

gen 2000 1684

50375
1996
324

THESE



présentée à
l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le grade de
DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par : **Sylvie LAZURE**
Ingénieur E.N.S.C.L.

Les BICOVOX : **élaboration, structure, conductivité anionique** **et approche de leur modélisation**

soutenue prévue le 18 Décembre 1996 devant la commission d'examen

Professeur Gérard FERREY, Université de Versailles

Professeur Michel RIBES, Université de Montpellier

Professeur Michel KLEITZ, LEPMI, Grenoble

Monsieur Philippe LABRUNE, Société Air Liquide

Docteur M.Saiful ISLAM, Université de Surrey, Guilford (Grande Bretagne)

Professeur Jean-Claude BOIVIN, ENSCL

Professeur Gaëtan MAIRESSE, UVHC

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<i>Bibliographie</i>	5
Chapitre I) LES BICOVOX	6
I) Diagramme de phase	8
I.1) Extension vers la partie riche en Bismuth	11
I.1i) Mécanisme de substitution	11
I.1ii) Ecart par rapport aux résultats des autres études	15
I.2) Extension vers la partie riche en Vanadium	17
I.2i) Création de lacunes de Bismuth	17
I.2ii) Vanadium / Cobalt en sites interstitiels	17
I.2iii) Substitution du Bismuth par le Vanadium / Cobalt	18
A) Un peu d'histoire	19
B) Quand l'expérience survient	20
C) Le mot de la fin	23
I.3) Conclusion	24
II) Structure	25
II.1) Structure sur monocristal	25
II.1a) Résultats expérimentaux	25
II.1b) Comparaison avec les études antérieures	29
II.2) Structure sur poudre - Affinement Rietveld	31
II.3) Comparaison	32
II.4) Structure sur poudre de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$	33
III) Caractérisations	37
III.1) Paramètres de maille	37

III.2) DSC	40
III.3) Conductivité	41
A) Un peu de théorie pour commencer	41
B) Préparation des pastilles avant les mesures	44
C) Résultats	45
D) Energies d'activation - Températures de cassure	49
E) Etude comparative	51

IV) Conclusion	55
------------------------	-----------

<i>Bibliographie</i>	57
----------------------	----

Chapitre II) LES DOUBLES SUBSTITUTIONS **59**

I) Introduction **59**

I.1) Transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$, dis moi qui tu es...	59
I.1a) Signature expérimentale	60
I.1b) Interprétation	61
I.1c) Conclusion	62
I.2) Alors pourquoi deux dopants?	63
I.3) Quand l'expérience des anciens profite aux plus jeunes...	64
I.4) Remarques préliminaires	66

II) Substitutions de Bi^{III} par Pb^{II} et V^V par Nb^V et/ou Sb^V **68**

II.1) [Bi _{2-y} Pb _y] [V _{1-x} (Nb _x ou Sb _x)]	68
II.2) [Bi _{2-y} Pb _y] [V _{1-x1-x2} (Nb _{x1} Sb _{x2})]	71
II.3) Conclusion	73

III) Doubles substitutions en site V^V (Co^{II}, Cu^{II}, Nb^V, Sb^V) **75**

III.1) Influence des doubles substitutions sur la stabilisation de la phase de type γ'	75
III.2) Influence des doubles substitutions sur les conductivités	77
III.3) Conclusion	81

IV) Multiples substitutions **82**

Conclusion	84
<i>Bibliographie</i>	86
Chapitre III) CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	87
I) Mesures du nombre de transport	90
I.1) Principe et appareillage	90
I.2) Conditions opératoires	91
I.3) Mise en forme des échantillons	92
I.4) Exploitation des résultats	94
I.5) Discussion	96
I.6) Conclusion	97
II) Réductions sous hydrogène	98
II.1) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	98
II.2) les BICOVOX	103
II.2a) Traitement des résultats	103
II.2b) Enrichissement en Bismuth	104
II.2c) Enrichissement en Cobalt	111
II.3) Conclusion	112
III) Pompage électrochimique	113
III.1) Principe - Phénomène	113
III.2) Le montage	115
III.3) Préparation de la cellule de travail	116
III.3a) Electrolyte	116
III.3b) Electrode	117
III.3c) Scellement cellule/tube inox	119
III.4) Résultats	119
IV) Conclusion	123

<i>Bibliographie</i>	124
Chapitre IV) MODELISATION DE Bi_2WO_6	125
I) Introduction	125
II) Techniques de simulation	128
II.A) Méthode	128
II.B) Données structurales sur Bi_2WO_6	130
II.C) Potentiels interatomiques	132
III) Calculs de défauts	135
III.1) Méthode de calcul	135
III.2) Lacunes d'oxygène - chemins de migration	136
III.2a) Méthode de calcul	136
III.2b) Résultats	137
III.2c) Discussion	139
III.3) Défauts de substitution - énergies de solution	141
III.4) Clusters $\text{Ta}'_w \dots \text{V}''_o$	145
IV) Conclusion	150
<i>Bibliographie</i>	151
CONCLUSION	153
ANNEXES	155

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Dans le domaine des matériaux électrolytes solides présentant une conductivité élevée par ion oxyde O^{2-} , les zircons stabilisées font figure de référence (1).

Technologiquement leur utilisation présente de sérieuses difficultés dues à leur température de travail élevée ($>700^{\circ}C$), et la mise au point d'autres composés présentant des performances en conductivité par ion oxyde égales voire supérieures à basse température représente un enjeu technologique et économique important (2). Les champs d'application de tels matériaux sont en effet nombreux : piles à combustible, capteurs à oxygène, pompage électrochimique à oxygène...

Depuis quelques années, le laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S) s'est spécialisé dans l'étude de nouveaux systèmes à base d'oxyde de Bismuth. Citons parmi eux : - les phases rhomboédriques qui sont des solutions solides de Bi_2O_3 et d'oxydes alcalino-terreux, ou trivalents tels que les lanthanides (3) - les phases de type anti $Agl\alpha$ qui sont des solutions solides Bi_2O_3 - PbO ou Bi_2O_3 - CdO (4-5). Malheureusement, les phases intéressantes ne sont stables que dans des domaines de températures rendant délicate leur utilisation.

C'est dans ce contexte qu'un nouveau composé, membre de la famille d'Aurivillius $(Bi_2O_2)[A_{m-1}(B_m)O_{3m+1}]$ avec $m = 1$, a été découvert au laboratoire il y a maintenant une dizaine d'années. Il s'agit de $Bi_4V_2O_{11}$ (6,7).

Ce composé présente, suivant la température, trois domaines structuraux dénommés α , de symétrie monoclinique (jusqu'à environ $430^{\circ}C$), β , de symétrie orthorhombique (entre $430^{\circ}C$ et $550^{\circ}C$) et de γ , de symétrie quadratique (de $550^{\circ}C$ à la température de fusion vers $880^{\circ}C$). Chacune des trois phases peut être décrite

dans une même maille moyenne de paramètres $a \# 5.5\text{\AA}$, $b \# 5.6\text{\AA}$, et $c \# 15.3\text{\AA}$, représentée sur la figure 1.

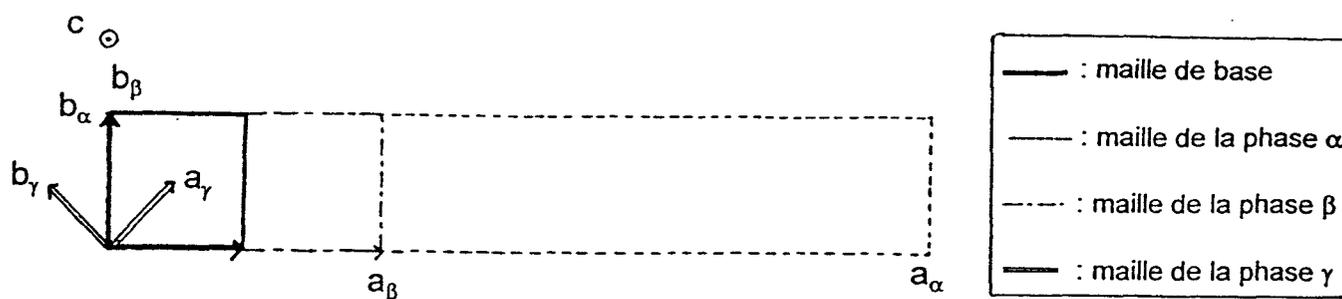


Figure 1 : Maille moyenne commune aux différentes phases α , β , et γ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Ce sont les caractéristiques de ce dernier type structural (γ) : une symétrie élevée (quadratique) combinée à un désordre des sites de la quasi totalité des cations (Bi^{3+} et V^{5+}) et des anions (O^{2-}), ainsi qu'un nombre intrinsèque de lacunes oxygénées dues à la stoechiométrie $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{VO}_{3.5} \square_{0.5})^{2-}$, qui permettent les performances en conductivité par anion O^{2-} de cette phase.

Lorsqu'on descend en température, un ordre s'établit dans l'arrangement des polyèdres oxygénés autour des cations V^{5+} et par voie de conséquence, dans les lacunes. Ceci conduit à des phases β et α moins conductrices que γ . Pour empêcher l'établissement de cet ordre, on procède à des substitutions chimiques, en s'appuyant, pour le choix du(des) dopant(s), sur des considérations multiples et variées du genre : taille des ions, configuration électronique, nature des liaisons chimiques, calculs d'énergie, etc...

Les investigations menées au laboratoire et confirmées depuis par différents groupes de chercheurs, ont révélé une très grande variété de substituants potentiels : les éléments de transition, les lanthanides et les terres rares, mais aussi les alcalins et des alcalino-terreux, ou même des éléments de la famille du Bore, du Carbone et de l'Azote.

Les références sont nombreuses, témoins de l'intérêt croissant pour ces matériaux. Nous n'en mentionnerons que deux, de Boivin *et al.*, résumant l'état de l'art des BIMEVOX : (8) et (9).

De plus, la substitution de V^{5+} par un cation de valence inférieure, en augmentant le nombre de lacunes oxygénées par compensation de charge, pouvait éventuellement favoriser la mobilité à basse température de ces anions - objectif évidemment recherché en vue d'applications spécifiques mentionnées au début de cette introduction.

Dans notre cas, l'application visée est le pompage électrochimique de l'oxygène de l'air et fait l'objet d'une collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble et le centre de recherches Claude Delorme de la société Air Liquide.

Destinés à être utilisés comme électrolytes dans une cellule de pompage dont les électrodes étaient caractérisées à Grenoble, ces BIMEVOX au fonctionnement encore mystérieux ont fait l'objet de cette étude, motivée par le souci d'essayer d'obtenir les meilleures performances possibles en conductivité, tout en tenant compte des conditions d'application.

Aussi le travail qui vous est présenté maintenant comprend-il une première partie "fondamentale" de caractérisation approfondie de la famille BICOVOX (phases dopées au Cobalt), en vue de bien comprendre leurs caractéristiques physico-chimiques, et d'acquérir ainsi de bonnes bases de données sur cet électrolyte.

Les deux parties suivantes sont plus "exploratoires".

Les composés stabilisés en phase de type γ se caractérisent en réalité par une transition de phase γ désordonnée à haute température \leftrightarrow γ' ordonnée à basse température, aux environs de 550°C. Elle ne s'accompagne pas d'un changement de symétrie mais est toujours nettement visible lors des mesures de conductivité, en se

manifestant par une augmentation de l'énergie d'activation en dessous de la transition. Les applications technologiques visant une température d'utilisation la plus basse possible, l'abaissement de la température de transition a été l'objectif de notre deuxième chapitre, consacré aux bi et multiples substitutions du Vanadium.

La recherche de corrélations entre diverses mesures telles que : le nombre de transport, la réductibilité et les performances en pompage, avec les variations de composition chimique, a motivé le troisième chapitre.

Enfin, la quatrième et dernière partie nous a ramenés vers plus de fondamental.

Malgré les études entreprises dans de nombreux laboratoires, la structure cristalline de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et de ses dérivés BIMEVOX n'a pas été encore résolue dans la maille réelle. La présence de modulations incommensurables complexes rend particulièrement délicate la détermination, qui serait pourtant une aide importante à la compréhension de leur comportement particulier. Aussi avons-nous considéré un autre membre de la famille d'Aurivillius, de structure comparable bien que plus simple, comme base d'une étude de modélisation : Bi_2WO_6 . Une étude de simulation énergétique a été menée sur ce composé en couche, en vue de mieux comprendre le phénomène de conduction au sein de nos matériaux.

Mais assez parlé, et que l'aventure commence...

Bibliographie

- (1) T.H. Etsell et S.N. Fenglas, Chem. Rev., 70, 339 (1990)
- (2) J.B. Goodenough et A.K. Shukla, Solid State Ionic Devices, eds B.V.R. Chowdhari et S. Radhakrishna, 573 et références citées (World Scientific, Singapour 1988)
- (3) J.C. Boivin et D. Thomas, Solid State Ionics, 5, 523 (1981) et ibid, 3-4, 457 (1981)
- (4) F. Honnart, J.C. Boivin, D. Thomas et K.J. De Vries, Solid State Ionics, 9-10, 921 (1983)
- (5) T. Graia, P. Conflant, J.C. Boivin et D. Thomas, Solid State Ionics, 18-19, 751 (1986)
- (6) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 28-30, 529-532 (1988)
- (7) R.N. Vannier, thèse, Lille 1992
- (8) J.C. Boivin, F. Abraham, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Lettre des Sciences Chimiques du CNRS, 8-11, Janvier 1995
- (9) J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, ISSI Lett., n°4, 14, 3(1992)

CHAPITRE I :

LES BICOVOX

Chapitre I) LES BICOVOX

Les nombreux essais de substitution du Vanadium par d'autres éléments de valence inférieure ou égale avaient été réalisés avec succès auparavant, et la phase de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ avait été stabilisée par les substitutions au Cu^{II} , Ni^{II} , Nb^{V} , Sb^{V} ,... Le choix du Cobalt, parmi toutes ces possibilités, était motivé par diverses raisons.

* Dans l'optique d'une utilisation de ce matériau comme électrolyte solide associé avec une(des) électrode(s) du type cobaltite de lanthane, on pouvait espérer une bonne compatibilité chimique électrolyte-électrode due à la présence d'un ion commun. Le même raisonnement faisait des BIMNVOX (dérivés substitués au Manganèse) des candidats potentiels aussi intéressants en vue de leur association avec des électrodes de type manganite de lanthane. Si le choix s'est porté prioritairement sur les BiCOVOX, ceci est dû à la capacité établie des cobaltites de lanthane à dissoudre "aisément" l'oxygène gazeux. Cette propriété pour une électrode à oxygène est attractive, puisqu'en fonctionnement cathodique ou anodique, l'oxygène gazeux doit pouvoir quitter ou atteindre la cellule, ou plus précisément l'interface électrode-électrolyte, afin que la réaction rédox $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}$ puisse s'effectuer dans les conditions optimales.

* D'un point de vue plus structural, le choix du Cobalt comme dopant était motivé par les propriétés magnétiques de ce métal de transition. Susceptible de porter un moment magnétique, il pouvait être à l'origine d'un éventuel ordre magnétique lié à un ordre structural des atomes de Cobalt dans le matériau (1).

* Et enfin, les BICOVOX font partie des premiers composés testés à avoir donné des résultats intéressants en pompage.

Tout le premier chapitre de cette thèse a donc pour objectif de mieux comprendre le comportement des BICOVOX, en vue d'une optimisation des performances en conduction anionique.

I) DIAGRAMME DE PHASE

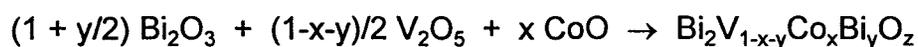
Plusieurs résultats ont déjà été publiés sur le composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopé au Cobalt, mais les échantillons étudiés étaient trempés à l'air et avaient pour formulation générale $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ (2,3), ce qui signifie que le rapport $\text{Bi}/(\text{ME} + \text{V})$ était gardé constant égal à 2. Certains auteurs se sont même limités à une seule composition avec $x = 0.10$ (4).

Or, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ étant la limite supérieure d'une solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ pour $0.86 < x \leq 1$ (phases trempées) ou $0.96 \leq x \leq 1$ (phases refroidies lentement) (5,6), l'étude de la substitution partielle du Vanadium par le Cobalt ne devait pas se limiter à un rapport $\text{Bi}/(\text{V}+\text{ME})$ égal à 2, mais être menée au sein du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CoO}$.

Lors de ce présent travail, nous avons eu connaissance de l'étude réalisée par C.K. Lee *et al.* (7) au sein de ce diagramme ternaire. Toutefois, leurs limites de solution solide des BICOVOX ont été déterminées pour des phases trempées à partir de leur température de synthèse (850°C).

Dans notre cas, seules les phases thermodynamiquement stables et pures à température ambiante ont été étudiées et caractérisées, puisque c'est l'objectif recherché en vue de l'application de ces matériaux comme électrolytes solides pour le pompage électrochimique.

Tous les composés ont été synthétisés par voie solide classique selon le mode opératoire décrit en annexe A (la température finale de tous les composés étant 800°C), et suivant la réaction :



Les limites de leurs domaines d'existence ont été déterminées à partir des analyses de diffraction X sur poudre.

Signalons dès à présent que les mesures de susceptibilité magnétique indiquent que dans ces BICOVOX, le Cobalt est très majoritairement sous forme de Co^{2+} avec une forte anisotropie magnétique uniaxiale de ces Co^{2+} (1).

Des phases de type α , β et $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont été stabilisées pour des compositions $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $0 \leq y < 0.07$, et ont été reportées sur la figure 1. La phase α n'apparaît que pour de faibles taux de substitution : $x < 0.075$ et $x \leq 0.05$ pour respectivement $y = 0$ et $y = 0.04$. Des traces de phase de type β ont été détectées pour une seule composition répondant à $x = 0.05$ et $y = 0.04$. Quant au domaine de type γ , il est plus large pour $y = 0.04$ ($0.075 \leq x \leq 0.25$) que pour $y = 0$ ($0.075 \leq x \leq 0.175$) ou même $y = 0.07$ où il se limite pratiquement à un seul point ($x = 0.10$).

Les limites de la solution solide ainsi déterminées présentent de légères différences avec les résultats donnés par d'autres auteurs (2,8) le long de la ligne $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$, et des écarts notables avec ceux donnés par C.K. Lee *et al.* (7) au sein du ternaire. Les différents mécanismes que ces derniers envisagent pour expliquer l'extension des domaines d'existence des BIMEVOX qu'ils étudient (Cu, Zn, Ca, Sr...) ont été reportés sur la figure 2. Par exemple, "(5)" signifie le remplacement d'un Bi^{III} et d'un V^{V} par 4M^{II} . Mais nous y reviendrons tout au long de cette première partie.

L'enveloppe de leur domaine du Cobalt a été tracée en pointillé sur la figure 1; non seulement l'extension de notre domaine d'existence vers la partie plus riche en Bismuth est beaucoup plus limitée que la leur, mais en plus, nous ne trouvons aucune stabilisation possible vers la partie plus riche en Vanadium; ceci mérite une explication...

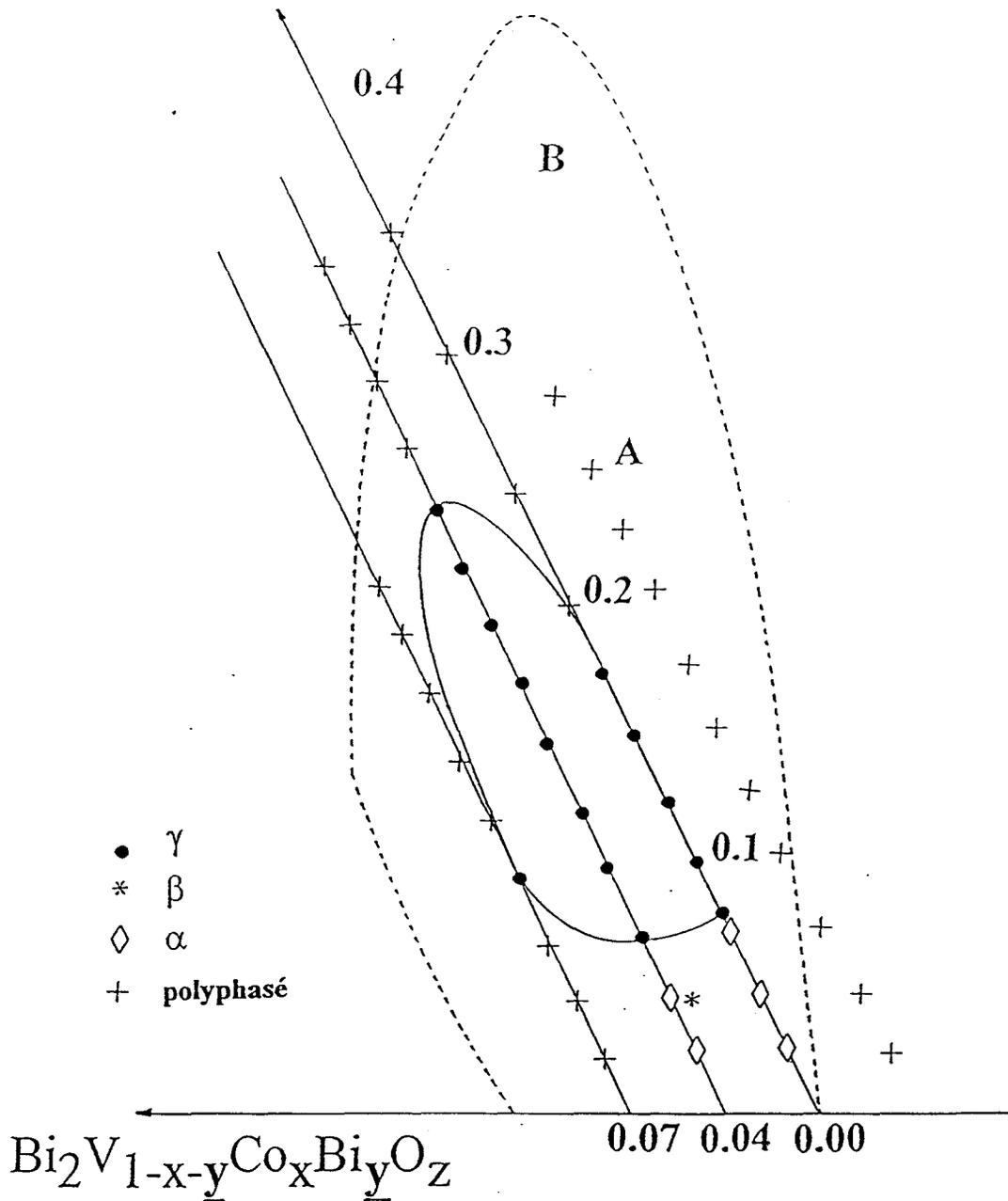
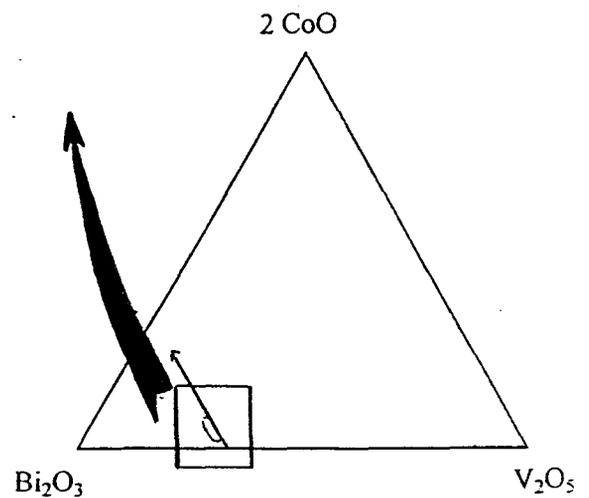


Figure 1 : Diagramme des phases BICOVOX
thermodynamiquement stables à température
ambiante au sein du ternaire Bi_2O_3 - CoO - V_2O_5

Le tracé en pointillé représente les limites
proposées par C.K. Lee *et al.* (7)



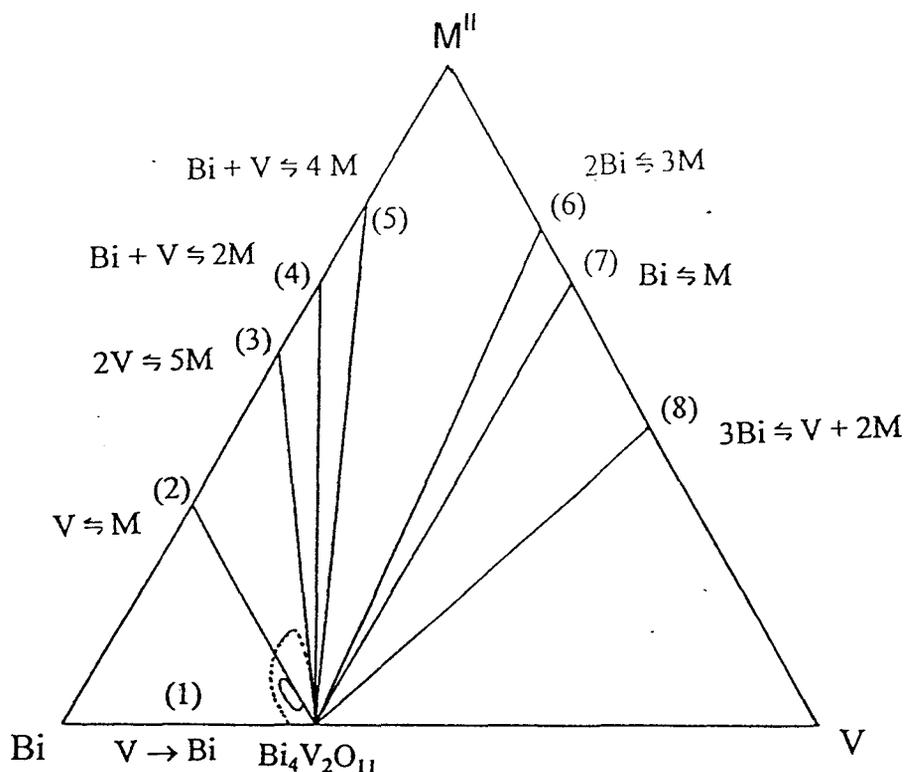


Figure 2 : Différents mécanismes expliquant la stabilisation de phases BIMEVOX, selon C.K. Lee *et al.* (7)

I.1) Extension vers la partie riche en Bismuth

Commençons d'abord par démontrer la faisabilité d'une telle extension, et ensuite nous verrons comment expliquer les différences de résultats suivant les références.

I.1.i) Mécanisme de substitution

Trois types de réaction peuvent être envisagés :

- (1) la création de lacunes de Vanadium à l'intérieur des feuillets de type pérovskite
- (2) la substitution partielle du Vanadium par le Bismuth en excès

(3) l'occupation de sites interstitiels par ce même Bismuth

Etant donné la taille importante de Bi^{3+} (1.13Å) et la présence de sa paire libre d'électrons $6s^2$ stéréochimiquement active, l'insertion d'un tel cation est peu probable, ou, dans ce cas, devrait au moins s'accompagner d'une augmentation notable des paramètres de maille, ce qui n'est pas le cas (§III.1). Néanmoins, les trois hypothèses ont été considérées.

Des mesures de densité (effectuées à l'aide d'un pycnomètre à Hélium Micromeritics Accupyc 1330, avec une capacité d'échantillon de 1ml) ont été réalisées sur trois compositions au taux de Cobalt x constant égal à 0.10, et au taux de Bismuth y croissant. Ce qui correspond aux formulations suivantes : $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ ($\text{V}+\text{Co} = 1$), $\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$ ($\text{V}+\text{Co} = 0.96$) et $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$ ($\text{V}+\text{Co} = 0.93$). Parallèlement, la détermination des paramètres de maille de ces mêmes compositions nous a permis de calculer leurs densités théoriques selon chacune des trois hypothèses.

* Lorsque des lacunes en Vanadium se forment avec l'augmentation du taux de Bismuth (hypothèse n°1), la formule générale du composé s'écrit : $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\square_y\text{Co}_x)\text{O}_z$ avec y correspondant au taux de lacunes et x au taux de substituant. La densité est alors égale à :

$$d_1 = \frac{4 [M_{(\text{Bi}_2\text{O}_3)} + (1-x-y)/2 M_{(\text{V}_2\text{O}_5)} + x M_{(\text{CoO})}]}{N V 10^{-24}}$$

où : 4 représente le nombre d'unités formulaires par maille, V (Å^3) correspond au volume de la maille ($V = a^2c$ dans la cas d'une maille quadratique) et N est le nombre d'Avogadro.

* Dans le cas de la deuxième hypothèse, c'est à dire d'une substitution du Vanadium par le Bismuth en excès, les composés ont pour formule : $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Bi}_y\text{Co}_x)\text{O}_z$ avec des taux de substitution x pour le Cobalt et y pour le Bismuth; leur densité théorique est donnée par :

$$d_2 = \frac{4 \left[(2+y)/2 M_{(\text{Bi}_2\text{O}_3)} + (1-x-y)/2 M_{(\text{V}_2\text{O}_5)} + x M_{(\text{CoO})} \right]}{N V 10^{-24}}$$

* Enfin, troisième et dernière hypothèse : le bismuth occupe des sites interstitiels; la formule devient : $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec x , taux de substitution en cobalt et y taux de bismuth interstitiel; la densité théorique est alors :

$$d_3 = \frac{4 \left[(2+y)/2 M_{(\text{Bi}_2\text{O}_3)} + (1-x)/2 M_{(\text{V}_2\text{O}_5)} + x M_{(\text{CoO})} \right]}{N V 10^{-24}}$$

Les résultats expérimentaux et théoriques ont été reportés sur la figure 3. Sans aucune ambiguïté, les valeurs expérimentales ne sont en accord qu'avec la deuxième hypothèse, les autres devant être rejetées. Le mécanisme est donc une substitution partielle du Vanadium par les atomes de Bismuth en excès, ce qui confirme les suppositions qui avaient été déjà formulées dans le cadre d'une étude réalisée sur les BIMEVOX avec $\text{Me} = \text{Ge}$ (9).

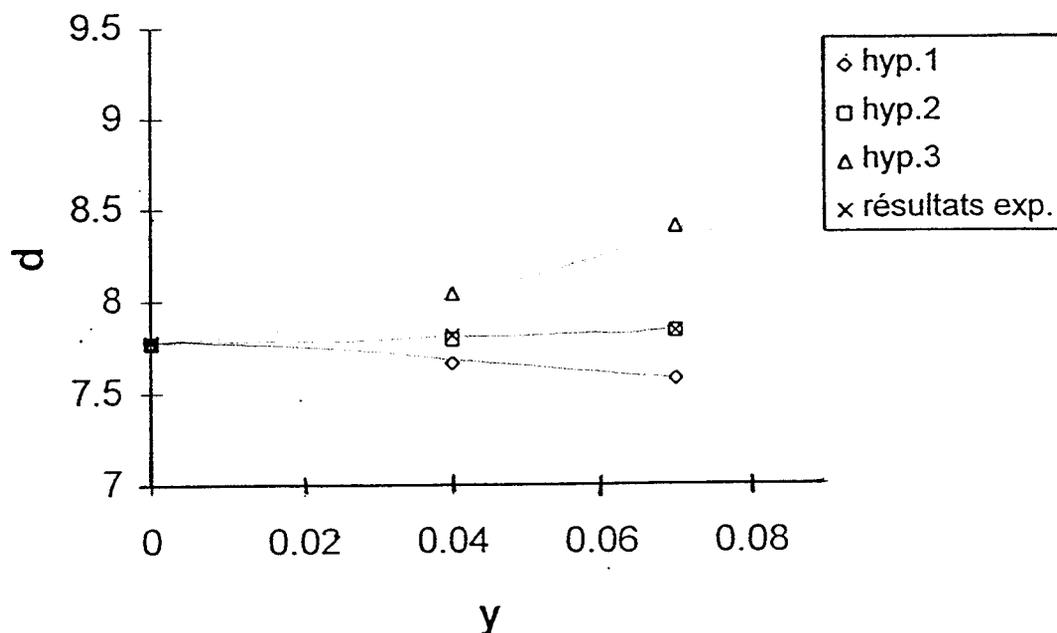


Figure 3 : Densités théoriques et expérimentales des composés répondant à la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ($x = 0.10$)

Ce résultat en soi n'est pas trop surprenant : dans sa thèse, Rose-Noëlle Vannier a mis en évidence l'existence d'une solution solide $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_2$, dans laquelle Pb^{2+} substituait V^{5+} . Le cation Bi^{3+} étant isoélectronique de Pb^{2+} , il était vraisemblable qu'une substitution par Bi^{3+} soit également possible. Une étude semblable avait été menée précédemment sur la solution solide de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (5,6), mais l'étroitesse du domaine d'existence rendait l'étude difficile; nous pouvons quand même conclure que le mécanisme de substitution est vraisemblablement le même pour cette solution solide.

Par la suite, dans ce chapitre, nous apporterons des arguments supplémentaires, particulièrement structuraux, à la thèse de la substitution partielle du Vanadium par le Bismuth en excès.

Pour être parfaitement rigoureux, nous aurions dû envisager une quatrième hypothèse : les variations de densité observées pour des taux de Bismuth croissant pourraient également s'expliquer par la présence d'un mélange de deux phases : un BICOVOX de composition $y = 0$ ou très proche de zéro, avec une phase intergranulaire telle que Bi_2O_3 amorphe, rencontrée dans les supraconducteurs à haute température de Curie (BiSrCaCuO). Mais cette quatrième hypothèse doit également être rejetée dans la mesure où l'impureté qui apparaît lors de synthèses de composés à plus fort taux de Bismuth et/ou Cobalt a été identifiée et correspond à $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$.

L'exemple reporté sur la figure 4 illustre cette affirmation. Le composé synthétisé répondait à la formulation nominale $\text{Bi}_2\text{V}_{0.61}\text{Co}_{0.35}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$ et son étude sur diffractomètre D5000 révèle la présence de raies supplémentaires appartenant sans ambiguïté à $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$.

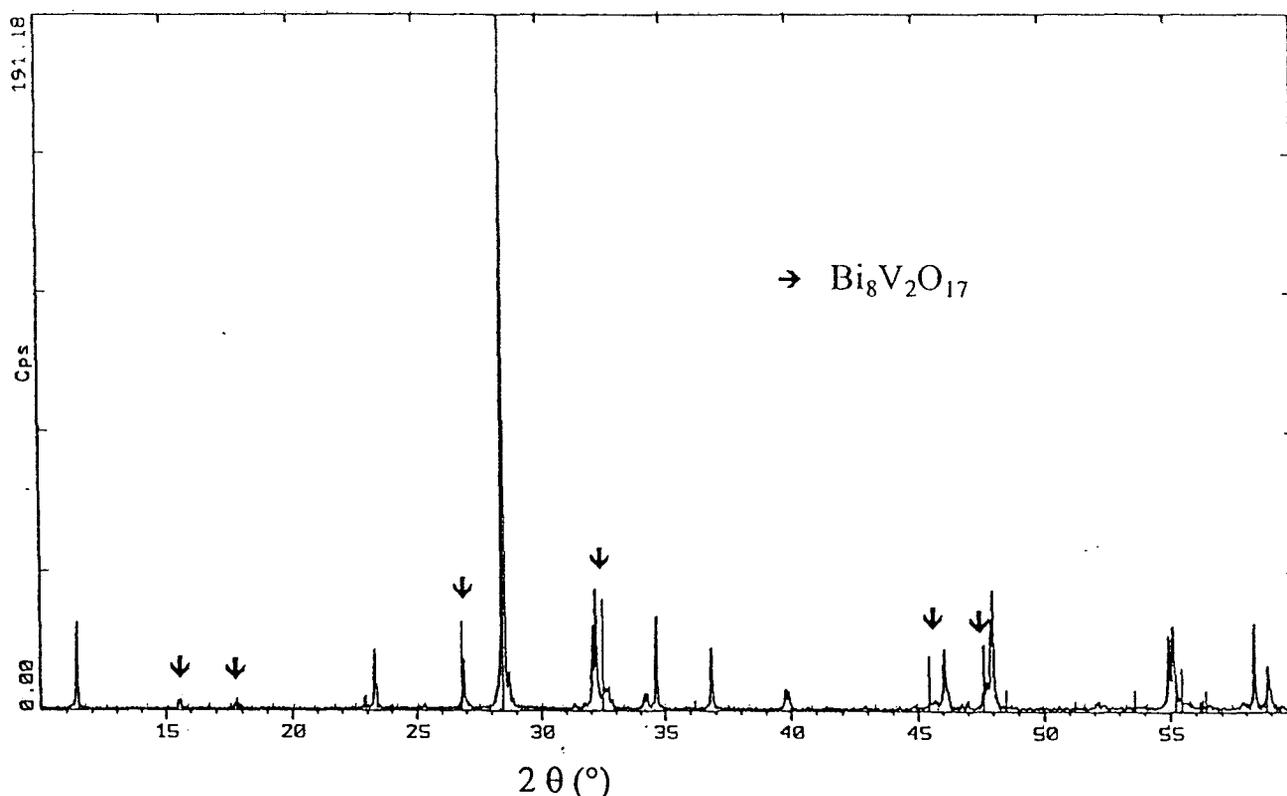


Figure 4 : Diffraction X D5000 du composé de formulation théorique " $\text{Bi}_2\text{V}_{0.61}\text{Co}_{0.35}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$ "

1.1.ii) Ecart par rapport aux résultats des autres études

Le long de la ligne $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$, les résultats trouvés dans les diverses études sont du même ordre de grandeur : $0.10 \leq x \leq 0.225$ (2), $0.075 \leq x \leq 0.25$ (3) ou $0.10 \leq x \leq 0.33$ (4). Les légers écarts avec nos valeurs ($0.075 \leq x \leq 0.175$) peuvent cependant s'expliquer par la différence de procédure de préparation utilisée.

En effet, quand les échantillons sont sortis du four à leur température de synthèse et laissés à refroidir à l'air (cas de toutes les études mentionnées) l'analyse par diffraction X donne des phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ apparemment pures, avec une maille typiquement quadratique.

Maintenant, lorsque ces mêmes échantillons sont refroidis lentement à la vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{h}$ (présente étude), l'analyse par diffraction X révèle de légères

traces d'impuretés, limitant le domaine de stabilité à $x = 0.175$. Le refroidissement lent provoque une cristallisation des phases supplémentaires, contrairement à la méthode de trempe qui ne le permet pas ou peu. Difficiles à identifier pour les composés $y = 0$, elles répondent sans ambiguïté au composé $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ lors des essais de synthèses des compositions riches en Cobalt avec $y \geq 0.04$.

Avec l'augmentation du taux x le long de cette ligne $y = 0$, les paramètres de la solution de type γ augmentent régulièrement jusqu'à $x = 0.25$, dans la mesure où la forme de la courbe du domaine ne "décolle" que très légèrement de cette ligne jusqu'à $x = 0.25$. Les échantillons polyphasés contiennent majoritairement de la solution solide de type γ et les autres phases sont plutôt difficiles à détecter.

En ce qui concerne maintenant les résultats publiés au sein du ternaire, vers la partie riche en Bismuth, le domaine délimité par C.K. Lee (7) s'étend jusqu'à un taux de Bismuth y égal à 0.11 avec $x = 0.15$, et pour $y = 0$, le taux de Cobalt x atteint la valeur de 0.33.

Les mécanismes qu'il a envisagés (sans en apporter de preuves), sont en accord parfait avec nos conclusions. Symbolisés par : (1) $\text{V} \rightarrow \text{Bi}$ et (2) $\text{V} \rightarrow \text{Me}$, le(s) mécanisme(s) qui expliquerai(en)t la stabilisation d'une solution solide vers la partie plus riche en Bismuth consisterait en une substitution du Vanadium par les atomes de Bismuth et/ou de Cobalt.

Les seules différences avec nos résultats portent donc sur les valeurs limites de x et y , et l'origine a été expliquée ci-dessus, puisque les composés étudiés par Lee ont tous été trempés à partir de leur température de synthèse.

I.2) Extension vers la partie riche en Vanadium

La stabilisation d'une solution solide vers la partie plus riche en Vanadium selon Lee (7) est, elle, beaucoup plus surprenante; la situation est "symétrique" de celle que l'on vient d'étudier et les trois mécanismes envisageables seraient donc :

- (1) la création de lacunes de Bismuth à l'intérieur des feuillets $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$
- (2) la substitution partielle du Bismuth par le (Vanadium/Cobalt) en excès
- (3) l'occupation de sites interstitiels par ce (Vanadium/Cobalt) en excès

I.2.i) Création de lacunes de Bismuth

La première de ces hypothèses est bien hasardeuse. Les couches de type $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ constituent le "bâti" des composés BIMEVOX; les lacunes intrinsèques de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, de même que les lacunes extrinsèques, introduites par substitution du Vanadium par des cations de valence inférieure, se trouvent dans les feuillets de type pérovskite et non dans les couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, squelette des composés et qui en assure la rigidité.

Nous ne retiendrons pas cette possibilité, structurellement difficilement concevable.

I.2.ii) Vanadium/Cobalt en sites interstitiels

En ce qui concerne la troisième hypothèse, c'est à dire du Vanadium/Cobalt en site interstitiel, des considérations également structurales permettent de repousser cette interprétation.

En effet, les études de détermination structurale des différentes phases α , β et $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ comme celles de nombreux BIMEVOX, avec par exemple Me = Pb (10), Cu (11), Sb ou Nb (12,13), ont permis de déterminer les distances interatomiques entre les atomes des polyèdres mais aussi entre les atomes de couches successives. Ainsi la distance moyenne V...V est égale au paramètre de maille $a = b = 3.9\text{\AA}$, valeur semblable à la distance moyenne Bi...V trouvée égale à 3,8-3,9 \AA pour les composés $\text{Bi}_2\text{V}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{V}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_z$ (12,13), $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{O}_z$ (10), $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_z$ ou encore $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (11). Or l'insertion d'un taux significatif de cation V^{5+} et/ou Co^{2+} (ou autre), amènerait à une distance cation-cation très courte, physiquement difficilement concevable, ou bien s'accompagnerait d'une expansion notable des paramètres de maille.

Etant donné la nature bidimensionnelle de ces structures, et la rigidité des couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, il est probable que le paramètre c , perpendiculaire aux couches, serait le plus affecté; de toute manière, une extension de cette importance n'est pas observée, comme nous le verrons au paragraphe III.1.

De plus, une telle intercalation d'espèces chargées positivement, s'accompagne souvent d'une réduction d'ions du réseau d'accueil, qui, elle aussi, contribue à une expansion de la maille (le rayon ionique d'un ion croit lorsque son degré d'oxydation diminue).

I.2.iii) Substitution du Bismuth par le Vanadium/Cobalt

Il nous reste maintenant à envisager la substitution du Bi^{3+} par V^{5+} et/ou Co^{2+} (le mécanisme pouvant se généraliser aux ions de degrés d'oxydation différents), suggérée par Lee *et al.* (7) mais jamais prouvée à ce jour.

A) un peu d'histoire...

Le seul dopant ayant amené à la stabilisation d'une solution solide BIMEVOX par substitution du Bismuth est Pb^{2+} (10), et des résultats semblables ont été obtenus dans l'étude des solutions solides $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{SrNb}_2\text{O}_y$ (14). (phases d'Aurivillius pour lesquelles $m = 2$ c'est à dire avec une double couche d'octaèdres). Dans ce dernier cas, deux autres cations p donnaient des résultats similaires : Sb^{3+} et Te^{4+} (15,16), dont le point commun avec Pb^{2+} est la possession d'une paire libre d'électrons s^2 , stréréochimiquement active. Quand Bi^{3+} est substitué par Pb^{2+} , la modification de charge (négative) introduite dans les couches Bi_2O_2 est alors compensée par la présence de lacunes oxygénées supplémentaires dans la double couche de type pérovskite. Maintenant lorsqu'il s'agit d'un cation dont la charge est supérieure à celle de Bi^{3+} , tel que Te^{4+} , l'augmentation de charge (positive) ne peut être compensée par de l'oxygène interstitiel et doit donc être contrebalancée par des substitutions simultanées en site A ou B des feuillettes de type pérovskite (ABO_3), par des cations de charge inférieure à celle de A ou B (16).

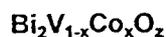
Watanabe (17) a réalisé une étude sur le composé de la famille d'Aurivillius Bi_2WO_6 et a mis en évidence l'existence de solutions solides $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{WO}_6$ où Ln symbolise des éléments appartenant à la catégorie des terres rares, y compris La et Y. Il a montré que ces cations isovalents du Bismuth pouvaient le substituer mais entraînaient par là même des modifications de structure dues aux changements d'interactions interatomiques en raison de l'absence de paire libre d'électrons de ces cations dopants.

Tous les exemples rapportés à ce jour, concernant la substitution du Bismuth dans les couches de Bi_2O_2 , ont été réalisés avec succès par les cations possédant une paire d'électrons libres, tels que Pb^{2+} , Sb^{3+} ou encore Te^{4+} , ou par des cations isovalents. Aussi la substitution par un cation "classique", tel que Co^{2+} , paraît pour le moins problématique.

B) Quand l'expérience survient...

Pour lever le doute, nous avons synthétisé suivant le mode opératoire habituel, deux composés de formulation théorique $(\text{Bi}_{1.96}\text{V}_{0.04})(\text{V}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_z$ et $(\text{Bi}_{1.93}\text{V}_{0.07})(\text{V}_{0.65}\text{Co}_{0.35})\text{O}_z$, désignés par les lettres A et B respectivement sur la figure 1. Des mesures de diffraction X sur poudre, de densité et de conductivité ont été réalisées.

Dans un premier temps, les échantillons ont été trempés à l'air à partir de leur température de synthèse (800°C), et une analyse RX a mis en évidence la seule présence d'une phase de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pure. L'affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace I4/mmm a conduit à des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ reportées dans le tableau 1, avec $a = b = 5.553(1)$, $c = 15.494(2)\text{Å}$ et $a = b = 5.564(1)$ et $c = 15.527(4)\text{Å}$ pour les échantillons A et B respectivement. Aucune modification notable n'apparaît, et en particulier, aucune expansion traduisant un phénomène d'insertion.



	a = b (Å)	c (Å)
x = 0.125	5.550(1)	15.485(3)
x = 0.150	5.550(1)	15.502(3)
x = 0.175	5.551(2)	15.503(5)



TREMPE		REF. LENT	
a = b (Å)	c (Å)	a = b (Å)	c (Å)
5.553(1)		5.551(1)	
	15.494(2)		15.512(2)



	a = b (Å)	c (Å)
x = 0.125	5.554(2)	15.534(5)
x = 0.150	5.563(2)	15.541(5)
x = 0.175	5.563(1)	15.556(3)



TREMPE		REF. LENT	
a = b (Å)	c (Å)	a = b (Å)	c (Å)
5.564(1)		5.558(2)	
	15.527(4)		15.538(6)

Tableau 1 : Paramètres de maille des phases trempées et refroidies lentement des composés A et B

Dans un deuxième temps, les échantillons A et B ont été reportés à 800°C, refroidis lentement à la vitesse de 20°C/h et réexaminés par diffraction RX. En ce qui concerne les paramètres de maille, que les composés soient trempés à l'air ou qu'ils soient refroidis lentement, les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes, mais cette fois-ci, sur les spectres de diffraction Guinier De Wolf, des raies supplémentaires d'intensité très faible sont visibles, et semblent correspondre aux raies les plus intenses d'un composé appartenant au binaire CoO-V₂O₅ : Co₂V₂O₇. Quant aux courbes de conductivité, elles ont été reportées sur la figure 5.

Le phénomène de cassure des droites d'Arrhénius pour une température de l'ordre de 500°C, typique des phases de type γ Bi₄V₂O₁₁ (nous le verrons en détail au III.3), se retrouve dans les deux cas étudiés. On assiste, d'une manière générale, à une diminution des performances; les valeurs obtenues avec le composé A (5b) sont à rapprocher de celles obtenues avec les composés ayant des taux de substitution x élevés ($x = 0.175$, $y = 0$), c'est à dire d'un ordre de grandeur inférieures aux meilleures compositions (observées pour $x = 0.10$ et $0 \leq y \leq 0.04$, cf III.3), et les valeurs obtenues avec B (5a) se rapprochent de celles obtenues pour les compositions situées en limite du domaine d'existence de type γ (par exemple : $x = 0.25$ et $y = 0.04$). De plus, dans ce dernier cas, il apparaît une très nette instabilité à haute température, phénomène inhabituel avec cette famille.

Parallèlement à cette étude, Florence Petitbon, lors de sa thèse au LEPMI de Grenoble, a réalisé des mesures de conductivité sur d'autres compositions plus riches en Vanadium, au sein du domaine de Lee (7), et a également observé des comportements inhabituels et des performances diminuées. Elle en a conclu à l'existence probable d'une autre phase.

