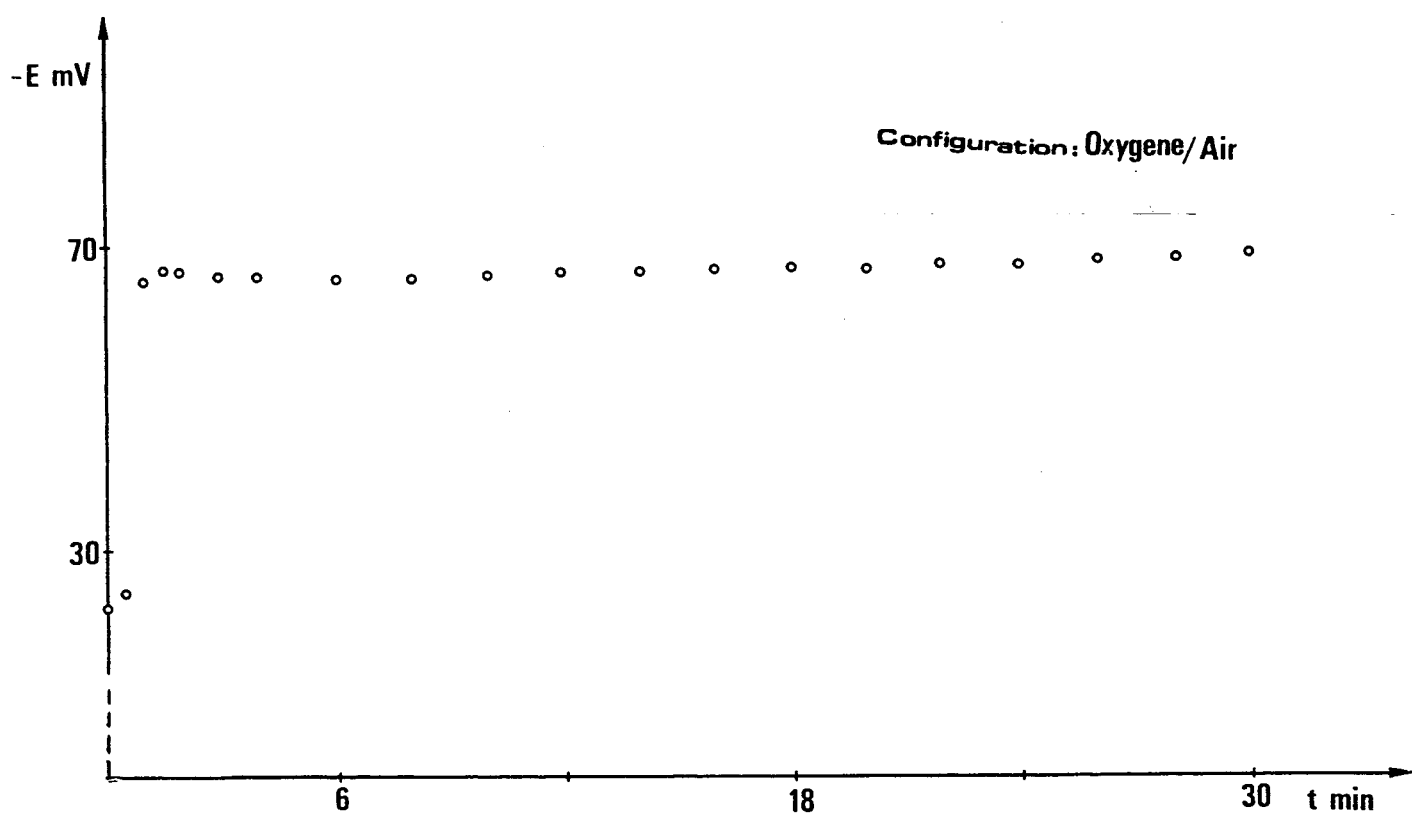


Figure III.2.1. : Variation de la f.e.m. en fonction du temps pour $n=0,30$;
 $x=0,20$ à $T=320^{\circ}\text{C}$ (au chauffage)

