

N° d'ordre : 1447

50376

1994

377

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Olivier MENTRE

**NOUVEAUX OXYDES A VALENCE MIXTE
DANS LES SYSTEMES
Bi-V-O ET Pb-V-O**

soutenue le 19 Décembre 1994 devant la commission d'examen :

F. ABRAHAM	Président
Y. CALAGE	Rapporteur
J. P. BESSE	Rapporteur
A. CASALOT	Examineur
P. STROBEL	Examineur
L. LECLERQ	Examineur
J. C. BOIVIN	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (URA CNRS 452), dirigé par Monsieur J.C. BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L. à qui j'exprime mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui suis d'autant plus reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur F. ABRAHAM, Professeur à l'U.S.T.L. qui a dirigé cette recherche, c'est grâce à sa compétence et à ses nombreuses idées que ce travail a pu être réalisé. Une grande partie de mon attrait pour la recherche me vient des nombreux conseils qu'il m'a prodigués et des discussions enrichissantes car passionnées (voir orageuses) que nous avons tenues ensemble. Je tiens à lui exprimer mon immense gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.

Monsieur Y. CALAGE, Professeur à l'Université du Maine, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur J. P. BESSE, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie du Solide de Clermont-Ferrand II, qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur A. CASALOT, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille ainsi qu' à Monsieur P. STROBEL, Chargé de Recherche au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S de Grenoble d'avoir aimablement accepté de faire partie du jury.

Je suis tout à fait conscient du surplus de travail et du long déplacement que cela implique pour ces quatre personnes, et leur en suis d'autant plus redevable.

Enfin je remercie vivement Monsieur L. LECLERCQ, Professeur à l'Université de Lille I, de participer au jury de cette thèse en dépit de son emploi du temps chargé.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont conseillé et aidé quel que soit le domaine d'intervention. Ils sont nombreux et je ne les citerais pas tous. J'aimerais néanmoins remercier spécialement Monsieur G. NOWOGROCKI pour m'avoir plus d'une fois "tiré d'affaires" d'un point de vue informatique et Mademoiselle R. N. VANNIER pour sa disponibilité et ses explications pratiques.

Que toutes les personnes ayant participé à la réalisation pratique de ce rapport trouvent ici l'expression de ma gratitude. Spécialement Martine et Laurence qui ont su être patientes et efficaces dans un travail qui n'était pas forcément le leur... Mais aussi, et j'en oublierai sûrement, Murielle, Sophie (qui m'a promis d'être en jupe lors de ma soutenance - à vérifier -) et surtout Manue pour la patience et les collages.

Que tous les camarades et le personnel trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux ; notamment les copains de promotion (Françoise, Mohamed, Mustapha et Pierre par ordre alphabétique).

Enfin, un grand MERCI aux copains extérieurs au milieu scientifique qui ont su me remonter le moral lors des moments de déprime. Par exemple Olive, Fiche , Belette, Benoit.....et Peter Zaremba !!!

Sommaire

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$: OXYDE DE STRUCTURE HOLLANDITE	3
I. 1 - L'OXYDE $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$	4
I. 1. 1 - Introduction	4
I. 1. 2 - Préparation de $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$	5
I. 1. 3 - Détermination structurale de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$	5
I. 1. 4 - Généralité sur les phases de type hollandite	8
I. 1. 5 - Description et discussion	9
<i>I. 1. 5. 2 - Description de la structure</i>	9
<i>I. 1. 5. 2 - Environnement des atomes de vanadium</i>	10
<i>I. 1. 5. 3 - Localisation des cations Bi^{3+}</i>	12
<i>I. 1. 5. 3 - Environnement des cations Bi^{3+}</i>	13
I. 1. 6 - Synthèse de la poudre	15
<i>I. 1. 6. 1 - Synthèse</i>	15
<i>I. 1. 6. 2 - Orientations préférentielles</i>	15
I. 1. 7 - Stabilité thermique de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$	17
I. 1. 8 - Caractère biphasé du soi-disant composé $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$	19
I. 2 - HOLLANDITES A CATIONS MIXTES : POTASSIUM - BISMUTH	22
I. 2. 1 - Introduction	22
I. 2. 2 - Synthèse de échantillons	23
I. 2. 3 - Etude sur monocristaux	26
<i>I. 2. 3. 1 - Synthèse de monocristaux de Hollandite mixte K^+ et Bi^{3+}</i>	26
<i>I. 2. 3. 2 - Détermination structurale</i>	26
<i>I. 2. 3. 3 - Discussion</i>	28

I. 3 - SOLUTION SOLIDE $\text{Bi}_x\text{K}_y\text{V}_8\text{O}_{16}$ avec $x + y = 1,62$	29
I. 3. 1 - Résultats	29
I. 3. 2 - Evolution des paramètres de maille	30
I. 3. 3 - Mesure des intensités : preuve de l'existence de la solution solide	31
I. 3. 4 - Conductivité électrique	32
<i>I. 3. 4. 1 - Mesures</i>	32
<i>I. 3. 4. 2 - Résultats</i>	33
I. 3. 5 - Essais de synthèse d'autres phases de type hollandite au bismuth	35
<i>Bibliographie du Chapitre I</i>	37
CHAPITRE II - OXYDES A VALENCE MIXTE DU VANADIUM DANS LE SYSTEME Pb-V-O	41
II. 1 - $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$: PHASE DE TYPE HOLLANDITE AU PLOMB	
II. 1. 1 - Introduction	42
II. 1. 2 - partie expérimentale.	42
II. 1. 3 - Détermination de la structure de la phase hollandite au plomb	43
<i>II. 1. 3. 1 - Choix du groupe spatial non conventionnel $I2/m$ et enregistrement des intensités</i>	43
<i>II. 1. 3. 2 - Affinement de la structure</i>	46
<i>II. 1. 3. 3 - Description de la structure</i>	48
II. 1. 4 - Discussion	53
II. 2 - $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$: COMPOSE DE STRUCTURE TYPE FERRITE A BLOC R	56
II. 2. 1 - Introduction	56
II. 2. 2 - Détermination structurale	56
<i>II. 2. 2. 1 - Collecte des intensités</i>	56
<i>II. 2. 2. 2 - Affinement de la structure</i>	59
<i>II. 2. 2. 3 - Configuration absolue</i>	60

II. 2. 3 - Description de la structure de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$	62
II. 2. 4 - Structures à bloc R	68
II. 2. 4. 1 - Description générale	68
II. 2. 4. 2 - Choix du groupe d'espace	70
II. 2. 5 - Discussion	72
II. 3 - SYNTHÈSE DE $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ ET $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$ PULVERULENTS	74
II. 3. 1 - Synthèse	74
II. 3. 1. 1 - Synthèse sous vide	75
II. 3. 1. 2 - Synthèse en tube d'or	76
II. 3. 2 - Stabilité de $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$	76
II. 4 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	77
II. 4. 1 - Mesures	77
II. 4. 2 - Résultats et discussion	80
<i>Bibliographie du Chapitre II</i>	83
CHAPITRE III - ETUDE DE L'OXYCHLORURE	
DE BISMUTH ET DE VANADIUM $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$	
ET DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$	85
III. 1 - INTRODUCTION	86
III. 2. ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$	86
III. 2. 1 - Synthèse des monocristaux	86
III. 2. 2 - Détermination de la structure	87
III. 2. 2. 1 - Collecte des intensités	87
III. 2. 2. 2 - Affinement de la structure	88
III. 2. 3 - Description de la structure et discussion	92
III. 3 - Etude de la série $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$)	104
III. 3. 1 - Synthèse des phases	104
III. 3. 2 - Mise en évidence de la solution solide totale $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$	104
III. 3. 3 - Etude infrarouge	108

<i>III. 3. 3. 1 - Dénombrement par la méthode du groupe facteur</i>	108
<i>III. 3. 3. 2 - Interprétation des spectres</i>	109
III. 3. 4 - Mesure de conductivité	111
<i>Bibliographie du Chapitre III</i>	113
CONCLUSION	115

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des oxydes des métaux de transition a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. L'existence, dans la plupart des cas, de sous couches d incomplètes leur confère, en effet, des propriétés physiques remarquables.

Grâce notamment à la possibilité d'accéder à des degrés d'oxydation multiples ils conduisent à un grand nombre de dérivés. Lorsqu'un métal de transition est présent dans un même composé à deux ou plusieurs degrés d'oxydation, ou valences différentes, les propriétés des composés obtenus, appelés composés à valence mixte, sont particulièrement intéressantes (semi-conductivité, conductivité métallique, supraconductivité, ...). Dans les oxydes non stoechiométriques du type bronze, le degré d'oxydation moyen du métal de transition varie selon le taux de cations insérés. Les bronzes de vanadium et de tungstène ont notamment fait l'objet de nombreuses études. Des bronzes de titane et de manganèse de structure type hollandite ont également été largement étudiés.

D'autre part, notre laboratoire consacre une large part de ses activités à la recherche et à l'étude de nouveaux oxydes conducteurs ioniques (électrolytes solides) ou conducteurs mixtes (matériaux d'électrode). La cristallographie des composés oxygénés du bismuth constitue le dénominateur commun de la plupart des recherches menées dans ce cadre. Cette cristallographie, relativement complexe est liée, en partie, à l'effet stérique du doublet non liant $6s^2$ du bismuth qui joue un rôle essentiel dans les nombreuses propriétés physiques des matériaux à base de cet élément telle que la conductivité anionique ou encore la ferroélectricité. De nombreux oxydes doubles de bismuth et de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de transition (Cu, Ru, Os,...) ont été étudiés au LCPS. Parmi ces derniers, certains sont caractérisés par la présence du métal de transition à un degré d'oxydation mixte. Récemment, un oxyde de bismuth et de vanadium V, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a été obtenu. La substitution du vanadium par un métal de degré d'oxydation différent conduit à la série BIMEVOX dont

certaines membres constituent les matériaux conducteurs par ions oxygène les plus performants.

C'est donc logiquement que nous nous sommes intéressés à l'obtention d'oxydes mixtes de bismuth et de vanadium à degré d'oxydation mixte.

Lorsque nous avons commencé ce travail, aucun composé de ce type n'était connu. Outre les phases du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$, un seul autre oxyde était annoncé dans la littérature, oxyde formé de vanadium 4+ et formulé $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$.

Nous avons pu, par étude sur monocristal, caractériser un bronze de structure type hollandite $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ($x \approx 1,6$). Il s'agit du premier exemple de composé de structure hollandite contenant l'ion Bi^{3+} dans les tunnels du squelette V_8O_{16} . L'ion Bi^{3+} occupe une position originale et adopte une coordination quasi plan-carrée. Nous montrerons que l'oxyde jusque là formulé $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ ou $\text{Bi}_2\text{V}_3\text{O}_9$ est en fait un mélange de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et d'un composé de type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Des bronzes mixtes $(\text{K}, \text{Bi})_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ont également été synthétisés et caractérisés. L'ensemble de ces résultats fera l'objet du chapitre I.

Dans le second chapitre nous décrirons deux oxydes doubles de plomb et de vanadium. L'un, non-stoechiométrique, de structure hollandite déformée, a pour formule $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$ proche de $\text{Pb}_{4/3}\text{V}_{8+1/3}\text{O}_{16+2/3}$; l'occupation des tunnels du squelette V_8O_{16} est particulièrement complexe : ions Pb^{2+} mais aussi polyèdres de vanadium. Le second est un oxyde à valence mixte $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ de structure hexagonale à bloc R de type ferrite. Le rôle particulier du plomb entraîne le choix d'un groupe spatial non centrosymétrique. Il s'agit, là aussi, du premier exemple de ce type de composé où le cation est le plomb.

Lors des essais de synthèse d'oxydes de plomb et de vanadium en milieu oxydant (KClO_3) nous avons isolé des monocristaux dont l'étude structurale révèle qu'il s'agit d'un oxychlorure de formule $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$. La phase isotype de phosphore et la solution solide totale $\text{Bi}_9\text{V}_{2-2x}\text{P}_{2x}\text{ClO}_{18}$ ont été préparées et caractérisées. Ces oxychlorures seront présentés dans le troisième chapitre.

Dans tous les cas, les mesures de conductivité électrique ont été réalisées, soit par la méthode des quatre pointes, soit par la méthode des impédances complexes.

CHAPITRE I

$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$: OXYDE DE STRUCTURE

HOLLANDITE

I. 1 - L'OXYDE $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$

I. 1. 1 - Introduction

Le diagramme binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ a fait l'objet de nombreuses études [1-6]. Parmi les composés identifiés deux ont été particulièrement étudiés en raison de leur propriétés physiques : BiVO_4 [7] qui est ferroélastique et $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [8-10,12-14] dont la forme γ haute température, stabilisée dans les BIMEVOX [15-20] manifeste une conductivité par ions O^{2-} non égalée à ce jour. Ce dernier appartient à la famille des phases d'Aurivillius dans lesquelles alternent des couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_p^{2p+}$ et des couches de type perovskite d'épaisseur n octaèdres. Dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ la couche de type perovskite, d'épaisseur un octaèdre, est lacunaire en oxygène et se formule $\text{VO}_{3,5} \square_{0,5}$. Lors de la tentative de synthèse de $\text{Bi}_4\text{V}_3\text{O}_{12}$, membre hypothétique de la famille d'Aurivillius avec $n = 3$, qui serait l'analogue de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Ramanan *et al.* [21] ont obtenu une phase inédite $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ dans laquelle le degré d'oxydation du vanadium est +4. Selon les auteurs cette phase adopte une structure type pyrochlore déformée dont les paramètres de la maille orthorhombique sont affinées aux valeurs $a = 7,04$ (3) , $b = 7,55$ (3) et $c = 10,70$ (2) Å. Plus récemment, Varma *et al.* [11] ont indexé le cliché de diffraction X dans une maille orthorhombique de paramètres différents :

$a = 7,622$, $b = 6,977$ et $c = 23,35$ Å .Les images de microscopie électronique haute résolution ont montré que l'axe c consistait en l'empilement de 2 motifs respectivement de 7 et 16 Å. Les auteurs ont suggéré la possibilité d'une structure en couches similaire à celle de ThV_2O_7 . Il s'agirait du premier composé bismuth/vanadium répertorié dont la valence du vanadium est inférieure à 5. Il nous a semblé intéressant d'entreprendre la détermination de la structure de cette phase, les résultats précédents ne semblant pas très fiables. Dans un premier temps nous avons donc recherché l'obtention de monocristaux.

Nous allons prouver, dans ce chapitre, que la phase annoncée comme étant $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ ou $\text{Bi}_3\text{V}_2\text{O}_9$ est en fait un mélange de deux composés : $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$, composé de structure type hollandite et d'une phase de structure type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ contenant vraisemblablement du vanadium partiellement réduit.

I. 1. 2 - Préparation de $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$

$\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ a été préparé suivant la méthode expérimentale décrite en [21]. La réaction utilisée est : $4 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow 6 \text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$

Le mélange stoechiométrique des composés de départ est intimement broyé puis porté à 800°C pendant 6 jours dans un tube de silice scellé sous vide. Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre obtenu est identique à celui de $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ (fiche JCPDS n° 39-0105).

Dans l'espoir de préparer des monocristaux de cette phase, la poudre a ensuite été reportée, toujours sous vide, à 1050°C pendant quelques heures. L'ensemble est refroidi par coupure du four.

Les produits de la réaction ne sont pas homogènes. Il s'agit en fait d'un mélange de monocristaux en forme d'aiguilles noires et d'une gangue polycristalline. Le spectre de ce mélange polyphasé broyé est identique, contre toute attente, à celui de $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ auquel se superpose celui de BiVO_4 en faible quantité.

L'étude structurale des aiguilles noires a été entreprise.

I. 1. 3 - Détermination de la structure de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$

Un monocristal est monté sur une tête goniométrique et orienté de façon telle que l'axe de rotation soit la grande direction de l'aiguille. Les résultats de l'étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg indiquent une symétrie quadratique et des paramètres de maille proches de $a = 9.92 \text{ \AA}$, $c = 2,91 \text{ \AA}$; la non-équivalence des intensités des réflexions hkl et khl correspond au groupe de Laüe $4/m$. L'absence systématique des réflexions hkl avec $h + k + l = 2n + 1$, signe d'un réseau de Bravais de type I, limite les groupes spatiaux possibles à $I\bar{4}$, $I4/m$ et $I4$. Les intensités des réflexions sont ensuite mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique 4 cercles Philips PW 1100. Les conditions de collecte des intensités, rassemblées dans le tableau I.1, ont conduit à l'enregistrement de 913 réflexions dont 799, d'intensité telle que $I > 3\sigma(I)$ ($\sigma(I)$, écart-type sur l'intensité), sont considérées comme significatives. Les intensités sont corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de la polarisation avant d'être regroupées en 206 groupes de réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe $4/m$. La symétrie cristalline et les dimensions de la

maille suggèrent une structure de type hollandite. Les tunnels du squelette V_8O_{16} seraient occupés par les ions Bi^{3+} .

L'affinement de la structure dans le groupe spatial $I4/m$ en considérant les atomes de bismuth et de vanadium dans les positions proposées par Byström et Byström en [22] pour cette famille de composés a échoué. En fait, la fonction de Patterson calculée conduit à la localisation des atomes de bismuth dans le site 2(a) (0, 0, 0) alors que le modèle théorique les prévoit en site 2(b) (0, 0, $\frac{1}{2}$). L'affinement, en localisant les atomes de vanadium dans le site 8(h) habituel ($x \approx 0,35$, $y \approx 0,10$, $z = 0$) et les atomes de bismuth en site 2(a) converge jusque $R = 0,32$, $R_w = 0,33$. La synthèse de Fourier différence calculée avec les atomes de bismuth et de vanadium indique la présence de pics résiduels significatifs le long de l'axe c de part et l'autre de l'origine. En conséquence, l'atome de Bismuth est dédoublé de part et d'autre de l'origine dans un site 4(e) (0, 0, z ; 0, 0, \bar{z}). Les facteurs de reliabilité valent alors $R = 0,21$ et $R_w = 0,25$.

La synthèse de Fourier différence consécutive permet de localiser les atomes d'oxygène dans deux sites 8(h) avec des coordonnées correspondant au modèle de Bystrom et Bystrom. A ce stade, les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes de vanadium et de bismuth sont négatifs ; l'affinement du taux d'occupation du site du bismuth jusqu'à la valeur $\tau = 0,429(6)$ remédie à ce problème ($R = 0,029$ et $R_w = 0,036$) ; la formule obtenue est alors $Bi_{1,72}V_8O_{16}$. La connaissance de la formule permet d'appliquer les corrections d'absorption en utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [23]. Le facteur de regroupement R_{int} ($R_{int} = \frac{\sum(I_{mes} - I_{moy})}{\sum I_{moy}}$) vaut 0,057 ; il valait sans corrections d'absorption 0,070.

En fin d'affinement les paramètres thermiques anisotropes sont introduits pour le bismuth et le vanadium. L'affinement du coefficient d'extinction secondaire et l'introduction d'un schéma de pondération réduit le taux de remplissage du bismuth jusqu'à la valeur de 0,406(2) et donne les résultats reportés dans les tableaux I.2 et I.3. Les facteurs de diffusion atomiques extraits des Tables Internationales de Radiocristallographie [24] ont été introduits pour les atomes neutres. Les corrections de la dispersion anormale ont été appliquées en utilisant les données de Cromer et Liberman [25].

Tableau I.1 : Caractéristiques cristallines, conditions de la collecte des intensités et résultats de l'affinement de la structure de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$

Données cristallographiques

Système	Tétragonal
Groupe spatial	I4/m
Paramètres de maille (Å)	a = 9,930(4) c = 2,914(1)
Volume (Å ³)	287,3
Z	1

Collecte des intensités

Diffractomètre	Philips PW 1100
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0.7107Å
Mode de balayage	ω -2 Θ
Largeur de balayage (°)	1,4
Domaine angulaire (°)	2-30
Réflexions de référence	101, 310, 141
Espace réciproque exploré	mesurées toutes les 2 heures $-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 4$
Nombre de réflexions mesurées	913
Nombre de Réflexions $I > 3\sigma(I)$	799
Nombre de réflexions indépendantes	206
μ (cm ⁻¹) (pour λ K α =0.7107)	317,7
Faces délimitant le cristal et distances / origine arbitraire (mm)	001 00 $\bar{1}$ 0.16 $\bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}10$ 0.024 110 $\bar{1}\bar{1}0$ 0.016
Facteur de transmission minimal et maximal	0,43-0.61
Facteur de regroupement (R int)	0.057

Affinement

Nombre de paramètres affinés	18
$R = \sum [F_o - F_c] / \sum F_o $	0.022
$R_w = [\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ avec $w = 1/\sigma(F_o)$	0.027

Tableau I.2 : Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents pour $Bi_{1,62}V_8O_{16}$

Atome	Site	Occupation	x	y	z	B ou $B_{eq}(\text{Å}^2)^*$
Bi	4e	0,406(2)	0	0	0,10449(28)	1,62(3)
V	8h	1	0,35504(8)	0,17023(8)	0	0,54(2)
O(1)	8h	1	0,15302(36)	0,19406(36)	0	0,59(6)
O(2)	8h	1	0,54078(36)	0,16439(36)	0	0,64(6)

* B_{eq} est défini par $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

Tableau I.3 : coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de bismuth et de vanadium de $Bi_{1,62}V_8O_{16}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0,0147(3) = U_{11}		0,0322(9)	0	0	0
V	0,0058(4)	0,0058(4)	0,0090(5)	0,0002(3)	0	0

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont définis par $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

I. 1. 4 - Généralités sur les phases de type hollandite

L'analyse des résultats montre que la composition chimique de la phase isolée est proche de $Bi_{1,6-1,7}V_8O_{16}$. Elle appartient au groupe des phases de structure type Hollandite. La hollandite minérale de formule $(Ba, Pb, Na, K)_{\approx 1} (Mn, Fe, Al)_8 (O, OH)_{16}$ est un membre de cette vaste famille de composés isostructuraux naturels ou synthétiques de formule générale $A_xMg_8O_{16}$. Dans ces composés, le cation A est monovalent ou divalent (A = Na, K, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, Pb) ; cependant des travaux récents ont mis en évidence l'existence d'une phase hollandite où A est un cation trivalent La^{3+} dans $La_{1,16}MgO_{16}$ [27]. Le cation M, plus petit, peut être, soit une combinaison de 2 métaux, le moins abondant (Mg, Al, Ni, Zn, Co, Cr, Fe, Mn, Ga, Cu, ...) étant de plus faible valence que son complémentaire

(Ti, Sn, Ru, Ge, Si, Sb), soit un métal présent à 2 degrés d'oxydation différents (Mn, V, Cr, Ti, Ru, Mo).

Cette famille a été très étudiée pour de nombreuses propriétés liées à la structure et aux divers éléments chimiques mis en jeu :

- la sanidine (feldspath) de formulation $KAlSi_3O_8$ adopte à 120 kbar et 900°C une structure cristalline de type hollandite. Cette forme est proposée comme l'une des phases majeures présente dans la croûte terrestre [28]

- les oxydes de manganèse minéraux de type hollandite (hollandite, cryptomélane, pridérite) sont des composés fréquemment observés dans les gisements de manganèse.

- plusieurs oxydes de type hollandite sont connus pour être de bons conducteurs cationiques monodimensionnels [29, 30].

- les composés $Ba_x(Al^{3+}, Ti^{4+})_8O_{16}$, appartenant à cette famille, sont utilisés comme pièges pour l'immobilisation des résidus radioactifs dans les composés minéraux connus sous le nom SYNROC [31].

- les titanates de structure hollandite présentent d'intéressantes propriétés photo-électrochimiques [32].

I. 1. 5 Description et discussion

I. 1. 5. 1 Description de la structure

La structure idéale de type hollandite établie par Byström et Byström [22] peut être décrite à partir d'un réseau-hôte $[MgO_{16}]$ constitué de chaînes infinies de type-rutile parallèles à la direction **c**. Ces chaînes partagent deux à deux les arêtes de leurs octaèdres pour former des doubles chaînes. Ces doubles chaînes sont reliées entre elles par des sommets. Ce squelette MgO_{16} libère de larges tunnels (2x2 octaèdres) et des plus petits de type rutile (1x1 octaèdre) en nombre égal orientés suivant l'axe **c**. Les cations A occupent les larges tunnels (Fig. I.1).

La résolution de la structure de $Bi_xV_8O_{16}$ confirme la présence du squelette $[MgO_{16}]$ classique. Seulement 3 composés à squelette vanadate adoptant la structure de type hollandite parfaite sont répertoriés dans la littérature : $K_2V_8O_{16}$, $K_{1,8}V_8O_{16}$ et $Tl_{1,74}V_8O_{16}$ [33].

Un autre vanadate de potassium de formule légèrement différente a également été obtenu par voie électrochimique [47] ; cependant la maille est déformée (monoclinique), nous reviendrons largement sur ce composé dans le chapitre suivant.

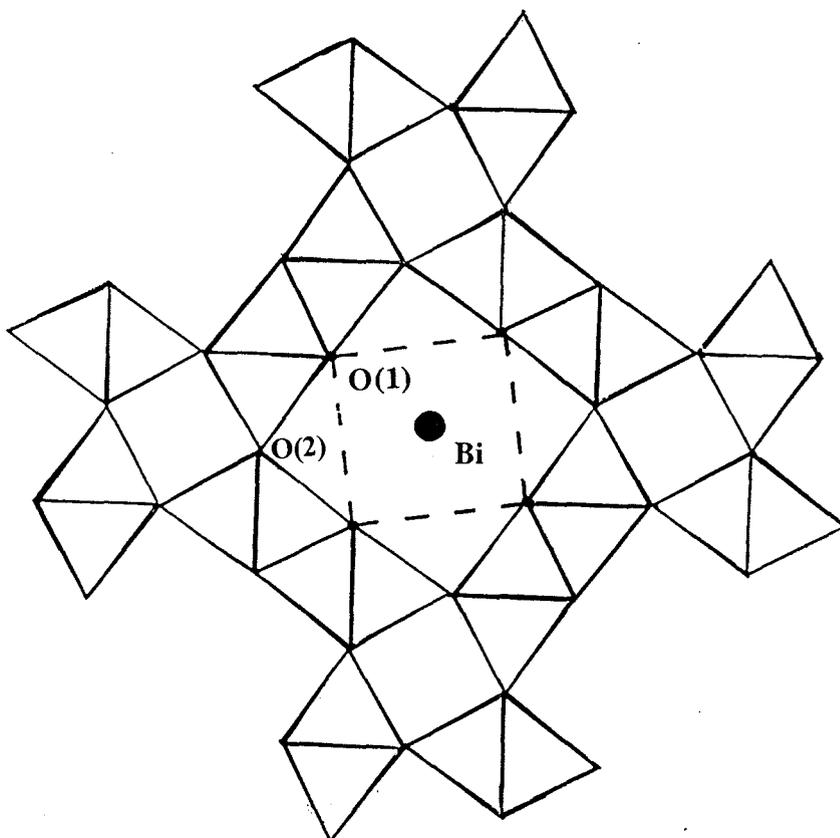


Figure I.1 : Projection suivant c de la structure type hollandite ; les cations Bi^{3+} occupent les larges tunnels à la côte $z = 0,1$

I. 1. 5. 2 Environnement des atomes de vanadium

Dans les trois vanadates de type hollandite cités précédemment les degrés d'oxydation moyens du vanadium calculés à partir de la stoechiométrie sont respectivement 3,75 - 3,77 et 3,78 ; $Bi_{1,62}V_8O_{16}$ présente un degré moyen du vanadium nettement moindre (3,39). Le rayon ionique de V^{4+} en coordinence 6 ($r = 0,58 \text{ \AA}$) étant évidemment plus faible que celui de V^{3+} ($r = 0,64 \text{ \AA}$) [34], on peut s'attendre à une influence du degré d'oxydation moyen du vanadium sur les distances V-O des octaèdres $[VO_6]$ de la charpente hollandite. Pourtant, même si elle est légèrement supérieure pour $Bi_{1,62}V_8O_{16}$, la distance moyenne V-O d'un

octaèdre est très proche pour les 4 composés (1,954, 1,945, 1,948, 1,957 Å respectivement pour K_{2-} , $K_{1,8-}$, $Tl_{1,74-}$ et $Bi_{1,62}V_8O_{16}$). Ces distances moyennes sont néanmoins plus grandes que celles calculées pour VO_2 (1,940 Å) [35]. Si on s'intéresse aux différentes distances V-O dans un même octaèdre (Tableau I.4), c'est au niveau des distances V-O(1)(2x), supérieures dans la hollandite au bismuth à celles des hollandites au potassium et au thallium, que la faible valence du vanadium dans $Bi_{1,62}V_8O_{16}$ se manifeste le plus. Cependant, la distance V-O(2)(1x) est plus faible dans ce composé que dans les autres. Globalement les distances V-O dans la hollandite au bismuth varient de 1,845 à 2,020 Å ; celles des hollandites de potassium et de thallium sont comprises entre 1,876 et 2,00 Å tandis que dans VO_2 elles varient de 1,763 à 2,064 Å.

Tableau I.4 : Distances vanadium-oxygène dans les différents composés de type hollandite à squelette $[V_8O_{16}]$

	$K_2V_8O_{16}$	$K_{1,8}V_8O_{16}$	$Tl_{1,74}V_8O_{16}$	$Bi_{1,62}V_8O_{16}$
V-O(1) (1x)	1,972(4)	1,990(7)	2,00(1)	2,020(4)
(2x)	1,966(3)	1,947(6)	1,95(1)	1,986(2)
V-O(2) (1x)	1,896(4)	1,876(7)	1,89(1)	1,845(4)
(2x)	1,958(3)	1,954(6)	1,95(1)	1,953(2)
<V-O>	1,954	1,945	1,948	1,957

En fait, on se rend compte de l'influence de la valence globale du vanadium sur l'environnement de cet atome en procédant au calcul de la valence électrostatique par la méthode de Brown et Shannon [36]. En effet, ce calcul réalisé avec les données Brown et Altermatt pour V^{4+} ($r_0 = 1,784$, $B = 0,37$) conduit pour les hollandites K_{2-} , $K_{1,8-}$ et $Tl_{1,74-}V_8O_{16}$ à une valence moyenne du vanadium 3,80, 3,90 et 3,86 respectivement . Ces valeurs

sont en bon accord avec la charge globale calculée à partir de la stoechiométrie (3,75, 3,79, 3,78).

Pour le composé de bismuth la charge globale du vanadium déduite de la stoechiométrie est 3,39 ; le calcul, par la méthode de Brown et Shannon, conduit à un résultat voisin (3,35) en utilisant les données de V^{3+} ($r_0 = 1,743$, $B = 0,37$) au lieu de celles de V^{4+} qui conduit à une valence moyenne de 3,80.

I. 1. 5. 3 Localisation des cations Bi^{3+}

Dans les composés de type hollandite il est parfois difficile de localiser avec certitude le cation A dans les tunnels. Quand les tunnels sont totalement occupés, le cation est positionné dans le site 2(b) et l'ellipsoïde de vibration thermique est très légèrement allongée le long de la direction [001] ; au contraire, dans les composés déficitaires de formulation $A_{2-x}MgO_{16}$ le cation A est distribué statistiquement dans les sites 2(b) et l'amplitude de la vibration anisotrope est importante le long de l'axe c (environ 0,5 Å). Dans ce cas, un meilleur affinement est souvent obtenu en délocalisant le cation A de part et d'autre du site 2(b) suivant c avec un taux d'occupation moitié (site 4(e)). Dans $Bi_{1,62}V_8O_{16}$, l'ion Bi^{3+} est localisé dans une position 4(e) de part et d'autre du site 2(a) avec un déplacement moyen dû à la vibration thermique suivant c de 0,18 Å par rapport à 0,12 Å dans le plan perpendiculaire. Un affinement réalisé avec le bismuth en (0, 0, 0) au lieu de (0, 0, z) conduit à une vibration suivant [001] beaucoup plus grande (0,41 Å) et à des facteurs de reliabilité nettement plus élevés ($R = 0,069$, $R_w = 0,102$). Ces résultats confirment sans ambiguïté le site occupé par Bi^{3+} .

Les phases non stoechiométriques de ce type possèdent souvent une surstructure commensurable ou incommensurable, conséquence d'un ordre suivant l'axe c des cations des tunnels [38-43]. Des clichés de cristal tournant réalisé autour de c , n'ont révélé, après un long temps d'exposition, aucune trace de réflexions de surstructure entre les strates de Bragg. Les atomes de bismuth sont donc distribués statistiquement sur les sites 4(e).

I. 1. 5. 4 - Environnement des cations Bi^{3+}

Dans la structure type hollandite idéale, le cation A est localisé dans le site 2(b) $(0,0,\frac{1}{2})$ du groupe spatial $I4/m$ et est coordonné par 8 atomes d'oxygène O(1) équivalents formant un prisme à base carrée ; Les cations de rayons ioniques relativement faibles sont déplacés du site 2(b) vers une des bases du prisme dans une position 4(e) $(0, 0, z)$. La figure I.2 représente la déviation de la coordonnée des cations par rapport à la coordonnée $z = \frac{1}{2}$ (site 2(b)) en fonction de la taille des cations dans le tunnel. La position occupée par le cation est approximativement située à une distance des plus proches atomes d'oxygène O(1) égale à la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène.

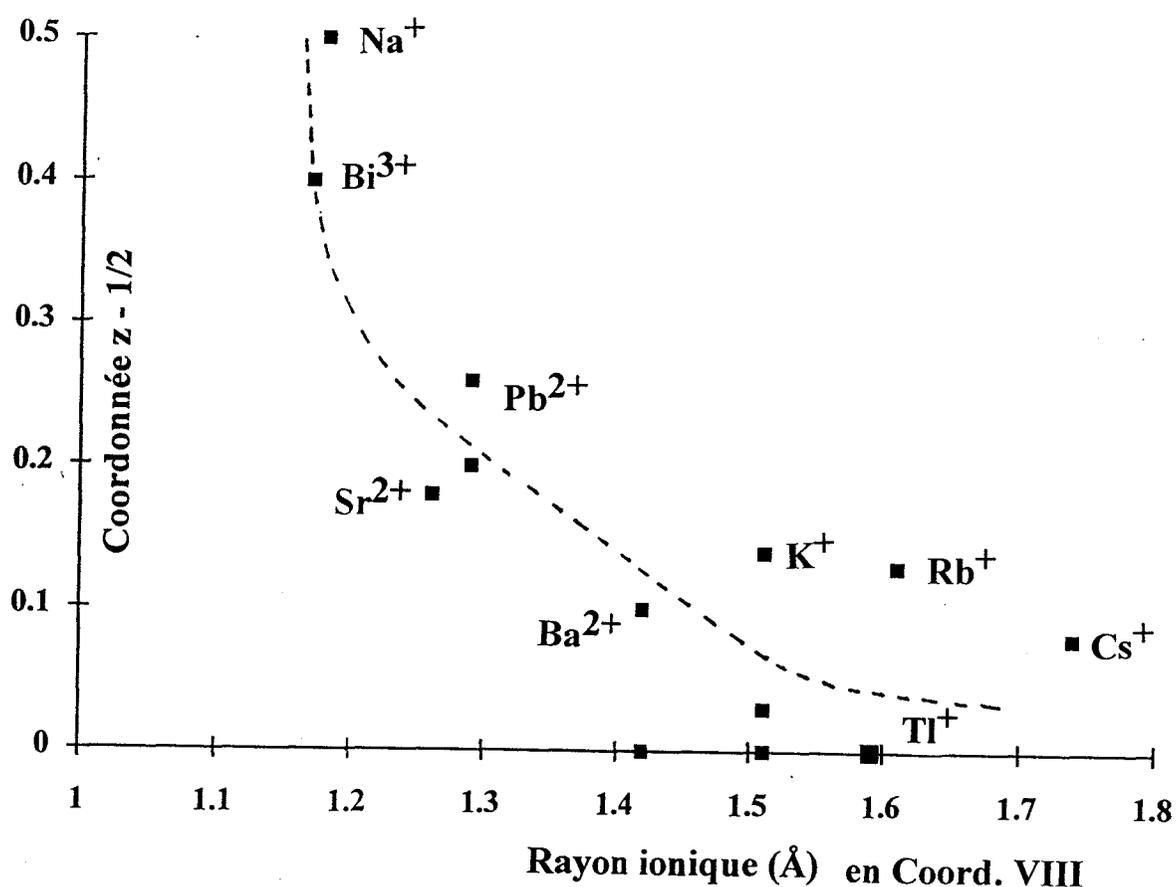


Figure I.2 : Déviation à la cote idéale $z = \frac{1}{2}$ des cations en fonction de leur rayon ionique dans les phases type hollandite

Par exemple, dans les hollandites minérales à cations mixtes, bien que Ba^{2+} ($r = 1,42$ Å) soit dans le site 2(b), les ions Pb^{2+} ($r = 1,29$ Å) sont déplacés du site 2(b) vers un site 4(e) ($0, 0, z$) avec $z = 0,30$. L'ion Pb^{2+} est ainsi situé au sommet d'une pyramide à base carrée avec 4 distances Pb-O de 2,65 Å [44]. L'ion Bi^{3+} ($r = 1,17$ Å) est plus petit que Pb^{2+} et est déplacé plus près du plan des atomes O(1) ($z = 0,10$), conduisant à une coordination quasi-plan carré avec 4 distances Bi-O de 2,473 Å et un angle O(1)-Bi-O(1) de 166° .

Dans cette pyramide très plate, l'ion Bi^{3+} est seulement à 0,30 Å au-dessus de la base O_4 . Ce n'est pas le premier exemple d'environnement de type pyramidal pour le bismuth ; il est notamment rencontré dans les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ caractéristiques des phases du type Aurivillius. Cependant, dans ces composés, les pyramides ne sont pas si aplaties (Fig. I.3). C'est, à notre connaissance, le premier exemple de coordination quasi plan carré pour l'ion Bi^{3+} .

On peut partiellement expliquer ce site choisi par Bi^{3+} en considérant le centre Es de la sphère d'influence du doublet $6s^2$ de Bi^{3+} que Galy et Enjalbert [45] situe à 0,98 Å du centre du cation Bi^{3+} . En utilisant leurs résultats, Es occuperait, dans notre composé, un site ($0, 0, z$) avec $z = 0,44$, donc une position très proche du site 2(b), classiquement occupé par le cation A, avec des distances Es-O(1) de 2,77 Å.