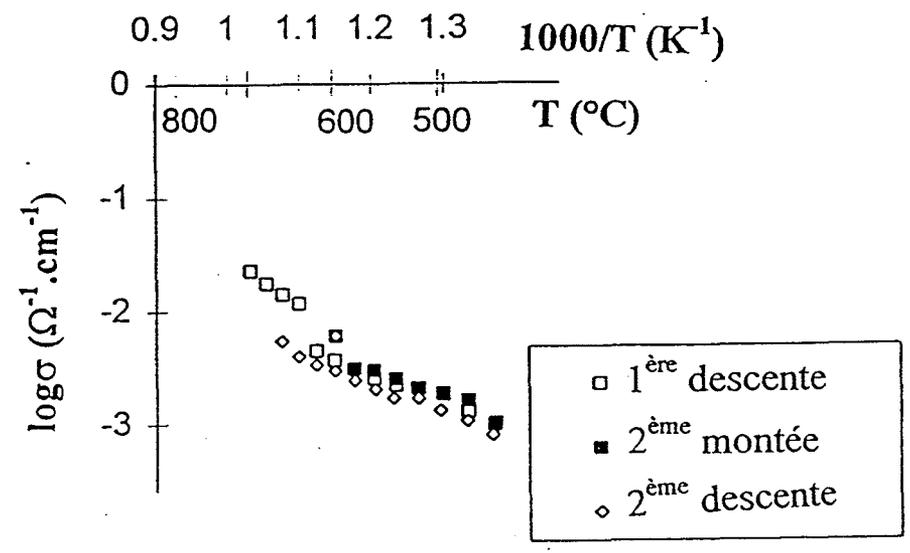
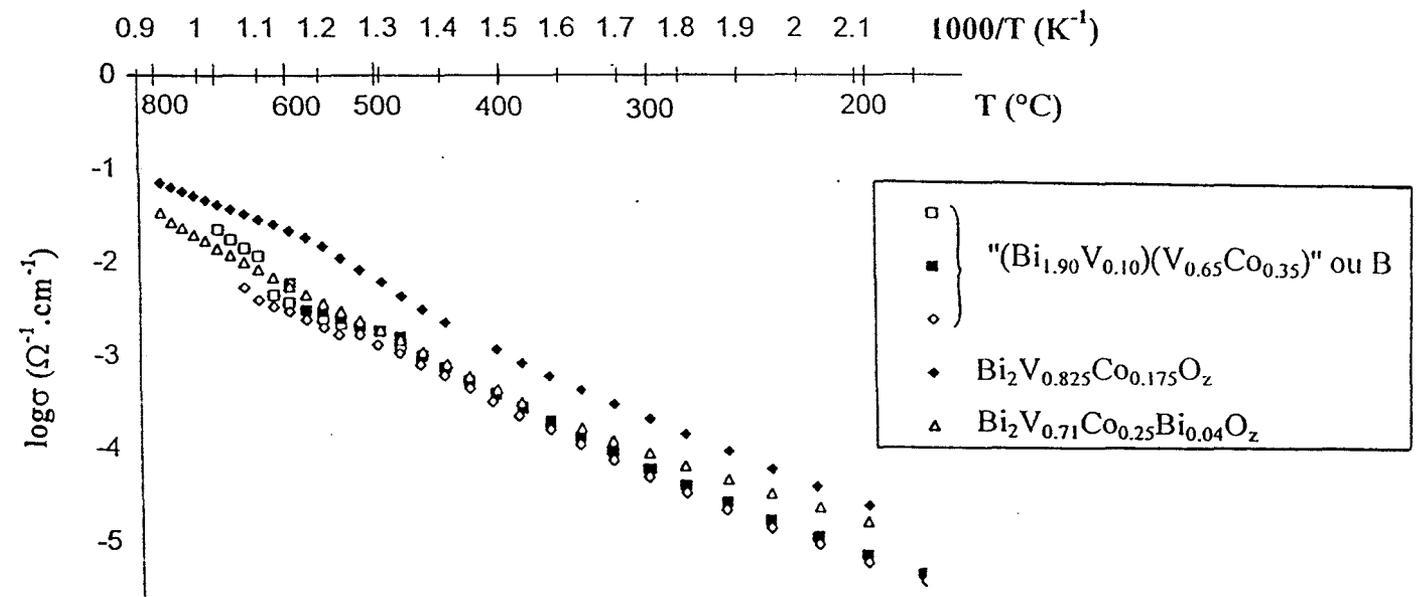
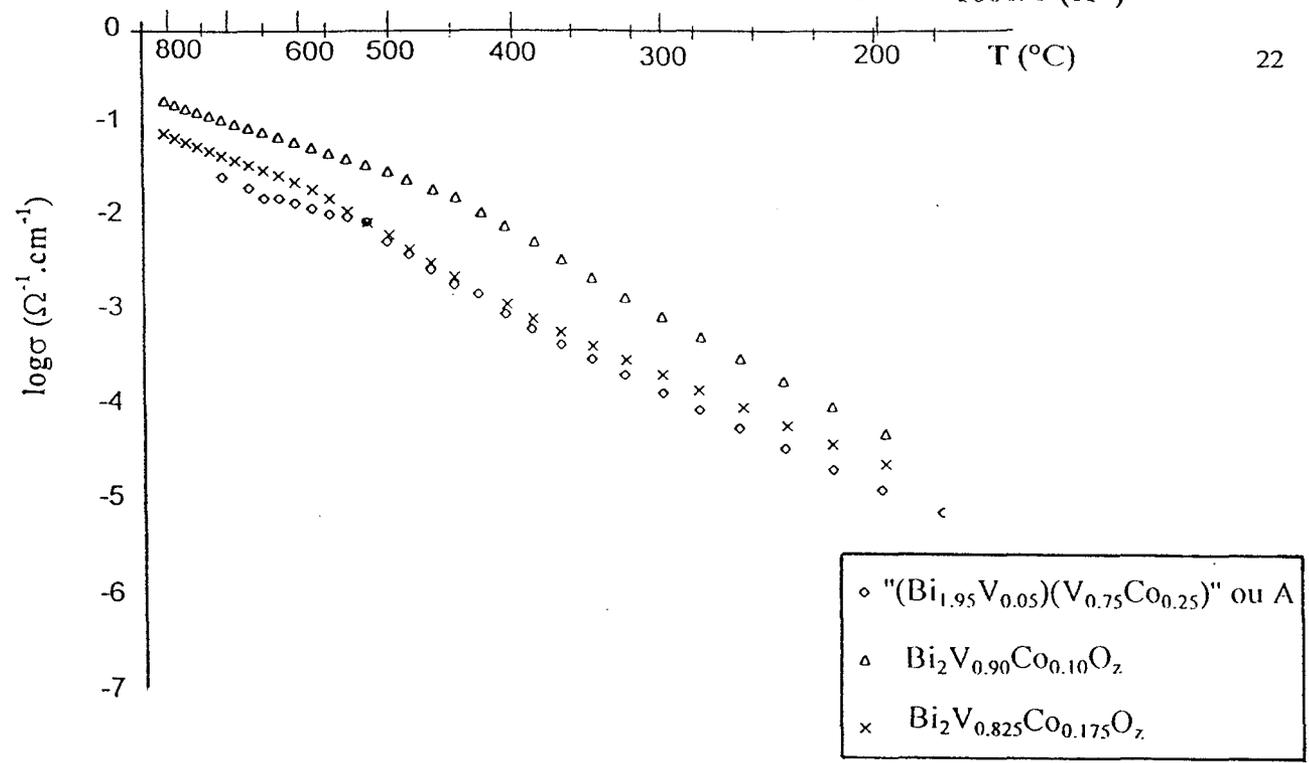


Figure 5 : Courbes d'Arrhénius obtenues pour les composés (Bi_{1.95}V_{0.05})(V_{0.75}Co_{0.25})O_z (noté A) et (Bi_{1.90}V_{0.10})(V_{0.65}Co_{0.35})O_z (noté B)

Nous pensons donc que les échantillons A et B ne sont pas des phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pures, mais un mélange d'un composé BiCoVOX situé en limite du domaine d'existence, avec une (ou plusieurs) autre(s) phase(s) au faible pouvoir diffractant car ne contenant pas d'ions lourds tels que le Bismuth. L'observation de phases a priori pures pour les composés trempés à l'air à partir de 800°C est due au fait que ce mode de refroidissement ne permet pas (ou peu) de cristallisation des phases supplémentaires, contrairement au refroidissement lent, ce qui rend alors possible leur détection.

C) Le mot de la fin

Nous rejetons donc cette troisième et dernière hypothèse, qui avait été suggérée par Lee (7). Comme on peut le voir sur la figure 2 présentée au début de ce chapitre, il déterminait comme type de mécanisme : $2\text{V}^{5+} \rightarrow 5\text{Co}^{2+}$, c'est à dire substitution de 2 Vanadium par 5 Cobalt et insertion des cations en excès!

Comme argument supplémentaire, nous pouvons remarquer que parmi tous les dopants que cet auteur a étudiés, seuls Cu^{2+} et Ge^{4+} ne présentent pas d'extension de leurs domaines d'existence de solutions solides vers la partie plus riche en (V + Cu/Ge). Cette différence de comportement pour ces deux cations qui, a priori, amènent aux mêmes résultats que ceux de leurs frères, peut paraître surprenante.

Toutefois, l'étude des diagrammes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CuO}$ a mis en évidence l'existence de deux composés ayant pour stoechiométrie $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_2$ c'est à dire Bi_2CuO_4 et Bi_2GeO_5 . De plus, des composés contenant du Bismuth et correspondant à des taux plus riches en (V + Me) existent également, avec par exemple $\text{Bi}_4\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-3CuO}$) (18) et $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)$ (19) ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3GeO}_2$) (20), respectivement. Ces phases, de même que BiVO_4 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$) sont facilement détectables, de par la présence de Bismuth, quand des échantillons de la

ligne $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ - Bi_2CuO_4 (ou Bi_2GeO_5), correspondant à un rapport $\text{Bi}/(\text{V} + \text{Me}) < 2$ sont préparés.

En réalité, le ternaire Bi_2O_3 - V_2O_5 - CoO n'a pas encore été totalement étudié mais à ce jour, aucune composition associée à un rapport atomique $2\text{Bi}/\text{Co}$ n'a été stabilisée le long de la ligne Bi_2O_3 - CoO , et aucun oxyde ternaire $\text{Bi}/\text{Co}/\text{V}$ n'a été mis en évidence.

I.3) Conclusion

Au vu de tous ces résultats expérimentaux et de ces considérations structurales, il apparaît clairement que la solution solide de type α , β ou $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ obtenue par substitution par le Cobalt, se caractérise par un rapport $\sum(\text{atomes en site Bi}) / \sum(\text{atomes en site V}) = 2$. L'insertion de cations, de même que la formation de lacunes cationiques en site Bismuth ou Vanadium, excepté occasionnellement en tant que défaut ponctuel, amènerait à une rupture du potentiel d'équilibre.

La famille des BICOVOX peut donc s'écrire $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$ avec un taux de substitution maximum du Vanadium par le Cobalt égal à 0.25, correspondant à $y = 0.04$, taux de substitution du Vanadium par le Bismuth, et avec un taux y maximum égal à 0.06 (pour $y = 0.07$ une autre phase est présente) associé à une valeur de x égale à 0.10. Seuls deux mécanismes interviennent : la substitution du Vanadium par le Cobalt et par le Bismuth.

II) STRUCTURE

Etape indispensable dans la compréhension des propriétés de ces matériaux (et en particulier des propriétés de conduction), une étude structurale de composés de la famille s'avérait nécessaire.

Les BICOVOX sont des composés à fusion non congruente; par conséquent, lors de la synthèse de cristaux à partir d'une poudre de composition donnée, il est difficile de prévoir la stoechiométrie finale après refroidissement très lent, excepté pour les composés répondant à $[Bi] / [V+Me] = 2$. En effet, P. Strobel *et al.* (21) ont montré qu'étant donné l'allure du diagramme binaire $Bi_2O_3-V_2O_5$, un excès de V_2O_5 et également CoO , utilisés comme flux lors de la préparation permettait d'obtenir des cristaux de la stoechiométrie attendue.

Au vu des connaissances actuelles, nous ne savons pas contrôler la synthèse de cristaux de composés situés au sein du diagramme (quand $y \neq 0$).

Par conséquent, l'objectif était, dans un premier temps, d'effectuer la résolution structurale d'un cristal de formulation $Bi_2V_{0.90}Co_{0.10}O_z$, de la comparer à sa résolution par diffraction X sur poudre (méthode de Rietveld), et, dans le cas d'un bon accord des résultats, d'étendre l'analyse à d'autres composés préparés sous forme de poudre au sein du diagramme.

II.1) Structure sur monocristal

II.1a) Résultats expérimentaux

Une étude structurale a été réalisée sur le composé de formule théorique $Bi_2V_{0.90}Co_{0.10}O_z$. Des monocristaux ont été obtenus après traitement décrit en annexe A. Etant donné la nature du diagramme $Bi_2O_3-V_2O_5$, la synthèse de cristaux

de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ par fusion et refroidissement très lent nécessitait un léger excès de V_2O_5 (21). De même ici, un léger excès de CoO était nécessaire.

L'examen des monocristaux au microscope optique a révélé un enchevêtrement de cristaux rouges correspondant à une phase de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Parmi les plaquettes isolées sous microscope, l'une d'entre elles a été sélectionnée pour une étude structurale.

L'étude de ce cristal par les méthodes photographiques classiques (Weissenberg) a donné une maille quadratique I, résultat que l'analyse sur le diffractomètre automatique NONIUS CAD4 a confirmé et complété des paramètres de maille : $a = 3.932(3)\text{Å}$ et $c = 15.488(6)\text{Å}$. L'enregistrement a alors été effectué et la structure affinée dans le groupe d'espace $I4/mmm$, selon les conditions rassemblées dans le tableau 2.

Les modulations n'ont pas été prises en compte dans la mesure où les déterminations structurales réalisées auparavant avec une telle approximation, étaient parfaitement valides (10,11,13).

Diffractomètre	NONIUS CAD4
Paramètres de maille (Å)	$a = 3.932(3)$, $c = 15.488(6)$
Groupe d'espace	$I4/mmm$
θ (°)	2-40
hkl	$-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 28$
nombre de réflexions mesurées	1191
nombre de réflexions significatives	920 [avec $I > 3\sigma(I)$]
nombre de réflexions indépendantes	215
habitus du cristal	$\{3\bar{1}0\}$ 39 μm , $\{1\bar{1}0\}$ 47 μm , $\{\bar{1}\bar{2}0\}$ 70 μm , $\{\bar{5}30\}$ 57 μm , $\{\bar{1}30\}$ 113 μm , $\{610\}$ 75 μm , $\{001\}$ 5.5 μm , $\{00\bar{1}\}$ 5.5 μm
μ (cm^{-1}) pour Mo-K α	0.7107Å
R_{int}	0.0653
R	0.028
R_w	0.031

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement des données de diffraction X sur monocristal de composition $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$

Les effets d'absorption étant importants en raison essentiellement de la présence de Bismuth, élément lourd, il était nécessaire de tenir compte d'un coefficient linéaire d'absorption déterminé par la formule :

$$\mu = d \sum P_n (\mu/\rho)_n$$

avec : $d = M/VN$ densité de l'élément considéré

μ/ρ donné par les tables

$P_n = (\text{nombre d'atomes } n \text{ par motif}) \cdot M(\text{atome}) / M(\text{motif})$

Nous trouvons ainsi $\mu = 719 \text{ cm}^{-1}$; et le calcul des intensités moyennes des réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe 4/mmm a conduit à un facteur de reliabilité interne $R_{\text{int}} = \sum(I_{\text{obs}} - I_{\text{moy}}) / \sum I_{\text{obs}} = 6.53\%$ (au lieu de 9.33% avant correction), ce qui a permis de retenir 215 réflexions indépendantes.

Par isotypie avec les composés homologues à base de Cu, Ni, Sb, ..., l'affinement de la structure a conduit aux résultats suivants : un dédoublement des atomes de Bismuth sur deux sites 4e et 16m, un éclatement des sites des atomes de Vanadium 8h ainsi que des sites des atomes d'oxygène des feuillet de type pérovskite : 8g et 16n pour O_{eq} (équatorial) et O_{ap} (apical) respectivement. Des essais d'affinement de paramètres ont également été faits sans dédoubler les sites de Bismuth et d'Oxygène mais en utilisant des coefficients d'agitation thermique anisotropes. Les résultats étant de moins bonne qualité, nous avons conservé la solution de l'éclatement.

Les valeurs finales ont été rassemblées dans le tableau 3. Les facteurs de reliabilité valent alors $R = 2.8\%$ et $R_w = 3.1\%$ (avec $w = 1$ pour toutes les réflexions).

Tableau 3 : Positions atomiques affinées après étude par diffraction X du monocristal



atome	site	taux				B/Å ²
		d'occupation	x	y	z	
Bi (1)	4e	0.40	0	0	0.1769(4)	1.02(6)
Bi (2)	16m	0.15	0.004(6)	0.004(6)	0.1631(3)	2.5(1)
V/Co	8h	0.25	0.537(4)	0.537(4)	0	1.2(3)
O (1)	4d	1	0.5	0	0.25	1.8(2)
O_{eq}	8g	0.3375	0.5	0	0.027(2)	4.6(8)
O_{ap}	16n	0.25	0.166(9)	0	0.411(2)	4.6(8)

atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi (1)	0.022(2)	0.022(2)	0.0003(2)	0	0	0
Bi (2)	0.056(3)	0.056(3)	0.0005(2)	0.038(3)	-0.003(4)	-0.003(4)
V/Co	0.025(8)	0.025(8)	0.0006(2)	0.001(5)	0	0

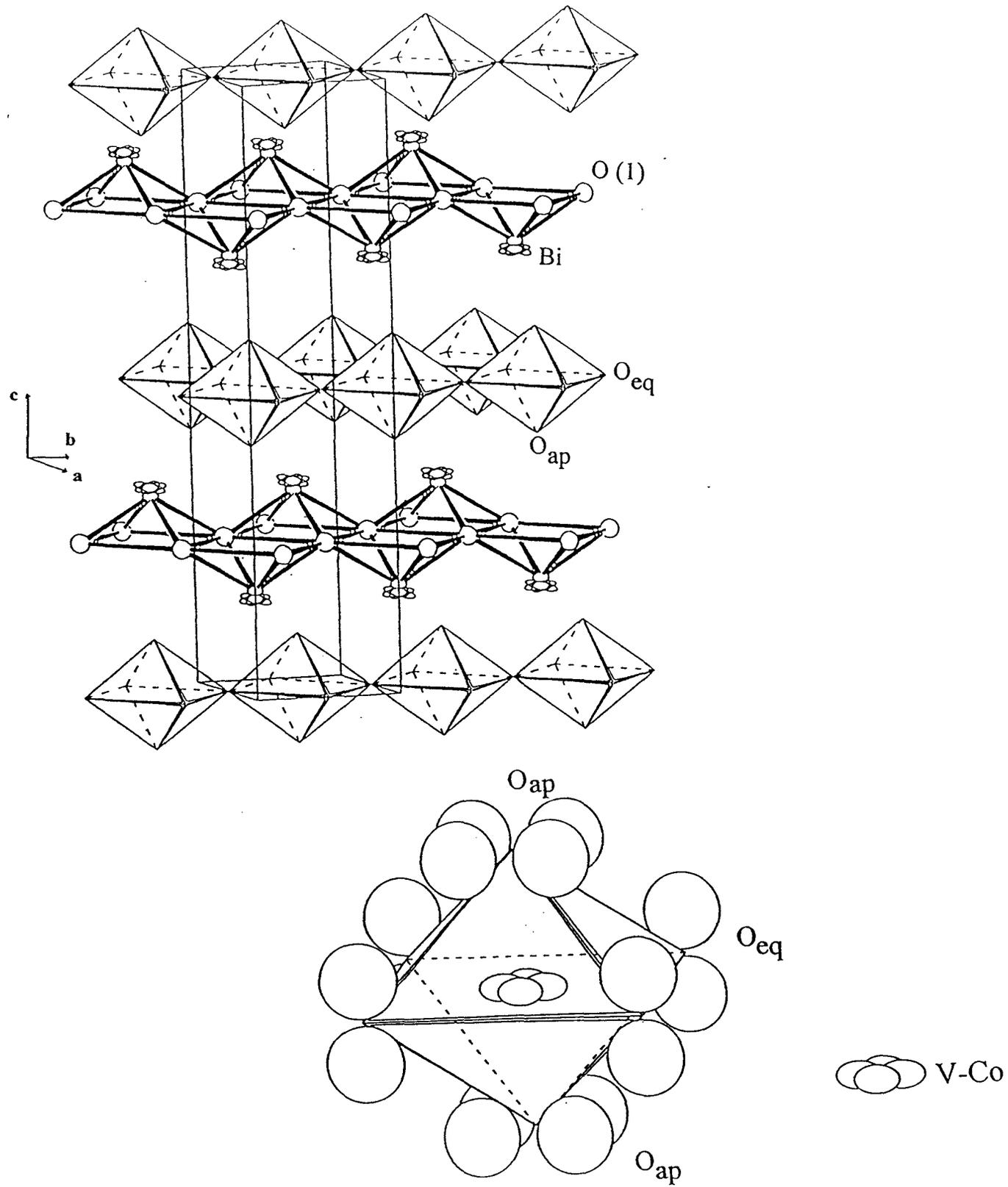


Figure 6 : Structure en couche (6a) du monocristal $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ avec la maille de base et détail d'un octaèdre des couches de type pérovskite (6b)

La figure 6 permet de visualiser cette structure. Pour des raisons de clarté évidentes, un seul polyèdre d'environnement du Vanadium/Cobalt a été reporté, et la taille des ions métalliques a été fortement réduite.

Cette représentation fait clairement apparaître que chaque octaèdre moyen entourant chaque Vanadium, est "encagé" entre les atomes de Bismuth des deux feuillets de Bi_2O_2 ; il ne serait donc pas surprenant qu'il existe une corrélation directe entre l'éclatement des Bismuth et celui des O_{ap} . La force de la liaison qui existe entre ces deux types d'atomes, en raison de la présence de la paire libre d'électrons $6s^2$ des atomes de Bismuth, ainsi que le rôle capital que cela joue dans le phénomène de conductivité, n'est plus à démontrer et nous trouvons ici une "manifestation" structurale de ce phénomène.

II.1b) Comparaison avec les études antérieures

Complétant une première étude réalisée en 1994 (22), Abrahams *et al.* ont étudié la structure d'un monocristal de même composition, par affinement combiné des données de diffraction X sur monocristal et de diffraction de neutrons sur poudre (23). Les positions atomiques affinées ont été reportées dans le tableau 4. Les atomes de Bismuth n'ont pas été dédoublés, nous les retrouvons en site 4e et les atomes de Vanadium/Cobalt ont été affinés dans un site idéal (2b). Les positions des oxygènes O(1) (couches de Bi_2O_2) sont identiques et les atomes notés O_{eq} dans cette étude correspondent aux atomes notés O(3). La principale différence concerne la position des atomes O_{ap} , aux sommets des octaèdres. Toutefois, il faut préciser que le cristal étudié par Abrahams est une phase γ trempée, métastable à température ambiante (il n'observait pas de modulations) et non une phase γ' , telle que la notre; nous reviendrons en détail sur ces notations au début du chapitre II, mais retenons ici que les résultats ne peuvent être comparés directement.

atome	site	taux				$u_{iso} (\text{Å}^2)$
		d'occupation	x	y	z	
Bi	4e	1.00	0.00	0.00	0.16863(6)	0.0195(2)
V/Co	2b	0.90/0.1	0.50	0.50	0.00	0.037(3)
O(1)	4d	1.00	0.00	0.50	0.25	0.0176(4)
O(2)	4e	0.332(7)	0.50	0.50	0.1053(6)	0.051(1)
O(3)	8g	0.338	0.50	0.00	0.0285(3)	0.068(2)
O(4)	16n	0.167(2)	0.50	0.3006(22)	0.0881(5)	0.051(1)

Tableau 4 : Positions atomiques affinées après étude par diffraction X du monocristal $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ selon Abrahams *et al.* (23)

Une autre étude très récente a été réalisée par Ch. Muller (1) par diffraction neutronique sur un monocristal de composition $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.835}\text{Co}_{0.125}\text{Bi}_{0.04})_2\text{O}_{10.55}$. Grâce au meilleur contraste entre les différents ions, la localisation des atomes d'oxygène est beaucoup plus précise. Toutefois, pour prendre en compte les allongements des densités nucléaires liés à la diffusion des oxygènes, les éclatements de site de ces atomes dans les feuillets de type pérovskite sont importants.

atome	site	taux				$U_{iso}/\text{Å}^2$
		d'occupation	x	y	z	
Bi	4e	0.13	0	0	0.1691(1)	-
V	2b	0.0522(6)	0	0	0.5	0.007(14)
Co	2b	0.0078	0	0	0.5	0.007(14)
Bi	2b	0.0025(6)	0	0	0.5	0.007(14)
O(1)	4d	0.125	0	0.5	0.25	-
O(21)	4e	0.019(4)	0.5	0.5	0.109(2)	-
O(22)	16n	0.095(8)	0.5	0.331(5)	0.092(1)	-
O(31)	16n	0.068(9)	0.5	0.055(6)	0.038(1)	-
O(32)	4c	0.025(7)	0.5	0	0	-

atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0.0304(7)	0.0304(7)	0.0215(8)	0	0	0
O(1)	0.0178(7)	0.0304(7)	0.036(1)	0	0	0
O(21)	0.06(2)	0.0304(7)	0.0008(90)	0	0	0
O(22)	0.069(7)	0.07(2)	0.067(7)	0	0	0.03(1)
O(31)	0.05(1)	0.09(2)	0.08(2)	0	0	0.07(2)
O(32)	0.09(3)	0(13)	0.32(9)	0	0	0

$$R_w = 6.7\%, R = 4.8\%$$

Tableau 5 : Positions atomiques affinées après étude par diffraction neutronique du monocristal de formulation $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.835}\text{Co}_{0.125}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_z$

Néanmoins, les polyèdres V-O moyens sont toujours des octaèdres dans notre étude sur monocristal par rayons X et dans celle de Ch. Muller par neutrons.

II.2) Structure sur poudre - affinement Rietveld

Le principe de la méthode a été décrit en annexe D. L'affinement a été effectué et les coordonnées finales ont été reportées dans le tableau 6. Cet affinement implique les paramètres atomiques et d'agitation thermique, ainsi que les paramètres de maille. En plus du décalage à l'origine, trois paramètres de largeur à mi-hauteur, ainsi que les paramètres de la fonction analytique décrivant le mieux la forme de raie (Pseudo-Voigt), ont été déterminés. Les profils observé, calculé, et la différence, sont représentés figure 7.

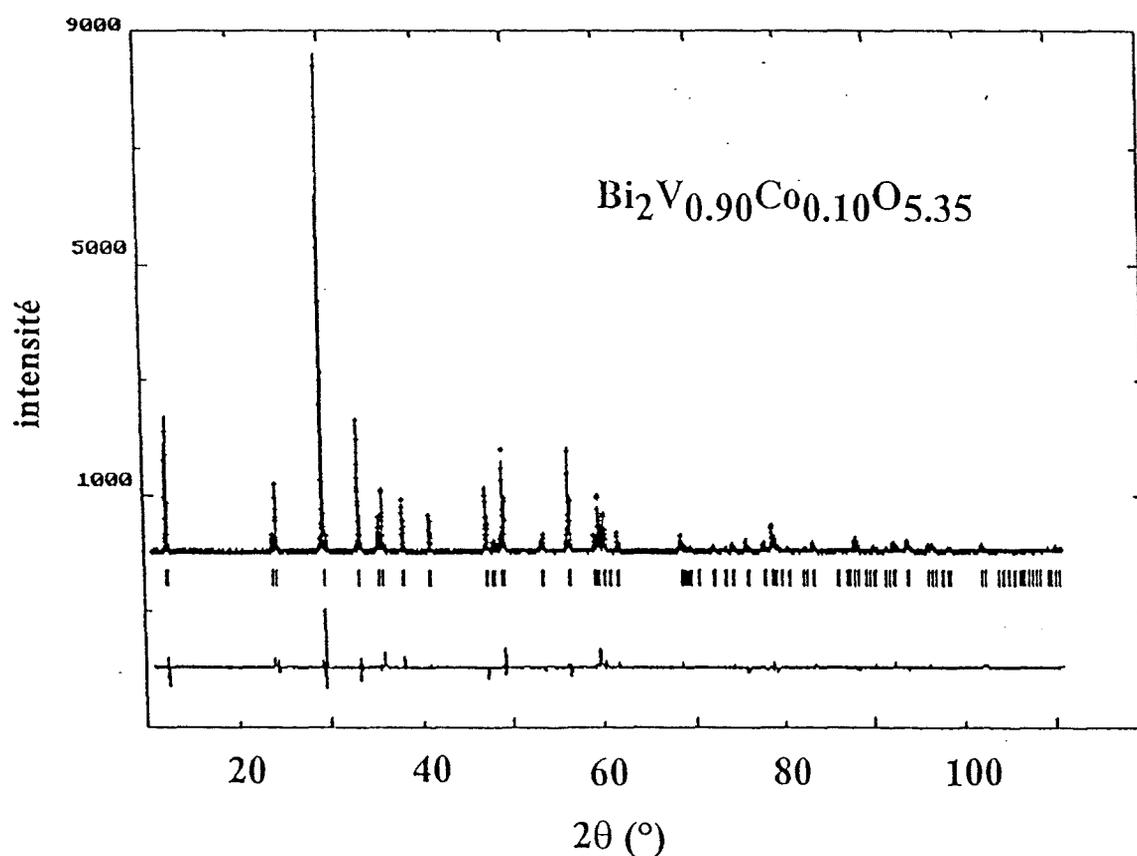


Figure 7 : Affinement Rietveld sur poudre du composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$

atome	site	taux				B/Å ²
		d'occupation	x	y	z	
Bi	4e	1	0	0	0.16867(9)	1.02(5)
V/Co	2b	1	0.5	0.5	0	4.8(3)
O (1)	4d	1	0.5	0	0.25	2.3(6)
O _{eq}	4c	0.675	0.5	0	0	2.6(7)
O _{ap}	16n	0.25	0.201(7)	0	0.414(2)	2.6(7)

paramètres de maille	a = 3.92035(4)Å, c = 15.4717(3)Å
nombre de réflexions	132 (2θ ≤ 110°)
nombre de paramètres affinés	21(7 paramètres structuraux)
R	R _p = 15.1%, R _{wp} = 19.6%, R _{exp} = 12.22%, χ ² = 2.39, R _B = 10.9%, R _F = 9.68%
Bi - O(1)	2.329(1)Å
V - O _{eq}	1.960Å
V - O _{ap}	1.55(3)Å

Tableau 6 : Positions atomiques affinées par la méthode de Rietveld sur poudre, du composé de formulation Bi₂V_{0.90}Co_{0.10}O_z

II.3) Comparaison

Les petites différences apparaissant entre les données sur poudre et celles sur cristal concernent essentiellement les positions des atomes de Bi, (V/Co), O_{ap} et O_{eq}. Ces différences trouvent facilement une explication.

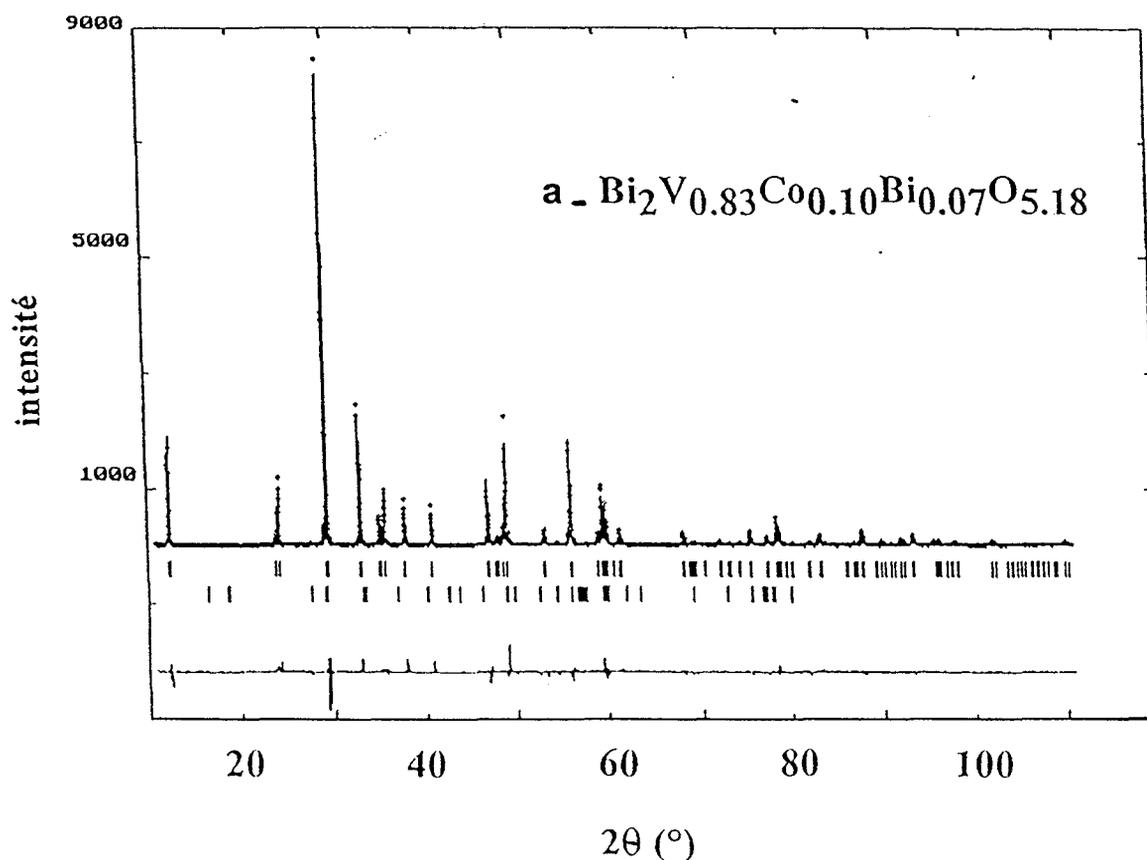
Lors de la détermination structurale sur poudre, nous n'avons pas réussi à prendre en compte toute la densité électronique autour des sites de Bismuth (visible dans les séries de Fourier différence). Il n'a pas été possible d'utiliser des coefficients d'anisotropie de Debye-Waller ou de dédoubler la position atomique 4e du Bismuth (comme dans le cas précédent avec l'étude sur monocristal), puisque tous les essais d'introduction de ces paramètres dans l'étude sur poudre ont conduit à une divergence de l'affinement et/ou des valeurs de B négatives. Ceci peut expliquer la valeur relativement élevée des facteurs R obtenus dans l'affinement Rietveld.

Néanmoins, les positions atomiques moyennes dans le cas de l'étude sur cristal sont semblables à celles de l'étude sur poudre et nous avons considéré que les résultats sur poudre étaient significatifs.

II.4) Structure sur poudre de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$

Pouvant considérer les résultats de la méthode de Rietveld comme significatifs, nous avons réalisé l'étude cristallographique de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$. Des traces d'impuretés ont été identifiées, attribuées à la présence en très faible quantité de $\text{Bi}_3\text{V}_2\text{O}_{17}$ (24), et ont été prises en compte dans l'affinement. Deux modèles structuraux ont été testés : le premier, sans Bismuth en site Vanadium (hypothèse 1 : lacunes en Vanadium) et le deuxième avec 7% de Bismuth dans ces sites (hypothèse 2 : substitution du Vanadium par le Bismuth en excès).

Les profils observé, calculé et la différence ont été reportés sur la figure 8 et les résultats des affinements ont été regroupés dans le tableau 7.



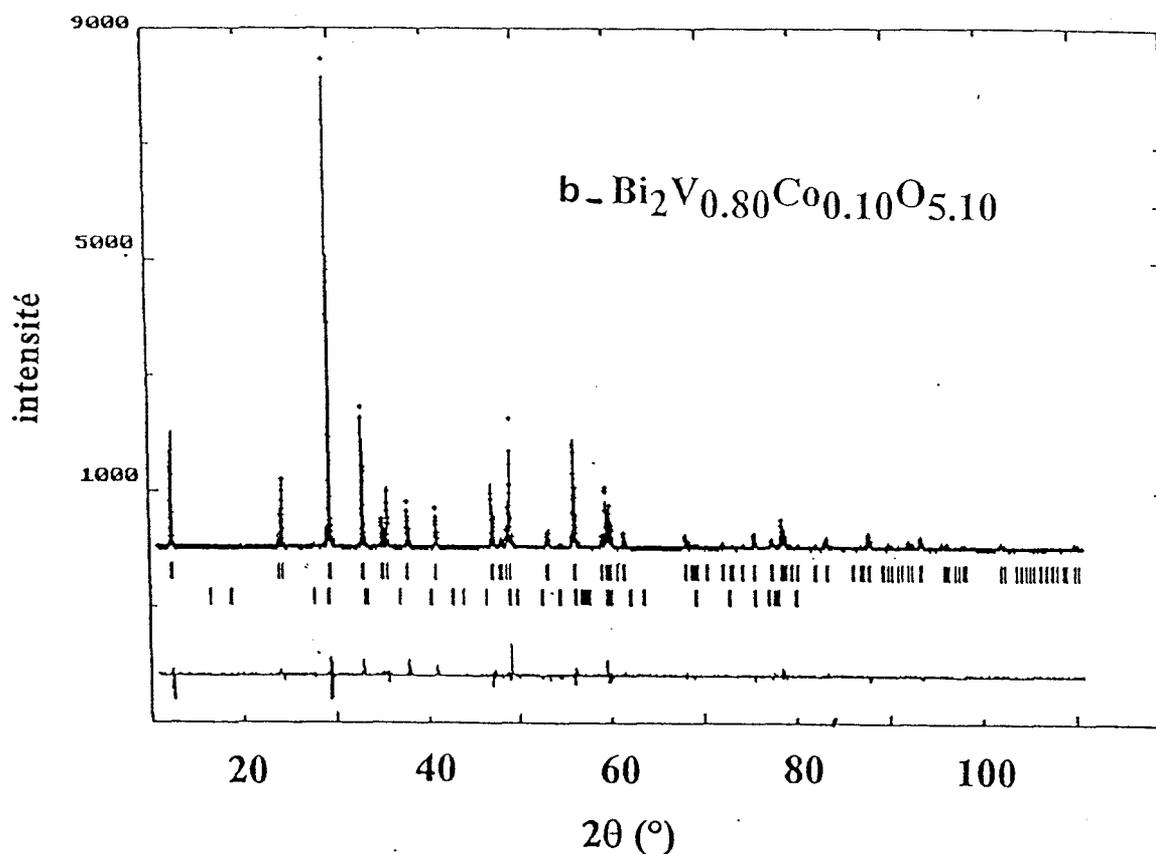


Figure 8 : Affinement Rietveld sur poudre du composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$ selon deux hypothèses : avec lacunes en site Vanadium (8a) et avec 7% de Bismuth dans ces sites (8b)

Dans le premier modèle, la coordonnée atomique z des O_{ap} a été affinée à $z = 0.454$, ce qui correspond à une distance interatomique moyenne $\text{V}\dots\text{O}_{\text{ap}}$ d'environ 1.1\AA , sans aucune signification physique. L'introduction de 7% de Bismuth en site Vanadium amène à une distance de 1.56\AA , semblable à celle déterminée par des études structurales antérieures (10-13). La valeur z anormalement faible du premier modèle peut trouver une explication en tant que phénomène de compensation du manque de densité électronique en site Vanadium.

Cette étude vient s'ajouter aux mesures de densités comme argument supplémentaire en faveur du mécanisme de substitution du Vanadium par l'excès de Bismuth au sein du domaine de solution solide.

a)

atome	site	taux				B/Å ²
		d'occupation	x	y	z	
Bi	4e	1	0	0	0.16827(9)	1.03(5)
V/Co	2b	0.90	0.5	0.5	0	1.3(3)
O (1)	4d	1	0.5	0	0.25	1.1(5)
O _{eq}	4c	0.650	0.5	0	0	7(2)
O _{ap}	16n	0.225	0.210(9)	0	0.453(3)	7(2)

paramètres de maille $a = 3.93500(4)\text{Å}$, $c = 15.4761(3)\text{Å}$
 nombre de réflexions 132 ($2\theta \leq 110^\circ$)
 nombre de paramètres affinés 25 (7 paramètres structuraux)
 R $R_p = 13.4\%$, $R_{wp} = 17.7\%$, $R_{exp} = 11.77\%$,
 $\chi^2 = 2.27$, $R_B = 8.92\%$, $R_F = 7.96\%$
 Bi - O(1) $2.339(1)\text{Å}$
 V - O_{eq} 1.967Å
 V - O_{ap} $1.10(5)\text{Å}$

b)

atome	site	taux				B/Å ²
		d'occupation	x	y	z	
Bi	4e	1	0	0	0.16847(8)	1.07(5)
V/Co/Bi	2b	1	0.5	0.5	0	4.5(3)
O (1)	4d	1	0.5	0	0.25	0.9(5)
O _{eq}	4c	0.64	0.5	0	0	7(2)
O _{ap}	16n	0.25	0.274(9)	0	0.428(3)	7(2)

paramètres de maille $a = 3.93507\text{Å}$, $c = 15.4760(3)\text{Å}$
 nombre de réflexions 132 ($2\theta \leq 110^\circ$)
 nombre de paramètres affinés 25 (7 paramètres structuraux)
 R $R_p = 13.1\%$, $R_{wp} = 17.2\%$, $R_{exp} = 11.77\%$,
 $\chi^2 = 2.13$, $R_b = 8.09\%$, $R_f = 6.69\%$
 Bi - O(1) $2.337(1)\text{Å}$
 V - O_{eq} 1.968Å
 V - O_{ap} $1.56(5)\text{Å}$

Tableau 7 : Positions atomiques affinées par la méthode de Rietveld sur poudre, du composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_z$ selon deux hypothèses : en supposant l'existence de lacunes en site Vanadium (7a) et en considérant 7% de Bismuth dans ces sites (7b)

Une dernière preuve structurale de ce mécanisme nous est apportée par l'étude sur monocristal réalisée par Ch. Muller (1), dont les résultats ont été reportés dans le tableau 5. Les synthèses de Fourier différence dans le plan (a, b) à la cote $z = 0$ indiquaient une forte densité résiduelle sur le site occupé par le Vanadium et le

Cobalt, densité qui était parfaitement compensée si du Bismuth était placé en site Vanadium. L'affinement du taux d'occupation du Bismuth sur le site lui a donné une occupation chimique de 4%, en supposant une substitution de 12.5% de Cobalt. La formule de son monocristal s'écrivait ainsi : $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.835}\text{Co}_{0.125}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_z$.

Même par analyse de diffraction neutronique sur monocristal, le positionnement des atomes d'oxygène est très complexe, mais apporte une confirmation de la justification de notre solution solide au sein du ternaire. Nous réutiliserons ce résultat plus en détail dans le dernier chapitre.

III) CARACTERISATIONS

III.1) Paramètres de maille

Tous les composés de la solution solide ont été analysés par diffraction sur poudre sur D5000 et leurs paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus pour y fixé à 0 et 0.04 et x croissant, sont reportés sur les figures 9a et 9b respectivement.

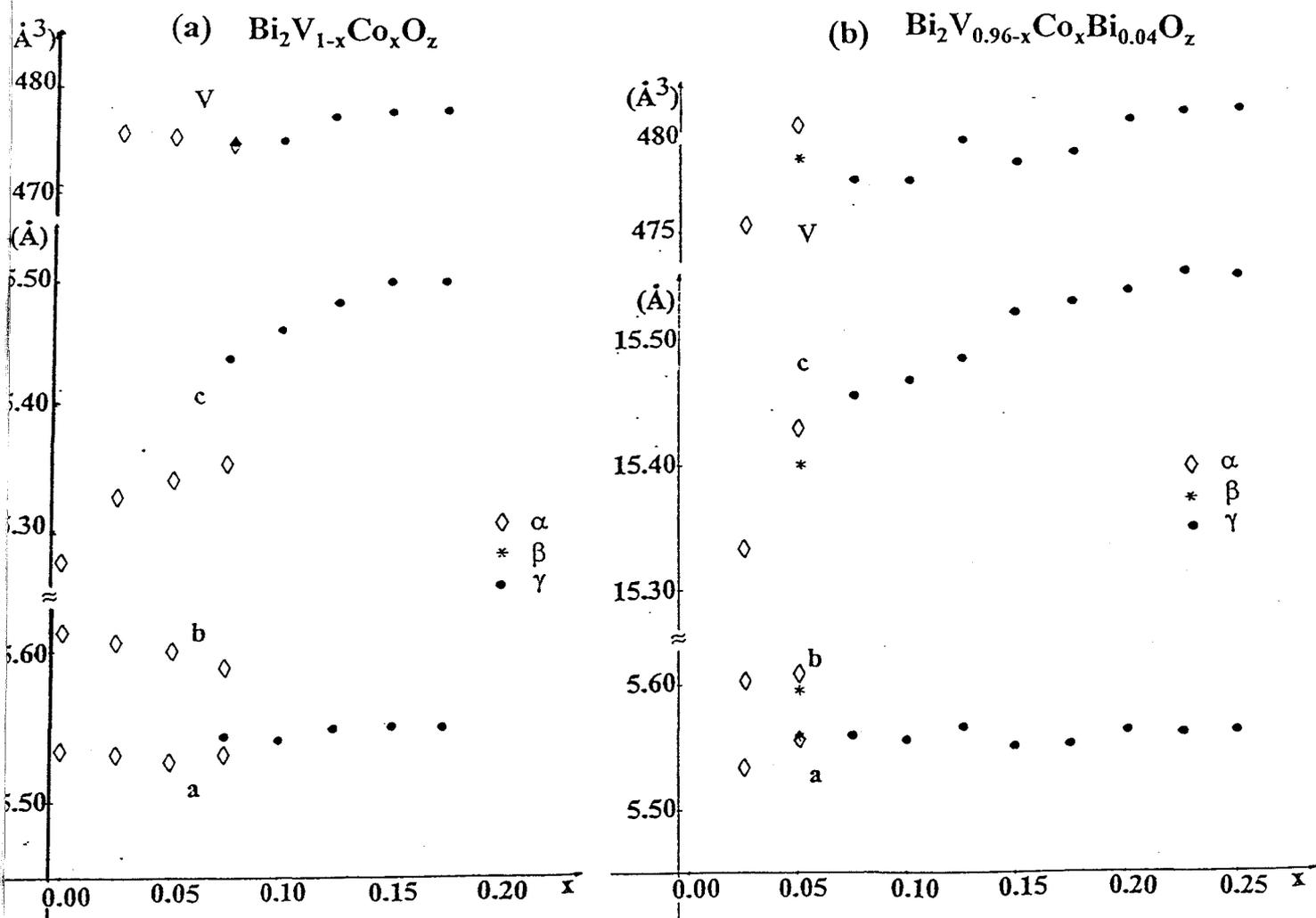


Figure 9 : Paramètres de maille des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec y = 0 (9a) et y = 0.04 (9b)

Le passage d'une maille orthorhombique de type α à une maille quadratique de type γ se caractérise par une augmentation du paramètre c accompagnée d'une diminution du paramètre b , désormais égal à a ; ceci se traduit globalement par une augmentation très légère du volume de la maille avec le taux de substitution, pour $y = 0$ comme pour $y = 0.04$.

Des traces de phase de type β ont été détectées pour une composition $x = 0.05$ et $y = 0.04$. Sa maille orthorhombique se caractérise par des paramètres a et b légèrement plus rapprochés que dans le cas d'une phase de type α .

Ch. Muller dans sa thèse (1) a déterminé par mesure de susceptibilité magnétique que le Cobalt était au degré d'oxydation +2 au sein des BICOVOX. L'introduction de Co^{2+} ($r = 0.79\text{\AA}$ en bas spin ou 0.885\AA en haut spin) en site V^{5+} ($r = 0.68\text{\AA}$) entraîne une dilatation de la maille de base, effet qui est partiellement compensé par l'augmentation simultanée du nombre de lacunes dans les couches de type pérovskite.

L'évolution caractéristique des paramètres de maille lors des transitions de phases se retrouve sur l'étude haute température D5000 du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_z$ ($y = 0$ et $x = 0.05$) (figure 10). Le programme de chauffage et de refroidissement est donné en annexe B.

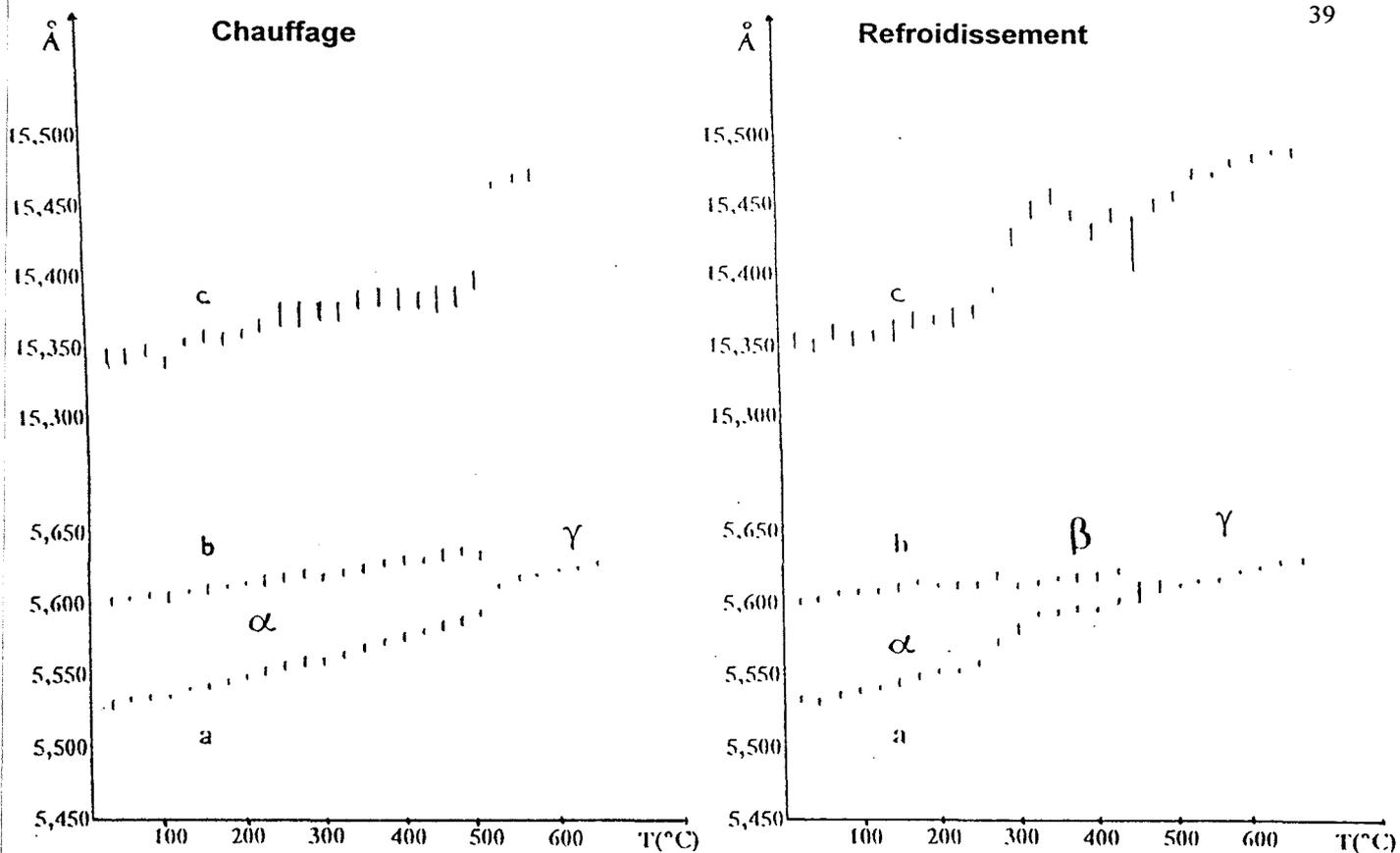


Figure 10 : Paramètres de maille du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_z$ en fonction de la température

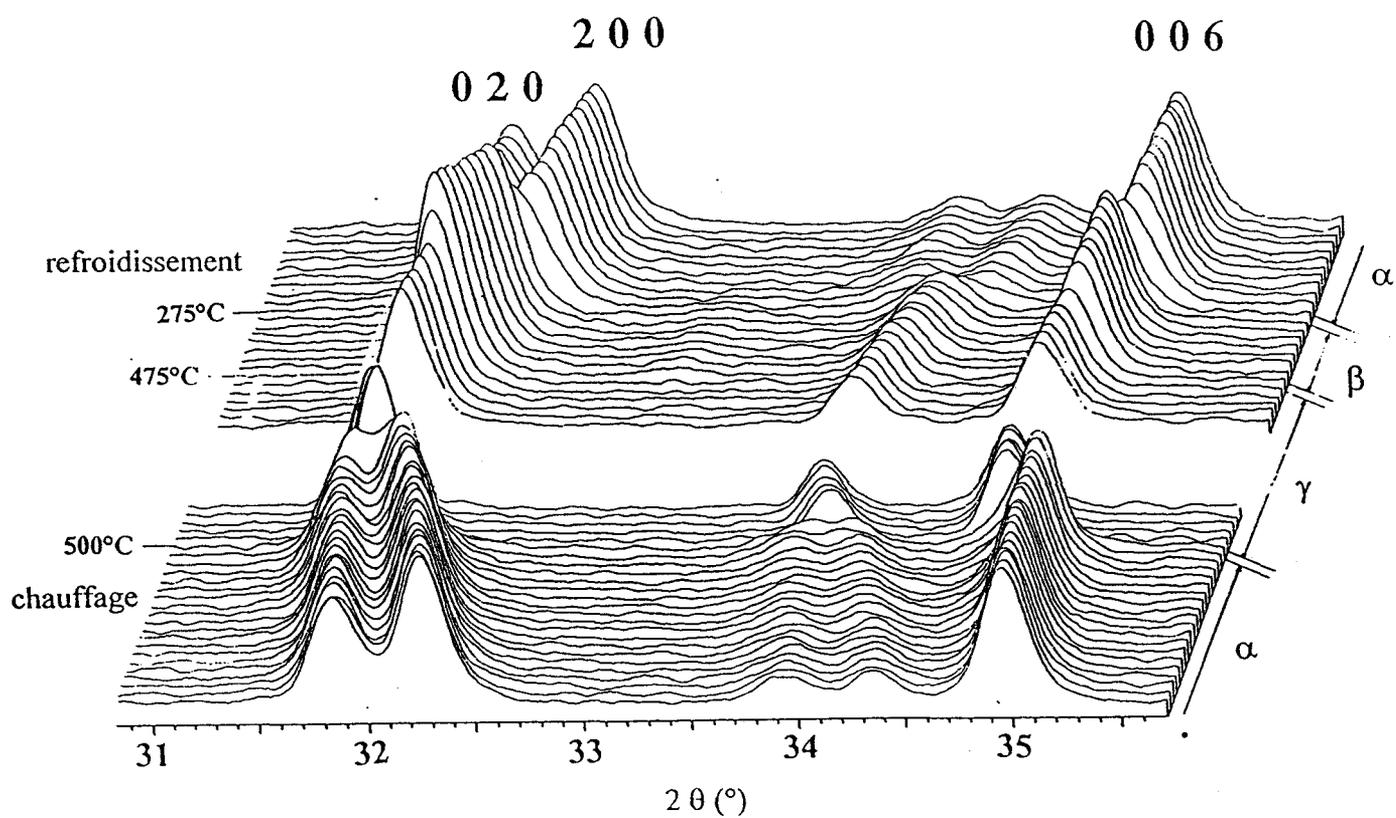


Figure 11 : Etude haute température D5000 du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_z$

Orthorhombique de type α à température ambiante, la maille devient quadratique de type γ à partir de 500°C et une phase de type β n'est stabilisée qu'au refroidissement, pour des températures comprises entre 450°C et 300°C , avant de redonner une phase de type α à partir de 300°C . Outre l'augmentation de c lors des transitions $\alpha \rightarrow \gamma$ ou $\alpha \rightarrow \beta$, on constate un rapprochement entre les paramètres a et b sur tout le domaine β . Les différents changements de phase sont très nettement visibles sur les spectres de diffraction (figure 11) par le resserrement de certaines raies (telles que les 020 et 200) dans le domaine β et la disparition totale du dédoublement dans le domaine γ .

