THÈSE

Présentée à

L'Université du Maine

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'Université du Maine

Mention Chimie de l'État Solide

Par

Ania SELMI

Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques conductrices par ions O^{2-} dérivées de $La_2Mo_2O_9$ par substitutions aliovalentes

Soutenue le 12 Juillet 2007 devant la commission d'examen suivante :

M. J.-M. MILLET	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Lyon	Président
Mme. R.-N. VANNIER	Professeur, ENSC de Lille	Rapporteur
M. Y. PIFFARD	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Nantes	Rapporteur
M. P. LACORRE	Directeur de Recherche au CNRS, Université du Maine	Examinateur
M. G. CORBEL	Chargé de Recherche au CNRS, Université du Maine	Examinateur

Directeur de thèse : **M. P. LACORRE** , Directeur de Recherche au CNRS, Université du Maine, Le Mans

Co-encadrant : **M. G. CORBEL**, Chargé de Recherche au CNRS, Université du Maine , Le Mans

2007

Je dédie ce travail à mes parents et à Míċeál mon compagnon

Remerciements

Le Laboratoire des Oxydes et des Fluorures (UMR 6010 CNRS) m'a grand ouvert ses portes afin que je puisse réaliser ce travail de thèse dans d'excellentes conditions.

J'aimerais d'abord remercier bien sûr mes directeurs de thèse, M. Philippe Lacorre et M. Gwenaël Corbel. Je remercie Philippe Lacorre de s'être tant investi dans la correction de ce mémoire. Je salue sa rigueur et sa détermination ainsi que la qualité de ses idées et remarques scientifiques. Il est pour moi un modèle pour ses talents d'écriture. Je remercie Gwenaël Corbel pour tout ce qu'il m'a appris dans le domaine de la chimie du solide. Je salue également sa rigueur, sa patience et son optimisme. Merci d'avoir été si disponible.

Je tiens à remercier M. Marc Leblanc, directeur du LdOF pendant ma thèse, pour son immense soutien, son attention et sa disponibilité. Je tiens à associer Mme Odile Bohnke à ces remerciements pour son aide précieuse en électrochimie et ses encouragements. Par leurs qualités scientifiques et humaines ils sont pour moi des modèles. Parfois quelques mots suffisent à briser les doutes et les moments de découragement liés à la thèse; merci à vous d'avoir compris cela.

Je remercie le CNRS et la région Pays de la Loire pour avoir financé ma thèse en m'accordant une allocation de type BDI (Bourse de Docteur Ingénieur).

Ce travail a été enrichi de la compétence de spécialistes. J'adresse mes sincères remerciements à M. Huynh Quyen et à M. Jean-Marc Millet, son directeur de thèse, pour les tests catalytiques et les mesures de surface spécifiques. Je remercie en particulier M. Millet d'avoir pris le temps de répondre à mes nombreuses questions. Je remercie vivement M. Abdelhadi Kassiba et M. Berdnarski d'avoir mobilisé leurs connaissances et leur expérience pour la partie RPE de ce travail. Je remercie Mme Stéphanie Kodjikian pour les clichés MET, son professionnalisme et son humour décapant. Un grand merci à M. Cyrille Galven et à M. Vincent Maisonneuve de m'avoir initiée à la Microscopie Electronique à Balayage. Je remercie en particulier M. Galven pour son aide technique et sa disponibilité. Je remercie vivement Mme Anne-Marie Mercier pour ses qualités humaines exceptionnelles et pour son aide technique et scientifique si précieuse. Merci à M. Jean-Yves Botquelen qui a su résoudre les pannes de la presse isostatique. Je remercie aussi Mme Emmanuelle Suard, notre « local contact » à l'ILL. Merci à M Jean-Jacques Péchon pour les mesures de granulométrie et de surface spécifique. Merci aussi à M. Pascal Roussel.

J'adresse ma sincère reconnaissance à Mme Rose-Noëlle Vannier et M. Yves Piffard d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens à remercier également M. Jean-Marc Millet d'avoir bien voulu être membre du jury (et le présider!).

Je tiens à exprimer ma plus vivre reconnaissance à Mme Rose-Noëlle Vannier et à M. Jean-Claude Boivin, mes professeurs à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille qui m'ont grandement soutenue dans mon désir de faire de la recherche.

J'aimerais remercier spécialement M. François Goutenoire qui m'a accueillie dans son bureau. Je le remercie pour son aide en cristallographie et microscopie MEB, pour son soutien et son humour hors norme. Je remercie également M. Yvon Laligant (aujourd'hui décédé) pour sa gentillesse.

Je tiens à remercier du fond du cœur mon collègue et ami Karim Adil d'avoir partagé avec moi ses connaissances, sa bonne humeur (et son toit!). Je te remercie infiniment pour ton soutien. Je t'adresse toute mon amitié et mon admiration.

Je remercie tous mes amis doctorants et permanents de l'université du Maine. Merci en particulier à Maud Barré, Marie-Hélène Chambrier (ctrl-V), Gaëlle Morandi et Sandrine Coste, les permanentes du « tea time », pour tous les moments inoubliables passés ensembles. Merci à Monique Body et Marc Bohnke pour leur gentillesse, à Marie-Pierre Crosniez-Lopez (pour les parties de tennis/ défouloir), à Gao You Ping et à Tony Couapel pour leur secours en informatique, à Armel Le Bail pour son cours de cristallographie, à Brigitte Chevet pour ses coups de pouce. Merci à Aurélien Roux, Thomas Guimezane et tous les musiciens de Sebkha Chott de m'avoir fait connaître votre talent.

J'aimerais également remercier spécialement mes amis Nolwenn, Samira, Angelina, Cécile, Guillaume et Héloïse.

J'ai rencontré au cours de ces années de thèse des personnes exceptionnelles qui m'ont énormément apporté sur un plan professionnel et/ou personnel.

Je remercie toute ma famille et en particulier ma grand-mère, mon cousin et frère de cœur Manoël, mon oncle Dominique et ma tante Fella pour m'avoir toujours encouragée.

Je remercie infiniment mes parents et mon compagnon Míċeál pour leur immense soutien et attention. Je vous dédie cette thèse de doctorat.

Ania SELMI.

« Vive la chimie ! » H. This.

Chapitre 1 : Revue bibliographique sur les matériaux LAMOX 7

1. LES CONDUCTEURS PAR IONS OXYDE 8

1.1. PRESENTATION 8

1.2. LEURS APPLICATIONS 9

1.3. LES ELECTROLYTES POUR PILES A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFC) 9

2. $LA_2MO_2O_9$ 12

2.1. STRUCTURE DE LA FORME β 12

2.2. STRUCTURE DE LA FORME α 14

2.3. ORIGINE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DANS $LA_2MO_2O_9$ 15

2.4. COMPORTEMENT THERMIQUE 16

2.5. PROPRIETES DE TRANSPORT IONIQUE ET ELECTRONIQUE DANS β-$LA_2MO_2O_9$ 18

2.6. INCONVENIENTS DE $LA_2MO_2O_9$ EN TANT QU'ELECTROLYTE DE PILES SOFC 19

3. LA FAMILLE LAMOX 19

3.1. EFFET DES SUBSTITUTIONS SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRIQUES DE $LA_2MO_2O_9$ 19

3.1.1. Les substitutions simples isovalentes 21

3.1.2. Les substitutions simples aliovalentes 28

3.1.3. Substitution double Ln/W : tentative d'allier conduction performante et stabilité à la réduction. 34

3.2. INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHESE SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION 36

3.3. CONCLUSION QUANT A L'APPORT DES SUBSTITUTIONS AUX PROPRIETES ELECTRIQUES 37

3.4. DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LES COMPOSES LAMOX 39

3.5. TRANSITION DE PHASE ET MECANISMES DE CONDUCTION 40

3.6. APPORTS DES MESURES DE FROTTEMENT INTERNE 42

3.6.1. Etude de $La_2Mo_2O_9$ par relaxation mécanique 42

3.6.2. Influence des substitutions du lanthane sur la de friction interne 44

3.7. COMPATIBILITE DES MATERIAUX LAMOX AVEC LES MATERIAUX D'ELECTRODE 44

4. CONCLUSION ET OBJECTIFS DE L'ETUDE 45

Chapitre 2 : Synthèse et densification 53

1. SYNTHESES ET DETERMINATION DES DOMAINES D'EXISTENCE 55

1.1. METHODES DE SYNTHESE 56

1.1.1. Voie solide 56

1.1.2. Méthode du Complexe Polymérisable (CP) 56

1.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 59

1.3. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES SYNTHESES 60

1.4. SUBSTITUTIONS SIMPLES ALIOVALENTES SUR LE SITE DU LANTHANE 61

1.4.1. Substitution du lanthane par les alcalino terreux Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} 61

1.4.2. Substitution du lanthane par des alcalins Na^{+} et K^{+} 69

1.4.3. Résumé 73

1.5. SUBSTITUTION SIMPLE ALIOVALENTE DU MOLYBDENE PAR LE VANADIUM 74

1.6. SUBSTITUTIONS DOUBLES ALIOVALENTES/W 75

1.6.1. Double substitutions alcalino-terreux / tungstène 75

1.6.2. Double substitution K^{+}/W^{6+} 80

2. PREPARATION DE CERAMIQUES DENSES 82

2.1. BROYAGE 82

2.1.1. Broyage planétaire 82

2.1.2. Optimisation du temps de broyage 83

2.2. MISE EN FORME 84

2.2.1. Pressage uniaxial 84

2.2.2. Pressage isostatique 84

2.3. FRITTAGE 85

2.3.1. Détermination des conditions de frittage par dilatométrie 85

2.3.2. Résultats 86

3. CONCLUSION 91

Chapitre 3 : Etude de la stabilité thermique des phases 95

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 97

1.1. ANALYSES THERMIQUES 97

1.2. THERMODIFFRACTION 97

1.3. TESTS ISOTHERMES 100

2. EFFET DE LA SUBSTITUTION PAR LE CALCIUM 100

3. METASTABILITE 101

3.1. LE CAS DE CALCIUM 101

3.2. AUTRES CAS : PHENOMENES PLUS DIFFUS 105

4. DEMIXTION-RECOMBINAISON 109

4.1. MISE EN EVIDENCE 110

4.1.1. Calcium 110

4.1.2. Baryum 114

4.1.3. Potassium 118

4.1.4. Vanadium 126

4.1.5. Effet de la température sur le volume de maille (expansion thermique) 128

4.1.6. Effet des substitutions sur le volume de maille 131

4.2. PHENOMENES SEGREGATIFS DANS LES CERAMIQUES 133

4.3. VISUALISATION ET INCIDENCE SUR LE TRANSPORT IONIQUE 137

4.3.1. Préparation des échantillons 137

4.3.2. Etude des pastilles du composé 4%Ca 139

4.3.3. Incidence sur les propriétés de conduction ionique 143

5. EFFET DE LA TAILLE DE GRAIN ET DE LA MISE EN FORME 144

5.1. ETUDE PAR THERMODIFFRACTION DES RAYONS X 144

5.2. ETUDE PAR MESURE DILATOMETRIQUE ET RECUIT 147

5.2.1. Dilatométrie 147

5.2.2. Test de recuit 148

6. CONSEQUENCES SUR LES CONDITIONS THERMIQUE DE MANIPULATION DES MATERIAUX 149

6.1. CONDITIONS DE FRITTAGE 149

6.2. CONDITIONS SUR LES MESURES DE CONDUCTION 150

7. CONCLUSION 153

Chapitre 4 : Etude des propriétés électriques de $La_{2-2x}A_{2x}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{9-\delta}$ ($A=Ca^{2+}$, Ba^{2+}, K^{+}) 157

1. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE TOTALE DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE (SI) 159

1.1. PRINCIPE 159

1.2. CONDITIONS DE MESURE 159

1.3. MODELE ELECTRIQUE UTILISE 160

1.4. MESURES ET REPRODUCTIBILITE : STABILITE DES MATERIAUX MIS EN FORME DE PASTILLE 167

1.4.1. Calcium 168

1.4.2. Baryum et baryum/tungstène 170

1.4.3. Potassium et potassium/tungstène 176

1.5. MECANISMES DE TRANSPORT 179

1.5.1. Modèle du saut activé 179

1.5.2. Transport assisté - Modèle Vogel Tamman Fulcher (VTF) 182

2. CONDUCTIVITES IONIQUES ET ELECTRONIQUES 184

2.1. EVALUATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE PAR LA METHODE DE L'ELECTRODE BLOQUANTE 184

2.1.1. Méthode de l'électrode bloquante : principe 184

2.1.2. Conditions expérimentales des mesures 185

2.1.3. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du calcium 185

2.1.4. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du baryum 187

2.1.5. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du potassium 189

2.2. EFFET DES SUBSTITUTIONS SUR LA CONDUCTIVITE IONIQUE 191

2.3. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE ET DES ENERGIES D'ACTIVATION RELATIVES AUX TRANSPORTS ELECTRONIQUE ET IONIQUE 194

2.4. ANALYSE DE QUELQUES COURBES DE CONDUCTIVITE TOTALE 198

3. CONCLUSION 201

Chapitre 5 : Etude des propriétés électriques et catalytiques des composés LAMOX substitués au vanadium 205

1. PROPRIETES ELECTRIQUES DES COMPOSES LAMOX SUBSTITUES AU VANADIUM 208

1.1. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE TOTALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 208

1.2. CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE DES COMPOSES SUBSTITUES PAR DU VANADIUM 213

1.3. COMPARAISON DES CONDUCTIVITES TOTALES AVEC CELLES DE $La_2Mo_2O_9$ ET DE 8%YSZ 216

2. ETUDE PAR RPE 217

2.1. MOTIVATIONS DES ETUDES PAR RPE 217

2.2. PRINCIPE ET ASPECTS THEORIQUES DE LA TECHNIQUE RPE 218

2.2.1. Apport de la technique RPE 218

2.2.2. Principe expérimental de la RPE 218

2.2.3. Bases théoriques de la RPE 219

2.3. MISE EN ŒUVRE DE L'EXPERIMENTATION RPE 220

2.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX 221

2.4.1. Composés préparés par voie solide : 2.5%V et 5%V 222

2.4.2. Composé préparé par voie du complexe polymérisable : 2.5%V CP 228

2.4.3. Discussion et conclusion 229

3. PROPRIETES CATALYTIQUES DES COMPOSES $LA_2MO_2O_9$ ET 5%V : OXYDATION DE L'ISOBUTANE EN ACIDE METHACRYLIQUE 231

3.1. INTRODUCTION 231

3.1.1. Intérêts industriels, enjeux économiques et environnementaux 231

3.1.2. Evaluation des performances d'un catalyseur 232

3.1.3. Les catalyseurs issus de la littérature 233

3.1.4. Recherche de nouveaux catalyseurs plus efficaces 236

3.2. ETUDE DE NOUVEAUX CATALYSEURS MULTIPHASIQUES A BASE D'HETEROPOLYCOMPOSES PHOSPHOMOLYBDIQUES DE STRUCTURE KEGGIN ET DE LAMOX 237

3.2.1. Tests préliminaires 237

3.2.2. Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LM 238

3.2.3. Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LMV 240

3.3. INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE CSTEV /LMV 243

3.3.1. Optimisation de la surface spécifique 243

3.3.2. Résultats des tests 248

3.4. COMPARAISON DES PROPRIETES CATALYTIQUES AVEC CELLES DE LA LITTERATURE 249

3.5. DISCUSSION 250

4. CONCLUSION 252

Chapitre 6 : Modélisation, simulation par dynamique moléculaire et détermination structurale 257

1. UNE DESCRIPTION ANTI-POLYEDRIQUE DE LA STRUCTURE DE β-$LA_2MO_2O_9$ 259

2. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION ALIOVALENTE SUR LA DIFFUSION ANIONIQUE 262

2.1. ETUDE PAR SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 262

2.1.1. Principe de la simulation de dynamique moléculaire 262

2.1.2. Expression du potentiel 263

2.1.3. Conditions de calcul 264

2.1.4. Résultats 268

2.2. INFLUENCE DU SUBSTITUANT SUR LA STRUCTURE A TEMPERATURE AMBIANTE 271

2.2.1. Influence des substitutions sur le volume non occupé 271

2.2.2. Structure des composés 4%Ca, 4%Ba, 7,5%Ba et 4%K à température ambiante (diffraction neutronique) 274

2.2.3. Influence de la nature du substituant aliovalent sur la structure β-LAMOX 279

3. EVOLUTION THERMIQUE DE LA STRUCTURE β-LAMOX ET INTERACTION AVEC LA DIFFUSION ANIONIQUE 282

3.1. CORRELATION ENTRE ANOMALIES DES EVOLUTIONS THERMIQUES DE LA CONDUCTIVITE ET DU VOLUME DE MAILLE 283

3.2. FLEXIBILITE DU RESEAU CATIONIQUE DE β-$LA_2MO_2O_9$ 286

3.2.1. Un réseau semi-rigide d'anti-tétraèdres [O1La_3Mo] ? 286

3.2.2. Flexibilité du réseau et conductivité ionique 290

3.3. ANALYSE DU MODELE MATHEMATIQUE PAR SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 292

3.4. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE EN TEMPERATURE DE 7%BA 293

3.4.1. Affinements structuraux sans contrainte 293

3.4.2. Affinements structuraux avec contrainte 295

3.4.3. Analyse de l'évolution thermique des facteurs de Debye-Waller 300

3.5. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN TEMPERATURE 302

4. CONCLUSION 304

Conclusion générale et perspectives 309

CONCLUSION GENERALE 309

PERSPECTIVES 312

Annexes

Symboles et abréviations

Classement par ordre alphabétique

A	Substituant cationique de $La_2Mo_2O_9$ sur le site du lanthane
AAc	Acide Acétique
AC	Acide Citrique
Acry	Acide acrylique
AMA	Acide Méthacrylique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
B	pseudo-énergie d'activation de la migration ionique (cf. modèle VTF)
βii, βij	Paramètres de déplacement atomique anisotrope
Conv	Conversion (%)
CPE	Constant Phase Element
CsTeV	$Cs_2Te_{0.3}V_{0.1}$
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry ou calorimétrie à balayage différentiel
Ea	Energie d'activation
EG	Ethylène glycol
fem	Force électromotrice
G	Grossissement (images MEB)
iBu	isoButane
iC4H8	Isobutène
k	Constante de Bolzmann ($\cong 1.3806\times10^{-23}$ J/K). Rappel : $k = R/N_A$
L	Inductance
LM	$La_2Mo_2O_9$
LMV	$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ (ou 5%V)
M	Ions métalliques
MA	Méthacroléine
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
n%A (exp : 4%Ca)	Composé substitué par n% de l'élément A
N_A	nombre d'Avogadro
Occ	Taux d'occupation
R	Constante des gaz parfaits (= 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	Résistance intergranulaire (résistance des joints de grain)
R	Résistance intragranulaire (résistance des grains ou bulk)
Rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
R_T	Résistance Totale des grains et des joints de grain ($R_T = R + r$)
SI	Spectroscopie d'Impédance complexe
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
σ	Conductivité totale ($\sigma = \sigma_e + \sigma_i$)
σ_{bulk}	Conductivité intragranulaire
σ_e	Conductivité électronique
σ_i	Conductivité ionique
t_i	Nombre de transport ionique
VTF	Modèle Vogel Tamman Fulcher
Wo	Warbur ouvert
τ_c	Temps de contact (tests catalytiques)

Rappel : $1\ eV = 1.6022\times10^{-19}J$

Introduction générale

Les composés de la famille LAMOX (acronyme dérivant du composé parent de cette famille, le molybdate de lanthane $La_2Mo_2O_9$) sont des superconducteurs anioniques, c'est-à-dire des solides dans lesquels les ions oxyde O^{2-} diffusent à haute température aussi facilement que dans les liquides. Des propriétés électriques remarquables en résultent.

Les composés à forte conduction par ions O^{2-} sont très étudiés du fait des importantes applications auxquelles ils peuvent donner lieu dans différents domaines. Parmi ceux-ci figurent les domaines des piles à combustible de type SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell), des capteurs à oxygène pour l'analyse des processus d'oxydation et de l'extraction électrochimique de l'oxygène de l'air. Depuis le début des années 1990, suite à la prise de conscience des problèmes environnementaux liés à l'amplification de l'effet de serre, la recherche dans le domaine des piles a combustible connait un regain d'activité. L'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), et particulièrement la consommation en pétrole dans le domaine des transports, pose trois problèmes majeurs :

- Premièrement, les énergies fossiles sont responsables des émissions croissantes de gaz à effet de serre (CO_2, protoxyde d'azote, méthane) qui conduisent à un réchauffement de notre planète. Ce phénomène risque d'avoir d'importantes conséquences sur le climat et les écosystèmes.
- Deuxièmement, elles ont un impact sur la qualité de l'air et la santé humaine. Si les émissions de CO et de plomb, métal lourd toxique contenu dans le pétrole, ont pu être réduites par l'introduction du pot catalytique et l'essence sans plomb, les rejets d'oxydes d'azote (NO, NO_2), de dioxyde de soufre, de particules en suspension et de composés organiques volatiles (COV) sont trop importants et sont susceptibles d'altérer la fonction respiratoire, d'augmenter les affections respiratoires et la sensibilité de l'organisme aux attaques microbiennes, sans compter que certaines particules sont mutagènes et cancérogènes. D'un point de vue environnemental, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote sont également à l'origine des pluies acides qui nuisent aux écosystèmes tels que les forêts et les lacs.
- Le troisième problème qu'implique l'utilisation des énergies fossiles est leur épuisement prévu dans une durée comprise entre 50 et 200 ans selon l'évolution de la consommation mondiale.

Afin de faire face à ces problèmes, des sources d'énergies alternatives renouvelables et non polluantes doivent donc être développées. Dans ce contexte, les piles a combustible peuvent contribuer à l'effort global sur la limitation des gaz à effet de serre et le doublement de la part des énergies renouvelables d'ici a 2010, tels que le protocole international de Kyoto le définit.

Les piles à combustible présentent les avantages d'atteindre de hauts rendements électriques (plus de 50% dans certains types de piles), de conduire à des rejets réduits dans l'atmosphère, de provoquer peu ou pas de nuisances sonores (quasiment pas de pièces en mouvement) et de pouvoir être implantées n'importe où (pas de contrainte géographique contrairement à l'implantation d'éoliennes ou de systèmes utilisant la géothermie, l'énergie solaire ou hydraulique).

D'un point de vue économique, les piles à combustible concernent un très grand nombre de secteurs d'activité dont le marché du transport (automobile, aérien, spatial), le secteur de l'électronique (téléphones, ordinateurs, appareils photos etc…) et le marché de la production d'énergie stationnaire. Les piles à combustible à oxyde solide (ou SOFC), fonctionnant à température élevée (800-1000°C), présentent l'avantage d'oxyder ou de pouvoir reformer le combustible (hydrogène, hydrocarbures, gaz naturel) facilement et directement sans l'aide d'électrocatalyseurs nécessaires dans le cas des piles fonctionnant à basse température. De plus, les grandes quantités de chaleur produite lors du fonctionnement de la pile peuvent être utilisées par ailleurs (co-génération) permettant d'augmenter le rendement jusqu'à 70-80%. Ces atouts offrent aux piles SOFC des perspectives industrielles dans le domaine de la production stationnaire et décentralisée d'énergie électrique, mais également dans le secteur automobile grâce à la grande diversité des combustibles possibles pour son alimentation (outre l'hydrogène pur, l'utilisation de combustibles tels que le gaz naturel, l'essence, le diméthyl éther ou les combustibles valorisant la biomasse comme l'éthanol ou le méthanol sont à l'étude).

Cependant, les hautes températures de fonctionnement imposées par la nature de l'électrolyte (qui, à des températures inférieures, voit sa conductivité ionique diminuée) sont entre autres responsables de la courte durée de vie des matériaux constitutifs de la pile. Actuellement, l'électrolyte utilisé est la zircone yttriée (YSZ) ZrO_2-Y_2O_3 (pourcentage molaire 8-10%) dont la température de fonctionnement est 800-1000°C. Ces températures élevées génèrent des problèmes de tenue thermique des matériaux constitutifs, et donc de durée de vie des piles SOFC, préjudiciables au développement économique de ces piles.

Afin de permettre un avenir industriel à ce type de pile à combustible deux solutions s'offrent aux équipes de recherche. La première consiste à diminuer l'épaisseur des membranes de zircone (afin d'obtenir une résistance équivalente à plus basse température). La deuxième consiste à étudier et développer de nouveaux matériaux conducteurs ioniques plus performants que les zircones stabilisées, et donc pouvant fonctionner à des températures inférieures, dites « intermédiaires » (~ 700°C).

C'est cette dernière voie qu'emprunte l'équipe « Oxydes » du Laboratoire des Oxydes et Fluorures qui, en 2000, a découvert une nouvelle famille de céramiques conductrices par ions O^{2-} aux propriétés remarquables, la famille LAMOX. $La_2Mo_2O_9$, le composé parent de cette famille, présente une transition structurale et résistive vers 580°C d'une forme ordonnée α, de symétrie monoclinique, vers une forme haute température désordonnée β, de symétrie cubique. Cette transition s'accompagne d'une brusque augmentation de conductivité de presque deux ordres de grandeur. Au-dessus de la température de transition, la conductivité de la forme β est supérieure à celle observée dans les zircones stabilisées. Des travaux antérieurs à cette thèse ont permis de montrer qu'un bon nombre de substitutions sur le site du lanthane et/ou du molybdène permettaient de stabiliser la forme hautement conductrice β à température ambiante en supprimant la transition de phase par ailleurs nuisible à la stabilité mécanique du matériau. Entre 2001 et 2004, la thèse de Doctorat de Samuel Georges effectuée au laboratoire a permis une caractérisation approfondie de composés LAMOX issus de substitutions isovalentes, ne modifiant pas le nombre de lacunes anioniques. L'étude de la famille $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$ (R=terre rare), dont la conductivité s'est révélée être essentiellement de nature anionique, a permis de montrer que la substitution partielle du molybdène par le tungstène permet d'améliorer notablement la stabilité des matériaux en atmosphère réductrice, tandis que la substitution partielle du lanthane permet de conserver une conduction anionique élevée. Néanmoins, la substitution par le tungstène a tendance à diminuer la conductivité anionique. Le substituant du lanthane devra donc induire la plus haute conductivité anionique possible afin de permettre une optimisation du couple de propriétés conduction/stabilité à la réduction des matériaux LAMOX. Par ailleurs, ces travaux ont révélé l'importance d'optimiser la compacité des matériaux pour pouvoir estimer l'incidence réelle des substitutions sur les propriétés de conduction intrinsèque des matériaux.

Ma thèse consiste à étendre l'investigation à l'incidence de substitutions aliovalentes sur la structure, la conduction par ion O^{2-} et les autres propriétés de ces matériaux. Le concept LPS (Lone Pair Substitution), proposé en 2000 par Philippe Lacorre, explique la conduction anionique dans $La_2Mo_2O_9$ par la présence de lacunes intrinsèques. Par la modification du nombre de lacunes d'oxygène contenues dans le matériau, les substitutions aliovalentes sont susceptibles d'augmenter d'avantage le transport anionique et pourraient conduire, entre autres, à des applications industrielles dans les domaines précités. Dans cette perspective, l'effet des substitutions du lanthane par des alcalins et des alcalino-terreux et du molybdène par le vanadium sera étudié systématiquement sur des échantillons de compacité élevée. Cela, dans le but d'optimiser les compositions pour une conduction par ion O^{2-} maximale et

d'établir des corrélations avec les paramètres structuraux de manière à élucider les mécanismes de la conduction. Les composés substitués par le vanadium, connu avec le molybdène pour leurs propriétés catalytiques, feront l'objet d'une étude spécifique en collaboration avec l'IRCELYON. Les substitutions doubles Mo/W et La/alcalino-terreux ou La/K seront étudiées afin d'obtenir le meilleur compromis entre bonne conductivité anionique et stabilité à la réduction.

Le premier chapitre de ce mémoire, de type bibliographique, fera une revue des travaux antérieurs de notre équipe et d'autres laboratoires sur les matériaux de la famille LAMOX. Sur la base des résultats de ces travaux, les objectifs de ma thèse seront détaillés.

Le second chapitre sera consacré à l'étude des domaines d'existence et des conditions de synthèse et densification des matériaux LAMOX substitués par des cations aliovalents. Sont incluses dans cette étude les substitutions partielles, dans $La_2Mo_2O_9$, du lanthane La^{3+} par les alcalino-terreux divalent Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} et par les alcalins monovalents Na^+ et K^+, ainsi que du molybdène Mo^{6+} par le vanadium V^{5+}. Une étude similaire sera menée sur les substitutions doubles Mo-W et La-alcalino-terreux ou La-K. Ce chapitre permettra de révéler des problèmes de reproductibilité.

Le troisième chapitre permettra de comprendre l'origine des problèmes de reproductibilité identifiés dans le chapitre 2 grâce à une étude de la stabilité thermique des phases par thermodiffraction des rayons X. Cette étude permettra par ailleurs de révéler l'influence de la mise en forme de pastilles denses sur la stabilité thermique des formes α et β.

Le quatrième chapitre présentera les propriétés électriques des pastilles de haute compacité des composés LAMOX au lanthane substitué partiellement par K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} et des composés doublement substitués K/W et Ba/W. La stabilité des phases sera étudiée par impédance complexe lors d'un cycle de montée et de descente en température avant de commenter l'influence des différentes substitutions sur la conductivité. La prédominance du caractère ionique sur la conductivité totale des matériaux sera vérifiée et l'évolution thermique des courbes de conductivité obtenues sera commentée et analysée.

Le chapitre cinq sera consacré à l'étude des propriétés électriques et catalytiques des composés LAMOX substitués au vanadium.

Le sixième et dernier chapitre tentera d'expliquer l'origine des propriétés de transport dans les composés β-LAMOX par une étude structurale des composés basée sur une description anti-

polyédrique de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$. Cette étude combinera des approches analytiques, par simulation de dynamique moléculaire et crystallographiques. A la lumière des résultats de simulation de dynamique moléculaire, l'influence de la nature des substituants et de la température sur la mobilité anionique sera discutée.

Chapitre 1 : Revue bibliographique sur les matériaux LAMOX

1. LES CONDUCTEURS PAR IONS OXYDE 8

1.1. PRESENTATION 8

1.2. LEURS APPLICATIONS 9

1.3. LES ELECTROLYTES POUR PILES A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFC) 9

2. $LA_2MO_2O_9$ 12

2.1. STRUCTURE DE LA FORME β 12

2.2. STRUCTURE DE LA FORME α 14

2.3. ORIGINE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE DANS $LA_2MO_2O_9$ 15

2.4. COMPORTEMENT THERMIQUE 16

2.5. PROPRIETES DE TRANSPORT IONIQUE ET ELECTRONIQUE DANS β-$LA_2MO_2O_9$ 18

2.6. INCONVENIENTS DE $LA_2MO_2O_9$ EN TANT QU'ELECTROLYTE DE PILES SOFC 19

3. LA FAMILLE LAMOX 19

3.1. EFFET DES SUBSTITUTIONS SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRIQUES DE $LA_2MO_2O_9$ 19

3.1.1. Les substitutions simples isovalentes 21

3.1.2. Les substitutions simples aliovalentes 28

3.1.3. Substitution double Ln/W : tentative d'allier conduction performante et stabilité à la réduction 34

3.2. INFLUENCE DE LA METHODE DE SYNTHESE SUR LA MICROSTRUCTURE ET SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION 36

3.3. CONCLUSION QUANT A L'APPORT DES SUBSTITUTIONS AUX PROPRIETES ELECTRIQUES 37

3.4. DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LES COMPOSES LAMOX 39

3.5. TRANSITION DE PHASE ET MECANISMES DE CONDUCTION 40

3.6. APPORTS DES MESURES DE FROTTEMENT INTERNE 42

3.6.1. Etude de $La_2Mo_2O_9$ par relaxation mécanique 42

3.6.2. Influence des substitutions du lanthane sur la de friction interne 44

3.7. COMPATIBILITE DES MATERIAUX LAMOX AVEC LES MATERIAUX D'ELECTRODE 44

4. CONCLUSION ET OBJECTIFS DE L'ETUDE 45

1. Les conducteurs par ions oxyde

1.1. Présentation

Les mouvements des espèces constituantes de la matière (atomes, ions, molécules) sont très rapides dans un gaz, beaucoup plus lents dans un liquide, faibles et rares dans un solide où atomes, ions ou molécules occupent une position moyenne bien définie. Cependant, dans certains solides ioniques, des espèces ont un coefficient de diffusion comparable à ceux que l'on trouve dans les liquides. Du fait que dans un composé ionique les porteurs de charges sont les ions eux-mêmes, la conductivité sera proportionnelle à leur coefficient de diffusion. Ces matériaux, aussi bons conducteurs que les électrolytes liquides usuels, sont appelés superconducteurs ioniques ou conducteurs ioniques rapides. La mise en évidence de ces propriétés remonte à 1914 lorsque C. Tuband et E. Lorenz déterminèrent la conductivité de l'iodure d'argent. Par contre, le développement d'études scientifiques et technologiques sur ces conducteurs ne commença que vers les années soixante avec la recherche de matériaux pour le stockage et la production d'énergie. Les superconducteurs ioniques (que l'on nommera simplement conducteurs ioniques) sont classés en trois groupes : les conducteurs cationiques, anioniques et protoniques.

Les conducteurs par ions oxyde appartiennent au groupe des conducteurs anioniques. Le courant induit par ce type de composés résulte du mouvement des ions oxyde à travers le réseau cristallin du composé. Ce mouvement provient du saut, thermiquement activé, des ions oxygène de site en site. Le cristal doit donc contenir des sites non occupés (ou lacunes) équivalents à ceux qu'occupent les ions oxydes [1]. Et lorsque les matériaux n'en contiennent pas (ou pas assez), on procède à la substitution partielle d'un des éléments du composé pour en introduire. C'est le cas de la zircone, qui n'est pas conducteur ionique par nature, mais le devient une fois substituée par exemple par de l'yttrium pour obtenir l'électrolyte YSZ ou zircone stabilisée à l'yttrium $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$. Seul un petit nombre de familles structurales présente une grande mobilité des ions oxyde. Les plus étudiées sont :

- les structures de type fluorite (dont les zircones stabilisées, les cérines dopées $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ et δ-Bi_2O_3 [2, 3, 4]),
- les perovskites et dérivés [5] ($LaGaO_3$ substitué), et brownmillerites (dérivés de $Ba_2In_2O_5$) [6, 7, 8]
- les phases d'Aurivillius (BIMEVOX [9, 10]),
- les pyrochlores [11] ($Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$),
- les apatites (silicates et germanates de terres rares) [12, 13],
- les scheelites (dérivés de $PbWO_4$) [14],
- les cuspidines (titanates et gallates de terres rares) [15],
- les phases types LAMOX [16].

Outre l'intérêt intellectuel qu'ils suscitent, les conducteurs par ions oxyde ont un grand potentiel commercial et écologique de par leurs applications.[1, 17, 18]

1.2. Leurs applications

Dans la plupart des applications, le conducteur par ions oxyde se trouve sous la forme d'une membrane mince et dense et sépare deux chambres. Le système peut être utilisé pour générer de l'électricité, comme dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell), ou, soumis à un courant, il peut être utilisé comme pompe à oxygène. Il peut aussi être utilisé comme capteur d'oxygène, grâce à la différence de potentiel générée par la différence de pression d'oxygène entre les deux chambres. La forme du système (planaire, tubulaire…) varie selon l'application. La couche de céramique utilisée est mince pour minimiser les pertes ohmiques. Pour être utilisé comme électrolyte solide dans des systèmes tels que les piles SOFC et les séparateurs électrolytiques d'oxygène, le matériau doit être un « pur » conducteur ionique par ions oxyde. Autrement dit, la part de conductivité électronique doit être négligeable par rapport à la conductivité électrique totale. Pour quantifier la part de conductivité électronique ou ionique par rapport à la conductivité totale σ_{tot} d'un matériau on définit le nombre de transport électronique (t_e) ou ionique (t_i) :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \text{ et } t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_{tot}} \text{ avec } \sigma_{tot} = \sigma_i + \sigma_e \text{ (donc } t_e + t_i = 1)$$

où σ_i est la conductivité ionique du matériau et σ_e sa conductivité électronique.
Dans le cas d'un conducteur ionique pur, t_i doit être égal à 1 (donc t_e nul). La plupart des conducteurs par ions oxydes sont en fait conducteurs mixtes mais ces derniers trouvent également leur application en tant que matériaux d'électrode pour SOFC et séparateurs d'oxygène ou en tant que membrane de séparation de l'oxygène. Ainsi, les composés pérovskite et dérivés comme les manganites de lanthane (LSM) sont plutôt utilisés comme matériaux de cathode pour piles SOFC tandis que les composés BIMEVOX sont particulièrement étudiés dans le cadre des membranes de séparation de l'oxygène.
Mais une conduction ionique pure et élevée n'est pas une propriété suffisante pour qu'un électrolyte puisse donner le jour à une de ces applications et les pré-requis sont nombreux comme nous allons le constater dans le cas d'un électrolyte pour pile à combustible de type SOFC.

1.3. Les électrolytes pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible présente des intérêts économiques et environnementaux majeurs car elle permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique avec l'eau pour seul déchet lorsque l'hydrogène est utilisé comme combustible. Le principe de fonctionnement est simple :

l'oxygène est réduit à la cathode menant à la production d'ions O^{2-}. Ces ions migrent à travers l'électrolyte solide jusqu'à l'anode où ils viennent participer à la réaction d'oxydation du combustible (***Figure I.1***). Le combustible de base étant l'hydrogène, la réaction globale de la pile est l'inverse de celle de l'électrolyse de l'eau, à savoir :

$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O + \text{électricité}.$$

Cette réaction, de type combustion ménagée de l'hydrogène dans l'oxygène, est exothermique. Le combustible peut également être le gaz naturel (méthane), l'éthanol, le méthanol ou d'autres hydrocarbures transformés en hydrogène par reformage interne. La grande diversité des combustibles possibles est l'autre atout écologique de la pile SOFC (alternatives aux sources d'énergie fossiles, limitation ou contrôle des rejets de CO_2). Par ces avantages, ce système intéresse les industriels pour la production stationnaire et décentralisée d'énergie électrique ou pour la co-génération mais aussi les constructeurs automobiles pour l'alimentation en énergie électrique de systèmes secondaires à bord du véhicule (équivalent de nos « batteries » actuelles).

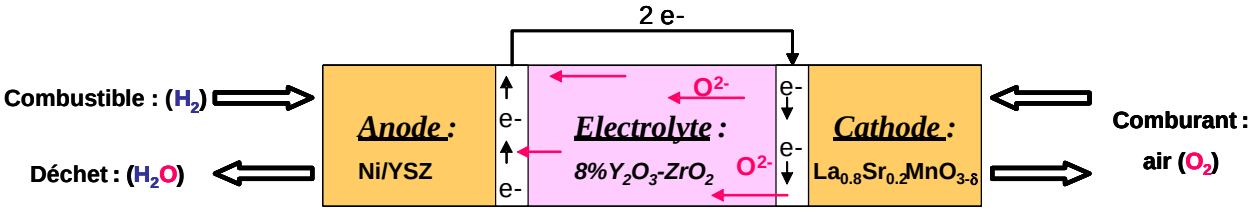


Figure I.1. *Schéma d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC) avec les matériaux communément utilisés pour anode, électrolyte et cathode.*

Les piles de type SOFC ont la température de fonctionnement la plus élevée des piles à combustible. La taille et la masse de l'ion oxyde ainsi que la nature solide de l'électrolyte impliquent, de par le caractère thermiquement activé du transport ionique, l'utilisation d'une température élevée pour atteindre une conduction de l'ordre de 0.01 à 0.1 $S.cm^{-1}$ nécessaire au bon fonctionnement de la pile. Les zircones substituées par 8-10% molaire d'Yttrium (YSZ pour Yttria Stabilized Zirconia), qui sont les électrolytes de piles SOFC les plus couramment utilisés à l'heure actuelle, fonctionnent à des températures de l'ordre de 900 à 1000°C. L'utilisation de ce type de pile à combustible à haute température de fonctionnement présente quelques avantages. Tout d'abord, à la différence des piles fonctionnant à température ambiante, le combustible (hydrogène, hydrocarbures, gaz naturel) peut être facilement et directement oxydé ou reformé sans l'aide d'électrocatalyseurs composés de métaux nobles. De plus, la récupération de la chaleur émise par la réaction exothermique de la pile est plus facile à haute température qu'à basse. Cette chaleur peut alors être utilisée pour le chauffage (co-génération).

Pourtant, l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC est un objectif majeur. En effet, les températures de fonctionnement actuelles posent des problèmes du fait de la mauvaise tenue chimique et mécanique des composants de la pile et des problèmes de gestion des hautes

pressions des gaz (problèmes d'étanchéité) [19, 20]. Le but est désormais d'abaisser la température de fonctionnement vers 700°C voire plus bas pour pouvoir allonger la durée de vie d'une pile en fonctionnement à plus de 40 000 heures [21]. D'autant plus qu'à ces températures l'utilisation d'interconnecteurs en acier inoxydable, bien plus économiques que les matériaux employés actuellement, pourrait être envisagée.

Une solution à ce problème de température est de développer de nouveaux composants et notamment des électrolytes solides plus performants qui devront satisfaire à un grand nombre d'exigences dont les suivantes :

- conductivité ionique élevée (supérieure à 0.01 $S.cm^{-1}$)
- conduction électronique négligeable (donc un nombre de transport ionique élevé ~0.99)
- stabilité thermodynamique dans un large domaine de températures et de pressions partielles d'oxygène
- volatilisation d'éléments négligeable
- propriétés mécaniques appropriées (stabilité mécanique, expansion thermique compatible avec les autres composants de la pile)
- réaction négligeable avec les matériaux d'électrode dans les conditions de fonctionnement de la pile
- durabilité (stabilité chimique sur de longues durées)

Les différents conducteurs par ions oxyde qui ont été testés jusqu'à aujourd'hui permettent de remplir certaines de ces conditions au détriment d'autres. Par exemple, les cérines substituées et en particulier $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO) présentent une conductivité ionique supérieure à celle des zircones stabilisées (particulièrement à basse température) et un bas coût par rapport aux composés $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (LSGM). Cependant, la réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+} à l'anode est un obstacle à son application en tant qu'électrolyte dans les piles SOFC. L'association de ce type de composés avec d'autres matériaux tels que des zircones stabilisées ou des gallates de lanthane substitués sous forme de multi couches a été envisagée pour résoudre ce problème. Mais de nouveaux problèmes se posent alors liés à la réactivité des matériaux entre eux et à la différence entre leur expansion thermique. En conséquence, les cérines dopées ne peuvent être utilisées qu'à plus basse température (<600°C). Leur application s'oriente donc plutôt vers les pompes à oxygène (qui fonctionnent à températures intermédiaires) [22] bien que CERES Power / Imperial College les développe comme électrolyte pour pile SOFC. Cet exemple illustre la difficulté de trouver un bon conducteur par ions oxyde capable de satisfaire à toutes les exigences d'un électrolyte pour pile SOFC. Des informations plus complètes sur les différents conducteurs par ions oxyde connus peuvent être trouvées dans les articles référencés [1], [21], [22] et [23]. A l'heure actuelle, différentes équipes recherchent toujours le matériau idéal qui alliera performance et bas coût de production.

La famille LAMOX de conducteurs par ions oxyde, issue des substitutions ioniques du composé parent $La_2Mo_2O_9$, est l'objet d'étude de cette thèse. Les paragraphes suivants donnent les caractéristiques de ce type de composés et mettent en lumière les problèmes qu'il reste à résoudre pour permettre leur utilisation en tant qu'électrolyte pour piles SOFC.

2. $La_2Mo_2O_9$

$La_2Mo_2O_9$ fut découvert il y a plus de 35 ans indépendamment par Alekseev *et al.*[24] et Fournier *et al.*[25] qui en effectuèrent la synthèse par voie conventionnelle. Mais c'est en 2000 que Lacorre *et al.* mirent en évidence son exceptionnelle conductivité anionique atteignant 8.10^{-2} $S.cm^{-1}$ à 800 °C [26]. Cette haute conductivité, est associée à une transition de phase d'une forme α basse température à une forme β haute température qui s'accompagne d'un saut de conductivité de presque 2 ordres de magnitude, la conductivité de la forme β étant supérieure à celle des zircones stabilisées à l'yttrium et des cérines substituées au gadolinium [27, 28]. La haute conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$ a incité à considérer les possibilités d'application en tant que membrane de séparation d'oxygène et en tant qu'électrolyte pour pile SOFC [16, 29]. C'est principalement dans l'optique de cette dernière application que ce travail de thèse a été mené. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, $La_2Mo_2O_9$ est aussi prometteur. Ainsi, partant du fait que les catalyseurs à base de molybdate sont connus pour leur aptitude à catalyser des réactions d'oxydation d'hydrocarbures en aldéhydes, Kuang *et al.* [30] ont utilisé des molybdates de lanthane pour catalyser l'oxydation du toluène en benzaldéhyde. Leurs expériences ont révélé que pour un rapport molaire La/(La+Mo) bien choisi (activité maximale pour La/(La+Mo) = 0.2) et par la diminution de la taille des particules du catalyseur à l'échelle nanométrique, la sélectivité de la réaction était améliorée. $La_2Mo_2O_9$ est donc un matériau prometteur que nous allons décrire dans ce qui suit avant d'aborder la problématique que son utilisation en tant qu'électrolyte implique.

2.1. Structure de la forme β

La structure cristalline de la forme haute température β-$La_2Mo_2O_9$ a été déterminée par diffraction des rayons X et diffraction neutronique sur poudre en 2000 [31] et sa similarité avec la structure de β-$SnWO_4$ a été mise en évidence. Elle fut réajustée légèrement par la suite par Lacorre *et al.* [32].

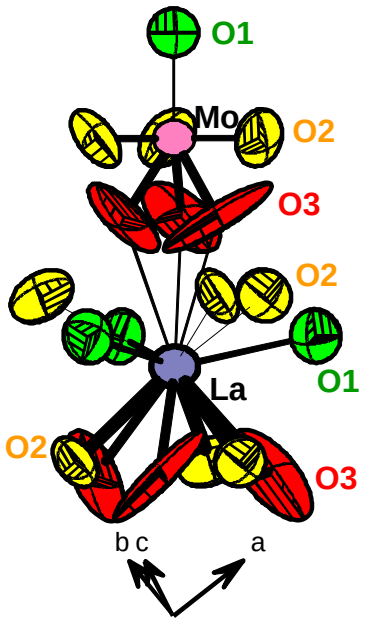
β-$La_2Mo_2O_9$ cristallise en symétrie cubique, dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_13$. Les atomes oxygène sont localisés sur 3 sites cristallographiques différents dont deux sont partiellement occupés. Les sites O1 sont totalement occupés tandis que les sites de type O2 et O3 sont occupés respectivement à 78 % et 38 % à 670°C. A cette température, les facteurs d'agitation

thermique élevés pour tous les oxygènes attestent de la forte délocalisation des anions, communément observée dans le cas des conducteurs anioniques (***Tableau I.1***).

Tableau I.1. *Paramètres cristallographiques de la forme β-$La_2Mo_2O_9$ (T = 670°C).Groupe d'espace P 2_13 (n°198), Z = 2, a = 7.2351(1) Å*

Atome (site)	**La (4a)**	**Mo (4a)**	**O(1) (4a)**	**O(2) (12b)**	**O(3) (12b)**
x	0.8528(3)	0.1697(5)	0.3165(6)	0.9928(7)	0.911(3)
y	0.8528(3)	0.1697(5)	0.3165(6)	0.181(2)	0.642(5)
z	0.8528(3)	0.1697(5)	0.3165(6)	0.336(2)	0.551(2)
Occ	1	1	1	0.78(2)	0.38(2)
$B_{eq.}$ (Å^2)	5.6(2)	4.5(1)	6.9(2)	7.7(4)	19(2)

Occ = taux d'occupation ; $B_{eq.}$: facteur d'agitation thermique (équivalent isotrope)



La-O1 (×3)	2.701(5)
La-O2 (×3)	2.517(9)
(×3)	2.799(9)
La-O3 (×3)	2.68(3)
(×3)	2.80(3)
Mo-O1 (×1)	1.840(6)
Mo-O2 (×3)	1.760(9)
Mo-O3 (×3)	1.71(3)

Distances interatomiques (Å) dans β-$La_2Mo_2O_9$ (670°C)

Figure I.2. *Environnement de Mo^{6+} et de La^{3+} (à gauche) et principales distances interatomiques dans β-$La_2Mo_2O_9$ à 670 °C* [33].

Les cations Mo^{6+} sont entourés de 7 sites d'oxygène avec des distances interatomiques allant de 1.71 à 1.84 Å (***Figure I.2***). L'occupation des sites O2 et O3 étant partielle, la coordinence moyenne du molybdène est 4.5. Les cations La^{3+} (***Tableau I.1***) sont entourés de 15 sites d'oxygène. Les distances interatomiques varient de 2.51 à 2.81 Å. En tenant compte de l'occupation partielle, la coordinence moyenne du lanthane est de 10.

2.2. Structure de la forme α

La structure de la forme α basse température ne présente qu'une faible distorsion monoclinique (groupe d'espace $P2_1$; distorsion < 0.5°) par rapport à celle de la forme β. Elle fut beaucoup plus difficile à résoudre du fait de la grande taille de la maille élémentaire 24 fois plus grande que celle de la forme β. La maille élémentaire de la forme α présente en effet une surstructure 2×3×4 par rapport à la maille de la phase cubique β. De fait, la forme α est supposée être la forme ordonnée des ions oxyde et des lacunes de la forme β haute température.

En 2005 Emery *et al.* caractérisèrent α-$La_2Mo_2O_9$ par RMN de l'oxygène ^{17}O à température ambiante [34]. Ils détectèrent quatre distributions de sites d'oxygène qu'ils corrélèrent aux trois sites O1, O2, O3 de la forme haute température β. La phase α est caractérisée par deux distributions de type O1 ce qui prouve l'abaissement de symétrie de cette phase par rapport à la phase cubique β. Par ailleurs, ils n'observèrent aucun processus d'échanges dynamiques dans l'échelle de temps de l'expérience. Cette observation prouve que les distributions observées peuvent être considérées comme étant statiques à température ambiante, la conductivité ionique de la phase étant faible. Ces résultats rejoignent donc les résultats de conduction.

C'est en 2005 que la structure de la forme α a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [35]. Avec 312 atomes indépendants cristallographiquement (48 La, 48 Mo et 216 O), la structure de α-$La_2Mo_2O_9$ constitue la 2ème structure la plus grande résolue sur monocristal dans la base de donnée ICSD mise à jour en 2004 [36] (la première et la troisième comprenant respectivement 441 et 105 atomes uniques). La complexité de la structure est d'ailleurs plus proche de celle d'une petite protéine que de celle d'un matériau inorganique classique. Le matériau contient un mélange de Mo en coordinences 4, 5 et 6 dont les polyèdres de coordination sont représentés ***Figure I.3*** (a). Evans *et al.* pensent que cette variation de coordinence du molybdène joue un rôle prépondérant dans la production de chemins de conduction de faible énergie. Par ailleurs, l'arrangement de base des cations dans la

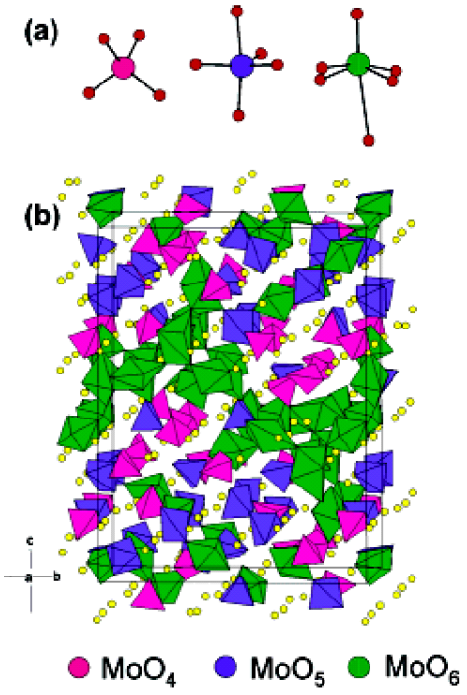


Figure I.3. *Structure de α-$La_2Mo_2O_9$ d'après la référence 35 : (a) trois géométries de coordination pour Mo observées dans α-$La_2Mo_2O_9$; (b) représentation polyédrique de la structure: tétraèdre en rose, bipyramides à base triangulaire en bleu, octaèdres en vert ; les sphères jaunes représentent les atomes La.*

structure de α-$La_2Mo_2O_9$ est, comme pour la forme β, similaire à celui de β-$SnWO_4$ et les différences résident principalement dans le sous réseau formé par les ions oxygène [35], confirmant que la forme α est une variante ordonnée de la forme β désordonnée.

La ***Figure I.4*** compare la distribution des oxygène dans β-$SnWO_4$, β-$La_2Mo_2O_9$ et α-$La_2Mo_2O_9$ que l'on peut écrire sous la forme $A_2B_2O_{8+\delta}$ (δ = 0/1 respectivement)). On peut voir qu'il existe une corrélation entre la distribution des oxygènes de la forme β désordonnée et la distribution des oxygène dans la forme α.

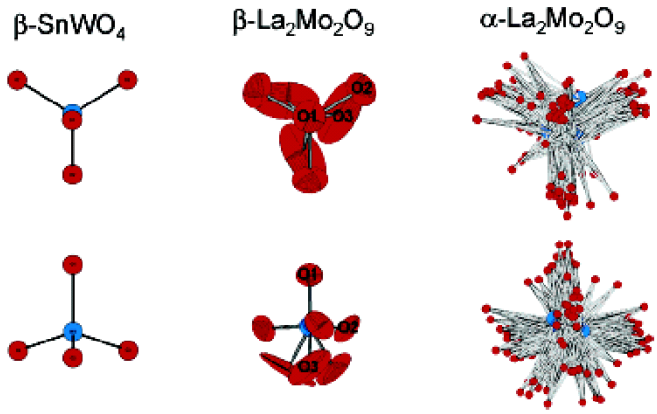


Figure I.4. *Comparaison du polyèdre de coordination du site B (dans $A_2B_2O_{8+\delta}$) des structures β-$SnWO_4$, β-$La_2Mo_2O_9$ et α-$La_2Mo_2O_9$.*

2.3. Origine de la conductivité ionique dans $La_2Mo_2O_9$

L'analyse de la structure de la forme β-$La_2Mo_2O_9$ a permis de mettre en évidence une analogie structurale avec celle de β-$SnWO_4$, les deux composés étant de symétrie cubique ($P2_13$) avec des paramètres de maille et des diagrammes de rayons X voisins. Cette analogie a permis d'expliquer [16, 31] l'origine structurale de la conduction dans $La_2Mo_2O_9$ comme illustré sur la ***Figure I.5***.

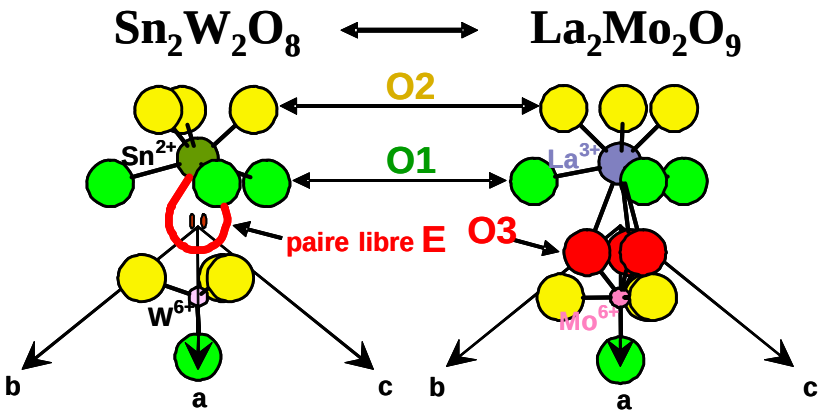


Figure I.5. *Environnement cationique dans β-$SnWO_4$ (à gauche) et dans β-$La_2Mo_2O_9$ (à droite).*

D'autre part, elle a permis de proposer un concept cristallochimique pour la recherche de nouvelles familles de conducteurs anioniques [37]. Ce concept est appelé LPS (Lone Pair Substitution). Il repose sur le fait que la paire libre d'électrons ($5s^2$) de Sn^{2+} dans β-$SnWO_4$ occupe classiquement un volume similaire à celui qu'occupe un ion O^{2-}. β-$SnWO_4$ peut s'écrire $SnWO_4E$ ou $Sn_2W_2O_8E_2$, où E représente une paire libre d'électrons. Sur un plan purement formel, le remplacement de deux Sn^{2+} à paire libre par deux La^{3+} sans paire libre libère deux espaces en place des paires libres, en partie comblés par l'oxygène supplémentaire contrebalançant la différence de charge entre les deux cations ($E_2 \rightarrow \square + O$). Deux paires libres sont donc remplacées par un ion oxyde et une lacune par laquelle cet ion peut migrer, ce qui explique la conduction par les ions O^{2-} dans $La_2Mo_2O_9$. $La_2Mo_2O_9$ peut donc être reformulé $La_2Mo_2O_{8+1}\square$ où $\square$ est une lacune d'oxygène (***Figure I.5***). Le concept LPS réside dans la proposition d'étendre cette possibilité formelle de substitution d'éléments à paire d'électrons libre à d'autres oxydes afin de les rendre conducteurs anioniques.

2.4. Comportement thermique

De nombreux oxydes de métaux présentent des changements structuraux lors d'une variation de température ou de pression. Au cours d'une transition de phase, l'énergie libre du solide varie continûment tandis que les quantités thermodynamiques telles que l'entropie, le volume et la capacité calorifique présentent des changements discontinus. Le fait que l'une ou l'autre des dérivées de l'énergie libre de Gibbs, G, varie de façon discontinue au cours de la transition permet de spécifier l'ordre de la transition ainsi que l'a décrit Ehrenfest : [38, 39]

- Transition du 1er ordre : G est continue mais il y a discontinuité de l'entropie, du volume et de l'enthalpie (les dérivées premières de G) à la température de transition. Exemples de transitions de 1er ordre : la fusion, la vaporisation, les transformations allotropiques
- Transition du 2nd ordre : G et ses dérivées premières sont continues, alors que ses dérivées secondes (capacité calorifique, compressibilité, coefficient d'expansion thermique) ne le sont pas et présentent donc des discontinuités. Exemples de transitions de 2nd ordre : les transformations ordre/désordre dans les alliages, les transitions ferro- et antiferro-magnétiques

Comme le rappellent Hayward *et al.*[40], la détermination de l'ordre de la transition est importante dans le cadre de l'application des piles à combustible par exemple. En particulier dans le cas où un monocristal de grande taille pourrait remplacer la céramique en tant qu'électrolyte, une transition de premier ordre provoquerait des contraintes internes dues au changement brusque de structure qui risqueraient d'endommager le cristal alors que dans le cas d'une transition de second ordre les changements structuraux seraient continus donc moins néfastes pour les matériaux.

En suivant l'évolution thermique de la distorsion monoclinique de la forme α par diffraction X (instrument BM16 à l'ESRF), Lacorre *et al.* ont montré que la transition α/β était du premier ordre. Comme le montre la ***Figure I.6***, les paramètres et le volume de maille augmentent brusquement entre 550 et 580°C et la coexistence des deux phases à 565°C a confirmé la nature de la transition.

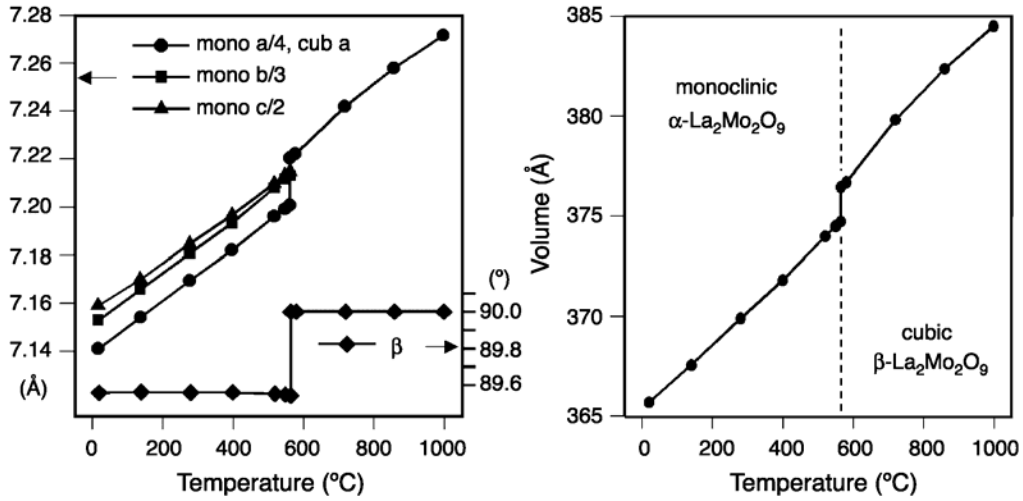


Figure I.6. *Evolution thermique des paramètres de maille de $La_2Mo_2O_9$ (à gauche) et du volume (à droite) via la transition monoclinique/cubique.*

Pourtant, selon Hayward *et al.*,qui ont mesuré l'évolution du paramètre de maille pseudo cubique entre 13 et 1100 K d'un échantillon préalablement trempé depuis une haute température, les valeurs a(T) évoluent continûment via la transition indiquant une transition de second ordre. Ils montrent en revanche que, lors du refroidissement lent et du chauffage consécutif du même matériau, la transition est de premier ordre tandis que la température de transition est invariante. Hayward *et al.* ont attribué ces différences au changement d'ordre des oxygène dépendant de l'histoire thermique de l'échantillon ; dans le cas de la forme β haute température les ions oxygène sont mobiles donc dans un désordre dynamique. Si l'échantillon est refroidi assez rapidement le désordre dynamique fera place à un désordre statique analogue à la formation d'un verre. Un refroidissement lent permettra un retour à l'ordre *via* une transition de premier ordre. Voronkova *et al.*[41] ont observé une transition du premier ordre sur des monocristaux de $La_2Mo_2O_9$, confirmant les observation de Lacorre *et al.* sur poudre. Mais surtout, ils ont noté un effet de la vitesse de refroidissement sur la stabilité des phases α et β qui est consistant avec les résultats de Hayward *et al.* Ainsi, un monocristal de $La_2Mo_2O_9$ refroidi lentement est composé des deux formes α et β réparties en différents domaines tandis qu'une trempe de ce monocristal à partir de 1000°C se trouve sous la forme β, métastable à température ambiante. Il est probable que Hayward *et al.* aient obtenu cette forme β métastable sur poudre en trempant leur échantillon. Ceci expliquerait leur difficulté à détecter la forme monoclinique et l'absence de variation brusque du paramètre pseudo cubique de maille dans le cas de leur échantillon trempé.

2.5. Propriétés de transport ionique et électronique dans β-$La_2Mo_2O_9$

La courbe d'Arrhénius de $La_2Mo_2O_9$ présentée par Lacorre *et al.* (***Figure I.7***) met en évidence le saut de conductivité associé à la transition α/β. Nous pouvons remarquer que la conductivité de la forme haute température β est légèrement supérieure à celle des zircones stabilisées (13%Ca et 10%Y). Elle se caractérise par une énergie d'activation de l'ordre de 1 eV, similaire à celles des autres conducteurs anioniques connus. La conductivité élevée de cette phase est d'un grand intérêt en vue d'application de type pile SOFC car elle pourrait permettre une diminution de la température de fonctionnement. Ces résultats ont été confirmés par la plupart des études ultérieures [42, 43, 44, 46, 49], à l'exception de celle de Subasri *et al.*[45]. Marozau *et al.*[46] ont avancé que les résultats issus des mesures de semi-perméabilité et de la f.e.m., peuvent être faussés par la polarisation aux électrodes, menant à une sous-estimation des paramètres de transport ionique et à une surestimation de la conduction électronique. Ceci pourrait expliquer les contre-résultats de Subasri *et al.* Pour s'affranchir de ces erreurs, Marozau *et al.* préconisent des techniques modifiées qui prennent en considération la polarisation aux électrodes [47, 48].

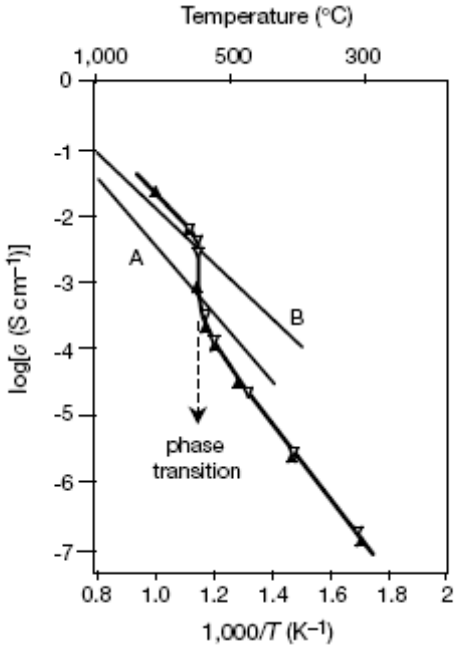


Figure I.7. *Courbe d'Arrhenius de la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ (échantillon non compact) comparée à celle des deux zircones stabilisées $(ZrO_2)_{0.87}(CaO)_{0.13}$ (A) et $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ (B). Les triangles noirs montrent l'évolution de la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ lors du chauffage et les triangles blancs lors du refroidissement.* [16]

De plus, d'après la littérature, la part de conductivité électronique est négligeable dans $La_2Mo_2O_9$. Tarancón *et al.*[49] ont obtenu des nombres de transport ionique supérieurs à 0.99 en dessous de 800°C confirmant que la conduction des formes α et β de $La_2Mo_2O_9$ est purement ionique. Ils ont montré, de plus, que la conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$ est légèrement supérieure à celle de CGO, le matériau

d'électrolyte le plus souvent envisagé à température intermédiaire. La prédominance de la conductivité ionique sur la conductivité électronique a été confirmée par Georges *et al.*[50] qui ont enregistré un nombre de transport ionique d'environ 0.999 à 750°C à pression ambiante. Mais ces propriétés ne sont pas suffisantes pour faire de $La_2Mo_2O_9$ un bon électrolyte pour pile SOFC.

2.6. Inconvénients de $La_2Mo_2O_9$ en tant qu'électrolyte de piles SOFC

La tendance à la réduction des molybdates au contact de l'hydrogène est bien connue et est grandement néfaste à l'application d'électrolyte pour pile SOFC. Goutenoire *et al.*[51] ont montré que $La_2Mo_2O_9$ se réduit partiellement à 760°C dans l'hydrogène dilué (6%H_2 et 94%N_2) pour former, avant de se décomposer, $La_7Mo_3^{5+}Mo_4^{6+}O_{30}$. La formation de cette phase par réduction de $La_2Mo_2O_9$ a été confirmée par Marrero-Lopez *et al.*. Ces derniers ont constaté sa formation dès 650°C, après chauffage de 24h sous flux de 5%H_2/Ar sec. Par ailleurs, la transition de phase α/β de $La_2Mo_2O_9$ s'accompagne d'un changement de volume de la maille pseudo cubique . Marozau *et al.* ont montré que les coefficients d'expansion thermique de $La_2Mo_2O_9$ sont élevés (14.1×10^6 K^{-1} entre 300 et 840 K et 18.0×10^6 K^{-1} entre 850 et 1030 K). Ceci gêne son utilisation en tant qu'électrolyte solide en combinaison avec des matériaux d'électrodes et de construction tels que La(Sr)MnO_3 et l'alumine et pourrait mener à une instabilité du matériau au cours de cycles thermiques.
Il semble donc nécessaire de modifier $La_2Mo_2O_9$ par substitution cationique afin de remédier à son manque de stabilité chimique et mécanique, tout en préservant son exceptionnelle conductivité ionique à haute température.

3. La famille LAMOX

3.1. Effet des substitutions sur les propriétés structurales et électriques de $La_2Mo_2O_9$

Les composés LAMOX sont des conducteurs par ions O^{2-} résultant de substitution(s) cationique(s) du composé parent $La_2Mo_2O_9$. De nombreuses substitutions sont possibles sur le site du lanthane et du molybdène. A partir d'un certain taux de substitution, la plupart d'entre elles suppriment la transition de phase et stabilisent la forme cubique β à température ambiante, améliorant les propriétés mécaniques et électriques du matériau d'origine à température intermédiaire. Les substitutions tentées à ce jour étaient soit isovalentes soit aliovalentes, faisant intervenir des cations de

tailles différentes afin de modifier le volume de maille (***Figure I.8***) et d'influer ainsi sur les propriétés électriques des matériaux.

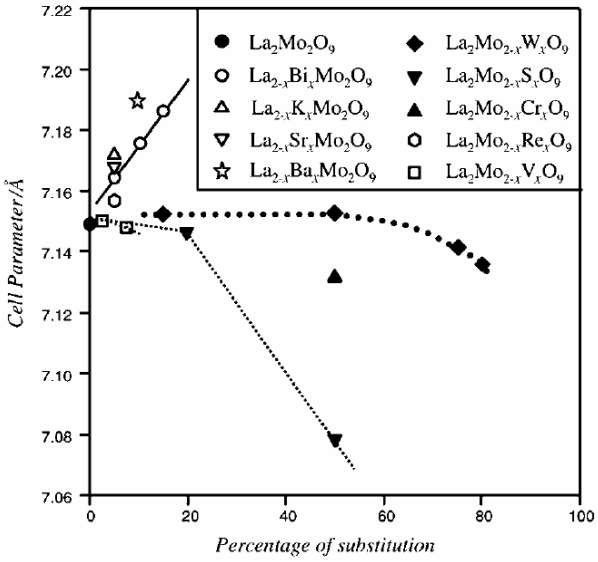


Figure I.8. *Evolution du paramètre de maille cubique, a, avec différentes substitutions pour la famille LAMOX.*

La structure cristalline de la forme β stabilisée à température ambiante des composés substitués semble être voisine de celle de β-$La_2Mo_2O_9$ à haute température, probablement avec de petites variations de l'occupation des sites de l'oxygène, et un désordre cationique sur le ou les sites substitués.

En outre, nous remarquerons qu'en supprimant la transition de phase α/β, la plupart des substitutions entraînent la suppression du saut de conductivité qui lui était associé.

Toutefois, les courbes log(σT)=f(1/T) des composés β-LAMOX stabilisés ne sont pas linéaires à haute température, les courbes ne suivant plus un comportement de type Arrhénius. Dans la plupart des études, une augmentation de la conductivité caractérisée par un accroissement de pente des courbes de conductivité est observée à partir de 440°C environ. A plus haute température, la pente diminue continûment avec la température à partir d'un point d'inflexion. La courbe de conductivité du composé β-$La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$, comparée à celle de $La_2Mo_2O_9$ sur la ***Figure I.9***, illustre cette évolution : tandis que l'évolution de la dérivée de la courbe de conductivité de $La_2Mo_2O_9$

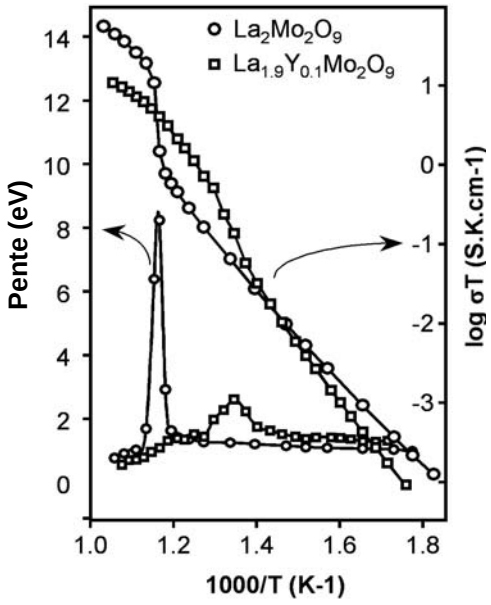


Figure I.9. *Evolution thermique de la conductivité des composés $La_2Mo_2O_9$ et $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ et de leur dérivée.*

présente un pic caractéristique de sa transition de phase, on peut également remarquer un pic dans le cas de β-$La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ mais beaucoup plus large et à plus basse température. Cette évolution particulière de la conductivité a été observée quels que soient la nature du substituant, le type ou le taux de substitution, dans la mesure où la substitution permettait de supprimer la transition α/β.

Hormis la forme des courbes de conductivité, les propriétés électriques évoluent différemment selon les substitutions.

Notons que dans les paragraphes et chapitres suivants, les composés substitués à x % par un type d'atome A seront nommés « x %A » et les pourcentages feront référence à des pourcentages molaires.

3.1.1. Les substitutions simples isovalentes

3.1.1.1. Substitution du lanthane par Bi^{3+} et les terres rares : Y^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+} et Yb^{3+}

Le ***Tableau I.2*** présente les différentes substitutions de ce type testées à ce jour ainsi que les références qui leur sont associées. Les limites de substitution approximatives sont données, lorsqu'elles ont été déterminées. Y figurent également les taux de substitution pour lesquels la forme β, de symétrie cubique, est stabilisée à température ambiante. La stabilisation de cette forme laisse supposer que la transition de phase a été supprimée par la substitution et implique une hausse de conductivité significative à température intermédiaire (entre 450 et 600°C environ).

Georges *et al.*[33] ont montré que le lanthane peut être substitué par Nd^{3+}, Gd^{3+} et Y^{3+} jusqu'à des taux respectifs de 50%, 25% et 10%. A la différence des substitutions par Gd^{3+} ou Y^{3+}, quel que soit le taux de substitution, le néodyme ne permet pas la stabilisation de la forme β à température ambiante (***Tableau I.2***). Les cations substitués étant de taille inférieure à celle de La^{3+}, on pourrait s'attendre à une diminution de la conductivité, du fait de la plus difficile migration des ions dans un volume de maille réduit. Or, le contraire semble se produire puisqu'à T>500°C la substitution par ces terres rares permet de surpasser la conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$. Toutefois, Georges *et al.* ont noté une corrélation entre la densité relative des pastilles (utilisées pour les mesures de conduction) et l'augmentation de la conductivité totale . Après des mesures rigoureuses effectuées sur des échantillons denses (densité relative ~96%) de 5%Y et 15%Gd, Georges *et al*.[52] ont montré que les conductivités de ces matériaux à haute température sont en réalité inférieures à celle du composé parent (***Figure I.21***). Dans le cas de la substitution par le néodyme, Georges *et al*. ont montré que, sur des échantillons de compacité non optimisée (80-90%), de 5% à 50% de substitution la conductivité à haute température ne présente pas de réel changement par rapport à celle de $La_2Mo_2O_9$. A 550°C, la

conductivité augmente d'environ 1 ordre de grandeur tandis que pour T<450°C le contraire se produit puisqu'elle diminue avec le taux de substitution. Cependant, comme dans les cas des composés substitués 5%Y et 15%Gd, travailler sur des échantillons de compacité optimisée pourrait modifier les résultats. Et en effet, après avoir amélioré la compacité des échantillons au néodyme par une méthode de synthèse par lyophilisation, Marrero-Lopez *et al.*[53] observèrent des résultats différents de ceux de Georges *et al.*. D'une part ils sont parvenus à introduire jusqu'à 75% de Néodyme alors que Georges *et al.* ne pouvaient en introduire que 50% au maximum. Marrero-Lopez *et al.* ont attribué cette différence à la méthode de synthèse par lyophilisation qui permet de diminuer les températures de synthèse et les temps de recuit. D'autre part, ils ont observé que la conductivité du composé 50%Nd était inférieure à celle de $La_2Mo_2O_9$ sur presque toute la gamme de température d'enregistrement (573-1173 K). La compacité des échantillons, plus élevée (>98%) que celle des composés de Georges *et al.* (80-90%), semble être de nouveau la cause de cette différence.

Tableau I.2. *Substitutions simples isovalentes du lanthane ayant été testées par Bi^{3+} et les terres rares Y^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}et Yb^{3+}. Classification par rayons ioniques : $Bi^{3+}>La^{3+}>Ce^{3+}>Nd^{3+}>Sm^{3+}>Eu^{3+}>Gd^{3+}>Dy^{3+}>Y^{3+}>Er^{3+}>Yb^{3+}$.* [54]

Substituant	*Limite de substitution (à 5% près)*	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentage pour lesquels la forme β est stabilisée à température ambiante*
Y^{3+}	10%	2%, 5% et 10% 5%	33 52	≥ 5%
Ce^{3+}	non mentionné	10%	56	-
Nd^{3+}	50% 75%	5 à 50% tous les 5% 30% 10% de 10% à 87.5%	33 52 56 53	aucun
Sm^{3+}	non mentionné	5%, 10%, 15% et 20% 10%	58 56	≥ 10%
Eu^{3+}	non mentionné	0.5% à 12.5%	57	-
Gd^{3+}	25%	5 à 25% tous les 5% 15% 10%	33 52 56	≥ 10%
Dy^{3+}	non mentionné	1%, 5% et 10%	56	10%
Er^{3+}	non mentionné	1% et 10%	56	10%
Yb^{3+}	non mentionné	10%	56	10%
Bi^{3+}	15%	2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 15% et 20%	58, 33, 26, 91, 55	≥ 5%

Il semble donc primordial d'optimiser la compacité des échantillons à étudier pour permettre une comparaison fiable de leurs performances. Désormais, la plupart des équipes de recherche s'appliquent à travailler sur des échantillons de compacité supérieure à 95% en broyant les poudres ou en utilisant des voies de synthèse différentes de la méthode conventionnelle par voie solide.

Tsai *et al.*[56] ont élargi l'étude des substitutions par les terres rares en testant les substitutions à 10% Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb. En travaillant sur des pastilles denses (>97%), ils ont montré que 10 mol% Gd, Dy, Er permettent d'éliminer les sauts de conductivité et les hysteresis qu'ils observaient lors de la transition de phase sur les courbes de conduction et d'expansion thermique. Ils ont émis un doute quant à la suppression de la transition de phase dans les composés 10% Sm et 10%Yb car bien qu'aucun pic ne soit visible par ATD, des sauts de conductivité ont été observés. La conductivité ionique à haute température augmente avec le numéro atomique des lanthanides, atteint une valeur maximale pour le dysprosium puis diminue. Les plus hautes conductivités à haute température ont été enregistrées pour les composés 10%Dy et 10%Er (0.35 $S.cm^{-1}$ et 0.26 $S.cm^{-1}$ respectivement à 700 °C). De plus, leur faible coefficient d'expansion thermique (~10^{-5} $°C^{-1}$ contre 19.0×10^{-6} $°C^{-1}$ pour 10%Gd à haute température, 18.1×10^{-6} $°C^{-1}$ pour α-$La_2Mo_2O_9$) fait de ces compositions les plus intéressantes parmi les compositions de terres rares étudiées.

Marrero-Lopez *et al.*[57] ont également tenté des substitutions à l'europium (0.5%-12.5%) par lyophilisation. Ils ont obtenu par cette méthode des matériaux nanométriques en chauffant à une température de seulement 500°C. Ils ont aussi pu former des pastilles denses (92-98%) avec des tailles de grain de l'ordre de 5 µm. Ils ont observé que la température de la transition de phase diminue avec l'augmentation du taux de substitution. D'après Marrero-Lopez *et al.*, les substitutions à l'europium permettent d'augmenter la conductivité totale au-delà de la transition de phase du composé parent et pour la composition 12.5%Eu, dans toute la gamme de température étudiée (523-1023K). Cependant, ils ont observé la coexistence des phases α et β dans tous les composés substitués à des taux inférieurs à 12.5%. Dans le cas du composé substitué par 12.5% d'europium, la transition n'est pas observée par DSC et la forme β semble majoritaire. Cependant, un faible changement de pente sur la courbe d'Arrhenius de cette composition ne permet pas d'affirmer que la transition α/β soit totalement supprimée.

Yang *et al.*[58] ont étudié les substitutions du lanthane par Sm^{3+} et Bi^{3+} (5 ; 10 ; 15 ; 20 mol%). Par DSC, la transition de phase n'a été détectée que sur le composé 5%Sm et ce dernier présente le saut de conductivité (essentiellement ionique) typiquement associé à la transition α/β. Néanmoins, Yang *et al.* ont remarqué que les courbes de conductivité des autres échantillons substitués par Sm^{3+} présentent tout de même un léger changement de pente aux alentours de la température de transition. Par ailleurs, tous les composés au bismuth testés permettent de stabiliser la forme β à température ambiante, ce qui confirme les résultats antérieurs . Quant aux performances des composés substitués au bismuth, la paire électronique ($6s^2$) de Bi^{3+} occupe un volume similaire à celui qu'occupe un

ion O^{2-} ; de ce fait, on s'attend à une diminution du volume libre de la maille ainsi que l'avancent Fang *et al.*. Or, la compacité des échantillons utilisés par Yang *et al.* est faible (85%) et ne semble pas avoir été optimisée. Et le fait que les valeurs de conductivité qu'ils obtiennent pour $La_2Mo_2O_9$ soient inférieures à celles obtenues par Georges *et al.* sur un échantillon de haute compacité, doit en être la conséquence. Enfin, Yang *et al.* ont observé que la conductivité des composés substitués par Sm^{3+} et Bi^{3+} n'augmente pas de façon monotone avec les taux de substitution et dépend de la température. Mais ces études devraient être renouvelées sur des échantillons de compacités comparables et élevées afin de pouvoir faire des comparaisons et des observations fiables.

