

gen 20006775

50376
1998
37



THESE

présentée à
l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Nathalie PORTEFAIX

Ingénieur E.N.S.C.L.

**Elaboration d'oxydes mixtes conducteurs ioniques à base
de bismuth et de terres rares.
Investigations structurales et valorisation des propriétés
catalytiques.**

soutenue le 13 février 1998 devant la commission d'examen

Président :	J.P. WIGNACOURT	Professeur
Rapporteurs :	E. BORDES G. VACQUIER	Professeur Maître de conférences HDR
Examineurs :	P. CONFLANT M. DRACHE M. TOUBOUL	Professeur ENSCL Chargé de recherche CNRS Professeur

Je remercie vivement le professeur Boivin pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, ainsi que les membres du jury : Messieurs Conflant, Drache et Wignacourt qui m'ont patiemment encadrée au cours de ces 3 années ½; Madame Bordes, Professeur à l'Université de Compiègne, qui a pris la peine de reprendre en détail la partie catalyse de ce mémoire; Monsieur Vacquier, Maître de Conférences à l'Université de Marseille, dont les remarques ont permis d'améliorer la présentation de ce travail, et le professeur Touboul de l'Université d'Amiens.

Je remercie également tous les membres extérieurs au laboratoire qui ont participé directement ou indirectement à cette thèse en l'enrichissant de leurs compétences : Monsieur Aboukais pour les spectres RPE, Monsieur Revel pour les spectres RMN, Monsieur Gengembre pour l'XPS, Monsieur Pierlot pour les mesures de granulométrie laser et, au Japon, le professeur Otsuka qui m'a accueillie dans son laboratoire et initiée à la catalyse, ainsi que Nakamura-san, Ishiguro-san, Takahashi-san, Kikuchi-san et les autres membres du laboratoire pour leur patience. Je remercie aussi le professeur Watanabe de m'avoir accueillie non seulement au NIRIM mais aussi sous son toit, et ainsi permis, avec son épouse, de découvrir le Japon.

Je tiens à associer à ce travail tous les membres du laboratoire, en particulier Nora pour sa gentillesse et son inaltérable sourire, Rose-Noëlle pour son enthousiasme et sa disponibilité, Monsieur Lagrenée pour ses conseils en chimie organique et mes amis Sophie et Catherine qui m'ont aidée à terminer à temps, Fouad, Negar et les autres...

J'ajoute une mention spéciale à deux amies, aussi bien au labo qu'en dehors, Odile pour sa gentillesse et sa légendaire disponibilité et Christine pour le soutien "incommensurable" qu'elle m'a apporté, ainsi qu'à ma mère, à qui je rend hommage pour son infinie patience.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Etude des diagrammes ternaires Bi-Ln-V-O (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb)	
I-1 Introduction	4
I-2 Synthèses	6
I-3 Etude de stabilité	8
I-3-a Domaines de trempe	8
I-3-b Stabilité de la phase δ	12
I-3-b-i Influence du taux de vanadium	12
I-3-b-ii Influence de la vitesse de chauffe	14
I-3-c Evolution des paramètres de maille	16
I-3-c-i Evolution en fonction de la composition	16
I-3-c-ii Evolution en fonction de la température	19
I-4 Etude de la conductivité	20
I-4-a Mesure de la conductivité	20
I-4-a-i Principe	20
I-4-a-ii Résultats	23
I-4-b Mesure du nombre de transport	30
I-4-b-i Principe de la mesure	30
I-4-b-ii Résultats	33
I-5 Détermination des degrés d'oxydation des ions métalliques	34
I-5-a Analyse par RMN du solide	35
I-5-b Analyse par RPE	37
I-5-c Discussion	41
I-6 Conclusion	42
Bibliographie	44

Chapitre II	Etude de phases obtenues par décomposition de complexes oxaliques	
II-1	Introduction	46
II-2	Etude de quelques complexes	48
II-2-a	Complexes du bismuth et des terres rares	48
II-2-a-i	Synthèses	48
II-2-a-ii	Analyse quantitative	49
II-2-b	Complexation du vanadium	52
II-2-b-i	Synthèse	52
II-2-b-ii	Analyse quantitative	54
II-2-c	Complexation du phosphore	56
II-2-d	Structure des complexes oxaliques	58
II-3	Etude de stabilité	60
II-3-a	Stabilité des phases quadratiques	60
II-3-a-i	Stabilité des phases Bi-Ln-O	60
II-3-a-ii	Stabilité des phases Bi-Ln-V-O	63
II-3-a-iii	Stabilité des phases Bi-P-O	65
II-3-b	Stabilité de la phase haute température	67
II-4	Mesures d'aires spécifiques	70
II-4-a	Principe de la méthode	70
II-4-b	Résultats	71
II-4-c	Granulométrie	73
II-5	Etude des propriétés de conductivité	75
II-5-a	Echantillon $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{O}_{1,5}$	76
II-5-b	Echantillon $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$	78
II-5-c	Echantillon $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$	80
II-6	Conclusion	81
	Bibliographie	83

Chapitre III Etude de l'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique et de quelques complexes.

III-1 Introduction	84
III-2 Structure de l'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique	85
III-2-a Synthèse	85
III-2-b Décomposition thermique	87
III-2-c Résolution de la structure	89
III-2-c-i Méthode de résolution	89
III-2-c-ii Description de la structure	91
III-3 Etude de quelques complexes	95
III-3-a Méthodes de synthèse et d'analyse	95
III-3-b Complexes du bismuth	96
III-3-c Complexes des terres rares	97
III-3-d Complexes des alcalino-terreux	98
III-4 Structure de BaDHT, 3H ₂ O	102
III-4-a Résolution structurale	102
III-4-b Caractérisation par infra-rouge	108
III-5 Coprécipitation	110
III-5-a Système Bi-Eu-V-O	110
III-5-b Système Bi-Ba-O	112
III-6 Conclusion et limites	113
Bibliographie	115

Chapitre IV Etude de propriétés catalytiques

IV-1 Réaction d'oxydation à haute température : couplage oxydant du méthane en hydrocarbures C ₂ .	116
IV-1-a Introduction	116
IV-1-b Préparation et mode opératoire	121
IV-1-c Résultats	123
IV-1-c-i Echantillons Bi _{1-x} Ln _x O _{1.5}	123
IV-1-c-ii Modification des conditions opératoires	134

IV-1-c-iii Etude d'échantillons dopés au vanadium	136
IV-2 Influence de la méthode de synthèse	140
IV-2-a Introduction	140
IV-2-b Mode opératoire	142
IV-2-c Résultats	143
IV-3 Conclusion	147
Bibliographie	149
Conclusion générale	151

Introduction générale

L'étude des conducteurs anioniques constitue depuis de nombreuses années le domaine principal d'activités du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS) de Villeneuve d'Ascq et a largement contribué à sa reconnaissance au niveau international. Dans ce domaine, la découverte d'une nouvelle famille de matériaux, les BiMeVOx, pour laquelle la stabilisation à basse température de la forme γ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a permis d'obtenir vers 350°C des niveaux de conductivité de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, a marqué une étape importante. Ces performances exceptionnelles ont été reliées aux effets conjugués de la forte polarisabilité du bismuth et de la coordination désordonnée du vanadium. Elles dépassent dans cette gamme de température celles du précédent "leader" que constituait la famille des oxydes mixtes de structure fluorine à base de bismuth et de terre rare parmi lesquels le matériau $\text{Bi}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ était une référence. La conductivité intéressante de cette famille a été attribuée, en plus de la présence de l'ion Bi^{3+} fortement polarisable, au caractère désordonné et lacunaire à 25% du sous-réseau anionique. Les matériaux correspondants présentent de meilleures conductivités que celles des BiMeVOx au-dessus de 600°C , mais cristallisent dans une structure métastable dont l'évolution au cours du temps provoque une dégradation des propriétés.

Dans ce contexte, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la substitution de vanadium sous forme d'oxyde V_2O_5 dans le réseau structural de ces matériaux, en espérant de cette manière favoriser :

- une augmentation de la stabilité de la structure provoquée par la diminution du taux de lacunes anioniques.

- une amélioration des propriétés conductrices intrinsèques du matériau résultant de l'aptitude du vanadium à s'accommoder d'un environnement désordonné.

Cette étude est décrite dans le chapitre I.

Une autre façon d'améliorer la conductivité de ces céramiques peut être d'envisager l'utilisation de synthèses basse température dans l'étape préliminaire de préparation des oxydes mixtes. Ainsi la coprécipitation de complexes métalloorganiques est largement employée depuis quelques années pour diminuer les températures et les temps de synthèse. Ce procédé permet d'une part d'obtenir le mélange intime de métaux au niveau atomique, théoriquement garant d'une plus grande homogénéité, et par conséquent d'une plus grande pureté des phases recherchées. D'autre part, il conduit à une granulométrie beaucoup plus faible, ce qui constitue un élément favorable à l'élaboration de céramiques de compacités élevées et se révèle beaucoup moins gourmand d'un point de vue énergétique que les synthèses classiques par voie solide. Nous avons appliqué ces méthodes à la préparation d'oxydes mixtes à base de bismuth en utilisant l'acide oxalique, qui figure parmi les ligands classiques commerciaux, mais aussi des molécules de plus grande taille présentant un nombre de sites de complexation potentiels plus élevé susceptibles de faciliter l'obtention de complexes polymétalliques.

Ces résultats sont présentés dans les chapitres II et III.

Les matériaux obtenus par synthèse "basse température" présentent généralement des aires spécifiques élevées favorables à l'émergence de propriétés catalytiques

intéressantes. L'existence de corrélations entre la conductivité par ions oxydes et l'activité catalytique dans les réactions d'oxydation a également été signalée. Nous avons examiné, de ce point de vue, les conducteurs anioniques préparés à basse température ainsi que ceux synthétisés par voie solide afin de réaliser une étude comparative.

Celle-ci, appliquée au couplage oxydant du méthane, a été effectuée dans le laboratoire du professeur Otsuka de Tokyo. Elle est décrite dans le chapitre IV de ce mémoire.

Chapitre I

Etude des diagrammes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

($\text{Ln}=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb}$)

I-1 Introduction et rappels bibliographiques

La phase haute température cubique faces centrées $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ (figure 1), stable entre 730 et 825°C est bien connue pour ses remarquables propriétés de conduction anionique [1]. Ces propriétés sont liées à une structure lacunaire désordonnée en ions O^{2-} [2].

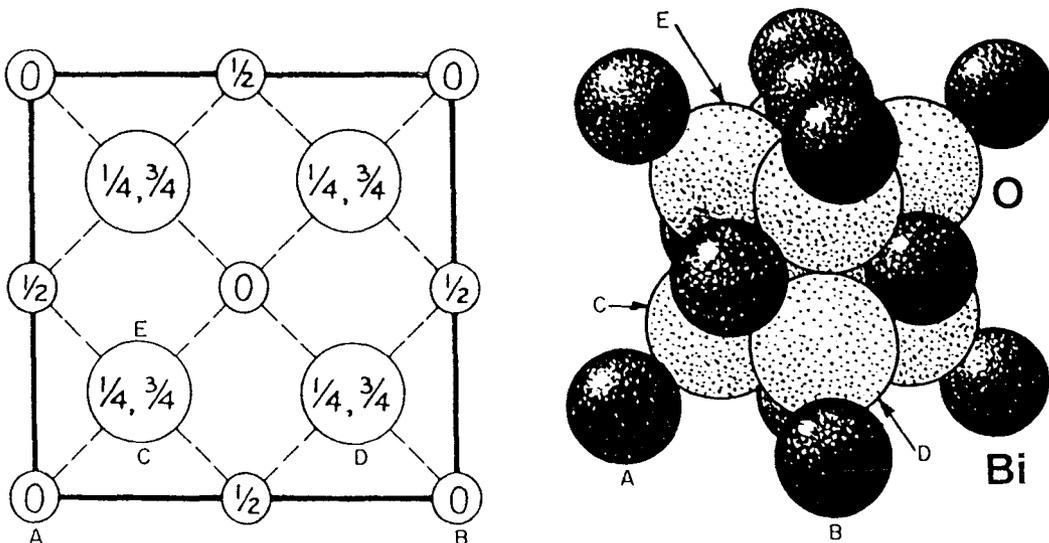


Figure1-Structure fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La substitution partielle de l'ion Bi^{3+} par de nombreux cations a déjà été envisagée et a permis de préserver la phase δ à basse température [3-14]. Cependant, cette stabilisation dépend fortement des conditions de trempe des échantillons à partir du domaine d'équilibre. Par exemple, la phase δ n'est pas conservée dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ lorsque les échantillons sont trempés à l'air dans des creusets d'alumine [15, 16]. Par contre, l'exploration du système Bi-Ca-Pb-O a mis en évidence l'effet favorable d'une double substitution cationique : la phase δ est alors facilement trempable en creuset d'alumine.

L'étude du comportement thermique d'échantillons Bi-Ca-Pb-O et Bi-Ln-Pb-O a montré qu'il s'agit de formes métastables et que les phases à base de terres rares présentent une meilleure stabilité que celles au calcium. Le gain de stabilisation s'accompagne d'une baisse de la conductivité ionique due à une diminution du nombre de lacunes anioniques. L'influence de la nature du cation dopant sur cette propriété a été examinée. Pour les phases stables et métastables contenant un même taux de bismuth, la conductivité augmente avec le taux d'ions Pb^{2+} [11, 17]. Ceci est attribué à la plus grande polarisabilité de Pb^{2+} par rapport à celle de Ca^{2+} ou Ln^{3+} .

De récentes études dans les systèmes Bi-V-O et Bi-(V,M)-O ont permis la découverte d'une nouvelle famille d'électrolytes solides, les BIMEVOX, dont la conductivité par ions oxydes est très élevée [18, 19]. Ces propriétés exceptionnelles sont liées aux rôles conjugués de la paire électronique déformable du bismuth et du polyèdre de coordination désordonné du vanadium.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet de la substitution du vanadium dans les systèmes binaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, susceptible de mieux stabiliser la phase fluorine, puisqu'elle diminue le nombre de lacunes anioniques. Dans cette partie, nous avons examiné plusieurs systèmes Bi-Ln-V-O (avec $\text{Ln}=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb}$). La stabilité de la phase δ en fonction de la composition et de la taille des cations a été étudiée, ainsi que la conductivité.

I-2 Synthèse

Les échantillons ont été préparés par synthèse à l'état solide à partir des oxydes :

Bi_2O_3 *Riedel de Hahn* (pureté >99,6%)

V_2O_5 *Aldrich* (pureté >99,9%)

Ln_2O_3 *Aldrich* (pureté >99,99%) pour $\text{Ln}=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb}$ et Tb_4O_7 .

L'oxyde de terbium Tb_4O_7 chauffé à blanc se transforme en Tb_2O_3 ; celui-ci ne se réoxyde pas au refroidissement. Cependant, pour des teneurs assez importantes en bismuth dans le système Bi-Tb-O , il a été montré [20] que l'oxyde de bismuth stabilise le degré +III d'oxydation du terbium et l'on peut donc considérer que l'on se trouve en présence du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$.

Bi_2O_3 et les oxydes Ln_2O_3 ont été chauffés pendant plusieurs heures respectivement à 600°C pour Bi_2O_3 , 300°C pour Y_2O_3 et Er_2O_3 et 700°C pour les autres oxydes, afin d'éliminer les traces de carbonates ou d'hydroxydes.

Les réactifs sont d'abord pesés en proportions stoechiométriques pour préparer les échantillons correspondants à $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x(1-y)\text{V}_y\text{O}_{1,5+xy}$. Ils sont ensuite mélangés et broyés intimement en mortier d'agate, puis chauffés à 750°C pendant 15 heures en creusets d'alumine. Après un nouveau broyage, les échantillons sont à nouveau chauffés pendant 15 heures à 800°C puis trempés à l'air.

Les phases résultantes sont analysées par diffraction des rayons X en chambre Guinier de Wolff ($\lambda\text{CuK}\alpha$).

Le traitement de chaque échantillon est poursuivi en augmentant la température par pas de 50°C jusqu'à ce que le cliché X caractéristique de la structure cfc de la phase δ soit obtenu, ou que la température de fusion des produits soit atteinte.

Des mesures de densité ont été effectuées sur un appareil automatisé Micromeritics Accupyc 1330 équipé d'une cellule de 1cm³.

L'étalonnage se fait à partir de la densité d'une bille étalon en acier. Les densités de la bille et de l'échantillon sont mesurées dix fois. Le résultat final est la moyenne de ces mesures.

La densité mesurée pour la composition $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,1}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$ est 8,566(2) g/cm³. Ce résultat confronté au résultat d'affinement du paramètre de maille cubique indique que celle-ci contient 4 unités formulaires (densité calculée $d_{\text{th}}=8,551\text{g/cm}^3$).

I-3 Etude de stabilité

I-3-a Domaine de trempe

Un domaine de structure δ a été obtenu à température ambiante pour tous les systèmes étudiés. A titre d'exemple, la figure 2 montre le plus grand domaine de solution solide type δ - Bi_2O_3 trempée qu'il est possible de préserver dans le système Bi_2O_3 - Eu_2O_3 - V_2O_5 . Les limites du domaine sont déterminées à partir d'une série d'échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x(1-y)\text{V}_{xy}\text{O}_{1,5+xy}$ avec x variant de 0,1 à 0,5 par pas de 0,05. En ce qui concerne l'introduction de vanadium, les échantillons sont synthétisés par incrément de $y=0,15$.

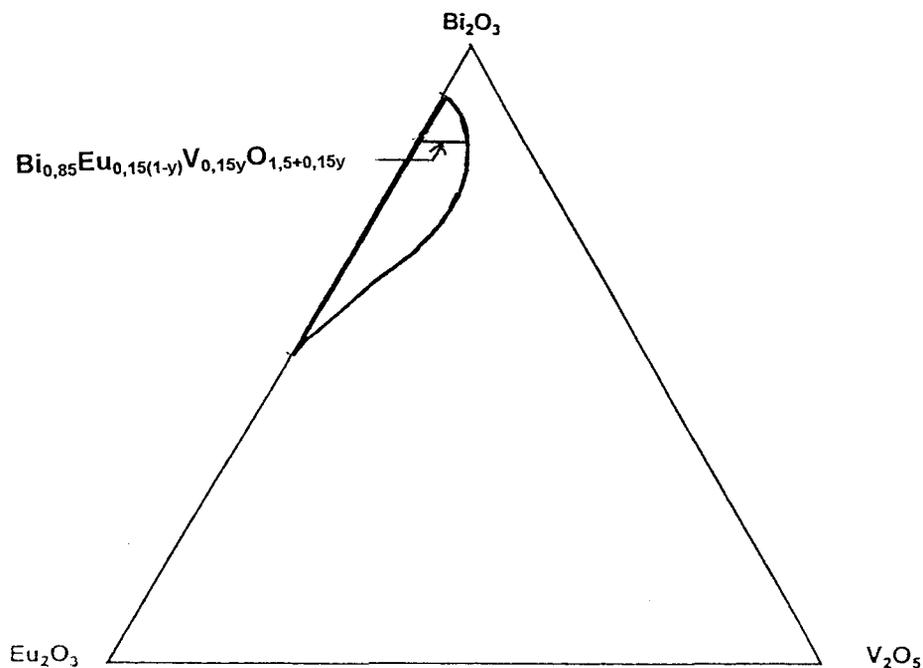


Figure 2-Domaine maximum d'obtention de la phase δ par trempe à l'air en creuset d'alumine dans le système Bi_2O_3 - Eu_2O_3 - V_2O_5 .

L'étude a été systématiquement menée sur les lignes $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ et $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,15}(1-y)\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$ pour chaque terre rare.

La taille du domaine de trempe dépend de la nature de la terre rare. De manière générale dans tous les systèmes, les domaines de trempe ont les caractéristiques suivantes :

- Les limites varient entre $0,1 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 0,6$.
- La température de traitement nécessaire pour atteindre le domaine d'équilibre de la phase δ augmente avec le pourcentage de terre rare. Par exemple, pour les échantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$ ($y=0$), la température croît de 800°C pour $x=0,1$ à 1050°C pour $x=0,5$.
- Pour une concentration en bismuth donnée, la température, qui dépend de la nature de la terre rare, décroît régulièrement en substituant Ln par V .
- L'étendue du domaine de trempe diminue quand la proportion d'oxyde de vanadium augmente.

Des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur un appareil Du Pont 910 relié à un analyseur 1090B. Quelques dizaines de milligrammes de poudre sont placés dans un creuset en or, la référence utilisée étant l'alumine calcinée. En général, la vitesse de chauffe est de $300^\circ/\text{h}$. Les résidus sont examinés par diffraction des rayons X. Des clichés de diffraction X en fonction de la température (DXHT) ont été réalisés en chambre Guinier-Lenné sur grille d'or, à une vitesse de 10 à $20^\circ\text{C}/\text{h}$.

Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, une phase de symétrie quadratique a été observée en limite du domaine précédent. Pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,15}\text{V}_{0,1}\text{O}_{1,6}$, elle est obtenue lorsque la trempe est effectuée en creuset d'alumine dans la gamme 750-1000°C; par contre, c'est la phase δ cfc qui est trempable en creuset d'or.

Pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{1,5}$, la phase quadratique est obtenue dès 750°C quelles que soient les conditions de trempe. Le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure 3a) et l'ATD (figure 3b) de ce dernier fournissent quelques renseignements sur les stabilités respectives des phases quadratique et δ cfc.

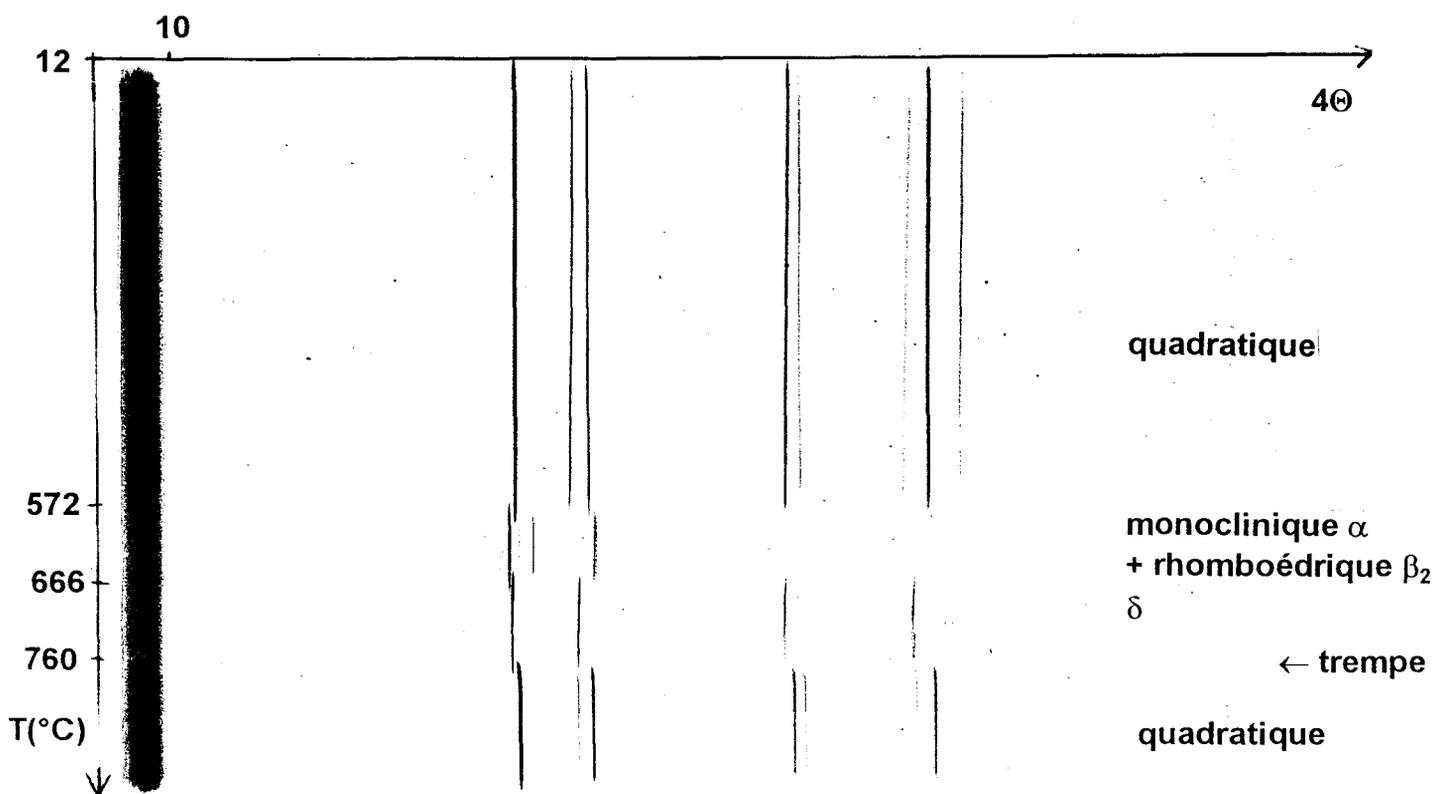


Figure 3a-Cliché DXHT de $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{1,5}$.

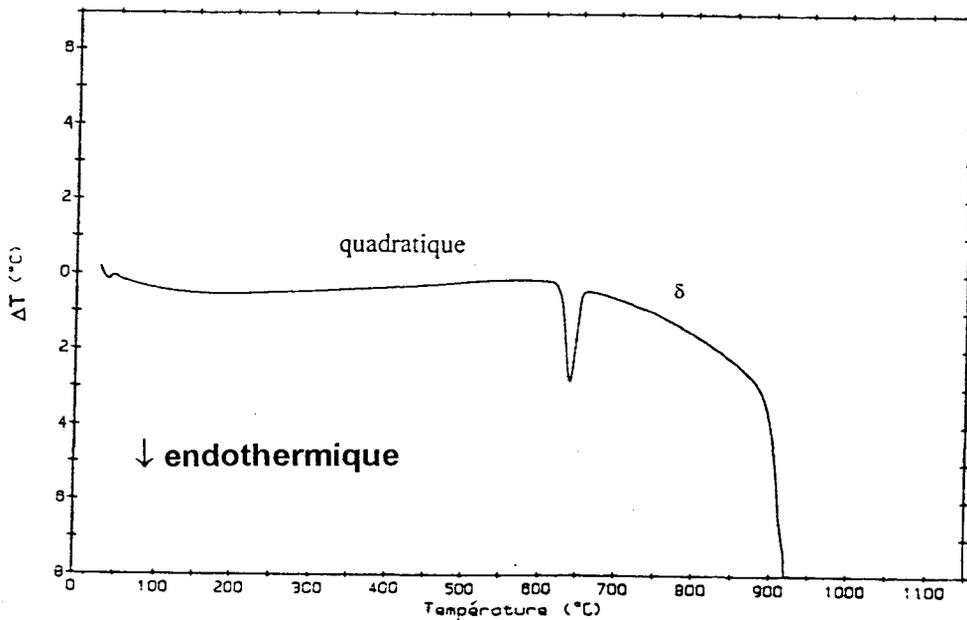


Figure 3b-ATD de Bi_{0,95}Eu_{0,05}O_{1,5}

Le diffractogramme X révèle que la phase quadratique est obtenue par trempe à l'air de δ depuis son domaine d'équilibre. La mise en évidence, après transformation de la phase quadratique lors de la chauffe (domaine 572-666°C du cliché X) de formes cristallines connues comme thermodynamiquement stables à basse température montre qu'il s'agit alors d'un passage d'un état métastable à un état stable. Les niveaux énergétiques entre ces deux états sont trop proches pour conduire à l'observation d'un exotherme sur la courbe d'ATD. La transformation phase d'équilibre $\rightarrow \delta$ est caractérisée par un endotherme. La transformation $\delta \rightarrow$ quadratique survient d'autant plus facilement que pour des rapports Bi/(Bi+Eu) élevés, la teneur en vanadium est faible.

Nous avons vu précédemment que pour un même échantillon $\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,15}\text{V}_{0,1}\text{O}_{1,6}$, l'augmentation de la vitesse de refroidissement (trempe en creuset d'or) permet d'éviter cette transformation. La phase trempée δ est donc aussi métastable à basse température.

1-3-b Stabilité de la phase δ

La stabilité de la phase trempée a été évaluée au cours de cycles dynamiques de chauffage et après des recuits isothermes de longues durées.

Les études de thermodiffraction X sont réalisées en chambre Guinier-Lenné ou sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un système haute température Siemens HTK10, sur un porte-échantillon en platine à une vitesse de chauffe d'environ 400°C/h sous air.

1-3-b-i Influence du taux de vanadium

Dans les échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,15(1-y)}\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$, un maximum d'environ 50% de terre rare peut être substitué par le vanadium, ramenant ainsi le taux de lacunes de 0,25 à 0,2125. Cette substitution améliore la stabilité de la phase δ en déplaçant son domaine d'équilibre vers les basses températures.

Un phénomène équivalent est observé pour la phase δ trempée du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$: l'ATD pour un échantillon $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ ($x \leq 0,3$) met en évidence (figure 4a), pour les terres rares de taille plus importante (Sm, Eu, Gd), une transformation exothermique dans une gamme de température comprise entre 515 et 635°C. L'analyse X montre

que, à cette température, la phase δ se transforme partiellement en une phase rhomboédrique type $\text{BiSrO } \beta_2$ [21, 22]; cette dénomination est communément admise pour les solutions solides à base de Bi_2O_3 qui adoptent une structure analogue à celle de la variété basse température de $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$. Par contre, les courbes d'ATD effectuées sur les échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,15(1-y)}\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$ ($0,15 \leq y \leq 0,45$), ne révèlent aucun effet thermique quand Ln est substitué par V (figure 4b). Dans chaque cas, le cliché X en fin d'analyse montre la présence d'une phase δ pure et confirme l'absence d'évolution vers les phases d'équilibre.

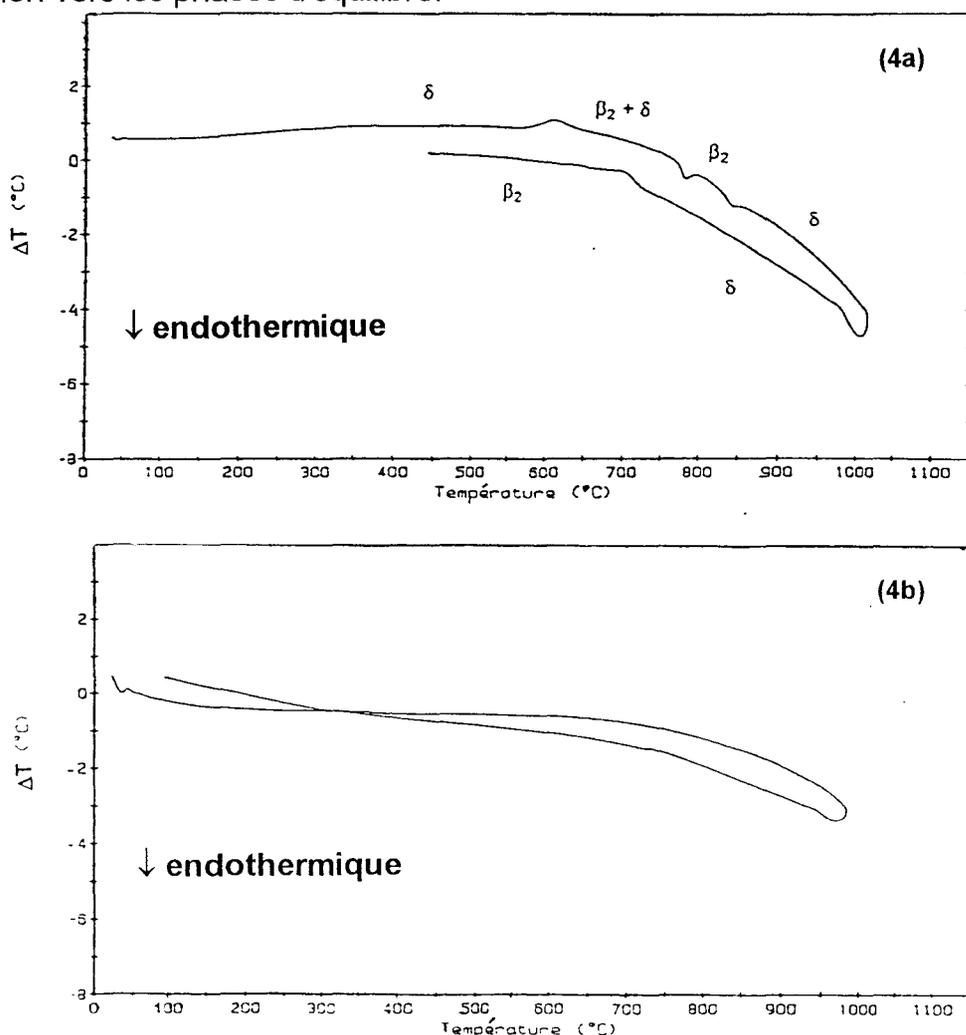


Figure 4-ATD des échantillons trempés (4a) $\text{Bi}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ et (4b) $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,1}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$.

I-3-b-ii Influence de la vitesse de chauffe

L'influence de la vitesse de chauffe sur les transformations de la phase δ trempée a été évaluée par des traitements dynamiques suivis par analyse X.

- Aucune transformation structurale n'est observée sur les diagrammes de diffraction haute température enregistrés au diffractomètre D5000, entre la température ambiante et 900°C (vitesse de chauffe : 400°C/h environ) sur les deux échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ (figure 5) et $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,1}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$.

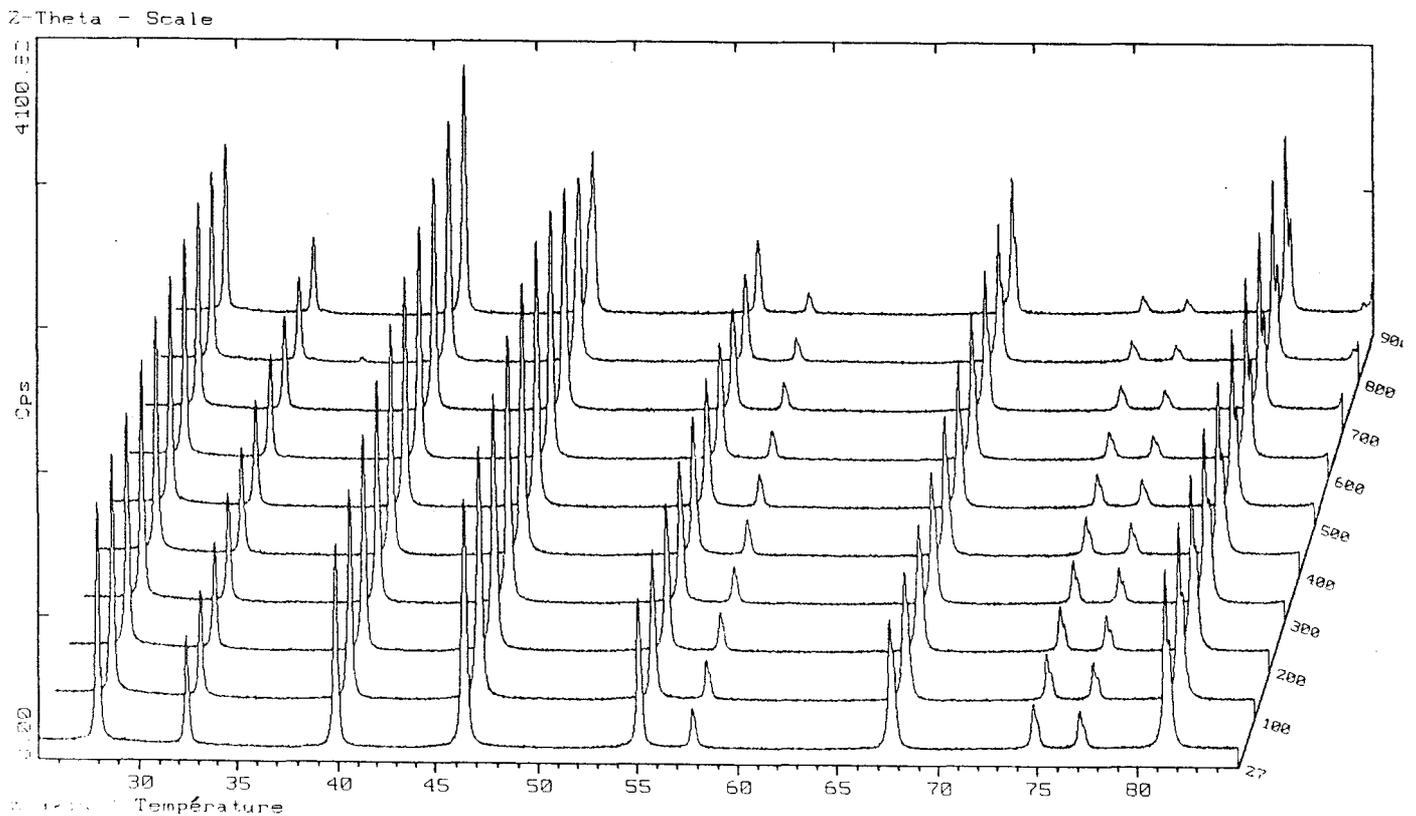


Figure 5-Diffractogramme X en fonction de la température de $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$.

Des tests similaires réalisés sur chambre Guinier-Lenné ont clairement montré l'influence de la vitesse de chauffe sur le comportement de la phase trempée :

- Pour une vitesse de 20°C/h environ, le cliché montre seulement l'expansion des paramètres de la maille cubique.
- Pour des vitesses plus faibles, une décomposition partielle de la phase est observée, par exemple entre 605 et 725°C pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,12}\text{V}_{0,03}\text{O}_{1,53}$ à une vitesse de 14°C/h (figure 6).

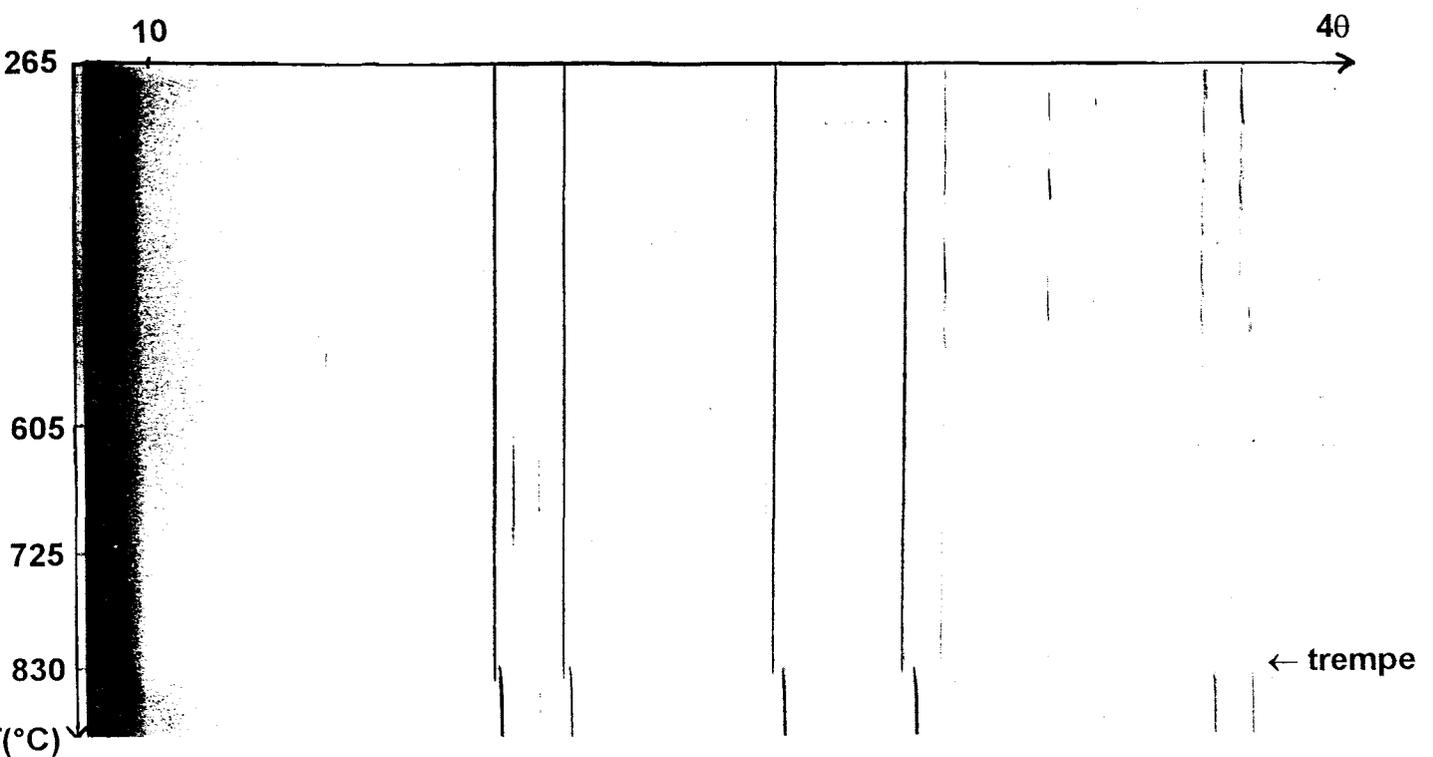


Figure 6-Spectre de diffraction X en chambre Guinier-Lenné de $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,12}\text{V}_{0,03}\text{O}_{1,53}$.

● Un recuit de 24 heures à 450°C d'échantillons de phase δ trempée pour lesquels $Ln=Eu$ sans vanadium, conduit à leur transformation en une phase rhomboédrique type BiSrO tandis que cette modification n'est observée que vers 575°C sur les courbes d'ATD. Un recuit identique effectué sur un échantillon dans lequel 30% de la terre rare est remplacée par du vanadium conduit à la transformation de la phase trempée lorsque la température atteint environ 650°C. Dans ce cas, la phase δ se transforme partiellement en une phase type sillénite [23] de symétrie cubique centrée, caractéristique de la forme $Bi_2O_3 \gamma$ obtenue pour de très faibles taux de substitution du bismuth.

Tous ces résultats s'accordent pour indiquer que la présence de vanadium augmente significativement la stabilité de la structure fluorine.

I-3-c Evolution des paramètres de maille.

I-3-c-i Evolution en fonction de la composition

L'affinement des paramètres à température ambiante a été réalisé sur film en utilisant NH_4Br comme étalon interne.

La figure 7 montre les évolutions en fonction de la composition du paramètre pour les échantillons $Bi_{1-x}Eu_xO_{1,5}$ et $Bi_{0,8}Eu_{0,2(1-y)}V_{0,2y}O_{1,5+0,2y}$, correspondant à deux lignes du ternaire $Bi_2O_3-Eu_2O_3-V_2O_5$.

Pour ces deux séries, la variation linéaire de paramètre est en accord avec la loi de Végard.

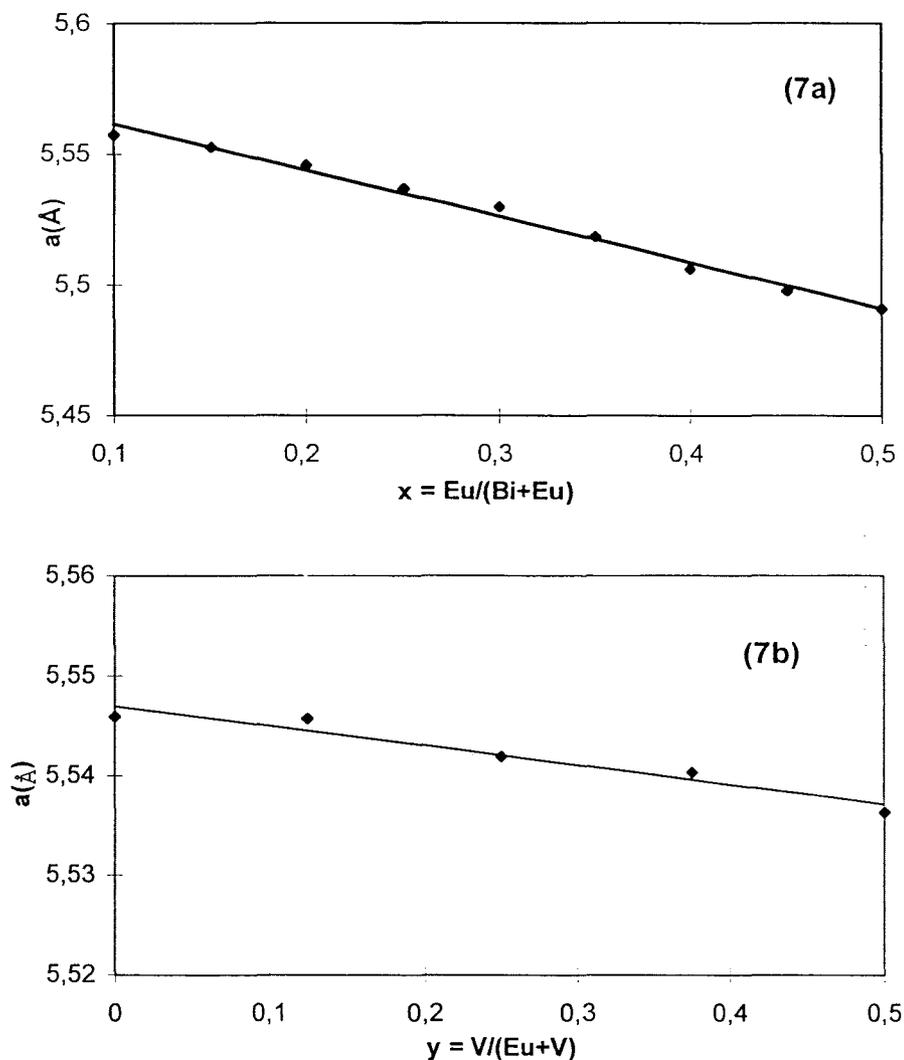


Figure 7-Evolutions en fonction de la composition du paramètre des échantillons

(7a) $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$ et (7b) $\text{Bi}_{0,8}\text{Eu}_{0,2(1-y)}\text{V}_{0,2y}\text{O}_{1,5+0,2y}$

Afin d'examiner l'influence de la nature de la terre rare et celle du rapport V/Ln , des comparaisons systématiques ont été effectuées sur des échantillons appartenant à une même ligne du ternaire, c'est-à-dire présentant un taux de bismuth constant.