III.2) DSC

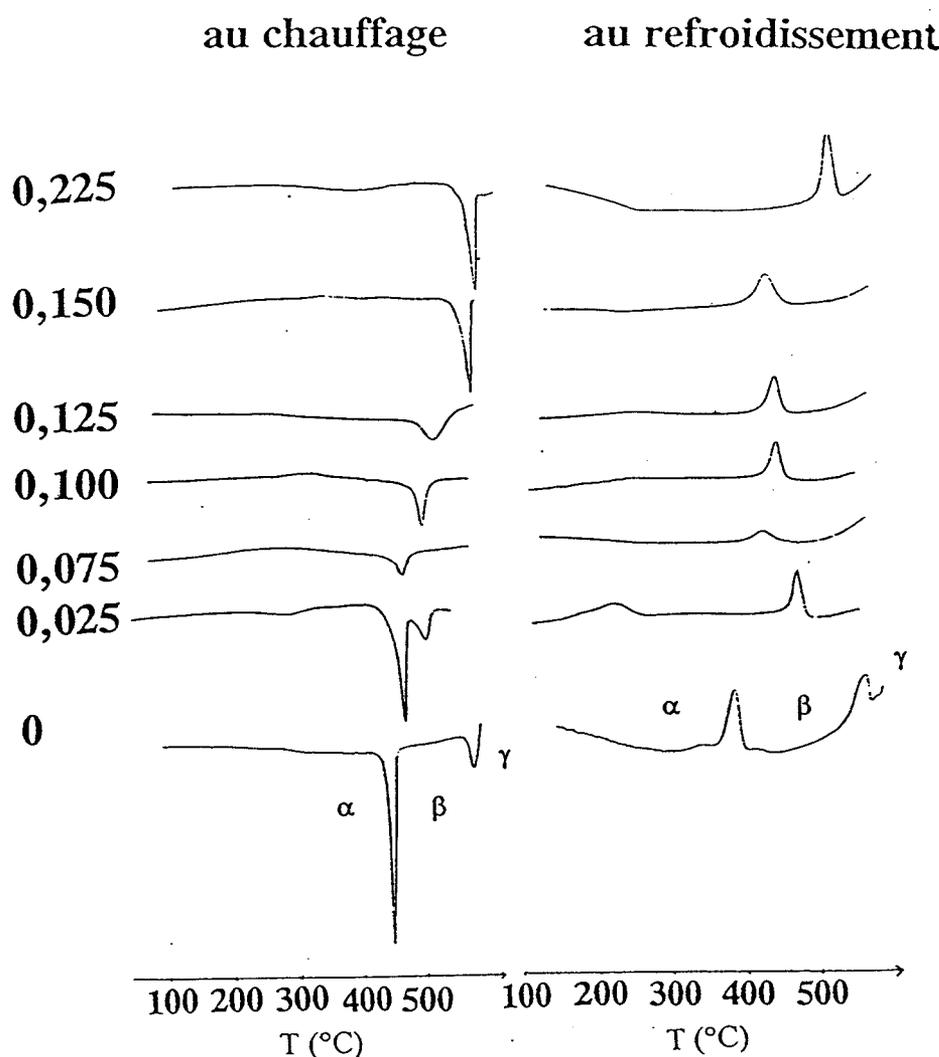


Figure 12 : Etude DSC des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $y = 0.04$

Les courbes de DSC sont en accord avec les études spectrales précédentes avec, pour chaque composition de type α , les deux pics réversibles correspondant aux transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ au chauffage, $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement. Seuls les résultats obtenus pour les compositions correspondant à $y = 0.04$ ont été reportés sur la figure 12.

Pour les compositions de type γ correspondant à $y = 0$ comme $y = 0.04$, on observe la présence d'un pic alors qu'aucun effet thermique n'était attendu; déjà présent avec les phases γ BICUVOX, il est lié à la disparition (au chauffage) ou à l'apparition (au refroidissement) des raies de modulation et correspond à une transition réversible de phase ordonnée à désordonnée. Mais nous allons revenir sur ce phénomène (III.3.D).

III.3) Conductivité

Seules les phases de type γ Bi₄V₂O₁₁ ont été étudiées, sachant qu'elles offrent les meilleures performances. Les mesures ont été réalisées par spectroscopie d'impédance complexe sur des échantillons mis sous forme de pastilles frittées.

A) Un peu de théorie pour commencer...

Un électrolyte conducteur ionique pur ne se comporte pas comme une simple résistance. Sous courant continu apparaît un phénomène de polarisation ionique, raison pour laquelle les mesures doivent être réalisées en courant alternatif. La modélisation la plus simple de ce type de conducteur consiste en trois circuits résonnants en série, composés chacun d'une résistance et d'une capacité en parallèle et associés respectivement aux phénomènes de coeur, à ceux de joints de grains et à ceux de l'électrode (figure 13).

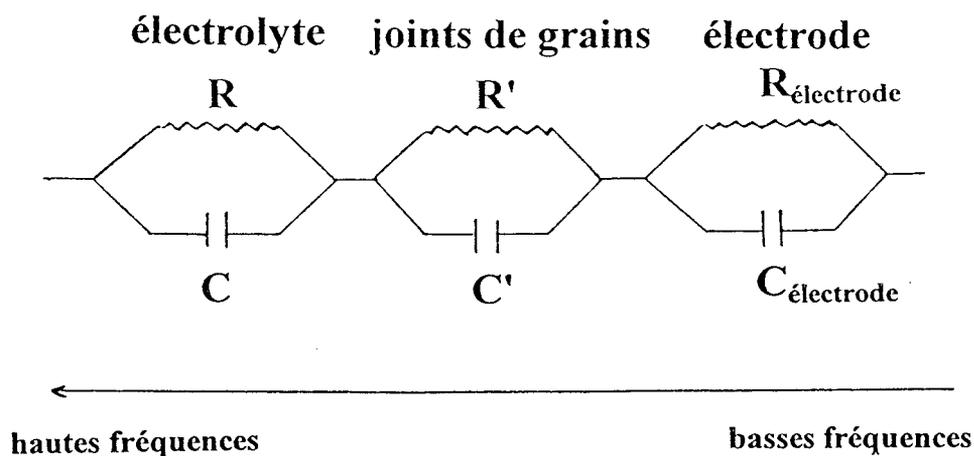


Figure 13 : Modélisation du circuit équivalent des conducteurs ioniques avec leur électrode

L'impédance de chaque circuit est complexe et égale à : $Z = R / (1+jRC\omega)$. On obtient ainsi la valeur de l'impédance Z de l'échantillon suivant la fréquence, pour une température fixée.

Les données sont regroupées sur un diagramme utilisant le mode de représentation de Nyquist (figure 14), où l'axe horizontal représente la partie réelle de l'impédance complexe, et l'axe vertical, l'opposé de la partie imaginaire.

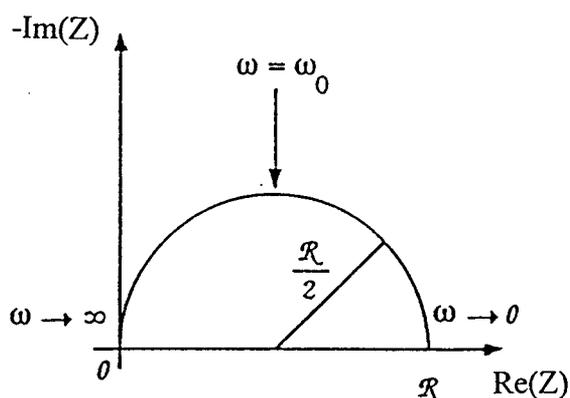
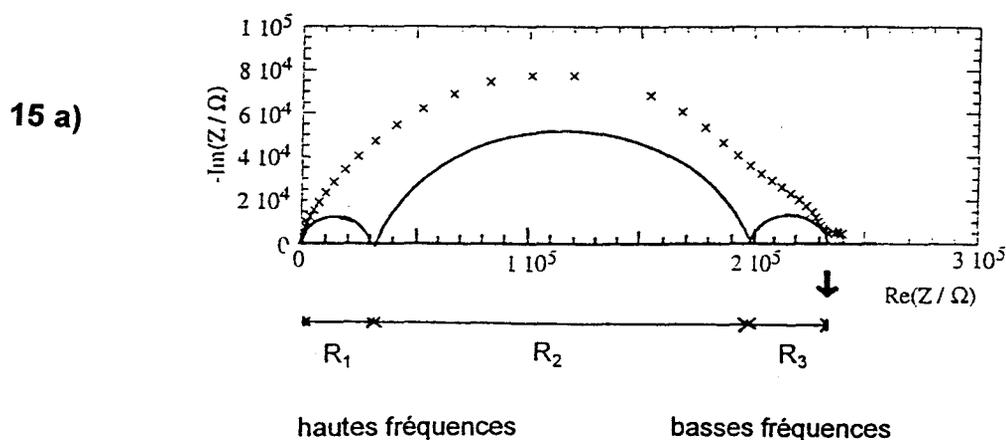


Figure 14 : Diagramme de Nyquist

Des différences apparaissent cependant dans la réalité, car suivant la température d'étude, les courbes de variations d'impédance de nos composés en fonction de la fréquence ont des allures très différentes

L'exemple donné ici (figure 15) est représentatif de tous les BICOVOX et des BIMEVOX étudiés tout au long de ce mémoire.

* Aux basses températures, les spectres se présentent sous forme d'un large demi-cercle plus ou moins régulier (figure 15a). Des programmes informatiques performants ont permis à Florence Petitbon (27) de déconvoluer cet arc en trois demi-cercles dont les intersections avec l'axe des abscisses ont donné trois résistances associées R_1 , R_2 et R_3 .



R_3 , obtenue aux plus basses fréquences, correspondrait à la résistance due aux joints de grains, porosité... La deuxième, R_2 , obtenue pour de moyennes fréquences et relative ici au cercle de plus grande importance, caractériserait la résistance due aux domaines γ' ordonnés au sein du matériau alors que R_1 , observable aux hautes fréquences, serait liée aux domaines γ désordonnés. Nous reviendrons plus en détail sur l'existence de ces deux domaines au début du deuxième chapitre.

La résistance déterminée pour tous les composés correspond à la somme $R_1 + R_2 + R_3$, obtenue par extrapolation des mesures aux basses fréquences (notée \Downarrow).

* Aux plus hautes températures ($>400^\circ\text{C}$) et pour les basses fréquences apparaît le début d'un grand cercle d'impédance lié à la résistance de l'électrode (figure 15b). La résistance prise en compte (notée \Downarrow) correspond à l'extrapolation de ce cercle.

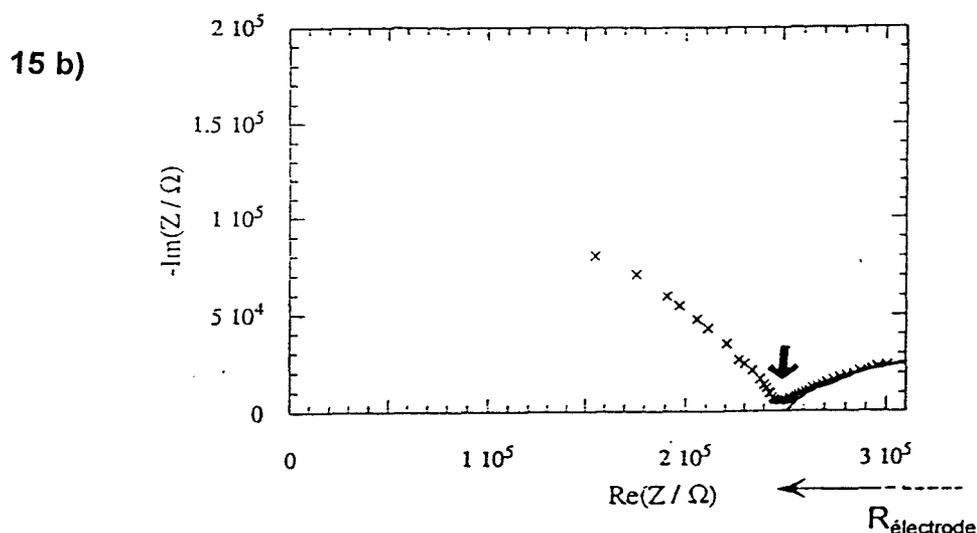


Figure 15 : Spectres d'impédance des BICOVOX, obtenus à des températures inférieures à environ 400°C (15a) ou supérieures à 400°C (15b)

La contribution des joints de grains n'étant décelable qu'à des températures inférieures à 400°C et leur demi-cercle associé étant difficilement déconvolué, nous avons donc mesuré systématiquement $R_{\text{électrolyte}}$ (ce qui correspond à $R_1 + R_2$ sur la figure 15a) + $R_{\text{joints de grains}} (R_3)$.

Les matériaux étudiés sont particulièrement bons conducteurs et leur conductivité peut être exprimée suivant une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

Le tracé de $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ donne une droite dans les différents domaines monophasés existants et permet, après linéarisation par la méthode des moindres carrés, d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation du processus.

B) Préparation des pastilles avant les mesures

* Mise en forme

Après les synthèses des poudres des différents composés (décrites en annexe A), 3g environ de chaque échantillon sont pesés et pressés manuellement dans un moule de 5mm de diamètre; les pastilles obtenues, d'environ 2.5mm de

hauteur, sont alors frittées. Enfin, elles sont recouvertes d'or, jouant le rôle d'électrodes. Le dépôt s'effectue par pulvérisation cathodique.

* Frittage

De cette étape dépend la compacité des pastilles, qui doit être au minimum égale à 85%.

Nous nous sommes fixés un protocole unique, constitué de trois étapes successives de recuit à 600°C, 700°C et 800°C pendant 12 heures chacune. Le four est alors coupé et les pastilles sorties après retour à l'ambiante pour éviter tout risque de fissure par choc thermique. Les compacités obtenues sont comprises entre 85% et 90%.

* Dépot des électrodes

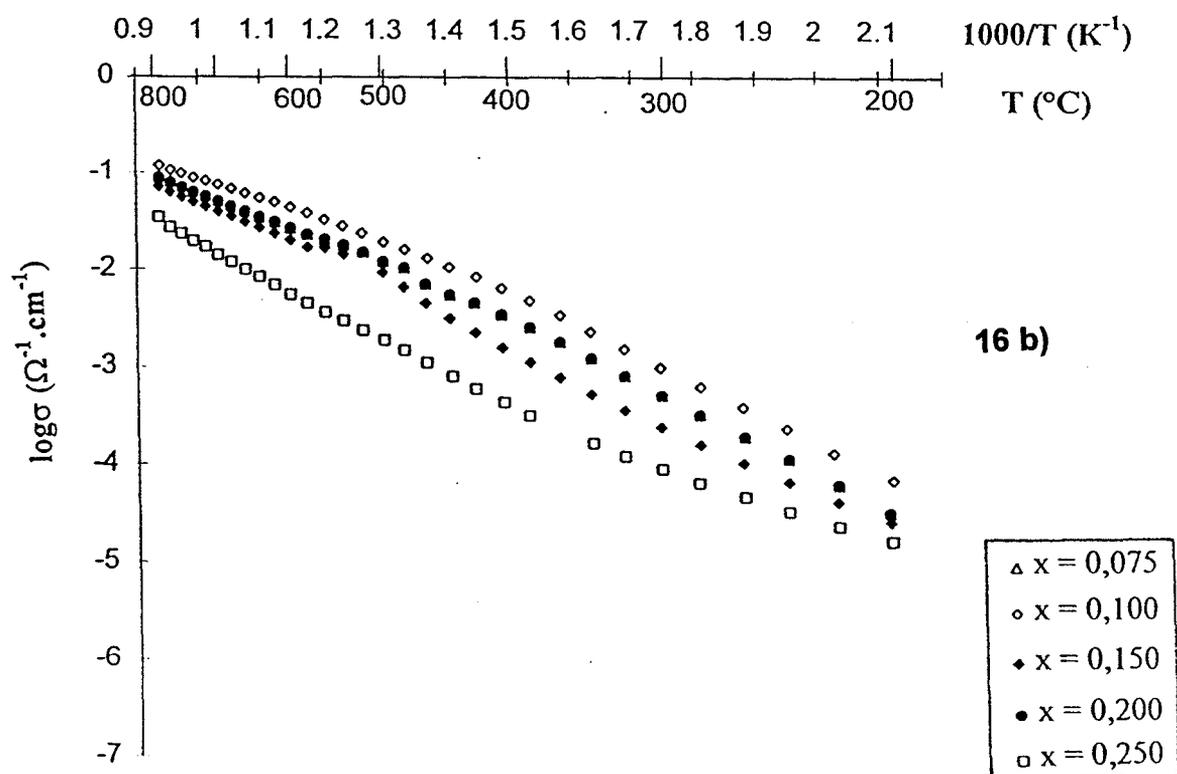
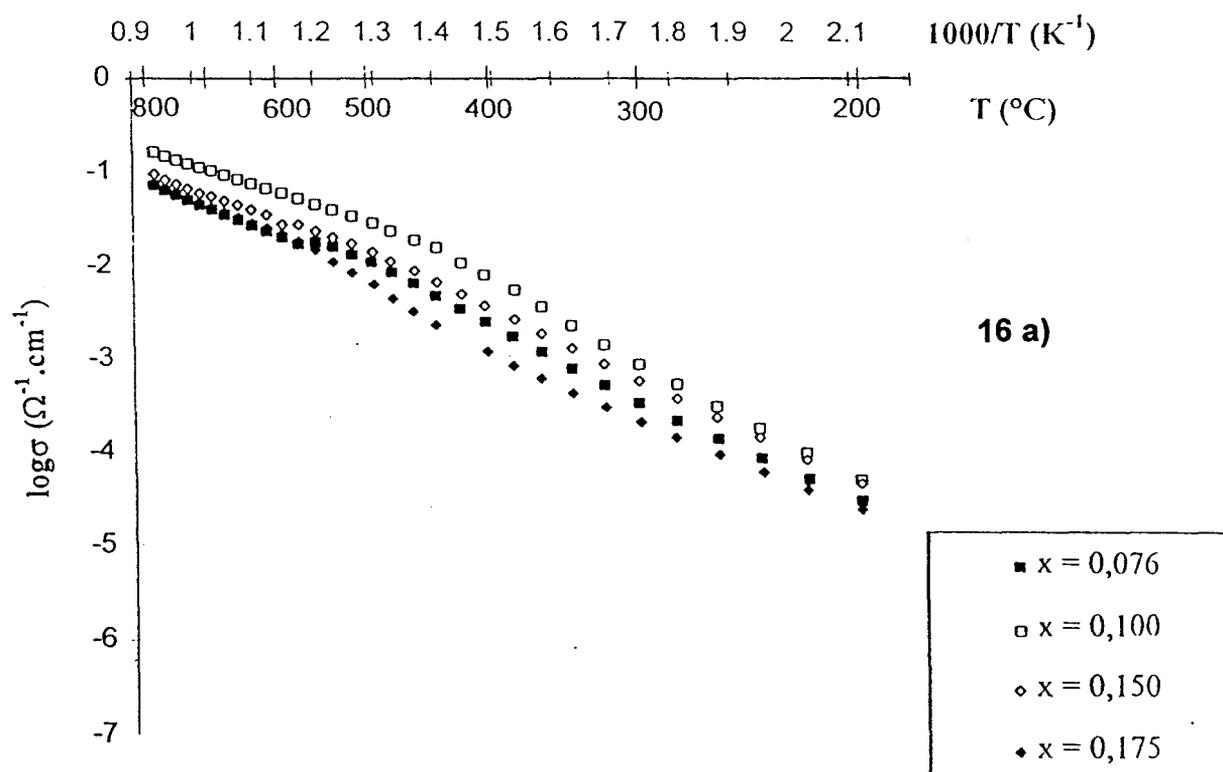
L'or est déposé sur chaque face par pulvérisation cathodique sans recuit, raison pour laquelle les mesures de conductivité lors du premier cycle de montée en température ne sont jamais prises en compte. Ce cycle permet le recuit de l'interface électrolyte / électrode. Les suivants (1^{ère} descente, 2^{ème} montée et 2^{ème} descente) sont, eux, parfaitement réversibles.

C) Résultats

Les courbes d'Arrhénius obtenues ont été reportées sur la figure 16, pour différentes compositions correspondant à la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$.

Pour $y = 0$ (figure 16a), la conductivité atteint un maximum pour $x = 0.10$ avant de décroître lentement lorsque le taux de substitution x augmente, phénomène déjà observé précédemment (3). Ces résultats sont globalement en accord avec l'étude menée par Bogusz *et al.* (8) sur les composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ avec $0.07 \leq x \leq 0.20$, domaine de solution solide de la phase de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Ils ont

déterminé un taux optimal de dopant pour une valeur $x = 0.13$, au delà de laquelle la conductivité redécroit.



La même évolution peut être déduite de la figure 16b, correspondant à $y = 0.04$.

Enfin, la figure 16c montre les variations de la conductivité quand x est maintenu constant égal à 0.10 et y varie de 0 à 0.07 ($y = 0, 0.04$ et 0.07 respectivement). Une diminution significative de la conduction apparaît quand le maximum $y = 0.07$ est atteint, alors qu'aucune évolution notable n'est visible aux taux y inférieurs ($y = 0$ comparé à $y = 0.04$).

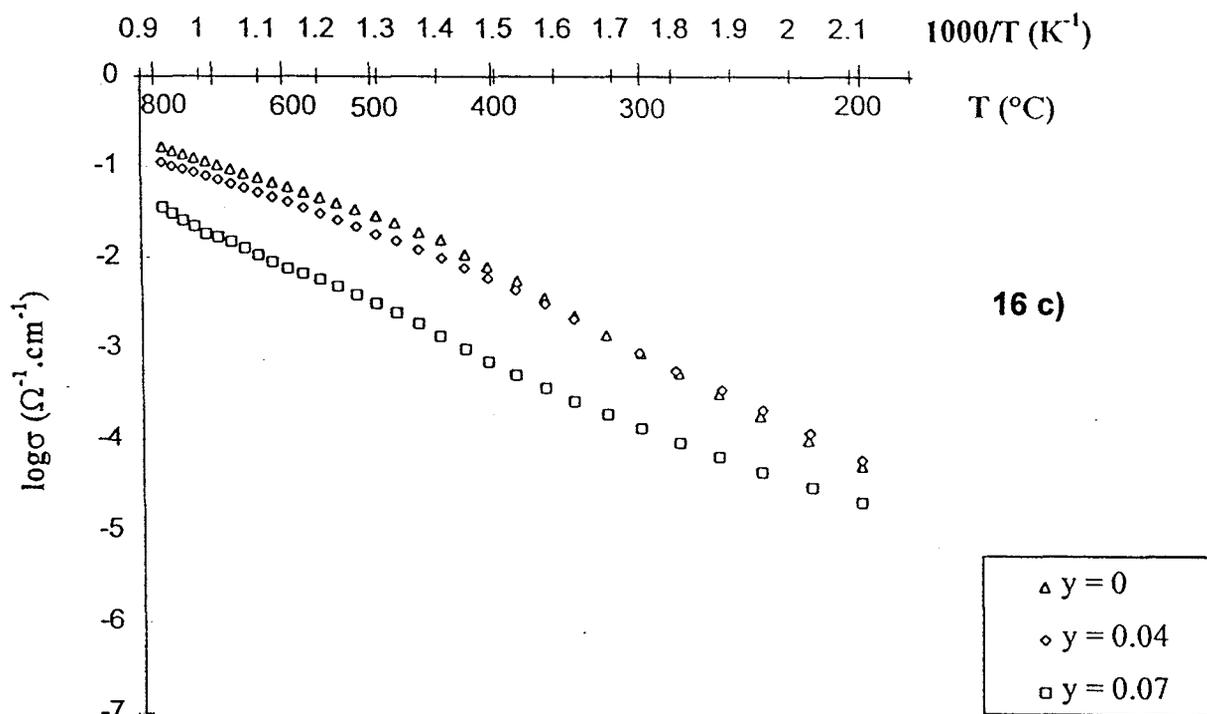


Figure 16 : Conductivités des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec y fixé égal à 0 (16a), $y = .04$ (16b) et enfin x fixé égal à 0.10 (16c)

Toutes les études menées sur les BIMEVOX, et particulièrement les études structurales, ont permis d'affirmer que le phénomène de conduction s'effectuait dans les couches de type pérovskite, déficientes en ions Oxygène. Plus la quantité de dopant de valence inférieure à celle du Vanadium est grande, plus le nombre de lacunes extrinsèques introduites augmente et vient s'ajouter aux lacunes

intrinsèques du composé parent dopé. On pourrait penser que les performances en conductivité pourraient s'en trouver améliorées. Or, 10% de taux de dopant, pour de faibles enrichissements en Bismuth (y peu élevés) donne les meilleurs résultats. Ceci correspond donc à un rapport de concentrations : (nombre de défauts)/(nombre de lacunes) optimal.

En fait, l'abaissement de la conductivité avec l'augmentation du taux de Cobalt (à partir de $x = 0.10$) peut s'expliquer par l'apparition d'un ordre à courte distance, dû à l'interaction lacunes d'oxygène - atome dopant, se traduisant par la formation de clusters $\text{Co}\dots\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$. Nous reparlerons de ce phénomène dans le chapitre de modélisation (Chapitre IV). L'effet a priori bénéfique d'une augmentation du nombre de lacunes serait contrebalancé par l'établissement d'un tel ordre.

D'un point de vue pratique, retenons que des performances identiques en conductivité anionique par ion oxyde sont obtenues pour des taux x de Cobalt voisins de 0.10 et qu'aucune différence significative n'est observée pour des valeurs de y comprises entre 0 et 0.04.

En vu d'applications technologiques ultérieures, un essai de reproductibilité des résultats a été effectué sur l'une des compositions de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: $\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$. Nous avons réalisé trois synthèses de ce composé et opéré comme précédemment. Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure 17.

Pour plus de clarté, les points n'ont pas été mis, seules les droites ont été tracées. Les trois échantillons donnent les mêmes valeurs d'énergie d'activation et de conductivité. La reproductibilité des résultats est parfaite et peut se généraliser aux autres membres de la famille.

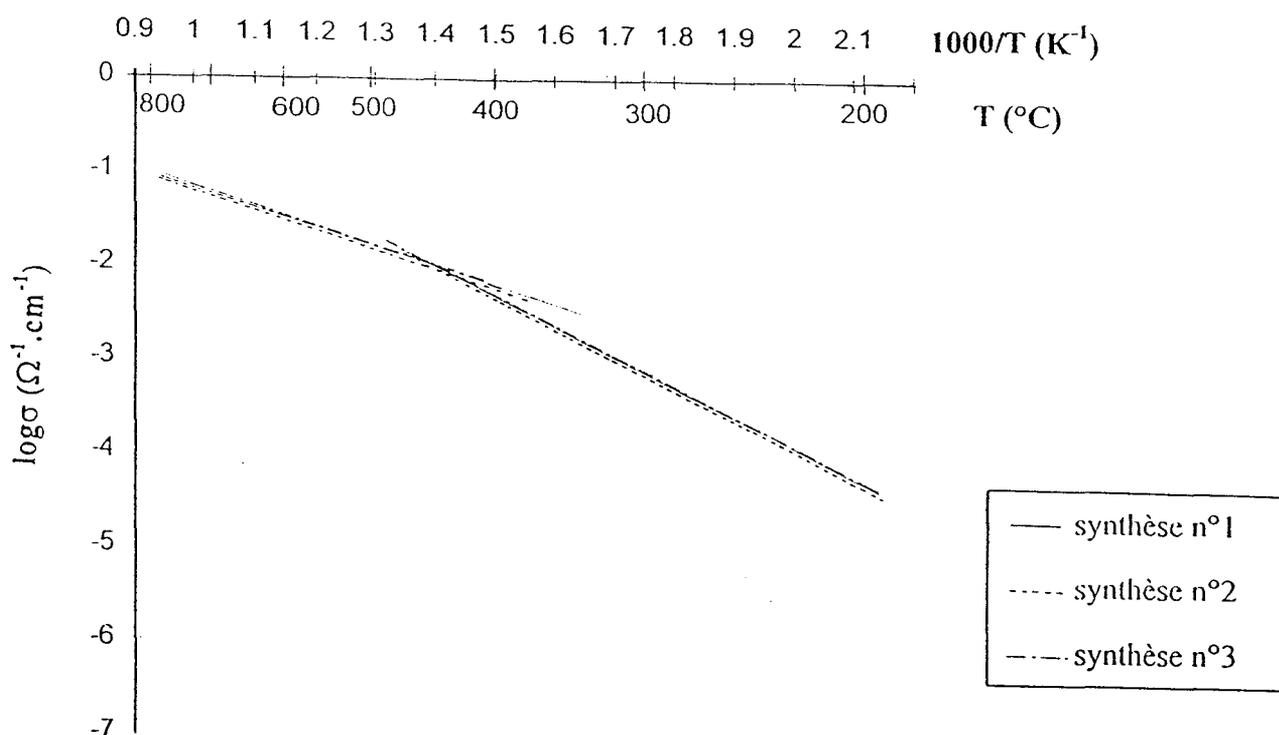


Figure 17 : Courbes de conductivité du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$ obtenues à partir de trois synthèses différentes

Des mesures de conductivité de deux semaines ont été réalisées sur des BINIVOX, et une très grande stabilité a pu être observée (aucun phénomène d'hystérésis n'apparaît). D'autres tests de tenue dans le temps ont été effectués à Grenoble, sur des BICOVOX et pour des périodes plus longues. Les résultats obtenus sont parfaitement stables.

D) Energies d'activation - Températures de cassure

Toutes les courbes de conductivité reportées ici, ainsi que, d'une manière plus générale, celles des BIMEVOX de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, présentent vers 500°C une cassure et consistent donc en deux droites sécantes de pentes (donc d'énergies d'activation) supérieures aux basses températures. Ce phénomène se traduit

également en DSC par l'apparition d'un pic réversible, ne correspondant pas à une transition de phase visible en diffraction X sur poudre.

Elle est néanmoins attribuable à une transition réversible d'une phase ordonnée notée γ' (basses températures) à une phase désordonnée notée γ (hautes températures).

Elle a fait l'objet d'études approfondies que nous détaillerons en deuxième chapitre de cette thèse.

Les énergies d'activation de part et d'autre de la cassure ont été regroupées dans le tableau 8. D'une manière générale, elles sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour d'autres BIMEVOX de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ avec Me = Cu (11), Ti (25) ou Sb et Nb (13). On peut cependant noter que les températures de transition augmentent légèrement mais régulièrement avec le taux de dopant x (figure 18).

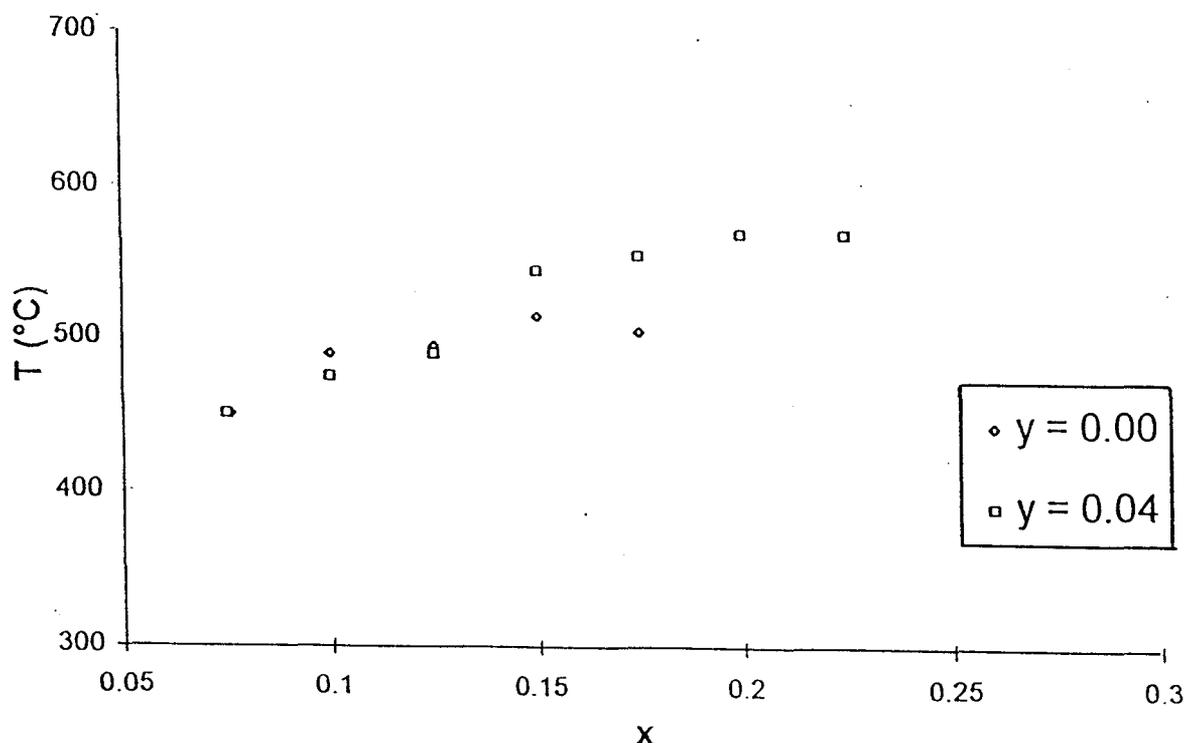


Figure 18 : Températures de transition des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ en fonction du taux de dopant x

	Composition x	E (eV)	Ttransition (°C)	E (eV)
$\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$	0.076	0.51	450	0.66
	0.100	0.41	490	0.69
	0.125		495	
	0.150	0.43	515	0.61
	0.175	0.48	505	0.60
$\text{Bi}_2\text{V}_{.96-x}\text{Co}_x\text{Bi}_{.04}\text{O}_z$	0.075	0.41	450	0.60
	0.100	0.42	475	0.61
	0.125		490	
	0.150	0.45	545	0.62
	0.175		555	
	0.200	0.45	570	0.64
	0.225		570	
$\text{Bi}_2\text{V}_{.93-x}\text{Co}_x\text{Bi}_{.07}\text{O}_z$	0.100	0.55	470	0.57

Tableau 8 : Energies d'activation et températures de cassure des BICOVOX

Ce comportement est confirmé par l'étude DSC de ces mêmes composés, comme le montre la figure 12. Plus le taux de dopant augmente, plus le pic se déplace vers des températures plus élevées et plus sa surface augmente.

E) Etude comparative

Pour pouvoir comparer les performances du Cobalt à celles des autres dopants, des isothermes (300°C et 400°C) ont été tracées sur la figure 19. Seuls les composés de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont été considérés, et nous nous sommes limités à des compositions "stoechiométriques" c'est à dire répondant à la formulation générale $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$, avec Me = Cu, Sb et Co.

Regardons déjà les performances du Cobalt par rapport aux autres cations substituants. La conductivité de la famille BICOVOX est globalement d'un ordre de grandeur inférieure aux valeurs trouvées pour les meilleurs composés BIMEVOX à basses températures (11,13,25) et est semblable à celles de la famille BIGEVOX (9).

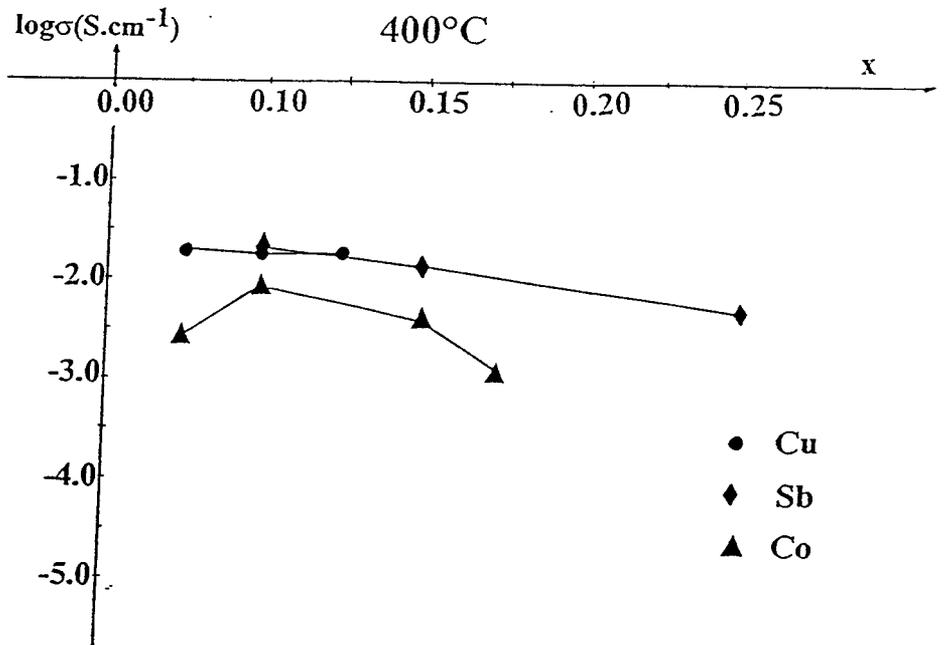
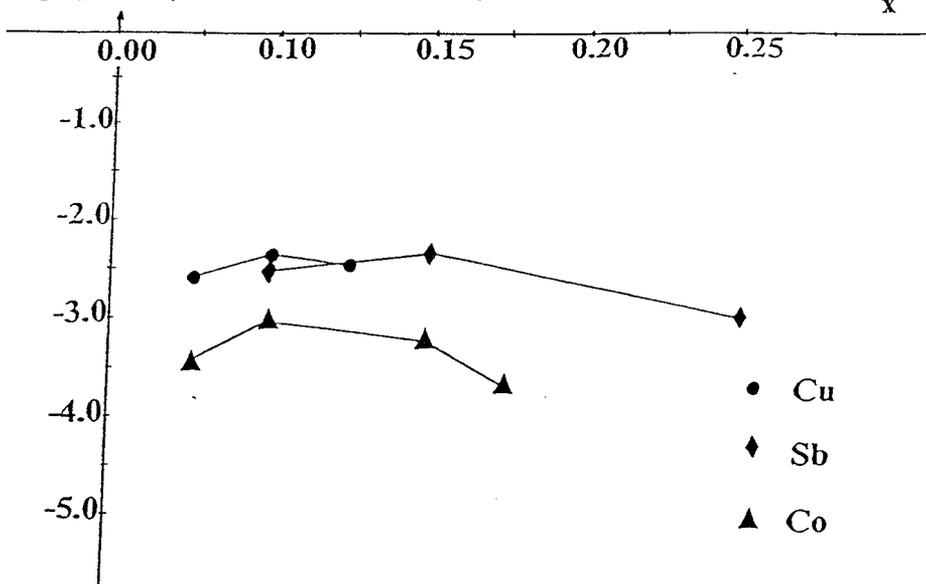


Figure 19 : Conductivité de quelques BIMEVOX en fonction de la teneur x en ME, à respectivement 300°C (19a) et 400°C (19b)

Essayons de comprendre les différences de performances obtenues. Les cations de petite taille et de charge élevée provoquent un phénomène de polarisation des anions plus important que celui entraîné par les cations de plus grande taille et/ou faiblement chargés.

Cet effet est souvent exprimé par le potentiel ionique (Φ) du cation (24) obtenu en divisant la charge ionique (Z) (correspondant à son degré d'oxydation), par son rayon (r) en Angström. La valeur ainsi définie permet de prendre en compte les effets de charge et de taille des éléments ioniques dans les composés étudiés.

Les résultats obtenus pour les différents cations testés et reportés sur la figure 19, ont été regroupés dans le tableau 9.

	charge	rayon ionique (Å)	Φ (unités arbitraires)
Cu ²⁺	2	0.87	2.3
Co ²⁺	2	0.79 (BS)* / 0.885 (HS)*	2.53 / 2.66
Nb ⁵⁺	5	0.78	6.41
Sb ⁵⁺	5	0.74	6.76

* : BS = bas spin, HS = haut spin

Tableau 9 : Potentiel ionique Φ de quelques cations selon la définition de Sharma *et al.* (26)

Les cations se caractérisant par un potentiel ionique élevé possèdent donc un pouvoir important de polarisation des ions Oxygène. Sharma *et al.* (26), dans leur étude sur les BIMEVOX avec ME = Li⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ et Ge⁴⁺, avaient constaté un lien direct entre le pouvoir ionique Φ des cations substituants et les performances en conductivité (d'autant meilleures que Φ est élevé).

Dans notre cas, ce rapprochement semble plus discutable dans la mesure où les meilleurs résultats de conductivité sont obtenus pour les composés dopés au Cu²⁺ et Sb⁵⁺, de pouvoirs ioniques respectivement égaux à 2.30 et 6.76. Le pouvoir ionique du Cobalt étant supérieur à celui du Cuivre, ses performances devraient se trouver sinon meilleures, du moins semblables, ce qui n'est pas le cas. Il est donc difficile de préciser quels sont les effets qui interviendront dans le processus de conductivité, potentiel ionique, concentrations de lacunes...

La conclusion de cette étude comparative est sans conteste que le Cobalt n'amène pas à des résultats de conductivité aussi intéressants que le Cuivre ou l'Antimoine, mais il reste toutefois "compétitif" sur le marché des monosubstitutions.

IV) CONCLUSION

* Les limites des domaines d'existence des phases thermodynamiquement stables des BICOVOX ont été déterminées à température ambiante, dans le diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CoO}$. Les mesures de densité et les affinements de structure ont montré très clairement que les composés pouvaient s'écrire sous la forme $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$, en prouvant que le mécanisme intervenant lors des synthèses était une substitution du Vanadium par le Bismuth et le Cobalt. Pour les composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ ($y = 0$), une solution solide de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est obtenue dans le domaine $0.075 \leq x \leq 0.175$. Avec un faible enrichissement en Bismuth ($y = 0.04$), ce domaine s'étend de $x = 0.075$ à 0.250 . La valeur maximale de y est 0.06 , pour une valeur de x de 0.10 .

* La structure du cristal $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ a été résolue dans le groupe d'espace $I4/mmm$ sans tenir compte des pics de faible intensité des modulations. Les caractéristiques déterminées sont semblables à celles reportées précédemment pour d'autres membres de la famille des BIMEVOX, quand par exemple $\text{ME} = \text{Cu}$, Nb ou encore Sb . Tous les atomes, à l'exception de O_1 , occupent des sites éclatés et ce désordre des sites d'oxygène des couches de type pérovskite est probablement à l'origine des performances en conductivité de ces matériaux à basse température.

* L'optimum de conductivité est atteint pour un taux de dopant x proche de la limite inférieure du domaine de stabilisation des phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, et de faibles valeurs de y (taux de Bismuth) n'affectent pas de manière significative la conductivité. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des compositions appartenant à un domaine "confortable" que l'on peut délimiter par : $0 \leq y \leq 0.04$ et $0.10 \leq x \leq 0.15$.

Nous venons donc de voir qu'au sein du diagramme de phases de la famille des BICOVOX, des différences de comportement en conductivité peuvent apparaître mais globalement, même les meilleurs résultats restent d'un ordre de grandeur inférieurs à ceux rapportés pour la « référence » : BICUVOX.10. Puisque nous ne pouvons donc pas jouer sur les valeurs mêmes de conductivité, nous allons essayer d'influencer la température de cassure, en la supprimant ou en l'abaissant, tout en conservant des valeurs de conductivité correctes. Cela fait l'objet du second chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. Muller, thèse , Grenoble, Juillet 1996
- (2) R. Essalim, B. Tanouti, J.P. Bonnet et J.M. Reau, *Mater. Lett.*, 13, 382 (1992)
- (3) G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 271 (1993)
- (4) F. Krok, W. Bogusz, W. Jakubowski, J.R. Dygas et D. Bangobango, *Solid State Ionics*, 70/71, 211 (1994)
- (5) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 28-30, 529 (1988)
- (6) C.K. Lee , D.C. Sinclair et A.R West, *Solid State Ionics*, 62, 193 (1993)
- (7) C.K. Lee, G.S. Lim et A.R. West, *J. Mater. Chem.*, 4(9), 1441-1444 (1994)
- (8) W. Bogusz, F. Krok, D. Bangobango et W. Jakubowski, *Solid State Phenomena*, 39-40, 251 (1994)
- (9) C.K. Lee, M.P. Tam et A.R. West, *J. Mater. Chem*, 4, 525 (1994)
- (10) R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham et J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, 53-56, 713 (1992)
- (11) F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 40/41, 934 (1990)
- (12) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne et M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, 1235, 27 (1992)
- (13) O. Joubert, A. Jouanneaux, M.Ganne, R.N. Vannier et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 73, 309 (1994)
- (14) P. Milan, A. Castro et J.B. Torrance, *Mater. Res. Bull.*, 28, 117 (1993)
- (15) A. Castro, P. Millan, M.J. Martinez-Lope et J.B. Torrance, *Solid State Ionics*, 63-65, 897 (1993)
- (16) A. Ramirez, P. Millan, A. Castro et J.B. Torrance, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31, 173 (1994)
- (17) A. Watanabe, Y. Sekikawa et F. Izumi, *J. of Solid State Chem.*, 41, 138-142 (1982)

- (18) B. Serrien-Verdonck, Thèse n°764, Université de Lille, 1991; G.B. Deacon, B.M. Gatehouse et G.N. Ward, *Acta Crystallogr., Section C*, 50, 1178 (1994)
- (19) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 48, 257 (1991)
- (20) JCPDS n°34-416
- (21) P. Strobel, E. Pernot, M. Anne, M. Backmann, J. Fouletier, T. Iharada, G. Mairesse et F. Abraham, *Proc. Symp. Solid State Ionics*, ed. M. Balkanski, T. Takahashi and H.L. Tuller, North-Holland, Amsterdam 1992
- (22) I. Abrahams, F. Krok et W. Bogusz, *Solid State Phenomena*, 39-40, 75-80 (1994)
- (23) I. Abrahams, F. Krok et J.A.G. Nelstrop, communication personnelle
- (24) G.H Cartledge, *J. Am. Chem. Soc.*, 2855, 50 (1928)
- (25) J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman et Y.S. Zhen, *Solid State Ionics*, 52, 105 (1992); *Mater. Sci. Eng. B*, 12, 357 (1992)
- (26) V. Sharma, A.K. Shukla et J. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, 58, 359-362 (1992)
- (27) F. Petitbon, thèse Grenoble, Octobre 1996

CHAPITRE II :

DOUBLES SUBSTITUTIONS

Chapitre II) DOUBLES SUBSTITUTIONS

I) INTRODUCTION

Les composés BIMEVOX de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ se caractérisent par une transition "ordre-désordre" apparaissant entre 500°C et 600°C, quels que soient la nature et le taux de dopant introduit. Elle se manifeste parfois, comme nous l'avons vu au chapitre précédent avec l'exemple du Cobalt, par un pic réversible en DSC, et toujours par une cassure dans les courbes de conductivité, provoquant une diminution des performances et s'accompagnant d'une augmentation de l'énergie d'activation qui, de 0.4eV à haute température, passe à 0.6/0.7eV à basse température. Les résultats remarquables à 600°C ($\sigma = 10^{-1} \text{ } 10^{-2}\text{S/cm}$), tout en restant exceptionnels, diminuent ainsi à $\sigma = 10^{-3}\text{S/cm}$ à 300°C. Les applications technologiques de pompage visant une température de fonctionnement la plus basse possible, l'abaissement de la température de cassure, et par conséquent la conservation de l'énergie d'activation à basse température, semblait donc être un enjeu intéressant.