En ce qui concerne la part de la conductivité électronique, Marozau *et al.*[46, 59] ont rapporté, pour le composé 15%Bi (ainsi que pour les composés 15%W et 2.5%V) un nombre de transport ionique supérieur à 0.99 à pression atmosphérique, en dessous de 800°C. Cette valeur diminue quand la pression partielle d'oxygène diminue ou quand la température augmente ; la conductivité électronique est de type n. Cependant, même pour des gradients de pression partielle de $0.21/1*10^{-5}$ atm , le nombre de transport ionique à 973-1023 K reste bon pour ces trois compositions (0.99-0.97). Mais en réduisant $P(O_2)$ à des pressions de 10^{-4}-10^{-3} atm, Marozau *et al.* ont observé une dégradation de la conductivité totale qu'ils ont attribuée à la dégradation du matériau sans doute due à la sensibilité des ces matériaux à la réduction.

3.1.1.2. Substitution du molybdène par W^{6+} : abaissement de la réductibilité des matériaux

Afin d'améliorer la stabilité de $La_2Mo_2O_9$ sous faible pression partielle d'oxygène, une possibilité était de substituer Mo^{6+} par un cation moins réductible. C'est ce qui fut tenté avec succès avec W^{6+} (présumé moins réductible car étant l'élément de transition le plus lourd de sa colonne dans la classification périodique) [60]. La substitution par le tungstène, pouvant atteindre 75%, permet à la fois de supprimer la transition α/β (***Tableau I.3***) et confère au matériau une résistance à la réduction [60, 50, 44]. Ainsi, la perte d'oxygène sous hydrogène dilué (après 16h à 605°C) décroît de façon exponentielle avec le taux de tungstène substitué. Pour comparaison, dans ces conditions, le composé substitué par 70% de tungstène, $La_2Mo_{0.6}W_{1.4}O_9$, perd 36 fois moins d'oxygène que $La_2Mo_2O_9$ (***Figure I.10***) [60]. Marrero-Lopez *et al.* ont étudié le composé substitué par 75% de tungstène et ont constaté sa stabilité après chauffage à 700°C pendant 24h sous une atmosphère sèche composée à 5%H_2 et 95%Ar ($P(O_2) \sim 10^{-21}$ Pa). C'est à 750°C, dans les mêmes conditions, qu'une phase isostructurale à $La_7Mo_7O_{30}$ apparaît. La ***Figure I.11*** présente la perte d'oxygène des composés $La_2Mo_2O_9$ et $La_2Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$ chauffés à 800 et 1000°C en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les courbes atteignent des plateaux après décomposition. A 1073K (800°C) on voit que $La_2Mo_2O_9$ est stable pour $P(O_2) > 10^{-13}$ Pa tandis que $La_2Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$ l'est pour $P(O_2) > 10^{-16}$ Pa. Sachant que ces domaines de stabilité s'agrandissent à plus basse température, et particulièrement pour $La_2Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$, ces résultats

illustrent bien l'effet bénéfique du tungstène sur la réductibilité. Selon l'étude de Marrero-Lopez *et al.*, $La_2Mo_2O_9$ se décompose à 700°C à $P(O_2) \sim 10^{-21}$ Pa tandis qu'un échantillon substitué par 75%W, stable sous ces conditions, se décompose à 750°C sous une pression partielle d'oxygène d'environ 10^{-19} Pa, montrant bien que le tungstène permet de diminuer la réductibilité de $La_2Mo_2O_9$. D'après Marrero-Lopez et al. , travailler sous une atmosphère humide, ce qui augmente la pression partielle d'oxygène, est aussi un moyen d'éviter la réduction.

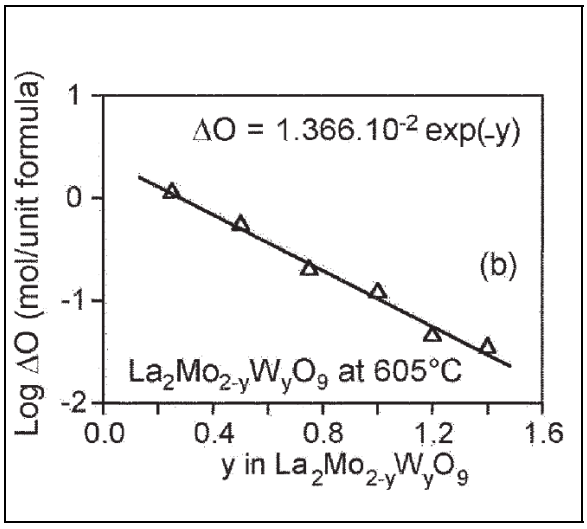


Figure I.10. *Perte d'oxygène sous H_2 dilué en fonction du taux de tungstène dans $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$.*

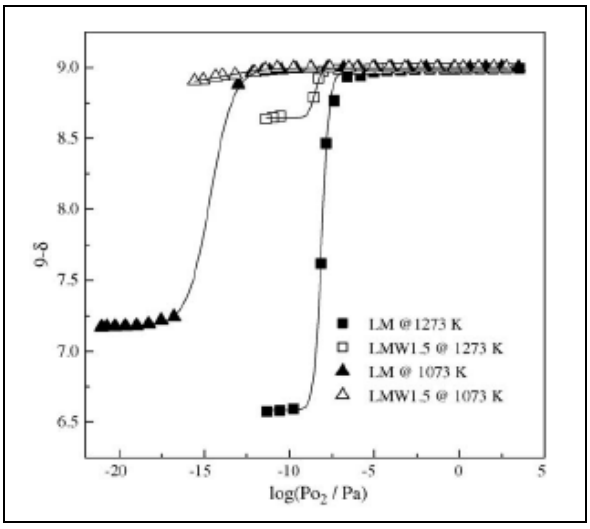


Figure I.11. *Dépendance de la stœchiométrie en oxygène 9-δ vis-à-vis de la pression partielle d'oxygène pour les composés pulvérulents $La_2Mo_2O_9$ et $La_2Mo_{0.5}W_{1.5}O_9$. Mise en évidence de leur limite de stabilité à 1073 et 1273 K.*

Tableau I.3. *Substitutions simples isovalentes de Mo^{6+} par W^{6+}. (Rayons ioniques : $Mo^{6+} \sim W^{6+}$).*

Substituant	*Limite de substitution (à 5% près)*	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentage pour lesquels la forme β est stabilisée à température ambiante*
W^{6+}	80%	15%, 50%, 75% et 80%	26	≥ 15%
	75%	0.5%, tous les 5% de 10 à 40% tous les 10% et de 50 à 100%	61	≥ 15% avec trempe dans l'azote liquide
		12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5% et 75%	44, 53	≥ 25%
	non mentionné	12.5%, 37.5%, 50% et 70%	93	≥ 12.5%
	non mentionné	15%	59, 46	15%

De plus, le tungstène permet, à partir d'un taux de substitution y>0.25, de supprimer la transition de phase α/β et les composés résultant présentent une faible expansion thermique de leur

volume de maille . Ainsi, Collado *et al.* sont parvenus à stabiliser la forme β à température ambiante pour des taux de substitution supérieurs ou égaux à 15% en utilisant des trempes dans de l'azote liquide pour les composés les plus faiblement substitués (15 et 20%W). Sans mention de trempe, Marrero-Lopez *et al.*[53] ont observé qu'un taux de substitution supérieur ou égal à 25% permet de supprimer la transition de phase α/β en stabilisant la forme β dans tout le domaine thermique étudié. En revanche, sur le composé substitué par 12.5% de tungstène, l'asymétrie des raies obtenues par diffraction des rayons X laisse penser que les formes β et α sont présentes. Du fait que le composé substitué par 25% de tungstène supprime la transition de phase, Marrero-Lopez *et al.* montrent qu'à température intermédiaire, entre ~ 350 et 500°C, la conductivité totale de ce composé est supérieure à celle de $La_2Mo_2O_9$.

Néanmoins, à plus haute température, la conductivité du composé parent devient supérieure (σ(25 mol%W) ~ 0.06 S/cm contre σ($La_2Mo_2O_9$) ~ 0.08 S/cm à 700°C) [44, 53]. Et l'augmentation de la substitution en tungstène semble entraîner une baisse de la conductivité du matériau [26, 44, 53]. Mais d'après le groupe de Marrero-Lopez, bien que les composés substitués par des taux > 25% aient des conductivités plus faibles que $La_2Mo_2O_9$ sur tout le domaine thermique, elles sont tout de même supérieures à celle de YSZ au-delà de ~ 600°C (***Figure I.12***). En outre, la conductivité de ces composés est très majoritairement ionique avec un nombre de transport ionique supérieur à 0.98 à 800°C et à $P(O_2) = 10^{-10}$ Pa .

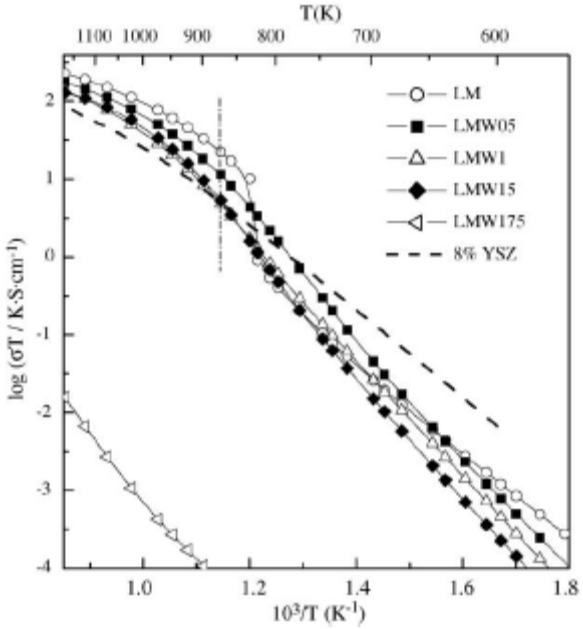


Figure I.12. *Courbes d'Arrhénius de composés LAMOX au tungstène comparées aux courbes du composé parent $La_2Mo_2O_9$ et du composé commercial 8%YSZ (Tosoh).*

En permettant à la fois de supprimer la transition de phase α/β et de diminuer la réductibilité du molybdène, les substitutions de Mo^{6+} par W^{6+} sont les plus prometteuses puisqu'elles permettent de

résoudre les deux principaux défauts des matériaux de la famille LAMOX liés à leur stabilité chimique et mécanique. De plus, un compromis pourrait être trouvé *via* des doubles substitutions A/W afin de pallier la diminution de conductivité que la substitution simple par le tungstène engendre. D'après Marrero-Lopez *et al.*, ces phases pourraient être utilisées comme électrolyte pour piles SOFC à basse température ou sous atmosphère réductrice modérée. Elles pourraient également être utilisées sous atmosphère oxydante en tant que membrane séparatrice d'oxygène du fait de leur grande conductivité comparée à YSZ, aux cérines et à des composés à base de gallates de lanthane.

Toutefois, les phénomènes auxquels les composés substitués au tungstène donnent lieu demandent à être expliqués. Ainsi, Goutenoire *et al.* ont observé une évolution anormale du paramètre cubique de maille de la série $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ en fonction du taux de substitution (cf. ***Figure I.8***) ce que Collado *et al.*[61] ont confirmé. Malgré la taille de W^{6+} légèrement supérieure à celle de Mo^{6+}, une diminution de la valeur du paramètre de maille est observée au delà de 50 mol % de substitution et la loi de Vegard n'est pas vérifiée. L'évolution anormale du paramètre de maille des composés substitués au tungstène est propre à cet élément. Corbel *et al.*[62] ont supposé que ce phénomène résulte d'un abaissement de la coordination du cation hexavalent.

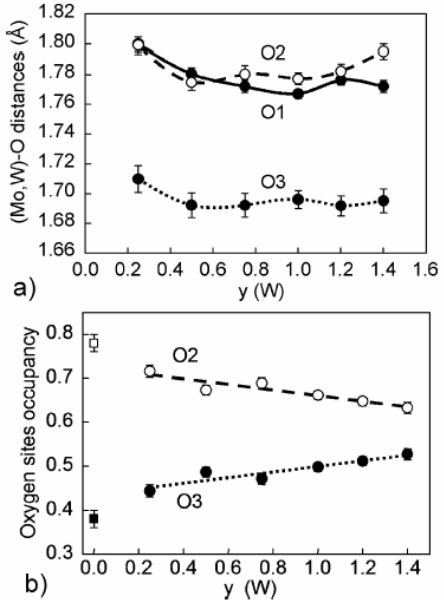


Figure I.13. *Evolution de la distance moyenne (Mo, W)-O (a) et de l'occupation des sites O2 et O3 de l'oxygène (b) du composé $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$ en fonction du taux de substitution en W^{6+}. Les occupations des sites pour β-$La_2Mo_2O_9$ (à 670 °C) sont indiquées par des carrés pour comparaison.*

L'augmentation du taux de substitution par W^{6+} entraîne un ré-équilibrage de l'occupation des sites O2 et O3, le site O3 (plus proche des cations hexavalents) devenant plus peuplé au détriment de la population des sites O2 plus éloignés (***Figure I.13***). Associé à cet effet, l'évolution non linéaire de la configuration géométrique autour de l'oxygène O1 illustrée par la ***Figure I.14***, a été notée .

Par ailleurs, le diagramme de diffraction neutronique enregistré par Corbel *et al.* présente une ondulation de la ligne de base déjà observée dans le cas de $La_2Mo_2O_9$. Cette ondulation est également interprétée comme provenant d'un désordre structural statique dans le sous réseau de l'oxygène.

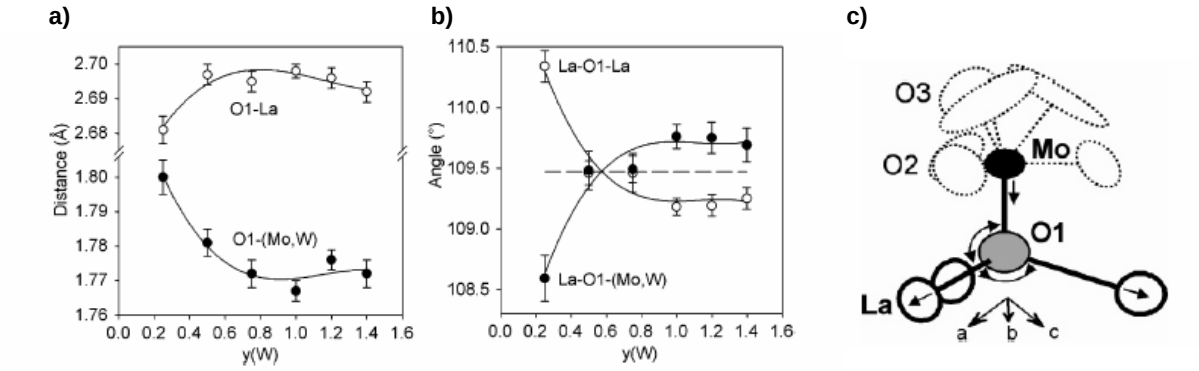


Figure I.14. *Evolution des distances interatomiques (a) et des angles (b) dans l'unité tétraèdre [O1La$_3$(Mo,W)] de La2Mo$_{2-y}$W$_y$O$_9$ illustrée en (c)*

3.1.1.3. Substitution du molybdène par Cr^{6+}, Re^{6+}

Les substitutions simples de Mo^{6+} par Cr^{6+} et Re^{6+} ont également été tentées (***Tableau I.4***). Les matériaux substitués de 5% à 25% de chrome, leur limite de substitution, sont de symétrie cubique . Et contrairement au tungstène, le chrome entraîne une diminution régulière du volume de maille.

La substitution du molybdène par Re^{6+} a seulement été testée avec succès par Goutenoire *et al.* à 5 mol%Re et permet également de stabiliser la forme β à température ambiante.

Tableau I.4. *Substitutions simples isovalentes de Mo^{6+} par Re^{6+} et Cr^{6+}. Classification par rayons ioniques : $Mo^{6+}>Re^{6+}>Cr^{6+}$.*

Substituant	*Limite de substitution (à 5% près)*	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentages pour lesquels la forme β est stabilisée à température ambiante*
Cr^{6+}	25%	tous les 5% de 5% à 30%	62	≥ 5%
Re^{6+}	non mentionnée	5%	26	5%

3.1.2. Les substitutions simples aliovalentes

La plupart des travaux sur les substitutions aliovalentes dans $La_2Mo_2O_9$ sont parus après le début de ce travail. Leurs résultats serviront de base de comparaison pour nos propres travaux.

3.1.2.1. Substitution de l'oxygène

Il est possible de substituer à faible taux l'oxygène par le fluor [63]. Cette substitution induit un autre type de surstructure et un abaissement de la température de transition. Cependant, les matériaux résultant de ces substitutions ne sont pas stables thermiquement du fait du départ du fluor au cours du chauffage.

3.1.2.2. Substitution du lanthane par les alcalins : Na^+, K^+, Rb^+

Les substitutions testées du lanthane par les alcalins Na^+, K^+ et Rb^+ figurent dans le ***Tableau I.5***.

Tableau I.5. *Substitutions simples aliovalentes de La^{3+} par Na^+, K^+ et Rb^+. Classification par rayons ioniques : $Rb^+ > K^+ > Na^+ > La^{3+}$.*

Substituant	*Limite de substitution (à 5% près)*	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentage pour lesquels la forme β est stabilisée à température ambiante*
Na^+	non mentionnée	5%	42	-
K^+	non mentionnée	1.5%, 2.5%, 3.75%, 5% et 7.5%	64, 42	≥ 2.5%
Rb^+	non mentionnée	5%	42	5%

Goutenoire *et al.*[26] avaient indiqué la possibilité de substituer le lanthane par 5% de potassium et mesuré la conductivité du composé. Wang *et al.*[64] ont étudié l'influence de différents taux de substitution par le potassium ($La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$, x = 0.015, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.075). Ils ont montré que la courbe de conductivité du composé 2.5%K ne présente pas de variation dans le domaine de température étudié. Wang *et al.* en ont déduit que la transition de phase α/β peut être supprimée totalement par l'introduction de ce taux de potassium. Au delà de ce taux de substitution, la conductivité du composé substitué au potassium décroît avec l'augmentation du taux de substitution. Ils ont expliqué cette décroissance par des effets bloquants induits par K^+. Le rayon ionique de ce dernier (0.164 nm) étant bien plus gros que le rayon ionique de La^{3+} (0.136 nm) et l'affinité chimique vis à vis de O^{2-} de K^+ monovalent étant supérieure à celle de La^{3+} trivalent, la diffusion des ions oxygène dans les composés substitués au potassium devrait s'en trouver gênée . Goutenoire *et al.*[26] avaient d'ailleurs déjà rapporté des valeurs de conductivité du composé 5%K inférieures à celle du composé non substitué (à 500 °C : $\sigma(5\%K) = 1.40\times10^{-5}$ S/cm < $\sigma(\alpha\text{-}La_2Mo_2O_9) = 4.6\times10^{-5}$ S/cm – à 800 °C : $\sigma(5\%\ K) = 5.65\times10^{-3}$ S/cm < $\sigma(\beta\text{-}La_2Mo_2O_9) = 8.02\times10^{-2}$ S/cm). Mais il faudrait reproduire ces mesures sur des échantillons de haute compacité (les valeurs de compacité ne sont pas précisées par Wang *et al.* et Goutenoire *et al.* ne les avaient pas optimisées). Des électrodes en platine devraient aussi être utilisées à la place de la pâte d'argent peinte sur les deux faces des pastilles échantillons et

constituant les électrodes de Wang *et al.* En effet, l'utilisation de l'argent est généralement évitée du fait des réactions électrochimiques indésirables auxquelles il donne lieu.

Tealdi *et al.* ont effectué avec succès la substitution de 5% de Na^+, K^+ et Rb^+ sur le site du lanthane afin d'observer l'effet de la nature du substituant sur les propriétés électriques de ce type de matériau. Les mesures de conductivité ont été effectuées par spectroscopie d'impédance sur des échantillons de compacité ~ 90%. Ces composés ayant été synthétisés par une méthode de Pechini modifiée, la compacité doit pouvoir être augmentée mais les auteurs ne font pas mention d'une optimisation de la compacité. Le composé 5%Na a permis d'augmenter la conductivité totale de $La_2Mo_2O_9$ à haute température bien qu'il ne permette de supprimer ni la transition α/β, ni le saut de conductivité qui lui est associé. A l'opposé, les composés 5%K^+ et 5%Rb^+ permettent de stabiliser la forme β à haute température et d'augmenter de ce fait la conductivité à basse température mais leur conductivité à haute température est inférieure à celle de $La_2Mo_2O_9$. Tealdi *et al.* expliquent ce phénomène par une compétition entre l'effet favorable à la conduction de l'introduction de lacunes d'oxygène par les substituants monovalents et l'effet défavorable de l'introduction de cations de taille supérieure à La^{3+}.

3.1.2.3. Substitution du lanthane par les alcalino-terreux : Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Le ***Tableau I.6*** présente les substitutions du lanthane par les alcalino-terreux étudiées dans la littérature.

Tableau I.6. *Substitutions simples aliovalentes de La^{3+} par Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}. Classification par rayons ioniques: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > La^{3+} > Ca^{2+}$.*

Substituant	*Limite de substitution (à 5% près)*	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentages pour lesquels la forme β pure est stabilisée à température ambiante*
Ca^{2+}	4%	Tous les 1% de 1 à 5%, 10% et 15%	66	4%
Sr^{2+}	non mentionnée	5%	26, 66	5%
Ba^{2+}	10%	10% 3 à 10%	26, 66 67	≥ 3%
	8%	2 à 10%	68	

Bien que Wang *et al.*[65] aient substitué le lanthane jusqu'à 15% de calcium, Subasri *et al.* émirent un doute quant à la pureté du matériau ainsi substitué, du fait de la présence de pics de diffraction ayant été négligés. Ils réitérèrent l'expérience en préparant les phases $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$ avec x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1 et 0.15 par une méthode de Pechini modifiée. Ils montrèrent que la limite de substitution par le calcium était de 4%. Au-delà de cette limite, une deuxième phase, qu'ils attribuèrent à $CaMoO_4$, apparaît. Et en effet, le composé 15%Ca préparé par Marozau *et al.* par

voie solide comporte également la phase $CaMoO_4$. Subasri *et al.* ont aussi montré que seul le composé 4%Ca était capable de supprimer la transition de phase α/β. La comparaison de la conductivité totale de ces matériaux avec celle des matériaux à 5% Sr et à 10% Ba montre que le composé substitué au strontium présente la meilleure conductivité.

Cependant, certains résultats présentent des anomalies. Ainsi, alors que Subasri *et al.* montrent que les substitutions à 2 et 3% de calcium ne permettent pas de supprimer la transition de phase α/β, les courbes d'Arrhénius des composés correspondants ne présentent pas le saut de conductivité caractéristique de cette transition (***Figure I.15***). De plus, la présence de la transition de phase sous-entend que les composés sont de symétrie monoclinique à température ambiante. Pourtant, les paramètres de maille ont été affinés à l'aide du modèle cubique. En outre, l'évolution du paramètre de maille obtenu en fonction du taux de substitution en calcium est non linéaire et présente une évolution inhabituelle avec une chute de la valeur de a entre 2 et 4%Ca (***Figure I.16***).

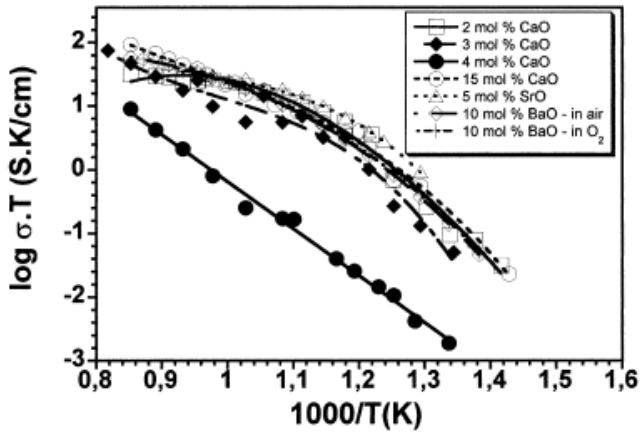


Figure I.15. *Courbes d'Arrhénius obtenues pour les composés substitués au calcium, strontium et baryum, issues des travaux de Subasri et al.* [66]

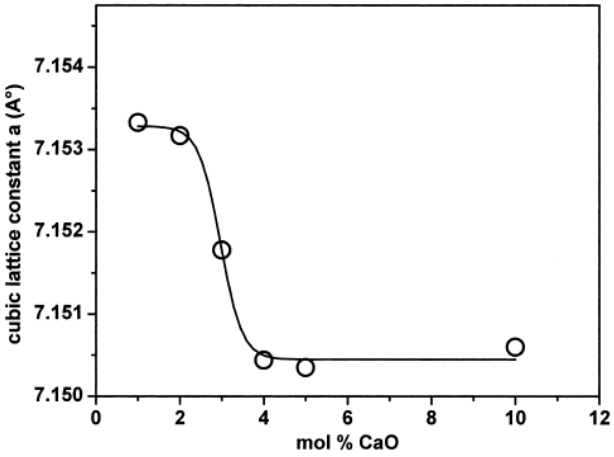


Figure I.16. *Evolution du paramètre de maille a en fonction du taux de substitution en calcium issue des travaux de Subasri et al.* [66]

En 2001, Goutenoire *et al.* ont été les premiers à tenter de substituer le lanthane par 10% de Ba et 5% de Sr par voie conventionnelle. Ils ont observé que ces compositions permettent de stabiliser la forme β à température ambiante en supprimant la transition de phase α/β, ce que confirmèrent Subasri *et al.* [66] par une voie de synthèse de type Pechini modifiée. Cependant, ils remarquèrent que leur conductivité à 800°C était de presque un ordre de grandeur en dessous de celle de β-$La_2Mo_2O_9$. La compacité des échantillons n'ayant pas été optimisée par Goutenoire *et al.* et étant d'à peine 90% dans l'étude de Subasri *et al.,* ces études demandaient à être reproduites sur des échantillons comparables, hautement compacts. C'est ce que Basu *et al.*[67] ont fait avec le baryum. Par une voie de synthèse citrate-nitrate, ils ont substitué de 3 à 10% de baryum sur le site du lanthane et ont observé, pour tous ces composés, la suppression de la transition de phase par ATD. Travaillant sur des

échantillons de 95% de compacité, ils ont observé la plus forte conductivité totale sur le matériau 3%Ba, l'augmentation du taux de substitution diminuant la conductivité du matériau. Basu *et al.* ont avancé la possibilité que les lacunes d'oxygène extrinsèques, d'autant plus nombreuses que le taux de substitution aliovalente est élevé, se regroupent et se retrouvent piégées autour du substituant entraînant la diminution de la mobilité anionique. Cependant, He *et al.*[68] ont enregistré la plus haute conductivité pour le composé 8%Ba (0.046 et 0.075 S/cm à 800 et 850°C respectivement) et une conductivité inférieure pour le composé 4%Ba (0.029 et 0.036 S/cm à 800 et 850°C) et 10%Ba. La compacité ne permet pas d'expliquer cette différence de résultat car, bien que le groupe de He ait utilisé la méthode de synthèse conventionnelle par voie solide, leurs échantillons étaient de compacité égale à celle des échantillons de Basu *et al.* (95%).

Il est important de remarquer que, comme dans le cas des composés de Subasri *et al.* substitués au calcium (***Figure I.16***), l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution, que He *et al.*[68] sont les seuls à présenter, n'est pas linéaire et présente un minimum entre 3 et 4% et un maximum vers 8%. La limite de substitution de 8% a d'ailleurs été déduite de l'observation du maximum (***Figure I.17***). De plus, il est à noter que les valeurs de conductivité obtenues sur la majorité du domaine thermique étudié (entre 300 et 700°C environ) suivent l'évolution de cette courbe ($\sigma_{8\%Ba} > \sigma_{10\%Ba} > \sigma_{4\%Ba}$).

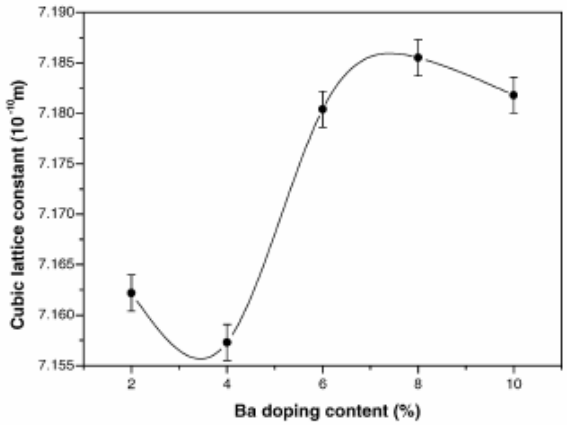


Figure I.17. *Evolution non linéaire du paramètre cubique de maille du composé $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_{9-x}$ en fonction du taux de substitution en baryum.*

L'étude du composé 3%Ba par Basu *et al.* montre qu'au delà de 500°C, la substitution à 3% de baryum permet d'augmenter la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ ($\sigma_{3\%Ba} = 1.53\pm0.01\times10^{-4}$ à 500°C et $\sigma_{3\%Ba} = 8.41(3)\times10^{-2}$ à 800°C contre $\sigma_{La2Mo2O9} = 1.19(1)\times10^{-4}$ à 500°C et $\sigma_{La2Mo2O9} = 5.28(3)\times10^{-2}$ à 800°C) . Pourtant, nous pouvons remarquer que ces valeurs de conductivité ne correspondent pas aux courbes d'Arrhénius de la ***Figure I.18*** données par Basu *et al.* accompagnant ces données. Ainsi, sur la figure, à 800°C (soit 1000/T = 0.93), les conductivités de $La_2Mo_2O_9$ et de 3%Ba dans l'air sont égales. L'augmentation évoquée par Basu *et al.* est expliquée par l'introduction de lacunes

supplémentaires due à la substitution du Ba^{2+} divalent par rapport à La^{3+} trivalent mais également par la polarisabilité de Ba^{2+} supérieure à La^{3+} et par le fait que le rayon ionique de Ba^{2+}, supérieur à celui de La^{3+}, augmente le volume de maille. Par ailleurs, la conductivité du matériau 3%Ba ne présente pas de variation majeure lors de ses enregistrements sous des atmosphères allant de l'oxygène pur ($\sim 2.12\times10^5$ Pa) à une atmosphère réductrice, 2%H_2+Ar ($\sim10^{-18}$Pa de O_2) (***Figure I.18***) .

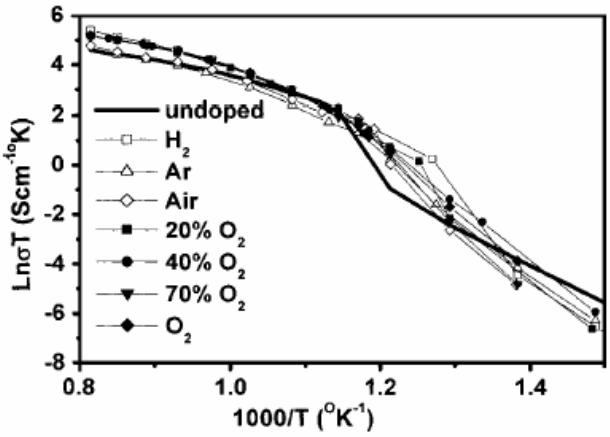


Figure I.18. *Courbes de conductivité du composé 3 mol%Ba dans différentes atmosphères en comparaison avec la courbe de conductivité du matériau non substitué en trait plein .*

3.1.2.4. Substitution du molybdène par le V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}

Des substitutions aliovalentes sur le site du molybdène ont aussi été testées (***Tableau I.7***).

Tableau I.7. *Substitutions simples aliovalentes de Mo^{6+} par V^{5+}, Nb^{5+} et Ta^{5+}. Classification par rayons ioniques: $Ta^{5+}\sim Nb^{5+} > Mo^{6+} > V^{5+}$.*

Substituant	*Limite de substitution**	*Pourcentages de substitution étudiés*	*Référence*	*Pourcentages pour lesquels la forme β est stabilisée à température ambiante*
V^{5+}	7.5%	2.5% et 7.5%	26	≥ 2.5%
	non mentionnée	2.5%	46, 59	
Nb^{5+}	20%	3%, 5%, 10% et 20%	69	aucun
Ta^{5+}	non mentionnée	Entre 0% et 20%	71	

Goutenoire *et al.* ont substitué le molybdène par 2.5 et 7.5% de vanadium. Ces substitutions permettent de supprimer la transition de phase. En accord avec le rayon ionique de V^{5+} (0.355 Å en coordinance 4), le paramètre cubique de maille diminue avec le taux de substitution. A 800 °C, la conductivité du composé 2.5%V mesurée sur des échantillons de compacité moyenne (89-92%) par Marozau *et al.*[46, 59], est proche de celle de β-$La_2Mo_2O_9$.

Par une méthode de synthèse par combustion de gel citrate-nitrate, Basu *et al.*[69] ont pu substituer jusqu'à 20% de Mo^{6+} par Nb^{5+}. Ils ont observé que bien que les substitutions par Nb^{5+} ne permettent pas de supprimer complètement la transition α/β, elles permettent d'abaisser la température et l'enthalpie de transition. La conductivité anionique est supérieure à celle de β-$La_2Mo_2O_9$ jusqu'à 5 mol%Nb. Puis, comme dans le cas de leur étude sur le baryum , la conductivité à haute température, mesurée sur des échantillons de haute compacité (>96%), diminue progressivement avec l'augmentation du taux de substitution. De la même façon, Basu *et al.* expliquent ce phénomène par le piégeage des lacunes autour du substituant ($V\ddot{o} - Nb'_{Mo}$) du fait de l'augmentation de la concentration en défauts avec l'augmentation de substituants [70]. Le plus bas taux de substitution étudié, le composé 6%Nb, présente la meilleure conductivité de cette famille (0.113 S/cm à 800°C) ce qui représente presque le double de celle, à même température, du matériau non substitué. Antérieurement, Khadasheva *et al.*[71] avaient observé par voie conventionnelle un dépassement de la conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$ à haute température pour 5wt% soit ~5.2 mol%Nb ($8.7*10^{-2}$ S/cm à 800°C) tandis que les autres substitutions par Nb^{5+} et Ta^{5+} expérimentées jusqu'à 20% n'avaient pas présenté d'amélioration par rapport à la conductivité de $La_2Mo_2O_9$. Ils n'ont cependant pas mentionné la densité des composés utilisés.

3.1.3. Substitution double Ln/W : tentative d'allier conduction performante et stabilité à la réduction

Des substitutions cationiques doubles ont été expérimentées afin de pallier la réductibilité de $La_2Mo_2O_9$ tout en conservant une bonne conductivité .

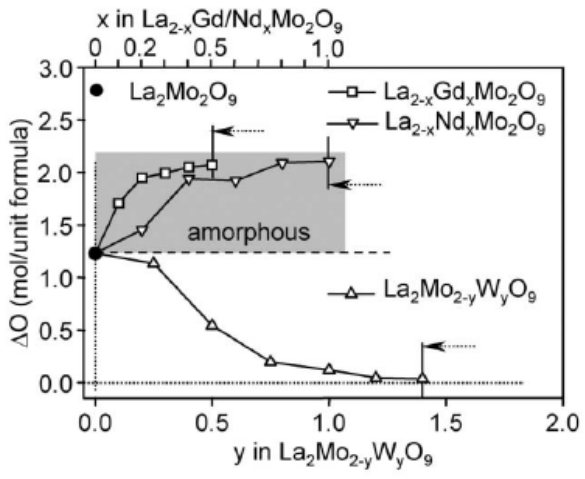


Figure I.19. *Evolution de la perte d'oxygène (ΔO) sous hydrogène dilué à 605 °C en fonction des taux de substitution simple : axe du bas : y dans $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$, axe du haut : x dans $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$ et $La_{2-x}Nd_xMo_2O_9$*

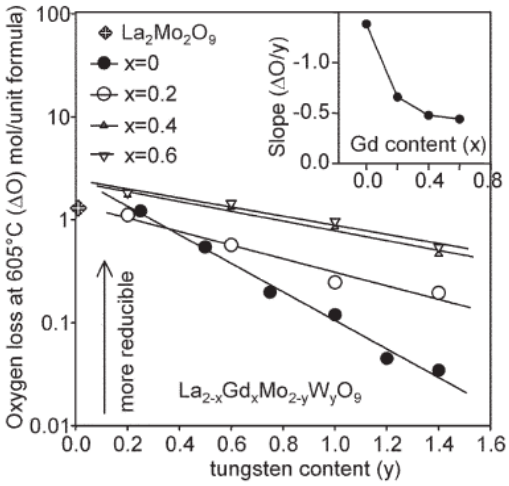


Figure I.20. *Perte d'oxygène par mole de $La/Gd)_2(Mo/W)_2O_9$ après 16 heures à T=605 °C en fonction du taux de tungstène pour différents taux de gadolinium dans les LAMOX doublement substitués $La_{2-x}Gd_xMo_{2-y}W_yO_9$*

Le lanthane a été partiellement substitué par Nd^{3+} et Gd^{3+} tandis que le molybdène hexavalent a été substitué par le tungstène hexavalent. Alors que la substitution par les terres rares peut augmenter la conduction mais accentue la perte d'oxygène, la substitution par le tungstène, permet à la fois de supprimer la transition α/β et confère au matériau une résistance à la réduction (***Figure I.19***) . Dans le cas de substitutions doubles, l'effet négatif vis-à-vis de la réductibilité de la substitution par les terres rares est compensé par l'effet positif de la substitution par le tungstène (***Figure I.20***). Un compromis pourrait donc être trouvé dans une double substitution cationique Ln/W telle que Gd/W dont les courbes de conductivité exposées étaient encourageantes avant que la densité relative des échantillons n'ait été optimisée.

Après des mesures effectuées sur des matériaux denses, la conductivité de la phase $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_{0.8}W_{1.2}O_9$ s'est toutefois révélée être inférieure à celle du composé parent sur presque toute la gamme de température étudiée ***(Figure I.21)*** .

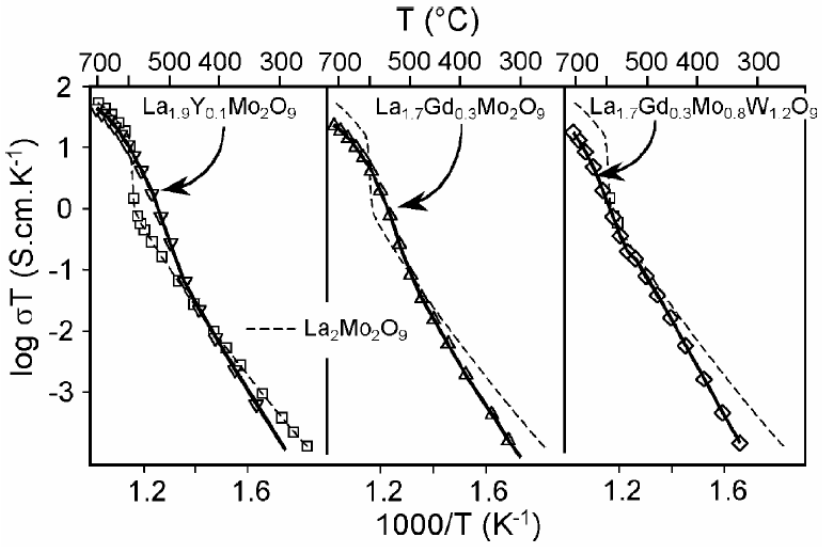


Figure I.21*. Conductivité du composé parent $La_2Mo_2O_9$ et des composés substitués $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$, $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$ et $La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_{0.8}W_{1.2}O_9$.*

Yang *et al.* ont rapporté une amélioration de la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ par les phases doublement substituées $La_{1.7}Sm_{0.3}Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$ et $La_{1.7}Bi_{0.3}Mo_{1.7}W_{0.3}O_9$. Mais ceci est surprenant compte tenu de la faible compacité de leurs échantillons (85%). Par ailleurs, une substitution de seulement 15% de molybdène par le tungstène n'est sans doute pas suffisante pour garantir une bonne résistance à la réductibilité sous atmosphère très réductrice.

3.2. Influence de la méthode de synthèse sur la microstructure et sur les propriétés de conduction

Comme nous l'avons déjà évoqué, la microstructure joue un rôle important dans les propriétés de transport des matériaux LAMOX [33, 52] et il apparaît nécessaire d'utiliser des échantillons de compacité comparable et la plus haute possible pour obtenir les meilleures conductivités et pouvoir comparer l'effet des substitutions sur la conductivité du composé parent $La_2Mo_2O_9$.

Afin d'améliorer la compacité des échantillons et d'augmenter leur conductivité totale, la taille des grains a alors été réduite par différentes méthodes. Lorsque les composés sont préparés par voie solide conventionnelle, un broyage planétaire et/ou attrition permet de réduire la taille des grains . La température de frittage des échantillons dépend du composé étudié. Les conditions de frittage doivent donc être optimisées pour chaque composé afin d'atteindre la meilleure compacité, généralement de l'ordre de ou supérieure à 96% . Cette méthode de préparation risque cependant d'introduire des impuretés dans les échantillons. Provenant des appareils de broyage, ces impuretés peuvent diminuer les propriétés de transport des matériaux. Par exemple, l'utilisation de billes de zircone mène à la formation de l'impureté $La_2Zr_2O_7$ isolante d'un point de vue électrique . Notons également que la synthèse de $La_2Mo_2O_9$ est également possible par micro-ondes mais elle implique un chauffage à 1000°C pour éliminer le graphite requis par ce type de préparation . La température de synthèse étant alors supérieure à la température de synthèse par voie solide conventionnelle (~ 950°C), la préparation par micro-ondes ne semble pas apporter d'amélioration notable.

D'autres méthodes de synthèse ont alors été employées telles qu'une méthode de Pechini modifiée [66, 72, 73], la méthode sol-gel par polymérisation méthacrylamide [74], la lyophilisation [75], la précipitation, la méthode citrate, acetylacetonate ou l'imprégnation d'échantillons poreux par une solution contenant des cations de lanthane et de molybdène . Ces méthodes présentent l'avantage d'obtenir de petites particules sans avoir recours à un traitement mécanique. Cependant, la voie citrate a pour inconvénient d'aboutir à des compacités de pastille relativement faibles (85%) [76]. La tendance de cette méthode à former des grains inhomogènes en taille peut expliquer la difficulté à atteindre des compacités > 90% avec cette méthode de synthèse. La synthèse de $La_2Mo_2O_9$ par la voie sol-gel par polymérisation méthacrylamide avec un recuit final à 800°C aboutit à la formation d'agrégats [74] qui empêchent d'atteindre des compacités de pastille élevées. Par ailleurs, cette méthode exige l'utilisation de grandes quantités de produits organiques ce qui constitue un obstacle à son industrialisation [77]. Selon Marrero-Lopez *et al.*, qui ont comparé quatre voies de synthèse différentes sur le composé α-$La_2Mo_2O_9$, la morphologie des échantillons dépend principalement de leur méthode de préparation. D'après leur étude, les poudres synthétisées par lyophilisation et par méthode acetylacetonate, ayant des tailles moyennes de grains inférieures à celles obtenues par les méthodes citrate et par précipitation, engendrent des pastilles compactes (90-96%) à des températures relativement basses. Ainsi, la méthode de synthèse par lyophilisation permet d'obtenir un échantillon de 96% de densité

relative avec une taille moyenne des grains évaluée à 5µm, après frittage à 1000°C pendant 5h. Sachant que George *et al.*[52] ont obtenu, par voie conventionnelle, des pastilles de $La_2Mo_2O_9$ de même densité en chauffant 50°C plus haut, l'avantage de cette méthode semble être principalement d'éviter la pollution des échantillons par broyage mécanique. Mais des impuretés peuvent toujours provenir des composés organiques utilisés dans ces synthèses comme l'ont observé Marrero-Lopez *et al.*. De plus, la multiplication des joints de grain induite par la petite taille de grain produite par ces méthodes risque d'augmenter la résistance des joints de grain et de diminuer la conductivité du matériau dans son ensemble. En outre, la méthode par lyophilisation préserve un nombre de transport ionique élevé entre 0.985 et 0.990 à 750°C sous O_2(1 atm)/air(0.21 atm) (calculée à partir d'une méthode de la fem modifiée) contre 0.999 à pression ambiante à la même température pour $La_2Mo_2O_9$ synthétisé par voie solide (calculée à partir de la méthode de polarisation de Hebb-Wagner) .

Tealdi *et al.* ont montré que $La_2Mo_2O_9$, préparé par une méthode de Pechini modifiée, présentait la même conductivité totale que préparé par voie conventionnelle à même température de synthèse dans les deux cas (900°C). Les pastilles utilisées furent frittées à 900°C pendant 24 heures dans les deux cas. Ils étudièrent également l'influence de la température de frittage en chauffant un échantillon préparé par la méthode de Pechini modifiée à 1200°C pendant 72 heures et n'observèrent aucun changement notable.

Chaque méthode de synthèse semble donc présenter des avantages et des inconvénients et, quelle que soit la méthode employée, la compacité est le paramètre clef à optimiser pour obtenir une bonne conductivité.

3.3. Conclusion quant à l'apport des substitutions aux propriétés électriques

Les substitutions sur le site du molybdène et la plupart des substitutions testées sur le site du lanthane permettent, à partir d'un taux de substitution donné, de stabiliser la forme β en supprimant la transition de phase α/β. Ces composés permettent en conséquence d'améliorer la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ à températures intermédiaires ainsi que ses propriétés mécaniques. La substitution par le tungstène pouvant atteindre 75% permet de diminuer la réductibilité de $La_2Mo_2O_9$ mais abaisse la conductivité. Les doubles substitutions A/W pourraient permettre d'obtenir un matériau à la fois stable en milieu réducteur et bon conducteur ionique mais, jusqu'à ce jour, une seule étude existe sur le sujet et la composition testée n'a pas permis d'éviter la baisse de conductivité induite par le tungstène. Le ***Tableau I.8*** regroupe les composés étudiés, stabilisés sous la forme β, dont la conductivité a été mesurée sur des échantillons de compacité élevée et/ou optimisée. Les conductivités données correspondent aux conductivités totales enregistrées à 700°C. La part de la conductivité électronique n'est pas toujours indiquée dans les études de la littérature mais toutes les valeurs de nombre de transport ionique déterminées jusqu'à maintenant ont indiqué que la conductivité électronique était

négligeable, du moins au-dessous de 800°C. Par exemple, les composés substitués par Bi, V, W, ont un nombre de transport ionique supérieur à 0.99 en dessous de 800°C à pression atmosphérique mais cette valeur diminue à plus haute température ou quand la pression partielle d'oxygène diminue.[59, 46]

Tableau I.8. *Composés LAMOX présentant les conductivités les plus élevées et dont la compacité a été optimisée*

Substituant	Taux de substitution	Composition	Méthode de synthèse	Compacité	Conductivité totale (bulk+joint de grain) à 700°C (S/cm)	Refs.
-	0%	$La_2Mo_2O_9$	Voie solide conventionnelle	~ 96%	~ 0.055*	52
			Voie solide + broyage	> 97%	0.044	56
			lyophilisation	96%	~ 0.08*	76
			lyophilisation	> 98%	~ 0.08	53
			Voie acetylacetonate	90%	~ 0.03*	76
			Voie citrate	85%	~ 0.045*	76
			Pechini modifiée	~ 90%	~ 0.055*	42
Y^{3+}	5%	$La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$	Voie solide conventionnelle	~ 96%	~ 0.045*	52
Eu^{3+}	2.5%	$La_{1.95}Eu_{0.05}Mo_2O_9$	lyophilisation	92-98%	~ 0.083*	57
Gd^{3+}	15%	$La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$	Voie solide conventionnelle	~ 96%	~ 0.02*	52
Dy^{3+}	10%	$La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9$	Voie solide + broyage	> 97%	0.35	56
Er^{3+}	10%	$La_{1.8}Er_{0.2}Mo_2O_9$	Voie solide + broyage	> 97%	0.26	56
Bi^{3+}	15%	$La_{1.7}Bi_{0.3}Mo_2O_9$	Voie solide conventionnelle	89-92%	~ 0.045*	59, 46
W^{6+}	25%	$La_2Mo_{1.5}W_{0.5}O_9$	lyophilisation	> 98%	~ 0.06*	44, 53
K^+	5%	$La_{1.9}K_{0.1}Mo_2O_{8.9}$	Pechini modifiée	~ 90%	~ 0.045*	42
Rb^+	5%	$La_{1.9}Rb_{0.1}Mo_2O_{8.9}$	Pechini modifiée	~ 90%	~ 0.055*	42
Ba^{2+}	3%	$La_{1.94}Ba_{0.06}Mo_2O_{8.97}$	Méthode citrate-nitrate	95%	~ 0.025*	67
	8%	$La_{1.84}Ba_{0.16}Mo_2O_{8.92}$	Voie solide + broyage	95%	~ 0.03*	68
V^{5+}	2.5%	$La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{8.975}$	Voie solide + broyage	89-92%	~ 0.075*	59
Gd^{3+}/ W^{6+}	15%/60%	$La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_{0.8}W_{1.2}O_9$	Voie solide conventionnelle	~ 96%	~ 0.015*	52

** valeurs déduites des courbes de conductivité totale présentées dans les articles référencés (erreur de lecture évaluée ± 0.01S/cm)*

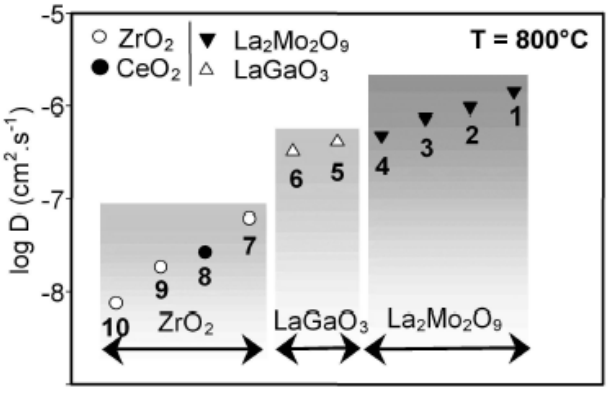
En général, nous pouvons observer que les substitutions qui permettent de stabiliser la forme β à température ambiante n'assurent pas forcément une conductivité supérieure à $La_2Mo_2O_9$ à haute température. Et inversement, des substitutions qui ne permettent pas de supprimer la transition de phase peuvent permettre d'obtenir une conductivité supérieure à celle de $La_2Mo_2O_9$ à haute

température (cf. les composés substitués par Nd^{3+} ou Na^{+}). Toutefois, de nombreuses études ont été effectuées sur des composés de faible compacité et ne figurent donc pas dans le ***Tableau I.8***.

En observant les différentes études du tableau, nous pouvons constater que la méthode par lyophilisation permet d'atteindre les meilleures conductivités et également les meilleures compacités. Ceci démontre une fois de plus l'intérêt d'optimiser la compacité des échantillons. Les substitutions à l'europium et au vanadium permettent d'atteindre les plus hautes conductivités. L'introduction de lacunes dans le matériau via les substitutions aliovalentes testées n'a pas permis d'augmenter la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ à haute température et au contraire, une légère baisse est même observée. En outre, des anomalies ont été remarquées dans le cas des substitutions aliovalentes par le calcium et le baryum comme l'évolution non linéaire des paramètres de maille en fonction du taux de substitution. Mieux comprendre le comportement de ces matériaux et les paramètres qui régissent leur conductivité pourrait nous aider à améliorer leurs performances. Par ailleurs, les substitutions doubles A/W sont prometteuses et leur étude devrait être étendue.

3.4. Diffusion de l'oxygène dans les composés LAMOX

La grande mobilité des anions dans ces matériaux a été mise en évidence par mesures de diffusion de l'oxygène. Les échantillons ont été exposés à une atmosphère de $H_2{}^{18}O$, le coefficient d'échange de surface étant augmenté dans la vapeur d'eau. Une série d'échantillons LAMOX denses furent échangés à différentes températures dans de telles atmosphères et la profondeur de pénétration de ^{18}O par diffusion fut mesurée par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) pour déterminer les coefficients de diffusion des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure I.22* . Les coefficients de diffusion obtenus sont supérieurs à ceux de la zircone stabilisée et des gallates de lanthane LSGM (***Figure I.22***) figurant dans la littérature [78, 79].



Composés (T = 800°C)	No.	D ($cm^2.s^{-1}$)
$La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_2O_9$	1	1.41×10^{-6}
$La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$	2	9.62×10^{-7}
$La_{1.4}Nd_{0.6}Mo_2O_9$	3	7.44×10^{-7}
$La_{1.7}Gd_{0.3}Mo_{0.8}W_{1.2}O_9$	4	4.8×10^{-7}
$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$	5	4.13×10^{-7}
$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$	6	3.24×10^{-7}
$Zr_{0.81}Y_{0.19}O_{2-\delta}$	7	6.2×10^{-8}
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$	8	2.7×10^{-8}
$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{2-\delta}$	9	1.87×10^{-8}
$Zr_{0.858}Ca_{0.142}O_{2-\delta}$	10	7.54×10^{-8}

***Figure I.22**. Comparaison des coefficients de diffusion pour différents matériaux conducteurs ioniques [50, 78, 79].*

Comparativement, les conductions anioniques de $La_2Mo_2O_9$ et de LSGM [80] sont similaires autour de 700-800 °C. Dans le cas des molybdates de lanthane, le nombre de porteurs de charges, déduit de l'équation de Nernst et des courbes de conductivité des mêmes échantillons, est d'environ 5 à 6 par maille (sur 18 atomes d'oxygène au total). Ce résultat peut être corrélé au nombre d'atomes oxygène en site supplémentaire O3 localisé dans $La_2Mo_2O_9$ à la place de la paire d'électrons de l'étain dans β-$SnWO_4$ [32, 31, 50], qui est égal à 4.56/18 à 670°C .

3.5. Transition de phase et mécanismes de conduction

Dans $La_2Mo_2O_9$, le brusque saut de conductivité résultant de la transition de phase α/β sépare deux régimes. Les énergies d'activation, calculées par les lois d'Arrhenius sont de l'ordre de 1 eV. Nous avons vu que dans le cas de la plupart des composés substitués, stabilisés sous la forme β à température ambiante, le brusque saut de conductivité n'est plus visible conformément à la suppression de la transition de phase. Il est toutefois remplacé par un point d'inflexion vers 440°C et une évolution particulière des courbes de conductivité.

Cette évolution thermique particulière de la conductivité a déjà été observée [81] dans des électrolytes solides amorphes ou polymères. Elle est généralement interprétée comme résultant de la transition entre deux mécanismes : l'un thermiquement activé à basse température (évolution type Arrhénius), l'autre assisté par la matrice à haute température (mécanisme VTF : Vogel-Tamman-Fulcher). Dans un mécanisme VTF, la conductivité ionique σ suit une loi empirique du type $\sigma T^{1/2}=\sigma_0.\exp[-B/R(T-T_0)]$. La température de transition T_0 désigne la température de transition vitreuse à l'équilibre. Cette température est couramment située à environ 50°C en dessous de la température de transition vitreuse T_g. Dans le cas des polymères conducteurs, le transport de charge est considéré comme étant couplé avec une certaine mobilité de la matrice polymère. En effet, la barrière énergétique de la migration ionique est fortement dépendante de l'environnement direct de l'espèce ionique. Cette barrière est en changement constant en raison de la mobilité des chaînes polymères au-dessus d'une certaine température, laquelle dépend précisément de la nature de la matrice polymère. La migration ionique est alors qualifiée de thermiquement assistée par les déformations du réseau (contrairement au mécanisme thermiquement activé de type Arrhénius) . Le modèle VTF est peu évoqué dans le cas de conducteurs ioniques de type oxyde. Une transition du type Arrhenius/VTF a déjà été proposée pour les conducteurs par ions Li^+ (LLTO = (La,Li,□)TiO_3) [82]. Dans ce cas il y aurait, à partir d'une certaine température, une libration des octaèdres TiO_6 permettant la migration thermiquement assistée des porteurs de charge d'un site à l'autre. Dans le cas de la famille LAMOX, le modèle VTF s'ajuste bien aux courbes de conductivité des matériaux cubiques (***Figure I.23***).

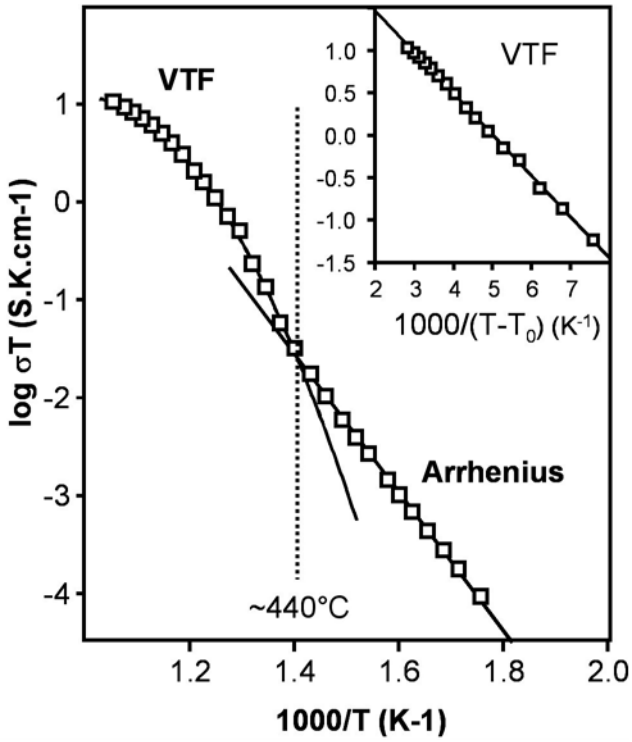


Figure I.23. *Courbe de conductivité de $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ (points) et modèles de type Arrhenius à basse température et VTF à haute température (lignes)*

L'augmentation de conductivité observée vers 440°C pourrait donc s'interpréter comme une transition Arrhenius/VTF. Dans ce cas, elle résulterait d'une transition au sein d'une matrice solide entre un état statique désordonné des ions oxygène à basse température et un état dynamique désordonné à haute température. Lors du refroidissement, le désordre dynamique des ions oxygène serait « gelé » soit dans un désordre statique dû au désordre cationique imposé par la substitution dans le cas des composés LAMOX cubiques (sans changement de symétrie : stabilisation de la forme β à température ambiante) soit dans un état ordonné lacunes/O^{2-} dans le cas de $La_2Mo_2O_9$, avec cette fois un abaissement de symétrie dû à l'ordre local (forme α). Cet ordre pourrait toutefois être partiel puisqu'il semblerait que, contrairement à la structure cristalline publiée, une certaine part de désordre statique d'ions O^{2-} ait été repérée par diffraction neutronique à température ambiante dans la forme α [83].

La ***Figure I.24*** propose un parallèle entre diverses transitions Arrhenius/VTF proposées pour différentes catégories de matériaux, avec passage d'un désordre statique vers un désordre dynamique des porteurs de charge.

Récemment, Georges *et al.*[84] ont étudié l'évolution des courbes de conductivité de la série des composés LAMOX $La_2Mo_{2-y}W_yO_9$, et ont tenté de corréler les paramètres des modèles Arrhenius et VTF avec les modifications structurales induites par la substitution .

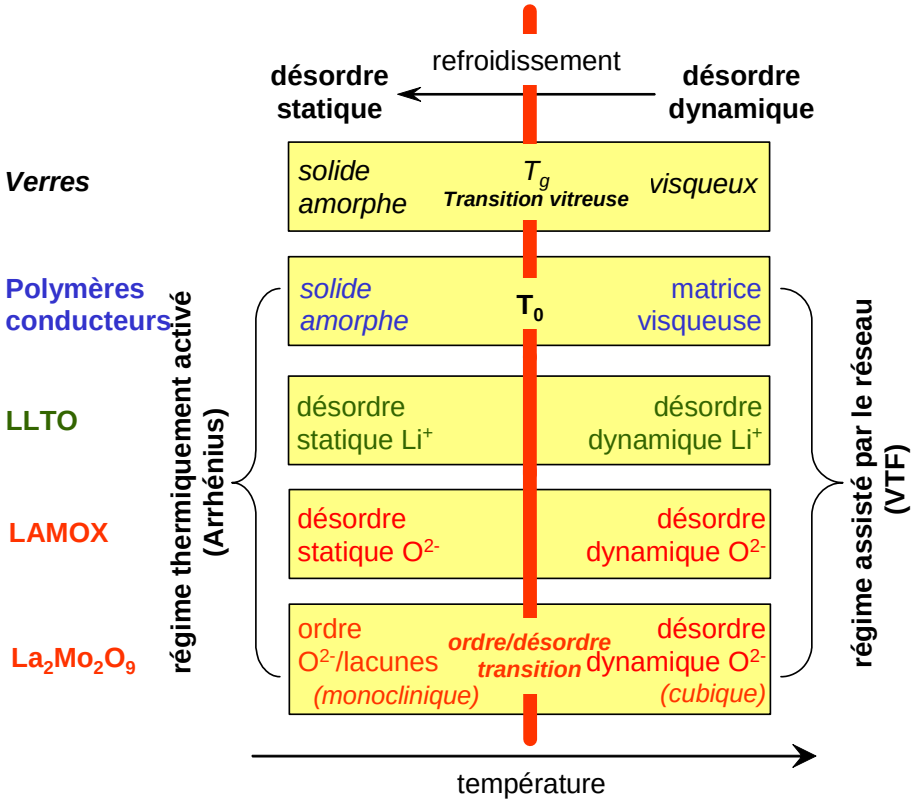


Figure I.24. *Illustration des transitions de régime de transport ionique Arrhénius/VTF proposés pour différents types de matériaux*

3.6. Apports des mesures de frottement interne

3.6.1. Etude de $La_2Mo_2O_9$ par relaxation mécanique

Wang *et al.* ont effectué des mesures de relaxation mécanique (aussi appelé frottement interne) accompagnées de mesures de relaxation diélectriques. La relaxation mécanique mesure en général la dissipation d'énergie élastique (Q^{-1}) tandis que la technique de relaxation diélectrique permet de mesurer la dissipation de l'énergie électrique ou la tangente de l'angle de perte (tan δ) due à la réorientation des défauts sous un champ électrique. La combinaison de ces deux techniques ayant été appliquée avec succès dans l'étude de matériaux oxydes tels que ZrO_2 et CeO_2 [85] , Wang *et al.* les utilisèrent tout d'abord afin d'étudier $La_2Mo_2O_9$ [86, 87]. Ils observèrent deux pics par frottement interne. Le premier vers 500°C a été associé à la transition de phase α/β. La présence d'un deuxième pic, noté PL, vers 100°C était inattendue. Ce dernier s'est révélé être un pic de relaxation mécanique bien prononcé composé en réalité de deux pics P1 et P2. Un seul pic fut observé cependant par mesure diélectrique. Les valeurs d'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel correspondant aux pics de relaxation sont présentés ***Tableau I.9.*** Wang *et al.* remarquèrent que les énergies d'activation des trois

pics sont de l'ordre de 1.0 eV. Or, ils rappèlent que la diffusion des ions oxygène à courte distance *via* des lacunes peut donner lieu à une relaxation mécanique typique sous une contrainte périodique ayant une énergie d'activation comprise entre 1.0 et 1.5 eV dans les électrolytes solides [88, 89, 90] . De ce fait, ils ont suggéré que les pics P1 et P2 pourraient résulter de deux types de diffusion d'oxygène à courte distance entre les différents sites oxygène i.e. O(1)↔O(2) et O(1)↔O(3) respectivement. La relaxation diélectrique, Pd, bien qu'unique, est supposée être la signature des deux processus de migration précédents. La migration entre les sites O(2) et O(3) n'est pas envisagée du fait de la petite distance entre ces sites. En effet, sur la ***Figure I.25***, on peut voir, représentées par les flèches en pointillés, la plus petite distance entre O(1) et O(2), de 2.5551 Å (le long des arêtes des tétraèdres MoO_4) et celle entre O(1) et O(3), de 2.6166 Å (entre les sites O(1) situés au sommet des octaèdres LaO_6 et leur plus proche voisin O(3)). Or la plus courte distance entre O(2) et O(3), représentée par un trait en pointillés, est d'environ 1.7344 Å. Cette très petite distance implique une très petite barrière d'énergie afin de passer d'un site à un autre et ne pourrait pas être détectée dans les conditions de fréquences et de températures utilisées par Wang *et al.* Ils n'excluent cependant pas qu'une diffusion à longue distance des oxygènes pourrait avoir lieu selon le schéma O(1)↔O(2) ↔O(3) ↔O(1).

Tableau I.9. *Paramètres réels d'activation correspondant aux pics P_1, P_2 et P_d.* [86]

	P_1 peak	P_2 peak	P_d peak
E^* (eV)	0.9	1.1	0.99
τ_0^* (s)	3×10^{-16}	2×10^{-16}	5×10^{-14}

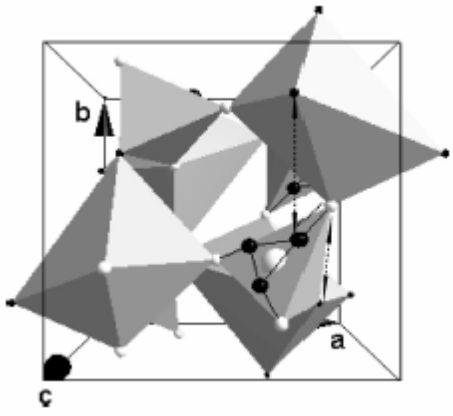


Figure I.25. *Structure cristalline de $La_2Mo_2O_9$ d'après la référence 86. Sont représentés des octaèdres [LaO_6] et les tétraèdres [MoO_4]. Les grandes et petites sphères noires représentent les sites O3 et O1 respectivement, les grandes et petites sphères blanches représentent les sites Mo et O2 respectivement.* [86, 91]

3.6.2. Influence des substitutions du lanthane sur la de friction interne

Le pic de friction interne détecté vers 100°C sur $La_2Mo_2O_9$ (PL = P1+P2) par Wang, Fang *et al.* existe également sur les échantillons substitués par Ca (5, 10 et 15%) , K [64, 91], Bi [91, 92], W (12.5, 37.5, 50 et 70%) [93]. Seul un pic de relaxation diélectrique (Pd2) est observé dans les échantillons de $La_2Mo_2O_9$ pur et faiblement substitués. Mais un autre pic de relaxation (Pd1) devient visible à plus basse température pour des taux de substitution en K et Bi excédant 2%. En augmentant le taux de substitution par le Ca, K et Bi, les énergies d'activation de tous les pics augmentent et l'intensité des pics P2, P1, Pd1 et Pd2 varient. De ces observations il a été déduit que le potassium et le calcium ont un effet bloquant sur la diffusion des ions oxygène [65, 64]. Une diminution de l'énergie d'activation observée lorsque la substitution en calcium atteint 15% a conduit à penser que la diffusion des ions oxygène devient plus facile à haut taux de substitution en calcium. Cependant, rappelons que les diagrammes de rayons X présentés par ces auteurs révèlent des impuretés dès 5% de substitution en calcium. Les mesures demanderaient donc à être reproduites sur des composés purs si tant est que ces substitutions soient possibles. L'augmentation de l'énergie d'activation dans le cas des substitutions au Bi est expliquée par la diminution du volume libre dans la maille due à l'occupation des sites possibles des lacunes d'oxygène par les doublets électroniques de Bi^{3+} [91]. Or, Fang *et al.* [94] rappellent que la substitution peut entraîner d'autres effets tels qu'une distorsion de la maille en supprimant la transition de phase, l'expansion de la maille ou son rétrécissement, la formation de clusters substituant-lacune dues aux interactions élastiques ou chimiques. Ces effets influencent de façon complexe la hauteur de pic et l'énergie d'activation des pics de relaxation. Les auteurs n'étant pas pour l'instant en mesure de séparer la contribution d'un effet par rapport aux autres, ces effets pourraient avoir faussé leurs analyses. Des études supplémentaires doivent être menées sur des monocristaux ou des films épitaxiaux.

Dans le cas des composés substitués par du tungstène, un deuxième pic de friction interne, PH, est observé et a été associé à une transition d'un désordre statique à un désordre dynamique des ions oxygène. Selon les auteurs, cette transition correspond probablement à la transition observée sur les courbes de conductivité des composés au tungstène étudiés et interprétée comme étant une transition de mécanisme de conduction Arrhenius/VTF .

3.7. Compatibilité des matériaux LAMOX avec les matériaux d'électrode

La compatibilité chimique et mécanique des matériaux LAMOX avec les matériaux classiques d'électrode est une autre condition à remplir afin de pouvoir utiliser ces céramiques dans des piles de type SOFC. Le manganite de lanthane $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM), la cobaltite de lanthane $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) et l'oxyde $La_2NiO_{4+\delta}$ sont considérés comme de bons matériaux de

cathode. Concernant la compatibilité chimique de $La_2Mo_2O_9$ avec ces matériaux, des tests ont montré que $La_2Mo_2O_9$ réagissait avec la perovskite LSCF aux températures intermédiaires 600°C-700°C et avec $La_2NiO_{4+\delta}$ à 600°C, excluant l'utilisation d'électrodes de ces types dans une pile ayant un composé LAMOX pour électrolyte. LSM ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$) est le matériau le moins réactif parmi les matériaux de cathode testés puisque sa réaction avec $La_2Mo_2O_9$ débute seulement entre 700 et 800°C [95, 96]. Mais il faudrait encore réduire cette réactivité. Les anodes communément utilisées sont composées de nickel en association avec des matériaux d'électrolyte tels que YSZ ou CGO. Ces combinaisons céramique/métal sont appelées cermets et sont préparées à partir d'un mélange contenant NiO, le nickel étant, par la suite, réduit en nickel métallique. L'utilisation de la céramique YSZ dans ces cermets est à éviter car elle forme avec $La_2Mo_2O_9$, la phase isolante parasite $La_2Zr_2O_7$. Par contre, jusqu'à 1000°C, ni CGO ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), ni Ni, ni NiO ne réagissent avec $La_2Mo_2O_9$ ce qui fait des cermets Ni-CGO de bons matériaux d'anode pour des électrolytes de type LAMOX. D'autant plus que leurs coefficients d'expansion thermique sont semblables .

Les matériaux LAMOX offrent donc des possibilités de compatibilité avec les matériaux d'électrode. De plus, ces possibilités peuvent être élargies en modulant les propriétés de $La_2Mo_2O_9$ grâce aux substitutions. Ainsi, si les cermets Ni-$La_2Mo_2O_9$ ne sont pas applicables à cause de la réductibilité de $La_2Mo_2O_9$, un cermet Ni-LAMOX utilisant un composé plus stable, i.e. substitué par du tungstène, pourrait remédier à ce problème . De même, le coefficient d'expansion thermique de $La_2Mo_2O_9$ de 14-18.10^{-6} °C^{-1} d'après Tsai *et al.* peut être grandement réduit par des substitutions de La ou Mo par Er [56] ou W respectivement. Ceci donne une certaine flexibilité quant à la compatibilité mécanique des matériaux LAMOX avec les matériaux d'électrode.

4. Conclusion et objectifs de l'étude

L'utilisation des matériaux LAMOX en tant qu'électrolyte semble prometteuse par leur grande conductivité ionique, la possibilité de supprimer la transition de phase α/β dans de nombreux cas, la possibilité de remédier à leur réductibilité et par leur compatibilité avec certains matériaux d'électrode. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens et l'étude de ces matériaux doit être continuée et approfondie.

Les substitutions isovalentes ayant été très étudiées avant le début de cette thèse, le but du travail présenté ici était d'étudier les substitutions aliovalentes et l'effet que pouvait avoir l'introduction de lacunes supplémentaires dans la structure, sur les propriétés électriques des matériaux. A partir de 2003, des études de substitutions aliovalentes ont commencé à être publiées. Cependant, ces travaux ont révélé des anomalies. Ainsi, des évolutions non linéaires des paramètres de maille en fonction du taux de substitution ont été mises en évidence dans le cas des substitutions par le

calcium et le baryum. De plus, la stabilisation de la forme β du composé 4%Ca dans tout le domaine thermique étudié est ambiguë. La stabilisation n'est pas non plus toujours évidente dans le cas des substitutions isovalentes. Ainsi, Tsai *et al.* ont observé un saut de conductivité sur le composé 10%Sm alors qu'aucune transition n'est visible par ATD. De même sur le composé parent, la forme métastable β à température ambiante a été observée sur un monocristal trempé et pourrait l'être également sur des composés pulvérulents. Ces observations montrent que le comportement thermique des échantillons doit être étudié et particulièrement dans le cas de substitutions aliovalentes qui, par l'introduction de lacunes supplémentaires dans la structure, pourraient provoquer l'instabilité de cette structure. Nous nous attacherons à étudier ces comportements par analyse thermique et thermodiffraction des rayons X. Des paramètres tels que l'historique thermique et la mise en forme des matériaux seront pris en compte. La compacité des échantillons de la littérature n'a pas toujours été optimisée avant mesure de conductivité et la part de la conductivité électronique n'a pas été déterminée systématiquement. Au cours de ce travail, nous nous appliquerons donc à préparer des échantillons les plus compacts possibles pour les mesures de conductivité. Les enregistrements de conductivité totale seront effectués par spectroscopie d'impédance complexe permettant de séparer la contribution des électrodes et en théorie de séparer également les contributions des joints de grain et du « bulk ». Enfin, la part de la conductivité électronique de chaque échantillon sera évaluée de façon à s'assurer que la conductivité est majoritairement ionique.

En prenant ces précautions, nous étudierons des substitutions aliovalentes sur le site du lanthane et également, pour la première fois, les substitutions doubles cations aliovalent/tungstène correspondantes. Par ailleurs, les substitutions au vanadium qui, d'après la littérature, promettent de bons résultats seront étudiées en essayant d'augmenter la compacité des échantillons qui n'était que de 89-92%. Nous testerons en outre les capacités de ce type de composés en catalyse hétérogène, ce qui nous amènera à tester une méthode de synthèse par complexe polymérisable. Enfin, l'augmentation de conductivité observée vers 440°C sur les échantillons stabilisant la forme β et interprétée comme étant une transition de régime Arrhénius/VTF sera étudiée dans le cas de composés substitués de façon aliovalente.

Références

[1] Skinner, S. J.; Kilner, J. A.; *Materials Today*, **2003,** vol 6, 3, 30-37

[2] Subbarao, E.C.; *Advances in Ceramics*, éditeurs : Heuer, A.H. & Hobbs, L.W., vol. 3, *Science and Technology of Zirconia* I 1-24 (American Ceramic Society, Colombus, Ohio, **1981**)

[3] Takahashi, T., Iwara, H.; *J. Appl. Electrochem.*, **1973**, 3, 65-72

[4] Harwig, H.A.; Gerards, A.G.; *J. Solid State Chem.*, **1978**, 26, 265-274

[5] Kendall, K. R.; Navas, C.; Thomas, J.K.; zur Loye, H.-C.; *Solid State Ionics*, **1995**, 82, 215-223

[6] Goodenough, J. B.; Ruiz-Diaz, J. E.; Zhen, Y. S.; *Solid State Ionics*, **1990**, 44, 21-31

[7] Jayaraman, V.; Magrez, A.; Caldes, M.; Joubert, O.; Ganne, M.; Piffard Y.; Brohan, L.; *Solid State Ionics*, **2004**, 170, 17-24

[8] Rolle, A.; Vannier, R.N.; Giridharan, N.V.; Abraham, F.; *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 2095-2103

[9] Abraham, F.; Debreuille-Gresse, M.F.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G. ; *Solid State Ionics*, **1988**, 30, 529-532

[10] Abraham, F.; Boivin, J.C.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G. ; *Solid State Ionics*, **1990**, 40-41, 934-937

[11] Tuller, H.L.; *Solid State Ionics*, **1997**, 94, 63-74

[12] Abram, E.J.; Sinclair D.C.; West, A.R.; *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1978-1979

[13] León-Reina, L.; Martín-Sedeño, M. C.; Losilla, E. R.; Cabeza, A.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Marques, F. M. B.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G.; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2099-2108

[14] Esaka, T.; *Solid State Ionics*, **2000**, 136-137, 1-9

[15] Joubert, O.; Magrez, A.; Chesnaud, A.; Caldes, M. ; Jayaraman, V. ; Piffard, Y.; Brohan, L.; *Solid State Sciences*, **2002**, 4, 1413-1418

[16] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O; Retoux, R.; Laligant, Y.; *Nature*, **2000**, 404, 856-858

[17] Chadwick, A. V. ; *Nature*, **2000**, vol. 408, 925-926

[18] Owens, B.B.; *Journal of Power Sources*, **2000**, 90, 2-8

[19] www. Clubpac. Free

[20] Steele, B.C.H.; Heinzel, A.; *Nature*, **2001**, 414, 345-352

[21] Huijsmans, J.P.P. ; *Current Opinion in Solid State and Materials Sciences*, **2001**, 5, 317-323

[22] Kharton, V.V. ; Marques, F.M.B. ; Atkinson, A. ; *Solid State Ionics*, **2004**, 174, 135-149

[23] Boivin, J.-C.; *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3, 1261-1266

[24] Alekseev, F.P.; Get'man, E.I. ; Koshcheev, G.G. ; Mokhosoev, M.V. ; *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 14, 1558 (1969).