Les lignes d'échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,15(1-y)}\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$ dans la partie riche en bismuth du diagramme ont été étudiées.

Ln	Yb	Er	Y	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm
$r_{Ln^{3+}/\text{\AA}}$	0,858	0,881	0,893	0,908	0,923	0,938	0,950	0,964

Tableau 1-Rayons ioniques des terres rares selon Shannon [24, 25].

La figure 8 montre les évolutions du paramètre de maille suivant ces lignes pour $Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb$.

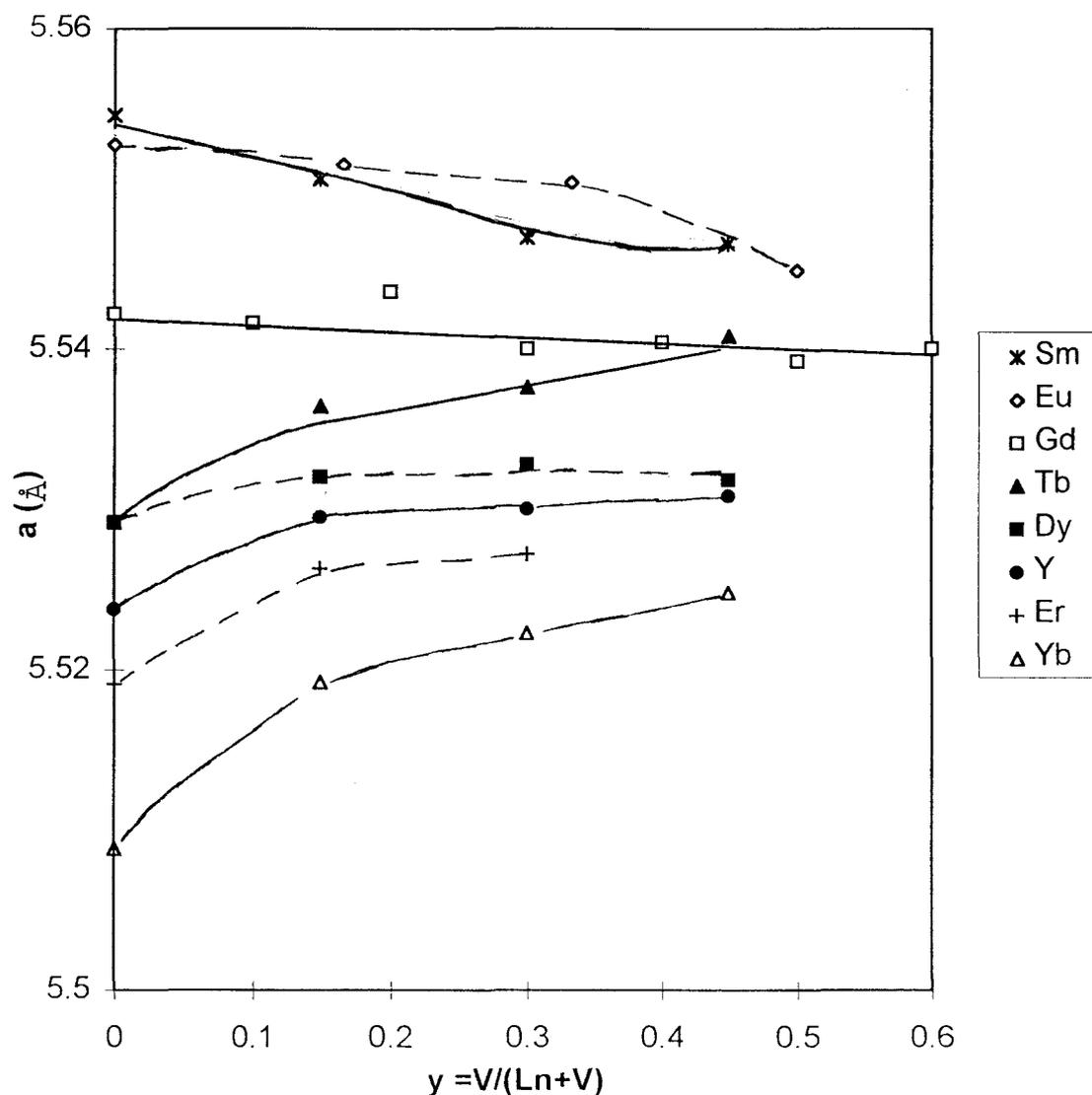


Figure 8-Evolutions du paramètre des échantillons $Bi_{0,85}Ln_{0,15(1-y)}V_{0,15y}O_{1,5+0,15y}$.

Elle met en évidence les influences opposées d'une part de la substitution de Ln^{3+} ($0,86 \leq r_{VI} \leq 0,96 \text{ \AA}$) par V^{5+} ($r_{VI} = 0,54 \text{ \AA}$), et d'autre part de l'augmentation du nombre d'ions O^{2-} dans la structure :

- Pour les plus gros cations Ln^{3+} , la différence entre leur taille et celle de V^{5+} paraît prédominante et le paramètre de maille diminue quand la concentration en vanadium augmente.

- Au contraire, pour les plus petites terres rares, le paramètre de maille s'accroît avec le nombre d'ions O^{2-} insérés dans la structure.

I-3-c-ii Evolution en fonction de la température

La figure 9 montre les évolutions de paramètres de maille de deux échantillons :

$Bi_{0,85}Gd_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ et $Bi_{0,85}Eu_{0,1}V_{0,05}O_{1,55}$.

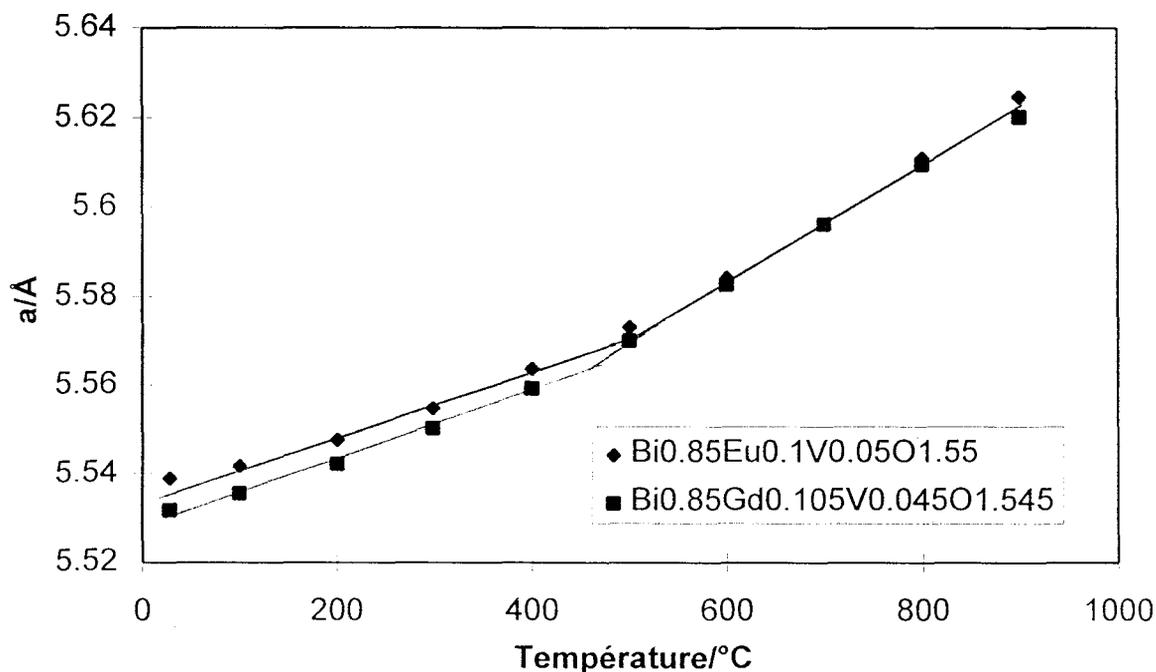


Figure 9-Evolutions de paramètres en fonction de la température.

Chacun présente deux domaines quasi-linéaires séparés par une rupture de pente vers 500°C. Cependant, aucune modification significative d'intensité des raies de diffraction n'a pu être observée de part et d'autre de la transition. Ce phénomène peut être attribué à un réarrangement ordre-désordre sur les atomes légers de la structure, c'est-à-dire ici les atomes d'oxygène.

I-4 Etude de la conductivité

I-4-a Mesures de conductivité

I-4-a-i Principe

Dans le cas d'un échantillon de géométrie simple, le champ électrique est homogène et la valeur de la conductivité se déduit de la résistance R du matériau. L'application de la loi d'Ohm $U=RI$ permettrait de la déterminer facilement en courant continu si une polarisation des électrodes par accumulation d'ions n'apparaissait. L'utilisation d'une tension alternative appliquée à l'échantillon permet d'éviter ce phénomène : la méthode utilisée alors est la spectroscopie d'impédance.

Le circuit électrique équivalent à un électrolyte solide peut être représenté par l'association en parallèle d'une résistance et d'un condensateur.

L'impédance est mesurée par un analyseur de fonction de transfert automatisé type Solartron 1170 piloté par micro-ordinateur. La tension appliquée est de 1 Volt et la fréquence varie de 1 à 10^6 Hz.

La variation, en fonction de la fréquence, de l'impédance de ce circuit dans le plan complexe est décrite par un demi-cercle. En pratique, on obtient plusieurs demi-cercles correspondant aux différents éléments contribuant à la conductivité (figure 10).

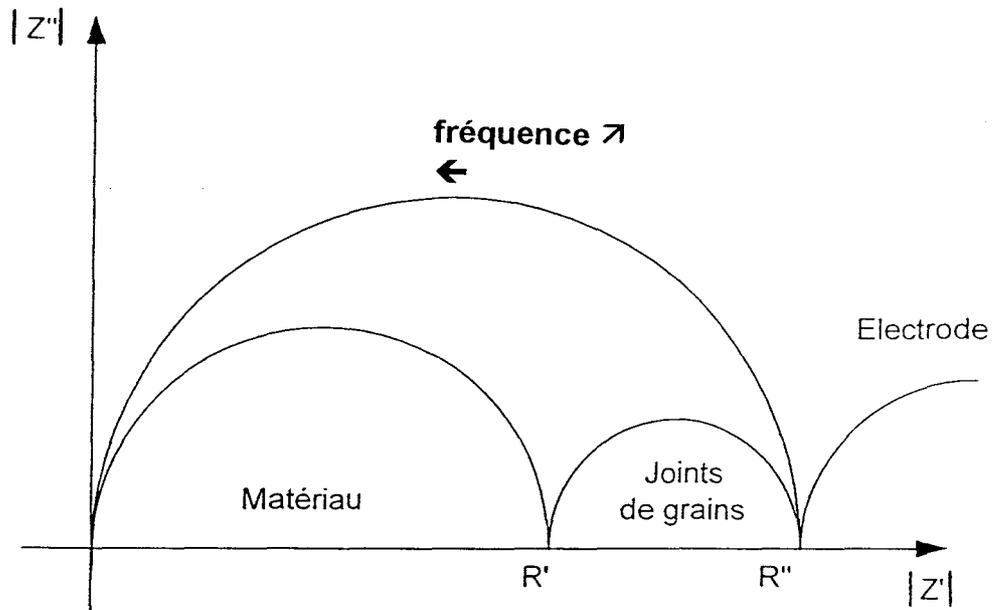


Figure 10-Diagramme de Nyquist

Dans le cas représenté ici, le premier cercle est relatif aux propriétés volumiques de la céramique : R' représente la résistance intragranulaire (résistance intrinsèque du matériau).

Le deuxième arc représente l'effet des joints de grains. La valeur $(R''-R')$ correspond à la contribution des joints de grains à la résistance totale. C'est la résistance intergranulaire.

Les arcs de cercle correspondant à la résistance intrinsèque du matériau et à celle des joints de grains sont souvent difficiles à distinguer. On détermine en fait la résistance globale.

Le troisième arc de cercle est représentatif des phénomènes d'électrode.

L'extrapolation vers les faibles fréquences du cercle attribué au matériau permet de déterminer la résistance R de celui-ci et de calculer sa conductivité suivant l'équation :

$$\sigma = e/RS, \text{ où } e \text{ est l'épaisseur de l'échantillon et } S \text{ sa surface.}$$

Pour effectuer le transfert d'un ion d'un site vers un autre, il est nécessaire de lui fournir de l'énergie afin de l'extraire de son puits de potentiel : c'est l'énergie d'activation de conduction. La conductivité obéit à une relation de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

La représentation choisie est donc $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ afin d'obtenir des segments de droite dont la pente donne l'énergie d'activation.

L'échantillon est d'abord comprimé à froid dans un moule cylindrique puis fritté à sa température de synthèse. Afin de minimiser l'influence des joints de grains, la compacité de la pastille doit être supérieure à 85%. Une fine couche d'or est enfin déposée sur chaque face de la pastille par évaporation sous vide de manière à améliorer les contacts aux électrodes.

Le programme de température consiste en une première montée qui permet le recuit de la pastille et améliore le contact électrolyte-électrode, suivie d'une descente et d'une seconde montée. La durée de stabilisation est de une heure à chaque température.

I-4-a-ii Résultats

La conductivité des phases $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,15(1-y)}\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$ a été mesurée entre 300 et 800°C par pas de 20°C. Des échantillons appartenant à la gamme $0 \leq y \leq 0,45$ ont été étudiés pour toutes les terres rares.

Les diagrammes de Nyquist de $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ sont représentés sur la figure 11 à différentes températures.

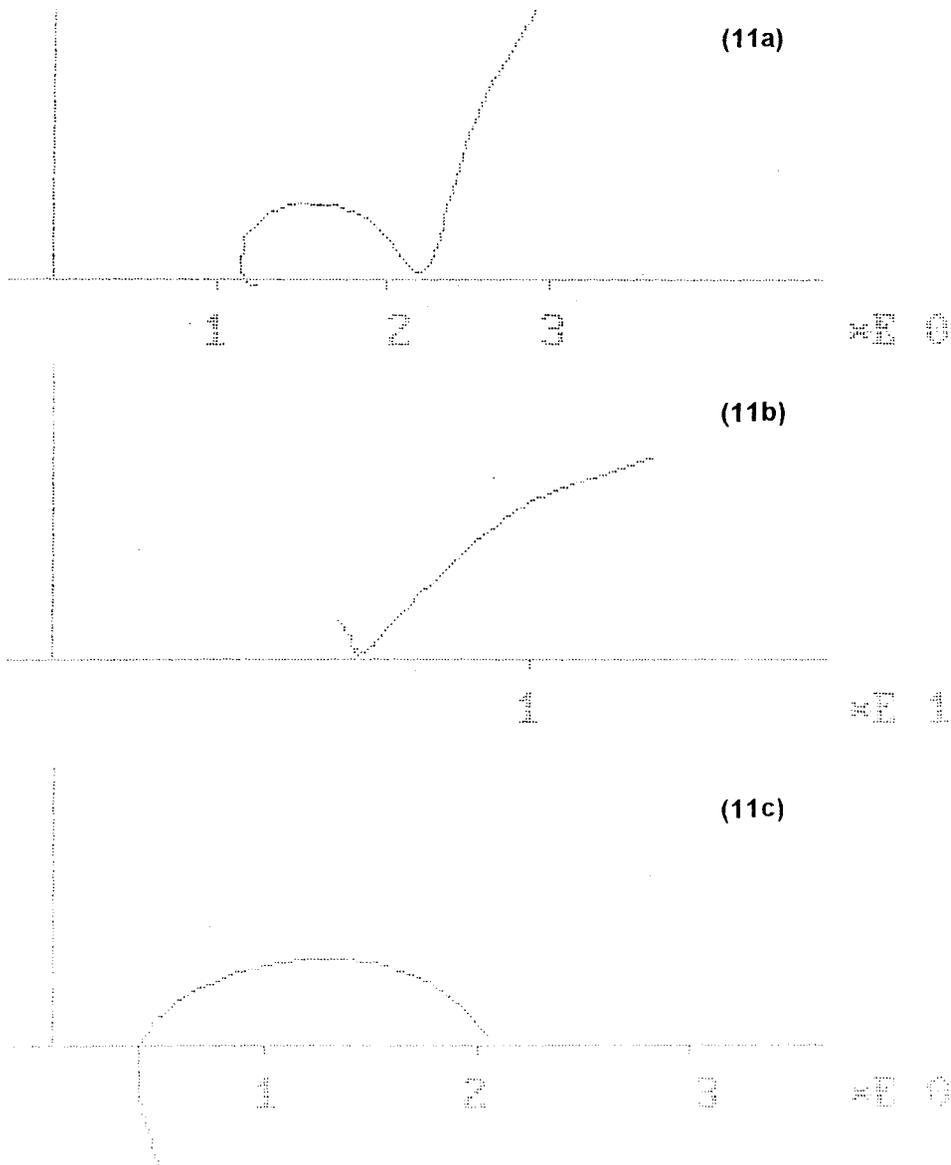


Figure 11-Diagrammes de Nyquist de $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ à (11a) $T=284^\circ\text{C}$, (11b) $T=458^\circ\text{C}$, (11c) $T=754^\circ\text{C}$.

On constate que la contribution des joints de grains n'est pas quantifiable à partir de ces cercles. Le déplacement des points expérimentaux vers les basses fréquences lors du chauffage de l'échantillon conduit à un amenuisement progressif du cercle correspondant au matériau.

Les pastilles étant trempées à l'air après frittage, les mesures effectuées lors de la première montée en température ne sont pas représentatives du comportement de l'échantillon. C'est pourquoi les mesures n'ont été exploitées qu'à partir du premier refroidissement; les courbes d'Arrhénius du premier refroidissement et du second chauffage seulement ont été représentées et interprétées.

La figure 12 montre en exemple, dans le cas du gadolinium, trois courbes correspondant au premier refroidissement.

L'échantillon sans vanadium présente deux zones d'évolution linéaires; celles-ci sont séparées par une zone intermédiaire, qui correspond à un changement plus rapide de la conductivité. Ces segments caractérisent d'une part la phase type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ haute température et d'autre part celle préservée à basse température. Avec l'introduction de vanadium et l'augmentation de son taux ($0 < y < 0,3$), la zone intermédiaire disparaît peu à peu dans la plupart des échantillons.

Pour $y=0,3$, la phase cfc δ est obtenue systématiquement à la fin du cycle thermique chauffage-refroidissement.

Pour $y=0,5$, la phase cfc est partiellement décomposée majoritairement en une phase dérivée de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en fin de cycle, bien qu'aucune zone intermédiaire similaire à celle des échantillons $x=0$ ne soit observable.

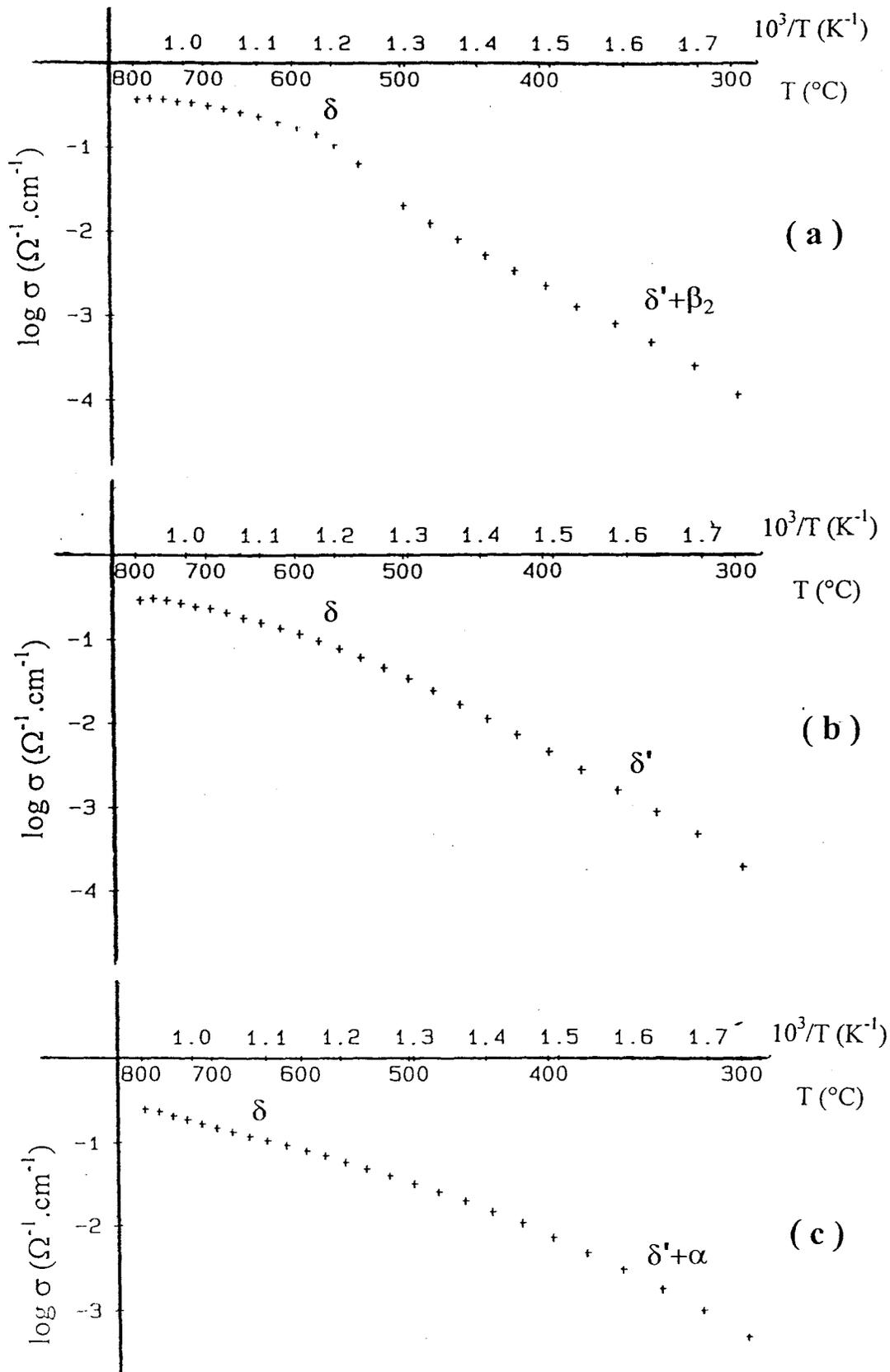


Figure 12-Courbes d'Arrhénus de $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15(1-y)}\text{V}_{0.15y}\text{O}_{1.5+0.15y}$ au premier refroidissement :

(12a) $y=0$, (12b) $y=0,3$, (12c) $y=0,5$.

Les formes haute température et basse température se différencient également par le type d'évolution de l'énergie d'activation lors de l'augmentation du taux de vanadium. Globalement lors de la substitution Ln/V , l'énergie d'activation de la forme stable haute température augmente, tandis que celle de la forme métastable basse température diminue. Ces évolutions conduisent bien entendu à des variations opposées en ce qui concerne la conductivité à haute et basse température. Elles sont à relier à l'augmentation du nombre d'ions O^{2-} dans la maille, à laquelle correspond la diminution du taux de lacunes.

Une comparaison des conductivités des phases $Bi_{0,85}Ln_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ ($x=0,3$) a été réalisée. Par exemple, la figure 13 représente $\log\sigma=f(1/T)$ pour $Ln=Sm$ et Yb qui sont respectivement la plus volumineuse et la plus petite des terres rares étudiées.

- $Bi_{0,85}Sm_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ est typique de la plupart des échantillons testés ($Ln=Y, Sm-Er$). Les courbes au chauffage et au refroidissement sont pratiquement identiques et peuvent être caractérisées par deux domaines presque linéaires correspondants aux formes stable et métastable de la phase δ .

- Pour $Bi_{0,85}Yb_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$, les courbes sont différentes entre 400 et 730°C ($\sigma_{chauffage} < \sigma_{refroidissement}$). Cette zone intermédiaire est caractéristique d'une décomposition partielle de la forme basse température analogue à celle signalée précédemment dans le cliché X haute température pour l'échantillon au gadolinium (figure 6). Lors du refroidissement apparaît un phénomène d'hystérèse, ce qui est souvent le cas pour les oxydes mixtes de bismuth. Par ailleurs, aucune zone traduisant

une décomposition de la forme haute température n'est observée sur la courbe de conductivité. Cette zone intermédiaire d'évolution de la phase trempée lors de la chauffe est presque indétectable pour les différentes autres terres rares étudiées.

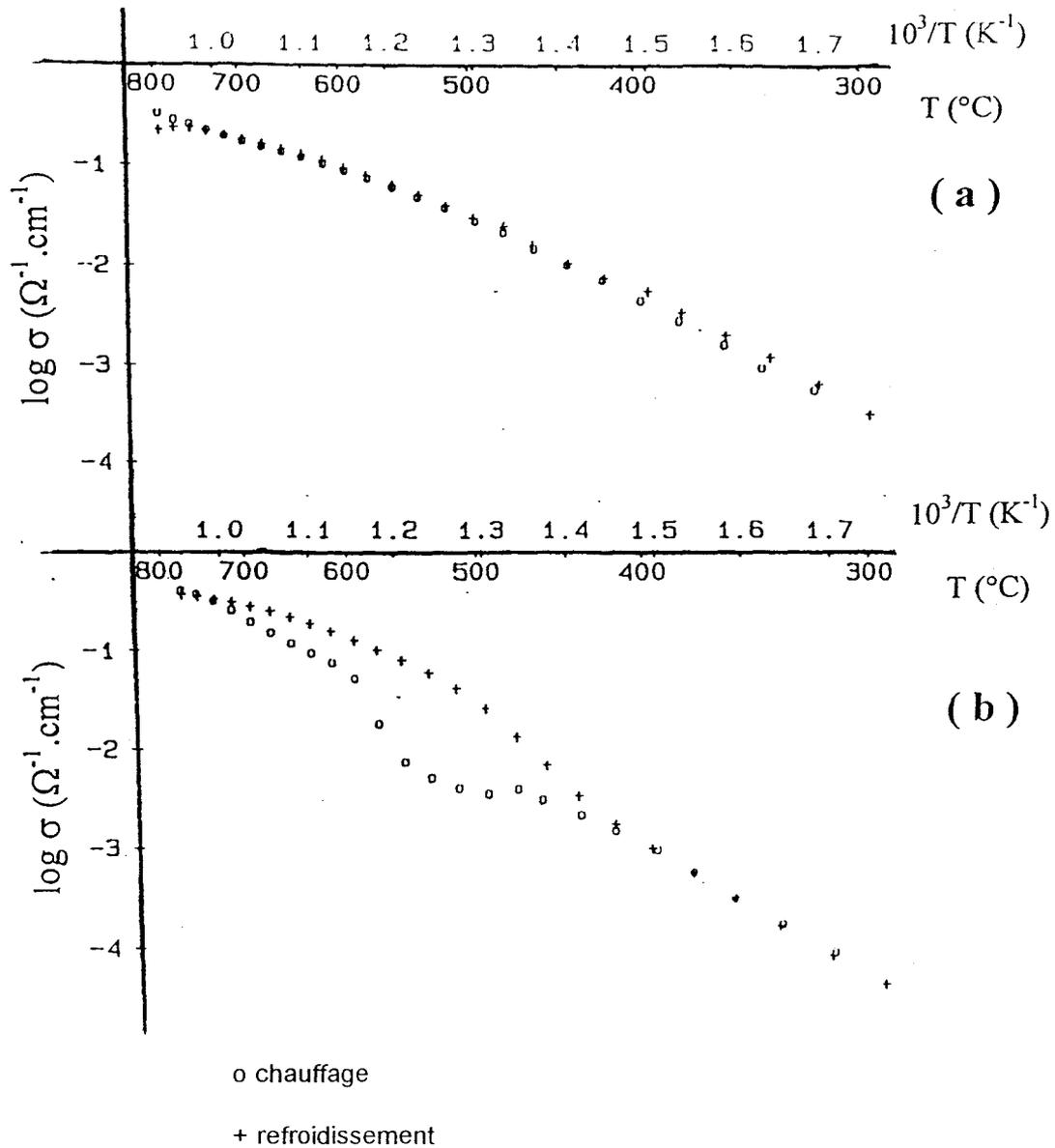


Figure 13-Courbes d'Arrhénus de (13a) $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ et (13b) $\text{Bi}_{0.85}\text{Yb}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$

La figure 14 montre les évolutions des énergies d'activation apparentes et des conductivités isothermes mesurées à 727 et 394 $^{\circ}\text{C}$ sur les courbes de refroidissement.

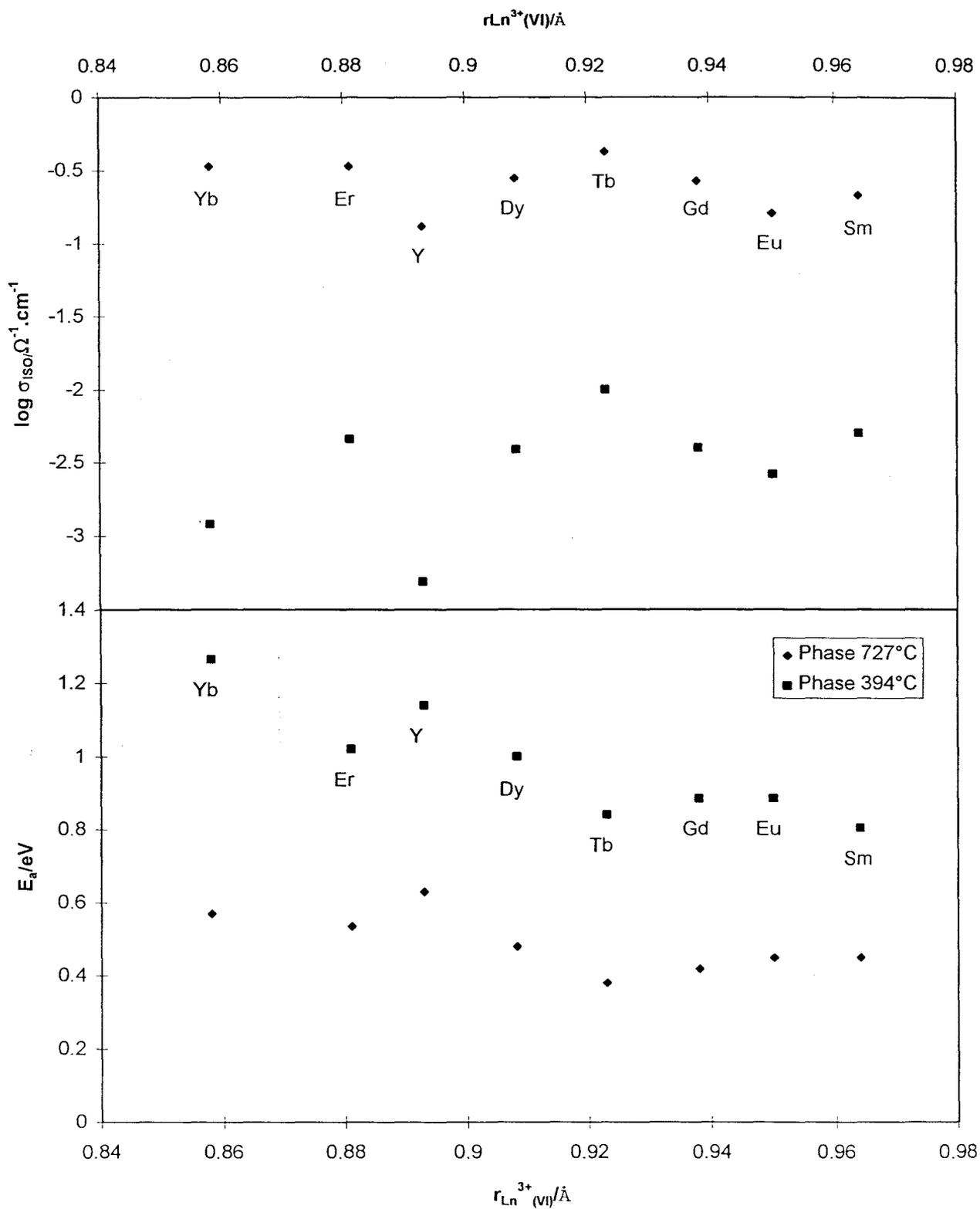


Figure 14-Energies d'activation et conductivités isothermes de $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ en fonction du rayon ionique de Ln .

A ces températures, les deux phases présentent un spectre de diffraction X caractéristique d'une structure δ .

A haute température en particulier, l'échantillon substitué à l'yttrium se distingue des autres par une énergie d'activation élevée associée à une faible conductivité. Cette particularité peut être attribuée à la faible polarisabilité de l'ion Y^{3+} , due à sa configuration électronique identique à celle de Kr et qui possède donc un nuage électronique moins important que les terres rares.

Au contraire, un minimum d'énergie d'activation et corollairement une meilleure conductivité apparaissent pour le terbium. Ces propriétés remarquables peuvent être liées à la structure électronique du terbium, qui autorise l'existence de deux degrés d'oxydation Tb^{3+} et Tb^{4+} . De telles propriétés sont d'ailleurs observables pour les échantillons sans vanadium (figure 15).

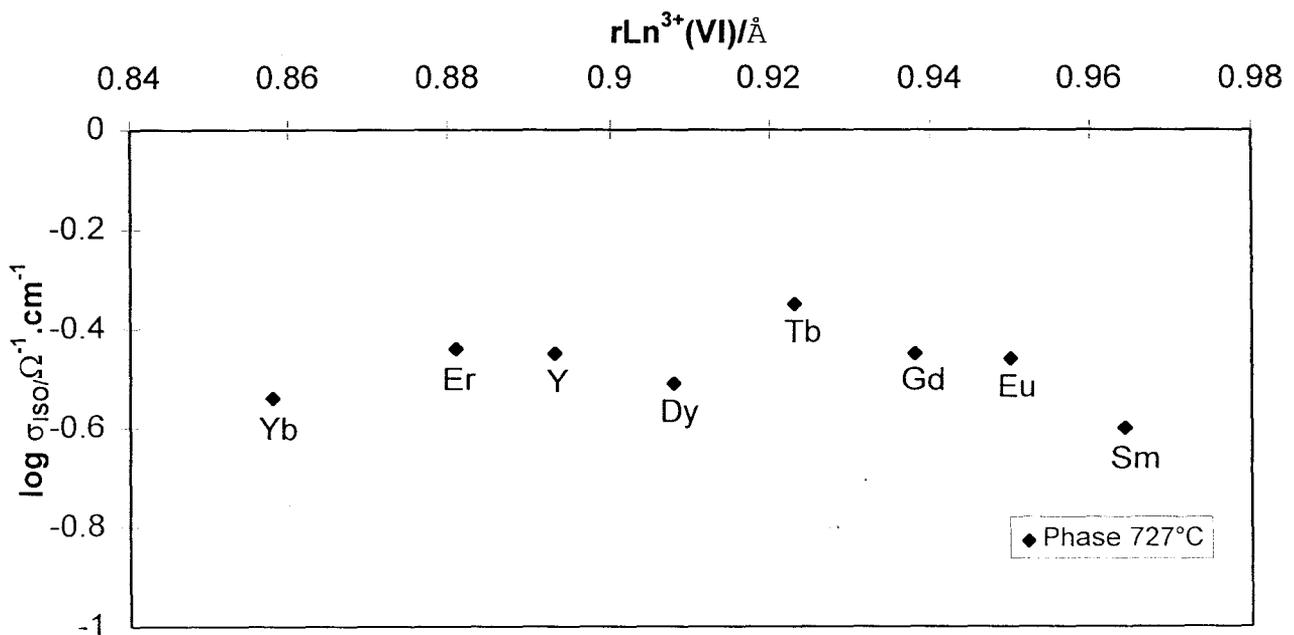


Figure 15-Conductivités isothermes de $Bi_{0.85}Ln_{0.15}O_{1.5}$ en fonction du rayon ionique de Ln .

L'évolution du paramètre de maille de $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ (figure 16) en fonction du rayon cationique est quasiment linéaire et ne peut pas expliquer les différences observées ci-dessus.

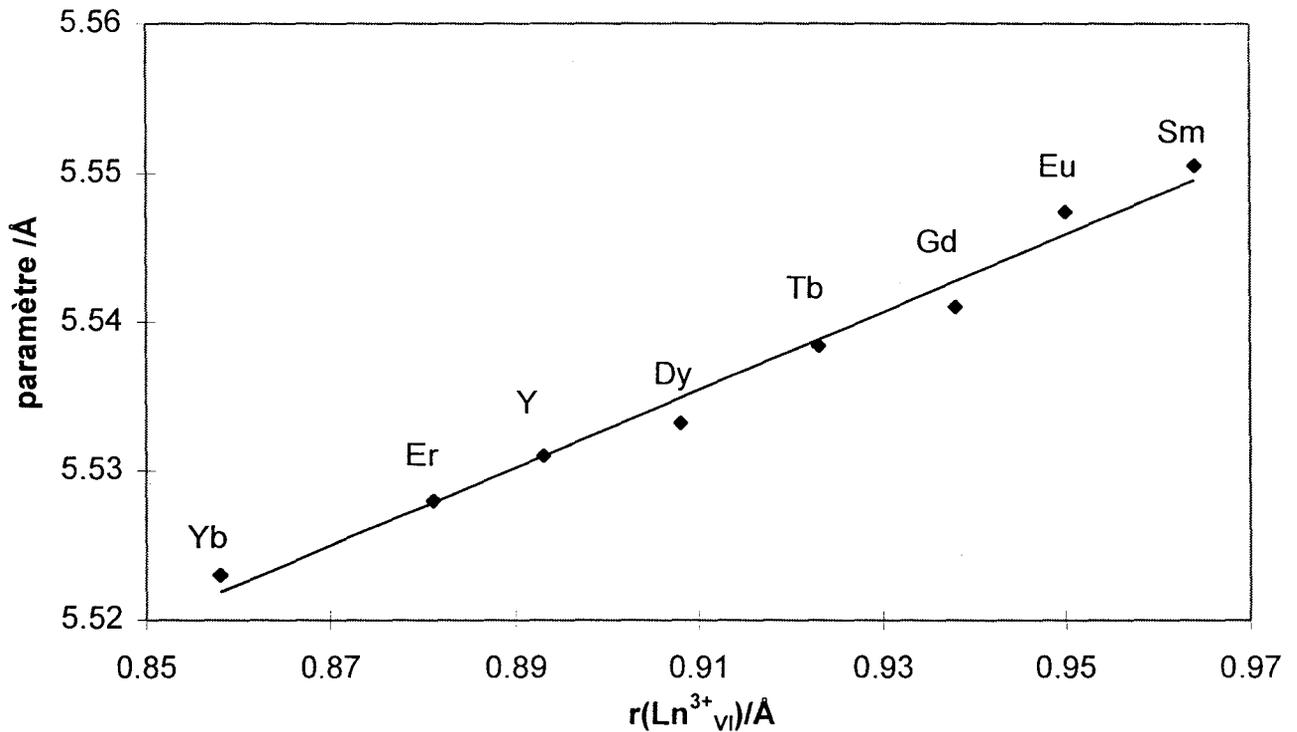


Figure 16-Paramètres de maille des échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$.

I-4-b Mesure du nombre de transport

I-4-b-i Principe de la mesure

Les mesures de conductivité classiques par Solartron ne permettent pas de différencier la contribution des ions O^{2-} de celle des électrons. Le courant ionique a donc été déterminé à l'aide d'un appareillage spécifique.

Le nombre de transport des ions O^{2-} peut être déterminé à partir d'une pile de concentration du type :



où l'électrolyte solide est le matériau à tester, $P(O_2)$ et $P'(O_2)$ les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre du matériau.

La migration des ions O^{2-} dans ce matériau s'oriente du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué. Le transfert de charge correspondant est régi par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ(O_2/O^{2-}) + (RT/4F) \ln P(O_2)$$

pour $4e^- + O_2 \rightarrow 2O^{2-}$.

Si la conductivité de l'électrolyte est purement ionique, la force électromotrice mesurée est :

$$E_{th} = (RT/4F) \ln [P(O_2)/P'(O_2)]$$

Le nombre de transport est alors défini par le rapport : $t_{O^{2-}} = E_{exp}/E_{th}$.

Il est donc égal à 1 pour un conducteur purement ionique et diminue rapidement lorsqu'une contribution électronique apparaît.

L'échantillon sous forme d'une pastille de 13mm de diamètre et de 2 à 3mm d'épaisseur a été préalablement comprimé et fritté près de la température de fusion afin d'atteindre une compacité supérieure à 90%. En effet, si la compacité est trop faible, la mesure est faussée car la céramique est poreuse et le nombre de transport n'atteint jamais la valeur 1.

Le montage représenté figure 17 montre la pastille placée entre deux tubes d'alumine, dans lesquels des fils d'or permettent la mesure du potentiel au niveau de l'électrolyte.

Par ailleurs, dans ces tubes d'alumine l'atmosphère est contrôlée : pour chaque température, la différence de potentiel est mesurée quatre fois en présence d'atmosphères différentes : air-air, air-oxygène, de nouveau air-air puis oxygène-air. L'utilisation de la moyenne des mesures permet de corriger la f.e.m. des éventuels effets thermoélectriques.

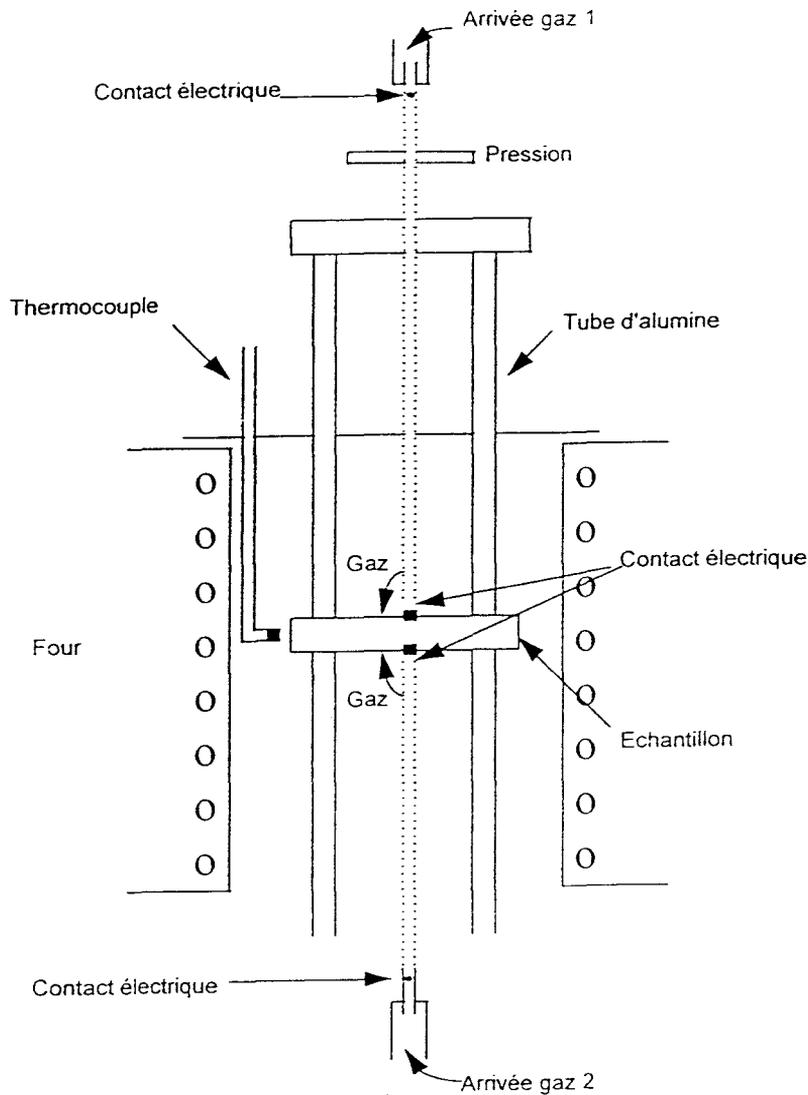


Figure 17-Montage pour la mesure du nombre de transport.

Les mesures sont effectuées par pas de 50°C. Le temps de stabilisation entre chaque température est de 30min jusqu'à 550°C et 15min au-delà.

I-4-b-ii Résultats

La figure 18 montre les variations du nombre de transport des ions O^{2-} au cours de la première descente et de la deuxième montée en température pour les échantillons

$Bi_{0,85}Tb_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ et $Bi_{0,85}Gd_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$.