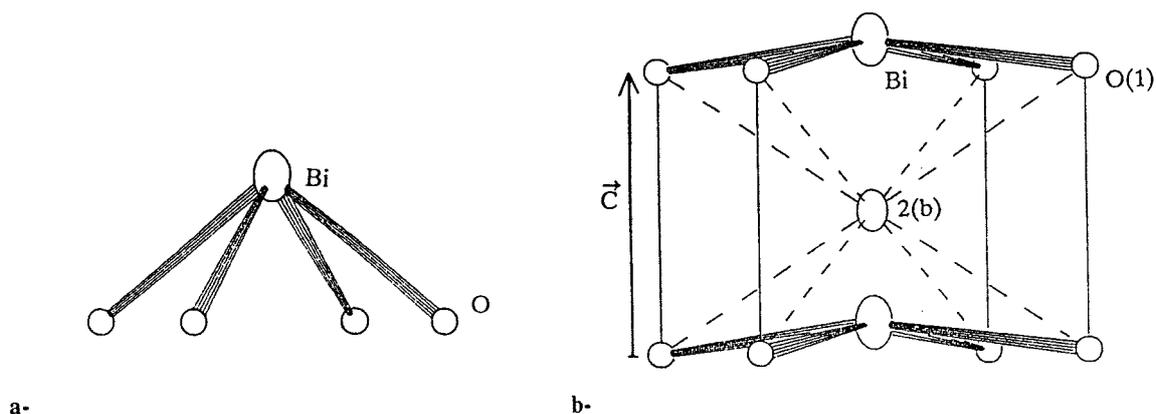


Figure I.3 : Environnement du Bismuth -a) dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; -b) dans $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$

I. 1. 6 - Synthèse de la poudre

I. 1. 6. 1 - Synthèse

La synthèse de la phase étudiée sous forme pulvérulente s'avérait délicate. En effet, les composés de type hollandite à squelette vanadate précédemment cités ($K_2V_8O_{16}$, $K_{1,8}V_8O_{16}$, $Tl_{1,74}V_8O_{16}$) ont été obtenus par des techniques de synthèse de haute pression, haute température [33, 46]. Il faut aussi signaler l'obtention d'une phase hollandite vanadium-potassium par réduction électrochimique de KVO_3 [47]. La non existence de superstructure permet d'envisager la formation de phases avec un taux de bismuth variable. Les monocristaux ayant été obtenus par voie solide classique nous avons envisagé la synthèse de $Bi_xV_8O_{16}$ par réaction solide-solide. Diverses stoechiométries dans la gamme BiV_8O_{16} - $Bi_2V_8O_{16}$ ont ainsi été essayées ; malheureusement, dans nos conditions, la phase n'a été obtenue pure que pour la composition $Bi_{1,7}V_8O_{16}$, soit une composition proche de celle déduite de l'étude structurale sur monocristal.

L'équation bilan utilisée est : $0,85 Bi_2O_3 + 3,28 V_2O_3 + 0,72 V_2O_5 \rightarrow Bi_{1,7}V_8O_{16}$

Le mélange intimement broyé des composés de départ est porté à $850^\circ C$ pendant 72 heures dans une ampoule de silice scellée sous vide primaire. La pureté de la phase obtenue est contrôlée par l'étude des clichés de diffraction X réalisés avec une chambre Guinier-De Wolff.

I. 1. 6. 2 - Orientations préférentielles

Le spectre de poudre enregistré à l'aide d'un diffractomètre Siemens D 5000 (radiation $CuK\alpha$) a été utilisé pour la détermination des paramètres de maille. Ils ont été affinés par la méthode des moindres carrés et confirment les résultats de l'étude sur monocristal ($a = 9,9331(7)$, $c = 2,9116(4)$ Å).

Il est par contre intéressant de comparer les intensités observées à celles prévues par les résultats de l'étude structurale. On remarque que l'intervention d'un indice l non nul dans les plans hkl conduit à des intensités mesurées trop faibles par rapport au calcul, en conséquence les réflexions $hk0$ sont, elles, surestimées. L'effet inverse est observé sur les intensités mesurées par densitométrie à partir des clichés Guinier-De Wolff.

Ces effets sont les résultats de phénomènes d'orientations préférentielles des cristallites selon la direction [001] ; les cristallites prennent la forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est *c* (cf. monocristal sélectionné) et ont tendance à s'aligner suivant cet axe dans l'échantillon. La différence d'incidence des rayons X vis à vis de l'échantillon entre les deux techniques utilisées explique les différences mesurées ; suivant l'angle d'attaque du faisceau incident, les plans perpendiculaires à la direction *c* sont soit "masqués" (D 5000), soit "surestimés" (Guinier-De Wolff).

Le tableau I.5 présente les spectres théoriques et mesurés dans les deux cas.

Tableau I.5 : Spectres de diffraction X sur poudre de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ observé et calculé

pour $\lambda = 1,54056\text{\AA}$

h k l	$2\Theta_{\text{obs}}$	$2\Theta_{\text{cal}}$	I_{cal}	$I_{\text{obs}}^{(1)}$	$I_{\text{obs}}^{(2)}$
1 1 0	12,620	12,627	26,7	26,7	23,2
2 0 0	17,879	17,879	5,7	7,7	5,8
2 2 0	25,370	25,375	30,1	49,2	30,8
3 1 0	28,425	28,425	100	100	100
1 0 1	32,041	32,041	17,4	8,5	26,2
2 1 1	36,919	36,916	56,6	18,3	76,2
3 3 0	38,461	38,452	1,7	3,9	3,5
4 2 0	40,618	40,619	24,0	22,9	29,6
3 2 1	45,322	45,314	11,1	4,3	18,0
5 1 0	46,620	46,619	8,3	7,8	11,0
4 1 1	49,081	49,074	21,1	9,2	25,0
4 4 0	52,073	52,074	5,5	6,4	9,9
5 3 0	53,802	53,802	6,4	5,4	7,0
6 0 0	55,496	55,493	15,8	15,0	15,1
5 0 1, 4 3 1	56,017	56,026	24,0	11,3	27,3
6 2 0	58,784	58,776	2,3	3,1	3,5
5 2 1	59,286	59,290	14,8	6,4	15,1
7 1 0, 5 5 0	66,548	66,542	3,1	4,4	5,7
5 4 1	68,504	68,511	8,2	4,1	11,0
7 3 0	72,426	72,433	6,1	4,8	7,7

(1) A partir du diffractomètre Siemens D5000.

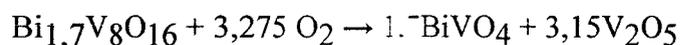
(2) A partir d'une chambre de Guinier-De Wolff.

I. 1. 7 - Stabilité thermique de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$

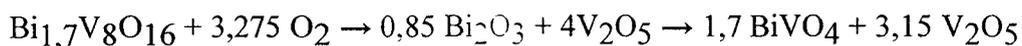
Les analyses thermiques sont effectuées à l'aide d'un analyseur DUPONT INSTRUMENT 910.

L'analyse thermogravimétrique, réalisée de la température ambiante jusque 550°C à la vitesse de chauffage de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. I.4a), montre que $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ est stable à l'air jusque environ 320°C . Le gain de masse observé entre 320 et 500°C (9,8 %) correspond à l'oxydation du vanadium au degré d'oxydation +5 ; le gain de masse théorique est de 10,3 %.

Le spectre de poudre du résidu de l'ATG indique qu'il s'agit d'un mélange de BiVO_4 et de V_2O_5 . L'oxydation s'accompagne donc d'une décomposition selon la réaction :



La figure I.4b représente la courbe d'analyse calorimétrique différentielle réalisée de la température ambiante à 640°C à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le comportement observé est plus complexe : deux phénomènes exothermiques successifs précèdent la fusion de V_2O_5 . La décomposition se produit donc en deux étapes ; la première correspond, au niveau température, au gain de masse observé par ATG et pourrait donc correspondre à l'oxydation du vanadium avec destruction de la phase hollandite et formation de Bi_2O_3 et V_2O_5 ; la seconde correspondrait à la réaction entre Bi_2O_3 et V_2O_5 pour former le vanadate BiVO_4 . Le schéma complet serait alors :



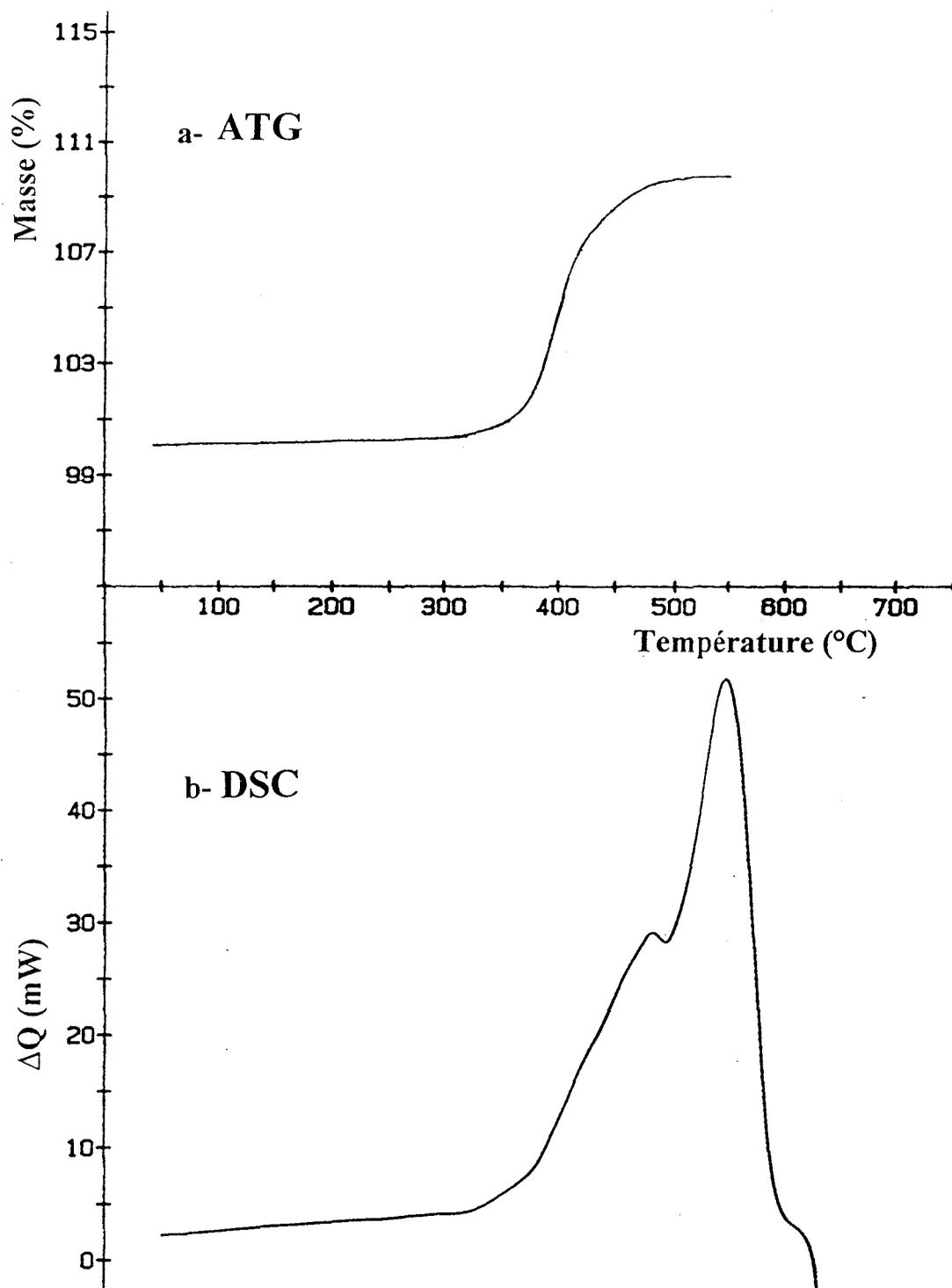


Figure I.4 : -a) Courbe ATG obtenue par chauffage de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ à l'air

-b) Courbe DSC obtenue pour $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ dans les mêmes conditions

I. 1. 8 - Caractère biphasé du soi-disant composé $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$

La figure I.5 représente le spectre de diffraction X sur poudre de la composition $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ synthétisée selon la méthode de Ramanan *et al.* [21] ainsi que le spectre de la phase hollandite au bismuth. A la vue des deux spectres, " $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ ", tel qu'il est décrit dans le fichier JCPDS, semble être un mélange biphasé de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et d'une autre phase que nous appellerons X. La recherche de maille, à l'aide du programme TREOR, en utilisant les raies n'appartenant pas à $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ conduit à une maille quadratique I de paramètre $a = 3,87$ et $c = 15,33$ Å. L'allure du spectre ainsi que ces paramètres nous laisse supposer qu'il pourrait s'agir d'un membre de la famille des phases d'Aurivillius proche de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Cette dernière n'est stable qu'à haute température mais peut être stabilisée à température ambiante par substitution d'une fraction du vanadium par divers éléments[15-20]

Notre phase X serait stabilisée à température ambiante par la réduction d'une partie de V^{5+} en V^{3+} ou V^{4+} . Cette stabilisation a d'ailleurs été mise en évidence dans des travaux ultérieurs aux nôtres concernant les composés $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10}$ [48] et $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10,66}$ [49]. Les auteurs décrivent ces deux composés comme de structure type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ stabilisée par la réduction partielle du vanadium.

La figure I.5 présente également le spectre de $\text{Bi}_4\text{V}_{1,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{10,85}$ de structure type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pour une meilleure visualisation.

Afin de synthétiser cette phase X pure, de nombreuses stoechiométries ont été essayées. Le spectre le plus ressemblant à celui de X a été obtenu pour la composition $\text{Bi}_4\text{V}_3\text{O}_{12}$ qui conduit à un mélange de V_2O_5 , de bismuth métallique, de hollandite au bismuth et de la phase X très majoritaire.

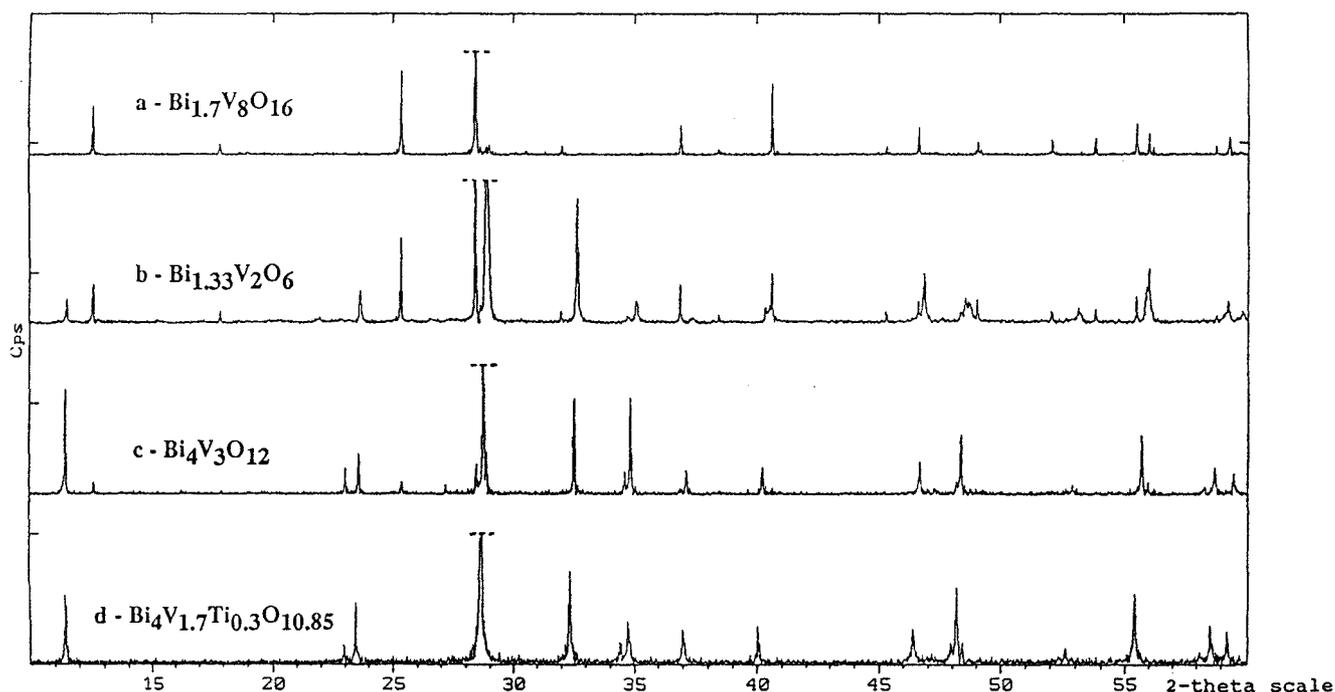


Figure 1.5 : Spectres de diffraction X de (a) "Bi_{1,7}V₈O₁₆", (b) Bi_{1,33}V₂O₆, (c) composition Bi₄V₃O₁₂, (d) Bi₄V_{1,7}Ti_{0,3}O_{11,85}

Pour vérifier les résultats précédents, il a été entrepris d'affiner, à partir du spectre de "Bi_{1,33}V₂O₆", les paramètres des mailles des deux constituants. Toutes les raies ont été, sans ambiguïté, attribuées à l'une ou l'autre des deux phases, Bi_{1,7}V₈O₁₆ et X, et les affinements se sont avérés être excellents :

Hollandite-Bi : $a = 9,9287(5)$ et $c = 2,9125(5)$ Å

Phase X : $a = 3,8767(5)$ et $c = 15,337(5)$ Å

Le même travail a été réalisé à partir du spectre de "Bi_{1,33}V₂O₆" annoncé dans le fichier JCPDS (fiche JCPD 30-0105). La précision sur les paramètres affinés est moindre mais cela n'est qu'une conséquence du manque de précision sur valeurs de d_{hkl} rapportées dans le fichier. Les résultats de ces affinements sont regroupés dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Spectre de diffraction X de $Bi_{1,33}V_2O_6$

$2\theta_{obs}^a$	$2\theta_{cal}^a$	h k l Bi-Holl.	h k l phase X	$2\theta_{obs}^b$	$2\theta_{cal}^c$	$2\theta_{cal}^d$	h k l ^b
11,555	11,529		0 0 2	11,634	11,492	11,71	0 1 0
12,619	12,598	1 1 0		12,635	12,578	12,56	1 0 0
17,864	17,853	2 0 0					
23,663	23,653		1 0 1	23,579	23,657	23,55	0 2 0
25,364	25,352	2 2 0		25,281	25,311	25,28	2 0 0
28,416	28,404	3 1 0		28,309	28,357	28,06	1 2 1
28,879	28,880		1 0 3	28,927	28,853	28,92	0 2 2
31,995	31,998	1 0 1		31,936	31,952	31,64	1 2 2
32,642	32,640		1 1 0	32,655	32,654	32,65	2 1 2
34,715	34,725		1 1 2 }		34,725		
35,083	35,075		0 0 6 }	34,882	34,960		
36,881	36,878	2 1 1		36,867	36,823	36,92	1 2 3
37,373	37,352		1 0 5				
38,443	38,435	3 3 0					
40,595	40,603	4 2 0		40,566	40,535	40,21	3 1 0
45,287	45,283	3 2 1		45,067	45,211	45,05	2 3 1
46,604	46,606	5 1 0		46,483	46,528	46,27	3 0 3
46,841	46,832		2 0 0	46,788	46,851	46,30	3 2 1
48,380	48,397		2 0 2	48,375	48,406	48,17	0 4 0
48,639	48,665		1 1 6				
49,051	49,046	4 1 1					
52,068	52,064	4 4 0					
53,142	53,121		2 1 1	53,143	53,141	53,28	3 1 4
53,793	53,793	5 3 0					
55,480	55,485	6 0 0		55,367	55,389	55,17	2 4 0
56,008	56,003	5 0 1, 4 3 1		55,953	55,910	56,39	0 3 5
58,762	58,771	6 2 0					
59,268	59,271	5 2 1		59,219	59,170	59,32	2 1 6
59,821	59,832		2 0 6	59,767	59,772	59,81	4 1 3
66,544	66,541	5 5 0, 7 1 0					
68,485	68,498	5 4 1		68,423	68,377	68,42	4 2 4

a- notre échantillon ; b- JCPDS n°39-0105 ; c- calculé avec les paramètres de la hollandite-Bi ou de la phase X ; d- calculé avec les paramètres de la maille orthorhombique.

Paramètres affinés :

Bi-hollandite	a = 9,9287(5)	c = 2,9125(5)	notre échantillon.
Phase X	a = 3,8767(5)	c = 15,337(5)	
Bi-hollandite	a = 9,944(5)	c = 2,916(3)	à partir de JCPDS 39-0105.
Phase X	a = 3,875(3)	c = 15,39(3)	

I. 2 - HOLLANDITES à CATIONS MIXTES : POTASSIUM-BISMUTH

I. 2. 1 - Introduction

Nous avons vu précédemment que les rares phases A_xMgO_{16} de type hollandite à squelette vanadium répertoriées dans la littérature ont pour cations A les ions K^+ et Tl^+ . Ils occupent au sein du tunnel un site 2(b) (0, 0, $\frac{1}{2}$) et seraient donc au plus à une distance proche de 1,8 Å du site 4(e) (0, 0, 0,10) qu'occupe Bi^{3+} dans $Bi_{1,62}V_8O_{16}$. Cette valeur, est bien entendu, tout à fait inacceptable pour une distance cation-cation.

La présence simultanée de ces deux cations dans une phase de ce type impliquerait donc l'occupation de canaux exclusivement par des cations K^+ et d'autres exclusivement par des cations Bi^{3+} . Cela doit être vérifié sous réserve que le nombre total x de cations dans une maille de stoechiométrie $A_xV_8O_{16}$ soit proche de 2 ; dans le cas contraire chaque site cationique inoccupé permet à la maille voisine suivant l'axe c d'abriter un des deux cations sans aucune contrainte quant à sa nature.

Il nous a donc semblé intéressant de synthétiser des phases hollandites à cations mixtes (K^+ , Bi^{3+}), la répartition inter-tunnels pouvant être source de la formation d'un ordre qui apparaîtrait dans le plan (001).

La figure I.6 représente un exemple dans lequel l'ordre entre les tunnels Bi^{3+} et K^+ modifierait le réseau de Bravais qui passerait de quadratique centré à quadratique primitif.

De nombreux autres ordres peuvent, bien sur, être envisagés. Dans tous les cas des réflexions de surstructure devraient être observées.

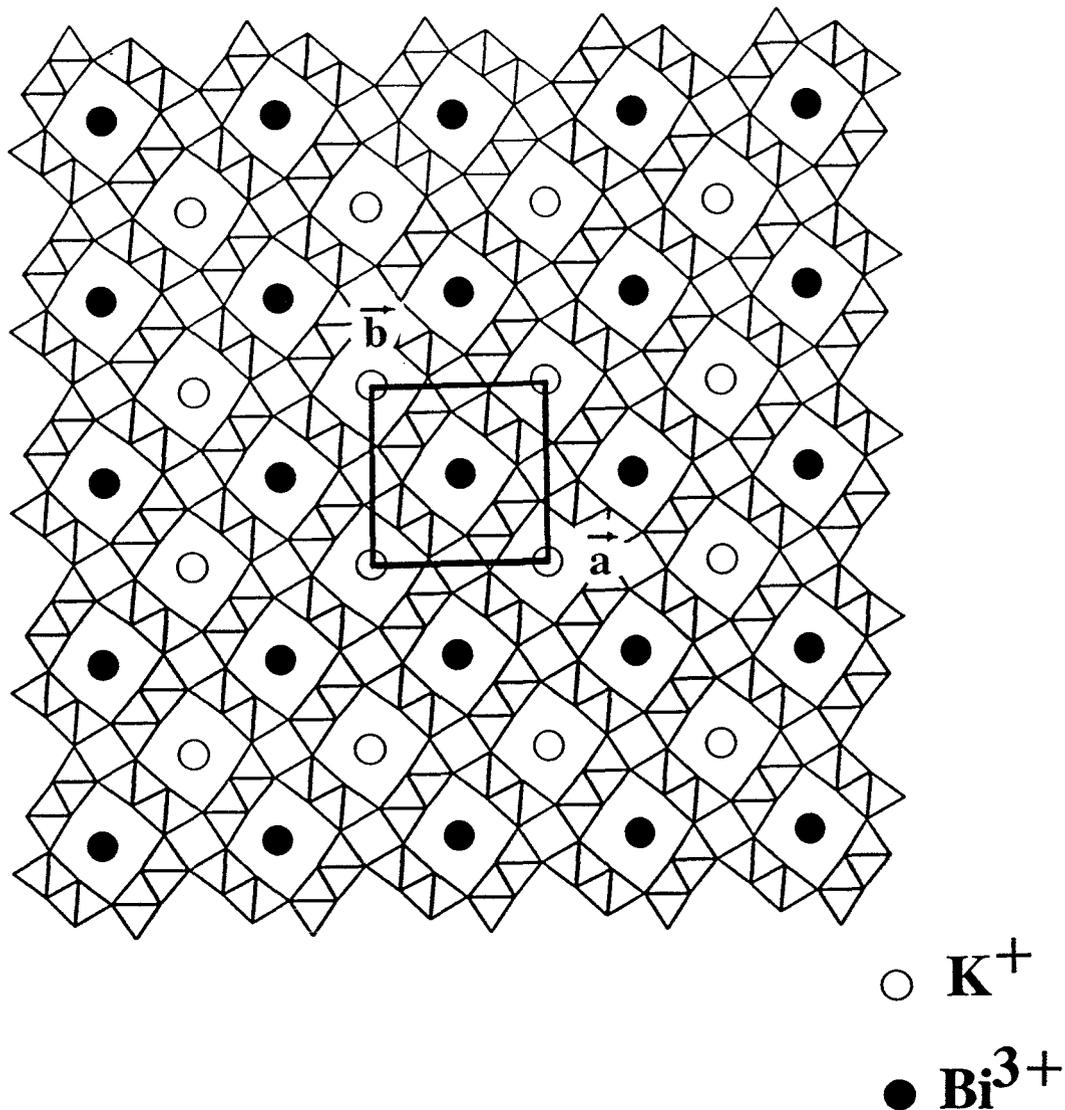


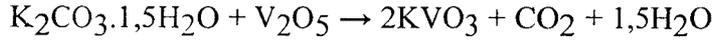
Figure I.6 : Cas imaginaire de ségrégation des tunnels K^+ et des tunnels Bi^{3+} impliquant un réseau de Bravais de type P

I. 2. 2 - Synthèse des échantillons

Comme pour la phase hollandite Bi-V, les composés de formule $Bi_xK_yV_8O_{16}$ sont préparés par réaction à l'état solide dans des ampoules de silice scellées sous vide primaire.

L'utilisation de K_2O n'est pas simple (hygroscopie, carbonatation). En synthèse solide, le carbonate K_2CO_3 est souvent utilisé comme produit de départ. Dans notre cas, cette utilisation est évidemment exclue : sa décomposition in situ provoquerait l'explosion des tubes de silice. Aussi sommes-nous partis de mélanges $KVO_3-V_2O_3-V_2O_5-Bi_2O_3$.

Une première étape consiste donc en la synthèse du vanadate de potassium KVO_3 par action de K_2CO_3 sur V_2O_5 à l'air à $400^\circ C$ suivant la réaction :



Le cliché de diffraction X du produit de la réaction est celui de KVO_3 pur.

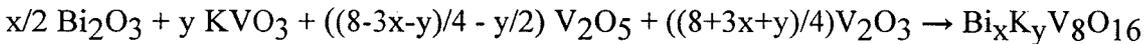
Dans une seconde étape, le mélange en proportions convenables de KVO_3 , V_2O_5 , V_2O_3 et Bi_2O_3 est intimement broyé et porté à 850°C pendant 72 heures dans un tube de silice scellé sous vide.

Le degré d'oxydation global n du vanadium est évidemment fonction des quantités relatives de potassium et de bismuth dans les phases. Pour une formulation générale $\text{Bi}_x^{3+}\text{K}_y^+\text{V}_8^{n+}\text{O}_{16}$, le degré d'oxydation n du vanadium est : $n = (32 - 3x - y)/8$

n est atteint par le mélange : $\alpha\text{V}^{5+} + \beta\text{V}^{3+} \rightarrow 8\text{V}^{n+}$ avec $\alpha + \beta = 8$ et $5\alpha + 3\beta = 8n$.

On a donc : $\alpha = (8 - 3x - y)/2$ et $\beta = (8 + 3x + y)/2$

Ces valeurs nous conduisent à la stoechiométrie utilisée lors des synthèses :



Dans une première étape, le mélange correspondant à la formulation $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$, réalisé dans ces conditions, a conduit à une phase pure. La stoechiométrie exclut toute cohabitation de cations K^+ et Bi^{3+} dans un même tunnel car aucun site n'est alors laissé vacant. Cependant aucune raie de surstructure, ou de changement de symétrie, n'est observée pour cette composition. On peut donc en déduire une distribution aléatoire des tunnels K^+ et Bi^{3+} dans le plan (001). La figure I.7 présente le spectre de $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D 5000. Les paramètres de la maille quadratique I sont affinés aux valeurs $a = 9,9518(13)$ et $c = 2,9010(6)$ Å. Les spectres observé et théorique sont donnés dans le tableau I.7. Les intensités théoriques des réflexions ont été calculées en considérant K en 2(b) $(0,0,1/2)$ et Bi en 4(e) $(0, 0, 0,10)$.

Les phénomènes d'orientations préférentielles déjà observés sur le spectre de $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ (voir paragraphe I.1.6.2.) existent aussi pour la phase hollandite à cations mixtes.

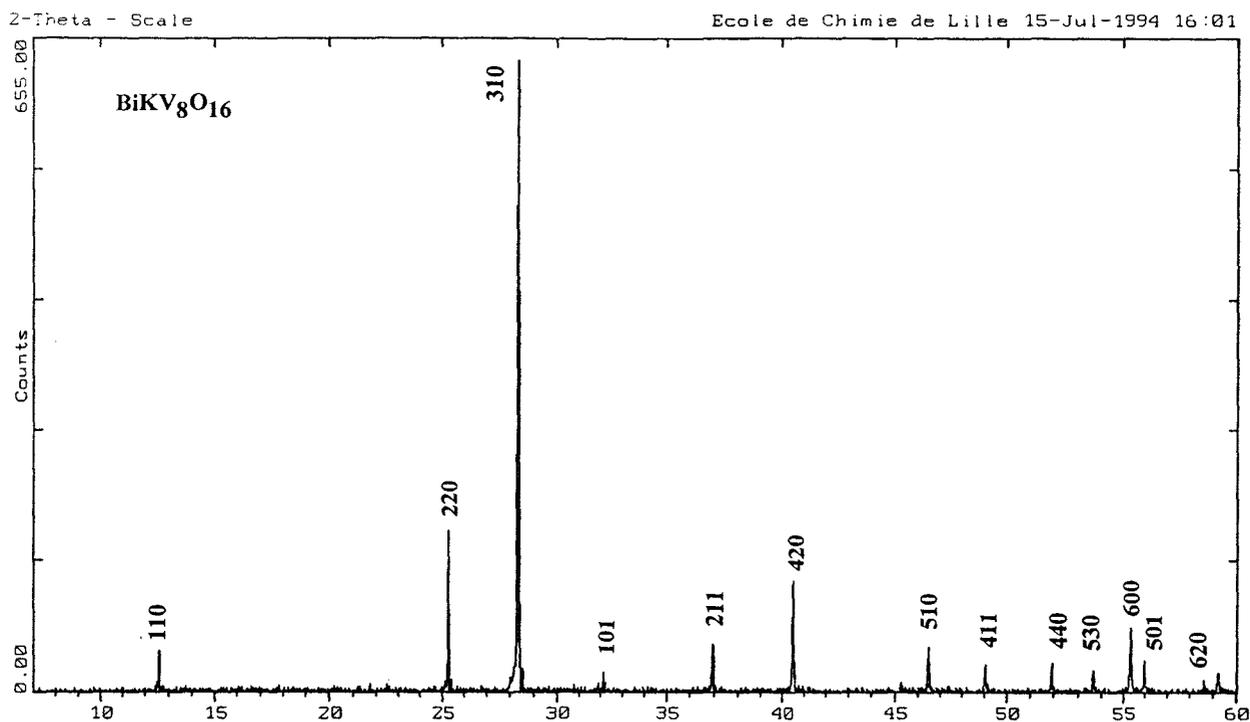


Figure I.7 : Spectre de diffraction X de KBiV₈O₁₆ collecté sur diffractomètre Siemens D5000

Tableau I.7 : Spectres observé et calculé de KBiV₈O₁₆ pour $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs	I cal
1 1 0	12,572	12,568	6,3	6,5
2 0 0	-	17,810	-	0,1
2 2 0	25,289	25,291	25,4	24,3
3 1 0	28,327	28,335	100	100
1 0 1	32,108	32,111	3,2	4,7
4 0 0	-	36,070	-	,9
2 1 1	36,964	36,956	7,6	44,9
3 3 0	-	38,340	-	0,4
4 2 0	40,514	40,502	17,5	21,4
3 0 1	-	41,308	-	3,5
3 2 1	-	45,312	-	3,0
5 1 0	46,484	46,489	7,2	6,9
4 1 1	49,069	49,056	4,5	19,0
4 4 0	51,929	51,931	4,7	4,8
5 3 0	53,657	53,655	3,5	5,0
6 0 0	55,350	55,342	10,2	17,8
4 3 1	55,969	55,980	5,1	15,9
6 2 0	58,627	58,617	2,1	1,7
5 2 1	59,238	59,233	3,0	16,8

I. 2. 3 - Etude sur monocristaux

L'étude de cette phase mixte n'est, bien entendu, pas suffisante pour conclure à une distribution statistique des tunnels K^+ et Bi^{3+} . Pour cette raison des essais de cristallisation de cette phase mixte ont été réalisés afin d'aborder l'étude structurale.

I. 2. 3. 1 - Synthèse de monocristaux de Hollandite mixte K^+-Bi^{3+}

Deux essais différents ont conduit à l'obtention de tels monocristaux.

- Dans le premier ("préparation 1"), un mélange de KVO_3 , $KBiV_8O_{16}$ et " $Bi_{1,33}V_2O_6$ " (biphasé) a été broyé et porté à $1100^\circ C$ pendant 3 jours suivant les proportions $Bi_{1,33}V_2O_6 + 1,33 KVO_3 + 0,13 KBiV_8O_{16}$

On peut s'interroger sur la stratégie choisie avec un tel mélange. $Bi_{1,33}V_2O_6$ bien que mélange biphasé de $Bi_{1,7}V_8O_{16}$ et de la phase X, avait conduit, dans notre première étude, à la formation de monocristaux de $Bi_{1,62}V_8O_{16}$. Ce mélange a donc été envisagé comme initiateur possible de la cristallisation. Il a été ajouté à $KBiV_8O_{16}$. Le rôle de KVO_3 est de fournir le potassium nécessaire.

- Des monocristaux ont aussi été obtenus ("préparation 2") lors du chauffage à $1100^\circ C$ dans un tube de silice scellé sous vide, du mélange stoechiométrique utilisé pour la synthèse de $KBiV_8O_{16}$ pulvérulent ($3V_2O_3 + KVO_3 + 1/2V_2O_5 + 1/2Bi_2O_3$).

I. 2. 3. 2 - Détermination structurale

Les monocristaux obtenus par les 2 méthodes sont, comme ceux de $Bi_{1,62}V_8O_{16}$, des aiguilles noires. Un monocristal de chaque préparation a été étudié à l'aide du diffractomètre Philips PW1100. Les résultats obtenus pour les deux cristaux sont pratiquement identiques, notamment la formule déduite de l'étude structurale qui est : $K_{0,17}Bi_{1,46}V_8O_{16}$ pour la "préparation 1" et $K_{0,2}Bi_{1,45}V_8O_{16}$ pour la "préparation 2". Nous ne décrivons donc que l'étude structurale du monocristal venant de la seconde préparation.

Les paramètres de la maille quadratique I obtenus après affinement par moindres carrés des angles θ des 25 réflexions de la recherche de maille sont, $a = 9,944(3)$ et $c = 2,910(2)\text{\AA}$. Ils ne sont pas significativement différents de ceux de la phase hollandite au bismuth. L'enregistrement des données se déroule dans les mêmes conditions opératoires que pour l'étude cristallographique précédemment décrite (voir tableau I.1).

Dans un premier temps, le traitement des données expérimentales se déroule strictement comme pour $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$: les fonctions de Patterson et de Fourier différence permettent de localiser le bismuth et le squelette vanadium-oxygène dans les mêmes positions que dans la phase au bismuth décrite au paragraphe I.1. L'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope de Bi et V conduit aux valeurs de $R=0,042$ et $R_w=0,058$. Le taux d'occupation du site du bismuth s'affine à la valeur $\tau=0,369$ soit, à ce stade, une formule $\text{Bi}_{1,47}\text{V}_8\text{O}_{16}$.

La synthèse de Fourier différence suivante révèle un pic intense en site 2(b) $(0,0,1/2)$, le site occupé par les cations dans le modèle de Byström et Byström [22]. Ce site est tout naturellement occupé par du potassium, le taux d'occupation de ce site s'affine à la valeur de 0,094 ; les facteurs de reliabilité sont sensiblement améliorés : $R=0,037$ et $R_w=0,053$.

Dans les derniers cycles d'affinement, l'introduction d'un schéma de pondération ainsi que l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduisent aux résultats réunis dans les tableaux I.8 et I.9. Les facteurs de reliabilité finaux valent $R=0,029$ et $R_w=0,038$. La stoechiométrie des monocristaux isolés déduite de l'étude structurale est : $\text{Bi}_{1,45}\text{K}_{0,2}\text{V}_8\text{O}_{16}$.

Tableau I.8 : Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents pour $Bi_{1,45}K_{0,2}V_8O_{16}$

Atome	Site	Occupation	x	y	z	B ou $B_{eq}(\text{Å}^2)^*$
Bi	4e	0,363(2)	0	0	0,0943(3)	1,59(2)
V	8h	1	0,35465(6)	0,16996(6)	0	0,53(1)
K	2b	0,099(12)	0	0	1/2	1,2(4)
O(1)	8h	1	0,1534(3)	0,1945(3)	0	0,63(4)
O(2)	8h	1	0,5405(3)	0,1644(3)	0	0,65(4)

* B_{eq} défini par $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$

Tableau I.9 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de bismuth et de vanadium de $Bi_{1,45}K_{0,2}V_8O_{16}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0,0143(2) = U_{11}		0,0318(9)	0	0	0
V	0,0058(3)	0,0055(3)	0,0089(3)	0,0009(2)	0	0

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont définis par $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

I 2. 3. 3 - Discussion

Dans cette phase hollandite mixte, le squelette V_8O_{16} n'est pas modifié par rapport à celui de la phase au bismuth seul. Les atomes de potassium occupent les sites habituels pour ce cation, alors que le bismuth occupe la même position que dans la phase Bi-hollandite.

Cependant la stoechiométrie obtenue est loin de celle attendue. La phase hollandite $KBiV_8O_{16}$ (2 cations A par maille), qui a pu être synthétisée sous forme de poudre, ne semble pouvoir être obtenue sous forme de monocristal, tout au moins par les techniques de synthèses utilisées. La formule globale des cristaux étudiés est $A_{1,65}V_8O_{16}$, formule proche de la composition $Bi_{1,62}V_8O_{16}$ déterminée pour le monocristal de hollandite au bismuth. Ce

taux d'occupation 1,6 - 1,7 des tunnels est apparemment une valeur qui favorise la croissance de monocristaux, vraisemblablement en assurant au squelette vanadate une certaine rigidité.