[25] Fournier, J.P. ; Fournier, J. ; Kohlmuller, R ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 4277-4283

[26] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P.; *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 119-124

[27] Boivin, J. C.; Mairesse, G. ; *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2870-2888

[28] Pérez-Coll, D. ; Núñez, P. ; Marrero-López, D. ; Abrantes, J.C.C. ; Frade, J.R., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2004**, 8, 644

[29] Kharton, V.V.; Marques, F.M.B.; Atkinson, A.; *Solid State Ionics*, **2004**, 174, 135-149

[30] Kuang, W. ; Fan, Y. ; Qiu, J. ; Chen, Y. ; *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(1), 19-20

[31] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R. ; Lacorre, P.; *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2575-2580

[32] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Altorfer, F. ; Sheptyakov, D. ; Fauth, F. ; Suard, E. ; Advances in Science and Technology 33, *10th International Ceramics Congress*, **2003**, Part D, (ed. P. Vincenzini) pp.737-747

[33] Georges, S.; Goutenoire, F. ; Altorfer, F. ; Sheptyakov, D. ; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P.; *Solid State Ionics*, **2003**, 161, 231-241

[34] Emery, J.; Massiot, D.; Lacorre, P.; Laligant, Y; Conder, K.; *Magn. Reson. Chem.*, **2005**, 43, 366-371

[35] Radosavljevic Evans, I.; Howard, J.A.K.; Evans, J.S.O.; *Chemistry of Materials,* **2005**, 17, 4074-4077

[36] ICSD, Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruh, 2004

[37] Lacorre, P.; *Solid State Sciences*, **2000**, 2, 755-758

[38] Richard A. Swalin, *Thermodynamics of Solids second edition*, 1967, Wiley –interscience publication, J. Wiley and sons, New-York, London, Sydnay, Toronto, 88

[39] Rao, C.N.R. et Raveau, B.; *Transition metal oxides*, 1995, VCH, New York, 27

[40] Hayward, S.A.; Redfern, S.A.T.; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004**, 16, 3571-3583

[41] Voronkova, V.I.; Yanovskii, V.K.; Kharitonova, E.P.; *Crystallography Reports*,, **2005**, vol. 50, 5, 874-876

[42] Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. ; *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, 14, 3553-3557

[43] Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Abrantes, J.C.C. ; Frade, J.R.; *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2004**, 8 (9), 638-643

[44] Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J.C.; Irvine, J.T.S.; Núñez, P.; *Electrochemica Acta*, **2005**, 50, 4385-4395

[45] Subasri, R.; Näfe, H.; Aldinger, F.; *Materials Research Bulletin*, **2003**, 38, 1965-1977

[46] Marozau, I.P.; Marrero-López, D.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Tsipis, E.V.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3517-3524

[47] Kharton, V.V.; Viskup, A.P.; Figueiredo, F.M.; Naumovich, E.N. ; Yaremchenko, A.A.; Marques, F.M.B ; *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 2879

[48] Kharton, V.V.; Marques, F.M.B; *Solid State Ionics*, **2001**, 140, 381

[49] Tarancón, A.; Norby, T.; Dezanneau, G.; Morata, A.; Peiró, F.; Morante, J.R. ; *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, 7 (10), A373-A375

[50] Georges, S.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Steil, M.C.; Skinner, S.J.; Wiemhöfer, H.-D., Lacorre, P.; *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, **2004**, 7, 51-57

[51] Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E. ; Lacorre, P. ; *Journal of Solid State Chemistry*,**1999**, 142, 228-235

[52] Georges, S.; Goutenoire, F.; Lacorre, P.; Steil, M.C.; *Journal of the European Ceramic Society,* **2005**, 25, 3619-3627

[53] Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Zhou, W.; Irvine, J.T.S.; Núñez, P.; *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 278-288

[54] Schannon, R. D.; *Acta Cryst.,* **1976**, A32, 751

[55] Wang, X.P., Fang, Q.F.; Li, Z.S.; Zhang, G.G.; Yi, Z.G.; *Applied Physics Letters*, **2002**, 81, 18

[56] Tsai, D-S.; Hsieh, M-J.; Tseng, J-C.; Lee, H-Y.; *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 481-487

[57] Marrero-López, D.; Núñez, P. ; Abril, M.; Lavín, V. ; Rodríguez-Mendoza, U.R. ; Rodríguez, V.D.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 345&346, 377-381

[58] Yang, J.; Gu, Z.; Wen, Z.; Yan, D.; *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 523-530

[59] Marozau, I.P.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Vyshatko, N.P.; Viskup, A.P.; Frade, J.R.; Marques, F.M.B., *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 361-371

[60] Georges, S.; Goutenoire, F. ; Laligant, Y.; Lacorre, P. ; *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 2317-2321

[61] Collado, J. A.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S.; *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 167, 80-85

[62] Corbel, G.; Laligant, Y.; Goutenoire, F. ; Suard, E. ; Lacorre, P. ; *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 4678-4684

[63] Arulraj, A.; Goutenoire, F.; Tabellout, M.; Bohnke, O.; Lacorre, P.; *Chem. Mater.,* **2002**, 14, 2492-2498

[64] Wang, X.P.; Cheng, Z.J.; Fang, Q.F.; *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 761-765

[65] Wang, X.P., Fang, Q.F.; *Solid State Ionics*, **2002**, 146, 185-193

[66] Subastri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F; *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 129-137

[67] Basu, S. ; Sujatha Devi, P. ; Maiti, H.S. ; *Applied Physics Letters*, **2004**, Vol. 85, No. 16, 3486-3488

[68] He, T.; Huang, Y.; He, Q.; Ji, Y.; Pei, L.; Liu, J.; Lu, Z.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 388, 145-152

[69] Basu, S.; Sujatha Devi, P.; Maiti, H.S.; *Journal of The Electrochemical Society*, **2005**, 152 (11), A2143-A2147

[70] Nguyen, T.L. ; Dokiya, M. ; Wang, S.; Tagawa; H.; Hashimoto, T.; *Solid State Ionics*, 2000, 130, 229-241

[71] Khadasheva, Z.S.; Venskovskii, N.U.; Safronenko, M.G.; Mosunov, A.V.; Politova, E.D.; Stefanovich, S.Yu.; *Inorganic Materials*, **2002**, Vol. 38, No. 11, 1168-1171

[72] Kuang, W. ; Fan, Y. ; Yao, K. ; Chen, Y.; *Journal of Solid State Chemistry*, **1998**, 140, 354-360

[73] Rocha, R.A. ; Muccillo, E.N.S. ; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4268-4272

[74] Tarancón, A.; Dezanneau, G.; Arbiol, J.; Peiró, F.; Morante, J.R.; *Journal of Power Sources*, **2003**, 118, 256-264

[75] Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J.C.; Núñez, P. ; Abrantes, J.C.C. ; Frade, J.R.; *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 2378-2386

[76] Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; *Journal of Alloys and Compounds,* **2006**, 422, 249-257

[77] Kakihana, M.; Yoshimura, M.; *Bull. the Chemical Society of Japan*, **1999**, 72, 1427-1443

[78] Ishihara, I.; Kilner, J.A.; Honda, M.; Sakai, N.; Yokokawa, H. ; Takita, Y. ; *Solid State Ionics*, **1998**, 113-115, 593

[79] Kilner, J.A.; *Solid State Ionics*, **2000**, 129, 13

[80] Feng, M.; Goodenough, J.B.; *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **1994**, 31, 663

[81] Rainer, M.A.; Aspects of the theoretical treatment of polymer solid electrolytes: transport theory and models, in Polymer Electrolyte Reviews 1 (eds. J.R. MacCallum and C.A. Vincent), Elsevier Applied Science Publishers Ltd, **1987**

[82] Bohnke, O.; Bohnke, C.; Fourquet, J.L.; *Solid State Ionics*, **1996**, 91, 21

[83] Georges, S. ; Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2Mo_2O_9$, thèse de Doctorat, Chimie du solide, **2003**, Université du Maine, Le Mans

[84] Georges, S.; Bohnké, O.; Goutenoire, F.; Laligant, Y.; Fouletier, J.; Lacorre, P.; *Solid State Ionics*, **2006**, 177, 1715-1720

[85] Weller, M ; *Journal of Materials Education*, **1995**, 17, 33

[86] Wang, X.P., Fang, Q.F.; *Physical Review*, **2002**, B65, 06304

[87] Wang, X.P., Fang, Q.F.; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2001**, 13, 1641-1651

[88] Weller, M. ; Schubert, H. ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 573

[89] Xie, X.M. ; Chen, T.G. ; Wu, Z.L. ; *Phys. Rev. B*, **1989**, 40, 4549

[90] Rothman, S.J. ; Roubort, J.L. ; Baker, J.E. ; *Phys. Rev. B*, **1989**, 40, 8852

[91] Fang, Q.F.; Wang, X.P.; Zhang, G.G.; Yi, Z.G.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 355, 177-182

[92] Fang, Q.F.; Wang, X.P.; Li, Z.S.; Zhang, G.G.; Yi, Z.G.; *Materials Science and Engineering*, **2004**, A 370, 365-369

[93] Wang, X.P.; Li, D.; Fang, Q.F.; Cheng, Z.J.; Corbel, G.; Lacorre, P.; *Applied Physics Letters*, **2006**, 89, 021904

[94] Fang, Q.F.; Wang, X.P.; Zhang, G.G.; Cheng, Z.J.; *Phys. Stat. Sol.,* **2005**, 202, No.6, 1041-1047

[95] Corbel, G. ; Mestiri, S.; Lacorre, P. ; *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, 10, 1216-1224

[96] Corbel, G. ; Lacorre, P. ; *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 1339-1344

Chapitre 2 : Synthèse et densification

1. SYNTHESES ET DETERMINATION DES DOMAINES D'EXISTENCE 55

1.1. METHODES DE SYNTHESE 56

1.1.1. Voie solide 56

1.1.2. Méthode du Complexe Polymérisable (CP) 56

1.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 59

1.3. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES SYNTHESES 60

1.4. SUBSTITUTIONS SIMPLES ALIOVALENTES SUR LE SITE DU LANTHANE 61

1.4.1. Substitution du lanthane par les alcalino terreux Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} 61

1.4.2. Substitution du lanthane par des alcalins Na^{+} et K^{+} 69

1.4.3. Résumé 73

1.5. SUBSTITUTION SIMPLE ALIOVALENTE DU MOLYBDENE PAR LE VANADIUM 74

1.6. SUBSTITUTIONS DOUBLES ALIOVALENTES/W 75

1.6.1. Double substitutions alcalino-terreux / tungstène 75

1.6.2. Double substitution K^{+}/W^{6+} 80

2. PREPARATION DE CERAMIQUES DENSES 82

2.1. BROYAGE 82

2.1.1. Broyage planétaire 82

2.1.2. Optimisation du temps de broyage 83

2.2. MISE EN FORME 84

2.2.1. Pressage uniaxial 84

2.2.2. Pressage isostatique 84

2.3. FRITTAGE 85

2.3.1. Détermination des conditions de frittage par dilatométrie 85

2.3.2. Résultats 86

3. CONCLUSION 91

Introduction

L'objet de ce travail étant de déterminer l'effet de substitutions aliovalentes sur les propriétés, en particulier de transport ionique, de la famille LAMOX, un certain nombre de substitutions ont été entreprises sur $La_2Mo_2O_9$:

- la substitution du lanthane trivalent La^{3+} par les cations divalents Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} et les cations monovalents Na^+ et K^+,
- la substitution du molybdène hexavalent Mo^{6+} par le vanadium pentavalent V^{5+},

De plus, la capacité du tungstène W^{6+} à abaisser la réductibilité de $La_2Mo_2O_9$ nous a également amené à étudier les substituions doubles de La^{3+}/Mo^{6+} par les couples :

- Ca^{2+}/ W^{6+}, Sr^{2+} /W^{6+}, Ba^{2+}/ W^{6+} et K^+ / W^{6+}

En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la substitution du molybdène par le tungstène stabilise les matériaux en atmosphère réductrice mais entraîne une diminution de la conduction. L'association du tungstène, élément stabilisateur, sur le site du molybdène et d'un cation qui augmenterait la conduction de $La_2Mo_2O_9$ sur le site du lanthane permettrait de réunir les conditions nécessaires à une application en tant qu'électrolyte.

Lorsque cette thèse a débuté, seuls Goutenoire *et al.* avaient testé, avec succès, des substitutions du lanthane par des cations aliovalents, dans le cadre d'une étude préliminaire. D'autres études ont été publiées par la suite sur les substitutions traitées dans ce chapitre, mais elles ont révélé des anomalies qu'il faudrait expliciter (cf. chapitre 1). Les substitutions doubles citées précédemment sont en revanche inédites.

Les matériaux ont tous été synthétisés par voie solide conventionnelle. Le composé $La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ ainsi que $La_2Mo_2O_9$ ont également été synthétisés par la méthode du complexe polymérisable basée sur une méthode de Pechini modifiée en vue d'une application en catalyse décrite dans le chapitre 5. Ces deux voies de synthèse sont détaillées dans ce chapitre.

Dans une première partie, ce chapitre se propose de décrire les synthèses testées et de sonder les domaines d'existence de chaque famille de composés substitués. Cette étape permettra de mettre en lumière des problèmes de reproductibilité, d'instabilité des phases et de sensibilité à l'histoire thermique. Ces phénomènes, faisant écho aux anomalies de la littérature, seront étudiés et expliqués dans le chapitre 3. Les composés obtenus purs au calcium, baryum et potassium, sans et avec tungstène, ainsi que les compositions au vanadium ont été sélectionnés pour les études de conductivité détaillées dans les chapitres 4 et 5. Comme nous l'avons vu précédemment, ces études nécessitent des échantillons de haute compacité, comparable d'un échantillon à l'autre. La méthode et les conditions utilisées à cet effet sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre.

1. Synthèses et détermination des domaines d'existence

Dans un premier temps, diverses substitutions partielles du lanthane par des cations aliovalents ont été testées. Le but étant d'étudier à la fois l'influence de la taille des cations substitués, et l'influence de la variation (principalement l'augmentation) du nombre de lacunes que leur introduction implique, sur la structure et les propriétés de conduction du composé $La_2Mo_2O_9$. Pour les substitutions sur le site du lanthane, les cations choisis sont des alcalins et des alcalino-terreux (***Tableau II.1***). Dans un deuxième temps, les compositions obtenues pures à l'issue de ces tests de substitution simple ont servi de base à l'étude de substitutions doubles impliquant le tungstène. Enfin, les substitutions du molybdène par du vanadium ont été étudiées. Les ***Tableau II.1*** et ***Tableau II.2*** donnent les rayons ioniques des divers substituants utilisés en comparaison à ceux des cations substitués, La^{3+} et Mo^{6+}.

Un certain nombre de substitutions étudiées dans ce chapitre avaient déjà été testées dans le cadre d'un travail de « défrichage » avant le début de cette thèse (K(5%), Sr(5%), Ba(10%), V(2.5%), V(7.5%)) [1]. Le travail exposé dans ce chapitre consiste à vérifier l'étendue des domaines d'existence de ces familles de composés substitués et à en explorer d'autres. Il a permis par ailleurs de détecter des anomalies, propres à ces substitutions, qui trouveront leur explication dans les chapitres suivants.

Tableau II.1. *Rayons ioniques de La^{3+} et de ses substituants.* [2]

	Rayon ionique des cations étudiés (Å)					
	La^{3+}	**Na^{+}**	**K^{+}**	**Ca^{2+}**	**Sr^{2+}**	**Ba^{2+}**
Coordinance IX	1.216	1.24	1.55	1.18	1.31	1.47
Coordinance X	1.27	_	1.59	1.23	1.36	1.52

Tableau II.2. *Rayons ioniques de Mo^{6+} et de ses substituants.*

	Mo^{6+}	**V^{5+}**	**W^{6+}**
Coordinance IV	0.41	0.355	0.42
Coordinance V	0.50	0.46	0.51
Coordinance VI	0.59	0.54	0.60

1.1. Méthodes de synthèse

1.1.1. Voie solide

La synthèse conventionnelle par voie solide, méthode la plus communément employée pour synthétiser des oxydes, a été utilisée pour préparer la plupart des matériaux étudiés dans ce manuscrit. La pureté des réactifs pulvérulents (La_2O_3, MoO_3, $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3 $1.5H_2O$, V_2O_5, WO_3) a été systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X. La masse de K_2CO_3 étant instable du fait de sa sensibilité à l'eau, le réactif de départ utilisé pour toutes les synthèses des composés contenant du potassium fut K_2CO_3 $1,5H_2O$ dont la teneur en eau fut vérifiée préalablement par ATG. Le protocole est le même pour toutes les synthèses. L'oxyde de lanthane est préalablement déshydraté et décarbonaté par chauffage à 1000°C pendant 12 heures puis conservé au dessicateur. Les carbonates $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ et Na_2CO_3 sont également déshydratés puis conservés à l'étuve à 100°C. Les réactifs sont ensuite pesés dans les proportions stoechiométriques afin d'obtenir 1 à 2g de produit (la synthèse de plus grandes quantités peut entraîner des problèmes d'homogénéité impliquant des recuits beaucoup trop longs). Les oxydes de départ sont ensuite mélangés intimement dans un mortier en agate, transvasés dans des nacelles en alumine puis mis au four. Plusieurs recuits successifs sont nécessaires avant d'obtenir des matériaux purs par diffraction des rayons X. Les températures de synthèses sont comprises entre 875 et 1200°C et varient en fonction du substituant et du taux de substitution. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont dans tous les cas de 5°C/min. Le premier recuit est effectué à 500°C pendant 12 heures pour éviter la sublimation de MoO_3. Les préparations sont broyées entre chaque recuit dans l'acétone afin de favoriser l'homogénéité de la poudre. Les synthèses sont très longues par rapport aux synthèses des composés substitués par des cations isovalents (cf. la thèse de Samuel Georges). Il faut, dans la plupart des compositions, au minimum trois recuits successifs de 12 heures pour que les pics d'impureté apparus en cours de synthèse disparaissent et que la phase LAMOX soit obtenue pure. Nous verrons dans le chapitre 3 comment cette difficulté à synthétiser ces matériaux substitués de façon aliovalente peut s'expliquer.

1.1.2. Méthode du Complexe Polymérisable (CP)

Le composé parent $La_2Mo_2O_9$ et la phase $La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ ont également été synthétisés par la méthode du complexe polymérisable basée sur une méthode de Pechini modifiée [3]. Tout comme la méthode sol/gel [4], cette méthode permet d'obtenir des particules de taille nanométriques et a l'avantage d'augmenter la réactivité des mélanges réactionnels et d'assurer une bonne homogénéité des produits. Mais cette méthode ne peut être qualifiée de sol/gel. En effet, un sol se définit comme étant une

dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide [5, 6]. A l'origine, l'appellation « colloïdales » vient du fait que ces particules ne passent pas à travers une membrane de dialyse. Pour définir convenablement les sols colloïdaux, les dimensions des particules doivent être comprises entre 2 nm et 2 µm soit 10^3 à 10^{12} atomes par particule. Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers du milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (des macromolécules), le gel est appelé polymérique [7] . Dans la méthode de Péchini modifiée le sol n'est pas présent. A la place, on obtient des molécules en solution qui gélifient par polymérisation pour conduire à un gel polymérique d'où l'appellation « méthode du complexe polymérisable ».

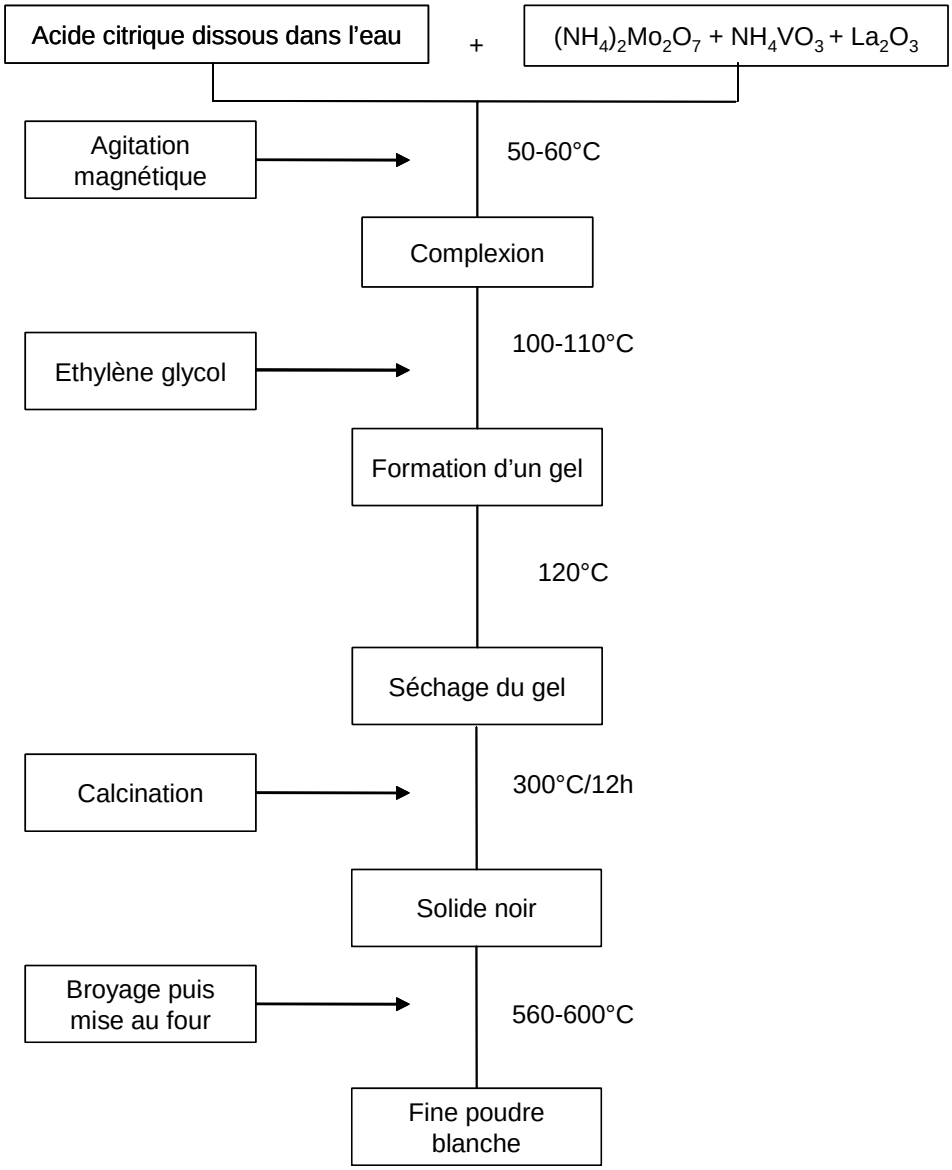


Figure II.1. *Schéma de principe de la synthèse CP du composé* $La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$.

Deux méthodes ont été mises au point. L'éthylène glycol est utilisé comme précurseur dans la première (***Figure II.1***) mais est absent de la deuxième. Le détail des méthodes de synthèse est donné ci-dessous.

Pour les deux méthodes, les réactifs sont La_2O_3 et $(NH_4)_2Mo_2O_7$ dans le cas de la synthèse du composé parent $La_2Mo_2O_9$. Pour synthétiser les composés substitués au vanadium, le sel NH_4VO_3 est ajouté au mélange réactionnel.

Selon les deux protocoles, l'acide citrique (AC) est pesé de façon à ce que son rapport molaire par rapport aux ions métalliques (M) soit d'environ 6 (AC/M ~ 6). L'acide citrique est préalablement dissout à température ambiante dans de l'eau distillée et les réactifs, préalablement pesés dans les proportions stoechiométriques, y sont ajoutés. La préparation est ensuite chauffée avec agitation sur plaque chauffante à 50-60°C. Au début du chauffage, lorsque les poudres ne sont pas totalement dissoutes, la solution est jaune dans le cas de la synthèse du composé substitué au vanadium (couleur due aux ions V^{5+}) et incolore dans le cas de la synthèse de $La_2Mo_2O_9$. Après 30 minutes environ toutes les poudres sont dissoutes. La solution est bleue transparente dans le cas du composé au vanadium (couleur due au complexe formé avec l'acide citrique et les ions métalliques) et incolore dans le cas de $La_2Mo_2O_9$. Puis :

Méthode 1. L'éthylene glycol (EG) est ajouté selon le rapport molaire EG/AC = 4 et la préparation est chauffée à 100-110°C. Quand le gel (transparent dans un premier temps) se forme, on chauffe à 110-120°C jusqu'à arrêt des dégagements gazeux : le gel est alors un solide marron noir. Le gel est ensuite chauffé (~ 10°C/min) une nuit à 300°C pour être carbonisé. Puis il est broyé et la poudre noire obtenue est transvasée dans une nacelle en alumine que l'on introduit dans un four tubulaire. La température et le temps de calcination finaux ont été déterminés par ATD/ATG (***Figure II.2*** (a)). Les courbes de la ***Figure II.2*** (a) montrent qu'à 600°C, il n'y a plus de perte de masse. La poudre en nacelle est donc portée à 600°C pendant 1h (montée : 2°C/min – descente : 5°C/min) sous flux d'oxygène pour favoriser la dégradation des chaînes carbonées. Après broyage, la poudre est recuite au four à 600°C pendant 4h (montée et descente à 5°C/min) toujours sous flux d'oxygène. Une poudre blanche et fine est finalement obtenue. Sa pureté a été contrôlée par diffraction des rayons X, par ATD et spectroscopie Infra Rouge (pour détecter d'éventuels restes de polymère).

Méthode 2. Le protocole est sensiblement le même que le 1er mais sans éthylène glycol. La préparation est chauffée à 100-110°C. Une fois le gel formé, il est chauffé à 110-120°C jusqu'à arrêt des dégagements gazeux. Puis la préparation est chauffée 5h à 300°C pour l'étape de carbonisation. Après broyage, une poudre marron très fine est obtenue et transvasée dans une nacelle en alumine. La température et le temps de calcination finaux ont été déterminés par ATD/ATG sous air (***Figure II.2*** b)). Consécutivement, un traitement sous flux d'oxygène est réalisé sur la poudre marron, en nacelle dans un four tubulaire à 560°C, pendant 1h (montée:2°C/min-descente:5°C/min). La poudre beige obtenue est

broyée de nouveau, puis recuite au four (toujours sous flux d'oxygène) à 560°C pendant 2h (montée:2°C/min-descente:5°C/min). On obtient alors une poudre blanche et fine.

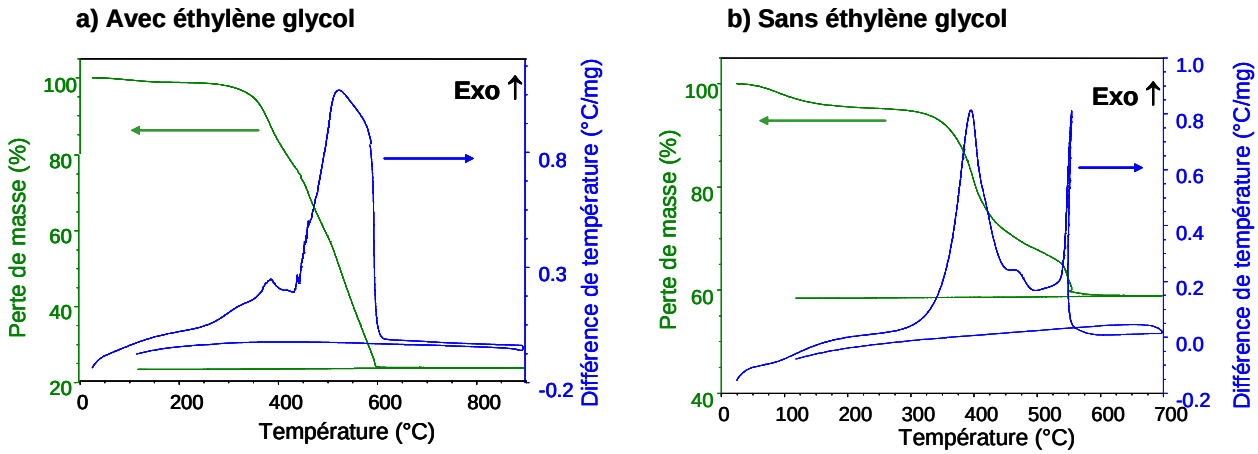


Figure II.2. *Thermogrammes ATD/ATG des synthèses de $La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ par méthode de Pechini modifiée. Ces analyses ont été effectuées sous flux d'air sur les gels carbonisés à 300°C synthétisés par a) méthode avec éthylène glycol (échantillon de 19.32 mg chauffé à 900°C puis refroidi à 10°C/min) b) méthode sans éthylène glycol (échantillon de 17.67 mg chauffé à 700°C puis refroidi à 10°C/min).*

Notons que la méthode 1 (avec éthylène glycol) nécessite l'utilisation d'un bécher en téflon lors de l'étape de carbonisation car le gel a alors tendance à attaquer la base des béchers en pyrex et conduit à la présence de particules de verre dans l'échantillon final et l'impossibilité d'en obtenir des pastilles.

1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Un diffractomètre X'Pert MPD Pro (détecteur X'celerator) à porte échantillon horizontal fixe (mode θ/θ dit méthode Bragg Brentano) a été utilisé afin d'analyser les phases cristallisées au cours des synthèses. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde correspondent à Kα1/Kα2 : 1.54056/1.544330 Å. Les acquisitions de « routine » ont été effectuées dans un domaine angulaire de 5 à 60° avec un temps d'enregistrement de 9 min. Les phases ont été identifiées à l'aide du logiciel EVA de la SOCABIM utilisant la base de données JCPDS.

Les acquisitions « lentes » ont été utilisées dans le cadre des études structurales. Elles ont été effectuées dans les conditions détaillées dans le ***Tableau II.3.*** Elles ont permis de déterminer les paramètres de maille des composés synthétisés par affinement de profil selon la méthode du Whole Pattern Fitting du programme FULLPROF [8]. L'échantillon dont le diagramme X est enregistré dans ces conditions est préalablement saupoudré à l'aide d'un tamis de 63µm sur une plaque de verre dépoli afin d'éviter l'orientation préférentielle des grains.

Tableau II.3. *Conditions d'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X.*

Type d'acquisition :	**« Routine »**	**« Lente »**	
Température :	ambiante	ambiante	
		Forme α	*Forme β*
Domaine angulaire 2θ (°)	5-60°	9-130°	15-130°
Pas 2θ (°)	0.0334°	0.0167°	0.0167°
Temps total (h.min)	9 min	3 h 27 min	3 h 38 min

1.3. Difficultés rencontrées lors des synthèses

Les premières synthèses ont été effectuées, par voie solide, dans des nacelles en mullite ($3Al_2O_3$ $2SiO_2$). Il s'est avéré que les produits de synthèse réagissaient avec la mullite, faussant les premiers résultats cristallographiques obtenus, et formant, entre 1000 et 1100°C (selon les substituants), un bloc solide, très dur, de couleur rouille. Cette réactivité des phases LAMOX avec l'oxyde de silicium des nacelles, donnant naissance à des phases inconnues, a été confirmée par des tests de synthèse exposés en annexe. La réactivité de La_2O_3 et MoO_3 avec l'alumine α a également été testée pour être sûr que l'utilisation de nacelles en alumine ne poserait pas les mêmes problèmes qu'avec les nacelles en mullite. Le test a consisté à mélanger 0.02 mol d'alumine aux oxydes de lanthane et de molybdène préalablement pesés dans les proportions stoechiométriques (respectivement 0.04 mol et 0.02 mol) pour obtenir $La_2Mo_2O_9$. La préparation a été mise au four et recuite à différentes températures pour observer l'éventuelle formation d'impuretés.

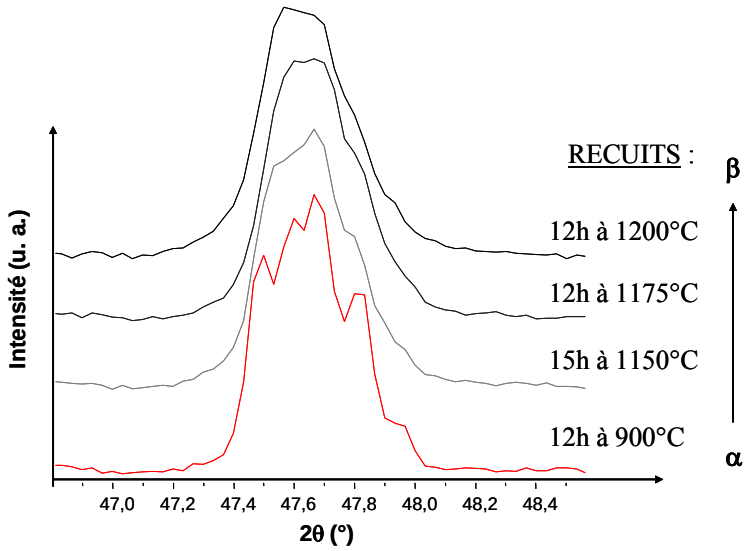


Figure II.3. *Evolution du profil de la raie de diffraction (123) de la phase LAMOX issue de la préparation [La_2O_3 (0.04 mol) + MoO_3 (0.02 mol) + Al_2O_3 (0.02 mol)] après un préchauffage à 500°C/12h et les recuits présentés sur la figure. Après le recuit à 900°C/12h on observe un profil typique de la forme α qui évolue au cours des recuits vers un profil de type β.*

Les résultats du test, analysés par diffraction des rayons X à température ambiante, montrent que, pour des recuits effectués à des températures inférieures à 1150°C, aucune réaction n'a lieu avec Al_2O_3 et on obtient $La_2Mo_2O_9$ pur. Au-delà de cette température, on n'observe toujours pas de phase nouvelle comme dans le cas de la mullite mais les pics caractéristiques de $La_2Mo_2O_9$ évoluent vers un profil typique de la forme β (***Figure II.3***). Cela signifie que l'ion Al^{3+} est peut-être entré dans la structure pour stabiliser la forme cubique à température ambiante. Par conséquent, il a fallu reproduire un bon nombre de synthèses en remplaçant les nacelles en mullite, préalablement utilisées, par des nacelles en alumine. Ces nacelles ont été utilisées pour des recuits à des températures inférieures à 1150°C. Au-delà de cette température, des creusets en platine les ont remplacées.

Par ailleurs, comme nous allons l'évoquer dans les paragraphes suivants, aux températures inférieures aux températures de synthèse des matériaux, des pics d'impureté, attribués à des structures de type scheelite dans la plupart des cas ($CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaMoO_4$), sont présents. Des recuits de plusieurs dizaines d'heures ont été nécessaires pour les faire disparaître. Mais la présence de ces impuretés au sein des matériaux était souvent subtile et difficile à détecter par DRX. Un examen très attentif des diffractogrammes a été nécessaire.

1.4. Substitutions simples aliovalentes sur le site du lanthane

1.4.1. Substitution du lanthane par les alcalino terreux Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}

1.4.1.1. Calcium

Les substitutions de 1, 2, 3, 4, 5 et 10 %Ca furent testées (***Tableau II.4***). Les compositions se sont toutes révélées pures par DRX, à l'exception du composé 10%Ca. Ce dernier présente des pics d'impureté correspondant à la phase $CaMoO_4$ (structure de type Scheelite), déjà évoquée dans la littérature [9, 10]. Nous avons d'ailleurs observé la présence de cette impureté sur tous les diffractogrammes de tous les composés enregistrés après un recuit à des températures inférieures à celle de leur synthèse.

Tableau II.4. *Substitutions testées pour la solution solide* $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_2O_{9-x}$.

Composition	% mol Ca	pureté	T synthèse (°C)	symétrie
$La_{1.98}Ca_{0.02}Mo_2O_{8.99}$	1	Pur	1100	monoclinique
$La_{1.96}Ca_{0.04}Mo_2O_{8.98}$	2	Pur	1100	monoclinique
$La_{1.94}Ca_{0.06}Mo_2O_{8.97}$	3	Pur	1100	pseudo-cubique
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$	4	Pur	1150	cubique
$La_{1.90}Ca_{0.10}Mo_2O_{8.95}$	5	Pur	1150	cubique
$La_{1.80}Ca_{0.20}Mo_2O_{8.9}$	10	Impureté : $CaMoO_4$	1200 (1250°C : décomposition)	cubique

Dans le cas du composé 10%Ca, $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ (décomposition totale à 561°C) fut également utilisé comme produit de départ, pour remplacer $CaCO_3$ (température de décomposition = 825°C), dans l'optique d'obtenir la phase $La_{1.80}Ca_{0.20}Mo_2O_{8.9}$ pure. Mais cette nouvelle tentative n'a pas apporté d'amélioration.

Suite à la parution de l'article de Subasri *et al.*[10] qui fixaient la limite de stabilité à 4%Ca, nous nous sommes concentrés sur l'étude des faibles taux de substitution. Notre étude, ultérieure, a pourtant montré qu'il était possible de préparer le composé 5%Ca pur mais la limite de solubilité, comprise entre 5% et 10%, n'a pas été déterminée précisément par manque de temps. Le chapitre 3 permettra d'expliquer pourquoi le groupe de Subasri *et al.* n'a pas pu préparer des composés purs au-delà de 4% de substitution.

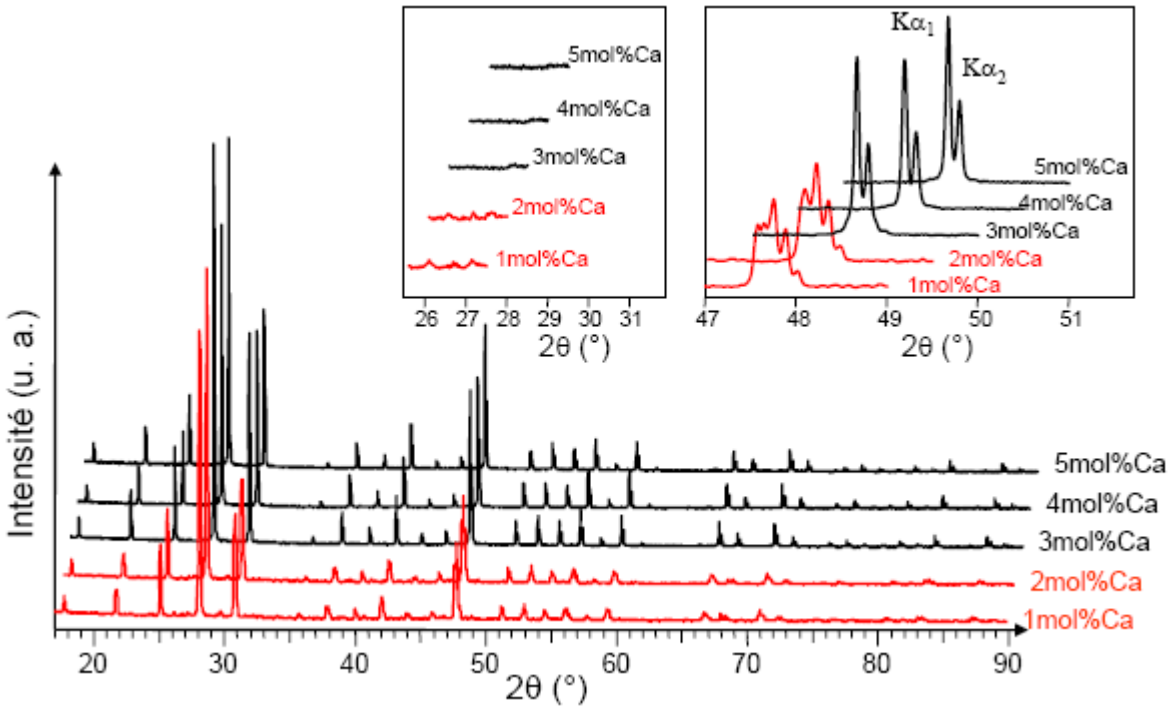


Figure II.4. *Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante (acquisitions lentes) des composés purs substitués au calcium.*

Comme nous pouvons le constater sur la ***Figure II.4***, seuls les composés 4%Ca et 5 %Ca permettent de stabiliser la forme cubique β à température ambiante. En revanche, les composés 1%Ca et 2 %Ca stabilisent la forme monoclinique α, comme l'éclatement caractéristique de la raie de diffraction (231) et la présence de pics de surstructure le montrent.

La substitution de 3% de calcium mène à la formation d'une phase pseudo cubique β sans pic de surstructure mais avec des pics de diffraction élargis à la base. L'analyse de cette composition par microscopie électronique en transmission (MET), effectuée au LdOF par S. Kodjikian, explique le profil du diagramme du composé 3%Ca. En effet, les deux formes α et β y sont présentes comme le montrent

les ***Figure II.5*** a) et b). Les grains sont très bien cristallisés, de structure soit cubique (avec absence de surstructure) soit monoclinique avec la surstructure x2x4 visible sur le cliché de la ***Figure II.5*** b). Les deux formes ont été trouvées en proportions équivalentes. La microanalyse EDX n'a pas révélé de différence notable de composition entre les 2 types structuraux.

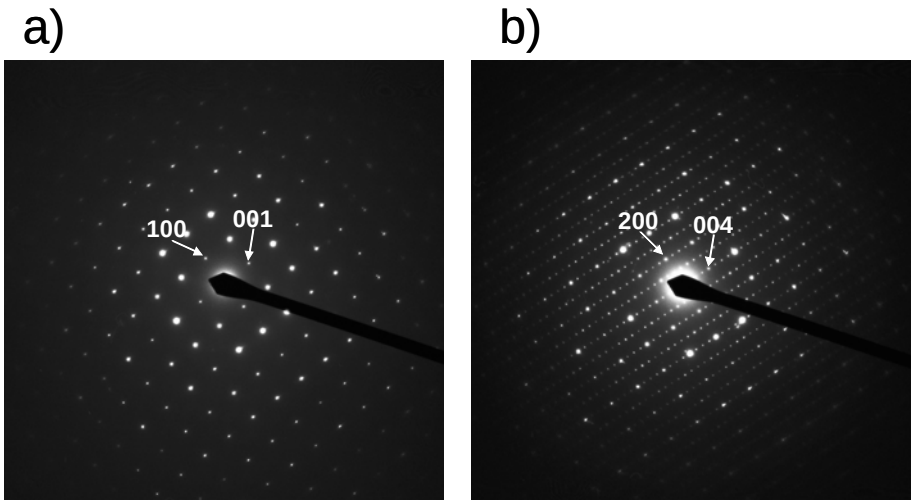


Figure II.5. *Diffraction électronique en aire sélectionnée de deux grains de la composition 3%Ca selon l'axe de zone [010] : a) forme β (absence de surstructure) ; b) forme α (surstructure x2x4).*

Les paramètres de maille des composés 1%Ca et 2%Ca ont été affinés par la méthode d'extraction de Le Bail, sur la base d'une symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1$), considérant la maille simple (i.e. la petite maille et non la maille multiple), à partir des diffractogrammes obtenus. Le groupe d'espace $P2_13$ a été utilisé pour affiner les paramètres des composés 3, 4 et 5%Ca de symétrie cubique.

Les valeurs de volume de maille des composés 0, 1, 3, 4 et 5% Ca, étant comprises entre 366.0 et 366.2 $Å^3$, varient peu (***Figure II.6***).

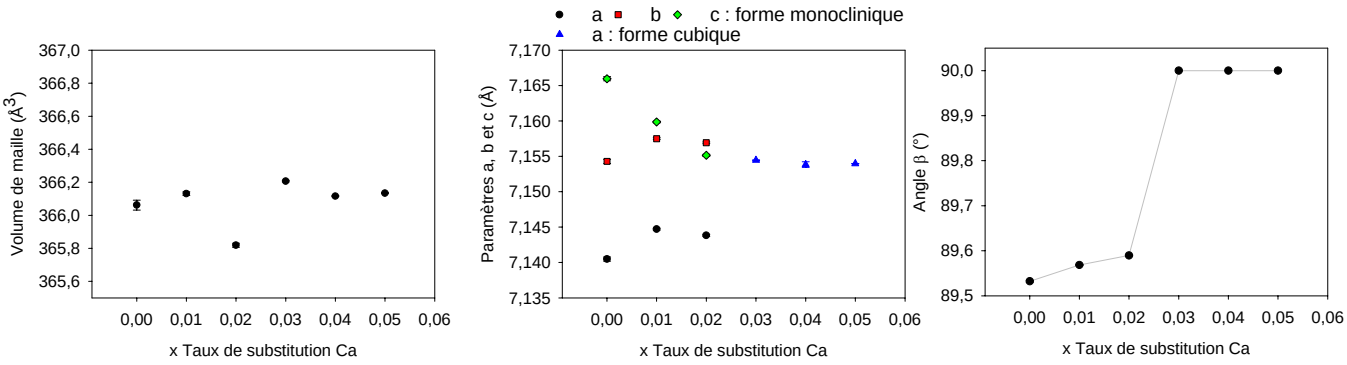


Figure II.6. *Evolution du volume et des paramètres de maille en fonction des taux de substitutions en calcium (x) pour la solution solide* $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_2O_{9-x}$.

On observe cependant que la valeur du volume de maille de 2%Ca est plus basse que les autres. L'angle β augmente légèrement entre 0 et 2% puis subit une augmentation brusque de ~89,6° à 90° entre 2 et 3%. Ce saut correspond au passage de la symétrie monoclinique de la forme α du composé 2%Ca à la symétrie cubique du composé pseudo-cubique 3%Ca. Une étude plus approfondie de ces phases est développée dans le chapitre 3.

1.4.1.2. Strontium

Avant que cette thèse ne débute, la synthèse de $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ avait déjà été effectuée à 1050°C et avait mis en évidence la stabilité de la forme β (***Tableau II.5*** – manipulateur 1) .

Tableau II.5. *Synthèse de la phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ par trois manipulateurs différents.*

Phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ (= Sr 5mol%)			
Manipulateurs ayant effectué la synthèse	**symétrie**	**T synthèse (°C)**	**Vmoy (Å^3) ± 4.10^{-3}**
Manipulateur 1	cubique	1050	368.293
Manipulateur 2	cubique	1100	366.784
Manipulateur 3	cubique	1100	367.493

Nous avons donc dans un premier temps tenté de renouveler cette expérience en effectuant un recuit final à 1050°C mais sans chercher à reproduire le même nombre ni les mêmes durées de recuits intermédiaires, ni les mêmes vitesses de chauffage/refroidissement.

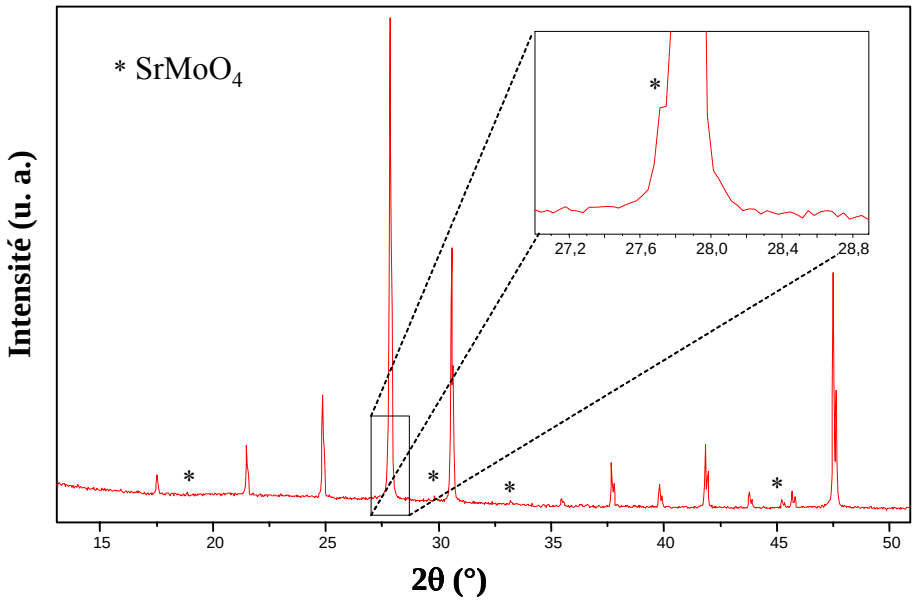


Figure II.7. *Diagramme de diffraction des rayons X (« routine ») enregistré à température ambiante de la phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ après un recuit de 12h 1050°C (refroidissement à 5°C/min).*

Ce nouvel essai a mené à la formation de l'impureté $SrMoO_4$ (JCPDS : 85-0586) comme le montre la ***Figure II.7***. Cette différence de résultat pourrait résulter de l'importance de l'histoire thermique dans cette synthèse. L'utilisation de conditions d'enregistrement différentes pourrait également en être la cause. De plus, compte tenu de la faible teneur en strontium utilisée, il est très difficile de déceler la présence d'impureté contenant cet élément (limite de détection par la diffraction).

Cette situation s'aggrave lorsque les pics liés à une impureté, comme $SrMoO_4$, se confondent aux pics de la phase que l'on tente d'obtenir. Cette tendance est illustrée par le diagramme de diffraction collecté après un recuit à 975°C (***Figure II.8***). On observe une légère dissymétrie du pic le plus intense, révélatrice de la présence d'une impureté. Il a fallu recuire la poudre à 1100°C pour voir cette dissymétrie disparaître. Il est donc très facile de commettre une erreur de jugement quant à la pureté de ce type de matériau et un examen attentif des bases de pics de chaque phase synthétisée est absolument nécessaire.

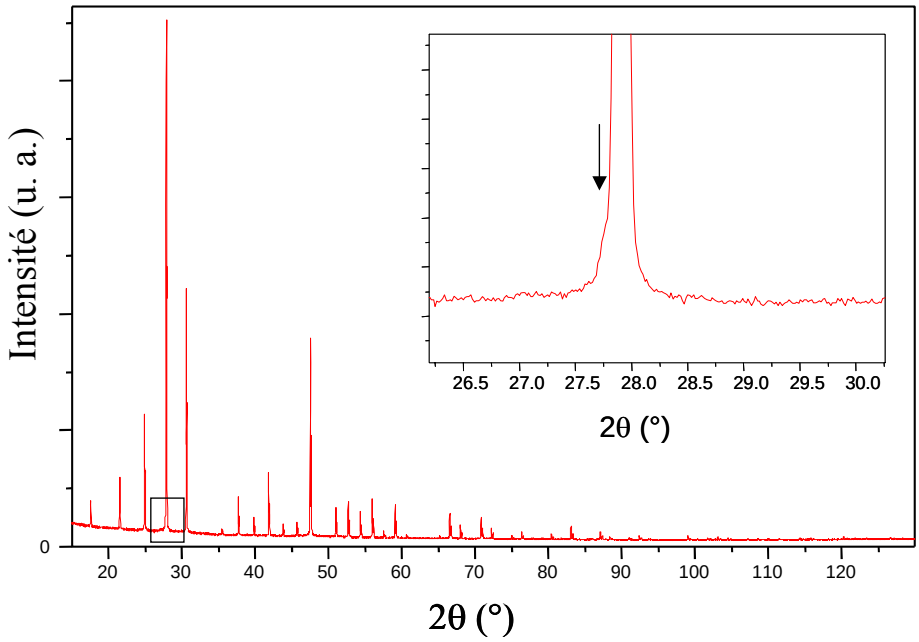


Figure II.8. *Diagramme de diffraction des rayons X (« routine ») enregistré à température ambiante de la phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ après un recuit de 12h à 975°C (refroidissement à 5°C/min).*

Les volumes de maille des composés préparés à 1050°C et à 1100°C sont différents (***Tableau II.5***). Mais dans les deux cas, une augmentation du volume de maille par rapport à $La_2Mo_2O_9$ est tout de même observée ($V(La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95})$ minimal obtenu = 366.784 $Å^3$ contre $V(La_2Mo_2O_9)$= 366.062 $Å^3$) ce qui est conforme au fait que le strontium substitué est plus volumineux que le lanthane ($r(Sr2+)_{IX}$ = 1.31 Å; $r(La^{3+})_{IX}$ = 1.216 Å).

La synthèse de la phase par recuit à 1100°C a été effectuée, deux fois, par deux manipulateurs différents qui ont effectué des recuits intermédiaires différents en temps et en température (***Tableau II.5*** – manipulateurs 2 et 3). Bien que la phase ait été synthétisée à la même température, les volumes de maille obtenus dans les deux cas et présentés dans le ***Tableau II.5*** sont différents.

Remarquons de plus que le composé du manipulateur 1, probablement le moins pur, présente le volume le plus élevé, ce qui est assez contradictoire.

Les fluctuations erratiques de volume de maille montrent que nous ne maîtrisons pas tous les paramètres. Il se peut que l'histoire thermique influence la distribution des lacunes dans le composé, d'où les différences de volume de maille observées selon les manipulateurs. En raison des chevauchements des pics de LAMOX avec ceux de l'impureté, cette étude n'a pas été poursuivie car elle requièrerait des méthodes d'analyse plus lourdes que la diffraction des rayons X (comme la Microscopie Electronique à Transmission).

1.4.1.3. Baryum

D'après la littérature, le taux maximal de substitution est égal à 10% [1, 10, 11, 20]. Nous avons donc, dans un premier temps, synthétisé les composés 5 et 10%Ba. Comme dans le cas des composés substitués au calcium, des pics additionnels sont visibles sur les diagrammes DRX enregistrés au cours des synthèses, dès 900°C. Dans le cas des substitutions par le baryum, ces pics appartiennent à la phase $BaMoO_4$. De nombreux recuits successifs ont été nécessaires afin d'obtenir les phases LAMOX pures aux températures figurant dans le ***Tableau II.6***. Les compositions 5%Ba et 10%Ba, obtenues pures, permettent de stabiliser la forme β à température ambiante.

Dans un deuxième temps, nous avons tenté d'étendre le domaine d'existence de la solution solide. La substitution du lanthane par le baryum s'est révélée possible jusqu'à un taux légèrement supérieur à 15%. Après avoir été recuit à 25°C au-dessus de sa température de synthèse, le composé fond partiellement et contient de petits cristaux. Nous avons alors essayé d'obtenir des monocristaux à partir de ce composé, en le refroidissant à 1°C/min, après un chauffage à 1275°C. Mais les cristaux obtenus étaient trop petits pour être exploitables. De petits cristaux ont également été obtenus dans le cas de $La_2Mo_2O_9$.

La tentative d'introduire 20% de baryum dans le matériau a, en revanche, conduit à la formation d'une phase supplémentaire, identifiée comme étant $BaMoO_4$ (structure de type scheelite).

Tableau II.6. *Substitutions testées pour la solution solide* $La_{2-2x}Ba_{2x}Mo_2O_{9-x}$.

Composition	**% mol Ba**	**pureté**	**T synthèse (°C)**	**symétrie**
$La_{1.90}Ba_{0.1}Mo_2O_{8.95}$	5	Pur	1000	cubique
$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.9}$	10	Pur	1050	cubique
$La_{1.7}Ba_{0.3}Mo_2O_{8.85}$	15	Pur	1200 (1225°C : partiellement décomposé)	cubique
$La_{1.6}Ba_{0.4}Mo_2O_{8.8}$	20	Impureté : $BaMoO_4$	1150 (1150°C : partiellement décomposé)	cubique

Il est important de noter que le composé 10%Ba est obtenu pur après un recuit à 1050°C (les réflexions dues à $BaMoO_4$ ont disparu). Mais chauffé à 1075°C, température supérieure à sa température de synthèse, un pic d'impureté réapparaît sur son diffractogramme (***Figure II.9***). Ce composé semble donc ne pouvoir être obtenu pur qu'à exactement 1050°C (voir ***Tableau II.7*** synthèse n°3).

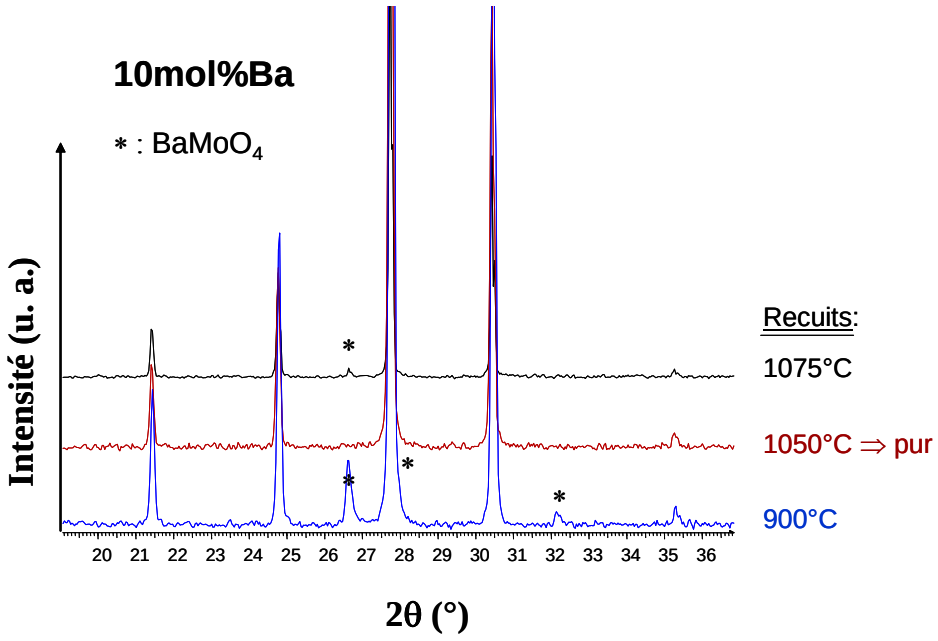


Figure II.9. *Diffractogrammes (« routine ») du composé 10%Ba, enregistrés à température ambiante après des recuits de 12h à 900°C, 1050°C et 1075°C.*

La synthèse de ce composé a en fait été répétée plusieurs fois selon des conditions thermiques différentes (***Tableau II.7***).

Tableau II.7. *Ensemble des synthèses du composé 10%Ba effectuées dans des conditions de recuit et de température différentes. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 5°C/min dans tous les cas.*

Synthèse n°	Conditions de synthèse du composé 10%Ba
1	500°C/12h - 970°C/12h - 990°C/20h – 1000°C/12h – 1025°C/12h – 1050°C/12h (**pur**)
2	500°C/15h – 990°C/30h – 1025°C/15h – 1050°C/15h (**pur**)
3	500°C/12h – 900°C/20h – 1050°C/15h (**pur**) – 1075°C/12h (**impur**)
4	500°C/15h – 900°C/20h – 1050°C/12h (**impur**) – 1050°C/20h (**diminution de l'impureté**)
5	500°C/15h – 900°C/15h – 1050°C/15h (**impur**) – 1050°C/15h (**diminution de l'impureté**)

Selon le nombre et la durée des recuits, le composé obtenu peut apparaître légèrement impur par diffraction des rayons X. Ainsi, les synthèses 1, 2 et 3 ont permis d'obtenir le composé 10%Ba pur après un chauffage à 1050°C et les volumes de maille des composés issus des synthèses 1 et 2 se superposent sur la ***Figure II.12*** (voir plus loin). Mais dans le cas des synthèses n°4 et 5, un pic additionnel de faible intensité est visible sur les diffractogrammes des composés pourtant recuits également à 1050°C (***Figure II.10***). Des recuits à plus hautes températures ne permettent pas de faire

disparaître l'impureté. De plus, le temps de recuit semble aussi avoir une influence sur la stabilité de l'impureté. Ainsi, lors de la synthèse n°4, après un deuxième recuit à 1050°C de 20h supplémentaires, l'intensité du pic d'impureté diminue (***Figure II.11***).

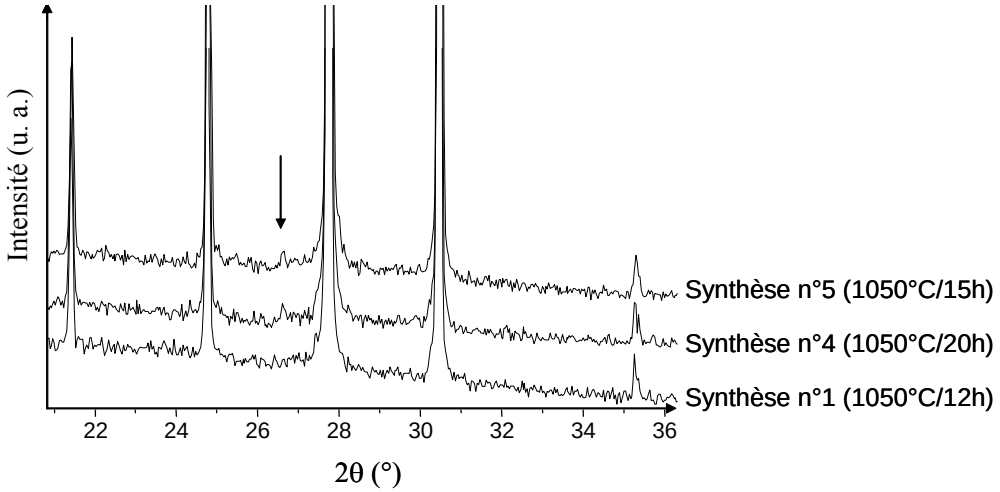


Figure II.10. *Diffractogrammes de rayons X (« routine ») du composé 10%Ba, enregistrés à température ambiante après différents traitements thermiques et un recuit final à 1050°C. Dans le cas des synthèses n°4 et 5, un pic additionnel pouvant appartenir à la phase $BaMoO_4$, est visible.*

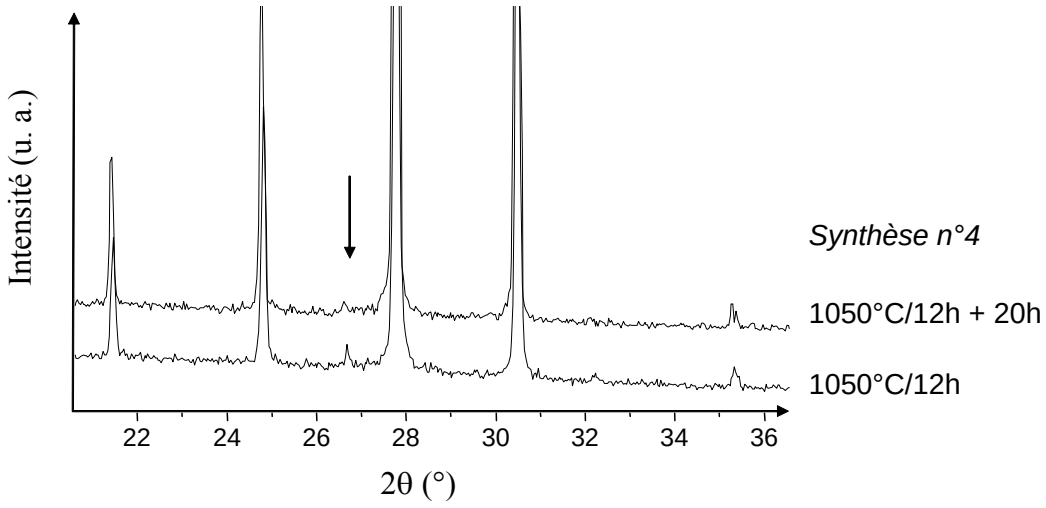


Figure II.11. *Diffractogrammes de rayons X (« routine ») du composé 10%Ba préparé dans les conditions de la synthèse n°4. Après un recuit à 1050°C pendant 12h, un pic d'impureté est visible. Après un recuit successif à la même température, 20h de plus, l'intensité du pic d'impureté a diminué.*

Ces tests démontrent la dépendance de la stabilité de cette composition à l'histoire thermique de la synthèse. On peut alors se demander si toutes les compositions résultant de substitutions aliovalentes présentent la même sensibilité.

La ***Figure II.12*** présente une évolution linéaire du volume moyen de maille en fonction du taux de substitution en baryum. L'augmentation de volume avec le taux de baryum introduit reflète

l'augmentation de rayon ionique entre La^{3+} et Ba^{2+}. La loi de Végard est bien vérifiée dans le cas des composés substitués au baryum.

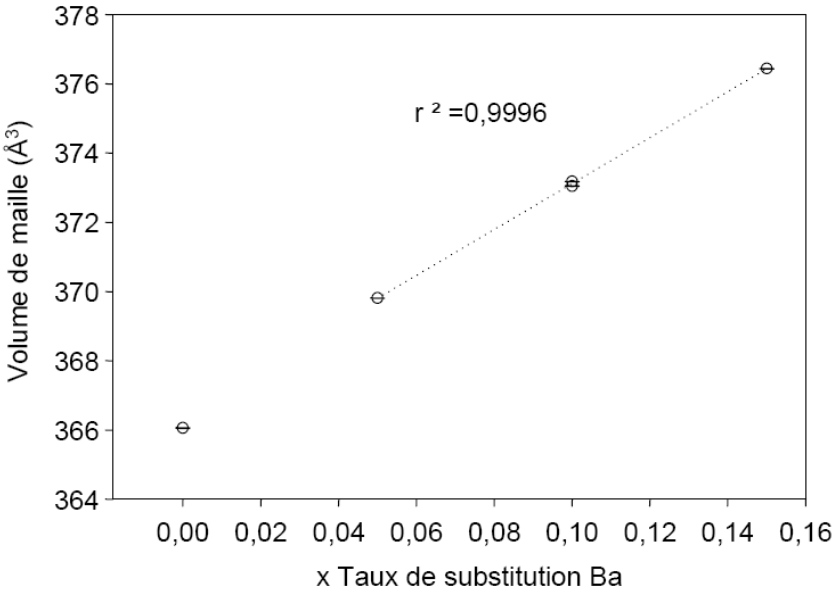


Figure II.12. *Evolution du volume de maille de $La_{2-2x}Ba_{2x}Mo_2O_{9-x}$ en fonction du taux de substitution. Le volume de maille du composé parent (x=0) a été affiné sur la base d'une symétrie monoclinique (forme α) tandis que ceux des phases au baryum ont été affinés sur la base d'une symétrie cubique (forme β).*

1.4.2. Substitution du lanthane par des alcalins Na^+ et K^+

1.4.2.1. Sodium

La substitution partielle du lanthane par le sodium a été tentée dans l'idée de caractériser ensuite les matériaux ainsi substitués par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les substitutions de 4 et 6% de sodium ont été testées (***Tableau II.8***) et ont permis de stabiliser la phase β à température ambiante mais non pure puisque des pics de diffraction attribués à la phase $NaLa(MoO_4)_2$ (structure type scheelite) sont visibles dans les deux cas (***Figure II.13***). Tealdi *et al.*[12] avaient affirmé pouvoir synthétiser le composé 5%Na mais par la voie de synthèse CP. Cette voie de synthèse permettrait peut-être de repousser les limites de substitution.

Tableau II.8. *Substitutions testées pour la solution solide $La_{2-2x}Na_{2x}Mo_2O_{9-2x}$.*

Composition	**% mol Na**	**pureté**	**T synthèse (°C)**	**symétrie**
$La_{1.92}Na_{0.08}Mo_2O_{8.92}$	4	Impureté : $NaLa(MoO_4)_2$	1125°C (1150°C : décomposition)	cubique
$La_{1.88}Na_{0.12}Mo_2O_{8.88}$	6	Impureté : $NaLa(MoO_4)_2$	1100°C (1140°C : décomposition)	cubique

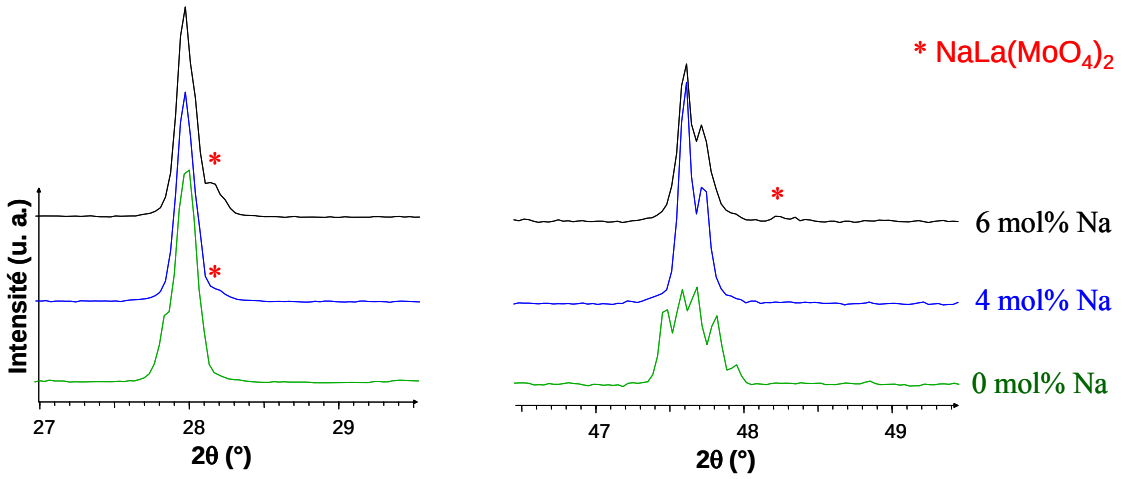


Figure II.13. *Evolution des réflexions (210) à gauche et (231) à droite en fonction du taux de substitution en sodium.*

Les synthèses de composés substitués par le sodium, par voie solide, à des taux inférieurs à 4% n'ont pas été poursuivies car la quantité de sodium aurait été trop faible pour donner lieu à une étude RMN.

1.4.2.2. Potassium

Les taux de substitutions 2, 3, 4, 5, 6 et 10% testés permettent tous de stabiliser la forme cubique β à température ambiante (***Tableau II.9***). Les articles parus au cours de cette thèse [13, 12] ont confirmé ces observations pour les taux compris entre 2.5 et 7.5%.

Tableau II.9*. Substitutions testées pour la solution solide* $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-2x}$.

Composition	% mol K	pureté	T synthèse (°C)	symétrie
$La_{1.96}K_{0.04}Mo_2O_{8.96}$	2	Pur	875 °C	cubique
$La_{1.94}K_{0.06}Mo_2O_{8.94}$	3	Pur	900°C	cubique
$La_{1.92}K_{0.08}Mo_2O_{8.92}$	4	Pur	975°C	cubique
$La_{1.90}K_{0.10}Mo_2O_{8.90}$	5	Pur	1075°C	cubique
$La_{1.88}K_{0.12}Mo_2O_{8.88}$	6	Pur	1060°C	cubique
$La_{1.8}K_{0.2}Mo_2O_{8.80}$	10	T<1125°C : α-$KLa(MoO_4)_2$? + impureté indéterminée T=1125°C : impureté indéterminée	1125°C	cubique

Nos composés sont purs jusqu'à un taux de substitution d'au moins 6% mais le volume de maille de cette famille présente une évolution en cloche (cf. ***Figure II.14***). Conformément à la grande taille du potassium par rapport à celle du lanthane ($r_{IX}(K^+)$ = 1.55 Å; $r(La^{3+})_{IX}$ = 1.216 Å), le volume de

maille augmente de façon linéaire jusqu'à 3%. Au-delà, un écart à la linéarité est observé, puis, après avoir atteint un maximum vers 6% de substitution, une diminution s'opère.

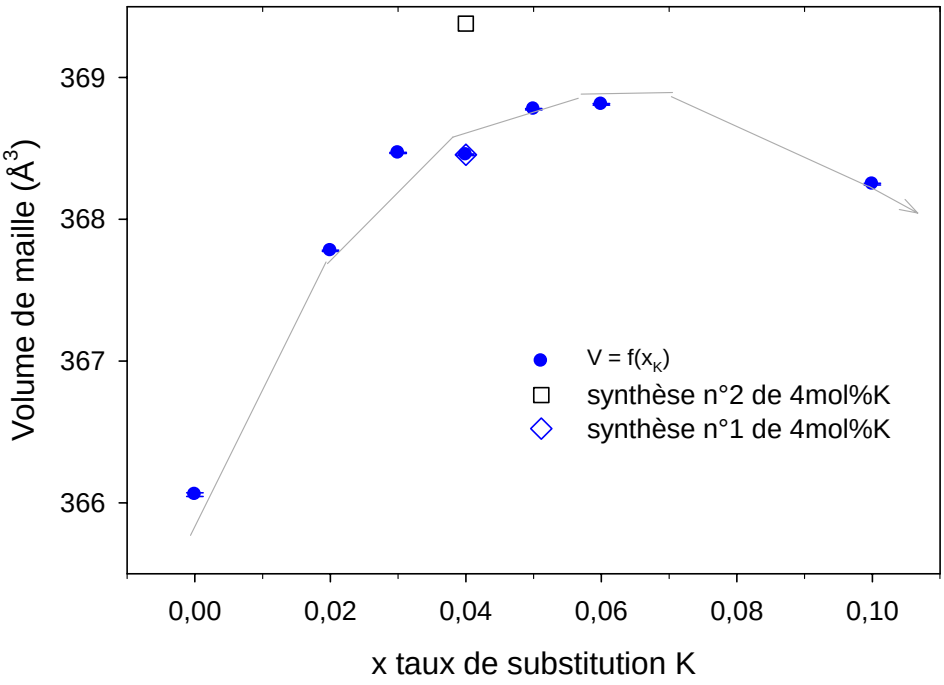


Figure II.14. *Evolution du volume moyen de maille en fonction du taux de substitution en potassium pour la solution solide* $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-2x}$.

Synthétisé à 1125°C, le composé 10%K présente, en diffraction, un pic d'impureté difficilement visible car confondu avec le pied du pic de réflexion (210) de la phase LAMOX (***Figure II.15***).

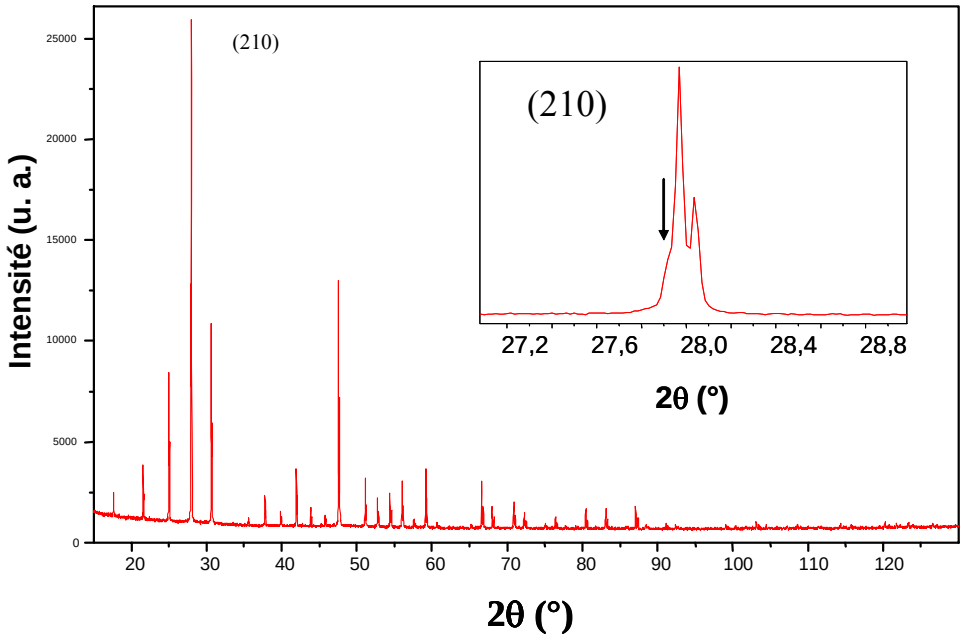


Figure II.15. *Diffractogramme de rayons X (lent) du composé 10%K, enregistré à température ambiante après un recuit à 1125°C.*

Comme dans le cas du strontium (***Figure II.8***), cet exemple illustre la difficulté de juger de la pureté de ces phases LAMOX qui semblent à première vue pures. Ce pic pourrait appartenir à la phase $La_2(MoO_4)_3$ (JCPDS : 45 0407). Aux températures inférieures, on observe déjà la présence de cette impureté ainsi que d'une autre phase identifiée comme étant α-$KLa(MoO_4)_2$ (JCPDS : 40 0466).

Par ailleurs, comme dans le cas du composé 10%Ba, la composition 3%K révèle une sensibilité à son histoire thermique. Ainsi, le diagramme DRX du composé enregistré après un recuit de 12 heures à 900°C atteste de la pureté de ce dernier. Cependant, après un recuit supplémentaire de 12 heures à cette même température et à la même vitesse de refroidissement (5°C/min), un pic d'impureté, correspondant à $La_2(MoO_4)_3$, est visible au pied du pic de réflexion (210) (voir ***Figure II.16***).

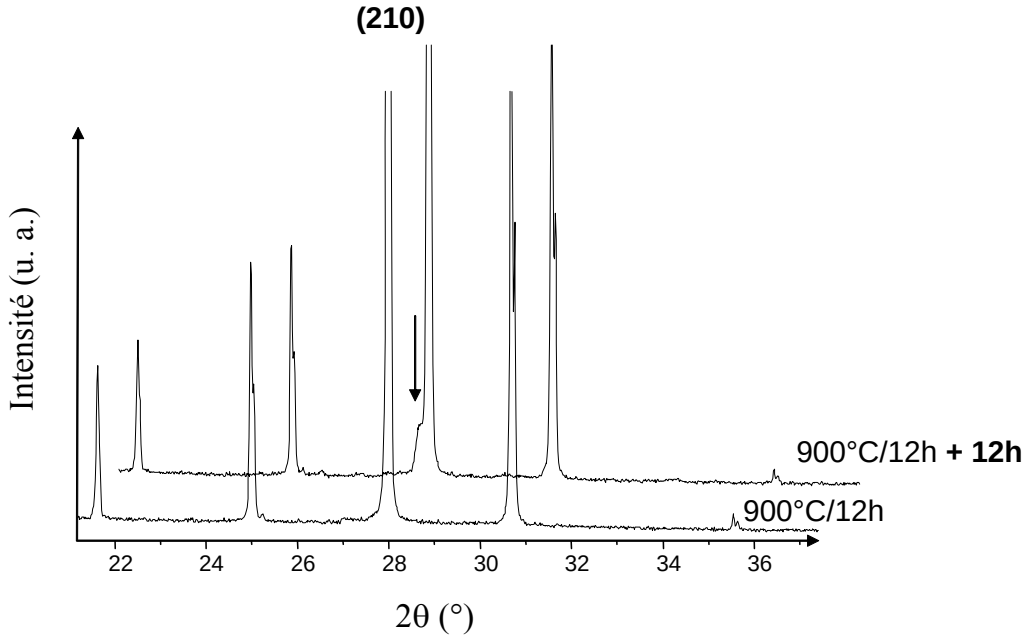


Figure II.16. *Diffractogrammes de rayons X (lents) du composé 3%K, enregistrés à température ambiante, après un recuit de 12h à 900°C et un recuit consécutif de 12h supplémentaire à la même température. La vitesse de refroidissement et de chauffage est pour les deux recuits de 5°C/min. Après 12h de recuit supplémentaire, un pic d'impureté attribué à $La_2(MoO_4)_3$ est visible.*

De plus, un problème de reproductibilité a été identifié à travers l'étude du composé 4%K. Bien qu'aucun pic d'impureté ne soit visible sur les diffractogrammes, la synthèse de ce dernier, reproduite deux fois, ne conduit pas à la même valeur de volume de maille (***Figure II.14***). Les deux synthèses diffèrent seulement par leur nombre et durées de recuits intermédiaires présentés dans le ***Tableau II.10***.

Tableau II.10. *Synthèses du composé 4%K effectuées dans des conditions de recuit et de température différentes. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 5°C/min dans les deux cas.*

Synthèse n°	Conditions de synthèse du composé 4%K
1	500°C/12h - 775°C/12h - 875°C/12h – 900°C/40h – 925°C/12h – 950°C/12h – 975°C/12h (**pur**)
2	500°C/12h – 850°C/15h – 950°C/13h – 975°C/20h – 975°C/6h - 975°C/12h (**pur**)

L'évolution inhabituelle du volume de maille avec le taux de substitution en potassium et la non reproductibilité des synthèses constituent des points à éclaircir. Le chapitre 3 y apportera des éléments de réponse.

1.4.3.Résumé

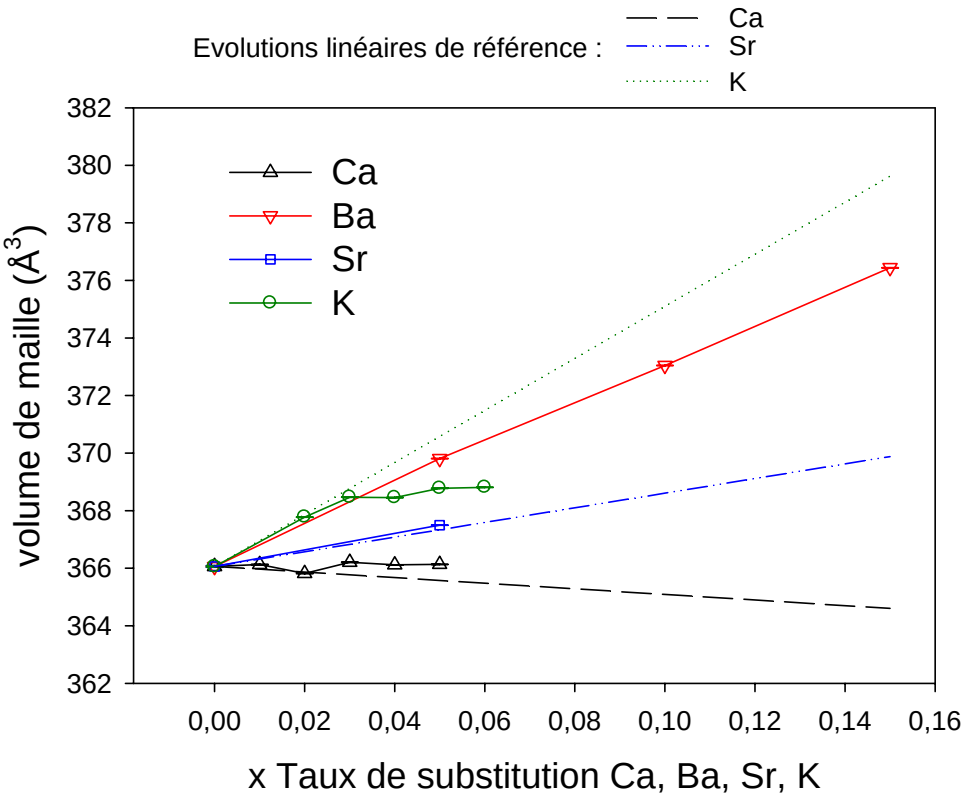


Figure II.17. *Comparaison de l'évolution des volumes de maille des composés substitué au calcium, strontium, baryum, et potassium en fonction de leur taux de substitution x. Les droites en pointillé sont les évolutions linéaires théoriques calculées à partir de l'évolution linéaire du volume de maille des composés au baryum, prise comme référence. Nous avons supposé que le lanthane ainsi que les substituants étaient en coordinance IX.*

La ***Figure II.17*** compare les volumes de maille des phases obtenues pures par substitutions simples aliovalentes. Le baryum est l'élément le plus soluble. Nous remarquons également que, jusqu'à 3% de substitution, le potassium entraîne la plus grande expansion de la maille. Ce cation étant le substituant le plus volumineux (***Tableau II.1***) ce résultat est cohérent. Au-delà, ce sont les composés substitués par le baryum qui présentent les volumes de maille les plus élevés. A 5% de substitution, le volume de maille augmente avec le rayon ionique des substituants ($r(Ca^{2+}) < r(Sr^{2+}) < r(Ba^{2+})$). Seul le volume de maille du composé 5%K est plus faible qu'il ne devrait être puisqu'il est inférieur à celui de 5%Ba alors que le rayon ionique du potassium est supérieur à celui du baryum (***Tableau II.1***). Ayant une évolution de volume de maille en accord avec leur substitution, les composés au baryum ont été pris pour référence afin de déterminer les évolutions linéaires théoriques des autres familles de composés (droites en pointillé sur la ***Figure II.17***). Ces droites ont été déterminées à partir de la pente de

l'évolution linéaire du volume de maille des composés au baryum en fonction du taux de substitution et en considérant que le lanthane comme les substituants étaient en coordinence IX. Nous observons alors nettement que le volume de maille des composés au potassium s'écarte du régime linéaire dès x=0.02. Par son évolution de volume de maille, le comportement de la famille des composés au potassium est peut-être à rapprocher à celui des composés au tungstène. Dans la série des composés au calcium, les composés 3%Ca, 4%Ca et 5%Ca, de symétrie cubique, ont un volume de maille légèrement au-dessus de l'évolution linéaire de référence. Mais il faut rappeler que les composés 0%Ca, 1%Ca et 2%Ca, dont les volumes suivent l'évolution linéaire de référence, sont de symétrie monoclinique.