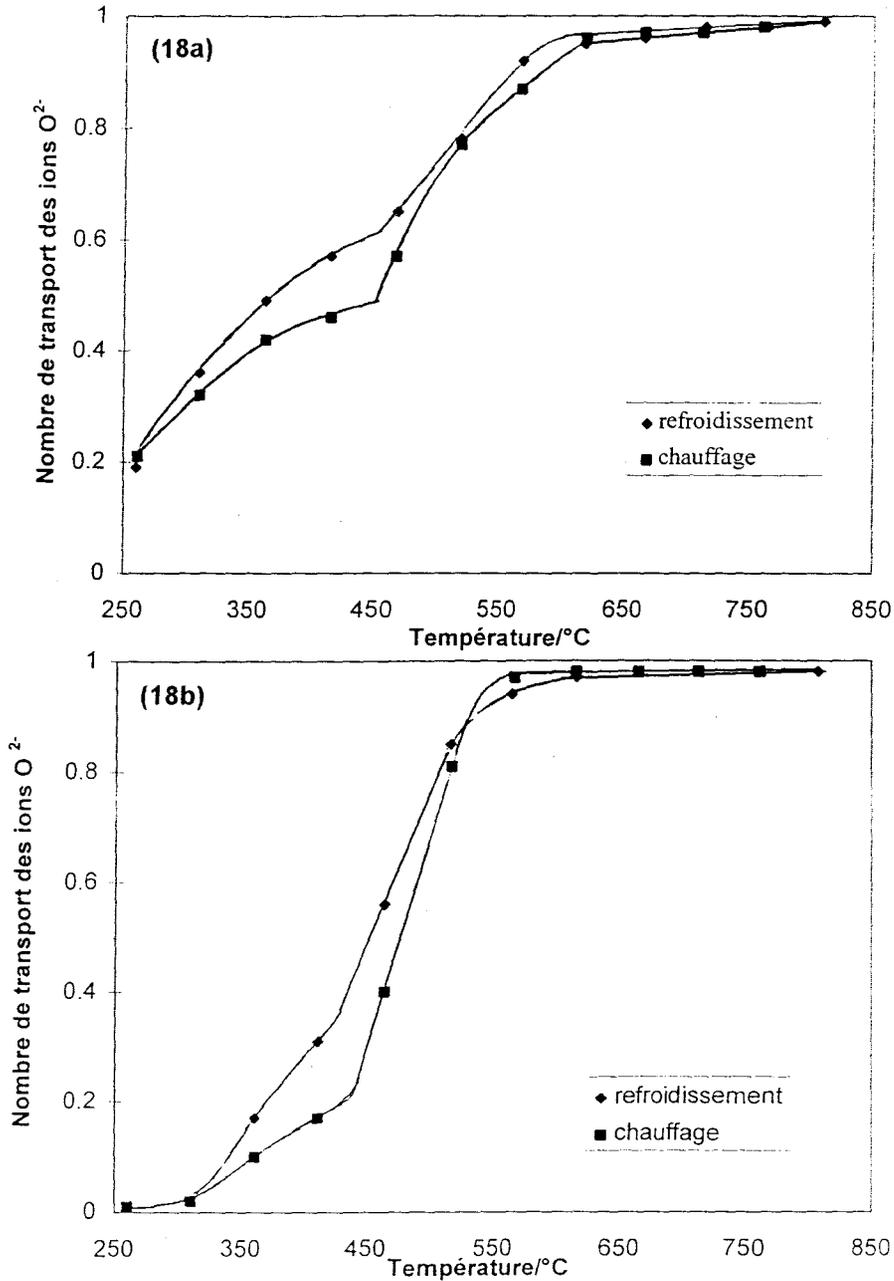


Figure 18-Nombre de transport de (18a) $Bi_{0,85}Gd_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ et (18b) $Bi_{0,85}Tb_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$.

Entre 250 et 500°C, les résultats obtenus ne sont pas significatifs malgré un temps de stabilisation prolongé, car plus la température est basse, plus la stabilisation est lente.

Pour des températures supérieures à 500°C, au contraire, l'équilibre est atteint très rapidement. Entre 500 et 800°C, le nombre de transport $t_{O^{2-}}$ varie légèrement entre 0,95 et 1, montrant ainsi le caractère anionique prédominant de la conductivité dans la phase δ stabilisée. Pour cette même composition et les différentes terres rares testées, le nombre de transport atteint 1 à haute température. Le cas présenté ici du terbium montre qu'il n'y a pas de contribution électronique de la conductivité, et donc que chacun des ions ne possède selon toute vraisemblance qu'un seul degré d'oxydation.

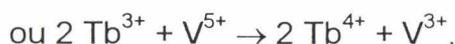
Dans tous les cas, on note une légère différence entre le chauffage et le refroidissement, les nombres de transport étant plus élevés lors de la descente. Ce phénomène, déjà observé dans les mesures de conductivité, a vraisemblablement la même origine (cf page 26).

I-5 Détermination des degrés d'oxydation des ions métalliques

En raison des propriétés de conduction particulièrement intéressantes des phases Bi-Tb-V-O, nous avons cherché à vérifier le degré d'oxydation des cations terbium et vanadium dans ces phases.

L'absence de conduction électronique significative, vérifiée précédemment par mesures de nombre de transport au-dessus de 550°C et qui résulterait d'un passage réversible

$Tb^{3+} \rightleftharpoons Tb^{4+} + e^-$ au sein du matériau, montre bien que la réaction de synthèse réalisée à partir de Tb_4O_7 ne conduit qu'à une seule sorte d'ions terbium. En présence d'ions V^{5+} , on pourrait envisager une réaction des ions Tb^{3+} et V^{5+} qui conduirait à la transformation totale $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$ et $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ou $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ selon les schémas :



Une telle hypothèse s'accorderait avec le caractère purement anionique de la conductivité.

Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons envisagé une étude spectroscopique comparée de $Bi_{0,85}Tb_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$ et d'un de ses homologues ne présentant qu'une seule possibilité de degré d'oxydation de la terre rare :



1-5-a Analyse par RMN du solide

La résonance magnétique nucléaire s'appuie sur l'existence d'éléments possédant un spin nucléaire I non nul et multiple de $1/2$. Un champ magnétique B_0 appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins (effet Zeeman). L'application d'un champ radiofréquence (de fréquence comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de MHz) permet d'obtenir le phénomène de résonance magnétique nucléaire. Cette technique est plus délicate dans le cas d'échantillons solides, car les raies sont élargies par les orientations des microcristallites.

Dans le cas du vanadium ^{51}V qui nous intéresse ici, le spin nucléaire est $I=7/2$. C'est donc un noyau quadripolaire, c'est-à-dire que la distribution des charges électriques nucléaires n'est plus de symétrie sphérique, ce qui leur confère un moment susceptible d'interagir avec tout gradient de champ électrique.

Cette interaction s'ajoute à l'interaction de déplacement chimique, due à l'effet d'écran des électrons sur le noyau étudié, et à l'interaction dipolaire dans le noyau.

La technique de rotation à l'angle magique MAS a été introduite pour remédier à cet inconvénient : l'échantillon tourne autour d'un axe incliné de l'angle magique par rapport au champ magnétique B_0 , ce qui permet, pour une vitesse de rotation suffisante, de moyenniser les interactions dipolaire, de déplacement chimique et quadripolaire du premier ordre. On peut donc déterminer la valeur du déplacement chimique δ_{iso} puisque la raie correspondante reste fixe lorsque la fréquence varie alors que les bandes de rotation se déplacent.

Les spectres représentés à la figure 19 montrent un déplacement chimique identique dans les deux cas, ce qui caractérise un environnement similaire des atomes de vanadium. Cependant, les raies de l'échantillon $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ sont moins bien résolues que pour $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$, ce qui peut être lié dans le premier cas à la présence d'ions paramagnétiques V^{4+} et V^{3+} qui ont un effet d'élargissement dipolaire. Néanmoins, la possibilité d'observer ces pics indique la quasi-absence, dans chacun des composés, de vanadium à un degré d'oxydation inférieur à 5.

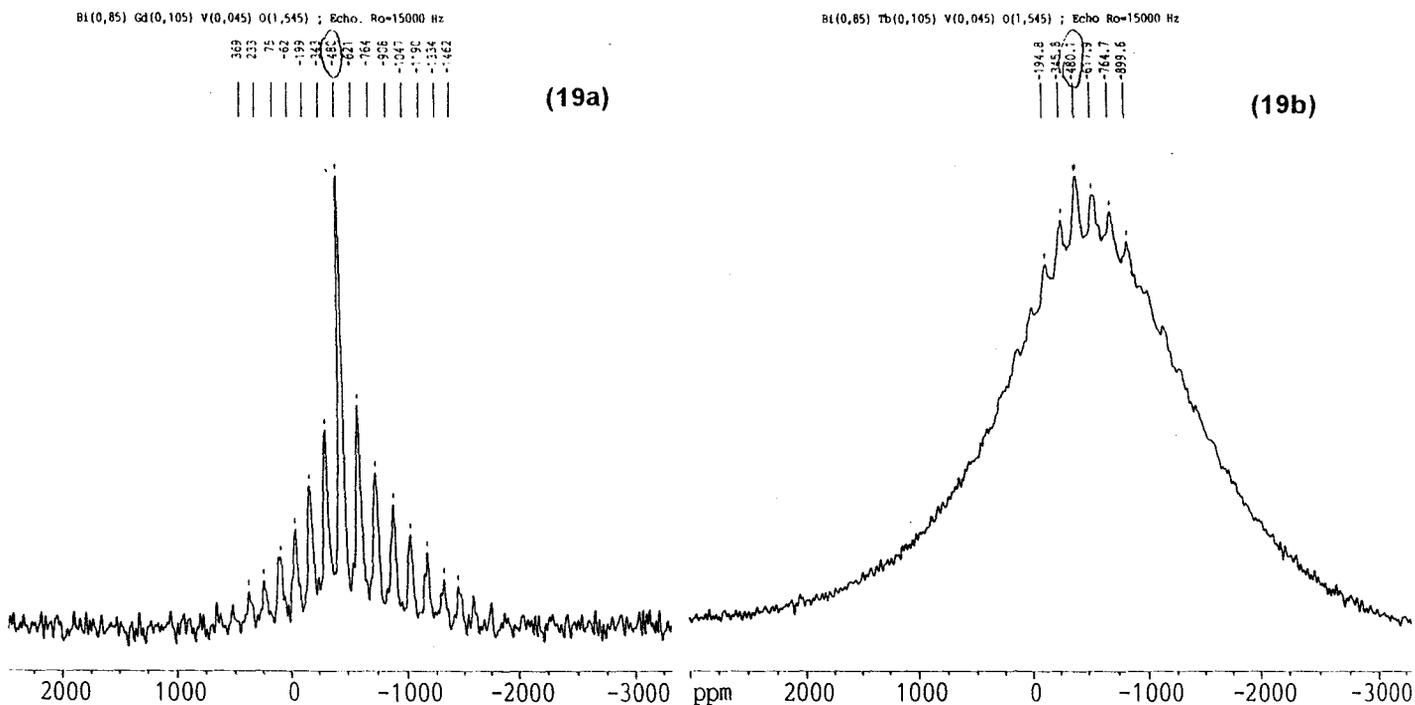


Figure 19-Spectres RMN du ^{51}V dans (19a) $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ et (19b) $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$

I-5-b Analyse par RPE

La résonance paramagnétique électronique permet l'étude d'espèces paramagnétiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés.

Un électron libre possède un moment angulaire de spin S auquel est associé un moment magnétique de spin électronique μ_e , dont la projection suivant une direction donnée est quantifiée et m_s , le nombre quantique de spin peut prendre les valeurs $+1/2$ et $-1/2$. Sous l'action d'un champ magnétique H , il y a levée de dégénérescence : deux niveaux d'énergie apparaissent, dont l'écart est égal à ΔE .

La RPE consiste à induire une transition entre ces deux sous-niveaux en utilisant une source génératrice de photons de fréquence ν . La résonance est atteinte lorsque $\Delta E = h\nu$.

Expérimentalement, la transition est observée par balayage du champ magnétique H , à fréquence ν fixe. Les mesures se font entre la température de l'azote liquide et la température ambiante.

Les ions vanadium, terbium et gadolinium qui peuvent être présents dans nos composés ont les configurations électroniques suivantes :



On peut donc théoriquement observer en RPE les ions Tb^{3+} , Tb^{4+} , Gd^{3+} , V^{3+} et V^{4+} qui possèdent des électrons non appariés.

Le pic correspondant à l'ion Gd^{3+} est nettement observable (figure 20). Si l'ion Tb^{4+} était présent dans le composé, un pic similaire devrait être visible puisque les deux ions Gd^{3+} et Tb^{4+} ont la même configuration. Cette raie n'étant pas présente sur la figure 21, le terbium est vraisemblablement sous forme Tb^{3+} .

Cependant, les échantillons contenant du terbium provoquent une dérive de l'appareil à 77K en particulier. Ce phénomène, sans doute dû à la conductivité de l'échantillon à cette température, ne permet pas d'être catégorique quant au degré d'oxydation du terbium.

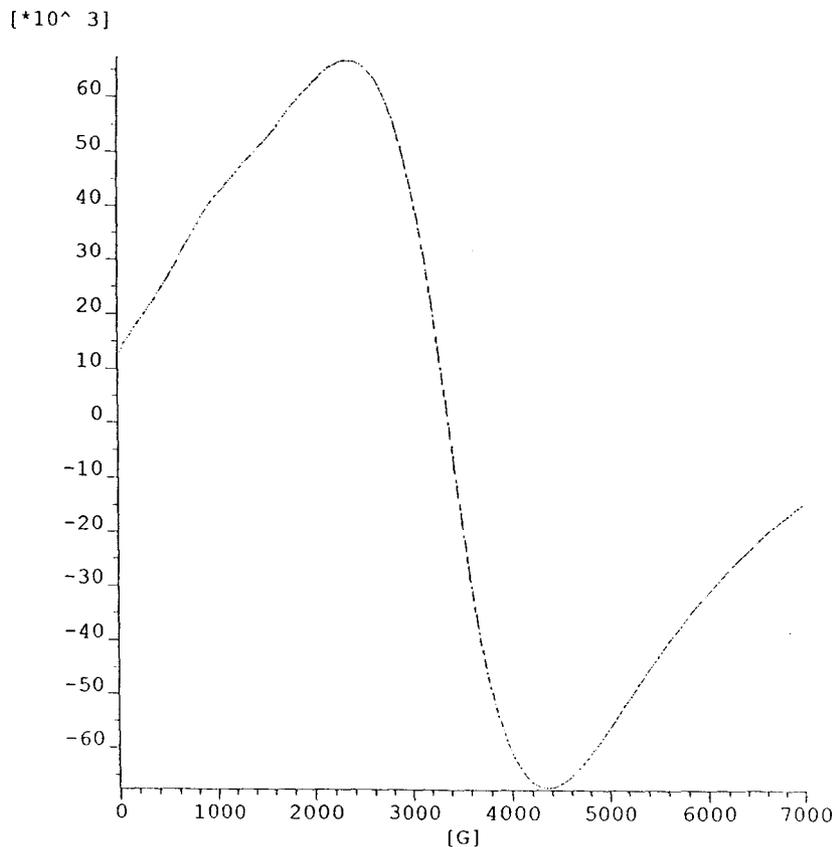


Figure 20-Spectre RPE de $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$

En ce qui concerne le vanadium, des tests (figure 21) ont été faits sur des échantillons à taux de bismuth constant et des fractions croissantes de vanadium : $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15(1-y)}\text{V}_{0,15y}\text{O}_{1,5+0,15y}$ ($y=0, 0.15, 0.3, 0.45$).

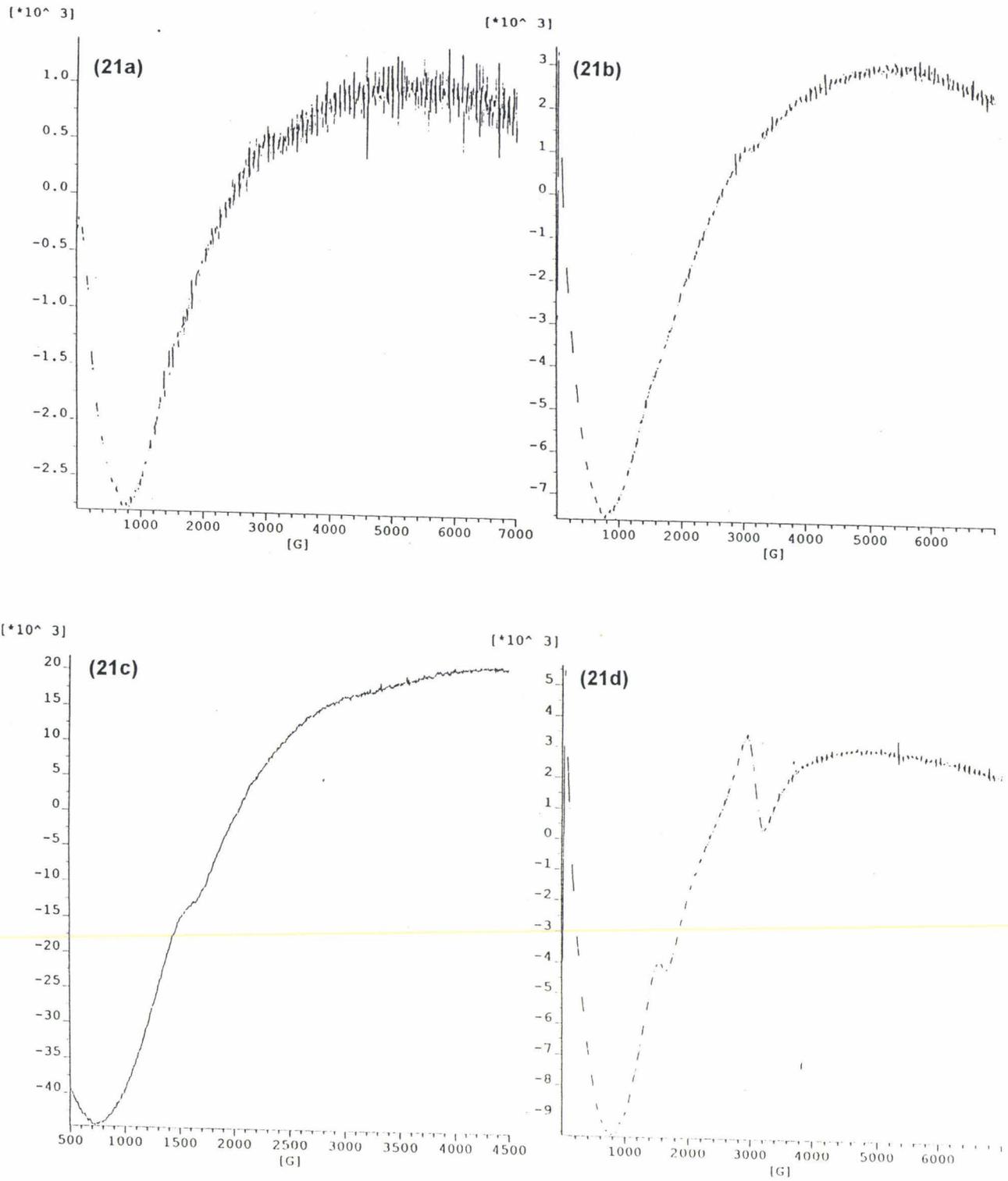


Figure 21-Spectres RPE de $\text{Bi}_{0.85}\text{Tb}_{0.15(1-y)}\text{V}_{0.15y}\text{O}_{1.5+0.15y}$ (a) $y=0$, (b) $y=0,15$, (c) $y=0,30$, (d) $y=0,45$.

Les pics de V^{3+} et V^{4+} sont généralement observés pour des valeurs de g de 1500 à 2000 et 3000 à 3500 respectivement.

Pour $y=0$, on n'observe évidemment ni V^{3+} ni V^{4+} . Pour $y=0,15$, un léger épaulement correspondant à V^{4+} est décelable. En augmentant le taux de vanadium ($y=0,3$), on constate la réduction en V^{3+} et pour $y=0,45$ enfin, les deux pics sont nettement visibles, notamment celui du V^{4+} .

Il y a donc lors de la synthèse des oxydes mixtes BiTbVO une légère réduction du vanadium; leur formulation exacte est donc $Bi_{0,85}Tb_{0,15(1-y)}V_{0,15y}O_{1,5+0,15y-\delta}$.

1-5-c Discussion

La faible mais bien réelle coexistence de plusieurs degrés d'oxydation du vanadium participe probablement à l'amélioration de la conductivité de ces matériaux, mais les caractéristiques électroniques spécifiques du terbium sont sans aucun doute un élément déterminant. En effet, même en absence de vanadium, le matériau $Bi_{0,85}Tb_{0,15}O_{1,5}$ apparaît légèrement plus conducteur que les autres termes $Bi_{0,85}Ln_{0,15}O_{1,5}$.

L'XPS (X-Ray Photo Electron Spectroscopy) aurait pu apporter des informations intéressantes sur les degrés d'oxydation des différents cations; elle s'est révélée inadaptée à l'étude de nos produits car c'est une technique d'analyse de surface dont les sévères conditions opératoires (bombardement par un faisceau d'électrons sous vide poussé) entraînent une réduction de l'échantillon.

I-6 Conclusion

Cette étude a montré la possibilité de préserver par simple trempe à l'air dans de larges domaines de composition des phases de structure proche de la variété haute température $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ type fluorine déficitaires en oxygène dont elles sont issues ($L_n = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb}$).

La substitution de L_n par V conduit à l'abaissement en température du domaine d'équilibre de la variété stable, alors que la température de décomposition de la forme trempée s'élève, ce qui permet le passage direct de l'une à l'autre pour $V/(L_n+V)=0,3$ lorsque $\text{Bi}/(\text{Bi}+L_n+V)=0,85$. La forme trempée qui se distingue de la forme stable par un coefficient de dilatation plus faible est vraisemblablement obtenue par une mise en ordre des oxygènes en-dessous d'une certaine température.

Les oxydes mixtes à base de bismuth, terbium et vanadium se distinguent de leurs homologues par des propriétés électriques plus intéressantes (σ plus élevées et énergies d'activation plus faibles). Le niveau de conductivité de $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{V}_{0,045}\text{O}_x$, $\sigma_{400^\circ\text{C}} = 0,3 \text{ S.cm}^{-1}$, qui est atteint sans décomposition de la structure fluorine tant que la mise à température du matériau a été suffisamment rapide (vitesse de chauffe $> 20^\circ\text{C/h}$), permet à ce matériau de rivaliser avec les BiMeVOx , meilleurs conducteurs par ions O^{2-} connus à ce jour pour cette gamme de température.

Les analyses spectroscopiques (RMN et RPE) ont montré que pour le rapport $\text{Bi}/(\text{Bi}+L_n+V)=0,85$, le terbium comme le gadolinium présente le degré d'oxydation habituel des terres rares +3. Les matériaux à base de terbium, par contre, se différencient des autres termes par la présence d'une faible proportion de V^{4+} et V^{3+} .

Les conductivités plus intéressantes de ces matériaux résultent selon toute vraisemblance de la combinaison d'effets spécifiques à l'élément terbium et de la coexistence des différentes sortes d'ions vanadium.

Bibliographie

- 1 T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 97, 1972.
- 2 H.A. Harwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **444**, 151, 1978.
- 3 T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 187, 1975.
- 4 T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 197, 1975.
- 5 H. Iwahara, T. Esaka, T. Sato and T. Takahashi, *J. Solid State Chem.*, **39**, 173, 1981.
- 6 M.J. Verker and A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **3/4**, 463, 1981.
- 7 A. Watanabe and T. Kikuchi, *Solid State Ionics*, **21**, 287, 1986.
- 8 P. Conflant, C. Follet-Houttemane and M. Drache, *J. Mater. Chem.*, **I(4)**, 649-53, 1991.
- 9 T. Takahashi, H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 65-72, 1973.
- 10 A. El Harrak, P. Conflant, M. Drache and J.C. Boivin, *J. Chim. Phys.*, **88**, 2281-2289, 1991.
- 11 M. Omari, M. Drache, P. Conflant and J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **40/41**, 929-933, 1990.
- 12 G. Meng, C. Chen, X. Han, P. Yang and D. Peng, *Solid State Ionics*, **28/30**, 533-538, 1988.
- 13 D. Mercurio, M. El Farissi, B. Frit, J.M. Reau and J. Senegas, *Solid State Ionics*, **39**, 297-304, 1990.
- 14 J. Berezovsky, K.H. Liu and S.X. Dou, *Solid State Ionics*, **66**, 201-206, 1993.

- 15 P. Conflant, J.C. Boivin and D. Thomas, *J. Solid State Chem.*, **18**, 133-140, 1976.
- 16 J.C. Boivin and G. Tridot, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **278c**, 864-867, 1974.
- 17 F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* **40/41**, 934-937, 1990.
- 18 M. Drache, P. Conflant and J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **57**, 245-249, 1992.
- 19 E. Pernot, M. Anne, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, *Solid State Ionics*, **70/71**, 259-263, 1994.
- 20 T. Esaka et H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 447, 1985.
- 21 R. Guillermo, P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas, *Rev. Chim. Minér.*, **15**, 153-159, 1978.
- 22 P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas, *J. Solid State Chem.*, **35**, 192-199, 1980.
- 23 J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, J.C. Boivin, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1939-49, 1991.
- 24 R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751, 1976.
- 25 R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B26**, 1046, 1970.

Chapitre II

Etude des phases obtenues par décomposition de complexes oxaliques

II-1 Introduction

La synthèse de complexes métalloorganiques a récemment fait l'objet de nombreux développements, essentiellement dans le but de les utiliser comme précurseurs d'oxydes mixtes intéressants pour des applications déterminées. Parmi les ligands les plus couramment utilisés, notons l'EDTA [1-4] et l'acide oxalique [5, 6]. Des oxalates mixtes tels que $Y_2Ba_4(C_2O_4)_7 \cdot zH_2O$ [5] ou encore $Sr_2Cu(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ [6] ont été synthétisés. Leurs décompositions thermiques ont permis d'accéder à des oxydes mixtes intéressants dans le domaine des supraconducteurs. Cette méthode, qui conduit à un mélange intime des constituants à l'échelle atomique, évite les broyages et traitements thermiques répétés, souvent nécessaires à l'obtention de phases pures par synthèse à l'état solide.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de l'utilisation de synthèses faisant appel à la décomposition de complexes mixtes, sur les propriétés cristallographiques, de stabilité thermique, et de conductivité anionique d'oxydes mixtes.

Nous avons tout naturellement consacré cette étude aux oxydes Bi-Ln-O et Bi-Ln-V-O de structure type fluorine décrits au chapitre I. Nous y avons indiqué que pour ces matériaux, la forme structurale isolée à basse température dérive vraisemblablement de la variété haute température par une mise en ordre des oxygènes et qu'il s'agit d'une forme métastable. C'est pourquoi il nous a paru judicieux d'étendre ce travail à l'étude de la phase conductrice $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ [7] dont on sait que c'est une phase thermodynamiquement stable ϵ et bien qu'elle cristallise dans une maille de symétrie monoclinique, elle est en fait une surstructure de la solution solide type fluorine δ du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ dont le diagramme de phases est représenté sur la figure 1.

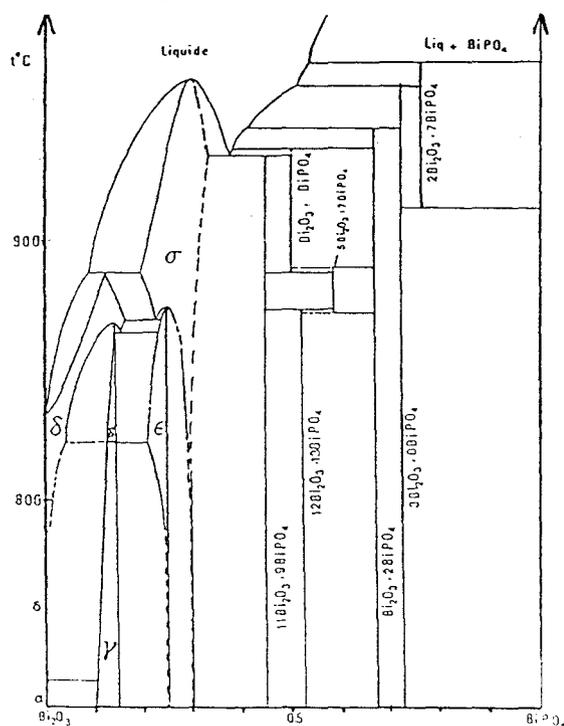


Figure 1-Diagramme de phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$

Après avoir passé en revue de nombreux ligands, tels que l'acide citrique, les acides diéthylènetriamine pentaacétique ou N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine triacétique, ainsi que ceux cités précédemment, c'est l'acide oxalique qui a été retenu pour effectuer cette étude; il est en effet facilement soluble dans l'eau et permet une précipitation quantitative de la plupart des métaux en solution aqueuse alors que les complexes d'autres ligands nécessitent l'addition d'acétone pour précipiter. Nous présenterons dans ce chapitre la synthèse de différents complexes oxaliques avant de décrire leur comportement thermique. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés cristallographiques, physiques (stabilité et conductivité) des oxydes mixtes préparés par dégradation de complexes.

II-2 Etude de quelques complexes

II-2-a Complexes de bismuth et des terres rares.

II-2-a-i Synthèse

Séparément, Bi^{3+} et les terres rares au degré d'oxydation +III sont complexés instantanément et quantitativement par l'acide oxalique à pH neutre [8, 9]. Pour les complexes mixtes, la synthèse a été effectuée comme suit : les nitrates de terre rare et bismuth sont dissous dans un minimum d'acide nitrique à 80°C environ. Ils sont ensuite ajoutés en proportions stoechiométriques à une solution d'acide oxalique 0,1 mol/l. L'acide oxalique est en léger excès ($\approx 5\%$) par rapport aux cations métalliques. A la

solution préalablement refroidie, de l'ammoniaque concentrée est ajoutée. Afin de déterminer le pH optimal pour conserver la stoechiométrie de départ, deux précipitations, l'une à pH 1, l'autre à pH 7 ont été réalisées. Le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant une heure puis la solution est filtrée et le précipité séché au dessiccateur sous vide. Les complexes mixtes $Bi_{1-x}Ln_x(C_2O_4)_{1,5} \cdot nH_2O$ avec $Ln=Sm, Er$ et $x=0.1, 0.15, 0.4, 0.5$ ont été synthétisés par cette méthode. Ces terres rares ont été choisies car leur éloignement relatif dans la classification périodique est susceptible de leur procurer des comportements différents.

II-2-a-ii Analyse quantitative

La stoechiométrie métal-ligand 2:3 a été vérifiée par analyse thermogravimétrique. Les valeurs n correspondant au taux d'hydratation des complexes, déterminées à partir des ATG, varient en fonction des différentes compositions.

D'autre part, une analyse quantitative par fluorescence X a été réalisée sur l'un des échantillons, traité à 800°C pour s'assurer de la stoechiométrie du complexe formé.

- Principe de l'analyse

La fluorescence X est une technique d'analyse chimique non destructive. Elle consiste en l'irradiation de l'échantillon à analyser par un faisceau de rayons X primaire. Les éléments contenus dans cet échantillon sont excités et émettent leurs raies

caractéristiques. L'analyse de ces rayons X secondaires nous renseigne sur la composition chimique de l'échantillon.

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre séquentiel à dispersion en longueur d'onde Siemens SRS200 à tube de chrome. Le principe de détection repose sur la diffraction des rayons X par des cristaux analyseurs. L'appareil est couplé à un programme d'exploitation Spectra 3000. L'analyse quantitative de l'échantillon est souvent délicate, car suivant la matrice dans laquelle est dispersé l'élément à analyser, le rayonnement peut être plus ou moins absorbé. Aussi doit-elle se faire par comparaison avec des étalons de composition identifiée et de matrice proche de l'inconnu. Dans une même optique, il faut aussi noter que la granulométrie des poudres analysées doit être équivalente pour que les phénomènes d'absorption soient comparables. C'est pourquoi les échantillons analysés ont été traités à haute température, de même que les étalons.

L'analyse donne les pourcentages massiques des échantillons. Elle ne permet pas le dosage des éléments légers tels que l'oxygène.

● Résultats

Le bismuth et le samarium dans l'échantillon $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1.5}$, correspondant à une stoechiométrie de départ $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ et obtenu par dégradation des oxalates mixtes précipités à pH 7 et 1, ont été dosés par fluorescence X.

Les droites d'étalonnage (figure 2) des dosages du bismuth et du samarium ont été réalisées avec trois échantillons de stoechiométrie bien définie et synthétisés par chimie du solide :

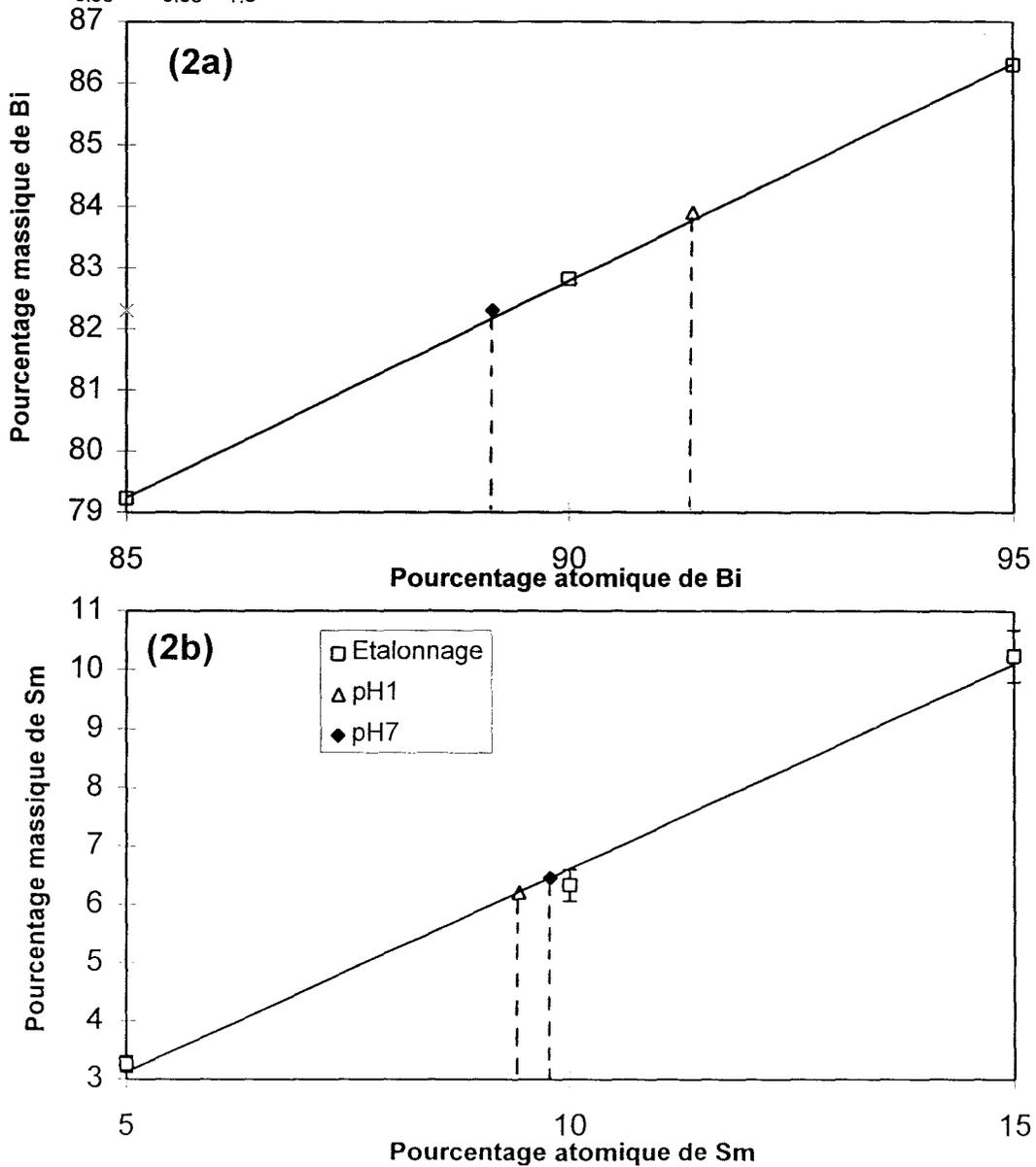
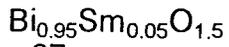


Figure 2-Dosages (2a) du bismuth et (2b) du samarium

Dans le tableau 1 sont reportées les valeurs de x correspondant aux dosages du bismuth et du samarium dans les synthèses à pH 7 et 1, ainsi que l'écart-type déterminé à partir de la droite d'étalonnage.

	1-x (dosage du bismuth)	x (dosage du samarium)
fraction théorique	0,90	0,100
écart type	0,02	0,005
fraction mesurée (pH 7)	0,89	0,102
fraction mesurée (pH 1)	0,91	0,098

Tableau 1-Dosage de Bi et Sm dans $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,5}$

D'après ces résultats, quelle que soit l'acidité de la solution réactionnelle, les valeurs obtenues sont situées dans la fourchette d'erreur; la stoechiométrie nominale est donc conservée. Cependant, on peut noter une légère tendance du bismuth à être complexé préférentiellement en milieu acide, alors que le samarium l'est plus à pH neutre.

II-2-b Complexation du vanadium

II-2-b-i Synthèse

La complexation du vanadium par l'acide oxalique, de même que par d'autres ligands, est difficile à réaliser : elle s'est révélée impossible sous forme vanadyle VO_2^+ . Nous avons donc essayé de complexer le bismuth présent en solution par VO_3^- .

En effet, en mettant en solution à 80°C le nitrate de bismuth et le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 , on obtient un précipité qui, chauffé à haute température, se décompose en BiVO_4 .

Cependant, en présence d'acide oxalique, seul un précipité d'oxalate de bismuth se forme quel que soit le pH.

Il faut donc précipiter le métavanadate par l'acétone.

La méthode retenue pour précipiter simultanément le vanadium et le complexe oxalique est la suivante :

1. dissolution de l'acide oxalique à 80°C.
2. addition de la solution des sels de métaux (bismuth et terre rare) dissous dans l'acide chlorhydrique.
3. refroidissement de la solution.
4. neutralisation de la solution.
5. addition du métavanadate d'ammonium.
6. addition d'acétone (3 volumes pour 1 volume d'eau).
7. filtration.

Les terres rares copécipitées dans ces systèmes ternaires sont le samarium et l'euporium, afin de comparer leurs propriétés avec celles résultant d'autres méthodes de préparation.

Le complexe ainsi théoriquement obtenu avec l'euporium est $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,10}(\text{VO}_3)_{0,05}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour former $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,10}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$ après décomposition de l'oxalate.

II-2-b-ii Dosage du vanadium

Le vanadium et l'euporium dans l'échantillon correspondant à une stoechiométrie de départ de $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,10}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$ ont été dosés par fluorescence X.

La faible différence entre les pourcentages massiques de bismuth dans les étalons a conduit à un étalonnage imprécis (figure 3). Ce dosage n'a donc pas été pris en compte dans le calcul des fractions molaires.

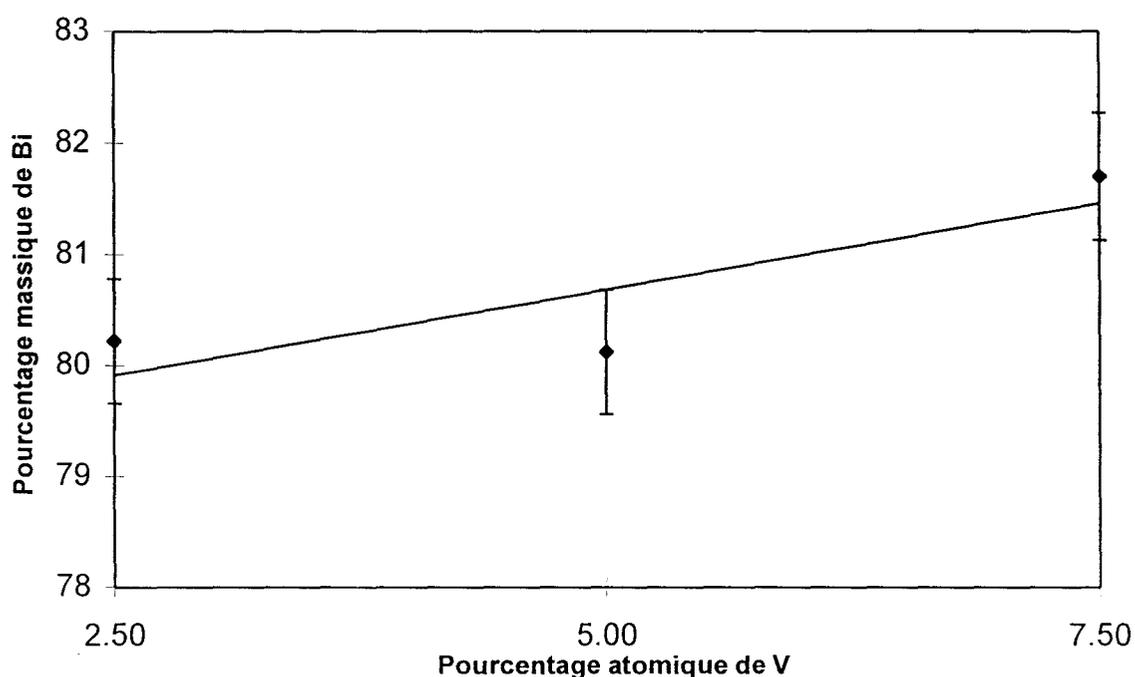


Figure 3-Etalonnage pour le dosage du bismuth.

Les dosages de l'euporium et du vanadium (figure 4) ont permis de déterminer les paramètres x et y avec une erreur de 10^{-3} dans le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_{x(1-y)}\text{V}_{xy}\text{O}_{1,5+xy}$.

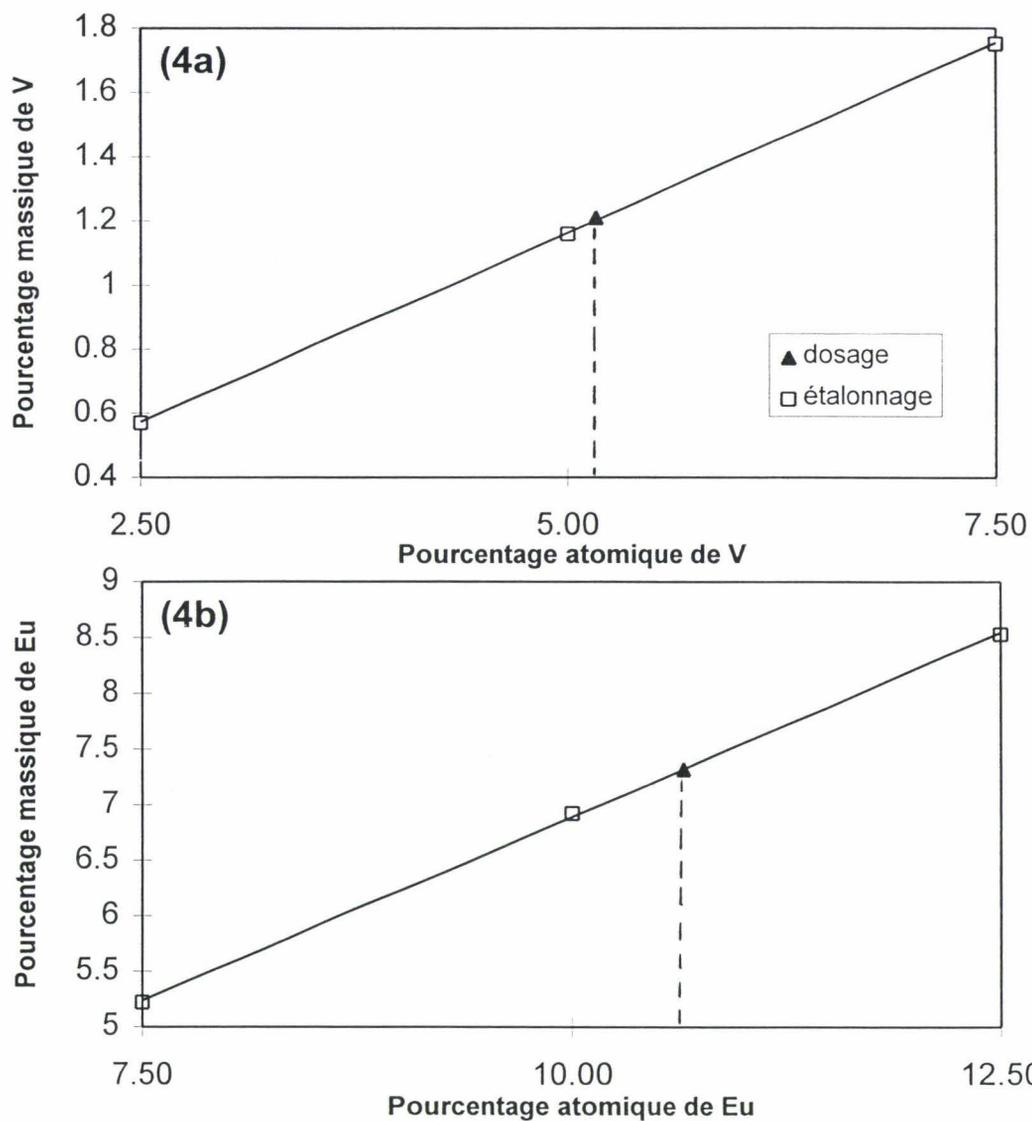


Figure 4-Dosage (4a) de l'euporium et (4b) du vanadium dans le composé $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x(1-y)\text{V}_{xy}\text{O}_{1,5+xy}$.

Les valeurs obtenues sont :

$$x=0,158$$

$$y=0,330$$

soit une formule générale $\text{Bi}_{0,842}\text{Eu}_{0,106}\text{V}_{0,052}\text{O}_{1,552}$.

Le vanadium a donc été complexé quantitativement par cette méthode.

II-2-c Complexation du phosphore

La complexation du phosphore pose des problèmes identiques à celle du vanadium.

Plusieurs molécules organiques phosphorées ont été testées comme précurseurs d'oxydes mixtes de bismuth et phosphore. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- l'acide phénylphosphonique $C_6H_5-PO_3H_2$
- le 2-aminoéthyl dihydrogène phosphate $NH_2-CH_2-CH_2-O-PO_3H_2$

Cependant, les résultats obtenus avec le phosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, sel moins coûteux, sont identiques.

En effet, de même que pour le vanadium, c'est l'anion phosphate qui complexe le cation métallique.

Ceci est vérifié par le spectre infra-rouge (figure 5) qui présente une modification au niveau des raies caractéristiques P=O après complexation.

Sur le spectre (5b), la raie à 3400 cm^{-1} correspond à la liaison N-H dans le groupement alkyl- NH_2 et la raie vers 1000 cm^{-1} correspond à la liaison C-H du même groupement.

En comparant les deux spectres, on observe en effet que les raies fines (figure 5a) correspondant aux groupements POH vers $2000-3000\text{cm}^{-1}$ et aux liaisons P=O entre 900 et 1300cm^{-1} ont disparu ou ont été fortement élargies lors de la complexation (figure 5b).