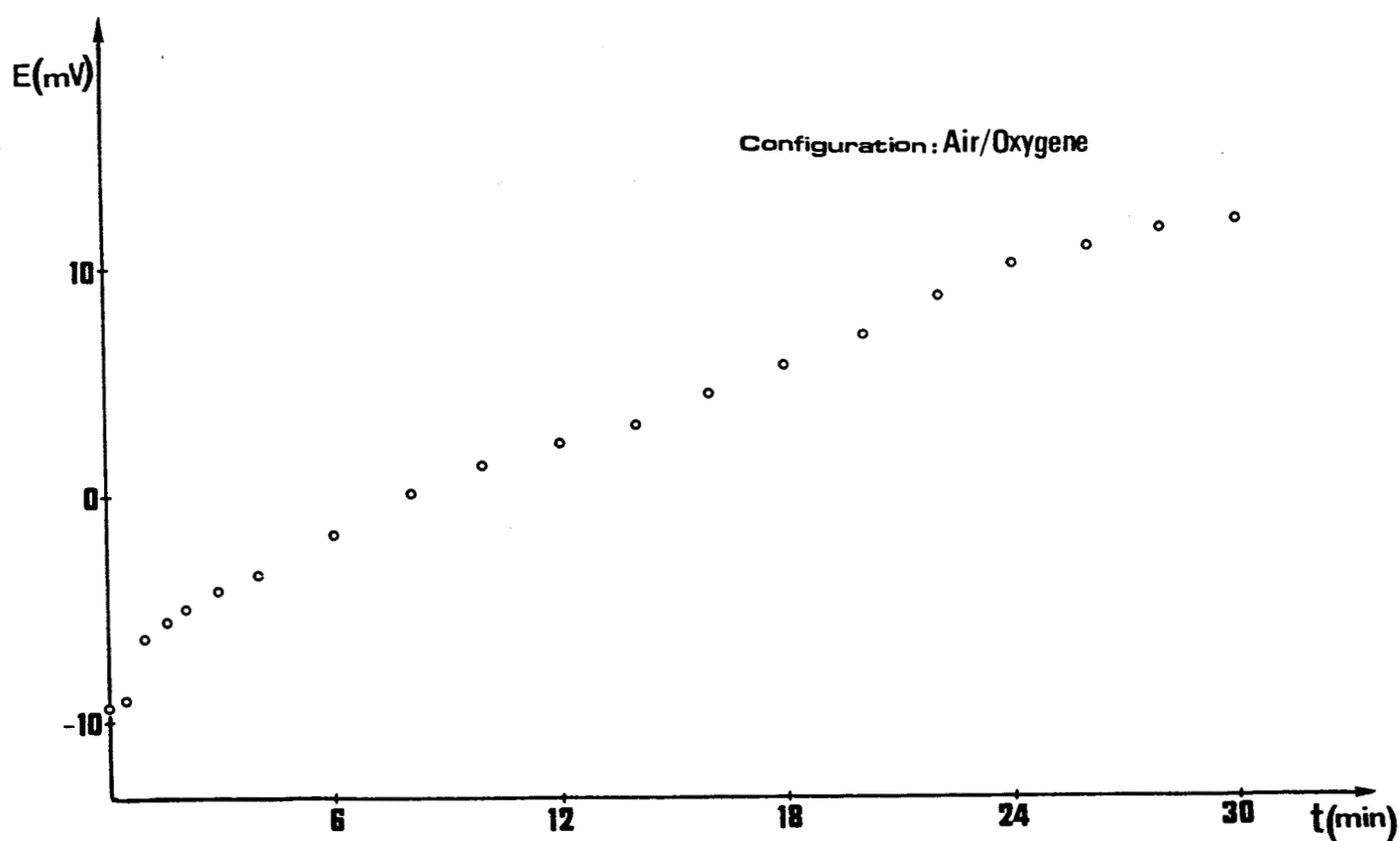
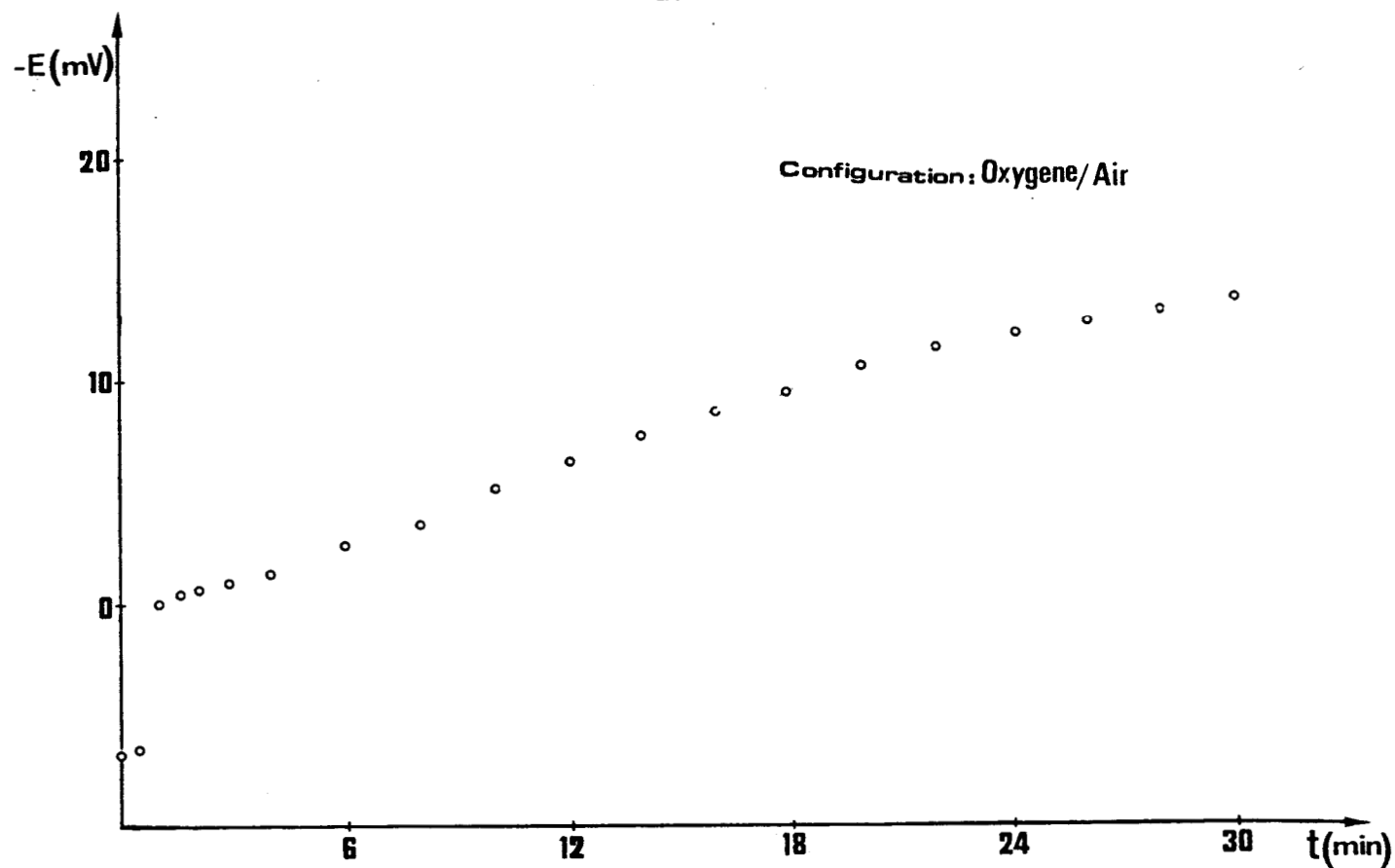


Figure III.2.2. : Evolution de la f.e.m. en fonction du temps pour $n=0,30$;
 $x=0,20$ à $T=430^{\circ}\text{C}$ (au chauffage)