Pour distinguer les deux phases entre elles, la notation suivante a été communément adoptée : la phase basse température, dérivée de la phase $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ haute température, a été désignée par phase γ' .

Mais quelle est donc cette cassure? Essayons d'abord de comprendre ce phénomène étrange..

I.1) Transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$, dis moi qui tu es...

Depuis que la stabilisation de la phase de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a pu être réalisée par substitution du Vanadium et que cette transition a pu être observée sur les courbes de

conductivité, de nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème pour tenter d'éclaircir le mystère.

I.1a) Signature expérimentale

* L'existence de domaines ordonnés γ' est visible par diffraction X (sur monocristal mais non sur poudre), par diffraction de neutrons (sur poudre et monocristal) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Des modulations viennent s'ajouter aux taches fondamentales, comme on peut le constater sur le cliché de MET reporté en figure 1, représentant l'analyse du composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_z$.

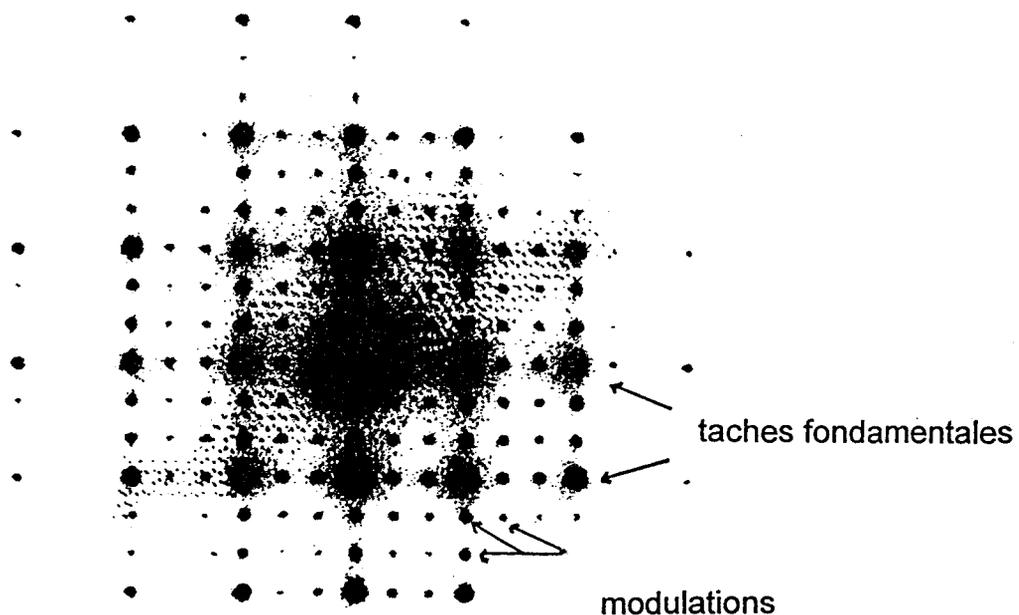


Figure 1 : Cliché de MET réalisé sur le composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_z$

* De plus, une étude de thermodiffraction X réalisée sur un monocristal de Cuivre a permis de suivre la transition réversible γ désordonnée \leftrightarrow γ' ordonnée, avec la disparition des modulations vers 500°C , puis leur réapparition au refroidissement (figure 2).

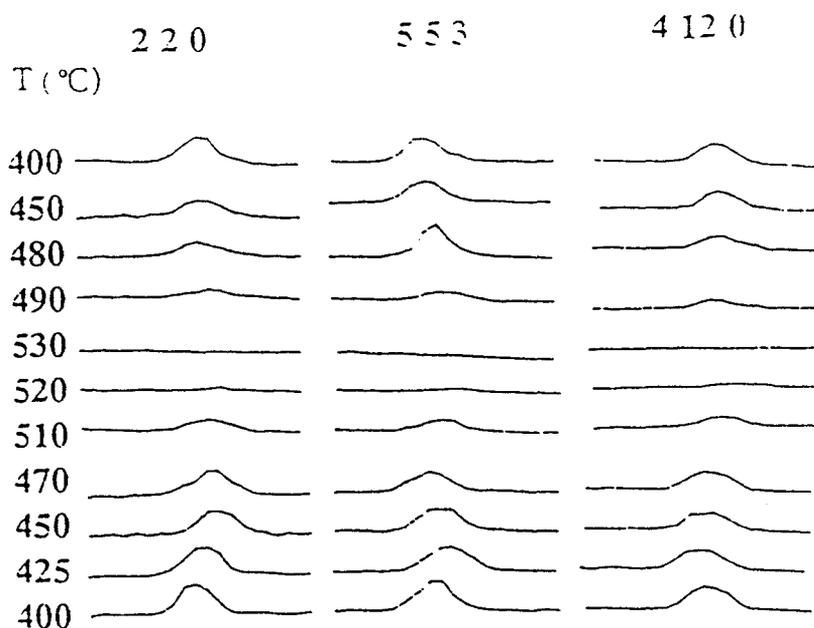


Figure 2 : Variation de l'intensité de trois réflexions incommensurables du composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}\text{O}_z$, en fonction de la température (indexations dans la maille 3a, 3b, c)

I.1b) Interprétation

Les résultats expérimentaux obtenus pour des substituants très différents, isovalents comme aliovalents du Vanadium, ont permis la stabilisation de la phase $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, et leurs performances en conductivité sont comparables. Ceci montre clairement que le facteur prédominant n'est pas le degré d'oxydation ni le potentiel ionique Φ (cf chapitre précédent) du cation dopant ou même le nombre de lacunes d'oxygène (déterminé par le taux de dopant) mais plutôt des paramètres structuraux liés à la capacité du dopant à réguler les chemins de diffusion dans les couches de type pérovskite.

*Argument énergétique

Cette affirmation a été confortée par Kilner et Brook (1982) avec des arguments énergétiques apportés à propos d'une étude théorique sur les pérovskites.

En effet, nous avons vu que l'expression de la conductivité anionique de nos composés était donnée par la relation :

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT)$$

où E_a représente l'énergie nécessaire pour extraire un ion O^{2-} et l'emmener dans un site voisin; concrètement : $E_a = \Delta H_{(mobilité)} + \dots$ d'autres termes liés à l'énergie de création de n porteurs mobiles. Lorsque les ions mobiles occupent des sites énergétiquement équivalents, et répartis de manière continue tout au long du solide, l'équation se limite à $E_a = \Delta H_m$, mais lorsqu'il y a création de lacunes par introduction de dopants de valences différentes, le terme qui s'ajoute alors est égal à $\frac{1}{2} \Delta H_i$ et correspond à l'énergie de cohésion entre le dopant et la lacune de son environnement.

Kilner et Brook (1982) ont affirmé que l'énergie de réorganisation structurale liée à l'introduction d'un dopant (même isovalent) contribuait aussi fortement à ΔH_i que le faisait l'attraction électrostatique entre le dopant et les lacunes de son environnement. Les forces d'attraction coulombienne ne sont pas plus importantes que les forces liées aux contraintes locales de réseau. Cette observation justifiait les performances observées lors de l'utilisation de cations isovalents et confirmait l'importance des paramètres structuraux dans le phénomène de transition.

* Argument structural

L'observation des résultats expérimentaux cités au paragraphe précédent a permis d'émettre l'hypothèse que les performances exceptionnelles observées aux hautes températures résultaient d'un désordre des lacunes d'oxygène au sein du matériau et qu'avec la diminution de la température, un arrangement de ces lacunes pourrait apparaître avec formation éventuelle de clusters dopant-lacune(s), freinant la mobilité des ions en augmentant l'énergie nécessaire pour déplacer ces ions d'un site à l'autre (1).

1.1c) Conclusion

Très récemment, Christophe Muller, dans sa thèse (2), a développé cette théorie en étudiant en détail la transition pour les composés BICOVOX.15 ($Bi_2V_{1-x}Co_xO_z$ avec x

= 0.15) et BIFEVOX.20 ($\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_z$ avec $x = 0.20$). Par des analyses de diffraction des rayons X à très haute résolution effectuées sur un diffractomètre utilisant le rayonnement synchrotron du NSLS (Brookhaven National Laboratory), il est arrivé à la conclusion que la phase γ' était en réalité la superposition de domaines ordonnés à très faible distorsion orthorhombique (substitution au Cobalt) ou monoclinique (substitution au Fer), et d'une matrice quadratique désordonnée de type γ .

Il a de plus étudié la dépendance de l'importance de ces domaines en fonction de la vitesse de refroidissement. En effet, dans le cas d'un refroidissement de l'ordre de $20^\circ\text{C}/\text{heure}$, ce qui est notre cas, la matrice désordonnée est majoritaire et impose au matériau sa symétrie quadratique, alors que dans le cas d'un refroidissement de l'ordre de $3^\circ\text{C}/\text{heure}$, les domaines ordonnés présentent des longueurs de cohérence importantes et la symétrie observée est orthorhombique ou monoclinique suivant la nature du cation de substitution.

Pour essayer de s'affranchir des paramètres vitesse de refroidissement et histoire thermique, et comparer ainsi les différents résultats, tous nos composés ont suivi le même traitement thermique, tant au niveau de la durée des paliers thermiques que de la température de ces paliers. Ceci nous permet d'espérer que l'importance des domaines ordonnés (à taux de substitution égal) soit donc la même dans nos produits.

Pour schématiser, à la transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ naît une compétition ordre-désordre liée à la croissance des microdomaines ordonnés dans la matrice désordonnée, la vitesse de refroidissement et l'histoire thermique du matériau étant les paramètres essentiels qui conditionneraient l'état ordonné du matériau en phase γ' . Et nous reviendrons sur cette transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ dans le dernier chapitre (Modélisation, chap. IV).

1.2) Alors pourquoi deux dopants?

Toutes les courbes de conductivité de phases de type γ présentent la même allure et la même énergie d'activation quels que soient le taux de dopant et sa nature.

Ce qui laisse supposer que les interactions dopant-lacune(s) au sein des domaines ordonnés sont du même ordre de grandeur dans tous les cas envisagés. Mais cela ne signifie pas que cet ordre soit le même (déjà les distorsions sont différentes suivant les dopants) et que l'arrangement des lacunes soit commun. En effet, le Vanadium pouvant s'adapter à diverses coordinations telles que: tétraèdre, pyramide à base carrée, bipyramide et octaèdre, des solutions solides de "structures" différentes sont attendues; et les composés de phase de type γ' sont stabilisés à température ambiante, indépendamment de la configuration électronique du dopant, de son degré d'oxydation ou de son environnement préférentiel. Aussi, introduire simultanément deux dopants en site Vanadium du composé père $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ peut gêner l'établissement d'un ordre commun aux deux dopants et abaisser, par effet de synergie, la température de cassure.

Une étude de ce type a été réalisée par Meng et al. (3-5) sur $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ doublement substitué par deux éléments appartenant à la famille des terres rares. L'introduction d'un deuxième dopant à des taux inférieurs à celui du premier substituant a permis une amélioration des performances en conductivité à basse température particulièrement, en comparaison avec les performances obtenues avec des monosubstitutions.

Cet argument plus "expérimental" vient donc s'ajouter à l'argument théorique précédent.

I.3) Quand l'expérience des anciens profite aux plus jeunes...

Des premiers essais de doubles substitutions sur le site Vanadium, mais aussi simultanément sur les sites (Bi/V), avaient été réalisés au laboratoire par R.N. Vannier (6). Les dopants du Vanadium avaient été choisis à l'époque parmi Cu, Ni, Mo et Zn; quant aux dopants du Bismuth, le seul élément ayant permis une stabilisation de solution solide étant le Plomb (7), le choix était donc limité.

Aucune amélioration notable de la conductivité n'a pu être observée dans tous les cas (que ce soit pour les doubles substitutions sur le Vanadium ou pour les doubles en sites (Bi/V)), les résultats étant au mieux comparables à ceux obtenus avec le "BICUVOX.10" de référence (6). A noter toutefois que dans le cas de substitutions simultanées sur les sites Vanadium et Bismuth, un abaissement notable de la température de cassure a pu être observé : elle se situe alors aux environs de 350-400°C pour $x = 0.10$ et $x = 0.175$ du composé de formule $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5.5}$ (figure 3). Cependant, les produits ainsi stabilisés étaient de type bêta et leur conductivité anionique devenait donc plus faible avec une élévation de l'énergie d'activation à basse température.

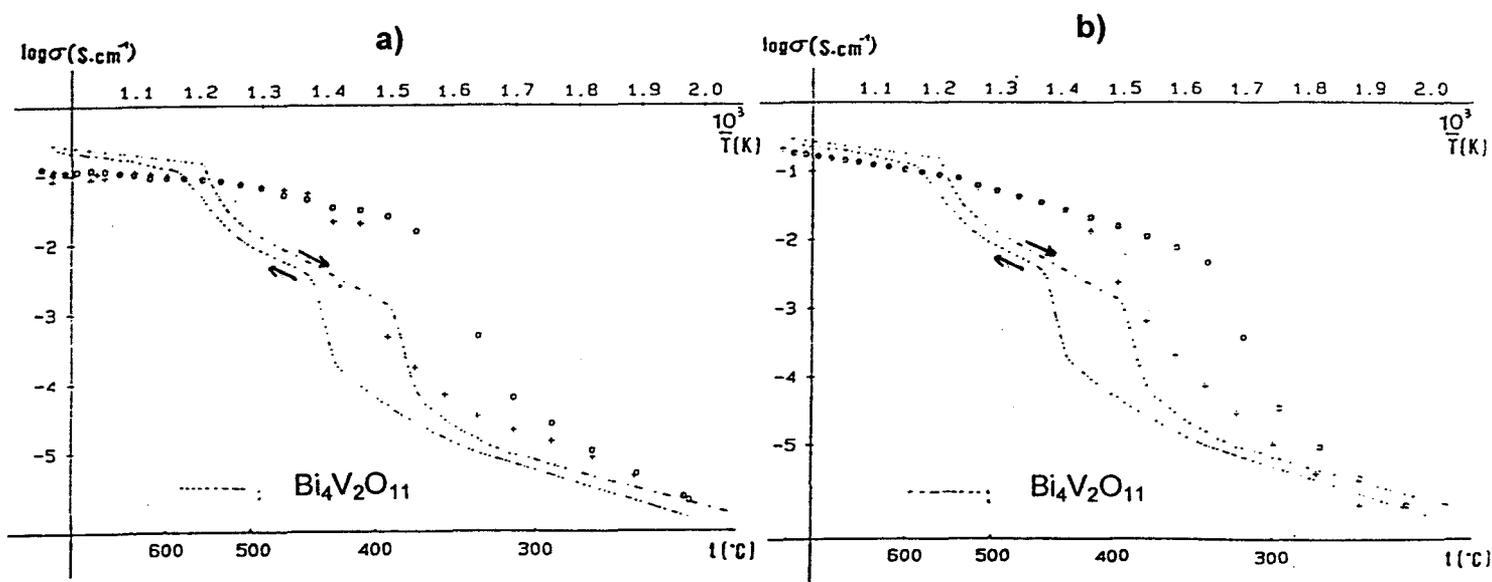


Figure 3 : Courbes de conductivité obtenues pour les composés de formulation $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_z$, avec $x = 0.10$ (3a) et $x = 0.175$ (3b) (+ au chauffage et o au refroidissement).

C'est à la lumière de ces premiers résultats que le choix des dopants et de leurs concentrations respectives dans l'étude qui suit a été fait. La première partie est consacrée aux bisubstitutions sur les sites de Vanadium et de Bismuth simultanément, tandis que les deuxième et troisième se concentrent sur les mixtes au sein des feuillets de type pérovskite.

Nous nous sommes limités à l'étude des compositions de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pur, l'objectif étant d'obtenir les meilleures performances aux plus basses températures possibles.

Tous les composés ont été synthétisés par réaction par voie solide à partir des oxydes purs, pesés dans des proportions stoechiométriques en suivant le mode opératoire décrit en annexe A. Les phases obtenues ont été contrôlées avant et après expérience par diffraction X.

I.4) Remarques préliminaires

Si l'on observe les courbes de conductivité obtenues en reportant $\log(\sigma)$ en fonction de $1/T$, on s'aperçoit qu'elles ne sont pas constituées de deux droites parfaites, mais plutôt d'une partie linéaire - une partie intermédiaire courbe - et à nouveau une partie linéaire. Ce phénomène est particulièrement sensible lors de l'étude de monocristaux.

Ce comportement particulier est semblable à celui observé :

i) pour les verres ou les sels de polymères (conducteurs cationiques). Leur comportement est régi par la loi empirique dite de Vogel-Tamman-Fulchar (V.T.F) donnée par :

$$\sigma T = \sigma_0 T^{-1/2} \exp(-B/[k(T-T_0)])$$

et connue encore sous le nom de loi volumique d'après l'interprétation de Cohen et Turnbull.

ii) pour les matériaux composites tels que YSZ- Al_2O_3

iii) pour les alumines β et β'' . L'interprétation était donnée également en terme d'évolution des domaines ordonnés en fonction de la température.

Les droites tracées pour les deux parties linéaires auront des pentes (et donc des énergies d'activation) légèrement différentes suivant le nombre de points de la partie courbe pris dans leur tracé. Aussi la température de transition $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ (déterminée

par l'intersection des deux droites) peut-elle varier légèrement. L'incertitude peut être évaluée à environ 20°C. Une grande prudence s'impose donc dans l'interprétation des résultats.

II) SUBSTITUTIONS DE Bi^{III} PAR Pb^{II} ET V^V PAR Nb^V et/ou Sb^V

A l'exception du substituant Zn pour lequel le domaine de solution solide de type γ s'étend jusqu'à un taux x égal à 0.25 selon la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$ (8), les autres dopants utilisés dans les études précédentes (Cu, Ni, Co) imposaient une limite supérieure de solution solide à des taux x respectivement égaux à 0.125 (9), 0.125 et 0.175 (10).

Notre choix s'est donc porté dans un premier temps sur l'Antimoine et le Niobium, dont les performances en conductivité sont comparables à celles obtenues avec les meilleurs BIMEVOX (dans le cas de l'Antimoine) ou d'un ordre de grandeur voisin (dans le cas du Niobium), et dont le domaine d'existence des phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ s'étend sur $0.15 \leq x \leq 0.50$ pour $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_z$, et $0.15 \leq x \leq 0.30$ pour $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_z$ (11), ce qui laissait un plus large champ d'étude.

La substitution du Bismuth par le Plomb ayant donné des résultats significatifs d'abaissement de la température de cassure pour des taux de substitution y égaux à 0.10 et 0.175, nous avons commencé l'étude par des doubles substitutions $(\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y)(\text{V}_{1-x}\text{Sb}_x \text{ ou } \text{Nb}_x)$ avec x fixé à 0.20 et $y = 0.125$ ou 150.

II 1) $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y] [\text{V}_{1-x}(\text{Nb}_x \text{ ou } \text{Sb}_x)]$

Les conductivités ont été reportées sur la figure 4 et les énergies d'activation ont été regroupées dans le tableau 1. L'allure des courbes obtenues est semblable à celle observée avec les phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Les températures de cassure, de l'ordre de 450°C, sont légèrement inférieures à la moyenne. Par contre, en ce qui concerne les performances en conductivité, pour chacune des quatre compositions étudiées, les valeurs obtenues sont du même ordre

de grandeur que celles obtenues avec les substitutions simples du Vanadium, avec toutefois une légère amélioration de la conductivité à basse température dans le cas du Plomb/Niobium (et une énergie d'activation un peu plus faible) et inversement, une légère diminution des performances dans le cas du Plomb/Antimoine.

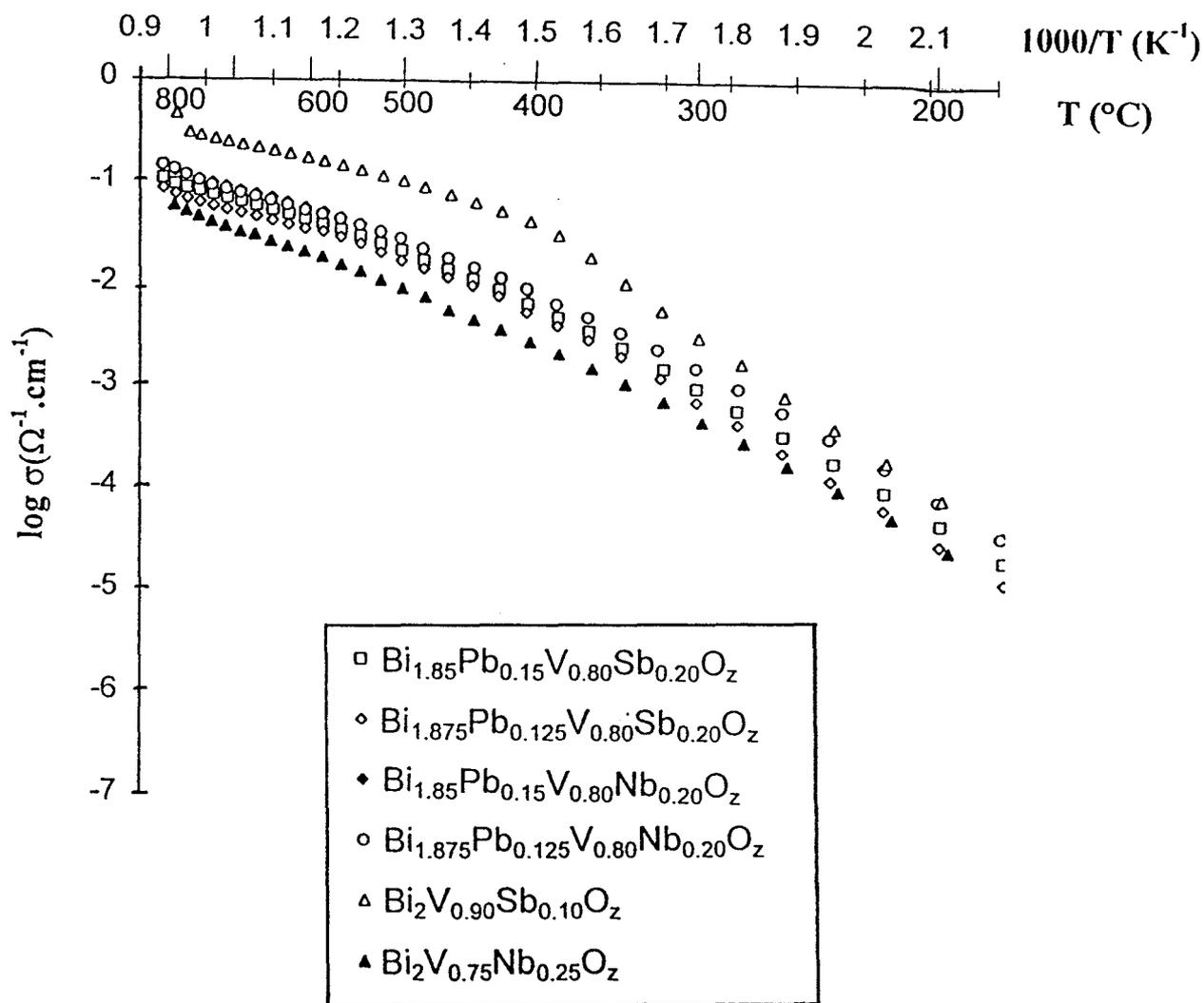


Figure 4 : Courbes de conductivité des composés de formulation théorique : $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y] [\text{V}_{0.80}(\text{Nb}_{0.20} \text{ ou } \text{Sb}_{0.20})]$, avec $y = 0.125$ ou 0.150

L'influence du taux de substitution du Bismuth par le Plomb (12.5% et 15%) n'est que faible dans le cas des composés dopés à l'Antimoine et inexistante dans celui des composés dopés au Niobium.

	E_{γ} (HT) (eV)	T _{transition} (°C)	E_{γ}' (eV) (eV)
$\text{Bi}_{1,875}(\text{Pb}_{0,125})\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20})$	0,40	435	0,61
$\text{Bi}_{1,85}(\text{Pb}_{0,15})\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20})$	0,40	435	0,61
$\text{Bi}_{1,875}(\text{Pb}_{0,125})\text{V}_{0,80}(\text{Sb}_{0,20})$	0,40	455	0,71
$\text{Bi}_{1,85}(\text{Pb}_{0,15})\text{V}_{0,80}(\text{Sb}_{0,20})$	0,41	425	0,66

Tableau 1 : Energies d'activation et températures de cassure des composés $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y][\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20} \text{ ou } \text{Sb}_{0,20})]\text{O}_z$ avec $y = 0.125$ ou $y = 0.150$

Les paramètres de maille avant et après expérience ont été regroupés dans le tableau 2. La similitude des valeurs tend à prouver qu'il n'y a pas eu de transformation au sein du matériau, ou de quelconque dégradation.

	Paramètres de maille			
	Avant conductivité		Après conductivité	
	$a = b$ (Å)	c (Å)	$a = b$ (Å)	c (Å)
$\text{Bi}_{1,875}(\text{Pb}_{0,125})\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20})$	5,546 (1)	15,683 (3)	5,544 (1)	15,681 (2)
$\text{Bi}_{1,85}(\text{Pb}_{0,15})\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20})$	5,555 (2)	15,711 (5)	5,548 (2)	15,692 (5)
$\text{Bi}_{1,875}(\text{Pb}_{0,125})\text{V}_{0,80}(\text{Sb}_{0,20})$	5,539 (2)	15,678 (5)	5,535 (2)	15,669 (7)
$\text{Bi}_{1,85}(\text{Pb}_{0,15})\text{V}_{0,80}(\text{Sb}_{0,20})$	5,541 (2)	15,686 (6)	5,537 (3)	15,685 (8)

Tableau 2 : Paramètres de maille avant et après mesures de conductivité des composés $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y][\text{V}_{0,80}(\text{Nb}_{0,20} \text{ ou } \text{Sb}_{0,20})]\text{O}_z$ avec $y = 0.125$ ou $y = 0.150$

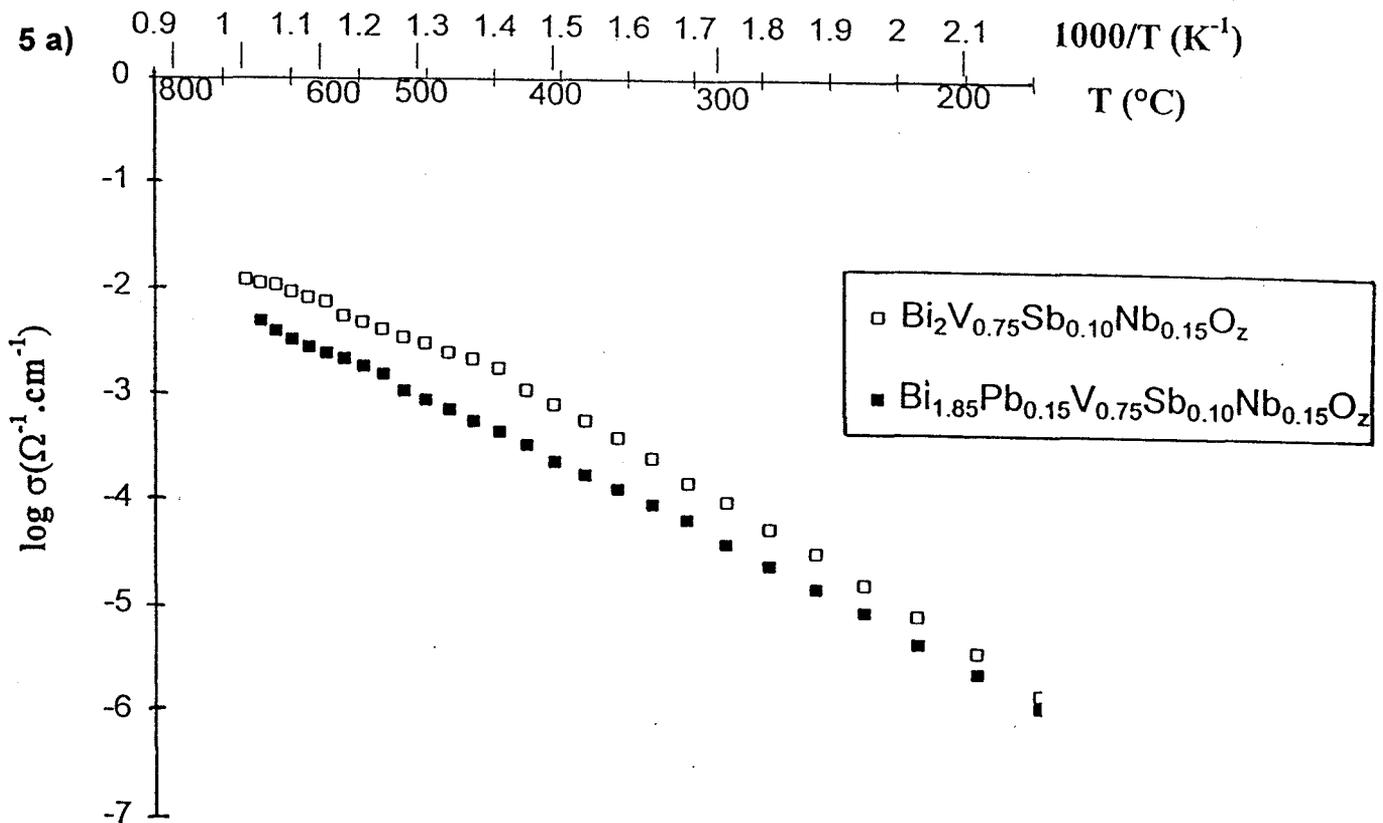
L'ion Pb^{2+} a la particularité, au même titre que Bi^{3+} , de posséder une paire libre d'électrons $6s^2$ dont le rôle dans le phénomène de conduction par ion O^{2-} n'est plus à démontrer; aussi l'introduction de Pb^{2+} dans des couches de type $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ permettait de conserver cet effet. Mais la seule modification apportée ici par cette double substitution

est une légère diminution de la température de cassure, phénomène déjà observé avec ce genre de substitution (6).

D'un point de vue plus structural, ces deux substitutions ont permis la stabilisation de phases de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ substituées au plomb, ce qui n'avait pu être obtenu jusqu'à présent.

II.2) $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y] [\text{V}_{1-x_1-x_2}(\text{Nb}_{x_1}\text{Sb}_{x_2})]$

Deux triples substitutions $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y] [\text{V}_{1-x_1-x_2}(\text{Nb}_{x_1}\text{Sb}_{x_2})]$ avec y et x_1 fixés égaux à 0.15 et x_2 égal à 0.10 et 0.15, ont été testées et reportées sur les figures 5a et 5b respectivement. Dans les deux cas, on assiste à une disparition de la température de cassure au détriment de la conductivité. Les courbes se caractérisent ainsi par des quasi-droites d'énergie d'activation moyenne de l'ordre de 0.5-0.6eV.



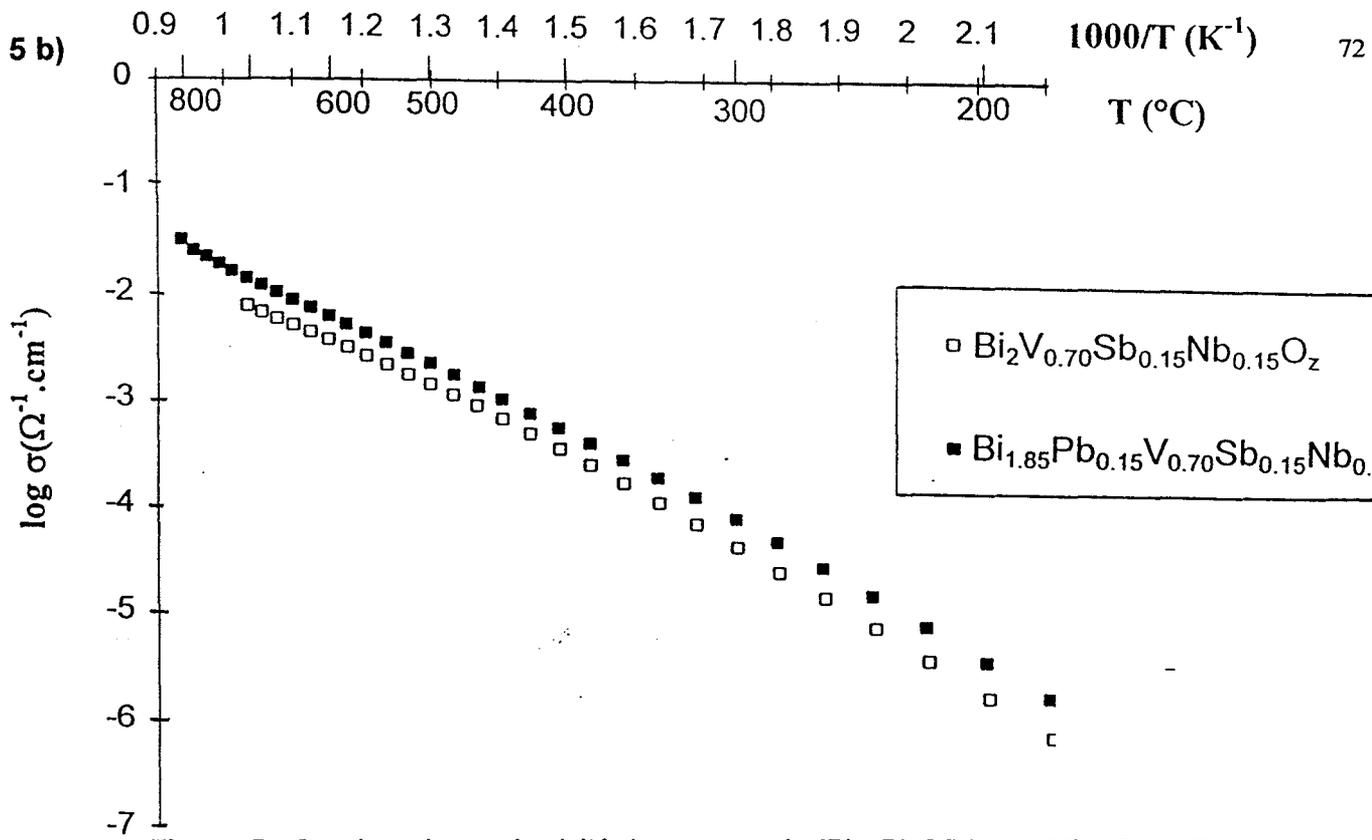


Figure 5 : Courbes de conductivité des composés $[\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y] [\text{V}_{1-x_1-x_2}(\text{Nb}_{x_1}\text{Sb}_{x_2})]\text{O}_z$, avec $x_1 = 0.10$ et $x_2 = 0.15$ (5a), et avec $x_1 = x_2 = 0.15$ (5b)

Pour essayer de mieux mettre en évidence l'influence de la substitution du Bismuth par le Plomb sur les performances en conductivité, les mêmes essais de substitutions que précédemment ont été réalisés, mais cette fois-ci, sans substituer le Bismuth, en gardant simplement celles du Vanadium par le Niobium et l'Antimoine, à des taux globaux de 0.20, 0.25 et 0.30, dans des proportions environ égales à 50/50. La figure 6 révèle qu'une augmentation du taux global de dopants au sein d'un même matériau freine l'apparition de l'ordre basse température mais gêne également la circulation des ions O^{2-} à basse température comme à haute température, ce qui se traduit par des énergies d'activation élevées (tableau 3).

	E_γ (HT) (eV)	$T_{\text{transition}}$ ($^\circ\text{C}$)	$E_{\gamma'}$ (BT) (eV)
$\text{Bi}_2\text{V}_{0,80}(\text{Sb}_{0,10}\text{Nb}_{0,10})$	0,42	490	0,72
$\text{Bi}_2\text{V}_{0,75}(\text{Sb}_{0,10}\text{Nb}_{0,15})$	0,43	430	0,75 -
$\text{Bi}_2\text{V}_{0,70}(\text{Sb}_{0,15}\text{Nb}_{0,15})$	0,56	400	0,69

Tableau 3 : Energies d'activation et températures de transition des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x_1-x_2}[\text{Sb}_{x_1}\text{Nb}_{x_2}]\text{O}_z$ avec x_1 et $x_2 \in \{0.10, 0.15\}$

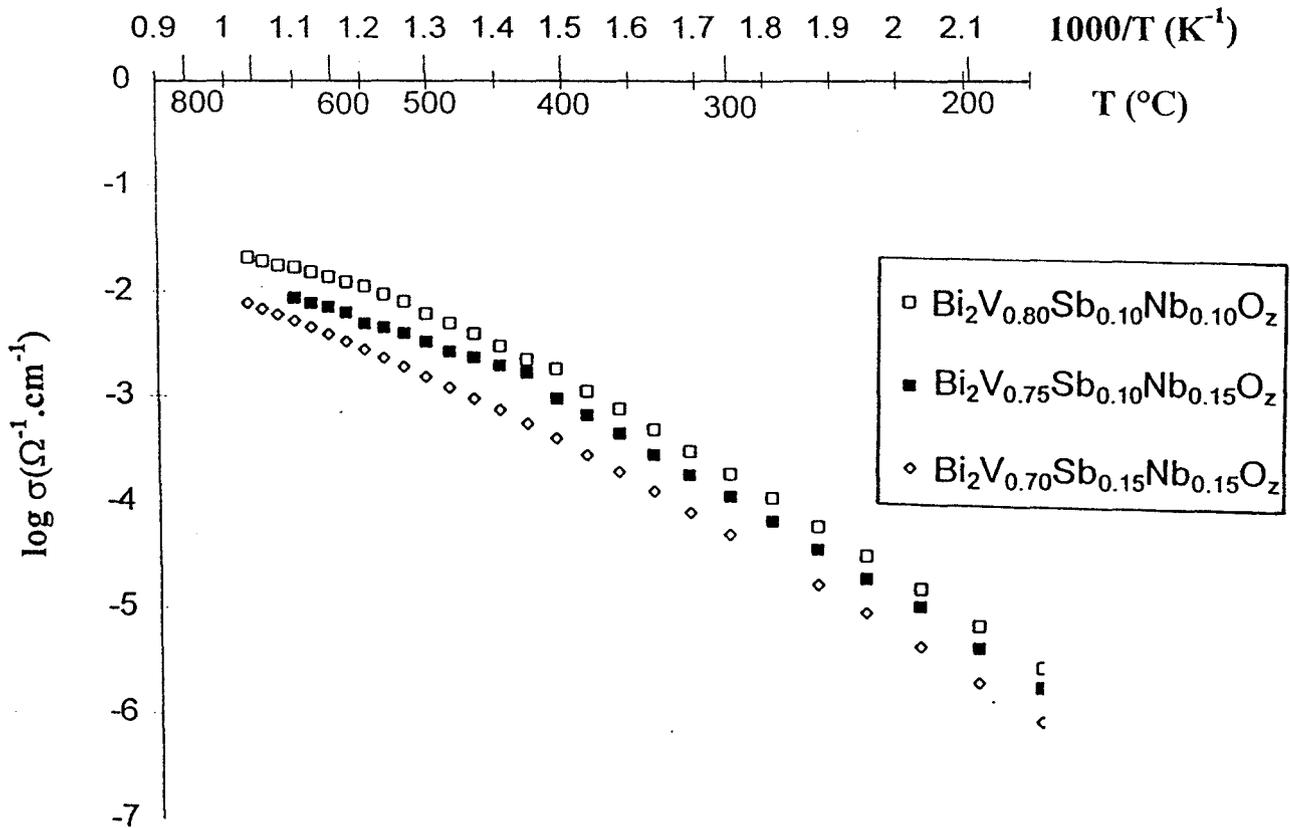


Figure 6 : Courbes de conductivité des composés de formulation théorique : $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x_1-x_2}\text{Sb}_{x_1}\text{Nb}_{x_2}\text{O}_z$ avec x_1 et x_2 égaux à 0.10 ou 0.15

II.3) conclusion

* Les essais de bisubstitution (simultanément sur les sites de Vanadium et de Bismuth, de même que sur le site Vanadium uniquement), ont permis un abaissement de la température de cassure (autour de 450°C).

* Lors de "tri"substitutions (double en site Vanadium et simple en site Bismuth), cette cassure disparaît au détriment de la conductivité (l'énergie d'activation basse température est conservée à haute température).

Dans tous les cas étudiés ici, nous avons donc observé une diminution (voire une disparition) de cette température, mais il est hasardeux de l'attribuer à la seule

présence de Pb^{2+} en site Bi^{3+} , dans la mesure où le même phénomène est observable avec la double substitution en site Vanadium.

Les taux de dopants introduits élevés sont peut-être à l'origine des mauvaises performances en conductivité (phénomène courant avec les monosubstitutions, puisque d'une manière générale, les meilleurs résultats sont souvent observés pour des taux de dopants proches de la limite inférieure de leurs domaines d'existence). Plus le taux de substituants est élevé, plus les "sources" de microdomaines ordonnés sont nombreuses au sein de la matrice désordonnée.

Au vu de ces résultats, deux conclusions guideront la suite de notre étude :

- 1) Les substitutions au sein des couches de Bi_2O_2 n'améliorent pas les résultats, dans la mesure où des doubles substitutions en site Vanadium permettent d'arriver aux mêmes performances. Nous nous concentrerons donc sur les substitutions du Vanadium uniquement.

- 2) Les meilleurs résultats étant obtenus avec des taux de dopants peu élevés, nous garderons des taux de substitutions inférieurs à 20%.

III) DOUBLES SUBSTITUTIONS EN SITE V^V (Co^{II}, Cu^{II}, Nb^V, Sb^V)

Des essais plus systématiques de doubles substitutions du Vanadium ont été réalisés, et des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}[(\text{ME}_{x/3}\text{ME}'_{2x/3}), (\text{ME}_{x/2}\text{ME}'_{x/2})$ et enfin $(\text{ME}_{2x/3}\text{ME}'_{x/3})\text{O}_z$ ont été synthétisés, avec $x \in \{0.076, 0.10, 0.15\}$ et ME et $\text{ME}' \in \{\text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Nb}^{\text{IV}}, \text{Sb}^{\text{IV}}\}$. Nous présenterons ici un bilan global des résultats obtenus, en donnant quelques exemples.

III.1) Influence des doubles substitutions sur la stabilisation de la phase de type γ'

Considérons ici les doubles substitutions au Niobium et au Cobalt ($\text{ME} = \text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{ME}' = \text{Nb}^{\text{IV}}$).

Le domaine d'existence de la solution solide de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Co ou Nb})_x\text{O}_z$ (c'est à dire les domaines des monosubstitutions), s'étend de $x = 0.075$ à 0.175 pour le Cobalt (10) et $0.15 \leq x \leq 0.30$ pour le Niobium (11).

L'étude a été réalisée pour trois taux de substitution totaux du Vanadium égaux à 7.6%, 10% et enfin 15%. Pour un taux fixé, trois composés étaient synthétisés dans un rapport Nb/Co égal à 0.5, 1 et 2; ce qui peut se formuler par : $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{x/3}\text{Nb}_{2x/3})]\text{O}_z$, $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{x/2}\text{Nb}_{x/2})]\text{O}_z$ et enfin $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{2x/3}\text{Nb}_{x/3})]\text{O}_z$ avec $x = 0.076, 0.10$ et 0.15 .

* Pour les trois compositions $x = 0.076$, une phase de type $\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a été stabilisée dans une maille orthorhombique, quel que soit le taux de Co par rapport au Nb. Les raies de surstructure caractéristiques de la maille α sont visibles sur l'étude D5000 de ces composés (Figure 7).

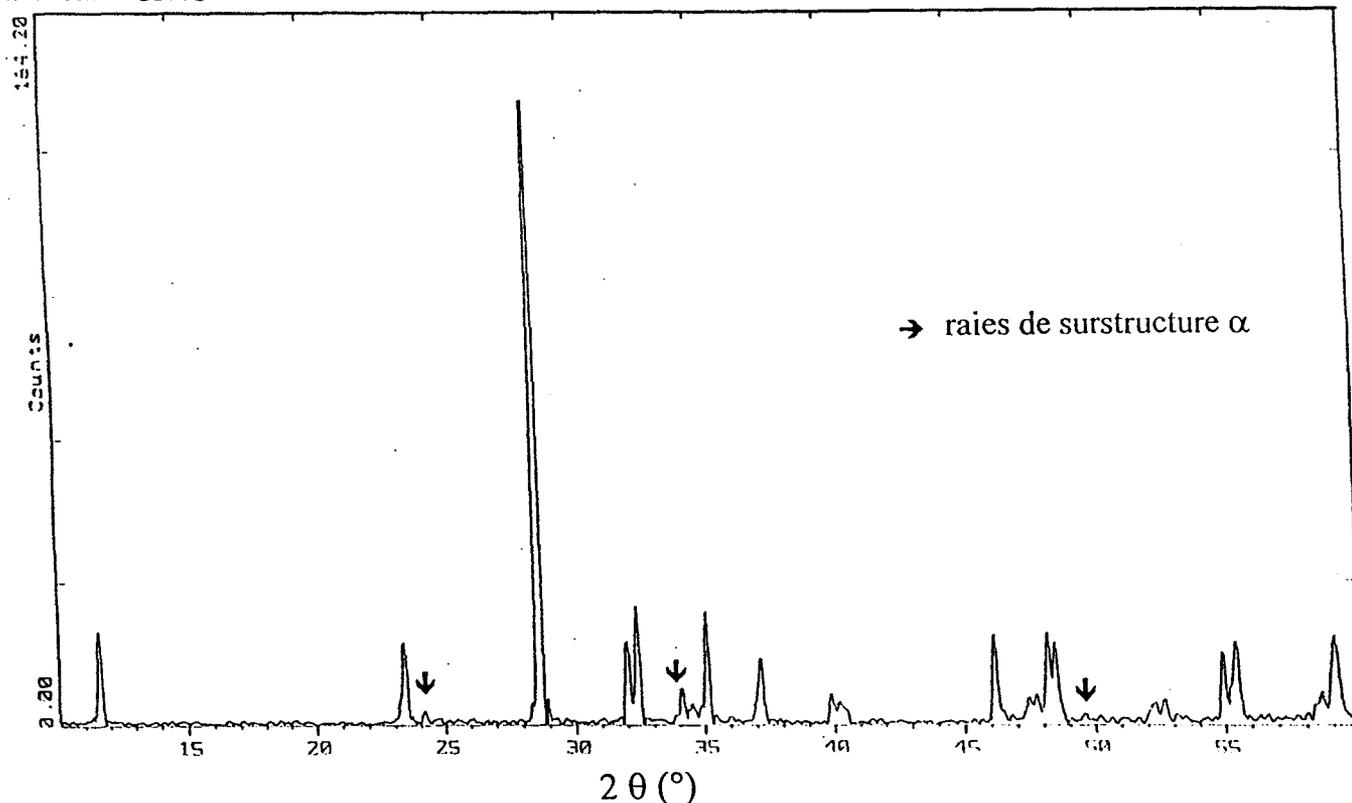


Figure 7 : Spectre de diffraction D5000 du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.924}\text{Co}_{0.025}\text{Nb}_{0.051}\text{O}_z$, stabilisé en phase de type α

* Pour $x = 0.10$ et $x = 0.15$, les phases sont de type γ pur, la maille est quadratique. Les affinements de paramètres ont été reportés dans le tableau 4. Les paramètres a et b sont globalement constants égaux à $5.54\text{-}5.55\text{\AA}$, pour $x = 0.10$ comme $x = 0.15$ et quel que soit le rapport Nb/Co. Le paramètre c augmente légèrement; les rayons ioniques des cations dopants étant supérieurs à celui du Vanadium ($r = 0.68\text{\AA}$), une extension de la structure était prévisible; étant donné la bidimensionnalité des composés, elle s'effectue essentiellement selon l'axe c .

Taux de substitution x	Composition	Paramètres de maille	
		$a = b$ (Å)	c (Å)
0.100	$\text{Co}_{x/3}\text{Nb}_{2x/3}$	5.549(2)	15.487(4)
	$\text{Co}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}$	5.547(2)	15.476(4)
	$\text{Co}_{2x/3}\text{Nb}_{x/3}$	5.543(1)	15.460(3)
0.150	$\text{Co}_{x/3}\text{Nb}_{2x/3}$	5.540(1)	15.509(3)
	$\text{Co}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}$	5.539(1)	15.519(2)
	$\text{Co}_{2x/3}\text{Nb}_{x/3}$	5.541(2)	15.527(2)

Tableau 4 : Paramètres de maille des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Co/Nb})_x\text{O}_z$ avec $x = 0.10$ et $x = 0.15$

Comparons maintenant les taux de stabilisation ainsi obtenus pour la phase de type γ , à ceux déterminés dans le cas de monosubstitutions. La limite inférieure du domaine d'existence des composés dopés au Niobium est avancée ($x = 0.15$ avec une monosubstitution, et 0.10 ici). Ce phénomène est en accord avec celui observé par Meng *et al.* (3-5). Ils ont montré que la structure cfc de Bi_2O_3 bisubstitué par deux éléments de la famille des terres rares pouvait être stabilisée à température ambiante avec des taux de dopants tous les deux inférieurs à ceux nécessaires à l'obtention des mêmes résultats avec les monosubstitutions correspondantes.

Par contre, dans le cas du Cobalt, la limite inférieure est "repoussée"; la stabilisation de phases de type γ s'obtient pour un taux de dopant supérieur dans le cas de doubles substitutions (0.10 au lieu de 0.075 avec une monosubstitution).

III.2) Influence des doubles substitutions sur les conductivités

Nous présenterons ici trois exemples significatifs et représentatifs des résultats obtenus lors de cette étude.

1^{er} exemple

Considérons la double substitution du Vanadium par le Cobalt et l'Antimoine. Les deux taux de substitution totale de 10% et 15% avec des rapports Co/Sb égaux à 0.5, 1 et 2 ont été étudiés. Les composés peuvent être formulés : $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{x/3}\text{Sb}_{2x/3})]\text{O}_z$, $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{x/2}\text{Sb}_{x/2})]\text{O}_z$ et enfin $\text{Bi}_2[\text{V}_{1-x}(\text{Co}_{2x/3}\text{Sb}_{x/3})]\text{O}_z$.

Toutes les phases stabilisées sont de type γ pur avec une maille quadratique et les courbes de conductivité ont été reportées sur la figure 8.

Ce premier exemple illustre deux cas typiques observés : avec, pour les composés répondant à $x = 0.10$, un abaissement de la température de transition et, pour les composés correspondant à $x = 0.15$, aucune influence sensible sur les performances en conductivité.