1.5. Substitution simple aliovalente du molybdène par le vanadium

Les composés substitués à 5 et 7.5% de vanadium avaient déjà fait l'objet d'une étude préliminaire , tandis que Marozau *et al.* publièrent, au cours de cette thèse, une étude sur le composé 2.5%V [14]. Sur cette base, nous avons tenté de reproduire ces synthèses et d'en tester de nouvelles par l'étude des substitutions par 2.5, 5, 6, 7 et 7.5% de vanadium sur le site du molybdène. Contrairement aux composés 2.5%V et 5%V, tous deux obtenus purs à température ambiante, les substitutions par 6, 7 et 7.5% de vanadium ont mené à la coexistence de la forme β et de $LaVO_4$ (JCPDS : 50 0367). Le composé 5%V stabilise la forme β mais, à la différence des résultats publiés, notre composé 2.5%V est de forme α à température ambiante. De plus, contrairement aux résultats antérieurs , nous n'avons donc pas pu obtenir le composé 7.5%V pur. Enfin, nous avons remarqué qu'en augmentant la température des recuits, les pics caractéristiques de $LaVO_4$ disparaissaient peu à peu des diagrammes de diffraction pour laisser place, à plus haute température, à la phase $La_2Mo_3O_{12}$, dans le cas du composé 6%V, et à une impureté indéterminée, dans le cas des composés 7%V et 7.5%V (***Tableau II.11***). Au cours des synthèses des composés 2.5%V et 5%V, l'impureté $LaVO_4$ a également été observée, jusqu'à sa disparition une fois les températures de synthèse atteintes.

Tableau II.11. *Substitutions testées pour la solution solide* $La_2Mo_{2-2y}V_{2y}O_{9-y}$.

Composition	**% mol V**	**pureté**	**T synthèse (°C)**	**symmétrie**
$La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{8.975}$	2.5	Pur	900 °C	monoclinique
$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$	5	Pur	925°C	cubique
$La_2Mo_{1.88}V_{0.12}O_{8.94}$	6	T<975°C : $LaVO_4$ T=975°C : $LaVO_4$ + $La_2Mo_3O_{12}$	975°C	cubique
$La_2Mo_{1.86}V_{0.14}O_{8.93}$	7	T<1000°C : $LaVO_4$ T=1000°C : $LaVO_4$ + impureté non déterminée	1100°C	cubique
$La_2Mo_{1.85}V_{0.15}O_{8.925}$	7.5	T<1050°C : $LaVO_4$ T=1050°C : $LaVO_4$ + impureté non déterminée	1100°C	cubique

Une autre voie de synthèse a alors été utilisée afin de tenter de substituer davantage de vanadium sur le site du molybdène. Elle impliquait les deux étapes suivantes :

1) la synthèse de La_2MoO_6 comme intermédiaire de réaction :

   $1\ MoO_3 + 1\ La_2O_3 \rightarrow La_2MoO_6$

2) La réaction de La_2MoO_6 avec MoO_3 et V_2O_5 :

   $1\ La_2MoO_6 + (1\text{-}2x)\ MoO_3 + xV_2O_5 \rightarrow La_2Mo_{2-2x}V_{2x}O_{9-y}$

Mais cette voie n'apporta pas d'amélioration.

La taille du substituant vanadium étant inférieure à celle du molybdène, on s'attend à ce que le volume de maille décroisse avec la concentration en vanadium. C'est ce qui est effectivement observé (voir ***Figure II.18***).

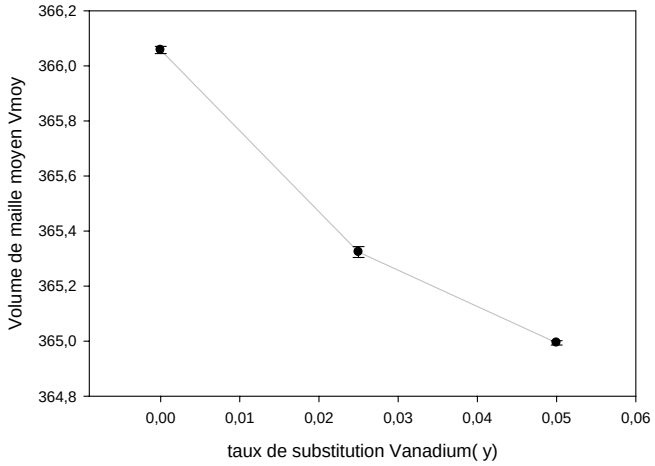


Figure II.18. *Evolution du volume moyen de maille en fonction du taux de substitution en vanadium (y) pour la solution solide* $La_2Mo_{2-2x}V_{2x}O_{9-y}$.

Par la suite, c'est donc sur les composés 2.5%V et 5%V obtenus purs à température ambiante, que porteront nos études.

1.6. Substitutions doubles aliovalentes/W

Les compositions obtenues pures par substitutions aliovalentes ont ensuite été retenues comme base pour les substitutions doubles où le molybdène est également partiellement substitué par le tungstène.

1.6.1. Double substitutions alcalino-terreux / tungstène

1.6.1.1. Calcium / tungstène

Dans un premier temps, du tungstène a été substitué en proportions croissantes sur le site du molybdène de la composition $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ afin de déterminer le taux maximal pouvant être

substitué. Parmi les substitutions testées, résumées dans le ***Tableau II.12***, seuls les taux inférieurs ou égaux à 37.5% de tungstène ont conduit à des composés LAMOX purs (de symétrie cubique).

Tableau II.12. *Tests de substitutions de calcium sur le site du lanthane et de tungstène sur le site du molybdène dans $La_2Mo_2O_9$.*

Composition	% mol Ca	% mol W	pureté	T synthèse (°C)	symétrie
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_{1.75}W_{0.25}O_{8.96}$	4	12.5	T=1150°C : Pur T>1150°C : impureté ($La_{2.4}Mo_{1.6}O_8$?)	1150	cubique
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_{1.5}W_{0.5}O_{8.96}$	4	25	Pur	1175	cubique
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_{1.25}W_{0.75}O_{8.96}$	4	37.5	Pur	1175	cubique
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_1W_1O_{8.96}$	4	50	Impureté : $La_{14}W_8O_{45}$?	1225	cubique

Il n'est pas possible de substituer 50% de tungstène sur le site du molybdène ainsi que l'indique la formation de pics supplémentaires sur les diagrammes de diffraction de la ***Figure II.19***.

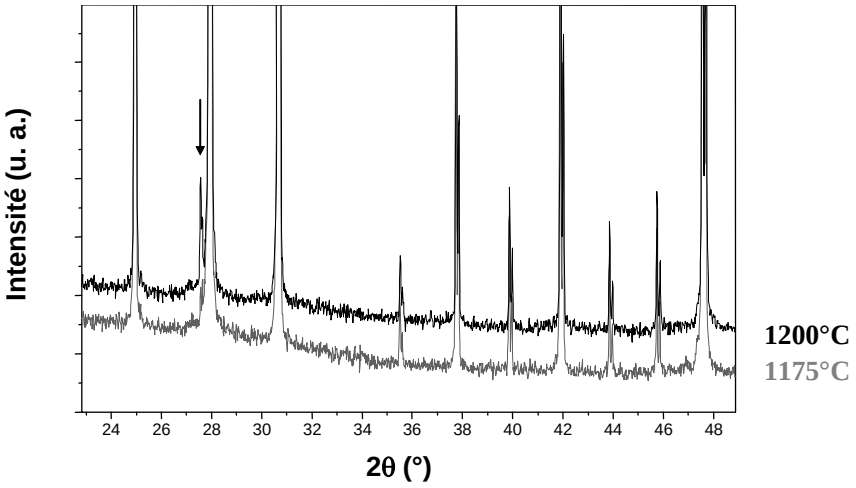


Figure II.19. *Diagrammes de rayons X (lents) du composé 4%Ca/50%W, enregistrés à température ambiante après un recuit à 1175°C et un recuit à 1200°C.*

Le composé 4%Ca/70%W semblait pourtant pur à 1175°C. Mais encore une fois, une très légère dissymétrie du pied de pic indiquait bien la présence d'une impureté qui, à 1200°C, est évidente. Il est difficile d'identifier cette phase en raison de la faible intensité des pics de diffraction la caractérisant mais elle pourrait correspondre à $La_{14}W_8O_{45}$.

Après affinement des paramètres de maille, l'évolution du volume de maille des phases synthétisées a été tracée (***Figure II.20***). Une évolution en cloche du volume de maille en fonction du taux de tungstène substitué est constatée. Cette évolution singulière rappelle celle des composés $La_2Mo_{2-2y}W_{2y}O_9$ en fonction de la proportion de tungstène (y) [15]. Dans ce dernier cas, la diminution du volume de maille avait lieu à partir de y=0.25. Dans le cas des composés doublement substitués Ca/W, le voume de maille diminue à partir de y=0.125.

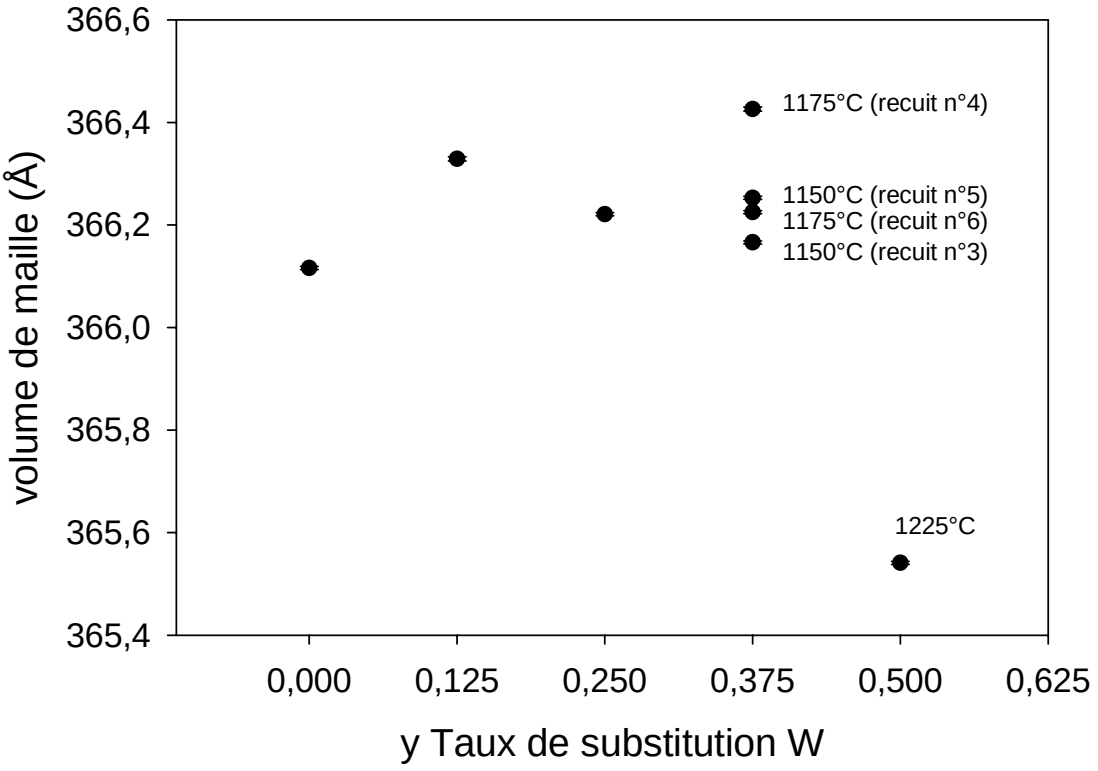


Figure II.20. *Evolution du volume de maille en fonction du taux de substitution en tungstène (y) pour la solution solide* $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{9-x}$ *. Sont également représentés les volumes de maille correspondant à 5 recuits différents de la phase* $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_{1.25}W_{0.75}O_{8.96}$.

Par ailleurs, comme dans le cas des substitutions simples, il est difficile de juger de la pureté des échantillons car les pics dus aux impuretés se confondent avec les pieds de pic.

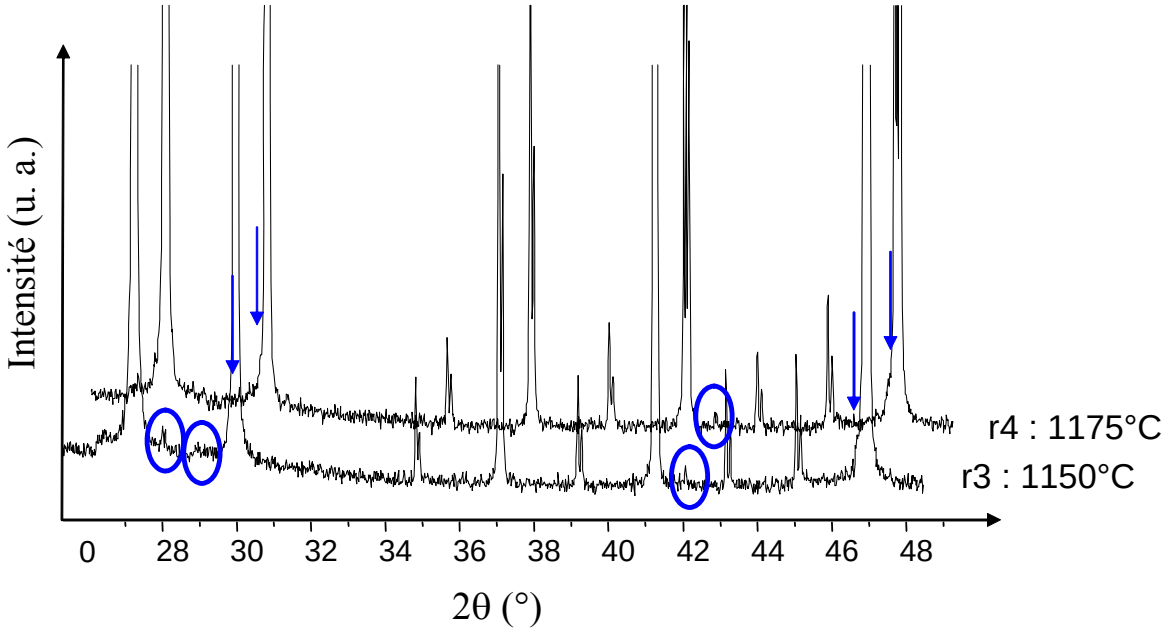


Figure II.21. *Diagrammes de rayons X (lents) de la phase* $La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_{1.25}W_{0.75}O_{8.96}$ *enregistrés à température ambiante après ses recuits n°3 (r3 à 1150°C) et n°4 (r4 à 1175°C).*

Dans le cas du composé y=0.375, plusieurs recuits ont été entrepris afin d'aboutir à la stabilisation du volume, qui pourrait être une indication de l'obtention du composé pur. Nous remarquons sur la ***Figure II.20*** que les paramètres évoluent avec la température de recuit. A l'issu des recuits n°3, à 1150°C, et n°4, à 1175°C, la pureté du composé est mise en doute (***Figure II.21*** : pieds de pic asymétriques + pics additionnels) et on observe une augmentation non négligeable du volume de maille. Après un nouveau recuit à 1150°C (recuit n°5), la phase LAMOX semble pure mais le volume de maille diminue. Ceci est cohérent avec la disparition de l'impureté et l'introduction de la totalité du calcium et du tungstène dans la structure. A l'issu du recuit consécutif, n°6, à 1175°C, la phase LAMOX semble pure et le volume de maille est pratiquement le même qu'à l'issu du recuit n°5.

Ces différentes observations montrent que les composés doublement substitués semblent être également sensibles aux conditions thermiques de synthèse.

1.6.1.2. Strontium / tungstène

Dans le cas de la phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.25}O_{8.95}$ correspondant à une substitution de 5% de strontium sur le site du lanthane, les substitutions partielles du molybdène par 12.5, 50 et 70% de tungstène ont été tentées (***Tableau II.13***). Mais seul le composé 5%Sr/12.5%W a été obtenu pur.

Tableau II.13. *Tests de substitutions de strontium sur le site du lanthane et de tungstène sur le site du molybdène dans* $La_2Mo_2O_9$.

Composition	% mol Ca	% mol W	pureté	T synthèse (°C)	symmétrie
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{1.75}W_{0.25}O_{8.95}$	5	12.5	Pur	1000	cubique
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_1W_1O_{8.95}$	5	50	Impureté : $SrMoO_4$ ou $La_2Mo_3O_{12}$	1200	cubique
$La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.95}$	5	70	Impureté : $SrMoO_4$ ou traces de $La_2Mo_3O_{12}$	1175	cubique

A 1175°C, le diffractrogramme du composé 5%Sr/70%W présente des pics d'impureté qui, bien que diminuant au cours des recuits, sont toujours présents à 1175°C. Ces pics peuvent être attribués à la présence de $SrMoO_4$ ou de $La_2Mo_3O_{12}$ (JCPDS : 45-0407). Le diffractogramme du composé 5%Sr/50%W présente cette même impureté dès le premier recuit et tout au long de la synthèse (bien que diminuant également au cours des recuits) jusqu'à 1200°C. A partir d'une certaine température il n'y a plus d'évolution de l'intensité de ces pics qui restent présents bien que faiblement intenses.

Toutefois, l'évolution du volume de maille avec le taux de tungstène (***Figure II.22***) montre une chute importante pour les compositions 5%Sr/%W, comparable à celle observée dans le cas des substitutions simples au tungstène [16].

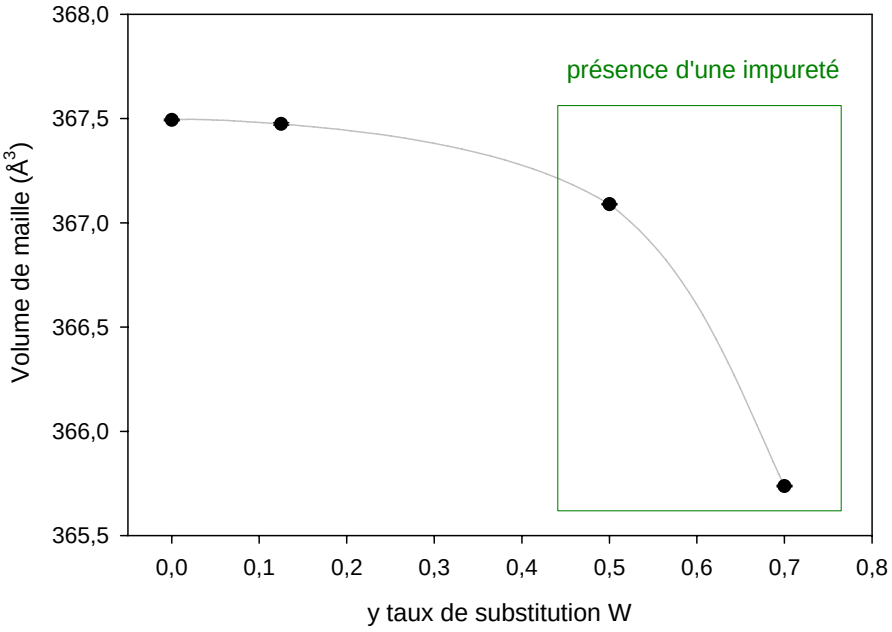


Figure II.22. *Evolution du volume de maille en fonction du taux de substitution en tungstène (y) pour la solution solide* $La_{2-2x}Sr_{2x}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{9-x}$

1.6.1.3. Baryum / tungstène

Contrairement aux deux familles de composés substitués précédentes (Ca/W et Sr/W), dans le cas des double substitutions (Ba/W) il a été possible de substituer 70% de tungstène sur le site du molybdène de toutes les compositions obtenues pures par substitution simple à l'exception de la phase $La_{1.7}Ba_{0.3}Mo_2O_{8.85}$. La phase $La_{1.8}Ba_{0.2}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.9}$,quant à elle, n'est obtenue pure qu'à 1200°C (***Tableau II.14***). Cependant, il ne faut par recuire longtemps à cette température car le composé commence à fondre. Une trempe suffit à obtenir la phase sans impureté. Par ailleurs, il faut noter que toutes les compositions pures sont obtenues sous leur forme cubique.

Tableau II.14. *Tests de substitutions de baryum sur le site du lanthane et de tungstène sur le site du molybdène dans* $La_2Mo_2O_9$.

Composition	**% mol Ba**	**% mol W**	**pureté**	**T synthèse (°C)**	**symmétrie**
$La_{1.90}Ba_{0.1}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.95}$	5	70	Pur	1075	cubique
$La_{1.85}Ba_{0.15}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.925}$	7.5	70	Pur	1100	cubique
$La_{1.8}Ba_{0.2}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.9}$	10	70	Pur	1175 + trempe à 1200°C	cubique
$La_{1.7}Ba_{0.3}Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.85}$	15	70	Impur : $BaMoO_4$	1225	cubique

1.6.2. Double substitution K^+/W^{6+}

Les doubles substitutions K^+/W^{6+} ont également été testées avec succès puisque 70% de tungstène a pu être substitué au molybdène sur toutes les compositions obtenues pures par substitution simple (***Tableau II.15***).

Tableau II.15. *Tests de substitutions de potassium sur le site du lanthane et de tungstène sur le site du molybdène dans $La_2Mo_2O_9$.*

Composition	% mol K	% mol W	pureté	T synthèse (°C)	symmétrie
$La_{1.96}K_{0.04}\ Mo_{1.75}W_{0.25}O_{8.96}$	2	12.5	Pur	875	cubique
$La_{1.94}K_{0.06}\ Mo_{1.75}W_{0.25}O_{8.94}$	4	12.5	Pur	975	cubique
$La_{1.92}K_{0.04}\ Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.96}$	2	70	Pur	1050	cubique
$La_{1.90}K_{0.06}\ Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.94}$	3	70	Pur	1100	cubique
$La_{1.92}K_{0.08}\ Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.92}$	4	70	Pur	1100	cubique
$La_{1.88}K_{0.12}\ Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.88}$	6	70	Pur	1150	cubique

Dans le cas de la composition 6%K/70%W, la synthèse de deux fois 1g a été effectuée. Les deux préparations ont été recuites suivant le même protocole. Pourtant, l'une des préparations révèle la présence d'une impureté alors que l'autre semble pure. A moins d'une erreur de pesée, cette différence de résultats ne semble pouvoir s'expliquer que par la disposition des échantillons dans le four de synthèse; occupant des places différentes, ils pourraient avoir été soumis à des gradients de température influant sur la stabilité de la phase LAMOX. Comme les composés simplement substitués, les composés doublement substitués donnent donc également lieu à des problèmes de reproductibilité.

La ***Figure II.23*** représente l'évolution du volume de maille des solutions solides $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-2x}$ et $La_{2-2x}K_{2x}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{9-2x}$ en fonction de leur taux de substitution en potassium (x). Nous observons que l'évolution du volume de maille des composés doublement substitués n'est pas plus linéaire que celle du volume des composés simplement substitués (effets cumulés de K et W).

Si l'on exclut le point correspondant au volume du composé 4%K (y=0), préparé dans les conditions de synthèse n°1, la ***Figure II.24*** met en évidence que, pour des taux de substitution en potassium fixes (4%K et 2%K), le volume de maille diminue en fonction du taux de tungstène introduit dans la structure. Or, d'après la littérature [1,17], le volume de maille de la phase $La_2Mo_{2-2y}W_{2y}O_9$ augmente d'abord jusqu'à environ 25 à 50% de substitution en tungstène avant de diminuer à plus haut taux de substitution. La substitution du lanthane par le potassium, associée à celle du molybdène par le tungstène, semble donc accroître l'effet du tungstène seul sur le volume de maille. La diminution du volume de maille étant d'ailleurs d'autant plus importante que le composé est substitué en potassium (plus importante pour 4%K/%W que pour 2%K/%W sur la ***Figure II.24***).

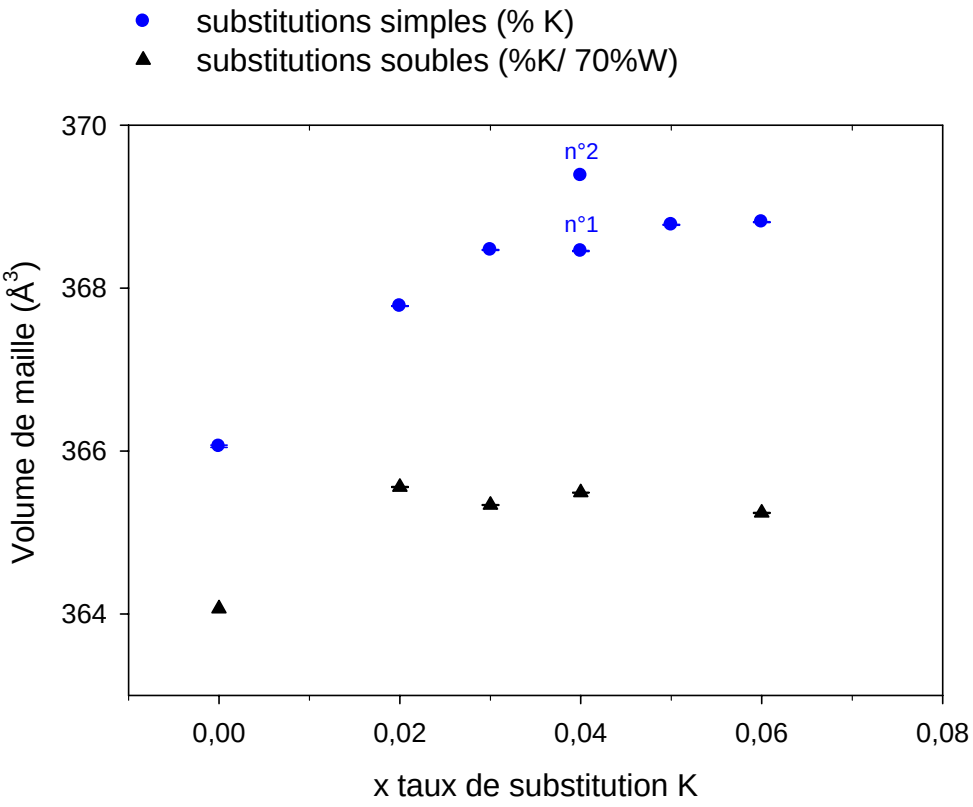


Figure II.23. *Evolution du volume de maille en fonction du taux de substitution en potassium (x) pour les solutions solides* $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-2x}$ *et* $La_{2-2x}K_{2x}Mo_{0.6}W_{1.4}O_{9-2x}$*. Les deux volumes figurant à x=0.04, pour le composé 4%K, correspondent aux deux essais de synthèse de ce matériau (cf.* ***Tableau II.10****, sythèses n°1 et 2).*

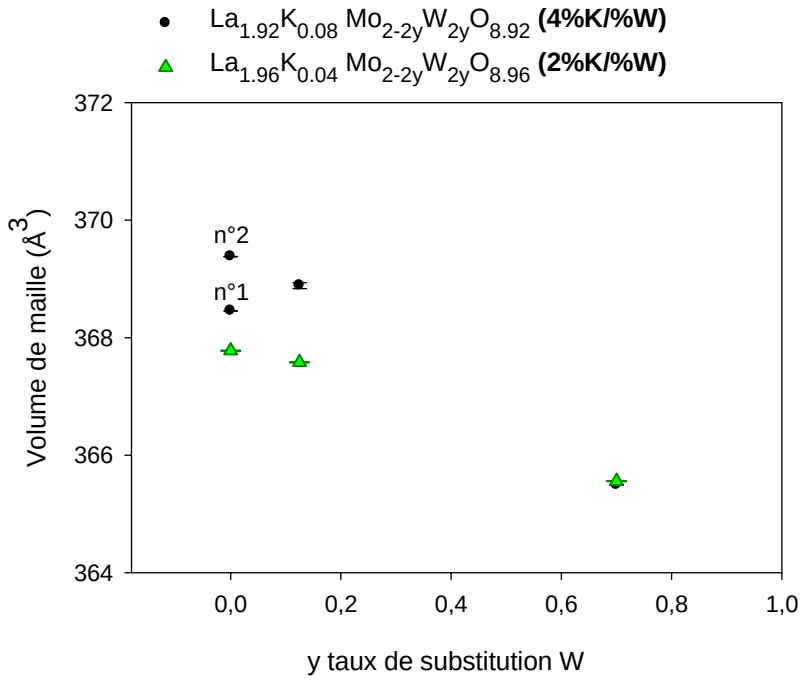


Figure II.24. *Evolution du volume de maille en fonction du taux de substitution en tungstène (y) pour les solutions solides* $La_{1.92}K_{0.08}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{8.92}$ *et* $La_{1.96}K_{0.04}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{8.96}$*. Les deux volumes (•) figurant à y=0 correspondent aux deux essais de synthèse du composé 4%K (cf.* ***Tableau II.10****, sythèses n°1 et 2).*

En conclusion, l'évolution singulière des paramètres de maille observée dans le cas des substitutions aliovalentes, comme dans le cas des compositions contenant du potassium, nous a amené à reproduire un certain nombre de synthèses. Or, la répétition de certaines synthèses a montré que les phases étaient très sensibles aux conditions thermiques de leur préparation (température de synthèse, temps de recuit, vitesse de refroidissement).

2. Préparation de céramiques denses

Comme cela a été cité dans le premier chapitre, Georges *et al.* [18] ont montré, par l'étude de la solution solide $La_2Mo_{2-2y}W_{2y}O_9$ ($0 \leq y \leq 0.75$), que la compacité des échantillons sous forme de pastille exerce une forte influence sur les propriétés de conduction de ce type de matériau avec parfois des variations de résistance d'un facteur 10^5. Il apparaît donc nécessaire de s'appliquer à élaborer des échantillons de haute compacité (~95%) afin de pouvoir observer et comparer les propriétés de conduction optimales de chaque famille de composés substitués. Cependant, dans le cas de la synthèse par voie solide, il est aussi absolument nécessaire de réduire au maximum le temps de broyage des poudres pour éviter la contamination des échantillons par la silice des jarres en agate du broyeur planétaire.

La préparation des échantillons consiste en trois étapes :

1) le broyage des échantillons pulvérulents issus de la synthèse à l'aide d'un broyeur planétaire afin de diminuer la taille des grains
2) la mise en forme de pastille par pressage uniaxial des poudres suivie de sa compaction par pressage isostatique
3) le frittage

2.1. Broyage

2.1.1. Broyage planétaire

Le broyage a été réalisé au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, à l'aide d'un broyeur planétaire « FRITSCH planetary micromill pulverisette 7 » équipé d'un plateau portant deux jarres en agate de volume 45 mL (***Figure II.25***). Le plateau et les jarres sont en rotation à la vitesse de 700 trs/min dans des sens opposés. Cette méthode de broyage s'applique à de petites quantités de poudre (quelques grammes). Dans chaque jarre ont été placées une masse de 900 mg

d'échantillon pulvérulent et 6 billes en agate (12mm de diamètre), l'ensemble étant recouvert d'éthanol. Après le broyage, l'éthanol est évaporé et la pureté de la poudre broyée obtenue est contrôlée par diffraction des rayons X. Le broyeur est commandé par ordinateur ce qui permet de créer des séquences de broyage et de repos successives pour éviter l'échauffement du dispositif. La durée de chaque broyage a été fixée arbitrairement à 15 min et ces plages de 15 min succèdent à des temps de repos de 15 min. Le nombre de séquences de broyage a été optimisé de façon à obtenir, après pressage des poudres et recuit, des pastilles de densité maximale avec le temps de broyage le plus court possible.

Figure II.25. *Photographies d'une jarre en agate (a) et du broyeur planétaire FRITSCH planetary micromill pulverisette 7 (b).*

2.1.2. Optimisation du temps de broyage

L'optimisation de la durée du broyage est nécessaire afin de limiter la contamination par la silice engendrée par le frottement des billes en agate. Pour ce faire, 4 échantillons de 900 mg du composé 4%Ca furent broyés chacun au broyeur planétaire pendant 1, 2, 3 et 4 fois 15 min avec 15 min de pause entre chaque séquence de broyage (***Tableau II.16***).

Tableau II.16. *Tests de broyage effectués sur le composé 4%Ca.*

Temps de broyage (min)	Compacité (%) ± 1 %.
15	89
30	93
45	93
60	98

L'efficacité du broyage fut contrôlée à travers l'évolution de la compacité d'une pastille préparée après chaque broyage. Cette préparation a consisté en un pressage (comme décrit dans le paragraphe suivant) et un frittage arbitraire pendant 4 heures (chauffée et refroidie à 5°C/min) à la température de synthèse du composé 4%Ca, *i.e.* 1150°C. La pureté des échantillons broyés a été systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X en mode « routine » et les billes d'agate utilisées furent systématiquement pesées avant et après broyage afin de s'assurer qu'aucune perte de masse n'ait pu contaminer les échantillons.

Les tests de broyage (***Tableau II.16***) montrent que l'échantillon broyé 4×15 min entrecoupés de 4 plages de repos de 15 min est dense à 98 ± 1 % sans aucune impureté détectée par diffraction des rayons X. Tous les échantillons étudiés ont donc par la suite été broyés dans ces conditions avant d'être mis en forme.

2.2. Mise en forme

2.2.1. Pressage uniaxial

La poudre est mise en forme de pastille à l'aide d'un moule de 5 mm de diamètre et d'une presse uniaxiale (pression appliquée ~ 3000 à 5000 Bar, correspondant à la pression nécessaire pour avoir une tenue mécanique suffisante). La masse de poudre pressée est de 200 mg et permet d'obtenir des pastilles d'environ 4.5 mm de diamètre et d'environ 2.5 mm d'épaisseur après frittage.

2.2.2. Pressage isostatique

La pastille ainsi obtenue est ensuite pressée de façon isostatique, à température ambiante, dans la presse isostatique TOP INDUSTRIE. L'entraînement pneumatique de la presse est du type vérin double effet. Un vérin pneumatique est soumis à des pressions d'air comprimé qui permettent de transformer l'énergie de l'air comprimé en un travail mécanique *via* son mouvement. Un vérin double effet possède deux entrées d'air sous pression et permet de développer un effort dans deux directions.

Le principe repose sur la relation P=F/S où P est la pression exercée, S est la section sur laquelle la force F est exercée. Au laboratoire, une pression relativement faible (5 bars) est exercée sur une grande surface (section du vérin) et est transmise à une petite surface (petit piston) pour créer une pression pouvant atteindre 5000 bars. Cette haute pression compresse l'eau contenue dans une chambre très résistante dans laquelle se trouve l'échantillon dans un ballon de baudruche. La pression appliquée sur les échantillons est comprise entre 4500 et 5000 bars.

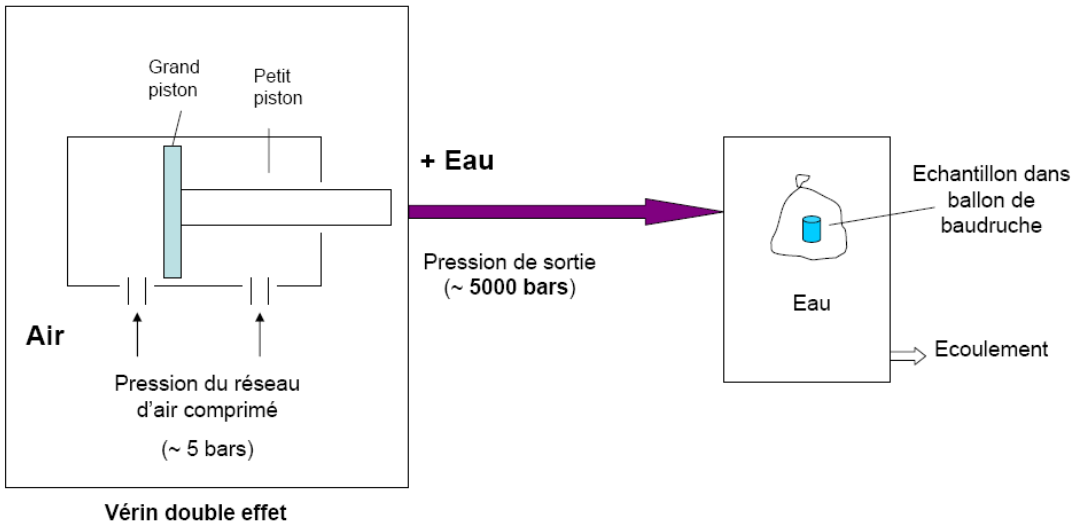


Figure II.26. *Schéma de fonctionnement de la presse isostatique TOP INDUSTRIE.*

2.3. Frittage

2.3.1. Détermination des conditions de frittage par dilatométrie

L'étape de frittage consiste à chauffer à température constante pendant un temps déterminé, l'échantillon mis sous la forme d'une pastille afin d'en éliminer la porosité. Cette opération s'accompagne d'une diminution de la taille de la pastille (retrait) et a pour but d'augmenter sa compacité.

Des mesures dilatométriques des pastilles une fois pressées sont utilisées pour déterminer les conditions de frittage nécessaires à l'obtention de pastilles compactes. Ce type de mesure permet d'enregistrer, en continu, la variation relative $\Delta l/l_0$ (%) de l'épaisseur l d'une pastille (d'épaisseur initiale l_0) au cours du chauffage progressif et d'un maintien en palier isotherme.

L'appareil utilisé est un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de construction verticale équipé d'un porte-échantillon et d'un palpeur cylindrique à extrémité plate en alumine. Après avoir été broyé, mis en forme de pastille et pressé isostatiquement, l'échantillon est placé dans le dilatomètre entre le porte-échantillon et le palpeur, le contact étant assuré par l'application d'une charge faible de 15 g. Des plaques de platine et d'alumine (d'environ 6 mm de côté) sont intercalées entre le palpeur et l'échantillon pour isoler le palpeur. Dans notre cas, les plaques de platine isolent l'échantillon des plaques d'alumine afin d'éviter la réaction des composés LAMOX avec l'alumine à haute température. Initialement, la température est celle de la pièce et le palpeur est alors à sa position zero. Lorsque la température varie pour atteindre ensuite un palier, la pastille se dilate puis se contracte entraînant alors un mouvement du palpeur vers le haut ou vers le bas, détecté par la bobine.

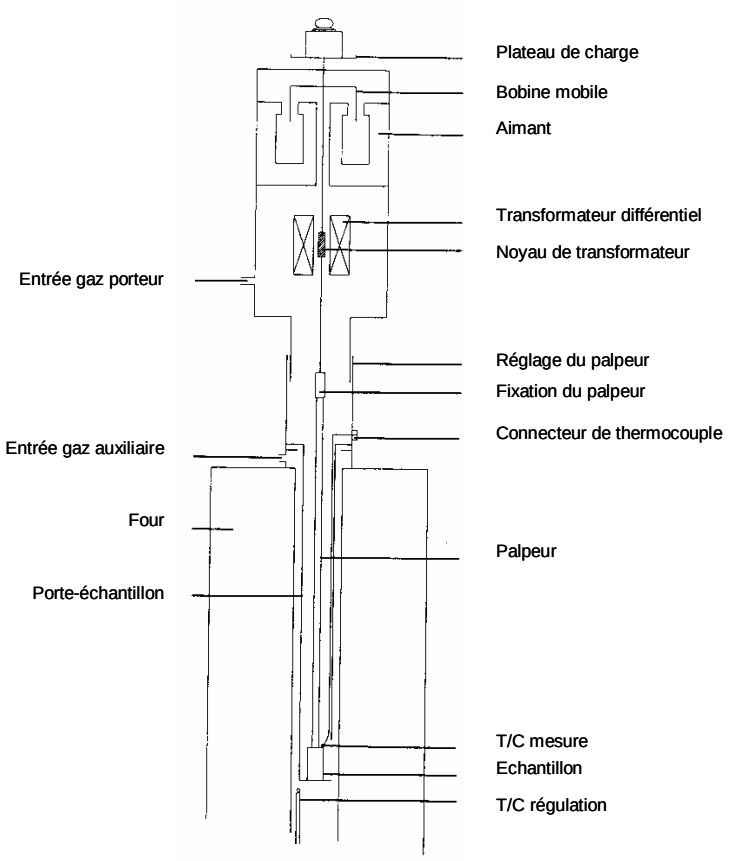


Figure II.27*. Principe de fonctionnement du dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16.*

Les mesures sont réalisées sous balayage d'air sec et les vitesses de montée et de descente en température sont de 5°C/min. Les temps et températures de paliers varient selon les échantillons.

2.3.2. Résultats

Les compositions choisies pour l'étude des propriétés de conduction sont répertoriées dans le ***Tableau II.17***. Le composé 15%Ba possède la plus large maille (V = 376.4(1) $Å^3$) tandis que les composés substitués par du vanadium ainsi que les composés doublement substitués K/W présentent les plus faibles volumes de maille (~365 $Å^3$) . La précision de ± 0.1 $Å^3$ sur les valeurs de volumes moyens correspond à une valeur d'erreur maximisée du fait que des valeurs différentes ont été obtenues lors de la reproduction des synthèses.

Notons que le composé 5%V a été synthétisé par voie solide conventionnelle et par la méthode CP (sans éthylène glycol) pour pouvoir observer l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés de conduction. En effet, la méthode CP présente l'avantage de réduire grandement les températures de synthèse et de conduire à des grains de petite taille (quelques µm à quelques nm). Cette particularité pourrait permettre d'obtenir un meilleur frittage et d'augmenter la conductivité. A contrario, la présence

d'aggrégats, souvent observés dans les matériaux synthétisés par cette méthode, pourrait être préjudiciable à la compaction et diminuer la conduction. La multiplication des joints de grain, dû au fait que les grains plus petits sont donc plus nombreux aux sein d'une pastille, pourrait également influencer les propriétés du matériau.

Tableau II.17. *Compositions choisies pour l'étude des propriétés de conduction, températures de frittage des pastilles et caractéristiques des phases.*

Composition	**% mol substituant La**	**% mol substituant Mo**	**Température de synthèse (°C)**	**symétrie**	**~ Volume moyen de maille ± 0.1(Å^3)**
$La_{1.96}Ca_{0.04}Mo_2O_{8.98}$	2%Ca	0	1100	monoclinique	365,8
$La_{1.94}Ca_{0.06}Mo_2O_{8.97}$	3%Ca	0	1100	pseudo-cubique	366,2
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$	4%Ca	0	1150	cubique	366,1
$La_{1.90}Ba_{0.1}Mo_2O_{8.95}$	5%Ba	0	1000	cubique	369,8
$La_{1.85}Ba_{0.15}Mo_2O_{8.925}$	7.5%Ba	0	1000	cubique	371,1
$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.9}$	10%Ba	0	1050	cubique	373,1
$La_{1.7}Ba_{0.3}Mo_2O_{8.85}$	15%Ba	0	1200	cubique	376,4
$La_{1.96}K_{0.04}Mo_2O_{8.96}$	2%K	0	875	cubique	367,8
$La_{1.92}K_{0.08}Mo_2O_{8.92}$	4%K	0	975	cubique	368,4 ou 369.4
$La_{1.88}K_{0.12}Mo_2O_{8.88}$	6%K	0	1060	cubique	368,8
$La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{8.975}$	0	2.5%V	900	monoclinique	365,3
$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$	0	5%V	925	cubique	365,0
$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ (CP*)	0	5%V	560	cubique	-
$La_{1.90}Ba_{0.1}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.95}$	5%Ba	70%W	1075	cubique	367,3
$La_{1.85}Ba_{0.15}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.925}$	7.5%Ba	70%W	1100	cubique	371,1
$La_{1.8}Ba_{0.2}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.9}$	10%Ba	70%W	1175 + trempe depuis 1200°C	cubique	370,8
$La_{1.92}K_{0.04}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.96}$	2%K	70%W	1050	cubique	365,6
$La_{1.92}K_{0.08}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.92}$	4%K	70%W	1100	cubique	365,5
$La_{1.88}K_{0.12}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.88}$	6%K	70%W	1150	cubique	365,2

* Méthode de synthèse du Complexe Polymérisable (méthode 2 sans éthylène glycol)

Les ***Figure II.28***, ***Figure II.29*** et ***Figure II.30*** présentent les études dilatométriques effectuées sur les compositions choisies.

En raison de la sensibilité des phases à leur histoire thermique, les températures utilisées lors des mesures dilatométriques sont, dans la plupart des cas, les températures de synthèse des composés (***Tableau II.18***). La vitesse de chauffe est de 5°C/min. Les pastilles ont été considérées comme bien frittées lorsque la grandeur $\Delta l/l_0$ ne variait plus en fonction du temps (*i.e.* lorsqu'il n'y avait plus de variation de leur épaisseur). Quant au refroidissement, certaines compositions ont nécessité un refroidissement plus rapide pour éviter la formation d'impuretés (nous en verrons la raison dans le chapitre 3). Néanmoins, la trempe est à éviter car les pastilles cassent sous le choc thermique. Par contre, un refroidissement à 600°C/min ou une trempe d'une température élevée jusqu'à 900°C (cf. composé 10%Ba/70%W) sont suffisants pour obtenir des pastilles frittées dont la pureté a systématiquement été vérifiée par diffraction des rayons X à température ambiante, en surface de

pastille (diagrammes de routine). Le composé 2%K a d'abord été chauffé à 875°C, sa température de synthèse, pendant 12h. La faible compacité atteinte dans ces conditions (89%), nous a mené à augmenter la température de frittage pendant un temps de recuit plus faible pour éviter la formation éventuelle d'impureté (925°C/6h). Ces conditions ne permettent pas d'atteindre un palier de retrait mais la compacité atteinte est tout de même de 91%.

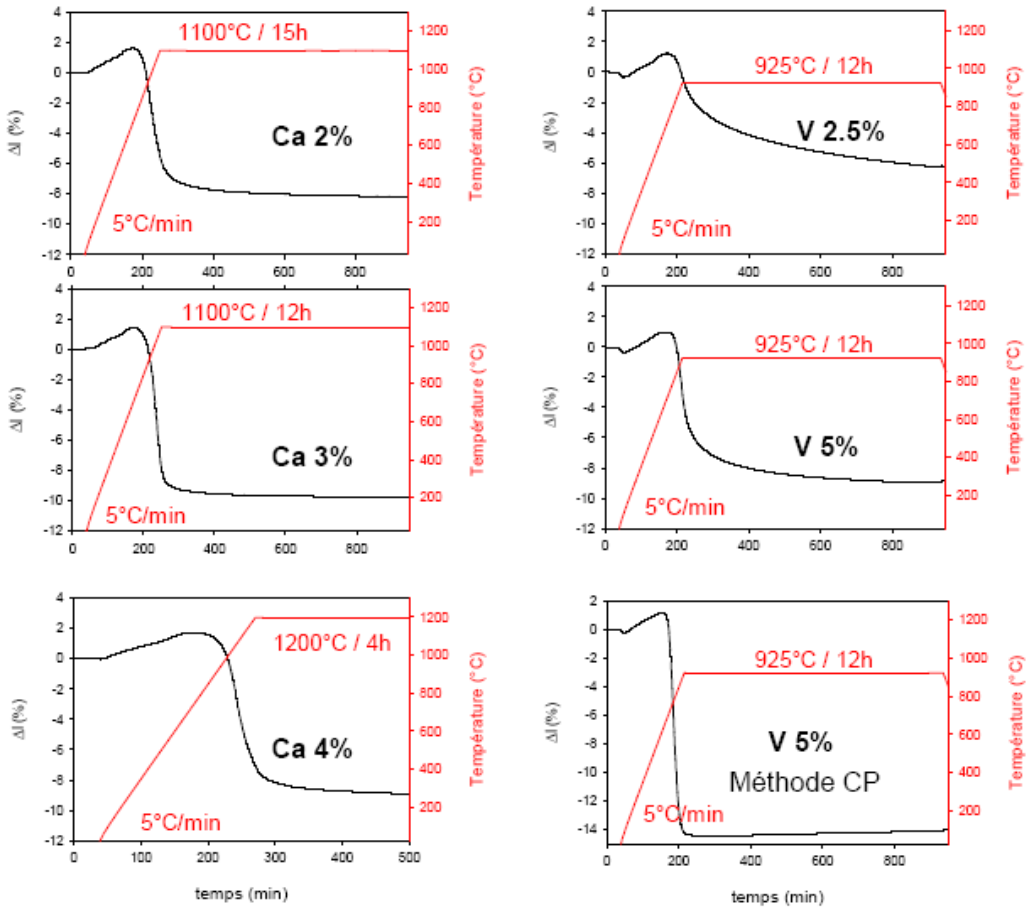


***Figure II.28**. Etude dilatométrique des composés substitués par du calcium et des composés substitués par du vanadium.*

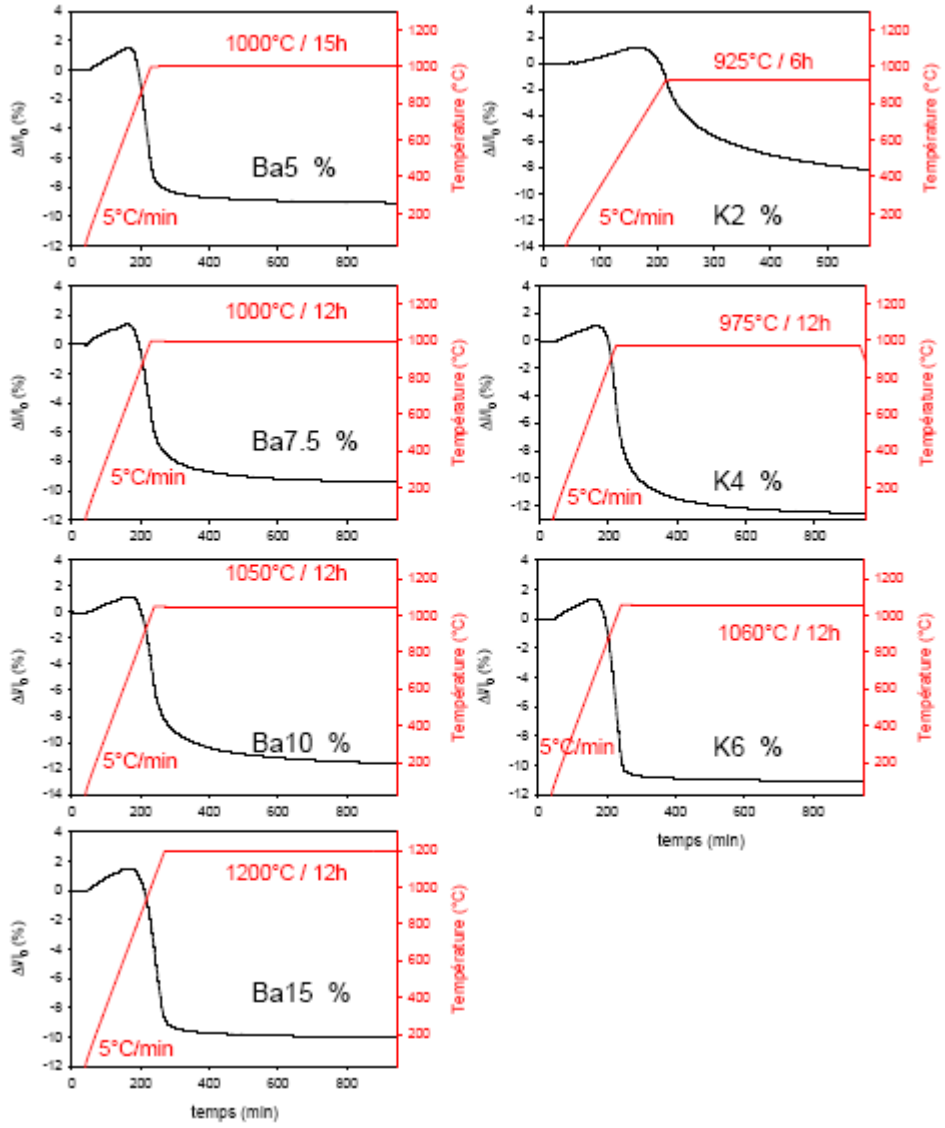


Figure II.29. *Etude dilatométrique pour les composés substitués par du baryum et pour les composés substitués par du potassium.*

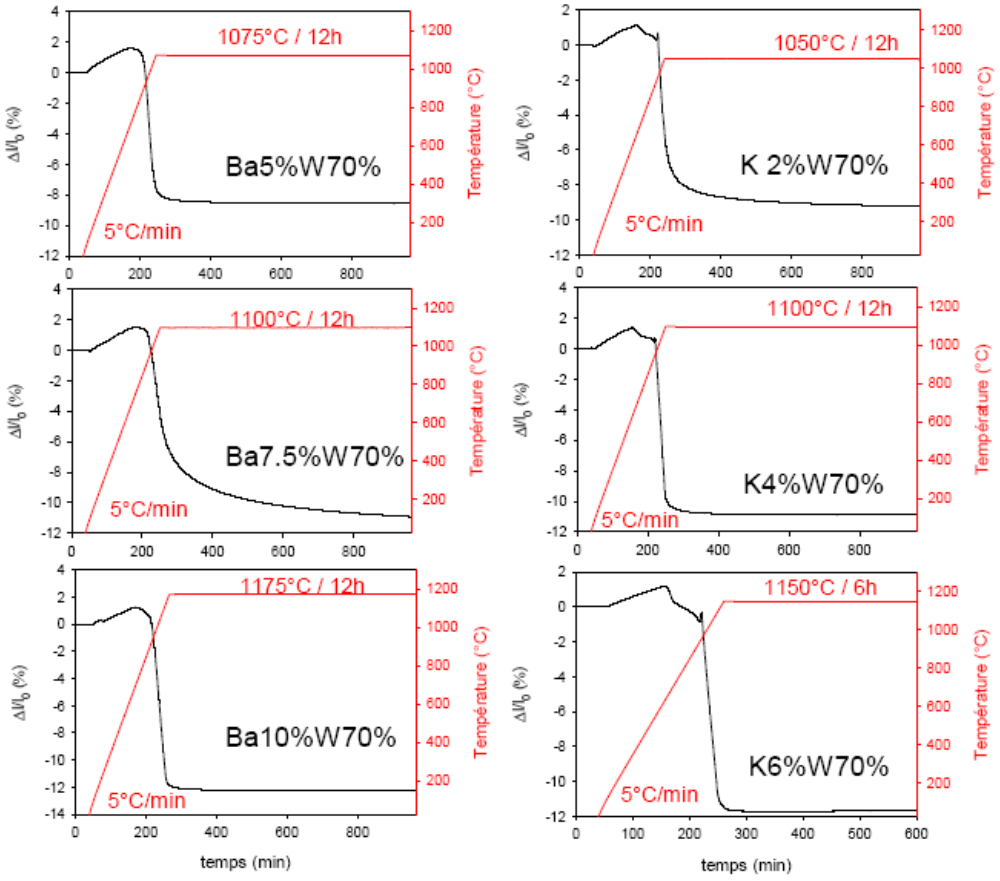


Figure II.30. *Etude dilatométrique pour les composés doublement substitués Ba/W et K/W.*

Les conditions de frittage retenues pour préparer les pastilles utilisées pour les mesures de conduction sont reportées dans le ***Tableau II.18***, accompagnées des densités relatives obtenues avec des pastilles frittées à ces températures.

Des densités relatives supérieures à 94% ont été obtenues pour les pastilles de toutes les compositions sauf pour les composés 2%K, 6%K/70%W et 2.5%V dont la température de frittage est sans doute trop faible. En effet, il peut être remarqué que l'efficacité du frittage augmente avec la température de recuit et le temps de palier. Néanmoins, la pastille 5%V synthétisée par voie solide atteint une densité relative de 95% alors que sa température de frittage est relativement faible (925°C). Il est également observé que cette même composition synthétisée par la méthode CP et frittée dans les mêmes conditions présente une densité relative de 85% donc bien inférieure. La tendance à la formation d'agrégats dans les matériaux préparés par la méthode CP [19] pourrait être la cause de cette faible compacité.

Tableau II.18. *Conditions de frittage des compositions étudiées en conduction*

Composition	**% mol substituant La**	**% mol substituant Mo**	**Températures de frittage (°C)**	**Temps de palier (h) – Refroidissement (°C/min)**	**Densité relative des pastilles après frittage ± 2 (%)**
$La_{1.96}Ca_{0.04}Mo_2O_{8.98}$	2%Ca	0	1100	15h - 5°C/min	97
$La_{1.94}Ca_{0.06}Mo_2O_{8.97}$	3%Ca	0	1100	12h - 5°C/min	97
$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$	4%Ca	0	1200	4h - 5°C/min	97
$La_{1.90}Ba_{0.1}Mo_2O_{8.95}$	5%Ba	0	1000	15h - 5°C/min	96
$La_{1.85}Ba_{0.15}Mo_2O_{8.925}$	7.5%Ba	0	1000	12h - 5°C/min	94
$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.9}$	10%Ba	0	1050	12h - 10°C/min	94
$La_{1.7}Ba_{0.3}Mo_2O_{8.85}$	15%Ba	0	1200	6 h - 5°C/min	95
$La_{1.96}K_{0.04}Mo_2O_{8.96}$	2%K	0	925	6h - 5°C/min	91
$La_{1.92}K_{0.08}Mo_2O_{8.92}$	4%K	0	975	12h - 5°C/min	96
$La_{1.88}K_{0.12}Mo_2O_{8.88}$	6%K	0	1060	6h - 5°C/min	94
$La_2Mo_{1.95}V_{0.05}O_{8.975}$	0	2.5%V	925	24h - 5°C/min	91
$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$	0	5%V	925	12h - 5°C/min	95
$La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ (CP *)	0	5%V	925	12h - 5°C/min	85
$La_{1.90}Ba_{0.1}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.95}$	5%Ba	70%W	1075	6h - 5°C/min	97
$La_{1.85}Ba_{0.15}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.925}$	7.5%Ba	70%W	1100	12h - 5°C/min	96
$La_{1.8}Ba_{0.2}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.9}$	10%Ba	70%W	1175	3h - 1175°C →900°C : trempe 900°C→25°C : 10°C/min	95
$La_{1.92}K_{0.04}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.96}$	2%K	70%W	1050	12h - 5°C/min	96
$La_{1.92}K_{0.08}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.92}$	4%K	70%W	1100	5h - 5°C/min	94
$La_{1.88}K_{0.12}$ $Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.88}$	6%K	70%W	1150	6h - 5°C/min	92

* Méthode de synthèse du Complexe Polymérisable (méthode 2 sans éthylène glycol)

3. Conclusion

Dans un premier temps, les domaines d'existence des solutions solides $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_2O_{9-x}$, $La_{2-2x}Ba_{2x}Mo_2O_{9-x}$, $La_{2-2x}Na_{2x}Mo_2O_{9-2x}$, $La_{2-2x}K_{2x}Mo_2O_{9-2x}$ ont été explorés et la composition $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$ a été préparée. Des substitutions de vanadium sur le site du molybdène ($La_2Mo_{2-2y}V_{2y}O_{9-y}$) ont également été tentées avec succès en utilisant deux voies de synthèse différentes. Dans un deuxième temps, des substitutions par du tungstène ont été testées sur les compositions obtenues pures par substitution simple sur le site du lanthane. Les compositions retenues pour les études de conductivité sont les composés purs substitués simplement par le baryum et le potassium (5%Ba, 7.5%Ba, 10%Ba, 15%Ba, 2%K, 4%K, 6%K) car, hormis la composition 15%Ba, ils permettent l'introduction de 70% de tungstène sur leur site du molybdène. Les compositions substituées par le calcium (2%Ca, 3%Ca, 4%Ca) et le vanadium (2.5%V, 5%V) ont également été sélectionnées. Par contre, les compositions impliquant la substitution de sodium et de strontium ont été écartées. $La_2Mo_2O_9$ ne pouvait pas être substitué par des taux de sodium assez élevés pour pouvoir permettre une étude

RMN. Quant à la phase $La_{1.9}Sr_{0.1}Mo_2O_{8.95}$, seule composition au strontium à avoir été testée, le taux de tungstène introduit est inférieur à 50%. Mis à part les composés 2%Ca, 3%Ca et 2.5%V, toutes les compositions à l'étude permettent de stabiliser la forme β à température ambiante.

Ces matériaux ont été broyés, mis en forme et les pastilles obtenues ont été frittées avec succès permettant d'atteindre des densités relatives supérieures ou égales à 94% dans la plupart des cas.

Cependant, les tests de synthèse ont mis en lumière des anomalies importantes comme la non reproductibilité des synthèses menant à des paramètres de maille différents à chaque essai. Il se pourrait que He *et al.*[20] et Subasri *et al.* aient rencontré les mêmes difficultés avec, respectivement, les composés substitués au baryum et les composés substitués au calcium car l'évolution de leur paramètre de maille avec le taux de substituant est irrégulière. Nous avons également remarqué une variation de la maille avec les conditions thermiques de synthèse (nombre de recuits, temps de recuit). En outre, des impuretés (de structure type scheelite dans la plupart des cas) ont été observées par DRX à des températures inférieures et supérieures aux températures de synthèse, ne permettant d'obtenir les phases LAMOX pures que dans un faible domaine thermique, comme dans le cas extrême du composé 10%Ba. Cette observation nous a entraîné à fritter les matériaux à des températures proches de leur température de synthèse, ce qui explique la faible compacité obtenue pour certaines compositions. L'évolution non linéaire (en forme de cloche) des paramètres de maille des composés purs simplement substitués au potassium et doublement substitués K/W interpelle. Enfin, nous pouvons nous demander pourquoi la limite de substitution des composés substitués au calcium a été déterminée à 4% dans la littérature et pourquoi des pics d'impureté sont visibles sur le diagramme DRX du composé 5%Ca préparé par Subasri *et al.* alors que nous arrivons à obtenir ce dernier pur.

Ces diverses observations révèlent une dépendance de la qualité de ces phases à leur histoire thermique. Dans le but de découvrir l'origine de ces anomalies, nous avons cherché à observer le comportement des matériaux au cours des variations de température *via* la technique de thermodiffraction des rayons X.

Références

[1] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P.; *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 119-124

[2] Schannon, R. D.; *Acta Cryst.,* **1976**, A32, 751

[3] Pechini, M; US patent 3 330 697 July 11, **1967**

[4] Transition metal oxides ; C.N.R., Rao ; B., Raveau ; New-York: VCH, **1995**

[5] Principles of Colloid and Surface Chemistry; Hiemenz, P.C.; New-York, Marcel Dekker, **1977**

[6] Transition Metal oxide gels and colloids; Livage, J., Lemerle, J.; *Ann. Rev. Mater. Sci.,* 12, **1982**, 103-122

[7] Introduction aux procédés sol-gel, Pierre, A. C. ; Paris, Septima, froceram, **1992**

[8] Rodriguez-Carvajal, J.; *Fullprof : a program for rietveld refinement and pattern matching analysis; abstracts of the Statellite Meeting on Powder Diffraction of the 15th congress of the International Union of Crystallography*; p 127, **1990**, Toulouse, France

[9] Marozau, I.P.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Vyshatko, N.P.; Viskup, A.P.; Frade, J.R.; Marques, F.M.B., *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 361-371

[10] Subastri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F; *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 129-137

[11] Basu, S. ; Sujatha Devi, P. ; Maiti, H.S. ; *Applied Physics Letters*, **2004**, Vol. 85, No. 16, 3486-3488

[12] Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. ; *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, 14, 3553-3557

[13] Wang, X.P.; Cheng, Z.J.; Fang, Q.F.; *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 761-765

[14] Marozau, I.P.; Marrero-López, D.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Tsipis, E.V.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3517-3524 / Marozau, I.P.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Vyshatko, N.P.; Viskup, A.P.; Frade, J.R.; Marques, F.M.B., *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 361-371

[15] Georges, S ; *thèse de Doctorat de Chimie de l'Etat Solide, « Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2Mo_2O_{9\,\alpha}$ »*, **2003**, Université du Maine, Le Mans, France

[16] Georges, S.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Steil, M.C.; Skinner, S.J.; Wiemhöfer, H.-D., Lacorre, P.; *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, **2004**, 7, 51-57

[17] Corbel, G.; Laligant, Y.; Goutenoire, F. ; Suard, E. ; Lacorre, P. ; *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 4678-4684

[18] Georges, S.; Goutenoire, F. ; Altorfer, F. ; Sheptyakov, D. ; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P.; *Solid State Ionics*, **2003**, 161, 231-241

[19] Pham, Q, N. ; *thèse de Doctorat de Chimie de l'Etat Solide*, « *Elaboration et caractérisation d'oxydes perovsites pour capteurs de pH »,* **2006**, Université du Maine, Le Mans, France, p64 et p112-113

[20] He, T.; Huang, Y.; He, Q.; Ji, Y.; Pei, L.; Liu, J.; Lu, Z.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 388, 145-152

Chapitre 3 : Etude de la stabilité thermique des phases

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 97

1.1. ANALYSES THERMIQUES 97
1.2. THERMODIFFRACTION 97
1.3. TESTS ISOTHERMES 100

2. EFFET DE LA SUBSTITUTION PAR LE CALCIUM 100

3. METASTABILITE 101

3.1. LE CAS DE CALCIUM 101
3.2. AUTRES CAS : PHENOMENES PLUS DIFFUS 105

4. DEMIXTION-RECOMBINAISON 109

4.1. MISE EN EVIDENCE 110
4.1.1. Calcium 110
4.1.2. Baryum 114
4.1.3. Potassium 118
4.1.4. Vanadium 126
4.1.5. Effet de la température sur le volume de maille (expansion thermique) 128
4.1.6. Effet des substitutions sur le volume de maille 131
4.2. PHENOMENES SEGREGATIFS DANS LES CERAMIQUES 133
4.3. VISUALISATION ET INCIDENCE SUR LE TRANSPORT IONIQUE 137
4.3.1. Préparation des échantillons 137
4.3.2. Etude des pastilles du composé 4%Ca 139
4.3.3. Incidence sur les propriétés de conduction ionique 143

5. EFFET DE LA TAILLE DE GRAIN ET DE LA MISE EN FORME 144

5.1. ETUDE PAR THERMODIFFRACTION DES RAYONS X 144
5.2. ETUDE PAR MESURE DILATOMETRIQUE ET RECUIT 147
5.2.1. Dilatométrie 147
5.2.2. Test de recuit 148

6. CONSEQUENCES SUR LES CONDITIONS THERMIQUE DE MANIPULATION DES MATERIAUX 149

6.1. CONDITIONS DE FRITTAGE 149
6.2. CONDITIONS SUR LES MESURES DE CONDUCTION 150

7. CONCLUSION 153

Introduction

Les observations faites au cours des synthèses mènent à s'interroger sur la stabilité des phases synthétisées. En effet, la non reproductibilité des synthèses et l'influence des conditions thermiques (nombre et temps de recuits) sur les paramètres de maille des phases obtenues méritent plus ample attention. La stabilité des matériaux a été contrôlée par analyses thermiques différentielles (ATD), recuits isothermes à différentes températures et thermodiffraction des rayons X. Nous serons aussi amenés, dans certains cas, à tester l'influence de la mise en forme sur la stabilité des phases. Certains résultats inattendus nous conduirons à utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB) pour avoir une visualisation micrométrique des phénomènes repérés par diffraction des rayons X (DRX). Cette étude est essentielle avant de pouvoir effectuer des mesures de conductivité qui seront enregistrées à différentes températures, habituellement comprises entre 300 et 750°C.

1. Techniques expérimentales

1.1. Analyses thermiques

Les Analyses Thermiques Différentielles (ATD) ont été effectuées sur un appareil TGA/DSC Q600 SDT TA Instruments, avec des masses d'échantillons comprises entre 25 et 29 mg, chauffés puis refroidis à 20°C/min entre 25 et 650°C. De la poudre d'alumine a été prise comme référence.

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) sur 5 cycles de chauffage/refroidissement ont été effectuées par le groupe de Valentina Voronkova à la *Faculté de Physique* à Moscou sur un appareil NETZSCH DSC 204 F1 (30 – 590°C, 10°C/min, creuset en aluminium) avec des masses d'échantillons comprises entre 50 et 150 mg. Un creuset vide a constitué la référence.

1.2. Thermodiffraction

Afin de vérifier la stabilité des composés synthétisés, des études de diffraction des rayons X à haute température ont été menées.

Le diffractomètre θ/θ Bragg-Brentano Philips X'pert MPD PRO (détecteur X'celerator - longueurs d'onde $CuK\alpha_{1+2}$) décrit dans le chapitre 2 a été utilisé, équipé d'une chambre HTK 1200 Anton Paar. Le porte-échantillon utilisé est en alumine. Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés dans différentes conditions selon les phénomènes étudiés. Le ***Tableau III.1*** récapitule les différents types d'enregistrement entrepris.

La vitesse de chauffage/refroidissement est de 10°C/min entre deux plateaux thermiques. Mais lorsque les enregistrements ont lieu uniquement lors du chauffage, le refroidissement de l'échantillon à température ambiante a lieu à vitesse maximale évaluée à environ 15°C/min. Une correction de température a été apportée (cf. référence [1]) pour tenir compte du décalage entre la consigne de température et la température réelle à laquelle l'échantillon est soumis. De ce fait, les consignes thermiques initialement choisies comme étant des chiffres ronds tels que 25, 300 ou 800°C deviennent les températures réelles 24, 316 et 846°C après correction. Pour chaque thermodiffraction, les températures ont été choisies de façon à couvrir le maximum de températures comprises entre 24°C et la température de synthèse de l'échantillon tout en composant avec les périodes de disponibilité de l'appareil (en général durant le week-end).

Tableau III.1. *Conditions des différents types d'enregistrement utilisés lors des études de thermodiffraction des rayons X*.*

Type d'enregistrement	**a**	**b**	**c**	**d**
Domaines thermiques d'enregistrement	Chauffage [24-1060°C]	Chauffage [24-1060°C]	Chauffage [24-634°C] + Refroidissement [634-24°C]	422°C
Vitesse de chauffage	10°C/min entre chaque palier	10°C/min entre chaque palier	10°C/min entre chaque palier	10°C/min
Vitesse de refroidissement	~15°C/min	~15°C/min	10°C/min entre chaque palier	~15°C/min
Temps de stabilisation thermique	20 min	20 min	20 min	20 min
Domaine angulaire 2θ (°)	[15-130°]	[9-130°]	[9-130°]	[46.9-48.1°]
Pas (°)	0.0167°	0.0167°	0.0167°	0.0084°
Temps total (min.s)	184 min	193 min	193 min	10 min 38 s
Fentes divergentes/ anti-diffusion	¼° / ½°	¼° / ½°	¼° / ½°	¼° / ½°
Composés étudiés	4%Ca, 3%Ca, 5%Ba,7.5%Ba, 10%Ba, 10%Ba/70%W, 5%V et 4%K (poudres)	2%Ca, 5%Ba/70%W, 7.5%Ba/70%W, 2.5%V, 2%K, 6%K, 2%K/70%W, 4%K/70%W, 6%K/70%W (poudres) 4%Ca (pastille)	4%Ca (poudre)	4%Ca (poudre)
Type d'enregistrement	**e**	**f**	**g**	
Domaines thermiques d'enregistrement	Chauffage [24-687°C] + Refroidissement [687-24°C]	Chauffage [24-1005°C] + Refroidissement [1005-24°C]	Chauffage [24-1005°C]	
Vitesse de chauffage	10°C/min entre chaque palier	10°C/min entre chaque palier	10°C/min entre chaque palier	
Vitesse de refroidissement	10°C/min entre chaque palier	10°C/min entre chaque palier	~15°C/min	
Temps de stabilisation thermique	20 min	20 min	20 min	
Domaine angulaire 2θ (°)	[45-50°]	[45-50°] et [24.6-29°]	[24-31°]	
Pas (°)	0.0167°	0.0167°	0.0167°	
Temps total (h.min.s)	11 min 24 s	11 min 24 s et 10 min 24 s	14 min 32s	
Fentes divergentes/ anti-diffusion	¼° / ½°	¼° / ½°	½° / 1°	
Composés étudiés	5%Ca (poudre) et 4%Ca (poudre broyée, broyée + recuite, pastille)	2%Ca	5%Ba/70%W, 7.5%Ba/70%W (poudres)	

** Tous les enregistrements ont été effectués sous air, au cours de paliers thermiques, à des températures comprises entre 24 et 1060°C qui seront données par la suite pour chaque système. Le temps de stabilisation thermique est de 20 min avant chaque enregistrement.*

Toutes les familles de composés synthétisés (à l'exception du composé 15%Ba synthétisé en dernier) ont été étudiées par thermodiffraction selon les enregistrements de type a ou b. Dans un premier temps, les composés susceptibles de supprimer la transition α/β et de rester sous leur forme β au cours du chauffage ont été enregistrés dans le domaine angulaire [15-130°] (enregistrement a). Mais les phénomènes observés alors ont conduit à effectuer les enregistrements restants dans le domaine angulaire [9-130°] (enregistrement b), ce domaine angulaire permettant d'observer toutes les réflexions de la forme α à bas angles.

L'échantillon 4%Ca a été particulièrement étudié sous forme de poudre (traitée mécaniquement et/ou thermiquement ainsi que non traitée), lors de paliers de chauffage/refroidissement (enregistrements a et c) et à une seule température (enregistrement d) et également sous forme de pastille (enregistrement e). Nous expliquerons au cours de ce chapitre ce qui nous a amené à ces diverses études et au choix de la température de 422°C pour l'enregistrement de type d.

Les enregistrements de type e, f et g dans les domaines angulaires [45-50°], [24.6-29°] et [24-31°] ont permis de suivre l'évolution des raies (231), (210) et (200) respectivement (***Figure III. 1***) afin de mettre en évidence, en optimisant le temps de disponibilité de l'appareil, les changements structuraux détaillés dans la suite de ce chapitre.

Notons que sur tous les diagrammes DRX présentés par la suite figurent, les réflexions résultant de la longueur d'onde « parasite » Kα2 en plus des réflexions issues de la longueur d'onde Kα1 du cuivre. Notons également que tous les pourcentages de substitution évoqués dans cette thèse font référence à des pourcentages molaires.

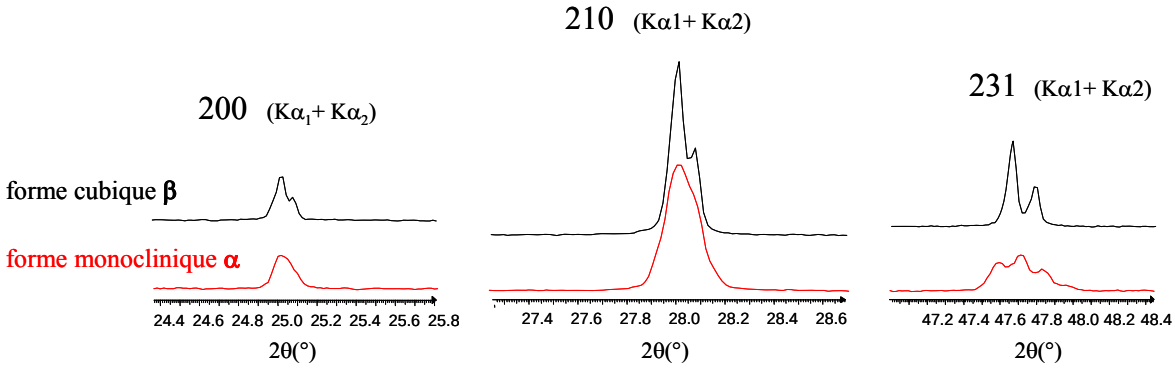


Figure III. 1. *Réflexions (200), (210) et (231) des phases LAMOX.*

Dans la suite de ce chapitre, les lettres a, b, c, d, e, f et g désigneront le type d'enregistrement de thermodiffraction utilisé.

1.3. Tests isothermes

La thermodiffraction permet de tester la stabilité des phases au cours d'une augmentation de température mais le chapitre 2 a permis de montrer que le temps de recuit peut aussi engendrer l'apparition d'impuretés. Ainsi, dans le cas du composé 3%K (chapitre 2 - paragraphe 1.4.2.2.), un recuit de 12h à 900°C permet d'obtenir la phase LAMOX pure tandis qu'un recuit de 12h supplémentaires entraîne la formation d'une impureté. Tous les composés sous forme de poudre (répertoriés dans le ***Tableau II.17*** du chapitre 2) ont donc été soumis à un recuit de 20 h à leur température de synthèse. Ce test préliminaire a permis de vérifier la stabilité des phases LAMOX à leur température de synthèse. Etant donné que le frittage des pastilles de ces composés implique un palier isotherme de 6 à 15h selon le composé (cf. Chapitre 2), cette condition de stabilité est nécessaire à la mise en forme de pastilles sans impureté. Tous les composés étudiés dans la suite de ce mémoire ont fourni des diagrammes de DRX à température ambiante attestant de leur pureté à l'issu de ce test.

2. Effet de la substitution par le calcium

Suite aux synthèses des composés substitués par 1, 2, 3 et 4% de calcium, des mesures d'analyse thermique ont été effectuées principalement dans le but de mesurer l'effet de la substitution sur la température de transition α/β et de vérifier la disparition de cette transition dans le cas du composé 4%Ca.

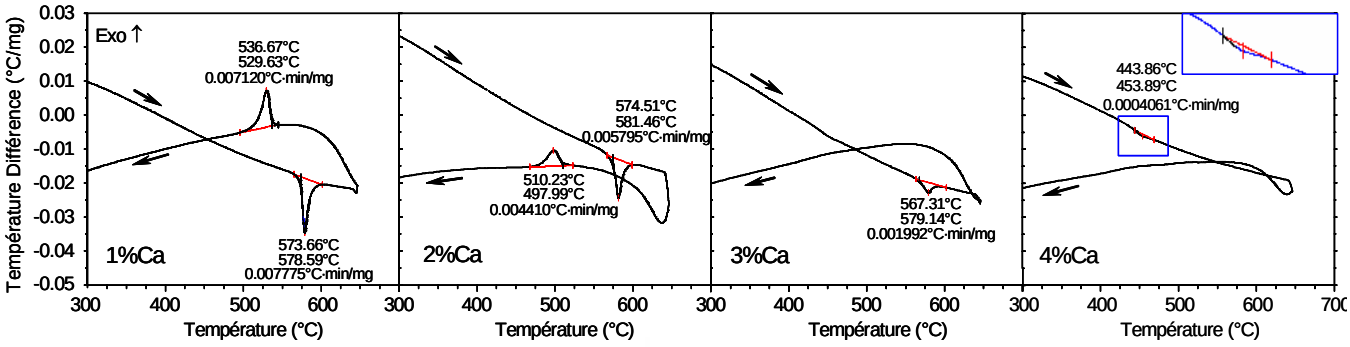


Figure III.2. *Mesures d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) de la solution solide $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_2O_{9-x}$ pour différents taux de substitution en calcium.*

Les mesures d'ATD représentées ***Figure III.2*** confirment tout d'abord les observations faites sur les échantillons 1%Ca et 2%Ca. Ainsi, on observe la présence d'un pic endothermique lors du chauffage (respectivement à 579°C et 581°C) et d'un pic exothermique lors du refroidissement (respectivement à 537°C et 498°C) caractéristiques de la transition de phase α/β réversible. Par contre,

bien que le composé 4%Ca ait été stabilisé sous forme cubique β à température ambiante, on remarque sur sa courbe ATD, un pic endothermique vers 454°C lors du chauffage (un pic est également observé à 579°C sur l'échantillon 3mol%Ca).

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) enregistrées au cours de plusieurs cycles thermiques ont alors été effectuées sur l'échantillon 4mol%Ca par le groupe de Valentina Voronkova à la *Faculty of Physics* de l'Université de Moscou. Les courbes enregistrées au cours des étapes de chauffage entre 400 et 600 °C sont représentées sur la ***Figure III.3***. On peut constater sur toutes les courbes la présence du pic endothermique observé par ATD aux alentours de 454°C. Son intensité diminue légèrement au cours des cycles au profit d'un autre pic endothermique qui apparaît vers 560°C au cours du second cycle. L'intensité de ce dernier augmente de cycle en cycle. Ce pic s'apparente aux pics endothermiques observés sur les échantillons 1-3mol%Ca et caractéristiques de la transition α/β.

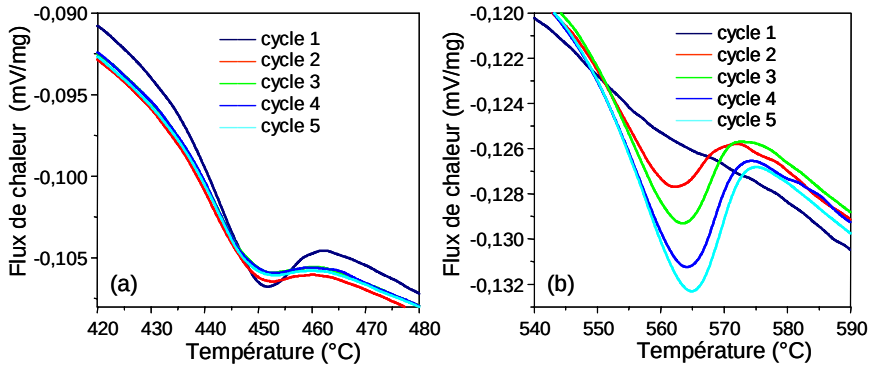


Figure III.3. *Mesures de DSC aux alentours de 450°C(a) et de 550°C (b) au cours de 5 cycles thermiques effectuées sur l'échantillon pulvérulent 4%Ca lors de chauffages successifs.*

Ces phénomènes inattendus laissent penser qu'un autre type de transformation de phase se produit au sein du matériau 4%Ca. Afin de déterminer la nature de ces phénomènes, nous avons entrepris des mesures de thermodiffraction des rayons X. Cette étude a révélé l'existence d'une succession complexe de transformations de phase. Deux catégories de phénomènes ont été mis en évidence : le caractère métastable de la phase cubique β à basse température et un processus de démixtion-recombinaison à haute température.