Le fait que l'agitation thermique anisotrope du bismuth soit tout à fait comparable entre $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{Bi}_{1,45}\text{V}_{0,2}\text{V}_8\text{O}_{16}$ va dans le sens d'une ségrégation des ions K^+ et Bi^{3+} dans des canaux différents. Effectivement, un type de cation n'a, dans ce cas, aucune influence sur l'autre cation.

Néanmoins, le trop faible taux de potassium dans la phase ne nous permettrait pas de déceler un ordre éventuel entre les tunnels K^+ et Bi^{3+} .

I. 3 - SOLUTION SOLIDE $\text{Bi}_x\text{K}_y\text{V}_8\text{O}_{16}$ AVEC $x + y = 1,62$

Etant donné l'existence des phases $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{Bi}_{1,45}\text{K}_{0,2}\text{V}_8\text{O}_{16}$, nous avons envisagé de faire varier le rapport K/Bi en synthétisant différents échantillons de formule générale $\text{Bi}_x\text{K}_y\text{V}_8\text{O}_{16}$ en nous limitant au cas $x+y = 1,62$. Les phases $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{K}_{1,8}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [33] sont préparées dans des conditions de haute pression - haute température (25-35 kbar ; 750-1000°C). Il nous a semblé intéressant de connaître le rapport maximal y/x permettant la formation d'une phase de type Hollandite dans nos conditions expérimentales.

Les compositions $\text{Bi}_{1,4}\text{K}_{0,22}\text{V}_8\text{O}_{16}$, $\text{Bi}_{0,8}\text{K}_{0,82}\text{V}_8\text{O}_{16}$, $\text{Bi}_{0,22}\text{K}_{1,4}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{K}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ ont été étudiées.

Les mélanges correspondant de KVO_3 , V_2O_3 , V_2O_5 et Bi_2O_3 tels que définis en II.2. sont broyés puis portés à 850°C pendant 72 heures dans des ampoules de silice scellées sous vide.

Les produits obtenus sont analysés par diffraction des rayons X sur poudre avec un diffractomètre Siemens D5000 et une chambre de Guinier-De Wolff.

I. 3. 1 - Résultats

Les deux premières compositions mènent à la formation de phases Hollandite pures. Un taux de potassium supérieur à celui du bismuth au sein de la maille conduit à l'apparition d'une phase Hollandite accompagnée d'une ou plusieurs phases supplémentaires non

identifiées mais vraisemblablement riches en potassium. La composition $K_{1,62}V_8O_{16}$ ne donne pas lieu à l'apparition de phase hollandite (la haute pression est sans doute nécessaire dans ce cas).

La présence de bismuth dans le mélange réactionnel permet donc l'introduction du potassium dans les tunnels du squelette V_8O_{16} , par des méthodes de préparations classiques, jusqu'à un taux $K/Bi \approx 1$.

I. 3. 2 - Evolution des paramètres de maille

Les paramètres des phases synthétisées ont été affinés par moindres carrés. Les résultats sont reportés dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : Paramètres de maille des phases $(K, Bi)_xV_8O_{16}$

composition	a(Å)	c(Å)
$Bi_{1,62}V_8O_{16}$	9,9331(7)	2,9116(4)
$Bi_{1,4}K_{0,22}V_8O_{16}$	9,936(1)	2,9104(5)
$Bi_{0,8}K_{0,82}V_8O_{16}$	9,957(2)	2,9016(9)
$K_{1,8}V_8O_{16}^*$	9,996(8)	2,899(7)
$K_2V_8O_{16}^*$	9,963(5)	2,916(2)

* d'après référence [33]

Les cations K^+ et Bi^{3+} étant localisés au centre des tunnels suivant c , il est raisonnable de supposer que la proportion de ces cations n'influence pas la valeur du paramètre c .

Nous avons déjà signalé au chapitre I.1.5.4 que la coordination adoptée par le cation dans les tunnels de la structure hollandite est fonction de son rayon ionique. Elle passe ainsi de 4 (site 2(a) : petits cations tel Na^+) à 8 (site 2(b) : gros cations tel K^+). Ceci permet une déformation minimale du réseau vanadate par tension électrostatique lors de l'introduction de cations à grand rayon ionique dans les tunnels. On remarque néanmoins une légère

augmentation du paramètre **a** qui passe de 9,93Å pour la phase au bismuth ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,17\text{\AA}$) à 9,99Å pour la phase au potassium ($r_{\text{K}^+} = 1,51\text{\AA}$).

I. 3. 3 - Mesure des intensités : preuve de l'existence de la solution solide

Cette faible évolution des paramètres **a** et **c** pourrait mettre en doute la formation de phases intermédiaires pures. Il est en effet possible de supposer la formation, parallèlement à la hollandite, de phases riches en potassium et en vanadium ; les faibles facteurs de diffusion de ces atomes rendraient ces phases minoritaires non décelables par diffraction des rayons X. Afin de s'assurer que les phases mixtes K-Bi obtenues ont bien la composition désirée, le calcul des intensités théoriques des réflexions a été réalisé pour les diverses compositions $\text{Bi}_x\text{K}_y\text{V}_8\text{O}_{16}$ en plaçant, dans les données du programme de calcul, y ions K^+ en site 2(b) $(0,0,\frac{1}{2})$ et x ions Bi^{3+} en site 4(c) $(0, 0, 0,10)$. Les spectres obtenus à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 limités aux réflexions (110), (200) et (220) sont représentés sur la figure I.8. Les valeurs des intensités de ces 3 réflexions ont été estimées par intégration du pic en utilisant la fonction pseudo-Voigt comme profil de raie. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.11.

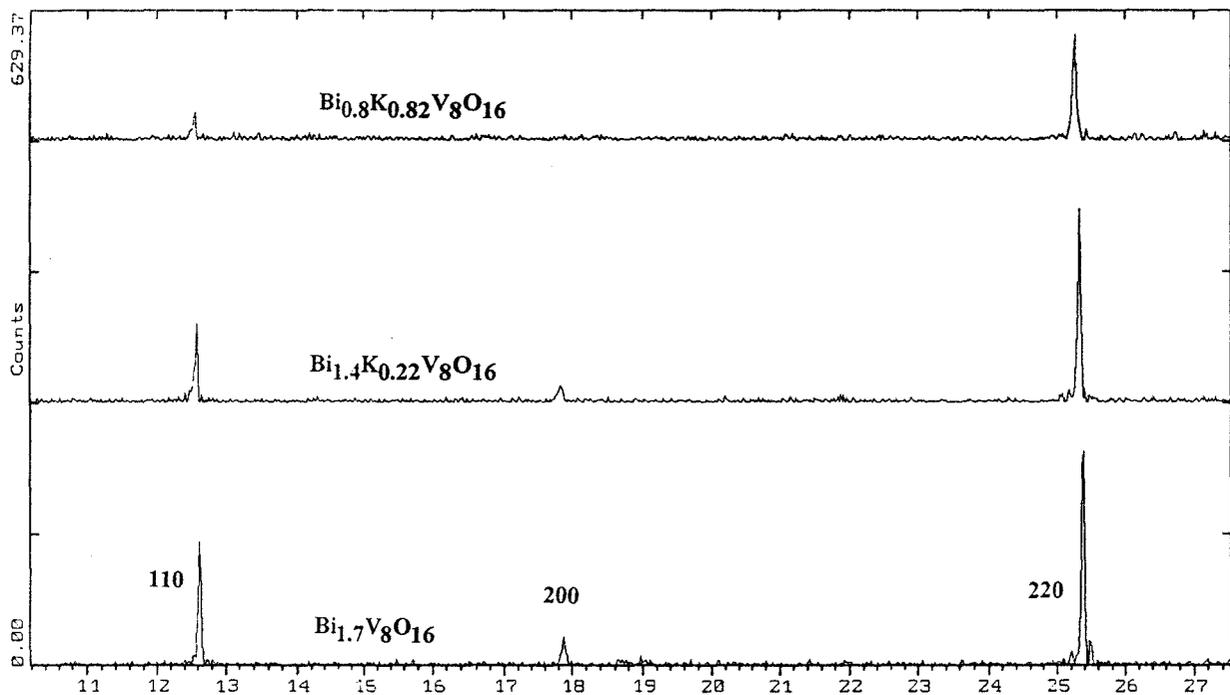


Figure I.8 : Spectres des phases $(\text{K}, \text{Bi})_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$

Tableau I.11 : Rapport $I_{Théo}/I_{mes}$ pour les réflexions(110), (200), (220) et (310) des phases $(Bi,K)_xV_8O_{16}$

	1 1 0 $I_{Théo}/I_{mes}$	2 0 0 $I_{Théo}/I_{mes}$	2 2 0 $I_{Théo}/I_{mes}$	3 1 0 $I_{Théo}/I_{mes}$
$Bi_{1,62}V_8O_{16}$	26,7 / 26,7	5,7 / 7,7	30,1 / 49,2	100 / 100
$Bi_{1,4}K_{0,22}V_8O_{16}$	15,1 / 12,1	2,0 / 4,2	27,2 / 29,3	100 / 100
$Bi_{0,8}K_{0,82}V_8O_{16}$	0,5 / 3,8	1,1 / -	20,6 / 20,4	100 / 100
$Bi_1K_1V_8O_{16}$	6,5 / 4,7	0,1 / -	24,3 / 21,7	100 / 100

Pour les quatre réflexions, on constate une évolution des intensités mesurées en accord avec celle des intensités calculées, confirmant l'existence des phases mixtes K, Bi.

En conclusion, les phases hollandites contenant du bismuth seul ou du bismuth et du potassium peuvent être préparées par réaction solide-solide sous "vide" ; cependant celles-ci semblent limitées aux rapports $Bi/K \geq 1$. Pour les rapports inférieurs, l'application au système réactionnel de hautes pressions est vraisemblablement nécessaire. Par contre, l'obtention de monocristaux, dans nos conditions opératoires, semble exiger la présence de bismuth en quantité importante dans les tunnels de la structure hollandite. Enfin rappelons que dans les phases mixtes aucun ordre Bi-K n'a pu être observé.

I. 3. 4 - Conductivité électrique

I. 3. 4. 1 - Mesures

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode des 4 pointes [50,51] en courant continu. Les 4 pointes sont, dans notre montage, équidistantes et la conductivité σ est déduite du rapport entre le courant circulant entre les 2 bornes extérieures et la différence de

potentiel apparaissant entre les 2 pointes intérieures. Cette valeur est corrigée par une constante dépendante de la distance interpointes et de la géométrie du barreau [52].

La tension imposée entre les deux bornes extérieures est 2V. La conductivité est mesurée entre -180° et la température ambiante. Les échantillons sont pressés sous forme de barreaux parallélépipédiques ($\approx 13 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$). Un frittage des échantillons sous vide n'a pas toujours été possible (craquellement du barreau), nous ne présenterons donc ici que les résultats concernant les phases $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_{0,8}\text{Bi}_{0,82}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ n'ayant pas subi de recuit.

I. 3. 4. 2 - Résultats expérimentaux

Les courbes $\log \sigma = f(1000/T)$ mesurées pour les 3 compositions sont présentées sur la figure I.9. Les 3 courbes présentent 2 domaines différents dont le passage de l'un à l'autre se produit approximativement à -70°C .

Dans le premier domaine, (température ambiante à -70°C) le comportement est de type Arrhénius : la conductivité suit une loi $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$.

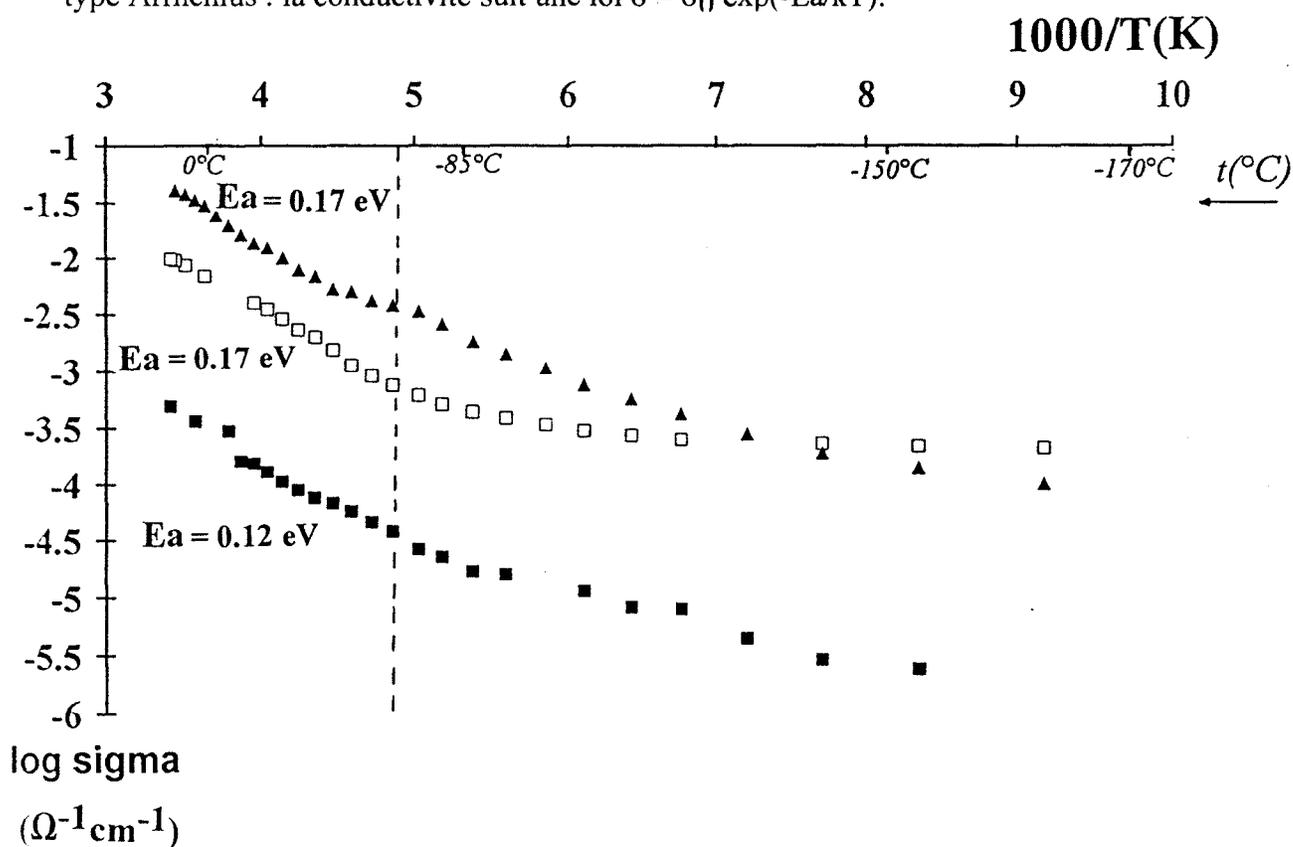
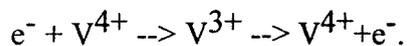


Figure I.9 : $\log \sigma = f(1000/T)$ pour les phases : \blacktriangle $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$, \square $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$, \blacksquare $\text{K}_{0,8}\text{Bi}_{0,82}\text{V}_8\text{O}_{16}$

Les énergies d'activation mesurées pour $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_{0,8}\text{Bi}_{0,82}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ sont comparables. Elles valent respectivement 0,17eV, 0,12eV et 0,17eV et sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour la solution solide $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ (maille quadratique de structure rutile) [53] et VO_2 basse température (maille monoclinique de structure rutile déformée) [54] par exemple.

Dans les bronzes de formule générale M_xTO_n , l'insertion du cation M a pour effet de réduire le squelette covalent TO_n en introduisant des électrons d qui peuvent être soit délocalisés sur l'ensemble de l'enchaînement TO_n et conduire à une conductivité de type métallique, soit localisés sur l'élément de transition T, l'oxyde devenant alors semi conducteur par saut.

C'est ce dernier cas qui se produit vraisemblablement dans les bronzes bismuth - vanadium étudiés et la conductivité observée doit être une semiconductivité par saut entre des centres V^{3+} et V^{4+} . Le phénomène peut donc s'écrire :



Les échantillons étant polycristallins, les valeurs des conductivités obtenues doivent être considérées avec une grande prudence. En effet, le phénomène de conduction par joints de grains, qui peut varier fortement d'un échantillon à l'autre, perturbe la conductivité intrinsèque mesurée.

Néanmoins, la conductivité mesurée pour $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ est nettement supérieure à celle des deux autres composés étudiés. Dans ce cas précis la valence globale du vanadium est 3,5. Il y a donc autant de sites donneurs (V^{3+}) que de sites accepteurs (V^{4+}). Cette distribution idéale pourrait justifier une nette amélioration de la conductivité.

Dans ce type de composés la conductivité peut être anisotrope ; en effet, il est possible d'envisager une délocalisation électronique le long de l'axe c de la maille, les octaèdres VO_6 échangeant selon cette direction des arêtes. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir des monocristaux de taille suffisante permettant la mesure de la conductivité parallèlement et perpendiculairement à c.

Pour les températures inférieures à -70°C la conductivité ne semble plus suivre une loi de type Arrhénius. De nombreux oxydes présentent, dans le domaine des basses températures

des cassures de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$ qui restent inexplicées [55,56]. Dans notre cas l'allure incurvée que prend la droite peut rappeler un phénomène de type Mott qui apparaît classiquement aux basses températures. Dans ce cas le saut électronique peut avoir lieu vers un site d'arrivée plus éloigné que le premier voisin si l'écart ΔE s'en trouve suffisamment diminué. En moyenne cet écart varie comme l'inverse du volume exploré $\Delta E = \alpha/r^3$. Les calculs montrent que, dans ce cas, la conductivité croît avec T selon une loi : $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$ [57]. Les courbes $\log \sigma$ en fonction de $T^{-1/4}$ n'ont néanmoins pas permis de linéariser totalement l'évolution de $\log \sigma$ (Fig. I.10)

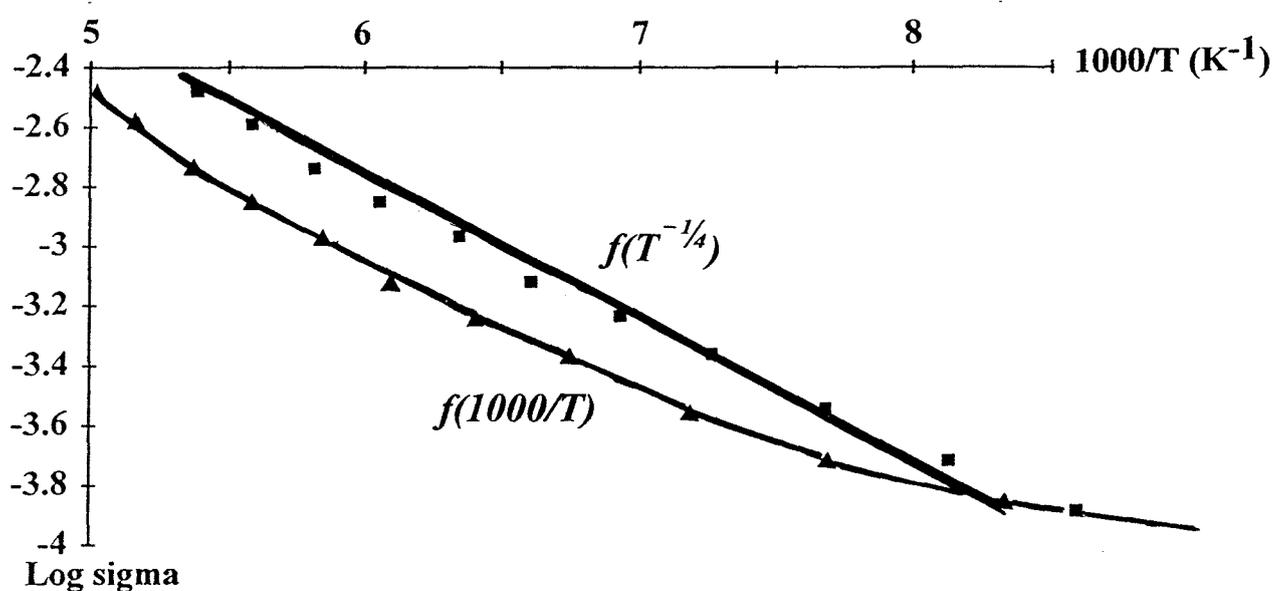


Figure I.10 : Domaine non linéaire de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$ pour $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ partiellement linéarisé par le passage en $T^{-1/4}$

1. 3. 5 - Essais de synthèse d'autres phases de type hollandite au bismuth

Des bronzes de titane et de ruthénium de structure hollandite sont connus avec les cations Ba^{2+} , K^+ , Cs^+ [38,58-61]. Nous avons envisagé la synthèse de phases hollandite de ces métaux avec le cation Bi^{3+} . Malheureusement les essais réalisés se sont tous révélés négatifs.

Deux méthodes ont été employées :

1 - Chauffage du mélange stoechiométrique de Bi_2O_3 , MO_2 et M métallique (M = Ti, Ru) à 900°C en tube de silice scellé sous vide.

2 - Chauffage de MO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Ru}$) et de bismuth métallique en tube de silice scellé sous vide à 900°C .

Avec $M = \text{Ti}$, dans les deux cas, on retrouve après traitement thermique, la phase rutile et le bismuth sous forme métallique.

Avec $M = \text{Ru}$, la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [62] se forme ; elle coexiste avec Ru métal et RuO_2 .

Nous avons également envisagé la synthèse de phases hollandite du type $\text{Bi}_{2/3}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x})\text{O}_{16}$; tous nos essais conduisent à un mélange où prédomine la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [63].

Bibliographie du Chapitre I

- [1] N.P. SMOLYANINOV and I.N. BELYAEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **8**, 632 (1963)
- [2] Y. N. BLINOVSKOV and A.A. FOTIEV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32(1)**, 145 (1987)
- [3] M. TOUBOUL and C. VACHON, *Thermochimica Acta* **133**, 61 (1988)
- [4] T. V. PANCHENKO, V. F. KATKOV, V. Kh. KOSTYUK, N.A. TRUSEEVA and A.V. SHMAC'KO, *Ukr. Fiz. Zh.*, **28(7)**, 1091 (1983)
- [5] W. ZHOU, *J. of Solid State Chem.* **76**, 290 (1988)
- [6] W. ZHOU, *J. of Solid State Chem.* **87**, 44 (1990)
- [7] A. W. SLEIGHT, H.Y. CHEM, A. FERRETTI and D.E. COX, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1571 (1979)
- [8] A. A. BUSCH and Yu. N. VENEVSTEV, *Zh. Neorg. Khim.* **31**, 1346 (1986)
- [9] F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics* **28-30**, 529 (1988)
- [10] V. N. BORISOV, Ya. M. POPLAVKO, P.B. AVAKYAN and V.G. OSIPYAN, *Sov. Phys. Solid State* **30(5)**, 904 (1988)
- [11] K. B. R. VARMA, G.N. SUBBANA, T.N. GURU ROW and C.N.R. RAO, *J. Mater Res.* **5(11)**, 2718 (1990)
- [12] F. D. HARDCASTLE, I.E. WACHS, H. ECKERT and D.A. JEFFERSON, *J. of Solid State Chem.* **90**, 194 (1991)
- [13] M. TOUBOUL, J. LOKAJ, L. TESSIER, V. KETTMAN and V. VRABEL, *Acta Crystallogr.* **C48**, 1176 (1992)
- [14] K.V.R. PRASAD and K.B.R. VARMA, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **24**, 1858 (1991)
- [15] F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE, and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40/41**, 934 (1990)
- [16] M. ANNE, M. BACMANN, E. PERNOT, F. ABRAHAM, G. MAIRESSE and P. STROBEL, *Physica B*, **180-181**, 621 (1992)
- [17] R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM and J.C. BOIVIN, *Solid State Ionics*, **53-56**, 713 (1992)

- [18] R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM and G. NOWOGROCKI,
J. of Solid State Chem., **103**, 441 (1993)
- [19] R. ESSALIM, B. TANOUTI, J.P. BONNET and J.M. REAU,
Materials letters **13**, 382 (1992)
- [20] J. B. GOODENOUGH, A. MANTHIRAN, P. PARATHAMAN and Y.S. ZHEN,
Solid State Ionics **52**, 105 (1992)
- [21] A. RAMANAN, J. GOPALAKRISHNAN and C.N.R. RAO,
J. of Solid State Chem. **60**, 376 (1985)
- [22] A. BYSTRÖM and A.M. BYSTRÖM, *Acta Crystallogr.* **3**, 146 (1950)
- [23] J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965)
- [24] "International Tables for X-ray Crystallography", Vol.IV, *Kynoch Press*,
Birmingham (1974)
- [25] D. T. CROMER and D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970)
- [26] C. T. PREWITT, SFLS-5, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National
Laboratory, Oak Ridge, Tennessee
- [27] H. LELIGNY, Ph LABBE, M. LEDESERT and c. VARLDEZ, W H. Mc CARROL,
Acta Crystallogr., B48, 134 (1992)
- [28] A.F. REID and A.E. RINGWOOD, *J. Solid State Chem.* **1**, 6 (1969)
- [29] J.M. REAU, J. MOALI and P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*,
38, 1395 (1977)
- [30] T. TAKAHASHI and K. KUWABARA, *Electrochimica Acta* **23**, 375 (1978)
- [31] R.W. CHEARY, *Acta Crystallogr.*, **B42**, 229 (1986)
- [32] L.G.J. De HAART, G.R. MEINM and G. BLASSE, *Mater. Res. Bull.* **18**, 203 (1983).
- [33] W. ABRIEL, F. RAU and K. J. RANGE, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1463 (1979)
- [34] R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976)
- [35] J.M. LONGO and P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970)
- [36] I. D. BROWN and R.D SHANNON, *Acta Crystallogr.* **A29**, 266 (1973)
- [37] I. D. BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr.* **B41**, 244 (1985)
- [38] M. LATROCHE, L. BROHAN, R. MARCHAND and M. TOURNOUX,

- Mater. Res. Bull.* **25**, 139 (1990)
- [39] T. VOGT, E. SCHWEDA, C. WÜSTEFELD, J. STRÄHLE and A.K. CHEETHAM,
J. of Solid State Chem. **83**, 61 (1989)
- [40] H.U. BEYELER, *Physical Review Letters* **37(23)** 1557 (1976)
- [41] H.U. BEYELER, and C. SCHÜLER, *Solid State Ionics*, **1**, 77 (1980)
- [42] L.A. BURSILL and B. GRZINIC, *Acta Crystallogr.* **B36**, 2902 (1980)
- [43] H. WATELET, J.P. BESSE, G. BAUD and R. CHEVALIER,
Mater. Res. Bull. **17**, 863 (1982)
- [44] J.E. POST, R.B. VON DREELE and P.R. BUSECK,
Acta Crystallogr., **B38**, 1056 (1982)
- [45] J. GALY and R. ENJALBERT, *J. of Solid State Chem.*, **44**, 1 (1982)
- [46] H. OKADA, N. KINOMURA, S. KUME and M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1047 (1978)
- [47] M.E. De ROY, J.P. BESSE and R. CHEVALIER, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 567 (1986)
- [48] J. GALY, R. ENJALBERT, P. MILLAN and A. CASTRO,
C. R. Acad. Sc., **317(1)**, 43 (1993)
- [49] O. JOUBERT, A. JOUANNEAUX and M. GANNE, Proceeding "Synchrotron Radiation in Materials Science", Chester, U. K., 03-08 July 1994
- [50] T. M. DAUPHINEE and E. MOOSER, *Rev. Scientific Inst.*, **26**, 7 (1955)
- [51] H. R. MEDDINS and J. E. PARROTT, *Brit. J. Appl. Phys.*, **2**, 691 (1969)
- [52] J. LAPLUME, *L'Onde Electrique*, **335**, 113 (1955)
- [53] O. MONNEREAU and A. CASALOT, *J. of Solid State Chem.*, **23**, 399 (1978)
- [54] J. MOLENDI and A. STOKLOSA, *Solid State Ionics*, **36**, 43 (1989)
- [55] A. CASALOT et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Solids*, **30**, 1341 (1969)
- [56] A. CARPY, A. CASALOT, M. POUCHARD, J. GALY et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem., **5**, 229 (1972)
- [57] N. F. MOTT, *Phil. Mag.*, **19**, 835 (1969)
- [58] R. W. CHEARY, *Acta Crystallogr.*, **B46**, 599 (1990)
- [59] T. VOGT, *J. of Solid State Chem.*, **83**, 61 (1989)

- [60] V. M. WILHEIM and R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **438**, 90 (1978)
- [61] F. DJAFRI, J. CANONE, F. ABRAHAM and D. THOMAS,
J. of Less-Common Met., **109**, 323 (1985)
- [62] F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI et D. THOMAS,
C. R. Acad. Sc., **280**, 279 (1975)
- [63] S. SHIMADA, *J. Cryst. Growth*, **41**, 317 (1977)

CHAPITRE II

OXYDES A VALENCE MIXTE DU VANADIUM

DANS LE SYSTEME Pb-V-O

II. 1 - $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$: PHASE DE TYPE HOLLANDITE AU PLOMB

II. 1. 1 - Introduction

Les ions Tl^+ , Pb^{2+} et Bi^{3+} sont, d'un point de vue cristallographique, très voisins ; en effet, ils possèdent tous trois un doublet $6s^2$ non liant. Une phase hollandite $\text{Tl}_{1,74}\text{V}_8\text{O}_{16}$ a été obtenue par synthèse sous pression [1] ; nous avons décrit dans le chapitre précédent la synthèse de la phase $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$. Il était donc tout à fait logique d'envisager l'existence d'un composé de structure hollandite de formule $\text{Pb}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$. Nous avons arbitrairement étudié deux compositions correspondant à $x = 1$ et $x = 2$.

II. 1. 2 - partie expérimentale.

Des mélanges de PbO , V_2O_5 et V_2O_3 correspondant à ces deux compositions sont intimement broyés et portés à 850°C pendant 96 heures dans des ampoules de silice scellées sous vide.

Dans les deux cas, les spectres de diffraction X des produits de réaction indiquent la coexistence de plusieurs phases dont l'une présente un spectre proche de celui de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ mais avec de nombreuses raies dédoublées ; il pourrait donc s'agir d'une phase de structure type hollandite déformée ; rappelons que le minéral hollandite est, lui même, de symétrie monoclinique.

Dans le but d'obtenir des monocristaux de cette phase, les deux échantillons sont portés à 1200°C pendant 48 heures dans des tubes de silice scellés sous vide.

L'examen des produits révèle la présence de monocristaux et d'une gangue verdâtre . Pour le mélange correspondant à la composition $\text{PbV}_8\text{O}_{16}$, les monocristaux ont la forme d'aiguilles noires. Dans le cas du mélange correspondant à la composition $\text{Pb}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$, deux types de monocristaux sont obtenus : des aiguilles noires semblables aux précédentes et des plaquettes hexagonales également noires.

Nous avons, dans une première étape, entrepris la détermination de la structure des aiguilles noires qui se révéleront être effectivement du type hollandite déformé. L'étude de la structure des plaquettes hexagonales fera l'objet du paragraphe suivant.

II. 1. 3 - Détermination de la structure de la phase hollandite au plomb

II. 1. 3. 1 - Choix du groupe spatial non conventionnel $I2/m$ et enregistrement des intensités

Une aiguille issue de la préparation correspondant à $x=1$ de dimensions $120 \times 30 \times 30 \mu\text{m}^3$ est étudiée par les méthodes de cristal tournant et de Weissenberg. La symétrie est monoclinique, les conditions d'existence des réflexions hkl , $h+k = 2n$ indiquent un réseau C et les groupes spatiaux possibles C2, Cm et C2/m. Les paramètres de maille sont proches de

$$a_c \approx 14,10 \text{ \AA}$$

$$b_c \approx 2,90 \text{ \AA}$$

$$c_c \approx 9,90 \text{ \AA}$$

$$\beta_c \approx 134,2^\circ$$

Le réseau cristallin peut également être décrit à l'aide d'une maille monoclinique I non conventionnelle, la matrice de passage de la maille C à la maille I est:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix}$$

Les paramètres de la maille I sont :

$$a_1 \approx 9,90 \text{ \AA}$$

$$b_1 \approx 2,90 \text{ \AA}$$

$$c_1 \approx 10,10 \text{ \AA}$$

$$\beta_1 \approx 90^\circ$$

Cette maille est proche de celle des phases de structure type hollandite. Pour permettre un parallèle avec la structure de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$ nous utiliserons une maille monoclinique I avec l'axe 2 suivant c (c'est à dire avec $\gamma \neq 90^\circ$).

Les intensités diffractées sont enregistrées à l'aide du diffractomètre automatique PHILIPS PW1100. La recherche et l'indexation des 25 réflexions permettent, après application des matrices de transformation, de retrouver la maille I précédente; les paramètres de maille affinés à partir des valeurs des angles Θ de ces 25 réflexions valent :

$$a = 10,090(3)\text{\AA}$$

$$b = 9,914(3)\text{\AA}$$

$$c = 2,903(1)\text{\AA}$$

$$\gamma = 90,62(3)^\circ$$

L'exploration d'un demi espace réciproque limité par $\Theta=35^\circ$, soit $-16 \leq h \leq 16$, $-13 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 4$ a permis de collecter 1380 intensités. Les conditions de la collecte des intensités sont rapportées dans le tableau II.2.

La structure est affinée dans le groupe spatial non conventionnel $I2/m$ dont les positions sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : groupe spatial $I2/m$.

$I2/m$	$2/m$	monoclinique
	origine au centre ($2/m$) ; axe unique c	
	$(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
8 h 1	$x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, z ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} ; x, y, \bar{z}$	
4 g m	$x, y, 0 ; \bar{x}, \bar{y}, 0$	
4 f 2	$0, 0, z ; 0, 0, \bar{z}$	
4 e 2	$0, \frac{1}{2}, z ; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	
2 d $2/m$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	
2 c $2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	
2 b $2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	
2 a $2/m$	$0, 0, 0$	

Les 857 réflexions significatives répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$ sont d'abord corrigées du facteur de Lorentz - polarisation puis de l'absorption en considérant, en première approximation, le coefficient d'absorption de $\text{Bi}_{1,62}\text{V}_8\text{O}_{16}$. Les réflexions sont ensuite regroupées dans le groupe de Laüe $2/m$ ($hkl, \bar{h}\bar{k}l, hk\bar{l}, \bar{h}\bar{k}\bar{l}$). La moyenne des réflexions équivalentes conduit à 452 intensités de réflexions indépendantes ; le facteur de regroupement interne vaut 0,035.

Tableau II.2 : Caractéristiques cristallines, conditions de la collecte des intensités et résultats de l'affinement pour la phase hollandite Pb-V-O.

Données cristallographiques

Système	monoclinique
Groupe spatial	I2/m
Paramètres de maille (Å)	a= 10.090(3), b= 9.914(3) c= 2.903(1), $\gamma= 90.62(3)^\circ$
Volume (Å ³)	290,37
Z	1

Collecte des intensités

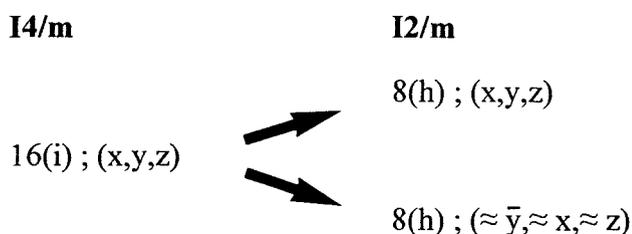
Diffractomètre	Philips PW 1100
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0.7107Å
Mode de balayage	ω -2 Θ
Largeur de balayage (°)	1.2
Domaine angulaire (°)	2-35
Réflexions de référence	310, 060, 030
Espace réciproque exploré	mesurées toutes les 2 heures $-16 \leq h \leq 16, -13 \leq k \leq 13, 0 \leq l \leq 4$
Nombre de réflexions mesurées	1380
Nombre de Réflexions $I > 3\sigma(I)$	857
Nombre de réflexions indépendantes	452
μ (cm ⁻¹) (pour λ K $\alpha=0.7107$)	256.53
Faces délimitant le cristal et distances / origine arbitraire (mm)	100 $\bar{1}00$ 0.017 010 $0\bar{1}0$ 0.015 001 $00\bar{1}$ 0.062

Facteur de transmission minimal et maximal	0.37-0.49
Facteur de regroupement (R int)	0.035

Affinement

Nombre de paramètres affinés	46
$R = \sum [F_o - F_c] / \sum F_o $	0.049
$R_w = [\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.052
avec $w = 1/\sigma(F_o)$	

Le passage du groupe I4/m au groupe I2/m implique une baisse de la multiplicité par disparition de l'axe 4. On peut établir une corrélation entre les positions dans les 2 groupes ; par exemple, à une position générale x,y,z du groupe I4/m, correspondent deux positions générales du groupe I2/m :



II. 1. 3. 2 - Affinement de la structure

Le squelette de la structure hollandite est introduit dans l'affinement sous forme de deux atomes de vanadium et quatre atomes d'oxygène en sites 4(g) (x,y,0). L'affinement des coordonnées correspondantes et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité R = 0,34 et Rw = 0,41.

Les atomes de plomb présents dans les tunnels sont localisés sur la synthèse de Fourier différence suivante ; elle révèle un maximum en site 4(f) (0, 0, 0,24). Le taux d'occupation de ce site par le plomb s'affine à la valeur 0,26 ; les facteurs de reliabilité baissent jusqu'aux valeurs R = 0,11 et Rw = 0,13. On retrouve, comme lors de l'affinement de la structure de la phase hollandite au bismuth, une forte influence de l'occupation des tunnels sur la qualité de l'affinement.

La synthèse de Fourier différence $F_{obs} - F_{(V+O+Pb)}$ met en évidence un maximum en (0,04 ,0 ,½). Cette position est, dans un premier temps, assimilée à un site 2(b) (0,0,½) ; ce site a pour environnement 8 atomes d'oxygène à des distances de 2,6Å. Ce maximum est donc attribué à la présence d'un deuxième atome de plomb ; le taux d'occupation de celui-ci s'affine à la valeur 0,33 ; les résultats de l'affinement sont sensiblement améliorés par la présence de cet atome et par l'affinement des facteurs de température anisotropes de Pb(1), V(1) et V(2) (R = 0,07 ; Rw = 0,08). L'apparition de maxima dans le plan (x, y, ½) de part et d'autre du site 2(b) (0,0,½), lors de l'examen de la série différence suivante, implique un dédoublement

de l'atome de plomb dans un site 4(g) (x,y,½) proche du site 2(b) (x ≈ 0,04 ; y ≈ 0,01). Le taux d'occupation de ce site converge vers la valeur 0,12 pour un facteur d'agitation thermique de 9,8Å². Une nouvelle synthèse de fourier différence met alors en évidence un nouveau maximum en (0,98, 0,12, 0). Ce site a pour proche environnement deux atomes d'oxygène à des distances de 1,85Å ; il ne peut donc être occupé que par un atome de vanadium avec un taux d'occupation qui s'affine à la valeur 0,09; son facteur d'agitation thermique isotrope vaut 1,17Å². Les facteurs de reliabilité valent à cette étape R = 0,061 et Rw = 0,064.