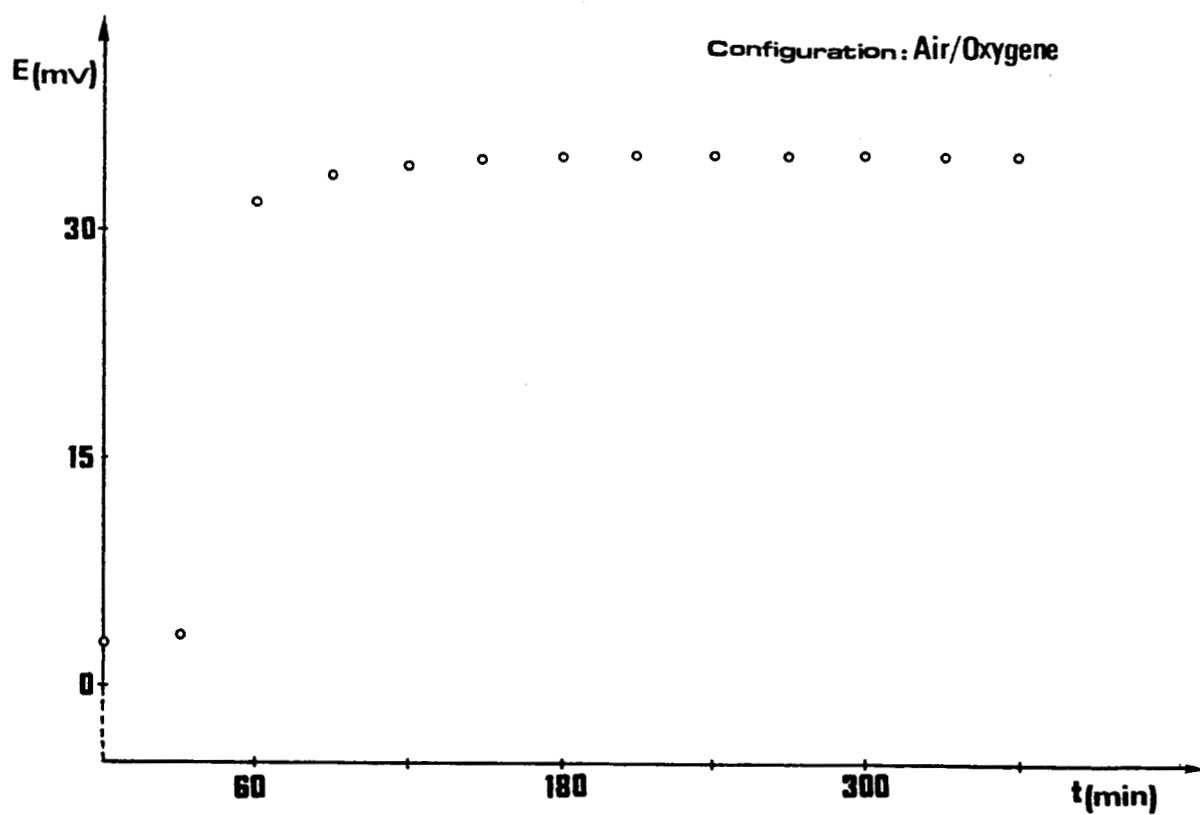
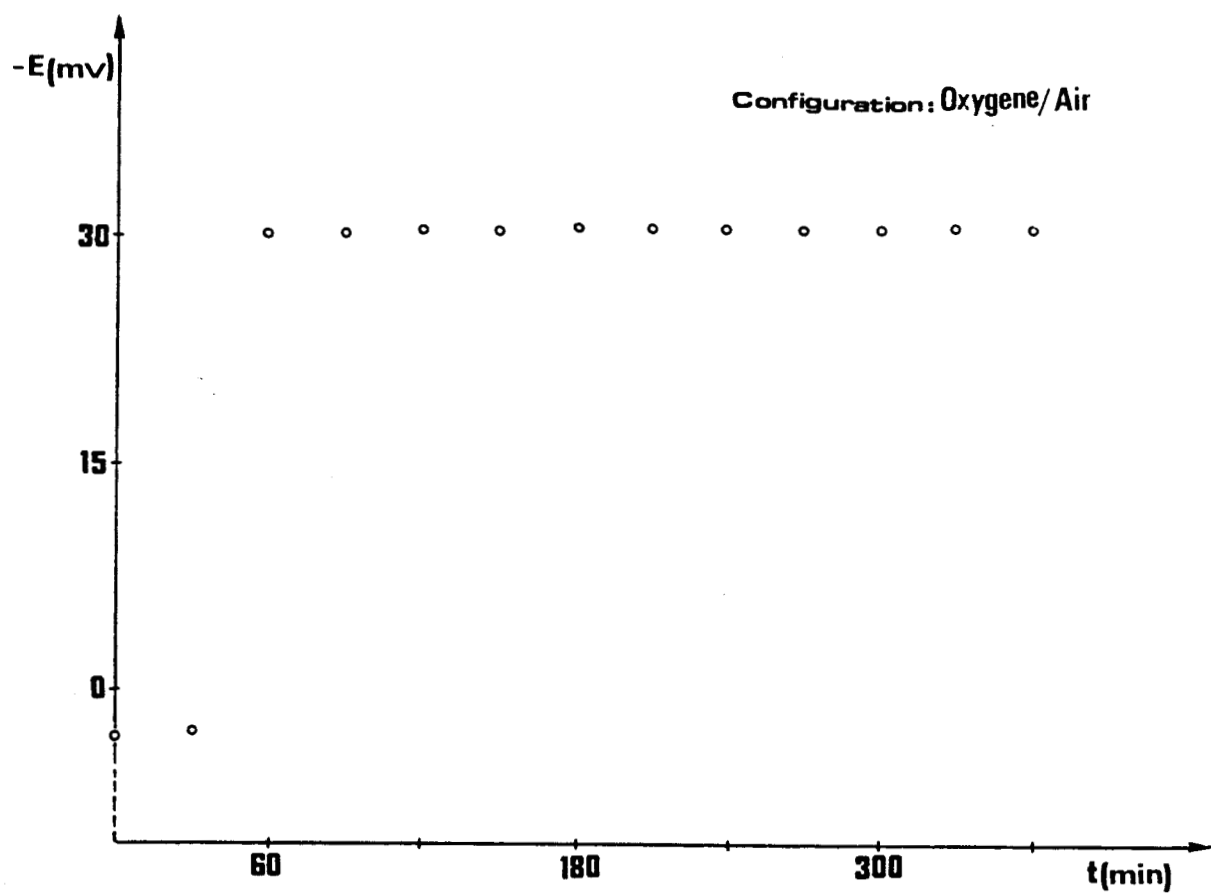