3. Métastabilité

3.1. Le cas de calcium

La ***Figure III.4*** *(a) (b) (c)* et *(d)* montre l'évolution thermique de la réflexion (pseudo)cubique (231) des échantillons 2%Ca (enregistrement b), 3%Ca (enregistrement a), 4%Ca et 5%Ca lors du

chauffage ainsi que lors du refroidissement dans le cas des composés 4%Ca et 5%Ca (respectivement enregistrements c et e). L'éclatement prononcé de la réflexion (231), caractéristique de la distorsion monoclinique dans $La_2Mo_2O_9$, permet de détecter aisément les transitions d'une forme allotropique à l'autre.

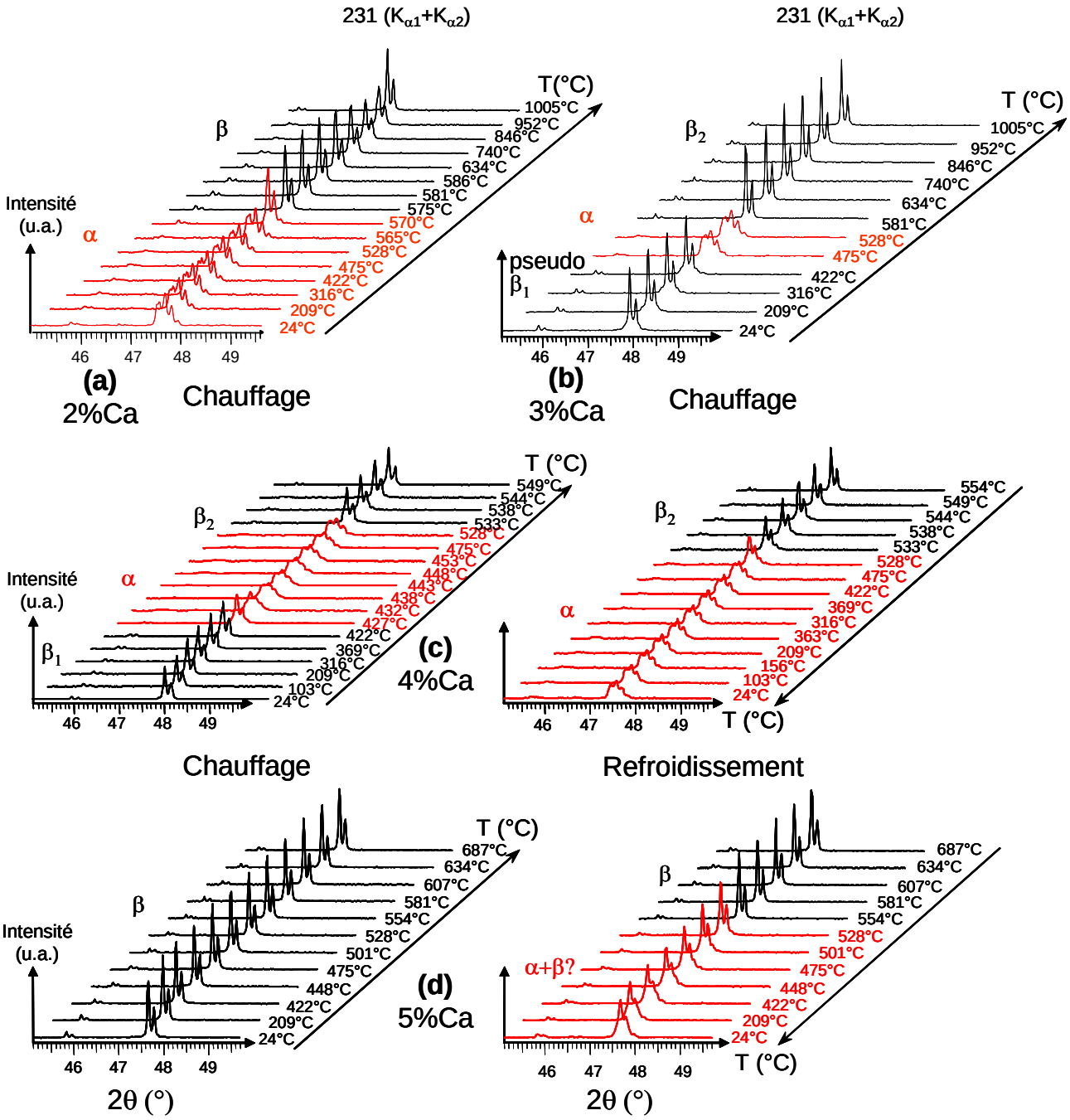


Figure III.4. *Thermodiffractogrammes (a) d'un échantillon pulvérulent 2%Ca lors d'un chauffage selon les conditions d'enregistrement b, (b) d'un échantillon pulvérulent 3%Ca lors d'un chauffage selon les conditions d'enregistrement a,(c) d'un échantillon 4%Ca lors d'un chauffage (à gauche) et d'un refroidissement (à droite) selon les conditions d'enregistrement c , (d) d'un échantillon 5%Ca lors d'un chauffage et d'un refroidissement selon les conditions d'enregistrement e.*

Le composé 2%Ca, monoclinique (α) à température ambiante, transite vers la forme β entre 570 et 575°C et ne présente pas d'autre transition ou signe de métastabilité (***Figure III.4****(a)*). La transition avait été observée à 581°C par ATD. La légère différence de température de transition doit être liée au caractère dynamique des mesures effectuées par cette technique (absence de palier thermique à la différence des expériences de thermodiffraction des rayons X).

Lors du chauffage des composés 3%Ca et 4%Ca, la stabilisation inattendue de la forme α est observée dans un domaine thermique limité, au beau milieu d'un régime de stabilité de la forme β. Le domaine thermique de stabilité de la forme α alors observé est plus restreint pour 3%Ca que pour 4%Ca. Sur les deux composés, seule une transformation est observée lors du refroidissement, celle de la forme haute température β (β2) vers une forme basse température α, avec un léger hystérésis par rapport à la transition observée lors du chauffage. La re-transformation de la forme α vers la forme β initiale (β1) n'est donc pas observée lors du refroidissement. La forme β1 peut donc être considérée comme métastable à température ambiante. Elle est obtenue par la « trempe », bien qu'à une relativement faible vitesse de refroidissement de 5°C/min, de la forme haute température désordonnée β2. Il est donc possible d'obtenir le composé 4%Ca pur à température ambiante sous la forme α et sous la forme β (***Figure III.5***), la forme stable à basse température étant la forme α monoclinique (comme dans le cas de $La_2Mo_2O_9$).

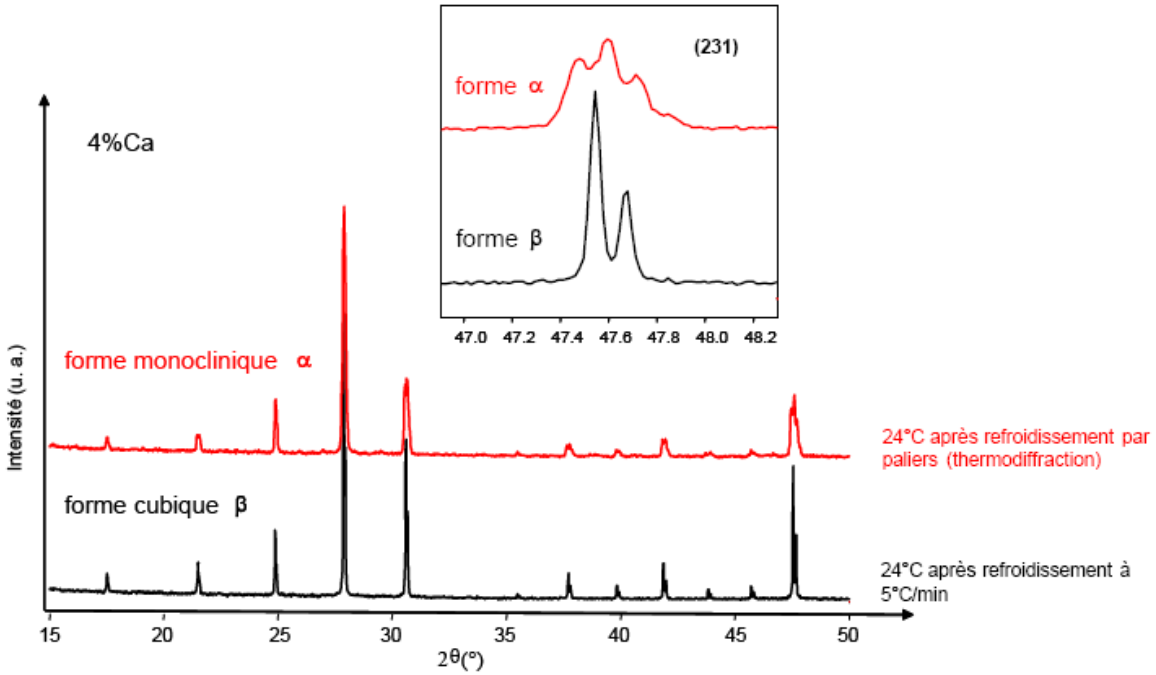


Figure III.5. *Diffractogrammes à température ambiante du composé 4%Ca obtenu sous sa forme α après un refroidissement progressif dans les conditions de la thermodiffraction (en haut) et sous sa forme β après refroidissement à 5°C/min dans les conditions de synthèse (en bas).*

Le composé 5%Ca, initialement cubique (***Figure III.4***) ne subit pas de transformation lors du chauffage. Il transite pourtant vers une pseudo forme α lors du refroidissement, de la même façon que le composé 4%Ca. Une fois ramené à température ambiante, la réflexion (231) caractéristique de la forme α est moins large et éclatée que dans le cas d'une forme α classique. Ceci est probablement dû à la coexistence des deux formes α et β, provenant soit d'une inhomogénéité de composition, soit d'un refroidissement encore trop rapide à ce taux de substitution pour stabiliser pleinement la phase α. Le substituant serait alors un élément stabilisateur de la phase β. Il serait nécessaire de tenter des substitutions à des taux supérieurs pour le vérifier.

La ***Figure III.6*** représente l'évolution en fonction du temps de la réflexion (231) du composé 4%Ca à 422°C (température frontière entre le régime β1 et le régime α lors du chauffage). Elle met en évidence la lenteur de la transformation β1/α à cette température. La transformation α/β2 de la forme α de la même composition a été observée par microscopie électronique en transmission (MET). Les ***Figure III.7****(a)* et ***Figure III.7****(b)* représentent les clichés de diffraction électronique des phases cubique β et monoclinique α respectivement. Lors de l'observation de la forme α en haute résolution, le faisceau d'électron a provoqué la transformation de la forme désordonnée α monoclinique en la forme ordonnée β cubique. La ***Figure III.7****(d)* représente un cliché de diffraction électronique de la forme α devenue β après exposition sous le faisceau d'électron montrant la disparition presque totale des taches liées à la surstructure. Les images correspondantes, enregistrées en haute résolution, sont présentées ***Figure III.7****(c)*. La surstructure caractéristique de la phase monoclinique est visible en haut à gauche sur l'image tandis que la phase cubique désordonnée, induite par le faisceau d'électron, apparaît en bas à droite sur l'image.

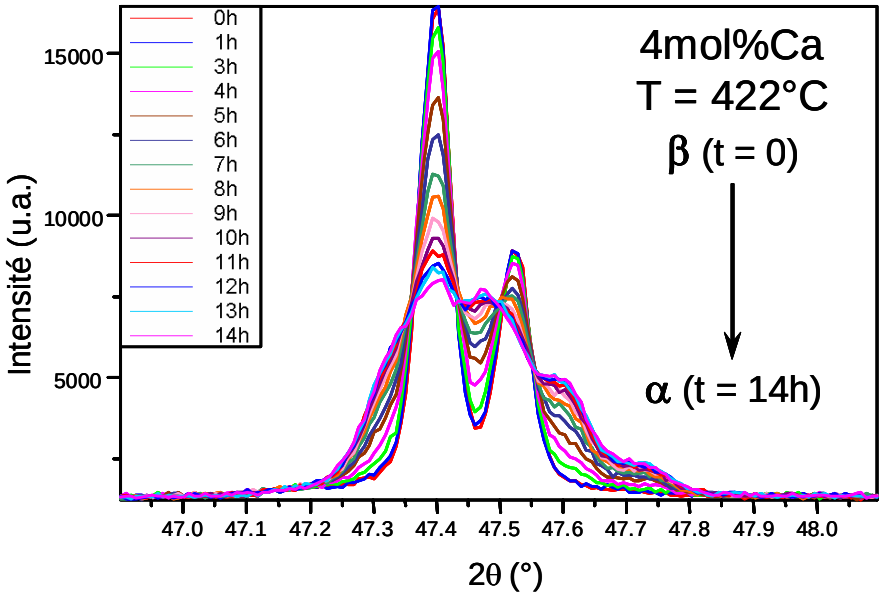


Figure III.6. *Suivi de la transition de phase β/α, à 422°C, au cours du temps pour le composé 4%Ca via l'évolution de la réflexion (231), initialement cubique (enregistrement isotherme de type d).*

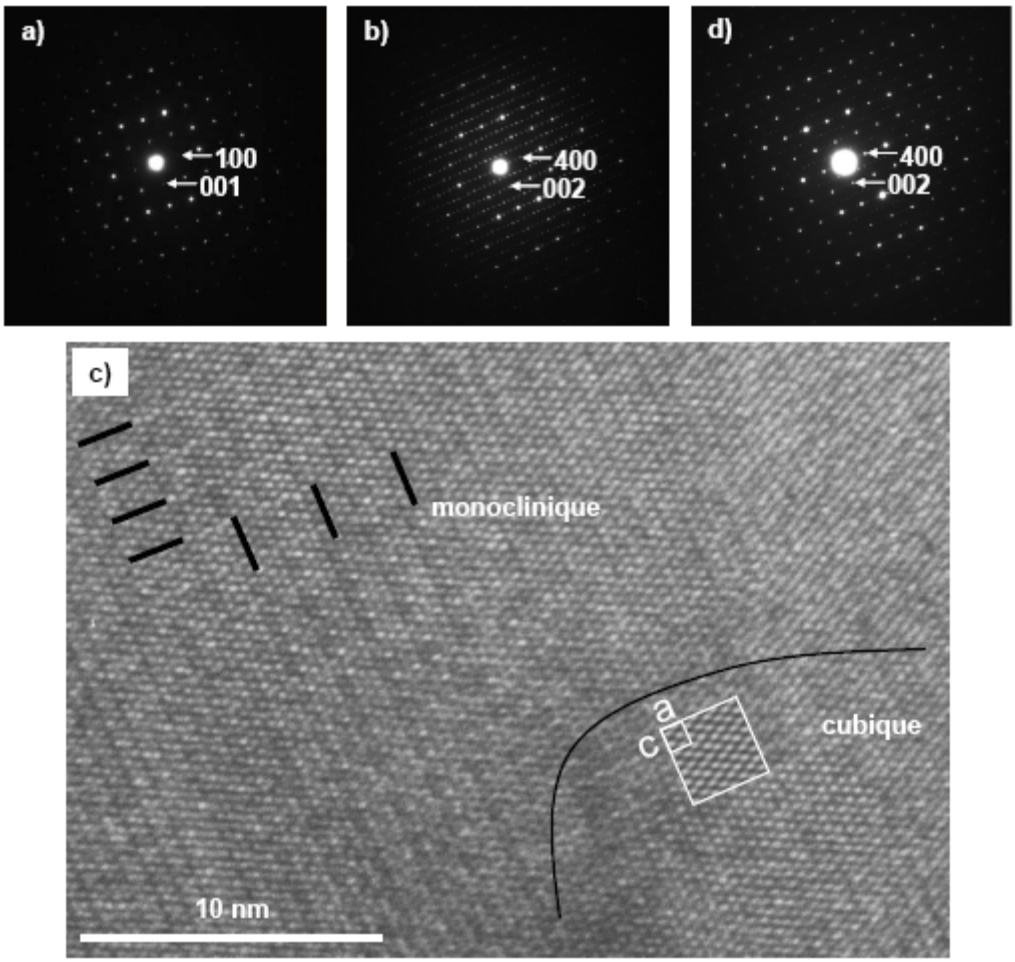


Figure III.7. *Microscopie électronique en transmission du composé 4mol%Ca : (a) Diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) de la phase cubique selon [010], (b) SAED de la phase α selon [010] avant Microscopie Electronique Haute Résolution (HREM), (c) HREM image selon [010] des échantillons précédents, montrant la phase α (en haut à gauche) et la phase β (en bas à droite), (d) SAED selon [010] des échantillons précédents après HREM.*

Au cours de cette étude, le phénomène de métastabilité n'a été observé que dans le cas des composés substitués par du calcium. Néanmoins, des variations thermiques de profil de réflexion ont été remarquées dans le cas d'autres familles de composés.

3.2. Autres cas : phénomènes plus diffus

Ainsi, les études de thermodiffraction effectuées sur les composés 5%Ba/70%W et 7.5%Ba/70%W ont révélé une instabilité de ces phases au cours du chauffage. Cependant, certains effets observés ne semblent pas reproductibles, ou du moins, les paramètres les régissant restent imprécis. Il semble cependant nécessaire d'évoquer ces phénomènes qui ont été observés sur deux échantillons.

Deux expériences de thermodiffraction ont été effectuées sur les composés 5%Ba/70%W et 7.5%Ba/70%W dans les conditions d'enregistrement g. Ces enregistrements permettent de suivre l'évolution des réflexions (200), (210) et (211) situées entre 24 et 31°, domaine angulaire dans lequel la plupart des pics d'impureté ont été observés au cours des synthèses. Dans un premier temps, un surprenant élargissement des réflexions, couplé à une baisse d'intensité, a été observé au-delà de 422°C sur les deux échantillons. L'effet observé est illustré par l'évolution de la réflexion (210) au cours du chauffage et représenté sur les ***Figure III.8*** et ***Figure III.9*** (expériences n°1).

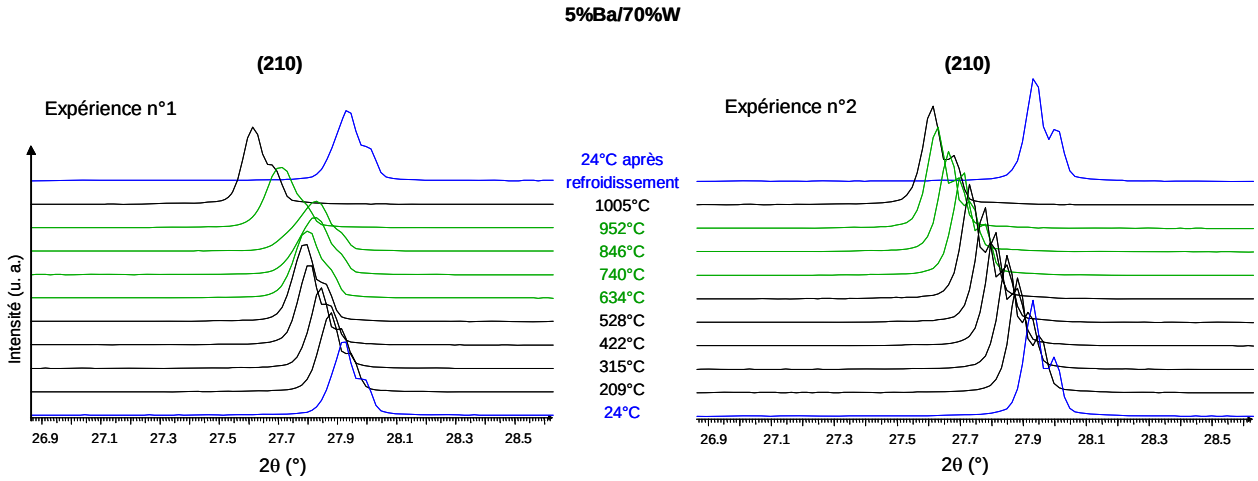


Figure III.8. *Evolutions de la réflexion (210) du composé 5%Ba/70%W en fonction de la température lors de deux enregistrements identiques de type g (expériences n°1 et n°2) effectués sur deux échantillons de même composition, préparés selon le même protocole, dans des fours différents.*

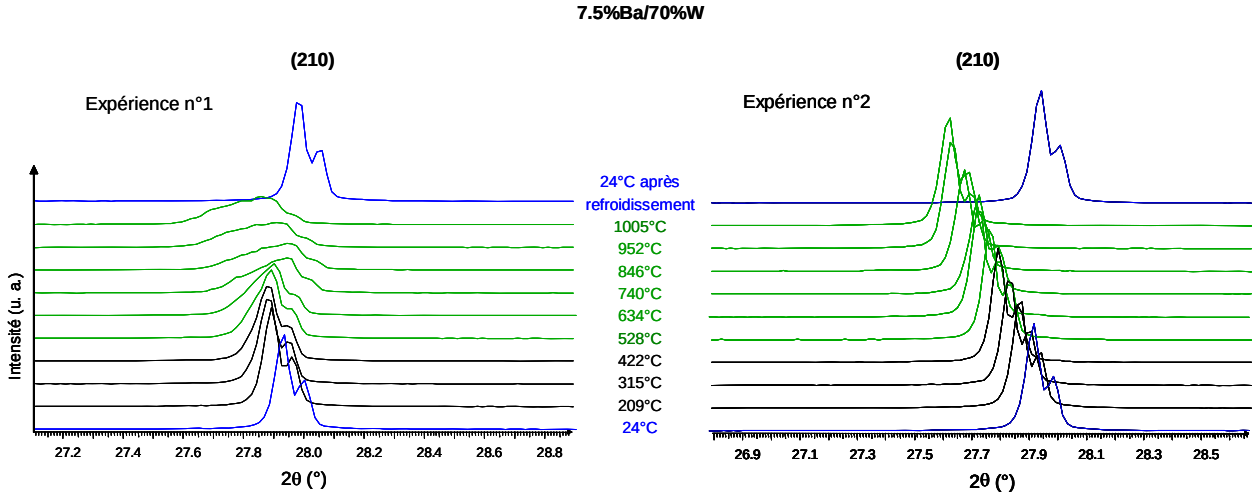


Figure III.9. *Evolutions de la réflexion (210) du composé 7.5%Ba/70%W en fonction de la température lors de deux enregistrements identiques de type g (expériences n°1 et n°2) effectués sur deux échantillons de même composition, préparés avec des temps de recuit différents.*

L'expansion thermique de la maille élémentaire entraîne normalement un décalage des réflexions vers les bas angles (2θ). Or, l'effet d'élargissement observé sur la réflexion (210) s'accompagne de son décalage vers les grands angles. Ce décalage est observé jusqu'à 846°C sur les

deux composés. Au-delà de cette température, la réflexion reprend une évolution thermique normale vers les bas angles. Dans le cas du composé 5%Ba/70%W, le phénomène commence vers 634°C. A 1005°C, la réflexion (210) retrouve son profil initial et le conserve jusqu'au retour à la température ambiante après un refroidissement à ~15°C/min. Le phénomène est accentué dans le cas de l'échantillon 7.5%Ba/70%W puisque l'élargissement de la réflexion est plus prononcé et s'observe dès 528°C. A 1005°C, la réflexion est toujours large et peu intense mais après refroidissement, le processus s'est inversé et la réflexion a retrouvé son profil initial. Cependant, cet effet n'a pas été ré-observé. Ainsi, la même expérience reproduite dans des conditions identiques sur un autre échantillon 7.5%Ba/70%W donne lieu à une évolution thermique normale de la réflexion (210) sans modification de profil ou décalage anormal (***Figure III.9*** expérience n°2). Les deux échantillons 7.5%Ba/70%W avaient été préparés suivant des recuits aux mêmes températures mais de durées différentes. Un deuxième échantillon 5%Ba/70%W a alors été préparé selon le même protocole que le premier (même nombre et temps de recuits). Seuls les fours utilisés diffèrent. L'expérience de thermodiffraction a alors été reproduite avec cet échantillon (***Figure III.8*** expérience n°2). Mais une fois encore, l'effet observé lors de l'expérience n°1 n'a pas pu être observé.

En outre, deux thermodiffractogrammes ont été enregistrés dans un plus large domaine angulaire ([15-130°] en 2θ) à 24 et 634°C afin de contrôler la pureté de l'échantillon au cours du chauffage et de contrôler l'évolution du profil de la réflexion caractéristique (231). Rappelons que cette réflexion permet de déterminer aisément la symétrie (cubique ou monoclinique) des phases LAMOX donc de détecter une éventuelle transition de phase qui expliquerait l'élargissement de la raie (210) observée. Ces thermodiffractogrammes ont permis d'attester du maintien de la forme cubique des composés 5%Ba/70%W et 7.5%Ba/70%W chauffés à 634°C, bien que l'intensité de la réflexion (231) diminue entre 24 et 634°C, tout comme l'intensité de la réflexion (210).

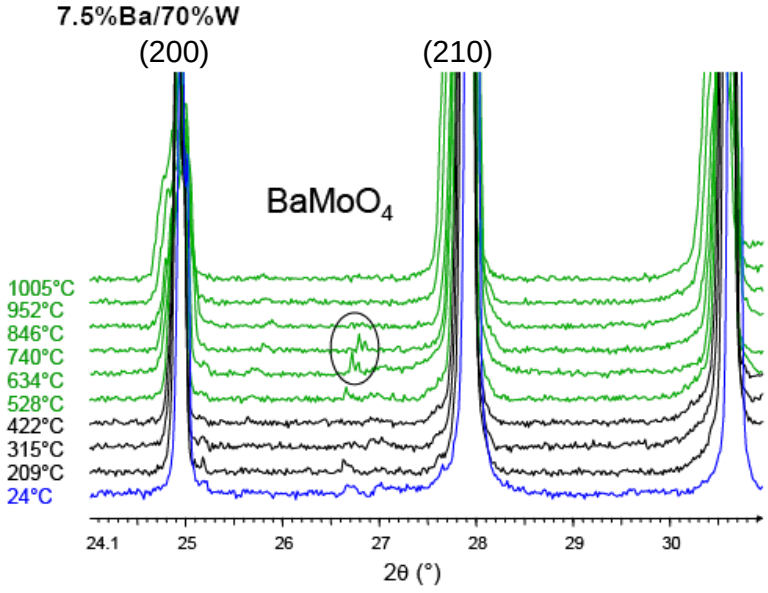


Figure III.10. *Thermodiffractogrammes du composé 7.5%Ba/70%W (expérience n°1). Apparition (entre 528 et 634°C) puis disparition (entre 740 et 846°C) d'une réflexion caractéristique de $BaMoO_4$.*

De plus, le composé 5%Ba/70%W semble pur à 634°C comme à température ambiante. Néanmoins, un pic d'impureté de très faible intensité et correspondant à la raie caractéristique la plus intense de $BaMoO_4$ (JCPDS : 290193) est visible à 634 et 740°C alors que les réflexions (200) et (210) commencent à s'élargir (***Figure III.10***). Alors que l'élargissement s'amplifie, à partir de 740°C, le pic d'impureté disparaît comme si les éléments composant la phase $BaMoO_4$ réintégraient la structure LAMOX.

Par ailleurs, des profils de raie de diffraction inhabituels ont été observés après certaines synthèses d'échantillons des composés 10%Ba/70%W, 15%Ba et 5%V. A chaque fois, aucun pic d'impureté n'est visible sur les diffractogrammes DRX. En guise d'illustration, la réflexion (210) d'un échantillon 10%Ba/70%W est représentée à la ***Figure III.11*** après un recuit à 1175°C et un refroidissement à 5°C/min. La réflexion (210) est alors plus large qu'une réflexion caractéristique de la forme β et présente également des épaulements. Or ce profil particulier retrouve son apparence caractéristique lorsque l'échantillon est trempé. Cet effet de trempe a également été observé dans le cas des composés 15%Ba et 5%V.

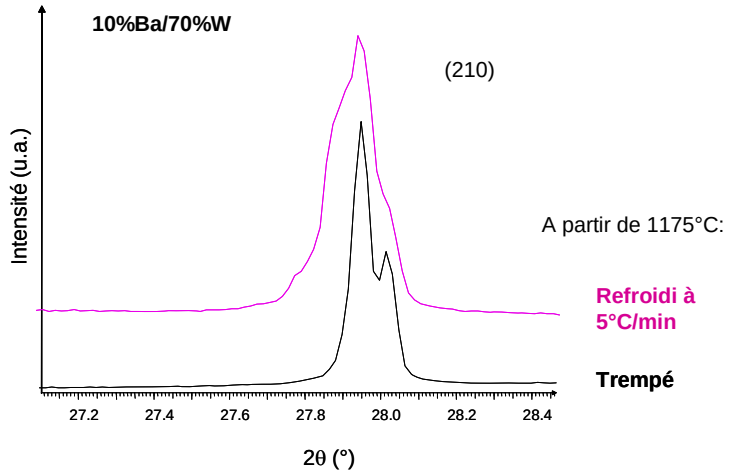


Figure III.11. *Evolution du profil de la réflexion (210) en fonction de la vitesse de refroidissement de l'échantillon 10%Ba/70%W à partir de 1175°C*

Un échantillon du composé 15%Ba possédant le même type de profil de réflexion a été étudié par microscopie électronique en transmission afin d'observer une éventuelle impureté ou un éventuel mélange de formes α et β. Mais l'échantillon étudié s'est avéré pur et cubique (β) de façon homogène. Ces diverses observations faites sur les familles substituées par du calcium, du baryum et du vanadium montrent que ces composés sont extrêmement sensibles aux conditions thermiques de leur préparation.

Le paragraphe suivant est dédié à un nouveau phénomène qui s'est avéré intervenir dans toutes les familles étudiées de composés substitués de façon aliovalente.

4. Démixtion-recombinaison

Le problème d'instabilité des phases étudiées, déjà évoqué dans le chapitre 2, s'est révélé particulièrement contraignant lorsque nous avons entrepris de fritter les pastilles des composés correspondants. Ainsi, le frittage de la pastille 3%K, effectué dans un premier temps à 900°C (température de synthèse) pendant 12h, a conduit à la réapparition de l'impureté $La_2(MoO_4)_3$ (JCPDS : 45-0407), déjà observée lors de la synthèse. Rappelons que des pics de diffraction supplémentaires étaient visibles lorsque l'échantillon, obtenu pur après un traitement de 12h à 900°C, était de nouveau recuit 12h à cette température (cf. Chapitre 2). Une deuxième tentative de frittage a alors été entreprise en chauffant cette fois-ci la pastille à 875°C pendant 20h. Mais le fait de recuire la céramique à température inférieure à sa température de synthèse a entraîné la formation de pics d'impureté supplémentaires dont la nature n'a pas pu être déterminée. Le test de recuit a été reproduit sur un échantillon 3%K pulvérulent afin d'obtenir un diagramme DRX de meilleure qualité. La ***Figure III.12***, représentant ce test sur poudre, confirme l'apparition des impuretés observées sur la pastille.

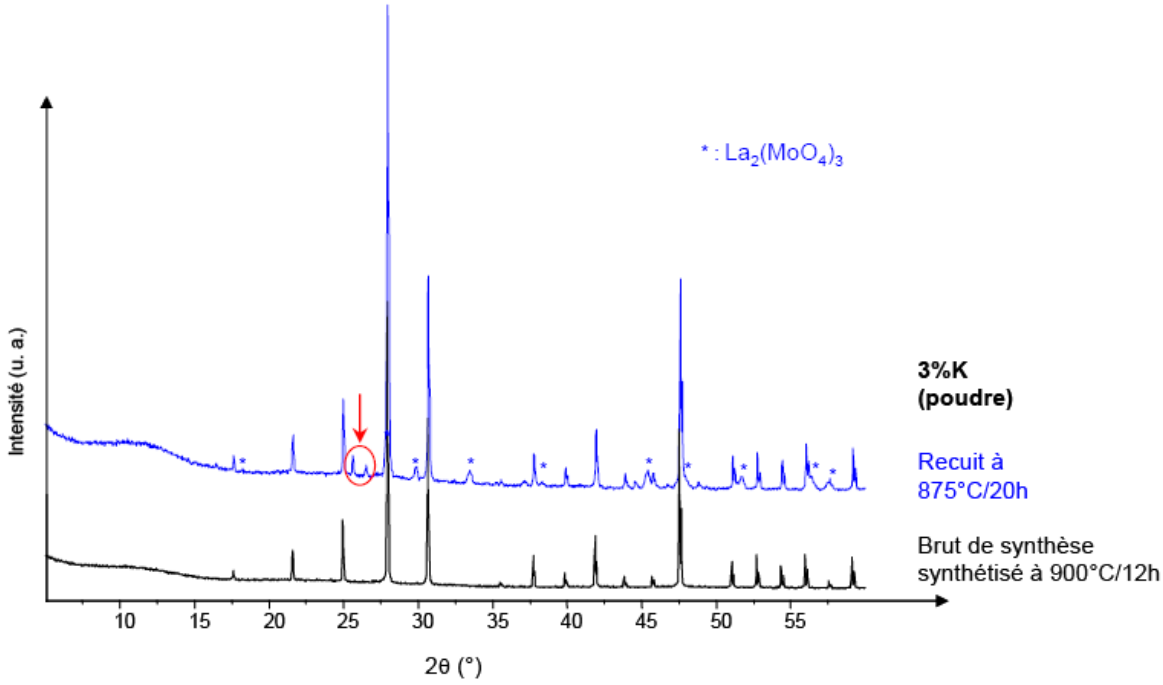


Figure III.12. *Tests de recuit effectués sur l'échantillon pulvérulent 3%K – apparition de l'impureté $La_2(MoO_4)_3$ accompagnée d'une autre impureté de nature indéterminée (pics marqués par une flèche).*

Dans l'optique de déterminer les conditions permettant d'obtenir des pastilles pures et denses, chaque composé pulvérulent synthétisé a subi un test isotherme à sa température de synthèse et a été étudié par thermodiffraction des rayons X. Ces études ont permis d'expliquer les difficultés rencontrées en matière de stabilité de phase par un effet de démixtion/recombinaison observé sur la majorité des composés étudiés.

4.1. Mise en évidence

4.1.1.Calcium

La préparation de la série substituée au calcium est problématique car le domaine de stabilité thermique restreint rend difficile l'obtention de phases pures. L'observation attentive des diagrammes de thermodiffraction du composé 4%Ca nous a permis de mettre en évidence le phénomène. Le diagramme de DRX de cet échantillon préparé par recuit à 1150°C atteste de sa pureté à température ambiante et aucun pic supplémentaire d'impureté ne peut être observé (chapitre 2 et ***Figure III.13***). Néanmoins, la thermodiffraction révèle que, lorsque la température dépasse 640°C, des pics supplémentaires attribués à $CaMoO_4$ (JCPDS : 29 0351) sont observés (***Figure III.13***). Ces résultats montrent qu'au dessus de 640°C une partie des ions Ca^{2+} en solution solide dans le molybdate, sort de la structure pour former une nouvelle phase. Le composé 3%Ca révèle le même comportement aux mêmes températures (***Tableau III.2***). Les types et les températures d'enregistrement des composés au calcium sont donnés dans le ***Tableau III.3***.

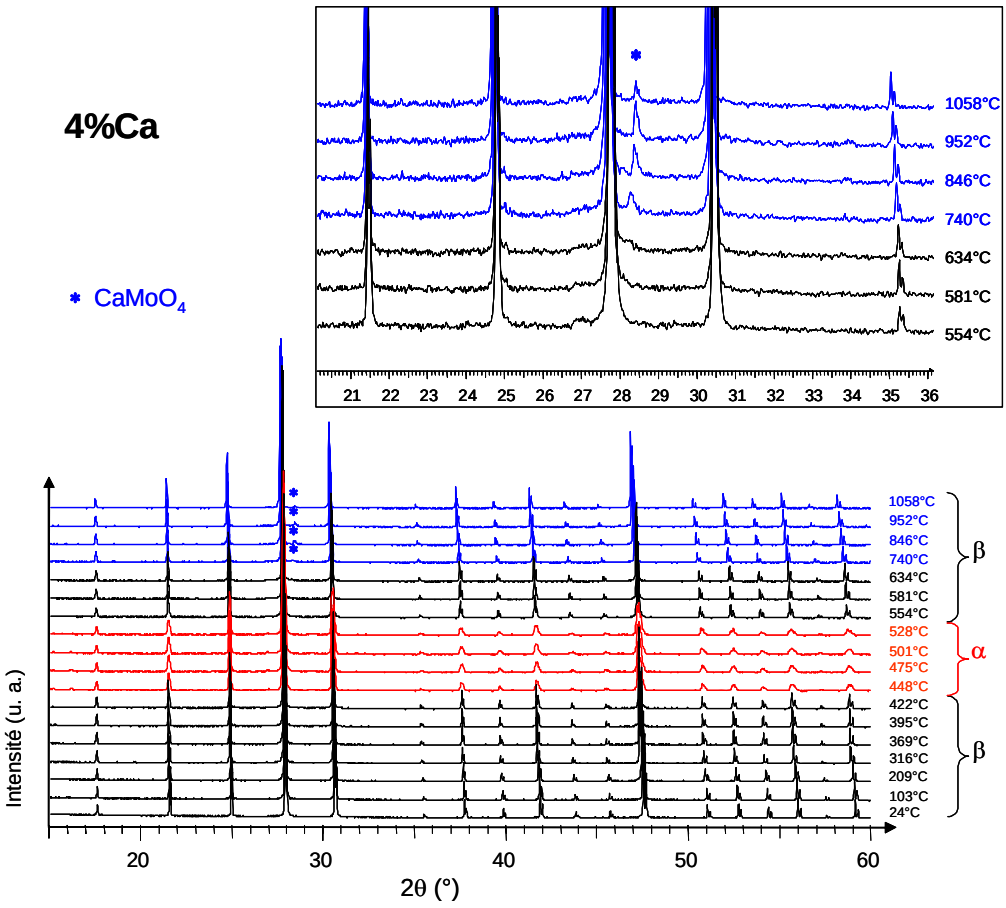


Figure III.13. *Thermodiffractogrammes du composé 4%Ca (enregistrement de type a).*

Tableau III.2. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés substitués simplement par du calcium.*

Composition	$T_{synthèse}$ (°C)	Domaine de stabilité/symétrie	Impuretés	Remarques
2%Ca	1100°C	24°C → 570°C : monoclinique 575°C → 952°C : cubique	Aucune	variation du profil des raies de diffraction entre 634°C et 1005°C
3%Ca	1100°C	24°C → 422°C : cubique metastable 475°C → 528°C : monoclinique 581°C → 634°C : cubique	$CaMoO_4$	**Présence de $CaMoO_4$:** **~ 700°C → au moins 1005°C** (Apparition : entre 634 et 740°C Observation : 740°C → au moins 1005°C)
4%Ca	1150°C	24°C → 422°C : cubique metastable 448°C → 528°C : monoclinique 554°C → 634°C : cubique	$CaMoO_4$	**Présence de $CaMoO_4$:** **~ 700°C → au moins 1058°C** (Apparition : entre 634 et 740°C Présence : 740°C→ au moins 1058°C)

Tableau III.3. *Types et températures des enregistrements de thermodiffraction effectués sur les composés substitués simplement par du calcium.*

2%Ca		**3%Ca**	**4%Ca**		
Enregistrement de type b	Enregistrement de type f	Enregistrement de type a	Enregistrement de type a	Enregistrement de type e	
chauffage	chauffage	chauffage	chauffage	chauffage	refroidissement
24°C	24°C	24°C	24°C	24°C	24°C
-	-	103°C	-	-	103°C
					156°C
209°C	209°C	209°C	209°C	209°C	209°C
					263°C
316°C	316°C	316°C	316°C	316°C	316°C
-	-	369°C	-	369°C	369°C
-	-	395°C	-	-	-
422°C	422°C	422°C	422°C	422°C	422°C
-	-	-	-	427°C	-
-	-	-	-	432°C	-
-	-	-	-	437°C	-
-	-	-	-	443°C	-
-	-	448°C	-	448°C	-
-	-	-	-	453°C	-
475°C	475°C	475°C	475°C	475°C	475°C
-	-	501°C	-	-	-
-	528°C	528°C	528°C	528°C	528°C
-	-	-	-	533°C	533°C
-	-	-	-	538°C	538°C
-	-	-	-	544°C	544°C
-	-	-	-	549°C	549°C
-	-	554°C	-	554°C	554°C
565°C	565°C	-	-	-	-
570°C	570°C	-	-	-	-
575°C	575°C	-	-	-	-
581°C	581°C	581°C	581°C	-	-
586°C	586°C	-	-	-	-
634°C	634°C	634°C	634°C	-	634°C
740°C	740°C	740°C	740°C	-	-
846°C	846°C	846°C	846°C	-	-
952°C	952°C	952°C	952°C	-	-
1005°C	1005°C	-	1005°C	-	-
-	-	1058°C	-	-	-

Or, l'échantillon 4%Ca était pur après préparation à 1150°C. Le calcium doit donc réintégrer le molybdate lors d'un processus de recombinaison à plus haute température pour reformer la phase originelle. On remarque d'ailleurs que l'intensité des pics de $CaMoO_4$, qui augmente de 740 à 952°C, a diminué à 1058°C. Le montage du diffractomètre ne permettant pas d'atteindre des températures supérieures à 1060°C, des diffractogrammes de rayons X à température ambiante ont été enregistrés (en mode « routine ») sur un même échantillon recuit successivement à des températures différentes afin de pouvoir observer une possible recombinaison (***Figure III.14***). Après un recuit de 4 heures à 850°C puis refroidissement à 5°C/min à température ambiante, un pic de diffraction caractéristique de $CaMoO_4$ est visible sur le diffractogramme correspondant tandis que les pics de diffraction de la phase LAMOX s'élargissent, montrant que la symétrie devient monoclinique.

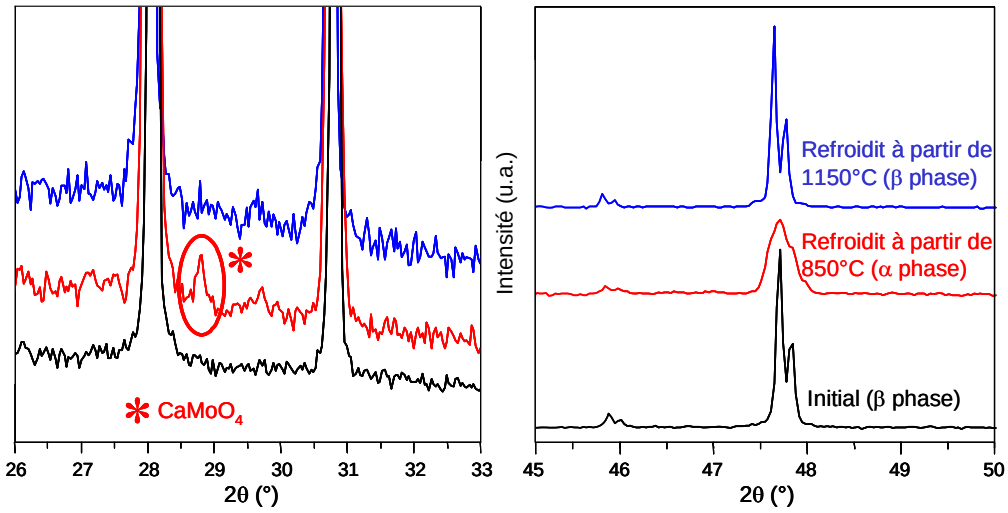


Figure III.14. *Diffractogrammes de rayons X enregistrés à température ambiante en mode « routine » de l'échantillon pulvérulent 4%Ca initial, non traité thermiquement (en noir), après recuit à 850°C (rouge) et à 1150°C (bleu). Le pic supplémentaire apparu après recuit à 850°C (*) correspond à $CaMoO_4$.*

Un tel changement de symétrie s'explique par la perte de calcium, initialement responsable de la stabilisation de la forme cubique. Cependant, quand l'échantillon désormais impur est recuit de nouveau à 1150°C, température de synthèse, puis refroidi à 5°C/min, l'impureté $CaMoO_4$ disparaît complètement et le molybdate retrouve sa symétrie cubique.

En ce qui concerne le composé 2%Ca, aucun pic de $CaMoO_4$ n'a été observé sur les thermodiffractogrammes lors de la montée en température. Cependant, une modification du profil des raies à bas angles (particulièrement visible dans le domaine angulaire [9-28°]) et une baisse d'intensité des raies à grands angles ont été remarquées. Des enregistrements supplémentaires (de type e), effectués lors du chauffage et représentés sur la ***Figure III.15***, permettent de suivre l'évolution des réflexions (200) et (231) au cours du chauffage de l'échantillon. Un élargissement de la réflexion (200) et une baisse d'intensité de la réflexion (231) peuvent être remarqués entre 634 et 1005°C. Tandis que le phénomène s'accentue de 634 à 952°C, à 1005°C le processus semble s'être inversé et

après refroidissement de l'échantillon et retour à 24°C, les réflexions retrouvent leur profil et intensité initiaux. L'effet observé rappelle le diffractogramme du composé 4%Ca après démixtion (après recuit à 850°C, ***Figure III.14***) et pourrait être la manifestation de la démixtion observée sur les composés 3%Ca et 4%Ca, la quantité de $CaMoO_4$ alors formée étant trop petite pour être détectable par DRX. D'autant plus que les domaines thermiques dans lesquels ont été observés ces effets sont les mêmes pour les deux échantillons (634-1005°C).

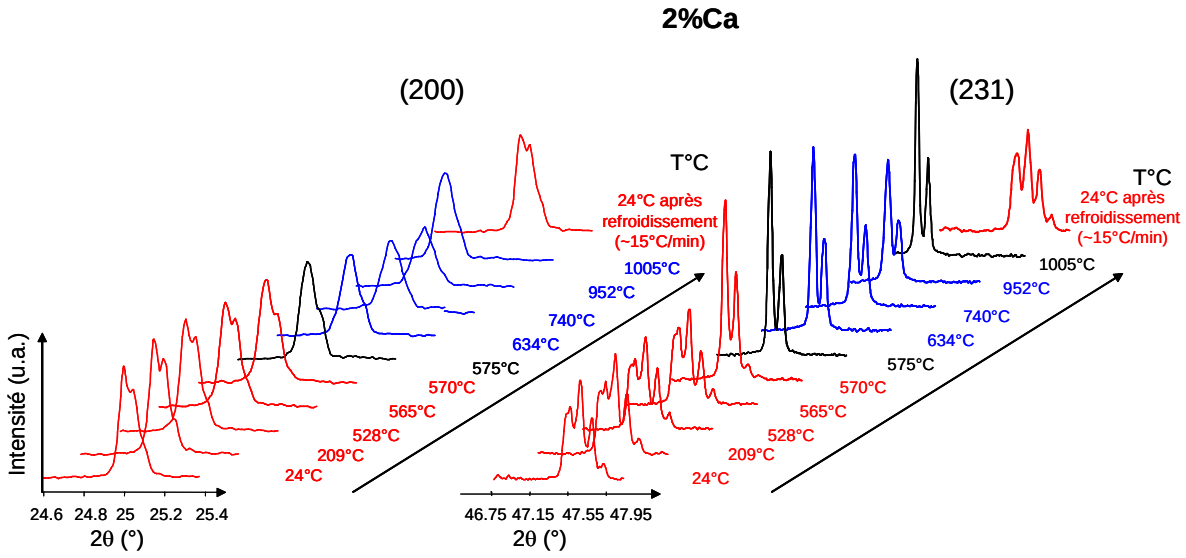


Figure III.15. *Sélection de thermodiffactogrammes de l'échantillon pulvérulent 2mol%Ca enregistrés lors de son chauffage (enregistrement e).*

Ce processus de démixtion semble donc être observé quel que soit le taux de substitution. Il se manifeste soit par l'élargissement des raies de diffraction dans le cas du composé 2%Ca, soit par l'apparition d'un pic de $CaMoO_4$ dans le cas des composés 3%Ca et 4%Ca. Aucun pic d'impureté n'est visible sur l'échantillon 2%Ca en raison de la faible quantité de calcium présente dans la solution solide. A plus haute concentration de calcium, l'absence ou la présence de l'éclatement des raies dépend de la composition et du temps de recuit, selon que la démixtion est suffisamment complète pour stabiliser la forme α.

Ce phénomène de démixtion-recombinaison, ayant lieu à des températures inférieures à la température de synthèse, est probablement responsable des difficultés à déterminer la limite exacte de solubilité du calcium dans la solution solide $(La,Ca)_2Mo_2O_{9-\delta}$. Quand l'échantillon est préparé dans le domaine thermique de stabilité de l'impureté $CaMoO_4$, ou au-dessus et refroidi trop lentement, l'impureté $CaMoO_4$ risque d'être présente et visible sur les diagrammes de DRX enregistrés à température ambiante ce qui peut donner l'illusion que la limite de substitution est atteinte. Pour illustration, le composé 5%Ca pur a été préparé lors de ce travail alors que selon la littérature [2] le taux de substitution limite est de 4%.

Les études de thermodiffraction entreprises sur les autres familles de composés substitués ont révélé que ce phénomène de démixtion-recombinaison n'est pas propre aux composés contenant du calcium.

4.1.2.Baryum

Le ***Tableau III.4*** résume les observations faites au cours des études de thermodiffraction effectuées sur les composés substitués par du baryum dans les conditions décrites dans le ***Tableau III.5*** (voir plus loin).

Tableau III.4. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés substitués simplement par du baryum.*

Composition	$T_{synthèse}$ (°C)	Domaine de stabilité/symétrie	Impuretés	Remarques
5%Ba	1000	24°C → 952°C : cubique	Aucune	
7.5%Ba	1000	24°C → 846°C : cubique	Impureté indéterminée	**Présence des impuretés : ~ 900°C → au moins 1005°C** (Apparition : entre 846 et 952°C Présence : 952°C→ au moins 1005°C)
10%Ba	1050	24°C → 634°C : cubique	$BaMoO_4$	**Augmentation d'intensité des pics DRX caractéristiques de $BaMoO_4$: ~ 700°C → au moins 952°C** (740°C → au moins 952°C et + ?)

Après observation des thermodiffractogrammes, le composé 5%Ba semble rester pur tout au long du chauffage (de 24°C à 952°C). Néanmoins, dans le cas des composés 7.5%Ba et 10%Ba des impuretés apparaissent. Une impureté, dont l'origine est indéterminée, est visible sur les thermodiffractogrammes de 7.5%Ba enregistrés à 952°C et à 1005°C et représentés ***Figure III.16***. Or le composé a été synthétisé pur après recuit à 1000°C. Il est donc étonnant d'être en présence d'une impureté alors que l'enregistrement est effectué à 1005°C, température très proche de la température de synthèse. Si le pic supplémentaire observé résulte d'une démixtion, il n'y a pas eu de recombinaison peut-être du fait que le chauffage effectué lors de l'expérience, fait par paliers d'environ 3h, diffère de celui de la synthèse du composé, consistant à chauffer directement à 1000°C pendant 12h. Peut-être y aurait-il, au cours de la synthèse, une recombinaison pendant le refroidissement.

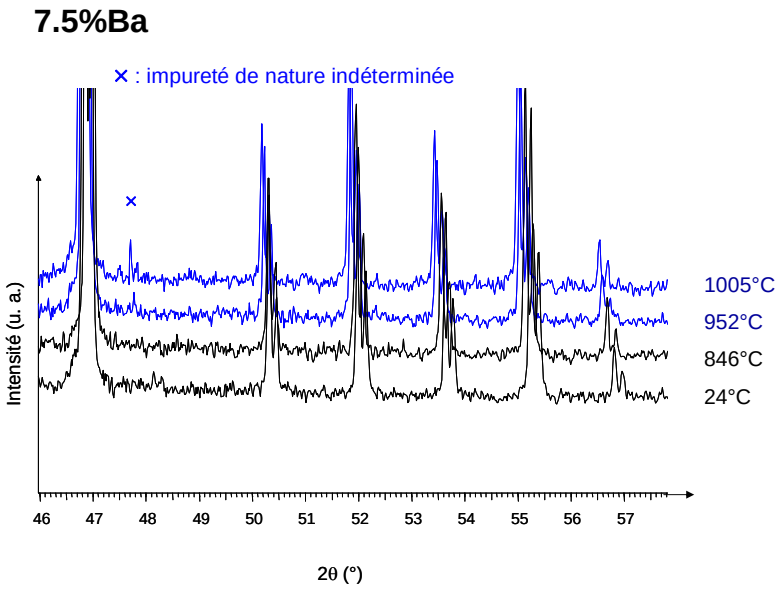


Figure III.16. *Thermodiffractogrammes du composé 7.5%Ba (enregistrement a) – le pic supplémentaire visible entre 47 et 48° en 2θ à 952 et 1005°C est de nature indéterminée.*

Dans le cas de 10%Ba, un petit pic d'impureté attribué à la phase $BaMoO_4$ est visible sur les thermodiffractogrammes de la ***Figure III.17***. Visible dès la température ambiante sur les thermodiffractogrammes, entre 26 et 27° en 2θ, cette impureté n'était pourtant pas présente sur le diagramme de DRX « lent » enregistré à température ambiante après la synthèse du composé. Les conditions d'enregistrement ne semblent pas être en cause puisque le temps d'enregistrement du diagramme « lent » (3h38), sans impureté, est supérieur au temps d'enregistrement des thermodiffractogrammes de la ***Figure III.17*** (3h04) avec un même pas (0.0167° en 2θ). L'enregistrement « lent » a cependant été effectué sur un échantillon tamisé, à la différence des thermodiffractogrammes. Il est probable que le tamisage ait permis la ségrégation des grains et l'élimination de la phase $BaMoO_4$ de l'échantillon d'origine. Quoiqu'il en soit, si tel est le cas, la phase $BaMoO_4$ est présente en très petite quantité dans l'échantillon car aucun pic d'impureté n'est visible sur l'acquisition de « routine » effectué sur le composé après sa synthèse à 1050°C (cf. chapitre 2). Par ailleurs, en observant les thermodiffractogrammes de la ***Figure III.17***, on s'aperçoit que l'intensité du pic d'impureté observé, faible et inchangée jusqu'à 634°C, augmente entre 740°C et 952°C. En raison de l'impossibilité technique d'effectuer des enregistrements à température supérieure, la présence de $BaMoO_4$ aux températures supérieures n'a pas pu être confirmée. Mais à 1050°C, température de synthèse, et après refroidissement, aucune impureté n'était visible par acquisition de « routine ». Il semblerait donc que le phénomène observé dans le cas du composé 4%Ca se produise également dans le cas du composé 10%Ba.

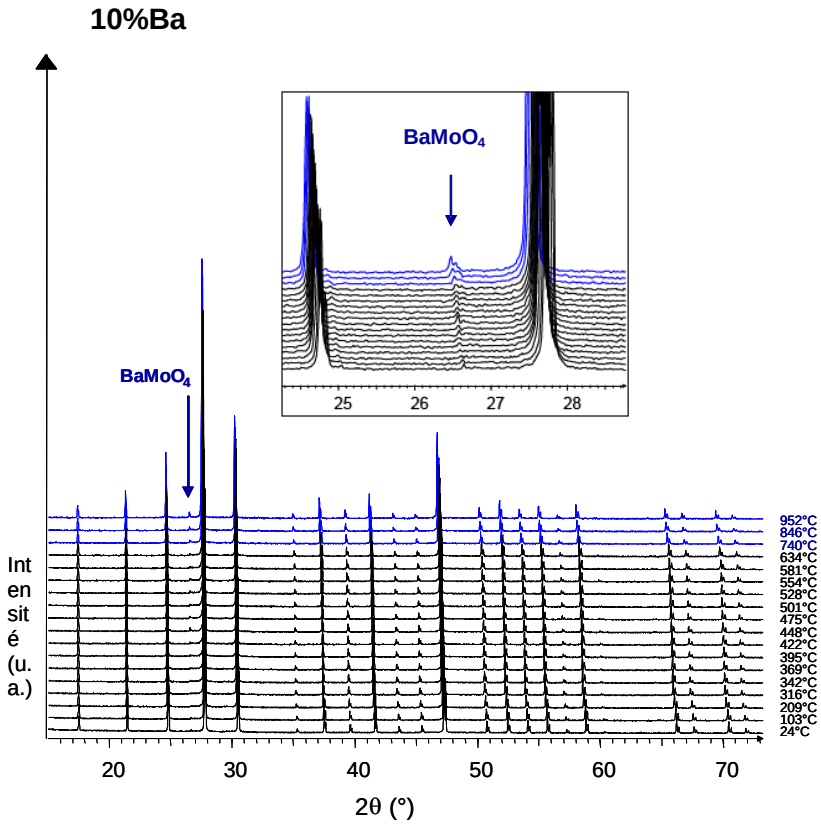


Figure III.17. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 10%Ba enregistrés entre 24 et 952°C au cours du chauffage (enregistrement a).*

Tableau III.5. *Types et températures des enregistrements de thermodiffraction effectués sur les composés substitués simplement par du baryum et sur les composés doublement substitués Ba/W.*

5%Ba	**7.5%Ba**	**10%Ba**	**5%Ba / 70%W**	**7.5%Ba/70%W**	**10%Ba/70%W**
Enregistrement de type a	Enregistrement de type a	Enregistrement de type a	Enregistrement de type b	Enregistrement de type b	Enregistrement de type a
24°C	24°C	24°C	24°C	24°C	24°C
103°C	-		103°C	-	103°C
209°C	209°C	209°C	209°C	209°C	209°C
316°C	316°C	316°C	316°C	316°C	316°C
342°C	-	342°C	342°C	-	342°C
369°C	-	369°C	369°C	369°C	369°C
395°C	-	395°C	395°C	-	395°C
422°C	422°C	422°C	422°C	422°C	422°C
448°C	-	448°C	448°C	448°C	448°C
475°C	475°C	475°C	475°C	475°C	475°C
501°C	-	501°C	501°C	501°C	501°C
528°C	528°C	528°C	528°C	528°C	528°C
554°C	-	554°C	554°C	554°C	554°C
581°C	581°C	581°C	581°C	581°C	581°C
634°C	634°C	634°C	634°C	634°C	634°C
740°C	740°C	740°C	740°C	740°C	740°C
846°C	846°C	846°C	846°C	846°C	846°C
952°C	952°C	952°C	952°C	952°C	952°C
	1005°C			1005°C	

Les mêmes types d'enregistrement ont été effectués sur les composés doublement substitués Ba/W (***Tableau III.5*** et ***Tableau III.6***).

Tableau III.6. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés doublement substitués Ba/W.*

Composition	$T_{synthèse}$ (°C)	Domaine de stabilité/symétrie	Impuretés	Remarques
5%Ba / 70%W	1075	24°C → 952°C : cubique	Aucune	
7.5%Ba/70%W	1100	24°C → 740°C : cubique	$BaMoO_4$	**Présence de $BaMoO_4$: ~ 800°C → au moins 1005°C** (Apparition : entre 740°C et 846°C Présence : 846°C→ au moins 1005°C)
10%Ba/70%W	1200°C + trempe	24°C → 740°C : cubique	$BaMoO_4$ + impureté indéter-minée	**Présnence de $BaMoO_4$ + impureté indéterminée : ~ 800°C → au moins 952°C** (Apparition : entre 740°C et 846°C Présence : 846°C → au moins 952°C)

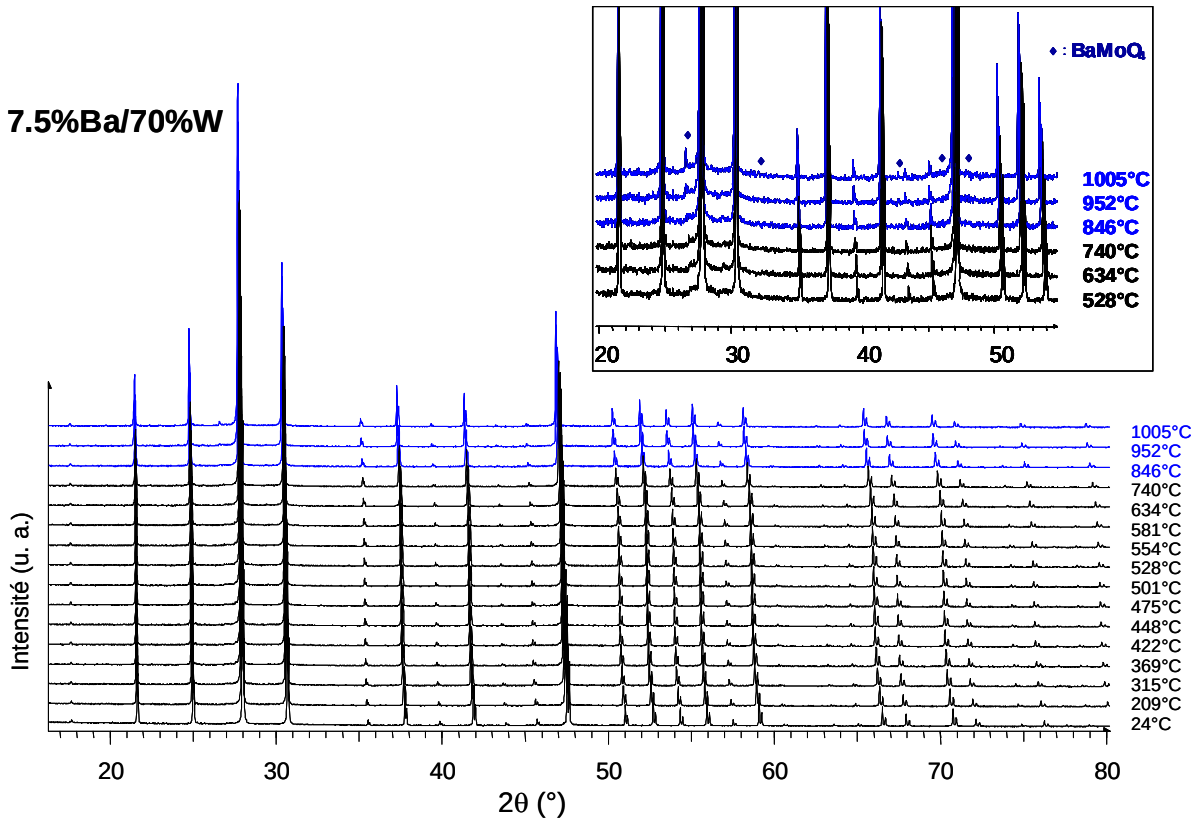


Figure III.18. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 7.5%Ba/70%W enregistrés entre 24 et 1005°C au cours du chauffage (enregistrement b). Le détail en insert montre la présence, à haute température, de pics d'impureté attribués à $BaMoO_4$.*

Comme le composé 5%Ba, le composé 5%Ba/70%W reste pur dans tout le domaine thermique étudié. Mais le composé 7.5%Ba/70%W, quant à lui, présente une impureté identifiée comme étant $BaMoO_4$ à

partir de 846°C (***Figure III.18***). Le composé 10%Ba/70%W présente cette même impureté à partir de 846°C mais des pics supplémentaires de nature indéterminée sont également visibles sur les thermodiffractogrammes à haute température (***Figure III.19***.). Il est à noter que l'intensité des pics d'impuretés observés augmente encore une fois avec la température.

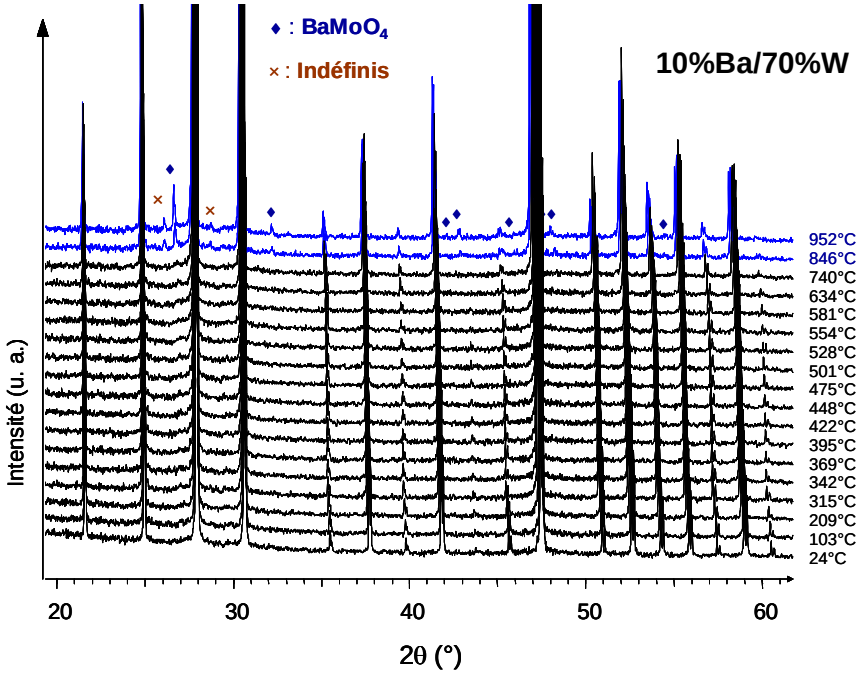


Figure III.19. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 10%Ba/70%W enregistrés entre 24 et 952°C au cours du chauffage (enregistrement a). On note la présence de pics d'impureté attribués à $BaMoO_4$ et de deux autres pics dont la nature est indéterminée.*

4.1.3. Potassium

Dans le cas des composés substitués simplement par du potassium (***Tableau III.7*** et ***Tableau III.8***), le même phénomène d'apparition de pics supplémentaires aux alentours de 630°C est visible.

Tableau III.7. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés substitués simplement par du potassium.*

Composition	$T_{synthèse}$ (°C)	Domaine de stabilité/symétrie	Impuretés	Remarques
2%K	875	24°C → 900°C : cubique	Aucune	
4%K	975	24°C → 634°C : cubique	Impureté indéterminée	**Présence de l'impureté : ~ 700°C → au moins 952°C** (Apparition : entre 634 et 740°C Présence : 740°C→ au moins 952°C)
6%K	1060	24°C → 422°C : cubique	Impureté indéterminée	**Présence de l'impureté : ~ 500°C → au moins 1005°C** (Apparition : entre 448 et 634°C Présence : 634°C→ au moins 1005°C)

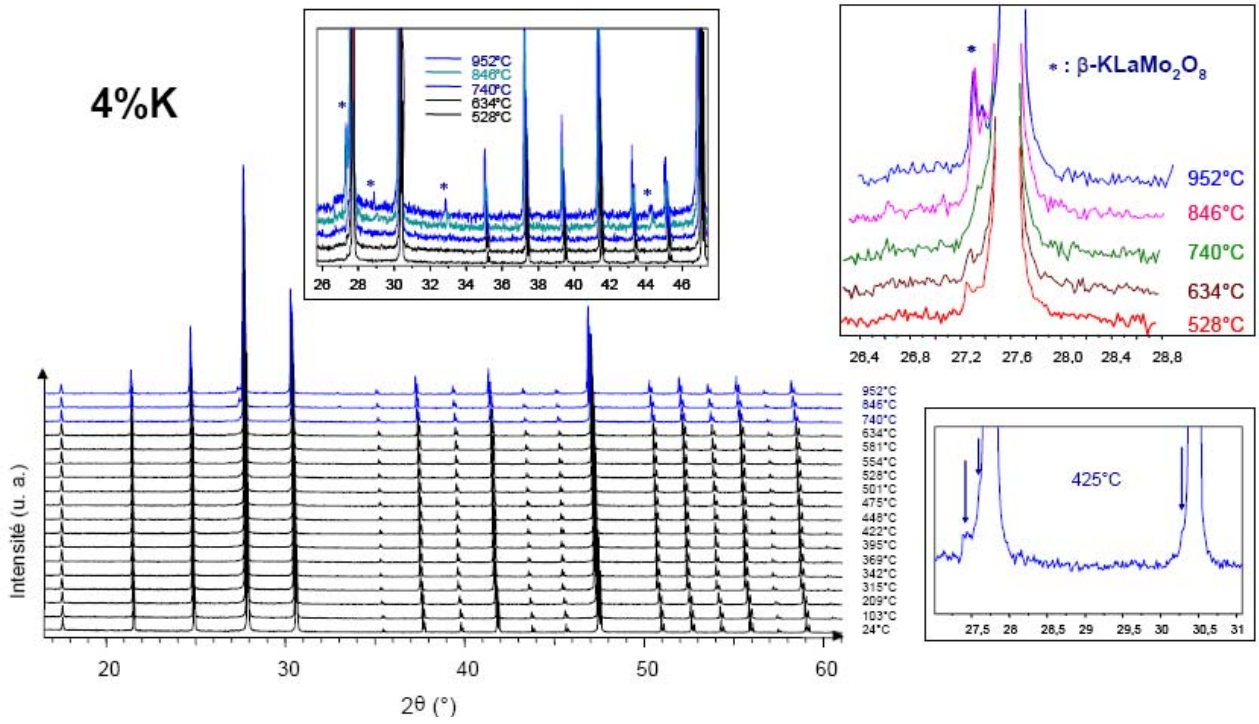


Figure III.20. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 4%K enregistrés entre 24 et 952°C au cours du chauffage (enregistrement a). En insert, on note la présence de pics de l'impureté $KLaMo_2O_8$ observables à partir de 740°C (ou présumée à partir de 425°C).*

Comme pour les composés les plus faiblement substitués dans le cas du baryum, et du baryum/tungstène, le composé 2%K semble pur de 24 à 900°C. Par contre, dans le cas des composés 4%K et 6%K, des pics d'impureté de nature indéterminée sont visibles respectivement à partir de 740°C et 634°C. Ces pics supplémentaires apparaissent aux mêmes angles pour les deux échantillons.

L'impureté semble correspondre à la phase β-$KLaMo_2O_8$, répertoriée dans la base de donnée ICSD (Inorganic Crystal Structure Database – référence : 040084585).

Il est à noter que β-$KLaMo_2O_8$ est de structure type scheelite, tout comme les impuretés identifiées lors des synthèses des substitutions par Ca et Ba ($CaMoO_4$, $BaMoO_4$). β-$KLaMo_2O_8$ semble être présent à plus basse température (voir pieds de la raie située dans le domaine angulaire [26.8 ; 28.4°] sur les figures ***Figure III.20*** et ***Figure III.21***), à partir de 425°C pour l'échantillon 4%K et de 448°C pour l'échantillon 6%K. Mais l'intensité de ces pics reste stable jusqu'à 740°C (4%K) et 634°C (6%K) températures à partir desquelles elle se met à augmenter.

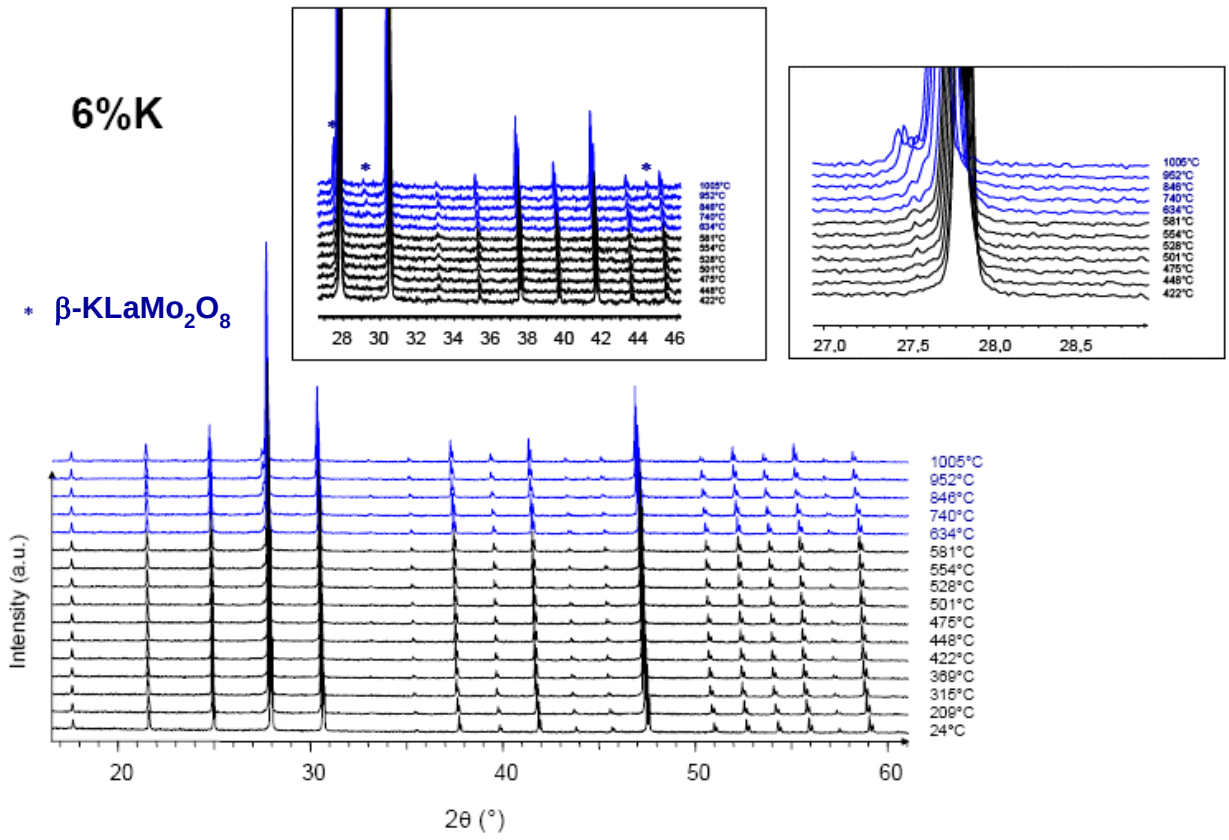


Figure III.21. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 6%K enregistrés entre 24 et 1005°C au cours du chauffage (enregistrement b) – En inserts on note la présence de pics de l'impureté $KLaMo_2O_8$ observable à partir de 634°C (ou présumée à partir de 448°C).*

Dans le cas des échantillons K/W, l'effet de démixtion est observable sur tous les composés étudiés (***Tableau III.9***).

Le phénomène est d'autant plus impressionnant qu'il s'accompagne du phénomène de recombinaison, cette fois observable à haute température. Ainsi, les composés 2%K/70%W et 4%K/70%W sont stables jusqu'à 634°C, température à partir de laquelle de nombreux pics supplémentaires de nature inconnue apparaissent et augmentent en intensité jusqu'à 952°C (***Figure III.22***, ***Figure III.23***, ***Figure III.24*** *et* ***Figure III.25***).

Tableau III.8. *Types et températures des enregistrements de thermodiffraction effectués sur les composés substitués simplement par du potassium et sur les composés doublement substitués K/W.*

2%K	**4%K**	**6%K**	**2%K / 70%W**	**4%K /70%W**	**6%K /70%W**
Enregistrement de type b	Enregistrement de type a	Enregistrement de type b	Enregistrement de type b	Enregistrement de type b	Enregistrement de type a
24°C	24°C	24°C	24°C	24°C	24°C
-	103°C	-	-	-	-
209°C	209°C	209°C	209°C	209°C	209°C
316°C	316°C	316°C	316°C	316°C	316°C
-	342°C	-	-	-	-
369°C	369°C	369°C	369°C	369°C	-
-	395°C	-	-	-	-
422°C	422°C	422°C	422°C	422°C	422°C
448°C	448°C	448°C	-	448°C	-
475°C	475°C	475°C	475°C	475°C	475°C
501°C	501°C	501°C	501°C	501°C	-
528°C	528°C	528°C	528°C	528°C	528°C
554°C	554°C	554°C	554°C	554°C	554°C
581°C	581°C	581°C	581°C	581°C	581°C
634°C	634°C	634°C	634°C	634°C	634°C
740°C	740°C	740°C	740°C	740°C	740°C
846°C	846°C	846°C	846°C	846°C	846°C
900°C	-	-	-	-	-
-	952°C	952°C	952°C	952°C	952°C
-	-	1005°C	-	1005°C	
-	-	-	1058°C	-	1058°C

Tableau III.9. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés doublement substitués K/W.*

Composition	**$T_{synthèse}$ (°C)**	**Domaine de stabilité/symétrie**	**Impuretés**	**Remarques**
2%K/70%W	1050	24°C → 634°C : cubique 1058°C : de nouveau pur cubique	Impureté indéterminée	**Présence de l'impureté : ~ 700°C → 952°C** (Apparition : entre 634 et 740°C Présence : 740°C→ 952°C)
4%K/70%W	1100	24°C → 634°C : cubique 1005°C : de nouveau pur cubique	Impureté indéterminée	**Présence de l'impureté : ~ 700°C → 952°C** (Apparition : entre 634 et 740°C Présence : 740°C→ 952°C)
6%K/70%W	1150	24°C → 581°C : cubique 581°C → 634°C : disparition au profit de nouvelles phases indéterminées 739°C → 952°C : disparition totale 1058°C : de nouveau pur cubique	Nouvelles phases indéterminées	**Présence des nouvelles phases indéterminées : ~ 600°C → 952°C** (Apparition : 581→ 634°C Présence : 634°C→ 952°C Disparition : 952°C→ 1058°C)

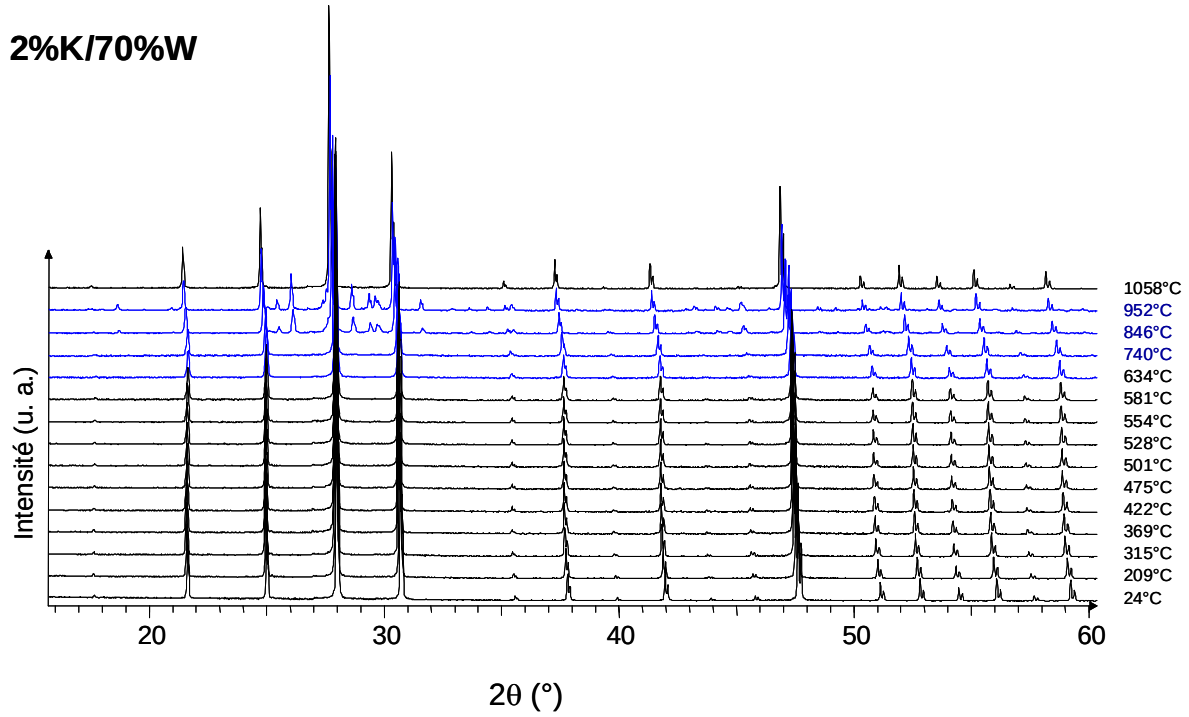


Figure III.22. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 2%K/70%W enregistrés entre 24 et 1058°C au cours du chauffage (enregistrement b) – phénomène de démixtion observable entre 740 et 952°C et recombinaison à 1058°C.*

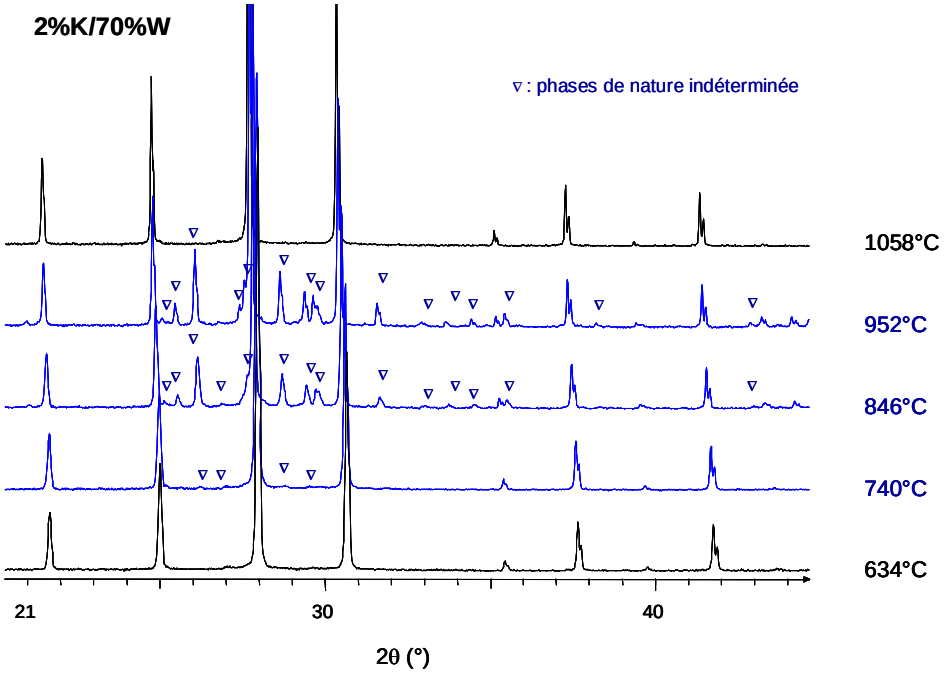


Figure III.23. *Détail de thermodiffractogrammes du composé 2%K/70%W enregistrés au cours du chauffage (enregistrement b). Le phénomène de démixtion est observable entre 740 et 952°C (les pics supplémentaires (φ_b) sont repérés par des triangles). La recombinaison a lieu à 1058°C.*

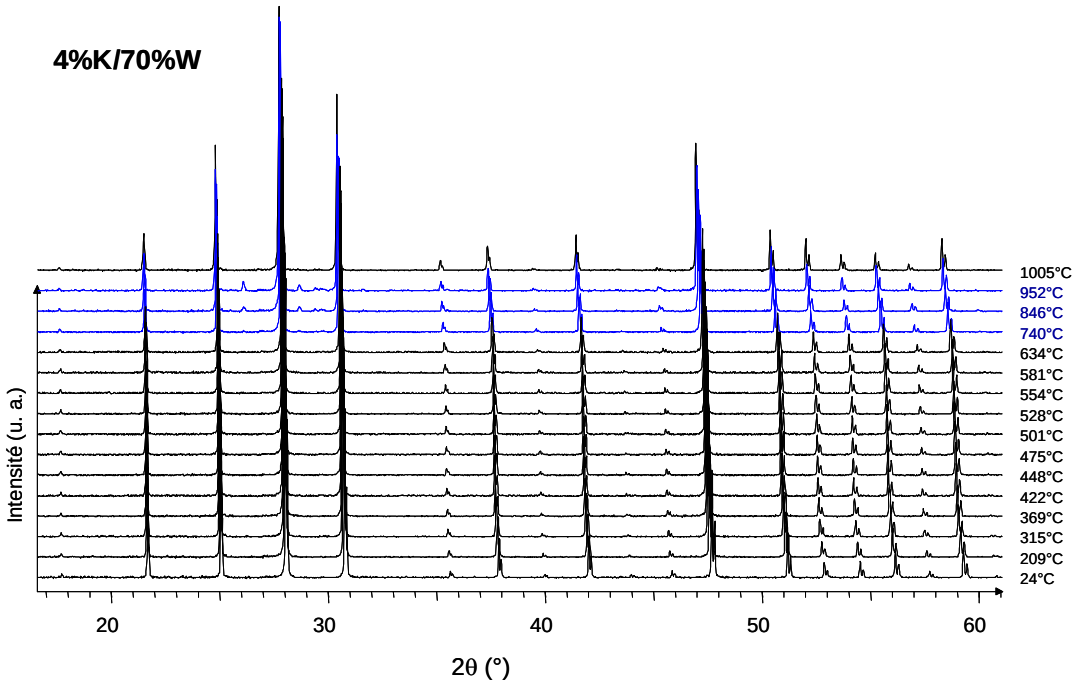


Figure III.24. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 4%K/70%W enregistrés entre 24 et 1005°C au cours du chauffage (enregistrement b) – phénomène de démixtion observable entre 740 et 952°C et recombinaison à 1005°C.*

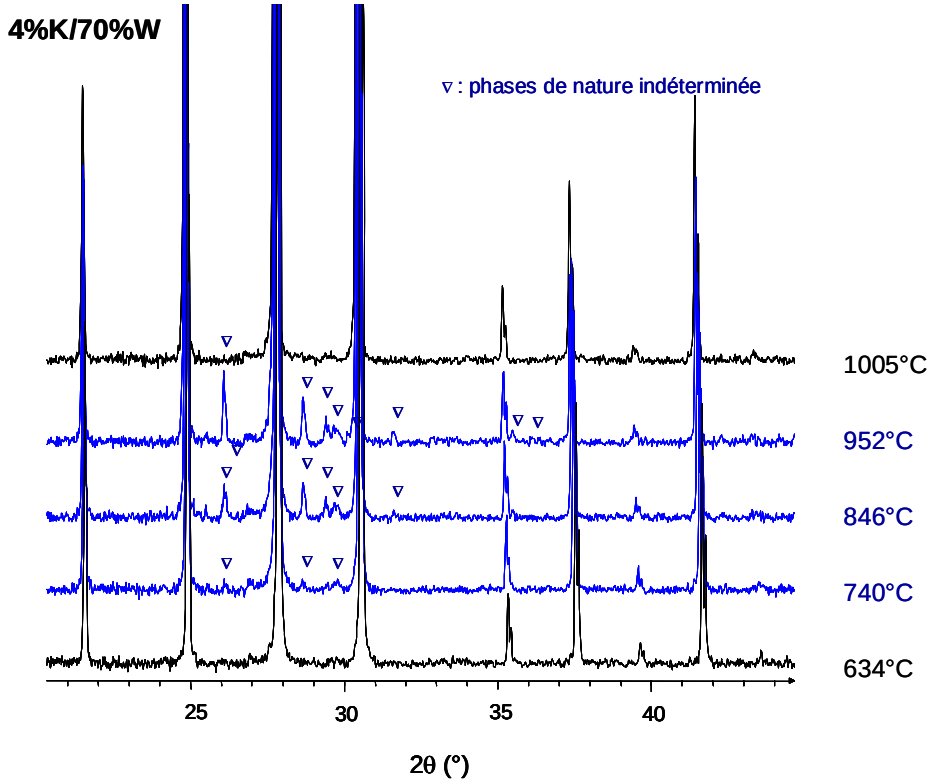


Figure III.25. *Détail de thermodiffractogrammes du composé 4%K/70%W enregistrés au cours du chauffage (enregistrement b). Le phénomène de démixtion est observable entre 740 et 952°C (les pics supplémentaires (φ_b) sont repérés par des triangles). La recombinaison a lieu à 1005°C.*

Les pics de nature inconnue apparaissent aux mêmes angles dans le cas des deux échantillons. A température supérieure (1058°C pour 2%K/70%W et 1005°C pour 4%K/70%W), les impuretés ont totalement disparu. Le pic le plus intense de β-$KLaMo_2O_8$ observé dans le cas des composés substitués simplement se retrouve parmi les pics d'impureté observés sur les composés doublement substitués K/W. Appelons φ l'ensemble des autres pics d'impureté qui figurent sur les thermodiffractogrammes des composés K/W.