Aucune position supplémentaire n'est localisée sur la série de Fourier différence suivante. La formule déduite de cette étude structurale est Pb_{1,32}V_{8,35}O₁₆. L'utilisation du coefficient d'absorption calculé pour cette formule ($\mu = 256,35\text{cm}^{-1}$), conjuguée à l'affinement des facteurs de température anisotropes des deux derniers atomes localisés, conduisent aux facteurs de reliabilité finaux R = 0,049 et Rw = 0,052. Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique isotrope et anisotrope obtenus en fin d'affinement sont regroupés dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.3 : Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents pour Pb_{1,32}V_{8,35}O₁₆

Atome	Site	Occ,	x	y	z	B ou Beq(Å ²)*
Pb(1)	4f	0,208(5)	0	0	0,230(1)	1,92(6)
Pb(2)	4g	0,122(5)	0,530(1)	0,484(1)	0	8,0(5)
V(1)	4g	1	0,3538(1)	0,1700(1)	0	0,62(3)
V(2)	4g	1	0,8325(1)	0,3519(1)	0	0,67(3)
V(3)	4g	0,087(7)	0,9836(17)	0,123(2)	0	0,8(4)
O(1)	4g	1	0,1569(5)	0,1945(6)	0	0,63(9)
O(2)	4g	1	0,8002(5)	0,1518(6)	0	0,87(9)
O(3)	4g	1	0,5393(6)	0,1739(6)	0	0,87(9)
O(4)	4g	1	0,8413(5)	0,5390(6)	0	0,67(9)

* Beq est défini par $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

Tableau II.4 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0,0367(17)	0,025(1)	0,010(1)	0,0009(8)	0	0
Pb(2)	0,11(1)	0,109(8)	0,08(1)	0,073(6)	0	0
V(1)	0,0099(6)	0,0078(6)	0,0061(6)	0,0006(4)	0	0
V(2)	0,0104(7)	0,0099(7)	0,0051(6)	-0,0017(5)	0	0
V(3)	0,008(8)	0,02(1)	0,001(7)	-0,006(6)	0	0

Les facteurs anisotropes de température sont définis par $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$

II. 1. 3. 3 - Description de la structure

La distorsion monoclinique de la maille de $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16}$ est de faible amplitude ($\gamma = 90,62^\circ$ et $a/b = 1,02$) comparée à celle d'autres phases de type hollandite non quadratiques (par exemple pour $K_{0,72}V_{10}O_{16+\delta}$: $\gamma = 92,3^\circ$ et $a/b = 1,17$ [2]). De ce fait, le squelette V_8O_{16} n'est que très légèrement déformé par rapport à celui de la phase $Bi_{1,62}V_8O_{16}$. On retrouve donc le même enchaînement d'octaédres VO_6 libérant les larges tunnels (2x2 octaédres) dont la section n'est plus rigoureusement carrée. La figure II.1 représente la projection du squelette V_8O_{16} suivant l'axe c et met en évidence les positions respectives des octaédres V(1) et V(2) délimitant les larges tunnels.

Les valeurs des distances V-O des octaédres VO_6 présents dans ce type de phases ont été discutées dans le chapitre I.1. 5.2. Elles subissent faiblement l'influence du degré d'oxydation moyen n du vanadium et sont comprises entre 1,84 et 2,02Å pour n variant entre 3,75 et 3,36. Dans le cas de $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16}$, $n = 3,51$, et les distances V-O sont comprises entre 1,85 et 2,01Å, valeurs en accord avec le tableau I.4. Les principales distances et angles interatomiques significatifs sont regroupés dans le tableau II.5.

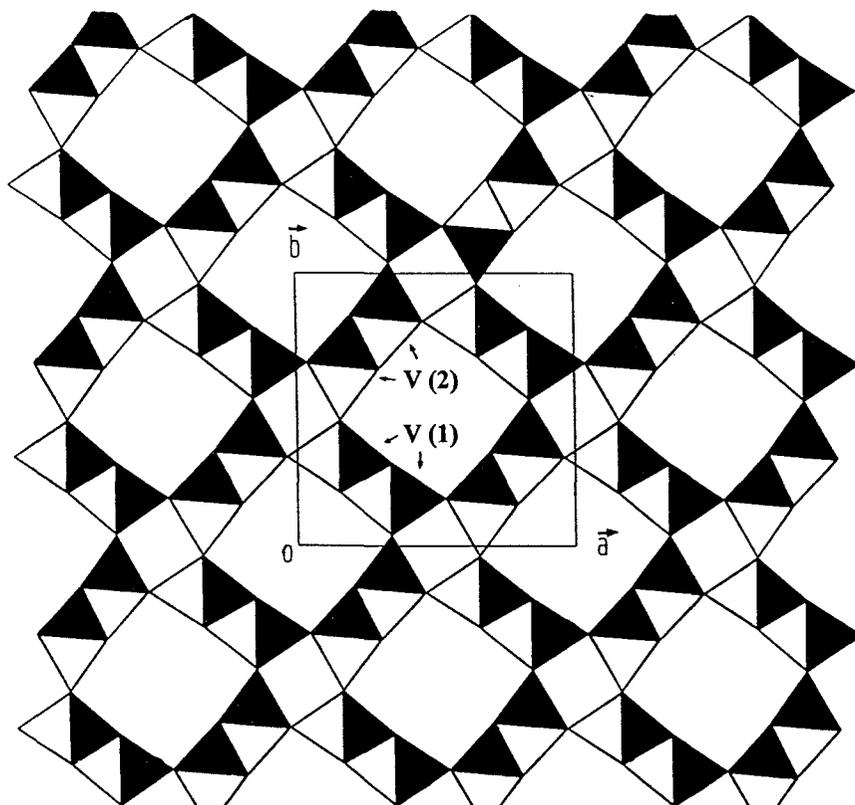


Figure II.1 : projection suivant c du squelette de la hollandite $Pb-V-O$

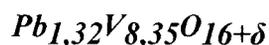
Deux types de cations Pb^{2+} occupent les tunnels :

- l'atome $Pb(1)$ (Fig. II.2) occupe un site 4(f) $(0,0,z)$ avec $z = 0,23$. Il est plus proche de l'origine que dans le minéral $(Ba,Pb,Na,K)_{\approx 1} (Mn, Fe, Al)_8 (O, OH)_{16}$ [3] où le plomb occupe le site de coordonnées $(0, 0, 0,30)$.

$Pb(1)$ est localisé au sommet d'une pyramide à base carrée $PbO(1)_2O(2)_2$ avec 2 distances $Pb(1)-O(1)$ de $2,56\text{\AA}$ et 2 distances $Pb(1)-O(2)$ de $2,62\text{\AA}$.

Cet environnement du plomb est assez classique. Il se retrouve, par exemple, dans l'oxyde de plomb PbO rouge où l'atome de plomb est au sommet d'une pyramide avec 4 distances $Pb-O$ de $2,32\text{\AA}$ et des angles $O-Pb-O$ de 118° [4]. La pyramide PbO_4 est beaucoup plus aplatie dans notre cas puisque les angles $O(1)Pb(1)O(1)$ et $O(2)Pb(1)O(2)$ sont proches de 150° . Dans ce type de coordination, les atomes d'oxygène et le doublet non liant du plomb forment en fait une pyramide à base carrée ; l'atome de plomb étant proche du centre de cette pyramide.

Tableau II.5 : Principales distances interatomiques et angles significatifs dans



Environnement du Vanadium V(1)

	2 x O(3)-V(1)-O(1) : 92,9(4)
	2 x O(3)-V(1)-O(4) : 93,9(4)
1 x V(1)-O(1) : 2,008(5)	1 x O(3)-V(1)-O(4) : 172(4)
2 x V(1)-O(1) : 1,979(4)	1 x O(4)-V(1)-O(4) : 96,3(2)
1 x V(1)-O(3) : 1,875(6)	2 x O(4)-V(1)-O(1) : 91,4(3)
2 x V(1)-O(4) : 1,947(4)	2 x O(4)-V(1)-O(1) : 84,3(3)
<V(1)-O> = 1,956	2 x O(4)-V(1)-O(1) : 173(3)
	2 x O(1)-V(1)-O(1) : 81,6(3)
	1 x O(1)-V(1)-O(1) : 94,3(2)

Environnement du Vanadium V(2)

	2 x O(4)-V(2)-O(2) : 92,3(3)
	2 x O(4)-V(2)-O(3) : 96,2(4)
1 x V(2)-O(2) : 2,000(6)	1 x O(4)-V(2)-O(2) : 173(4)
2 x V(2)-O(2) : 1,976(3)	1 x O(3)-V(2)-O(3) : 95,2(2)
2 x V(2)-O(3) : 1,964(4)	2 x O(3)-V(2)-O(2) : 88,3(3)
1 x V(2)-O(4) : 1,851(6)	2 x O(3)-V(2)-O(2) : 84,5(3)
<V-O> = 1,955	2 x O(3)-V(2)-O(2) : 171(2)
	2 x O(2)-V(2)-O(2) : 83,1(4)
	1 x O(2)-V(2)-O(2) : 94,5(1)

Environnement du Vanadium V(3)

1 x V(3)-O(1) : 1,88(1)	1 x O(1)-V(3)-O(2) : 149(2)
1 x V(3)-O(2) : 1,87(1)	1 x O(5)-V(3)-O(5) : 99,3(6)
2 x V(3)-O(5) : 1,90(1)	2 x O(5)-V(3)-O(1) : 98,4(6)
<V(3)-O> = 1,88	2 x O(5)-V(3)-O(2) : 101,3(7)

Environnement de Pb(1)

	1 x O(1)-Pb(1)-O(1) : 150(1)
2 x Pb(1)-O(1) : 2,563(5)	1 x O(2)-Pb(1)-O(2) : 150(16)
2 x Pb(1)-O(2) : 2,620(5)	2 x O(1)-Pb(1)-O(2) : 88,7(3)
<Pb(1)-O> = 2,581	2 x O(1)-Pb(1)-O(2) : 83,6(3)

Environnement de Pb(2)

	1 x O(1)-Pb(2)-O(1) : 61,7(1)
2 x Pb(2)-O(1) : 2,83(1)	1 x O(2)-Pb(2)-O(2) : 66,9(2)
2 x Pb(2)-O(2) : 2,63(1)	2 x O(1)-Pb(2)-O(2) : 111(4)
<Pb(2)-O> = 2,73	2 x O(1)-Pb(2)-O(2) : 78,5(3)

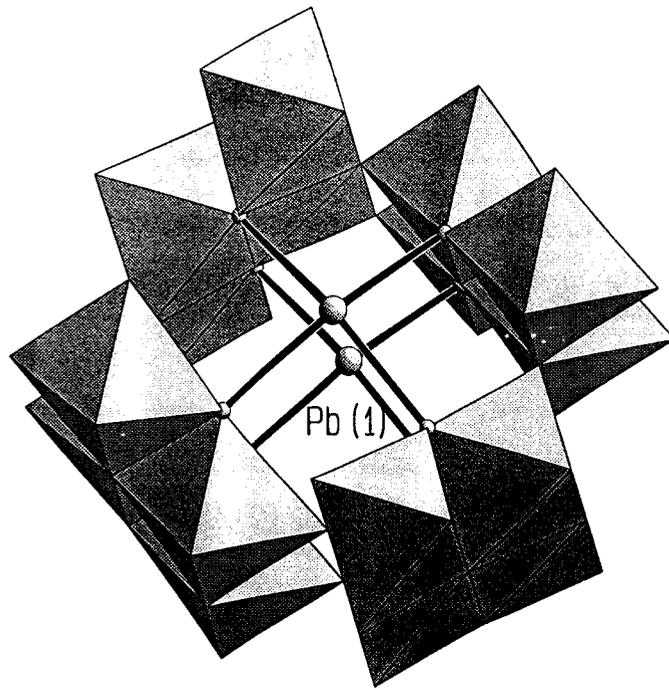


Figure II.2 : Localisation des atomes Pb(1) dans les tunnels de la hollandite Pb-V-O

- l'atome Pb(2) est excentré dans les larges tunnels. Il vient " se greffer " sur les parois de ces tunnels. Pb(2) est au sommet d'une pyramide à base carrée $Pb(2)O(1)_2O(2)_2$ beaucoup moins aplatie que $Pb(1)O_4$; les angles $O(1)-Pb(2)-O(2)$ valent 111° ; les distances Pb-O(2) et Pb-O(1) valent respectivement $2,63\text{\AA}$ et $2,83\text{\AA}$. Les bases O_4 de ces pyramides sont parallèles à l'axe c (Fig. II.3).

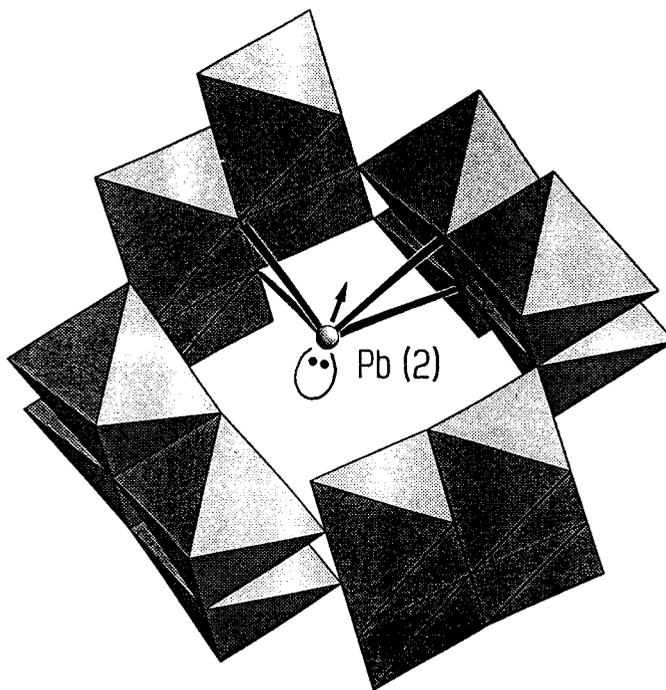


Figure II.3 : Localisation des atomes Pb(2) dans les tunnels de la hollandite Pb-V-O

Enfin on trouve dans ces tunnels les atomes de vanadium V(3) ; ceux-ci sont situés à 1,88Å et 1,87Å de deux atomes d'oxygène O(1) et O(2) du squelette V_8O_{16} (Fig. II.4) ; l'angle O(1)-V(3)-O(2) vaut 149°. Le polyèdre de coordination de ces atomes V(3) pourrait être complété par des atomes d'oxygène que nous noterons O(5) et qui seraient localisés au centre des tunnels en $(0,0,\frac{1}{2})$; les distances V(3)-O(5) seraient de 1,90Å , valeur tout à fait acceptable; l'angle O(5)-V(3)-O(5) aurait pour valeur 99°, alors que les angles O(1)-V(3)-O(5) et O(2)-V(3)-O(5) seraient respectivement de 98 et 101° ; le tétraèdre V(3)O₄ serait donc relativement déformé. L'introduction des atomes O(5) dans le processus d'affinement modifie légèrement les coordonnées de Pb(2) qui passent de $(0,53, 0,48, 0)$ à $(0,55, 0,50, 0)$ tout en abaissant son coefficient d'agitation thermique isotrope. Cela conduit à une pyramide Pb(3)O₄ plus symétrique que celle décrite précédemment. Malheureusement, les coefficients d'agitation thermique des atomes d'oxygène O(5) prennent des valeurs trop élevées. L'affinement n'est donc pas assez "sensible" pour envisager simultanément la présence de plomb et d'oxygène dans des sites trop proches. La stoechiométrie trouvée pour cette phase est donc $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+\delta}$ avec $\delta=0,7$ très proche de $Pb_{4/3}V_{8+1/3}O_{16+2/3}$.

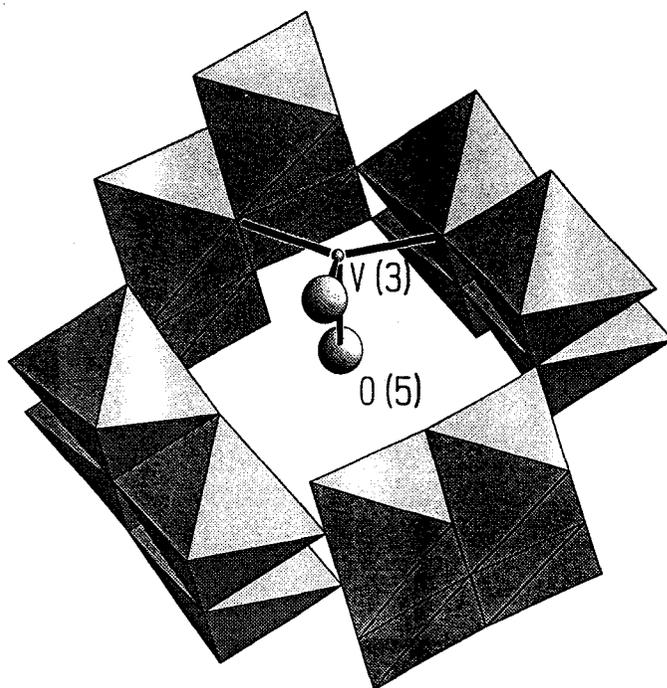


Figure II.4 : Localisation des tétraèdres $[VO_4]$ dans les tunnels. Les atomes O(5) occuperaient la position de coordonnées $(0,0,\frac{1}{2})$

Les différents groupements présents dans les tunnels ne peuvent évidemment pas coexister dans une même maille. Le nombre de sites disponibles par maille est 2. Les atomes d'oxygène O(5) occupent pour un même tétraèdre deux mailles. Un tunnel est donc occupé statistiquement par 0,832 Pb(1) ; 0,488 Pb(2) et 0,35 V(3)O₄ soit 0,7 atomes O(5) sur une altitude correspondant à deux mailles ; l'occupation moyenne des tunnels par maille est donc de 0,832 + 0,488 + 0,70 = 2,02 ; on retrouve une occupation totale des tunnels. La formule générale de cette hollandite peut donc s'écrire Pb_{2-x}V_{8+x/2}O_{16+x}. La figure II.5 représente les trois entités présentes dans un même tunnel.

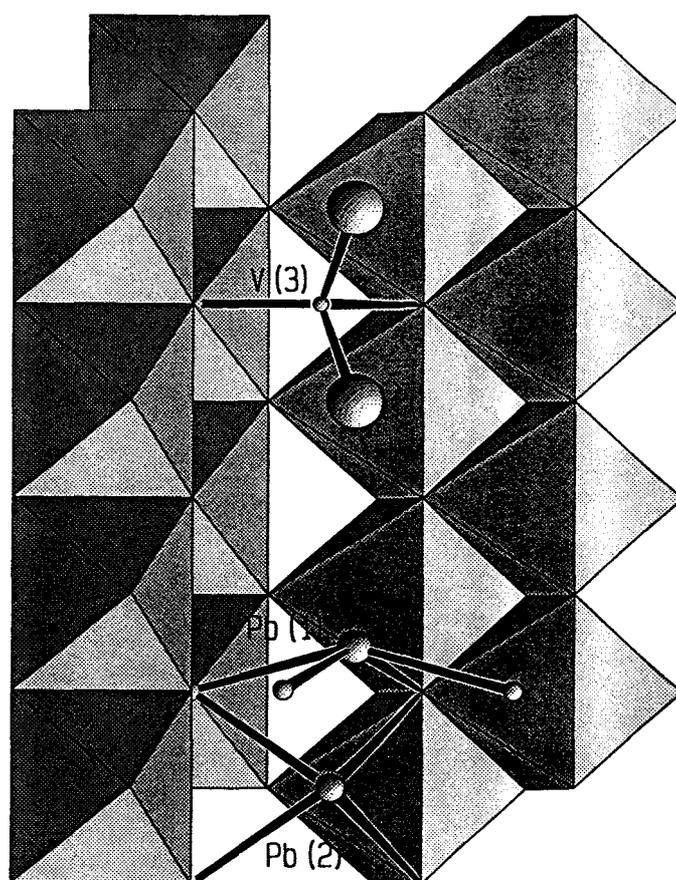


Figure II.5 : Les différentes entités des tunnels de la hollandite Pb-V-O

II. 1. 4 - Discussion

La phase hollandite plomb-vanadium décrite dans cette étude est de symétrie monoclinique (I2/m) alors que le modèle idéal de formule A_xB₈O₁₆ est de symétrie quadratique (G.S : I4/m). De nombreuses explications ont été proposées pour cette baisse de

symétrie de certains composés de cette famille. Sinclair *et al.* [5] et d'autres équipes ont proposé que, plus le cation B était volumineux, plus les octaèdres [BO₆] devaient se déformer, induisant ainsi la baisse de symétrie. Par conséquence, les composés dont les mailles ont un petit volume devraient être monocliniques. Les auteurs ont suggéré que ce changement de symétrie aurait lieu pour des volumes compris entre 290 et 300 Å³. La maille de Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16,7} occupe un volume de 289,9 Å³. Cette valeur-limite n'est pas significative pour justifier la symétrie monoclinique du composé. De plus, les distances V-O ainsi que les angles calculés pour les octaèdres V(1)O₆ et V(2)O₆ (tableau II.5) ne montrent pas de distorsion importante de ceux-ci.

Par ailleurs, Post, Von Dreele & Buseck [3] et Cheary [6] ont établi que, quand le rapport des rayons ioniques r_A/r_B descendait en dessous de 2,08, la symétrie est souvent réduite et devient monoclinique. Les rapports calculés avec A=Pb²⁺ et B=V³⁺ et V⁴⁺ conduisent à r_{Pb²⁺}/r_{V³⁺} = 2,04 et r_{Pb²⁺}/r_{V⁴⁺} = 2,22. Ces résultats ne semblent pas indiquer une influence de la taille des cations sur la distorsion monoclinique de Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+δ}.

Les phases de formule générale A_{2x}M_{8-4x}N_{4x}O₁₆ avec le squelette mixte M/N=Ti/Cr, Ge/Cr, Zn/Sc, Sn/Cr, Sn/Ga, Sn/In, Sn/Sc et les cations de grand rayon ionique A = Ba, Sr (r_{Ba²⁺}=1,42 ; r_{Sr²⁺} = 1,26 Å) [7] subissent cette baisse de symétrie dès qu'un taux critique x max d'occupation des tunnels est atteint. Les auteurs expliquent l'apparition de la déformation monoclinique par le glissement des cations de positions stables vers des positions moins stables conduisant à des distances A-O trop courtes dès que les tunnels sont saturés par les "gros" cations.

Dans notre cas, la taille de l'ion Pb²⁺ (r = 0,98 Å) est comparable à celle de l'ion Bi³⁺ (r = 0,96 Å) et l'ion Pb²⁺ ne peut être considéré comme un "gros" cation. De plus, le taux d'occupation des tunnels par Pb²⁺ dans Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+δ} est plus faible que le taux d'occupation par Bi³⁺ dans Bi_{1,62}V₈O₁₆ qui reste quadratique.

La déformation de la maille de Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+δ} peut donc être attribuée à la présence des entités excentrées dans les tunnels (V(3),Pb(2)), malgré leur faible taux. Ce phénomène existe, par exemple, dans la phase pseudo-hollandite de formule générale K_{0,72}V₁₀O_{16+δ} obtenue par réduction électrochimique de KVO₃ fondu. Les tunnels

cationiques de cette dernière sont occupés par des ions K^+ et par des octaèdres $[VO_6]$ prenant leurs sommets sur la périphérie et au centre des tunnels. Leur présence avec un taux important conduit à une maille très déformée de paramètres $a = 10,93$; $b = 9,354$; $c = 2,889\text{\AA}$ et $\gamma = 92,3^\circ$ [2,8]. Dans le cas de $K_{0,72}V_{10}O_{16+\delta}$ la déformation de la maille semble liée au mode de synthèse ; en effet, lors de la préparation des hollandites K-V-O par synthèse sous pression, des phases quadratiques sont obtenues [1]. Cependant Abriel *et al.* [9] ont également préparé des phases monocliniques par traitement haute pression - haute température de KVO_3 et $RbVO_3$ dans lesquelles les tunnels sont occupés par les ions K^+ ou Rb^+ et par des octaèdres VO_6 . Ces octaèdres ont pour sommets 4 atomes d'oxygène (O(1) et O(2)) de la périphérie des tunnels intervenant classiquement dans la coordination des cations hôtes. L'octaèdre est complété par un atome d'oxygène O(3) de la charpente octaédrique et par un atome d'oxygène situé en $(0,0,\frac{1}{2})$ au centre des tunnels (Fig. II.6) d'où la formulation $A_{2-x}V_8+2xO_{16+x}$. La déformation de la maille peut également être le résultat de l'intercroissance de structures de différents types dont l'une serait hollandite [10]. Abriel *et al.* [9]. décrivent les hollandites $A_{2-x}V_8+2xO_{16+x}$ ($a = K, Rb$) comme des phases intermédiaires entre la structure hollandite de $A_2V_8O_{16}$ et la structure corindon de V_2O_3 .

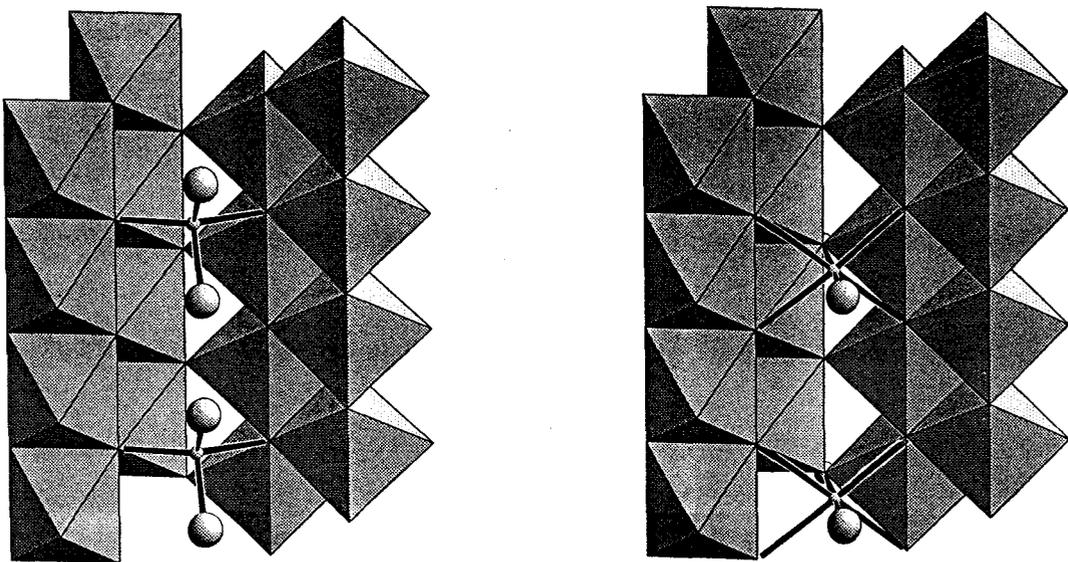


Figure II.6 : Le tétraèdre VO_4 et l'octaèdre VO_6 dans les tunnels du squelette V_8O_{16}

II. 2 - $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$: COMPOSE DE STRUCTURE TYPE FERRITE A BLOC R

II. 2. 1 - Introduction

Les monocristaux de la phase hollandite au plomb décrite dans le paragraphe précédent étaient accompagnés de plaquettes hexagonales noires (paragraphe II. 1. 2). Etant donnée leur couleur, la présence du vanadium à une valence mixte au sein de cette phase peut être espérée. L'étude structurale de ces monocristaux a été entreprise. La structure de la phase s'est avérée être de type ferrite à bloc R. Cette phase, de stoechiométrie $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ est, en outre, le premier exemple d'introduction de plomb dans une telle structure. La présence de Pb^{2+} a pour effet de modifier sensiblement l'édifice structural qui adopte le groupe spatial non centrosymétrique $P6_3mc$. La résolution de la structure, sa description et la comparaison avec d'autres phases isotypes font l'objet de ce paragraphe.

II. 2. 2 - Détermination structurale

II. 2. 2. 1 - Collecte des intensités

Le cristal sélectionné est une plaquette de section hexagonale d'épaisseur $56 \mu\text{m}$ (Fig.II.7).

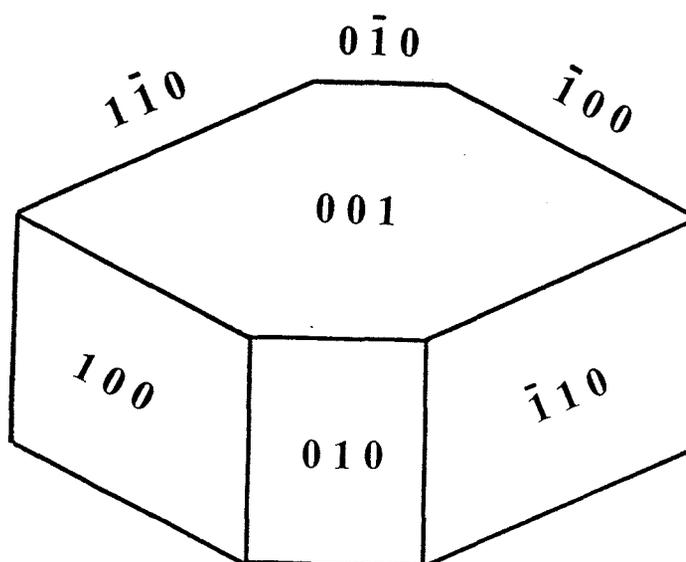


Figure II.7 : Cristal $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$.

Une étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg, l'axe de rotation étant perpendiculaire aux sections hexagonales du monocristal, indique une symétrie hexagonale et des paramètres de maille voisins de $a = 5,75 \text{ \AA}$ et $c = 13,27 \text{ \AA}$.

Les réflexions qui se correspondent par les symétries du groupe de Laüe $6/mmm$ ont des intensités voisines. Sur la strate $hk1$, l'absence des réflexions $hh1$ indique la présence d'un miroir diagonal c ; les groupes spatiaux possibles sont donc $P6_3mc$ (n° 186), $P\bar{6}2c$ (n° 190) et $P6_3/mmc$ (n° 194) ; les deux premiers groupes spatiaux appartiennent aux groupes ponctuels $6mm$ et $\bar{6}2m$ respectivement et ne possèdent pas de centre de symétrie ; à l'inverse le dernier (groupe ponctuel $6/mmm$) est centrosymétrique et se déduit des précédents par le seul ajout d'un centre de symétrie.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide du diffractomètre automatique NONIUS - CAD 4 du Centre Commun de Mesures de l'USTL. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau II.6. L'exploration d'une demi-sphère réciproque limitée par $\theta \leq 35^\circ$ a permis la collecte de 2936 intensités répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$.

Après corrections du facteur de Lorentz et de la polarisation, la présence de plomb nous a incité à réaliser des corrections d'absorption. Pour effectuer celles-ci, selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [11], en l'absence de formule chimique, nous avons utilisé un coefficient d'absorption linéaire de 250cm^{-1} , valeur proche de celle de la phase hollandite décrite précédemment. Les corrections d'absorption seront évidemment reprises sitôt la formule du composé établie.

Après correction, la moyenne des intensités des réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe $6/mmm$ est réalisée ; il subsiste alors 353 plans indépendants qui seront utilisés lors de la détermination et de l'affinement de la structure.

Tableau II.6 : Données cristallographiques, mesure des Intensités et paramètres de l'affinement structural pour PbV₆O₁₁.

<u>Données cristallographiques</u>		
Systeme	hexagonal	
Groupe spatial	P6 ₃ mc	
Paramètres de maille (Å)	a= 5.754(1) c= 13.267(3)	
Volume (Å ³)	380.4	
Z	2	
<u>Collecte des intensités</u>		
Diffractomètre	Nonius CAD 4	
λ (MoKα (monochromateur au graphite))	0.7107Å	
Mode de balayage	ω-2θ	
Largeur de balayage (°)	0.8 + 0.34 tan(θ)	
Domaine angulaire (°)	2-35	
Réflexions de référence	110, 02̄2̄, 1̄20	
Espace réciproque exploré	mesurées toutes les 2 heures	
Nombre de réflexions mesurées	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 21	
Nombre de Reflexions I > 3σ(I)	3554	
Nombre de réflexions indépendantes	2936	
μ (cm ⁻¹) (pour λ Kα=0.7107)	353	
Faces délimitant le cristal et distances / origine arbitraire (mm)	293.7	
	001	
	001̄	0.028
	010	0.108
	010̄	0.108
	100	0.07
	100̄	0.075
	110	0.07
	110̄	0.066
Facteur de transmission minimal et maximal	0.04-0.21	
Facteur de regroupement (R int)	0.053	
<u>Affinement</u>		
Nombre de paramètres affinés	32	
$R = \frac{\sum (F_o - F_c)}{\sum F_o }$	0.035	
$R_w = \frac{[\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}}{\sum w F_o^2}$	0.036	
avec w = 1/σ(Fo)		

II. 2. 2 - Affinement de la structure

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. La fonction de Patterson ne révèle qu'un maximum en $1/3, 2/3, 1/2$ qui conduit à la localisation d'un atome lourd (plomb) en site 2(c) (G.S $P6_3/mmc$ et $P\bar{6}2c$) soit en $(1/3, 2/3, 1/4 ; 2/3, 1/3, 3/4)$ ou en site 2(b) (G.S $P6_3mc$) soit en $1/3, 2/3, z ; 2/3, 1/3, 1/2 + z$; ces solutions sont équivalentes puisque dans le dernier cas, il faut donner une valeur arbitraire à z pour fixer l'origine, valeur qui peut être choisie à 0,25.

L'affinement du facteur d'échelle et du facteur d'agitation thermique isotrope du plomb converge jusque $R = 0,352$ et $R_w = 0,377$ mais conduit à une valeur du facteur isotrope B légèrement négative ($B = - 0,19 \text{ \AA}^2$).

La détermination structurale a été poursuivie dans les trois groupes spatiaux possibles ; cependant, seul le groupe $P6_3mc$ permet de localiser l'ensemble des atomes dans des sites totalement occupés et conduit à des distances interatomiques convenables. Pour des raisons de clarté nous ne décrivons que la suite de la détermination structurale dans ce groupe.

La synthèse de Fourier différence permet de localiser un ensemble de 12 atomes de vanadium dans deux sites 2(a) $(0, 0, z)$, un site 6(c) (x, \bar{x}, z) et un site 2(b) $(1/3, 2/3, z)$. Leur introduction dans le processus d'affinement permet un abaissement sensible des facteurs de fiabilité ($R = 0,098$, $R_w = 0,117$) ; le facteur de température isotrope du plomb s'affine alors à une valeur tout à fait acceptable ($B = 0,45 \text{ \AA}^2$).

La synthèse de Fourier différence suivante révèle 22 maxima pour la maille complète ; le calcul des distances interatomiques indique que les sites correspondants sont occupés par des atomes d'oxygène, soit deux sites 2(b) $(1/3, 2/3, z)$ et trois sites 6(c) (x, \bar{x}, z) .

L'introduction des atomes d'oxygène conduit à $R = 0,046$ et $R_w = 0,052$. La formule du composé est alors parfaitement établie : PbV_6O_{11} avec $Z = 2$. Les corrections d'absorption sont alors reprises avec la valeur correcte du coefficient d'absorption linéaire, soit $\mu = 293,7 \text{ cm}^{-1}$. Le facteur de regroupement ($R_{int} = \sum(I_{mes} - I_{moy})/\sum I_{moy}$) vaut alors 0,053 (il était égal à 0,153 en l'absence de corrections d'absorption).

Les derniers cycles d'affinement sont réalisés en attribuant aux atomes métalliques une agitation thermique anisotrope alors que les facteurs de température des atomes d'oxygène sont maintenus isotropes. Les facteurs de reliabilité se stabilisent à $R = 0,038$ et $R_w = 0,040$.

II. 2. 2. 3 - Configuration absolue

Le groupe $P6_3mc$ ne possède pas de centre de symétrie ; nous avons donc le choix entre les deux énantiomères, la configuration absolue peut être atteinte, dans ce cas, grâce à la dispersion anormale.

En effet, le facteur de structure s'écrit, en tenant compte de la dispersion anormale :

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) e^{2i\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n} \text{ ou } \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) (\cos \phi_n + i \sin \phi_n)$$

où ϕ_n , la phase de l'onde diffractée par l'atome n , s'écrit :

$$\phi_n = 2\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \cos \phi_n - \sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n + i \{ \sum_n \Delta f''_n \cos \phi_n + \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \phi_n \}$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique, $\sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \theta_n = 0$ et $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, la loi de Friedel est respectée ; la dispersion anormale ne fait qu'introduire un terme B imaginaire dans l'expression du facteur de structure ($F = A + iB$), donc la phase est différente de 0 ou π . Par contre, dans le cas de structures non centrosymétriques, F_{hkl} n'est plus égal à $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, la loi de Friedel n'est donc plus respectée. L'expression de F montre que le changement de hkl en $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ est équivalent, pour l'intensité diffractée, à changer le signe de $\Delta f''$. En conclusion, le signe de $\Delta f''$ qui conduira à la valeur du facteur de reliabilité la plus faible permettra d'atteindre la configuration absolue du cristal.

Dans le cas de PbV_6O_{11} , l'utilisation de signes négatifs pour les valeurs de $\Delta f''$ permet un abaissement sensible des facteurs de reliabilité jusqu'aux valeurs $R = 0,035$ et $R_w = 0,036$, le changement de signe est donc justifié.

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans les tableaux II.7 et II.8 . Pour des raisons de clarté lors de la description et de la discussion de la structure, un changement d'origine a été effectué pour présenter les résultats de l'affinement (Tableau II.7) : l'origine suivant c a été fixée en plaçant les atomes d'oxygène $O(2)$ en $z = 3/4$.

Tableau II.7 : Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ou isotropes équivalents pour PbV_6O_{11} .