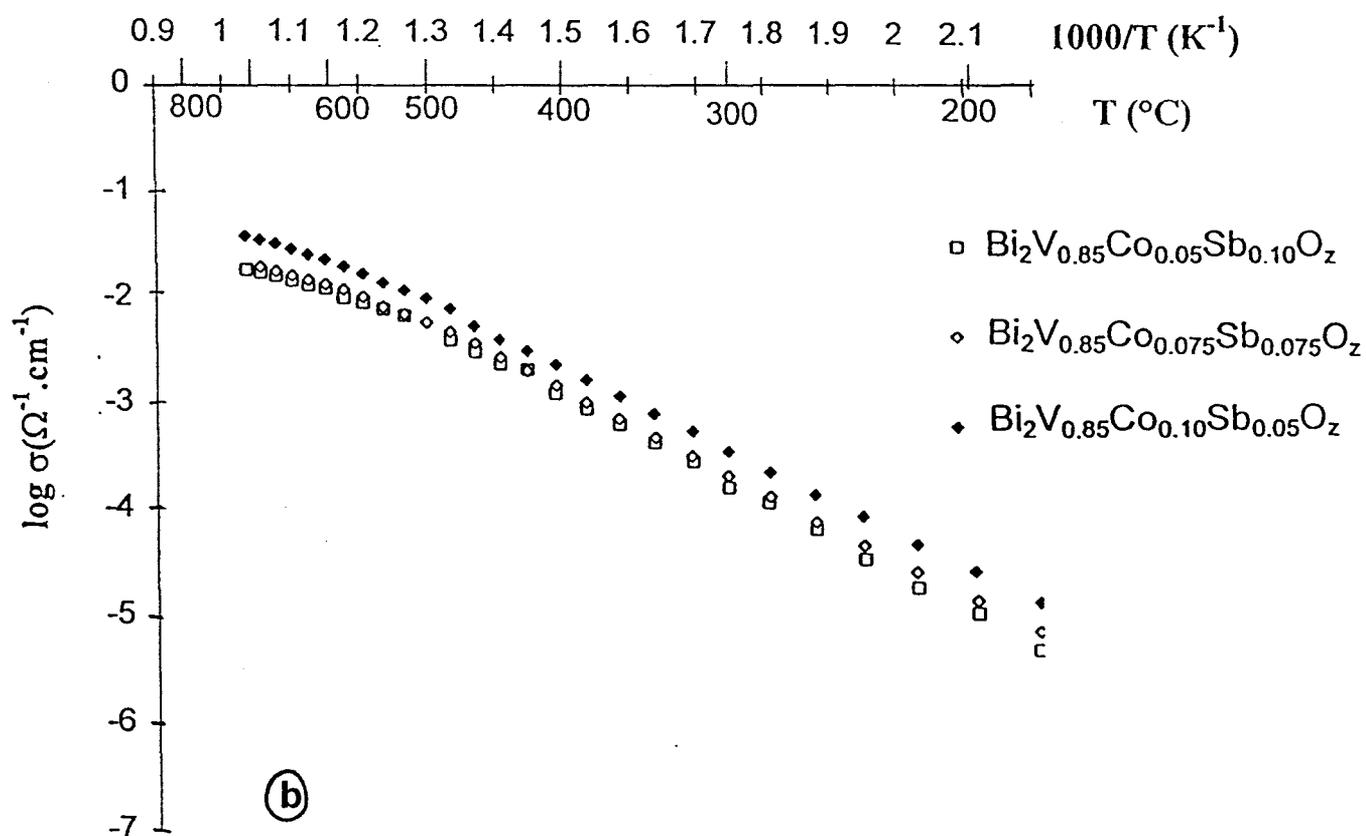
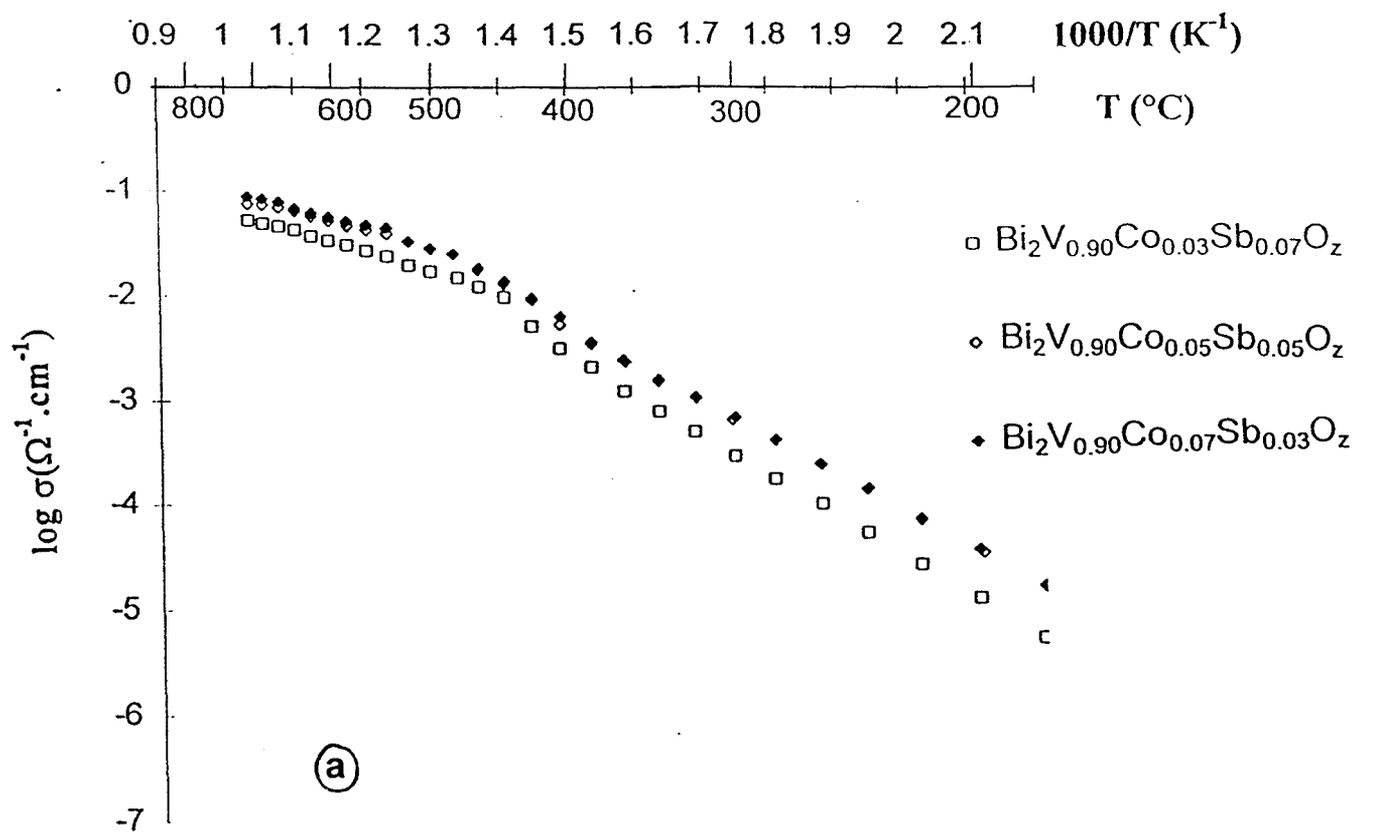


Figure 8 : Courbes de conductivité des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Co/Nb})_x\text{O}_z$ avec $x = 0.10$ (8a) et $x = 0.15$ (8b)

2^{ème} et 3^{ème} exemples

Les échantillons étudiés ici ont une histoire thermique légèrement différente.

Des mesures ont été réalisées dans un premier temps sur des produits trempés à partir de leur température de synthèse, puis dans un deuxième temps, sur les mêmes produits refroidis lentement (20°C/heure). Les doubles substitutions (Cu/Co) ont été utilisées pour cette analyse, avec un taux global de dopant égal à 10% et des rapports Cu/Co toujours égaux à 0.5, 1 et 2.

Les phases trempées des doubles substitutions (Cu/Co) donnent des courbes de conductivité parfaitement superposables quelle que soit la proportion d'un dopant par rapport à l'autre, alors que le comportement des phases refroidies lentement laisse apparaître de légères différences suivant les taux de chacun des dopants (les meilleurs résultats étant obtenus pour un rapport Cu/Co égal à 2).

Si maintenant on compare les résultats obtenus pour un rapport Cu/Co fixe, entre la phase refroidie lentement et la phase trempée, la différence la plus significative est observée pour le composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}(\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ (figure 9). Dans ce dernier cas, un "saut" est observable vers 550°C, pour le composé refroidi lentement. Les deux droites d'Arrhénius ne sont pas sécantes, alors que le composé trempé à l'air se comporte comme les BIMEVOX de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ avec une température de cassure de 600°C.

E. Pernot, dans sa thèse et R.N. Vannier *et al.* (12) ont étudié le comportement particulier d'un monocristal de BICUVOX lors de mesures de conductivité. Les courbes obtenues présentaient un saut similaire à celui observé sur la figure 9 (avec le composé refroidi lentement), si la vitesse de refroidissement utilisée lors des mesures était très faible, alors qu'une vitesse habituelle donnait deux droites sécantes.

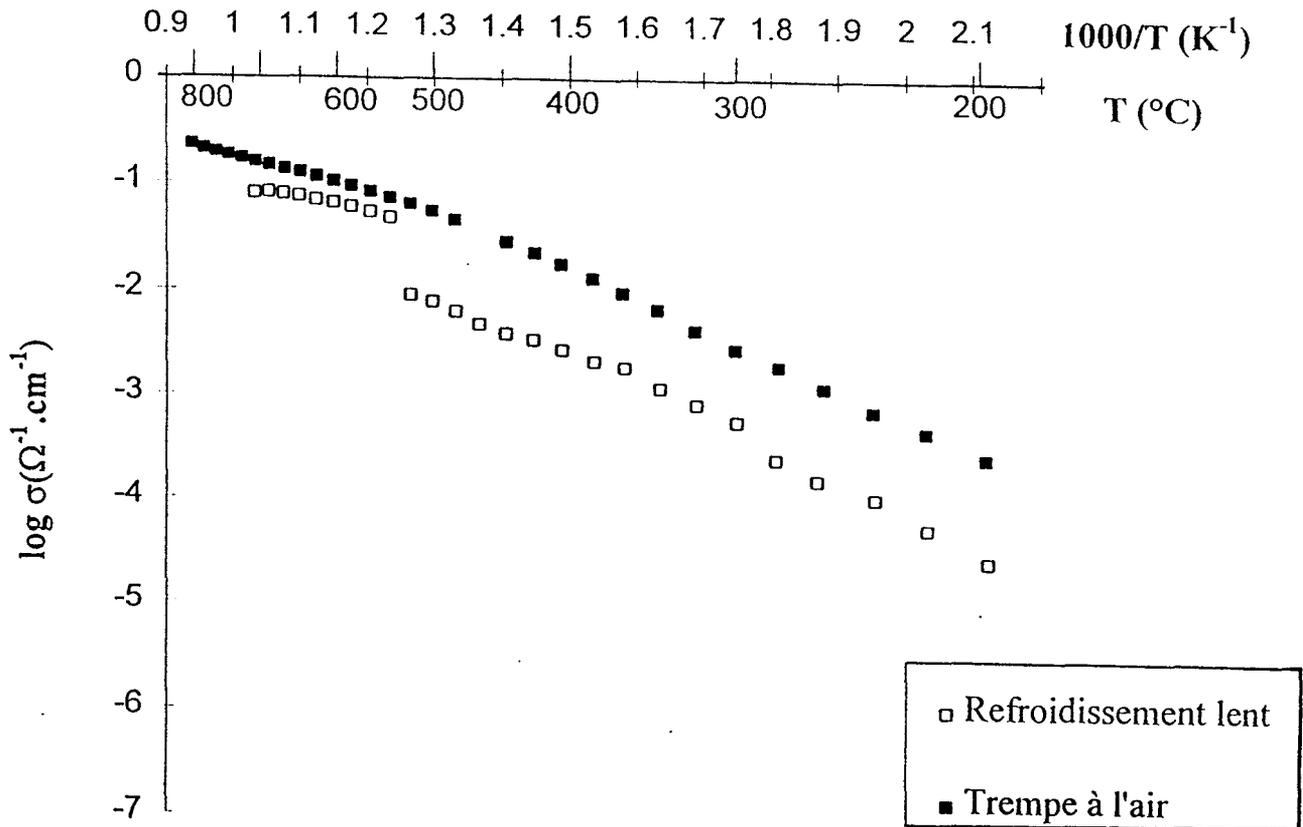


Figure 9 : Courbes de conductivité du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}(\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_z$ ayant suivi lors de sa synthèse : soit un refroidissement lent, soit une trempe à l'air

Dans le cas du Cuivre, la distorsion des domaines ordonnés est orthorhombique et peut-être plus importante que celle observée avec d'autres dopants (tel que le Cobalt); ce qui expliquerait qu'une vitesse de refroidissement habituelle serait trop élevée pour permettre aux domaines ordonnés de croître au sein de la matrice désordonnée, et la phase ainsi formée serait métastable ("trempe" de la phase γ haute température). En effet, lorsque le système était laissé à une même température (inférieure à 400°C) pendant plusieurs jours, les performances en conductivité diminuaient lentement et la courbe rejoignait celle obtenue avec une vitesse très faible.

Nous assistons donc ici au même phénomène : la phase trempée à l'air est métastable, et si le composé avait été laissé plusieurs jours à la même température de 400°C par exemple, les valeurs auraient rejoint celles du composé refroidi lentement.

Par conséquent, nous pouvons conclure que le Cuivre impose son comportement dans l'un des cas étudiés ($\text{Cu/Co} = 1$), alors que le caractère du Cobalt s'impose dans les autres.

Si l'on réalise la même étude pour la double substitution $\text{V}/(\text{Cu} + \text{Sb})$, et que l'on compare, pour chacune des compositions, les deux modes de refroidissement, les énergies d'activation et températures de cassure sont les mêmes; seules les valeurs de conductivité diffèrent très légèrement mais ces différences ne sont pas significatives.

Par conséquent, quelle que soit la proportion de l'un des dopants par rapport à l'autre, le comportement singulier du Cuivre est ici masqué, ce qui n'était pas le cas dans l'exemple précédent avec le Cobalt.

Ces exemples montrent qu'il y a un phénomène de compétition entre les différents dopants qui, lors du refroidissement, cherchent à imposer leur ordre propre; mais quelle que soit la nature du dopant, l'abaissement de la température de cassure qui en résulte ne dépasse pas 100°C , ce qui avait déjà été obtenu (6).

III.3) Conclusion

Toutes les courbes d'Arrhénius obtenues dans cette étude n'ont pas permis d'améliorer de manière significative les performances en conductivité, et ont conduit dans les meilleurs des cas à une diminution de la température de transition de l'ordre de 100°C , lui permettant de se situer autour de 400°C - 500°C au lieu de 500°C - 600°C habituellement.

IV) MULTIPLES SUBSTITUTIONS

Enfin, pour terminer notre étude, voici deux exemples de "multiples" substitutions qui ont été reportés sur les figures 10 et 11. Le taux de substitution total du Vanadium était fixé à 10% et cinq dopants ont été introduits dans des proportions égales (c'est-à-dire 2% chacun). Dans le premier exemple (figure 10), il s'agit de : Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Ti^{IV} et Sb^{V} ; dans le deuxième : Mg^{II} , Ca^{II} , Ti^{IV} , Nb^{V} et Sb^{V} (figure 11).

Ces essais s'appuyaient sur les études de Hu *et al.* (13) qui ont observé le comportement de composés de formule théorique $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x} (\text{nRE}_2\text{O}_3)_x$ avec x : taux total de dopant, compris entre 0.05 et 0.80, et n : nombre de substituants introduits, égal à 7 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb). L'étude de la conductivité des composés stabilisés à température ambiante dans la phase cfc (c'est à dire pour $0.15 < x < 0.51$) avait révélé une disparition de la température de cassure, mais au détriment de la conductivité.

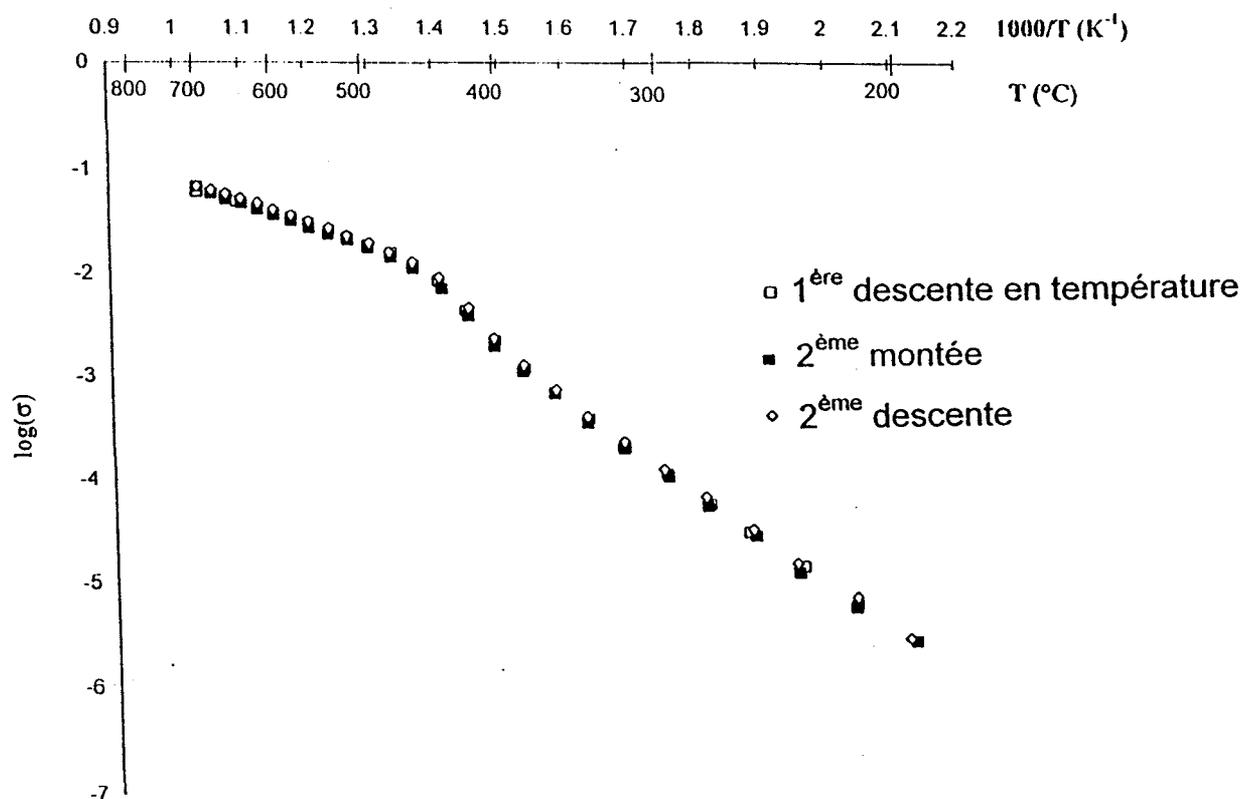


Figure 10 : Courbe de conductivité du composé de formulation : $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}(\text{Cu}_{0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Sb}_{0.02})\text{O}_2$

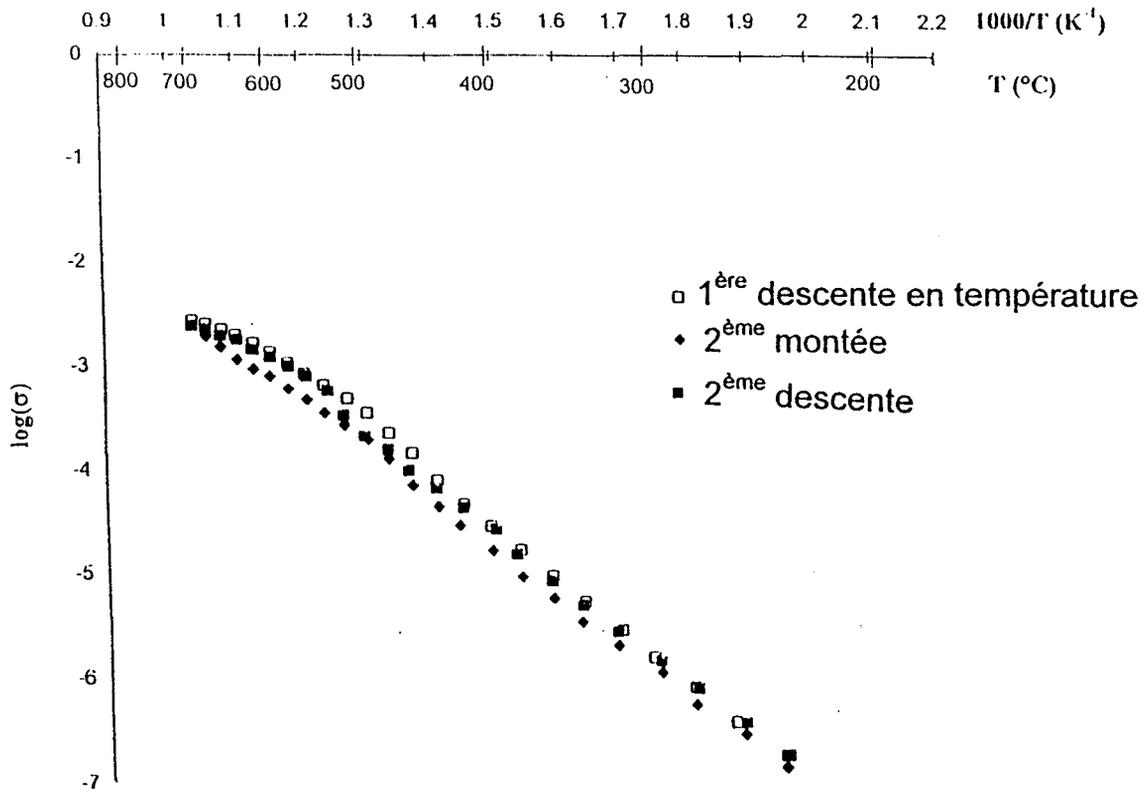


Figure 11 : Courbe de conductivité du composé de formulation $\text{Bi}_2(\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Sb}_{0.02})\text{O}_z$

Dans notre cas, soit aucune amélioration n'est visible (tant au niveau de la température de cassure que des résultats de conductivité), soit les courbes de conductivité se caractérisent par une diminution générale des performances.

CONCLUSION

* Tous les essais qui ont été présentés dans ce chapitre ont amené : soit à des performances comparables à celles obtenues avec les monosubstitutions, soit à une diminution de la température de cassure, mais au détriment de la conductivité, soit enfin à une apparente disparition de cette transition, mais ce sont alors les propriétés de basse température qui sont conservées (et donc une énergie d'activation élevée).

* Qu'il y ait nanoagrégation des cations de même nature ou répartition homogène au sein du matériau, les domaines ordonnés qui croissent lors d'un refroidissement de température étaient assez importants pour se gêner mutuellement et abaisser la température de cassure d'environ 100°C au mieux. Si l'on augmente le taux de dopants, donc le nombre de sites "sources" de microdomaines, on augmente les possibilités de "gêne" mais on augmente par la même occasion le volume total de domaines ordonnés dans la matrice désordonnée, et on assiste donc à une diminution notable de la conductivité. Cette baisse est visible parfois à basse comme à haute température.

* Dans le cadre d'applications technologiques visant une température de fonctionnement de l'ordre de 300°C à 400°C, il est donc plus simple de continuer à travailler pour l'instant sur des monosubstitutions; dans l'état actuel de nos investigations, les résultats sont du même ordre de grandeur et les risques d'interactions entre dopants seront plus limités.

Les substitutions mixtes ne sont cependant pas à condamner. Le choix de l'électrode pour des applications technologiques, les différentes propriétés mécaniques des céramiques (coefficient de dilatation, module d'Young, tenue à la pression) ainsi

que les propriétés électrochimiques, nous amèneront peut-être à reconsidérer ces composés. La situation idéale serait de travailler dans le domaine γ , c'est-à-dire dans le domaine où les caractéristiques électrochimiques de l'électrolyte sont parfaitement invariantes dans le temps. L'abaissement de la température de transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ est donc important et doit être gardé en mémoire comme possibilité d'amélioration.

Bibliographie

- (1) G. Mairesse, Fast Ion Transport in Solids, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 271 (1993)
- (2) Ch. Muller, thèse , Grenoble, Juillet 1996
- (3) G. Meng, C. Chen, X. Han, P. Yang et D. Peng, Solid State Ionics, 28-30, 533 (1988)
- (4) G. Meng, M. Zhou et D. Peng, J. Chin. Silicate Soc., 13, 366 (1985)
- (5) G. Meng, C. Yu et D. Peng, J. Chin. Univ. Sci. Tech. Suppl., 15, 225 (1985)
- (6) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 70/71, 248 (1994)
- (7) R.N. Vannier, thèse, Lille, 1992
- (8) S. Lazure, Ch. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki et G. Mairesse, Solid State Ionics, admitted
- (9) E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 70/71, 259 (1994)
- (10) S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Ch. Muller, M. Anne et P. Strobel, Journal of Material Chemistry, 5(9), 1395-1403 (1995)
- (11) O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier et G. Mairesse, Solid State Ionics, 73, 309 (1994)
- (12) R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham et J.C. Boivin, Solid State Ionics, 53/56, 713 (1992)
- (13) K. Hu, C. Chen, D. Peng et G. Meng, Solid State Ionics, 28-30, 566 (1988)

CHAPITRE III :

**CARACTERISATIONS
ELECTROCHIMIQUES**

Chapitre III) CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

Les premières caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur les BIMEVOX avec ME = Cu et Ni (1,2) à Grenoble. Elles ont été poursuivies à Lille également (3). Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

* Premièrement, des mesures de nombre de transport ont été effectuées en utilisant la méthode de la loi de Faraday. Elle consiste à effectuer des mesures quantitatives du flux d'oxygène pompé à travers une membrane quand un courant direct est appliqué. Les résultats obtenus à 557°C sur un échantillon de BICUVOX.10 ont montré que le nombre de transport ionique t était proche de l'unité lorsque le courant était faible ($t = 0.987$ avec $i = 0.96\text{mA}$), comme évalué précédemment avec une pile de concentration (3) (la conduction est donc presque purement ionique). Mais ils ont de plus révélé une diminution du nombre de transport lors de l'augmentation de l'intensité du courant ($t = 0.854$ quand $i = 4.6\text{mA}$), observation qui confirmait ainsi la capacité du matériau à se réduire (1,2).

* L'étude de la conductivité réalisée sur les mêmes BIMEVOX en fonction de la pression partielle d'oxygène a révélé une augmentation de quelques pourcents à $T > 500^\circ\text{C}$ avec la diminution de la pression d'oxygène. Plus la température était basse, plus la "déviation" était faible. Ceci traduisait une contribution électronique de type n au-dessus de cette température de 500°C (1,2).

* Enfin, l'étude de la polarisation d'électrode a mis en évidence une diminution de cette dernière avec la diminution de la pression partielle d'oxygène, et ceci quelle que soit sa nature (métallique ou conducteur mixte). Ce comportement singulier est à

l'opposé de celui observé avec les zircons stabilisés, purs conducteurs ioniques, lors de l'utilisation des mêmes électrodes : la polarisabilité augmente avec la diminution de $P(O_2)$. La seule interprétation possible est que la conductivité électronique des BIMEVOX diminue la polarisation cathodique (1,2).

Des résultats équivalents lors de ces diverses analyses ayant été obtenus avec les composés dopés au Cuivre et au Nickel, ceci laissait supposer que ces comportements caractéristiques étaient liés à la présence des ions Bi^{3+} et V^{5+} dans ces composés.

En vu des applications de pompage, il est clair que dans nos matériaux, les limitations doivent apparaître du côté cathodique (potentiel négatif), c'est à dire du côté de la réduction, ceci en raison de la réductibilité des ions V^{5+} et Bi^{3+} , ainsi que celle des cations dopants.

Ce chapitre a donc trois principaux objectifs :

1) Réaliser des mesures de nombre de transport par la méthode de la pile de concentration, rapide et de mise en oeuvre facile, dans le but de déterminer une éventuelle influence de la composition chimique (plus ou moins de Co^{2+} , de Bi^{3+} en site Vanadium...) sur la composante électronique de la conductivité.

2) Aborder la réductibilité des différentes espèces dans les BIMEVOX grâce à une étude de la réduction sous H_2 par thermodiffraction X in situ. Cette méthode rapide permet d'explorer les différents comportements avant de se lancer dans une

étude plus précise (vagues électrochimiques par la méthode du pulse) qui nécessite des techniques plus délicates et beaucoup plus longues.

3) Effectuer des mesures de rendements faradiques en pompage électrochimique. Une contribution électronique entraînant une diminution du rendement faradique (égal à 100% pour les conducteurs purement ioniques par ion O^{2-}) par flux de semi-perméabilité inverse du sens imposé par le passage du courant, il était intéressant de voir là également le rôle possible de la composition chimique (taux de dopants, taux de Bismuth en site Vanadium...).

I) MESURES DU NOMBRE DE TRANSPORT

La mesure du nombre de transport permet d'apprécier la part de conduction ionique et la contribution électronique dans le phénomène de conduction. Le nombre de transport se définit comme étant égal au rapport de la conduction ionique sur la conduction totale, ce qui se résume par :

$$t = \sigma_i / \sigma_{\text{totale}}$$

Par conséquent, si la conductivité électrique est purement ionique, ce rapport est égal à 1; dans le cas contraire, elle est mixte .

I.1) Principe et appareillage

Plusieurs méthodes permettent d'accéder à ce nombre (de manière plus ou moins précise), par exemple par la mesure du flux d'oxygène traversant une pastille d'électrolyte sous l'action d'un courant continu (1,2) ou encore par l'étude de la variation de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène (1,2,4,5).

La technique utilisée ici est celle dite de la "pile de concentration" en oxygène, de formulation $P_1(O_2)$, Au / électrolyte solide / Au, $P_2(O_2)$.

L'électrolyte à étudier est inséré entre deux électrodes réversibles (Au) mettant en jeu le couple rédox de l'oxygène dont l'activité est différente d'une électrode à l'autre.

Le potentiel E (force électromotrice) dû à la différence de pression d'oxygène de part et d'autre de la membrane est mesuré aux bornes de l'échantillon ($E_{\text{obs.}}$). Le

potentiel théorique (E_{th}) pour des conducteurs par ion O^{2-} correspondant à une conduction ionique pure est donné par la loi de Nernst relative au couple $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$

$$E_{th} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_2(O_2)}{P_1(O_2)}\right) \quad \text{avec } n = 4$$

et le nombre de transport est donc égal au rapport $t = E_{obs} / E_{th}$.

1.2) Conditions opératoires

L'échantillon sous forme de pastille est soumis à une série de paliers en température au cours desquels est mesurée la différence de potentiel à ses bornes. Pour chaque palier de température, un débit gazeux est appliqué de chaque côté de la pastille. Pour chaque température, quatre potentiels sont lus avec des atmosphères différentes dans chaque compartiment : air-air / air-oxygène / oxygène-air et retour à air/air. La moyenne des potentiels air-oxygène / oxygène-air est prise afin de corriger E_{obs} des éventuels effets thermoélectriques dissymétriques. L'évolution du nombre de transport de l'échantillon ($E_{mesuré} / E_{théorique}$) est suivie en fonction de la température.

Le temps de stabilisation est fixé à 30 minutes, valeur habituellement suffisante pour les conducteurs purement ioniques.

Quant au domaine de températures, il a été pris entre 550°C et 800°C, le balayage s'effectuant par paliers de 50°C. La limite inférieure est imposée par le choix de l'électrode d'or, dont le temps de réponse est cinétiquement beaucoup trop long en dessous de 500°C.

I.3) Mise en forme des échantillons

La porosité, appréciée par la compacité du matériau, constitue le premier problème "mécanique" à résoudre. Elle peut influencer les résultats de manière très importante, dans la mesure où une compacité inférieure à 90% environ provoque un risque de diffusion des atmosphères gazeuses à travers les pores de l'électrolyte, faussant ainsi les observations électrochimiques. De plus, dans le but de comparer entre eux les résultats obtenus avec nos différents composés, les caractéristiques granulométriques des poudres et celles des pastilles frittées devaient être similaires.

Les méthodes de préparation et de frittage des poudres ont donc été systématisées.

* Céramisation

Ch. Ciofolo a réalisé une étude systématique de l'influence des caractéristiques granulométriques des poudres sur la préparation des céramiques BIMEVOX (6). Les différents paramètres vitesse et temps de broyage (30mn, 2h ou 4h), nature et quantité du liquide de broyage, ainsi que le broyeur utilisé (avec jeu de 2 ou 12 billes) ont été étudiés en vue de les optimiser. Elle a ainsi observé une similitude des résultats obtenus pour le BICUVOX.10 et BINIVOX.10, ce qui permet en principe de généraliser les procédés aux autres BIMEVOX, et spécialement aux BICOVOX.

C'est donc en s'appuyant sur son travail que nos conditions de préparation ont été établies. Le protocole est le suivant : le liquide utilisé est l'éthanol en quantité de 12g environ pour 50g de produit (c'est à dire $m_{\text{BICOVOX}}/m_{\text{liquide}} \# 4$) et le boulier en corindon d'un broyeur planétaire a un jeu de 12 billes de 12mm de diamètre. Le temps de broyage est de 1h. La dispersion granulométrique obtenue a été reportée sur la figure 1.

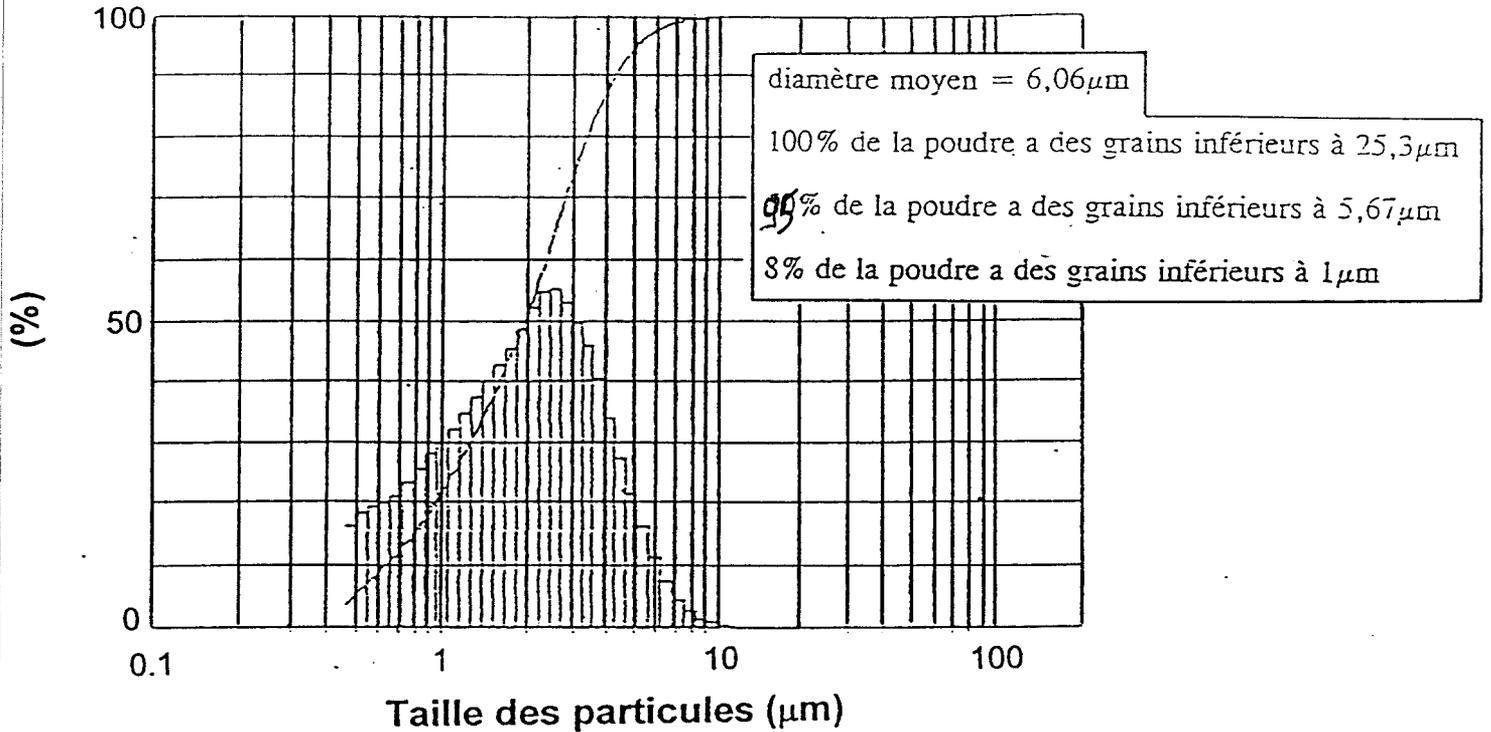


Figure 1 : Dispersion granulométrique obtenue pour les BIMEVOX dans les conditions précisées dans le texte

* Frittage

Le protocole fixé consiste en : deux paliers de 1h chacun à respectivement 400°C et 600°C , puis un de 12h à 800°C .

Les compacités ainsi obtenues après ces différentes opérations sont généralement de 90% minimum. Le tableau 1 les regroupe.

		Compositions	Numéro de pastille	Compacité (%)
y = 0	x = 0.10	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$	1	91
			2	91
			3	91
	x = 0.15	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_z$	1	89
y = 0.04	x = 0.10	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$	1	91.5
	x = 0.25	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.71}\text{Co}_{0.25}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$	1	93
y = 0.06	x = 0.10	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.06}\text{O}_z$	1	88

Tableau 1 : Compacités des pastilles des BICOVOX testées

Pour compléter la caractérisation de nos composés, des essais de microdureté ont été effectués sur les céramiques, amenant à une dureté Vickers de l'ordre de 300 à 400, soit de 6-6.5 sur l'échelle de Mohs. Elle est donc comparable à celle de l'agate.

1.4) Exploitation des résultats

Les composés testés appartiennent à la famille des BICOVOX et ont été symbolisés par "*" sur la figure 2.

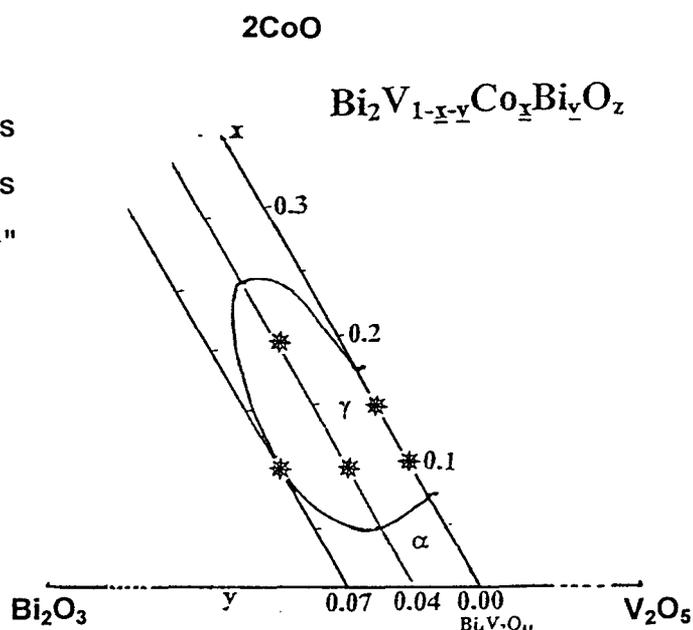


Figure 2 : Composés BICOVOX stabilisés en phase γ' , dont le nombre de transport a été déterminé (notés *)

Leur comportement lors des mesures s'est avéré très différent de celui observé traditionnellement avec les zircons stabilisées et autres conducteurs purement ioniques tel que $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$, comme on peut le constater sur la figure 3, sur laquelle ont été reportées les courbes d'établissement du potentiel E en fonction du temps, à la température de 568°C , obtenues avec $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$ (3a) et $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ (3b).

Dans le premier cas, l'équilibre est quasi immédiat (le délai de réponse au début correspondant juste au temps de renouvellement des atmosphères des deux compartiments). Seul le couple rédox $2\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ intervient alors.

Par contre, le deuxième cas se caractérise par une très grande difficulté à atteindre l'équilibre, typique de l'intervention d'équilibres rédox (à cinétique lente) dans

les conditions de température, ce qui explique la difficulté à obtenir des valeurs de nombre de transport, même à des températures élevées.

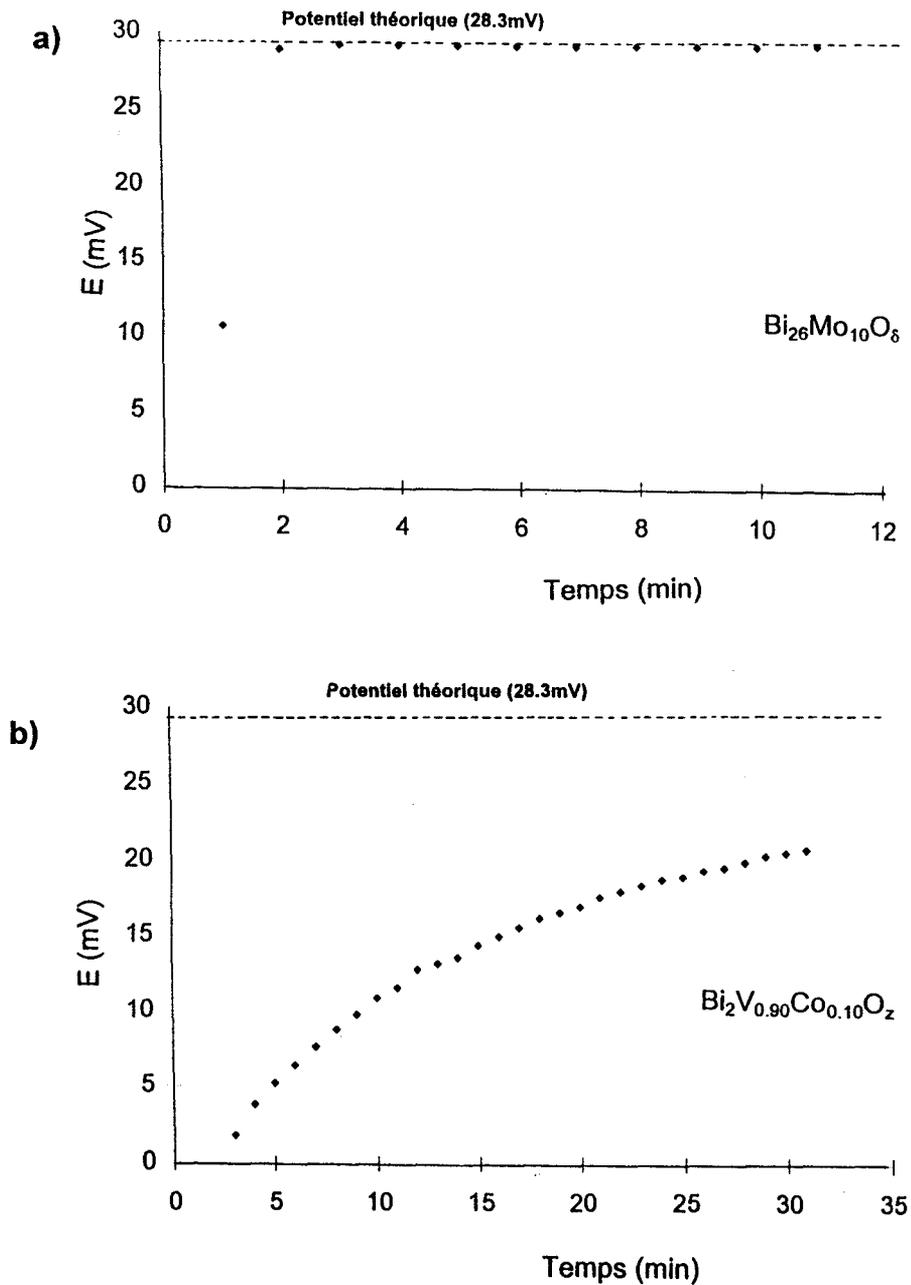


Figure 3 : Evolution du potentiel E en fonction du temps pour une température de 568°C pour $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_\delta$ (a) et $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ (b)

En dépit de ces problèmes de stabilisation, quelques valeurs de nombre de transport obtenues avec cinq compositions différentes à la même température, ont été

reportées dans le tableau 2. Elles ne correspondent pas au cas de figure mentionné précédemment, les paliers de stabilisation des potentiels étaient quand même atteints à haute température, nous permettant ainsi d'obtenir des valeurs interprétables. Les valeurs sont toutefois certainement sous-évaluées mais l'observation des résultats amène à la conclusion qu'il n'y a pas d'influence significative de la composition chimique, puisque toutes nos phases possèdent un nombre de transport de l'ordre de 0.86 ± 0.09 .

		$\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$			$\text{Bi}_2\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_z$
Température	Pastille n°1	Pastille n°2	Pastille n°3		
764°C	0.83	0.77	0.88	0.88	

		$\text{Bi}_2\text{V}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.71}\text{Co}_{0.25}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$	$\text{Bi}_2\text{V}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_{0.06}\text{O}_z$
Température				
764°C		0.88	0.86	0.89

Tableau 2 : Nombres de transport obtenus à haute température pour les BICOVOX testés

1.5) Discussion

Ces résultats sont donc en accord avec toutes les données obtenues précédemment, concernant l'existence d'une contribution électronique et dont nous avons parlé en introduction (1,2,3).

De plus, ces observations ont été confirmées par l'étude sur monocristaux de deux autres composés (dopés au Fer et au Cobalt), réalisée par Ch. Muller dans sa thèse (7). Il a déterminé le domaine d'ionicté du Cobalt, très étroit puisque l'intervalle de pressions partielles d'oxygène dans lequel la conductivité est purement ionique est limité de 10^{-5} à 10^{-3} atm.

Il a complété son étude en mettant en évidence un lien entre la nature du cation et le type de conductivité. En particulier dans le cas du Cobalt, la semi-conductivité

trouvée est de type p (par trous d'électrons) sous des pressions partielles d'oxygène supérieures à 10^{-3} atm (limite supérieure du domaine d'ionicté).

Si les composés dopés au Cobalt présentent une conductivité de type p pour des pressions partielles d'oxygène élevées, cela traduit une oxydation du composé; si l'on considère les différents éléments susceptibles de s'oxyder, Bi^{3+} en Bi^{5+} est difficilement concevable, étant donné la structure des couches de Bi_2O_2 , V^{5+} est à son degré d'oxydation maximal et il reste donc Co^{2+} en Co^{3+} . La contribution électronique serait donc directement liée à la présence du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ en site Vanadium et les équilibres lents observés lors des variations de P_{O_2} traduiraient la cinétique du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ dans le matériau.

1.6)Conclusion

* Quel que soit le taux de Cobalt et/ou de Bismuth en site Vanadium, les nombres de transport observés sont tous du même ordre de grandeur ($\approx 86\%$). La composition chimique ne semble donc pas avoir d'influence sur la contribution électronique de ces composés.

* Les composés dopés au Cobalt sont des semi-conducteurs de type p alors que tous les résultats obtenus jusqu'ici sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et les BIMEVOX (ME = Ni, Cu, Fe) avaient donné une contribution de type n.

II) REDUCTIONS SOUS HYDROGENE

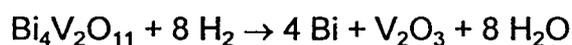
La thermodiffraction X in situ est une méthode rapide de test du comportement d'un matériau en atmosphère réductrice, qui peut apporter des indications par les modifications structurales observées, telles que la modification des paramètres de maille (pouvant aller jusqu'à un changement de symétrie de la maille de base), ou bien l'évolution de la largeur de raies....

II.1) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La méthode exploitée ici s'est basée sur les observations faites à partir d'analyses réalisées sur le matériau non dopé : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

* D'abord, des analyses de thermogravimétrie ont été réalisées sous différentes atmosphères :

Une première étude à Lille sous hydrogène a révélé une décomposition à partir de 300°C jusqu'à 650°C, correspondant à la réaction :



Des mesures ont également été effectuées à Nantes jusqu'à 800°C (8), sous deux atmosphères différentes. Les auteurs ont mis en évidence une perte d'environ 2.5×10^{-2} atome d'oxygène par mole de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, en travaillant sous air, et une perte de 5×10^{-2} sous argon.

* Puis, à partir de ce thermogramme sous H_2 , une analyse de thermodiffraction en chambre haute température (Siemens D5000) a été effectuée, en

soumettant le composé à une atmosphère réductrice d'hydrogène. La manipulation s'est effectuée en isotherme à 330°C, c'est à dire à une température légèrement supérieure à celle de début de transformation déterminée par l'analyse thermogravimétrique. Cette température autorisait une cinétique de réaction optimale, c'est-à-dire suffisamment lente pour suivre le phénomène de réduction, mais aussi assez rapide pour que les transformations aient lieu dans un temps raisonnable.

Conditions opératoires :

Les différentes mesures ont été réalisées sur le diffractomètre Siemens D5000 en configuration haute température et équipé d'un compteur linéaire. L'enregistrement des spectres a été effectué selon le mode opératoire suivant (résumé en figure 4) : un premier spectre de contrôle à température ambiante est enregistré sous air; la température d'étude : 330°C est ensuite atteinte à une vitesse de 0.2°C/s et une mesure témoin sous air est réalisée. Un courant d'hydrogène est alors envoyé, et le comportement du produit est suivi par des enregistrements tous les quarts d'heure, ceci sur une période de 10 heures. Enfin, un retour à température ambiante est effectué à la même vitesse qu'à la montée, avec un enregistrement final (sous hydrogène pour éviter toute réoxydation du composé).