Figure III.2.3. : Evolution de la f.e.m. en fonction du temps pour $n=0,30$;
 $x=0,20$ à $T=738^{\circ}\text{C}$ (au chauffage)

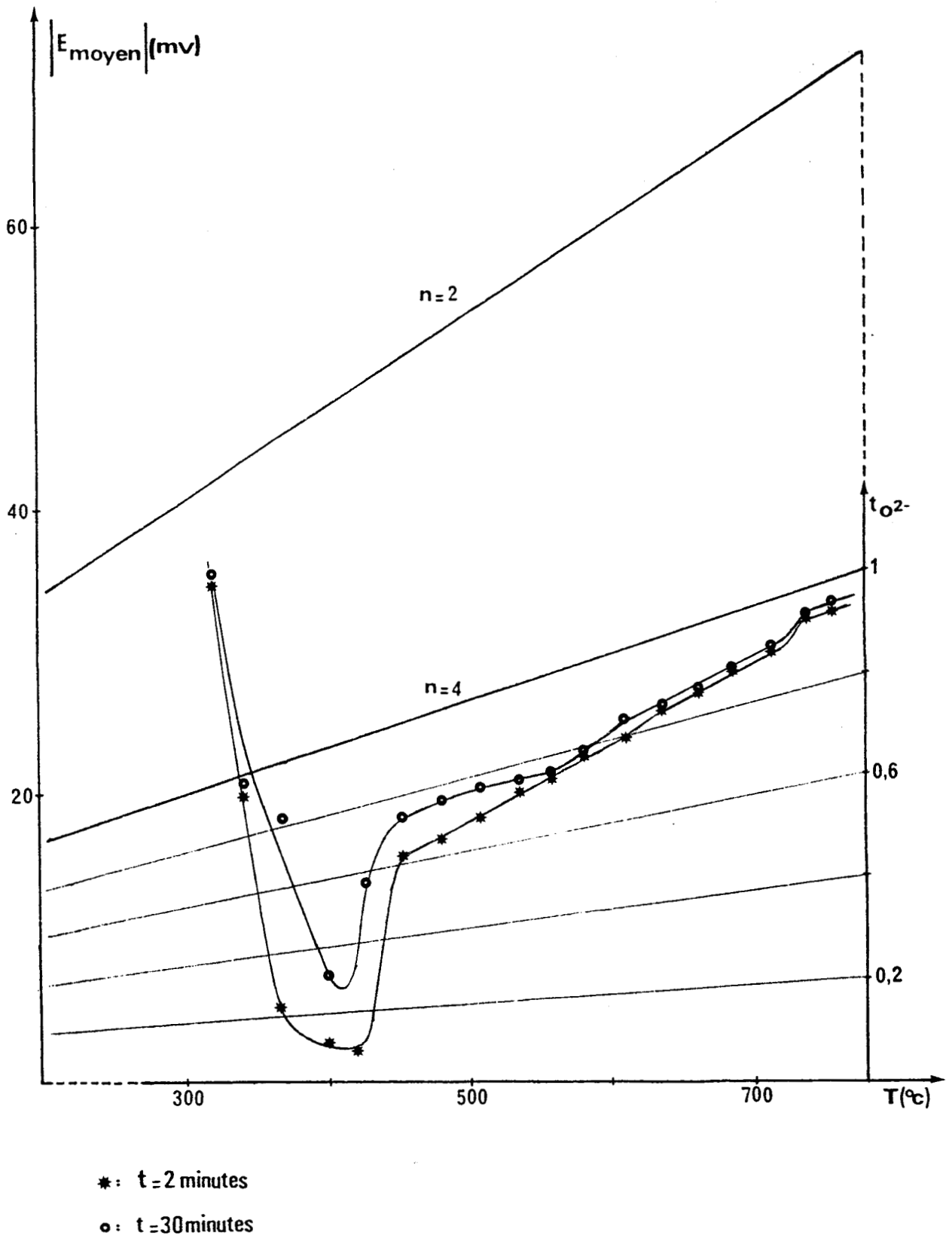


Figure III.2.4. : Evolution de la f.é.m. en fonction de la température au chauffage pour l'échantillon de composition " $n=0,30$; $x=0,20$ "

équilibre : $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}$, faisant majoritairement intervenir les ions O_2^{2-} dans

les réactions d'échange aux électrodes.

De 450 à 760°C, la f.e.m évolue presque linéairement en fonction de la température. Celle ci traduite en valeur de nombre de transport des ions O^{2-} ($t_{O^{2-}}$) passe de 0,75 à 0,95. Le léger écart à la linéarité observé entre 500 et 600°C, peut être attribué au recuit de la phase initialement trempée. Le faible saut vers 730°C caractérise la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ à cette température. Cette gamme de température correspond à celle dans laquelle Conflant a mesuré le nombre de transport $t_{O^{2-}}$ des phases rhomboédriques (β_2 et β_1) de type Bi Sr O des trois systèmes $Bi_2O_3 - MO$ ($M = Ca, Sr$ et Ba) (1).