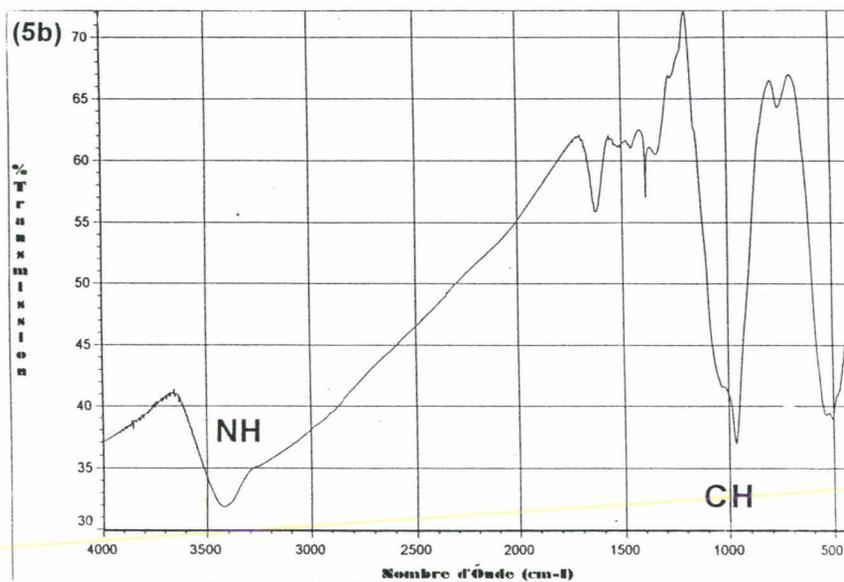
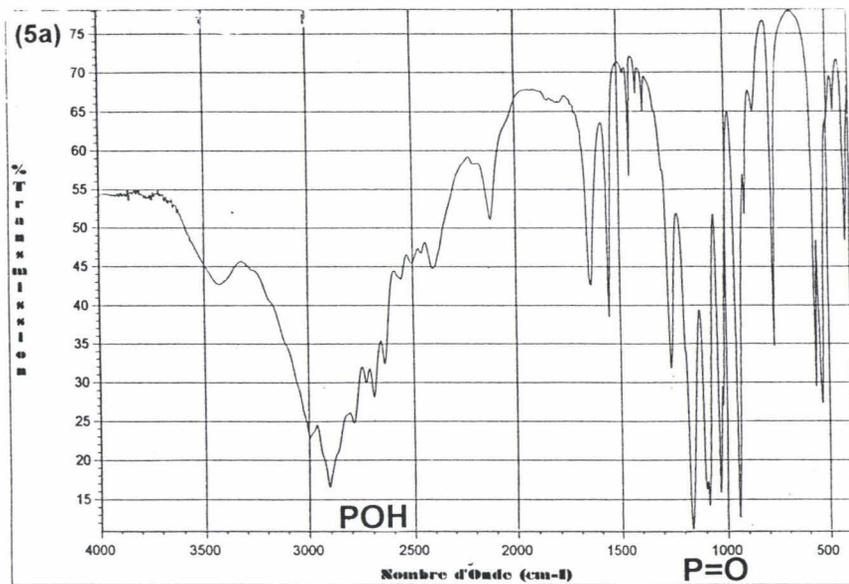


Figure 5-Spectres infra-rouge de (5a) 2-aminoéthyl dihydrogène phosphate AEP, (5b) Bi-AEP.

En dissolvant un sel de phosphate et le nitrate de bismuth dans l'eau, on obtient un complexe qui, une fois calciné, donne BiPO_4 . Cependant, en présence d'acide oxalique, ce complexe ne se forme pas et seul le bismuth est précipité. De même que pour le

vanadium, on doit donc précipiter simultanément les deux espèces par l'acétone après neutralisation du milieu par l'ammoniaque. Le complexe $\text{Bi}_7(\text{PO}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_9, n\text{H}_2\text{O}$ est préparé de cette manière. Il n'est pas nécessaire dans ce cas de doser le phosphore et le bismuth, car après calcination à 700°C , la phase haute température triclinique obtenue est caractéristique de la composition désirée, le domaine de solution solide correspondant étant très étroit.

II-2-d Structure des complexes oxaliques

Les clichés de diffraction X de certains complexes riches en bismuth présentent des raies communes (figure 6), qui ont été indexées à l'aide du programme TREOR [10, 11].



Figure 6-Cliché de diffraction X de l'oxalate de bismuth dopé au plomb.

L'affinement a proposé une maille orthorhombique de paramètres suivants :

$$a=11,435(2)\text{\AA}$$

$$b=6,077(1)\text{\AA}$$

$$c=5,958(2)\text{\AA}$$

Les figures de mérite correspondant à cet affinement sont $M(20)=19$ et $F(20)=25$ et toutes les raies sont indexées, ce qui indique l'exactitude de cette solution.

Quel que soit le système considéré, bismuth-samarium, bismuth-erbium, bismuth-phosphore ou bismuth-plomb [12], les raies de diffraction demeurent inchangées. Cela semble indiquer qu'il s'agit uniquement d'un complexe de bismuth. Ceci est confirmé par la décomposition de l'oxalate de bismuth en chambre Guinier-Lenné, sur grille d'or à une vitesse de chauffe de 15°C/h (figure 7). Cette phase, observée entre 200 et 330°C, correspond à l'oxalate de bismuth anhydre. Lors des décompositions thermiques des oxalates mixtes, cette phase est préservée de la température ambiante jusqu'à la décomposition de l'oxalate entre 200 et 250°C. La phase anhydre est donc stabilisée à température ambiante par la présence d'un dopant métallique.

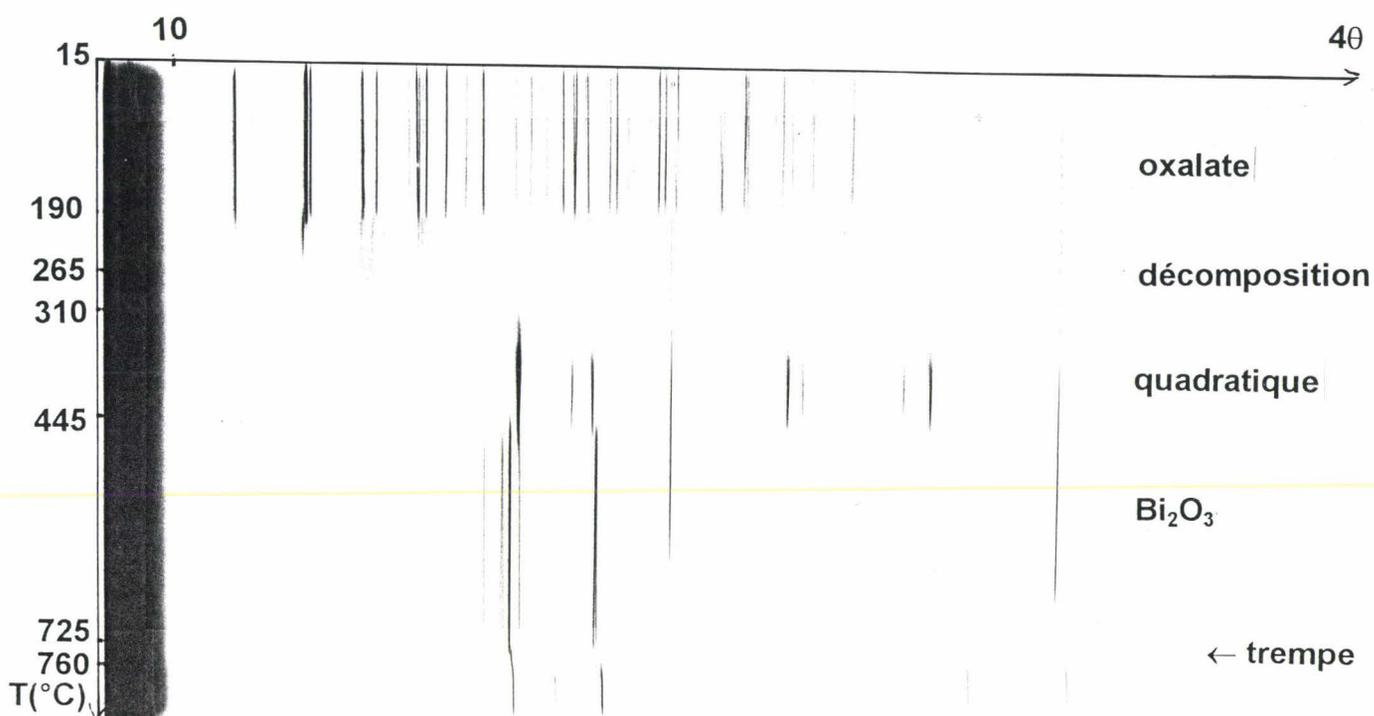


Figure 7-DXHT en chambre Guinier-Lenné de $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 7\text{H}_2\text{O}$.

II-3 Etude de stabilité

II-3-a Stabilité des phases quadratiques

II-3-a-i Stabilité des phases Bi-Ln-O

L'évolution structurale des oxydes mixtes $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ (pour $\text{Ln}=\text{Sm}$, Er et $x=0,1$ et $0,4$) obtenus par dégradation de complexes, a été suivie par diffraction X en fonction de la température en chambre Guinier-Lenné sur grille d'or, à une vitesse de 15 à 20°C/h et par ATG de 60 à 600°C/h.

Par dégradation des oxalates $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, on observe vers 230°C leur décomposition, puis la formation d'une phase quadratique vers 250°C.

On remarque par ailleurs sur les analyses thermogravimétriques des complexes $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que la température de décarbonatation augmente avec la proportion de terre rare : pour les échantillons $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la décomposition est terminée entre 300 et 350°C (figure 8), alors que dès 15% de substitution en terre rare, un palier correspondant à un carbonate de terre rare apparaît.

Dans le cas des échantillons $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, deux paliers de décarbonatation sont observables (figure 9) : l'exploitation de la courbe d'ATG permet de les attribuer à $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Sm}_2\text{O}_3, 4\text{CO}_2)_{0,4}$ puis $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{CO}_2)_{0,4}$; la décomposition est terminée vers 500°C. Dans ce cas, la phase formée parallèlement au carbonate est de symétrie cubique faces centrées et apparaît dès 400°C. Vers 540°C cette dernière coexiste avec une forme rhomboédrique, déjà obtenue lors de synthèses par chimie du solide (cf chapitre I). Ce système biphasé se maintient jusqu'à haute température.

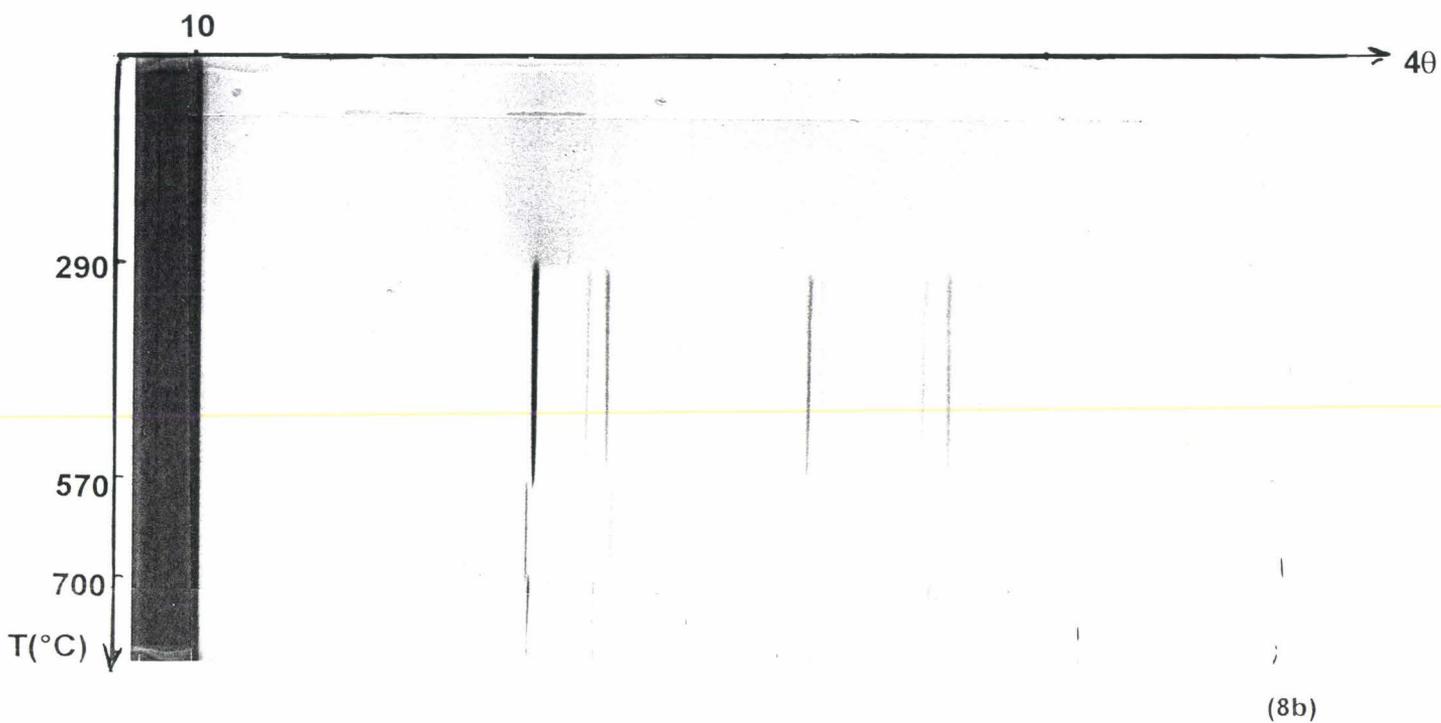
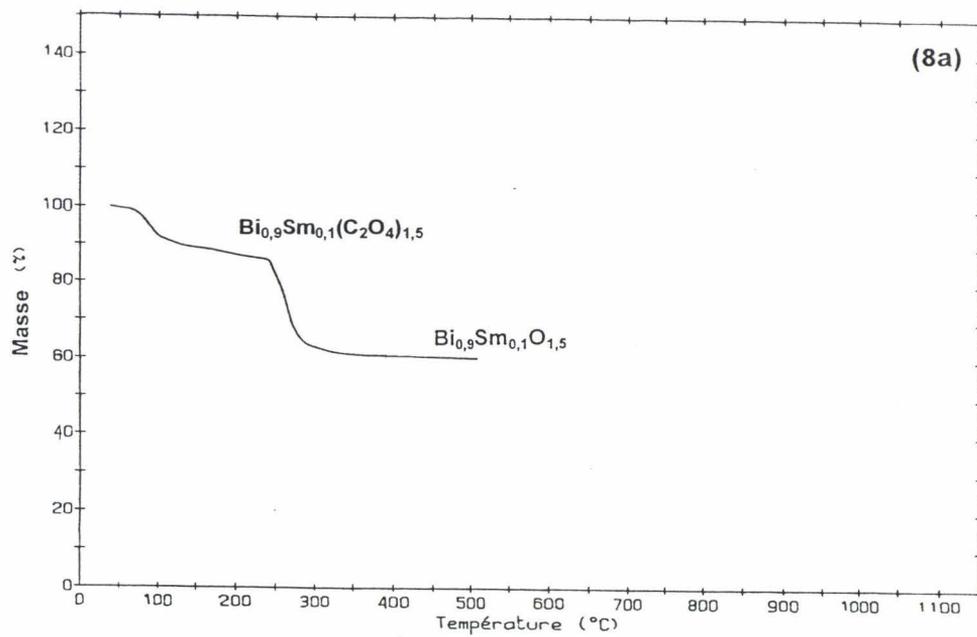


Figure 8-(8a) ATG et (8b) DXHT de $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}, n\text{H}_2\text{O}$.

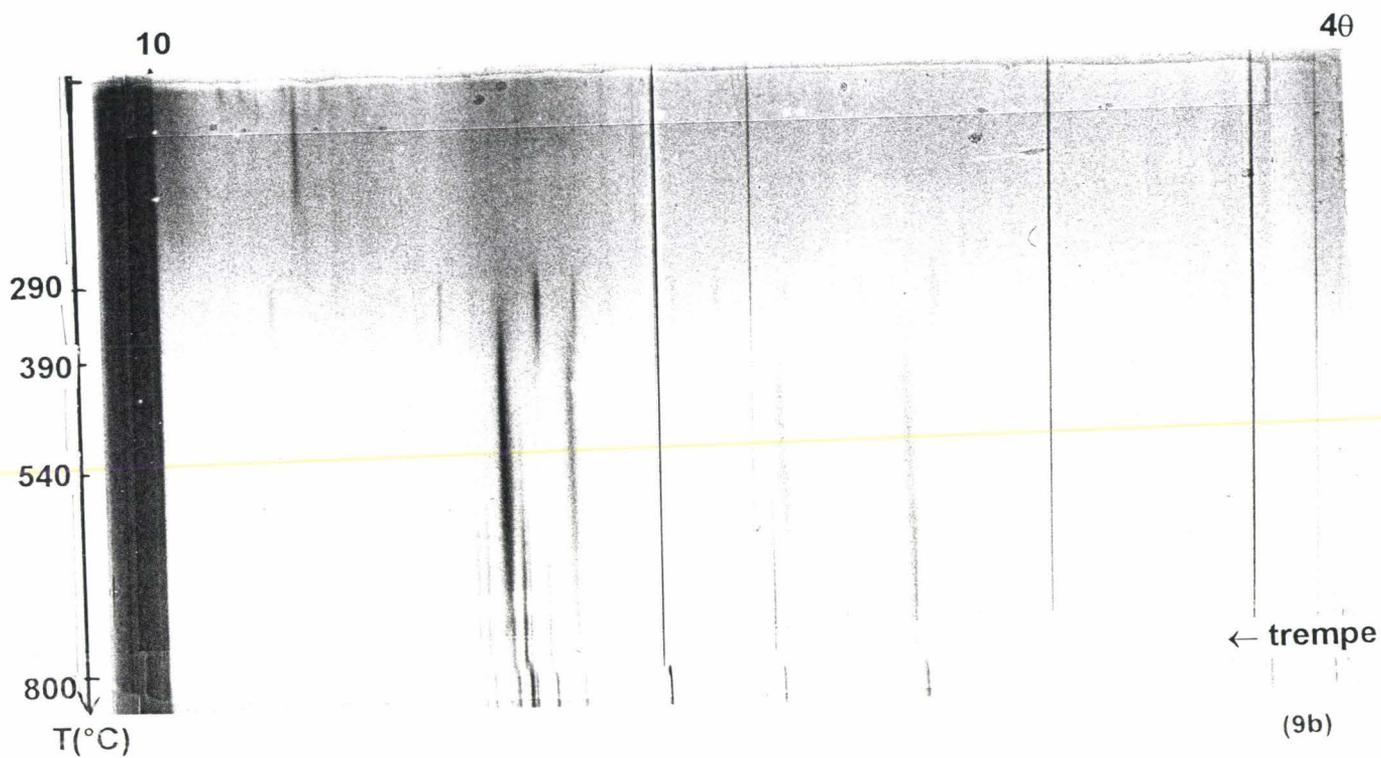
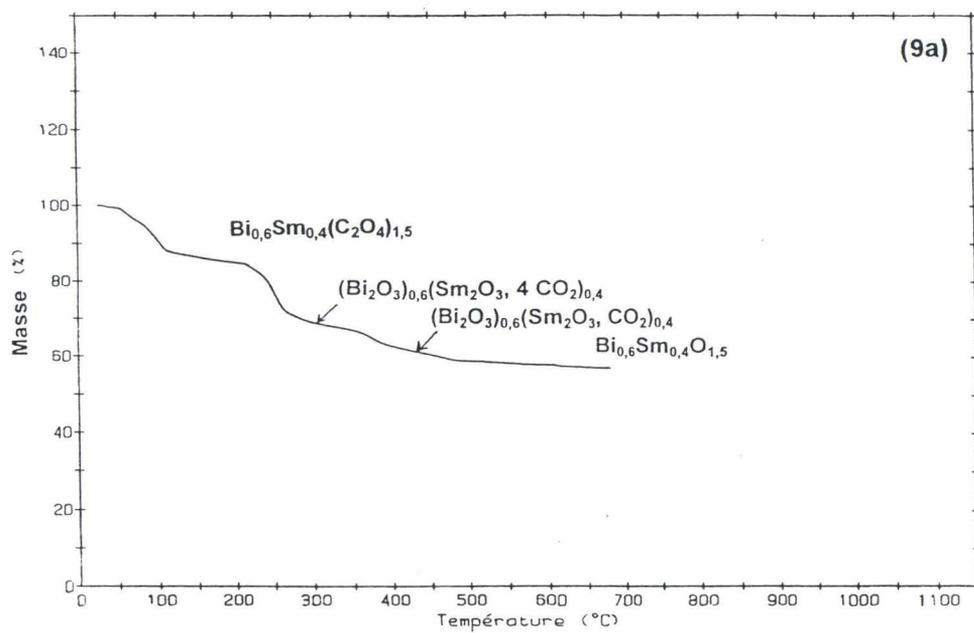


Figure 9-(9a) ATG et (9b) DXHT de $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}, \text{nH}_2\text{O}$.

La phase quadratique obtenue lors du chauffage des oxalates $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se transforme au-delà d'une certaine température; on observe, dans le cas du samarium, la formation d'une phase rhomboédrique vers 570°C, puis un passage en phase δ vers 700°C. Par contre, la phase quadratique bismuth-erbium se transforme directement en δ cubique entre 600 et 650°C (figure 10); ces températures s'accordent avec les observations faites en chimie du solide concernant les domaines de stabilité de cette phase.

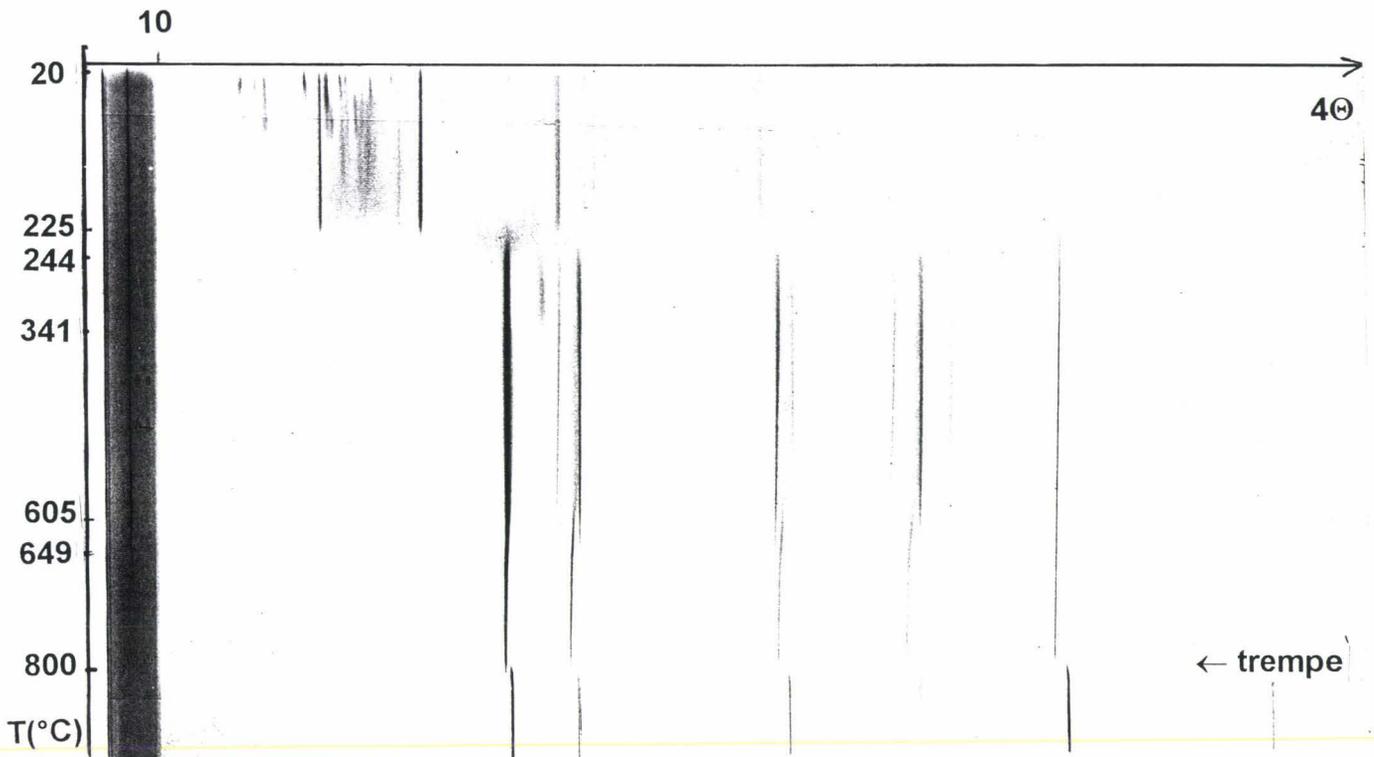


Figure 10-DXHT en chambre Guinier-Lenné de $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

II-3-a-ii Stabilité des phases Bi-Ln-V-O

Nous avons indiqué dans le premier chapitre que l'addition de vanadium dans les composés Bi-Ln-O élargissait le domaine de stabilité de la phase δ haute température

et éleait la température de décomposition de la phase trempée. Le comportement thermique du matériau $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ synthétisé par coprécipitation a été suivi par diffraction des rayons X en chambre Guinier-Lenné (figure 11).

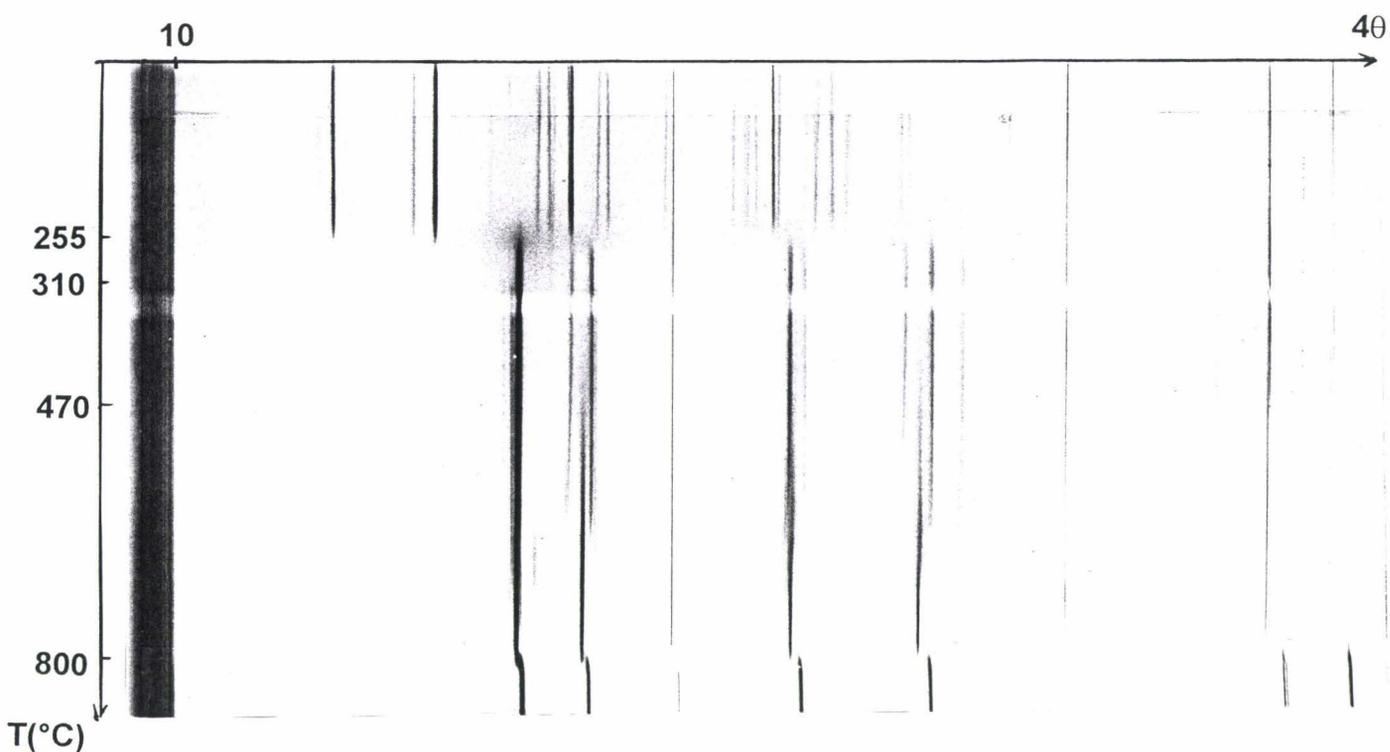


Figure 11-DXHT de $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ "coprécipité".

Vers 250°C le complexe oxalique se décompose en une phase quadratique. Vers 310°C apparaît la forme rhomboédrique BiSrO , généralement absente des systèmes BiLnVO haute température mais caractéristique des systèmes BiLnO riches en terre rare. Ceci semble indiquer une hétérogénéité résultant de la méthode de synthèse. Vers 470°C, la symétrie quadratique disparaît progressivement au profit d'une forme cubique δ , elle aussi accompagnée d'impuretés. Finalement vers 650°C, la phase δ est obtenue pure et trempable.

II-3-a-iii Stabilité des phases Bi-P-O

• Etude thermique de $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$

Plusieurs composés synthétisés par coprécipitation à partir de différents précurseurs phosphorés ont été étudiés en chambre Guinier-Lenné. Les clichés obtenus sont tous quasiment identiques à celui présenté sur la figure 12.

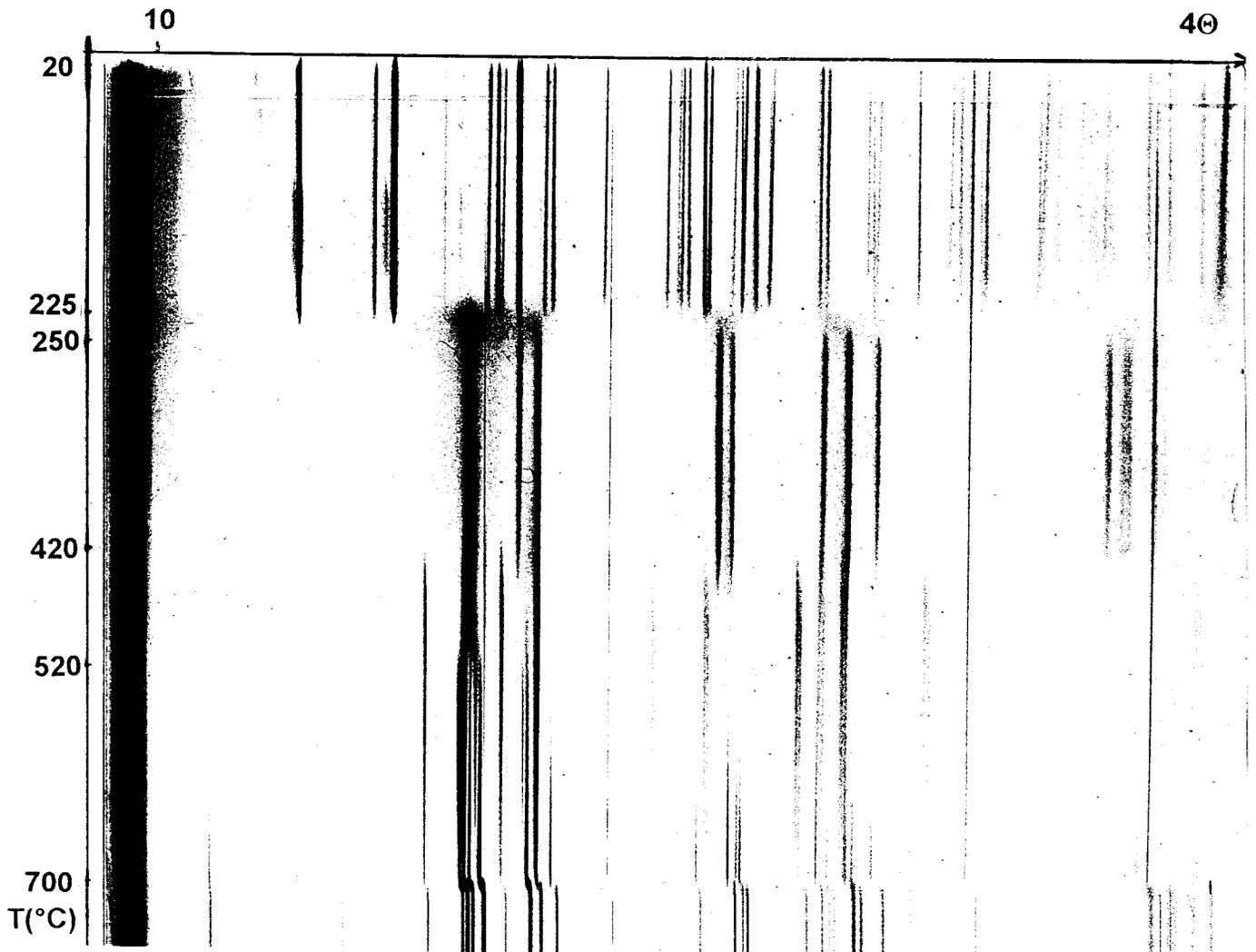


Figure 12-DXHT en chambre Guinier-Lenné de $\text{Bi}_7(\text{PO}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Après la décomposition du complexe oxalique, la phase quadratique se forme vers 250°C. A partir de 420°C, une forme de symétrie cubique centrée type sillénite [13] apparaît alors que la symétrie quadratique disparaît. Vers 520°C, enfin, la phase monoclinique caractéristique de $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ se forme progressivement en présence de sillénite. Ces deux phases sont préservées lors de la trempe à 700°C. La forme sillénite est caractéristique de composés du même système binaire Bi-P-O, mais pour des teneurs en bismuth plus élevées. Cependant, un recuit de plusieurs heures à 700°C permet d'obtenir la symétrie monoclinique seule après trempe à l'air, comme lors de la synthèse par chimie du solide.

- **Domaine d'existence de la phase quadratique**

De nombreux composés $\text{Bi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_{1,5+x}$ du système binaire Bi-P-O ont été synthétisés afin de déterminer l'étendue du domaine d'existence de la phase quadratique. Les oxalates ont tous été traités à 300°C et les phases résultantes examinées par diffraction X. Un recuit à température plus élevée (380°C) conduit dans tous les cas à un début de décomposition.

La phase quadratique des composés $\text{Bi}_{0,9}\text{P}_{0,1}\text{O}_{1,6}$ est pure.

Dans $\text{Bi}_{0,93}\text{P}_{0,07}\text{O}_{1,57}$ apparaissent des traces de Bi_2O_3 type δ .

Dans la partie plus riche en phosphore, apparaît la forme haute température monoclinique de BiPO_4 lors de la formation de la phase quadratique dans le composé

$\text{Bi}_{0,83}\text{P}_{0,17}\text{O}_{1,67}$.

Le domaine d'existence de la phase quadratique pure est donc relativement réduit autour de $\text{Bi}_{0,9}\text{P}_{0,1}\text{O}_{1,6}$.

De plus, l'examen de l'échantillon $\text{Bi}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{1,625}$ ($\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$) synthétisé à 300°C a montré après plusieurs semaines, la carbonatation partielle en bismutite $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et simultanément la formation de la forme monazite basse température monoclinique de BiPO_4 .

II-3-b Stabilité de la phase haute température

La stabilité de la phase δ dans le composé $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$, synthétisé par coprécipitation puis porté à 800°C , a été comparée au composé obtenu par chimie du solide à partir des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température sur diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un système haute température Siemens HTK10, sur un porte-échantillon en platine à une vitesse de chauffe d'environ $400^\circ\text{C}/\text{h}$ sous air (figure 13).

Ces spectres montrent que la décomposition de la phase δ en phase rhomboédrique β semble moins importante dans le cas de l'échantillon synthétisé par coprécipitation : à 600°C , la décomposition est déjà amorcée pour le composé obtenu par chimie du solide alors qu'elle n'apparaît qu'à 500°C pour l'autre. L'évolution des paramètres de maille de la phase δ pure déduite de ces spectres, en fonction de la température, ne montre aucune différence dans le comportement des deux composés.

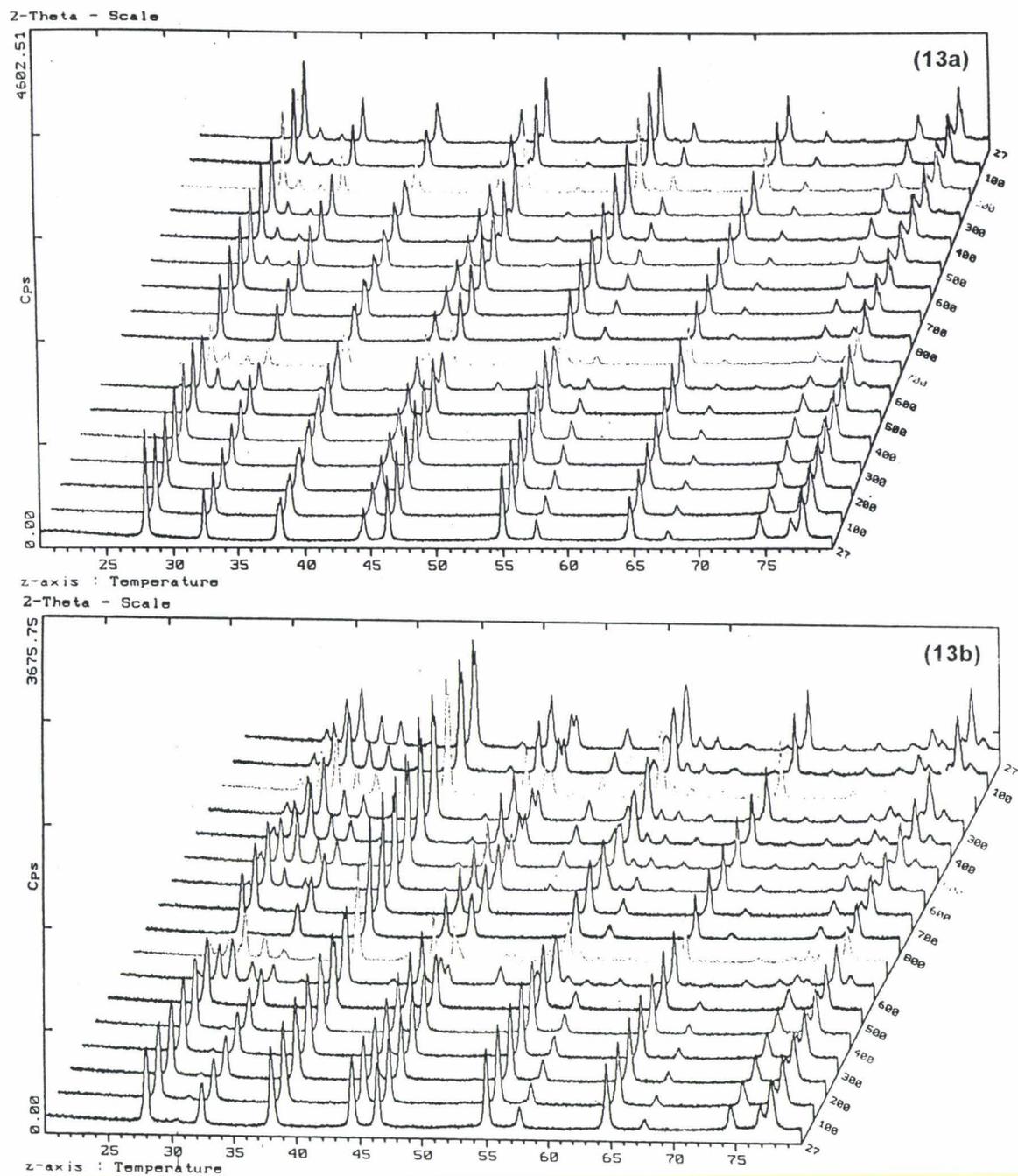


Figure 13-DXHT sur D5000 de la phase haute température de $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ synthétisé (13a) par coprécipitation, (13b) par voie solide.

Une analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée sur un appareil Du Pont 910 relié à un analyseur 1090B. Quelques dizaines de milligrammes de poudre sont placés dans un creuset en or, la référence utilisée étant l'alumine calcinée. La vitesse de chauffe est de $300^\circ/\text{h}$.

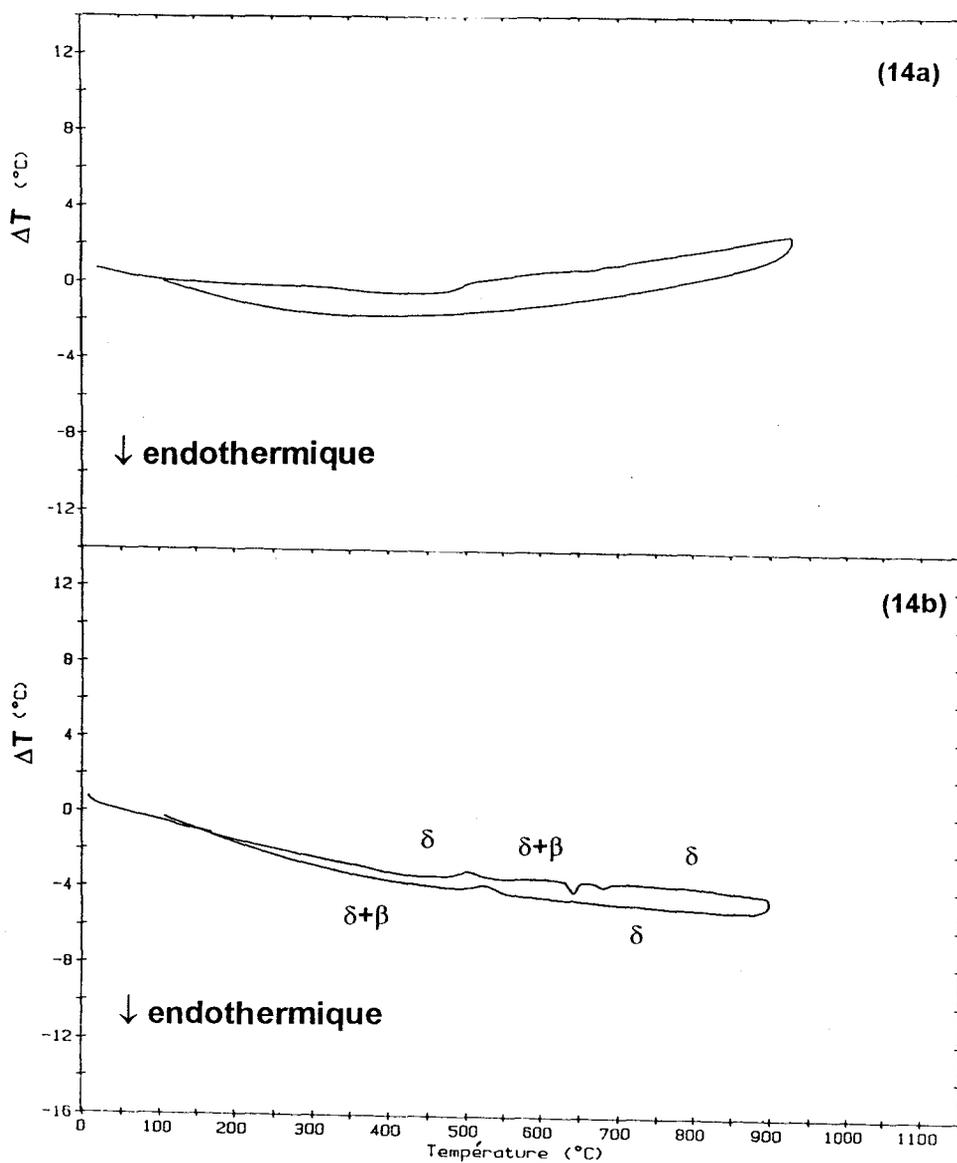


Figure 14-ATD des phases δ dans les échantillons $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.5}$ traités à 800°C synthétisés (14a) par coprécipitation, (14b) par chimie du solide.

Aucune transition n'est observable sur la courbe de l'échantillon synthétisé par décomposition d'oxalate (figure 14a), alors que les pics correspondant aux changements de phases sont nettement visibles sur l'autre courbe (figure 14b).

II-4 Mesures d'aires spécifiques

L'un des intérêts majeurs de la voie de synthèse développée ici est de préparer des produits dont la granulométrie est fine, ce qui peut améliorer certaines propriétés physiques, en particulier l'activité catalytique. Nous avons mené une étude comparative des granulométries des phases basse et haute température sur $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ et $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,5}$ ($x=0,04$ et $0,1$).

II-4-a Principe de la méthode

Les tests ont été effectués sur un système d'adsorption Quantasorb Jr ou sur un analyseur d'aire spécifique et de taille de pores Coulter SA3100.

Cette mesure est réalisée en suivant les processus d'adsorption et de désorption d'un flux gazeux par la mesure de la variation de sa conductivité thermique. Le mélange gazeux utilisé est constitué de 30% de N_2 pour 70% d'hélium.

Les échantillons à analyser sont placés dans une cellule de verre et préalablement dégazés pendant 30 min à 120°C . Après avoir été refroidie, la cellule est installée pour la mesure. L'adsorption débute par une immersion de la cellule contenant l'échantillon dans l'azote liquide. Le pic d'adsorption est généré par le changement de conductivité thermique du mélange gazeux résultant de la diminution de concentration d'adsorbant puisqu'une partie est adsorbée à la surface de l'échantillon.

L'adsorption est terminée lorsqu'il n'y a plus de différence entre les conductivités thermiques des gaz entrant et sortant de la cellule échantillon, ce qui se traduit par un retour à la ligne de base du voltmètre.

La désorption est amorcée en ôtant le bain refroidissant. Pendant cette phase, le gaz quittant la cellule est plus riche en adsorbant. Donc la polarité du signal a un signe opposé à celui obtenu durant l'adsorption.

Dans le cas du Quantasorb Jr, une calibration est ensuite effectuée, c'est-à-dire qu'on introduit une quantité connue de gaz adsorbant dans le flux gazeux pour calibrer le pic de désorption.

Il est toujours préférable de travailler avec les pics de désorption car les pics d'adsorption sont parfois accompagnés de traînées non gaussiennes, plus particulièrement sur les échantillons poreux à de grandes concentrations en N_2 .