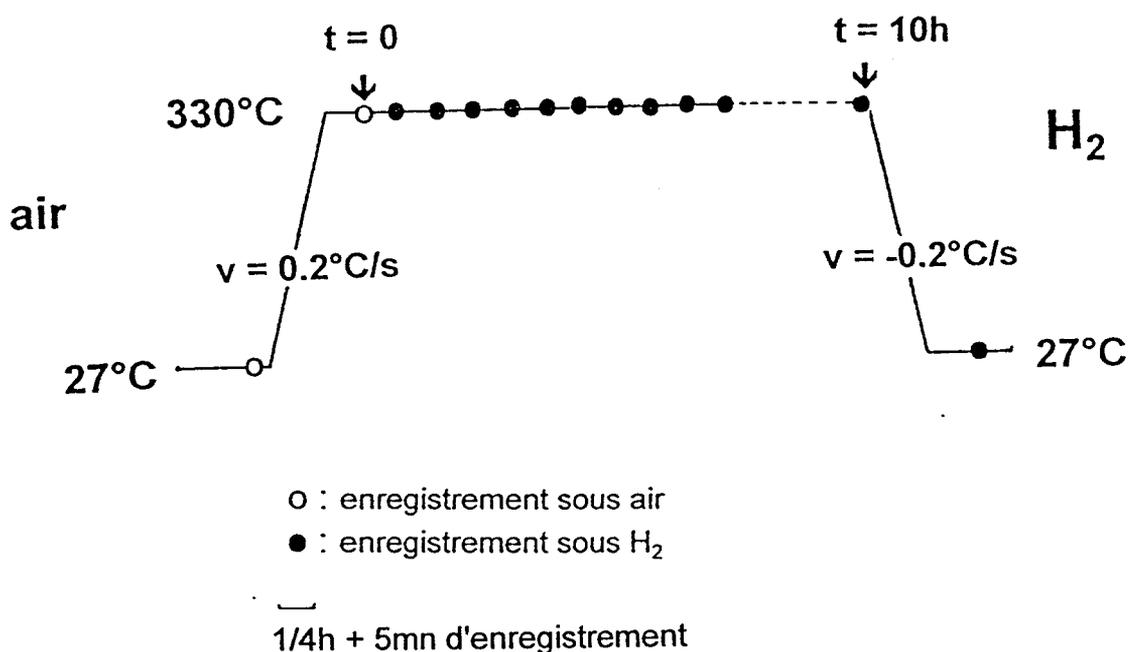
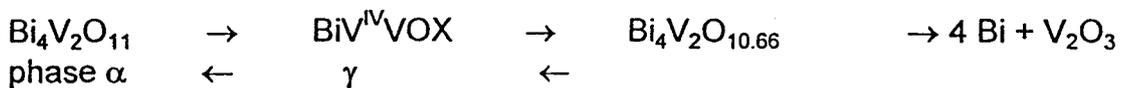


Figure 4 : Mode opératoire des enregistrements des manipulations de réduction sous H_2

Le Bismuth métallique ayant un point de fusion de 271°C, seul le dernier spectre à 27°C permet d'apprécier la proportion de Bismuth qui s'est réduite au sein du composé puisqu'alors cristallisé, il peut diffracter. L'enregistrement même des diffractogrammes (10 à 70° en 2θ) s'est fait dans les conditions décrites en annexe B.

Résultats :

Cette étude (figure 5) a permis de mettre en évidence les équilibres et réactions suivants (9):



REVERSIBLES

→ Au

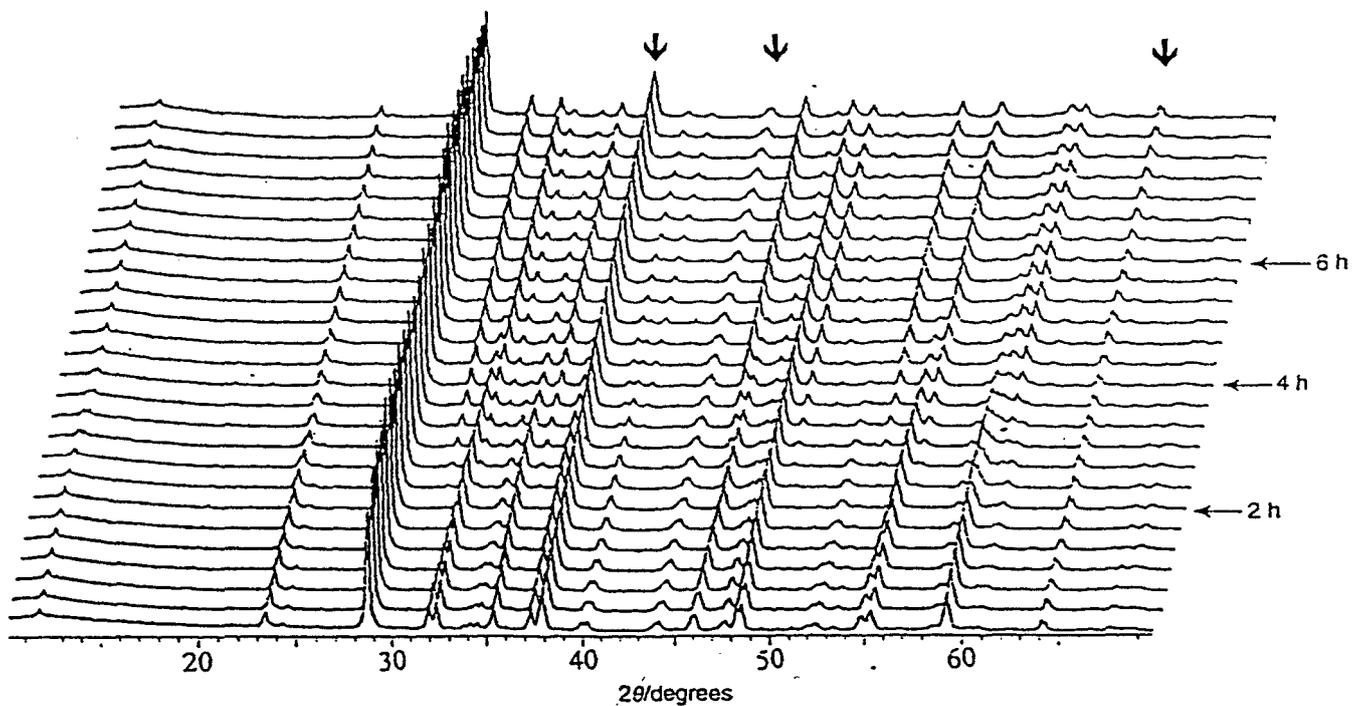


Figure 5 : Thermodiffraction X en chambre haute température du composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à 330°C, sous H_2

La transformation de V^{V} en V^{IV} est continue de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ (9). Au début de la réduction, les pics de Bragg caractérisant la maille de base orthorhombique

se rejoignent progressivement, en raison d'une transition de phase orthorhombique à quadratique. Dans ce cas, une solution solide $\text{BiV}^{\text{IV}}\text{VOX}$ est obtenue, mais quand cette phase de type γ apparaît, de nouveaux pics de Bragg émergent et leur intensité croît avec le temps, alors que ceux de la phase γ décroissent parallèlement. Les nouveaux pics ont été facilement attribués à $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ (10) et un équilibre entre $\gamma\text{BiV}^{\text{IV}}\text{VOX}$ et $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ s'établit. En d'autres termes, dans ces conditions expérimentales, le taux maximal de dopant V^{IV} serait $x \approx 0.33$ dans $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}^{\text{V}}\text{V}_x^{\text{IV}})\text{O}_{5.5-x/2}$, (1 V^{IV} pour 2 V^{V}) et pour cette limite supérieure, un processus de mise en ordre aurait lieu, conduisant à la formation de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$.

Joubert et al. (10) ont résolu récemment la structure de ce composé à température ambiante, par affinement Rietveld, en utilisant les données de diffraction sur poudre par rayonnement synchrotron.

La structure a été décrite dans le groupe d'espace Pnma , avec une maille orthorhombique de paramètres $a = 5.4721(1)$, $b = 17.2542(3)$ (3×5.7514) et $c = 14.9174(2)\text{Å}$.

Bien que cette phase soit très clairement liée à la famille d'Aurivillius, il y a deux principales différences (figure 6) :

i) les couches d'Oxygène-Vanadium sont formées d'unités V_3O_{10} dans lesquelles des octaèdres $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ partagent les atomes de leurs plans équatoriaux avec deux tétraèdres $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$. Ces unités s'étendent à l'infini le long de la direction a , formant des bandes sans connexion les unes aux autres, ce qui confère au matériau des propriétés d'isolant électrique. Par rapport aux couches de type pérovskite classiques des phases d'Aurivillius, le caractère bidimensionnel de ces couches est perdu dans ce composé.

ii) les bandes de $(\text{V}_3\text{O}_{10})_\infty$ sont alternativement déplacées vers ou à l'opposé des couches de Bi_2O_2 , le long de l'axe c , et ces déplacements génèrent des distorsions importantes des feuillets Bi_2O_2 , ce qui peut se décrire comme une succession de 5

pyramides à base carrée BiO_4 et d'un tétraèdre BiO_4 (dans lequel $\text{Bi}_{(1)}$ est lié à deux oxygènes des couches Bi_2O_2 et à deux oxygènes apicaux)

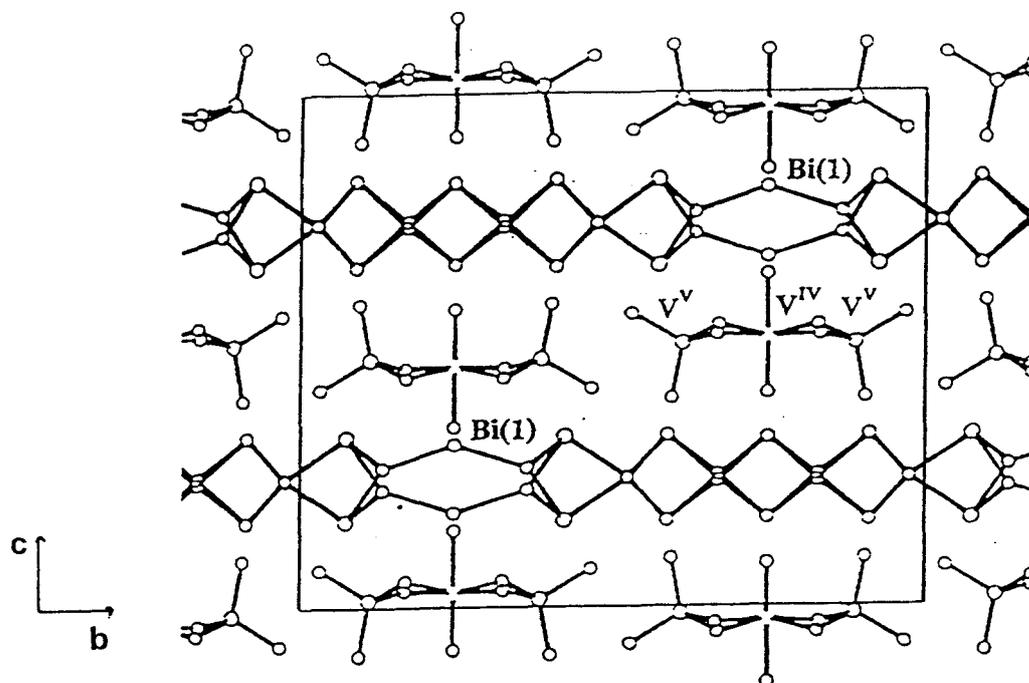


Figure 6 : Projection de la structure du composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ selon [100].

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ est obtenu pur quand $\gamma\text{BiV}^{\text{IV}}\text{VOX}$ a totalement disparu, mais quand l'expérience est poursuivie plus longtemps, l'intensité des pics de diffraction de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ décroît, indiquant la destruction de ce composé en Bi métallique et V_2O_3 .

De plus, il est important de noter que si l'étape $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$ n'est pas dépassée et que l'on remet ce composé sous air, il y a alors régénération très rapide de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; les deux premières étapes de la réduction sont réversibles.

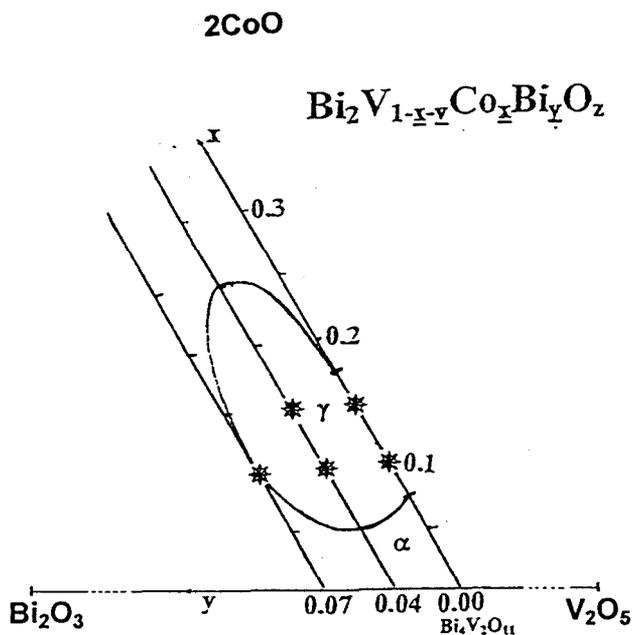
Conclusion

Cette expérience a permis de mettre en évidence deux caractéristiques importantes de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$:

→ V^V est plus facilement réductible que Bi^{III} .

→ Il est possible de réduire réversiblement un tiers des V^V en V^{IV} sans détruire la charpente du matériau (les couches de $Bi_2O_2^{2+}$).

II.2) Les BICOVOX



Cinq compositions, marquées par un astérisque (*) sur la figure 7, ont été testées. Il s'agit des composés $Bi_2V_{1-x-y}Co_xBi_yO_z$ avec $x = 0.10$ et $y = 0, 0.04$ et 0.07 ainsi que $x = 0.15$ avec $y = 0$ et 0.04 .

Figure 7 : Composés BICOVOX stabilisés en phase γ' , sur lesquels des analyses de réduction ont été réalisées (notés *)

Les différentes expériences et l'enregistrement des spectres se sont effectués dans les conditions décrites précédemment .

Tous les spectres ont été traités de la manière suivante :

* Dans un premier temps, l'indexation de tous les spectres, les mesures de largeur de raies à mi-hauteur et l'affinement des paramètres de la maille de base de chacun des composés ont permis de suivre les modifications structurales éventuelles intervenant lors de l'expérience (abaissements de symétrie...).

* Comme nous l'avons vu avec l'exemple de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, la chute de l'intensité des raies de diffraction est le témoin du début du phénomène de dégradation irréversible à partir de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$; par conséquent, l'intensité de la raie la plus intense du spectre : 113 a été normalisée pour chacun des spectres de chacun des composés étudiés (nombre de coups plus exactement, rapporté à celui de la raie du spectre de référence : le premier à 330°C , sous air), ce qui permettait de déterminer le début des transformations irréversibles intervenant au sein des BICOVOX.

II.2b) Enrichissement en Bismuth

x = 0.10

Le taux de dopant a été fixé à $x = 0.10$ pour respectivement $y = 0, 0.04$ et 0.07 dans le composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$.

→ Chaque spectre de diffraction a été indexé et les paramètres de maille affinés obtenus ont été reportés sur la figure 8.

D'une manière générale, les paramètres $a = b$ diminuent sensiblement alors qu'inversement c augmente de 0.05\AA avant d'atteindre un palier de stabilisation (à partir de 3h15) pour $y = 0.07$, alors que pour $y = 0$ ou 0.04 , l'augmentation de c , plus douce, reprend à partir de 6h environ et se poursuit jusqu'à la fin de l'expérience.

Des études systématiques plus fines seraient nécessaires pour essayer d'interpréter l'évolution des paramètres dans les premiers temps de l'expérience. En l'état actuel des connaissances, et en s'appuyant sur les observations faites sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, l'interprétation qui semble la plus raisonnable est une dilatation de la maille dans la direction de l'axe c , résultant de la transformation $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$, s'accompagnant d'un léger rétrécissement de a et b par compensation. Des études plus fines (suivi par RPE et RMN ^{51}V) sont en cours avec F. Delmire (11)

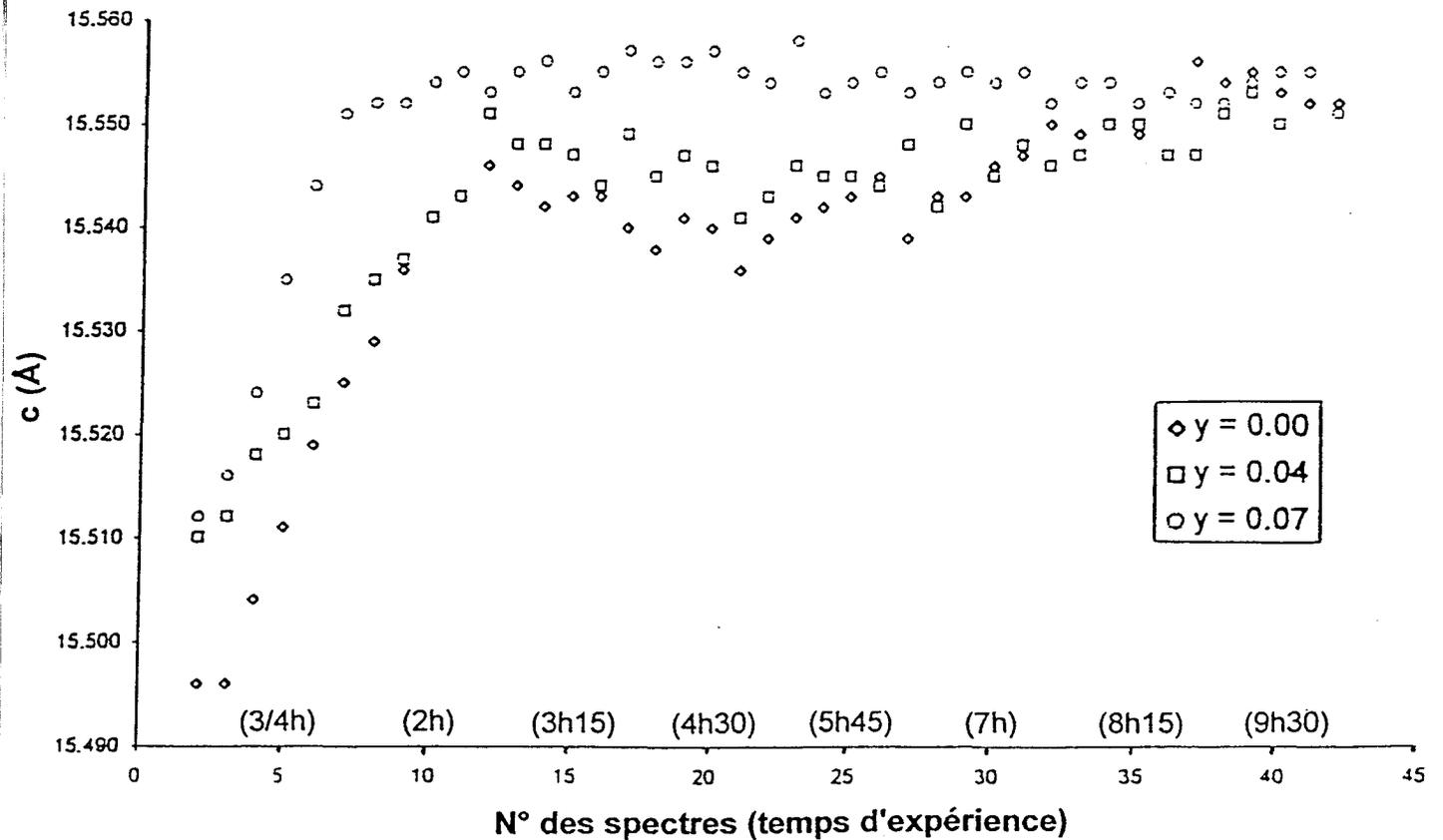
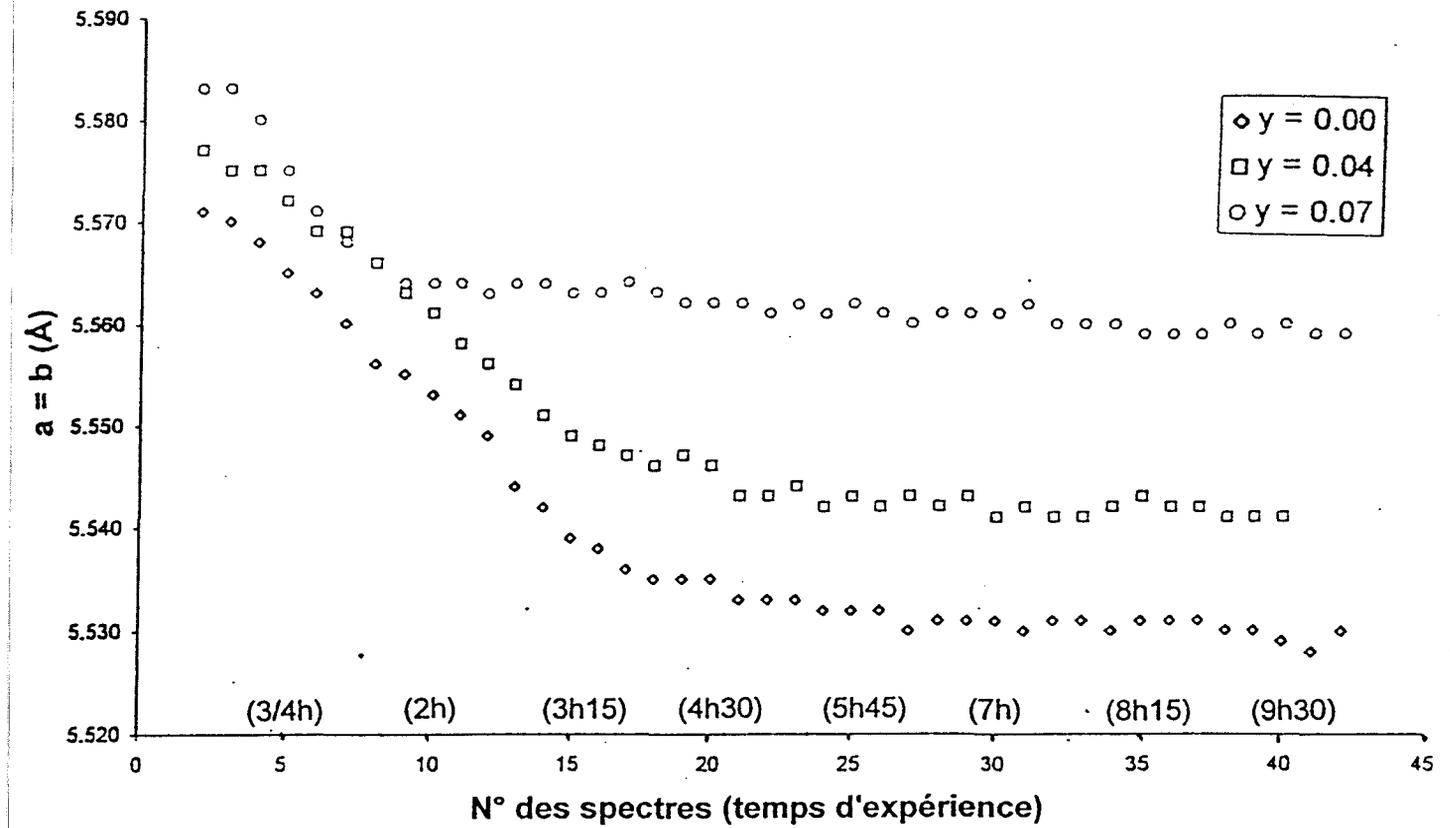


Figure 8 : Paramètres de maille en fonction du temps, des composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $x = 0.10$

Toutefois, la première conclusion tirée de ces observations est qu'aucun changement de symétrie de maille ne semble avoir lieu, il n'y a pas d'abaissement de symétrie tout au long de l'expérience.

→ Les courbes d'évolution de l'intensité relative de la raie 113 de ces composés ont été reportées sur la figure 9. L'intensité de la raie correspondant au composé avec $y = 0.07$ est parfaitement stable, alors qu'une diminution est visible après 7 heures environ pour le composé répondant à $y = 0.04$ et pour celui correspondant à $y = 0$, une chute très importante est observée dès 4h30 d'expérience, ce qui tendrait à prouver qu'il n'y a pas eu de réduction du Bismuth, s'accompagnant d'une destruction de la structure, pour le composé $y = 0.07$ contrairement aux deux autres cas.

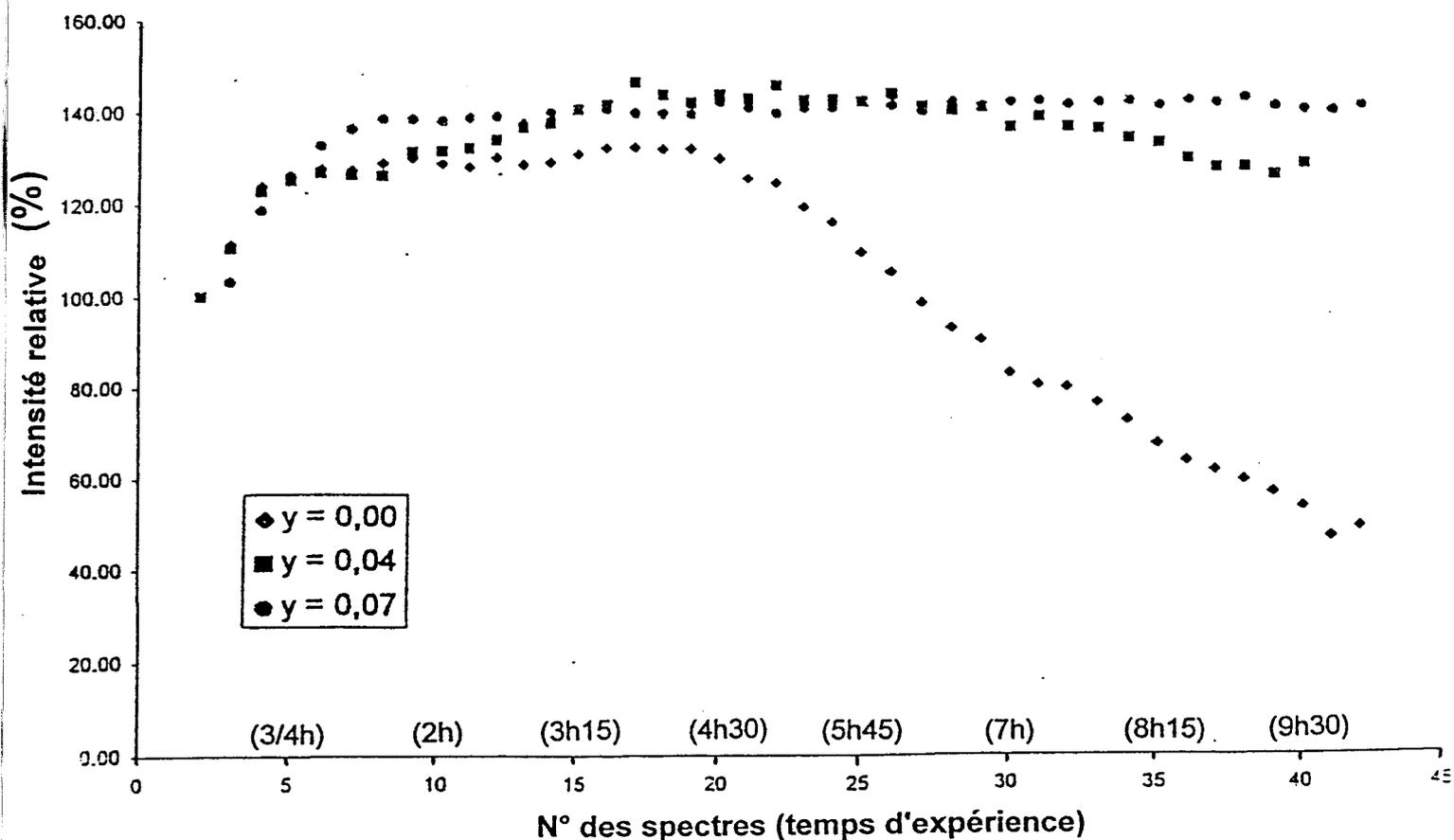


Figure 9 : Intensité relative de la raie 113 des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90-y}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_y\text{O}_z$

Les spectres de diffraction obtenus après retour à l'ambiante viennent confirmer ces résultats; ils ont été reportés sur la figure 10. Un enrichissement en Bismuth se traduit par une augmentation de la stabilité puisque le composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $y = 0.07$ ne présente aucune trace de Bismuth métallique, contrairement à $y = 0.04$ où de faibles pics de diffraction du Bismuth sont visibles ou plus dramatiquement pour $y = 0$ où sa présence devient prépondérante.

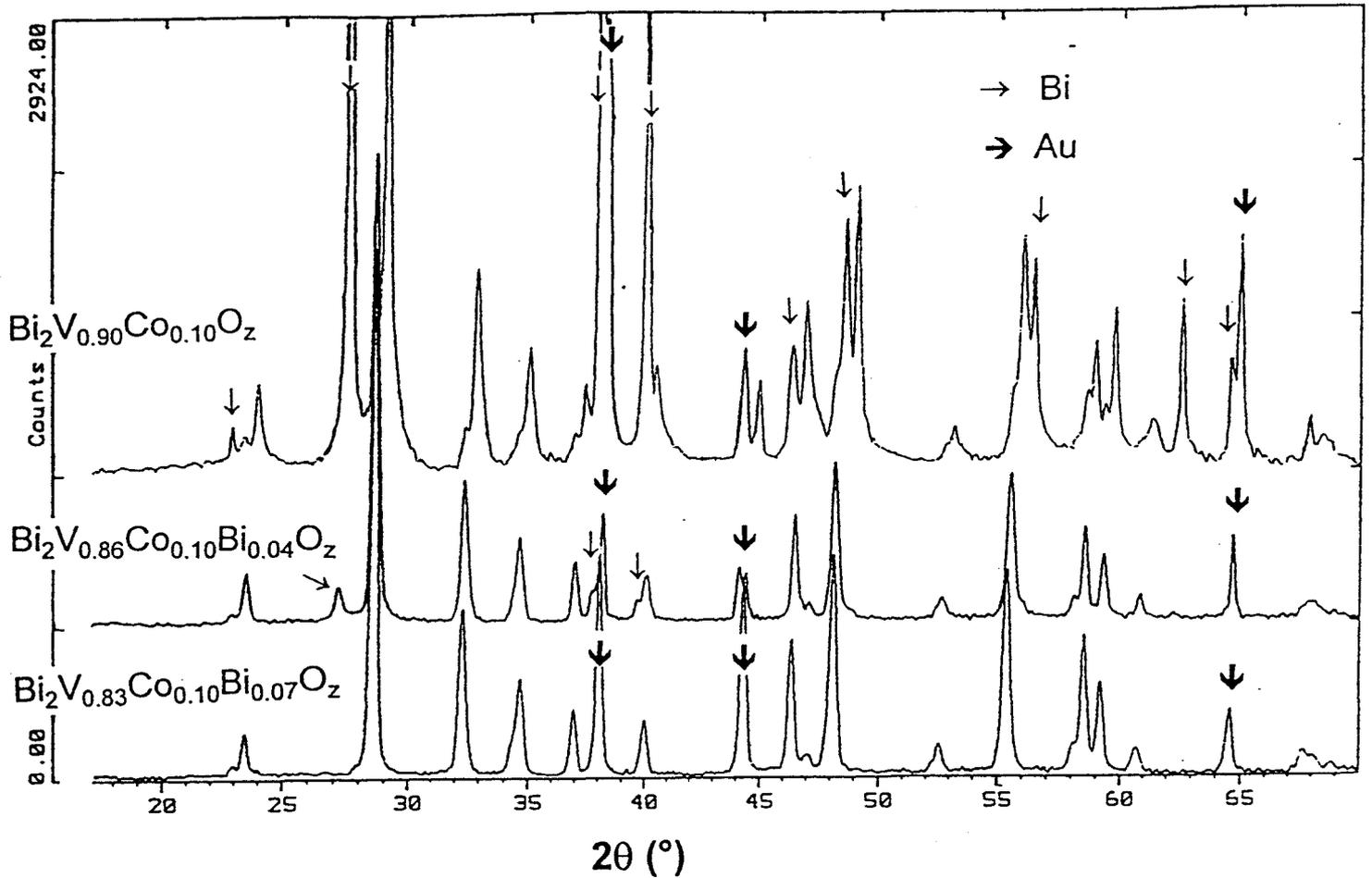


Figure 10 : Spectres de diffraction des composés de formulation : $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90-y}\text{Co}_{0.10}\text{Bi}_y\text{O}_z$ après retour à température ambiante sous H_2

Conclusion :

Comme nous l'avons vu avec l'étude de la réduction du composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, le Vanadium est plus réductible que le Bismuth, aussi se réduit-il certainement en premier

dans nos composés, et cette réduction ne s'accompagne pas de changement de symétrie; la réduction des Bi^{3+} intervient après, avec destruction du composé de départ. Quant au Cobalt métallique, s'il se forme, ses pics de diffraction sont noyés dans le bruit de fond, il est donc difficile de comparer la stabilité de Co^{2+} sous réduction avec celle des autres ions qui sont en quantité nettement supérieure.

La composition chimique a donc une influence non négligeable : la réductibilité de V^{5+} est modifiée lorsque l'on introduit du Bismuth en site Vanadium.

$x = 0.15$

L'indexation des spectres de diffraction et les affinements des paramètres de maille ont permis de mettre en évidence un abaissement de symétrie pour le composé de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_z$, comme le montre la figure 11, représentant les pics obtenus après 5h d'expérience.

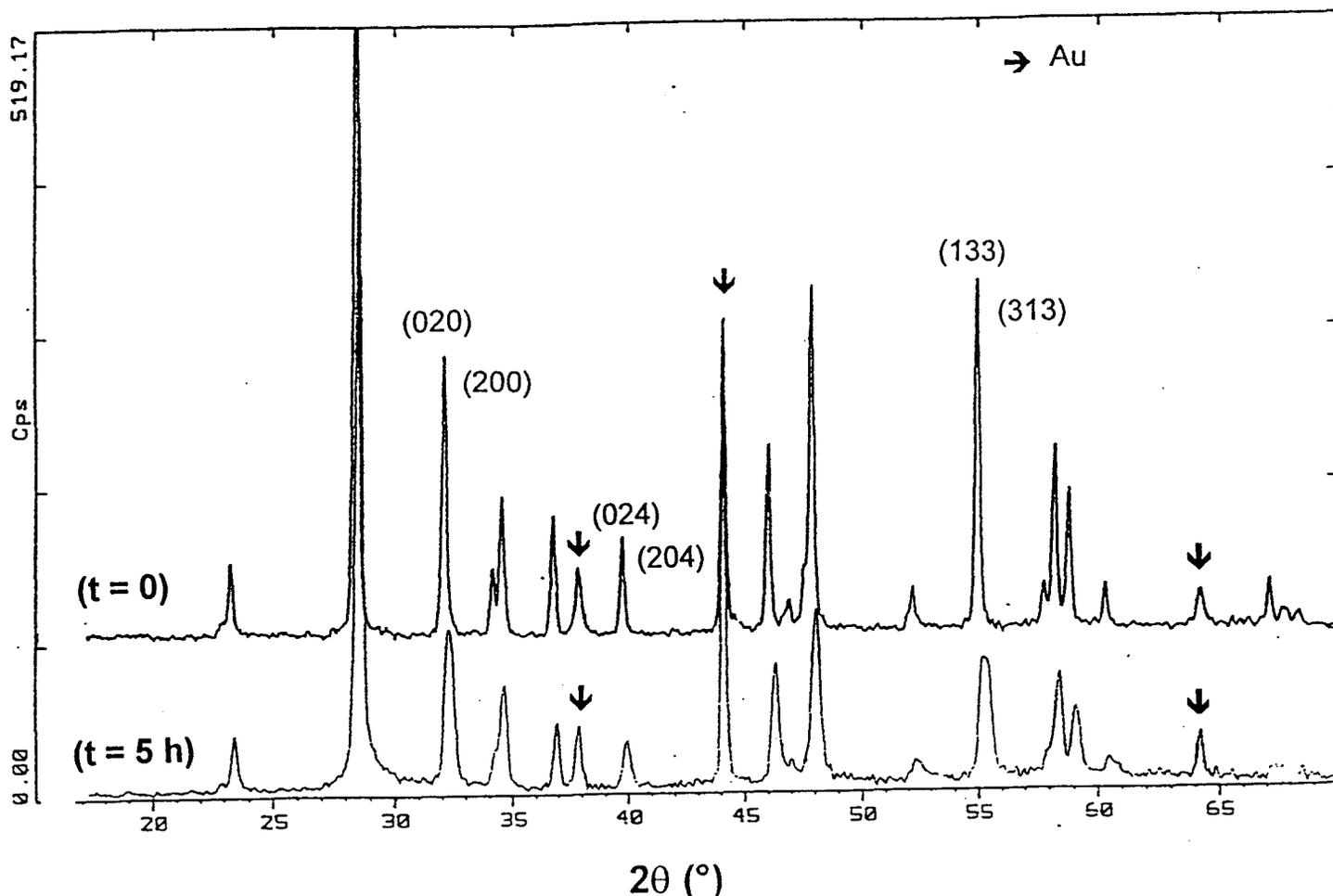


Figure 11 : Spectre de diffraction du composé $\text{Bi}_2\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_z$ à 330°C sous H_2 au bout de 5h d'expérience

Un élargissement des raies caractéristiques (020/200), (260/620) et (133/313) prouve le passage d'une maille quadratique à une maille orthorhombique. La déconvolution du spectre par la fonction Pseudo-Voigt a permis d'affiner les paramètres de maille. Après 5 h d'expérience, ils sont égaux à : 5.530 (2)Å - 5.562 (2)Å - 15.524 (6)Å.

Le suivi de l'intensité de la raie 113 en fonction du temps (figure 12), comme l'observation des spectres de diffraction après retour à température ambiante (figure 13) a permis d'arriver aux mêmes conclusions que précédemment avec $x = 0.10$: une augmentation du taux de Bismuth permet une meilleure stabilité du matériau.

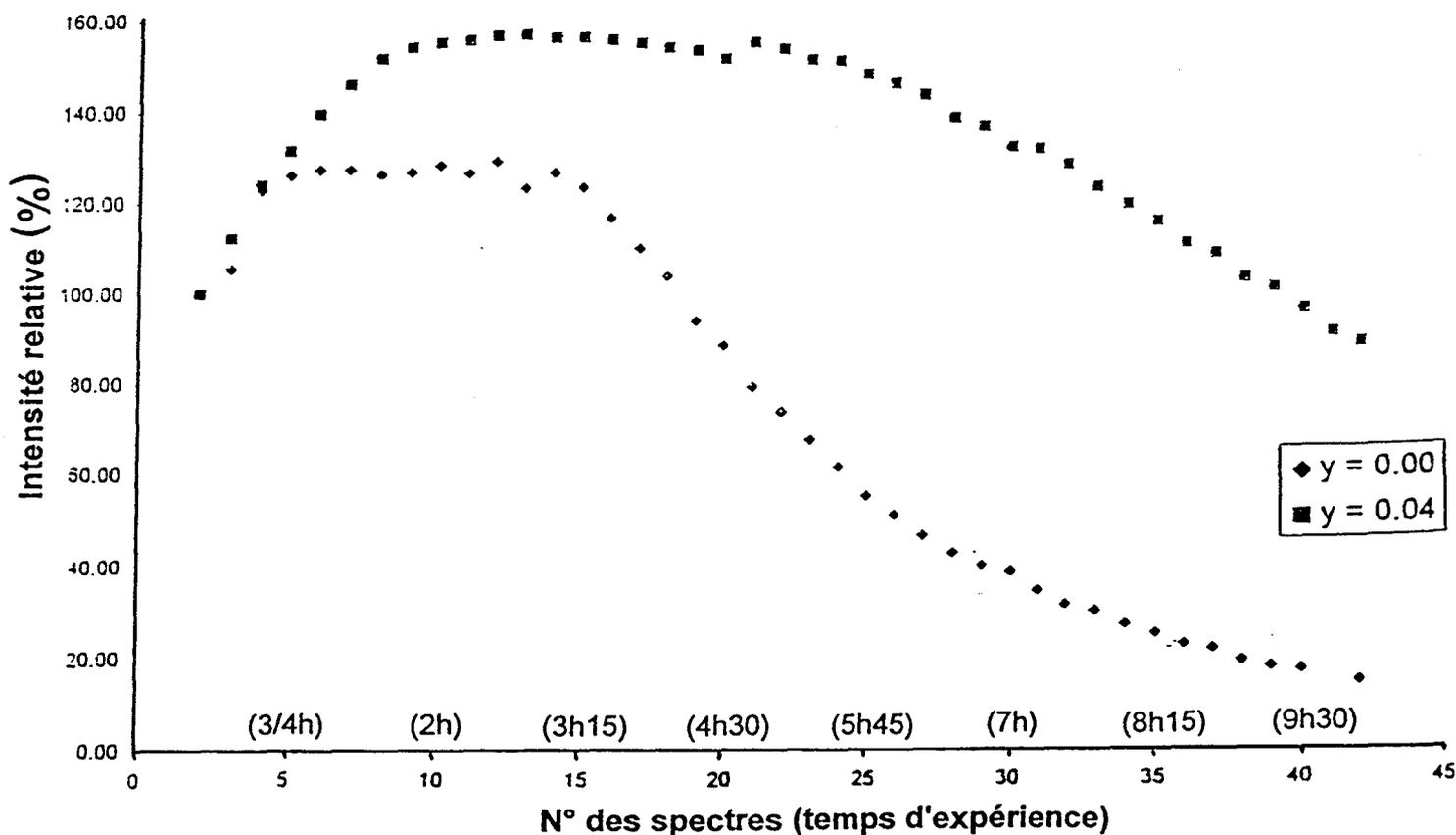


Figure 12 : Intensité relative de la raie 113 des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $x = 0.15$

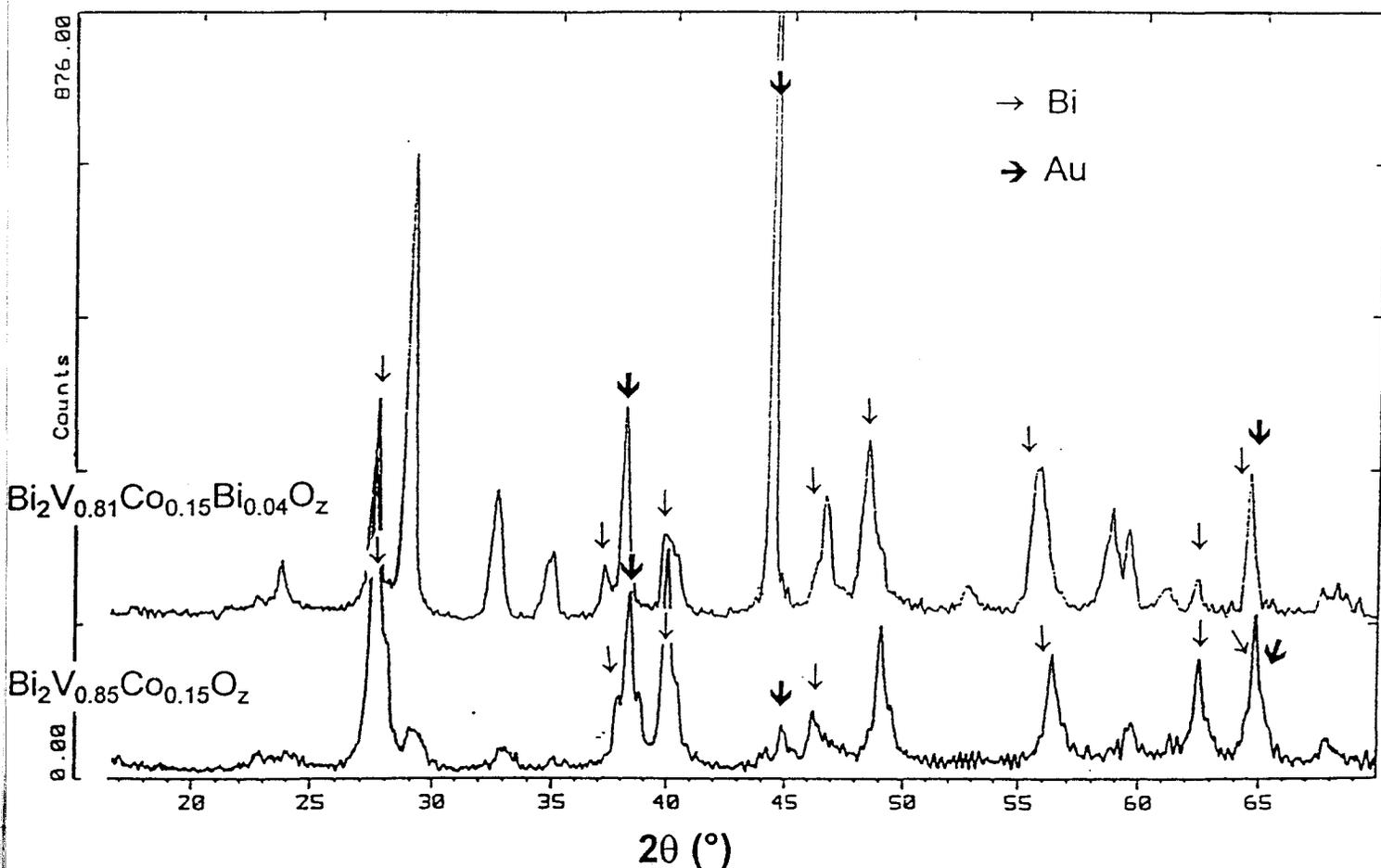


Figure 13 : Spectres de diffraction des composés de formulation : $\text{Bi}_2\text{V}_{0.85-y}\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_y\text{O}_z$ après retour à température ambiante sous H_2

Résumons nous....

Plus le taux de Bismuth en site Vanadium est important, plus la stabilité du composé sous atmosphère réductrice augmente.

La même évolution a été observée au sein du diagramme du Zinc, dans lequel deux compositions de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont été étudiées. Elles répondaient à la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ avec $x = 0.15$ fixé et $y = 0$ et 0.04 . La réduction du composé correspondant à $y = 0$ est plus importante quantitativement que celle du composé répondant à $y = 0.04$. Ces résultats viennent donc confirmer notre étude.

II.2c) Enrichissement en Cobalt

Si l'on reprend les mêmes courbes mais en les comparant pour y fixe, égal à 0 ou 0.04 (figure 14), et x = 0.10 et 0.15, il apparaît nettement que dans les deux cas considérés, un enrichissement en Cobalt augmente la réductibilité du matériau.

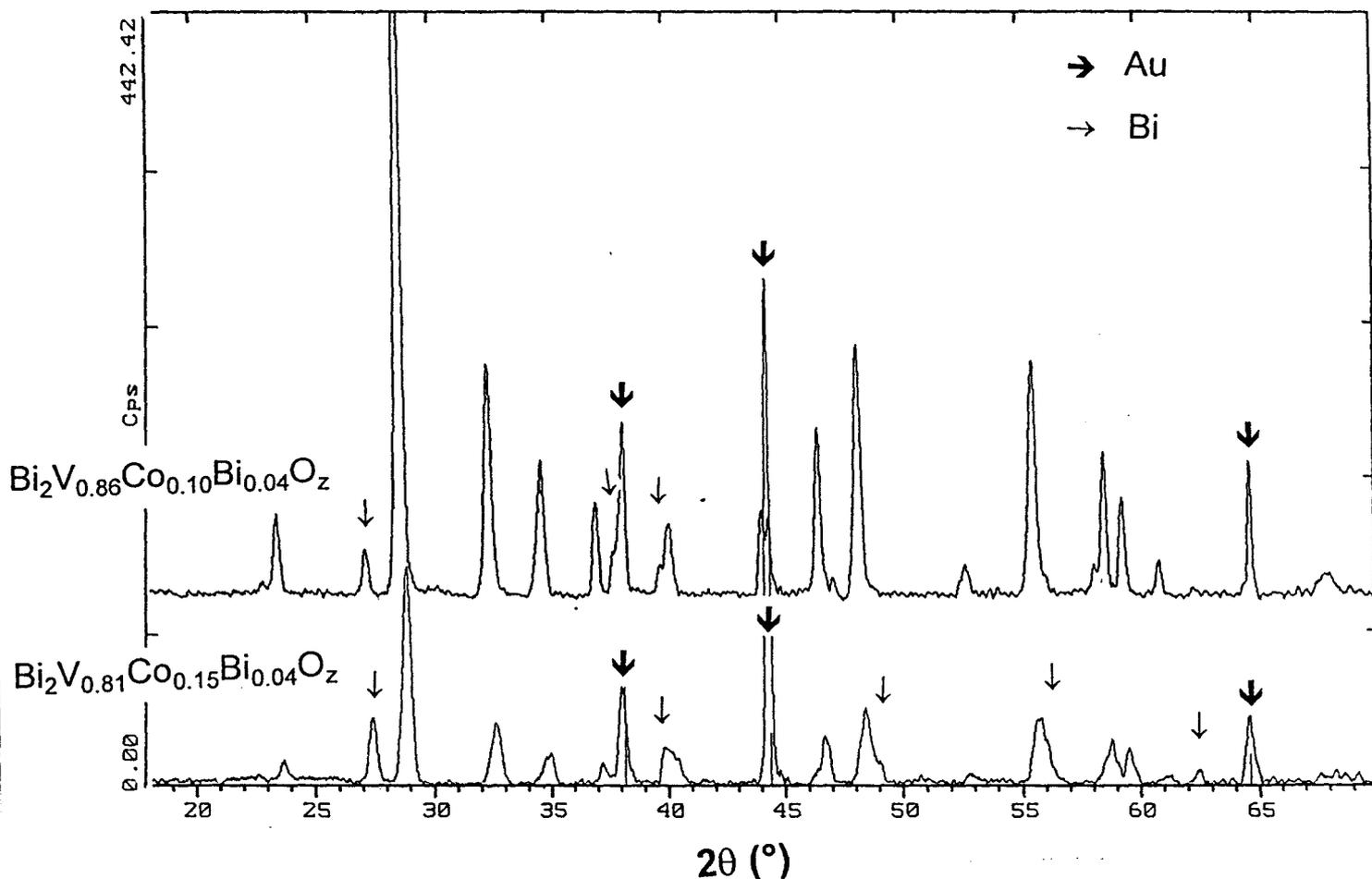


Figure 14 : Spectres de diffraction des composés de formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{0.96-x}\text{Co}_x\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$ après retour à température ambiante, sous H_2

Nous ne reviendrons pas sur les abaisséments de symétrie déjà évoqués au paragraphe précédent : seul le composé correspondant à $x = 0.15$ et $y = 0.04$ se caractérise par le passage d'une maille quadratique à orthorhombique.

Donc, un enrichissement en Cobalt dans les sites Vanadium diminue la stabilité dans ces conditions.

II.3) Conclusion :

Des différences de comportement significatives peuvent donc être observées suivant les taux de Bismuth et Cobalt en site Vanadium; il y a donc modification du comportement des matériaux lorsque la composition chimique des espèces en site Vanadium varie.

REMARQUES :

* Hyun Deok Baek et al. (12) ont réalisé une étude thermodynamique sur les composés des binaires Bi_2O_3 - MO avec M appartenant à la famille des terres rares (Ca, Sr et Ba). Ces auteurs ont mis en évidence une diminution de l'activité de Bi_2O_3 (dans le domaine rhomboédrique) avec une augmentation de la concentration en MO.

* Ils ont également souligné la difficulté à séparer le facteur thermodynamique du facteur cinétique dans l'interprétation de ces comportements particuliers.

* Enfin, dernière remarque : des essais de réduction sous CO ont donné lieu à des résultats similaires.

Toutes ces observations seront cependant à confirmer par des mesures électrochimiques supplémentaires.