La thermodiffraction de l'échantillon 6%K/70%W présentée sur la ***Figure III.26*** révèle un phénomène supplémentaire. A partir de 581°C, les mêmes pics d'impureté observés sur les composés 2%K/70%W et 4%K/70%W apparaissent. Toutefois, aux températures 740 et 846°C la phase LAMOX 6%K/70%W disparaît totalement au profit des pics d'impureté φ_b. A 952°C, les pics caractéristiques de la phase LAMOX réapparaîssent mais leur intensité est bien inférieure à celle des pics d'impureté. Par contre, à 1058°C, φ_b a totalement disparu et le composé 6%K/70%W est de nouveau pur. Cette décomposition progressive de la phase LAMOX suivie de sa formation soudaine à plus haute température n'a été observée que sur l'échantillon 6%K/70%W.

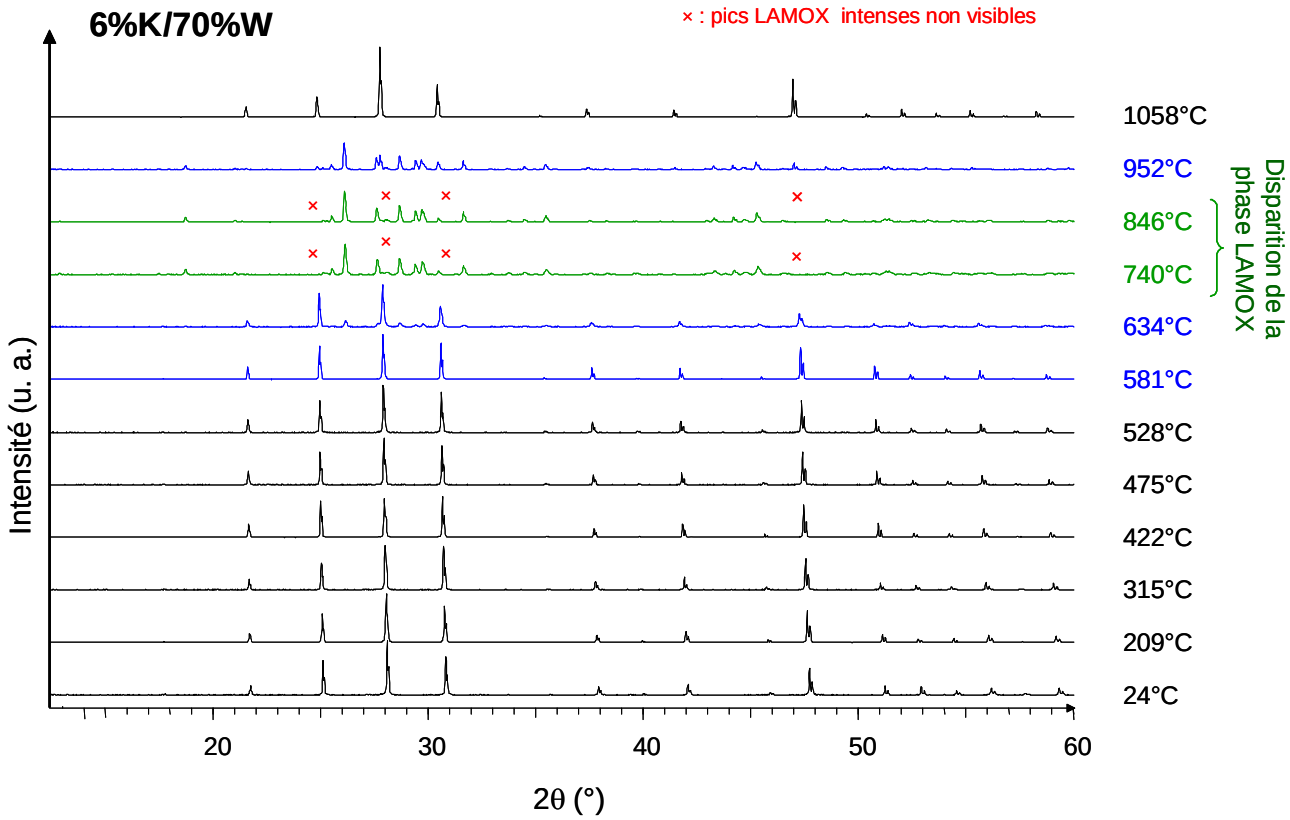


Figure III.26. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 6%K/70%W enregistrés entre 24 et 1058°C au cours du chauffage (enregistrement b) – phénomène de démixtion observable entre 581 et 952°C et disparition totale de la phase LAMOX (composé 6%K/70%W) puis recombinaison à 1058°C avec réapparition du composé 6%K/70%W pur.*

Aucune phase de la base de donnée JCPDS ne correspond à φ mais la base de donnée ICSD a permis de trouver la nature de cette phase. L'affinement par la méthode de Le Bail du thermodiffractogramme du composé 6%K/70%W, enregistré à 846°C, présenté sur la ***Figure III.27*** montre que φ correspond à une phase de type α-$La_2W_2O_9$ [3]. Le pic le plus intense de β-$KLaMo_2O_8$, déjà présent dans le composé 6%K, est repéré par une flèche dans l'insert de la ***Figure III.27***.

Les paramètres de maille obtenus sont présentés dans le ***Tableau III.10*** et comparés aux données de la référence . La différence de paramètres de maille provient en partie de l'expansion thermique, mais probablement aussi d'une petite substitution du tungstène par le molybdène dans la phase α-$La_2W_2O_9$, possible dans ce système comme l'ont montré Collado *et al*.[4]

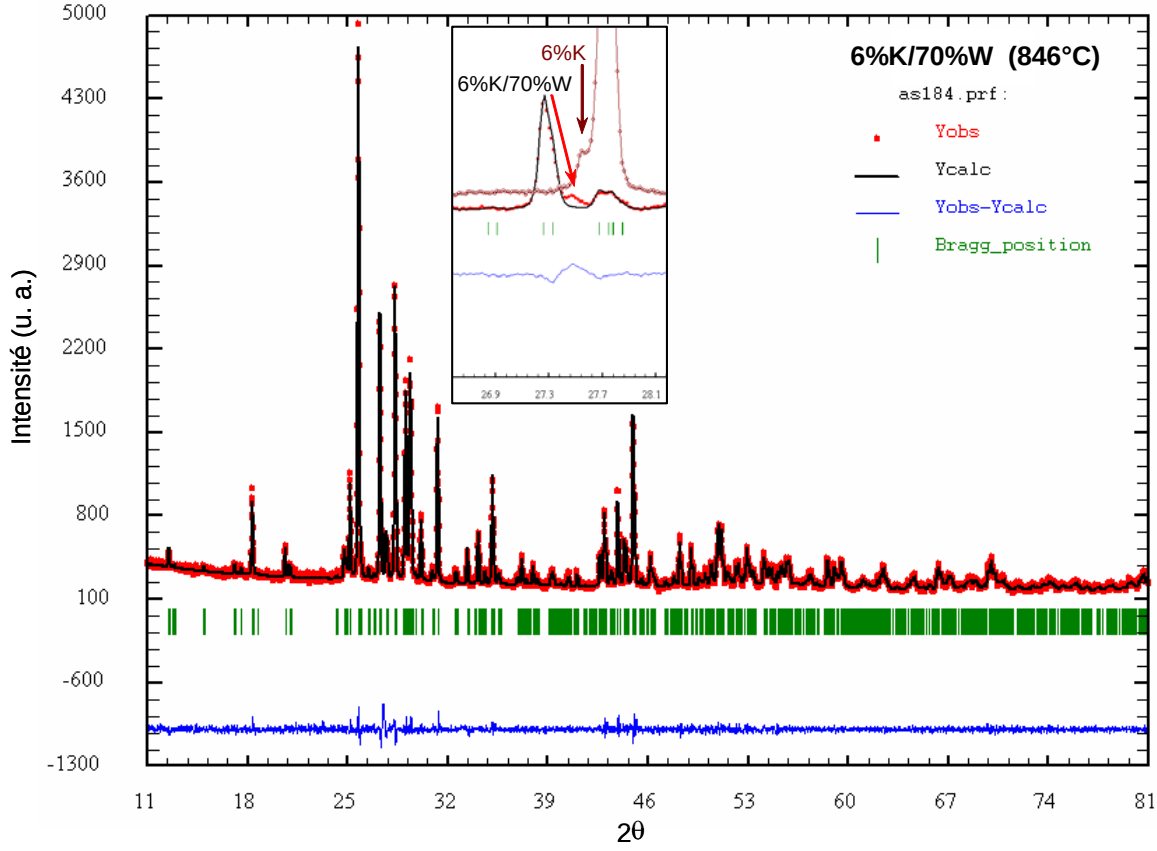


Figure III.27. *Affinement par la méthode de Le Bail du thermodiffractogramme du composé 6%K/70%W enregistré à 846°C à partir du modèle de maille de type α-$La_2W_2O_9$ (utilisation des données cristallographiques de la référence . En insert, le pic le plus intense de β-$KLaMo_2O_8$, déjà présent dans le composé 6%K, est repéré par une flèche.*

Tableau III.10. *Paramètres de maille de la phase φ obtenus par affinement par la méthode de Le Bail du thermodiffractogramme du composé 6%K/70%W enregistré à 846°C à partir du modèle de maille de type α-$La_2W_2O_9$. Les paramètres sont comparés à ceux de α-$La_2W_2O_9$ à température ambiante .*

(groupe d'espace P-1)	**a**	**b**	**c**	**α**	**β**	**γ**
Phase φ à T=846°C	7.2804(1)	7.3530(1)	7.1258(1)	96.375(1)	94.734(1)	70.700(1)
α-$La_2W_2O_9$ à T amb. [3]	7.2489(1)	7.2878(1)	7.0435(1)	96.367(1)	94.715(1)	70.286(1)

Ainsi, on peut considérer que la décomposition de la phase LAMOX correspond à une ségrégation du potassium pour former la scheelite $KLaMo_2O_8$, ce qui enrichit la phase LAMOX en tungstène au point de dépasser sa limite de solution solide et de stabiliser une phase type α-$La_2W_2O_9$ selon la réaction de démixtion :

6%K/70%W = β-$La_{1.88}K_{0.12}Mo_{0.6}W_{1.4}O_{8.88} \rightarrow 0.12\ \beta$-$KLaMo_2O_8 + 0.88\ \alpha$-$La_2W_{1.59}Mo_{0.41}O_9$.

4.1.4. Vanadium

Les thermodiffractions enregistrées sur les composés substitués au vanadium sont résumées dans les ***Tableau III.11*** et ***Tableau III.12*** (plus loin).

Tableau III.11. *Résultats des thermodiffractions effectuées sur les composés substitués simplement par du vanadium.*

Composition	$T_{synthèse}$ (°C)	Domaine de stabilité/symétrie	Impuretés	Remarques
2.5%V	900	24°C $\rightarrow$ 554°C : monoclinique 581°C $\rightarrow$ 952°C : cubique	Aucune	
5%V	925	634°C $\rightarrow$ 900°C : stable cubique	Impureté ou mélange α+β ou métastabilité	Impureté ou mélange α+β ou métastabilité **observé : entre 24 et 634°C**

Le composé 2.5%V est de symétrie monoclinique à température ambiante. Son étude par thermodiffraction exposée sur la ***Figure III.28*** *via* l'évolution de la réflexion caractéristique (231) confirme la présence de la transition α/β entre 554 et 581°C ainsi qu'elle est observée dans le composé $La_2Mo_2O_9$.

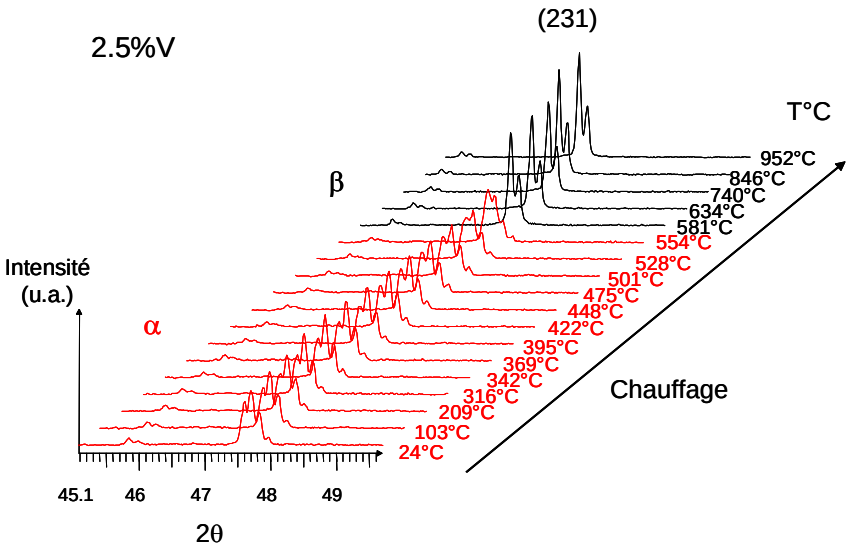


Figure III.28. *Evolution de la réflexion (231) issue des thermodiffractogrammes enregistrés entre 24 et 952°C sur le composé 2.5%V (enregistrement a).*

A première vue, aucune anomalie n'est visible sur les thermodiffractogrammes du composé 5%V représentés sur la ***Figure III.29.*** Pourtant, les réflexions présentent un épaulement sur le côté gauche de la réflexion (231) à température ambiante. Cet épaulement s'accentue au cours du chauffage. Visible dés 24°C et nettement visible aux alentours de 420°C, il disparaît entre 581 et 634°C, donc à une température proche de la température à laquelle $La_2Mo_2O_9$ transite de la forme α à la forme β. L'hypothèse que le composé 5%V puisse être composé d'un mélange des formes α et β comme dans le cas de 3%Ca est une possibilité. Ceci expliquerait l'accentuation de l'épaulement au cours du chauffage suivi, à partir de 634°C, de sa disparition et de l'affinement des pics.

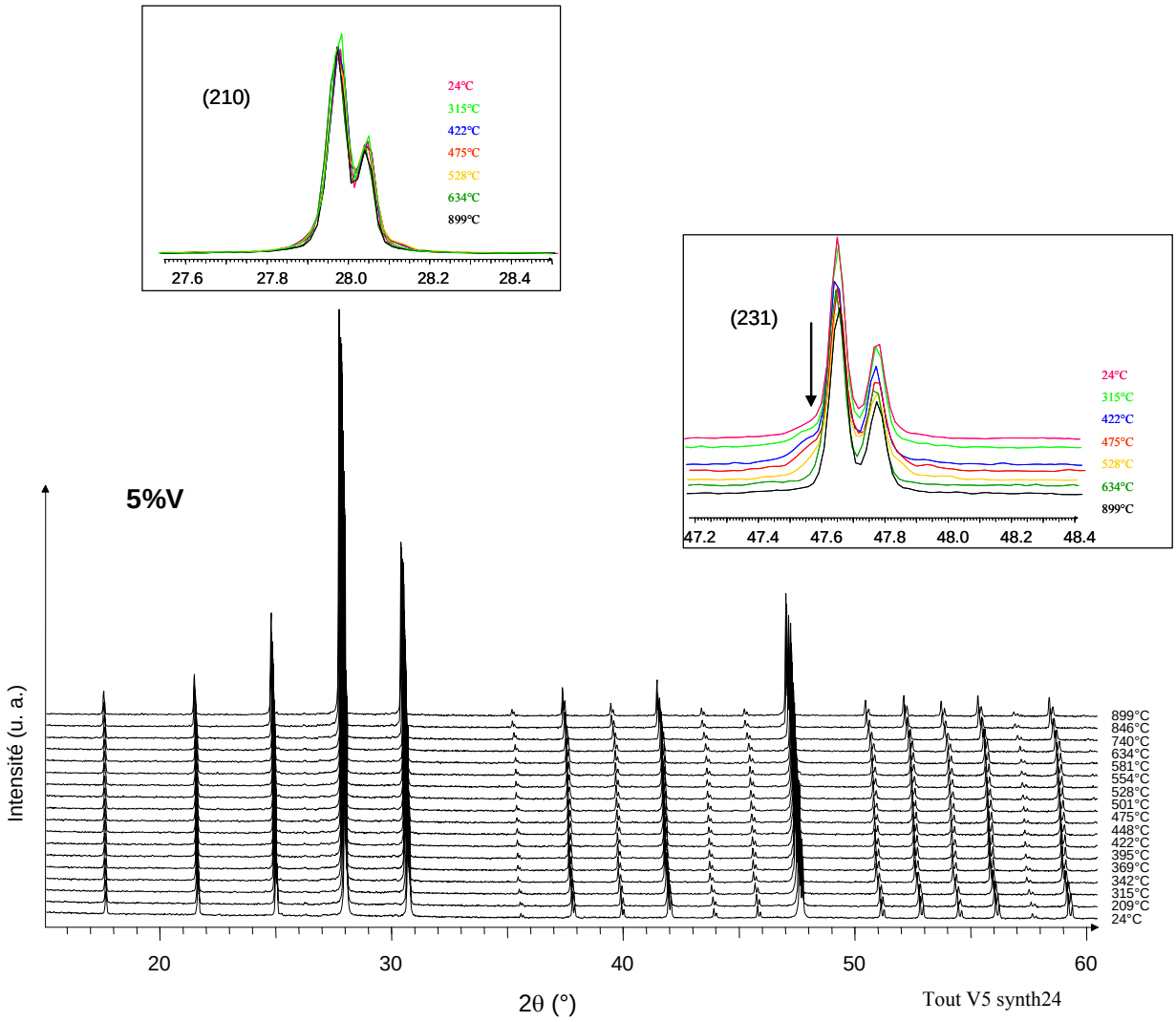


Figure III.29. *Totalité des thermodiffractogrammes du composé 5%V enregistrés entre 24 et 899°C au cours du chauffage (en bas), évolution de la raie (210) et de la raie (231) en fonction d'une sélection de températures (cadres en haut à gauche et à droite) – enregistrement de type a.*

Les thermodiffractogrammes du composé 5%V, exposés ***Figure III.29***, ne révèlent pas non plus d'impuretés à haute température. Cependant, un épaulement est visible au pied de la réflexion

(213) entre 315°C et 580°C. L'origine de cet épaulement pourrait résulter de la formation éphémère d'une impureté, d'un mélange des formes α et β ou d'un phénomène de métastabilité.

Tableau III.12. *Types et températures des enregistrements des thermodiffractions effectués sur les composés substitués simplement par du vanadium.*

2.5%V	**5%V**
Enregistrement de type a	Enregistrement de type b
24°C	24°C
103°C	103°C
209°C	209°C
316°C	316°C
342°C	342°C
369°C	369°C
395°C	395°C
422°C	422°C
448°C	448°C
475°C	475°C
501°C	501°C
528°C	528°C
554°C	554°C
581°C	581°C
634°C	634°C
740°C	740°C
846°C	846°C
-	900°C
952°C	-

4.1.5. Effet de la température sur le volume de maille (expansion thermique)

Les thermodiffractogrammes présentés dans les paragraphes précédents ont permis de déterminer, par affinement, les évolutions des volumes de maille des composés.

Les composés 3%Ca et 4%Ca subissent une démixtion doublée d'un phénomène de métastabilité. Nous pouvons nous demander quelle influence ces phénomènes peuvent avoir sur le volume de maille des différents composés étudiés au cours de leur chauffage. La ***Figure III.30*** représente l'évolution du volume de la maille élémentaire du composé 4%Ca entre 24 et 634°C, obtenue par affinement des paramètres de maille à partir des enregistrements de DRX (de type c), lors du chauffage (à gauche) et du refroidissement (à droite). Il est à noter que le volume de la forme α est inférieur à celui de la forme β à haute température (entre 300 et 540°C) comme dans le cas de $La_2Mo_2O_9$. La différence entre les volumes de maille de la forme α et de la forme β se fait moindre à mesure que la température diminue jusqu'à être négligeable à température ambiante.

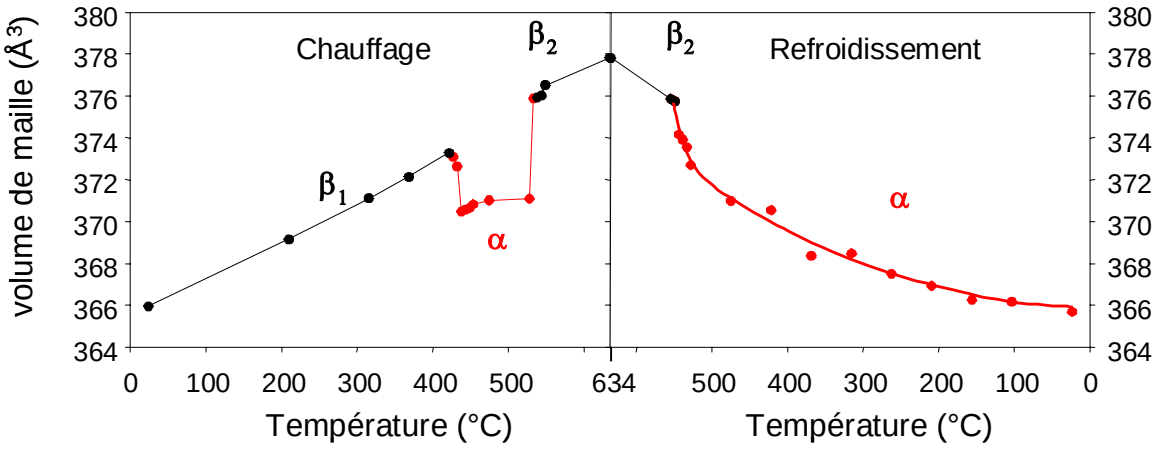


Figure III.30. *Evolution thermique du volume de maille de l'échantillon pulvérulent 4mol%Ca lors du chauffage (à gauche) et du refroidissement (à droite) – les volumes de maille sont calculés à partir des thermodiffractogrammes enregistrés de 24°C à 687°C(enregistrements c).*

L'évolution du volume de maille du composé 4%Ca entre 24 et ~ 1000°C (enregistrements b) est comparée à l'évolution des volumes de maille des composés 2%Ca (enregistrement a) et 3%Ca (enregistrements b) sur la ***Figure III.31***. Cette figure rappelle, pour les trois composés, les domaines de stabilité de la forme α (en rouge) dont la présence se traduit par une chute de volume de la maille élémentaire par rapport à celui de la forme β. Les domaines de présence de l'impureté $CaMoO_4$ y figurent également (rectangles bleus).

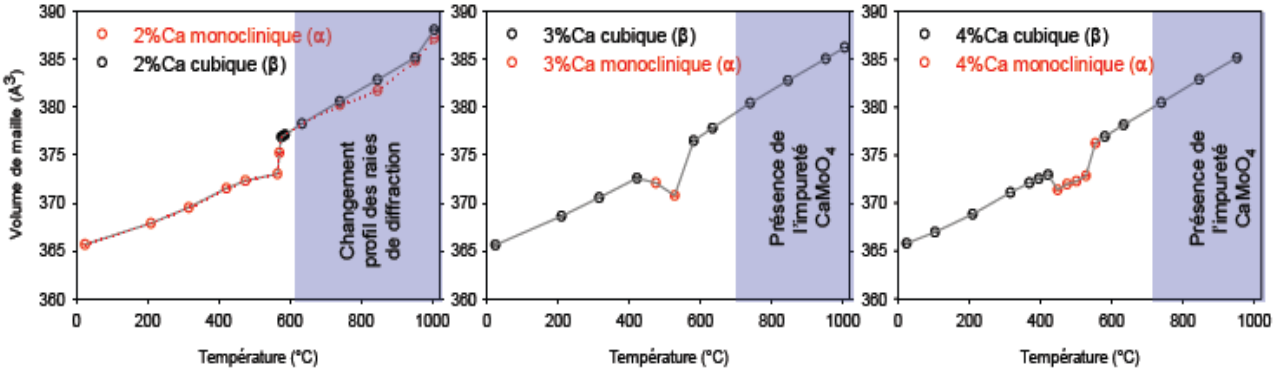


Figure III.31. *Evolution du volume de maille des composés 2%Ca (enregistrement a), 3%Ca et 4%Ca (enregistrements b) en fonction de la température. Les paramètres de maille monocliniques ont été affinés sans modèle structural par la méthode de Le Bail dans une maille simple.*

La ***Figure III.32*** représente l'évolution des volumes de maille d'un échantillon représentatif des autres composés substitués simplement sur le site du lanthane et stabilisant la forme β à température ambiante. La non linéarité de l'évolution du volume de l'échantillon 4%Ca est, comme nous venons de le voir, due à la métastabilité de la forme cubique (β). Pourtant, les évolutions thermiques du volume des autres composés cubiques, non métastables, ne sont pas pour autant linéaires. La ***Figure III.32*** représente un membre de chacune des familles de composés étudiés. Le

composé 10%Ba possède le plus grand volume de maille des composés étudiés, le composé 5%V, le plus petit, tandis que le composé 6%K a un volume de maille intermédiaire. Les évolutions de volume présentées sont représentatives de l'ensemble des composés de forme β substitués au potassium, baryum et vanadium. La non linéarité de ces courbes se traduit par deux changements de pente observés sur chacune d'elle. Les différents segments de courbes sont notés 1, 2 et 3 sur la ***Figure III.32***. Le premier changement s'observe vers 400°C tandis que le deuxième a lieu vers 630°C, soit juste au-dessous des températures auxquelles les phénomènes de démixtion sont observés.

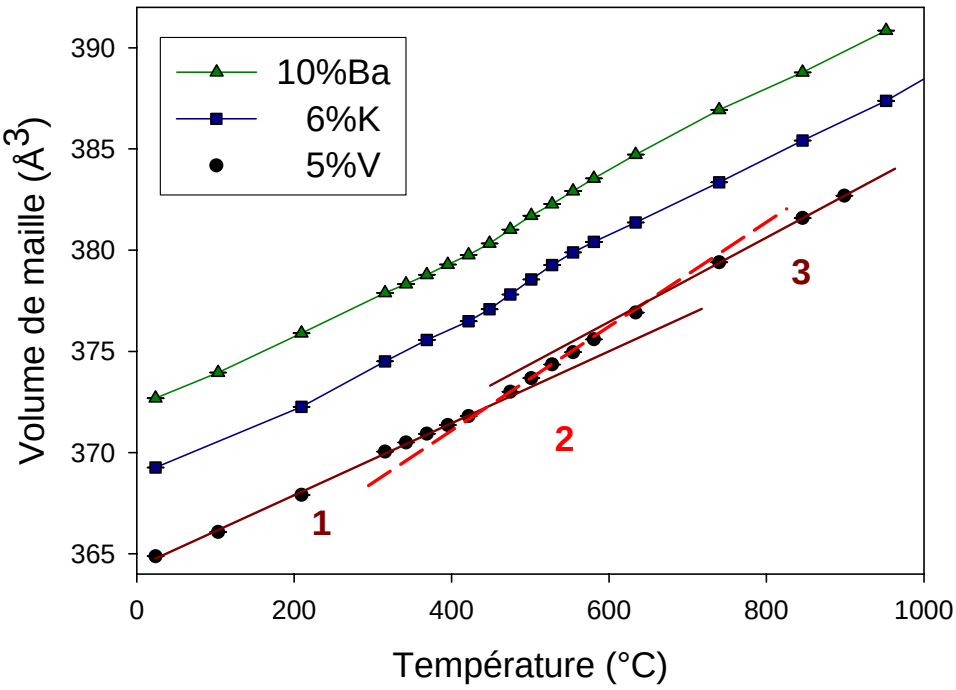


Figure III.32. *Evolutions représentatives des volumes de maille des composés de forme β substitués de façon aliovalente. Dans chaque cas, deux changements de pente peuvent être observés ; les trois segments de droite de pentes différentes sont repérés par les numéros 1, 2 et 3 (en rouge sur la figure).*

L'examen des évolutions de volume des composés doublement substitués K/W et Ba/W présentés ***Figure III.33*** donne lieu à la même observation. Dans le cas des composés 4%K et 6%K, les changements de pente s'apparentent même plutôt à une ondulation de la courbe d'évolution de volume toujours entre 400 et 630°C environ. Le tracé de la dérivée première du volume de maille par rapport à la température (dV/dT) et en fonction de la température permet de localiser les points d'inflexion sur chacune des courbes. Sur toutes les courbes, deux variations sont visibles. Dans le cas des substitutions simples (K et Ba), la première variation est visible entre 100 et 400°C et la deuxième entre 400 et 600°C. Dans le cas des substitutions doubles (K/70%W et Ba/70%W), l'introduction supplémentaire de tungstène semble déplacer ces variations d'environ 100°C vers les hautes températures.

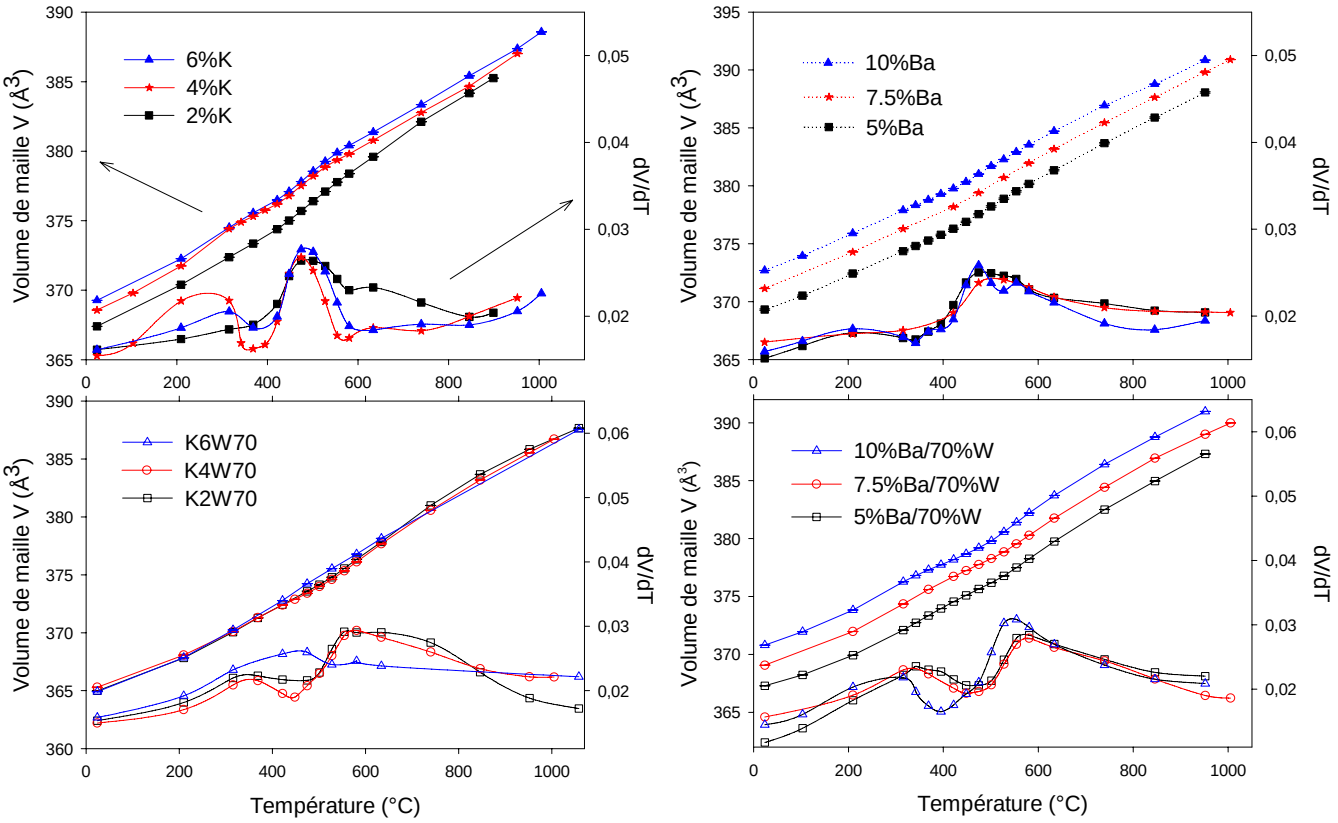


Figure III.33. *Evolution des volumes de maille de la famille des composés contenant du potassium (à gauche) et de la famille des composés contenant du baryum (à droite) : substitutions simples %K,%Ba (en haut) et doubles %K/%W, %Ba/%W (en bas). Le tracé de la dérivée dV/dT en fonction de la température permet de localiser les points d'inflexion observés sur l'évolution thermique des volumes de maille.*

Observons maintenant l'effet des substitutions sur le volume de maille.

4.1.6. Effet des substitutions sur le volume de maille

La ***Figure III.34*** et la ***Figure III.35*** représentent l'évolution des volumes de maille respectivement à température ambiante et à haute température (528°C), déterminés à partir des données de thermodiffraction des rayons X.

A toutes les températures, conformément aux rayons atomiques ($K^+ > Ba^{2+} > La^{3+} > Ca^{2+}$; $W^{6+} \cong Mo^{6+} > V^{5+}$) et aux observations faites dans le chapitre 2, les substitutions partielles de La^{3+} par Ba^{2+} et K^+ ont pour effet d'augmenter le volume de maille tandis que la substitution partielle de Mo^{6+} par V^{5+} le diminue légèrement.

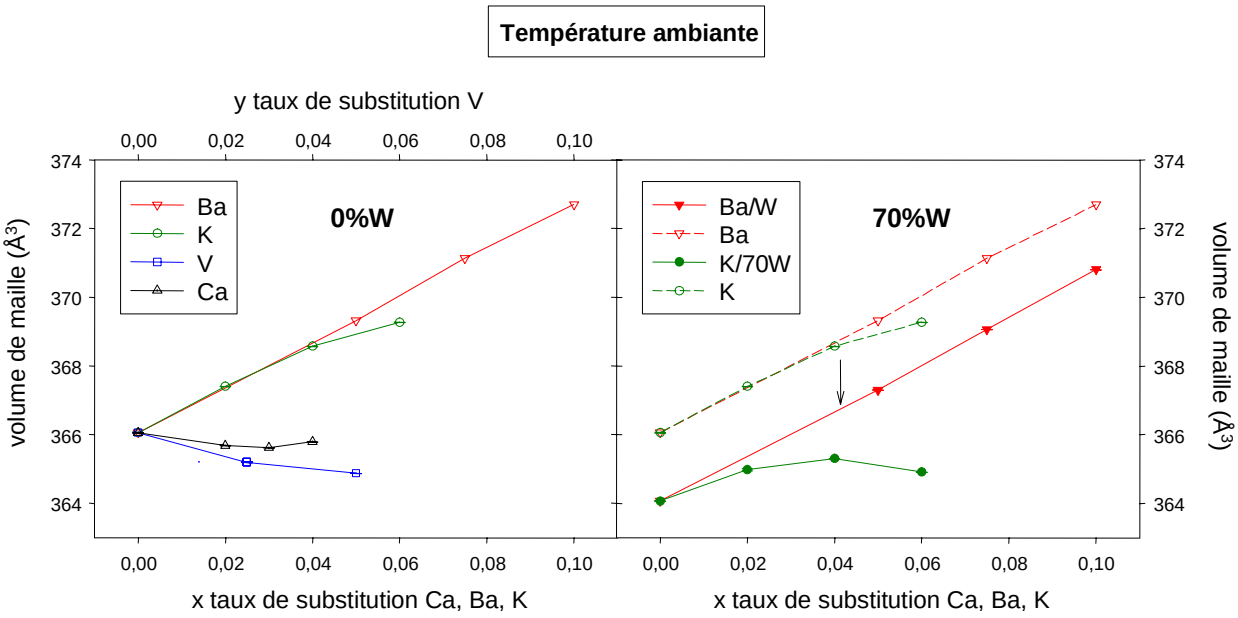


Figure III.34. *Evolution, à température ambiante, du volume de maille des différents composés étudiés par thermodiffraction en fonction du taux de substitution. A gauche sont représentés les courbes qui correspondent aux composés simplement substitués. A droite sont représentés les composés doublement substitués Ba/70%W et K/70%W (trait plein). Ces courbes sont comparées aux évolutions obtenues pour les substituions simples correspondantes (pointillés). Rappelons qu'à température ambiante, les composés $La_2Mo_2O_9$, 2%Ca et 2.5%V sont de symétrie monoclinique.*

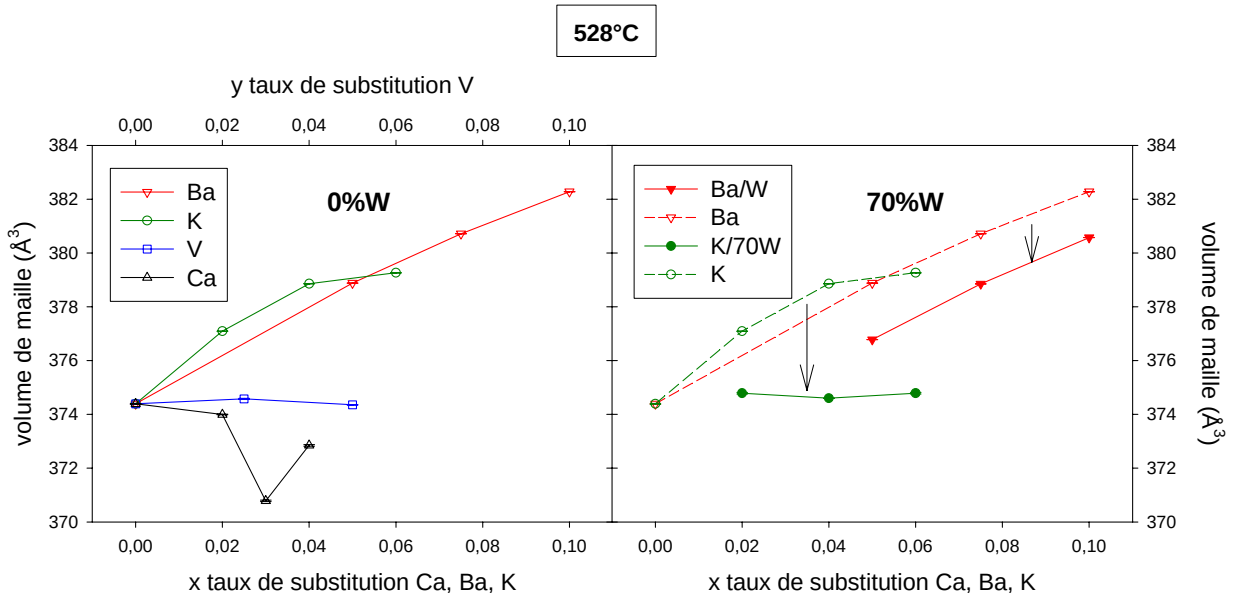


Figure III.35. *Evolution, à 528°C, du volume de maille des différents composés étudiés par thermodiffraction en fonction du taux de substitution. A gauche sont représentés les courbes qui correspondent aux composés simplement substitués. A droite sont représentés les composés doublement substitués Ba/70%W et K/70%W (trait plein). Ces courbes sont comparées aux évolutions obtenues pour les substituions simples correspondantes (pointillés). Rappelons qu'à 528°C, les composés $La_2Mo_2O_9$, 2%Ca, 3%Ca, 4%Ca et 2.5%V sont de symétrie monoclinique.*

A température ambiante, la substitution de La^{3+} par Ca^{2+} laisse le volume de maille à peu près constant alors qu'à 528°C, il a tendance à diminuer avec un accident à 3%. Cette évolution non linéaire peut

s'expliquer par le fait que les composés 3%Ca et 4%Ca sont métastables à température ambiante : 528°C est la température limite à partir de laquelle la forme α stable transite vers la forme β stable (cf. paragraphe 101 de ce chapitre). Au voisinage de cette température, les profils des réflexions des thermodiffractogrammes évoluent et sont intermédiaires entre un profil type de la forme α et celui de la forme β. Ces profils et le manque de précision de leur affinement peuvent être à l'origine de la variation observée pour le composé 3%Ca à cette température charnière. Nous remarquons également qu'en accord avec la grande taille des atomes de baryum et son fort taux de substitution, le composé 10%Ba possède logiquement le volume de maille le plus élevé de tous les composés étudiés tandis que les volumes des composés substitués par du vanadium et du calcium comptent parmi les plus faibles. Par ailleurs, notons que contrairement aux composés substitués par du baryum, l'évolution du volume de maille des composés au potassium s'écarte de la linéarité à partir d'un taux de substitution compris entre 2 et 3% et évolue en forme de cloche. Ceci est observé à température ambiante comme à 528°C. De ce fait, au-dessus d'un taux de substitution compris entre 4 et 5% (selon la température), les composés substitués par du potassium ont un volume de maille inférieur à celui des composés substitués par du baryum alors que la taille des atomes de potassium est supérieure à celle des atomes de baryum. Avec l'introduction supplémentaire de tungstène, substituant partiellement le site du molybdène, le phénomène est accentué ; les volumes de maille des composés substitués K/W sont presque invariants avec le taux de substitution en potassium. De plus, quel que soit le taux de substitution, le volume de maille des composés au potassium est inférieur à celui des composés au baryum alors que l'évolution du volume de maille de ceux-ci reste linéaire. Mais pour les deux familles de composés (Ba et K), quelle que soit la température et le taux de substitution, la substitution du molybdène par 70% de tungstène entraîne une diminution notable du volume de maille. Cette diminution du volume de maille due au tungstène est connue puisque Goutenoire *et al.*[5] avaient observé une diminution du paramètre de maille cubique a du composé $La_2Mo_{0.6}W_{1.4}O_9$ par rapport à $La_2Mo_2O_9$ (cf. chapitre 1). Ainsi, la valeur du volume perd jusqu'à 4.4 $Å^3$ dans le cas de 6%K/70%W. A plus haute température, cette différence s'amenuise. Il est également à noter que dans le cas des composés substitués au potassium, tandis que les volumes des échantillons 2%K, 4%K et 6%K sont sensiblement différents, l'introduction de tungstène uniformise leur valeur. Ceci est particulièrement visible à haute température. Ainsi, à 528°C, bien qu'ayant diminué par rapport à celles des composés substitués simplement, les valeurs de volume de maille des échantillons 2%K/70%W, 4%K/70%W et 6%K/70%W sont similaires.

4.2. Phénomènes ségrégatifs dans les céramiques

Les phénomènes de ségrégation ou variation de concentration de dopants dans les céramiques ont fait l'objet de nombreuses études, dont on peut trouver une revue dans la thèse de doctorat de

D. Monceau [6], encadrée par G. Petot-Ervas. Un exemple de phénomènes de ce type observés dans un conducteur par ions oxyde, la zircone stabilisée à l'yttrium, est donné dans la ***Figure III.36***.

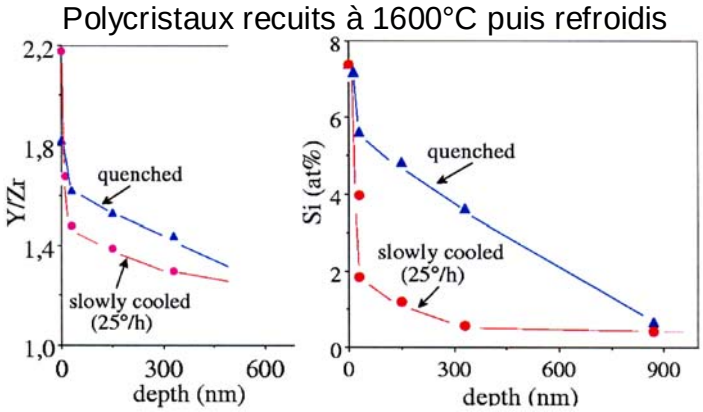


Figure III.36. *Graphiques extraits de Petot-Ervas et al.[7] représentant les profils de concentration en silicium (à droite) et les changements du rapport Y/Zr (à gauche) près de la surface d'échantillons polycristallins de zircone yttriée et siliciée (9mol%Y et 1,6mass%SiO_2) refroidis à différentes vitesses après recuit à 1600°C – détermination par XPS*

Les phénomènes de ségrégation dans les céramiques sont régis par des forces motrices qui résultent des variations dans l'espace des potentiels élastique, électrostatique et chimique. Deux types de ségrégation ont été identifiés. La « ségrégation d'équilibre » dépend des variations dans l'espace des potentiels élastique et électrostatique. Elle peut provenir d'un désaccord stérique du soluté dans la matrice, d'un gradient de potentiel électrochimique entre le cœur du grain et la surface, ou d'une sur-saturation au cours du refroidissement (lorsque la solubilité diminue avec la température). La ségrégation d'équilibre est à distinguer de la « ségrégation dynamique », qui dépend des variations dans l'espace du potentiel chimique entre le cœur et la surface de l'échantillon et provient d'un changement des conditions thermodynamiques à l'interface (température, pression partielle d'oxygène). Ségrégation d'équilibre et ségrégation dynamique se distinguent par des effets différents. Par exemple, s'il y a ségrégation d'équilibre, des variations de concentration sont observées même à l'état d'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, la ségrégation d'équilibre est plus importante dans le cas d'un refroidissement lent que dans le cas d'un refroidissement rapide. Si la ségrégation est dynamique, aucune ségrégation n'est observée à l'équilibre thermodynamique quelle que soit la température. D'autre part, pour une même vitesse de refroidissement à partir de températures de recuits différentes, les ségrégations dynamiques les plus importantes correspondent aux températures de recuit les plus élevées. Dans le cas de nos expériences de thermodiffraction X et pour peu que la thermalisation soit suffisamment longue, on peut supposer que nous sommes en situation d'équilibre thermodynamique et que nous avons principalement affaire à une ségrégation d'équilibre. Par ailleurs, pour être en situation de ségrégation dynamique, il faudrait supposer un gradient thermique entre le cœur et la surface des grains, ce qui est peu probable à l'intérieur d'un four de synthèse, même en cours de refroidissement.

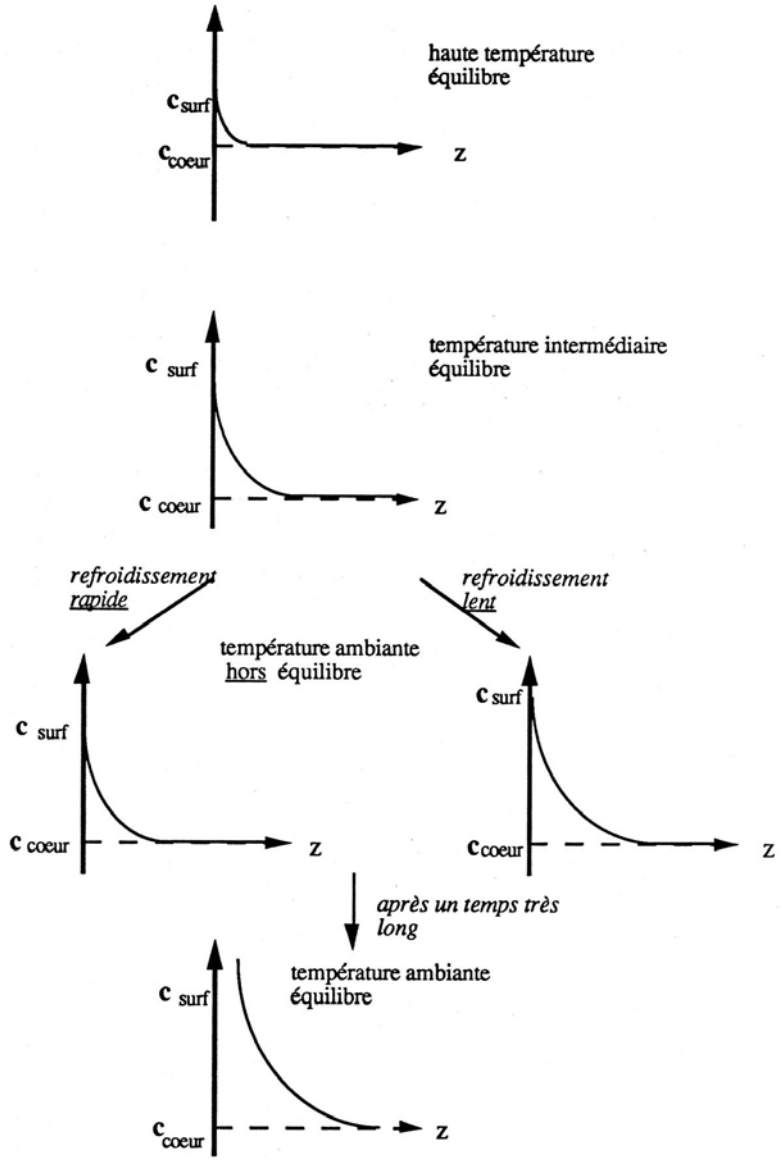


Figure III.37. *Profils de concentration des ions dopants dans un phénomène de type «ségrégation d'équilibre» à températures d'équilibre hautes et intermédiaires, et évolution en condition hors équilibre, suivant la vitesse de refroidissement, d'après Monceau , dans le cas le plus général où l'enthalpie de ségrégation est négative (z représente la direction de diffusion).*

La ***Figure III.37*** (partie haute) donne le profil de concentration des ions dopants ou substituants dans la céramique suivant la direction de diffusion dans le cas d'une ségrégation d'équilibre: la ségrégation est plus importante à température intermédiaire qu'à haute température, ce qui est bien ce que nous avons observé par thermodiffraction des rayons X dans la plupart de nos matériaux. Une différence, toutefois, avec l'image d'un gradient continu de concentration dans une matrice monophasée provient du fait que, lorsque la concentration en substituant devient plus importante que la limite de solubilité dans la solution solide, nous observons l'apparition d'une seconde phase, plus riche en substituant. A ceci vient s'ajouter, pour les domaines de concentration intermédiaires, une compétition entre phase α-LAMOX à faible concentration et phase β-LAMOX à

concentration plus forte. A titre d'illustration, divers cas de figures pouvant se rencontrer dans nos matériaux sont présentés sur la ***Figure III.38***.

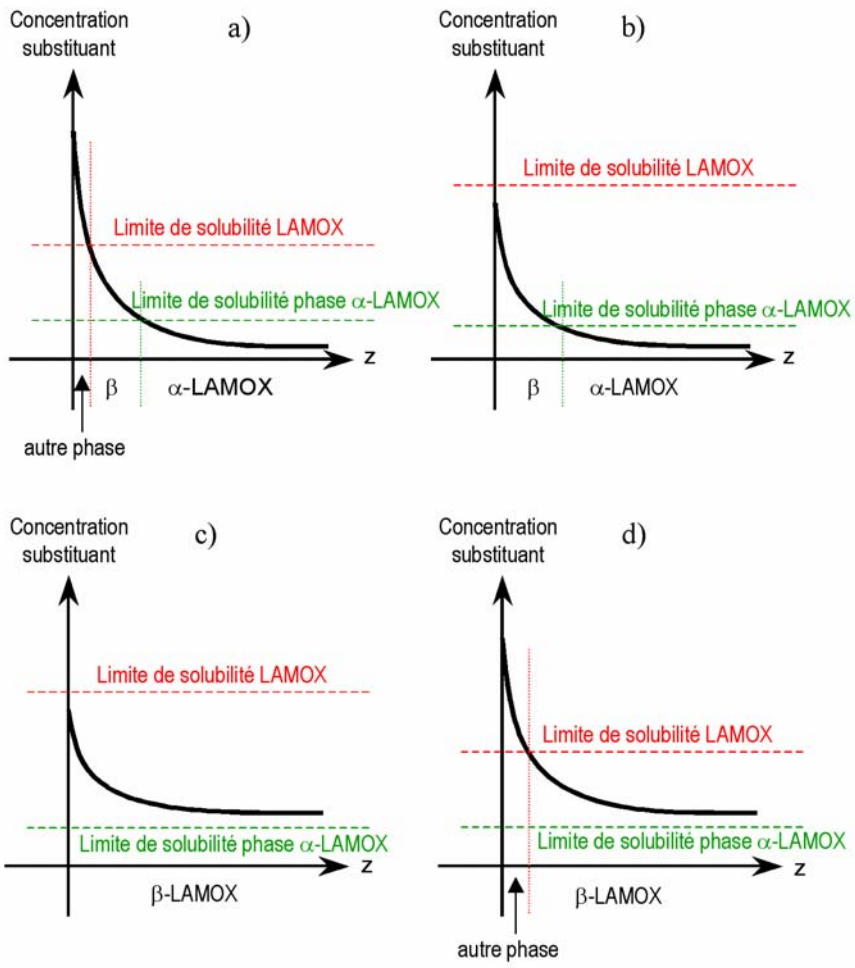


Figure III.38. *Divers cas de figure de profil de concentration liés à la ségrégation du substituant dans la famille LAMOX :*
a) archétype : coexistence α-LAMOX, β-LAMOX et autre phase riche en substituant,
b) coexistence α-LAMOX et β-LAMOX,
c) monophase β-LAMOX à gradient de concentration,
d) coexistence β-LAMOX et autre phase riche en substituant.

Si l'on refroidit, depuis la température d'équilibre jusqu'à température ambiante, un matériau présentant un phénomène de ségrégation d'équilibre, le profil de concentration va évoluer en fonction de la vitesse de refroidissement (voir bas de la ***Figure III.37***). Un test de refroidissement contrôlé sur le composé 4%Ca a confirmé que, dans notre cas, nous sommes plutôt en situation de ségrégation d'équilibre, avec apparition d'une autre phase riche en calcium. Un échantillon de 4%Ca a été porté à 1150°C (température de synthèse) pendant 10 min, puis refroidi à 0.5°C/min. Comparé à un échantillon de même composition préparé à 1150°C et refroidi à 5°C/min, le diagramme DRX de l'échantillon refroidi lentement présente un pic qui correspond à la phase parasite $CaMoO_4$ alors que l'échantillon refroidi à 5°C/min est pur (***Figure III.39***). La ségrégation est plus importante dans l'échantillon refroidi lentement, ce qui est typique d'une ségrégation d'équilibre. Nous serions ici dans

le cas (d) de la ***Figure III.38***. D'autres situations illustrées dans la ***Figure III.38*** sont susceptibles de se rencontrer dans les matériaux LAMOX, comme par exemple la coexistence déjà observée de phases α et β-LAMOX (cas b), ou même l'existence de gradients de composition dans la phase β-LAMOX (cas c), dont on peut se demander si certains élargissements constatés de raies de diffraction ne seraient pas la trace. Manifestement le cas d, représentatif des composés 4%Ca, 6%K, 10%Ba ou n%(K,Ba)/70%W, est typique d'une composition proche de la limite de domaine de substitution, pour laquelle une augmentation, même légère, de concentration en substituant implique l'apparition d'une nouvelle phase, plus riche en substituant. Pour les compositions moins riches en substituant (par exemple 2%Ca), aucune démixtion n'est observée car le gradient de composition n'atteint pas la limite de substitution; l'élargissement constaté de raies de diffraction indique alors l'apparition de phase α dans la région de faible concentration du gradient.

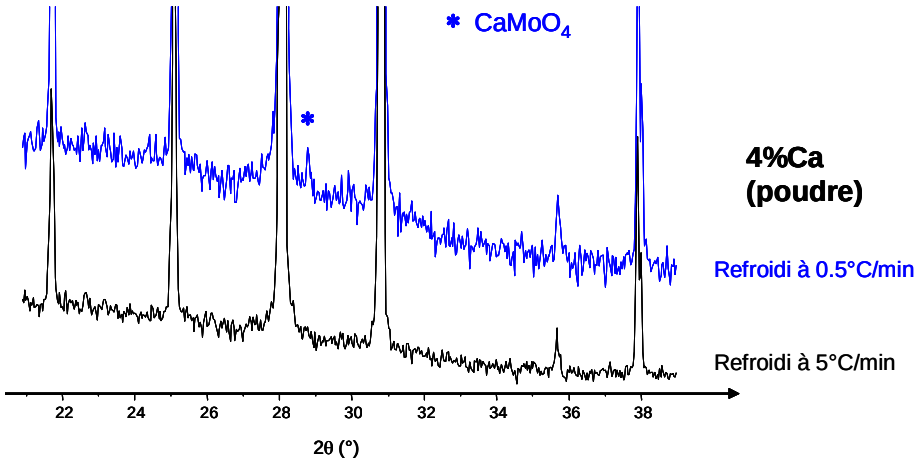


***Figure III.39**. Diffractogrammes de rayons X enregistrés à température ambiante sur un échantillon pulvérulent 4%Ca refroidi de 1150°C à température ambiante à différentes vitesses – apparition d'une trace de $CaMoO_4$ après refroidissement très lent à 0.5°C/min.*

Nous allons dans la suite présenter les résultats d'une étude de microscopie électronique à balayage (MEB) effectuée sur une pastille du composé 4%Ca recuite dans divers domaines thermiques, qui a permis de visualiser la phase $CaMoO_4$. Cette étude nous permettra de remonter à l'origine de la ségrégation d'équilibre observée, qui d'après Monceau peut être soit de nature électrochimique avec gradient de concentration surface/cœur des grains, soit de nature élastique ou par sur-saturation avec précipitation.

4.3. Visualisation et incidence sur le transport ionique

4.3.1. Préparation des échantillons

Les mesures ont été réalisées à l'IUT du Mans par M. Péchon. L'appareil utilisé est un microscope Hitachi S2300. Les échantillons étudiés sont des pastilles du composé 4%Ca ayant reçu

divers traitements thermiques. Une couche de platine ou de carbone est déposée sur la surface des pastilles par dépôt sous vide (Radiofréquence sputtering) pour obtenir des images par électrons secondaires ou analyser les éléments (EDX). Dans certains cas, les photos et les analyses EDX ont été réalisées simultanément. Dans ces cas, la pastille étudiée est recouverte de carbone ; l'analyse EDX est alors favorisée par rapport aux images qui seront de moins bonne qualité.

Afin d'obtenir une surface propre et parfaitement lisse, la plupart des surfaces étudiées ont été polies puis recuites selon le protocole décrit ci-dessous :

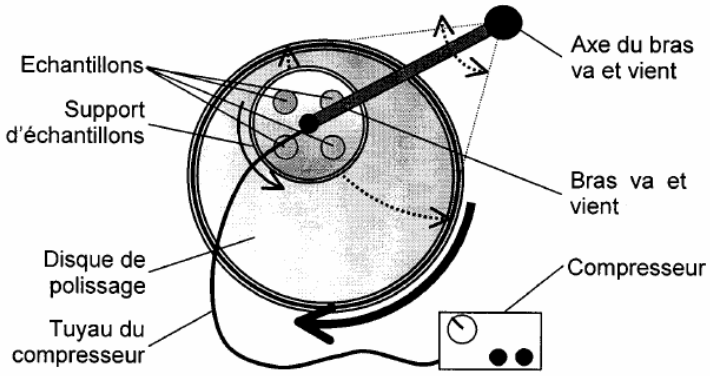


Figure III.40. *Schéma représentatif de la polisseuse TRIEFUS Surfex 83 201*

Le polissage se fait à l'aide de l'appareil TRIEFUS Surfex 83 201 dont le schéma est proposé à la ***Figure III.40***. Les pastilles sont collées sur un cylindre métallique à l'aide de la résine baume du Canada. Le chauffage du support métallique à faible température (~100°C) permet de faire fondre cette résine et de fixer l'échantillon sur son support sans entraîner de modification structurale ou de formation d'impureté dans le composé 4%Ca. Le cylindre métallique surmonté de la pastille est ensuite disposé sur un support d'échantillons de façon à ce que les faces des pastilles soient en contact avec le disque de polissage. Un compresseur applique une faible pression sur les pastilles pour assurer un bon contact avec le disque de polissage. Ce dernier tourne dans le sens opposé à la rotation du support de l'échantillon. De plus, un bras confère un mouvement de va et vient au support de l'échantillon sur le disque de polissage. Le disque de polissage est constamment imprégné du lubrifiant ESCIL LP S (solvant aqueux commercial pour pâte diamantée) pour éviter un échauffement trop important de la surface. Cet ensemble assure ainsi un polissage homogène et de bonne qualité. La pastille est ensuite décollée du cylindre en le chauffant légèrement (~100°C).

Polissage :

- 2 min de polissage à l'aide d'un disque abrasif de silice (papier de verre) de norme FEPA P1200 (correspondant à une moyenne des diamètres des particules abrasives égale à 15,3µm[8])

- ❖ polissage à l'aide d'un disque de flanelle imprégné de solvants contenant de la poudre de diamant de taille de particules différentes :
  - ~ 10 min avec le disque de particules à 6µm
  - ~ 10 min avec le disque de particules à 1µm
  - ~ 20 min avec le disque de particules à 0.25µm

Recuit : Afin de pouvoir observer les joints de grains un recuit à haute température est nécessaire. Dans le cas des pastilles 4%Ca le recuit est effectué à température de synthèse, ie.1150°C, pendant 30min, la vitesse de chauffage et de refroidissement étant toujours 5°C/min.

4.3.2. Etude des pastilles du composé 4%Ca

Nous avons vu précédemment que la phase parasite $CaMoO_4$ apparaît entre 740 et 1058°C dans le composé substitué au calcium (%Ca ≥ 3%). Afin d'observer la distribution spatiale de $CaMoO_4$ dans les pastilles des composés substitués au calcium et de vérifier si cette impureté apparaît au niveau des joints de grains, nous avons entrepris une caractérisation MEB de la surface d'une pastille de 4%Ca traitée thermiquement.

Dans ce but, nous avons d'abord utilisé une pastille dense de ce composé, frittée à 1200°C pendant 4h (comme décrit dans le chapitre 2). Une des faces de cette pastille, que nous nommerons S_0, a été préparée de la façon décrite dans le paragraphe précédent (polissage + recuit à 1150°C). La pastille a ensuite été recuite à 850°C (5°C/min) pendant 10h. L'étape de recuit à 1150°C est ici nécessaire pour révéler les joints de grains. En effet, un seul recuit à 850°C (sans l'étape de recuit à 1150°C) a été tenté mais cette température n'était pas suffisamment élevée pour révéler les joints de grains. Une fois recuite à 850°C, température à laquelle la phase $CaMoO_4$ est présente, des photos et des cartographies X de la surface S_1 ainsi obtenue ont été enregistrées à l'aide du MEB. Cette même pastille a ensuite été recuite pendant 12h à 1150°C, température de synthèse. Nous appellerons S_2 la surface S_1 recuite dans ces conditions. Après un dépôt de carbone, de nouvelles micrographies et cartographies de S_2 ont été enregistrées. La ***Figure III.41*** présente les images de ces deux surfaces. Une impressionnante éruption de matière formant des sortes de coulées (approximativement : 10µm<longueur<50µm ; 2µm<largeur<3µm) sur toute la surface S_1 est observable. Les photos à grossissement (G) G1500 et G2000 mettent bien en évidence que ces coulées proviennent des joints de grains et des trous présents sur la surface. Ces trous sont d'ailleurs particulièrement nombreux comparativement au nombre de ceux observés par Samuel Georges sur la surface du composé LAMOX $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ [9]. Les cartographies X de la surface S_1, présentées sur la ***Figure III.42*** montrent que ces coulées sont riches en calcium et pauvres en lanthane (***Figure III.42***) ce qui est en accord avec la présence de $CaMoO_4$ détectée par DRX.

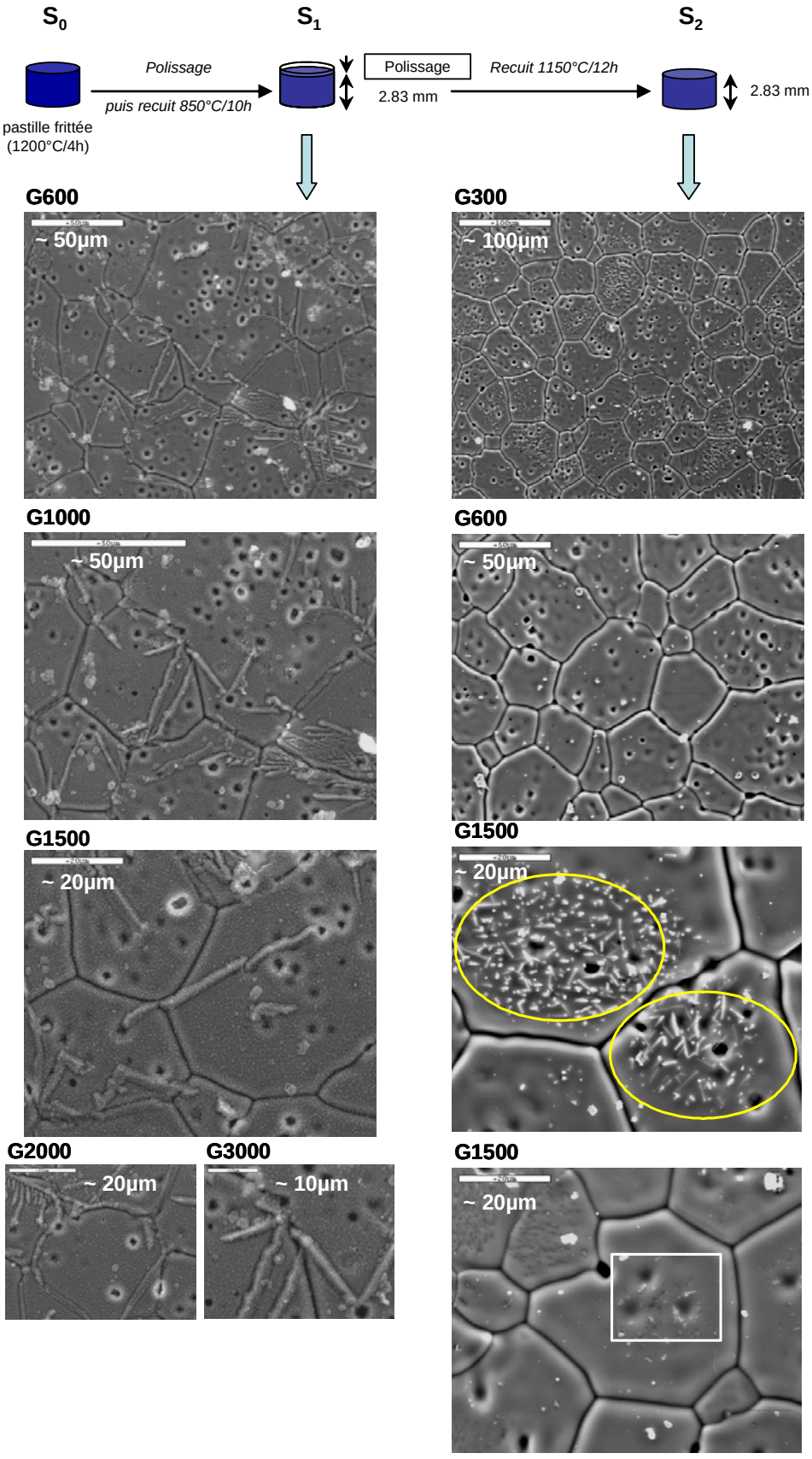


Figure III.41. *Micrographies MEB de la surface S_1 (à gauche) et de la surface S_2 (à droite) à divers grossissements G d'une pastille 4%Ca ayant subi différents traitements thermiques – dépôt de carbone.*

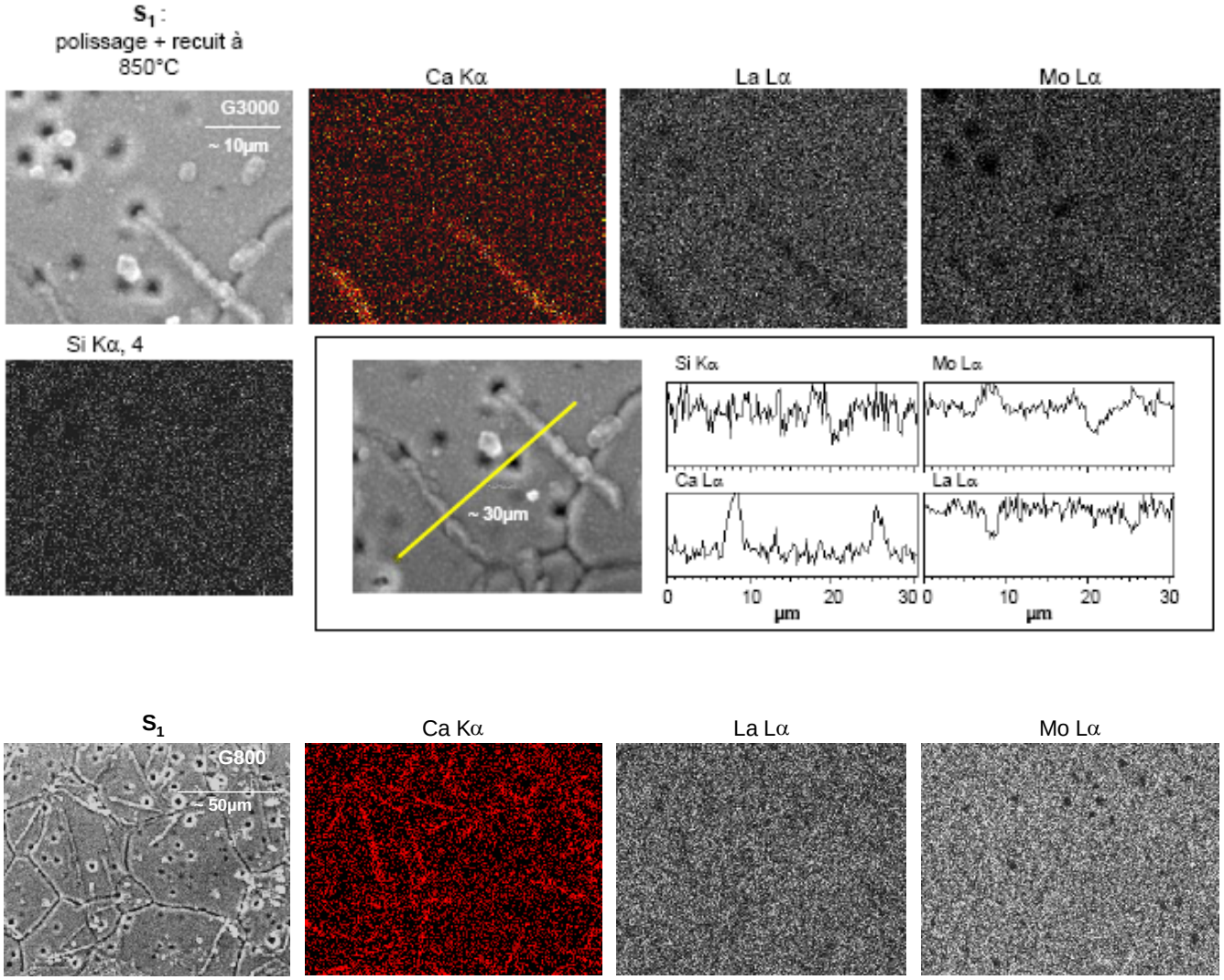


Figure III.42. *Cartographie X de la surface S_1 et analyse de la composition en Ca, La, Mo et Si le long d'une ligne (jaune en diagonale, au centre) - dépôt de carbone.*

Le phénomène de démixtion dans 4%Ca se traduit donc par la formation de coulées de $CaMoO_4$ vers l'extérieur de la pastille à travers tout le volume de la céramique (trous, joints de grains). Notons toutefois que la température de décomposition de $CaMoO_4$ est de 965°C [10] et non de 850°C, température à laquelle apparaissent les coulées de $CaMoO_4$. Mais l'échantillon mis en forme est soumis à des pressions/contraintes interne qui peuvent modifier la température de fusion de référence de $CaMoO_4$. En outre, le phénomène de recombinaison peut être constaté grâce à la surface S2. Ainsi, la spectaculaire disparition des coulées de $CaMoO_4$ après recuit de la pastille à 1150°C peut être constatée sur la ***Figure III.41*** à droite. Des petites cristallites blanches sont néanmoins visibles sur les photos à grossissement G300 et G1500.

La cartographie ***Figure III.43*** ne révèle pas de différence de composition entre ces cristallites et le reste de la surface et ne révèle pas non plus de traces de $CaMoO_4$.

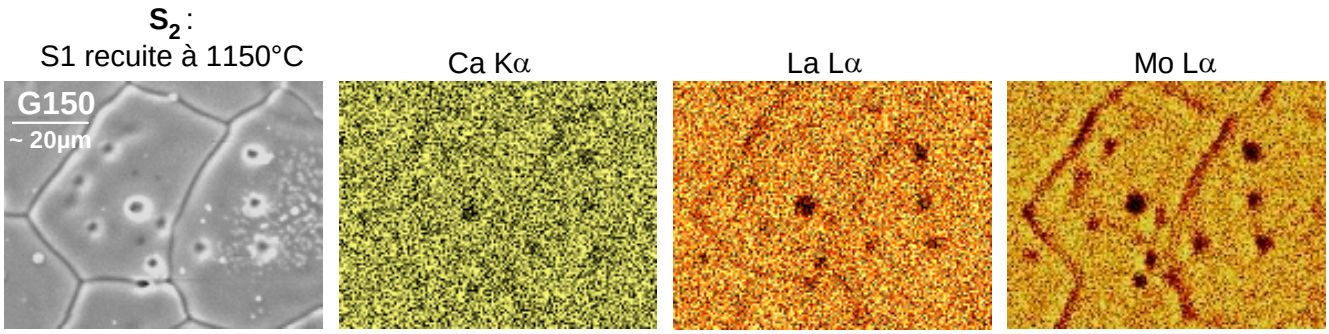


Figure III.43. *Cartographie X de la surface S_2 : analyse de la présence des éléments Ca, La, Mo - dépôt de carbone.*

Nos interrogations se sont ensuite portées sur l'intérieur de la pastille. Car bien que des coulées de $CaMoO_4$ soient visibles en surface au niveau des trous et des joints de grains, est-ce également le cas à l'intérieur de la pastille? Ces coulées se forment-elles selon une direction préférentielle dans la pastille? C'est afin de tenter de répondre à ces questions que la surface S_2 à été recuite de nouveau à 850°C pendant 10h pour faire réapparaître $CaMoO_4$. Mais cette fois-ci, la surface a été ensuite polie plus profondément (-0.35 mm de l'épaisseur initiale de la pastille de 2.83 mm) de façon à observer l'intérieur de la pastille. Afin de préserver l'impureté, le recuit à 1150°C pour révéler les joints de grains n'a pas été effectué. Après dépôt de carbone sur la surface S_3 obtenue, des cartographies ont été enregistrées (***Figure III.44***).