L'aire spécifique est alors calculée par la méthode du BET à un point, alternative à la méthode BET générale. Elle est basée sur le fait que l'ordonnée à l'origine de la courbe BET est généralement négligeable par rapport à la pente. Ce calcul est effectué par l'analyseur Coulter SA3100.

II-4-b Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

Composé	Température de synthèse/°C	Aire spécifique/m ² .g ⁻¹
Bi _{0,875} P _{0,125} O _{1,625} (par l'acide oxalique)	300	8,90
Bi _{0,875} P _{0,125} O _{1,625} (par chimie du solide)	700	0,24
Bi _{0,92} P _{0,08} O _{1,58} (par l'acide oxalique)	300	4,91
Bi _{0,96} Sm _{0,04} O _{1,5} (par l'acide oxalique)	300	4,01
Bi _{0,96} Sm _{0,04} O _{1,5} (par l'acide oxalique puis calciné)	750	0,32
Bi _{0,96} Sm _{0,04} O _{1,5} (par chimie du solide)	750	0,31
Bi _{0,9} Sm _{0,1} O _{1,5} (par l'acide oxalique)	300	4,00

Tableau 2-Mesures d'aires spécifiques

Tous les échantillons obtenus par chimie du solide présentent une aire spécifique voisine de 0,3 m²/g.

D'autre part, on peut remarquer que la plupart des échantillons synthétisés par calcination à 300°C d'oxalates ont une aire spécifique voisine de 4-5m²/g. Seuls les échantillons de Bi₇PO₁₃ présentent une aire spécifique particulièrement élevée, deux fois supérieure aux autres.

L'échantillon Bi_{0,96}Sm_{0,04}O_{1,5} obtenu à 300°C par coprécipitation puis porté à 750°C a la même aire spécifique que le produit synthétisé par chimie du solide. Dans ce cas, la température de calcination maximale est un paramètre déterminant pour la valeur de l'aire spécifique. En effet, la proximité du point de fusion conduit à un frittage du produit lors du recuit à 750°C.

II-4-c Granulométrie

Afin de confirmer les mesures d'aire spécifique, une étude par granulométrie laser a été menée.

Les tableaux 3 récapitulent les caractéristiques de chaque échantillon et les figures 15 représentent les courbes expérimentales.

Température de synthèse	Diamètre moyen des grosses particules/ μm	Diamètre moyen des petites particules/ μm	Proportion de petites particules
300°C	5	0,4	22%
800°C	8	0,7	5,5%

Tableau 3a-Granulométrie de $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$

Température de synthèse	Diamètre moyen des grosses particules/ μm	Diamètre moyen des petites particules/ μm	Proportion de petites particules
300°C	5,5	0,3	33%
800°C	7,5	0,7	5,8%

Tableau 3b-Granulométrie de $\text{Bi}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{1,625}$

Température de synthèse	Diamètre moyen des grosses particules/ μm	Diamètre moyen des petites particules/ μm	Proportion de petites particules
300°C	10	0,4	12%
800°C	22	0,7	2%

Tableau 3c-Granulométrie de $\text{Bi}_{0,92}\text{P}_{0,08}\text{O}_{1,58}$

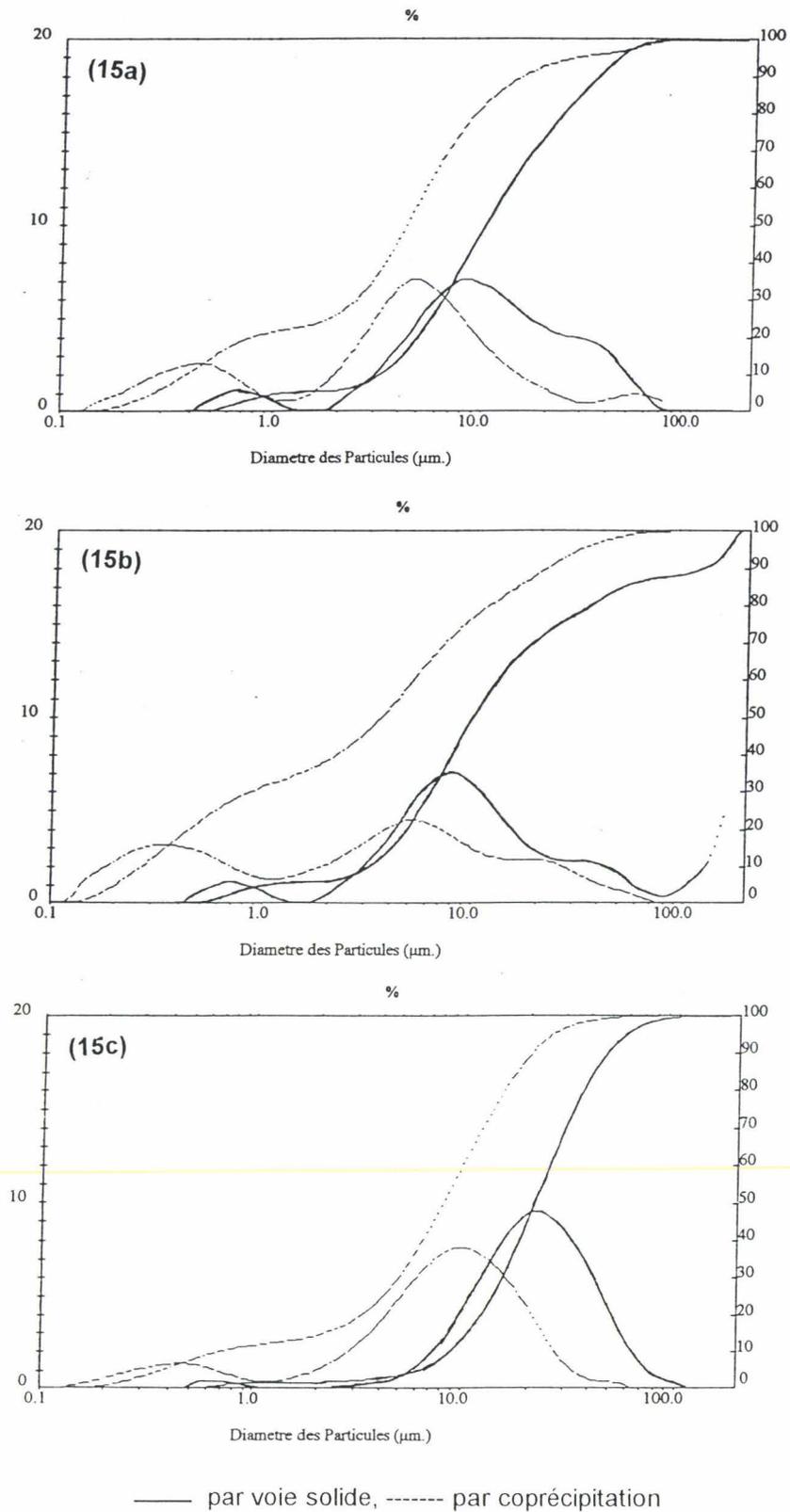


Figure 15-Distribution des particules en fonction de leur diamètre pour :
 (15a) $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$, (15b) $\text{Bi}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{1,625}$, (15c) $\text{Bi}_{0,92}\text{P}_{0,08}\text{O}_{1,58}$

Sur chaque figure, on observe deux pics qui correspondent à deux distributions de tailles de particules.

La différence d'aire spécifique entre les échantillons synthétisés par les deux méthodes est due à la différence de taille des deux types de particules (en particulier dans le cas de $\text{Bi}_{0,92}\text{P}_{0,08}\text{O}_{1,58}$) combinée à leur répartition. Dans le cas de $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ ($\text{Bi}_{0,875}\text{P}_{0,125}\text{O}_{1,625}$) synthétisé par coprécipitation à 300°C , un tiers des particules ont une taille moyenne de $0,3 \mu\text{m}$, ce qui explique l'importance de l'aire spécifique mesurée.

II-5 Etude des propriétés de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur des échantillons des systèmes Bi-Sm-O et Bi-Sm-V-O, afin d'établir une comparaison entre leur comportement et celui des phases haute température obtenues par chimie du solide et étudiées dans le chapitre I.

Les échantillons $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ et $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ ont été synthétisés par les deux méthodes. La pastille synthétisée par chimie du solide à 800°C (S800) est frittée à la même température. Afin d'évaluer l'influence de la compacité et du frittage, les échantillons obtenus par décomposition de complexes oxaliques à 300°C ont été en partie compressés sous forme de deux pastilles : l'une d'elles a été traitée pendant 60 heures environ à 300°C (X300), l'autre a été frittée à 800°C pendant 2 heures (X800').

Une autre partie du complexe a été portée à 800°C puis compressée avant d'être frittée à 800°C (X800). Les pastilles X800 et X800' présentent toutes les deux des compacités voisines, que la poudre ait été ou non traitée à 800°C au préalable; nous n'examinerons donc que la conductivité de l'échantillon X800. Les premières montées en température des cycles thermiques n'ont pas été prises en compte en raison d'éventuels compléments de frittage et de phénomènes d'électrode.

II-5-a Echantillons $Bi_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,5}$

La compacité est le rapport de la densité mesurée de la pastille sur la densité théorique de la phase. La densité mesurée est calculée à partir des dimensions de la pastille et de sa masse.

Les compacités des pastilles obtenues suivant les différents modes de synthèse sont reportées dans le tableau 4.

Echantillon	X300	X800	X800'	S800
Compacité	61,3%	86,7%	86,0%	78,4%

Tableau 4-Compacités des pastilles $Bi_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,5}$

Dans les trois échantillons S800 et X800 et X300, la phase δ se décompose en-dessous de 600°C.

A basse température, les valeurs de conductivité de S800 et X800 sont comparables, alors qu'à haute température, l'échantillon X800 est légèrement moins performant.

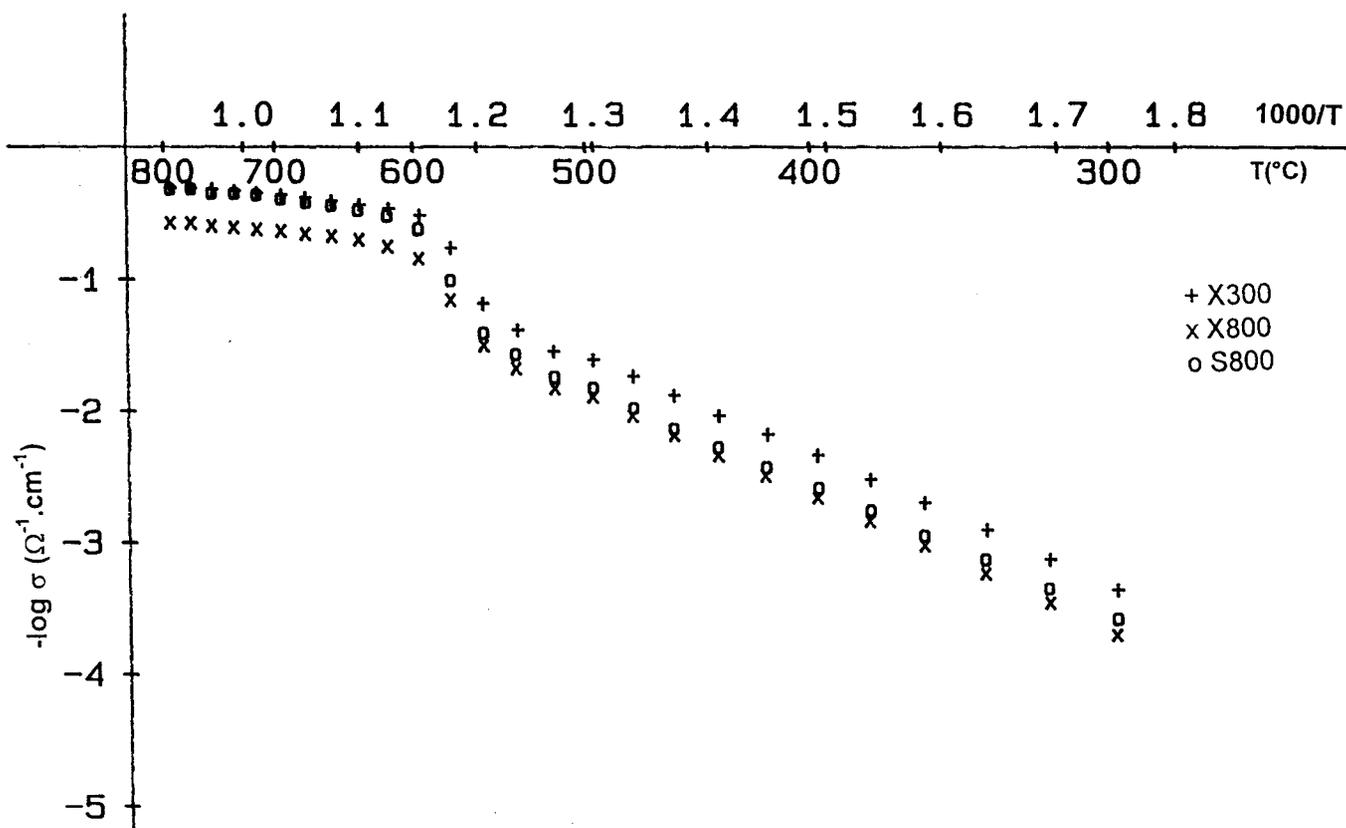


Figure 16-Premier refroidissement des échantillons $\text{Bi}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,5}$

L'évolution lors de la descente et de la deuxième montée en température de l'échantillon X300 est identique à celle de X800 et S800. Cependant, la conductivité

correspondante est légèrement plus élevée. Ceci est sans doute dû à l'évolution de la géométrie de la pastille, importante lors du frittage, qui modifie la valeur de e/s . En fin de cycle, la pastille adhère aux électrodes.

II-5-b Echantillons $Bi_{0,85}Sm_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$

Les caractéristiques des pastilles sont reportées dans le tableau 5.

Echantillon	Epaisseur e /cm	Surface s /cm ²	Masse m /g	e/s /cm ⁻¹	$\rho_{calc.}$ /g.cm ⁻³	Compacité/ %
X300	1,54	4,99	0,1403	0,787	4,66	54,9
X300 (fin de test)	1,08	4,85	0,1403	0,584	7,03	82,9
X800'	0,8	4,37	0,0819	0,533	6,82	80,4
X800	0,93	4,75	0,1095	0,525	6,64	78,3
S800	2,29	4,68	0,2995	1,331	7,60	89,6

Tableau 5-Caractéristiques des pastilles $Bi_{0,85}Sm_{0,105}V_{0,045}O_{1,545}$

L'étude présentée au premier chapitre concernant la phase δ Bi-Sm-V-O préparée par voie solide (cf chapitre I) a montré que celle-ci ne se décomposait pas lors de

traitements thermiques dynamiques (vitesse de chauffe $\geq 20^\circ\text{C/h}$). Il en est ici de même et aucune décomposition n'est observée ici lors de la descente (figure 17) et de la seconde montée qui sont confondues.

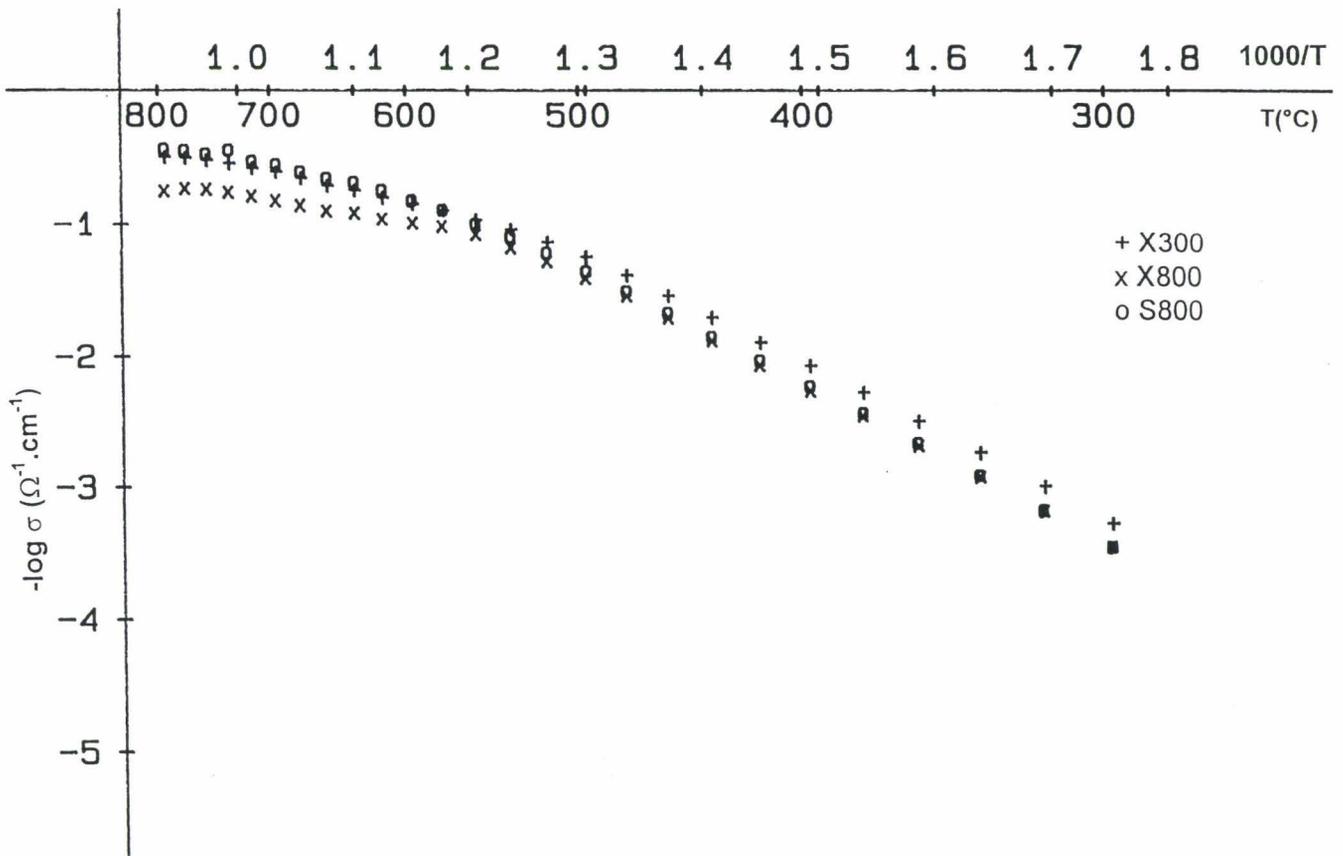


Figure 17-Premier refroidissement des échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$

Pour les échantillons X800 et S800, à basse température, les courbes au chauffage et au refroidissement sont confondues. A haute température, comme cela a été observé dans les composés sans vanadium, la conductivité de X800 est plus faible que pour S800.

Dans le cas de l'échantillon X300, les courbes de descente et de seconde montée sont légèrement décalées vers des conductivités plus élevées par rapport à X800 (0,1 unité logarithmique), ce qui correspond à la variation évaluée de e/s .

II-5-c Echantillons $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$

Le composé $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ a fait l'objet d'une étude antérieure [7]. Sa conductivité ne dépasse pas $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ à haute température, malgré une compacité supérieure à 90%. Dans ce cas, seul un échantillon traité à 300°C a été testé (figure 18).

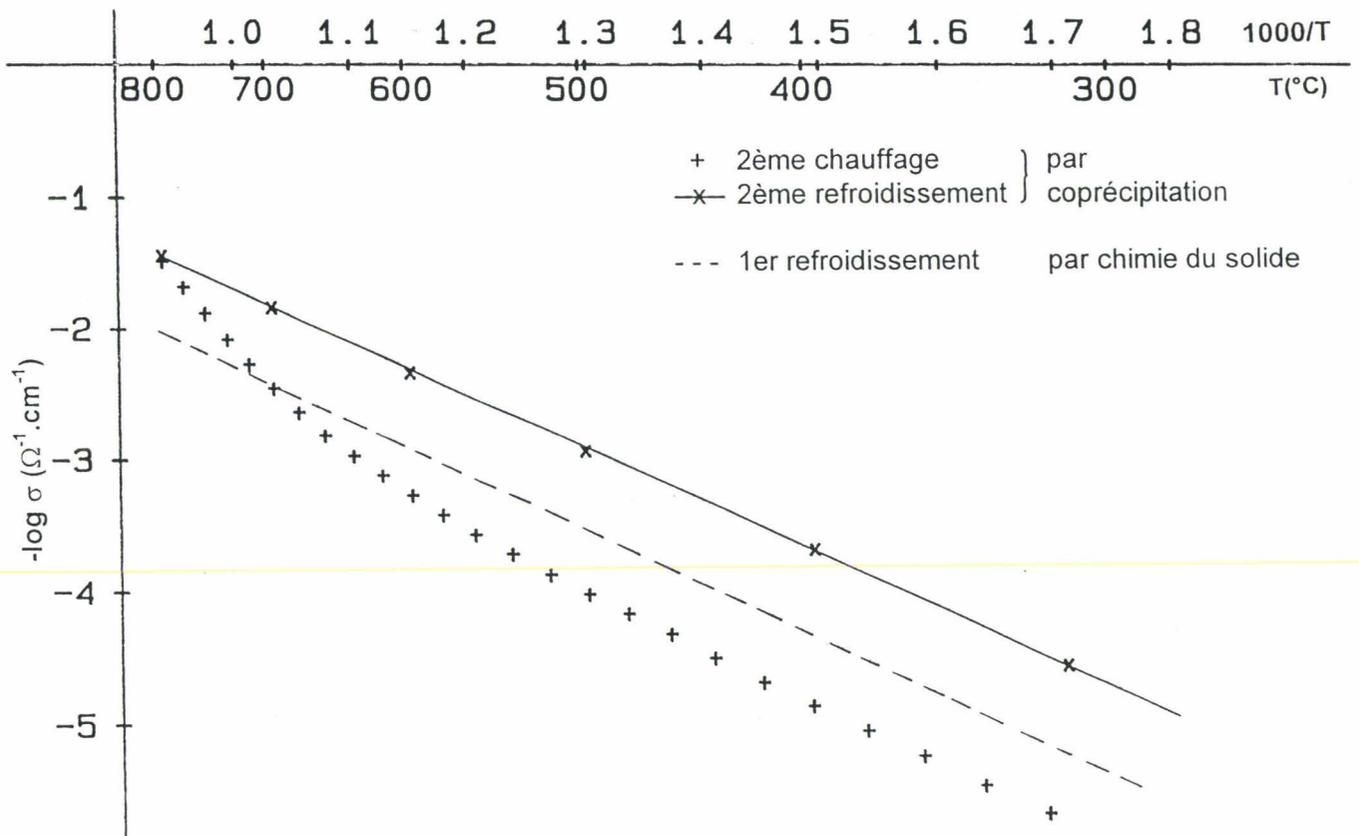


Figure 18-Conductivité de $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$.

Le traitement thermique imposé consiste en un premier cycle chauffage-refroidissement entre 300 et 600°C, suivi d'un second entre 300 et 800°C. Lors du premier chauffage, on observe une chute de conductivité vers 480°C, qui correspond vraisemblablement à la décomposition de la phase quadratique. L'énergie d'activation à partir de cette température est très élevée, puisqu'elle comprend l'effet de frittage. Lors de la montée jusqu'à 800°C a lieu un complément de frittage.

La valeur résultante de la conductivité est beaucoup plus élevée que celle de la phase obtenue par voie solide (d'environ 0,7 unité logarithmique) et ne peut être expliquée par la seule variation de e/s , qui s'accroît de 0,1 unité. De plus, la compacité de la pastille finale n'est que de 81%, ce qui est peu par rapport à celle préparée à haute température.

Dans ce cas, la coprécipitation est donc intéressante.

II-6 Conclusion

Cette étude a confirmé l'intérêt de la dégradation des complexes oxaliques pour la synthèse d'oxydes mixtes en en révélant également les limites.

Cette méthode permet d'obtenir à basse température la phase quadratique métastable habituellement préservée par trempe depuis le domaine de stabilité de la solution solide type fluorine issue de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$.

La dégradation de complexes à température modérée conduit à des matériaux présentant des aires spécifiques importantes résultant de tailles de particules nettement plus petites que celles observées avec les synthèses haute température.

Le mode opératoire mis au point conduit à une précipitation parfaitement quantitative des métaux au sein des complexes. Ceci est confirmé par le traitement thermique à haute température qui permet de retrouver les phases obtenues par voie solide, bien que la phase initiale de dégradation conduise à des phases originales pour la composition (phase quadratique dans de nombreux composés et phase fluorine mal cristallisée pour $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_{1,5}$).

Le traitement thermique haute température conduit également à l'augmentation de la taille des grains mais il existe un effet mémoire du processus de synthèse utilisé qui confère à la phase δ type fluorine obtenue par dégradation de complexes une meilleure aptitude à la trempe que celle préparée à haute température.

Cette méthode révèle ses limites dans la coprécipitation du vanadium qui s'avère être inhomogène, ainsi que lorsqu'il s'agit d'élaborer des céramiques d'oxydes mixtes conducteurs.

Seule l'étude concernant le matériau $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$ a permis d'observer une conductivité notablement améliorée (0,7 unité logarithmique) par rapport à celle obtenue par voie solide. Pour la phase type δ , la décomposition moindre de la phase n'apporte pas de gain de conductivité significatif.

Bibliographie

- 1 S. Rubattel, N. Jongen, J. Lemaître, P. Bowen, N. Merk, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1196, 1995.
- 2 M. Insausti, M.K. Urtiaga, R. Cortés, J.L. Mesa, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1867, 1994.
- 3 E. Escriva, D. Beltran, J. Beltran, *Anales de Quimica*, **77**, 330, 1980.
- 4 E. Escriva, A. Fuertes, D. Beltran, *Transition Met. Chem.*, **9**, 184, 1984.
- 5 T. Rojo, M. Insausti, M.I. Arriortua, E. Hernandez, J. Zubillaga, *Thermochimica Acta*, **195**, 95, 1992.
- 6 M. Insausti, J.L. Pizarro, L. Lezama, R. Cortés, E.H. Bocanegra, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, **6**, 707, 1994.
- 7 J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, *J. Solid State Chem.*, **105**, 44, 1993.
- 8 Gmelin, vol. 19, p 832, 1964.
- 9 Pascal, vol. VII, p 1003, 1995.
- 10 P.E. Werner, *Z. Kristallo.*, **120**, 375-387, 1964.
- 11 P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367-370, 1985.
- 12 M. Rieder, Compte rendu de stage, 1997.
- 13 J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, J.C. Boivin, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1939-49, 1991.

Chapitre III

Etude de l'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique et de quelques complexes.

III-1 Introduction

Une amélioration de la technique de synthèse d'oxydes mixtes peut être recherchée par l'utilisation d'acides plus favorables que l'acide oxalique, pour la complexation de plusieurs métaux différents par molécule de ligand. De ce point de vue, l'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique (DHT) est à priori un excellent candidat en raison de la présence de plusieurs sites potentiels de complexation. C'est pourquoi nous l'avons retenu pour élargir notre étude sur les synthèses basse température d'oxydes mono- ou polymétalliques. Cet acide n'étant pas disponible commercialement, nous avons utilisé la méthode de synthèse décrite par D. Boger et al. [1]. Après avoir déterminé dans une première étape sa structure, nous nous sommes intéressés à plusieurs de ses complexes monométalliques, notamment ceux de bismuth, terres rares et vanadium,

éléments rencontrés au chapitre I, et à leur décomposition thermique. La structure du complexe de baryum a été comparée à celle du ligand seul. Enfin, la coprécipitation de différents métaux a été examinée.

III-2 Etude de l'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique

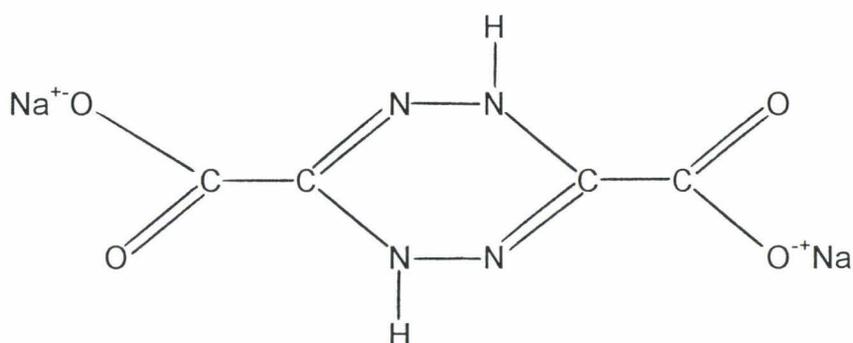
III-2-a Synthèse

L'acide 1,4-dihydrotétrazine-3,6-dicarboxylique est préparé en trois étapes à partir du chlorhydrate de l'ester éthylique du glycole $\text{Cl}^- \text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ ACROS.

La première étape de la synthèse consiste à faire réagir ce chlorhydrate sur l'acide nitreux HNO_2 formé in situ par action de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium NaNO_2 . 0,8 mol de chlorhydrate dissout dans 130 cm^3 d'eau est introduit dans une ampoule à décanter de 500 ml. Une solution de 0,8 mol de NaNO_2 dissout dans 100 ml d'eau y est ajoutée. Après avoir ajouté 30 ml d'éther et 3 ml de H_2SO_4 4N, on agite vigoureusement. Le sel de diazonium $\text{N}\equiv\text{N}^+\text{-CH-COO-C}_2\text{H}_5$ dont la formation est violente, est extrait dans la phase étherée. Celle-ci, séparée par décantation, est ajoutée à une solution glacée de 100 ml de soude 2N sous agitation afin de neutraliser l'acide sulfurique en excès. Il convient d'effectuer rapidement la décantation afin d'éviter le dégagement d'azote et la perte de rendement correspondante. On recommence l'addition d'éther et d'acide sulfurique suivie de l'extraction jusqu'à ce que la phase

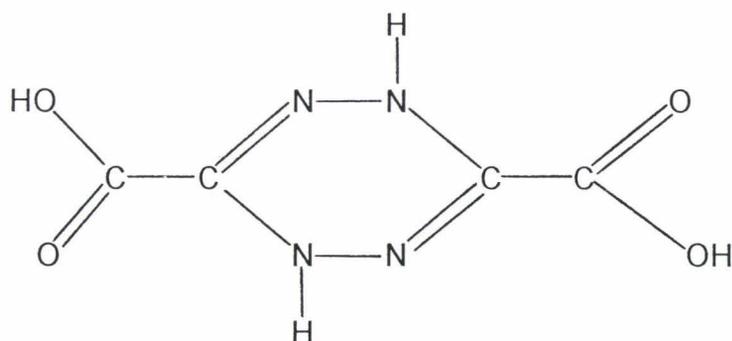
éthérée ne se colore plus en jaune, teinte caractéristique du sel de diazonium. La phase organique est ensuite lavée deux fois par 200 puis 100 ml d'eau, séchée sur MgSO_4 anhydre et filtrée. Le sel isolé par évaporation de l'éther au rotavapor est le diazoacétate d'éthyle, obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 90% environ.

La seconde étape consiste en une condensation de deux molécules de diazoacétate d'éthyle en un cycle pour former le sel de sodium suivant :



0,7 mol de diazoacétate d'éthyle est ajouté goutte à goutte à une solution de 3,2 mol de soude dans 200 ml d'eau en vérifiant que la température ne dépasse pas 80°C . Le milieu réactionnel devient alors marron et pâteux. Après la fin de la réaction, 500 ml d'éthanol sont alors ajoutés. Après quelques minutes d'agitation, la solution est décantée puis filtrée. Le lavage du précipité à l'éthanol est répété jusqu'à obtenir un filtrat limpide. Le produit est alors lavé à l'éthanol absolu puis à l'éther et finalement séché rapidement au dessiccateur sous vide pour éviter l'aromatisation du cycle en tétrazine. Le rendement de cette seconde réaction atteint environ 90%.

La dernière étape consiste à passer du sel à l'acide carboxylique :



0,3 mol de sel de DHT obtenu précédemment est dissout dans un minimum d'eau glacée. Le tout est placé dans un bain de glace + sel et 150 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés goutte à goutte. La solution est refroidie à 0°C avant d'être filtrée sur verre fritté. Enfin, le précipité jaune obtenu est lavé avec un minimum d'eau glacée et séché au dessiccateur sous vide.

Le précipité est recristallisé par dissolution dans l'eau chaude puis refroidissement lent, afin d'en améliorer la pureté. Des cristaux jaunes-orangés, de point de fusion $T_f=148^\circ\text{C}$, sont alors obtenus.

III-2-b Décomposition thermique

La décomposition du produit de réaction a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sur une thermobalance 951 reliée à un analyseur 1090B Dupont sous air statique à une vitesse de chauffe de 60°C/h.

En plus, des ATG-ATD couplées effectuées sur un appareil SETARAM 92 16/92 18 ont permis de mettre en évidence les effets thermiques associés aux variations de masse.

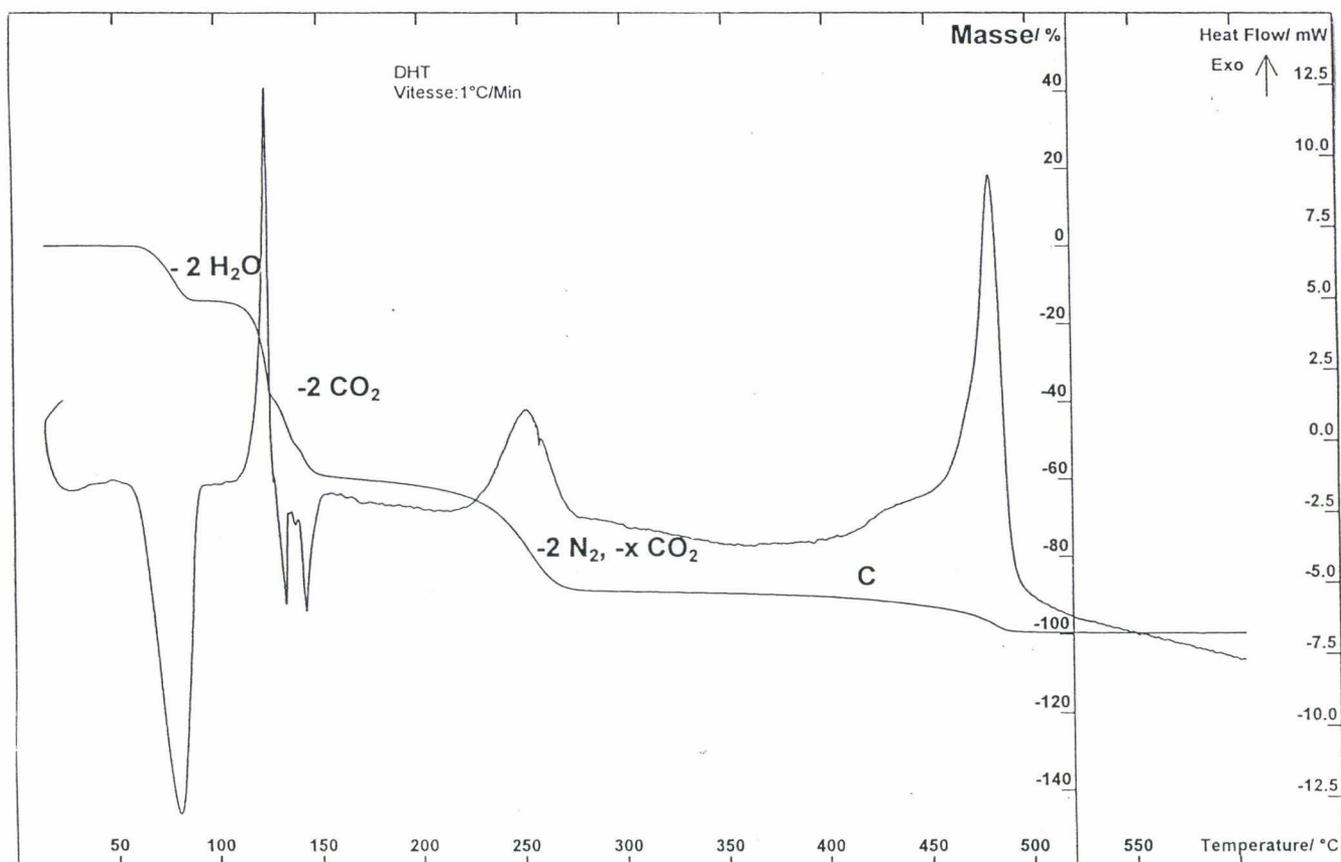


Figure 1-ATG de DHT, 2H₂O

Les pertes de masse successives observées sur la figure 1 correspondent au départ de deux molécules d'eau vers 70°C, à la décarboxylation du cycle (2CO₂) entre 100 et 150°C, puis à sa décomposition totale à partir de 150-200°C. Celle-ci libère les atomes

d'azote sous forme N_2 et les atomes de carbone sont oxydés en CO_2 . Le dernier palier, à partir de $250^\circ C$, correspond à un résidu de carbone.

La synthèse réalisée conduit donc à une forme dihydratée DHT, $2H_2O$.

III-2-c Résolution de la structure

III-2-c-i Méthode de résolution

Des monocristaux de DHT hydraté ont été obtenus sous forme d'aiguilles jaunes, par évaporation lente, à température ambiante d'une solution aqueuse de DHT.

L'analyse thermogravimétrique de ces cristaux effectuée dans les mêmes conditions que pour l'échantillon pulvérulent (§ III-2-b) a permis de confirmer la formulation DHT, $2H_2O$.

La densité expérimentale du liquide dans lequel flottent les cristaux a été déterminée à l'aide d'un densitomètre Anton Paar 02C.

Un cristal a été positionné sur un diffractomètre Philips PW1100 et les données collectées à l'aide d'un monochromateur $MoK\alpha$ ($\lambda=0.7107\text{\AA}$).

Les paramètres de maille ont été obtenus à partir d'un affinement des moindres carrés sur 25 valeurs de 2θ entre 5 et 20° .

Les réflexions obtenues ont été corrigées en tenant compte des effets de Lorentz et de polarisation. Les facteurs de diffusion ont été relevés dans les Tables Internationales de Cristallographie [2]. La structure a ensuite été résolue en utilisant une version de

SFLS-5 [3]. Les paramètres thermiques ainsi que les coordonnées ont été affinés en utilisant SHELX-76 [4].

Les données relatives à cette résolution sont regroupées dans les tableaux 1 et 2.

Formule brute	$C_4N_4O_6H_8$
Masse molaire	208,13g/mol
Symétrie cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètres de maille	$a=19,310(3) \text{ \AA}$ $b=3,569(2) \text{ \AA}$ $c=13,504(7) \text{ \AA}$ $\beta=120,4(2)^\circ$
Volume	$802(3) \text{ \AA}^3$
Unités formulaires par maille	$Z=4$
Masse volumique	$D_m=1,78\text{g.cm}^{-3}$ $D_o=1,73\text{g.cm}^{-3}$
F(000)	432.0
Domaine angulaire en θ	$2^\circ-25^\circ$
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Nombre de réflexions collectées	861
Nombre de réflexions indépendantes $I>2\sigma(I)$	395
Domaine de hkl	-20, 20; 0, 5; 0, 14
R_{merge}	0,011
Réflexions standard	$\bar{1}1\bar{1}; \bar{2}0\bar{4}; \bar{3}\bar{1}0$
Nombre de paramètres affinés	81
Facteurs de reliabilité	$R=0,037$ $R_w=0,040$

Tableau 1-Données cristallographiques de DHT, $2H_2O$

Atome	x	y	z	U_{eq}
N(1)	0,5184(2)	0,303(1)	0,6720(3)	0,0320(8)
N(2)	0,5796(2)	0,1736(9)	0,7805(2)	0,0302(8)
C(1)	0,4424(2)	0,184(1)	0,6451(3)	0,0279(9)
C(2)	0,3861(2)	0,067(1)	0,5236(3)	0,0297(9)
O(1)	0,4048(2)	0,107(1)	0,4516(2)	0,051(1)
O(2)	0,3197(2)	-0,0674(9)	0,5086(3)	0,0446(9)
O(3)	0,2743(2)	0,1553(9)	0,1893(3)	0,0418(8)
H(N1)	0,529(2)	0,26(1)	0,619(3)	0,03(1)
H(O2)	0,287(3)	-0,14(1)	0,438(4)	0,06(2)
H(O3)	0,328(4)	0,08(2)	0,199(5)	0,11(2)
H'(O3)	0,291(4)	0,28(2)	0,254(6)	0,09(2)

Tableau 2-Coordonnées fractionnaires et facteurs d'agitation thermique de DHT, 2H₂O

III-2-c-ii Description de la structure

L'arrangement global de la structure consiste en "couches" de DHT déployées parallèlement au plan (010). Ces molécules sont reliées entr'elles par des molécules d'eau insérées dans le réseau grâce à des liaisons hydrogène (figure 2).

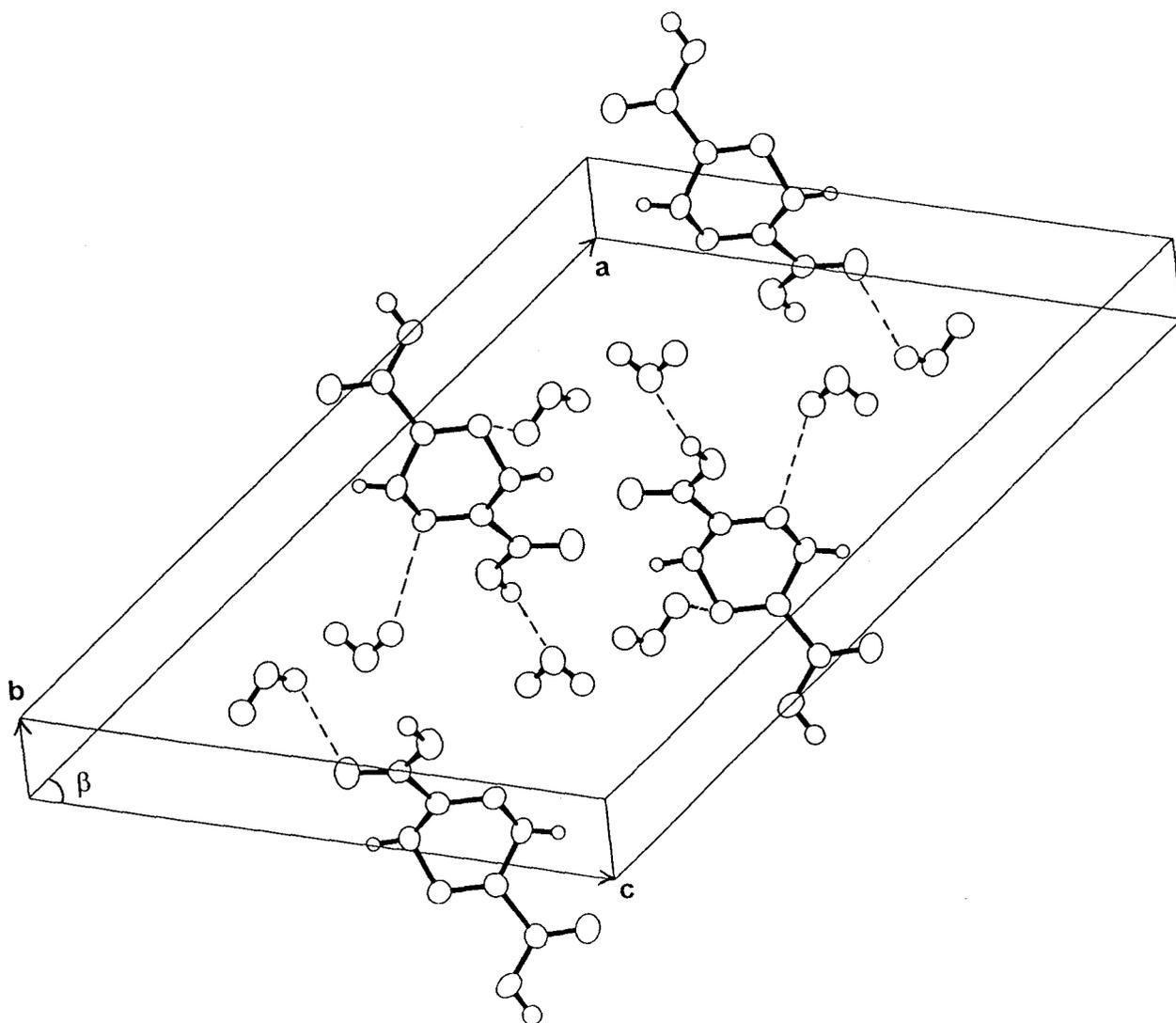


Figure 2-Maille de DHT, 2H₂O

Cette résolution a permis de relier les caractéristiques structurales de cette molécule à ses propriétés chimiques. En effet, si le cycle de cette molécule était plan, elle serait antiaromatique, puisque huit électrons seraient délocalisés sur le cycle. En fait, comme

le montre la figure 3, la molécule est formée de deux plans; à leur intersection se trouvent deux atomes d'azote hybridés sp^3 , les autres atomes d'azote, ainsi que les quatre atomes de carbone étant hybridés sp^2 . Elle est donc non aromatique.