III) POMPAGE ELECTROCHIMIQUE

III.1) Principe - Phénomène

La pompe électrochimique à oxygène est un dispositif permettant d'introduire ou d'extraire de l'oxygène d'une enceinte ou d'un gaz en circulation (13-15), selon le principe général décrit en figure 15.

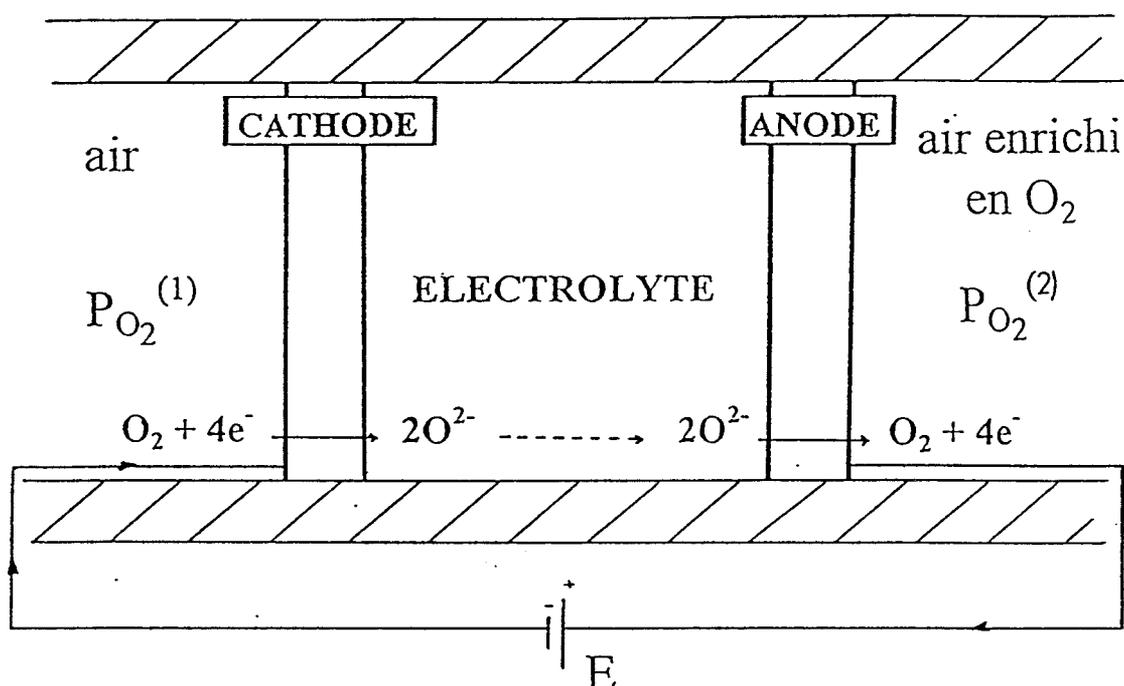
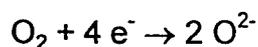


Figure 15 : Principe général du pompage électrochimique de l'oxygène à travers une cellule électrode / électrolyte / électrode

L'électrolyte conducteur par ion O^{2-} , relié à deux électrodes, est placé au centre d'un four permettant d'atteindre la température de fonctionnement. L'électrode extérieure recouvrant la pastille (cathode) est en contact par exemple avec l'air ambiant. L'application d'un courant entre les bornes de la cellule va permettre à l'oxygène de s'adsorber et de se dissocier à la surface de cette cathode où s'effectue un transfert de charge selon la réaction globale :



Les anions oxygène O^{2-} ainsi formés vont migrer à travers le matériau jusqu'à l'anode où la réaction inverse se produit : il y a dégagement de molécules d'oxygène et "restitution" des électrons.

La modélisation d'une électrode à oxygène est un problème très complexe bien qu'étudié depuis de nombreuses années. L'étude de l'électrode à oxygène sur les électrolytes BIMEVOX a fait l'objet de la thèse de F. Petitbon (16).

Globalement, le flux d'oxygène J_{O_2} à travers l'électrolyte est proportionnel à l'intensité du courant (exprimé en Ampère) selon la loi de Faraday :

$$J_{O_2} = I / (4 F)$$

Si D est le débit du gaz porteur (en $l.h^{-1}$ TPN) et $x_{O_2}^{\circ}$ la fraction molaire initiale d'oxygène dans le gaz, la fraction molaire résultante x_{O_2} est donnée par :

$$x_{O_2} = \frac{4Fx_{O_2}^{\circ} + 22.4I}{4FD + 22.4I}$$

L'intensité du courant ne devant pas dépasser quelques centaines de milliampères, l'équation peut se simplifier par :

$$x_{O_2} = x_{O_2}^{\circ} + 0.209 I / D$$

la fraction molaire de l'oxygène dans le gaz varie donc linéairement avec l'intensité du courant.

La production d'oxygène est calculée à partir du débit total (Q_t) et du pourcentage d'oxygène ($\%O_2$) selon la formule :

$$Q_{O_2} = (\%O_2 - 0.21) / 0.79 Q_t$$

Quant au rendement faradique, il est donné par :

$$RF = 4FQ_{O_2}/I$$

III.2) Le montage

Nos expériences ont été réalisées sur l'installation du Centre de Recherche d'Air Liquide à Jouy en Josas. Le schéma du dispositif utilisé est représenté sur la figure 16.

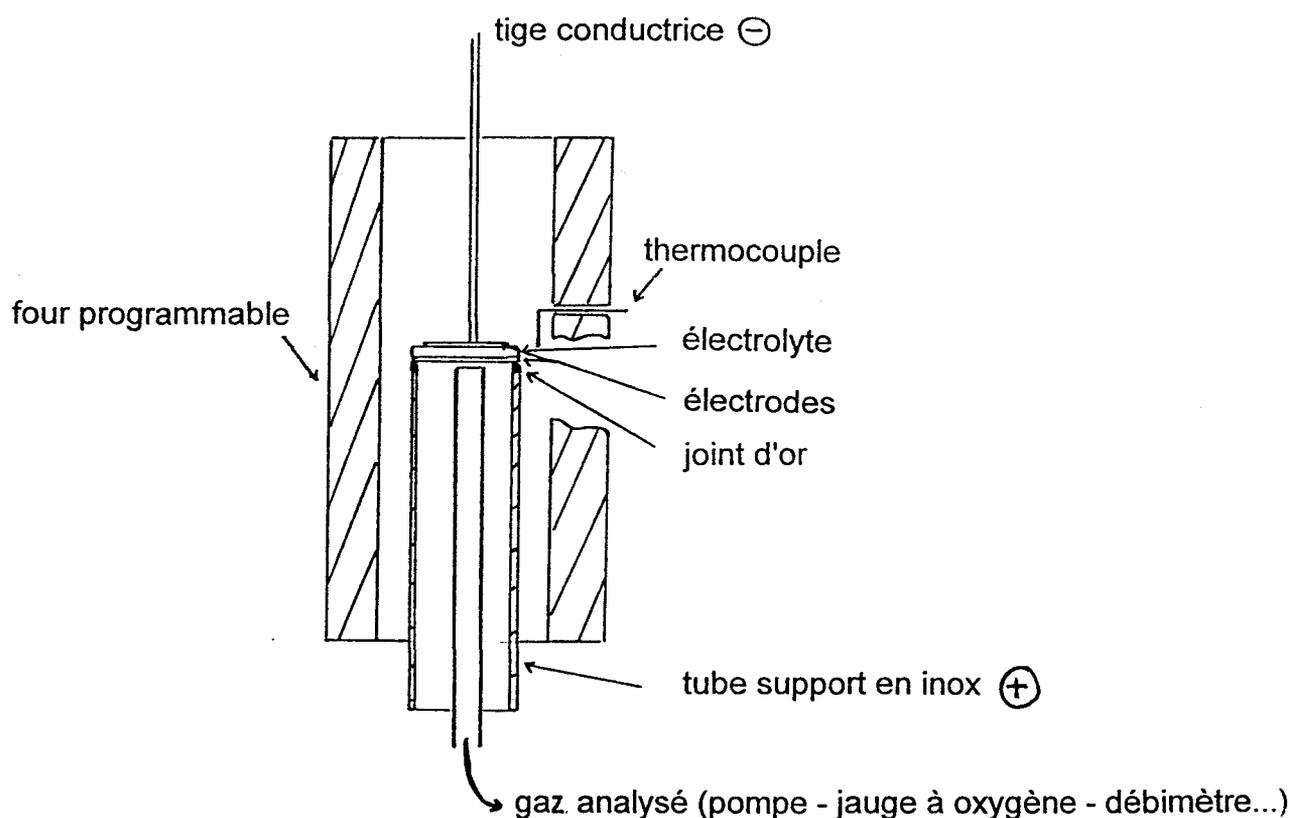


Figure 16 : Schéma du montage

La cellule électrode/électrolyte est supportée par un tube en Inox de 20mm de diamètre qui sert également d'amenée du courant. L'étanchéité est assurée par une colle d'or. La partie supérieure de la membrane (cathode) est à l'air ambiant et un tube de diamètre environ 3mm, relié à une pompe, est situé coté anode pour créer une

légère dépression, et aspirer l'air enrichi qui est analysé dans une jauge à oxygène (détecteur paramagnétique). L'ensemble est placé au centre d'un four programmable.

La méthode d'analyse est ampérométrique : l'intensité est imposée par l'utilisateur. La température, l'enrichissement en O_2 , la tension, l'intensité et le débit volumique sont enregistrés en moyenne après 10 minutes (temps nécessaire pour atteindre une stabilisation des mesures).

III.3) Préparation de la cellule de travail

III.3a) Electrolyte

Les électrolytes dont le comportement a été testé ont tous une structure de type $\gamma Bi_4V_2O_{11}$ et appartiennent à la famille des BICOVOX.

*céramisation et mise en forme des membranes

Les échantillons ont été préparés suivant le mode opératoire décrit au chapitre des nombres de transport, dans le but d'obtenir des poudres de même granulométrie ou du moins de granulométries comparables. Leurs caractéristiques ont été données dans le précédent paragraphe (I.3).

Les membranes ont été préparées dans un moule de 20mm de diamètre, par pressage uniaxial sous une pression de l'ordre de 8 à 10T (soit 4 à 5 T/cm²). L'épaisseur était de l'ordre de 1.7mm avant frittage.

* frittage

Le frittage a été réalisé entre deux plaques d'alumine, ce qui a permis d'obtenir une bonne planéité des surfaces et donc une épaisseur la plus régulière possible. Le

programme de chauffe comprend des paliers à 400°C (1 heure), 600°C (1 heure) et enfin 800°C (12 heures), avant coupure du four. Les membranes n'étaient sorties du four que lorsque celui-ci était revenu à une température inférieure à 100°C, pour éviter toute formation de fissure due au choc thermique provoqué par une trempe à l'air.

Les compacités ainsi obtenues étaient comprises entre 90% et 95%.

Après frittage, l'épaisseur des pastilles étaient toujours de l'ordre de 1.7mm, leur diamètre, par contre, avait diminué à 17mm environ.

III.3b) Electrode

* Propriété caractéristique des électrolytes à base de Bi_2O_3 et des BIMEVOX

Comme nous l'avons précisé en introduction, des études réalisées avec différents matériaux d'électrodes ont montré que les caractéristiques de l'électrode utilisée (métal noble, oxydes à conduction mixte...) influaient peu sur les performances obtenues, contrairement aux résultats observés avec la zircone, lors de l'utilisation des mêmes électrodes. Ce phénomène a déjà été observé par Boukamp à propos des phases $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ stabilisées (17), de même qu'au laboratoire par M. Denis-Dumelie, lors d'une étude sur Bi_2O_3 stabilisé au Plomb (18). Il a été confirmé depuis par F. Petitbon à propos des BIMEVOX (16).

Ceci tendrait à prouver que Bi^{3+} , seul élément commun à tous les électrolytes cités, est lui-même électrocatalytiquement actif pour la dissociation de l'oxygène.

* Nature de l'électrode

Le choix de l'électrode a été guidé par la nécessité d'une mise en oeuvre facile, permettant un dépôt le plus homogène possible sur la surface, et surtout reproductible d'un échantillon à l'autre pour pouvoir comparer ainsi directement nos résultats.

Il fallait bien sûr tenir compte des conditions d'assemblage et de fonctionnement de la cellule, c'est à dire répondre à deux critères essentiels : maintenir un bon contact entre les phases actives (compatibilité physique qui se traduit concrètement par un bon ajustement des coefficients de dilatation thermique entre les phases actives) et éviter toute réaction chimique (type redox) entre les phases en contact (compatibilité chimique).

Deux grandes catégories d'électrodes s'offraient à nous : les métaux nobles "classiques" (Au, Pt, Pd, Ag...) et les oxydes conducteurs mixtes électronique/ionique, dont plusieurs ont été testés à Grenoble. Ces derniers étant plus délicats à mettre en oeuvre, nous nous sommes tournés vers la première catégorie.

Le Platine, qui est très souvent utilisé, possède à haute température une certaine réactivité vis à vis de Bi^{3+} , aussi avons-nous préféré l'or pour jouer le rôle de collecteur de courant, bien qu'il soit une mauvaise électrode à oxygène et qu'il ait de plus une forte tendance à diffuser dans le matériau lorsqu'il travaille à haute température (il s'agit d'une diffusion atomique et non ionique). Ce phénomène a déjà été observé et étudié en détail sur les supraconducteurs à haute température de Curie. En dépit de ces inconvénients, à cause de sa facilité de mise en oeuvre, nous l'avons néanmoins utilisé comme électrode.

* Surface de contact maximale

Avant l'application de l'or, chaque surface était rayée manuellement à la toile émeri gros grain sous contrôle à la loupe binoculaire, dans le but d'augmenter la surface d'échange (le nombre de points triples O_2 /électrode/électrolyte).

* Dépôt de l'électrode

Le dépôt d'or s'est effectué par pulvérisation cathodique, de manière à obtenir des résistances de surface inférieures à 1Ω .

L'aménée du courant se faisait, coté cathodique par une tige métallique de 2mm de diamètre et coté anodique, par le tube support en inox.

III.3c) Scellement cellule/tube inox

Pour assurer la validité des mesures de l'enrichissement en oxygène, il fallait trouver un joint étanche et facile à appliquer. Nous avons adopté la technique de la colle d'or. On dépose au pinceau sur une face de la cellule et sur la section supérieure du tube, cette suspension de métal dans une encre (Pâte à l'or OC 16). Le processus opératoire indiqué par le fabricant (Comptoir Lyon Alemand Louyot) est le suivant :

1 heure à 120-130°C pour éliminer le solvant

1 heure à 350°C pour éliminer les liants

un recuit à 700°C pendant 1 minute

Pour éviter une trop grande diffusion de l'or (d'autant plus favorisée que la température est élevée) à travers notre électrolyte, avant même de commencer l'expérience, la dernière étape a été supprimée et seule une montée à 400°C a été effectuée pour être sûr que toute trace de liant avait disparu. L'expérience a montré par la suite que l'absence du dernier recuit ne nuisait pas à l'étanchéité de la cellule.

III.4) Résultats

→ Tensions

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés sur des électrolytes de même composition mais recouverts d'épaisseurs d'or différentes (correspondant à des résistances de surface $R < 1\Omega$, $R \approx 3\Omega$ et $R \approx 5\Omega$). Les courbes de rendement faradique révèlent qu'aucune différence n'apparaît selon l'épaisseur de la couche d'or déposée; par contre, la surtension est d'autant plus forte que l'épaisseur est faible (ou que la

résistance de surface est élevée) (figure 17), pour des intensités inférieures à 100mA. Au delà de cette valeur, la tension atteint un palier commun aux trois échantillons testés.

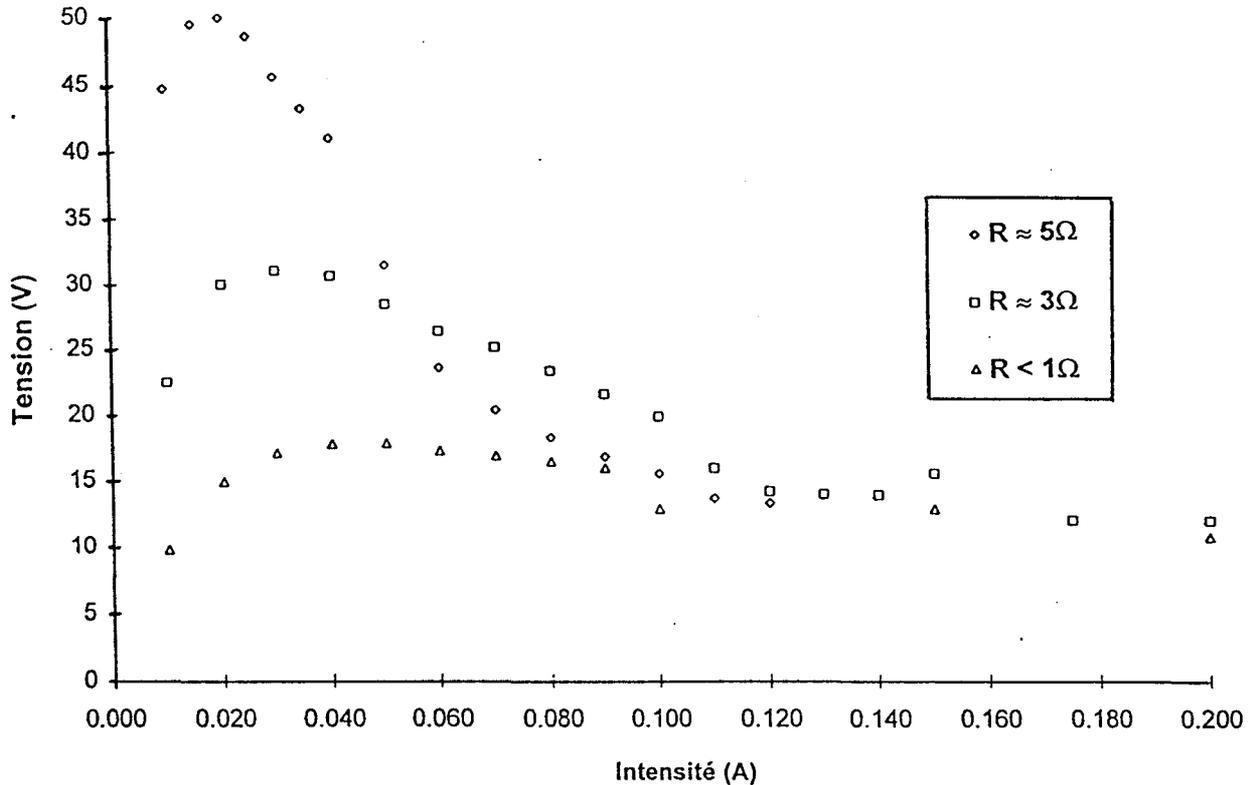


Figure 17 : Tensions obtenues avec des cellules constituées d'un même électrolyte ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_{0.04}\text{O}_z$) mais de résistances de surface différentes

Pour des raisons de temps, l'interface électrolyte (BICOVOX)/électrode (Au) n'a pas été optimisée, nous nous intéresserons donc aux phénomènes apparaissant pour des intensités supérieures à 100mA, c'est-à-dire au domaine de stabilité de la tension de cellule, et parmi ces phénomènes, principalement à la relation oxygène produit en fonction de l'intensité du courant imposée (rendement faradique), et non pas en fonction de la densité de courant qui nécessite de définir la surface électroactive.

Il est à noter de plus que toutes les courbes de tension (en fonction de l'intensité appliquée) obtenues pour des cellules (électrolytes différents/électrode de même

résistance de surface) se caractérisent elles aussi par un palier de stabilisation autour de 7V à partir de 100mA, ce qui constitue un argument supplémentaire pour n'étudier les résultats qu'au delà de ce palier.

→ Rendements faradiques

Les courbes de rendement faradique obtenues pour quelques composés $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ que nous avons eu le temps de tester, ont été reportées sur la figure 18.

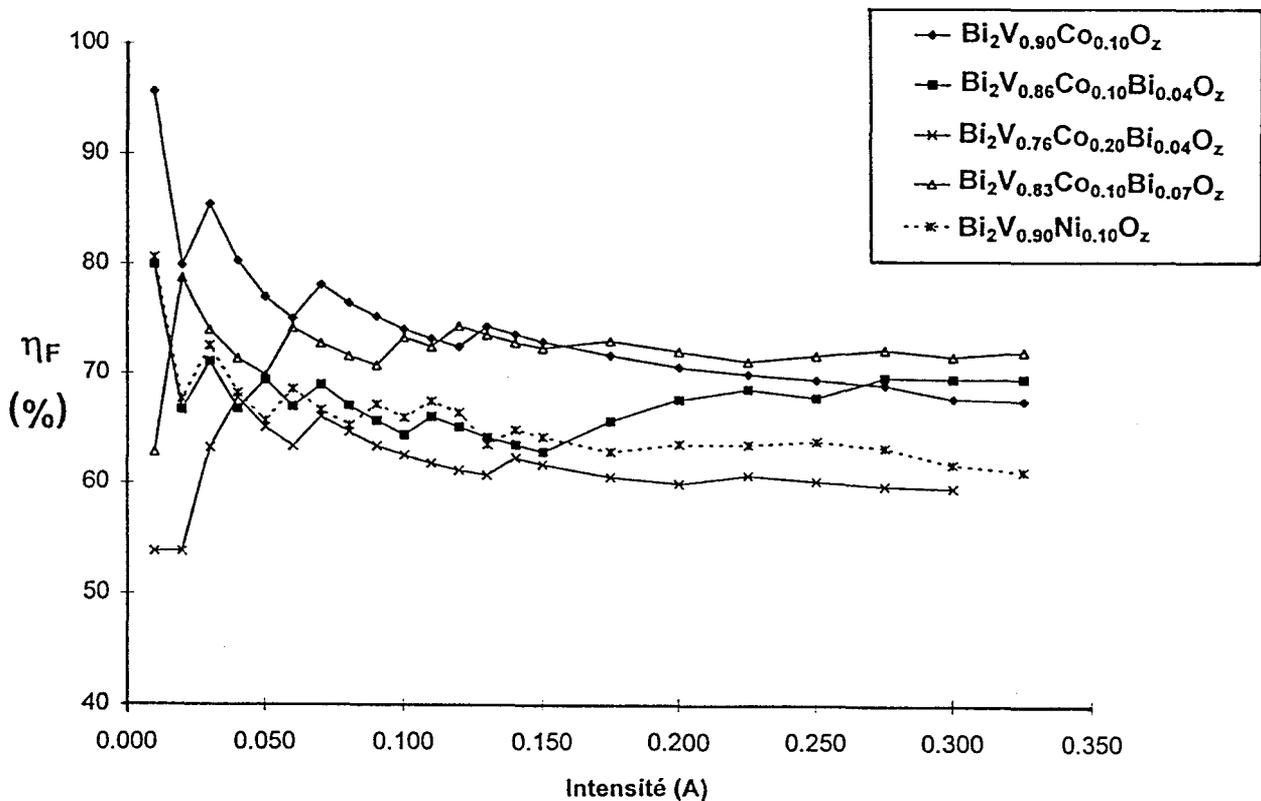


Figure 18 : Rendement faradique de quelques BICOVOX et un BINIVOX en fonction de l'intensité appliquée

En ce qui concerne les trois compositions correspondant à un taux de Cobalt x constant égal à 0,10, le rendement faradique est pratiquement identique pour des intensités supérieures à 200mA, et se situe entre 70 et 75%. A l'exception des faibles intensités, un enrichissement en Bismuth ne semble pas avoir d'influence marquante sur le rendement faradique.

Pour la phase correspondant à $x = 0.20$ et $y = 0.04$, le rendement faradique apparaît plus faible, autour de 60%.

Avec le nombre limité d'expériences réalisées, il est difficile dans l'état actuel des résultats, de corréler les données obtenues sur les nombres de transport, sur la réductibilité et sur les rendements faradiques.

On peut néanmoins remarquer que le rendement faradique le plus faible correspond au matériau le plus fortement réductible ($x = 0.20$ et $y = 0.04$), et que la teneur en Cobalt serait donc un paramètre plus sensible que la teneur en Bismuth.

Ces conclusions devront être confirmées par des expériences complémentaires effectuées sur de plus nombreuses phases du diagramme ternaire des BICOVOX et surtout comparées au comportement des cellules réalisées avec d'autres BIMEVOX, en particulier avec ceux ayant une semi-conductivité de type n.

Pour l'instant, les mesures réalisées avec BINIVOX.10 (type n) ont conduit à un rendement faradique de l'ordre de 60%. D'autres expériences sont en cours.

De façon générale, il semblerait que sous polarisation cathodique, un certain seuil de réduction de l'électrolyte soit nécessaire, qui permettrait d'atteindre une sorte d'état stationnaire dans le fonctionnement électrochimique dans lequel, pour une tension constante, la production d' O_2 soit linéairement dépendante de l'intensité imposée.

IV) CONCLUSION

Les différentes analyses réalisées sur les composés de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ de la solution solide BICOVOX ont révélé :

* l'existence d'une contribution électronique non négligeable à haute température, avec un nombre de transport de l'ordre de 87%, et ceci quelle que soit la composition chimique du composé. Cette contribution a été trouvée de type p par une étude effectuée à Grenoble (7).

* une réductibilité très variable suivant la nature et le taux de dopant en site Vanadium : une augmentation du taux de Bismuth augmente la stabilité du composé alors qu'une augmentation du taux de Cobalt la diminue.

* un rendement faradique compris d'une manière générale entre 60 et 75% pour des intensités supérieures à 100mA..



Bibliographie

- (1) T. Iharada, DSR, Université J. Fourier de Grenoble (1991)
- (2) T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 48, 257-265 (1991)
- (3) G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, eds. B. Scrosati *et al.*, 271-290 (1993)
- (4) J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman et Y.S. Zhen, *Solid State Ionics*, 52, 105-109 (1992)
- (5) A. J. Franklin, A.V. Chadwick et J.W. Couves, *Solid State Ionics*, 70/71, 215-220 (1994)
- (6) Ch. Ciofalo, "Caractérisation et optimisation des poudres de BIMEVOX ", rapport dans le cadre d'un contrat Air Liquide, Juillet 1992-Juillet 1993
- (7) Ch. Muller, thèse, Grenoble, Juillet 1996
- (8) O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganna, *Mater. Res. Bull.*, 29, 175 (1994)
- (9) M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse et G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.*, 6(8), 1339-1345 (1996)
- (10) O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 97, 119 1995
- (11) F. Delmaire, thèse Lille début 1997
- (12) Hyun Deok Baek et Anil V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3174-3182 (1992)
- (13) R.J. Weissbart et R. Ruka, *Rev. Sci. Instrum.*, 32, 593 (1961)
- (14) M. Kleitz, C. Déportes et P. Fabry, *Rev. Gen. Therm.*, 97, 19 (1970)
- (15) J. Fouletier, G. Vitter et M.Kleitz, *J. Applied Electrochem.*, 5, 111 (1975)
- (16) F. Petitbon, thèse Grenoble Octobre 1996
- (17)
- (18) M. Denis-Dumelie, G. Nowogrocki et J.C. Boivin

CHAPITRE IV :

MODELISATION DE Bi_2WO_6

Chapitre IV) MODELISATION DE Bi_2WO_6

I) INTRODUCTION

Les oxydes de la famille d'Aurivillius ont été très étudiés pour leurs propriétés diélectriques et de nombreux composés sont connus, correspondant à la formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2) [\text{A}_{m-1}(\text{B})_m\text{O}_{3m+1}]$ avec $1 \leq m \leq 8$ (1-3). $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ et ses phases dopées correspondantes (les BIMEVOX) appartiennent à la même structure prototype que les premiers membres ($\gamma\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ et Bi_2WO_6 , pour $m = 1$) de cette famille, dans laquelle le feuillet pérovskite est réduit à une seule couche d'octaèdres dont l'enchaînement est de type ReO_3 .

La forte conductivité par anion O^{2-} des BIMEVOX, mise en évidence au laboratoire, a ainsi généré un nouvel intérêt pour les phases d'Aurivillius. Dans le but d'introduire des lacunes oxygénées dans les blocs pérovskite, plusieurs nouvelles phases d'Aurivillius dopées ont été récemment préparées.

Formellement, ces nouvelles phases ou solutions solides peuvent être considérées comme résultant de la substitution, par des dopants appropriés de valence inférieure, soit du cation de type A, soit du cation de type B.

Citons quelques exemples :

pour $m = 2, (4,5)$: $(\text{Bi}_2\text{O}_2) [\text{Ca}^{II}_{1-x}\text{Na}^I_x(\text{Nb})_2\text{O}_{7-0.5x}]$ avec $0 \leq x \leq 1$

$(\text{Bi}_2\text{O}_2) [\text{Ca}(\text{Nb}^V_{2-y}\text{Ti}^{IV}_y)\text{O}_{7-0.5y}]$ avec $0 \leq y \leq 1.5$

pour $m = 3$, $(\text{Bi}_2\text{O}_2) [\text{Sr}_2(\text{M}^V_2\text{M}^{III})\text{O}_{9.5}]$ avec $\text{M}^V = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{M}^{III} = \text{Al}, \text{Ga}$ (6)

et enfin pour $m = 4$, $(\text{Bi}_2\text{O}_2) [\text{BaBi}_2(\text{Ti}^{IV}_3\text{M}^{III})\text{O}_{12.5}]$ avec $\text{M}^{III} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}$ (7,8)

Mais dans ces matériaux, des valeurs significatives de la conductivité de l'ordre de $\sigma \approx 10^{-2} \text{S.cm}^{-1}$ ne sont atteintes que dans le domaine des hautes températures, c'est à dire 800-900°C.

L'approche menée au laboratoire a été plutôt d'essayer d'introduire des lacunes oxygénées par dopage de composés $m = 1 : (\text{Bi}_2\text{O}_2)[(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)\text{O}_z]$ avec $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ et W^{VI} , car une telle solution solide, si elle existait, fournirait réellement la meilleure base de comparaison avec les BIMEVOX.

Contrairement à Bi_2WO_6 , $\gamma\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ subit vers 640°C une transition de phase irréversible, passant d'une structure type Aurivillius à une autre structure de type très différent, formée de colonnes de motifs $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_{\infty}$ et d'unités tétraédriques MoO_4 (9). Pour cette raison, les essais de dopage ont porté sur Bi_2WO_6 et Nicolas Baux a effectivement réussi à obtenir des solutions solides avec les dopants Nb^{V} et Ta^{V} (11), avec $0 \leq x < 0.15$. Ces dopants sont connus pour s'accommoder d'environnements oxygénés octaédriques et possèdent un rayon ionique de 0.64Å, voisin de celui de $\text{W}^{\text{VI}} = 0.60\text{Å}$.

Les conductivités obtenues par spectroscopie d'impédance sont reportées sur la figure 1 pour quelques phases.

Les valeurs de σ correspondant à Bi_2WO_6 sont en accord avec celles reportées antérieurement par Takahashi et Iwahara (10) et sont typiques d'une conduction par défauts activés thermiquement : la conductivité est faible, suite à l'absence de lacunes oxygénées, et est associée à une énergie d'activation élevée de l'ordre de 1.24eV. Avec les phases dopées, le maximum de conductivité est obtenu pour x voisin de 0.05 et des valeurs significatives de σ sont obtenues à basse température. Ces valeurs sont néanmoins inférieures d'un à deux ordres de

grandeur à celles des BIMEVOX correspondants dont les σ maximales sont obtenues pour $x = 0.25$ en Nb et $x = 0.20$ en Ta dans la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5}$ (avec ME = Nb et Ta). La discussion détaillée de ces résultats est faite dans la référence (11) et permet de comparer les comportements de conducteurs par ion O^{2-} extrinsèques $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{6-0.5x}$ avec des conducteurs intrinsèques $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{5.5}$ et avec les autres phases d'Aurivillius dopées.

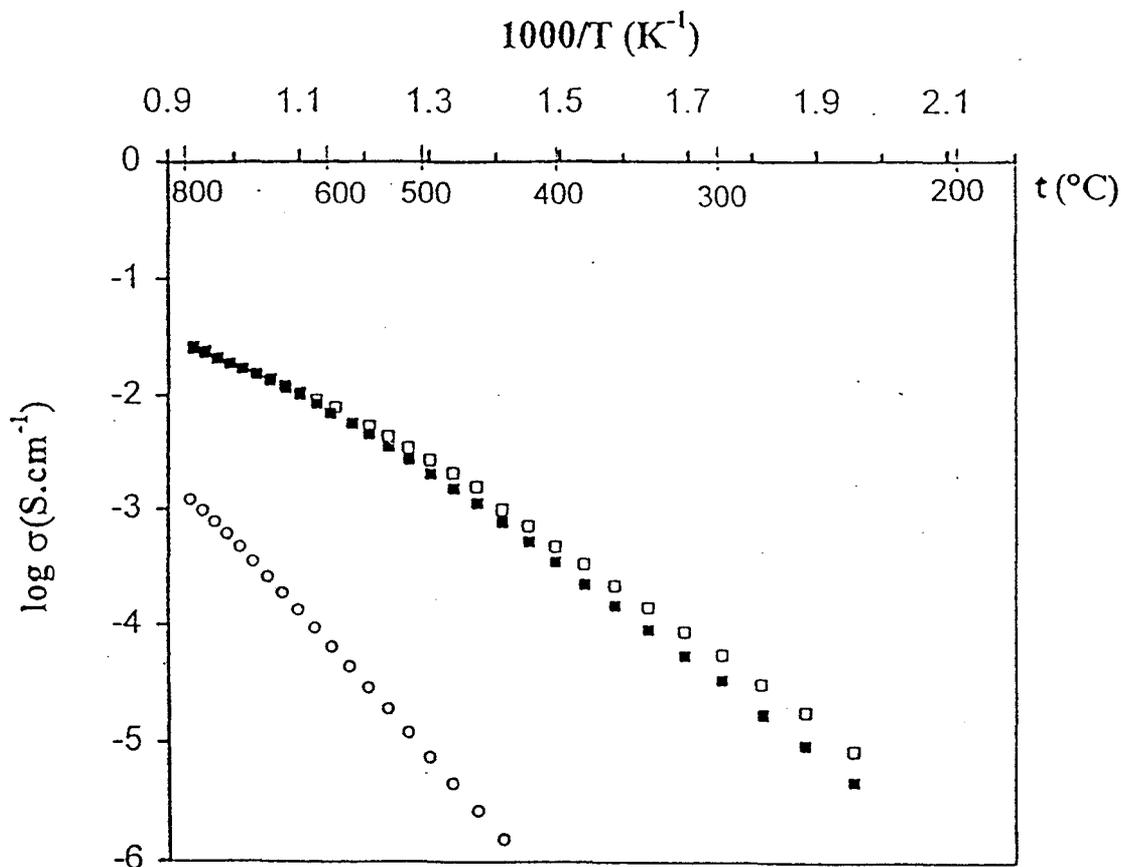


Figure 1 : Courbes de conductivité de Bi_2WO_6 (o), $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_z$ (\square) et $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_z$ (\blacksquare).

Au delà de cette comparaison, l'existence de ces nouvelles solutions solides ouvrait d'intéressantes perspectives. En effet, la structure de Bi_2WO_6 , sur laquelle nous allons revenir, est beaucoup moins complexe que celle de $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, et permettait d'envisager des calculs de modélisation et de simulations de défauts que nous avons réalisés au laboratoire du Docteur M.S. Islam à l'Université de Surrey à Guilford.

II) TECHNIQUES DE SIMULATION

II.A) Méthode

Le principe de la simulation repose sur la spécification d'un modèle de potentiels qui décrit l'énergie du système comme une fonction des positions atomiques, et qui permet ainsi l'évaluation de l'énergie réticulaire. L'expression la plus générale pour l'énergie réticulaire E_L (statique) est :

$$E_L = \sum q_i q_j / r_{ij} + \sum \phi_{ij} (r_{ij})$$

où des termes de somme se rapportent à toutes les paires d'ions i et j du cristal. En principe, les termes impliquant un plus grand nombre d'atomes peuvent être rajoutés mais dans cette étude, comme dans la plupart d'entre elles, les sommes faisant intervenir trois atomes et plus ont pu être omises.

Le premier facteur se rapporte à l'interaction coulombienne longue distance entre les paires d'ions i et j séparés d'une distance r_{ij} . Le second traduit l'interaction courte distance, comprenant à la fois les forces de répulsion dues au non-recouvrement des nuages électroniques des ions et les termes d'attraction due à l'interaction dispersive et à la covalence dans les systèmes iono-covalents. La simple fonction analytique de Buckingham a été utilisée pour écrire ces interactions entre paires d'atomes à l'intérieur du cristal :

$$\phi_{ij} = A \exp(-r_{ij}/ \rho) - C / r_{ij}^6 \dots$$

où A , ρ et C sont les paramètres des potentiels attribués à chaque interaction ion-ion.

L'introduction de défauts chargés dans les calculs va entraîner une polarisation des autres ions du réseau. Comme la polarisation est due à une distorsion du nuage électronique par un champ électrique, la répulsion à courte

distance qui résulte du non recouvrement des orbitales des différents atomes, va être affectée par la polarisation. En général, cette répulsion se comporte de telle sorte qu'elle compense la polarisation mais la polarisabilité ionique doit quand même être incorporée dans le modèle de potentiels.

Le plus simple et le plus performant des modèles qui prennent en compte ce couplage capital entre les forces répulsives à courte distance et la polarisation ionique, est le modèle en couche, développé à l'origine par Dick et Overhauser (12) (figure 2).

Ce modèle donne une description simple de tels effets en traitant chaque ion en terme de noyau ou coeur (représentant les électrons de coeur et les charges nucléaires, de charge X), connecté par un ressort harmonique (constante k) à la couche (représentant les électrons de valence, de charge Y).

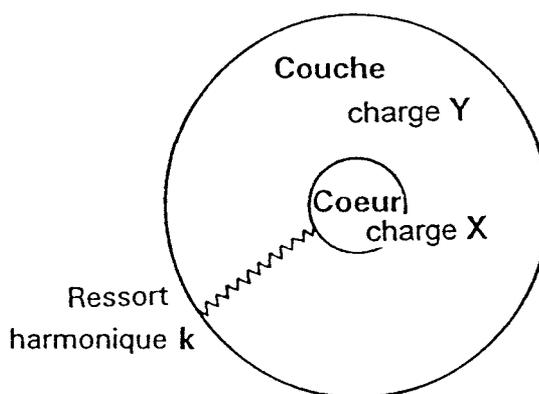


Figure 2 : Modèle en couche

La constante de rappel k et les charges des nuages électroniques Y sont traitées comme des paramètres variables et évaluées par affinement. Malgré la simplicité de la représentation mécanique isotypique du dipôle ionique, les potentiels coeur-couche ont déjà fait leurs preuves dans la simulation des propriétés diélectriques et dynamiques des réseaux des céramiques oxydes.

Le procédé utilisé pour déterminer les paramètres variables (A , ρ et C , caractérisant les interactions courte distance, et les paramètres du modèle en couche Y et k pour chaque ion de nature différente), est une méthode d'optimisation

qui consiste en l'ajustement des paramètres cités ci-dessus, jusqu'à ce que le meilleur accord possible soit trouvé entre les propriétés du cristal calculées et expérimentales. Ceci est réalisé grâce à l'utilisation de programmes de simulation, combinée à un procédé d'affinement par moindres carrés. Les données utilisées pour cette procédure comprennent généralement des informations structurales et, si disponibles, les constantes diélectriques et élastiques.

Plus de détails au sujet de ces techniques de calcul de simulation en général sont donnés dans les références 13 et 14.

II.B) Données structurales sur Bi_2WO_6

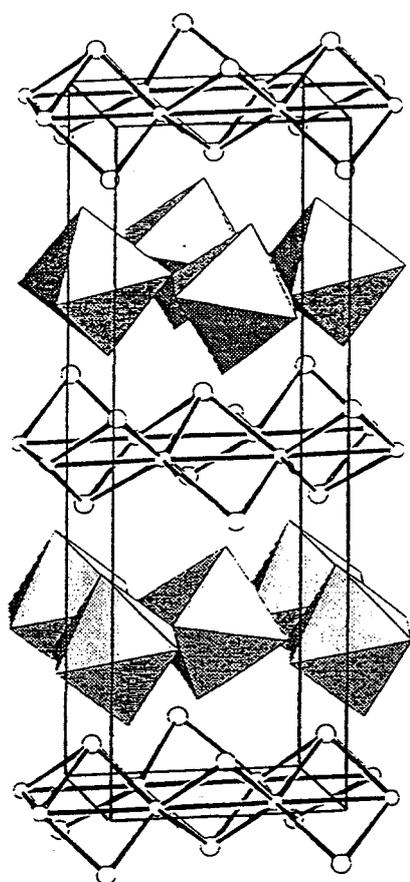
Bi_2WO_6 est un composé ferroélectrique displacif dont la structure assez subtilement complexe a longtemps été sujette à controverse (15-19), mais selon les plus récents affinements, cette structure peut être décrite de deux manières :

→ selon la première, qui est certainement la plus précise, il s'agit d'une combinaison de modulations commensurables d'une structure prototype, idéale, de groupe spatial Fmmm. Chaque mode displacif est associé à un sous-groupe spatial et traduit des déformations géométriques du prototype dont les principales sont : des rotations des octaèdres WO_6 par rapport aux axes cristallographiques et des déplacements latéraux des atomes (20).

→ la seconde description est plus classique et ne nécessite l'utilisation que d'un seul groupe d'espace polaire $\text{Pca}2_1$ (21). On peut considérer cette description comme une approximation de la précédente ne prenant en compte que les principaux modes displacifs, mais comme dans les deux descriptions les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison sont pratiquement équivalentes,

pour des raisons évidentes de simplicité, c'est la seconde avec son groupe spatial unique que nous avons utilisée comme modèle de structure pour les calculs.

Signalons également que la structure cristallographique de Bi_2WO_6 a été confirmée récemment par un calcul de densités d'états électroniques utilisant une méthode de type liaison forte par S. Seong *et al.* (22). En fait, deux séries de calculs ont été réalisées. L'une, à partir de la structure idéalisée (phase prototype Fmmm) dans laquelle il n'y a ni rotations des octaèdres, ni déplacements latéraux des atomes. L'autre, à partir de la véritable structure, et qui indique que les modes displacifs sont indispensables pour assurer la cohésion d'un tel édifice. En particulier, il s'établit ainsi une liaison entre les oxygènes apicaux des octaèdres WO_6 "tiltés" et les Bismuth des couches Bi_2O_2 .



La structure, représentée sur la figure 3 (selon 21), est orthorhombique avec :

$$\begin{aligned} a &= 5.43726(2)\text{\AA} \\ b &= 16.43018(5)\text{\AA} \\ c &= 5.45842(2)\text{\AA} \\ \text{et } Z &= 4. \end{aligned}$$

Figure 3 : Structure cristallographique de Bi_2WO_6 russellite et tableau des positions atomiques selon Knight (21)

II.C) Potentiels interatomiques

Les premiers potentiels interatomiques (modèle I) utilisés dans cette étude ont été tirés d'études précédentes impliquant les différents ions dans des structures de types assez proches. Mais cet ensemble de données, même après affinement, ne donnait pas une bonne approche de la structure initiale. Une bonne approximation a été obtenue en utilisant les potentiels de modélisation de $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (modèle II). Bien que Mo^{VI} adopte une coordination tétraédrique au sein de $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, nous avons ainsi considéré que ses interactions énergétiques étaient similaires à celles des cations W^{VI} , de coordination octaédrique au sein de Bi_2WO_6 .

Les données des deux modèles ont été reportées dans le tableau 1.

Les résultats expérimentaux, comparés aux théoriques, sont légèrement différents. Le modèle isotypique du coeur-nuage électronique ne nous a pas permis de prendre en considération la paire d'électrons libres des cations de Bi^{3+} , qui a une influence importante aussi bien sur le comportement en conductivité de ces matériaux que sur la structure elle-même (11).

(a)	Interactions courte distance	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
Modèle I	$\text{Bi}^{3+} \dots \text{Bi}^{3+}$	48425.28	0.3284	0
	$\text{Bi}^{3+} \dots \text{O}^{2-}$	2574.76	0.342	31.76
	$\text{W}^{6+} \dots \text{O}^{2-}$	6000	0.2689	0
	$\text{O}^{2-} \dots \text{O}^{2-}$	22764.3	0.149	43
Modèle II	$\text{Bi}^{3+} \dots \text{Bi}^{3+}$	24244.5	0.3284	0
	$\text{Bi}^{3+} \dots \text{O}^{2-}$	49529.35	0.2223	0
	$\text{W}^{6+} \dots \text{O}^{2-}$	767.43	0.4386	0
	$\text{O}^{2-} \dots \text{O}^{2-}$	9547.96	0.2192	32

(b)	Éléments du modèle en couches	Y (e)	k (eVÅ ⁻²)
Modèle I	Bi^{3+}	-0.25	180.76
	W^{6+}	-4.497	1358.58
	O^{2-}	-2.24	15.93
Modèle II	Bi^{3+}	-5.51	359.55
	W^{6+}	5.89	7.69
	O^{2-}	-2.04	6.3

(c)	Paramètres de maille	Calc.	Exp. ⁽²¹⁾	Δ (%)
Modèle I	a	5.3924	5.4373	0.8
	b	19.0213	16.4302	15.8
	c	5.4234	5.4584	0.6
Modèle II	a	5.4113	5.4373	0.5
	b	16.771	16.4302	2.1
	c	5.534	5.4584	1.4

Tableau 1. : Potentiels interatomiques

Comme on peut le voir dans le tableau 1, le modèle I donne une bonne approximation pour les paramètres a et c, mais non pour le b (les résultats théoriques trouvés le donnent supérieur aux résultats expérimentaux). Comme la paire libre d'électrons est orientée le long de l'axe b, les difficultés rencontrées lors de l'affinement de ce paramètre provenaient probablement de l'impossibilité qu'avait le modèle isotypique à modéliser ces deux électrons (problème qui n'a pu être résolu par l'addition de termes prenant en compte les angles entre les atomes pris trois par trois ($E\theta = (k/2) (\theta - \theta_0)^2$)).

D. Le Bellac *et al.* (23) ont réalisé très récemment des calculs de modélisation qui prenaient en compte les deux électrons de la paire libre des cations Bi^{3+} . Le modèle de distribution de charge ponctuelle qu'ils ont utilisé permet à chaque paire libre de changer à la fois sa position et sa distance par rapport aux ions Bi^{3+} . Grâce à ce modèle, la localisation de la paire libre et les calculs d'énergie réticulaire dans les structures diverses telles que αPbO et les supraconducteurs de type BiSrCaCuO , ont pu être réalisés avec succès. Mais si un très bon affinement de structure peut ainsi être obtenu, expliquant en particulier les modulations incommensurables générées par la mise en ordre des paires libres, la méthode n'a pas été conçue pour réaliser des calculs de défauts.

Tableau 2 : Distances interatomiques calculées et expérimentales

Distances	r_{obs} (Å)	r_{calc} (Å)	Δ (%)
Bi ₍₁₎ -- O ₍₃₎	2.171	2.172	0.03
Bi ₍₁₎ -- O ₍₃₎	2.255	2.297	1.89
Bi ₍₁₎ -- O ₍₃₎	2.322	2.305	0.71
Bi ₍₁₎ -- O ₍₃₎	2.516	2.486	1.21
Bi ₍₁₎ -- O ₍₆₎	2.494	2.464	1.22
Bi ₍₁₎ -- O ₍₆₎	2.538	2.503	1.37
Bi ₍₂₎ -- O ₍₂₎	2.180	2.172	0.39
Bi ₍₂₎ -- O ₍₂₎	2.222	2.297	3.39
Bi ₍₂₎ -- O ₍₂₎	2.345	2.305	1.68
Bi ₍₂₎ -- O ₍₂₎	2.501	2.486	0.60
Bi ₍₂₎ -- O ₍₁₎	2.441	2.464	0.96
Bi ₍₂₎ -- O ₍₁₎	2.585	2.503	3.18
W -- O ₍₁₎	1.865	1.883	0.98
W -- O ₍₄₎	1.809	1.773	1.96
W -- O ₍₄₎	2.153	2.091	2.88
W -- O ₍₅₎	1.795	1.773	1.22
W -- O ₍₅₎	2.138	2.091	2.22
W -- O ₍₆₎	1.881	1.883	0.12

Tableau 3 : Propriétés de Bi₂WO₆

Propriété	
énergie de réseau/eV	-349.71
permittivités relatives	
< ϵ_0 >	12.91
< ϵ_ω >	6.27

De toute manière, la comparaison entre les distances interatomiques calculées et expérimentales, présentée dans le tableau 2, montre que l'écart est généralement petit, ce qui prouve clairement que le modèle II reproduit assez correctement la structure de Bi₂WO₆. L'énergie de réseau et les constantes diélectriques ont aussi été calculées et reportées dans le tableau 3. Malheureusement, aucune donnée expérimentale n'était disponible à notre connaissance pour pouvoir les comparer avec nos résultats.

III) CALCULS DE DEFAUTS

III.1) Méthode de calcul

Les calculs des énergies de défauts ajoutent une caractéristique supplémentaire capitale à la méthode de calcul des réseaux parfaits, c'est-à-dire : la relaxation des atomes du réseau autour des défauts. C'est un effet de longue portée qui provoque généralement une perturbation extensive du réseau l'entourant. Le champ de relaxation est de longue distance puisque la perturbation entraînée par le défaut a une origine essentiellement coulombienne. Une simulation de défaut réaliste doit donc inclure un traitement très précis de la relaxation du réseau et une procédure standard basée sur une stratégie "deux régions" a été adoptée (13,14), selon l'approximation de Mott-Littleton (24).

Le cristal entourant le défaut est divisé en deux régions, comme illustré sur la figure 4. La région 1 : contient le défaut et environ 200 ions environnants, traités atome par atome en utilisant des potentiels interatomiques spécifiques, et pleinement relaxés jusqu'à l'équilibre (c'est à dire : jusqu'à ce que la configuration d'énergie minimale soit atteinte).