Nos résultats s'accordent parfaitement aux siens, si l'on excepte le phénomène attribué au recuit. Le nombre de transport $t_{O^{2-}}$ est sans ambiguïté égal à l'unité dans le domaine de β_1 ($t \geq 730^\circ C$). Dans le domaine compris entre 450 et 620°C correspondant à β_2 , les valeurs mesurées sont sensiblement plus faibles.

L'intervalle de température compris entre 320 et 450°C, se caractérise par une diminution importante de la f.e.m accompagnée d'un accroissement du temps de réponse. Dans les limites de nos temps de mesure, nous n'avons jamais pu dans cette zone de température atteindre un équilibre, les valeurs $t_{O^{2-}}$ ne peuvent donc être considérées comme réellement significatives.

L'évolution de la f.e.m lors du refroidissement de 760 à 320°C, est présentée sur la figure III.2.5. Le temps de réponse du matériau, voisin de 2 minutes jusqu'à 630°C, s'accroît lorsque la température s'abaisse. Il est ainsi de 12 minutes vers 550°C. L'évolution presque linéaire de la f.e.m. entre 760 et 500°C, est assez voisine de celle observée lors du chauffage. En-dessous de 500°C, le potentiel chute rapidement jusqu'à une valeur minimale observée à 320°C. Le fait que le potentiel ne présente plus à cette température la valeur maximale observée au début d'étude, bien que la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ soit réversible, montre comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, que ce comportement est une caractéristique des formes trempées riches en défauts de structure.

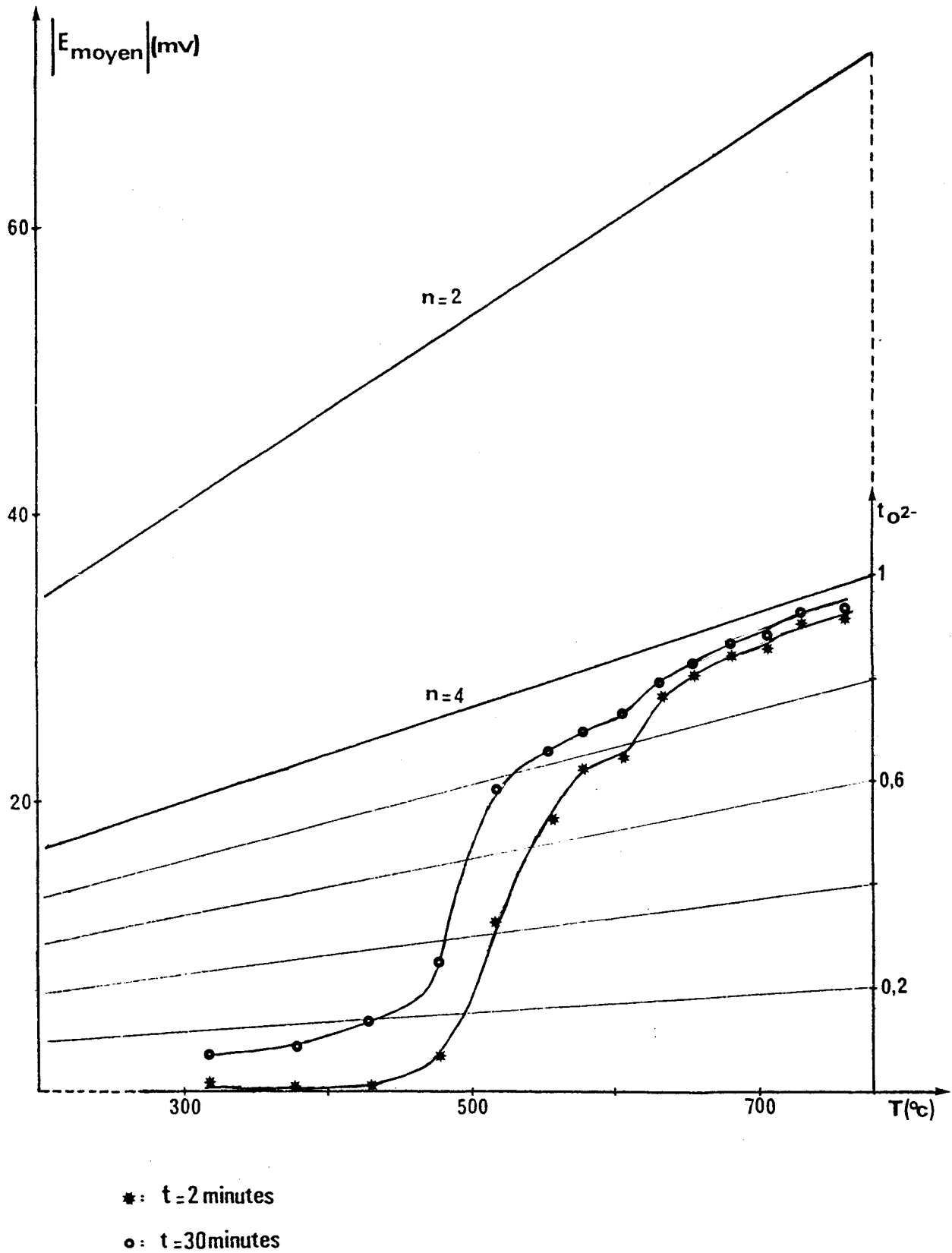


Figure III.2.5. : Evolution de la f.é.m. moyenne en fonction de la température au refroidissement pour l'échantillon de composition " $n=0,30 ; x=0,20$ "

III.2.2 Echantillon "n = 0,375 ; x = 0,33" : (Phase β_1 trempée).

Cet échantillon représentatif du domaine de trempe de (β_1) a été étudié lors d'un cycle chauffage - refroidissement.

Les figures III.2.6 et III.2.7, mettent en évidence la variation de la f.e.m moyenne avec la température pour des mesures effectuées, respectivement 2 et 30 minutes après la mise sous flux gazeux pour chacune des configurations. Comme pour les phases β_2 et δ_T , on observe au chauffage une gamme de température dans laquelle le temps de réponse du matériau devient très important. Voisin de 2 minutes vers 310 - 330°C, il devient supérieur à 30 minutes vers 400°C, pour ne retrouver sa valeur initiale qu'au-delà de 560°C. Au voisinage de cette température, la phase (β_1)_T se décompose, comme nous l'avons signalé précédemment, en un mélange biphasé constitué d'une phase inconnue du ternaire et d'une phase β_2 .