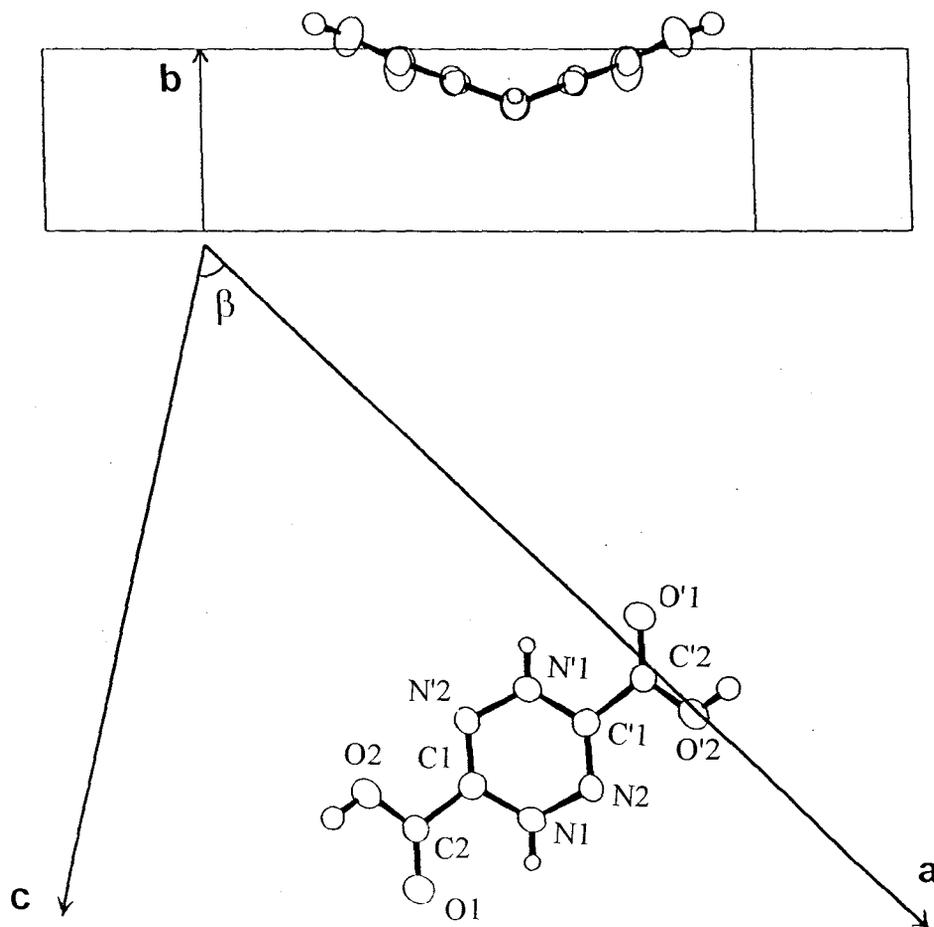


Figure 3-Molécule de DHT dans le plan (010) et dans le plan perpendiculaire.

Les quatre atomes C(1), N'(2), C'(1) et N(2) sont coplanaires et forment le plan moyen de la molécule. Ce plan est parallèle à (010) et son équation est $y-0.63816=0$. Le

tableau 3 présente d'une part les distances des quatre atomes coplanaires C(1), N'(2), C'(1) et N(2) et d'autre part, les distances des atomes voisins à ce plan moyen.

N(2)	-0,019(3)Å	N(1)	0,444(3)Å
C(1)	0,019(4)Å	N'(1)	0,444(3)Å
N'(2)	-0,019(3)Å	C(2)	-0,397(4)Å
C'(1)	0,019(4)Å	C'(2)	-0,397(4)Å

Tableau 3-Distances au plan moyen $y=0,63816=0$

Les différences entre les longueurs de liaisons simples C(1)-N(1) et C'(1)-N'(1) et doubles C(1)=N'(2) et C'(1)=N(2) montrent bien que les électrons ne sont pas délocalisés sur tout le cycle (cf tableau 4).

N(1)-N(2)	1,416(3)Å	C(2)=O(1)	1,203(6)Å
N'(1)-N'(2)		C'(2)=O'(1)	
N(1)-C(1)	1,388(5)Å	C(2)-O(2)	1,286(5)Å
N'(1)-C'(1)		C'(2)-O'(2)	
N(2)=C'(1)	1,275(6)Å	O(2)-H(O2)	0,87(5)Å
C(1)=N'(2)		O'(2)-H(O'2)	
C(1)-C(2)	1,497(4)Å	N(1)-H(N1)	0,85(5)Å
C'(1)-C'(2)		N'(1)-H(N'1)	

Tableau 4-Distances interatomiques dans la molécule de DHT libre

N(2)-N(1)-C(1) N'(2)-N'(1)-C'(1)	112,9(5)°	N'(2)-C(1)-N(1) N(2)-C'(1)-N'(1)	122,2(8)°
C(1)-N(1)-H(N1) C'(1)-N'(1)-H(N'1)	114(6)°	N(1)-C(1)-C(2) N'(1)-C'(1)-C'(2)	117,2(5)°
N(2)-N(1)-H(N1) N'(2)-N'(1)-H(N'1)	112(5)°	N'(2)-C(1)-C(2) N(2)-C'(1)-C'(2)	120,6(7)°

Tableau 5-Angles interatomiques dans la molécule de DHT libre

La relative stabilité du DHT à l'air peut s'expliquer par la position opposée des deux protons H(N1) et H(N'1) à l'extérieur du cycle qui empêche leur réaction avec une même molécule d'oxygène. Néanmoins, le DHT peut être transformé facilement en tétrazine aromatique en milieu acide par élimination de ces deux protons.

III-3 Etude de quelques complexes

III-3-a Méthode de synthèse et d'analyse.

La méthode généralement adoptée pour préparer des complexes consiste dans un premier temps à dissoudre le DHT, 2H₂O préalablement synthétisé par chauffage d'une solution à 0,5.10⁻³ mol/l. Le nitrate du métal à complexer est ensuite ajouté en léger défaut à cette solution, tout en maintenant le chauffage. La réaction instantanée se traduit par la formation d'un précipité. Après quelques minutes d'agitation, le mélange est refroidi à température ambiante puis le précipité est filtré sur verre fritté et séché au dessiccateur sous vide.

Les complexes ainsi obtenus sont ensuite soumis à l'analyse thermogravimétrique, afin de déterminer leur formulation : nombre de ligands et de molécules d'eau par cation métallique.

III-3-b Complexes du bismuth

Dans la plupart des cas, la quantité de nitrate ajoutée n'influe pas sur la stoechiométrie du complexe obtenu. Cependant, dans le cas du bismuth, deux complexes différents peuvent être obtenus, selon que le ligand est en excès ou non.

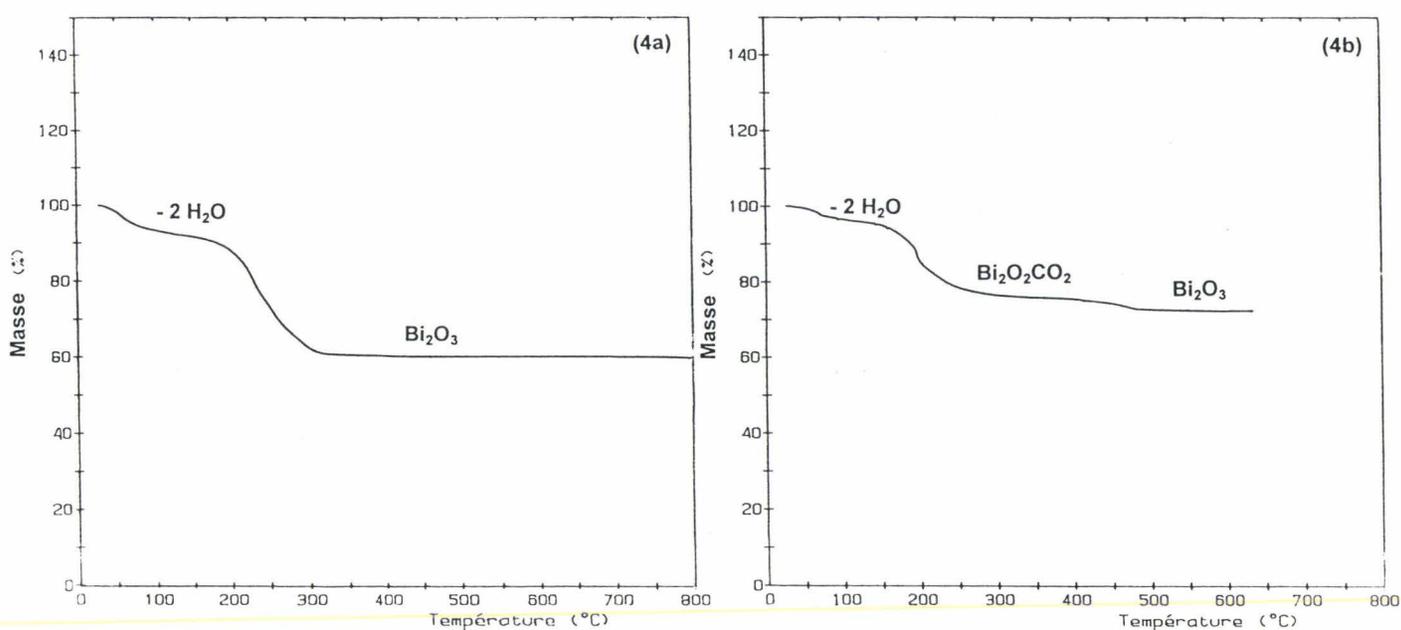


Figure 4-ATG de (4a) BiDHT, 2H₂O et (4b) Bi₂DHT, 2H₂O.

Dans le premier cas, le produit obtenu est orange et l'ATG (figure 4) donne la formulation BiDHT, 2H₂O. Dans le cas où le sel de bismuth et le DHT sont en proportions 1Bi:1DHT, un complexe rose Bi₂DHT, 2H₂O se forme.

Les déshydratations ont lieu dans les deux cas avant 100°C, ce qui traduit une faible liaison des molécules d'eau à l'édifice structural. Le complexe $\text{Bi}_2\text{DHT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est obtenu systématiquement lorsque la synthèse est réalisée à partir du sel de DHT, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$, présente lors de sa thermolyse un dernier palier correspondant à la bismutite $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_2$ avant celui relatif à Bi_2O_3 .

III-3-c Complexes des terres rares

Des complexes de l'euporium et du samarium ont été préparés avec le DHT. Leurs décompositions ont des allures similaires et conduisent aux formulations $\text{EuDHT} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SmDHT} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivement.

Comme le montre l'ATG du complexe d'euporium présentée en exemple (fig.5), la présence de deux paliers de décomposition distincts implique l'existence de deux types de molécules d'eau : deux molécules sont peu liées à la structure puisqu'elles quittent le réseau cristallin avant 100°C. Les trois autres font, en revanche, partie de l'édifice structural puisque leur départ nécessite une température de 300°C. On observe, comme dans de nombreux cas de décomposition des complexes de terres rares, un palier correspondant à l'oxyde carbonaté $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$. En effet, les sites de complexation préférentiels étant des acides carboxyliques, la dégradation thermique produit des carbonates.

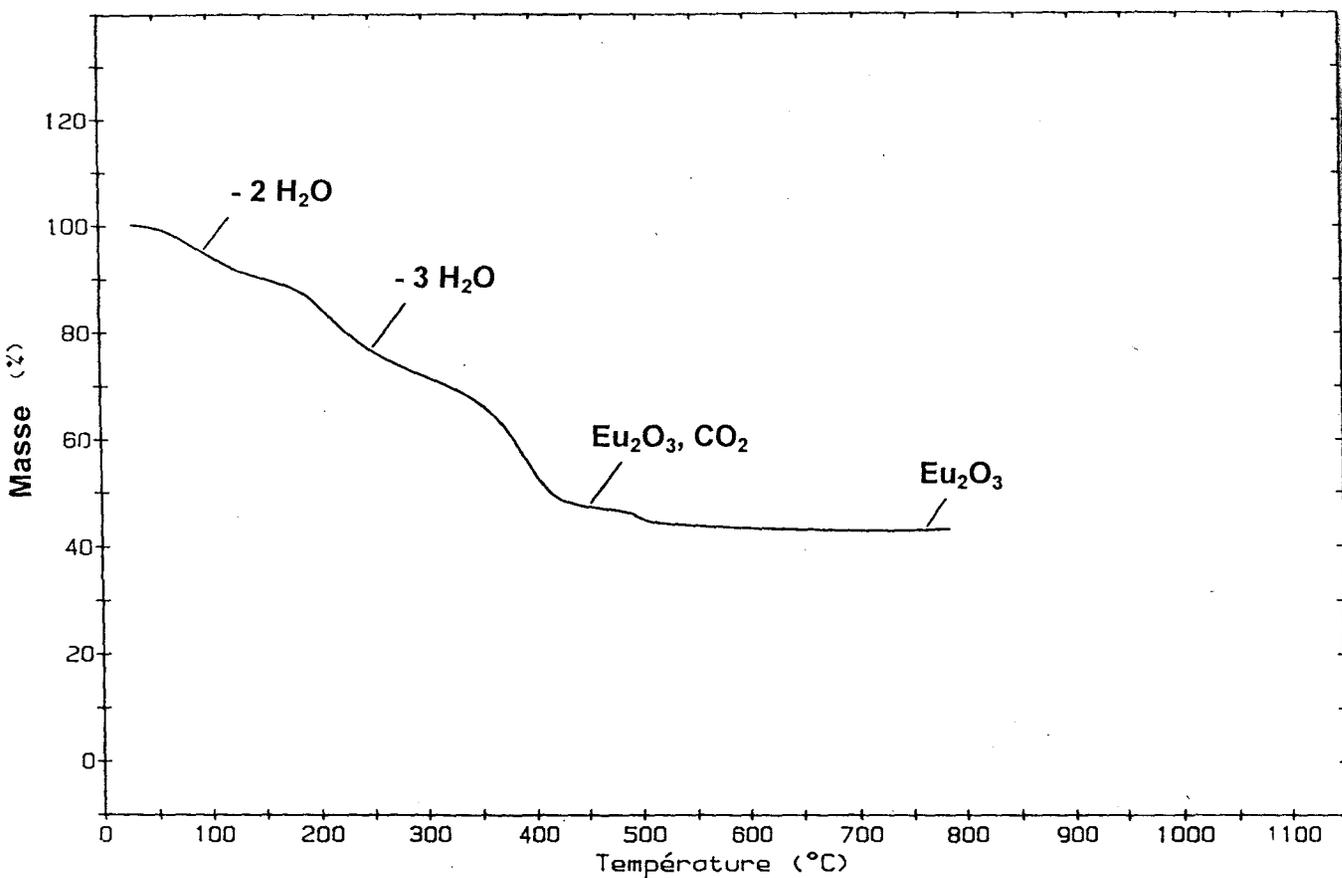


Figure 5-ATG de EuDHT, 5H₂O

III-3-d Complexes des alcalino-terreux

Les complexes du calcium, strontium et baryum ont été facilement obtenus sous forme de poudres par la méthode précédente. De plus, en solutions très diluées, des cristaux des complexes correspondants ont été obtenus après évaporation lente. La facilité à obtenir ces cristaux semble liée à la correspondance des nombres de sites accepteurs au niveau des cations et de sites carboxyliques au niveau du ligand qui exclut l'intervention des sites azotés.

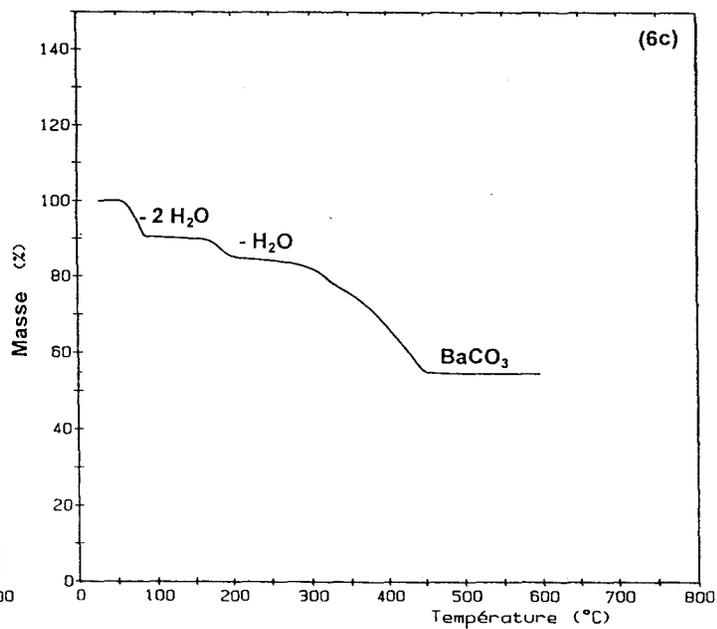
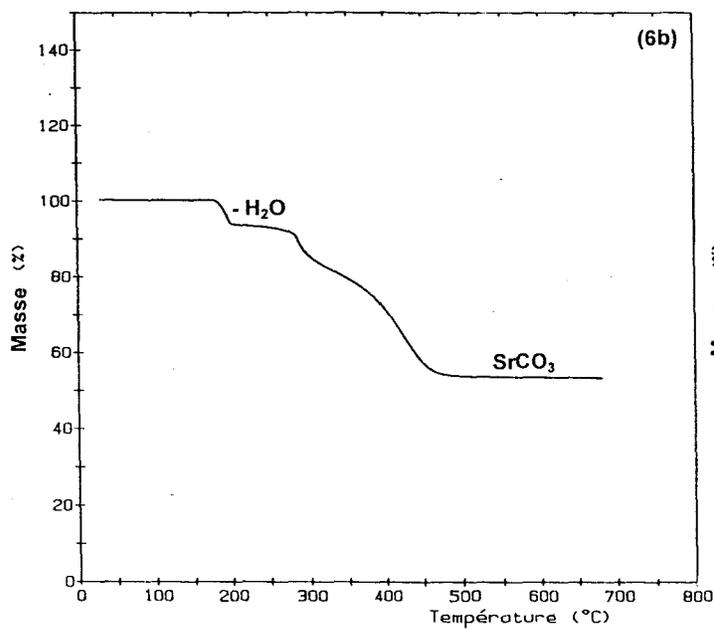
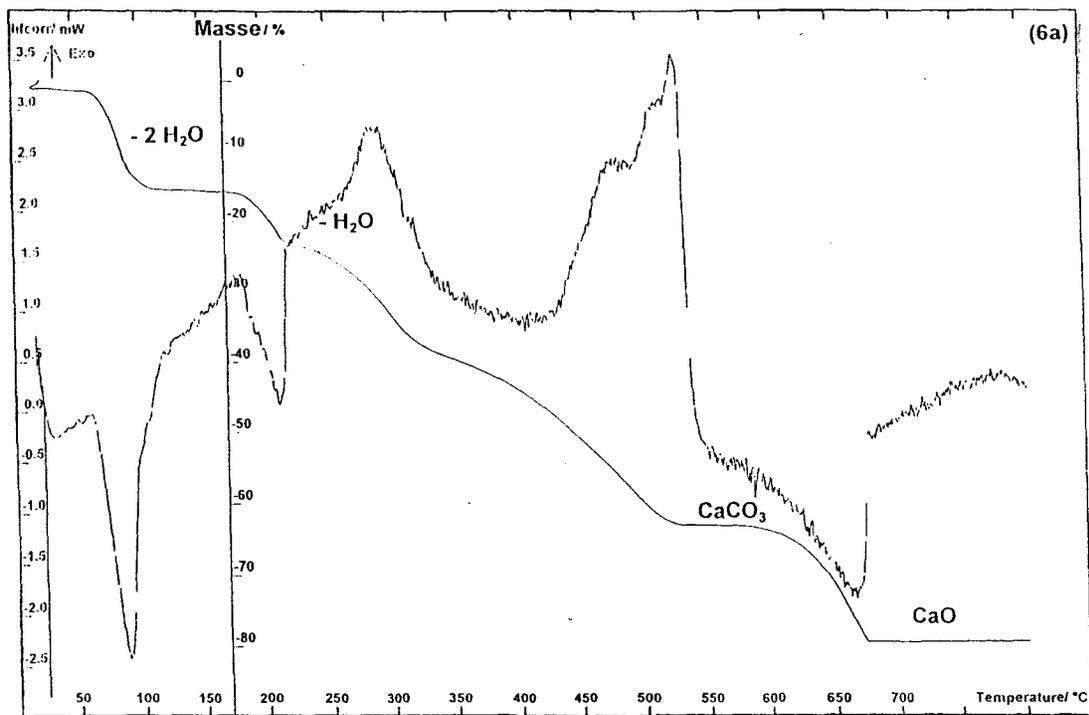


Figure 6-ATG de (6a) $\text{CaDHT}, 3\text{H}_2\text{O}$ (couplée avec ATD), (6b) $\text{SrDHT}, \text{H}_2\text{O}$ et (6c) $\text{BaDHT}, 3\text{H}_2\text{O}$

En effet, les formulations déduites des ATG de la figure 6 sont : $\text{CaDHT}, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrDHT}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaDHT}, 3\text{H}_2\text{O}$. Les complexes du calcium et du baryum comportent

chacun deux molécules d'eau "d'hydratation", c'est-à-dire qui ne sont pas déterminantes dans la stabilité de l'édifice moléculaire, puisqu'elles disparaissent avant 100°C. Les complexes monohydratés perdent la dernière molécule d'eau vers 200°C dans les trois cas.

Entre 350 et 450°C environ, on observe la décomposition des complexes en carbonates. La transformation $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ a lieu entre 600 et 680°C.

Le thermodiffractogramme X Guinier-Lenné du complexe de baryum ($\lambda\text{CuK}\alpha$, vitesse de chauffe 13°C/h) est présenté sur la figure 7.

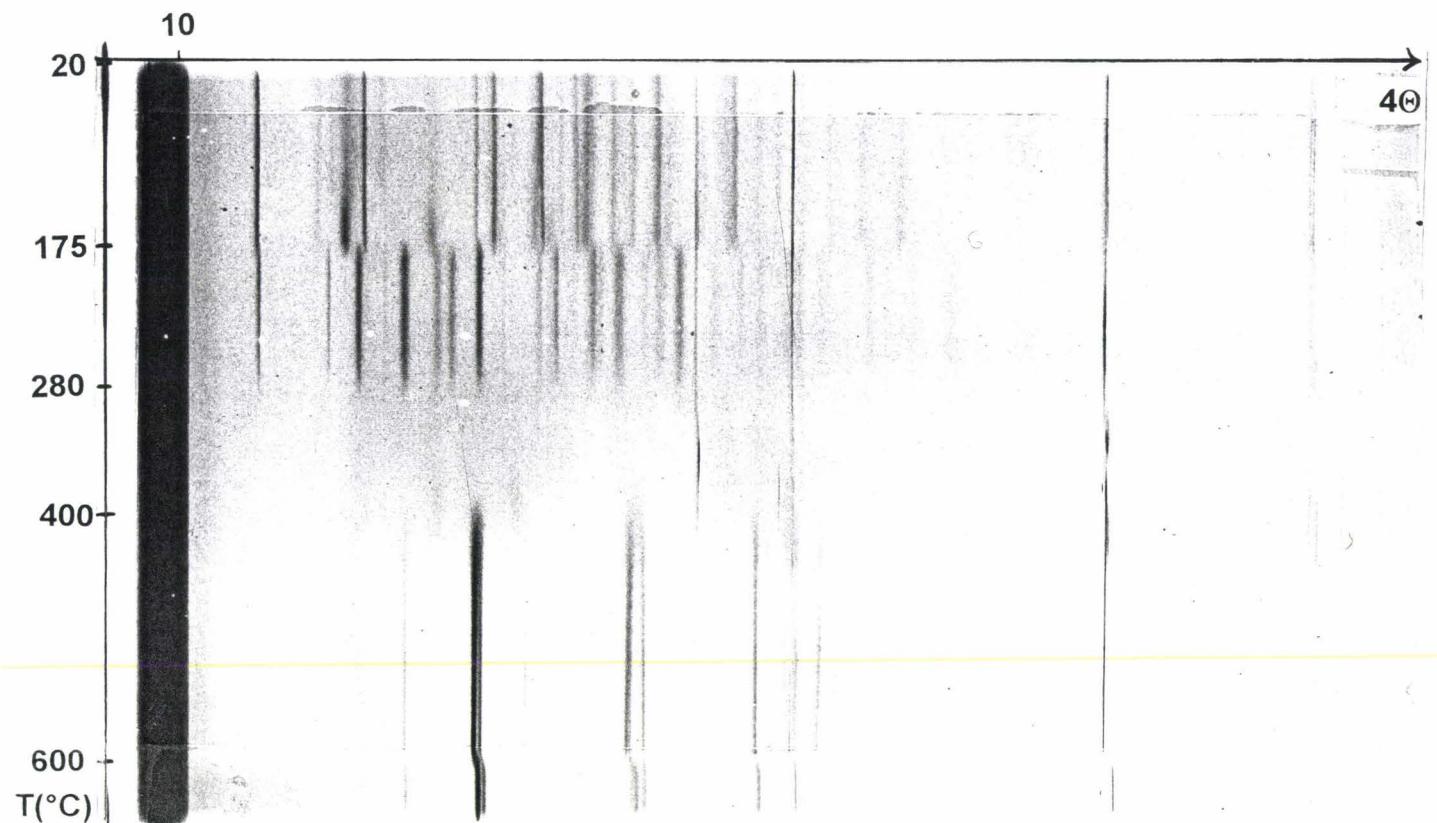


Figure 7-DXHT de BaDHT, 3H₂O.

On observe successivement les systèmes de raies correspondant à BaDHT, 3H₂O, puis BaDHT, 1H₂O qui se transforme entre 175 et 200°C en BaDHT anhydre. Celui-ci est observé entre 200 et 280°C et après une zone amorphe, BaCO₃ est décelé au-dessus de 400°C.

Les raies du complexe déshydraté ont été indexées à 232°C à l'aide du programme TREOR [5, 6]. Les résultats de l'affinement sont reportés dans le tableau 6.

h	k	l	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I ₀
0	0	2	8,803	8,835	69
1	0	0	6,088	6,110	31
0	1	2	5,375	5,387	94
1	1	0	4,545	4,544	100
1	1	-2	4,121	4,119	35
1	1	2	3,962	3,967	49
1	0	-4	3,689	3,691	99
0	2	2	3,171	3,172	22
2	0	0	3,057	3,055	44
2	0	2	2,832	2,833	44
1	2	2	2,789	2,790	19
2	1	-2	2,704	2,702	36
0	2	4	2,692	2,693	10
2	1	-3	2,574	2,576	15
1	2	-4	2,504	2,500	36
1	2	4	2,430	2,431	29
2	0	-6	2,190	2,190	15
2	1	5	2,132	2,130	12

Tableau 6-Spectre de BaDHT anhydre

Les angles de diffraction ont été évalués et corrigés à partir des raies de diffraction de la grille d'or porte-échantillon utilisée comme étalon interne.

Les paramètres de maille ainsi obtenus ont été affinés par la méthode des moindres carrés.

Les paramètres affinés sont : $a=6,122(4) \text{ \AA}$

$b=6,796(6) \text{ \AA}$

$c=17,71(2) \text{ \AA}$

$\beta=93,58(5)^\circ$

Le volume de maille est de $734,2(8) \text{ \AA}^3$.

Les figures de mérite correspondant à cet affinement sont $M(14)=10$ et $F(14)=12$.

D'autre part, toutes les raies ont été indexées.

La densité mesurée vaut $2,7921(8) \text{ g/cm}^3$. Elle est en accord avec le nombre d'unités formulaires par maille $Z=4$ (la densité calculée est alors $2,775 \text{ g/cm}^3$).

III-4 Structure de BaDHT, $3\text{H}_2\text{O}$

III-4-a Résolution structurale.

Des cristaux de BaDHT, $3\text{H}_2\text{O}$, sous forme d'aiguilles jaunes ont été obtenus. De la même manière que dans le cas du DHT, un cristal a été monté sur diffractomètre Philips PW1100.

Les données collectées ont été rassemblées dans le tableau 7 et les résultats concernant la structure sont reportés dans le tableau 8.

Formule brute	$C_4N_4O_7H_8Ba$
Masse molaire	361,46g/mol
Symétrie cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
Paramètres de maille	$a=13,28(2) \text{ \AA}$ $b=7,152(6) \text{ \AA}$ $c=10,54(2) \text{ \AA}$ $\beta=108,66(8)^\circ$
Volume	$949(3) \text{ \AA}^3$
Unités formulaires par maille	$Z=4$
Masse volumique	$D_{mes}=2,61\text{g.cm}^{-3}$ $D_{calc}=2,53\text{g.cm}^{-3}$
F(000)	695,96
Domaine angulaire en θ	$2^\circ-25^\circ$
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Nombre de réflexions collectées	1926
Nombre de réflexions indépendantes $I>2,5\sigma(I)$	1563
Domaine de hkl	-15, 15; 0, 8; 0, 12
R_{merge}	0,020
Réflexions standard	112; 011; 112
Nombre de paramètres affinés	97
Facteurs de reliabilité	$R=0,042$ $R_w=0,042$

Tableau 7-Données cristallographiques de BaDHT, $3H_2O$

Atome	x	y	z	U_{eq}
Ba	0,23835(4)	0,56890(8)	0,37105(5)	0,0163(2)
N(1)	0,2411(5)	0,432(1)	0,1154(7)	0,017(2)
N(2)	0,1513(6)	0,370(1)	0,0074(8)	0,020(2)
N(3)	0,2379(6)	0,443(1)	-0,1460(7)	0,021(2)
N(4)	0,3290(6)	0,377(1)	-0,0403(7)	0,019(2)
C(1)	0,3266(7)	0,430(1)	0,0852(8)	0,017(2)
C(2)	0,1524(7)	0,437(1)	-0,1157(8)	0,018(2)
C(3)	0,4306(7)	0,485(1)	0,1911(9)	0,017(2)
C(4)	0,0489(7)	0,503(1)	-0,2153(9)	0,018(2)
O(1)	0,0551(5)	0,582(1)	-0,3201(6)	0,025(2)
O(2)	0,4237(5)	0,544(1)	0,3007(7)	0,026(2)
O(3)	0,5128(5)	0,461(1)	0,1614(7)	0,027(2)
O(4)	-0,0327(5)	0,473(1)	-0,1865(7)	0,027(2)
H(N2)	0,083(7)	0,40(1)	0,033(8)	0,01(2)
H(N4)	0,403(7)	0,42(1)	-0,054(8)	0,01(2)
O(5)	0,3932(5)	0,319(1)	0,5359(7)	0,23(2)
H(O5)	0,54(1)	0,63(2)	0,38(1)	0,07(4)
H'(O5)	-0,419(9)	0,71(2)	-0,48(1)	0,04(3)
O(6)	0,3707(5)	-0,134(1)	0,4808(7)	0,021(2)
H(O6)	-0,068(9)	0,64(2)	-0,44(1)	0,04(3)
H'(O6)	-0,620(9)	0,92(2)	-0,59(1)	0,04(3)
O(7)	0,2986(5)	0,667(1)	0,6638(7)	0,025(2)
H(O7)	0,61(1)	0,36(2)	0,30(1)	0,06(4)
H'(O7)	-0,37(2)	0,36(4)	-0,81(3)	0,2(1)

Tableau 8-Coordonnées fractionnaires et facteurs d'agitation thermique de BaDHT, 3H₂O

La structure globale du complexe (figure 8) est similaire à celle du DHT seul : elle consiste en couches de DHT parallèles au même plan (010). De même, entre les molécules de DHT, des molécules d'eau forment des ponts par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Les atomes de baryum sont insérés dans la structure entre les plans de DHT.

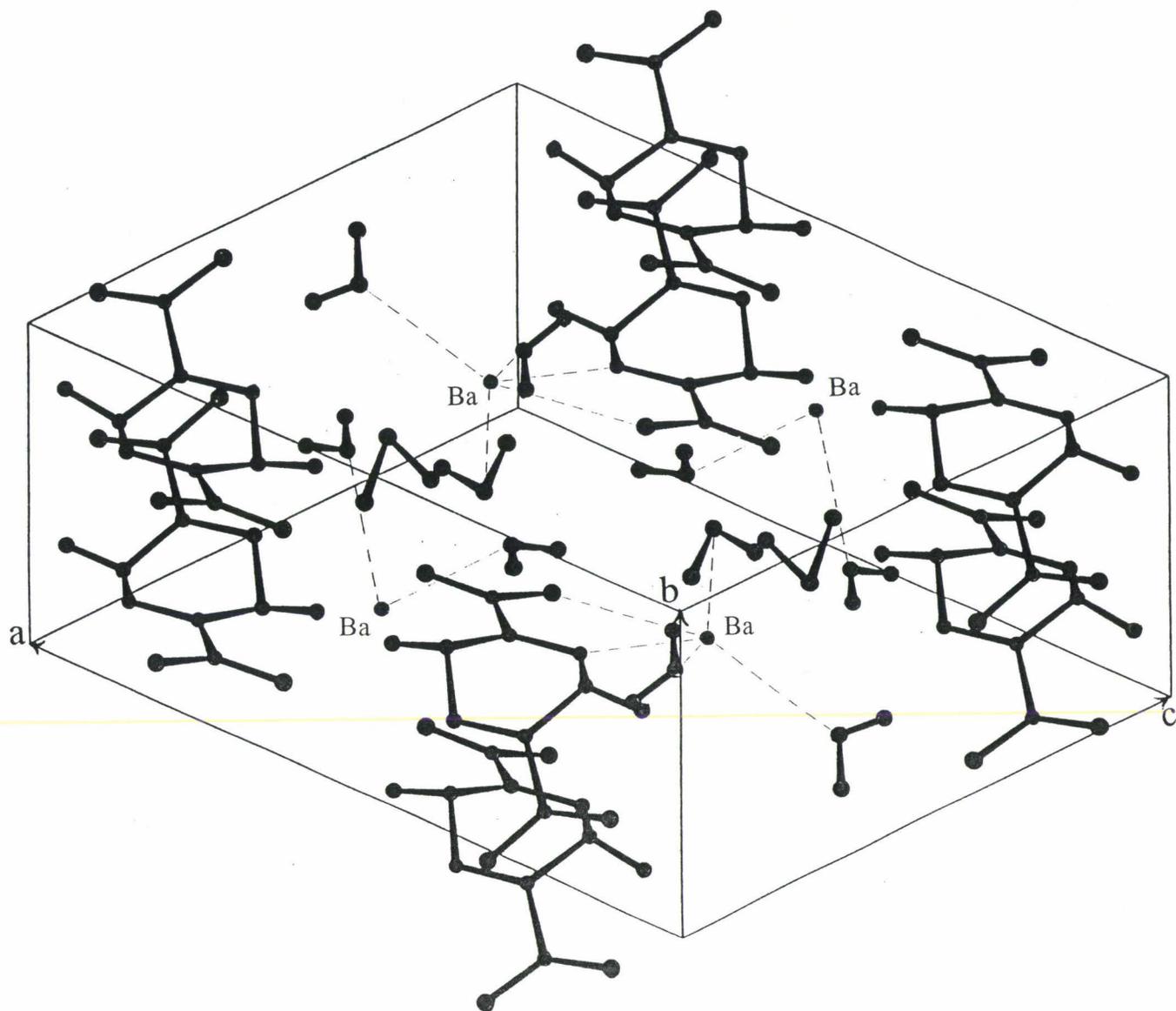


Figure 8-Maille de BaDHT, 3H₂O.

La conformation de la molécule de DHT ne change pas malgré la complexation. Conformément à l'électroneutralité, les deux protons des acides carboxyliques ont disparu pour compenser l'apport de deux charges positives par ion Ba^{2+} . Par conséquent, les longueurs de liaisons C-O sur un même atome de carbone sont beaucoup plus proches que dans le cas du DHT seul. Les longueurs de liaison significatives sont reportées dans le tableau 9.

C(3)-O(2)	1,26(1)Å	C(2)-N(3)	1,27(1)Å
C(4)-O(1)	1,26(1)Å	C(1)-N(1)	1,28(1)Å
C(4)-O(4)	1,24(1)Å	N(1)-N(2)	1,440(9)Å
C(3)-O(3)	1,23(1)Å	N(3)-N(4)	1,431(9)Å
C(2)-C(4)	1,52(1)Å	C(2)-N(2)	1,39(1)Å
C(1)-C(3)	1,51(1)Å	C(1)-N(4)	1,39(1)Å
N(4)-H(N4)	1,1(1)Å	N(2)-H(N2)	1,1(1)Å

Tableau 9-Distances interatomiques dans la molécule de DHT complexée.

On peut remarquer aussi qu'après complexation, les liaisons C-C et N-H sont allongées par rapport à la molécule libre. L'allongement des liaisons C-C peut être imputé à une contrainte stérique, alors que l'allongement des liaisons N-H semble être dû à des effets électroniques plus importants dans ce cas.

En ce qui concerne l'environnement du baryum, il est représenté sur la figure 9. La distance minimale entre deux atomes de baryum est de 4.44Å.

On peut considérer que le baryum est coordiné par deux molécules de DHT, chacune cédant un électron carboxylique, et par cinq molécules d'eau.

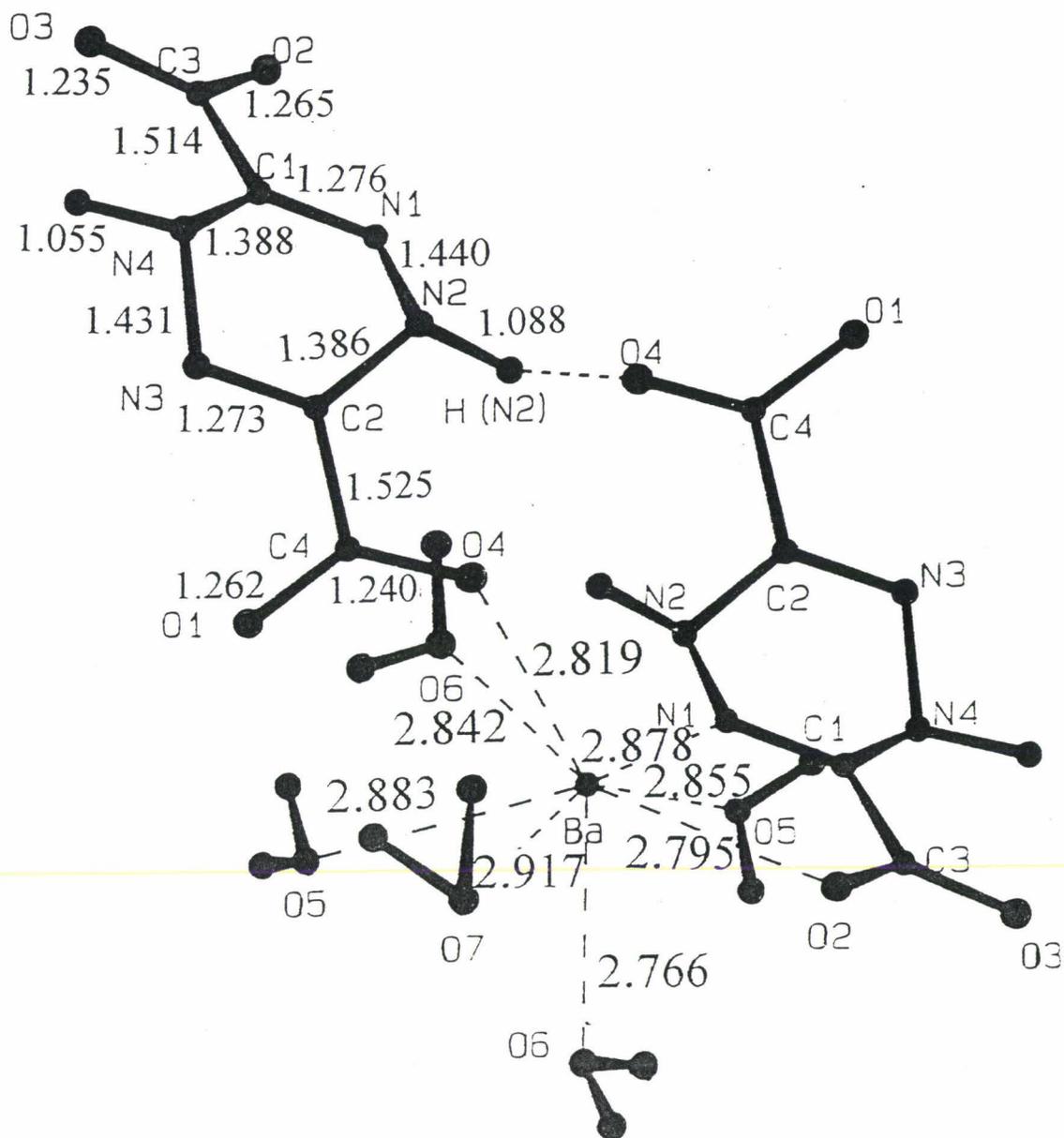


Figure 9-Environnement de l'atome de baryum dans BaDHT, 3H₂O.

Concernant l'hydratation du complexe, on peut comparer les liaisons de l'atome métallique avec les atomes d'oxygène des trois types de molécules d'eau O(5), O(6) et O(7) : l'atome O(7) est plus fortement lié que les atomes O(5) et O(6) puisqu'il n'est lié qu'à un seul atome de baryum. Cette observation peut être corrélée avec les résultats de la dégradation thermique qui montre que deux molécules d'eau quittent le réseau structural en-dessous de 100°C, alors que la troisième ne disparaît qu'à une température plus élevée (200°C).

III-4-b Caractérisation par infra-rouge.

Le spectre infra-rouge de DHT, 2H₂O (figure 10a) présente des pics à 3300 (très forte-TF), 1720 (TF), 1630 (forte-F), 1420 (F), 1320 (F), 1200 (F), 980 (F), 900 (F), 780 (F), 710 (F) et 570 cm⁻¹(moyenne-M).

Les raies du complexe BaDHT, 3H₂O sont relevées sur la figure (10b) à 3500 (M), 3330 (F), 1640 (TF), 1400 (TF) et 1220cm⁻¹(F).

Les pics larges correspondant à $\nu(\text{OH})$ entre 3200 et 2200cm⁻¹ dans les liaisons OH---O=C et que l'on retrouve dans le cas du DHT, 2H₂O, ne sont plus présents sur le spectre (10b), ce qui montre la disparition des protons carboxyliques lors de la complexation.

La raie intense à 1720cm⁻¹ caractéristique de $\nu(\text{CO})$ dans les acides carboxyliques, s'est déplacée vers les basses fréquences, à 1640cm⁻¹ dans le cas de l'ion -COO⁻, ce qui correspond à l'allongement de la liaison C-O, qui devient intermédiaire entre une double et une simple liaison. De même, la raie d'absorption de la liaison simple C-O à

1320cm^{-1} a disparu dans le cas du complexe, montrant ainsi l'unicité du type de liaison C-O carboxylique.

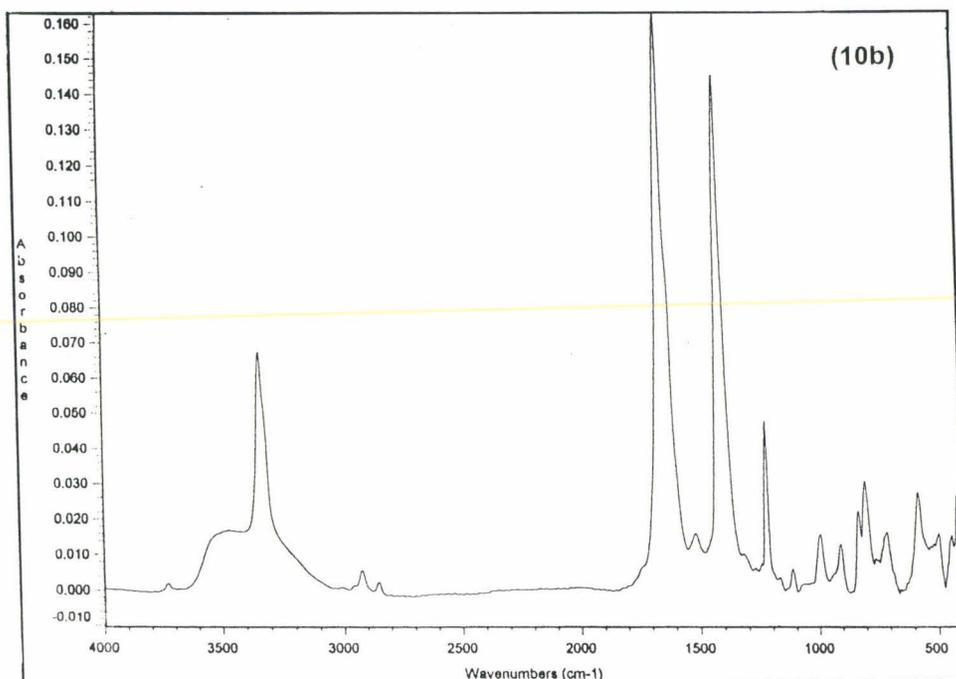
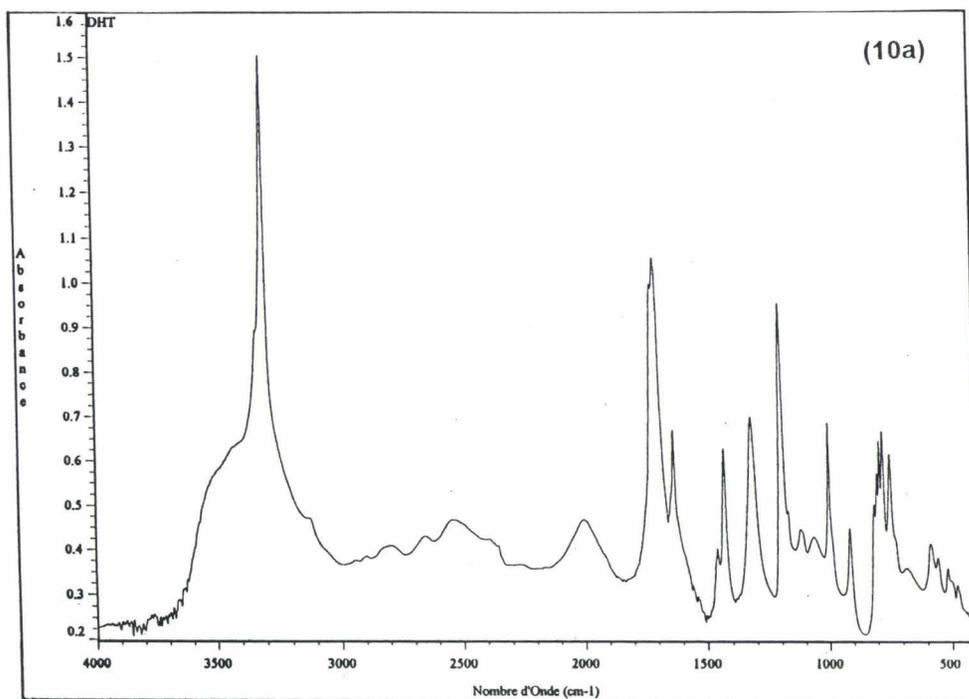


Figure 10-Spectres infra-rouge de (10a) DHT, $2\text{H}_2\text{O}$ et (10b) BaDHT, $3\text{H}_2\text{O}$.