Atome	Site	Occ,	x	y	z	B ou $B_{eq}(\text{Å}^2)^*$
Pb	2b	1	1/3	2/3	0,2231(6)	0,78(1)
V(1)	2a	1	0	0	0,1447(7)	0,30(6)
V(2)	6c	1	0,5112(2)	-0,5112(2)	-0,0021(6)	0,28(3)
V(3)	2a	1	0	0	0,3501(7)	0,26(6)
V(4)	2b	1	2/3	1/3	0,2633(7)	0,43(7)
O(1)	6c	1	0,1764(9)	-0,1764(9)	0,0776(9)	0,28(12)
O(2)	6c	1	0,1516(10)	-0,1516(10)	3/4	0,43(13)
O(3)	6c	1	0,1713(8)	-0,1713(8)	0,4169(9)	0,19(11)
O(4)	2b	1	2/3	1/3	0,4109(15)	0,55(24)
O(5)	2b	1	2/3	1/3	0,0936(14)	0,43(23)

* B_{eq} est défini par $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$

Tableau II.8 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes métalliques dans PbV_6O_{11}

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	0,0080(2)	= U_{11}	0,00106(3)	= $U_{11}/2$	0	0
V(1)	0,0027(7)	= U_{11}	0,0005(2)	= $U_{11}/2$	0	0
V(2)	0,0021(4)	= U_{11}	0,00049(6)	0,0004(5)	0,0001(1)	= $-U_{13}$
V(3)	0,0023(7)	= U_{11}	0,0004(1)	= $U_{11}/2$	0	0
V(4)	0,0026(8)	= U_{11}	0,0010(2)	= $U_{11}/2$	0	0

Les facteurs anisotropes de température sont définis par
 $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^*2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$

II. 2. 3 - Description de la structure de PbV_6O_{11}

La structure de PbV_6O_{11} peut être décrite à partir d'un empilement de type compact de couches de deux types : des couches constituées uniquement d'atomes d'oxygène (couches O_4) et des couches mixtes contenant des atomes d'oxygène et de plomb, (couches PbO_3) (Fig. II.8).

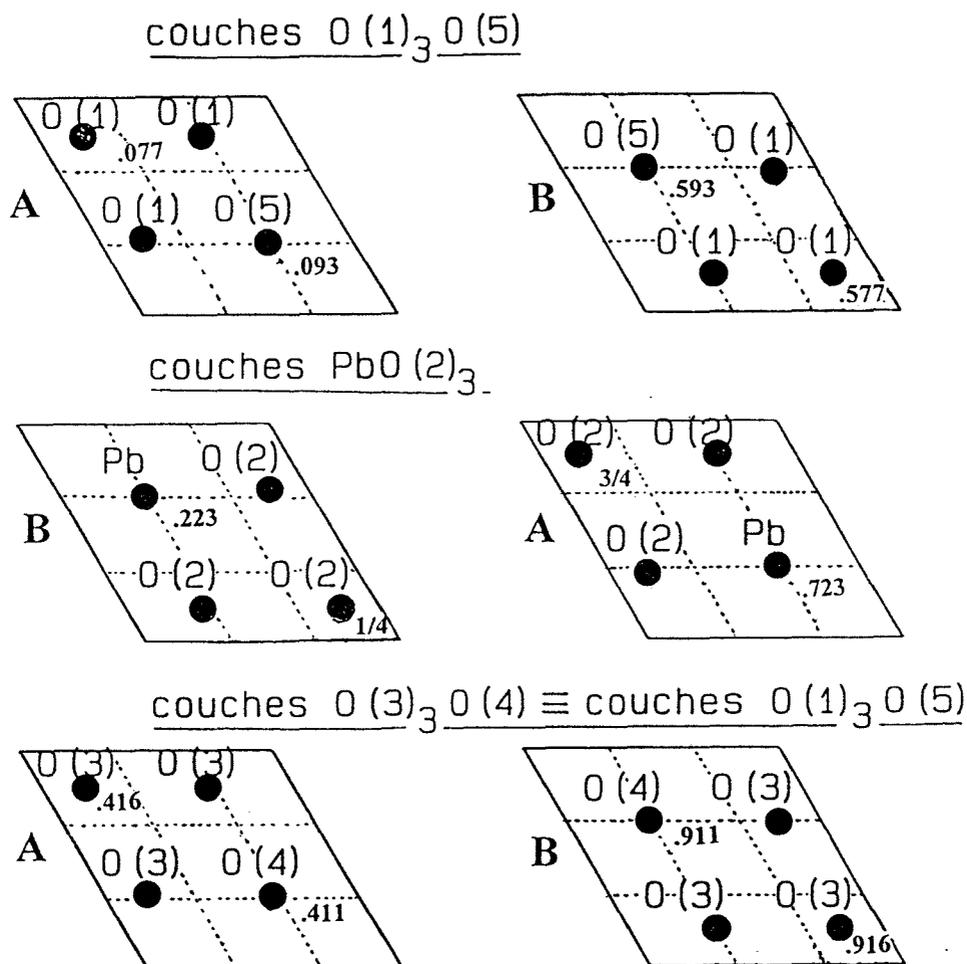


Figure II.8 : Les couches O_4 et PbO_3 dans PbV_6O_{11}

L'empilement des couches a lieu selon l'axe c de la maille suivant une séquence à 6 couches du type hexagonal compact (Fig. II.9 et II.10) : une couche PbO_3 est entourée de deux couches O_4 constituées d'atomes d'oxygène différents ($O(1)$, $O(5)$ d'une part, et $O(3)$, $O(4)$ d'autre part) ; deux couches O_4 différentes se succèdent. Entre ces deux couches O_4 , les trois quarts des sites octaédriques sont occupés par les atomes de vanadium $V(2)$. Les octaèdres $V(2)O_6$ forment donc des couches dans lesquelles chaque octaèdre est relié à quatre autres par des arêtes (Fig. II.11). Entre les couches PbO_3 et O_4 seul le quart des sites

octaédriques est occupé par les atomes de vanadium V(1) et V(3) ; les trois autres sites octaédriques d'un espace intercouche sont formés par cinq atomes d'oxygène et un atome de plomb et ne peuvent donc être occupés par du vanadium. Il faut remarquer que le site octaédrique occupé dans l'espace intercouche $PbO_3 - O_4$ est à l'aplomb du site octaédrique inoccupé dans l'espace intercouche $O_4 - O_4$.

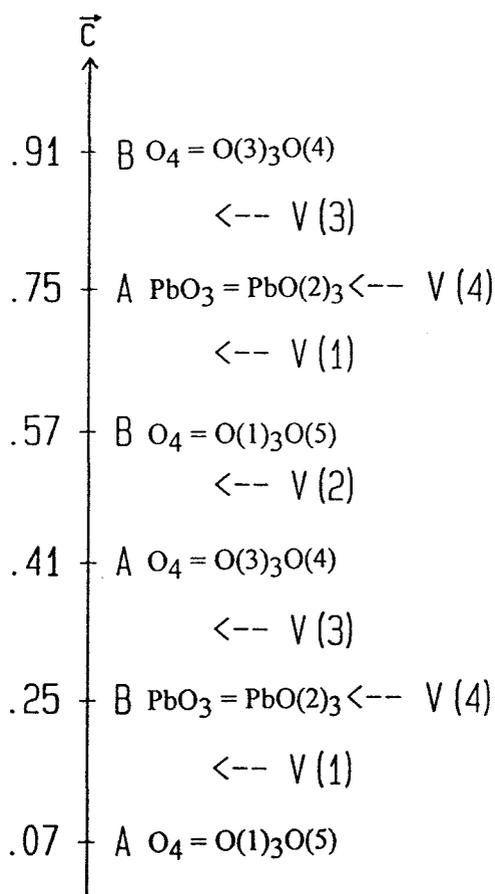


Figure II.9 : empilement des couches suivant l'axe c

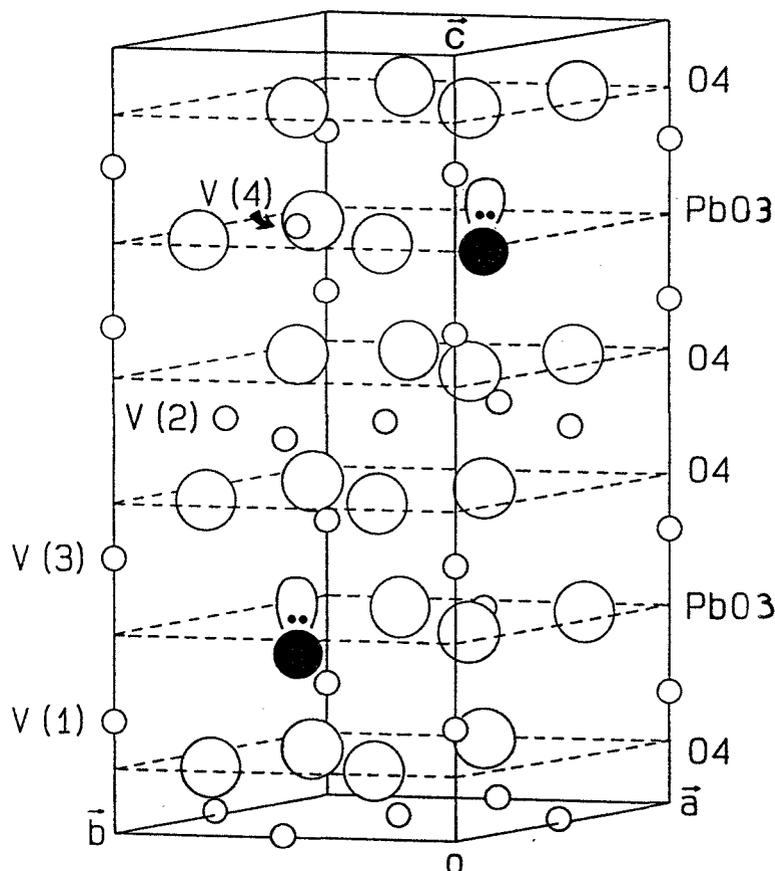


Figure II.10 : Vue en perspective de la succession des couches dans PbV_6O_{11}

Les octaèdres $V(1)O_6$ et $V(3)O_6$ ont donc une face triangulaire $O(2)$ en commun alors que les octaèdres $V(1)O_6$ ou $V(3)O_6$ sont reliés aux octaèdres $V(2)O_6$ par un sommet.

Les octaèdres $V(1)O_6$ et $V(3)O_6$ forment des dimères V_2O_9 à l'intérieur desquels la distance vanadium - vanadium est particulièrement courte (2,725 Å).

Enfin les atomes de vanadium V(4) se placent pratiquement au centre des triangles $O(2)$ des couches PbO_3 . Leur polyèdre de coordination est donc une bipyramide à base

triangulaire constituée de ces trois atomes O(2) et ayant pour sommets les atomes d'oxygène O(4) et O(5) des deux couches O_4 adjacentes, nous verrons cependant que l'atome de vanadium est légèrement déplacé vers le centre du site tétraédrique $O(2)_3O(4)$.

Les dimères V_2O_9 sont donc reliés entre eux dans le plan (001) par les bipyramides $V(4)O_5$ pour former des bicouches V_3O_{13} (Fig. II.12). Les bicouches V_3O_{13} et les couches $V(2)O_3$ se succèdent le long de l'axe c pour constituer un assemblage tridimensionnel (Fig. II.14). Cet assemblage libère des cages cuboctaédriques occupées par les atomes de plomb. (Fig. II.13) Les distances et angles interatomiques dans les polyèdres de coordination des atomes métalliques sont rassemblés dans le tableau II.9.

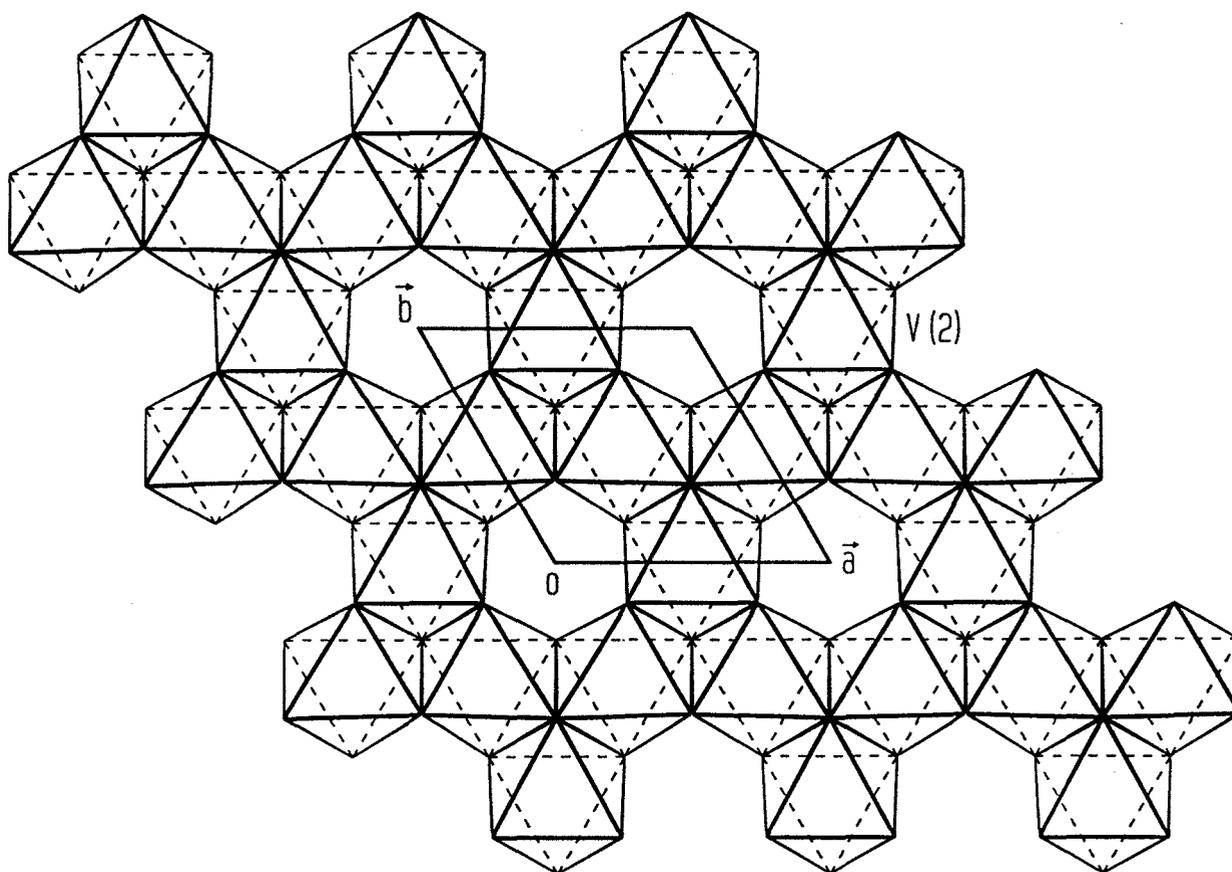


Figure II.11 : Les couches d'octaèdres $V(2)O_6$ dans PbV_6O_{11}

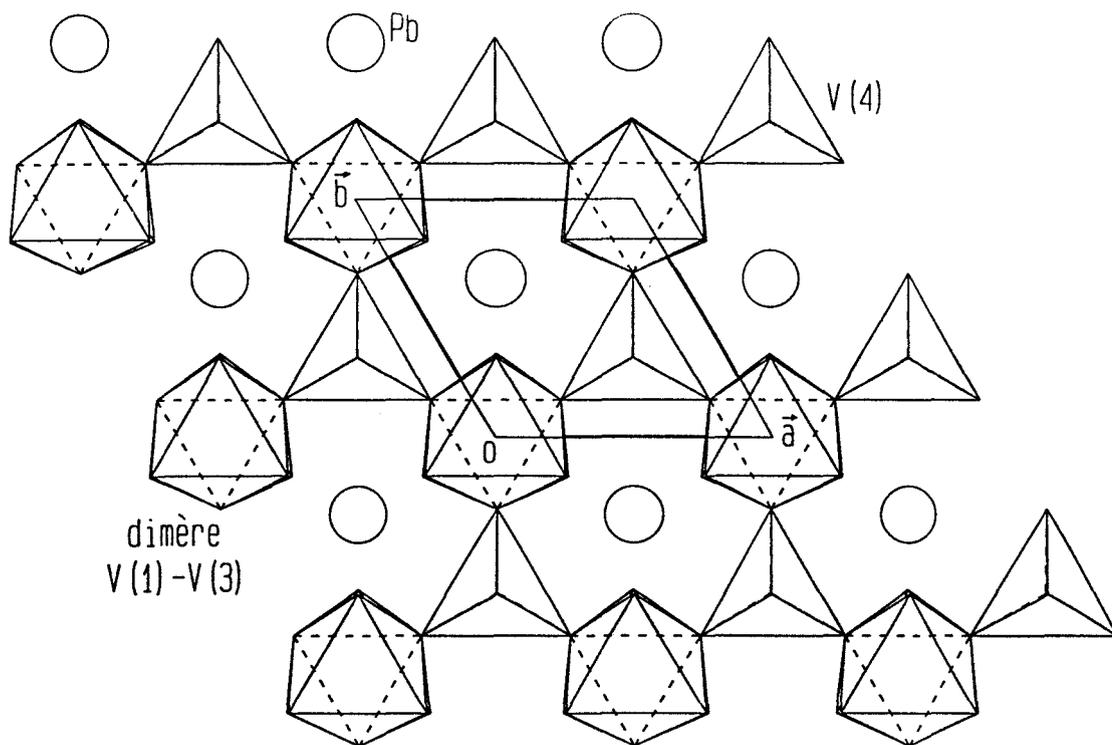


Figure II.12 : Les couches $V(1)V(3)V(4)O_{13}$ dans PbV_6O_{11}

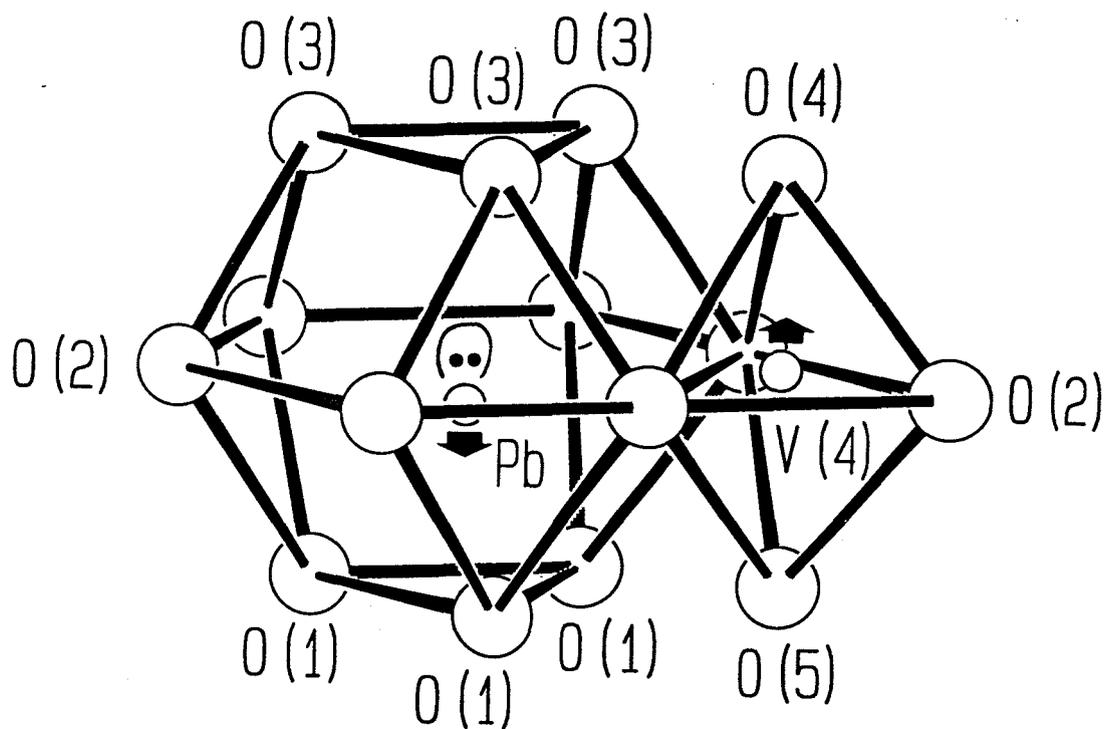


Figure II.13 : Coordination des atomes de plomb

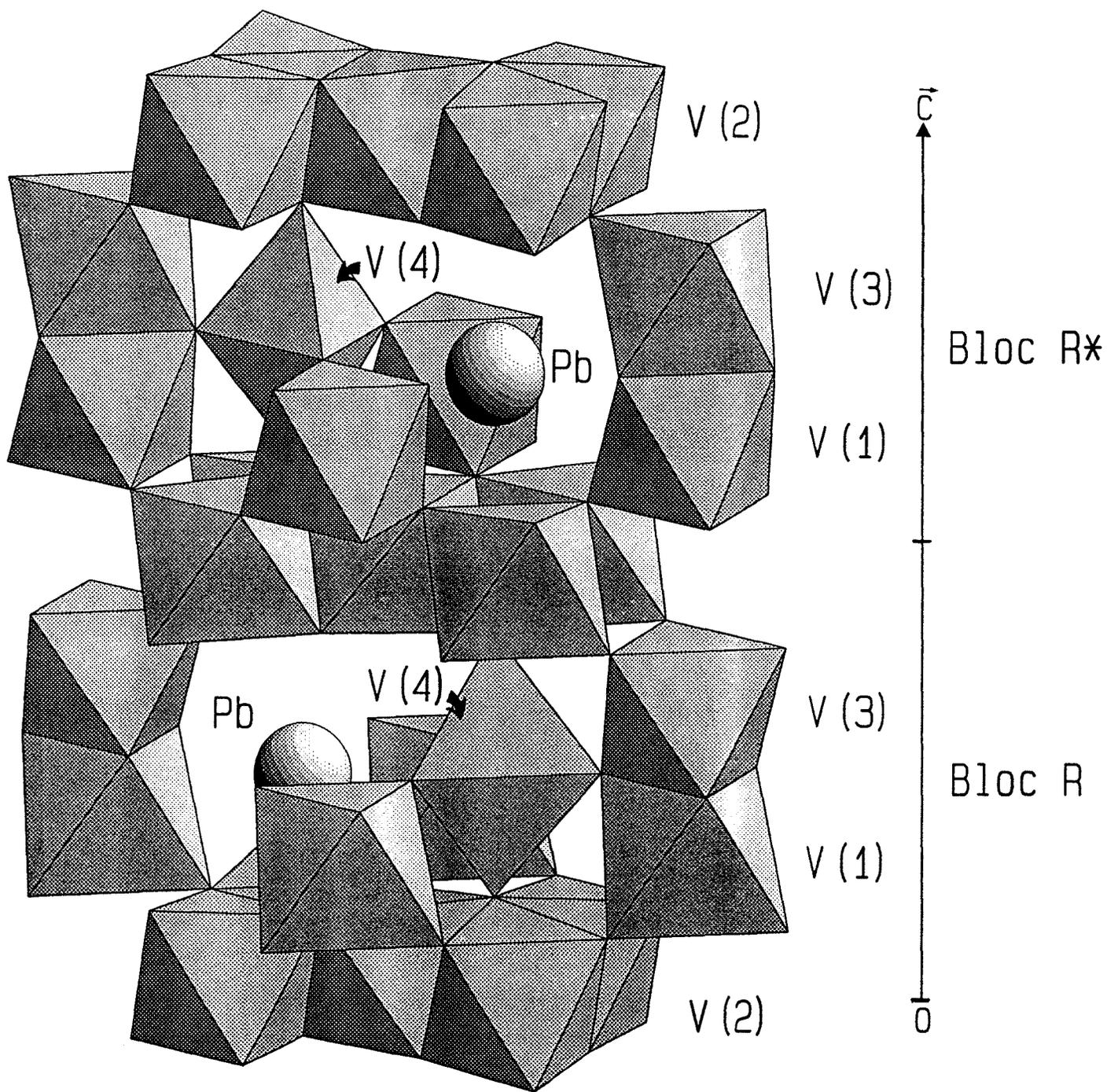


Figure II.14 : L'assemblage tridimensionnel dans PbV_6O_{11}

Tableau II.9 : Polyèdres de coordination des atomes métalliques dans PbV_6O_{11}

<u>Distances interatomiques (Å)</u>	<u>Angles (°)</u>
<u>Environnement du Vanadium V(1)</u>	
3 x V(1)-O(1) : 1.971(9)	3 x O(1)-V(1)-O(1) : 101.2(7)
3 x V(1)-O(2) : 2.053(8)	3 x O(2)-V(1)-O(2) : 78.8(3)
<V-O> : 2.012	3 x O(1)-V(1)-O(2) : 164(3)
	6 x O(1)-V(1)-O(2) : 88.9(5)
<u>Environnement du Vanadium V(2)</u>	
	1 x O(1)-V(2)-O(1) : 86.1(5)
	1 x O(3)-V(2)-O(3) : 93.9(4)
2 x V(2)-O(1) : 1.983(9)	1 x O(4)-V(2)-O(5) : 174(6)
2 x V(2)-O(3) : 1.913(9)	2 x O(1)-V(2)-O(4) : 82.6(6)
1 x V(2)-O(4) : 2.114(9)	2 x O(1)-V(2)-O(5) : 84.8(2)
1 x V(2)-O(5) : 1.998(10)	2 x O(1)-V(2)-O(3) : 173(5)
<V-O> = 1.984	2 x O(1)-V(2)-O(3) : 89.6(7)
	2 x O(3)-V(2)-O(4) : 91.1(4)
	2 x O(3)-V(2)-O(5) : 93.1(7)
<u>Environnement du Vanadium V(3)</u>	
3 x V(3)-O(2) : 2.007(8)	3 x O(2)-V(3)-O(2) : 81.0(3)
3 x V(3)-O(3) : 1.924(9)	3 x O(3)-V(3)-O(3) : 100.4(4)
<V-O> = 1.965	3 x O(2)-V(3)-O(3) : 166(3)
	6 x O(2)-V(3)-O(3) : 88.4(6)
<u>Environnement du Vanadium V(4)</u>	
3 x V(4)-O(2) : 1.826(7)	3 x O(2)-V(4)-O(2) : 119.1(6)
1 x V(4)-O(4) : 1.960(16)	1 x O(4)-V(4)-O(5) : 180(16)
1 x V(4)-O(5) : 2.259(16)	3 x O(4)-V(4)-O(2) : 95.5(8)
<V-O> = 1.939	3 x O(5)-V(4)-O(2) : 84.4(6)
<u>Environnement du Plomb</u>	
3 x Pb-O(1) : 2.485(12)	
6 x Pb-O(2) : 2.903(4)	
3 x Pb-O(3) : 3.036(13)	
<Pb-O> = 2.831	

Les octaèdres $V(1)O_6$ et $V(3)O_6$ sont déformés de façon analogue : les atomes de vanadium sont déplacés du centre de l'octaèdre vers les atomes d'oxygène des couches O_4 ($O(1)$ et $O(3)$ respectivement) conduisant à 3 distances V-O plus courtes et 3 plus longues avec les atomes d'oxygène $O(2)$ des couches PbO_3 .

L'octaèdre $V(2)O_6$ se caractérise par cinq distances V - O très voisines (entre 1,96 et 1,98 Å) et une sixième distance plus longue avec l'atome $O(4)$ (2,155 Å).

L'atome de vanadium $V(4)$ est déplacé du centre de la bipyramide à base triangulaire vers le sommet $O(4)$, c'est à dire vers le centre du tétraèdre $O(2)_3O(4)$. Il existe une compétitivité entre les liaisons $V(2)-O(4)$ et $V(4)-O(4)$, l'une est affaiblie alors que l'autre est renforcée.

Par rapport à la couche constituée des atomes $O(2)$, le vanadium $V(4)$ est donc légèrement au-dessus ; par contre l'atome de plomb est déplacé en dessous de cette couche pour se rapprocher des atomes $O(1)$. Si l'on observe les distances Pb-O, il s'avère que l'environnement du plomb est constitué uniquement de trois atomes d'oxygène $O(1)$ à 2,42(1) Å ; l'ensemble forme un prisme à base triangulaire dont le plomb occupe le sommet : environnement tout à fait classique pour le plomb dont le doublet non liant $6s^2(E)$ est orienté à l'opposé du triangle des atomes d'oxygène pour occuper le sommet d'un tétraèdre $O_3(E)$.

II. 2. 4 - Structures à bloc R

II. 2. 4. 1 - Description générale

La structure de PbV_6O_{11} est constituée de l'empilement de motifs appelés bloc R et bloc R^* (R^* définit un bloc R ayant subi une rotation de 180° autour de l'axe c) (Fig. II.13) suivant la succession RR^* .

Ce motif, appelé de type magnétoplombite, a été rencontré pour la première fois dans la structure de la ferrite hexagonale $BaFe_{12}O_{19}$ [12], matériau important dans la constitution des aimants permanents. Cette structure est formée de l'empilement le long de l'axe c de blocs R ($Ba^{2+}Fe^{3+}_6O_{11})^{2-}$ et de blocs S de type spinelle $(Fe^{3+}_6O_8)^{2+}$ suivant une séquence R, S, R^* , S^* (Fig. II.15) d'où une notation $(RS)_2$.

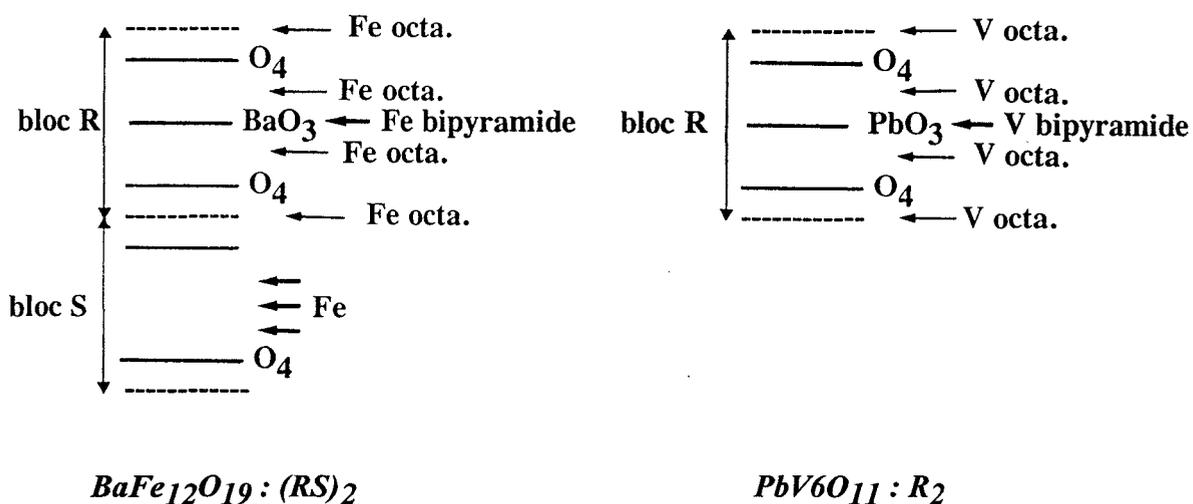


Figure II.15 : Structure (RS)₂ et R₂

L'existence des blocs R seuls a été mise en évidence en 1974, par la synthèse du composé $BaFe_4Ti_2O_{11}$ [13], l'introduction de titane 4+ assurant la neutralité électrique du bloc R.

L'étude du diagramme ternaire $BaO-SnO_2-Fe_2O_3$ [14] ayant mis en évidence l'existence de la phase isotype $BaSn_2Fe_4O_{11}$, de nombreux composés de formulation $A(M, M')_2^{IV}(N, N')_4^{III}O_{11}$ avec $A = Ba, Sr$; $(M, M') = Ti, Sn, Mn, Ru$ et $(N, N') = Fe, In, Rh, Cr$ ont été synthétisés et étudiés. Les paramètres de maille des différentes phases isotypes sont regroupés dans le tableau II.10.

Ce bloc R existe également dans la structure des ferrites $BaFe_{18}O_{27}$ et $BaFe_{15}O_{23}$ qui peuvent être décrites par les séquences $(RS_2)_2$ et R_2S_3 [15,16]. Les composés cités jusqu'à présent sont construits sur des couches BaO_3 ou SrO_3 . Pour les phases de structure R_2 les métaux de transition sont présents à des degrés d'oxydation entier.

Une ferrite de structure $(RS)_2$ construite sur des couches LaO_3 et contenant du fer à une valence mixte est également connue : $LaFe_{12}O_{19}$ [17,18].

Enfin, signalons l'existence de composés R_2 contenant des couches NaO_3 . Le premier d'entre eux a été préparé par M. E De Roy *et al.* [19,8] par réduction électrolytique du vanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à 700°C. Kanke *et al.* ont ensuite préparé $NaFe_3V_9O_{19}$ [20] et les composés SrV_6O_{11} et $SrT_xV_{6-x}O_{11}$ ($T = Ti, Cr, Fe$) [21].

Aucun composé du type AT_6O_{11} où A est le plomb n'était connu à ce jour. La possibilité de préparer des phases avec $A = Pb$ et des composés mixtes ouvre de nombreuses perspectives : nous envisageons notamment de préparer des phases mixtes $A = (Pb, Na)$ ou $A = (Pb, Sr)$ ou encore des composés $Pb(T, T')_6O_{11}$ avec $T = V$ et $T' = Cr, Ti, Fe, \dots$

Tableau II.10 : paramètres de maille des différents composés à structure R_2

Composés	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
BaTi ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,8399(5)	13,6066(13)	401,88(9)
BaTi ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,8470(2)	13,6116(9)	403,01(5)
BaTi _{1,5} Sn _{0,5} Fe ₄ O ₁₁	5,8720(6)	13,6706(16)	408,21(13)
BaTiSnFe ₄ O ₁₁	5,9008(6)	13,7164(14)	413,62(11)
BaTi _{0,5} Sn _{1,5} Fe ₄ O ₁₁	5,9333(6)	13,7415(15)	418,94(12)
BaSn ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,9624(5)	13,7468(14)	423,23(10)
BaMn ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,7826(11)	13,4631(30)	389,88(22)
BaRu ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,8531(7)	13,5876(16)	403,13(13)
BaSn ₂ In ₃ FeO ₁₁	6,1820(12)	13,9827(28)	462,78(25)
BaSn ₂ In ₃ GaO ₁₁	6,1831(12)	13,9931(22)	463,29(23)
BaSn ₂ In ₃ RhO ₁₁	6,1996(23)	13,8429(53)	460,74(48)
BaTi ₂ Rh ₃ FeO ₁₁	5,8927(31)	13,3494(60)	401,44(56)
SrSn ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,9558(9)	13,5429(21)	416,03(18)
SrRu ₂ Fe ₄ O ₁₁	5,8387(11)	13,4063(19)	395,80(17)
SrTi ₂ Cr ₃ FeO ₁₁	5,7858(11)	13,1945(21)	382,52(19)
SrTi ₂ Rh ₃ FeO ₁₁	5,8697(18)	13,1555(57)	392,53(36)
SrRu ₂ Cr ₃ FeO ₁₁	5,7917(21)	13,1218(42)	381,19(37)
SrSn ₂ Cr ₃ FeO ₁₁	5,9071(11)	13,3341(33)	402,97(23)

II. 2. 4. 2 - Choix du groupe d'espace

La plupart des résultats présentés dans la littérature attribuent au bloc R le groupe spatial $P6_3/mmc$ [13,20-25]. La résolution de la structure de PbV_6O_{11} n'a pu être menée à terme dans ce groupe ; elle conduit à des coefficients d'agitation thermique des atomes de vanadium anormalement élevés. De plus, l'existence du miroir m perpendiculaire à c en $z = 1/4$ dans le groupe $P6_3/mmc$, comme dans le groupe $P\bar{6}2c$, aurait impliqué la présence du

plomb, soit de part et d'autre de ce miroir, soit dans le miroir. Ceci est en contradiction avec les synthèses de Fourier différence ne faisant apparaître le plomb qu'à la cote $z = 0,21$, c'est à dire en dessous du miroir m . Par ailleurs les résultats de la détermination de la structure de $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ dans le groupe $\bar{P}6_2c$ [8,19] conduisent à localiser les atomes de vanadium V(1), équivalents au vanadium V(2) de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, dans un site 12(i) (x, y, z) occupé à moitié avec $x = 0,5059(9)$, $y = 0,0135(2)$ et $z = 0,000(3)$, soit $y \approx 2x$. Nous avons préféré à cette solution l'existence de ce vanadium dans un site 6(c) (x, 2x, z) qui est totalement rempli. Le tableau II.11 regroupe les coordonnées des atomes pour les 3 composés isotypes $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ et $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ dans leur groupe d'espace respectif.

Tableau II.11 : comparaison des positions atomiques dans $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ et $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$

$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ P6 ₃ mc		$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ $\bar{P}6_2c$		$\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ P6 ₃ /mmc	
Atome	Position	Atome	Position	Atome	Position
Pb	2b	Na	2d	Ba	2c
V(4)	2b	V(2)	2c	Fe	4f(½)
V(1)	2a	V(3)	4e	Ti,Fe	4e
V(3)	2a				
V(2)	6c	V(1)	12i(½)	Ti,Fe	6g
O(4)	2b	O(3)	4f	O(1)	4f
O(5)	2b				
O(2)	6c	O(2)	6h	O(2)	6h
O(1)	6c	O(1)	12i	O(3)	12k
O(3)	6c				

Il faut remarquer que Y. KANKE *et al.* qui ont préparé, ultérieurement à De Roy, $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ par synthèse à l'état solide lors de l'étude du système $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ à 923 K [26] proposent pour ce composé le groupe spatial P6₃/mmc.

Dans le cas $A = \text{Pb}$, l'effet stérique du doublet non liant $6s^2$ de Pb^{2+} implique une dissymétrie de son environnement anionique ; l'atome de plomb ne peut se trouver dans le miroir $z = 1/4$ et le groupe spatial ne peut être $P6_3/mmc$.

II. 2. 5 - Discussion

La nature même de la bipyramide à base triangulaire présente au sein des phases isotopes de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ a beaucoup été discutée en raison de l'importante agitation thermique anisotrope de ses cations-hôtes suivant l'axe c décelables dans les ferrites à Bloc R.

En 1974 Haberey *et al.* [13] présentaient un modèle idéal pour $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (G.S : $P6_3/mmc$), à partir d'une étude sur poudre, dans lequel le centre du site bipyramidal était occupé par les cations.

Obradors en 1985 [22] propose, pour les blocs R de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, trois hypothèses quant à l'occupation de la bipyramide par les cations Fe^{3+} . Dans la première, le site bipyramidal est effectivement occupé par un cation présentant une agitation thermique importante suivant z . Le second modèle, déjà avancé par Obradors *et al.* en 1983 [25] et par Cadee *et al.* en 1984 [23], propose l'existence d'un désordre statistique des cations sur les 2 sites pseudo-tétraédriques d'une même bipyramide. Enfin, le dernier modèle propose un désordre dynamique des cations qui oscilleraient de l'un à l'autre des deux sites. C'est ce modèle qui sera retenu à la suite d'une étude par diffraction X à la fois sur monocristal et sur poudre complétée par spectroscopie Mössbauer [22].