A 330°C et de 560°C environ à 760°C (température limite d'étude), la f.e.m se stabilise très vite et est en bon accord avec une conductivité fortement anionique (O^{2-}) ($0,95 \leq t_{O^{2-}} \leq 0,98$).

Au refroidissement, pour des phases équivalentes à celles du chauffage ($560^\circ\text{C} \leq t \leq 760^\circ\text{C}$) les valeurs des f.e.m et des temps de réponse sont reproductibles. A plus basse température, la f.e.m diminue progressivement tandis que le temps de réponse augmente. A 430°C, température finale des mesures, le temps de réponse dépasse 30 minutes. Il est remarquable qu'aucune discontinuité nette de f.e.m ne marque la transformation : phases d'équilibre ----> β_1 vers 650°C. Les phases d'équilibre formées par décomposition de (β_1)_T, présentent donc également une conductivité par ions O^{2-} qui semble pure à la précision des mesures près.

L'augmentation importante du temps de réponse à basse température lors du refroidissement ne permet plus d'atteindre l'équilibre.

Toutes ces mesures confirment l'intérêt d'une part des phases d'équilibre à haute température, mais aussi des phases stabilisées à basse température pour lesquelles même si les conductivités sont nettement moins élevées, les temps de réponse sont très proches de ceux obtenus à haute température.

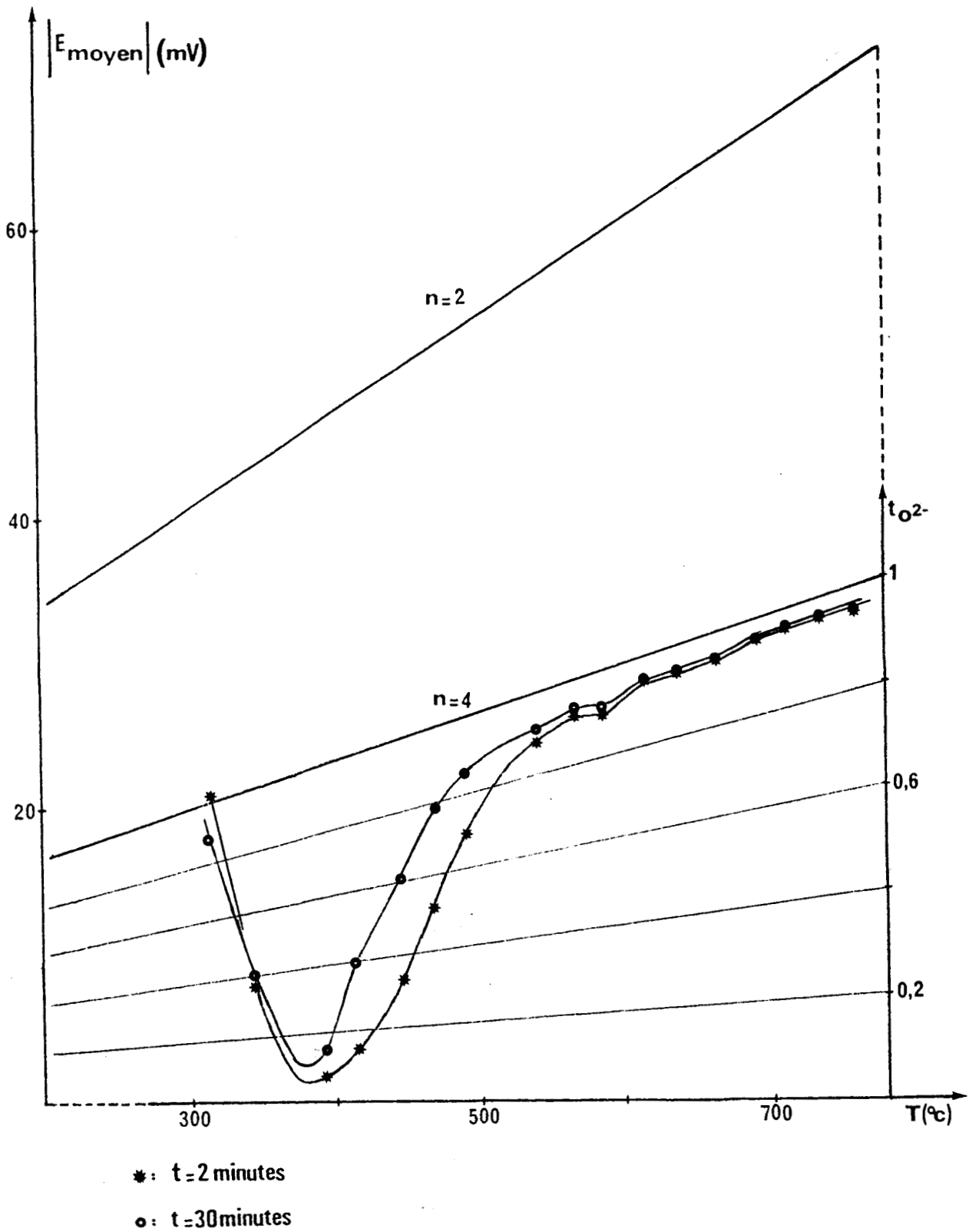


Figure III.2.6. : Evolution du potentiel moyen en fonction de la température au chauffage pour l'échantillon de composition " $n=0,375$; $x=0,33$ "