Le résultat est particulièrement intéressant puisque l'excès de calcium représentatif de la présence de l'impureté, déjà observé sur S_1, n'est pas localisé au niveau des trous mais correspond à des tâches gris foncé dans la masse du matériau. La première cartographie de la ***Figure III.44*** montre que le point jaune correspondant à un excès de calcium se superpose parfaitement sur la tâche grise encerclée de jaune sur l'image correspondante. Les deux autres cartographies montrent d'autres tâches et des traînées grises, toutes riches en calcium et pauvre en lanthane. Les formes diverses de ces tâches/traînées montrent que les coulées de $CaMoO_4$ ne se situent pas préférentiellement aux joints de grains et semblent se produire aléatoirement dans la masse du matériau. Le phénomène observé s'apparente donc plus à une précipitation de $CaMoO_4$ à l'intérieur d'une matrice LAMOX, qu'à une ségrégation cœur/surface au niveau des joints de grains. Nous serions donc plus près d'une situation de type sur-saturation que de type gradient de potentiel électrostatique entre cœur du grain et surface. Ceci dit, dans de tels systèmes à forte concentration en défauts ponctuels, on peut penser que tout défaut est susceptible de générer un gradient électrostatique et de constituer un germe de précipitation. Il est à noter que Rizea *et al.*[11] ont également observé, dans des échantillons de zircone yttriée contaminée en silice, soit des gradients avec forte concentration en silicium aux joints de grains, soit des précipités intragranulaires, suivant la composition et l'histoire thermique.

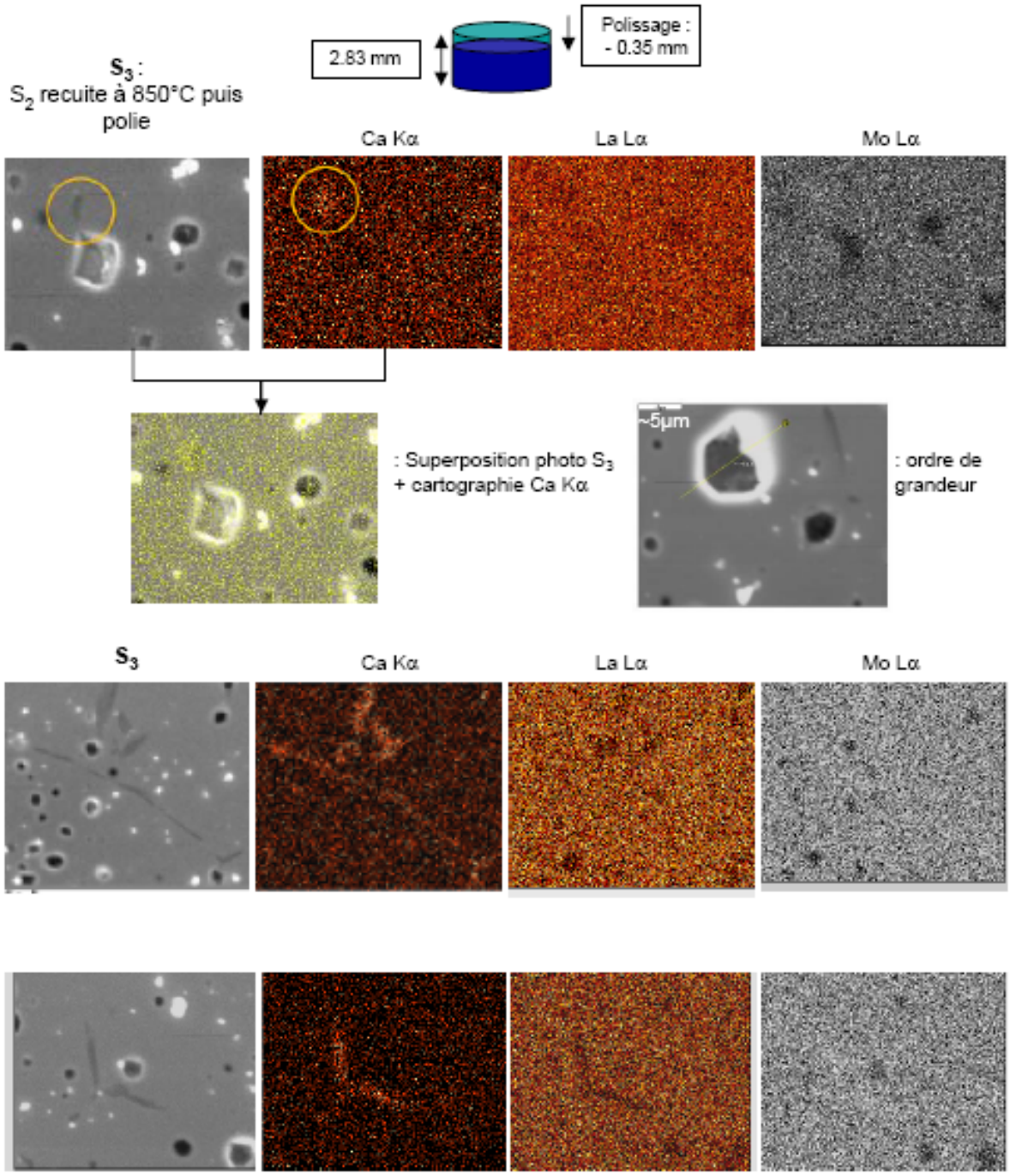


Figure III.44. *Cartographie X de la surface S3 effectuée sur des éléments Ca, La, Mo - dépôt de carbone.*

4.3.3.Incidence sur les propriétés de conduction ionique

La ***Figure III.45*** présentent les courbes d'Arrhenius obtenues par spectroscopie d'impédance du composé 4%Ca, et correspondant aux chauffage et refroidissement d'une pastille frittée.

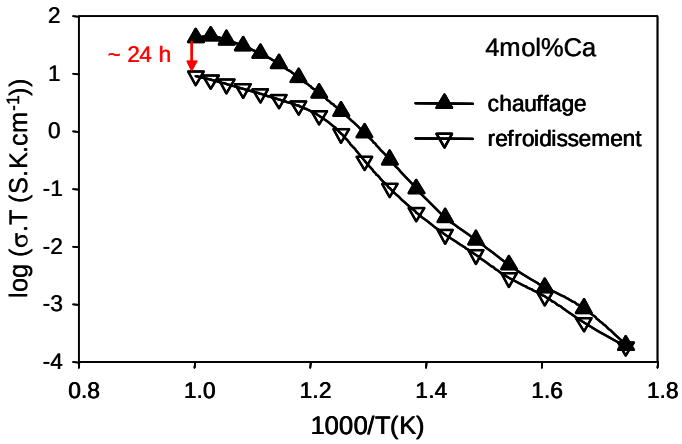


Figure III.45. *Courbes de conductivité de la pastille 4mol%Ca après chauffage et refroidissement, représentant une augmentation de la résistivité (flèche) due à la formation de $CaMoO_4$ lors du chauffage de l'échantillon à 725°C pendant ~24h.*

Le processus de démixtion au dessus de 600-700°C se traduit sur la courbe du composé 4mol%Ca (***Figure III.45***) par une chute de la conductivité de l'échantillon après chauffage à 725°C pendant ~24h. Cette diminution de conductivité est certainement due à l'apparition du composé résistif $CaMoO_4$ détecté auparavant par thermodiffraction des rayons X.

Un autre point important -et le plus surprenant- soulevé par cette étude est qu'il n'y a aucune évidence, sur la courbe de conductivité, des transitions β/α/β observées précédemment lors du chauffage par thermodiffraction X du composé 4%Ca. En effet, la différence de conductivité entre les formes α et β auraient dû être à l'origine d'anomalies sur les courbes d'Arrhenius du composé 4mol%Ca ce qui n'est apparemment pas le cas. Les transitions observées sur les échantillons pulvérulents par thermodiffraction des rayons X ne sont plus visibles par mesures d'impédance effectuées sur les mêmes échantillons désormais sous forme de pastille. Ces résultats nous ont incité à nous interroger sur l'influence que peut avoir la méthode de préparation des échantillons sur la stabilité de phase de la série de composés substitués au calcium.

5. Effet de la taille de grain et de la mise en forme

5.1. Etude par thermodiffraction des rayons X

Lubomirsky *et al.*[12,13] ont remarqué que, dans le cas de conducteurs ioniques à haute concentration de défauts ponctuels, l'application d'une pression externe pourrait avoir une incidence non négligeable sur l'équilibre des défauts. Suspectant que la mise en forme ait pu entraîner le même type d'effet sur les transitions de phase ordre/désordre des composés LAMOX substitués au calcium, nous avons mené différentes expériences de thermodiffraction des rayons X sur des échantillons 4%Ca

préparés de façons différentes. Trois types d'échantillons ont été préparés à partir d'une poudre de cette composition pure (**échantillon 0**), non traitée mécaniquement ou thermiquement, synthétisée à 1150°C ainsi qu'il a été décrit dans le chapitre 2 :

- **Echantillon 1** (pulvérulent) : la poudre initiale du composé 4%Ca a été broyée dans une jarre en agate selon le procédé décrit dans le chapitre 2 (broyage planétaire à l'aide de 6 billes d'agate, effectué dans l'éthanol pendant 4 séquences de 15 min à 700 tours/min, entrecoupées de 4 pauses de 15 min). Les micrographies MEB de cet échantillon (***Figure III.46***) révèlent une taille de grain approximative comprise entre 1 et 10 µm.
- **Echantillon 2** (pulvérulent) : l'échantillon 1 précédent a été recuit à 1200°C (température de frittage) pendant 4h avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 5°C/min. Par rapport à la poudre de l'échantillon 1, non recuite, les grains de l'échantillon 2 se sont soudés entre eux pour former des agglomérats d'environ 5 à 50µm de diamètre (***Figure III.46***).
- **Echantillon 3** (pastille) : l'échantillon 1 mélangé à 1 goutte de solution d'alcool polyvinylique a été mis sous la forme d'une pastille à l'aide d'un moule de 15 mm de diamètre et d'une presse uniaxiale (~1500 bar), puis recuite à 300°C pendant 5h et finalement frittée à 1200°C pendant 4h. La pastille finale a un diamètre d'environ 13 mm et une épaisseur d'environ 0.5 mm. Le protocole de préparation de cette pastille est le même que celui qui a permis d'obtenir les pastilles des composés étudiés par spectroscopie d'impédance. Son diamètre a cependant été choisi supérieur (~13 mm>~4.5 mm), et son épaisseur moindre (~0.5 mm <~2.5 mm) afin de l'adapter au porte-échantillon utilisé dans le four du diffractomètre.

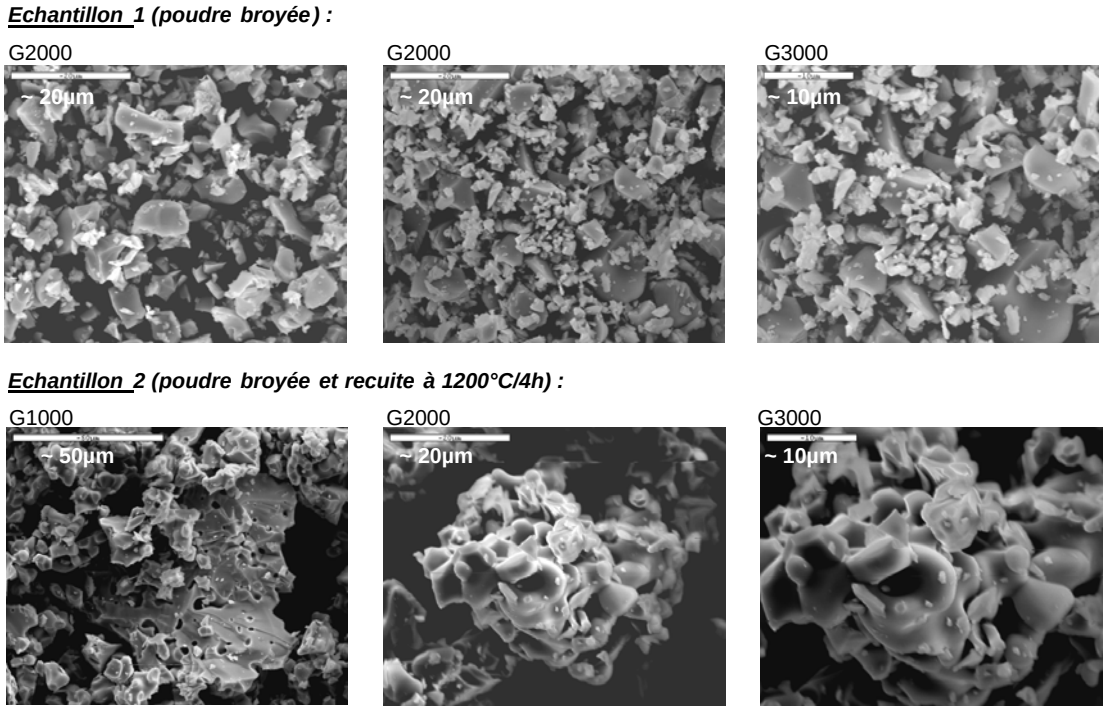


Figure III.46. *Micrographies MEB des échantillons pulvérulents 1 et 2. L'échantillon 1 (en haut) a été broyé au* broyeur planétaire tandis que l'échantillon 2 (en bas) a été en plus recuit à 1200°C/4h.

L'évolution thermique de la réflexion caractéristique (231), sensible à la distorsion monoclinique, a été enregistrée lors du chauffage et du refroidissement dans les mêmes conditions pour les échantillons 1, 2 et 3 (enregistrements de type e). Les thermodiffractogrammes correspondants sont représentés sur la ***Figure III.47***.

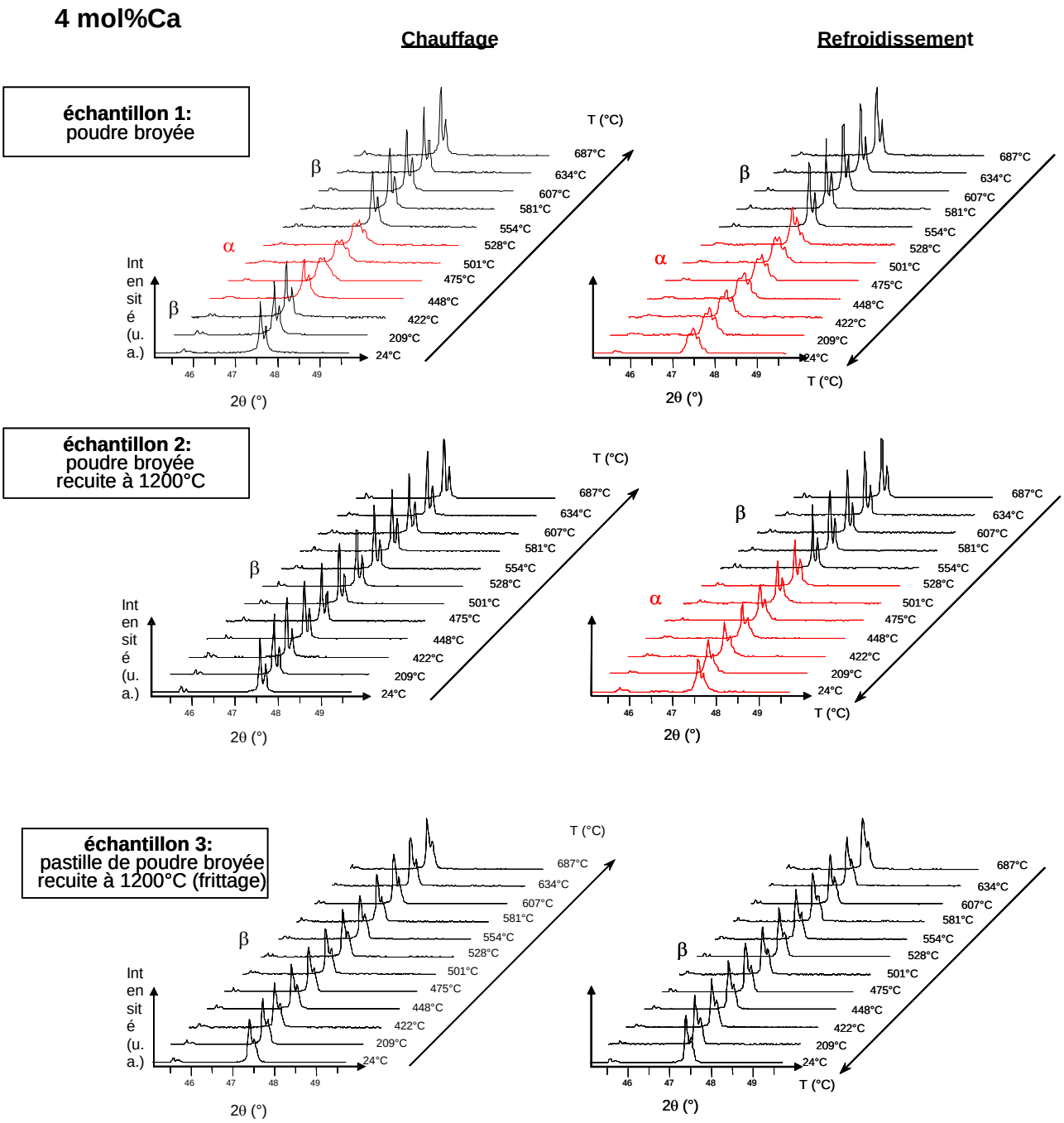


Figure III.47. *Thermodiffractogrammes (détails) de composés 4%Ca possédant différentes tailles de grain, sous forme de poudre et de pastille, lors de leur chauffage (haut) et de leur refroidissement (bas).*

Tout d'abord, il est à noter que le broyage n'a aucun effet sur la stabilité des phases étant donné que la succession des transformations observées lors du chauffage et du refroidissement est exactement la même pour la poudre non traitée (***Figure III.4****(c)*) et pour la poudre broyée (***Figure III.47*** : échantillon 1). Cependant, quand l'échantillon broyé est recuit à 1200°C pendant 4 heures (***Figure III.47*** : échantillon 2), un comportement différent est observé lors du chauffage ; aucune transition de phase ne se produit, l'échantillon demeure cubique sur tout le domaine thermique. Cette observation montre que, manifestement, la taille des grains a une incidence directe sur la stabilité relative des phases α et β. Cependant, la transition vers la forme monoclinique α est toujours présente lors du refroidissement, comme dans le cas des échantillons 0 et 1. Il est intéressant de noter que le comportement thermique de cet échantillon s'apparente à celui de l'échantillon 5%Ca sous forme de poudre non traitée dont les thermodiffractogrammes sont présentés ***Figure III.4****(d)*.

Enfin, quand l'échantillon a été mis sous forme d'une pastille recuite à 1200°C, température de frittage (***Figure III.47*** : échantillon 3), il ne présente aucune transition, ni lors du chauffage, ni lors du refroidissement. L'échantillon reste de symétrie cubique, dans toute la gamme thermique étudiée. Cette expérience met en évidence l'effet additionnel que peut avoir une contrainte externe due au protocole de mise en forme, qui est connu pour générer, avant frittage, des gradients de pression à l'intérieur des pastilles [14]. Il est important de souligner que le processus de broyage suivi de mise en forme (pressage uniaxial et isostatique) et de frittage appliqué à l'échantillon pour le rendre dense et compact a un effet bénéfique sur la stabilisation de la forme β hautement conductrice qui, dans cet échantillon, est stable dans tout le domaine de température étudié. Ces observations sont cohérentes avec et expliquent les résultats de spectroscopie d'impédance ***Figure III.45*** qui montrent l'absence de transition résistive sur la courbe Arrhenius de l'échantillon pastille 4%Ca. Même si la thermodiffraction X ne donne d'information que sur la face de la pastille irradiée, les mesures d'impédance semblent montrer que l'intérieur de la pastille ne subit pas non plus de transformation.

5.2. Etude par mesure dilatométrique et recuit

5.2.1. Dilatométrie

L'observation précédente a également été confirmée par dilatométrie. Ainsi, une pastille de petite dimension (~4.5 mm de diamètre et ~2.5 mm d'épaisseur), de même type et préparée de la même façon que les pastilles utilisées pour les manipulations de spectroscopie d'impédance (***Figure III.45***), a été traitée thermiquement de la façon décrite sur la ***Figure III.48*** (gauche).

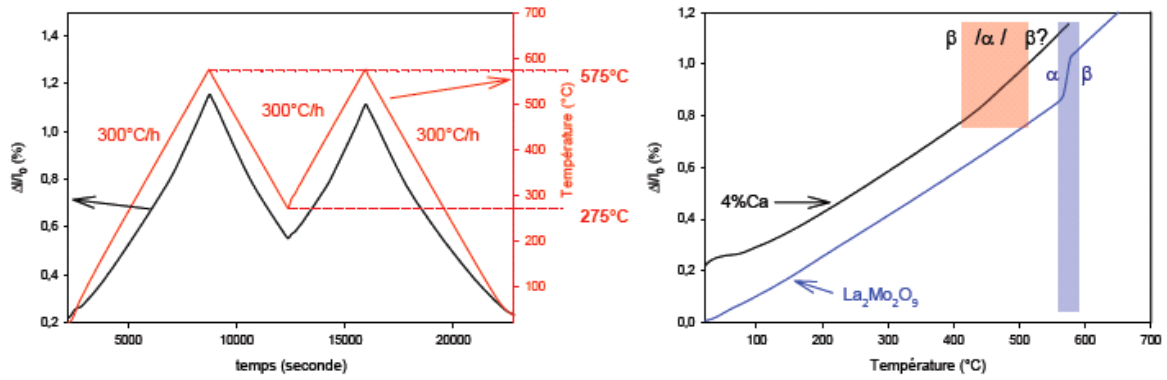


Figure III.48. *Courbe dilatométrique d'une pastille du composé 4%Ca au cours de deux cycles de chauffage/refroidissement (40°C→575°C→275°C→575°C→40°C à 300°C/h). A droite, la courbe obtenue lors du premier chauffage de la pastille 4%Ca, de 40 à 575°C, est comparée à la courbe dilatométrique de $La_2Mo_2O_9$. Dans le composé parent, la transition α/β se traduit par une brusque augmentation de la hauteur de la pastille tandis que dans 4%Ca aucune variation brusque ne peut attester des transitions β/α/β observée sur la poudre par thermodiffraction des rayons X.*

La ***Figure III.48*** (droite) montre qu'à la différence du composé parent $La_2Mo_2O_9$, aucun accident n'a été détecté au niveau de la courbe de dilatation de la pastille au cours de ce traitement thermique. La température 575°C correspond à la température maximale à laquelle les enregistrements d'impédance ont été effectués dans le cas du composé 4%Ca afin d'éviter sa démixtion. Ce résultat supporte les observations faites par thermodiffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance, et laisse penser que l'intérieur de la pastille reste également de symétrie cubique au cours du chauffage. Nous remarquons tout de même un léger changement de pente vers 450°C mais cette variation a été observée sur tous les composés LAMOX de forme β et sera étudiée dans le chapitre 6.

5.2.2. Test de recuit

Enfin, comme ultime test, deux échantillons de même composition 4%Ca, l'un sous forme de poudre et l'autre sous forme d'une petite pastille frittée (~4.5 mm de diamètre et ~2.5 mm d'épaisseur) ont été recuits 15 heures à 528°C (dans le domaine de stabilisation de la forme α). Une fois refroidis à 5°C/min, des diagrammes DRX en mode « routine » enregistrés à température ambiante ont montré que la forme α était stabilisée à température ambiante sur l'échantillon pulvérulent tandis que la forme β s'était maintenue dans le cas de la pastille (du moins sur les deux faces). Ces différents tests confirment l'absence des transitions β/α/β remarquée dans l'échantillon pastillé utilisé lors des études de conductivité.

La stabilité de phase des composés substitués par du calcium semble donc être très sensible à la taille des grains de l'échantillon, à sa mise en forme et à son histoire thermique. Ce n'est pas le cas

du phénomène de démixtion observé sur poudre aussi bien que sur pastille. Le schéma ***Figure III.49*** résume les observations faites sur le composé 4%Ca.

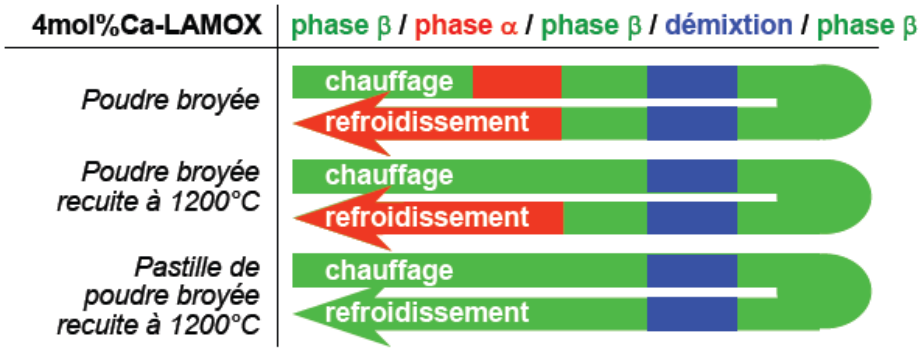


Figure III.49. *Schéma récapitulatif du comportement du composé 4%Ca vis-à-vis de sa taille de grain, son histoire thermique et sa mise en forme.*

6. Conséquences sur les conditions thermique de manipulation des matériaux

6.1. Conditions de frittage

Les études exposées dans ce chapitre et dans le chapitre 2 nous ont amené à prendre des précautions quant aux conditions de frittage. Ainsi, les phénomènes de ségrégation observés dans des domaines de température compris entre 600°C et les températures de synthèse des composés, nous obligent à ne pas recuire les échantillons pastillés en dessous de leur température de synthèse. Mais la température de frittage ne doit pas non plus être supérieure à la température de synthèse au risque de créer d'autres impuretés comme cela a été observé sur le composé 10%Ba (voir chapitre 2). Par conséquent, à moins d'effectuer des tests de recuit à des températures supérieures aux températures de synthèse sur toutes les compositions, la meilleure solution était de fritter les composés à température de synthèse, ce qui justifie la procédure de frittage des pastilles adoptée au chapitre 2. Les tests de recuit isotherme ayant confirmé la stabilité de tous les échantillons à l'étude à leur température de synthèse, les pastilles ont été frittées avec succès (densité > 90% à l'exception du composé 5%V synthétisé par la méthode CP) dans les conditions données à la fin du chapitre 2. La pureté des pastilles en surface a ensuite été contrôlée par diffraction des rayons X à température ambiante. Aucune phase parasite n'a alors été détectée sur aucun des échantillons frittés dans ces conditions.

6.2. Conditions sur les mesures de conduction

Les phénomènes ségrégatifs visibles par spectroscopie d'impédance complexe ont également entraîné des modifications dans le protocole de chauffage des pastilles lors de la mesure de leur conductivité. Ainsi, les spectres d'impédance et les mesures de conductivité électronique n'ont pas été enregistrés au-delà de 575°C pour éviter de détériorer des échantillons et de fausser les mesures. La ***Figure III.50*** (à gauche) représente la surface S4 brute (non polie, non recuite) d'une pastille de 4%Ca après mesures de conductivité effectuées dans ces conditions de température. Les grains sont parfaitement soudés les uns aux autres, ne laissant apparaître que très peu de trous sur la surface et la surface est rugueuse.

La surface S_4 a ensuite été polie puis recuite à 1150°C pour pouvoir observer les joints de grains. Des images de la surface S_5 ainsi crée, sont représentées sur la ***Figure III.50*** (à droite). De nombreux trous peuvent alors être observés sur la surface, au niveau des joints de grains comme au milieu des grains. Or la densité relative de la pastille était d'environ 97% après frittage à 1200°C (plateau de 4 heures). La pastille étudiée à alors été recuite dans ces conditions afin d'observer si la porosité est aussi importante à cette température. Un polissage a suivi ce traitement thermique afin d'observer le cœur de l'échantillon. Nous appellerons S_6 cette nouvelle surface. Les cartographies MEB de la ***Figure III.51*** permet de comparer la surface S5 recuité à 1150°C à la surface S6 recuite à 1200°C. Les pores semblent être de même ordre de grandeur dans les deux cas (~ 1 à 4µm) mais leur nombre a légèrement diminué dans le cas du recuit à 1200°C, température de frittage du composé 4%Ca. Au-dessus de la zone de démixtion, qui commence vers 600-650°C, la morphologie (porosité) des pastilles est donc changeante avec la température. D'une manière générale, les mesures de conductivité seront effectuées en dessous de la zone de démixtion des composés, repérée par thermodiffraction X. Cependant, nous pouvons nous demander si la démixtion pourrait commencer à plus basse température, en quantité trop faible pour avoir pu être détectée par DRX et si la reproductibilité des mesures pourrait en être affectée. Le chapitre 4, qui présentera les mesures de conductivité des échantillons, permettra d'apporter des éléments de réponse à ces questions.

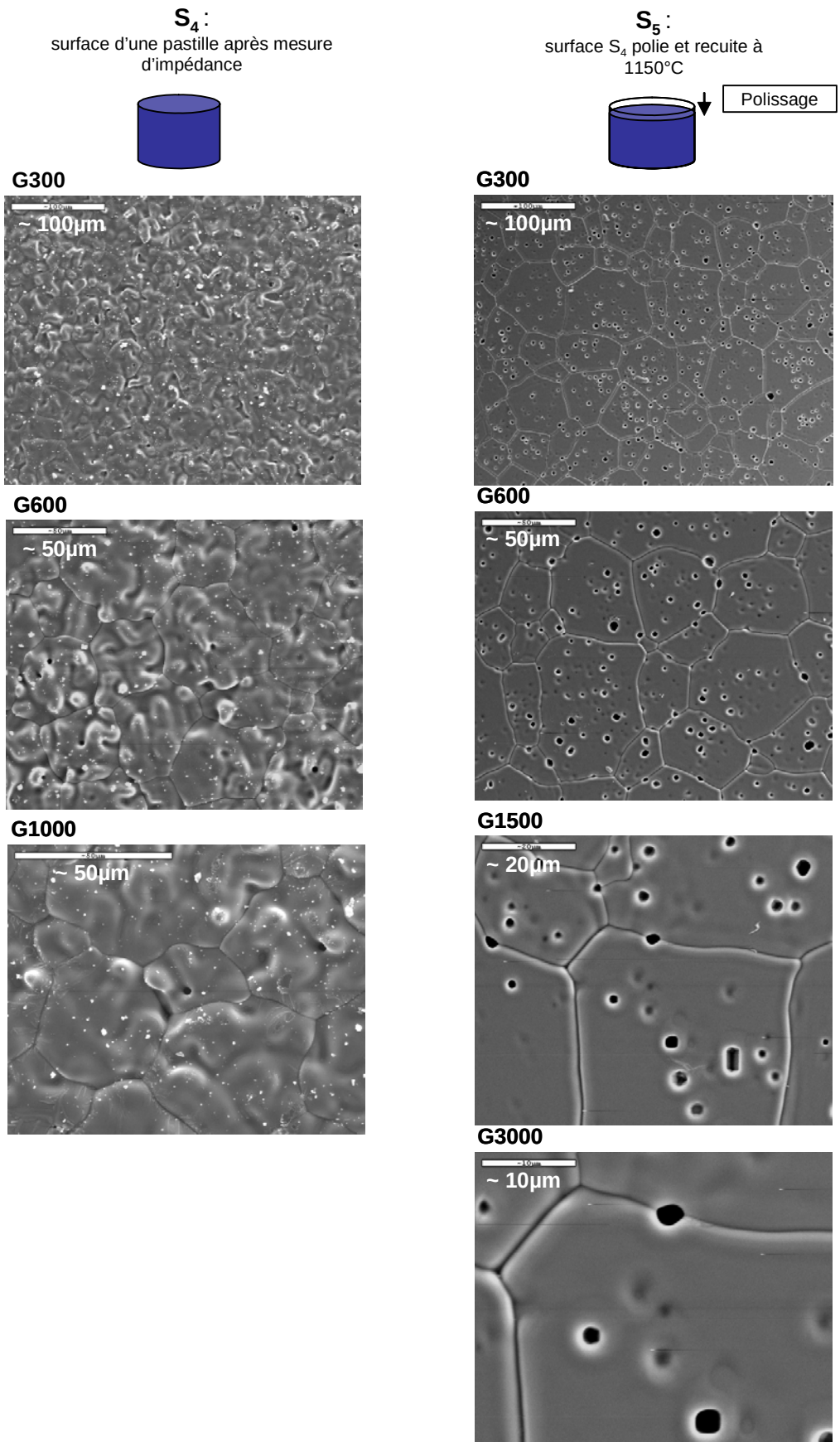


Figure III.50. *Micrographies MEB de la surface S_4 (à gauche) et de la surface S_5 (à droite) à divers grossissements G d'une pastille 4%Ca après expérience par spectroscopie d'impédance – dépôt platine.*

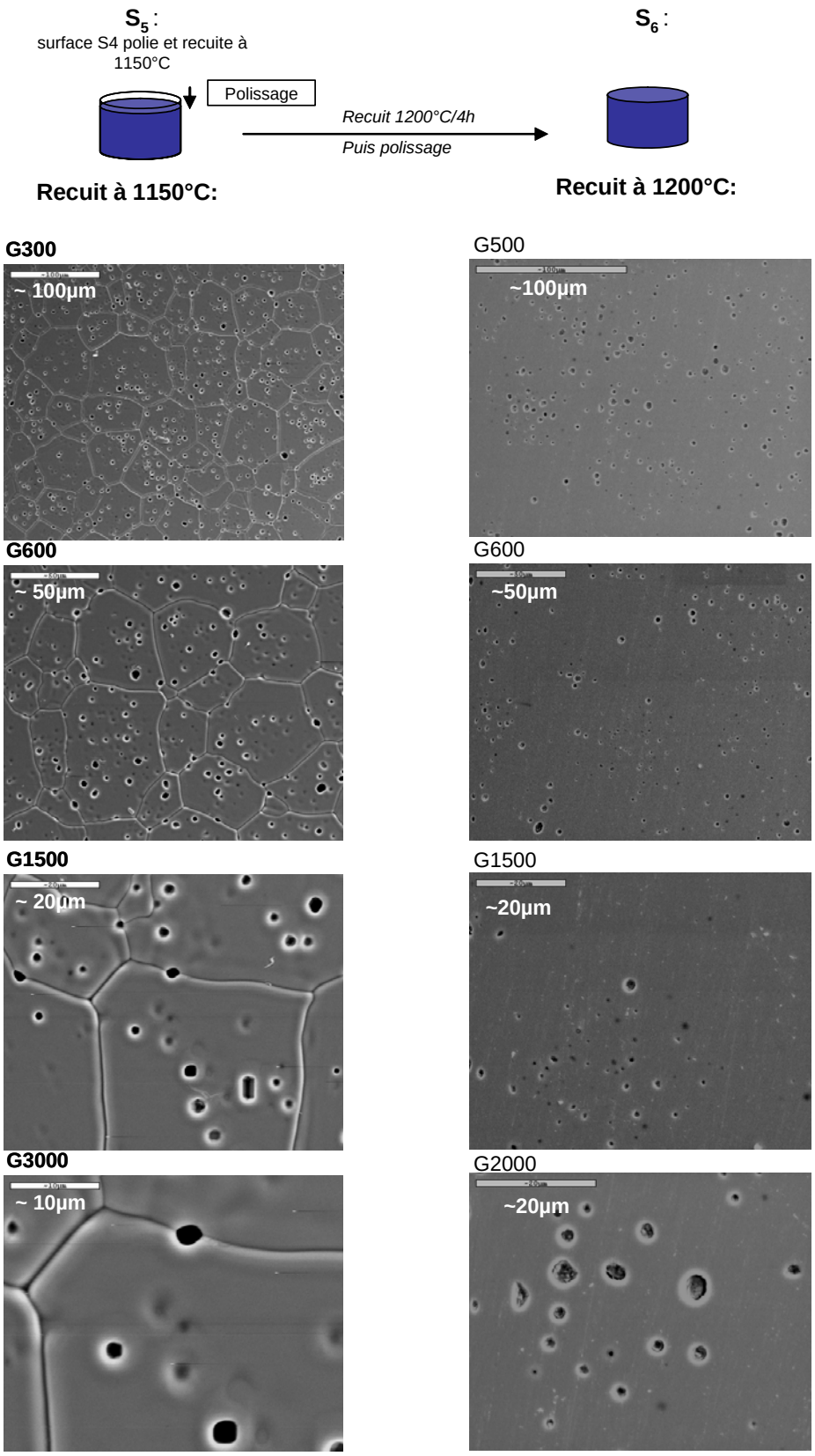


Figure III.51.*Comparaison des micrographies MEB de la surface S_5 issue d'un recuit à 1150°C (à gauche) et de la surface S_6 issue d'un recuit à 1200°C (à droite) à divers grossissements G d'une pastille 4%Ca – dépôt platine. La surface S_6 a été polie après son recuit à 1200°C d'où l'absence des joints de grains sur ses micrographies.*

7. Conclusion

Les difficultés de synthèse des composés substitués de façon aliovalente ont enfin trouvé une explication. Ainsi, un phénomène de métastabilité a été observé sur les composés pulvérulents à base de calcium, stabilisant la forme cubique à température ambiante, tandis qu'un phénomène de démixtion-recombinaison s'opère à plus haute température dans toutes les familles de composés à l'exception des composés substitués par du vanadium. Les schémas de la ***Figure III.52*** résument les comportements thermiques rencontrés. Le processus le plus complexe a été observé sur l'échantillon pulvérulent 4%Ca pour lequel la phase β est stabilisée dans trois domaines thermiques non connexes. Le taux de substitution et le traitement thermique peuvent tendre à stabiliser cette forme, comme l'ont montré les différentes expériences de thermodiffraction des rayons X. Une dépendance de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ de $La_2Mo_2O_9$ vis à vis de l'histoire thermique avait d'ailleurs déjà été remarquée par Hayward et Redfern [15].

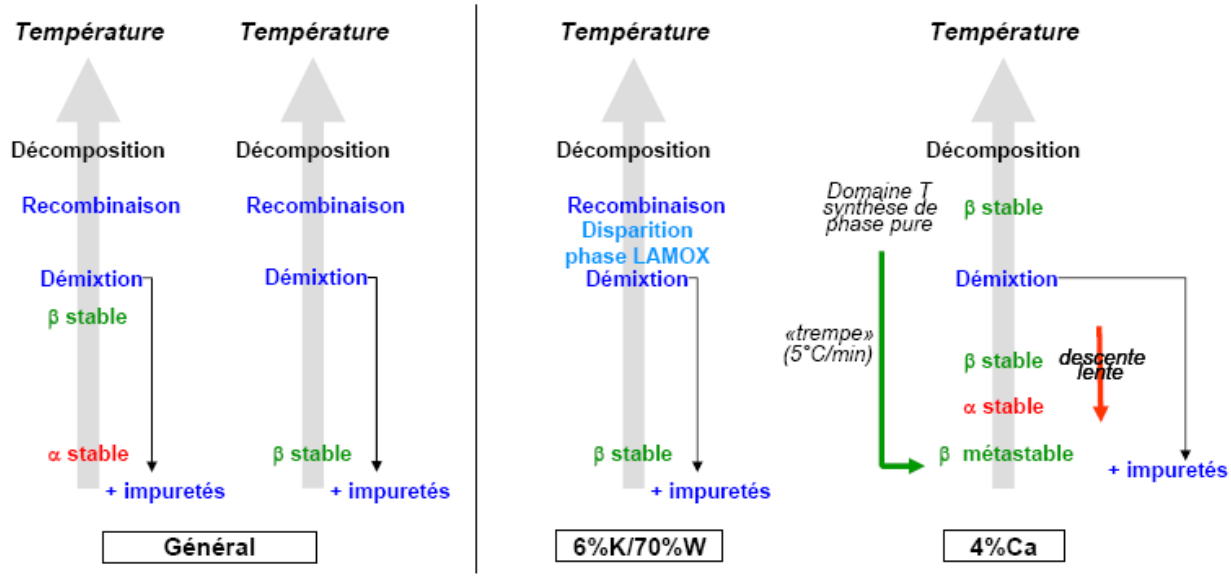


Figure III.52. *Schéma récapitulatif du comportement des céramiques substituées simplement par du calcium, du baryum ou du potassium, et doublement Ba/W ou K/W.*

A plus haute température, une démixtion est observable sur tous les composés étudiés à l'exception des composés substitués par du vanadium et des composés 2%K, 5%Ba et 5%Ba/70%W. Or, ces trois derniers échantillons sont les composés les moins substitués de leur famille. Il se pourrait donc que le phénomène ait lieu, mais dans des proportions trop faibles pour pouvoir être détecté par DRX, ou plutôt que la ségrégation ait lieu sans démixtion (cas c de la ***Figure III.38***). Dans le cas du composé 6%K/70%W par contre, en limite de substitution à la fois par le potassium et par le tungstène, la ségrégation génère une importante démixtion puisqu'on assiste à la disparition complète

de la phase LAMOX. Ce phénomène de démixtion apparaît dans tous les cas entre 500 et 750°C et le plus souvent à partir de 630°C. La démixtion atteint un maximum aux alentours de 950°C. A plus haute température, un phénomène de recombinaison a lieu. Il a été observé au cours des enregistrements de thermodiffraction des composés 2%K/70%W, 4%K/70%W et 6%K/70%W. Ce phénomène permet d'expliquer la présence persistante d'impureté lors des synthèses et les problèmes de reproductibilité observés dans le chapitre 2. Les échantillons se sont révélés très sensibles aux conditions thermiques auxquelles ils sont soumis et un refroidissement trop lent ou un recuit dans le domaine thermique de démixtion crée une ou des impureté(s) présente(s) après retour à température ambiante.

Par ailleurs, les évolutions thermiques des volumes de maille issues des thermodiffractogrammes ont permis d'observer des variations visibles entre 400 et 630°C et communes à tous les composés sous forme β à température ambiante. Dans le cas des composés substitués de façon isovalente, le phénomène de démixtion n'a pas été observé. Cependant, une variation de l'évolution des courbes de conductivité de ces composés LAMOX cubiques (travaux du laboratoire antérieurs à cette thèse) s'opère aux alentours de 400°C et a été interprétée comme résultant d'une transition de régime de conduction Arrhénius/VTF. Etant donné que le phénomène de démixtion a été observé sur presque tous les composés substitués de façon aliovalente à partir de 630°C environ, soit juste au-dessus de la température de transition Arrhénius/VTF, nous pouvons nous demander si un lien existe entre ces deux phénomènes. L'introduction de lacunes par substitution aliovalente pourrait en effet entraîner la migration d'ions et la démixtion des composés serait favorisée par le désordre dynamique des oxygènes initié par la transition Arrhénius/VTF.

Enfin, bien que le broyage, les recuits ou les pressages/mises en forme n'affectent pas le processus de démixtion par ailleurs néfaste pour la conductivité ionique au-delà de 600°C, ils ont un impact sur la stabilité de la forme β. Ainsi, le composé 4%Ca sous forme de poudre n'a pas le même comportement que le composé 4%Ca sous forme de pastille dense, cette dernière permettant de stabiliser la forme β à toute température. Ceci montre que l'application d'une contrainte/pression interne/externe, via par exemple le pressage d'une pastille, a de fortes chances d'influer sur l'équilibre des défauts ponctuels du matériau. Cet effet avait été pressenti par Tarancon *et al.* dans $La_2Mo_2O_9$ [16] et a récemment été mis en évidence sur d'autres conducteurs par ions oxydes à fort taux de défauts ponctuels .

Grâce à ces études, les conditions de frittage des pastilles et d'enregistrement des mesures de conductivité ont pu être déterminées.

Références

[1] Corbel, G.; Mestiri, S.; Lacorre, P. ; *Solid State Sciences*, **2005**, 7, 1216-1224

[2] Subastri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F; *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24, 129-137

[3] Laligant, Y ; Le Bail, A. ; Goutenoire, F ; *Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, 159, 223-227

[4] Collado, J. A.; Aranda, M. A. G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Bruque, S.; *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 167, 80–85

[5] Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P.; *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 119-124

[6] Monceau, D ; Thèse de Doctorat, *Modélisation des phénomènes de ségrégation dynamique dans les céramiques*, **1992**

[7] Petot-Ervas, G. ; Petot, C. ; Zientara, D.; Kusinski, J.; *Materials Chemistry and Physics*, **2003**, 81, 305-307

[8] www.sizes.com/tools/sandpaper.htm

[9] Georges, S ; thèse de Doctorat de Chimie de l'Etat Solide, *Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2Mo_2O_9$*, **2003**, Université du Maine, Le Mans, France, p115

[10] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Lide, D. R. ; edition **1998-1999** ; ed. by CRC press, 79th ed.

[11] Rizea, A.; Petot-Ervas, G.; Petot, C.; Abrudeanu, M.; Graham, M.J.; Sproule, G.I.; *Solid State Ionics*, **2007**, 177, 3417-3424

[12] Greenberg, M. ; Wachtel, E. ; Lubomirsky, I. ; Fleig, J. ; Maier, J. ; *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 48-52

[13] Lubomirsky, I ; *Solid State Ionics*, **2006**, 177, 1639-1642

[14] Prokhorov, I., Yu. ; *J. Eur. Ceram. Soc.* ; **1999**, 19, 2619-2623

[15] Hayward, S.A.; Redfern, S.A.T.; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004**, 16, 3571-3583

[16] Tarancón, A.; Norby, T.; Dezanneau, G.; Morata, A.; Peiró, F.; Morante, J.R. ; *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, 7 (10), A373-A375

Chapitre 4 : Etude des propriétés électriques de $La_{2-2x}A_{2x}Mo_{2-2y}W_{2y}O_{9-\delta}$ ($A=Ca^{2+}$, Ba^{2+}, K^{+})

1. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE TOTALE DES MATERIAUX PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE (SI) 159

1.1. PRINCIPE 159

1.2. CONDITIONS DE MESURE 159

1.3. MODELE ELECTRIQUE UTILISE 160

1.4. MESURES ET REPRODUCTIBILITE : STABILITE DES MATERIAUX MIS EN FORME DE PASTILLE 167

1.4.1. Calcium 168

1.4.2. Baryum et baryum/tungstène 170

1.4.3. Potassium et potassium/tungstène 176

1.5. MECANISMES DE TRANSPORT 179

1.5.1. Modèle du saut activé 179

1.5.2. Transport assisté - Modèle Vogel Tamman Fulcher (VTF) 182

2. CONDUCTIVITES IONIQUES ET ELECTRONIQUES 184

2.1. EVALUATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE PAR LA METHODE DE L'ELECTRODE BLOQUANTE 184

2.1.1. Méthode de l'électrode bloquante : principe 184

2.1.2. Conditions expérimentales des mesures 185

2.1.3. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du calcium 185

2.1.4. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du baryum 187

2.1.5. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du potassium 189

2.2. EFFET DES SUBSTITUTIONS SUR LA CONDUCTIVITE IONIQUE 191

2.3. CALCUL DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE ET DES ENERGIES D'ACTIVATION RELATIVES AUX TRANSPORTS ELECTRONIQUE ET IONIQUE 194

2.4. ANALYSE DE QUELQUES COURBES DE CONDUCTIVITE TOTALE 198

3. CONCLUSION 201

Introduction

L'existence des phénomènes de démixtion/recombinaison et de métastabilité, non mentionnés dans la littérature et détaillés dans le chapitre 3, permet d'expliquer les anomalies et ambiguïtés figurant dans certains articles ainsi que les problèmes de reproductibilité rencontrés au cours des synthèses de nos composés (chapitre 2). En ayant connaissance de ces phénomènes, nous avons réussi à obtenir des pastilles compactes pures de ces composés par broyage et frittage à température de synthèse de la façon décrite dans le chapitre 2.

Dans ce chapitre, les propriétés électriques des pastilles des composés au calcium, baryum, baryum/tungstène, potassium et potassium/tungstène seront présentées. Nous étudierons d'abord la reproductibilité des mesures de conductivité totale enregistrées par spectroscopie d'impédance. D'après l'évolution thermique des courbes de conductivité, des modèles de mécanisme de transport seront proposés.

Dans la suite de ce chapitre, nous évaluerons la part de conduction électronique par rapport à la conductivité ionique des composés pour confirmer leur caractère de conducteurs ioniques et pour permettre d'analyser précisément l'influence des substitutions sur les propriétés de transport de $La_2Mo_2O_9$.

1. Etude de la conductivité totale des matériaux par spectroscopie d'impédance (SI)

1.1. Principe

La technique de spectroscopie d'impédance (SI) consiste à caractériser la réponse d'un système électrochimique à une tension sinusoïdale de fréquence variable. Il est ainsi possible de séparer les phénomènes physiques. Par exemple, le phénomène de polarisation aux électrodes s'observera à plus basse fréquence (µHz) que le mouvement des ions (MHz) qui lui-même se produira à plus basse fréquence que le mouvement des électrons (GHz). L'utilisation de courant alternatif et de fréquences suffisamment élevées permet également d'éviter les problèmes de surtensions qui peuvent être provoqués par les polarisations aux électrodes lors de mesures en polarisation continue.

Cette technique permet de mesurer l'impédance d'un système électrochimique donc la résistance du matériau le constituant. Et en particulier dans les conducteurs ioniques, l'analyse des spectres d'impédance peut apporter des renseignements quant à la dynamique des porteurs de charge [1, 2].

1.2. Conditions de mesure

Après avoir broyé, pastillé et pressé isostatiquement les matériaux pulvérulents de la façon décrite dans le chapitre 2, nous avons fritté les pastilles obtenues dans les conditions de synthèse que nous avons préalablement déterminées pour chaque composé (cf. Chapitre 2 - ***Tableau II.18***). Nous appellerons désormais « pastillage » l'ensemble de ce traitement. Suivant ce protocole, la densité relative des pastilles obtenues est supérieure à 90%. Le composé 5%V synthétisé par la méthode CP constitue donc une exception avec sa densité relative de 85%. Cette faible densité relative pourrait s'expliquer par la présence d'agrégats et nous essaierons de le prouver au cours de ce chapitre.

La conductivité totale de chacune de ces pastilles a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe. Deux électrodes de platine sont utilisées comme électrodes bloquantes aux ions. Afin d'assurer un bon contact électrique, une fine couche de platine est déposée sur chaque face de la pastille par pulvérisation cathodique à l'aide de l'appareil Sputter Coater Polaron SC7620 (5 minutes, 17 mA, gaz utilisé : argon). Les expériences de spectroscopie d'impédance ont été menées sous flux d'air sec, dans la gamme de fréquence [0.05 – 10^7 Hz]. L'appareillage utilisé comprend un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique 1296. Les spectres d'impédance des premiers échantillons étudiés ont été enregistrés tous les 25°C entre 300°C et 725°C (573-998K) lors du chauffage et du refroidissement. Les premières observations faites sur ces enregistrements (voir paragraphe 1.4) nous ont conduit à enregistrer les échantillons restants entre 300

et 575°C (573-848 K). Le chauffage des pastilles a été effectué dans un four Carbolite MTF 12/38/250. Après s'être assuré de la linéarité et de la stationnarité du système, chaque point a été enregistré à un potentiel de 0.05 V après 30 min de stabilisation thermique sous air sec. Les données ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel Z-view 2.80 . A l'aide d'un modèle électrique équivalent, la résistance R du matériau à l'étude peut être extraite pour chaque température et sa conductivité totale peut en être déduite à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}$$

avec l, épaisseur de la pastille

S, section de la pastille

R, résistance totale déduite du spectre d'impédance complexe

Mais afin d'extraire R, il est nécessaire de trouver un modèle électrique équivalent approprié aux données expérimentales.

1.3. Modèle électrique utilisé

Lorsqu'un système linéaire est soumis à une perturbation U en tension sinusoïdale, un courant I en résulte. Il est alors possible de définir H, la fonction de transfert de ce système, par :

$$H(\omega) = H'(\omega) + jH''(\omega) = |H(\omega)|e^{j\varphi} = \frac{I(\omega)}{U(\omega)}$$

H(ω) est un nombre complexe dont H'(ω) et H''(ω) sont respectivement les parties réelle et imaginaire. $|H(\omega)|$ est le module de la fonction de transfert, φ sa phase et j = $\sqrt{-1}$

On peut représenter la fonction de transfert entre autres dans le plan de Nyquist (H''(ω) = f(H'(ω)) et dans le plan de Bode ($|H(\omega)|$ = f(ω) et φ = f(ω)). La relation suivante montre que l'analyse de la fonction de transfert d'un système permet de déterminer l'impédance du système électrochimique étudié Z sous réserve que celui-ci soit linéaire et stationnaire (voir annexe).

$$\frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{1}{H(\omega)} = Z(\omega)$$

Lors des enregistrements de spectres d'impédance, les données sont représentées dans le diagramme de Nyquist (-Z''(ω) = Z'(ω)) et dans le diagramme de Bode ($|Z(\omega)|$ = f(ω) et φ = f(ω)).

Or, la fonction de transfert H, donc également l'impédance Z, de l'échantillon étudié, peuvent être modélisées par un circuit électrique équivalent.

Afin de déterminer l'expression de Z et d'accéder à la résistance R du matériau, nous avons construit des circuits équivalents (à l'aide du programme Zview 2.80 [3]) ayant une réalité physique

puisqu'ils représentent des phénomènes physiques susceptibles de se produire au sein du matériau. Cette approche est la plus largement utilisée dans le cas de l'étude du mouvement ionique dans les matériaux conducteurs.

Dans les cas les plus simples, l'échantillon est modélisé par l'association en parallèle de sa résistance intrinsèque R et de sa capacité C (***Figure IV.1***).

A partir de ce circuit, l'expression de l'impédance caractéristique de l'échantillon en fonction de ω peut-être déterminée. Cette équation correspond à l'équation d'un cercle centré en $\frac{R}{2}$ de rayon $\frac{R}{2}$ (***Figure IV.1***). Le maximum d'amplitude de Z est obtenu à la résonance ($\omega = \omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{1}{RC}$ où ω_0 est la pulsation caractéristique de la relaxation).

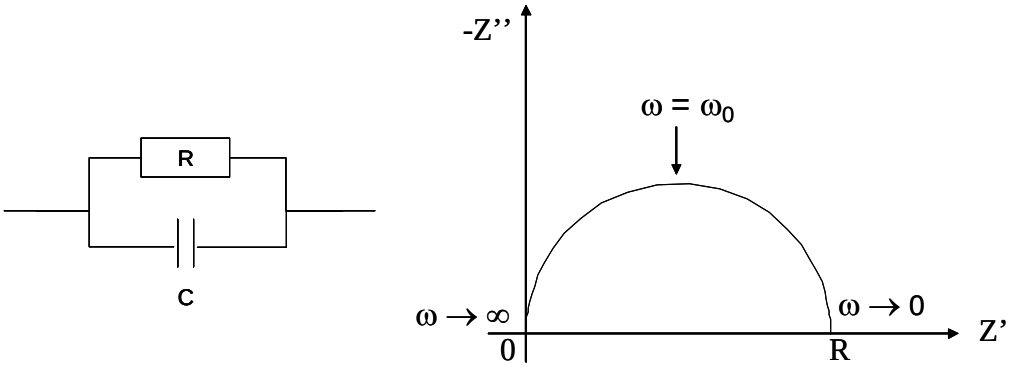


Figure IV.1. *Schéma électrique équivalent d'un circuit RC en parallèle et diagramme d'impédance complexe correspondant. Le circuit est soumis à une tension alternative de pulsation ω*

La modélisation précédente correspond à un échantillon parfaitement massif et homogène, comme un monocristal avec un contact parfait avec les électrodes. Dans le cas d'échantillons polycristallins, trois arcs de cercles au moins peuvent être observés (***Figure IV.2***) :

- le premier arc de cercle, à haute fréquence, est représentatif d'une relaxation due au mouvement des ions dans les grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance du matériau au mouvement ionique et une capacité liée à la polarisation des grains. La résistance, ou résistance intragranulaire R, associée au facteur de forme de l'échantillon, permet de calculer la conductivité. Pour un oxyde, la capacité est généralement de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-12} F.
- le deuxième arc de cercle, à fréquence intermédiaire, représente la relaxation due au mouvement des ions dans les joints de grains. Cette relaxation est caractérisée par une résistance des joints de grains au mouvement ionique et une capacité liée à la polarisation des joints de grains. La résistance des joints de grains ou résistance intergranulaire est r. Dans ce cas, la polarisation des joints de grains donne naissance à une capacité beaucoup plus élevée (Capacité de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} F) du fait de la faible épaisseur des joints de grains comparée à celle des grains.

- le troisième arc de cercle, à plus basse fréquence, est représentatif des phénomènes d'électrode. Ce phénomène est soit une polarisation de la double couche si l'électrode est totalement bloquante aux ions, soit une réaction de transfert de charge si l'électrode n'est pas bloquante et si une réaction électrochimique a lieu, soit une diffusion si les ions diffusent au sein de l'électrode. Les capacités mises en jeu dans ces derniers cas sont plutôt de l'ordre du microF (10^{-6}F).

Les valeurs de capacité indiquées ne sont que des ordres de grandeur et peuvent varier dans le cas de nanoparticules ou de joints de grains très gros.

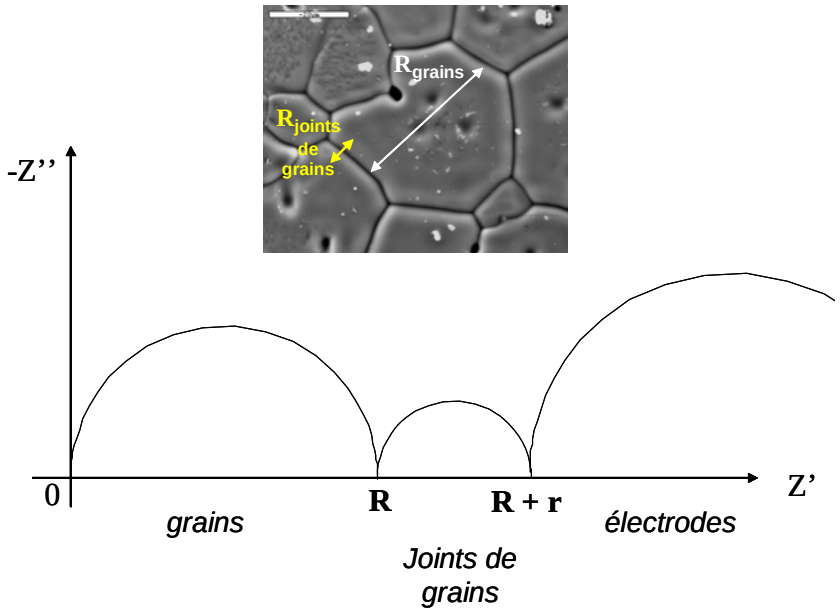


Figure IV.2. *Diagramme d'impédance complexe dans le cas d'un échantillon polycristallin*

Pour éviter toute confusion, par la suite on appellera :

R	la résistance intragranulaire (résistance des grains ou bulk)
r	la résistance intergranulaire (résistance des joints de grains)
R_T	la résistance totale des grains et des joints de grains ($R_T = R + r$)
σ_{bulk}	la conductivité à l'intérieur des grains*
σ_e	la conductivité électronique (des grains + légère contribution des joints de grains)
σ_i	la conductivité ionique (des grains + légère contribution des joints de grains)
σ	la conductivité totale, c'est-à-dire la conductivité des ions et des électrons ($\sigma = \sigma_e + \sigma_i$)

* Remarque : on ne peut pas évaluer la conductivité des joints de grains mais uniquement la conductance car leur proportion par rapport aux grains et leur géométrie (facteur de forme) n'est pas connue

Dans le cadre de nos études, seuls deux demi-cercles ont été observés sur la plupart de nos échantillons. Le cercle obtenu à basse fréquence (***Figure IV.3***) a été attribué aux phénomènes d'électrodes et la base de ce demi-cercle a été modélisée par un élément de type Warbur ouvert (Wo) qui se traduit, dans le plan de Nyquist, par une droite à 45°. Sa modélisation par un circuit R/CPE à la place de Wo a été testée et ne modifie pas les résultats. Le choix de Wo a donc été maintenu. Le cercle obtenu à plus haute fréquence a été attribué à la contribution intragranulaire de l'échantillon et a été modélisé par l'association en parallèle d'une résistance et d'une CPE (Constant Phase Element). La CPE permet de rendre compte du décentrage lié à l'inhomogénéité électrique dans le matériau. L'expression de son impédance est la suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \times (i.2.\pi.f)^n}$$

A : pseudo-capacité, (constante réelle, indépendante de la fréquence)

f : fréquence de mesure

n : constante de phase ($0 < n < 1$)

$i = \sqrt{-1}$

La contribution des fils connectés aux électrodes a été modélisée par une inductance L_1.

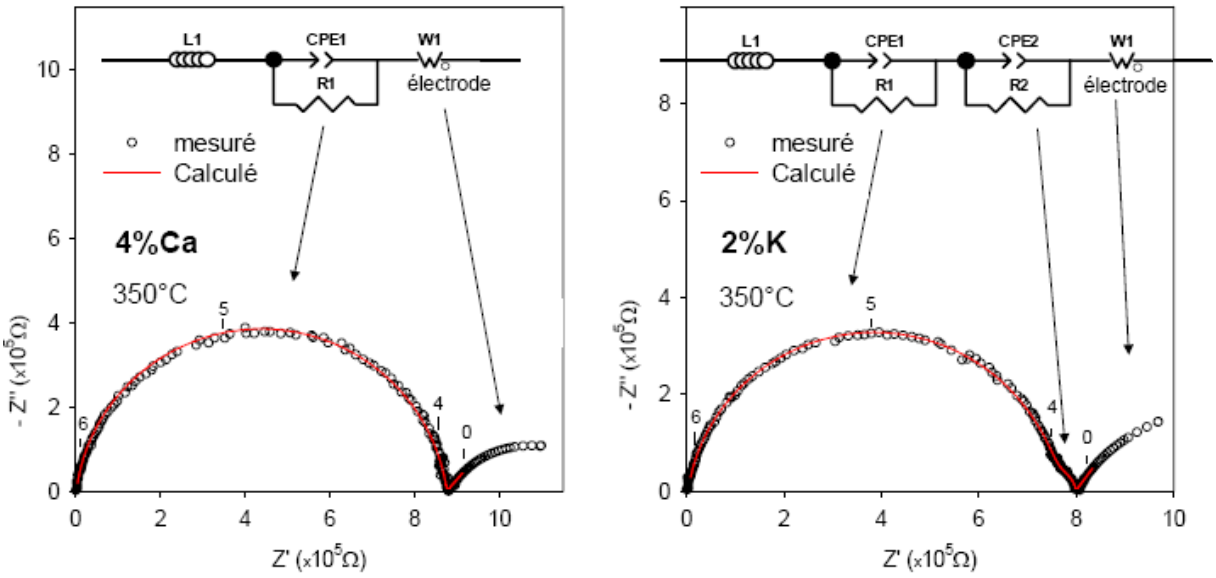


Figure IV.3. *A gauche : exemple type de spectre d'impédance mesuré sur les familles de composés substitués étudiées et circuit équivalent utilisé pour les affinements des paramètres. Le trait plein rouge représente le résultat de l'affinement. A droite : spectre d'impédance caractéristique du composé 2%K et son affinement en trait plein rouge effectué à partir du circuit équivalent représenté en haut à droite* [**].

[**] *Ici et par la suite, les chiffres au dessus de certains points des spectres d'impédance donnent la puissance de 10 de la fréquence (Hz) de mesure de ces points*

Dans le cas de la synthèse par voie solide, le frittage permet de faire grossir les grains et de diminuer la contribution des joints de grains. La grande densité relative de nos échantillons (>90%) grâce à l'optimisation du frittage pourrait donc expliquer le fait que la contribution des joints de grains ne soit pas visible sur la plupart des diagrammes. Toutefois, dans le cas de l'échantillon 2%K, la présence d'un deuxième demi cercle, beaucoup plus petit que le demi cercle observé dans les autres cas, est clairement visible. Ce petit arc de cercle pourrait correspondre à la contribution des joints de grains, d'autant plus que l'échantillon 2%K est le moins dense des échantillons étudiés. Dans le cas de ce composé, il a été possible de trouver un meilleur accord avec les diagrammes d'impédance à l'aide de deux circuits R/CPE et d'un Warburg ouvert. La ***Figure IV.3*** présente le circuit équivalent utilisé pour 2%K, que l'on appellera R1CPE1/R2CPE2, le circuit équivalent, plus simple, utilisé pour les autres composés, que l'on appellera R1CPE1 ainsi que le résultat des affinements effectué à l'aide de ces modèles.

Chaque relaxation est caractérisée par sa fréquence de relaxation f_0, indépendante du facteur géométrique de l'échantillon. Afin de s'assurer que le deuxième demi-cercle est bien l'expression d'une autre contribution, nous avons donc tracé les fréquences f_0, obtenues après affinement à partir des deux demi-cercles, en fonction de 1000/T (***Figure IV.4***). Les fréquences des deux relaxations ont été calculées à partir des paramètres R, A et n *via* la relation : $(\omega_0 =) 2\pi f_0 = \frac{1}{(R.A)^{1/n}}$.

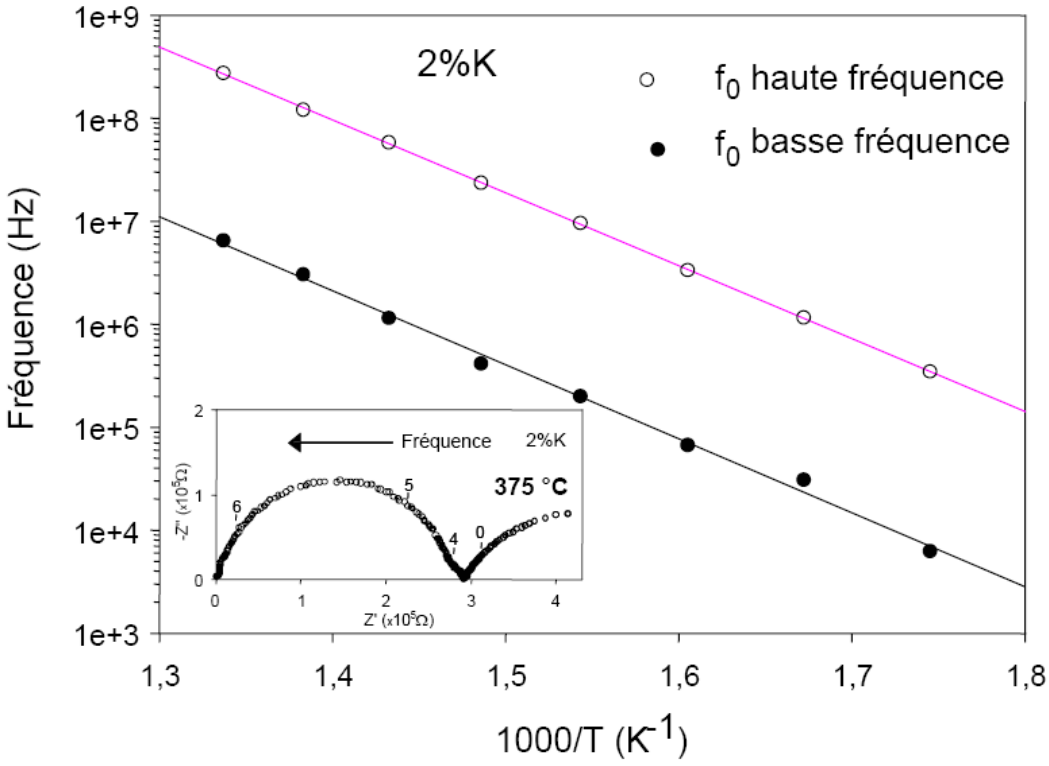


Figure IV.4. *Variation de la fréquence caractéristique f_0 des deux relaxations de l'échantillon, l'une ayant lieu à plus haute fréquence que l'autre.*

Deux évolutions linéaires de fréquence bien distinctes sont visibles sur la ***Figure IV.4***. Ceci montre que le petit demi-cercle observé à basse fréquence résulte bien d'une autre contribution. Afin de vérifier l'origine de celle-ci, nous avons calculé les capacités réelles correspondant aux deux relaxations observées. Comme $\omega_0 = \frac{1}{(R.A)^{1/n}}$ et $\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{1}{RC}$, il est possible de déterminer la valeur de C à partir des paramètres R, A et n extraits des données expérimentales grâce à la relation :

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n}$$

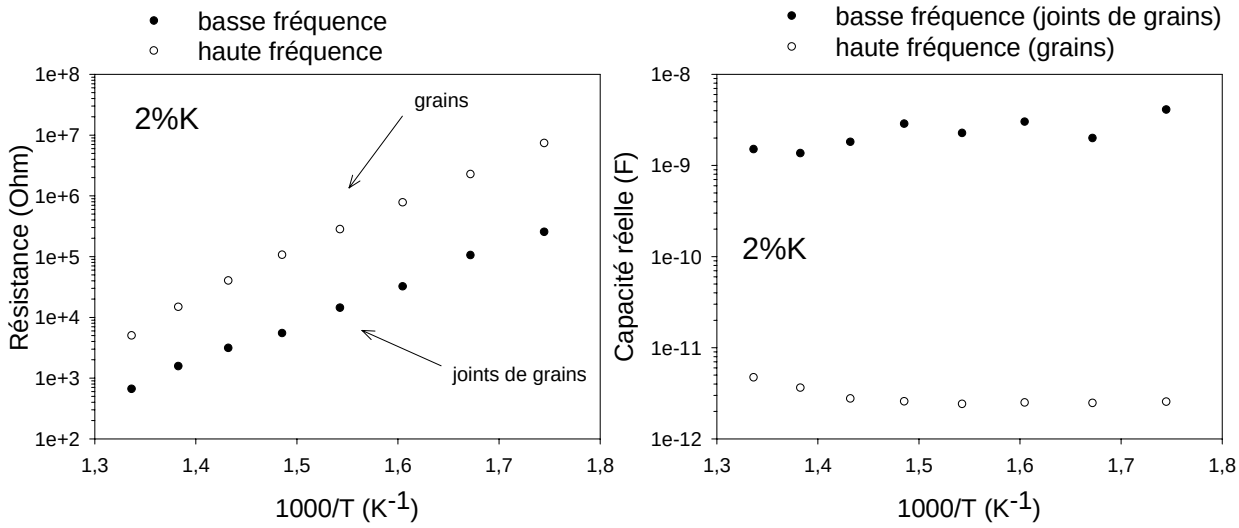


Figure IV.5. *Variation de la résistance (à gauche) et de la capacité réelle (à droite) en fonction de 1000/T pour les deux relaxations observées. Le demi-cercle observé à basse fréquence correspond aux joints de grains tandis que le demi-cercle observé à haute fréquence correspond aux grains*

La ***Figure IV.5*** (gauche) représente l'évolution des résistances extraites des affinements des deux demi-cercles observés en fonction de l'inverse de la température. Il y a bien deux types de résistances dans le matériau et ces deux résistances sont thermiquement activées. Dans les deux cas, l'évolution de la capacité réelle en fonction de l'inverse de la température est constante (***Figure IV.5*** (droite)). La capacité réelle correspondant au demi-cercle à basse fréquence est de l'ordre de 1.10^{-9} F. Cette valeur est caractéristique des joints de grains et confirme que le petit demi-cercle observé est bien la signature de la conductivité des ions à travers les joints de grains de l'échantillon. Quant à la capacité réelle du demi-cercle à haute fréquence, son ordre de grandeur de 1.10^{-12} F coïncide avec une capacité intragranulaire. Dans le cas du composé 2%K il est donc possible de séparer les contributions des joints de grains de celle des grains. Mais dans les autres échantillons, un très léger épaulement est à peine visible à certaines températures et il n'a pas été possible de le modéliser. Pour tous les autres échantillons, nous avons donc utilisé le modèle électrique équivalent R1/CPE1.

Afin de tester l'erreur commise en ne prenant pas en compte l'effet des joints de grain, nous avons représenté sur un même graphique les courbes d'Arrhénius de la contribution intragranulaire de 2%K obtenues avec les modèles R1CPE1 et R1CPE1/R2CPE2 (***Figure IV.6***).

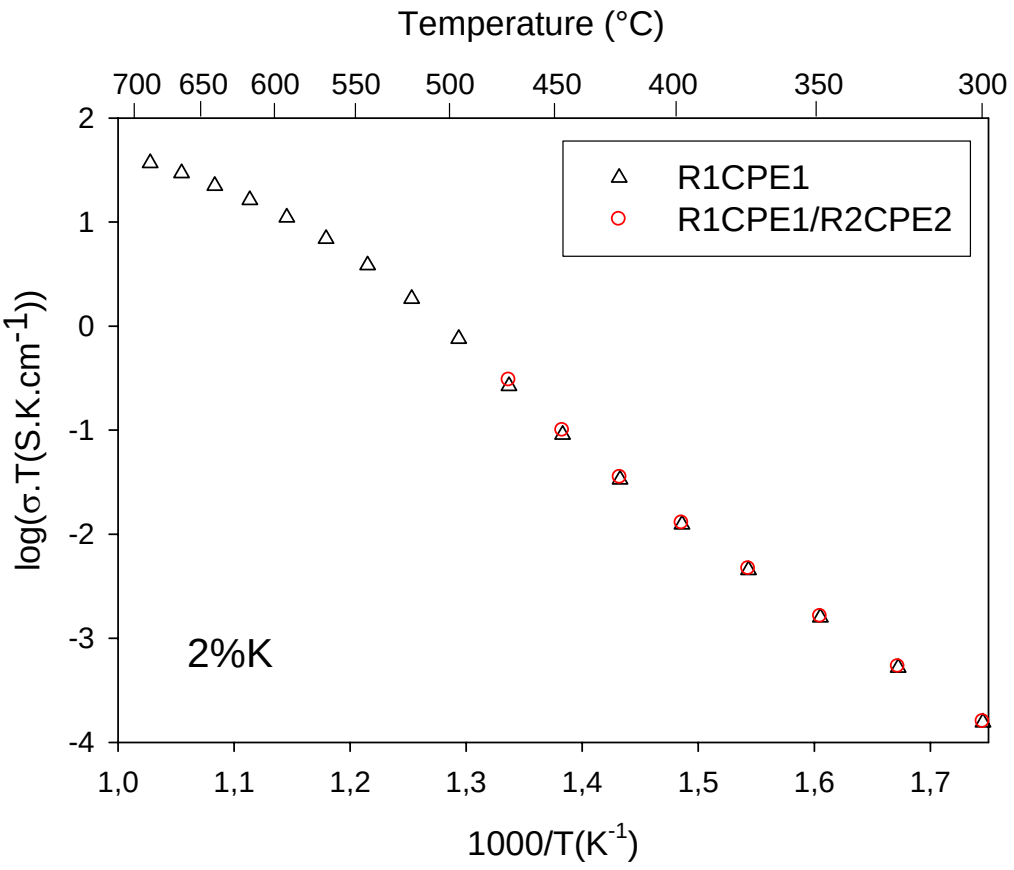


Figure IV.6. *Courbes d'Arrhénius de la contribution intragranulaire de l'échantillon 2%K, obtenues avec les modèles R1CPE1 et R1CPE1/R2CPE2.*

La contribution des grains et des joints de grains est visible jusqu'à 475°C. A plus haute température, les données expérimentales ne permettent pas de les distinguer. En effet, à haute température, aux environ de 575°C, les spectres ont l'allure représentée sur la ***Figure IV.7*** en insert. La valeur de la résistance du matériau est alors assimilée à l'abscisse du point d'intersection entre le spectre et l'axe des abscisses.

La ***Figure IV.6*** permet de montrer que les conductivités intragranulaires obtenues avec les deux types de circuits sont très proches puisque les courbes d'Arrhenius obtenues dans les deux cas se superposent jusqu'à 450°C. Par conséquent, l'affinement ou non de la contribution des joints de grains ne semble pas modifier grandement les valeurs obtenues de la conductivité au sein des grains. Nous pouvons donc considérer que la contribution des joints de grains est négligeable dans tous les cas de figure, et la conductivité déduite des affinements par le modèle R1CPE1 sera considérée comme représentative de la conductivité intragranulaire du matériau.

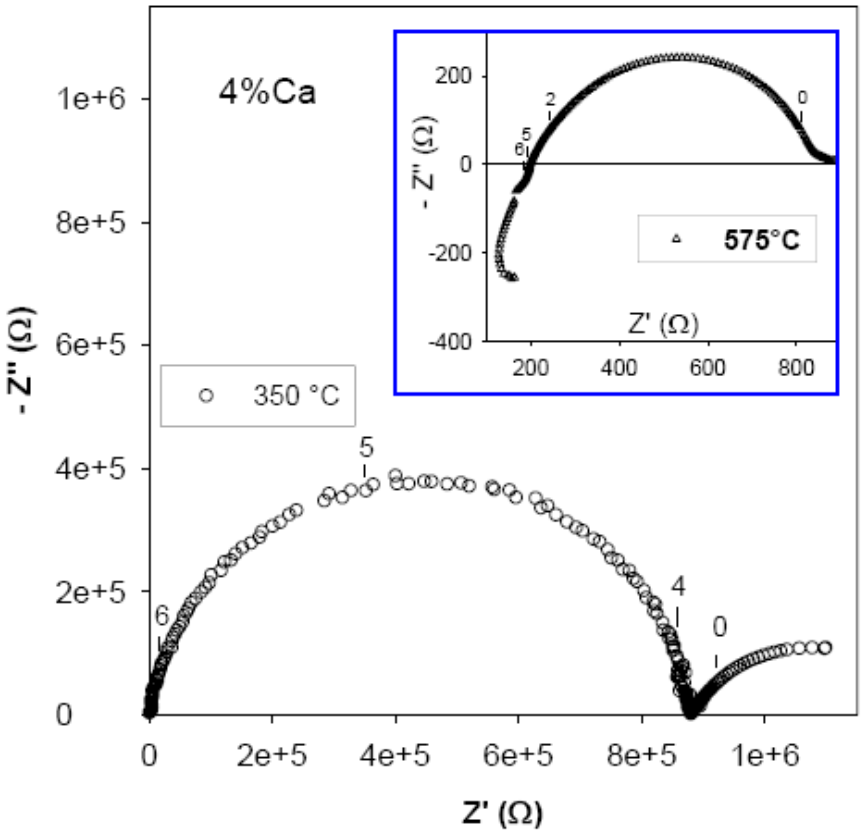


Figure IV.7. *Spectre d'impédance représentatif de ceux obtenus entre 300 et 450°C. Le spectre, représenté en insert, a été enregistré à 575°C; le demi-cercle observé correspond à la contribution des électrodes et la partie observée aux ordonnées négatives correspond à la contribution des fils.*

1.4. Mesures et reproductibilité : stabilité des matériaux mis en forme de pastille

Dans le chapitre 3, nous avons observé, par DRX, un phénomène de démixtion sur la plupart des échantillons substitués par du potassium, du baryum et du calcium, aussi bien sans qu'avec tungstène. Les démixtions ont été observées à des températures comprises entre 580 et 750°C sur des échantillons de poudre issus de la synthèse. Or, nous avons montré dans ce même chapitre que la mise en forme et le frittage permettent de stabiliser la phase β, à l'origine métastable, du composé 4%Ca (chapitre 3 – paragraphe 5). Nous pouvons donc nous demander si ces traitements, utilisés pour préparer les échantillons à étudier par spectroscopie d'impédance (paragraphe 1.2), peuvent avoir une influence sur les phénomènes de démixtion observés. L'étude de pastilles frittées de l'échantillon 4%Ca par microscopie électronique à balayage (exposée dans le chapitre 3) a montré que la démixtion qui mène à la formation de $CaMoO_4$ a également lieu dans les pastilles. La spectroscopie d'impédance complexe va nous permettre de vérifier s'il est en est de même pour les autres composés simplement et doublement substitués. Et si tel est le cas, nous pourrons, pour chaque composé, également vérifier si

le pastillage modifie la température à laquelle la démixtion se produit. Ce paragraphe est consacré essentiellement à l'étude de la reproductibilité des mesures. L'analyse des courbes d'Arrhenius et de l'effet des substitutions aliovalentes sur la conductivité ionique fera l'objet des deux paragraphes suivants.

1.4.1. Calcium

Les premiers composés étudiés par spectroscopie d'impédance complexe ont été chauffés jusqu'à 725°C (998K). Les courbes de conductivité du composé 4%Ca, issues des spectres d'impédance enregistrés dans ces conditions lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon, ont déjà été commentées dans le chapitre 3 (paragraphe 4.3.3).

Le composé 2%Ca, de forme α à température ambiante, a été étudié dans le même domaine de température [300-725°C] et l'évolution thermique de sa conductivité lors du chauffage et du refroidissement de la pastille est représentée ***Figure IV.8***.