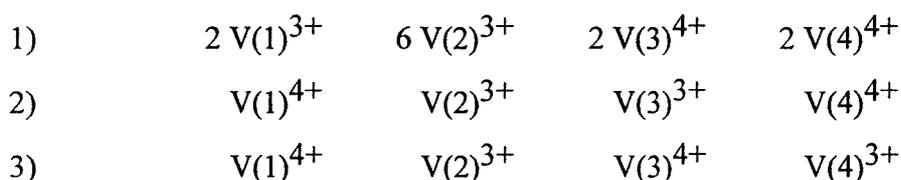
Dans le cas de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ la position de l'atome de Vanadium s'affine à $0,15 \text{ \AA}$ au dessus de la base triangulaire de la bipyramide avec un coefficient d'agitation thermique isotrope $\text{Beq} = 0,57 \text{ \AA}^2$. Aucune trace résiduelle de densité électronique n'est décelable de l'autre côté du plan $z = 1/4$. Il n'y a donc aucune ambiguïté quant au site qu'occupe réellement le vanadium V(4). La bipyramide est donc quasi-parfaite comme dans le cas de la phase $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ [8,19].

La stabilité, ainsi que l'électroneutralité des composés de type-bloc R, sont dans tous les cas assurées par la présence simultanée de cations trivalents et tétravalents dont la distribution relative a beaucoup été étudiée. Dans le cas des ferrites $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ et

BaSn₂Fe₄O₁₁, la littérature [23,25] conclut à une occupation mixte des sites octaédriques par les 2 types de cations (Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) et Fe³⁺. Les sites bipyramidaux sont occupés uniquement par les cations trivalents Fe³⁺.

Dans le cas de NaV₆O₁₁, une distribution statistique entre les différents sites cationiques est proposée d'après les résultats des calculs de valence électrostatique [8]. Les différentes méthodes de calcul appliquées à cette phase montrent, néanmoins, une valence globale du vanadium supérieure pour les sites bipyramidaux par rapport aux sites octaédriques.

Le calcul des valences électrostatiques en utilisant les données de Brown et Altermatt [27] a été effectué pour PbV₆O₁₁. La valence moyenne du vanadium dans cette phase déduite de la formule est +3,33. Trois arrangements différents, tenant compte des multiplicités des différents sites, conduisent à cette valeur :



Pour chaque atome de vanadium les calculs ont été réalisés dans l'hypothèse d'une valence 3 et dans l'hypothèse d'une valence 4. Les résultats obtenus, regroupés dans le tableau II.12, doivent être considérées comme une tendance pour chacun des sites.

Tableau II.12 : valence calculée pour les différents atomes de Vanadium

Valence théorique	V(1)	V(2)	V(3)	V(4)
4	3,24	3,42	3,75	3,91
3	2,90	3,06	3,36	3,50

A la vue des résultats on peut attribuer une valence globale +3 à V(1) et V(2) et +4 à V(3) et V(4).

Les atomes V(1) et V(3) étant deux atomes équivalents dans les phases isotopes de groupe spatial $P6_3/mmc$ ou $P\bar{6}2c$ on peut s'interroger sur leur nature différente dans la phase PbV_6O_{11} . En fait, de par son décalage vis à vis des atomes d'oxygène formant la couche PbO_3 , le plomb est beaucoup plus proche de V(1) que de V(3) ($Pb-V(1) = 3,459 \text{ \AA}$ (3x) ; $Pb-V(3) = 3,75 \text{ \AA}$ (3x)). Cette dissymétrie et la contrainte électrostatique qu'elle génère au sein du bloc R favoriserait la présence de cations trivalents dans les sites qu'occupent V(1).

Les sites bipyramidaux, quant à eux, seraient occupés par des atomes de vanadium tétravalents, ce résultat va dans le même sens que celui obtenu pour NaV_6O_{11} .

Les couches d'octaèdres $V(2)O_6$ comprendraient majoritairement des atomes de vanadium trivalents.

Cette distribution des valences est confirmée par le calcul de la valence des atomes d'oxygène. En considérant $V(1)^{3+}$, $V(2)^{3+}$, $V(3)^{4+}$ $V(4)^{4+}$, on trouve $S(O(1)) = 1,99$ $S(O(2)) = 1,91$ $S(O(3)) = 1,98$ $S(O(4)) = 1,69$ $S(O(5)) = 1,69$. Pour toute autre hypothèse, les valences calculées pour les atomes d'oxygène sont fort éloignées de 2 et même parfois aberrantes.

II. 3 - SYNTHÈSE DE PbV_6O_{11} ET $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+\delta}$ PULVÉRULENTS

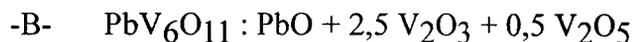
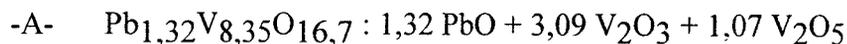
II. 3. 1 - Synthèse

Les deux phases décrites précédemment ont une composition très proche : le rapport V/P vaut respectivement 6,32 pour la phase hollandite et 6 pour PbV_6O_{11} . De plus, le degré d'oxydation moyen du vanadium est voisin pour les deux composés : 3,5 et 3,33 respectivement.

La synthèse des phases par réaction entre PbO , V_2O_3 et V_2O_5 en tube de silice scellé sous vide risque donc d'être très délicate ; le degré d'oxydation du vanadium ne pouvant être parfaitement maîtrisé.

II. 3. 1. 1 - Synthèse sous vide

La stoechiométrie des mélanges de départ correspond à la composition des deux phases souhaitées, soit :



Les mélanges sont intimement broyés puis introduits dans un tube de silice qui est ensuite scellé sous vide.

De nombreux essais de calcination ont été réalisés entre 600°C et 1100°C. Ils ont systématiquement conduit à la présence, dans les produits de la réaction, d'un mélange des deux phases dans des rapports variables. Le rapport $(\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta})_{\text{formé}} / (\text{PbV}_6\text{O}_{11})_{\text{formé}}$ tend vers 1 lorsque la température de calcination augmente. A 1100°C, les deux phases sont présentes dans des proportions proches quelque soit le mélange de départ. La figure II.17 représente, à titre d'exemple, le spectre du mélange -A- porté à 1100°C.

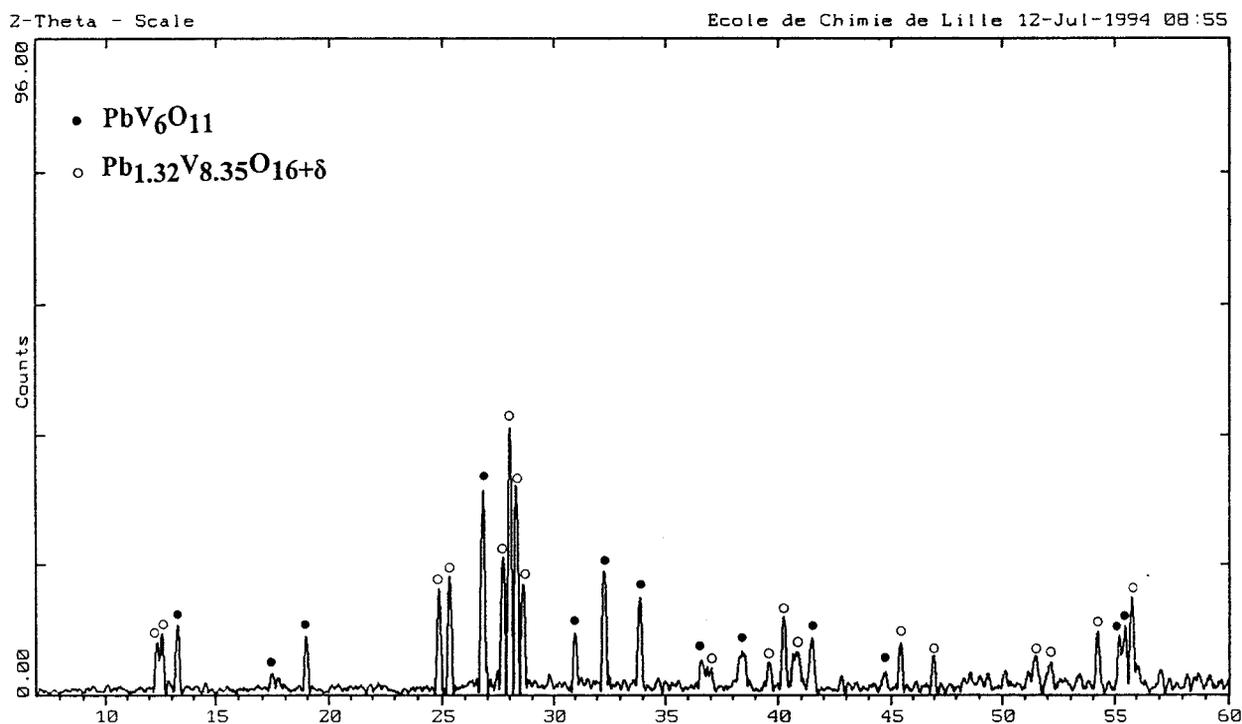


Figure II.17 : Spectre de poudre du mélange -A- chauffé à 1100°C sous vide présentant $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$ et $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ en proportions égales

II. 3. 1. 2 - Synthèse en tube d'or

Pour s'affranchir de tout effet possible du volume réactionnel (susceptible de modifier l'équilibre des phases), les mêmes essais sont réalisés dans des tubes d'or scellés et chauffés à 800°C.

Par cette méthode, $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ a été obtenu majoritaire dans un mélange $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ / $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$ à partir du mélange -B- (Fig. II.17).

Par ailleurs la phase type hollandite a été obtenue pratiquement pure à partir du mélange -A-. Le spectre révèle néanmoins quelques raies supplémentaires de faible intensité non identifiées. (Fig. II.17)

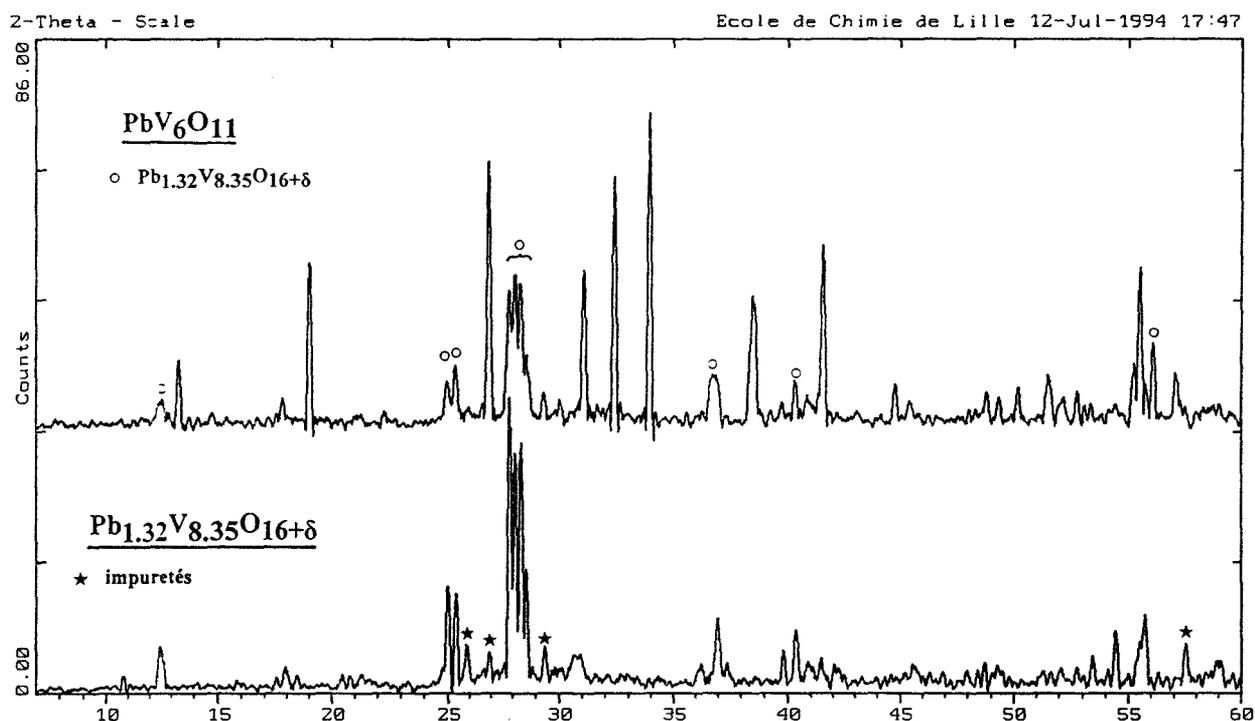


Figure II.17 : Spectre des compositions $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$ et $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ préparés en tube d'or à 800°C

II. 3. 2 - STABILITÉ DE $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$

En règle générale la préparation de la phase de type hollandite est plus aisée que celle de son homologue $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$. Ceci peut s'expliquer par la non stœchiométrie de $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$. L'occupation des tunnels par les atomes de plomb et les tétraèdres VO_4

est vraisemblablement variable. La phase est donc stable sur un domaine de solution solide plus ou moins étendu.

Les paramètres des mailles ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir des spectres biphasés obtenus par diffraction des rayons X sur poudre présentés sur la figure II.17. Les intensités des réflexions ont été mesurées par intégration des pics, les résultats sont présentés dans les tableaux II.13 et II.14.

Les paramètres de maille de la phase hollandite s'affinent aux valeurs $a = 10,108 (3)$, $b = 9,887 (3)$, $c = 2,901 (1) \text{ \AA}$ et $\gamma = 90,84 (2)^\circ$. Ces valeurs sont proches de celles déterminées sur monocristal ($a = 10,090(3)$, $b = 9,914(3)$, $c = 2,903(3) \text{ \AA}$ et $\gamma = 90,62 (3)^\circ$). Ces faibles écarts peuvent être dus à une stœchiométrie différente.

Les paramètres de maille de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ s'affinent aux valeurs $a = 5,754(1)$ et $c = 13,267(3)\text{\AA}$.

II. 4 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

II. 4. 1 - Mesures

Les mesures de conductivité ont été réalisées par la méthode des quatre pointes décrite au paragraphe I.3.4 sur des échantillons parallélépipédiques entre -180°C et la température ambiante .

Etant donné les problèmes d'équilibre entre les deux phases hollandite et $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ et les déformations mécaniques que subissent les échantillons lors du frittage sous vide , les barreaux parallélépipédiques ne subissent en premier lieu aucun recuit. Les compacités obtenues sont de l'ordre de 65 à 70 % des compacités théoriques. Ces faibles valeurs imposent une grande prudence quant aux grandeurs des conductivités mesurées.

Les deux échantillons correspondant aux diffractogrammes de la figure II.17 ont été étudiés. Pour l'échantillon où la phase hollandite est majoritaire, les conductivités sont trop faibles pour être mesurées. La variation de la conductivité en fonction de la température de l'échantillon contenant un mélange de hollandite et de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ majoritaire est représentée sur la figure II.18.

Tableau II.13 : Spectre de poudre théorique et observé pour $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16+\delta}$

$(\lambda = 1,54056\text{Å})$

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs/Io	I calc/Io
$\bar{1}10$	12,424	12,421	16,1	16,5
110	12,604	12,605	14,9	19,7
200	-	17,534	-	1,5
020	-	17,929	-	0,1
$\bar{2}20$	25,005	24,992	26,1	34,6
220	25,364	25,367	34,0	37,5
$\bar{3}10$	27,845	27,826	100	100
310	28,086	28,082	71,2	51,3
$\bar{1}30$	28,344	28,338	69,0	42,7
130	28,567	28,589	31,3	93,2
101	-	32,066	-	0,4
011	-	32,123	-	0,7
400	-	35,496	-	1,5
040	-	36,317	-	1,2
$\bar{2}11$	36,763	36,760	7,5	19,2
211	-	36,893	-	24,8
$\bar{1}21$	36,904	36,911	13,5	25,8
121	37,023	37,043	8,9	17,4
$\bar{3}30$	-	37,877	-	0,1
330	-	38,458	-	0,1
$\bar{4}20$	39,766	39,791	8,5	12,0
420	40,286	40,288	13,6	12,3
$\bar{2}40$	40,367	40,353	11,7	9,8
240	40,863	40,843	10,0	15,9
301	-	41,017	-	18,1
031	41,448	41,428	8,9	22,6

a = 10,108(3)Å

b = 9,887(3)Å

c = 2,903(1)Å

$\gamma = 90,84(2)^\circ$

Tableau II.14 : Spectre de poudre théorique et observé pour PbV₆O₁₁.

($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	I obs/Io	I calc/Io
0 0 2	13,334	13,336	16,9	17
1 0 0	17,786	17,782	6,9	9,2
1 0 1	19,010	19,006	51,8	50,4
1 0 2	22,270	22,292	3,6	4,9
0 0 4	26,860	26,857	47,4	23,3
1 0 3	26,924	26,931	40,6	39,0
1 1 0	31,061	31,055	46,6	55,2
1 0 4	32,397	32,396	69,4	61,6
1 1 2	33,936	33,932	100	100
2 0 0	-	36,011	-	0,8
2 0 1	36,666	36,664	11,1	10,6
1 0 5	38,405	38,400	24,1	18,0
2 0 2	38,564	38,562	36,6	40,4
0 0 6	-	40,776	-	2,3
1 1 4	41,406	41,512	7,3	9,5
2 0 3	41,567	41,563	62,1	43,6
1 0 6	44,799	44,803	12,9	5,4
2 0 4	-	45,489	-	1,9
2 1 0	-	48,273	-	1,6
2 1 1	48,828	48,790	8,5	11,2
2 0 5	50,170	50,180	12,9	9,1
2 1 2	-	50,311	-	1,8
1 0 7	51,535	51,545	20,6	15,1
1 1 6	-	51,121	-	8,1
2 1 3	-	52,778	-	7,4
3 0 0	55,238	55,249	16,8	9,7
0 0 8	-	55,349	-	3,2
2 0 6	56,105	55,514	46,1	33,3

a = 5,754(1)Å

c = 13,267(3)Å

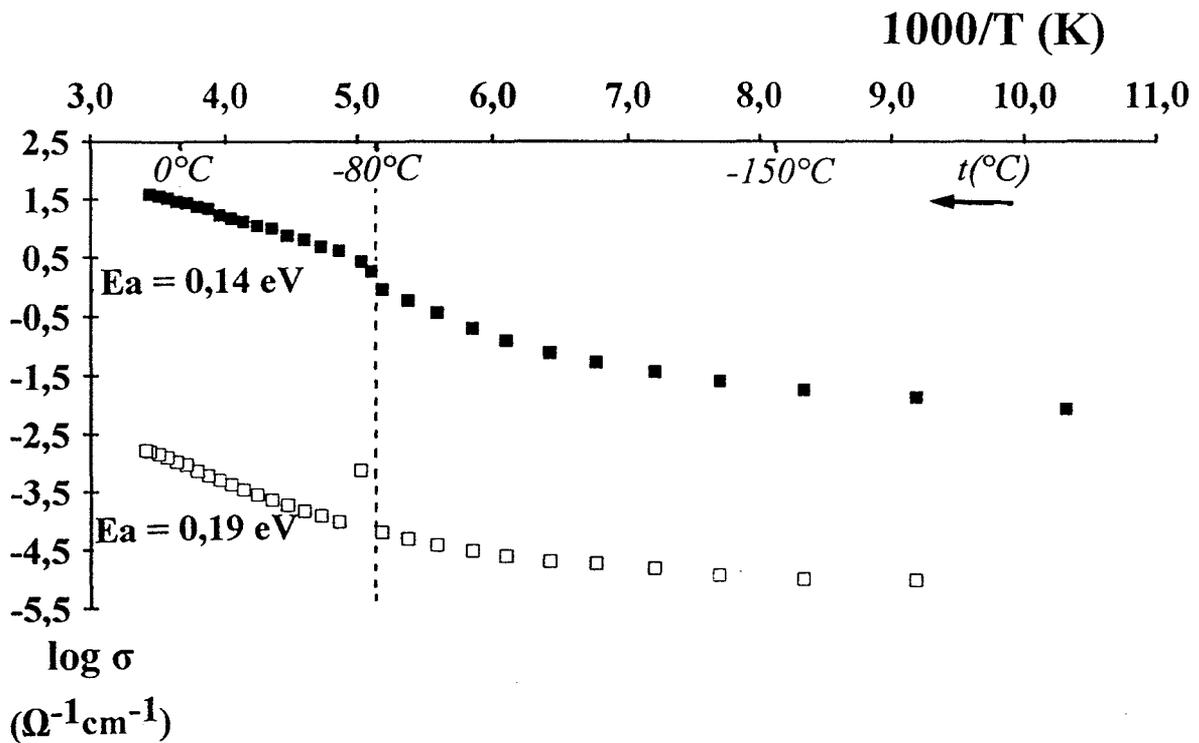


Figure II.18 : Conductivité électronique mesurée sur : \square mélange $\text{PbV}_6\text{O}_{11}/\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}$; \blacksquare phase hollandite au plomb obtenue par recuit du mélange précédent

II. 4. 2 - Discussion

La conductivité suit un comportement type Arrhénius de la température ambiante jusque environ -80°C . L'énergie d'activation dans ce domaine est de $0,19 \text{ eV}$. La droite s'incurve ensuite et un comportement de type Mott peut être soupçonné comme pour les phases hollandites au bismuth et au potassium décrites au paragraphe I.3.4.

Les résultats obtenus sont, néanmoins, difficilement interprétables de part le caractère biphasé de l'échantillon.

Des mesures de résistivité sur un monocristal de $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ perpendiculairement à la direction $[001]$ ont révélé une transition à 60K [26]. Cette transition de type magnétique est confirmée par l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [8]. Il serait évidemment intéressant d'entreprendre des mesures de conductivité à plus basse température ainsi que des études magnétiques afin de déceler une éventuelle transition de ce

type dans $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$. Au préalable, le problème de l'obtention de cette phase pure reste cependant posé.

La figure II.18 représente également la variation de la conductivité mesurée après recuit de ce barreau à 800°C en tube scellé sous vide. On retrouve un comportement de même type, c'est à dire une évolution selon une loi d'Arrhénius jusque environ -80°C avec une énergie d'activation de $0,14\text{ eV}$ puis une incurvation de la courbe aux températures inférieures. La modification à -80°C est cependant nettement plus marquée. Le fait le plus surprenant est l'augmentation de la conductivité d'un facteur 10^4 alors que la compacité de l'échantillon n'a pas été sensiblement améliorée par le recuit sous vide à 800°C .

En fait, le spectre de diffraction X du barreau broyé révèle l'absence de toute trace de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$; seul subsiste un spectre très proche de celui de la hollandite $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$ (Fig.II.19) : l'équilibre entre les deux phases a donc été déplacé vers la hollandite lors du recuit sous vide, ce qui est assez inattendu, le degré d'oxydation moyen du vanadium étant plus élevé pour la phase type hollandite que pour $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$.

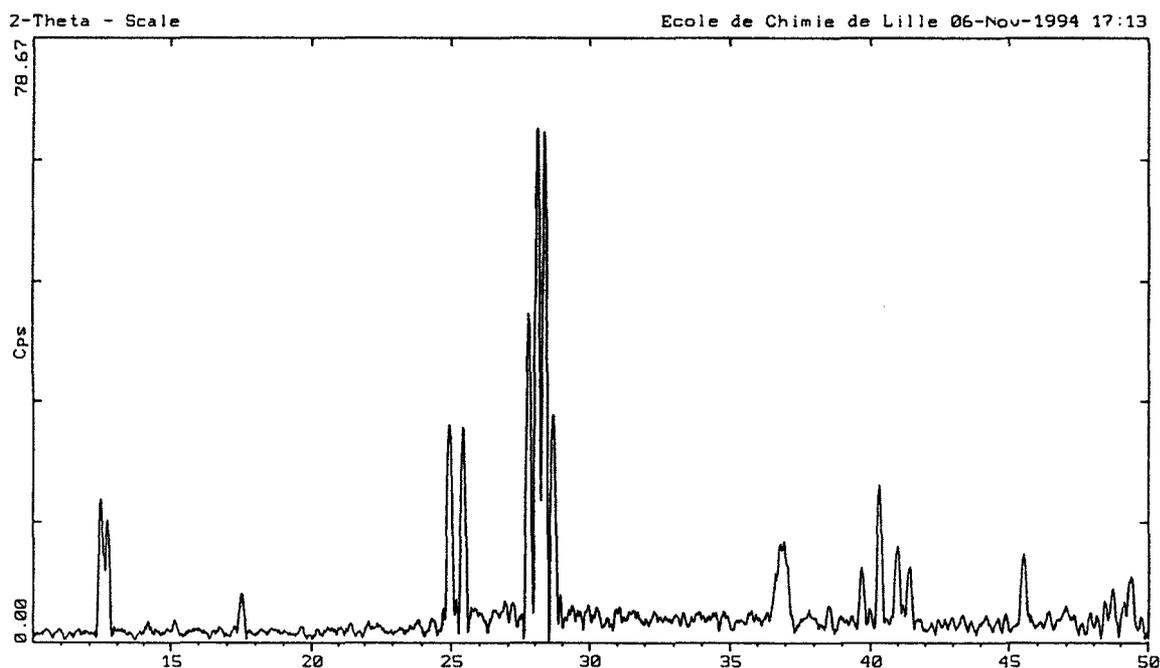


Figure II.19 : Spectre de diffraction X de la phase type hollandite au plomb pure obtenue par recuit sous vide d'un mélange $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16+\delta}/\text{PbV}_6\text{O}_{11}$

L'affinement des paramètres de maille de la phase après recuit conduit aux valeurs $a = 10,133(5)$, $b = 9,987(4)$, $c = 2,908(1)\text{\AA}$, $\gamma = 91.07^\circ$; valeurs légèrement différentes de celles obtenues précédemment. La conductivité mesurée est donc celle d'une phase hollandite au plomb dont la composition reste vraisemblablement proche de celle déduite de l'étude structurale sur monocristal. Le mélange de départ avait pour composition PbV_6 ; si l'on admet un remplissage total des tunnels de la hollandite par des ions Pb^{2+} et par les atomes d'oxygène des tétraédres VO_4 , la formule obtenue à partir de ce mélange est $\text{Pb}_{1,38}\text{V}_{8,31}\text{O}_{16,62}$, formule très proche de celle du monocristal.

L'obtention de la phase de type hollandite pure a pu être reproduite dans ces mêmes conditions : recuit sous vide du mélange correspondant à la composition $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$.

Les conductivités de la phase hollandite déformée au plomb sont nettement plus élevées que celles des hollandites quadratiques au bismuth et au bismuth-potassium.

Nous avons envisagé la synthèse d'hollandites au plomb avec d'autres métaux que le vanadium. Comme dans le cas des tentatives avec le bismuth, l'utilisation de RuO_2 ou TiO_2 conduit à une réduction du plomb à l'état métallique.

Bibliographie du Chapitre II

- [1] W. ABRIEL, F. RAU and K.-J. RANGE, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1463 (1979)
- [2] M. E. de ROY, J. P. BESSE and R. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 567 (1986)
- [3] J. E. POST, R. B. Von DREELE and P. R. BUSECK, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1056 (1982)
- [4] R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structure", *ed. Interscience*, **vol.(1)**, 134 (1963)
- [5] W. SINCLAIR, G. M. Mc LAUGHLIN and A. E. RINGWOOD, *Acta Crystallogr.*, **B36**, 2913 (1980)
- [6] R. W. CHEARY, *Acta Crystallogr.*, **B42**, 229 (1986)
- [7] H. W. ZANDBERGEN, P. L. A. EVERSTIJN, F. C. MIJLOFF, G. H. RENES and D. J. W. IJDO, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 431 (1987).
- [8] M.E. DE ROY, *Thèse d'Etat*, Univ. Clermont ferrand II (1991)
- [9] W. ABRIEL, C. GARBE, F. RAU, K. J. RANGE, *Z. Kristallogr.*, **176(1-2)**, 113 (1986)
- [10] L. A. BURSILL, *Acta. Crystallogr.*, **B35**, 530 (1979)
- [11] J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965)
- [12] J. SMIT and H.P.J WIJN, "Ferrites", *PHILIPS Tech. LIBRARY*, Eindhoven (1960)
- [13] F. HABEREY and M. VELICESCU, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 127 (1974)
- [14] M.C CADEE and D.J.W. IJDO, *J. Solid State Chem.*, **36**, 314 (1981)
- [15] P. B. BRAUN, *Philips Res. Rep.*, **12**, 491 (1957)
- [16] J. SMIT and H.P.J. WIJN, "Ferrites", Eindhoven (1959)
- [17] W.D. TOWNES, J. H FANG and A.J PERROTA, *Z. Kristallogr.*, **125**, S. 437 (1967)
- [18] V.L. MORUZZI and M.W. SHAFER, *J. American Ceram. Soc.*, **43**, 367 (1960)
- [19] M.E. DE ROY, J.P. BESSE and R.CHEVALIER, *J. Solid State Chem.*, **67**, 185 (1987)
- [20] Y. KANKE, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, Y. UCHIDA, K. KATO and S.TAKEKAWA, *J. Solid State Chem.*, **95**, 438 (1991)
- [21] Y. KANKE, F. IZUMI, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, K. KATO, *J. Solid State Chem.*, **92**, 261 (1991)
- [22] X. OBRADORS, A. COLLOMB and M. PERNET, *J. Solid State Chem.*, **56**, 171, (1985)

- [23] M.C CADEE and D.J.W. IJDO, *J. Solid State Chem.*, **52**, 302 (1981)
- [24] A. COLLOMB, B. LAMBERT-ANDRON, J.X. BOWCHERLE and D. SAMARAS,
Phys. Stat. Sol., **96**, 385 (1986)
- [25] X. OBRADORS, A. COLLOMB, J. PANNETIER, A. ISALGUE, J. TEYADA,
J.C. JOUBERT, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1543 (1983)
- [26] Y. KANKE, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, K. KATO and Y. MATSUI,
J. Solid State Chem., **89**, 130 (1990)
- [27] I.D BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244 (1985)

CHAPITRE III

ETUDE DE L'OXYCHLORURE DE BISMUTH ET

DE VANADIUM $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ ET DE LA

SOLUTION SOLIDE $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$

III. 1 - INTRODUCTION

Une des méthodes permettant d'obtenir des oxydes de métaux de transition à valence mixte ou à valence inusuelle consiste à additionner au mélange réactionnel un composé qui, par décomposition in situ, libère à haute température de l'oxygène. De plus cette méthode favorise, en général, la croissance de monocristaux. L'utilisation de chlorate de potassium a été mise à profit au laboratoire pour la synthèse de monocristaux des phases $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ [1], $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ [2,3], $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$, $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ [4], $\text{Nd}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ [5] ; $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ [6], NdOsO_4 [7] ou encore $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_3\text{O}_{13}$ [8].

Nous avons utilisé cette technique dans l'espoir d'obtenir des monocristaux d'oxyde de bismuth et de vanadium à degré d'oxydation mixte.

Nous verrons qu'il y a, dans notre cas, réaction à haute température avec le chlorure de potassium fondu et formation de monocristaux d'oxychlorure dont la formule a été déduite de la détermination structurale. La connaissance de cette formule $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ nous a permis la synthèse de cet oxychlorure sous forme de poudre ainsi que des phases de la solution solide $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

III. 2. ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

III. 2. 1 - Synthèse des monocristaux

Différents mélanges d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , de vanadium métal et de chlorate de potassium KClO_3 sont placés dans des tubes d'or, eux-mêmes placés dans des ampoules de silice scellées sous vide. La quantité de KClO_3 introduite est calculée pour permettre l'oxydation du vanadium à des degrés compris entre 2,5 et 4.

L'ensemble est d'abord lentement chauffé jusqu'à 900°C , étape pendant laquelle le chlorate de potassium se décompose suivant la réaction : $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3/2 \text{O}_2$. L'oxygène libéré oxyde plus ou moins partiellement le vanadium.

Les tubes sont ensuite maintenus à 900°C pendant 24 heures puis refroidis lentement ($5^\circ\text{C}/\text{h}$) jusqu'à la température ambiante.

Dans certains essais, du chlorure de potassium, jouant un rôle de fondant, a été ajouté afin d'augmenter les possibilités de cristallisation.

Les ampoules de silice sont ensuite sorties du four, puis ouvertes. Le contenu du tube d'or est lavé à l'eau distillée pour enlever toute trace de KCl.

Des monocristaux de couleur orange et de formes parallélépipédiques sont apparus majoritairement au sein du mélange réactionnel pour les stoechiométries $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V} - \text{KClO}_3 = 1-3-2, 1-3-5/2, 1-1-5/6$.

Le spectre de diffraction X de ces monocristaux broyés n'appartient à aucune phase répertoriée dans le fichier JCPDS. Ces cristaux apparaissant majoritairement dans de nombreuses manipulations, il nous a semblé intéressant d'en déterminer la structure cristalline.

III. 2. 2 - Détermination de la structure

III. 2. 2. 1 - Collecte des intensités

Le cristal sélectionné est un parallélépipède de dimensions $270 \times 80 \times 60 \mu\text{m}^3$. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg indiquent une symétrie monoclinique et des paramètres de maille voisins de $a = 11,66 \text{ \AA}$, $b = 5,45 \text{ \AA}$, $c = 14,68 \text{ \AA}$, $\beta = 93,7^\circ$. Aucune extinction systématique n'a pu être relevée sur les clichés de Weissenberg réalisée en tournant autour de l'axe **b** de la maille.

L'étude cristallographique a été poursuivie sur diffractomètre quatre cercles Philips PW1100. Un demi-espace réciproque a été exploré en se limitant à $\Theta \leq 30^\circ$ soit $-16 \leq h \leq 16$, $-7 \leq k \leq 7$ et $0 \leq l \leq 20$. 5706 réflexions ont été mesurées. Seules 4105 réflexions ont une intensité supérieure à trois fois l'écart-type ($I > 3\sigma(I)$) et sont considérées comme significatives. Elles sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. L'absence systématique des réflexions $0k0$ avec $k = 2n+1$ (non décelable en Weissenberg) indique l'existence d'un axe 2_1 parallèle à **b**. Les deux groupes spatiaux envisageables sont donc $P2_1$ et $P2_1/m$. Les réflexions équivalentes sont ensuite regroupées dans le groupe de Laüe $2/m$ puis moyennées, ceci conduit à 2270 réflexions indépendantes. A ce stade de l'étude, la composition de la phase étant inconnue, il est impossible d'appliquer des corrections

d'absorption rigoureuses ; dans un premier temps, un coefficient d'absorption arbitraire ($\mu = 500 \text{ cm}^{-1}$) est utilisé, les corrections seront améliorées au cours de l'affinement en utilisant un coefficient d'absorption de plus en plus exact jusqu'à sa valeur réelle $\mu = 813,25 \text{ cm}^{-1}$. Dans ces conditions le facteur de regroupement est excellent, $R_{\text{int}} = 0,034$. Les conditions d'enregistrement sont résumées dans le tableau III.1.

III. 2. 2. 2 Affinement de la structure

La détermination et l'affinement de la structure ont été menés à terme dans le groupe spatial centrosymétrique $P2_1/m$.

La complexité du diagramme de Patterson obtenu nous a amené à utiliser les méthodes directes pour localiser les atomes lourds (programme SHELXS 86 [9]). Par analogie avec le composé de même couleur $\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [10], il a été supposé l'existence de seize atomes de bismuth par maille. En effet, la maille moyenne orthorhombique de $\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est définie par $a = 5,533(1)$, $b = 5,611(1)$ et $c = 15,288(4)\text{Å}$, $V = 474,6\text{Å}^3$ et $Z=2$, soit 8 atomes de bismuth par maille. La multiplication du paramètre a par deux conduit à une maille très proche de celle du cristal étudié ($V = 941,18 \text{ Å}^3 \approx 2 V(\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11})$).

L'utilisation de méthodes directes conduit effectivement à la localisation, dans le groupe spatial $P2_1/m$, de seize atomes de bismuth dans huit sites 2(e) différents; ces sites 2(e) correspondent à des positions dans le miroir m ($x, \frac{1}{4}, z$).

L'affinement des coordonnées et des coefficients d'agitation thermique isotrope de ces atomes de bismuth conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,228$ et $R_w = 0,254$. Une première synthèse de Fourier différence $F_o - F_g\text{Bi}$ révèle un maximum correspondant à une position générale (x, y, z) avec $y = 0,30$.

La trop courte distance séparant cet atome de son image par le miroir m impose un taux d'occupation du site de moitié. L'occupation de cette position par un atome de bismuth conduit à une valeur du facteur de température isotrope convenable. Cet atome étant le seul non compris dans le miroir m en $y = \frac{1}{4}$, il a une forte influence sur la valeur des facteurs de structure. Son introduction dans le processus d'affinement conduit à une diminution sensible des valeurs de $R = 0,132$ et $R_w = 0,153$.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallines, conditions de la collecte des intensités et résultats de l'affinement pour la phase $Bi_9V_2ClO_{18}$

Données Cristallographiques

Systeme	monoclinique
Groupe spatial	$P2_1/m$
Paramètres de maille (Å)	$a=11,671(2)$, $b=5,463(1)$ $c=14,792(3)$, $\beta=93,67(1)^\circ$
Volume (Å ³)	941,18
Z	2

Collecte des intensités

Diffractomètre	Philips PW 1100
λ (MoK α (monochromateur au graphite))	0.7107Å
Mode de balayage	ω -2 Θ
Largeur de balayage (°)	1,3
Domaine angulaire (°)/ Θ	2-30
Réflexions de référence	$2\bar{4}0$, $0\bar{4}\bar{2}$, $\bar{3}\bar{3}0$ (mesurées toutes les 2 heures)
Espace réciproque exploré	$-16 \leq h \leq 16$, $-7 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 20$
Nombre de réflexions mesurées	5706
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	4105
Nombre de réflexions indépendantes	2270
μ (cm ⁻¹) (pour λ K $\alpha=0.7107$)	813,25
Faces délimitant le cristal et distances / origine arbitraire (mm)	$\bar{1}00$ $\bar{1}00$ 0.031 $0\bar{1}0$ $0\bar{1}0$ 0.136 $00\bar{1}$ $00\bar{1}$ 0.020 $10\bar{1}$ $\bar{1}0\bar{1}$ 0,031 $\bar{1}0\bar{1}$ 0,020
Facteur de transmission minimal et maximal	0,02-0,08
Facteur de regroupement (R int)	0.034

Affinement

Nombre de paramètres affinés	124
$R = \frac{\sum [F_o - F_c]}{\sum F_o }$	0.035
$R_w = \frac{\sum w (F_o - F_c)^2}{\sum w F_o^2}^{1/2}$	0.041
avec $w = 1/\sigma(F_o)$	

Les atomes de vanadium sont localisés à la suite de la synthèse de Fourier différence $F_O - F_{9B_i}$ suivante. Quatre atomes de vanadium sont ainsi présents dans deux sites 2(e). Leur introduction dans l'affinement conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,102$ et $R_w = 0,131$. L'affinement consécutif des facteurs de température anisotropes des neuf atomes de bismuth conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,081$ et $R_w = 0,109$.

Les positions des anions sont successivement décelées de la même façon : la synthèse de Fourier différence suivante $F_O - (F_{B_i} + F_V)$ met en évidence 5 maxima de même poids. Ils correspondent à 4 positions générales 4(f) et une position particulière 2(e).