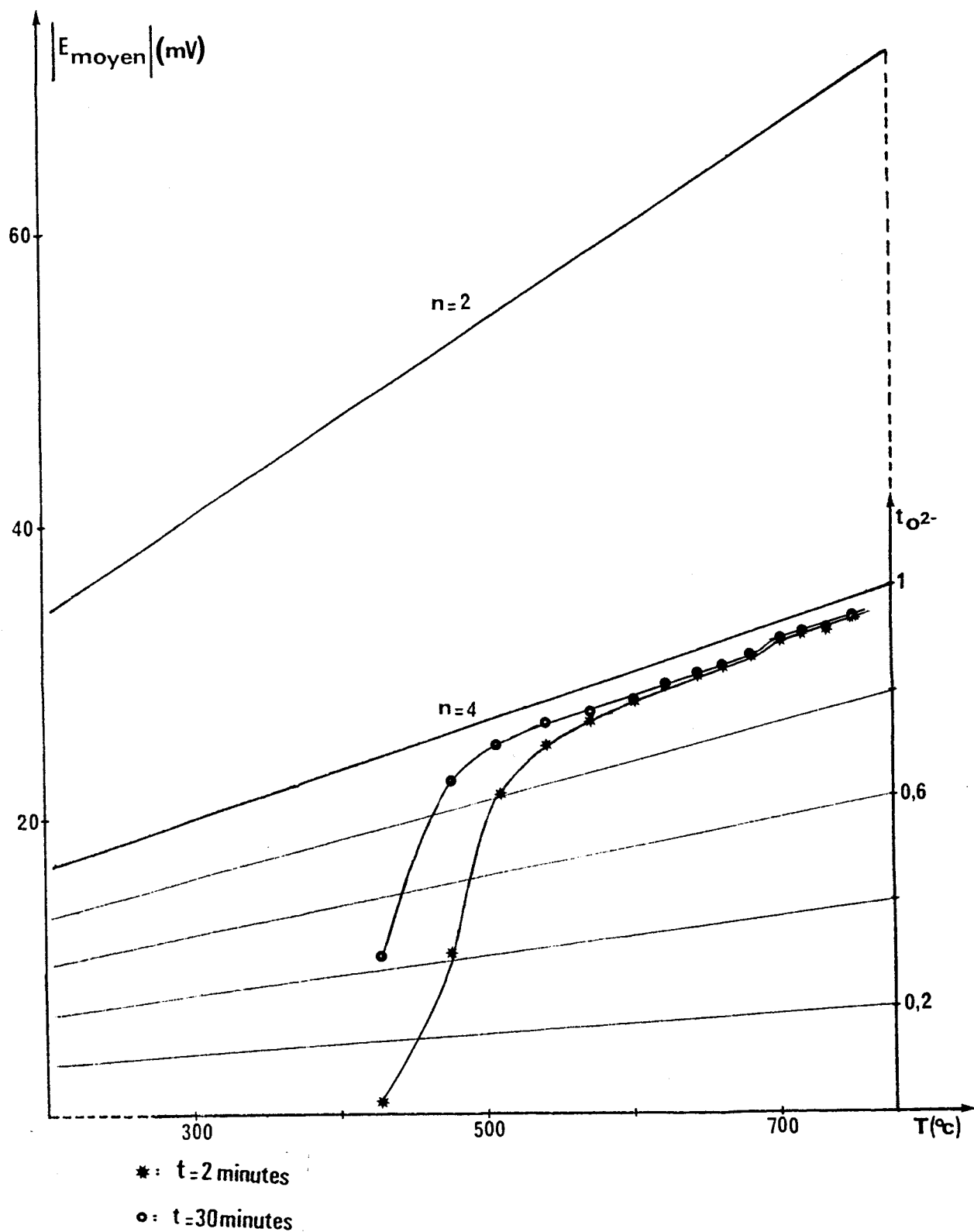


Figure III.2.7. : Evolution du potentiel moyen en fonction de la température au refroidissement pour l'échantillon de composition " $n=0,375$; $x=0,33$ "

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) P. CONFLANT, Thèse Lille (1985).
- (2) P.D. BATTLE, C.R.A. CATLOW, A.V. CHADWICK, P.COX, G.N. GREAVES
and L.M MORONEY, J. of Solid State Chemistry 69 230 (1987).
- (3) M. OMARI, Thèse Lille (1989)

CONCLUSION GENERALE

Les travaux décrits dans ce mémoire s'intègrent dans le cadre général des activités du laboratoire sur les électrolytes solides dérivés de l'oxyde Bi_2O_3 . Nous disposions avant d'entreprendre ces travaux des résultats d'études approfondies concernant les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba},\text{Pb}$). Chacun des diagrammes de phases avait été déterminé et des propriétés de conduction ionique par ions O^{2-} particulièrement performantes avaient été mises en évidence pour plusieurs phases appartenant à ces systèmes binaires. D'autre part, les études réalisées sur les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Y},\text{Sm}$) avaient montré l'intérêt d'une double substitution cationique dans Bi_2O_3 , le premier substituant Pb^{2+} fortement polarisable étant favorable à la conductivité, le second cation ($\text{Cd}^{2+},\text{Y}^{3+},\text{Sm}^{3+}$) apportant l'effet stabilisant. C'est avec l'idée d'observer un comportement comparable que l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$ a été abordée. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au sein du ternaire aux solutions solides connues dans les binaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO et/ou CaO)}$ pour leurs propriétés conductrices. Il s'agit :

- Des phases de type $\text{Bi}_2\text{O}_3\delta$ de symétrie cubique faces centrées.
- Des phases de symétrie cubique centrée appartenant au type structural anti- $\text{AgI}\alpha$.
- Des deux solutions solides de symétrie rhomboédrique de type Bi-Sr-O présentes uniquement dans le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (β_1 et β_2).

La caractérisation des phases et l'étude de leur stabilité a été réalisée par diffractométrie X à température ambiante et en fonction de la température et par analyse thermique différentielle.