III-5 Coprécipitation

Des métaux entrant dans la composition d'oxydes mixtes synthétisés habituellement dans l'état solide et étudiés au laboratoire sont complexés par le DHT. Nous en avons sélectionnés quelques-uns afin de comparer les propriétés des phases obtenues par les deux méthodes.

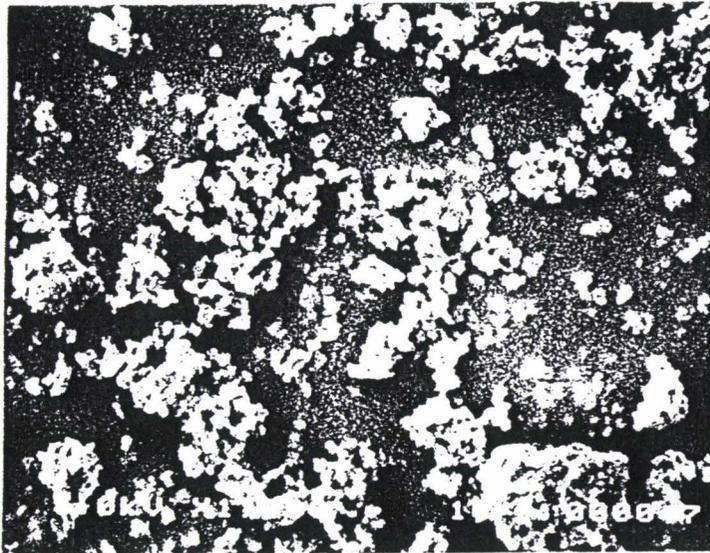
III-5-a Système Bi-Eu-V-O

Afin d'étudier l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés conductrices, l'oxyde mixte $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,1}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$ a été synthétisé par coprécipitation par le DHT.

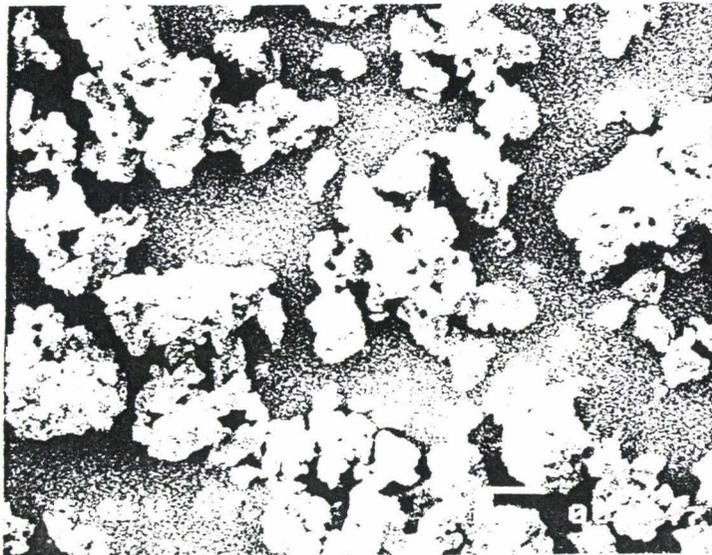
Le DHT complexe l'acétylacétonate de vanadyle sous forme d'une boue amorphe très soluble dans les solvants classiques. L'introduction des sels métalliques de bismuth, europium et vanadyle dans une solution aqueuse de DHT permet la coprécipitation des complexes. L'eau est évaporée au rotavapor afin de préserver la stoechiométrie introduite.

Le suivi par diffraction X haute température en chambre Guinier-Lenné du coprécipité montre l'obtention d'une phase cfc de type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cfc dès 400°C , qui se décompose en une forme cubique centrée de type sillénite vers 540°C .

L'analyse qualitative par microscopie électronique à transmission des surfaces des composés synthétisés de cette manière à 400°C et par chimie dans l'état solide à 800°C (figure 11) a été réalisée. Elle a révélé une granulométrie beaucoup plus fine par dégradation des complexes.



(11a)



(11b)

Figure 11-Clichés MEB de $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,1}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,55}$ synthétisé (11a) à partir du DHT à 400°C, (11b) par voie solide à 800°C.

Cette caractéristique est un paramètre à priori favorable pour la préparation de céramiques de bonne qualité. Il perd cependant son importance dans notre cas en

raison de la formation à côté de la phase δ majoritaire, d'autres phases et donc vraisemblablement de l'apparition d'une résistance de joints de grains non négligeable qui n'a pas pu être mesurée.

III-5-b Système Bi-Ba-O

La synthèse par chimie du solide de $\text{Bi}_{0,97}\text{Ba}_{0,03}\text{O}_{1,485}$ ne permet pas par trempe de δ d'obtenir une phase métastable conservant des propriétés conductrices intéressantes. Nous avons donc tenté d'obtenir une telle phase pour cette composition en coprécipitant les métaux par le DHT. La précipitation de ces deux complexes étant quantitative, le complexe mixte obtenu peut être filtré avant séchage au dessiccateur sous vide.

L'étude en chambre Guinier-Lenné (figure 12) du produit préparé par cette voie montre que la décomposition conduit à la formation d'une phase quadratique; celle-ci se transforme vers 435°C en une forme sillénite puis vers 495°C apparaît une phase rhomboédrique type BiSrO . Ce système biphasé, préservé à la trempe est également obtenu lors du refroidissement lent de la même composition synthétisée par chimie du solide.

Cette synthèse permet donc d'obtenir à 500°C les mêmes phases que par chauffage vers 800°C en chimie du solide.

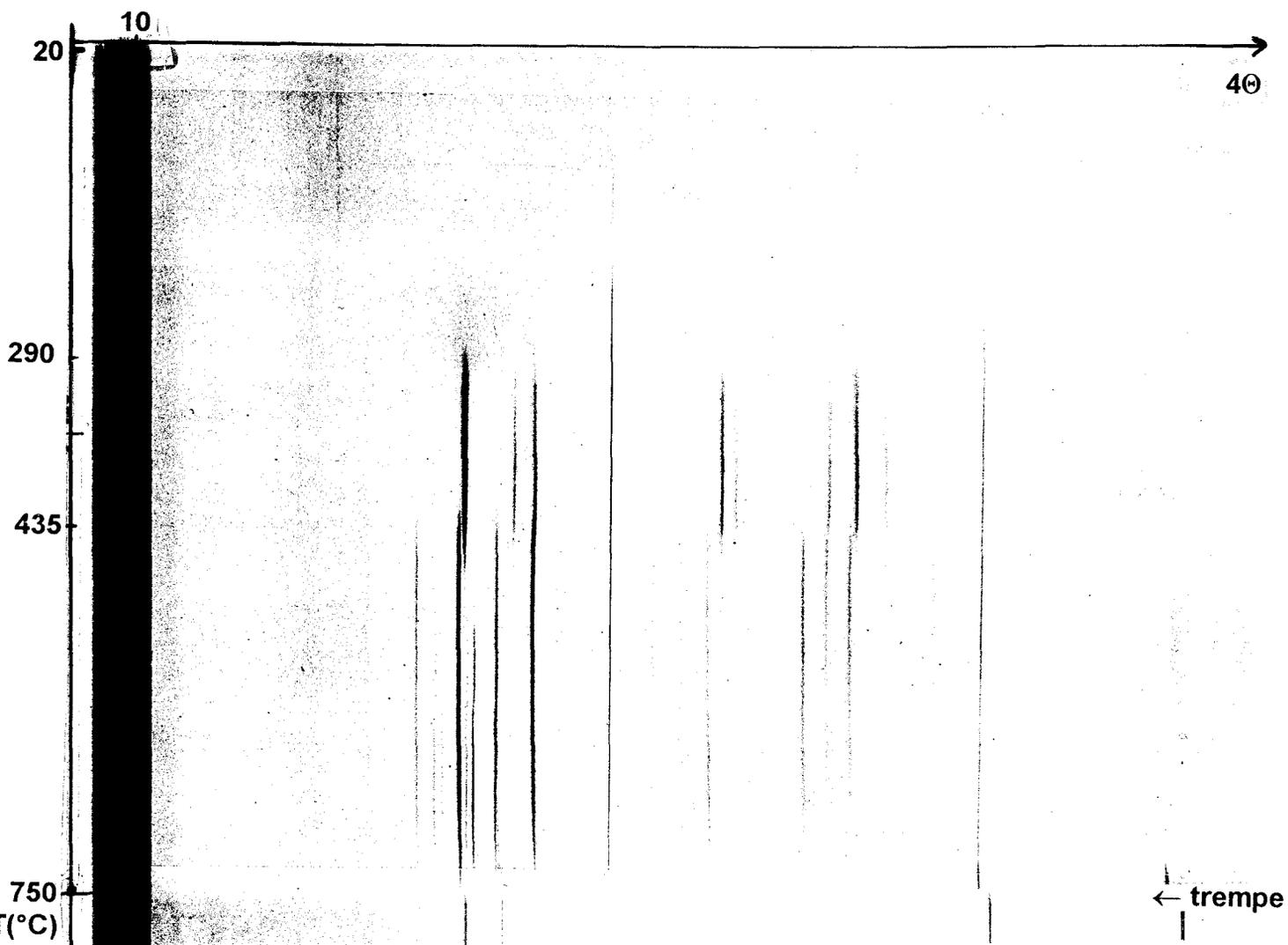


Figure 12-DXHT de $\text{Bi}_{0,97}\text{Ba}_{0,03}\text{DHT}, n\text{H}_2\text{O}$.

III-6 Conclusion et limites de la méthode

Le DHT nous a permis de complexer quantitativement de nombreux métaux (Ca, Sr, Ba, Sm, Er, Bi, Pb, Cu, Ni...) alors que certains, le phosphore ou le vanadium, se sont révélés difficiles à précipiter.

La phase cubique faces centrées généralement atteinte vers 800°C par les méthodes classiques de chimie du solide a été obtenue dès 400°C par dégradation de complexes à base de bismuth, europium et vanadium.

Malheureusement, elle coexiste avec des impuretés dont l'origine doit être attribuée à la difficulté d'obtention du ligand pur. Lors de la synthèse du DHT, l'étape limitante est le passage du sel de sodium au DHT lui-même. Une partie du réactif reste sous la forme de monosel, ce qui empêche un contrôle précis de la stoechiométrie, et conduit à la présence systématique de sodium dans les produits finaux.

Bibliographie

- 1 Boger D.L., Coleman R.S., Panek J.S., Hubert F.X. and Sauer J., *J. Org. Chem.*, **50**, 5377, 1985.
- 2 *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, vol. IV, 1974.
- 3 Prewitt C.T., *SFLS-5*, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM 305, 1966.
- 4 Sheldrick G. SHELX-76, System of Crystallographic Compute Programs, University of Cambridge, Cambridge, England, 1976.
- 5 Werner P.E., *Z. Kristallo.*, **120**, 375-387, 1964.
- 6 Werner P.E., Eriksson L. and Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367-370, 1985.

Chapitre IV

Etude de propriétés catalytiques

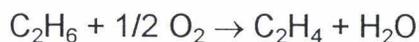
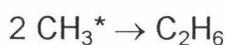
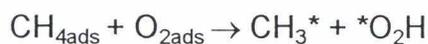
IV-1 Réaction d'oxydation à haute température : couplage oxydant du méthane en hydrocarbures C₂.

IV-1-a Introduction

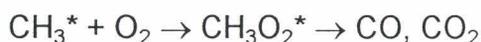
En raison des importantes ressources de gaz naturel, en particulier de méthane, nombreuses sont les études qui ont été réalisées ces dernières années afin de valoriser cette molécule [1, 7]. Une contribution significative à la connaissance du couplage oxydant du méthane, en hydrocarbures à deux atomes de carbone ou plus, a été apportée par l'équipe du professeur Otsuka de l'université japonaise Tokyo Institute of Technology [3-7].

Le méthane étant une molécule très stable, de hautes températures sont nécessaires pour activer sa décomposition et obtenir un taux de conversion et une sélectivité intéressants.

Le schéma réactionnel proposé pour décrire cette réaction est le suivant [3] :

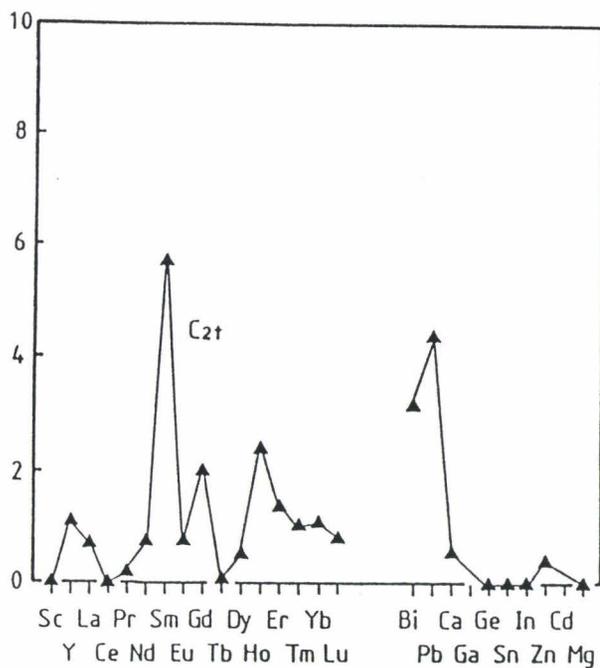


Le radical CH_3^* peut également s'oxyder de manière plus poussée suivant la réaction :

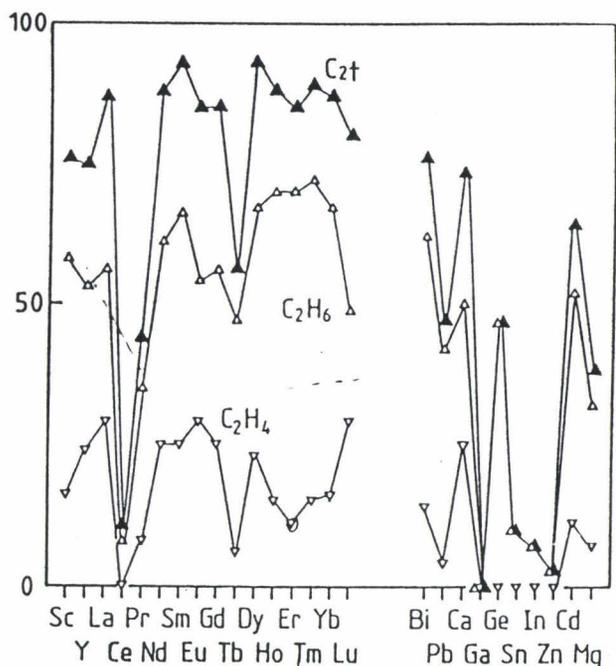


Malgré de très nombreuses tentatives sur divers catalyseurs (LiMgO, alcalino-terreux, terres rares), les rendements obtenus sont pour l'instant insuffisants pour envisager l'industrialisation d'un tel procédé.

Le professeur Otsuka a examiné les propriétés catalytiques de nombreux oxydes, dont ceux de terres rares et de bismuth, vis-à-vis de cette réaction (figure 1). Ces travaux ont mis en évidence les excellentes performances de l'oxyde de samarium ainsi qu'à un degré moindre celles des oxydes de bismuth et de plomb. D'autre part, dans la série des terres rares, seuls les oxydes de cérium, praséodyme et terbium se distinguent par des propriétés décevantes; cette anomalie pourrait résulter de la faculté qu'ont ces oxydes d'adopter plusieurs degrés d'oxydation, ce qui générerait l'apparition d'une composante électronique de conduction.



(1a)



(1b)

Conditions réactionnelles : $T=700^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2)=0,4 \text{ kPa}$, $P(\text{CH}_4)=18,2 \text{ kPa}$, masse de catalyseur=0,5g.

Figure 1 (1a) Taux de production (en $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) et (1b) sélectivités (en mol%) en C_2 par couplage oxydant du méthane sur divers oxydes.

Des études ont mis en évidence l'importance qu'exerçaient les propriétés de conduction ionique des oxydes mixtes sur leur comportement en catalyse [8] et différents oxydes connus pour leurs bonnes qualités conductrices ont été testés, de ce point de vue, dans diverses réactions d'oxydation. En effet, la réaction qui a lieu en surface d'un oxyde peut être décrite par :



suivie de la régénération du catalyseur :



Des corrélations entre structure, propriétés conductrices et catalytiques ont été examinées, par exemple sur des oxydes mixtes à base de bismuth tels que Bi_2MoO_6 [9, 10]. D'autres conducteurs ioniques, tels ceux du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [11] ou les oxydes mixtes $\text{Bi}_{0,96}\text{Ln}_{0,04}\text{O}_{1,5}$ avec $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Lu}$ [12] ont été testés sur le couplage oxydant du méthane.

Un réacteur utilisant une "membrane" constituée par un oxyde de bismuth dopé par des terres rares a été utilisé pour le couplage oxydant du propène en 1,5-hexadiène et benzène [13].

Récemment, l'oxydation du propène en acroléine a été étudiée en présence de catalyseurs $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-x/2}$ [14]; la substitution molybdène-vanadium est apparue un facteur déterminant à l'augmentation de la sélectivité de la réaction considérée, mais aucune corrélation avec une évolution de la conductivité n'a été observée.

Les oxydes mixtes de structure fluorine des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ devraient, comme les oxydes à partir desquels ils sont formés, présenter des propriétés catalytiques intéressantes dans des réactions d'oxydation, et en particulier dans la réaction de couplage oxydant du méthane. Dans cette optique, il nous a paru intéressant d'examiner leurs performances afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation propriétés catalytiques-conductivité. De plus, comme cela a été observé pour l'oxydation du propène en acroléine, l'introduction d'oxyde de vanadium dans ce type de matériau pourrait se révéler un moyen d'améliorer la sélectivité à un composé donné.

C'est dans cet objectif que l'effet de la substitution de Ln_2O_3 par V_2O_5 sur les propriétés catalytiques de ce type d'oxyde mixte a été également examinée.

La partie expérimentale de cette étude a été effectuée au laboratoire du professeur Otsuka de Tokyo durant un stage de deux mois : le temps restreint réservé à cette partie ne permettait pas, d'envisager l'étude de l'ensemble des échantillons $Bi_{1-x}Ln_x(1-y)V_yO_{1,5+xy}$ présentés au chapitre I. Une sélection des matériaux à tester a donc été effectuée, avec comme but l'identification d'un certain nombre de corrélations. L'étude d'oxydes mixtes bismuth-samarium pourrait révéler une éventuelle corrélation entre la teneur en bismuth, qui elle-même évolue de la même manière que la conductivité dans ce type de phase [15], et les propriétés catalytiques. De plus, elle devrait permettre d'établir une comparaison de ces dernières avec celles de l'oxyde de samarium, l'un des matériaux de référence en ce domaine. L'examen des oxydes mixtes Bi-Er pourrait mettre en évidence l'incidence de la taille du rayon ionique Ln^{3+} ($r_{Sm^{3+}}=0,963\text{\AA}$, $r_{Er^{3+}}=0,881\text{\AA}$). La comparaison des résultats entre oxydes mixtes Bi-Y ($r_{Y^{3+}}=0,892\text{\AA}$) et Bi-Er, quant à elle, pourrait conduire à identifier l'implication de la polarisabilité cationique dans ce genre de propriétés.

Enfin nous avons choisi d'étudier les oxydes mixtes Bi-Tb pour vérifier d'une part si l'apparition d'une conductivité électronique au sein du matériau altérerait leurs propriétés catalytiques, et pour évaluer d'autre part, l'influence de la substitution de la terre rare par le vanadium.

IV-1-b Préparation et mode opératoire

Chaque échantillon a été synthétisé par voie solide, suivant la méthode décrite au chapitre III. Le catalyseur proprement dit est ensuite mis en forme de particules de taille supérieure à $500\ \mu\text{m}$ par compactage puis broyage grossier, afin d'assurer un écoulement continu du flux gazeux et d'éviter les surpressions au sein du réacteur. Une masse de 0,5g de catalyseur est ensuite déposée dans un réacteur à lit fixe en quartz vertical, entre deux couches de grains de quartz, reposant sur du coton du même constituant (figure 2).

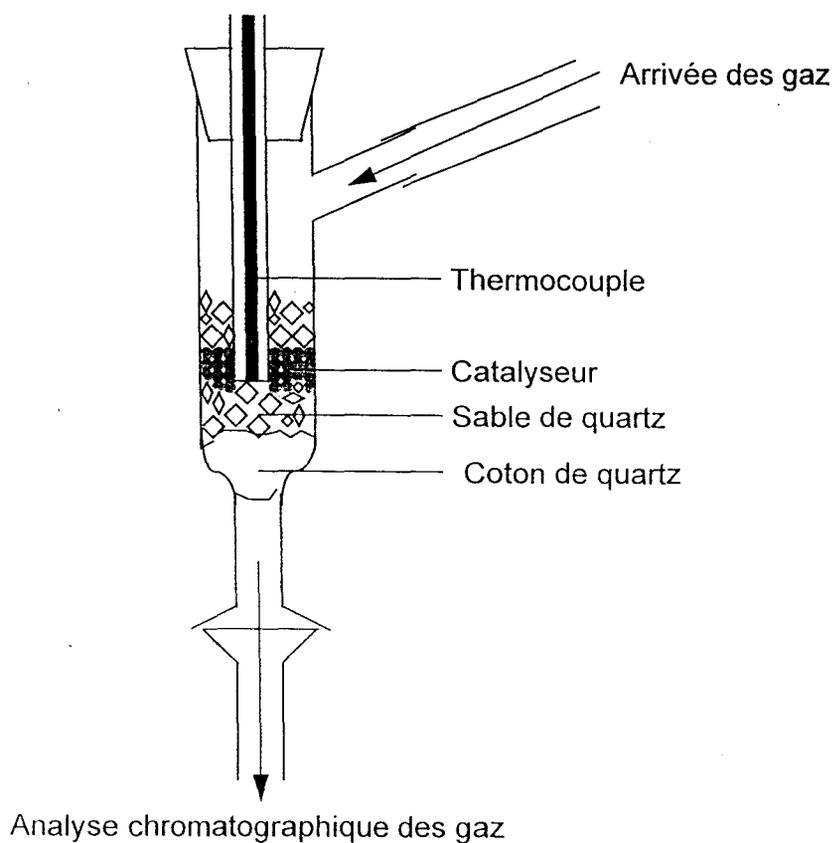


Figure 2 Schéma du réacteur

L'ensemble est ensuite placé dans un four, à la température d'étude de la réaction. Le mélange gazeux à la sortie du réacteur est refroidi à 120°C avant d'être analysé par un chromatographe Shimadzu C-R6A Chromatopac.

Chaque échantillon a été étudié successivement aux températures suivantes : 750, 700 puis 650°C. Le réacteur est d'abord chauffé pendant une heure à 750°C sous flux d'un mélange de He (30cm³/min) et O₂ (20cm³/min), ce qui permet la mise en condition du catalyseur. Ensuite, pendant une heure, seul le flux d'hélium est maintenu pour évacuer toute trace d'oxygène résiduel.

La réaction est alors démarrée en envoyant un mélange de méthane (25cm³/min) et d'oxygène (5cm³/min) qui s'ajoute au flux d'hélium, soit un flux gazeux total de 60cm³/min. Le rapport P(O₂)/P(CH₄)=1/5 est choisi suffisamment faible pour éviter tout risque d'explosion. Le fait qu'aucun dépôt de carbone n'apparaisse sur les catalyseurs après test montre que le débit d'oxygène est suffisant.

On peut ainsi définir le temps de contact τ qui a été maintenu constant au cours de l'étude :

$$\tau = \frac{\text{masse de catalyseur}}{\text{débit total}} = 500 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}$$

L'analyse quantitative de CO₂, C₂H₄ et C₂H₆ est effectuée sur une colonne type GasPak-54, celle de CO et CH₄, sur charbon actif. A partir des intensités des pics obtenus par rapport aux étalonnages préalables des différentes colonnes chromatographiques, les flux de méthane, éthane, éthylène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone sont calculés à la sortie du réacteur.

Le taux de conversion du méthane représente la proportion de méthane transformé au cours de la réaction par rapport à la quantité introduite. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Conversion} = \frac{n(\text{CO})+n(\text{CO}_2)+2n(\text{C}_2\text{H}_6)+2n(\text{C}_2\text{H}_4)}{n(\text{CO})+n(\text{CO}_2)+2n(\text{C}_2\text{H}_6)+2n(\text{C}_2\text{H}_4)+n(\text{CH}_4)}$$

où $n(x)$ représente le nombre de moles du gaz x détectées par chromatographie.

La sélectivité en C_2 , représente la capacité du catalyseur à favoriser la formation d'hydrocarbures à deux carbones. Elle a été calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Sélectivité en } \text{C}_2 = \frac{2n(\text{C}_2)}{n(\text{CO})+n(\text{CO}_2)+2n(\text{C}_2\text{H}_6)+2n(\text{C}_2\text{H}_4)}$$

où $n(\text{C}_2)=n(\text{C}_2\text{H}_6)$, $n(\text{C}_2\text{H}_4)$ ou $n(\text{C}_2\text{H}_6)+n(\text{C}_2\text{H}_4)$ pour respectivement la formation d'éthane, d'éthylène ou d'hydrocarbures à deux atomes de carbone.

Chaque température est maintenue pendant environ deux heures, jusqu'à stabilisation des performances catalytiques. Les deux colonnes sont utilisées tour à tour au cours de l'expérience. La température est ensuite diminuée rapidement de 50°C et, après stabilisation du réacteur, l'analyse est répétée.

IV-1-c Résultats

IV-5-c-i Echantillons $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$

Pour mettre en évidence, en plus de l'effet dû à la nature de la terre rare, celui résultant de sa concentration, deux séries d'échantillons $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ et $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ ont été analysées pour chacune des terres rares retenues ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$).

Parallèlement à ces tests, des recuits à l'air de ces matériaux ont été effectués pendant des durées équivalentes pour identifier les phases en présence lors de la réaction. Aucune décomposition de la phase δ n'a été observée après recuit aux températures considérées, 750, 700 et 650°C.

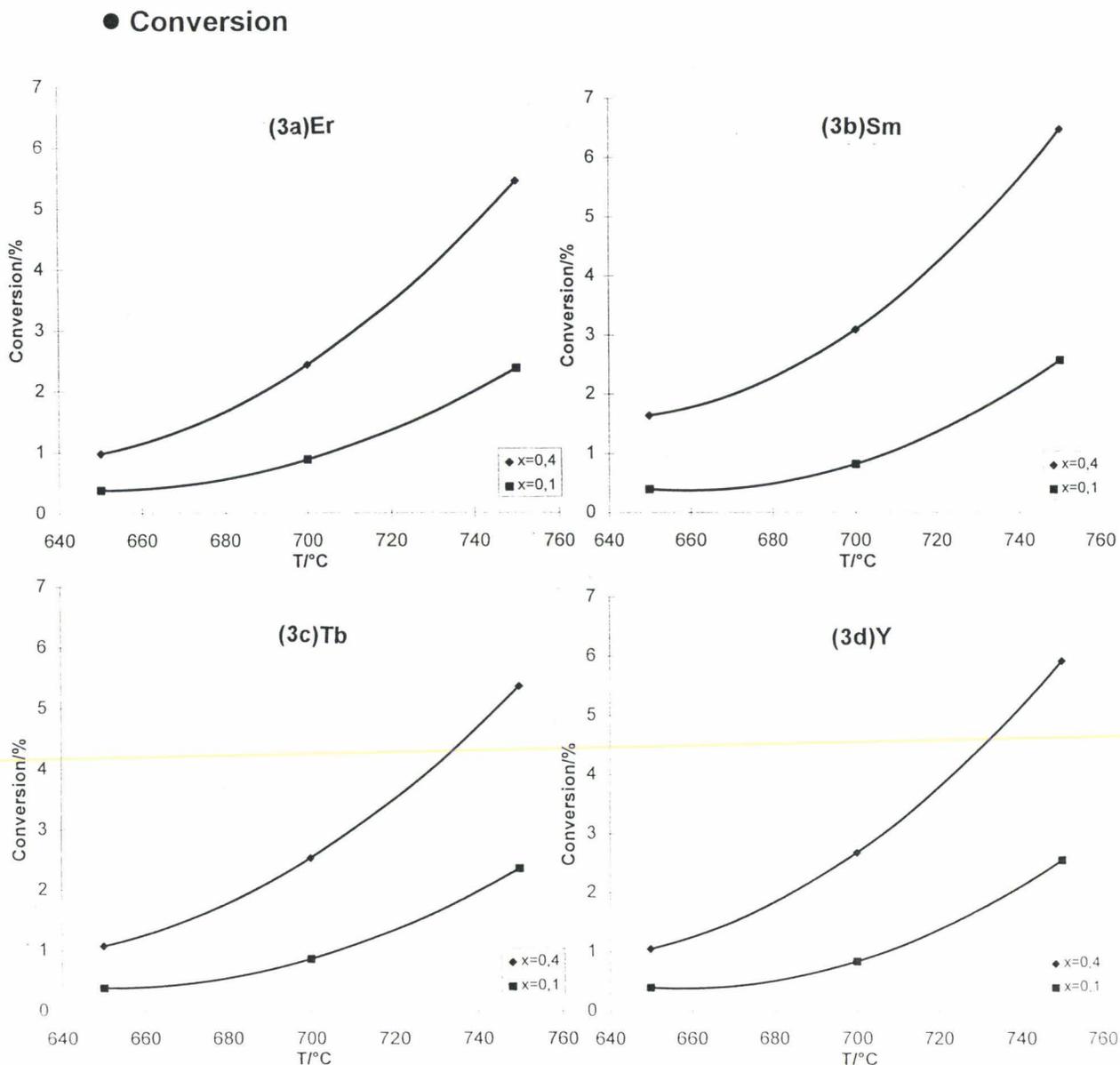


Figure 3 Conversion du méthane en fonction de la température pour les échantillons (2a) $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1.5}$, (2b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1.5}$, (2c) $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{1.5}$, (2d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5}$.

Les résultats obtenus montrent que la conversion est faible (entre 0,3 et 6,5%) et augmente avec la température de réaction (figure 3). La conversion dépend également de la teneur en terre rare et augmente avec cette teneur. Elle varie légèrement selon la nature du dopant.

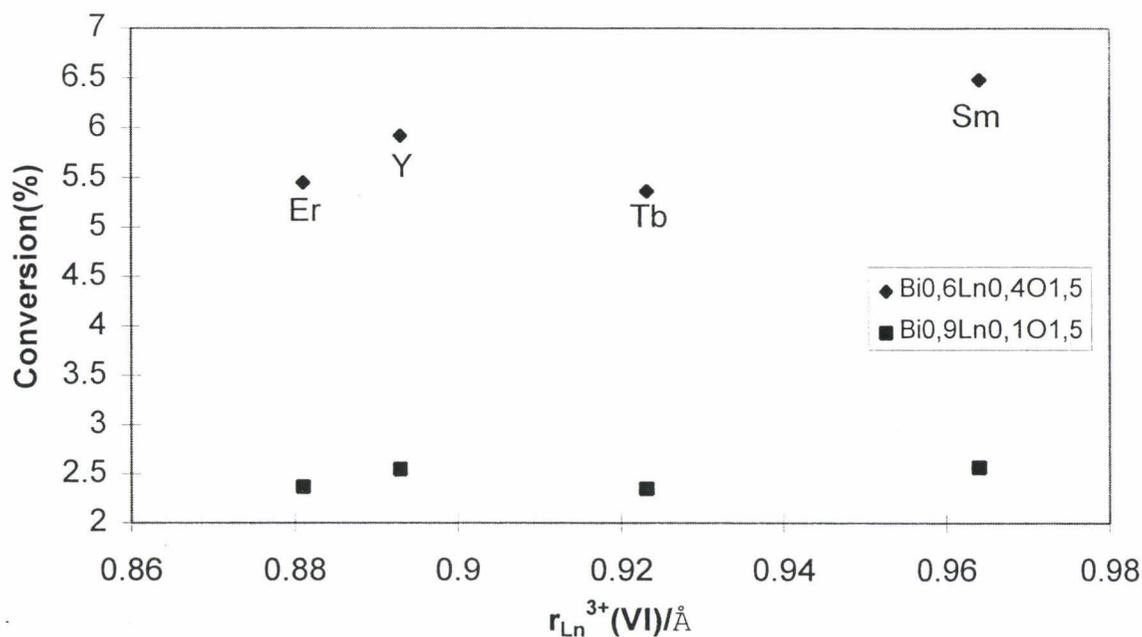


Figure 4 Conversion des phases $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ et $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ à 750°C.

La figure 4 présente, pour chacune des teneurs en dopant, la variation de la conversion à 750°C en fonction du rayon de l'ion terre rare considéré. Ces deux évolutions correspondent sensiblement à celle des oxydes simples d'après la littérature. En particulier, comme Sm_2O_3 , l'oxyde à base de samarium $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ s'avère, le plus performant, tandis que l'activité de l'oxyde mixte à base de terbium est la plus basse, comme celle signalée pour l'oxyde de terre rare correspondant (figure 1). Bien que la variation de la conversion pour chacune des séries soit peu significative, il semble

qu'une légère augmentation de la conversion avec le rayon de Ln^{3+} puisse être mise en évidence.

Le tracé du logarithme de la conversion en fonction de l'inverse de la température (figure 5) permet de vérifier qu'elle suit une loi de type Arrhénius :

$$\text{conversion} = A e^{-E_a/RT}$$

La pente des droites ainsi obtenues caractérise l'énergie d'activation de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau 1 pour les deux teneurs en dopant.

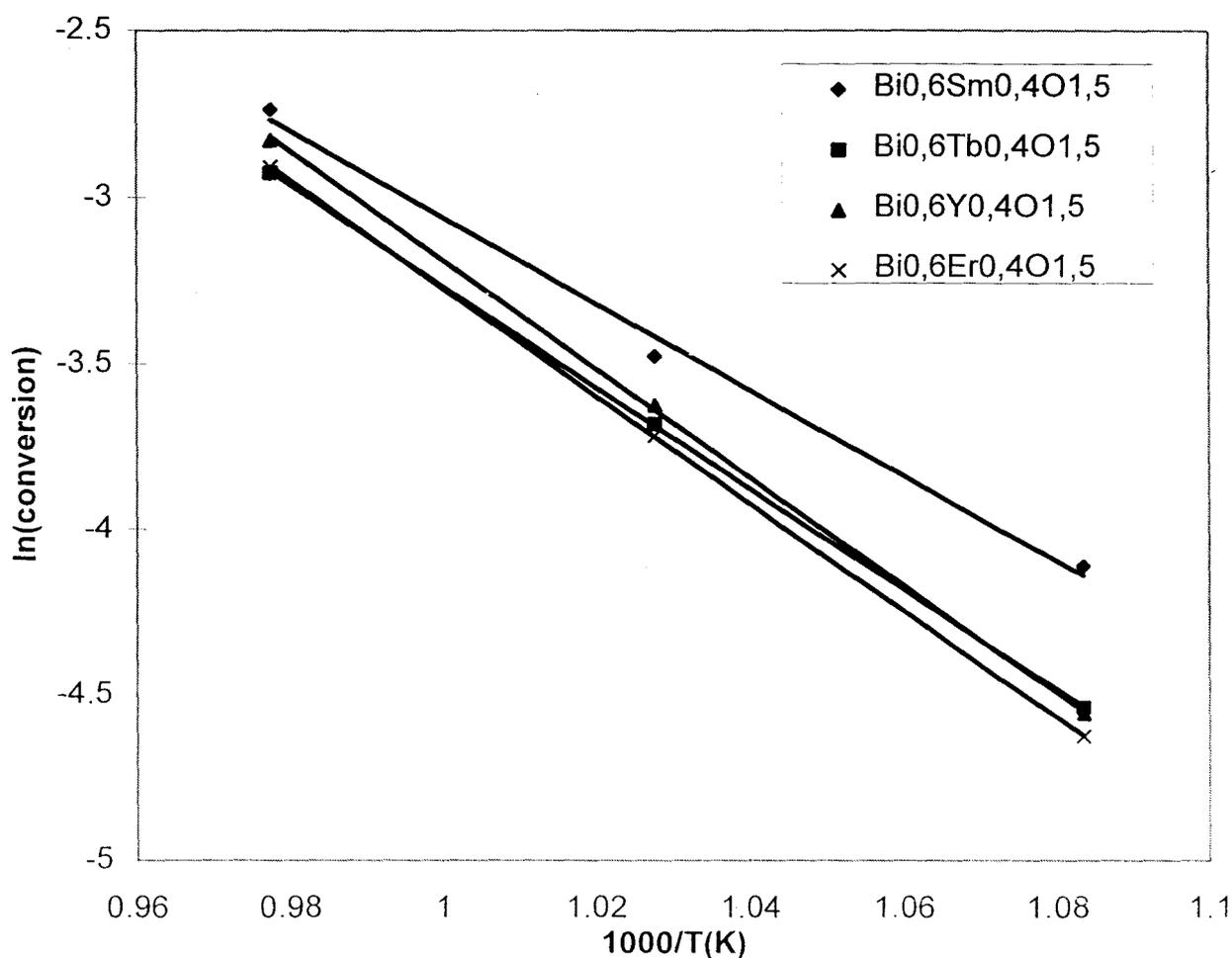


Figure 5 Energies d'activation des échantillons $Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$

$E_a/kJ.mol^{-1}$	$Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$	$Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5}$
Sm	108.0	145.9
Tb	127.0	143.2
Y	136.4	145.4
Er	135.2	143.9

Tableau 1 Valeurs des énergies d'activation pour deux teneurs en dopant.

Pour les échantillons $Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5}$, les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur quelle que soit la terre rare envisagée. Par contre, elles sont globalement plus faibles pour les composés $Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$, et particulièrement dans le cas du samarium (figure 5), ce qui confirme les propriétés intéressantes de ce lanthanide.

● Sélectivité

Nous nous sommes intéressés à la formation de molécules à deux atomes de carbone par rapport à la transformation totale du méthane. En présence de certains catalyseurs très performants comme l'oxyde de samarium, des molécules à trois atomes de carbone sont également formées. Ce n'est pas le cas ici à cause des faibles conversions.

De plus, la quantité d'éthylène formée devient négligeable à 650°C pour $Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$ et dès 700°C pour $Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5}$, les pics d'éthylène ne sont donc plus systématiquement détectés par le chromatographe. La figure 6 représente donc les variations avec la

température de la sélectivité en éthane, molécule décelée quantitativement dans toute la gamme d'étude.

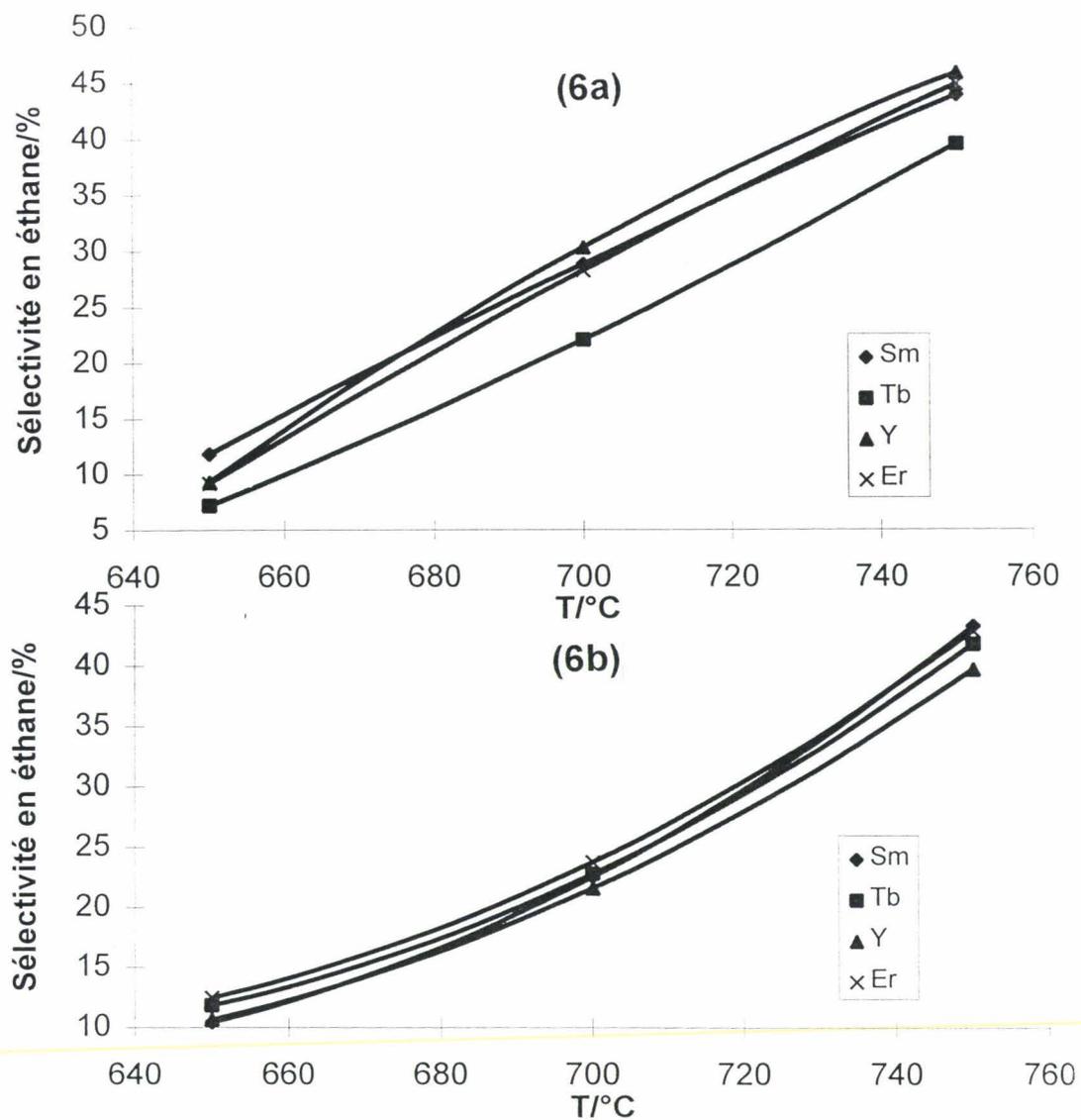


Figure 6 Sélectivité en éthane des phases (6a) $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ et (6b) $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$.

Les évolutions observées montrent une influence importante de la température, qui accroît sensiblement la sélectivité en éthane. En ce qui concerne l'échantillon

$\text{Bi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{1,5}$, la sélectivité reste significativement plus faible que celle des autres échantillons de même teneur en terre rare quelle que soit la température, ce qui n'est pas le cas des échantillons $\text{Bi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_{1,5}$.

La figure 7, sur laquelle la sélectivité en C_2 est portée en fonction du rayon ionique du dopant, met aussi en évidence la sélectivité nettement moins bonne du composé $\text{Bi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ par rapport aux autres terres rares de la série, alors qu'une telle différence n'est pas observable pour les composés $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$. Rappelons que les oxydes mixtes Bi-Tb sont préparés à partir d'oxyde de terbium Tb_4O_7 . Esaka et Iwahara [16] ont signalé que pour les oxydes mixtes du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_{3,5})_x$, pour $x \leq 0,3$, les matériaux préparés doivent être considérés comme appartenant au système Bi_2O_3 - Tb_2O_3 ; ceux-ci présentent une conductivité exclusivement ionique par ions oxydes ($t_{\text{O}^{2-}} = 1$). Par contre, pour $x > 0,3$, le nombre de transport inférieur à 1 indique une conduction partiellement électronique attribuable à la coexistence des deux états d'oxydation $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ dans les oxydes mixtes synthétisés.

Il est donc logique de constater dans notre cas que $\text{Bi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_x$ (abusivement noté $\text{Bi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ précédemment) qui, à la différence de $\text{Bi}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_{1,5}$, possède un degré d'oxydation mixte $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ présente, comme Tb_4O_7 (figure 1), des performances catalytiques moins bonnes que celles observées avec les autres terres rares.

Dans une étude de Korf [17], la présence du terbium dans les zirconates de terbium et gadolinium $(\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de structure fluorine ou pyrochlore, qui conduit à une conductivité mixte, a déjà montré un effet négatif sur l'activité catalytique de ces composés.