Dans un premier temps, ces positions sont occupées par des atomes d'oxygène mais l'affinement ne permet pas une baisse des facteurs de reliabilité et conduit à un facteur d'agitation thermique isotrope de l'oxygène en 2(e) négatif. Ce résultat est signe d'une densité électronique introduite dans ce site insuffisante. Si ce site est occupé par du vanadium, l'effet inverse est observé. En fait, seule l'introduction de chlore en site 2(e) permet à l'affinement de converger vers les valeurs des facteurs de reliabilité $R = 0,066$ et $R_w = 0,094$ et conduit à $B(Cl) \approx 3,4 \text{ \AA}^2$.

Si l'on considère le bismuth et le vanadium présents aux degrés d'oxydation +3 et +5 respectivement, la formule de cette phase est $Bi_9V_2ClO_{18}$. Les dix atomes d'oxygène complétant le motif formulaire et permettant d'en assurer l'électroneutralité sont effectivement localisés sur la synthèse de Fourier différence suivante. Il est à noter que les trois derniers atomes d'oxygène localisés O(11), O(12) et O(13) n'occupent qu'à moitié des sites de type 4(f), étant donné la très courte distance les séparant de leur image par le miroir m.

Après affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope des deux atomes de vanadium et de l'atome de chlore et introduction des treize atomes d'oxygène, les facteurs de reliabilité se stabilisent aux valeurs finales $R = 0,035$ et $R_w = 0,041$. Les résultats correspondants sont réunis dans les tableaux III.2 et III.3. L'affinement dans le groupe non centrosymétrique $P2_1$ n'a pas permis l'obtention de résultats satisfaisants quant à la localisation des atomes d'oxygène et aux valeurs de leur facteur de température isotrope.

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques et coefficients de température isotropes ou isotropes équivalents pour $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

atome	site et taux d'occup.	x	y	z	B iso ou Beq (\AA^2)
Bi(1)	2(e) 1	0,30514(6)	¼	0,21706(5)	0,71(2)
Bi(2)	2(e) 1	0,54312(6)	¼	0,65271(5)	0,64(2)
Bi(3)	2(e) 1	0,86075(6)	¼	0,66356(5)	0,96(2)
Bi(4)	2(e) 1	0,95414(6)	¼	0,15650(5)	0,97(2)
Bi(5)	2(e) 1	0,61437(6)	¼	0,20042(6)	1,11(2)
Bi(6)	2(e) 1	0,26125(6)	¼	0,47071(5)	0,84(2)
Bi(7)	2(e) 1	0,26166(6)	¼	0,95538(5)	0,68(2)
Bi(8)	2(e) 1	0,96168(6)	¼	0,41215(5)	0,76(2)
Bi(9)	4(f) ½	0,55723(8)	0,3057(2)	0,91299(8)	1,23(3)
V(1)	2(e) 1	0,1984(2)	¼	0,7196(2)	0,57(7)
V(2)	2(e) 1	0,8609(3)	¼	0,9070(3)	1,13(9)
Cl	2(e) 1	0,5715(8)	¼	0,4330(5)	3,4(2)
O(1)	4(f) 1	0,5995(8)	-0,003(2)	0,0861(7)	1,1(2)
O(2)	4(f) 1	0,4538(7)	-0,001(2)	0,2279(7)	0,6(1)
O(3)	4(f) 1	0,2950(8)	0,505(2)	0,3599(7)	1,0(2)
O(4)	4(f) 1	0,1047(8)	0,493(2)	0,4526(7)	0,8(2)
O(5)	2(e) 1	0,3613(15)	¼	0,0768(14)	2,0(3)
O(6)	2(e) 1	0,7612(16)	¼	0,8196(15)	2,3(4)
O(7)	4(f) 1	0,1872(10)	0,004(3)	0,2101(9)	2,0(2)
O(8)	2(e) 1	0,0466(15)	¼	0,2814(13)	2,0(3)
O(9)	2(e) 1	0,0975(17)	¼	0,6333(15)	2,5(4)
O(10)	2(e) 1	0,3311(16)	¼	0,6865(14)	2,2(3)
O(11)	4(f) ½	0,9880(18)	0,151(5)	0,8818(16)	1,4(4)
O(12)	4(f) ½	0,8725(18)	0,586(5)	0,9136(16)	1,5(4)
O(13)	4(f) ½	0,8109(20)	0,165(5)	1,0025(17)	2,0(4)

Tableau III.3 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de bismuth, vanadium et chlore de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi(1)	0,0061(3)	0,0112(4)	0,0096(4)	0	0,0004(2)	0
Bi(2)	0,0085(3)	0,0092(4)	0,0064(3)	0	-0,0010(2)	0
Bi(3)	0,0080(3)	0,0216(5)	0,0067(3)	0	0,0010(2)	0
Bi(4)	0,0064(3)	0,0238(5)	0,0068(3)	0	0,0004(2)	0
Bi(5)	0,0074(3)	0,0250(5)	0,0096(4)	0	0,0005(3)	0
Bi(6)	0,0102(3)	0,0163(4)	0,0055(3)	0	-0,0006(2)	0
Bi(7)	0,0075(3)	0,0114(4)	0,0069(3)	0	0,0001(2)	0
Bi(8)	0,0078(3)	0,0112(4)	0,0099(4)	0	0,0005(2)	0
Bi(9)	0,0095(4)	0,0158(9)	0,0221(5)	0,0044(4)	0,0041(4)	0,0083(5)
V(1)	0,006(1)	0,008(2)	0,008(2)	0	-0,001(1)	0
V(2)	0,006(1)	0,032(2)	0,006(1)	0	0,000(1)	0
Cl	0,081(6)	0,026(4)	0,022(4)	0	0,000(4)	0

Les facteurs de température anisotropes sont définis par

$$\exp [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

III. 2. 3 - Description de la structure et discussion

La structure de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel de polyèdres oxygénés ou oxychlorés de bismuth et de tétraèdres VO_4 . La figure III.1. représente la projection de la structure dans le plan (010) et la figure III.2. une vue en perspective en considérant toutes les liaisons Bi-O inférieures à 3Å. Pour des raisons de simplification, pour cette dernière figure, les images par le miroir m de l'atome Bi(9) et de l'ion $\text{V}(2)\text{O}_4$ n'ont pas été représentées. Le tableau III.4. rassemble les principales distances interatomiques et angles à l'intérieur de ces polyèdres de coordination.

**Tableau III.4 : Polyèdres de coordination des cations et de l' atome de chlore dans
Bi₉V₂ClO₁₈.**

<u>Environnement de Bi(1)</u>				<u>Environnement de Bi(2)</u>			
	d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}		d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}
Bi(1) - O(1)	2,210(9)	0,7309		Bi(2) - O(2) ⁱⁱ ₁₀₁	2,227(11)	0,6981	
- O(2) ^{iv}				- O(2) ⁱⁱⁱ ₁₀₁			
- O(3)	2,541(11)	0,2988		- O(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₁	2,333(10)	0,5242	
- O(3) ^{iv}				- O(3) ⁱⁱ ₁₁₁			
- O(5)	2,216(21)	0,7191	2,78	- O(11)	2,555(19)	0,2877	2,73
- O(6) ⁱⁱ ₁₀₁	2,882(6)	0,1189		- Cl	3,288(8)	0,0994	
- O(6) ⁱⁱ ₁₁₁				- Cl ⁱⁱ ₁₀₁	3,262(5)	0,1067	
- O(13) ⁱⁱ ₁₁₁	2,886(22)	0,1176	3,13	- Cl ⁱⁱ ₁₁₁		0,1067	3,04
<u>Environnement de Bi(3)</u>				<u>Environnement de Bi(4)</u>			
	d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}		d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}
Bi(3) - O(3) ⁱⁱ ₁₁₁	2,266(10)	0,6282		Bi(4) - O(7) ⁱⁱ ₁₀₁	2,312(14)	0,5548	
- O(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₁				- O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₁			
- O(4) ⁱⁱ ₁₁₁	2,274(11)	0,6148		- O(8) ₁₀₀	2,079(18)	1,0414	
- O(4) ⁱⁱⁱ ₁₁₁				- O(11) ⁱⁱ ₂₀₁	2,372(27)	0,4717	
- O(5)	2,650(22)	0,2225	2,71	- O(12) ⁱⁱ ₂₁₁	2,498	0,3356	2,96
- O(9) ₁₀₀	2,827(20)	0,1379	2,85	- O(13) ₀₀₁	2,777	0,1579	3,12
<u>Environnement de Bi(5)</u>				<u>Environnement de Bi(6)</u>			
	d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}		d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}
Bi(5) - O(1)	2,182(11)	0,7883		Bi(6) - O(3)	2,206(11)	0,7388	
- O(1) ^{iv}				- O(3) ^{iv}			
- O(2)	2,379(9)	0,4629		- O(4)	2,261(10)	0,6368	
- O(2) ^{iv}				- O(4) ^{iv}			2,75
- O(7) ⁱⁱ ₁₀₁	2,668(13)	0,2200		- Cl	3,699(9)	0,0327	
- O(7) ⁱⁱⁱ ₁₀₁			2,94	- Cl ⁱⁱ ₁₀₁	3,598(6)	0,0430	
- Cl	3,508(8)	0,0549	2,99	- Cl ⁱⁱ ₁₁₁	3,598(6)	0,0430	2,87

Tableau III.4 (suite): Polyèdres de coordination des cations et de l' atome de chlore dans $Bi_9V_2ClO_{18}$.

<u>Environnement de Bi(7)</u>				<u>Environnement de Bi(8)</u>			
	d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}		d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}
Bi(7) - O(1) ⁱⁱ ₁₀₁	2,225(10)	0,7018		Bi(8) - O(4) ₁₀₀	2,187(10)	0,7777	
- O(1) ⁱⁱⁱ ₁₀₁				- O(4) ^{iv} ₁₀₀			
- O(5) ₀₀₁	2,076(19)	1,0499		- O(4) ⁱⁱ ₁₁₁	2,602(11)	0,2534	
- O(13) ⁱⁱ ₁₀₂	2,513(27)	0,3222		- O(4) ⁱⁱⁱ ₁₁₁			
- O(12) ⁱⁱ ₁₁₂	2,720(24)	0,1842	2,96	- O(8) ₁₀₀	2,229(19)	0,6943	2.76
- O(7)	2,897(14)	0,1141		- O(9) ⁱⁱ ₁₀₁	2,886(7)	0,1176	
- O(7) ^{iv}			3,19	- O(9) ⁱⁱ ₁₁₁	3,598(6)		2.99
<u>Environnement de Bi(9)</u>				<u>Environnement du chlore</u>			
	d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}		d(Å)	s _{ij}	Σs _{ij}
Bi(9) - O(1) ⁱⁱ ₁₀₁	2,467(10)	0,3649		Cl - Bi(2)	3,288(8)	0,0994	
- O(1) ⁱⁱⁱ ₁₀₁	2,107(10)	0,9655		- Bi(2) ⁱⁱ ₁₀₁	3,262(5)	0,1067	
- O(2) ⁱⁱ ₁₀₁	2,663(11)	0,2148		- Bi(2) ⁱⁱ ₁₁₁		0,1067	
- O(2) ⁱⁱⁱ ₁₀₁	2,332(11)	0,5256		- Bi(5)	3,508(8)	0,0549	
- O(5) ⁱⁱ ₁₁₁	2,608(6)	0,2493	2,32	- Bi(6)	3,699(9)	0,0327	
- O(6) ^{iv} ₀₀₁	2,793(10)	0,1512		- Bi(6) ⁱⁱ ₁₀₁	3,598(6)	0,0430	
- O(6)	2,844(20)	0,1317	2,60	- Bi(6) ⁱⁱ ₁₁₁		0,0430	0,48
<u>Environnement de V(1)</u>				<u>Environnement de V(2)</u>			
	d(Å)				d(Å)		
V(1) - O(7)	1,743(15)			V(2) - O(6)	1,683(20)		
- O(7) ^{iv}	1,743(15)			- O(11)	1,644(23)		
- O(9)	1,680(21)			- O(12)	1,843(27)		
- O(10)	1,654(19)			- O(13)	1,630(26)		
	angle (°)*				angle (°)*		
O(7)-V(1)-O(7) ^{iv}	105,5			O(6)-V(2)-O(11)	114,5		
O(7)-V(1)-O(9)	112,3			O(6)-V(2)-O(12)	94,9		
O(7) ^{iv} -V(1)-O(9)	112,3			O(6)-V(2)-O(3)	113,4		
O(7)-V(1)-O(10)	106,3			O(11)-V(2)-O(12)	106,0		
O(7) ^{iv} -V(1)-O(10)	106,3			O(11)-V(2)-O(13)	118,7		
O(9)-V(1)-O(10)	106,3			O(12)-V(2)-O(13)	105,5		

* L'écart type sur les angles est estimé à 2°.

symétries :

i : x, y, z
ii : \bar{x} , \bar{y} , \bar{z}
iii : \bar{x} , $\frac{1}{2} + y$, \bar{z}
iv : x, $\frac{1}{2} - y$, z

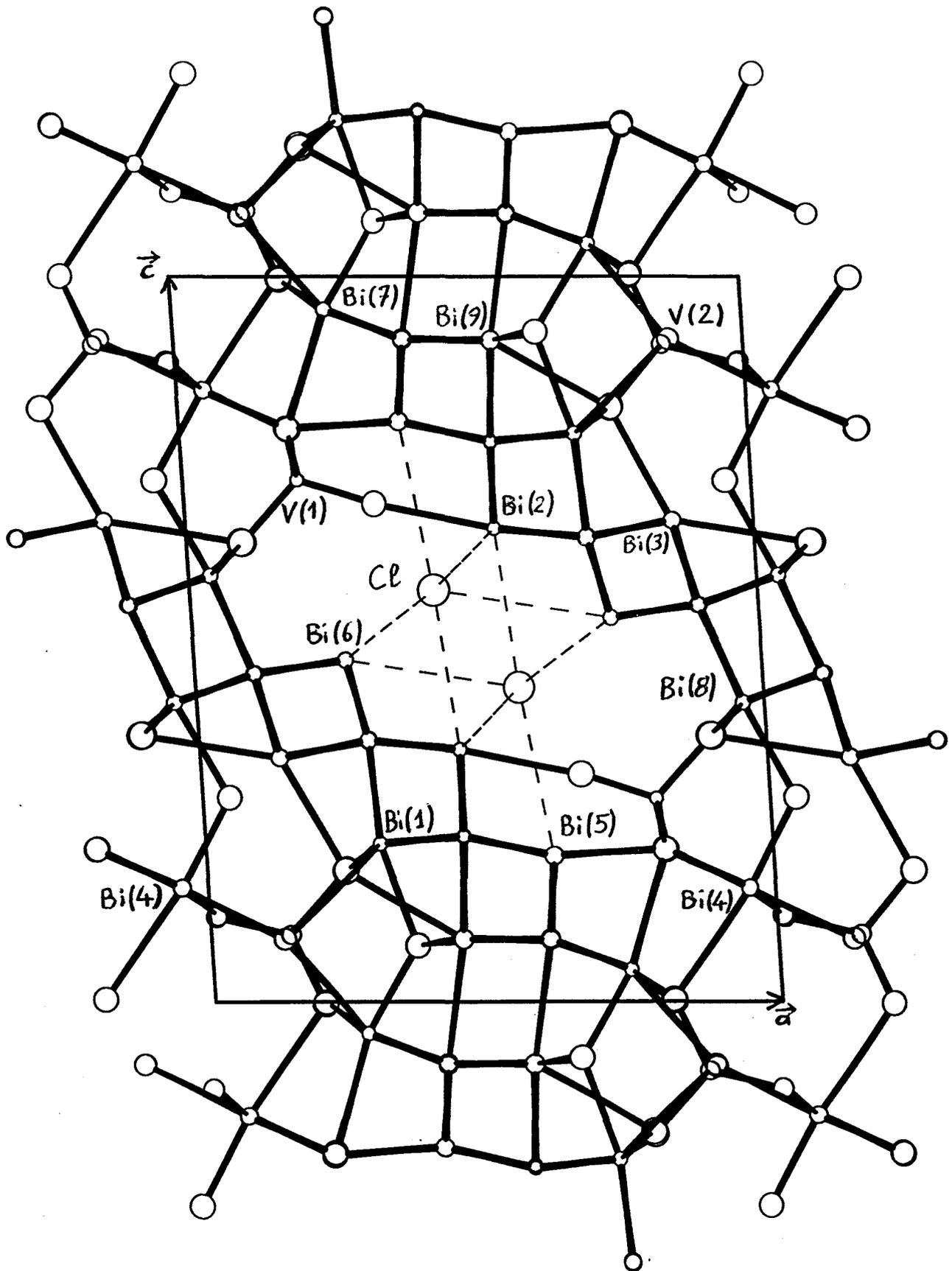


Figure III. 1 : Projection dans le plan (010) de la structure de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

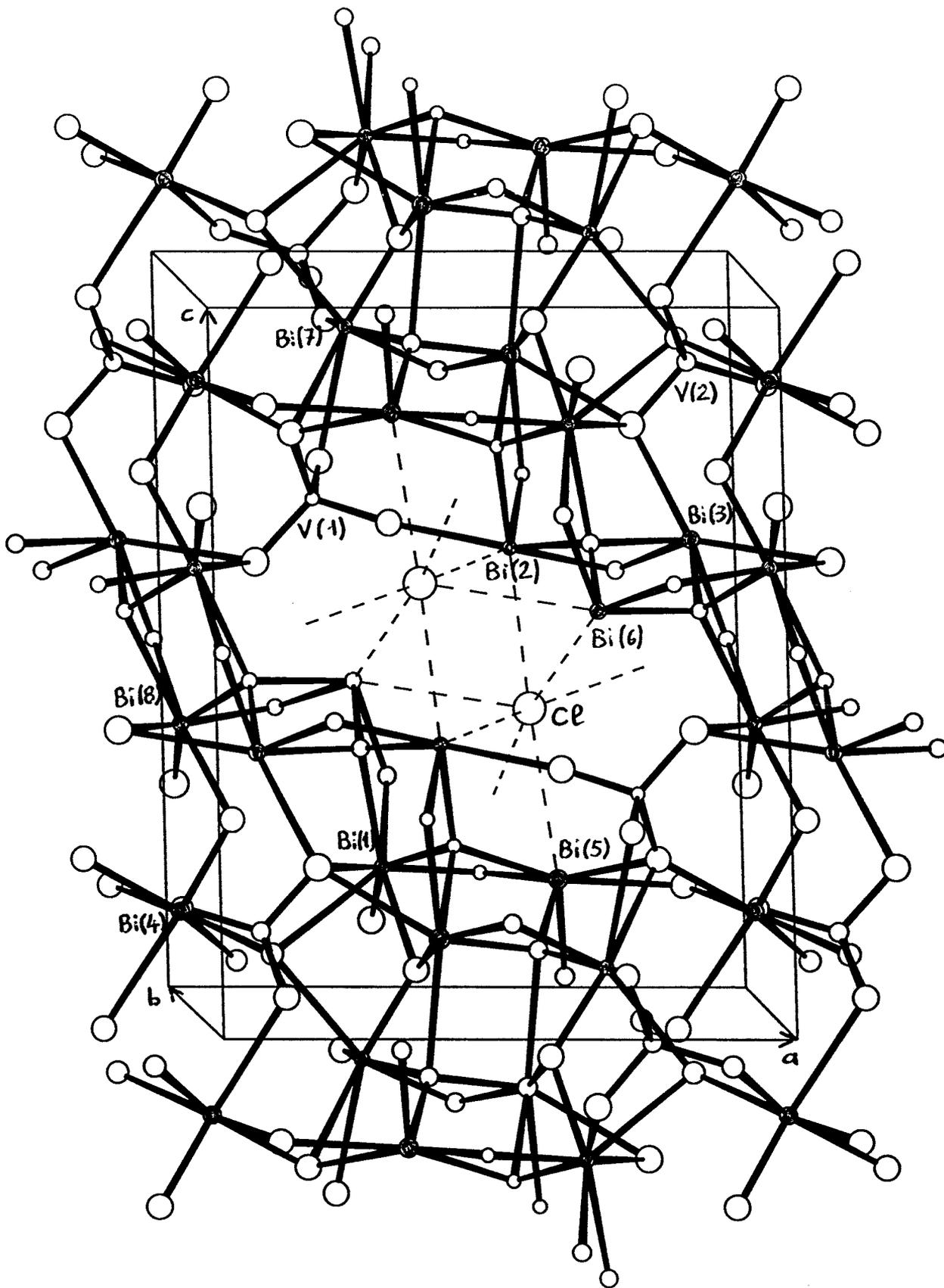


Figure III. 2 : Vue en perspective de la structure de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

L'environnement des atomes de vanadium est parfaitement défini, il s'agit de tétraèdres légèrement déformés. Il faut remarquer que le tétraèdre V(2)O₄ est réparti statistiquement sur deux positions reliées par le miroir m du groupe P2₁/m ; les positions des atomes d'oxygène hors de ce plan (O(11), O(12) et O(13)) sont donc occupées à moitié.

Par contre la géométrie des polyèdres de coordination autour des atomes de bismuth est beaucoup plus complexe (Fig. III.3.). De façon tout à fait classique, les distances Bi-O varient dans un large domaine. La plus courte distance Bi-O vaut 2,076Å. Les atomes Bi(2), Bi(3), Bi(5) et Bi(6) sont entourés de quatre atomes d'oxygène, situés d'un même côté de l'atome de bismuth à des distances courtes (inférieures à 2,4Å) et constituant avec l'atome de bismuth une pyramide à base carrée ; dans le cas des atomes Bi(1), Bi(7) et Bi(8) le nombre de distances courtes est réduit à trois, les trois atomes d'oxygène et le bismuth forment alors un tétraèdre. Dans chaque cas, on peut imaginer la paire 6s² du bismuth complétant la coordination pour former des pyramides à base carrée ou des tétraèdres. Une deuxième catégorie de liaisons Bi-O intervient ensuite avec des distances comprises entre 2,5 et 2,7Å. Si l'on considère la sphère de coordination limitée à 2,7Å, on obtient pour tous les atomes de bismuth excepté Bi(6) un nombre de coordination de 5 (en incluant pour Bi(7), la distance de 2,72Å). Pour Bi(6) la coordination se limite à quatre atomes d'oxygène à des distances courtes, du côté de la paire 6s², on ne trouve dans ce cas que trois atomes de chlore à des distances relativement longues. Le rôle de Bi(9) est un peu particulier ; en effet, celui-ci occupe statistiquement deux positions de part et d'autre du miroir m, cependant cinq distances Bi-O sont comprises entre 2,1 et 2,7Å. On retrouve une nouvelle fois une pyramide à base carrée Bi(9)O(1)₂O(2)₂ mais cette fois-ci plus déformée avec notamment une distance Bi-O(2) de 2,663Å. Pour l'atome Bi(4), on note également la présence d'une pyramide à base triangulaire Bi(4)O(7)₂O(8) ; cependant, dans ce cas, une distance Bi-O(11) courte (2,372Å) est observée du côté du doublet 6s². Dans tous les cas, l'effet stérique de doublet 6s² (E) de l'ion Bi³⁺ semble nettement marqué : il conduit à la formation, soit de tétraèdres BiO₃E (atomes Bi(1), Bi(4), Bi(7), Bi(8)), soit de prismes à base carrée BiO₄E (atomes Bi(2), Bi(3), Bi(5), Bi(6), Bi(9)). Le calcul des valences électrostatiques conduit, en se limitant à 2,7Å à

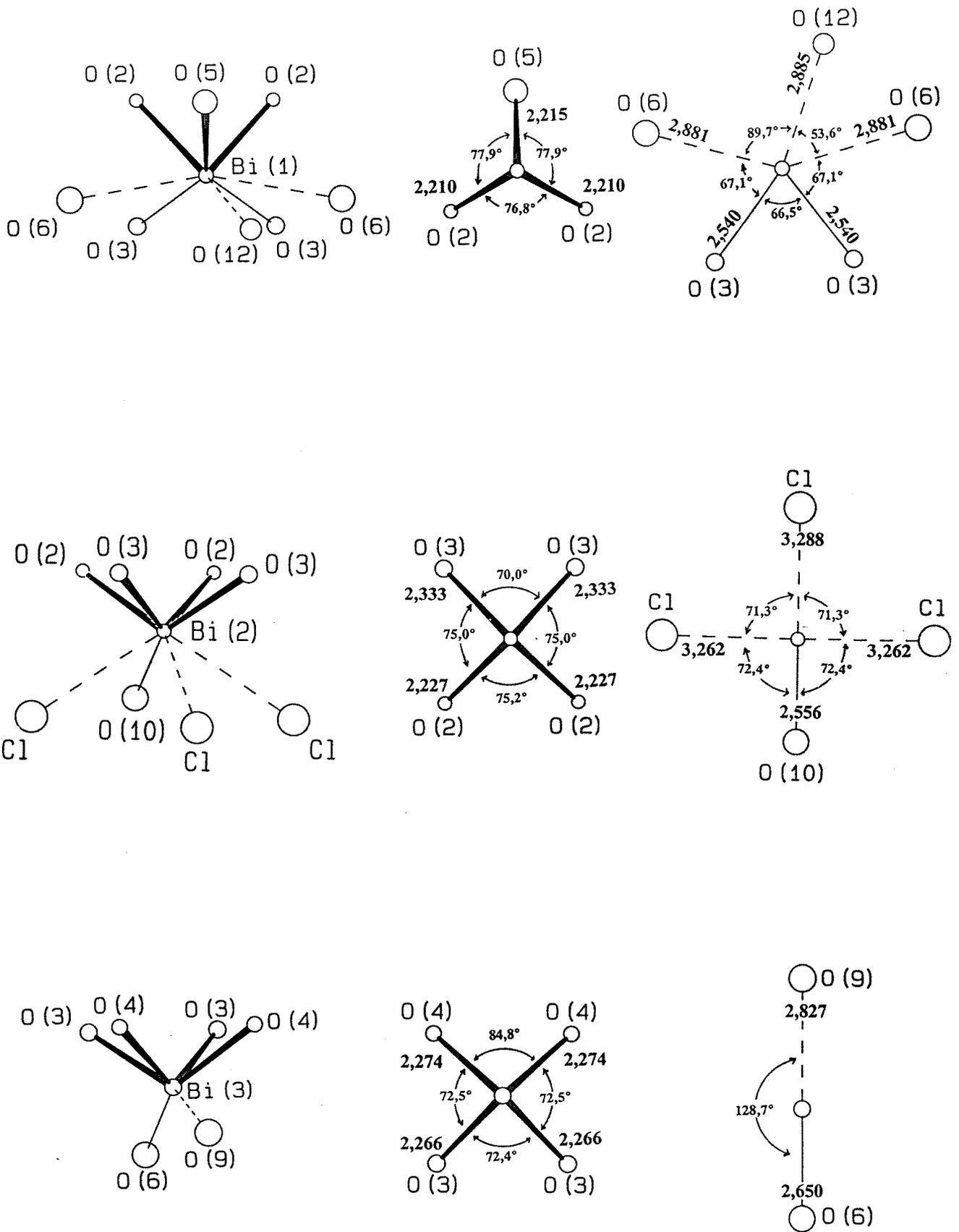


Figure III. 3 : Environnement des différents atomes de bismuth de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

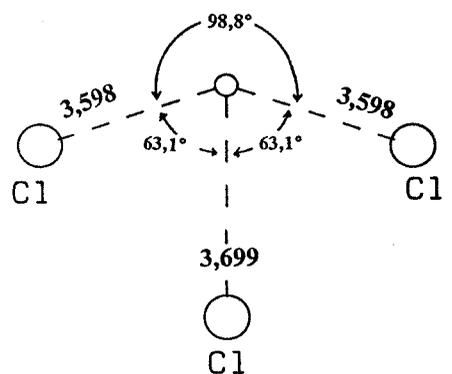
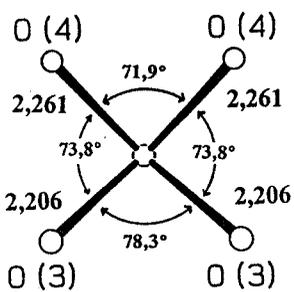
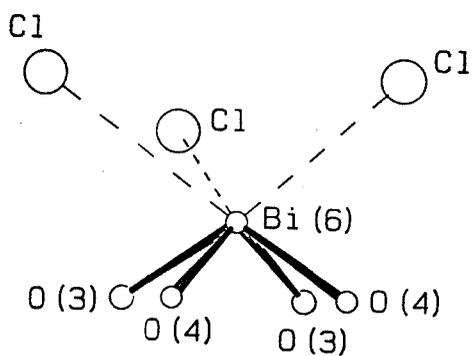
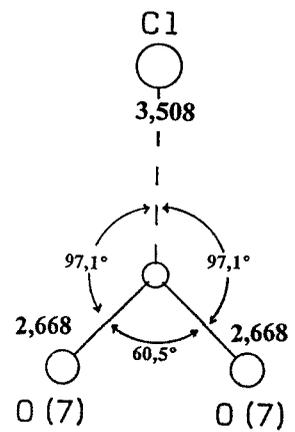
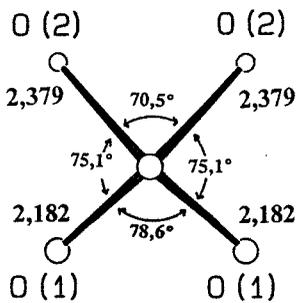
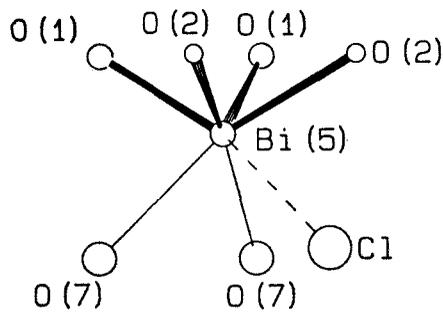
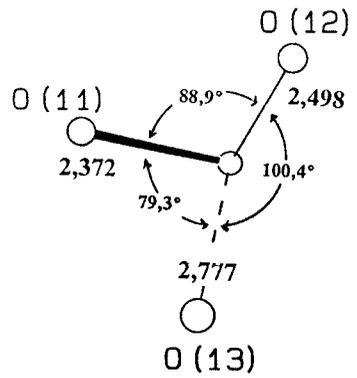
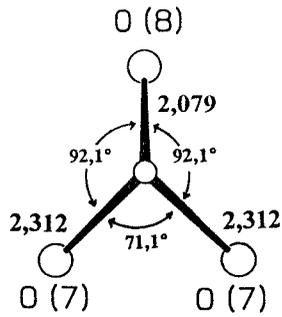
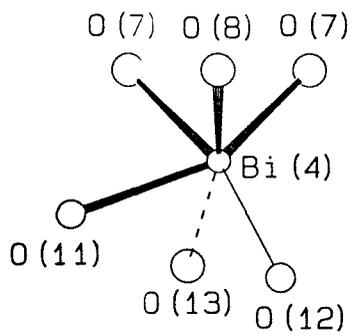


Figure III. 3 (suite)

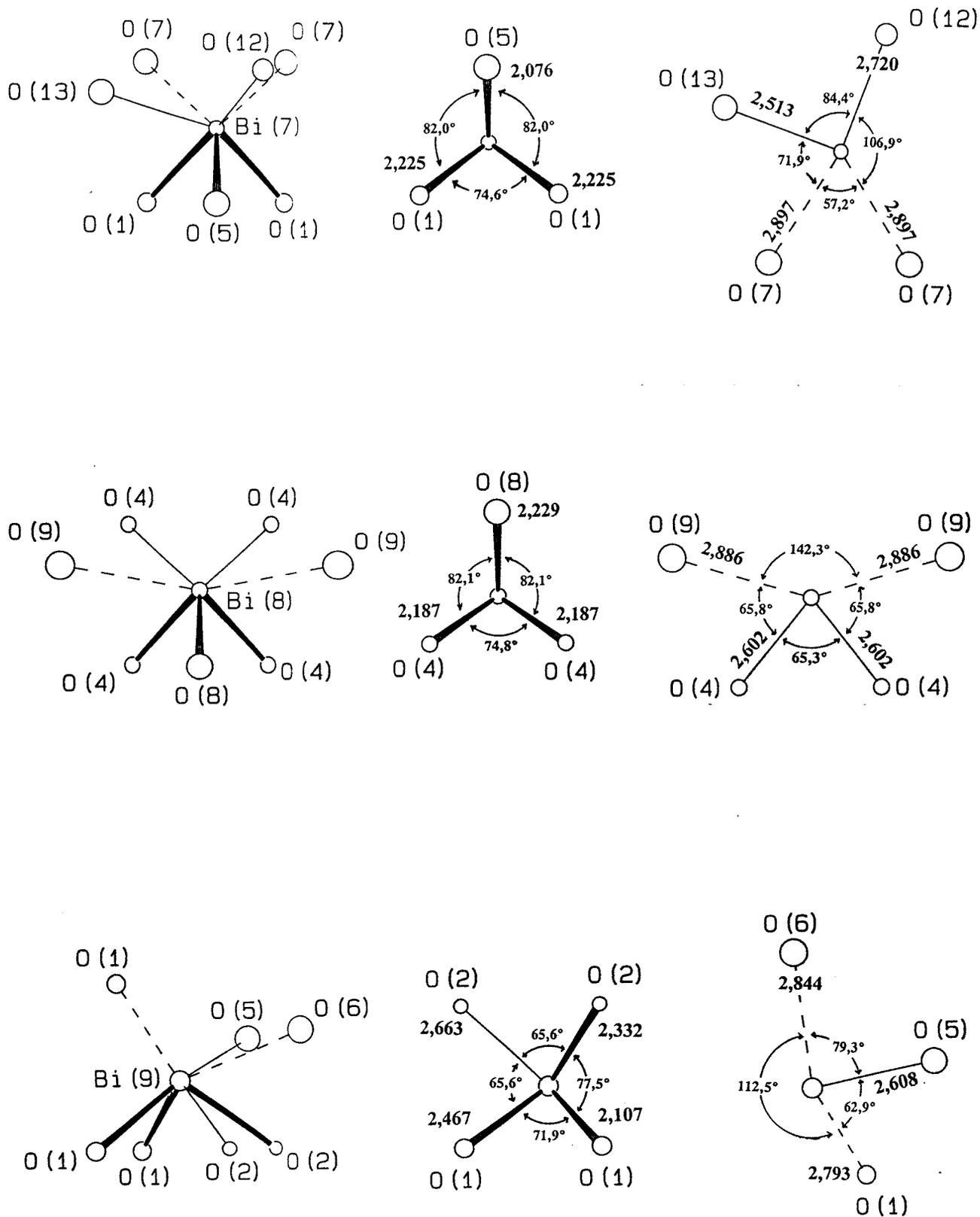
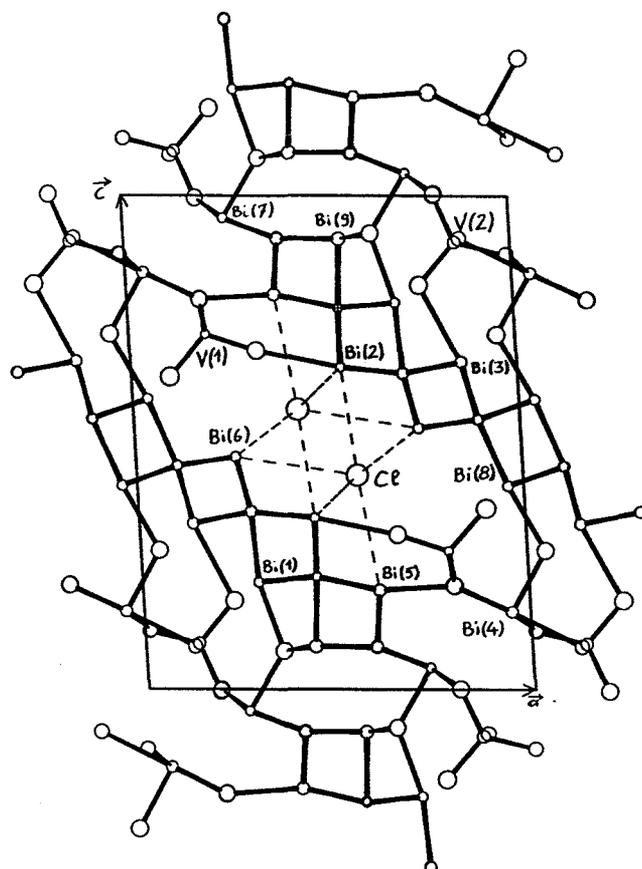


Figure III. 3 (suite)

des valeurs des valences moyennes des atomes de bismuth tout à fait acceptables (comprises entre 2,73 et 2,99 Å), excepté pour Bi(9).

Les figures III.4. et III.5. correspondent aux figures III.1. et III.2. en limitant les liaisons Bi-O aux valeurs inférieures à 2,7Å.

La coordination des atomes de bismuth Bi(1), Bi(3), Bi(4), Bi(7), Bi(8) et Bi(9) est complétée par des atomes d'oxygène à des distances plus longues, comprises entre 2,8 et 2,9Å. La coordination des atomes de bismuth Bi(2), Bi(5) et Bi(6) est complétée par des atomes de chlore. Les polyèdres obtenus sont donc Bi(1)O₈, Bi(2)O₅Cl₃, Bi(3)O₆, Bi(4)O₆, Bi(5)O₆Cl, Bi(6)O₄Cl₃, Bi(7)O₇, Bi(8)O₇ et Bi(9)O₇.



**Figure III. 4 : Projection dans le plan (010) de la structure de $Bi_9V_2ClO_{18}$;
les liaisons Bi - O sont limitées à 2,7Å**

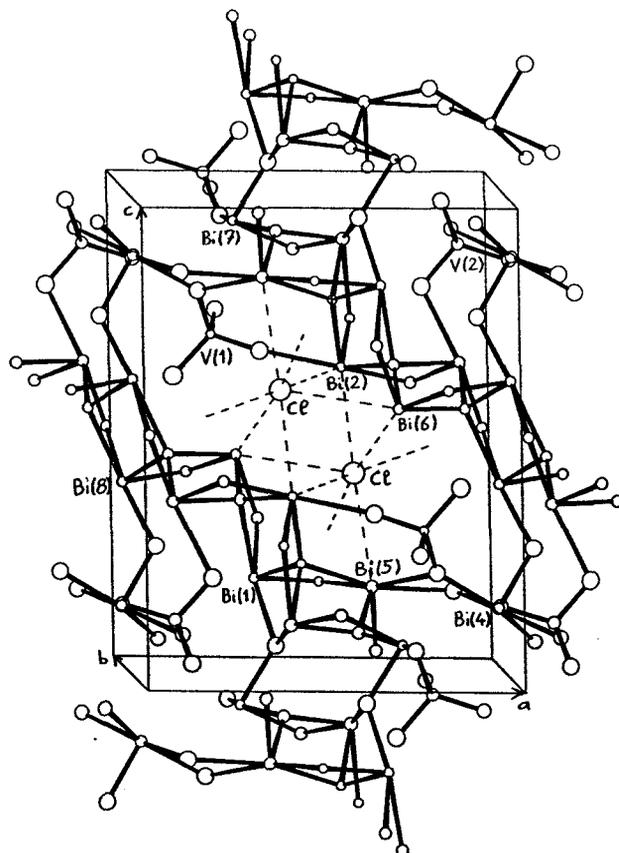


Figure III. 5 : Vue en perspective de la structure de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$;

les liaisons Bi - O sont limitées à 2,7Å

Revenons au rôle des atomes de chlore. Ceux-ci sont faiblement liés aux atomes de bismuth puisque les distances Bi-Cl sont comprises entre 3,26 et 3,70Å. En effet, la force des liaisons Bi-Cl, à l'image des liaisons Bi-O, varie dans un large domaine. Des distances Bi-Cl courtes sont généralement observées. Citons, par exemple, le chlorure de bismuth BiCl_3 [11], le bismuth est entouré de trois atomes de chlore situés d'un même côté du bismuth à des distances voisines de 2,5Å ; les trois atomes de chlore et l'atome de bismuth forment un prisme à base triangulaire ; la coordination est complétée par des atomes de chlore à des distances comprises entre 3,216 et 3,450Å. Dans le cas de Cs_3BiCl_6 , le bismuth est en coordination octaédrique, les distances Bi-Cl sont comprises entre 2,695 et 2,719Å [12].