Nous avons pu observer au sein du système ternaire un domaine de stabilité à haute température pour chacune des 4 solutions solides. Par contre, seule la solution β_2 est stable à température ambiante. Les phases β_1 et δ peuvent cependant être préservées à température ambiante par trempe à l'air dans des limites qui ont été déterminées. Enfin, la solution solide anti- $\text{AgI}\alpha$ n'est stable qu'à haute température. Les études en fonction de la température ont montré que la phase β_2 se transformait au chauffage successivement et de manière réversible en β_1 puis δ . Les échantillons

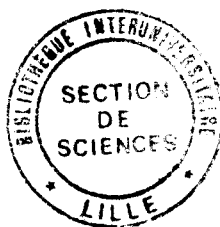
trem্পés des solutions solides δ et β_1 se décomposent au chauffage avant de conduire à nouveau à plus haute température à leurs variétés stables respectives. L'évolution en fonction de la température des paramètres de mailles de chaque variété est pratiquement linéaires. La transition de phase $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ se caractérise par une contraction du volume de la maille à l'inverse de ce qui se passe pour les transformations équivalentes dans le système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Cette contraction a été reliée à la disparition à haute température de l'effet stéréochimique du doublet non liant de l'ion Pb^{2+} .

L'étude d'échantillons des phases δ , β_1 et β_2 par spectrométrie d'impédance a permis de caractériser chacune des phases par un comportement de type Arrhénius que celle ci soit sous forme stable ou métastable. La conductivité de la phase δ s'accompagne, lors du remplacement de Bi^{3+} par Pb^{2+} , d'une diminution de la conductivité isotherme de chacune des deux variétés. Cette diminution est légèrement plus marquée à basse température ; les énergies d'activation augmentent parallèlement. A taux de dopant ($\text{Ca}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$) constant, les conductivités isothermes et les énergies d'activation augmentent avec le taux de dopant Pb^{2+} . Vis à vis des propriétés conductrices, la polarisabilité cationique du réseau apparaît indiscutablement donc comme un facteur favorable alors, qu'au contraire, un taux de lacunes élevé a une incidence néfaste. Les évolutions observées au sein de ce système sont tout à fait comparables à celles décrites pour la phase δ du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Y}_2\text{O}_3$. Le nombre de transport des ions O^{2-} déterminé par la méthode de la f.e.m. est très voisin de l'unité lorsque la phase δ se trouve sous sa forme stable ($t \approx 700^\circ\text{C}$). Ceci démontre le caractère purement anionique du transport de charges. Vers 300°C (variété métastable) la différence de potentiel qui est alors maximale est 2 à 3 fois celle attendue pour une conduction et un équilibre régit par les ions O^{2-} . Elle présente un temps de réponse très court aux variations de pressions partielles d'oxygène. Ce comportement suggère un mécanisme aux électrodes faisant intervenir des ions O_2^{2-} .

Les évolutions des conductivités isothermes et des énergies d'activations des phases β_2 , β_1 trempée et β_1 en fonction de la composition ont été étudiées

conjointement. Bien que dans ces phases la conductivité soit essentiellement bidimensionnelle, les évolutions sont tout à fait comparables à celles observées dans le cas de la phase δ . Pour des compositions analogues les conductivités isothermes de β_2 , β_1 et δ sont très voisines à haute température ; à basse température β_1 , β_2 , δ trempées représentent l'ordre des performances décroissantes. La conductivité de β_1 est d'origine purement ionique ($t_{O^{2-}} \approx 1$) ; en ce qui concerne celle de β_2 , entre 450 et 620°C un écart par rapport à l'unité de $t_{O^{2-}}$ a été observé indiquant la présence d'une contribution électronique à la conduction. A basse température ($t \approx 300^\circ\text{C}$, phase β_2 ou β_1 métastable) les évolutions des potentiels et des temps de réponses sont tout à fait comparables à celles observées pour la phase δ métastable.

Ce travail a permis de confirmer l'intérêt du double dopage de Bi_2O_3 pour la stabilisation de phases conductrices anioniques. Les phénomènes observés vers 300°C pour β_2 et les formes métastables de β_1 et δ sont particulièrement importants et prometteurs comme électrolytes. Ils confèrent à ces phases un intérêt certain pour leur utilisation soit seules soit comme matériaux d'électrodes pour la conception de capteurs. L'extension de ce travail aux autres alcalino-terreux devrait permettre une intéressante étude comparative.



RESUME

L'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-PbO}$ a été réalisée par synthèse à l'état solide, diffraction X à température variable et analyse thermique différentielle. Elle a permis la caractérisation de quatre solutions solides. La solution solide de symétrie cubique, réseau F δ dérive directement de la variété δ de Bi_2O_3 . β_1 et β_2 sont de symétrie rhomboédrique et appartiennent au type structural Bi-Sr-O, la quatrième phase, de symétrie cubique, réseau I, est caractéristique d'une structure de type anti- $\text{AgI}\alpha$. Parmi ces phases seule β_2 est stable à température ambiante. Les variétés β_1 et δ peuvent toutefois être préservées, sous forme métastable, par trempe à l'air dans des domaines de composition dont les limites ont été déterminées avec précision.

L'évolution de chacune de ces phases en fonction de la température a été décrite à partir des résultats de diffraction X.

L'étude de la conductivité des phases a été réalisée par spectroscopie d'impédance sur échantillons frittés. Toutes présentent une mobilité anionique dont l'importance relative a été déterminée par des mesures de nombre de transport de O^{2-} à partir de piles de concentration en oxygène. A haute température, (phases β_1 et δ) le nombre de transport est égal à l'unité. En dessous de 300°C l'interprétation des phénomènes est sensiblement plus complexe. Les temps de réponse aux variations de pression partielle d'oxygène sont extrêmement courts. Les valeurs des différences de potentiel observées sont très supérieures aux valeurs attendues.

Un mécanisme de dissociation aux électrodes faisant intervenir des ions peroxydes a été proposé. Les caractéristiques des matériaux particulièrement à basse température, leur confèrent un intérêt tout particulier pour la réalisation de capteurs, soit comme électrolytes, soit comme électrodes.

Mots clés :

- Oxydes mixtes de bismuth, de calcium et de plomb
- Diagramme de phases ternaire
- Conductivité par ions oxydes
- Transport d'oxygène à basse température