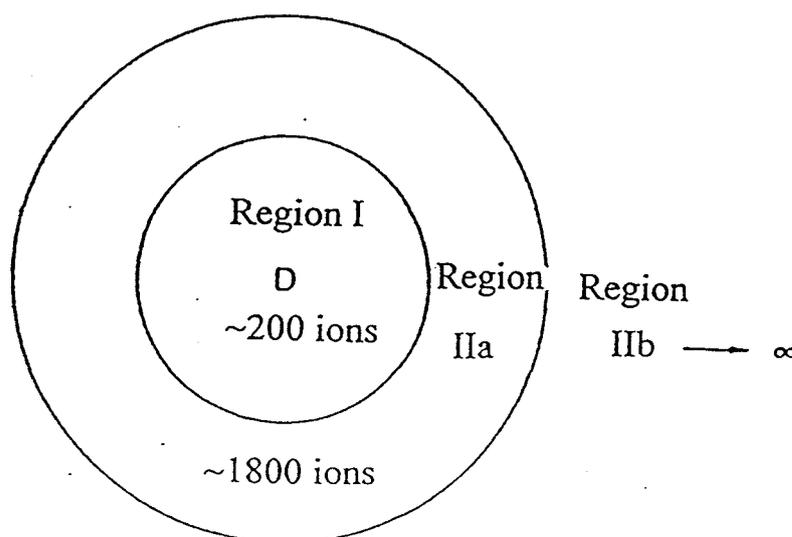


Figure 4 : Stratégie des "deux régions" pour les calculs de défaut (D)

L'énergie de migration peut être déduite du calcul donné par la formule :

$$E_{\text{mig}} = E_{\text{"saddle point"}} - E_{\text{lacune isolée}}$$

où $E_{\text{lacune isolée}}$ est l'énergie de lacune la plus faible des deux sites considérés.

III.2b) Résultats

Les énergies de lacunes d'oxygène ont été reportées dans le tableau 4. Les résultats montrent que d'un point de vue purement énergétique, tous les sites d'oxygène, aussi bien dans les couches de type pérovskite (WO_4^{2-}) que dans les couches ($\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$), semblent être équivalents, avec une énergie d'environ 18.4eV.

Tableau 4 : Energies de défaut
Lacunes d'oxygène E (eV)^a

O ₍₁₎ (sommets des octaèdres)	18.43
O ₍₂₎ (couches de Bi ₂ O ₂)	18.37
O ₍₃₎ (couches de Bi ₂ O ₂)	18.37
O ₍₄₎ (plan des octaèdres)	18.41
O ₍₅₎ (plan des octaèdres)	18.41
O ₍₆₎ (sommets des octaèdres)	18.43

a : Zéro à l'infini

Aucune position atomique particulière n'est, selon ce modèle de calcul, favorable à la création de lacunes.

A l'opposé, les calculs de chemins de migration laissent apparaître de nettes différences. Au vu des résultats reportés dans le tableau 5, l'hypothèse d'une migration dans les couches de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ peut être rejetée, dans la mesure où des énergies nettement plus faibles ont été trouvées en suivant d'autres chemins dans les couches de type pérovskite. Dans ces dernières, il est peu probable que le phénomène de migration puisse avoir lieu dans les plans d'octaèdres entre les sites O₍₄₎ et O₍₅₎, comme le montrent les valeurs trouvées, entre 1.6 et 2.7eV. Ainsi, le chemin le plus favorable implique les oxygènes apicaux, avec des énergies inférieures à 1eV. Des chemins préférentiels en forme de sinuséide ont pu être ainsi déterminés et deux d'entre eux ont été représentés sur la figure 6.

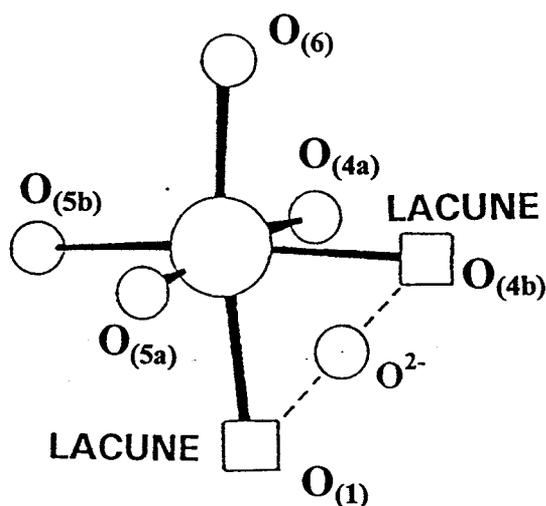
La région IIa comprend environ 1800 ions et cette 2^{ème} partie est traitée par des méthodes de continuum : on suppose que la réponse de la région II est essentiellement une réponse diélectrique à la charge effective du défaut. Un simple résultat de théorie continue diélectrique est alors utilisé. Quant à la région IIb, elle ne subit aucun traitement particulier.

Dans l'étude ici présentée, nous avons utilisé le programme GULP (25) pour mener les calculs.

III 2) Lacunes d'oxygène - chemins de migration

III.2a) Méthode de calcul

L'énergie de lacune d'oxygène correspond à l'énergie nécessaire pour porter un ion O^{2-} du cristal parfait à l'infini. Comme six positions distinctes pour cet ion ont été déterminées, six calculs ont été menés, sur chacune d'entre elles : $O_{(2)}$ et $O_{(3)}$ dans les couches $Bi_2O_2^{2+}$, $O_{(4)}$ et $O_{(5)}$ dans les plans des octaèdres des couches de type pérovskite et enfin $O_{(1)}$ et $O_{(6)}$ aux sommets des octaèdres.



L'énergie de "saddle point" a été calculée selon la situation décrite sur la figure 5, avec un ion oxygène exactement au milieu de deux sites possibles, inoccupés.

Figure 5 : Configuration du "saddle point"

Tableau 5 : Chemins de migration

	Chemins de migration	$E^{\text{saddle point}}$ (eV)	E_{mig} (eV)
Sommet \longleftrightarrow plan	$V_{O(1)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4a)}^{\bullet\bullet}$	19.38	0.97
	$V_{O(1)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4b)}^{\bullet\bullet}$	18.86	0.45
	$V_{O(1)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5a)}^{\bullet\bullet}$	19.04	1.73
	$V_{O(1)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5b)}^{\bullet\bullet}$	20.14	0.63
Sommet \longleftrightarrow plan	$V_{O(6)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4a)}^{\bullet\bullet}$	19.04	0.63
	$V_{O(6)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4b)}^{\bullet\bullet}$	20.14	1.73
	$V_{O(6)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5a)}^{\bullet\bullet}$	19.38	0.45
	$V_{O(6)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5b)}^{\bullet\bullet}$	18.86	0.97
Plan \longleftrightarrow plan	$V_{O(4a)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4b)}^{\bullet\bullet}$	20.08	1.67
	$V_{O(4b)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5a)}^{\bullet\bullet}$	21.12	2.71
	$V_{O(5a)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(5b)}^{\bullet\bullet}$	20.08	1.67
	$V_{O(5b)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(4a)}^{\bullet\bullet}$	20.02	1.61
Couches de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$	$V_{O(2)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$	19.97	1.6
	$V_{O(3)}^{\bullet\bullet} \cdots O^{2-} \cdots V_{O(3)}^{\bullet\bullet}$	19.97	1.6

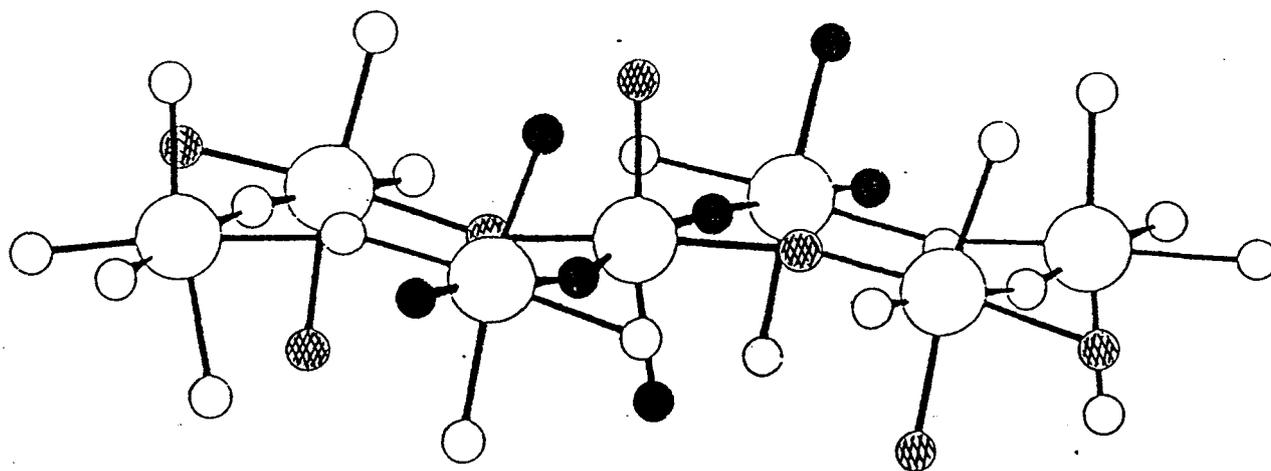
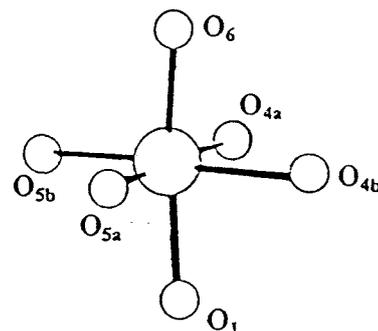


Figure 6 : Deux chemins préférentiels de migration des ions oxygène

III.2c) Discussion

Il est remarquable de constater que le long d'un chemin préférentiel sinusoïdal, les énergies de migration calculées alternent les valeurs 0.45eV et 0.63eV, ce qui donne une moyenne de 0.54eV, en très bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées par N. Baux, de 0.50eV pour les phases $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_z$ et 0.54eV pour $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_z$ dans des domaines de températures supérieures à 500°C. Les énergies d'activation légèrement supérieures, c'est à dire de l'ordre de 0.78eV, pour des températures inférieures à 500°C, pourraient s'expliquer par une mise en ordre des lacunes ou par la formation de clusters dopant-lacune comme nous le verrons au paragraphe suivant.

Il est également intéressant de comparer ce résultat de modélisation avec les résultats expérimentaux obtenus par Ch. Muller sur les BICOVOX. Nous avons déjà reporté, dans le chapitre I, les résultats de l'affinement des données de diffraction de neutrons dans la maille moyenne I4/mmm d'un cristal de formulation $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.835}\text{Co}_{0.125}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_z$, qui révèlent une distribution de lacunes de l'ordre de 25% sur les sites des oxygènes équatoriaux et de 9% sur les apicaux. Des cartes de densités nucléaires obtenues à partir de synthèses de Fourier révèlent de façon très claire des allongements de densité nucléaire liés à la diffusion des oxygènes.

Nous reproduisons ci-après l'une de ces cartes correspondant à un plan vertical coupant les octaèdres moyens oxygénés en deux et contenant donc les deux positions apicales libellées $\text{O}_{(2)}$ et deux positions équatoriales opposées, libellées $\text{O}_{(3)}$ (figure 7). Par contre, aucune densité nucléaire résiduelle n'existe selon les arêtes équatoriales $\text{O}_{(3)}\text{-O}_{(3)}$, ce qui indique que la diffusion des anions O^{2-} semble s'effectuer par échange des oxygènes apicaux et équatoriaux. Dans la maille moyenne, les chemins de diffusion apparaissent donc "circulaires", joignant les sites $\text{O}_{(2)}$ et $\text{O}_{(3)}$.

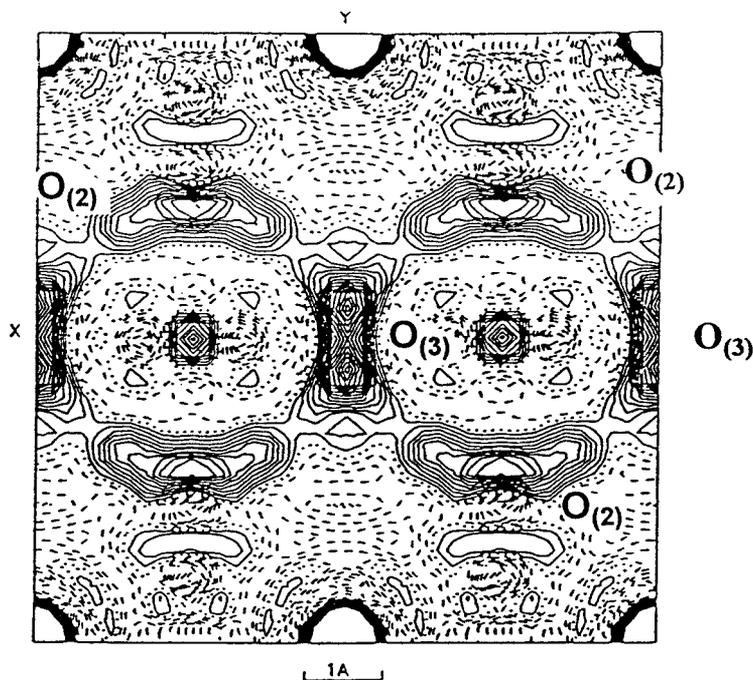


Figure 7 : Section de Fourier du plan (x,z) à la cote $\frac{1}{2}$ selon y , du composé $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.835}\text{Co}_{0.125}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_z$

On peut d'ores et déjà remarquer que si l'on "collapse" dans un seul octaèdre le chemin de diffusion sinusoïdal obtenu par notre calcul, la sinusoïde va se transformer globalement en un cercle similaire à celui observé ci-dessus. C'est en fait la même réduction qui est opérée en ne traitant que la maille moyenne de BICOVOX!

Ch. Muller a d'autre part étudié la même phase BICOVOX par diffusion quasiélastique cohérente des neutrons, ce qui lui a permis de caractériser :

→ des mouvements localisés rapides correspondant aux sauts des oxygènes entre les positions apicales $\text{O}_{(2)}$ et les équatoriales $\text{O}_{(3)}$. La fréquence de ces sauts est de l'ordre de 1.4×10^{11} Hz à 572°C et 1.8×10^8 Hz à 27°C .

→ des mouvements diffusifs à longue distance, parallèles aux couches Bi_2O_2 , d'énergie d'activation 0.38eV (valeur très comparable à celle déterminée par spectroscopie d'impédance) correspondant au passage des O^{2-} d'un octaèdre à un

autre voisin, et dont la fréquence est environ 100 fois plus faible que celle des mouvements localisés.

On peut imaginer une situation similaire dans les phases Bi_2WO_6 dopées, où les mouvements localisés rapides correspondraient à des oscillations entre une position apicale et une équatoriale d'un même octaèdre et les mouvements diffusifs au passage d'un octaèdre à un autre voisin.

En dépit des différences structurales d'une part, et des approximations liées au traitement dans la maille moyenne de BICOVOX d'autre part, les résultats de notre simulation apportent donc des informations très intéressantes et très complémentaires des mesures physiques effectuées sur les BICOVOX, ce qui était l'objectif de cette approche.

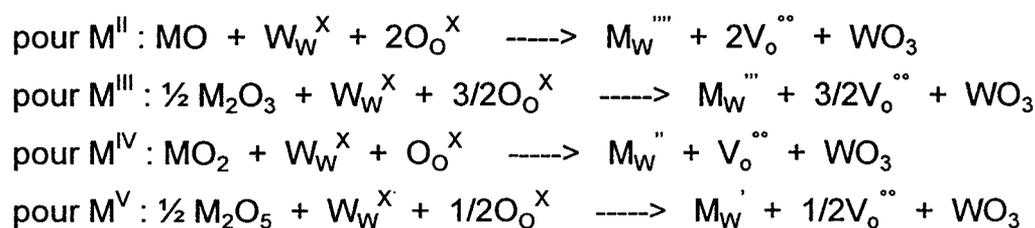
III.3) Défauts de substitution - énergies de solution

Comme cela a déjà été démontré, les propriétés de conduction de Bi_2WO_6 peuvent être améliorées de manière significative par substitution du W par d'autres cations. Plusieurs calculs de substitutions ont donc été menés sur les sites Tungstène.

Nous avons déjà vu au chapitre I combien il est difficile de substituer le Bismuth, sinon par des cations qui, comme lui, possèdent une paire libre d'électrons. Nous avons toutefois mené des calculs de substitution sur ces sites, pour confirmer cette difficulté et apporter ainsi un argument supplémentaire à la discussion. Les cations Pb^{2+} , Sb^{3+} et Te^{4+} n'ont malheureusement pas pu être testés dans la mesure où leurs potentiels de Buckingham n'ont pas été déterminés, à notre connaissance.

L'approche des méthodes de simulation sur les possibilités de substitution d'un composé est basée sur l'évaluation de l'énergie de solution, c'est-à-dire l'énergie liée au remplacement d'un atome du réseau hôte par un autre atome.

Suivant le degré d'oxydation du cation substituant par rapport au cation substitué, les défauts de compensation de charge à considérer pourront être des lacunes ou plus rarement des atomes interstitiels. Les réactions considérées peuvent s'écrire comme suit, dans le cas des substitutions du tungstène :



où M_W^y représente le cation substituant, de charge effective y , et $V_O^{\text{''}}$ une lacune d'oxygène. Les énergies de solution sont alors évaluées à partir des énergies de réseau et des énergies de défauts appropriés. Les résultats ont été reportés dans le tableau 6. Quant au tableau 7, il regroupe les potentiels de Buckingham et les énergies réticulaires utilisés lors des différents calculs.

***Substitutions en site Tungstène :**

Les énergies de solution les plus favorables ont été trouvées pour les ions Nb^{V} , Ta^{V} , et Cr^{III} . Des études réalisées sur les deux premiers (11) ont montré qu'expérimentalement, deux solutions solides de type $Bi_2W_{1-x}Me_xO_z$ pouvaient effectivement être stabilisées; nos résultats sont donc en accord avec ces données. Par contre, aucun essai de substitution par l'ion Cr^{3+} n'est connu à ce jour. A noter également que l'énergie de solution du cation Zr^{IV} étant inférieure à 1eV, il est possible que ce substituant amène à la stabilisation d'une solution solide; les calculs

faisant intervenir de nombreux termes, l'incertitude finale sur le résultat ne permet pas d'être aussi affirmatif que pour les cations cités précédemment.

Tableau 6 : Energies de solution des cations dopants

Cation dopant	Site W	E_{sol} (eV/dopants)	
		Site Bi	
Co ²⁺	1.82 ^a	2.52	
Cu ²⁺	1.39 ^a	2.07	
Mn ³⁺	5.88	0.81	
Fe ³⁺	3.62	1.35	
Cr ³⁺	-2.53	NC	
La ³⁺	6.04	-2.21	
Bi ³⁺	5.24 ^a	-	
Zr ⁴⁺	0.05	NC	
Ti ⁴⁺	2.23	NC	
V ⁵⁺	14.49	26.3	
Ta ⁵⁺	-1.65	7.65	
Nb ⁵⁺	-1.13	7.60	
W ⁶⁺	-	16.22	

^a : Non convergence des calculs pour une substitution seule; énergie déduite d'un calcul de cluster avec des lacunes d'oxygène

Dans le cas des autres dopants considérés en site W, nous avons calculé des énergies de solution assez défavorables. Ce qui expliquerait les difficultés rencontrées lors des synthèses avec la formation de plusieurs phases, comme par exemple dans le cas du Cuivre (26). Autrement, les seules données expérimentales disponibles concernent la substitution par le Vanadium. Koshelyaeva (27) en 1988 a délimité par diffraction RX sur poudre une solution solide $Bi_2W_{1-x}V_xO_z$ pour $x \geq 0.9$ et Awakumov a restreint le domaine à $x > 0.99$ (moins de 1% de dopant) trois années après (28). Connaissant le pouvoir de diffraction élevé des atomes lourds (tel que le Bismuth), il est très difficile de détecter la présence de composés qui n'en contiennent pas. De faibles traces d'impuretés (telle que V_2O_5) peuvent ainsi être cachées par Bi_2WO_6 . Une étude plus approfondie devrait être menée pour prouver la faisabilité de cette substitution, très défavorable selon nos calculs.

Tableau 7 : Potentiels interatomiques des cations dopants et énergies de réseau de leurs oxydes

Interactions courte distance	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)	Ref.
Co ²⁺O ²⁻	1491.7	0.2951	0	31
Cu ²⁺O ²⁻	3860.6	0.2427	0	32
Mn ³⁺O ²⁻	1267.5	0.3214	0	33
Fe ³⁺O ²⁻	1156.36	0.3299	0	34
Cr ³⁺O ²⁻	1734.1	0.3010	0	
La ³⁺O ²⁻	5700.52	0.29885	38.9365	35
Zr ⁴⁺O ²⁻	985.869	0.3760	0	
Ti ⁴⁺O ²⁻	877.2	0.38096	9.0	33
V ⁵⁺O ²⁻	5312.99	0.26797	0	
Ta ⁵⁺O ²⁻	1315.57	0.36905	0	30
Nb ⁵⁺O ²⁻	1796.3	0.34598	0	36

Eléments du modèle en couches	Y (e)	k (eVÅ ⁻²)
Co ²⁺	3.503	110.5
Cu ²⁺	1.00	99999
Mn ³⁺	3	95.0
Fe ³⁺	4.97	304.7
Cr ³⁺	0.97	67.0
La ³⁺	-6	460.0
Zr ⁴⁺	1.350	169.617
Ti ⁴⁺	-35.86	95.0
V ⁵⁺	5	99999
Ta ⁵⁺	-4.596	5916.77
Nb ⁵⁺	-4.497	1358.58

Energies de réseau	U _L (eV)	Ref.
CoO	-40.83	37
CuO	-42.86	
Mn ₂ O ₃	-150.82	37
Fe ₂ O ₃	-150.85	37
Cr ₂ O ₃	-136.82	37
La ₂ O ₃	-130.53	35
ZrO ₂	-108.25	
TiO ₂	-112.45	37
V ₂ O ₅	-387.2	
Ta ₂ O ₅	-317.51	(calc.)
Nb ₂ O ₅	-322.0	36
WO ₃	-212.67	(calc.)
Bi ₂ O ₃	-139.39	

* Substitutions du Bismuth

Deux substitutions ont été trouvées favorables sur le site du Bismuth : La^{3+} et Mn^{3+} .

Le premier cas (substitution par La^{3+}) est en accord avec les résultats expérimentaux de Watanabe (29) qui a décrit deux solutions solides dans le binaire $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{La}_2\text{WO}_6$, dont l'une possède la structure de Bi_2WO_6 et est stable jusqu'à $x = 0.2$ selon la formule $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$.

Il semble, d'après nos calculs, que la substitution par le cation Mn^{3+} serait à envisager; nous n'avons pas connaissance à ce jour de résultats particuliers concernant une telle substitution.

III 4) Clusters $\text{Ta}'_w \dots \text{V}''_o$

Une étude des composés Bi_2WO_6 dopés (11) a montré très clairement que leur conductivité dépendait non seulement de la nature mais aussi du taux d'ion substituant (figure 8), et était donc liée à l'importance des interactions dopant-lacune(s) (pour des substituants de valence inférieure), puisque les défauts de compensation de charge interagissent généralement avec les substituants par des forces coulombienne et élastique. De telles interactions se traduisent souvent par la formation de clusters bien définis, que nous allons maintenant étudier.

Dans le cas de faibles taux de substitution, ces clusters sont constitués de simples "paires" (atome substituant)-(lacune d'oxygène), dont l'énergie de liaison interviendra directement dans le calcul de l'énergie d'activation du matériau, comme nous le verrons plus loin. Les énergies de liaison se déduisent des énergies de dopant seul et de lacune seule selon la formule :

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{cluster}} - \sum (E_{\text{défaut isolé}})$$

c'est à dire, dans notre cas :

$$E = E(\text{Ta}_{\text{W}} \dots \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) - [E(\text{Ta}_{\text{W}}) + E(\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})]$$

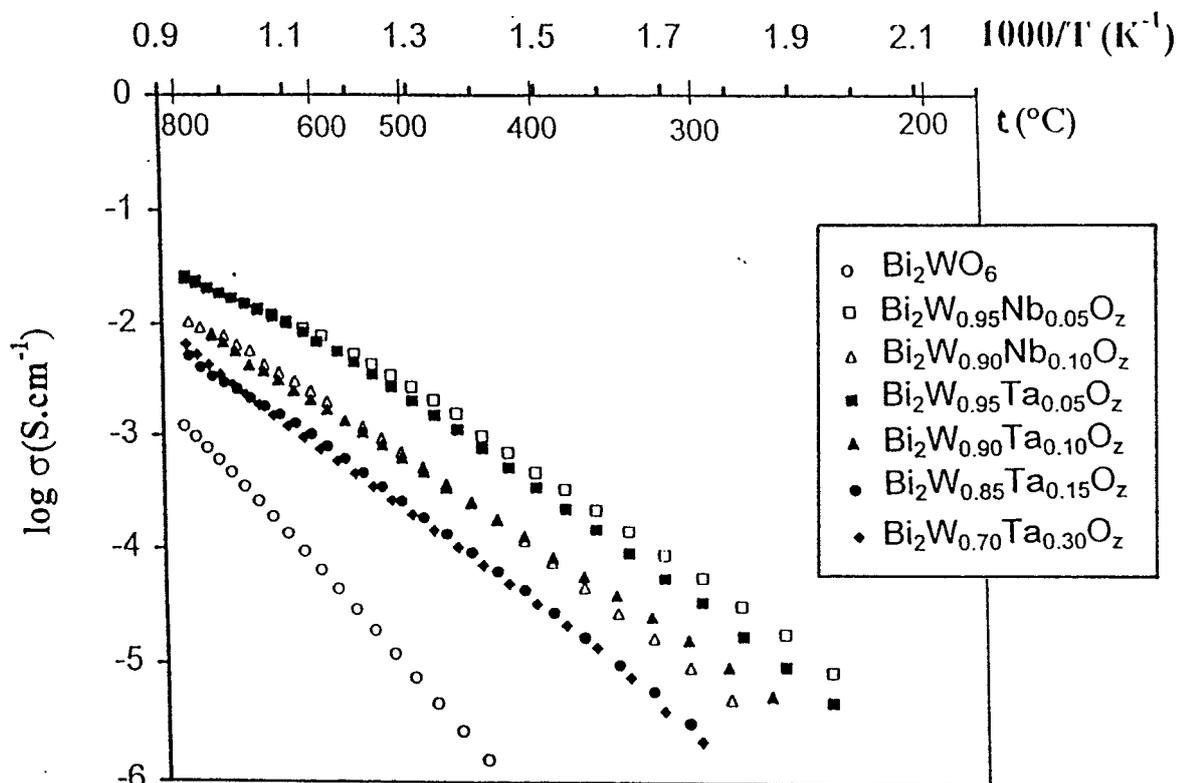


Figure 8 : Courbes de conductivité de $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_z$ et $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_z$

Le choix du substituant s'est porté sur Ta^{V} après avoir vérifié que les calculs menés sur Nb^{V} amenaient aux mêmes résultats. Dans tous nos calculs, la position du Tantale a été fixée sur un site W et les lacunes indifféremment en site $\text{O}_{(1, 4, 5 \text{ ou } 6)}$ de l'octaèdre entourant le dopant et des octaèdres voisins. Les potentiels de Buckingham utilisés pour Ta^{V} ont été tirés de l'étude réalisée antérieurement sur KTaO_3 (30). Les résultats obtenus ont été résumés sur la figure 9, donnant les énergies de liaison des différents clusters considérés (chaque valeur étant placée sur le site oxygène où la lacune du cluster était fixée).

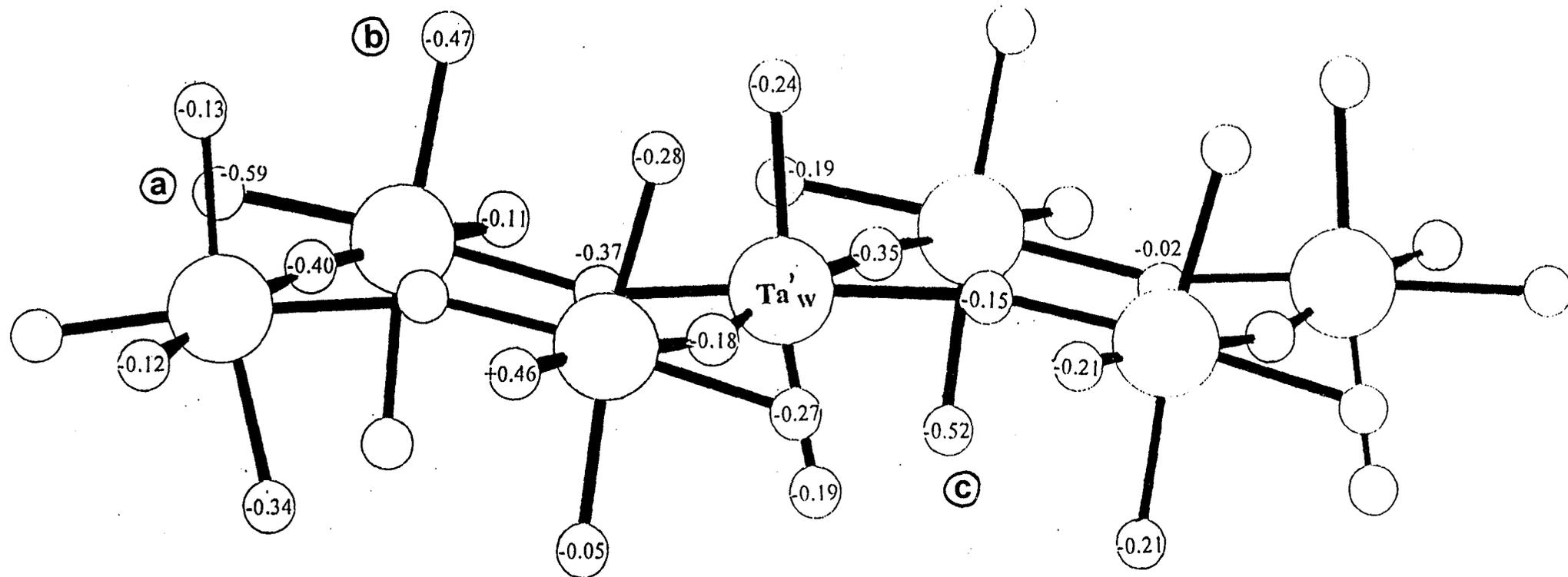


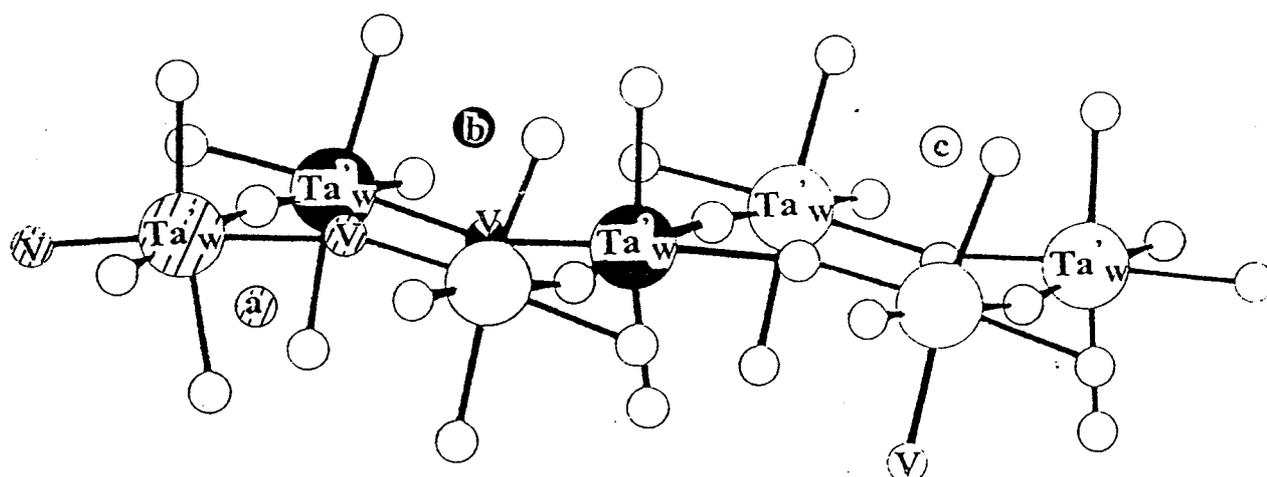
Figure 9 : Energies de liaison des clusters $Ta'_{w}...V''_O$ dans les couches de type pérovskite

Les calculs révèlent que les énergies d'interaction dopant-lacune sont fortes, aussi bien quand la lacune est située sur un site de l'octaèdre entourant l'ion dopant, que sur un site d'un octaèdre voisin. Les énergies de liaison les plus élevées, et par conséquent la plus grande stabilité, sont obtenues pour les positions a, b et c (-0.59, -0.47, et -0.52eV respectivement); ce qui suggère clairement une forte tendance à la formation de clusters "longue distance".

En terme de conductivité, ce phénomène se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation d'une quantité égale à environ la moitié de l'énergie de liaison trouvée (33), c'est-à-dire 0.25 à 0.30eV si l'on considère les trois cas cités ci-dessus. Ce qui amènerait à une énergie totale de 0.79 à 0.84eV. Substituer un ion W^{VI} par un ion Ta^V au milieu de 200 atomes ("région I") correspond à un taux de substitution de $x = 0.043$ dans la formule $Bi_2W_{1-x}Ta_xO_z$. Comme l'énergie d'activation trouvée par N. Baux (11) pour des températures inférieures à 450°C, est de 0.79eV pour le composé $Bi_2W_{0.95}Ta_{0.05}O_z$, nos résultats sont en très bon accord avec cette valeur expérimentale.

De plus, N. Baux a observé une légère cassure réversible sur les courbes de conductivité, vers 550°C, même s'il n'a pu détecter aucun effet thermique associé par analyses thermiques. L'hypothèse alors émise d'une corrélation possible entre cette cassure et une transition de phase ordre-désordre due à l'apparition d'interactions dopant-lacune à basse température, est confirmée par cette étude. Cette même hypothèse peut être émise dans le cas des BIMEVOX, pour expliquer la transition $\gamma' \leftrightarrow \gamma$.

Trois autres calculs ont été réalisés, pour des configurations représentées sur la figure 10. La configuration "a" (un atome de substitution et deux lacunes) est défavorable, ce qui laisse prévoir que pour de faibles taux de dopants, il est peu probable que des agrégats se forment.



Configuration (a) : $E_{\text{bind}} = +0.65\text{eV}$

Configuration (b) : $E_{\text{bind}} = -0.31\text{eV}$

Configuration (c) : $E_{\text{bind}} = -0.48\text{eV}$

Figure 10 : Trois exemples de doubles clusters

Au contraire, les doubles clusters "b" et "c" (deux atomes de Ta pour une lacune) sont stables, avec une énergie de liaison moyenne supérieure dans la configuration "c", lorsque la lacune est située sur une position $O_{(6)}$ d'un octaèdre voisin. Dans chacun des deux cas, les valeurs moyennes sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour de simples clusters (-0.31eV pour "b" et -0.48eV pour "c"). Pour de faibles taux de dopants ($\approx 4\%$ dans le cas de simples clusters) comme pour des taux plus élevés ($\approx 8\%$ dans le cas des doubles clusters "b" et "c"), nos calculs ont prouvé l'existence d'interactions dopant-lacunes, avec une meilleure stabilité pour les clusters "longue distance". Néanmoins, des calculs supplémentaires seraient nécessaires pour préciser l'influence du taux de dopant sur la conductivité.

IV) CONCLUSION

* Les calculs d'énergies de solution ont permis de retrouver les résultats expérimentaux donnant deux substitutions favorables en site W (Nb^{V} et Ta^{V}) et une en site Bi (La^{3+}), et ils laissent prévoir que Cr^{III} et peut-être Zr^{IV} seront de bons substituants du W .

* Nos résultats de calculs de chemins de diffusion dans les Bi_2WO_6 dopés indiquent des chemins préférentiels en zigzag, tout à fait cohérents avec les résultats expérimentaux obtenus sur un BICOVOX (étude de diffraction neutronique et diffusion quasiélastique cohérente des neutrons).

* Les calculs de clusters ont souligné l'existence d'interactions dopant-lacune avec des énergies de liaison assez élevées qui permettent d'expliquer l'existence, aussi bien dans Bi_2WO_6 dopé que dans les BIMEVOX, de deux régimes de conductivité dans les diagrammes d'Arrhénius avec une plus forte énergie d'activation à basse température.

Bibliographie

- (1) B. Aurivillius, *Ark. Kemi*, 2, 519 (1950)
- (2) J.L. Hutchinson, J.S. Anderson et C.N.R. Rao, *Proc. R. Soc. London, A* 355, 301 (1977)
- (3) B. Frit et J.P. Mercurio, *J. Alloys Compounds*, 188, 27 (1992)
- (4) A.Q. Pham, M. Puri, J.F. Dicarolo et A.J. Jacobson, *Solid State Ionics*, 72, 309 (1994)
- (5) A.Q. Pham, I. Yazdi et A.J. Jacobson, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1559 (1995)
- (6) K.R. Kendall, J.K. Thomas et H.C. zur Loye, *Solid State Ionics*, 70/71, 221 (1994)
- (7) K.R. Kendall, J.K. Thomas et H.C. zur Loye, *Chem. Mater.*, 7, 50 (1995)
- (8) J.K. Thomas, K.R. Kendall et H.C. zur Loye, *Solid State Ionics*, 70/71, 225 (1994)
- (9) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *J. Solid State Chem.*, 122, 394-406 (1996)
- (10) T. Takahashi, T. Esaka et H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, 7, 299 (1977)
- (11) N. Baux, R.N. Vannier, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, Singapour, Dec.1995, sous presse
- (12) B.G. Dick et A.W. Overhauser, *Phys. Rev. B*112, 90 (1958)
- (13) C.R.A. Catlow, *Solid State chemistry techniques*, chap. 7, eds. A.K. Cheetem and P. Day, Oxford (1987)
- (14) C.R.A. Catlow, *Computer-Aided Molecular Design*, chap.21, eds. W.G. Richards
- (15) I.G. Ismailzade et F.A. Mirishili, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 14, 636 (1970)
- (16) H.W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz et A. Kochel, *Ferroelectrics*, 4, 51-55 (1972)
- (17) R.W. Wolfe, R.E. Newnham et M.I.Kay, *Solid State Comm.*, 7, 1797-1801 (1969)
- (18) E.L. Gal'perin, L.Ya. Erman, I.K. Kolchin, M.A. Belova et K.S. Chernyshev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol.11, No9, 1137-1142 (1966)

- (19) V.K. Yanovskii, V.I. Voronkova, A.L. Aleksandrovskii et V.R. D'Yakov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 222(1), 94 (1975)
- (20) A.D. Rae, J.G. Thomson et R.L. Withers, Acta Cryst. B47, 870-881 (1991)
- (21) K.S. Knight, Mineralogical Magazine, Vol.56, 399-409 (1992)
- (22) S. Seong, K.A. Yee et T.A. Albright, J. Am. Chem. Soc., 115, 1981-1987
- (23) D. Le Bellac, J.M. Kiat et P. Garnier, J. of Solid State Chem., 114, 459-468 (1995)
- (24) N.F. Mott et M. Littleton, J. Trans Farad. Soc. 34, 485 (1938)
- (25) J.D. Gale, GULP Code, Imperial College London (1993); Phil-Mag
- (26) R.N. Vannier, G. Nowogrocki et G. Mairesse, J. Mater. Chem., 5(2), 361-363 (1995)
- (27) V.G. Koshelyaeva, A.A. Bush, Yu.V. Titov et Yu.N.Venetsev, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 33, 3143-3146 (1988)
- (28) E.G. Awakumov, V.G. Osipyan, A.I. Rykov, M.I. Tarantsova, L.M.Savchenko et V.F. Sysoev, Neorganicheskie Materialy, Vol. 26, No8, 1748-1751 (1990)
- (29) A. Watanabe, Z. Inoue et T. Ohsaka, Mat. Res. Bull., 15, 397-404, (1980)
- (30) M. Exner, H. Donnerberg, C.R.A. Catlow et O.F. Schirmer, Phys. review B, Vol. 52, 3930-3939 (1995)
- (31) G.V. Lewis et C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. : Sol. Stat. Phys., 18, 1149 (1985)
- (32) M.S. Islam et L.J. Winch, Phys. Rev. B, 52, 14, 10510-10515 (1995)
- (33) M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale et C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem., 99 (1995)
- (34) M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale et C.R.A. Catlow, J. Sol. Stat. Chem., 118, 125-132 (1995)
- (35) D.J. Ilett et M.S. Islam, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 3833-3839 (1993)*
- (36) R.C. Baetzold, Phys. Rev. B, 48, 5789 (1995)
- (37) C.M. Freeman et C.R.A. Catlow, J. Sol. Stat. Chem., 84 (1990)

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail qui vous a été présenté dans ce mémoire avait pour objectif de caractériser la famille des BICOVOX et de mieux comprendre leur comportement, en vu d'une optimisation des performances de ces composés, dans un but d'application technologique de pompage à oxygène.

Une première partie a permis d'établir les limites des phases thermodynamiquement stables à température ambiante au sein du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CoO}$. Il a été montré que les composés pouvaient s'écrire sous la forme $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$, le mécanisme intervenant pour $y > 0$ est une substitution partielle du Vanadium par le Bismuth en excès, alors qu'aucune stabilisation n'est possible pour $y < 0$. L'étude d'un monocristal de composition $\text{Bi}_2\text{V}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_z$ a souligné, en particulier, l'éclatement des atomes d'oxygène au sein des feuillets de type pérovskite, ce désordre étant probablement à l'origine des performances en conductivité de ces matériaux à basse température. Ces performances ont été trouvées du même ordre de grandeur pour les composés correspondant à $0 \leq y \leq 0.04$ et $0.10 \leq x \leq 0.15$, qui se caractérisent donc tous par des énergies d'activation d'environ 0.6eV à basse température, avant la transition se situant aux environs de 550°C, qui voit l'énergie d'activation s'abaisser à 0.4eV. Nos efforts se sont alors portés sur la température de transition γ' ordonnée \leftrightarrow γ désordonnée, interprétée en terme de microdomaines qui, en dessous d'une certaine température, s'ordonneraient au sein de la matrice désordonnée. Plusieurs essais de doubles et multiples substitutions ont été réalisés en site Bismuth (Pb^{II}) comme en site Vanadium (Co^{II} , Cu^{II} , Nb^{IV} , Sb^{IV}), dans l'espoir de gêner la croissance des microdomaines, ordonnés différemment suivant la nature du dopant, et d'abaisser ainsi par effet de synergie la température de transition. Les résultats obtenus ont permis au mieux une diminution d'environ 100°C, sans aucune modification favorable des énergies d'activation, voire même au contraire une diminution de la

conductivité. Toutefois, la possibilité d'un abaissement quand même significatif doit être gardée en mémoire. Les conditions d'application technologique nous amèneront peut-être à reconsidérer ces matériaux.

Les différentes analyses de nombre de transport, réductibilité et rendement faradique ont été étudiées en fonction de la composition chimique. Des comportements très différents en réductibilité ont ainsi pu être observés : un enrichissement en Bismuth et/ou un appauvrissement en Cobalt en site Vanadium augmente(nt) la stabilité des composés. Par contre, une contribution électronique significative à haute température a été déterminée. Elle est du même ordre de grandeur pour tous les BICOVOX testés; et avant de déterminer une influence éventuelle de la composition chimique sur les rendements faradiques (de l'ordre de 65-75%), des mesures supplémentaires seront nécessaires. Il semblerait que le taux de Cobalt soit un paramètre plus sensible que le taux de Bismuth en site Vanadium.

La modélisation énergétique de Bi_2WO_6 , composé de la famille d'Aurivillius de structure plus simple que celle des BIMEVOX, a permis de déterminer les chemins préférentiels de migration des atomes d'oxygène au sein de ce matériau. La forme sinusoïdale trouvée est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Ch. Muller sur le composé BICOVOX.20 ($x = 0.20$, $y = 0$). Les calculs d'énergie de clusters ont souligné l'existence d'interactions dopant-lacune assez fortes pour expliquer la présence de deux régimes de conductivité dans les diagrammes d'Arrhénius, observés également dans les BIMEVOX.

Les connaissances sans cesse plus précises acquises sur les caractéristiques complexes des BIMEVOX et cette première approche de modélisation pourront servir de base aux investigations plus approfondies sur ces matériaux dont le comportement reste encore bien mystérieux...

ANNEXES

ANNEXES

Ces annexes résument les différentes techniques de synthèses et de mesures physiques utilisées lors de ce travail.

A) SYNTHESSES

Les différents échantillons ont été synthétisés par voie solide à partir des oxydes purs :

Bi_2O_3 , Aldrich 99.9% en pureté

V_2O_5 , Aldrich, 99.6% en pureté

CoO , Aldrich, > 99% en pureté

PbO , Aldrich, 99.9% en pureté

Sb_2O_5 , Aldrich, 99.995% en pureté

Nb_2O_5 , Jonhson Matthey, 99.5% en pureté

CuO , Aldrich, > 99% en pureté

Ces oxydes, pesés dans des proportions stoechiométriques ont été broyés ensemble en mortier d'agate, portés 12 heures à 600°C, puis 12 heures à 700°C et finalement 24 heures à la température de synthèse désirée (800°C ou 820°C suivant les composés).

Entre deux recuits consécutifs, ces mélanges ont été trempés à l'air et intimement broyés en mortier d'agate. Enfin, une fois purs, les mélanges ont été refroidis lentement de leur température de synthèse à température ambiante, avec une vitesse de -20°C par heure.

Ces synthèses ont été effectuées en nacelle d'or, inerte vis-à-vis de nos matériaux.

Les cristaux étudiés ont été obtenus en fondant les échantillons à 950°C, puis en les refroidissant très lentement (3°C/h) jusqu'à 800°C, température à laquelle le four a été coupé.

B) DIFFRACTION X SUR POUDRE

Les phases obtenues sont contrôlées par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation Guinier de Wolf (Enraf-Nonius) qui utilise un rayonnement issu d'une anticathode de Cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($\lambda_{K\alpha} = 1.54178\text{\AA}$).

L'affinement des paramètres de maille est fait par la méthode des moindres carrés à partir des angles de Bragg 2θ relevés sur les diffractogrammes de poudre obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. Un domaine angulaire compris entre 10 et 70° est exploré avec un pas de mesure de 0.02° et un temps d'intégration de 1.5s.

Nous avons également utilisé le diffractomètre D5000 en configuration haute température. L'enregistrement des spectres a été effectué de l'ambiante à 650°C, par pas de 25°C. La vitesse de chauffe entre deux paliers consécutifs était de 0.2°C/s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles citées précédemment, à température ambiante, à l'exception du temps d'intégration, ici de 4s.

Les échantillons ont été déposés sur une plaque d'or, au centre du diffractomètre.

C) DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL

L'étude du monocristal a été effectuée sur un diffractomètre NONIUS CAD4 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I.

Cet appareil utilise une radiation issue d'une anticathode de Molybdène dont la longueur d'onde K_{α} ($\lambda_{K_{\alpha}} = 0.7107\text{\AA}$) est isolée par un monochromateur en graphite. La détermination structurale a ensuite été réalisée par la méthode de l'atome lourd à l'aide d'une chaîne de programmes adaptée.

Les facteurs de reliabilité R et R_w permettent de contrôler la convergence de l'affinement.

D) STRUCTURE SUR POUUDRE - AFFINEMENT RIETVELD

Sur un diagramme de diffraction sur poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion. En 1969, H.M. Rietveld (1) a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil du diagramme de diffraction. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, la méthode de Rietveld consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés, les profils de diffraction calculé et observé.

Le profil calculé au point $2\theta_i$ résulte de la somme des contributions des réflexions se chevauchant à ce point, la forme de raie des réflexions étant décrite par une fonction analytique (Pseudo-Voigt dans notre cas). La position des réflexions est régie par les valeurs affinées des paramètres de maille, ainsi que par le décalage à l'origine dû à l'appareillage et autres corrections géométriques telles que le déplacement de l'échantillon etc... La largeur à mi-hauteur est fonction de 2θ et est généralement contrôlée par trois paramètres affinables (formule de Caglioti et al.

(2)). L'intensité intégrée de chaque pic de Bragg dépend du facteur de structure et par conséquent, des paramètres atomiques.

Le profil calculé au point $2\theta_i$ peut donc être décrit par l'équation suivante :

$$y_{ci} = y_{bi} + (\sum_{\Phi} S_{\Phi}) (\sum_n j_{\Phi n}) c_{\Phi n} |F_{\Phi n}| \Omega_{\Phi n}$$

où :

→ y_{ci} et y_{bi} sont respectivement l'intensité calculée et l'intensité du fond continu au point $2\theta_i$ du diagramme.

→ S_{Φ} est un facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase Φ .

→ $j_{\Phi n}$ est la multiplicité de la $n^{\text{ième}}$ réflexion.

→ $c_{\Phi n}$ est un terme prenant en compte des facteurs correctifs tels que Lorentz polarisation, orientation préférentielle, asymétrie, etc...

→ $|F_{\Phi n}|$ est le module du facteur de structure défini par :

$$F_{\Phi n}(hkl) = \sum_j f_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j))$$

où f_j et B_j sont respectivement le facteur de diffusion atomique aux rayons X (3) (ou longueur de diffusion aux neutrons) et le facteur d'agitation thermique du $j^{\text{ième}}$ atome.

→ $\Omega_{\Phi n}$ décrit la fonction analytique définissant la forme de raie de la $n^{\text{ième}}$ réflexion.

La première sommation est faite sur toutes les phases diffractantes, la deuxième est faite sur toutes les réflexions contribuant à la valeur du profil y_{ci} du $i^{\text{ième}}$ point du diagramme.

E) ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE : DSC

Les analyses par DSC sont effectuées à l'aide d'un appareillage Dupont Instrument 910 couplé avec un analyseur thermique 1090B sur environ 80mg de produit. Les mesures se font à une vitesse de balayage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La référence utilisée est l'alumine.

Par convention, les pics dirigés vers le haut traduisent un phénomène exothermique, et inversement, ceux dirigés vers le bas, un phénomène endothermique.

F) MESURES DE CONDUCTIVITE

Elles sont effectuées par la méthode des impédances complexes à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170, piloté par micro-ordinateur.

L'échantillon se présente sous forme de pastille cylindrique de 0.5cm de diamètre et environ 0.25cm de hauteur, obtenue par pressage de la poudre préalablement broyée et frittée à 800°C pendant trois heures. Un dépôt d'or a été effectué sur chaque face par évaporation sous vide. Les mesures ont été réalisées entre 100 et 700°C ou 800°C par pas de 20°C, avec un temps de stabilisation de 60 minutes entre deux mesures consécutives.

L'impédance de l'échantillon est mesurée sur une gamme de fréquences allant de 1 à 10⁶Hz. Les matériaux utilisés étant particulièrement bons conducteurs, la conductivité peut être globalement exprimée suivant une loi de type Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$.

Le tracé de $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ donne une droite dans les différents domaines de phases existants et permet, après linéarisation par la méthode des moindres carrés, d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation.

Le premier cycle de chauffage n'étant pas toujours significatif, à chaque fois deux cycles chauffage-refroidissement ont été effectués. Seules les données correspondant au deuxième cycle ont été considérées.

Bibliographie

(1) H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)

(2) G. Caglioti, A. Paoletti et F.P. Ricci, Nucl. Instrum., 3, 223 (1958)