La valeur de r_0 intervenant dans le calcul des valences électrostatiques n'est pas répertoriée pour les liaisons Bi-Cl. Cependant si nous utilisons la valeur déduite de l'environnement du bismuth dans BiCl_3 ($r_0 = 2,434$), la valence électrostatique calculée est nettement trop faible puisqu'elle vaut 0,5.

Dans notre oxychlorure, les atomes de chlore sont situés dans des tunnels elliptiques parallèles à l'axe b de la maille (fig. III.6).

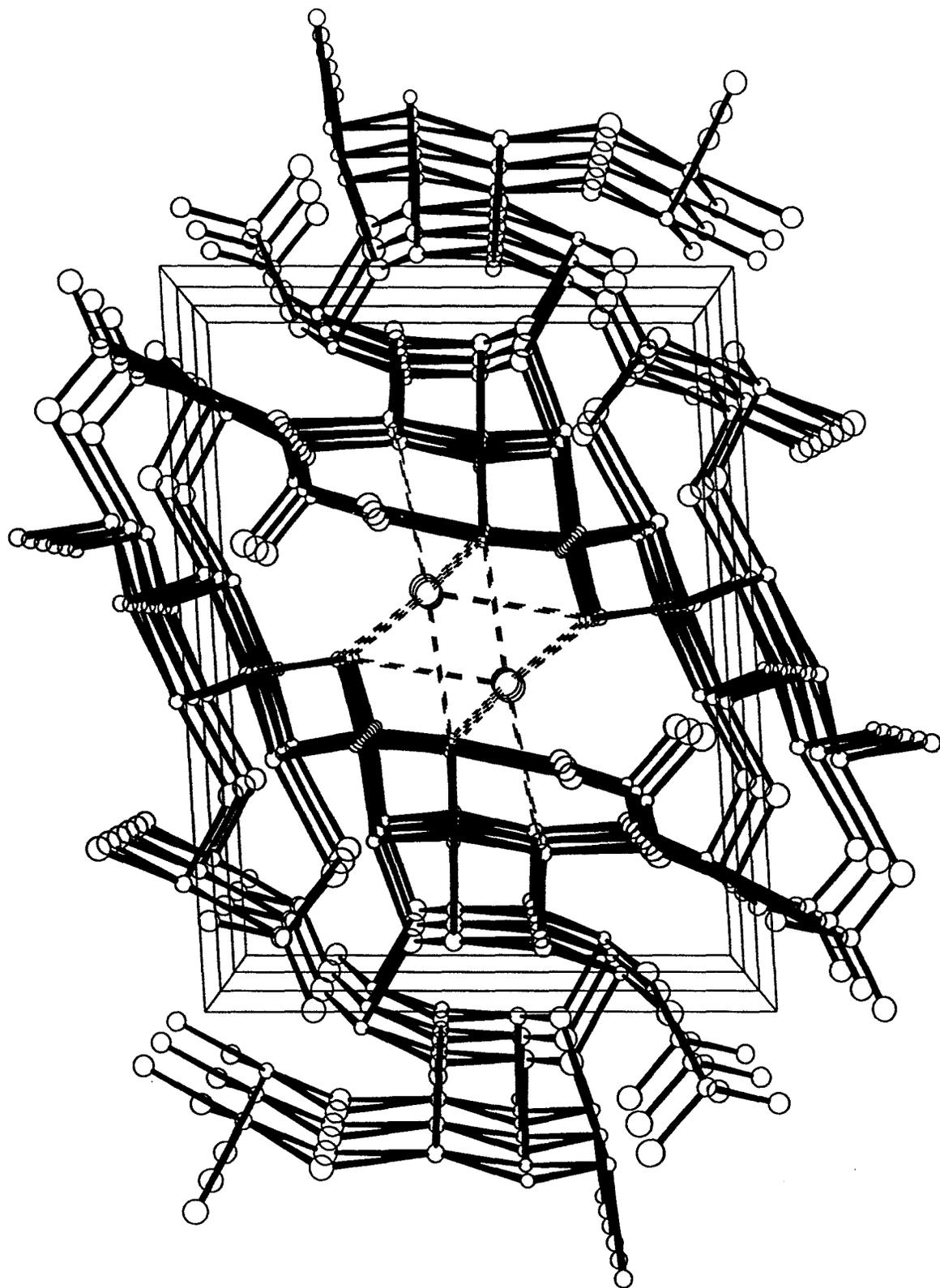


Figure III. 6 : Les tunnels occupés par les ions Cl^- dans $Bi_9V_2ClO_{18}$

III. 3 - Etude de la série $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$)

III. 3. 1 - Synthèse des phases

La formule de cet oxychlorure étant établie sans ambiguïté, sa synthèse sous forme de poudre a été entreprise. D'autre part, étant donnée la relative facilité de substitution des tétraèdres VO_4^{3-} par des tétraèdres PO_4^{3-} isostériques, l'existence d'une solution solide de formulation $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ avec $0 \leq x \leq 1$ a été envisagée.

Les produits de départ sont Bi_2O_3 (Aldrich), V_2O_5 (Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Fluka) et BiOCl (Aldrich). La réaction utilisée est :



Les réactifs sont broyés intimement dans des quantités stoechiométriques et sont ensuite portés à 650°C dans un creuset d'alumine pendant 24 heures. Ils sont ensuite rebroyés et reportés à 650°C pendant 48 heures supplémentaires. Cette température ne doit pas être dépassée ; les spectres des mélanges chauffés à 700°C révèlent, en effet, la présence de raies supplémentaires vraisemblablement dues à une décomposition du produit.

Cinq compositions ont ainsi été synthétisées avec x prenant les valeurs 0 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1.

Le spectre de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ correspond à celui calculé à partir de l'étude sur monocristal. La phase est donc synthétisée pure. Cette préparation confirme sans ambiguïté la formule déduite de l'étude structurale. Le tableau III.5 présente les spectres calculés et observés. Les réflexions d'intensité trop faibles (non observées) n'ont pas été reportées. Elles sont très nombreuses étant données les valeurs élevées des paramètres de maille et la basse symétrie.

III. 3. 2 - Mise en évidence de la solution solide totale $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$

La substitution progressive du vanadium par le phosphore jusqu'au composé $\text{Bi}_9\text{P}_2\text{ClO}_{18}$ se traduit par un léger décalage des raies, signe d'une faible évolution de la maille entre les deux composés extrêmes $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ et $\text{Bi}_9\text{P}_2\text{ClO}_{18}$ (Fig. III.7).

Tableau III.5 : Spectre de poudre observé et calculé pour $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

h k l	2 θ obs (°)	2 θ calc (°)	Iobs/Io	Icalc/Io
1 0 1	9,952	9,962	12,7	33,9
1 0 2	14,59	14,601	15,7	14,3
1 1 $\bar{1}$	18,78	18,750	3,3	2,3
2 0 $\bar{2}$	18,83	18,780	1,2	2,3
1 1 1	19,06	19,062	2,7	2,9
0 1 2	20,20	20,206	2,1	4,2
1 1 $\bar{2}$	21,34	21,33	4,5	7,6
1 1 2	21,88	21,88	3,9	5,8
0 0 4	24,06	24,09	3,4	1,8
0 1 3	24,33	24,32	4,5	6,6
1 1 $\bar{3}$	25,16	25,16	14,8	25,1
1 1 3	25,87	25,86	5,3	8,5
2 0 $\bar{4}$	27,77	27,75	13,9	10,8
3 1 0	28,17	28,17	66,0	91,1
3 1 $\bar{1}$	28,49	28,51	32,8	32,6
3 1 1	29,13	29,14	58,9	28,9
0 1 4	29,18	29,18	100	100
2 0 4	29,44	29,44	18,4	15,9
1 1 $\bar{4}$	29,79	29,78	5,7	11,7
3 0 3	30,20	30,19	15,4	12,1
1 1 4	30,60	30,59	15,4	17
3 0 $\bar{4}$	32,35	32,35	36,5	26,9
0 2 0	32,75	32,76	29,7	52,9
3 0 4	34,57	34,56	13,2	10,9
4 0 $\bar{3}$	34,75	34,75	8,9	6,7
4 1 0	34,87	34,88	12,9	7,1
4 0 3	36,83	36,83	5,5	3,7
3 0 $\bar{5}$	37,01	37,02	7,0	3,9
4 1 2	37,67	37,68	4,7	4,8
3 0 5	39,50	39,47	3,2	3,0
4 1 3	40,45	40,47	2,9	2,4

$$a = 11,671(2) ; b = 5,463(1) ; c = 14,792(1) ; \beta = 93,67(1)$$

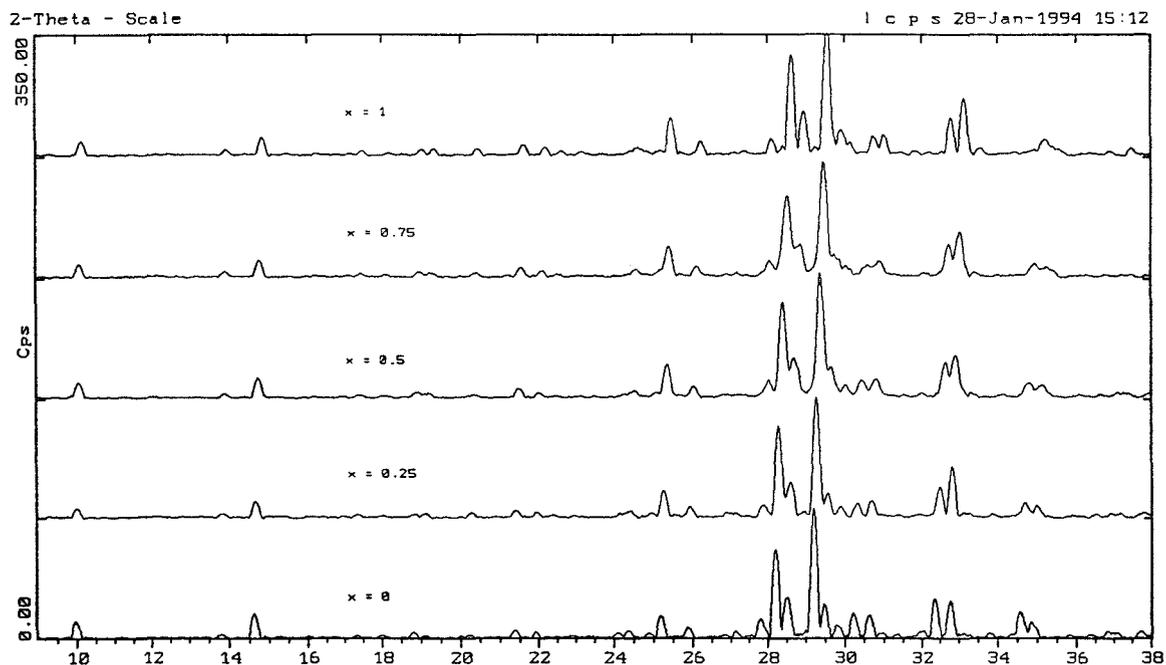
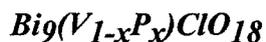


Figure III. 7 : Spectres de diffraction X des composés



L'existence de l'oxyphosphate isotype $\text{Bi}_9\text{P}_2\text{ClO}_{18}$ et d'une solution solide totale de formule $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$) a donc été mise en évidence. Le tableau III.6 rapporte, pour les 5 compositions, les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés. Leur évolution en fonction de x est représenté sur la figure III.8.

Les paramètres a , b et c diminuent linéairement lorsque x croît. Par contre, la variation de l'angle β n'est pas régulière ; l'angle β passe par une valeur minimale pour $x \approx 0,5$. Cette diminution des paramètres de maille lors de la substitution $\text{V} \rightarrow \text{P}$ est assez classique [13,14,15] et est en accord avec les valeurs des distances à l'intérieur des tétraèdres VO_4 et PO_4 (1,735 pour $\langle \text{V-O} \rangle$ et 1,550 pour $\langle \text{P-O} \rangle$).

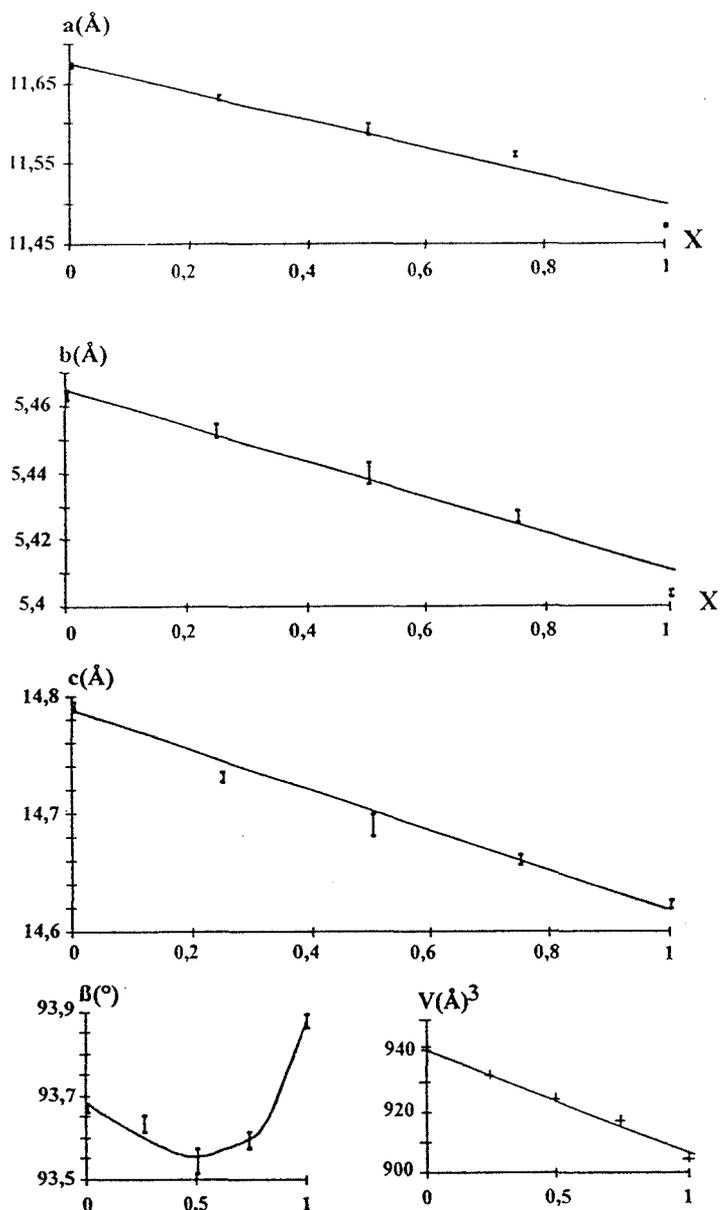
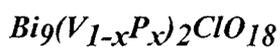


Figure III. 8 : Evolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$

Tableau III.6 : Evolution des paramètres de maille de la solution solide



x	0	0,25	0,5	0,75	1
a (Å)	11,671(2)	11,630(3)	11,592(7)	11,560(4)	11,471(2)
b (Å)	5,463(1)	5,452(2)	5,439(3)	5,426(1)	5,403(1)
c (Å)	14,792(3)	14,730(4)	14,689(9)	14,660(4)	14,622(3)
β (°)	93,67(1)	93,63(3)	93,54(3)	93,59(2)	93,88(1)
V (Å ³)	941,15	932,21	924,44	917,82	904,30

III. 3. 3 - Etude infrarouge

III. 3. 3. 1 - Dénombrement par la méthode du groupe facteur

Les spectres infrarouge de la solution solide $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ sont représentés sur la figure III.9. Ils ont été enregistrés de 1500cm^{-1} à 400cm^{-1} pour les compositions $x = 0 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1$. Le spectromètre utilisé est un Perkin-Elmer 1730 à transformée de Fourier. Les échantillons sont pressés sous forme de disques à matrice KBr. Afin d'interpréter les spectres obtenus, nous avons procédé au dénombrement des modes internes de vibration des anions orthophosphates et orthovanadates qui se substituent dans la solution solide. Seuls ces modes de vibration sont observables dans la gamme de fréquences explorée.

La méthode utilisée est la méthode du groupe facteur. Elle consiste à prévoir ce qu'engendreront les 4 vibrations propres d'un tétraèdre isolé (symétrie Td) ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 (de mode respectif A1, E, F2 et F2) introduit au sein d'une maille cristalline par corrélation entre la symétrie moléculaire, le groupe de site et le groupe facteur.

Le groupe spatial des composés étudiés est $\text{C}_{2h}\text{-P}2_1/\text{m}$ avec $Z = 2$. Les atomes M des tétraèdres MO_4^{3-} sont placés sur un miroir m (site 2(e)). La symétrie des groupements est donc Cs. Il y a 4 atomes de vanadium ou phosphore par maille réduite. Par contre, il est important de remarquer que le rapport des ordres $g_{\text{C}_{2h}}/g_{\text{Cs}}$ étant égal à 2, le nombre de modes internes trouvés après dénombrement sera à multiplier par 2. L'analyse par la méthode du groupe facteur nous conduit aux résultats reportés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Dénombrement des modes internes de $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$

groupe moléculaire Td	groupe de site Cs	groupe facteur C2h
$\nu(s)$ A1	A'	Ag + Bu
$\nu_2(s)$ A2	A' + A''	Ag + Bu + Au + Bg
$\nu_3, \nu_4(as)$ F2	2 A' + A''	2 Ag + 2 Bu + Au + Bg

Seuls les modes "ungerade" du groupe C_{2h} étant actifs en IR, on peut s'attendre aux composantes suivantes pour chaque vibration :

Vibrations de "stretching" : $\nu_1(s)$: 2 Bu ; $\nu_3(as)$: 4 Bu + 2 Au

Vibrations de "bending" : $\nu_2(s)$: 2 Bu + 2 Au ; $\nu_4(as)$: 4 Bu + 2 Au

On comprend aisément que dans le cas d'une maille comprenant strictement 2V et 2P (x = 0,5) chaque type de tétraèdres PO₄³⁻ et VO₄³⁻ apporte ses 4 vibrations propres, le nombre de composantes de chaque massif étant alors théoriquement moitié des résultats précédents. Pour l'interprétation des spectres infrarouge, nous nous sommes principalement inspirés des travaux de différents auteurs sur la spectroscopie infrarouge des groupements phosphates [16-20].

III. 3. 3. 2 - Interprétation des spectres

Dans le domaine exploré, seuls sont observables les massifs correspondant à ν_1 , ν_3 et ν_4 ; la vibration ν_2 apparaît au-dessous de 400cm⁻¹.

Sur le spectre de Bi₉V₂ClO₁₈ (x = 0), on distingue 2 massifs caractéristiques des orthovanadates :

- Le premier est situé entre 760 et 865 cm⁻¹ et peut, sans ambiguïté, être attribué à ν_3 . Les cinq pics et un épaulement qui le composent sont en accord avec les résultats du dénombrement.

- Le deuxième apparaît entre 560 et 420cm⁻¹ et est composé de cinq pics plus ou moins intenses. Il est attribué à ν_4 .

- Enfin, un pic intense apparaît à 700cm⁻¹ et est attribué à ν_1 (deux pics sont prévus dans le dénombrement).

Le spectre du composé Bi₉P₂ClO₁₈ présente la même allure, signe d'une similitude des environnements des groupements MO₄³⁻ dans la phase au vanadium et dans la phase au phosphore. Par contre les massifs, notamment ν_3' et ν_1' , ont subi un décalage vers les nombres d'onde élevés : ν_3' apparaît entre 1050 et 955 cm⁻¹ et est formé de 4 pics intenses. ν_1' apparaît à 895 cm⁻¹ ; le massif correspondant à ν_4' est observé entre 605 et 465 cm⁻¹, il est constitué de six composantes beaucoup mieux définies que pour Bi₉V₂ClO₁₈.

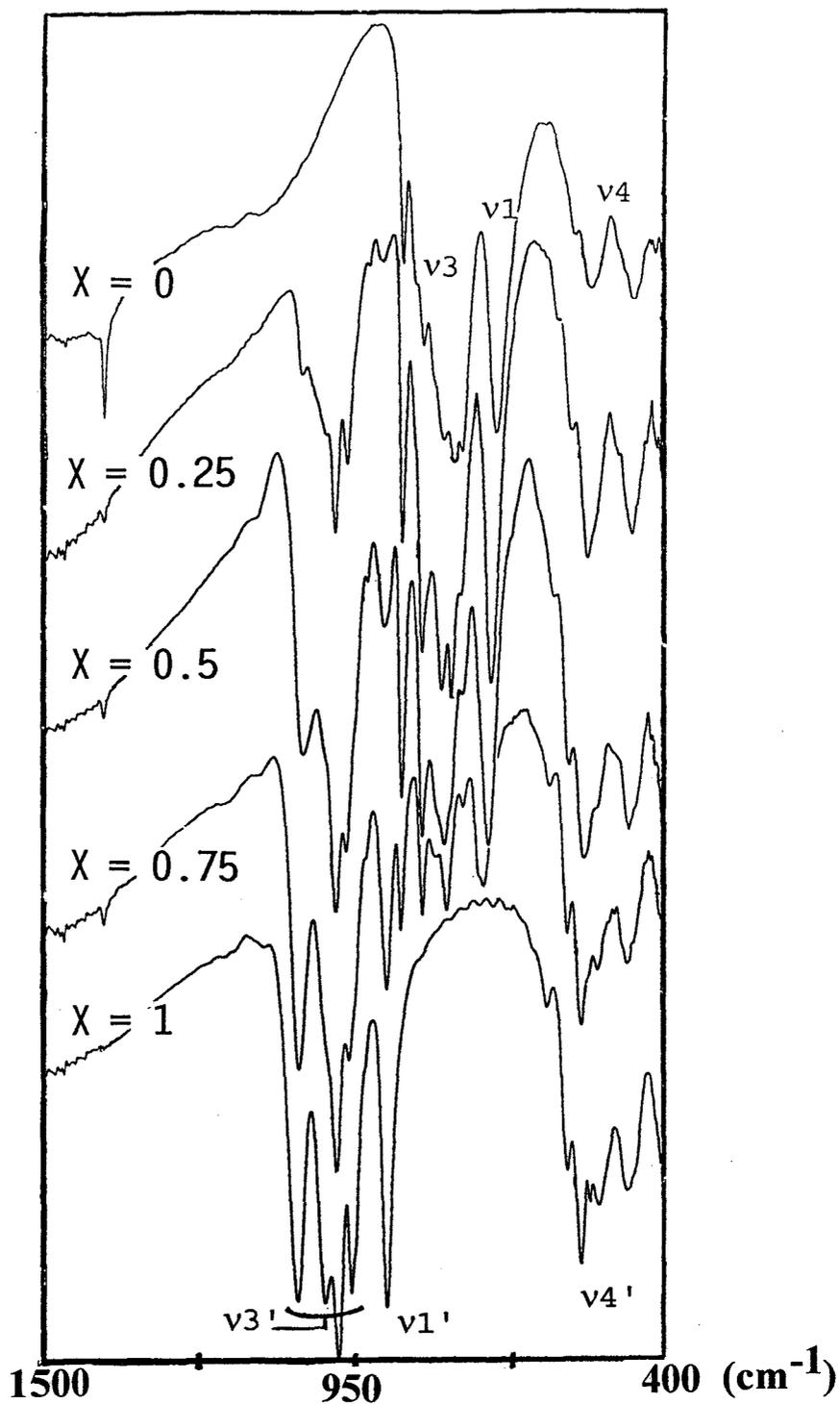


Figure III. 9 : Evolution des spectres IR des composés $Bi_9(V_{1-x}P_x)ClO_{18}$ en fonction de x

Pour les phases intermédiaires, on distingue l'arrivée progressive des groupements PO_4^{3-} au dépens des groupements VO_4^{3-} . Dès les faibles taux de substitution du vanadium par le phosphore, Le massif correspondant à $v3'$ est fortement éclaté. Pour la composition correspondant à $x = 0,25$, il est constitué de 5 raies. Le massif se déconvolue de plus en plus au fur et à mesure que le groupement PO_4 est introduit dans la phase .

Cela semble indiquer une distribution statistique des groupements PO₄ et VO₄. Dans ce cas cohabitent des mailles à 4 atomes de vanadium, des mailles à 4 atomes de phosphore et les mailles intermédiaires dès les faibles valeurs de x. Ce phénomène est évidemment observé pour les vibrations des VO₄ dans la phase Bi₉P_{3/2}V_{1/2}O₁₈ à faible teneur en phosphates.

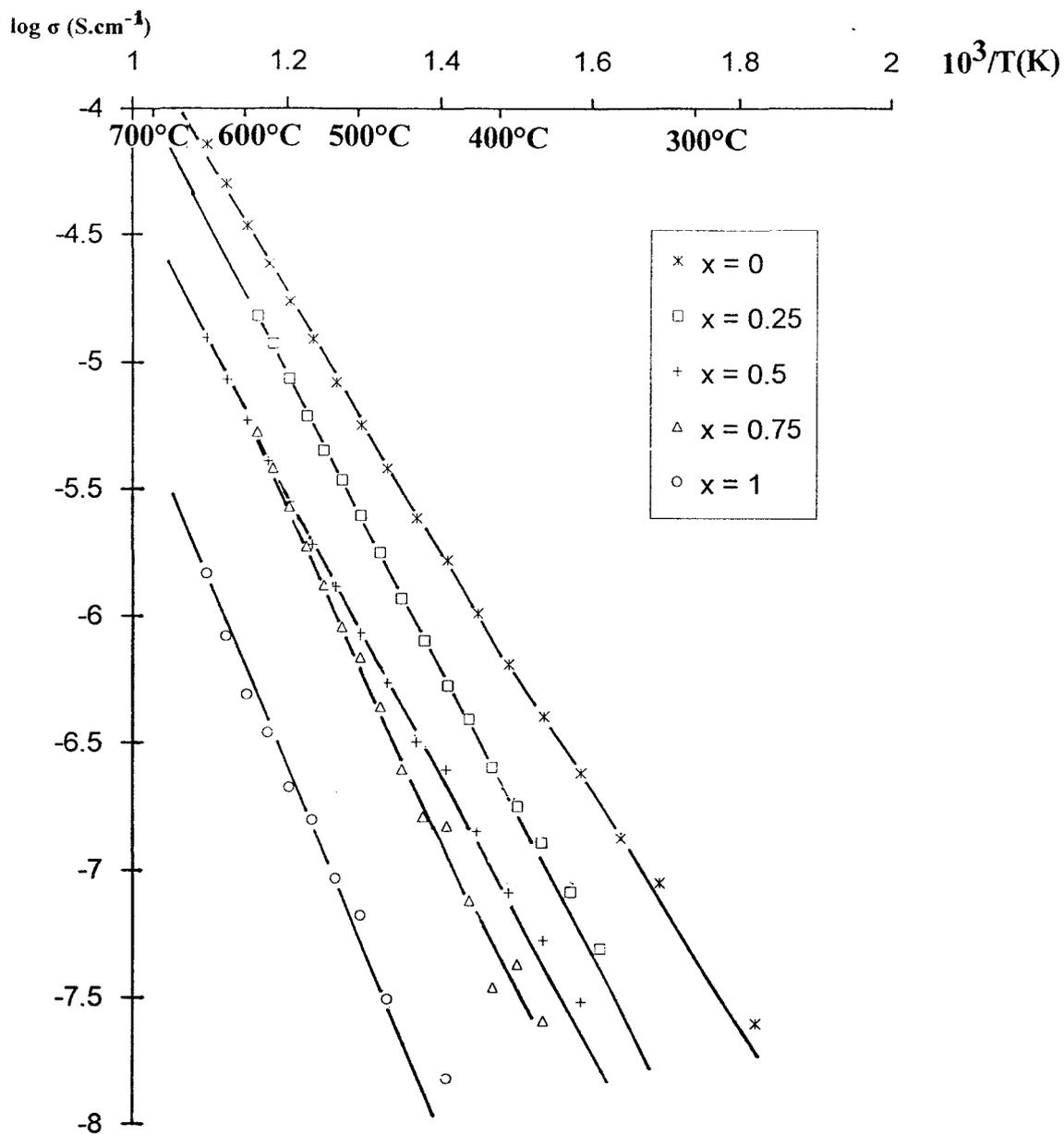
III. 3. 4 - Mesures de conductivité

Celles-ci ont été réalisées par la méthode des impédances complexes. Le montage utilisé est constitué d'un analyseur de transfert Solartron 1170 piloté par un micro ordinateur HP-85 et d'un four contrôlé par un micro ordinateur pour la régulation de la température. Les échantillons sous forme de pastilles cylindriques de diamètre 6 mm et d'épaisseur environ 5 mm sont obtenus par compression, à température ambiante et sous faible pression, d'une poudre polycristalline. Ces pastilles sont ensuite frittées à 650°C pendant 12 heures. Les sections circulaires sont recouvertes d'électrodes en or par évaporation sous vide. La compacité obtenue est d'environ 80% de la compacité théorique.

Un premier cycle chauffage refroidissement à été opéré jusque 650°C ; les courbes de la figure III.10. représentent les valeurs mesurées lors d'un second chauffage jusque 600°C. A chaque palier de température (tous les 15°C), les mesures sont effectuées après un temps de stabilisation de 1 heure.

Les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour les cinq compositions étudiées suivent la loi d'Arrhénius. Les conductivités sont faibles, ce qui n'est pas surprenant si l'espèce mobile est l'ion Cl⁻ ; elles atteignent cependant des valeurs de 10⁻⁴Ω⁻¹cm⁻¹ à 650°C dans le meilleur des cas, c'est à dire Bi₉V₂ClO₁₈. La conductivité diminue régulièrement lorsque le phosphore est progressivement substitué au vanadium. Cette diminution est en accord avec la variation des paramètres de maille ; lors de la substitution les paramètres de maille diminuent et les dimensions des tunnels occupés par les ions Cl⁻ sont réduites.

L'énergie d'activation augmente légèrement lorsque l'on passe de Bi₉V₂ClO₁₈ (E_a = 0,93eV) à Bi₉P₂ClO₁₈ (E_a = 1,22eV).



**Figure III. 10 : $\log \sigma = f(10^3/T)$ pour les composés $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$
avec $x = 0 - 0,25 - 0,5 - 0,75$ et 1**

Une évolution dans le même sens a été observée lors de la substitution du vanadium par le phosphore dans la série $\text{Bi}_7(\text{P}_{1-y}\text{V}_y)\text{O}_{13}$ [15] ; cependant, dans ce cas, la détermination de la conductivité par ions oxydes lors de la substitution $\text{V} \rightarrow \text{P}$ peut être liée à l'augmentation de la covalence des liaisons M-O.

Bibliographie du Chapitre III

- [1] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 805 (1978)
- [2] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *J. Less-Common Met.*,
84, 245 (1982)
- [3] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *J. Less-Common Met.*,
63, 57 (1979)
- [4] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 43 (1978)
- [5] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *J. Less-Common Met.*,
77, 23 (1981)
- [6] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, **29**, 73 (1979)
- [7] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
42, 1627 (1980)
- [8] F. ABRAHAM, J. TREHOUX and D. THOMAS,
J. Solid State Chem., **32**, 151 (1980)
- [9] Programm SHELXS 86, G. M. SHELDRICK, *Program for Crystal Structure* (1986)
Determination - Germany
- [10] F. ABRAHAM, M. F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE
and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529 (1988)
- [11] S. C. NYBURG, G. A. OZIN and J. T. SZYMANSKI,
Acta Crystallogr., **B27**, 2298 (1971)
- [12] F. BENACHENHOU, G. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI and D. THOMAS,
J. of Solid State Chem., **65**, 13 (1986)
- [13] R. V. HODENBERG, *Deutschen Keram. Gesellschaft*, **49**, 243 (1972)
- [14] J. M. KIAT, P. GARNIER, G. CALVARIN, M. PINOT,
J. of Solid State Chem., **103**, 490 (1993)
- [15] J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE and P. CONFLANT,
J. of Solid State Chem., **105**, 44 (1993)

- [16] P. TARTE, A. RULMONT and C. MERKAERT-ANSAY,
Spectrochim. Acta., **42A(9)**, 1009 (1986)
- [17] Ph. COLOMBAN,*Solid State Ionics*, **21**, 97 (1986)
- [18] A. MBANZA, E. BORES and P. COURTINE,*Mater. Res. Bull.*, **20**, 251 (1985)
- [19] J. M. WINAND, A. RULMONT and P. TARTE,
J. of Solid State Chem., **107**, 356 (1993)
- [20] M. BARJ, H. PERTHUIS and P. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, **9/10**, 845 (1983)

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons obtenu des phases caractérisées par un enchaînement octaédrique V_8O_{16} du type hollandite dans lesquelles l'occupation des tunnels est originale. Dans le cas de la phase hollandite au bismuth de formule $Bi_{\approx 1,6}V_8O_{16}$, ils sont occupés par les ions Bi^{3+} qui se trouvent en coordination quasi plan-carrée; il s'agit du premier exemple de phase hollandite contenant du bismuth. Des phases avec occupation mixte des tunnels par des ions Bi^{3+} et K^+ ont également été préparées. Aucun ordre entre ces ions n'a pu être mis en évidence. Avec le plomb, l'occupation des tunnels est plus complexe; en effet, ceux-ci sont peuplés par des ions Pb^{2+} au centre des tunnels (0, 0, z) mais aussi par des ions Pb^{2+} déplacés vers les parois des tunnels (x, y, z), et enfin par des polyèdres oxygénés du vanadium vraisemblablement tétraédriques. La stoechiométrie déduite de l'affinement structural est proche de $Pb_{4/3}V_{8+1/3}O_{16+2/3}$. L'ensemble de ces matériaux de type hollandite manifeste une semi-conductivité qui reflète vraisemblablement la présence simultanée d'atomes de vanadium V^{3+} et V^{4+} .

Ces résultats remettent en cause l'existence de la phase $Bi_{1,33}V_2O_6$ ou $Bi_2V_3O_9$ citée plusieurs fois dans la littérature; nous montrons que cette composition correspond à un mélange de hollandite $Bi_{\approx 1,6}V_8O_{16}$ et de phase du type γ - $Bi_4V_2O_{11}$ stabilisée par une réduction partielle du vanadium.

Dans le système Pb-V-O un autre oxyde mixte a été obtenu sous forme de monocristaux. La détermination de la structure par diffraction X conduit à la formule PbV_6O_{11} très proche de celle de la phase de type hollandite. La structure de ce matériau est bâtie sur des blocs R caractérisant certaines ferrites hexagonales telles que $BaFe_{12}O_{19}$. Cette structure peut être décrite à partir de l'empilement de type hexagonal compact de couches PbO_3 et de couches O_4 . Les sites octaédriques sont partiellement occupés par des atomes de vanadium. Un autre type de site, bipyramidal à base triangulaire, est également occupé par le vanadium. La présence du doublet $6s^2$ du plomb implique que celui-ci soit déplacé au dehors

du plan des atomes d'oxygène de la couche PbO_3 et conduit à un groupe spatial non centrosymétrique $P6_3mc$ original pour ce type de composés.

Enfin nous avons également déterminé la structure d'un oxychlorure de bismuth et de vanadium de formule $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ en dépit du désordre affectant un des sites occupés par l'ion Bi^{3+} mais aussi celui d'un tétraèdre VO_4 . La conductivité de ce matériau et de la solution solide $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$) a été mesurée.

Ce travail pourrait être complété par des études en microscopie électronique sur les phases du type hollandite afin de déceler des phénomènes d'ordre entre les cations Bi^{3+} et K^+ dans les phases mixtes $(\text{K}, \text{Bi})_{1,6}\text{V}_8\text{O}_{16}$ et $\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ mais aussi entre les atomes de plomb et les entités " VO_4 " dans la pseudo-hollandite au plomb. L'obtention de monocristaux de plus grande taille permettrait la mesure des propriétés physiques parallèlement et perpendiculairement à la direction des chaînes de type rutile. Dans le cas de $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$, il est impératif de trouver une méthode de synthèse conduisant à l'obtention de la phase pure ou de monocristaux suffisamment volumineux, afin d'étudier les propriétés physiques et notamment magnétiques. La synthèse et l'étude des propriétés de phases substituées sont également envisagées.

Des bronzes de structure type hollandite ont été isolés et caractérisés dans les systèmes Bi-V-O et Pb-V-O.

Dans le cas du bismuth, la phase $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ a été étudiée par diffraction X sur monocristal, le bismuth occupe au sein des tunnels du squelette V_8O_{16} une place originale ; sa coordination est quasi plan-carré. Ce composé constitue le premier exemple de hollandite au bismuth. Les phases à cations mixtes $(\text{Bi},\text{K})_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ont été préparées par voie solide.

Dans le cas du plomb, la déformation monoclinique de la maille est liée à une occupation complexe des tunnels du squelette V_8O_{16} par des ions Pb^{2+} au centre des tunnels, des ions Pb^{2+} accrochés sur les parois et des tétraèdres VO_4 excentrés.

Ces matériaux manifestent une semi-conductivité qui reflète vraisemblablement la présence simultanée de vanadium aux nombres d'oxydation 3 et 4.

Le composé à valence mixte $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ a également été isolé : sa structure est constituée de blocs R rencontrés dans les ferrites hexagonales telles que $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Enfin, la phase inédite $\text{Bi}_9\text{V}_2\text{ClO}_{18}$ a été obtenue lors d'essais de synthèse de monocristaux d'oxydes mixtes. La substitution des groupements VO_4^{3-} par des ions PO_4^{3-} isostériques conduit à la solution solide totale $\text{Bi}_9(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)_2\text{ClO}_{18}$. Cette dernière manifeste une conductivité électrique que les données structurales permettent de relier à une mobilité des ions Cl^- .