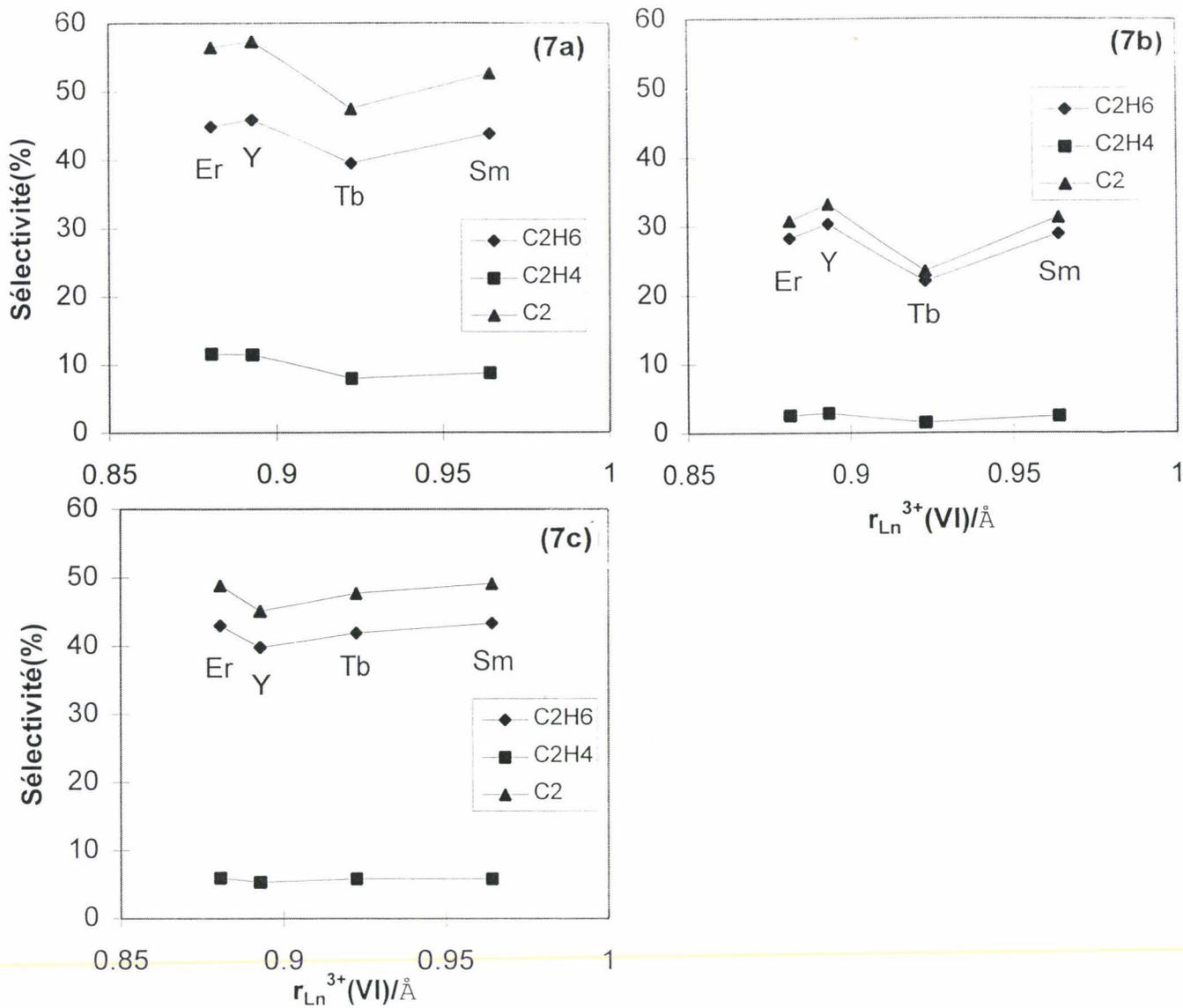


Figure 7 Sélectivités en éthane, éthylène et C₂ total en fonction des terres rares Ln pour (7a) Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5} à 750°C, (7b) Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5} à 700°C, (7c) Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5} à 750°C.

La proportion d'éthylène $n(\text{C}_2\text{H}_4)/(n(\text{C}_2\text{H}_4)+n(\text{C}_2\text{H}_6))$ a été reportée sur la figure 8 pour différentes terres rares.

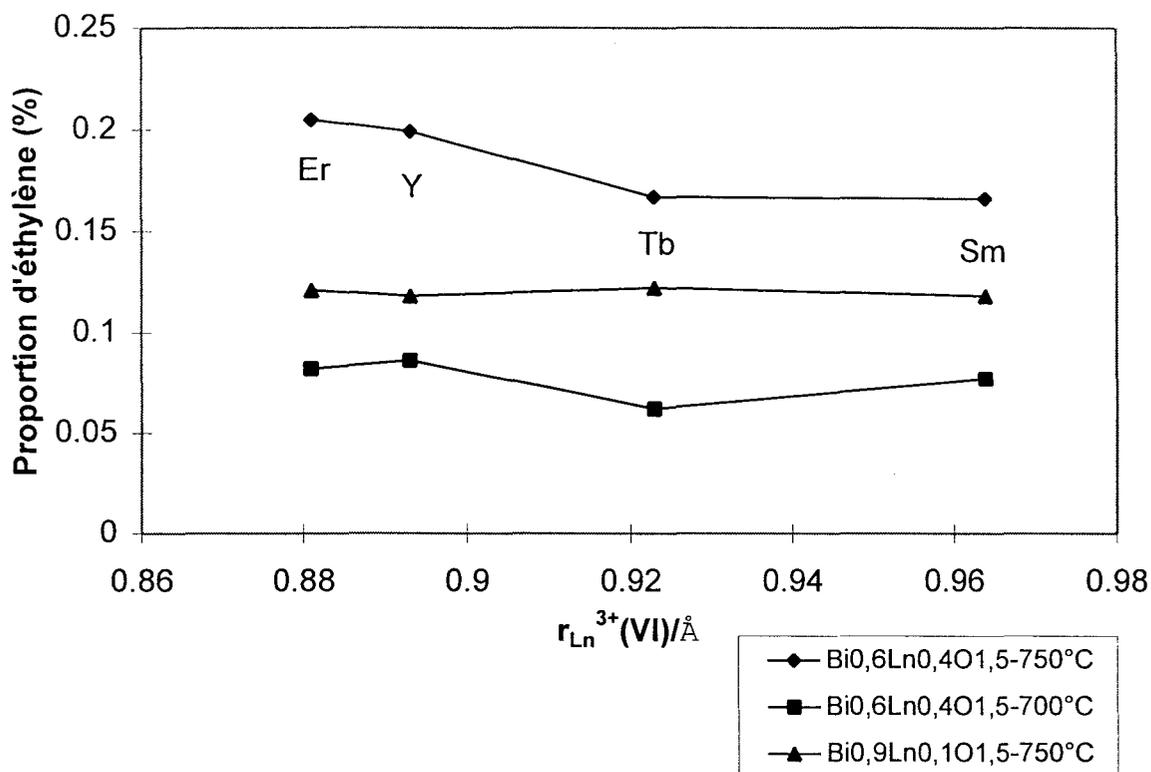


Figure 8 Proportion d'éthylène / C_2 total

Cette figure confirme qu'à une même température, la phase $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ est moins favorable à la production d'éthylène que $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$.

D'autre part, comme cela a déjà été observé [3], quand la température diminue, la formation d'éthylène est massivement réduite par rapport à l'éthane. Cela confirme le mécanisme de réaction proposé selon lequel l'éthylène se forme à partir de l'éthane.

● Rendement

Le rendement en hydrocarbures C_2 de la réaction est le produit de la sélectivité et de la conversion en C_2 . Il donne la quantité de méthane effectivement transformé en éthane et éthylène. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

2a 750°C	$Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$	$Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5}$
Sm	3,4	1,3
Tb	2,5	1,1
Y	3,4	1,2
Er	3,1	1,2

2b 700°C	$Bi_{0,6}Ln_{0,4}O_{1,5}$	$Bi_{0,9}Ln_{0,1}O_{1,5}$
Sm	1,0	
Tb	0,6	0,2
Y	0,9	
Er	0,8	0,2

Tableau 2 Rendement en $C_2H_6+C_2H_4$ (mol %).

On constate que le rendement en C_2 est identique pour les composés $Bi_{0,6}Sm_{0,4}O_{1,5}$ et $Bi_{0,6}Y_{0,4}O_{1,5}$, à 750°C, ce qui indique que pour la réaction considérée, l'yttrium a une

activité comparable à celle du samarium. Seul l'échantillon $\text{Bi}_{0,6}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ est nettement moins performant que les autres; ceci résulte bien entendu des comportements observés auparavant sur la conversion et la sélectivité.

En résumé, l'évolution des propriétés catalytiques des phases étudiées avec le rayon ionique des terres rares considérées (figure 9, à 750°C) n'est pas suffisamment significative pour mettre en évidence une corrélation entre ces deux données. Cependant, le cas du terbium montre que la présence de conduction ionique diminue l'activité catalytique.

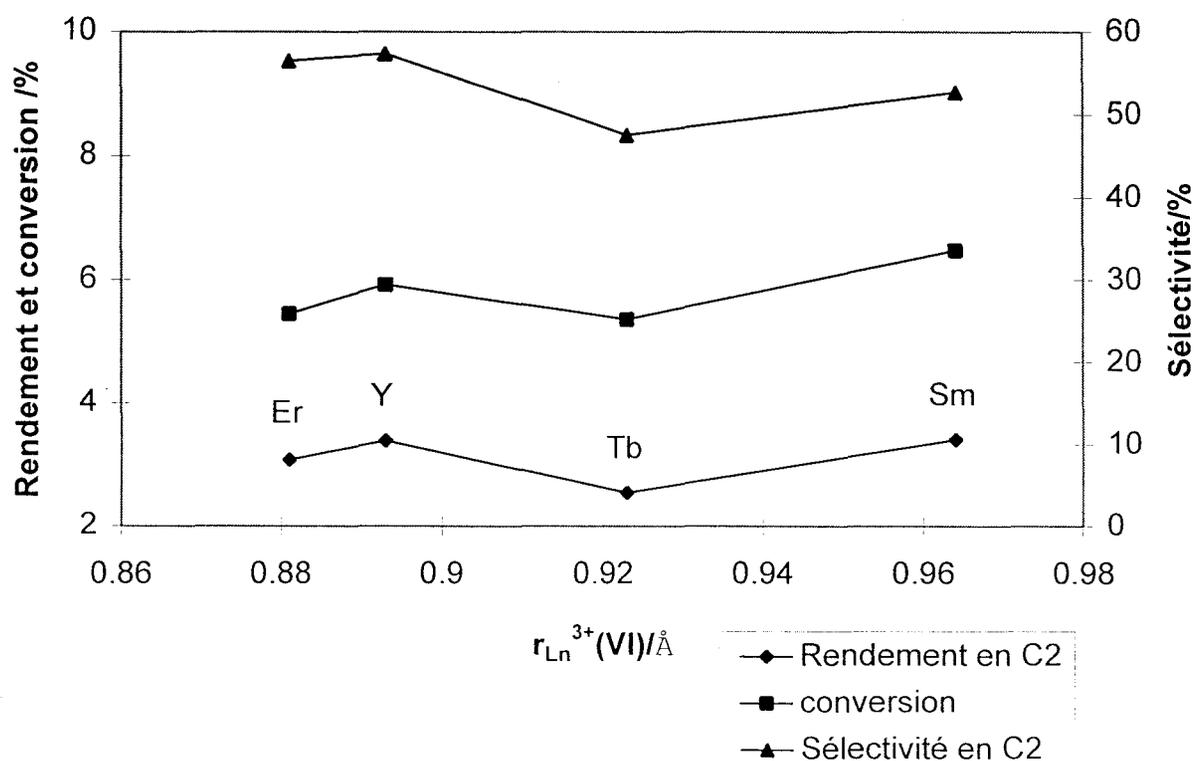


Figure 9 Conversion, sélectivité et rendement en C_2 sur les catalyseurs $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ à 750°C.

IV-1-c-ii Modification des conditions opératoires.

Un test supplémentaire a été effectué sur le produit présentant la meilleure conversion, à savoir $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_{1,5}$. Une masse de 0,89g, et donc un nouveau temps de contact $\tau=890\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}$ a été utilisée sous un flux d'oxygène deux fois plus important, soit $10\text{cm}^3/\text{min}$ ($P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}=2/5$). L'échantillon a d'abord été porté à 780°C puis 750°C .

Les résultats comparés à ceux obtenus lors du test précédent sont regroupés dans le tableau 3.

	780°C	750°C	* 750°C
conversion	10,32%	9,02%	6,48%
sélectivité en C_2H_6	27,51%	22,69%	43,92%
sélectivité en C_2H_4	10,00%	6,64%	8,76%
sélectivité en C_2	37,51%	29,33%	52,68%
rendement en C_2	3,87%	2,65%	3,41%

Tableau 3 Propriétés catalytiques de $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ à $\tau=890\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}$ et $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}=2/5$
(* $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ à $\tau=500\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}$ et $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}=1/5$)

Les extraits de chromatogrammes de la figure 10 montrent qu'à 780°C , l'oxygène est en défaut. Le fort dépôt de carbone présent sur le catalyseur en fin d'expérience le confirme. A partir de ces résultats, nous avons calculé le taux de conversion de l'oxygène qui est en effet de 99,94% à 780°C contre 98,29% à 750°C .

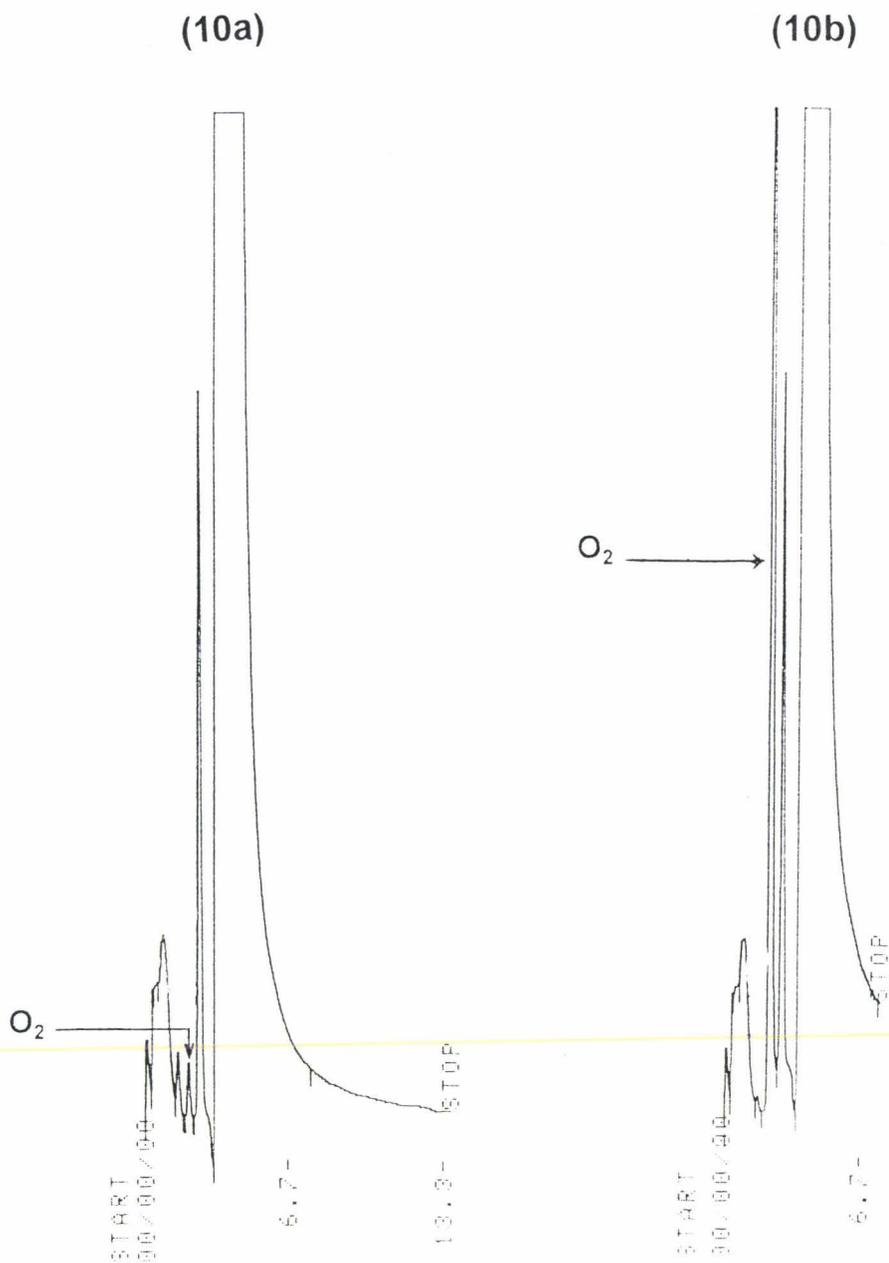
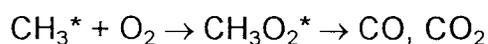
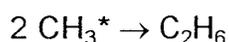


Figure 10 Chromatogrammes des tests de $\text{Bi}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{O}_{1,5}$ à $\tau=890\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}$ et $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}=2/5$
 (10a) à 780°C, (10b) à 750°C.

De plus on constate que l'augmentation du rapport P_{O_2}/P_{CH_4} est en relation avec l'augmentation de la conversion mais aussi avec la diminution massive de la sélectivité en éthane et éthylène (presque de moitié). En fait, l'augmentation de conversion constatée est en grande partie liée à l'élévation des quantités de CO et CO₂ produits. Ceci peut être expliqué par le mécanisme réactionnel, selon lequel les deux réactions suivantes sont en concurrence :



En effet, ce schéma montre l'importance de la pression en oxygène qui, dans la seconde réaction, peut favoriser la formation des oxydes de carbone.

En comparant ce dernier test aux précédents, on observe même qu'à 750°C le rendement en oléfines C₂ est plus faible pour un flux d'oxygène plus élevé et une masse de catalyseur plus importante. Cela peut être en partie expliqué par le dépôt de carbone formé à 780°C, et donc présent lors de la réaction à 750°C. En effet, ce carbone déposé en surface gêne l'adsorption des gaz réactionnels et inhibe la réaction.

IV-1-c-iii Etude d'échantillons dopés au vanadium.

L'étude d'échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15(1-x)}\text{V}_{0,15x}\text{O}_{1,5+0,15x}$ ($x = 0, 0.15, 0.3$ et 0.45) permet d'examiner l'influence de l'addition de vanadium sur les propriétés catalytiques de la phase oxyde de type fluorine à base de bismuth et terbium. Les échantillons ont été synthétisés comme indiqué précédemment à partir des oxydes Bi₂O₃, Tb₄O₇ et V₂O₅; un

compactage suivi d'un broyage grossier a permis d'obtenir une granulométrie macroscopique minimale de $500\mu\text{m}$.

Les études de la réaction de couplage oxydant du méthane ont été effectuées comme précédemment à 750, 700 et 650°C, avec $\tau=500\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}$ et $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}=1/5$.

Les évolutions de la conversion et de la sélectivité en éthane en fonction de la température sont représentées sur les figures 11 et 12.

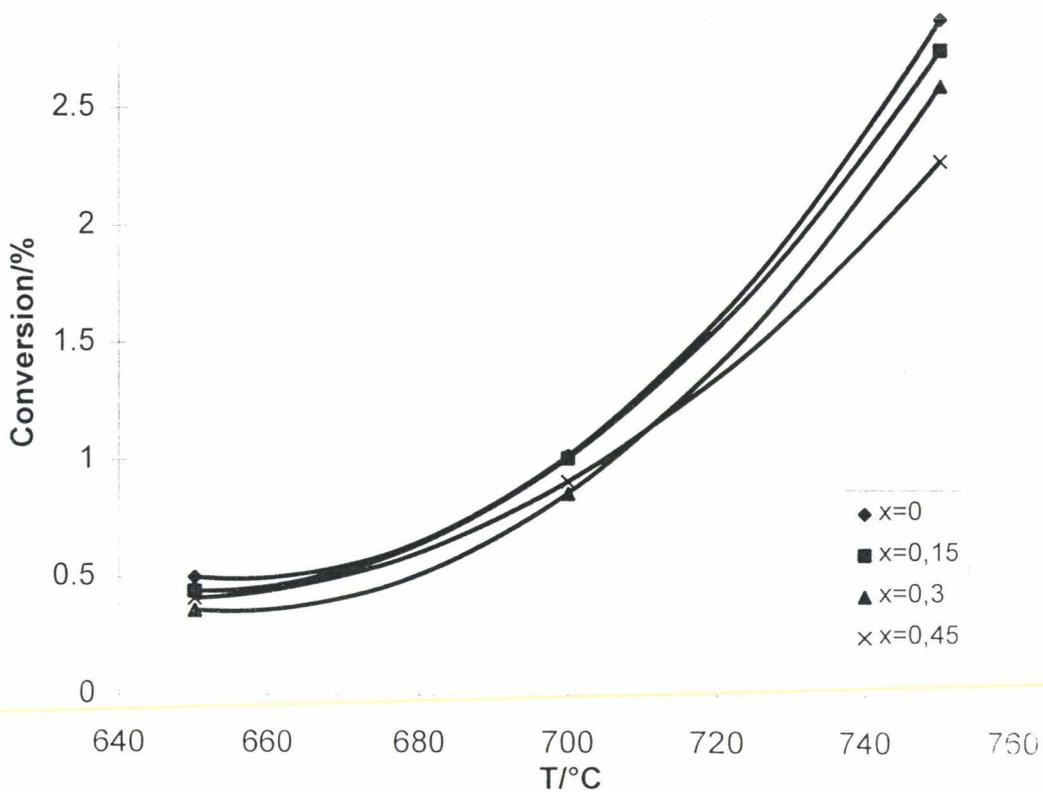


Figure 11 Taux de conversion pour les échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15(1-x)}\text{V}_{0,15x}\text{O}_{1,5+0,15x}$

Globalement, on observe que, quand la température diminue, la différence entre les taux de conversion des phases plus ou moins substituées en vanadium s'atténue.

La sélectivité en éthylène évolue de la même manière que celle en éthane.

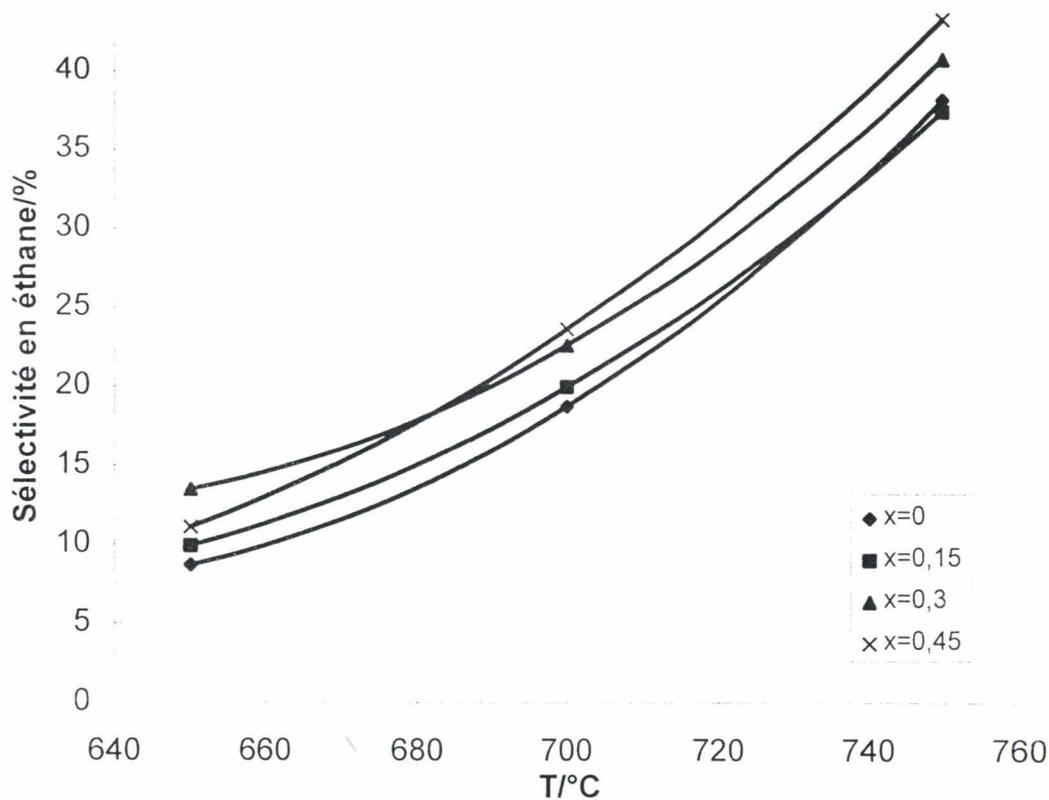


Figure 12 Sélectivité en éthane pour les échantillons $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15(1-x)}\text{V}_{0,15x}\text{O}_{1,5+0,15x}$

Les évolutions de la conversion, de la sélectivité et du rendement en C_2 à 750°C en fonction du taux de vanadium sont représentées sur la figure 13. Elles montrent une diminution de la conversion lors du remplacement du terbium par le vanadium. En ce qui concerne l'incidence de cette substitution sur la sélectivité, on observe d'abord une légère diminution jusqu'à un minimum pour $x < 0,15$. Lorsque le taux de substitution évolue de 0,15 à 0,45, la sélectivité augmente pour atteindre finalement un taux d'environ 49% (6% supérieure à la valeur initiale).

L'évolution de la sélectivité qui semble passer par un minimum, pourrait indiquer la combinaison de deux influences antagonistes. La diminution très faible, observée pour les faibles taux de substitution, peut résulter de la légère diminution de la conductivité;

celle-ci, lors de l'augmentation de la concentration en terre rare et en absence de vanadium, ne s'accompagne que d'une faible modification de la sélectivité.

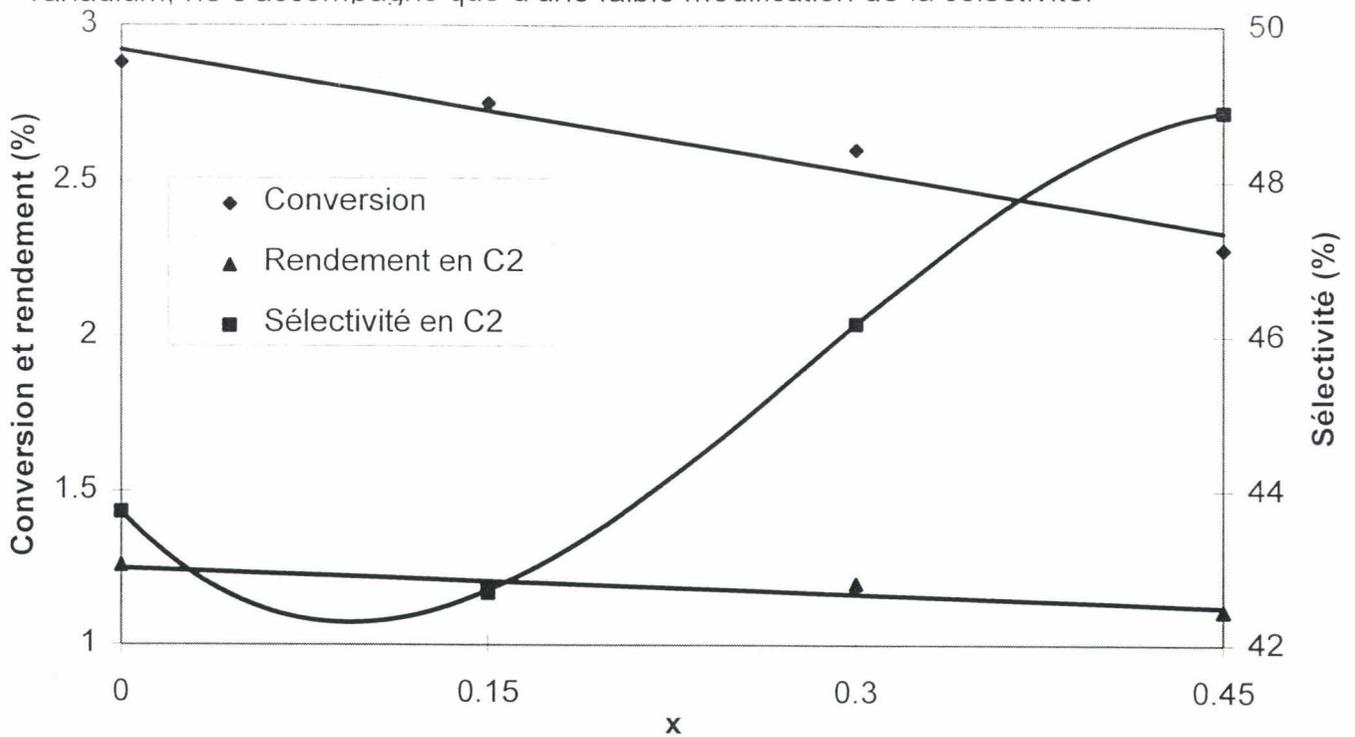


Figure 13 Evolution de la conversion et sélectivité en C₂ en fonction du taux de vanadium dans les composés $\text{Bi}_{0,85}\text{Tb}_{0,15(1-x)}\text{V}_{0,15x}\text{O}_{1,5+0,15x}$

L'augmentation de la sélectivité plus importante, observée dans l'intervalle de composition $0,15 \leq x \leq 0,45$ semble devoir être liée, comme dans les phases $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-x/2}$, à un effet bénéfique du vanadium optimisé par substitution cationique partielle (ici $\text{V}^{5+}/\text{Tb}^{3+}$).

Nous avons montré au chapitre I que la conductivité dans le domaine haute température (725°C) diminue lors du remplacement du terbium par le vanadium. Par mesure du nombre de transport $t_{\text{O}^{2-}}$, le caractère purement ionique de cette conductivité a été mis en évidence, ce qui permet de conclure à l'absence d'un degré d'oxydation mixte $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ lorsque 30% de Tb^{3+} est substitué par V^{5+} .

La diminution du taux de conversion conjointement à celle de la conductivité montre qu'il n'y a pas de lien direct entre ces deux caractéristiques puisque en absence de vanadium, on observe une augmentation du taux de conversion parallèlement à la diminution de la conductivité lorsque l'on passe de $\text{Bi}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{1,5}$ à $\text{Bi}_{0,6}\text{Ln}_{0,4}\text{O}_{1,5}$.

IV-2 Influence de la méthode de synthèse

IV-2-a Introduction

L'utilisation de méthodes de synthèse "basse température" permet, quel que soit le matériau étudié, d'atteindre des aires spécifiques nettement supérieures à celles obtenues par chimie du solide à plus haute température; ce paramètre est a priori favorable à l'amélioration des propriétés catalytiques.

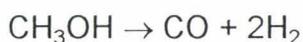
Afin d'évaluer cette amélioration, des échantillons de même composition, synthétisés d'une part par chimie du solide et d'autre part par décomposition d'oxalates ont été testés comme catalyseurs de réaction à des températures de 400 et 500°C permettant d'éviter au maximum la détérioration des aires spécifiques.

Une telle méthode permet souvent de stabiliser des formes cristallines hors équilibre, ce qui peut se révéler un moyen d'accéder à des phases originales également performantes en catalyse.

A basse température et en présence de certains catalyseurs, le méthane peut être partiellement oxydé en méthanol et formaldéhyde [18] suivant les réactions :



Ces produits sont très instables, en particulier le méthanol. Ils se décomposent facilement suivant les réactions :



Le méthane nécessitant d'une part une température assez élevée pour activer sa décomposition et d'autre part, les produits formés étant instables, il est particulièrement difficile de trouver des conditions qui permettent uniquement la formation de méthanol et de formaldéhyde. Cette transformation a été étudiée au laboratoire du Pr. Otsuka [18-21] sous différentes atmosphères. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ figure parmi les rares catalyseurs ayant donné des résultats satisfaisants.

Le comportement de nos composés comme catalyseurs efficaces de cette réaction pourrait conduire à l'ouverture de nouvelles voies intéressantes.

IV-2-b Mode opératoire

L'appareillage utilisé est le même que précédemment. Une colonne supplémentaire de chromatographie type TSR1 est utilisée pour détecter l'éventuelle présence de méthanol et formaldéhyde.

La même masse d'échantillon (0,5g) est soumise aux mêmes flux gazeux que lors des tests précédents : le réacteur est d'abord chauffé pendant une heure à 400°C sous flux d'un mélange de He (30cm³/min) et O₂ (20cm³/min). Ensuite, seul le flux d'hélium est maintenu pendant une heure.

Un mélange de méthane (25cm³/min) et d'oxygène (5cm³/min) est envoyé en plus de l'hélium pour initier la réaction, soit un rapport P_{O₂}/P_{CH₄}=1/5 et un temps de contact $\tau=500g_{cat}\cdot l^{-1}\cdot h$. Après stabilisation des quantités de gaz sortant, la température est portée à 500°C. On procède cette fois par températures croissantes pour conserver une aire spécifique maximale à chaque température d'étude.

	synthèses par dégradation de précurseurs oxalates à 300°C			synthèses par chimie du solide 700-800°C		
	aire spécifique /m ² /g	système 400°C	système 500°C	aire spécifique /m ² /g	système 400°C	système 500°C
Bi _{0,9} Sm _{0,1} O _{1,5}	4,02	quadratique	rhomboédrique +quadratique	≈0,3	cfc	cfc
Bi _{0,96} Sm _{0,04} O _{1,5}	4,00	quadratique	quadratique	≈0,3	quadratique	quadratique
Bi ₇ PO ₁₃	8,90	quadratique	quadratique	≈0,3	monoclinique	monoclinique

Tableau 4 Caractéristiques des échantillons

Le tableau 4 regroupe les caractéristiques des échantillons testés. Les aires spécifiques mentionnées sont celles obtenues à la température de synthèse.

IV-2-c Résultats catalytiques

Aucune trace de méthanol ou de formaldéhyde n'a été décelée. De plus, la réaction ayant été effectuée à basse température, les seuls produits de la réaction sont CO, CO₂ et éthane. L'éthylène n'a pas été détecté à la sortie du réacteur.

Les résultats obtenus avec les catalyseurs Bi_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,5}, Bi_{0,96}Sm_{0,04}O_{1,5} et Bi₇PO₁₃, préparés par coprécipitation et par voie solide, sont reportés dans le tableau 5.

5a Bi_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,5}	Synthèse par l'acide oxalique		Synthèse par chimie du solide	
	400°C	500°C	400°C	500°C
Conversion	0,43%	0,50%	0,31%	0,32%
Sélectivité en C ₂ H ₆	5,6%	4,8%	7,3%	7,4%
Rendement	0,024%	0,024%	0,023%	0,024%

5b Bi_{0,96}Sm_{0,04}O_{1,5}	Synthèse par l'acide oxalique		Synthèse par chimie du solide	
	400°C	500°C	400°C	500°C
Conversion	0,32%	0,51%	0,32%	0,31%
Sélectivité en C ₂ H ₆	7,2%	4,6%	7,0%	6,8%
Rendement	0,023%	0,024%	0,022%	0,021%

5c Bi ₇ PO ₁₃	Synthèse par l'acide oxalique		Synthèse par chimie du solide	
	400°C	500°C	400°C	500°C
Conversion	0,31%	0,39%	0,31%	0,31%
Sélectivité en C ₂ H ₆	7,5%	5,5%	7,1%	6,8%
Rendement	0,023%	0,022%	0,022%	0,021%

Tableau 5 Propriétés catalytiques des échantillons préparés par coprécipitation et par voie solide.

L'interprétation de ces résultats doit être réalisée avec la plus grande prudence en raison des faibles conversions.

On remarque d'abord qu'à 400°C, la conversion du méthane est légèrement plus grande avec la phase présentant l'aire spécifique et le taux de samarium les plus élevés. A 500°C, la conversion avec les catalyseurs préparés à basse température est significativement plus élevée que pour ceux préparés par chimie du solide à haute température, avec là encore mise en évidence de l'influence du samarium : pour une même forme cristalline quadratique, les valeurs de conversion sont alors voisines de 0,5% avec Bi_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,5} et Bi_{0,96}Sm_{0,04}O_{1,5}, et de 0,4% avec Bi₇PO₁₃. En revanche, ce dernier catalyseur se différencie aussi par une plus grande sélectivité en éthane que pour les autres cas.

En fait, comme le montrent les chromatogrammes de la figure 14, la différence entre les deux méthodes de synthèse se traduit surtout par la formation de CO₂.

(14a)

(14b)

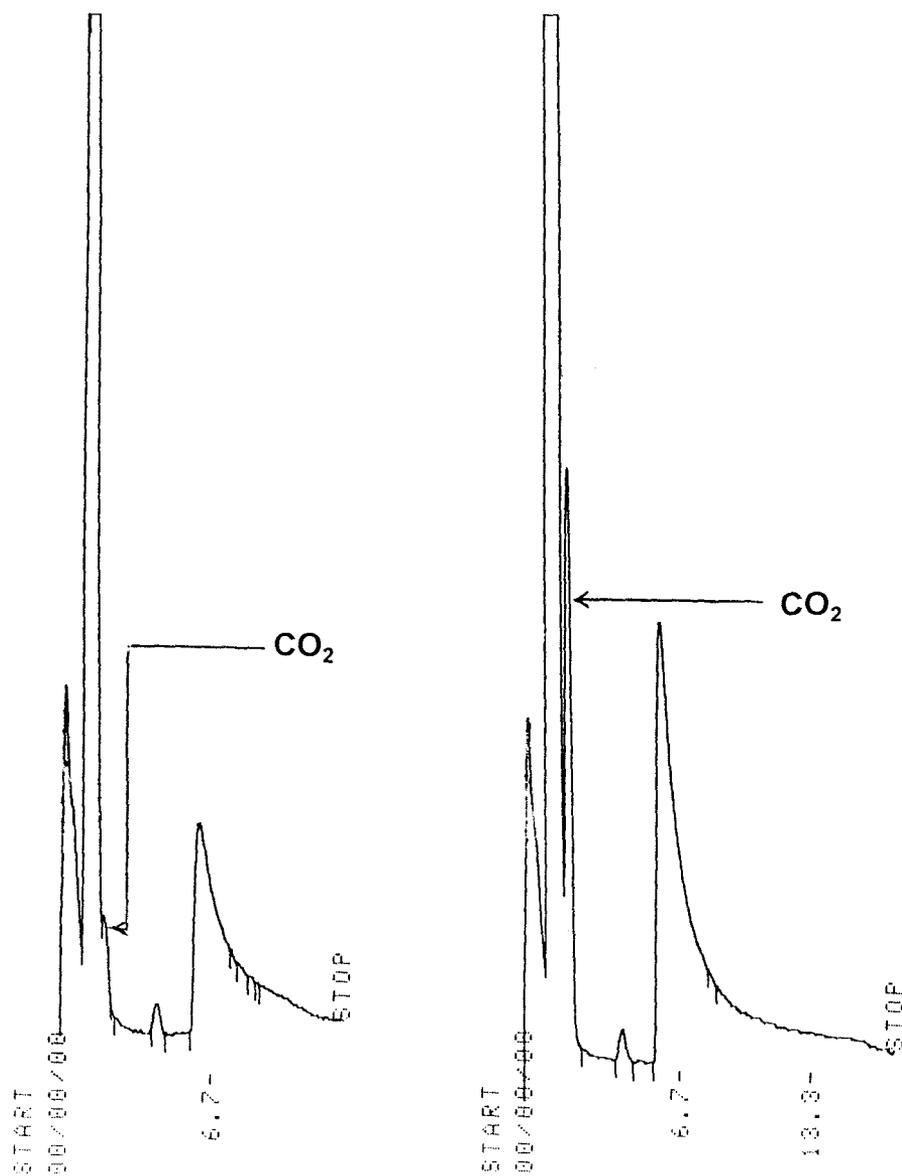
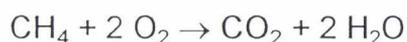


Figure 14 Chromatogrammes des tests à 500°C sur des échantillons $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_{1.5}$ synthétisés à (14a) 800°C, (14b) 300°C.

Sur ces chromatogrammes, une différence d'intensité entre les pics de l'eau aux environs de 6 minutes est également détectable, ce qui est dû à la formation simultanée d'eau avec CO₂ suivant la réaction :



	Synthèse par l'acide oxalique		Synthèse par chimie du solide	
	400°C	500°C	400°C	500°C
Bi _{0,9} Sm _{0,1} O _{1,5}	17,6%	36,9%	0*	3,9%
Bi _{0,96} Sm _{0,04} O _{1,5}	3,2%	42,9%	0*	2,4%
Bi ₇ PO ₁₃	0*	21,6%	0*	0*

* 0 peut correspondre à un pic présent mais inférieur au seuil de détection.

Tableau 6 Sélectivité en CO₂

Les différences de sélectivité en CO₂, reportées dans le tableau 6, sont beaucoup plus significatives que les valeurs de sélectivité correspondant à l'éthane. Elles permettent, là encore, de séparer nettement le comportement de Bi₇PO₁₃ de celui des autres échantillons.

Dans une étude comparative sur l'activité de Sm₂O₃ en présence et en absence d'oxygène dans la phase gazeuse, le Pr. Otsuka a montré que l'adsorption d'oxygène en surface était indispensable à la formation de l'éthane et de CO₂ [22]. L'absence de formation d'éthylène, ainsi que l'accroissement de celle de CO₂ que nous avons

observés permet donc de relier l'adsorption de l'oxygène à l'augmentation de l'aire spécifique. En particulier, cette dernière favorise l'oxydation poussée en CO₂.

On remarque que l'effet produit par une augmentation de la température, beaucoup plus important sur les composés obtenus par coprécipitation, se traduit par une forte augmentation de la quantité de CO₂ formé.

Le fait que la variété quadratique de l'échantillon Bi₇PO₁₃ soit légèrement moins efficace que les échantillons dopés au samarium malgré une aire spécifique deux fois plus élevée montre que la présence de la terre rare a un effet plus déterminant que l'aire spécifique pour l'obtention de catalyseurs performants.

Il serait souhaitable de tester plus particulièrement les matériaux dopés au samarium sur la transformation de molécules moins stables que le méthane et nécessitant des températures de réaction moins élevées.

IV-3 Conclusion

Ces tests catalytiques ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Les matériaux oxydes à base de bismuth et de terre rare, de structure fluorine, utilisés comme catalyseurs du couplage oxydant du méthane conduisent à une conversion qui, quoique faible, dépend principalement de la nature et du taux de la terre

rare. Ces paramètres présentent une incidence plus réduite sur la sélectivité de la réaction.

- L'existence d'un degré d'oxydation mixte et donc d'une conduction électronique partielle au sein des matériaux pourrait être néfaste aux propriétés catalytiques si l'on en juge par le cas du terbium. Lorsque la conductivité résulte exclusivement d'une migration d'ions oxydes comme dans le cas des oxydes mixtes de bismuth, terbium et vanadium, aucune corrélation entre le taux de conversion et la conductivité n'a pu être clairement mise en évidence.

- La substitution partielle de la terre rare par du vanadium conduit à une faible amélioration de la sélectivité en C_2 .

- Enfin, l'amélioration de la conversion liée à l'augmentation de l'aire spécifique des catalyseurs synthétisés à basse température, semble assez encourageante en ce qui concerne les matériaux à base de samarium pour envisager des tests sur des réactions nécessitant des températures moins élevées que le couplage oxydant du méthane.

Bibliographie

- 1 G.E. Keller et M.M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 9, 1982.
- 2 T. Ali Emesh et Y. Amenomiya, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4785, 1986.
- 3 K. Otsuka et K. Jinno, *Inorg. Chim. Acta*, **121**, 237, 1986.
- 4 K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano, A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 467, 1986.
- 5 K. Otsuka, *Sekiyu Gakkaishi*, **30**(6), 385, 1987.
- 6 K. Otsuka, T. Komatsu, Y. Shimizu, *Successful Design of Catalysts*, 43, 1988.
- 7 M. Hatano et K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**(2), 199, 1989.
- 8 P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catal. Today*, **1**, 12, 1992.
- 9 I. Matsuura et G.C.A. Schuit, *J. Catal.*, **20**, 19, 1971.
- 10 I. Matsuura, R. Schut et K. Hirakawa, *J. Catal.*, **63**, 152, 1980.
- 11 C.L. Chen, P.J. Hong, S.S. Dai, C.C. Zhang et X.Y. Yang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**(1), 175, 1997.
- 12 M.A. Centeno, M.J. Capitan, P. Bosch, P. Malet, J.J. Benitez, I. Carrizosa et J.A. Odriozola, *J. Mater. Chem.*, **5**(1), 175, 1995.

- 13 S. Azgni, F. Guillaume, B. Taouk et E. Bordes, *Catal. Today*, **25**, 291, 1995.
- 14 S. Williams, M. Puri, A.J. Jacobson, C.A. Mims, *Catal. Today*, **37**, 43, 1997.
- 15 M. Omari, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1989.
- 16 T. Esaka et H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 447, 1985.
- 17 S.J. Korf, H.J.A. Koopmans, B.C. Lippens, A.J. Burggraaf et P.J. Gellings, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, 1485, 1987.

- 18 K. Otsuka, Y. Wang, I. Yamanaka et A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(23), 4225, 1993.
- 19 K. Otsuka, Y. Wang, I. Yamanaka, A. Morikawa et M. Yu. Sinev, *Natural Gas Conversion II*, **81**, 503, 1994.
- 20 K. Otsuka, Y. Wang, *Catal. Lett.*, **24**, 85, 1994.
- 21 Y. Wang et K. Otsuka, *J. Catal.*, **155**, 256, 1995.
- 22 K. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta*, **132**(1), 123, 1987.

Conclusion générale

Une partie importante de ce travail a porté sur l'étude de la solution solide de structure type fluorine, issue de la variété $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, et se développant au sein de systèmes à base de cet oxyde, d'oxyde de terre rare (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) ou d'yttrium et de V_2O_5 . Cette solution solide lacunaire est trempable sous forme métastable dans de larges domaines de composition.

Dans un mélange binaire donné, la substitution de la terre rare par le vanadium s'accompagne d'une diminution du taux de lacunes anioniques. Bien qu'affectant légèrement la conductivité des matériaux ainsi préparés, elle apporte une stabilisation significative de la structure à basse température.

Parmi les oxydes mixtes $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ étudiés plus particulièrement en raison du meilleur compromis stabilité-conductivité présenté, celui à base de terbium montre des performances particulièrement attrayantes ($\sigma=10^{-2}$ S.cm⁻¹ au voisinage de 400°C).

L'investigation spectroscopique de différents composés (par RPE et RMN notamment) a permis d'apporter des informations sur les degrés d'oxydation du vanadium et du terbium.

La préparation de complexes métalloorganiques mixtes, de stoechiométrie contrôlée, a pu être réalisée même avec des espèces précipitant difficilement comme les vanadates et les phosphates. Cela n'a malheureusement pas apporté d'amélioration substantielle à la conductivité des oxydes mixtes Bi-Ln-V-O obtenus après thermolyse de ces complexes. C'est vraisemblablement le manque de pureté

des phases obtenues en raison de l'hétérogénéité de la préparation qui est la cause de cette limitation.

Une amélioration significative de la conductivité d'un oxyde mixte voisin, $\text{Bi}_7\text{PO}_{13}$, obtenu par cette méthode, laisse cependant espérer des résultats intéressants dans d'autres systèmes.

L'activité catalytique de ces céramiques sur le couplage oxydant du méthane a été étudiée et nous a permis, malgré des taux de conversion assez limités, de corrélérer la conductivité avec la sélectivité de la réaction.

D'autre part, nous avons vérifié l'influence de la méthode de synthèse, et notamment de la granulométrie qui en résulte, sur l'activité catalytique : dans le cas du couplage oxydant du méthane, l'augmentation de l'aire spécifique décuple l'oxydation des hydrocarbures en CO_2 .