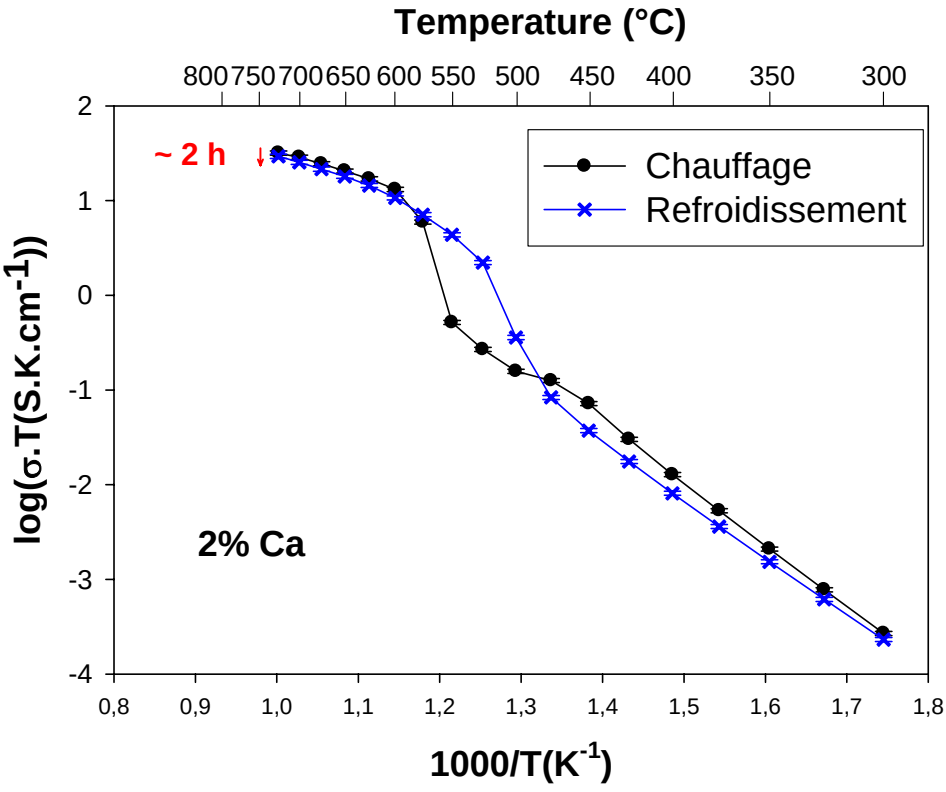


Figure IV.8. *Evolution thermique de la conductivité de la pastille 2%Ca au cours de son chauffage et de son refroidissement. Un intervalle d'environ 2h sépare les deux mesures consécutives effectuées à 725°C.*

Rappelons que bien qu'aucun pic de $CaMoO_4$ n'avait été observé par thermodiffraction des rayons X, une légère variation du profil et de l'intensité des réflexions entre 634 et 1005°C laisse

penser que la démixtion observée sur le composé 4%Ca pourrait avoir lieu dans une proportion moindre dans le cas du composé 2%Ca, liée à la teneur en calcium (chapitre 3 - paragraphe 4.1.1.). Néanmoins, après une mesure à 725°C d'environ 2h30, et un temps de repos d'environ 2 heures, la deuxième mesure effectuée à 725°C n'a pas conduit à la chute de conductivité observée sur le composé 4%Ca, révélatrice de la formation de $CaMoO_4$. Au contraire, compte tenu des barres d'erreur, les conductivités calculées lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon sont les mêmes de 725 à 625°C. Il est à noter que le temps de chauffage de 2h qui sépare les deux mesures effectuées à 725°C sur la pastille 2%Ca est très inférieur aux 24 heures subies par la pastille 4%Ca à la même température. Il est donc possible que, dans un intervalle de temps aussi faible, l'impureté ne se soit pas formée au sein du composé 2%Ca. A moins que la démixtion ne soit trop faible pour être détectée par spectroscopie d'impédance.

En dessous de 625°C, les conductivités enregistrées lors du chauffage et du refroidissement ne sont pas superposables. Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que ces courbes montrent toutes deux un saut de conductivité lors de la transition α/β, comme dans le cas de $La_2Mo_2O_9$ mais moins brusque et à une température légèrement inférieure (entre 550 et 600°C pour 2%Ca et entre 580 et 600°C pour $La_2Mo_2O_9$, lors du chauffage). Mais un hysteresis est visible entre les courbes d'Arrhénius enregistrées lors du chauffage et du refroidissement. Le saut de conductivité a lieu à plus basse température lors du refroidissement (entre 475 et 550°C) et est plus progressif. En outre, une légère variation de la conductivité est observable entre 450 et 500°C lors du chauffage alors qu'elle n'est plus présente lors du refroidissement. Sachant que, lors du chauffage de l'échantillon pulvérulent 4%Ca, la transition de la forme β métastable vers la forme α stable a lieu vers 450°C et que la transition α/β est observée vers 550°C, ont peut émettre l'hypothèse que le composé 2%Ca, sous forme de pastille, stabilise un mélange des formes α et β à température ambiante. La légère variation de conductivité observée lors du chauffage, entre 450 et 500°C, correspondrait alors à la transition $(\alpha+\beta)/\alpha$ suivie de la transition α/β vers 550°C. Lors du refroidissement, l'unique variation observée correspondrait à la transition β/α. Ceci expliquerait l'allure inhabituelle de la courbe d'Arrhénius lors du chauffage. Pour confirmer cette hypothèse, un cycle supplémentaire serait nécessaire. Une mesure de thermodiffraction des rayons X sur une pastille de 2%Ca pourrait aussi permettre d'expliciter cette évolution.

Afin d'éviter la formation d'impureté, nous avons effectué de nouvelles mesures sur une nouvelle pastille de 4%Ca en évitant cette fois de chauffer l'échantillon au-delà de 630°C, température à partir de laquelle la démixtion avait été observée par thermodiffraction des rayons X sur poudre. Des enregistrements de SI ont alors été effectués sur la nouvelle pastille de 4%Ca entre 300 et 575°C (573-848 K) au cours de son chauffage, de son refroidissement et d'un deuxième chauffage consécutif (***Figure IV.9***). Le but de la manipulation est de s'assurer de la reproductibilité des résultats dans ces conditions et de vérifier que la démixtion n'a pas lieu dans ce domaine de température.

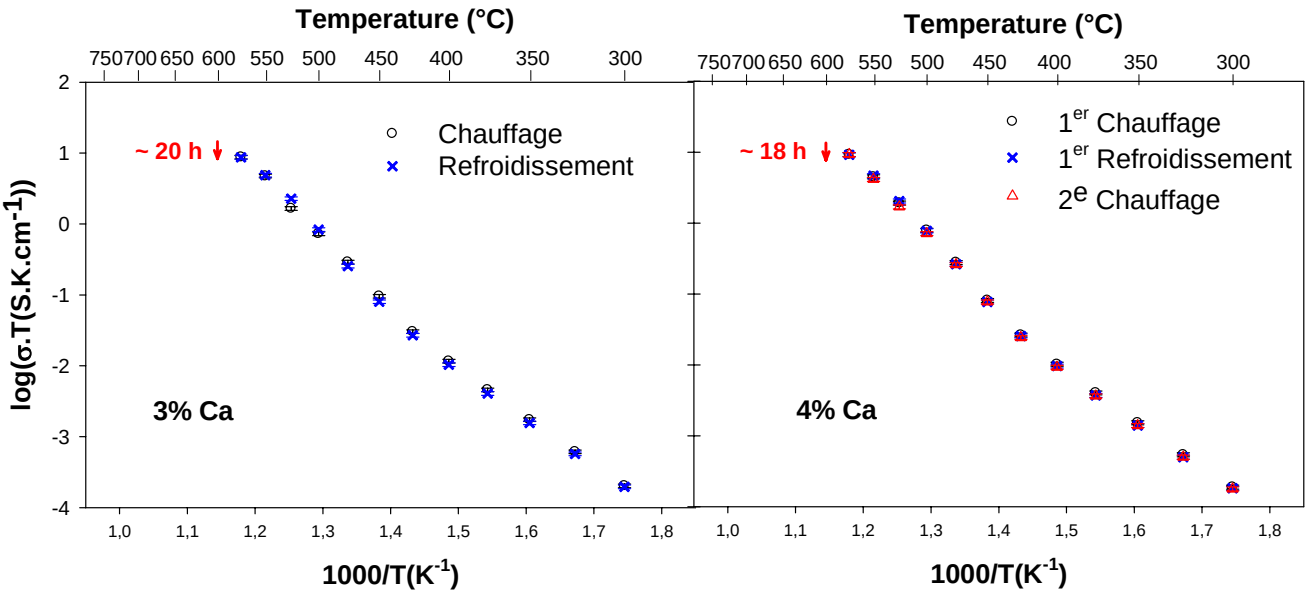


Figure IV.9. *Evolution thermique de la conductivité des pastilles 3%Ca (à gauche) et 4%Ca (à droite) au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Un intervalle d'environ 20h et 18h respectivement sépare les deux mesures effectuées à 575°C.Un second chauffage consécutif effectué sur la pastille 4%Ca atteste de la reproductibilité.*

Compte tenu du fait que les incertitudes sur log(σ.T), calculées à chaque température, sont inférieures à la taille des symboles utilisés sur les courbes de la ***Figure IV.9***, on peut considérer que les trois courbes de conductivité se superposent et que les résultats sont bien reproductibles dans ce domaine de températures. Par la suite nous avons donc, autant que possible, étudié la conductivité des pastilles dans ce domaine de températures afin de les préserver de la démixtion et de pouvoir les réutiliser lors d'autres manipulations (MEB, mesures de conductivité électronique).

La pastille de 3%Ca a également été étudiée par spectroscopie d'impédance dans ces conditions de température, lors de son chauffage et de son refroidissement (***Figure IV.9***). Comme pour le composé 4%Ca, l'apparition de $CaMoO_4$ avait été remarquée par thermodiffraction des rayons X (chapitre 3) au dessus de 630°C. Il était donc espéré que l'étude de la conductivité de la pastille 3%Ca entre 300 et 575°C ne révèle pas de chute de conductivité. Et en effet, la ***Figure IV.9*** montre qu'à un point près les courbes de conductivités enregistrées entre 300 et 575°C se superposent, prouvant ainsi l'absence de démixtion à ces températures, et une nouvelle fois, la reproductibilité des mesures dans ces conditions.

1.4.2. Baryum et baryum/tungstène

Substitutions simples (Ba) :

Les spectres d'impédance des composés substitués par du baryum ont également été enregistrés lors du chauffage et du refroidissement des échantillons. La ***Figure IV.10*** représente les enregistrements

des composés 5%Ba, 7.5%Ba, 10%Ba et 15%Ba. Un temps de repos d'environ 15 heures sépare les deux mesures effectuées à 725°C sur l'échantillon 5%Ba. Cet échantillon est d'ailleurs le seul de la série à avoir été enregistré entre 300 et 725°C. Les autres composés ont été enregistrés entre 300 et 575°C, sans pause entre le chauffage et le refroidissement en observant un temps de stabilisation thermique de 30 min entre chaque mesure (cf. conditions d'enregistrement).

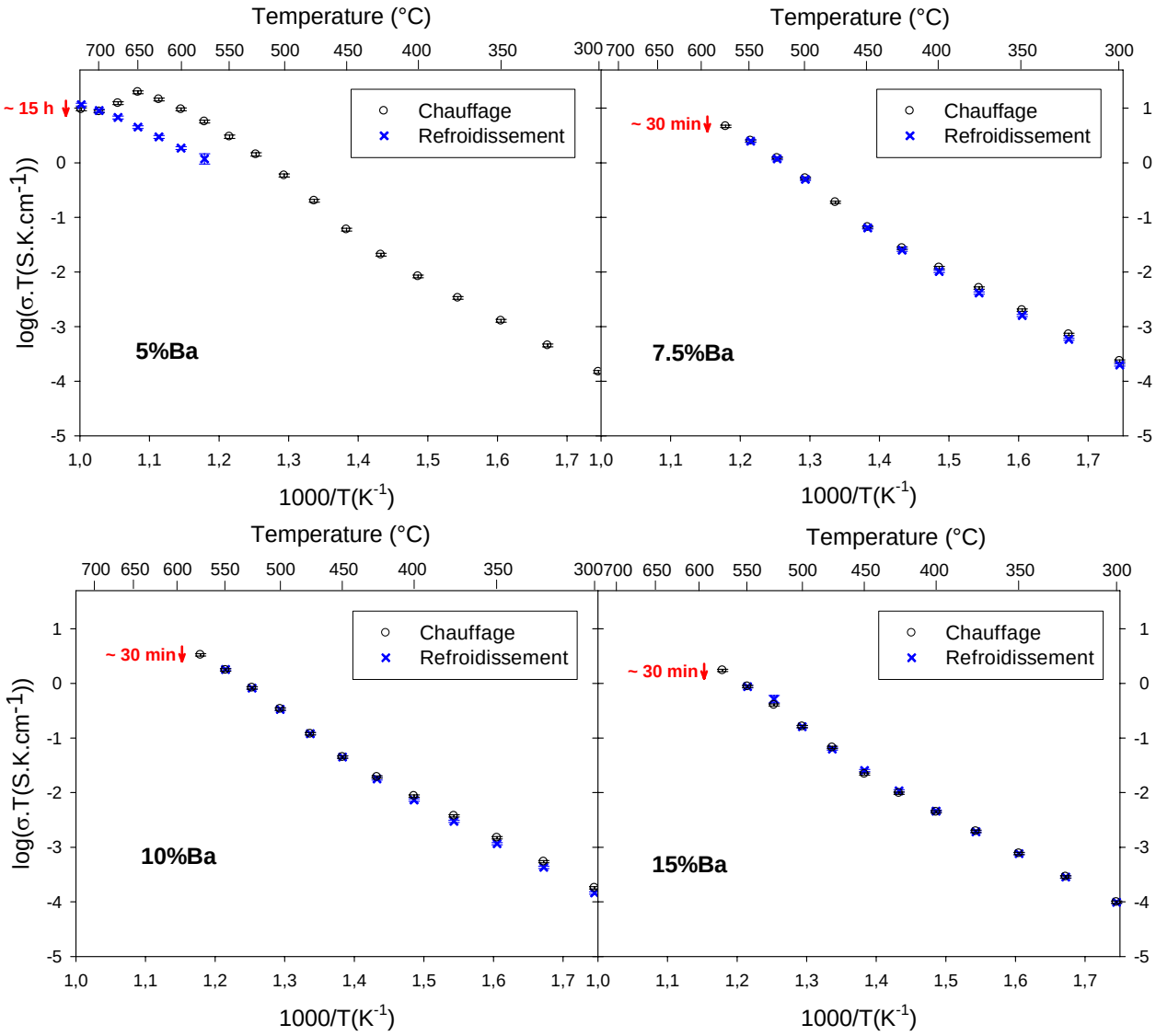


Figure IV.10. *Evolution thermique des conductivités totales des pastilles 5%Ba, 7.5%Ba, 10%Ba et 15%Ba au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Les spectres d'impédance correspondant à l'échantillon 5%Ba ont été enregistrés entre 300 et 725°C avec une pause d'environ 15h entre les deux mesures effectuées à 725°C. Les spectres d'impédance correspondant aux échantillons 7.5%Ba, 10%Ba et 15%Ba ont été enregistrés entre 300 et 575°C sans pause à 575°C (ie : enregistrements en continu avec 30 min de stabilisation thermique avant chaque mesure).*

Dans la série des échantillons simplement substitués, un phénomène de démixtion a été observé par thermodiffraction des rayons X sur les composés 7.5%Ba et 10%Ba à partir de 952°C et 740°C respectivement (cf. Chapitre 3). Le composé 15%Ba n'avait pas été étudié par

thermodiffraction des rayons X tandis que l'échantillon 5%Ba semblait stable. Or, la conductivité de ce dernier chute à partir de 650°C lors du chauffage ce qui indique la formation d'une espèce plus faiblement conductrice. Une démixtion s'opérerait donc également dans le composé le plus faiblement substitué dans des proportions trop faibles pour être détectée par DRX. L'hypothèse est d'autant plus plausible que le domaine de température [650-725°C], dans lequel la baisse de conductivité apparaît, correspond aux températures à partir desquelles le phénomène de démixtion a été observé dans la majorité des composés étudiés dans ce travail. Cette chute de conductivité s'accompagne d'un changement des spectres d'impédance dont un exemple est représenté ***Figure IV.11***.

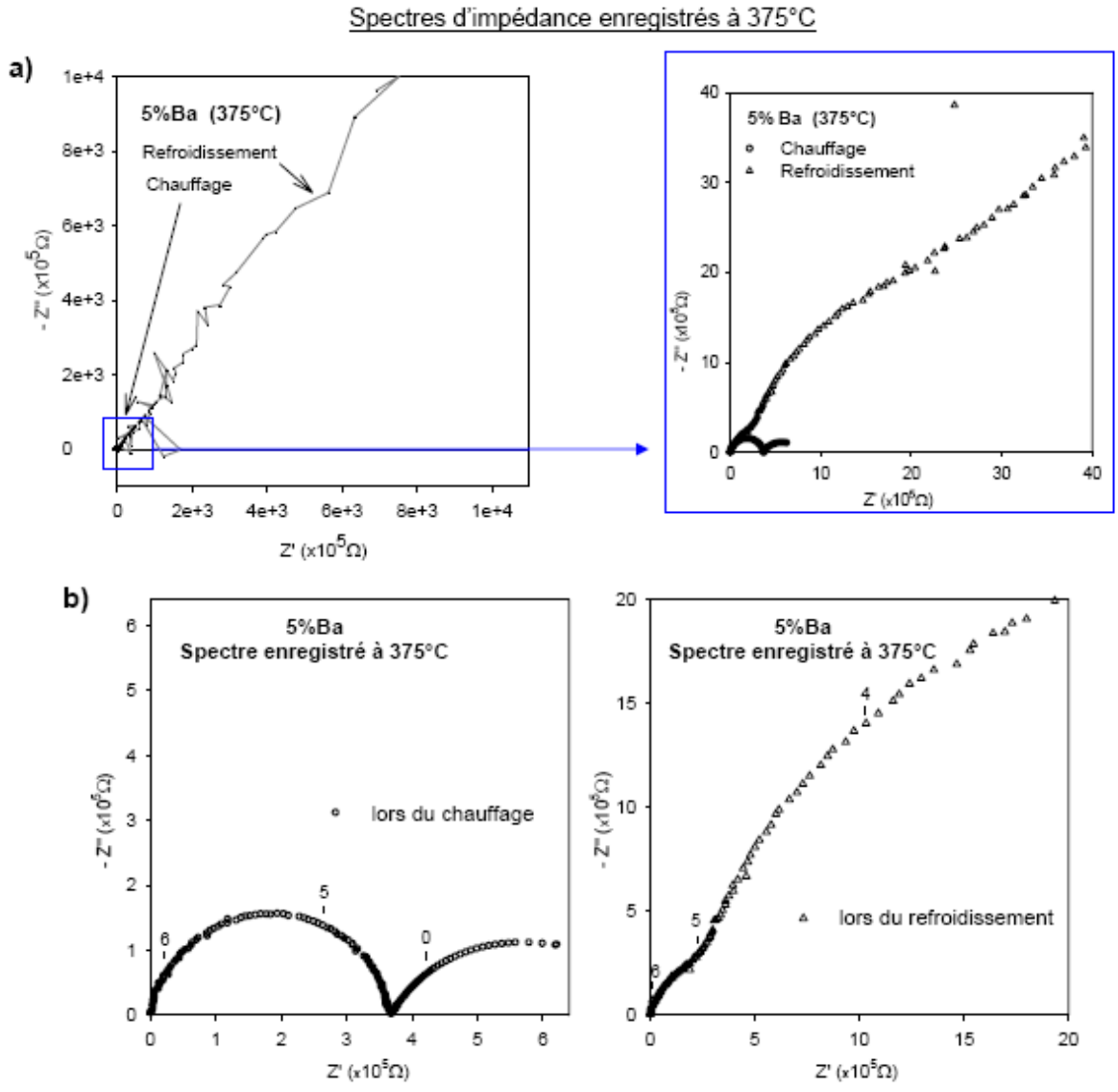


Figure IV.11. *(a) Représentations sur un même diagramme des spectres d'impédance du composé 5%Ba, correspondant aux enregistrements effectués à 375°C au cours du chauffage et du refroidissement de la pastille. L'encadré à droite correspond à un agrandissement de cette représentation. (b) Agrandissements de ces mêmes spectres d'impédance, sur des diagrammes séparés.*

De 725°C à 575°C, l'intersection du spectre avec l'axe des abscisses permet d'obtenir des valeurs de résistance (croix sur la ***Figure IV.10 5%Ba***) mais à plus basse température, le spectre devient très bruité et le demi-cercle observé lors du chauffage n'est plus présent. A 375°C par exemple, le spectre d'impédance enregistré lors du chauffage de la pastille présente un demi-cercle facilement modélisable à l'aide d'un circuit électrique équivalent R/CPE. Mais à la même température, le spectre enregistré au cours du refroidissement de l'échantillon change totalement de forme (***Figure IV.11*** b). Nous pensons que ce changement résulte de l'apparition de phase parasite due au phénomène de démixtion ($BaMoO_4$). Dans ce cas, il devient difficile de modéliser les spectres enregistrés car les contributions possibles sont multiples et mal définies (grains de LAMOX, grains de la phase supplémentaire, joints de grains). En conséquence, aucune modélisation des spectres d'impédance enregistrés lors du refroidissement n'a été tentée.

Par ailleurs, les conductivités des échantillons 7.5%Ba et 10%Ba, enregistrées à plus basses températures, sont similaires au chauffage et au refroidissement (***Figure IV.10***). Cependant, dans les deux cas, considérant les barres d'incertitude entre 400 et 300°C, la conductivité lors du refroidissement apparaît légèrement plus faible que celle enregistrée lors du chauffage. Les conductivités du composé 15%Ba, au chauffage et au refroidissement, sont en revanche parfaitement superposables entre 300 et 575°C.

Substitutions doubles (Ba/W) :

Les spectres d'impédance des composés doublement substitués 5%Ba/70%W, 7.5%Ba/70%W et 10%Ba/70%W sont représentés ***Figure IV.12***. Les spectres ont été enregistrés entre 300 et 725°C au cours du chauffage et du refroidissement des échantillons avec une pause de respectivement 13, 24 et 54 heures à 725°C. Dans les trois cas, la conductivité obtenue au cours du refroidissement est inférieure à celle obtenue au cours du chauffage avec une différence d'autant plus grande que le temps de pause à 725°C a été long. Les spectres, enregistrés à 475°C et représentés ***Figure IV.13*** et ***Figure IV.14***, illustrent le type de changement observé sur les enregistrements au cours du refroidissement par rapport aux enregistrements effectués lors du chauffage des échantillons.

Le demi-cercle observé au cours du chauffage des composés 5%Ba/70%W et 7.5%Ba/70%W est toujours présent lors du refroidissement mais son diamètre est supérieur (***Figure IV.13***). C'est également le cas du composé 10%Ba/70%W pour lequel, la différence entre le spectre obtenu lors du chauffage et celui obtenu lors du refroidissement est encore plus grande (***Figure IV.14***). En revanche, son comportement s'apparente à celui du composé 5%Ba puisque les spectres enregistrés au cours du refroidissement sont d'autant plus bruités que la température diminue et en dessous de 400°C, la modélisation n'est même plus possible.

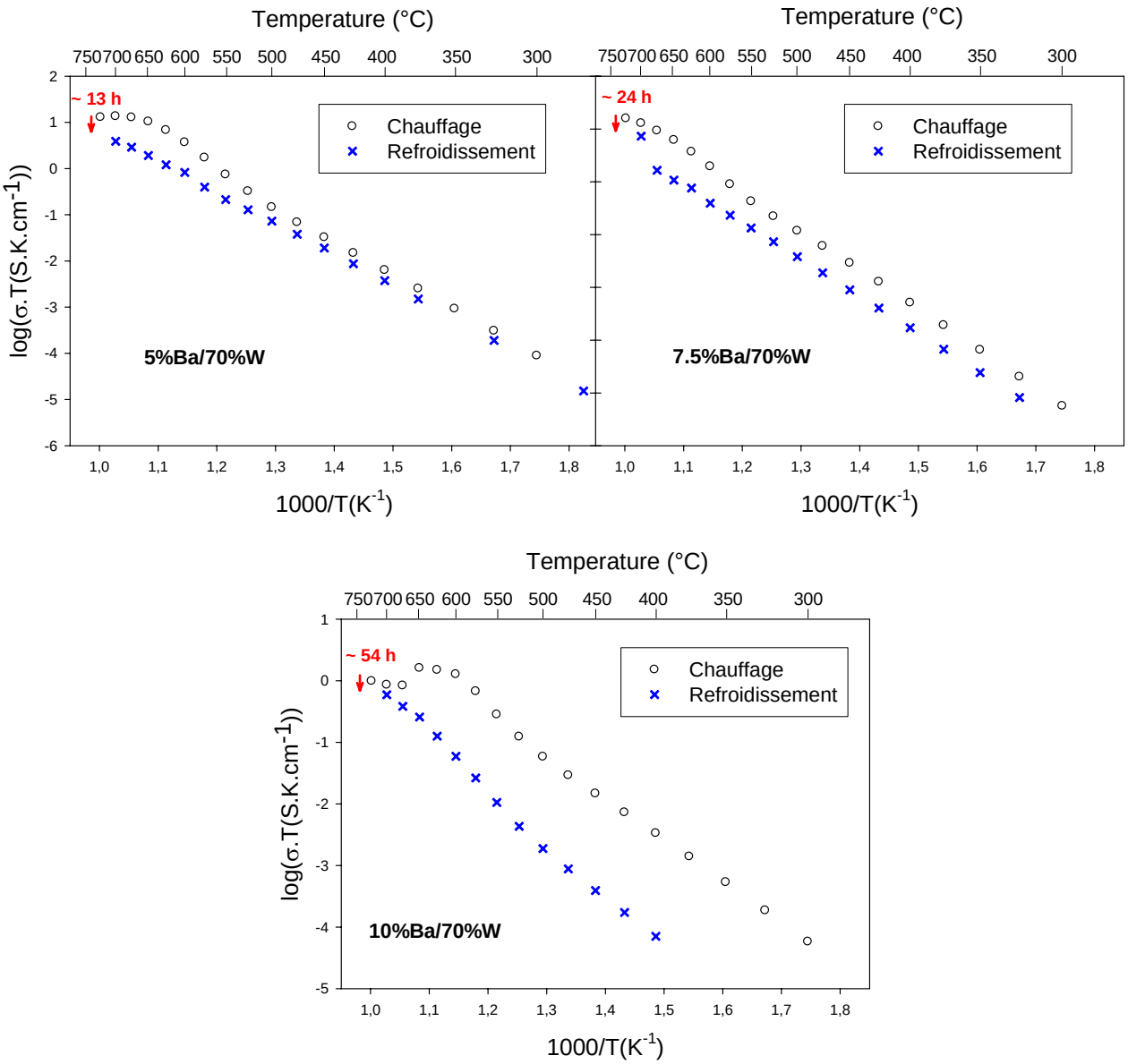


Figure IV.12. *Evolution thermique des conductivités totales des échantillons 5%Ba/70%W, 7.5%Ba/70%W et 10%Ba/70%W, entre 300 et 725°C, au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Les spectres d'impédance correspondants ont été enregistrés avec une pause d'environ 13h, 24h et 54h, respectivement, à 725°C.*

Ces observations laissent à penser que la chute de conductivité observée par SI résulte du phénomène de démixtion observé par DRX et apparaissant alors entre 740 et 850°C dans les composés 7.5%Ba/70%W et 10%Ba/70%W. On comprend alors que l'augmentation du temps de pause à 725°C aggrave la baisse de conductivité, la proportion d'impureté formée devant être cinétiquement contrôlée. Dans le cas du composé 10%Ba/70%W, la chute de conductivité s'opère entre 600 et 700°C, alors que l'impureté devient visible entre 740 et 850°C par DRX. Cette différence peut provenir de la différence de sensibilité entre les deux techniques, une phase n'étant généralement détectable par DRX qu'au delà de 1%, alors que la spectroscopie d'impédance est beaucoup plus sensible. De plus, nous avons vu que l'histoire thermique influe grandement sur le phénomène de

démixtion, or la vitesse de chauffage et les plateaux thermiques ne sont pas tout à fait les mêmes dans les deux cas.

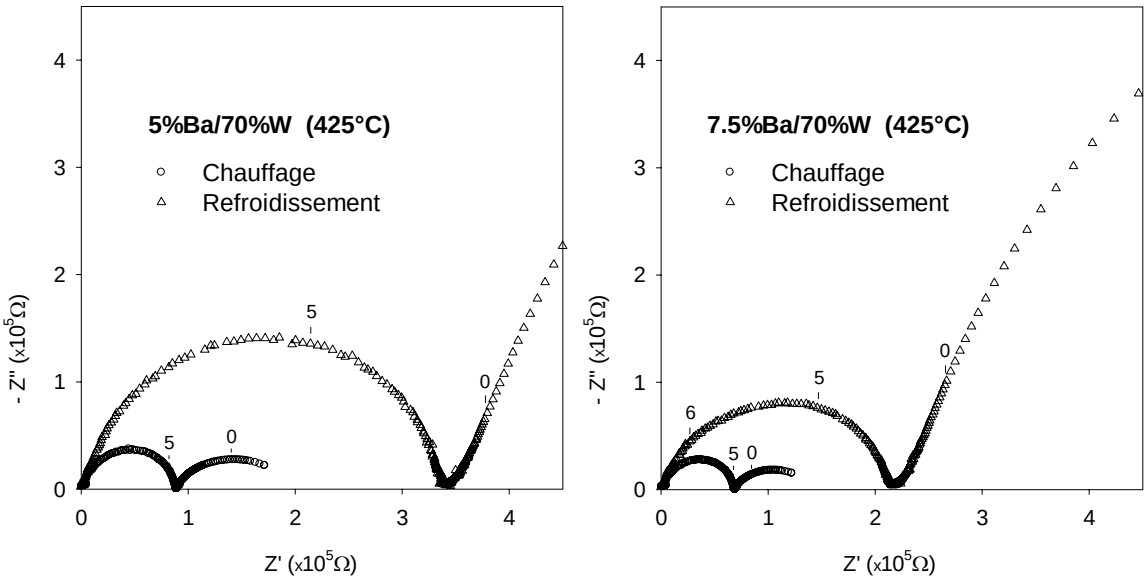


Figure IV.13. *Représentations sur un même diagramme des spectres d'impédance enregistrés à 425°C au cours du chauffage et du refroidissement des échantillons 5%Ba/70%W (à gauche, après un recuit de ~13h à 725°C) et 7.5%Ba/70%W (à droite, après un recuit de ~24h à 725°C).*

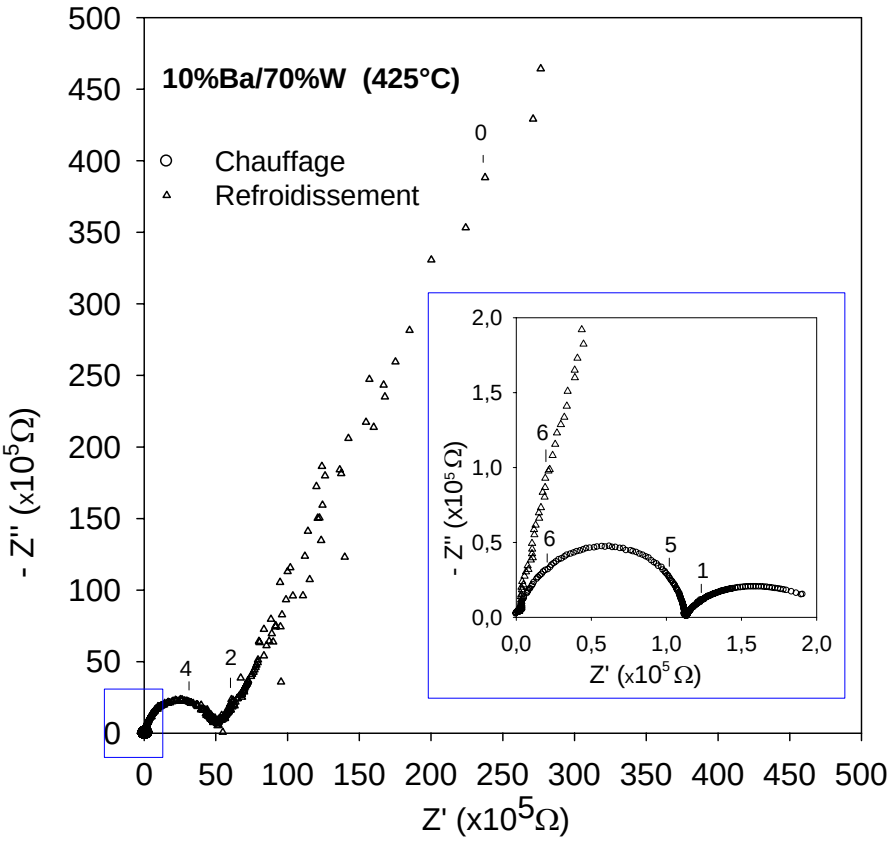


Figure IV.14. *Représentations sur un même diagramme des spectres d'impédance enregistrés à 425°C au cours du chauffage et du refroidissement de l'échantillon 10%Ba/70%W après un recuit de 54h environ à 725°C. Le spectre enregistré au cours du chauffage n'est visible que sur l'agrandissement du diagramme figurant en encadré.*

Par ailleurs, comme dans le cas du composé 5%Ba, la conductivité du composé 5%Ba/70%W chute à 725°C alors qu'aucun signe de démixtion n'avait été observé par DRX. En réalité, on observe une diminution progressive de la conductivité à partir de 675°C mais ce phénomène pourrait en partie être attribué au début de la démixtion observée sur les matériaux LAMOX.

1.4.3. Potassium et potassium/tungstène

Substitutions simples :

Dans ce paragraphe, nous nous sommes concentrés sur les plus forts taux de substitution en potassium (4%K et 6%K) supposés produire les effets les plus notables (lacunes en plus grand nombre). Le composé 2%K n'a donc pas été étudié. Rappelons tout d'abord que la démixtion du composé 4%K est observable par DRX dans le domaine de températures [634 - 740°C]. Or, la conductivité représentée ***Figure IV.15*** ne chute pas entre 650 et 725°C, même après un temps de pause de 15 heures à 725°C. D'ailleurs, les valeurs de conductivité lors du chauffage et du refroidissement sont très proches et sont même superposables à la plupart des températures. L'absence de variation brusque de conductivité, caractéristique du phénomène de démixtion, peut s'expliquer par le fait que la température de début de démixtion doit être plus élevée, sans doute voisine de 740°C. De ce fait, même après un temps de pause important à 725°C, le matériau LAMOX reste stable et la conductivité reste la même au cours du refroidissement.

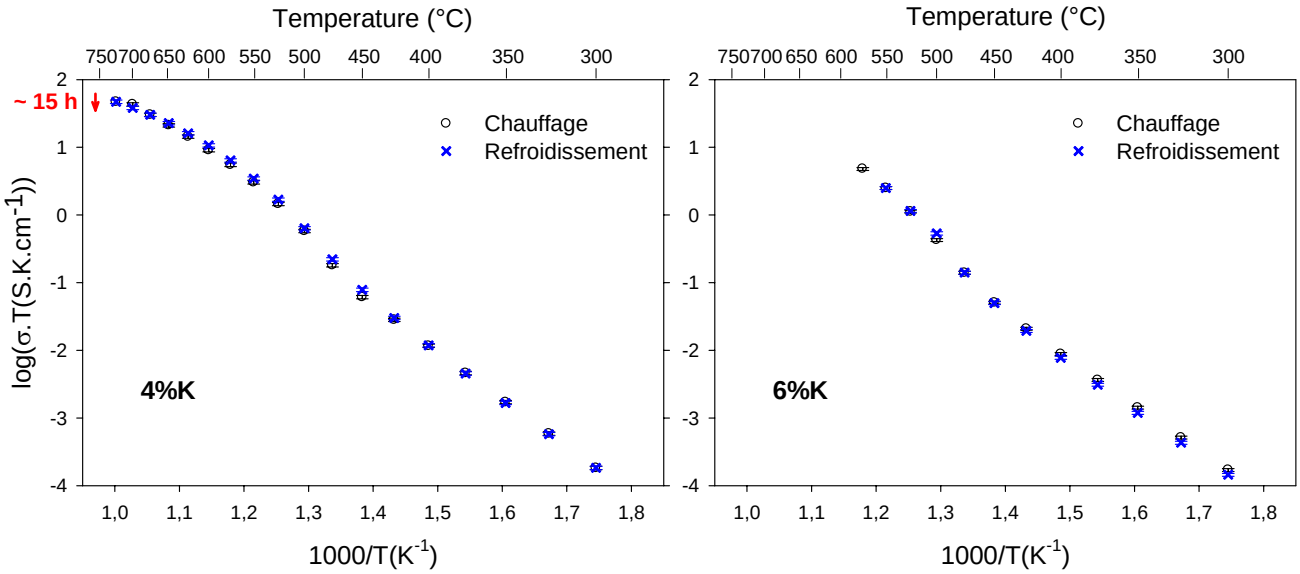


Figure IV.15. *Evolution thermique des conductivités totales des échantillons 4%K et 6%K sur les domaines thermiques respectifs [300-725°C] et [300-575°C] au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Les spectres d'impédance correspondant à la pastille 4%K ont été enregistrés avec une pause d'environ 15h à 725°C tandis que les enregistrements de la pastille 6%K ont été effectués en continu après 30 min de stabilisation thermique*

De même pour le composé 6%K pour lequel la démixtion prend effet entre 448 et 634°C (DRX, chapitre 3), les valeurs de conductivité représentées ***Figure IV.15*** au cours du chauffage sont sensiblement les mêmes que lors du refroidissement. Notons toutefois qu'à basse température, les valeurs de conductivité au cours du refroidissement sont très légèrement inférieures aux valeurs calculées au cours du chauffage. Mais l'erreur est peut-être sous-estimée.

Substitutions doubles :

Les composés doublement substitués K/W présentent également une démixtion dont l'apparition observée par thermodiffraction des rayons X se situe entre 634 et 740°C pour les composés 2%K/70%W et 4%K/70%W et entre 581 et 634°C pour le composé 6%K/70%W. La ***Figure IV.16*** représente l'évolution des conductivités totales des composés 2%K/70%W et 4%K/70%W obtenues par spectroscopie d'impédance. Dans les deux cas, une longue pause a été faite à 575°C entre la série de mesure lors du chauffage et celle effectuée lors du refroidissement. Malgré ce long temps de chauffage à une température proche du domaine de température dans lequel le phénomène de démixtion devrait s'opérer, la conductivité de 2%K/70%W et de 4%K/70%W reste la même au cours du chauffage et lors du refroidissement jusqu'à 450°C. Conformément aux résultats de thermodiffraction, le phénomène de démixtion ne semble pas apparaître en dessous de 575°C et les échantillons 2%K/70%W et 4%K/70%W sont stables lors du chauffage entre 300 et 575°C. Cependant, lors du refroidissement, à partir de 425°C, la forme des spectres d'impédance du composé 2%K/70%W change et les modèles utilisés jusqu'alors ne sont plus applicables (***Figure IV.17***).

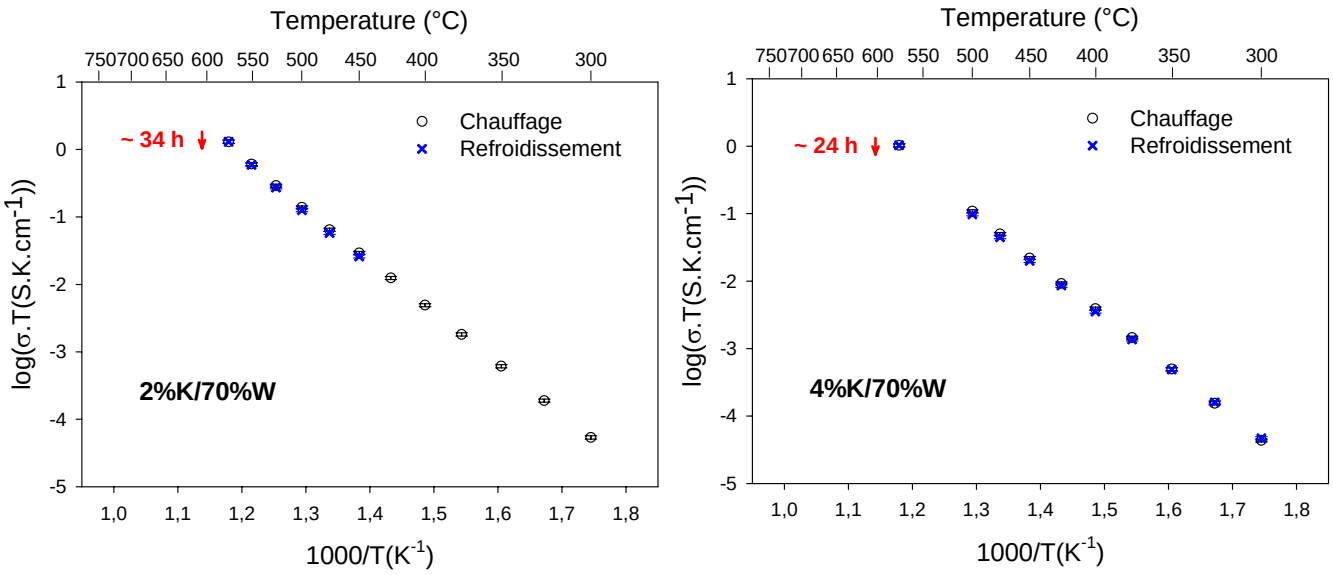


Figure IV.16. *Evolution thermique des conductivités totales des échantillons 2%K/70%W et 4%K/70%W entre 300 et 575°C, au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Les spectres d'impédance correspondant ont été enregistrés avec une pause respectivement d'environ 34h et 24h à 575°C*

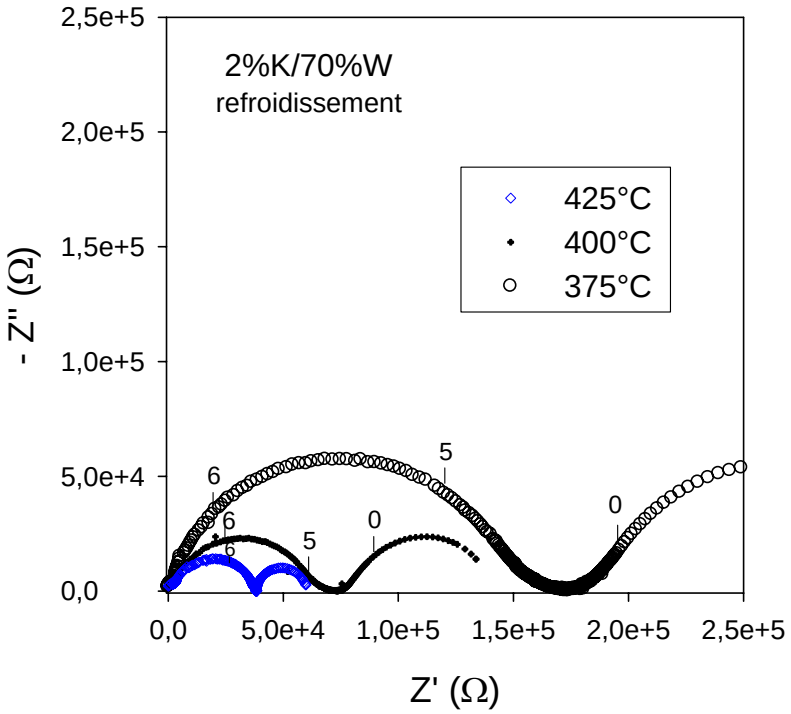


***Figure IV.17**. Evolution de la forme des spectres d'impédance enregistrés au cours du refroidissement de l'échantillon 2%K/70%W.*

Le composé 6%K/70%W sous forme de poudre subit une démixtion jusqu'à disparition totale de la phase LAMOX observée par thermodiffraction (chapitre 3). Les deux phases présentes entre 581 et 634°C sont $KLaMo_2O_8$ et $La_2W_{1.59}Mo_{0.41}O_9$. Une première pastille de ce composé a été étudiée par SI entre 300 et 575°C, sans pause à 575°C, lors du chauffage et du refroidissement, afin de vérifier la reproductibilité des mesures en dessous du domaine de démixtion. Les résultats sont représentés sur la ***Figure IV.18*** (a) et montrent qu'entre 425 et 550°C les valeurs obtenues lors du refroidissement sont légèrement inférieures à celles obtenues lors du chauffage. Un deuxième échantillon a ensuite été étudié lors du chauffage, cette fois-ci dans le domaine de température de la démixtion. La ***Figure IV.18*** (b) représente l'évolution de la conductivité du premier échantillon (chauffage n°1) comparée à l'évolution de la conductivité du deuxième (chauffage n°2). A partir de 625°C, la conductivité reste constante illustrant la démixtion. Mais cette fois-ci, la conductivité ne chute pas comme dans les autres familles de composés étudiées. Par ailleurs, une fois refroidie après le chauffage n°2, la pastille est légèrement craquelée et est passée de sa couleur blanc/beige initiale à une couleur jaune. Notons également le fait qu'à basse température (à 400 et 500°C) la conductivité de la pastille n°1 est superposable à celle de la pastille n°2, ce qui n'est pas le cas à 575°C. Le phénomène de démixtion commence donc certainement légèrement avant 581°C, les impuretés étant alors formées dans de petites proportions. Cette interprétation est également en accord avec les résultats de thermodiffraction des rayons X puisque, dans tous les cas étudiés, les impuretés observées augmentaient en proportion

avec la température jusqu'à atteindre un maximum avant de diminuer jusqu'à la recombinaison de la phase LAMOX (cf. chapitre 3).

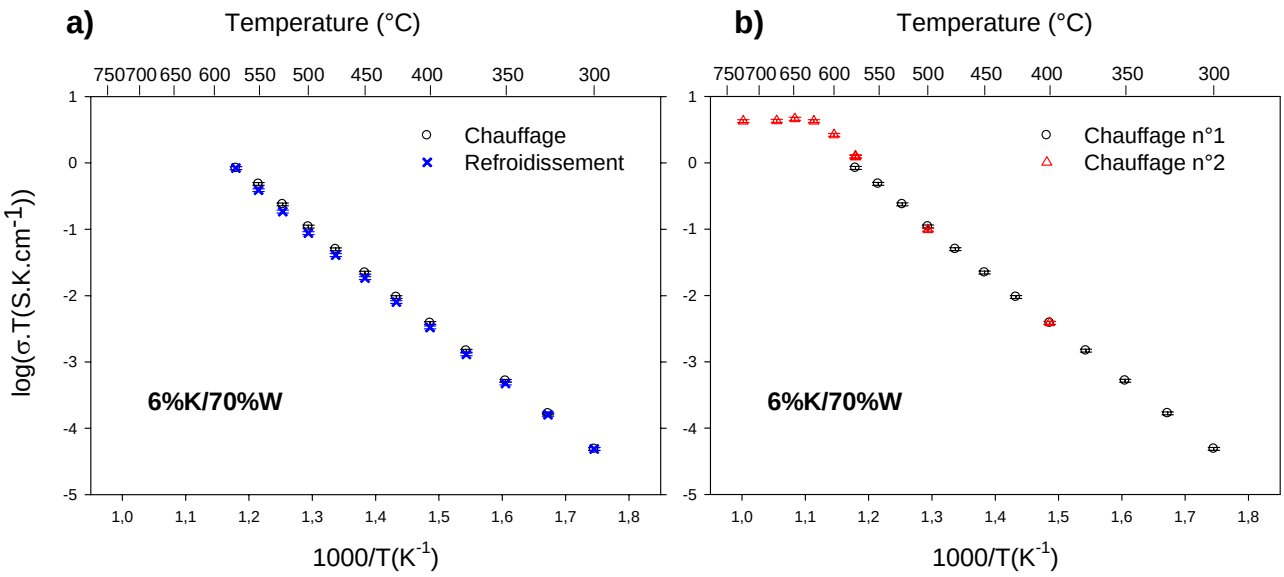


Figure IV.18. *Evolution thermique de la conductivité totale de l'échantillon 6%K/70%W entre 300 et 575°C lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon, sans pause à 575°C (a). Une autre pastille de la même composition a été étudiée entre 375 et 725°C et les résultats de ce chauffage (n°2) sont comparés aux résultats obtenus lors du chauffage (n°1) de la première pastille (b)*

1.5. Mécanismes de transport

La conductivité totale des composés LAMOX de symétrie cubique a la particularité de présenter, sur des représentations en diagramme d'Arrhénius (Log(σ) ou Log(σT) = f(1/T)), un écart à la linéarité à haute température (au-delà de 400-450°C), la conductivité augmentant d'abord par rapport à la loi d'Arrhenius puis plafonnant. Cette transition a été interprétée comme étant une transition vers un régime de type Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [4]. Dans le cas du modèle Arrhénius, le transport ionique est activé thermiquement tandis que dans le cas du modèle VTF le transport est thermiquement assisté par les vibrations de la matrice. Dans ce qui suit, les équations liées à ces modèles sont décrites. Par la suite, après avoir vérifié que le transport de charge est assuré en majorité par les ions, nous essaierons de modéliser les courbes de conductivités obtenues à l'aide de ces équations afin d'accéder, entre autre, aux énergies d'activation correspondantes.

1.5.1. Modèle du saut activé

Le modèle du saut activé rend compte, entre autres, de l'évolution thermique de la conductivité ionique dans le cas d'un réseau fixe à partir des caractéristiques structurales de la phase

dans laquelle les ions se déplacent, du mécanisme de saut (lacunaire, interstitiel) et de la valeur locale du champ électrique. L'espèce ionique susceptible de se déplacer est soumise aux champs électriques locaux dus principalement à ses proches voisins. Elle oscille de ce fait dans un puits de potentiel avec une fréquence de vibration ν_0 de l'ordre de 10^{13} Hz dépendant de son environnement. Considérons une approche simple selon laquelle l'espèce ionique se déplace seulement dans une direction x avec une fréquence de saut unique. L'allure de la courbe d'énergie potentielle de l'espèce ionique i dans la direction x en fonction de la distance qui la sépare de ses proches voisins est représentée par la ***Figure IV.19***.

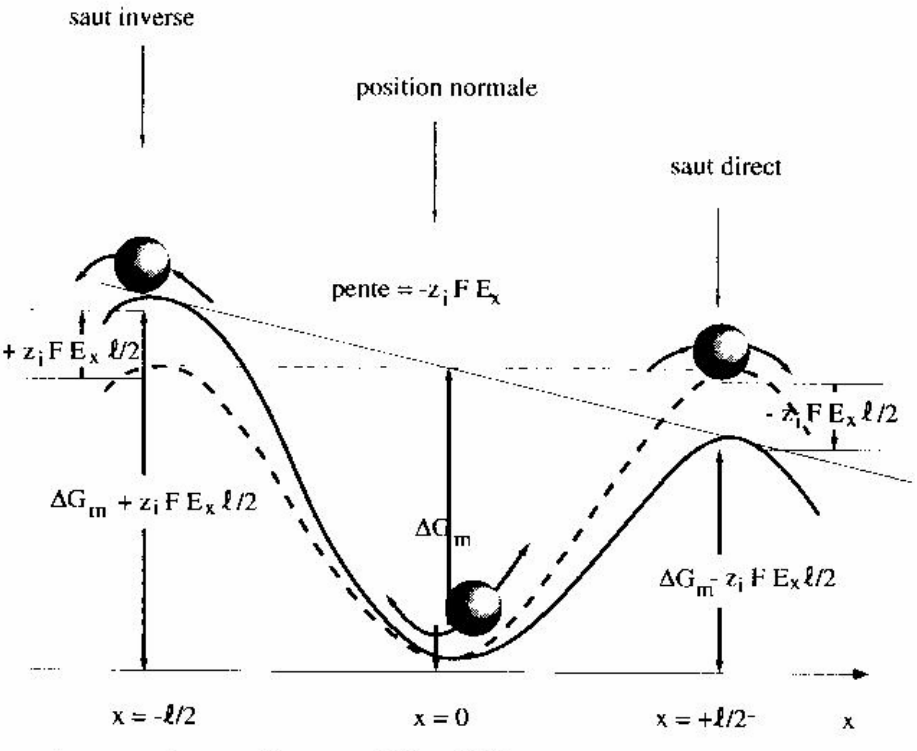


Figure IV.19. *Diagramme schématique de l'énergie de fluctuation thermique (rapportée à une mole) nécessaire au déplacement d'un porteur ionique depuis sa position initiale (x=0) jusqu'aux positions (x=+l/2) et (x=-l/2) (états activés) permettant son déplacement dans les sens respectivement favorisé (saut direct) et défavorisé (saut indirect) par le champ électrique (figure extraite de la référence 5).*

En l'absence de tout champ électrique extérieur, on définit une fréquence de saut qui est la même dans le sens direct et inverse :

$$\nu_d = \nu_i = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

ΔG_m est l'enthalpie libre de passage à l'état « activé ». C'est l'énergie à fournir pour sortir du puits de potentiel. Ajoutons qu'en l'absence de champ appliqué et pour une phase homogène, l'enthalpie libre de migration ΔG_m comporte un terme enthalpique ΔH_m dû aux modifications des liaisons, et un terme

entropique ΔS_m correspondant au désordre introduit par la position anormale du porteur dans l'état transitoire.

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

En présence d'un champ électrique E_x appliqué dans la direction x, le diagramme d'énergie potentielle est modifié comme indiqué sur ***Figure IV.19***; le champ électrique favorise la migration de l'espèce ionique dans la direction x. Dans ces conditions les fréquences de sauts directs, ν_d, et inverse, ν_i, ne sont plus égales et leurs expressions sont :

$$\nu_d = \nu^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m + z_i FE\frac{l}{2}}{RT}\right) \text{ et } \nu_i = \nu^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_m - z_i FE\frac{l}{2}}{RT}\right)$$

La fréquence de saut effective dans le sens du champ est alors $\nu = \nu_d - \nu_i$

Après développement (voir référence 5 : p98-99), on obtient :

$$\nu = \nu^0 \frac{z_i FEl^2}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

Si l'on désigne par x la distance parcourue par l'espèce mobile pendant le temps t :

$$x = \nu \times t \times l$$

la vitesse moyenne $\overline{V_i}$ de déplacement de l'ion i s'écrit alors :

$$\overline{V_i} = \frac{\nu^0 z_i FEl^2}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

La mobilité électrique (sans interaction) de l'ion i (définie comme la vitesse moyenne par unité de champ électrique appliqué) s'exprime par :

$$u_i^0 = \frac{\nu^0 z_i Fl^2}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

La densité de courant particulaire i_i s'écrit :

$$i_i = z_i FC_i u_i^0 E = \frac{\nu^0 {z_i}^2 F^2 l^2 EC_i}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

et la conductivité particulaire sans interaction de l'espèce i est :

$$\sigma_i^0 = z_i FC_i u_i^0 = \frac{\nu^0 {z_i}^2 F^2 l^2 C_i}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

C_i désignant la concentration en défaut permettant le saut.

De plus : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx Ea - T\Delta S$ où Ea est l'énergie d'activation.

En effet, l'enthalpie d'activation s'exprime par :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$\Delta(pV)$ étant généralement négligeable pour une réaction en phase condensée, on en déduit :

$\Delta H \approx \Delta U$

Or, il est possible d'assimiler Ea avec la variation d'énergie interne, ΔU, entre un minimum et le maximum d'énergie. Le composé est appelé complexe activé à l'instant où il possède l'énergie maximale (m en indice). On a donc :

$\Delta H \approx \Delta U \approx Ea$

d'où $\Delta G \approx Ea - T\Delta S$

Dans le cadre du modèle du saut activé, la conductivité suit donc finalement une loi d'Arrhenius ♣ :

$$\sigma_i T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

La représentation graphique du logarithme de cette expression en fonction de 1000/T est une droite. σ_0, le facteur pré-exponentiel, est déduit de l'ordonnée à l'origine et Ea, l'énergie d'activation en Joule/mole, de la pente de cette droite.

1.5.2. Transport assisté - Modèle Vogel Tamman Fulcher (VTF)

Contrairement au modèle du saut activé, selon le modèle Vogel Tamman Fulcher [6, 7, 8] (modèle VTF), le déplacement de l'ion met eu jeu les mouvements du réseau qui l'entoure. Ce modèle fut développé dans le but de modéliser la migration dans les phases fluides issues de phases amorphes ou polymères, au-dessus de la température de transition vitreuse.

L'équation VTF est empirique et a été développée à l'origine pour modéliser le comportement visqueux des liquides hyper trempés [9] à partir de la relation empirique suivante qui exprime l'évolution thermique de la viscosité η :

$$\eta = C\exp\left[\frac{A}{(T-T_0)}\right]$$

(avec $C \propto T^{1/2}$, C et T_0 étant des paramètres empiriques).

♣ R est la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température en Kelvin. Rappelons aussi que R/N_A (= k ≅ 1.3806×10^{-23} J/K, la constante de Bolzmann), où N_A est le nombre d'Avogadro, permet d'obtenir Ea en Joule (1 eV = 1.6022×10^{-19}J).

En combinant cette loi à la relation de Stokes-Einstein qui donne le coefficient de diffusion, D, en fonction de la viscosité η:

$$D = \frac{kT}{6\pi r_i \eta}$$

(k étant la constante de Boltzmann et r_i le rayon ionique intervenant dans les phénomènes de diffusion)

On obtient :

$$D = C_1 T^{1/2} \exp\left[\frac{-B}{T - T_0}\right]$$

Cette dernière relation combinée à la relation de Nernst-Einstein qui exprime la conductivité, σ, en fonction du coefficient de diffusion D :

$$\sigma = \frac{nq^2}{kT} D$$

(n étant la concentration du porteur de charge et q sa charge)

mène à l'équation VTF, étendue aux phénomènes de migration et que nous utilisons dans ce travail :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right)$$

D'où

$$\boxed{\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right)}$$

σ_0 est un terme pré-exponentiel et B est une pseudo-énergie d'activation de la migration ionique. Le paramètre T_0 (initialement appelé T∞) désigne la température à partir de laquelle le temps de relaxation des dipôles, associé à la migration, devient infini. T_0 se situe à environ 50 K en dessous de la température de transition vitreuse.

La ***Figure IV.20*** présente une courbe de conductivité représentative des composés LAMOX de forme β et permet d'illustrer les modèles VTF et Arrhénius. Tandis que la représentation graphique de log(σT) en fonction de 1000/T est une droite selon le modèle du saut activé, elle est courbe selon le modèle de type VTF.

Partant de l'évolution expérimentale des courbes (logσT=f(1000/T)), nous utiliserons ces modèles pour reproduire les courbes et en extraire les paramètres dont l'énergie d'activation de la

migration ionique. Mais pour cela, il nous faut d'abord séparer les contributions électronique et ionique à la conductivité totale mesurée par spectroscopie d'impédance.

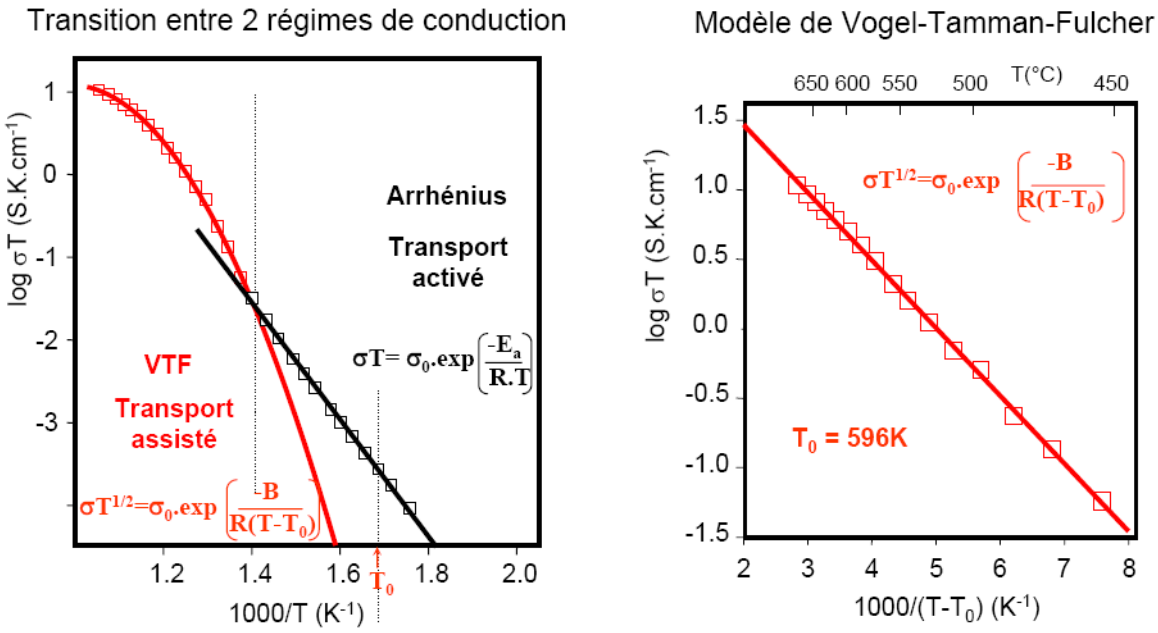


Figure IV.20. *Modélisation de la courbe de conductivité de $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$ à l'aide d'un modèle de type Arrhénius à basse température et d'un modèle de type VTF à haute température (d'après la référence 4).*

.

2. Conductivités ioniques et électroniques

2.1. Evaluation de la conductivité électronique par la méthode de l'électrode bloquante

Afin de déterminer la conductivité ionique des échantillons, nous avons tout d'abord évalué leur conductivité électronique en utilisant la méthode de polarisation de Wagner. A chaque température étudiée, la valeur de la conductivité électronique obtenue sera alors déduite de la conductivité totale obtenue par SI aux températures correspondantes afin d'accéder à la conductivité ionique de chaque céramique.

2.1.1. Méthode de l'électrode bloquante : principe

La méthode de l'électrode bloquante, ou méthode de polarisation de Wagner, consiste à réaliser une chaîne électrochimique dans laquelle le passage d'un courant continu dans un sens choisi permet de bloquer les échanges ioniques à l'une des électrodes . Si la tension U appliquée est maintenue constante, l'intensité traversant la chaîne diminue progressivement jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire. Lorsque celui-ci est atteint, seul le courant électronique, I_{e^-}, traverse

l'échantillon. Alors, la résistance électronique R_{e-} puis la conductivité électronique σ_e peuvent être déduites du courant électronique mesuré à partir de la loi d'Ohm (voir schéma ***Figure IV.21***).

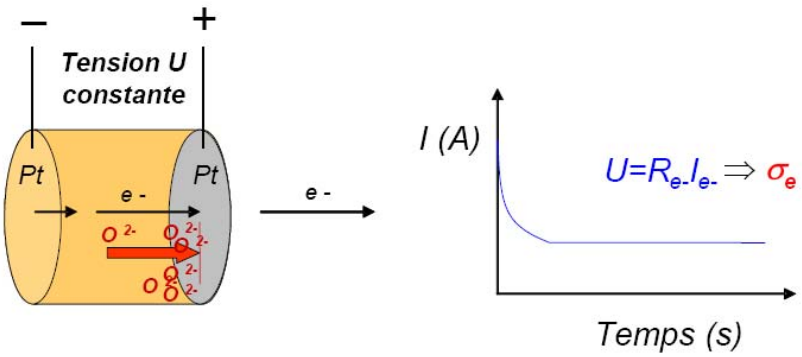


Figure IV.21. *Schéma du principe de la méthode de l'électrode bloquante dans le cas d'un conducteur par ions oxygène dont les ions O^{2-} sont bloqués par une électrode en platine Pt.*

2.1.2. Conditions expérimentales des mesures

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse électrochimique Schlumberger Solartron 1287/1260. Des films de platine considérés comme bloquant les ions O^{2-} ont été utilisés comme électrodes bloquantes. Une tension de 0.05 V a été appliquée et le courant résultant a été enregistré en fonction du temps à 400, 500 et 575°C (et à 725°C dans le cas des composés 6%K/70%W, 2.5%V et 5%V) sous air sec pendant 1 à 2 heures. De nouvelles pastilles ont été préparées dans le cas des composés présentant des variations de spectre d'impédance.

2.1.3. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du calcium

Le ***Tableau IV.1*** offre un rappel des conditions dans lesquelles les pastilles utilisées pour l'étude des propriétés électriques des composés au calcium ont été frittées. Ces conditions ont permis d'aboutir à des densités relatives de pastille de 97 (2) % dans tous les cas étudiés. La compacité est donc un paramètre constant dans l'étude qui suit.

Tableau IV.1. *Rappel des conditions de frittage utilisées dans le cas des composés $La_{2-2x}Ca_{2x}Mo_2O_{9-x}$ et des densités relatives des pastilles obtenues dans ces conditions*

Composés	Conditions de frittage : Température / durée (vitesse de refroidissement)	Densité relative % (± 2 %)
2%Ca	1100°C/15h (5°C/min)	97
3%Ca	1100°C/12h (5°C/min)	97
4%Ca	1200°C/4h (5°C/min)	97

La plupart des intensités enregistrées en fonction du temps atteignent un état stationnaire au bout d'une dizaine de secondes. Cependant, dans les cas des composés 2%Ca et 3%Ca l'intensité enregistrée à 575°C ne se stabilise pas, pas même au bout d'une heure (***Figure IV.22***). Ce comportement a été observé sur les autres composés et, dans ce cas, la valeur utilisée dans les calculs de conductivité électronique est la valeur de l'intensité obtenue au bout d'1h d'enregistrement.

Cet effet pourrait provenir du fait que l'électrode n'est pas réellement bloquante. Des tests supplémentaires seraient nécessaires afin de déterminer l'origine de l'évolution de l'intensité à haute température et de déterminer si ce comportement résulte du phénomène de démixtion ou de l'électrode. En conséquence, en attendant d'obtenir des valeurs de conductivité électronique et de nombre de transport plus rigoureuses, les valeurs obtenues doivent être considérées comme approximatives.

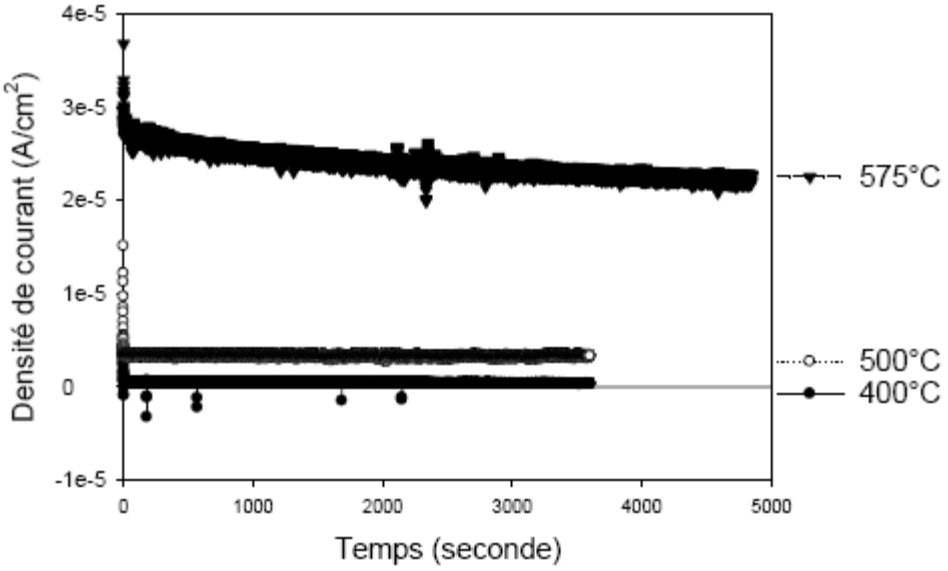


Figure IV.22. *Évolution de la densité de courant totale traversant l'échantillon 2%Ca en fonction du temps aux températures 400, 500 et 575°C.*

Les courbes d'Arrhénius de la conductivité électronique, σ_e, des composés 2%Ca, 3%Ca et 4%Ca sont représentées ***Figure IV.23*** (à gauche). On remarque que le report des valeurs de $\log(\sigma_e T)$ obtenues à chaque température sur le graphe de la ***Figure IV.23*** ne permet pas d'obtenir des droites. Il peut aussi être noté que la conductivité électronique de l'échantillon 2%Ca est légèrement supérieure à celle des autres composés.

Connaissant la contribution électronique de ces composés à leur conductivité totale à ces trois températures, il est possible de déduire leur contribution purement ionique aux mêmes températures en soustrayant σ_e à la conductivité totale, σ. La ***Figure IV.23*** (à droite) permet de comparer les valeurs de σ_i ainsi obtenues pour les composés 2%Ca, 3%Ca et 4%Ca. Nous pouvons remarquer qu'à chaque température les conductivités ioniques des composés 3%Ca et 4%Ca sont similaires et légèrement

supérieures à celle du composé 2%Ca. Leurs valeurs de $\log(\sigma_i T)$ évoluent linéairement en fonction de 1000/T, à la différence de celles du composé 2%Ca.

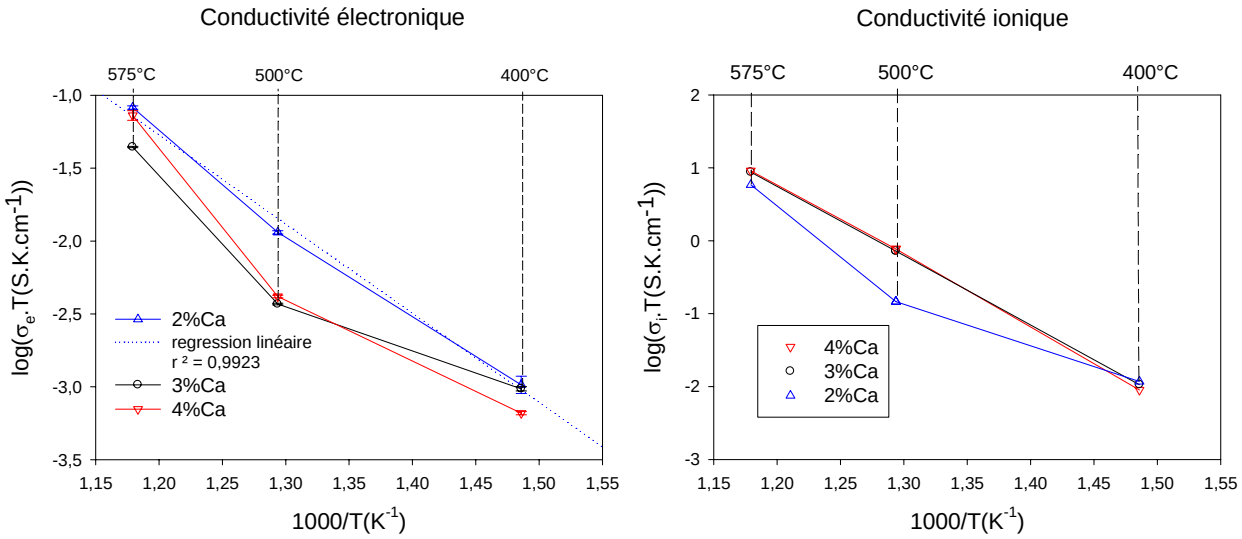


Figure IV.23. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 2%Ca, 3%Ca et 4%Ca.*

Comme nous l'espérions, les valeurs de conductivité ionique sont très supérieures à celles des conductivités électroniques. Les nombres de transport ionique (t_i) et les énergies d'activation extraites de ces données ont été calculés pour tous les composés substitués et leurs valeurs sont reportées en fin de partie, dans le ***Tableau IV.6.*** Ces valeurs ne doivent toutefois pas être considérées comme des valeurs précises car nous ne sommes pas certains que l'intensité mesurée par la méthode de l'électrode bloquante ne résulte que des seuls électrons, ni que la phase LAMOX soit parfaitement pure à 575°C.

2.1.4. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du baryum

Les ***Tableau IV.2*** et ***Tableau IV.3*** rappellent les conditions selon lesquelles les pastilles des composés substitués simplement (Ba) et doublement (Ba/W) ont été préparées dans le but d'effectuer les mesures de conductivité. Compte tenu de l'erreur de 2% sur la densité relative des pastilles, nous pouvons considérer que les échantillons étudiés sont de même compacité.

L'évolution des conductivités électroniques mesurées et celle des conductivités ioniques déduites des composés au baryum sont représentées sous forme de courbes d'Arrhénius sur la ***Figure IV.24***.

Comme pour les composés à base de calcium, l'intensité enregistrée à 575°C continue à diminuer avec le temps sans atteindre un état stationnaire, même au bout d'une heure d'enregistrement. En revanche, dans le cas des composés doublement substitués, l'intensité atteint une

valeur constante à chaque température ; au bout de 2500s environ à 848K et entre 5 et 10s à 400 et 500°C. Ces différences pourraient résulter soit du caractère non bloquant de l'électrode lié à un dépôt de platine de mauvaise qualité, soit de la formation d'impureté ($BaMoO_4$).

Tableau IV.2. *Rappel des densités et conditions de frittage des composés substitués par du baryum. La vitesse de refroidissement de la pastille du composé 10%Ba a dû être augmentée à 10°C/min pour éviter la présence d'impureté dans l'échantillon.*

Composition	Conditions de frittage : température/durée (vitesse de descente)	Densité relative % (± 2 %)
5%Ba	1000°C/15h (5°C/min)	96
7.5%Ba	1000°C/12h (5°C/min)	94
10%Ba	1050°C/12h (10°C/min)	94
15%Ba	1200°C/6h (5°C/min)	95

Tableau IV.3. *Rappel des densités et conditions de frittage des composés doublement substitués Ba/W.*

Composition	Conditions de frittage : température/durée (vitesse de descente)	Densité relative % (± 2 %)
5%Ba/70%W	1075°C/6h (5°C/min)	97
7.5%Ba/70%W	1100°C/12h (5°C/min)	96
10%Ba/70%W	1175°C/12h (trempe : ouverture du four)	95

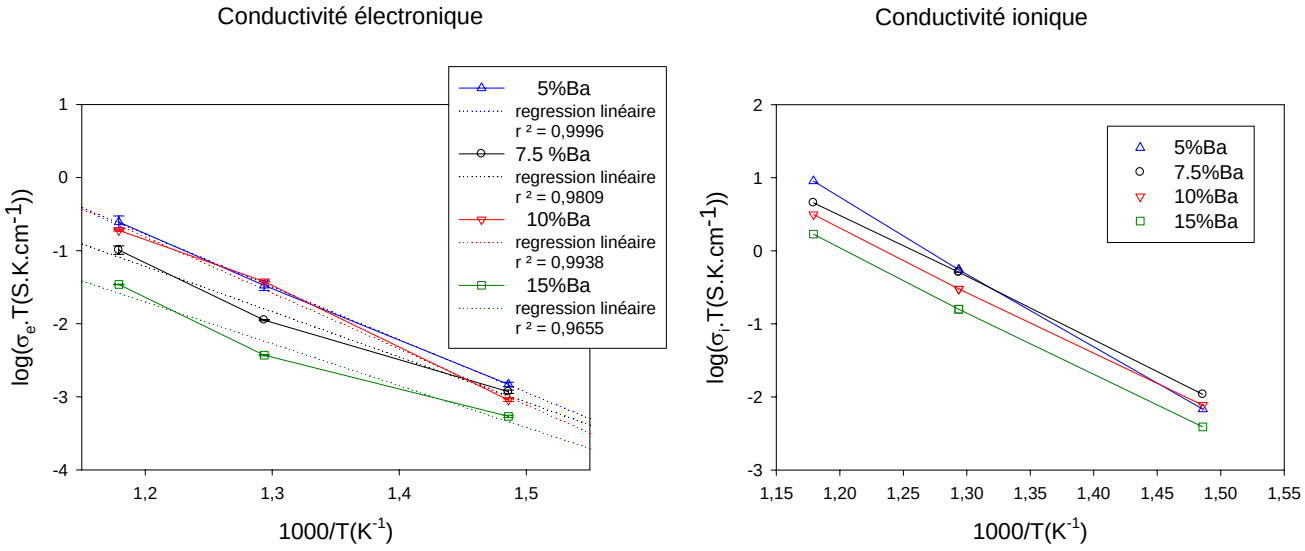


Figure IV.24. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 5%Ba, 7.5%Ba, 10%Ba et 15%Ba*

Les courbes d'Arrhénius des conductivités électronique et ionique des composés substitués simplement, 5%Ba, 7.5%Ba, 10%Ba et 15%Ba, sont présentées par la ***Figure IV.24*** (à gauche). Pour tous les composés, l'évolution de $\log(\sigma_e T)$ en fonction de 1000/T (K^{-1}) semble plus linéaire que celle des composés au calcium tandis que $\log(\sigma_i T)$ évolue linéairement avec 1000/T. Alors que les

conductivités électroniques des échantillons 5%Ba et 10%Ba sont similaires, celles des composés 15%Ba et 7.5%Ba sont plus faibles. La conductivité ionique a tendance à diminuer lorsque le taux de substitution par Ba augmente. Quelle que soit la température, les conductivités ioniques et électroniques du composé 15%Ba, sont les plus faibles.

Dans le cas des composés doublement substitués (***Figure IV.25***), le composé le plus substitué en baryum, 10%Ba/70%W, est aussi celui dont les conductivités électronique et ionique sont les plus faibles, tandis que les conductivités des composés 5%Ba/70%W et 7.5Ba/70%W sont comparables.

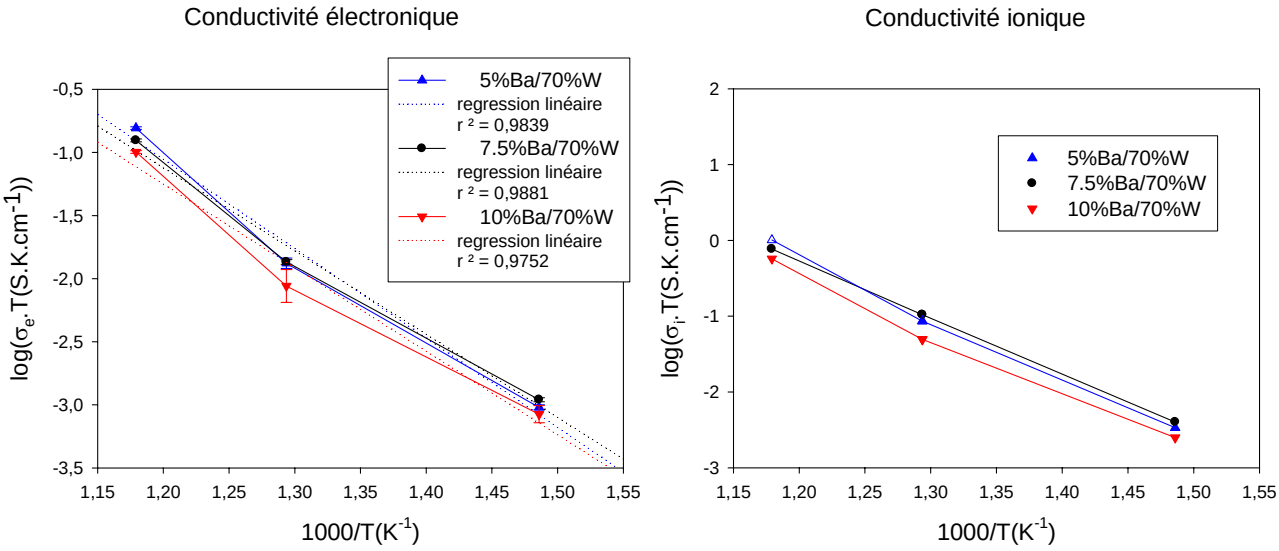


Figure IV.25. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 5%Ba/70%W, 7.5%Ba/70%W et 10%Ba/70%W.*

2.1.5. Conductivités électronique et ionique des composés substitués par du potassium

Les échantillons étudiés par spectroscopie d'impédance et par la méthode de l'électrode bloquante ont été préparés dans les conditions décrites dans les ***Tableau IV.4*** et ***Tableau IV.5***. Dans le cas des composés 2%K et 6%K/70%W, les compacités atteintes sont légèrement inférieures à celles des autres échantillons. Il faudra en tenir compte dans nos observations.

Tableau IV.4. *Rappel des densités et conditions de frittage des composés substitués par du potassium.*

Composés	Conditions de frittage : Température / durée (vitesse de refroidissement)	Densité relative % (± 2 %)
2%K	925°C/6h (5°C/min)	91
4%K	975°C/12h (5°C/min)	96
6%K	1060°C/6h (5°C/min)	94

Tableau IV.5. *Rappel des densités et conditions de frittage des composés doublement substitués K/W.*

Composés	Conditions de frittage : Température / durée (vitesse de refroidissement)	Densité relative % (± 2 %)
2%K/70%W	1050°C/12h (5°C/min)	96
4%K/70%W	1100°C/5h (5°C/min)	94
6%K/70%W	1150°C/4h (5°C/min)	92

Les résultats obtenus par la méthode de l'électrode bloquante sont présentés sur la ***Figure IV.26*** pour les échantillons simplement substitués (K) et sur la ***Figure IV.27*** pour les échantillons doublement substitués (K/W).

Lors des mesures, à toutes les températures, l'intensité enregistrée sur l'échantillon 2%K atteint un état stationnaire tandis que l'intensité mesurée sur les composés 4%K et 6%K continue à diminuer après 1 heure d'enregistrement à 575°C, et cette fois-ci, le même comportement est observé également à 500°C. Par contre, les courbes d'Arrhénius résultantes sont linéaires (***Figure IV.26*** à gauche). Par ailleurs, il est à remarquer qu'à chaque température, les conductivités ioniques des échantillons 2%K, 4%K et 6%K sont comparables. L'amélioration de la compacité de l'échantillon 2%K (étant la plus faible) permettrait peut-être d'augmenter davantage sa conductivité ionique.

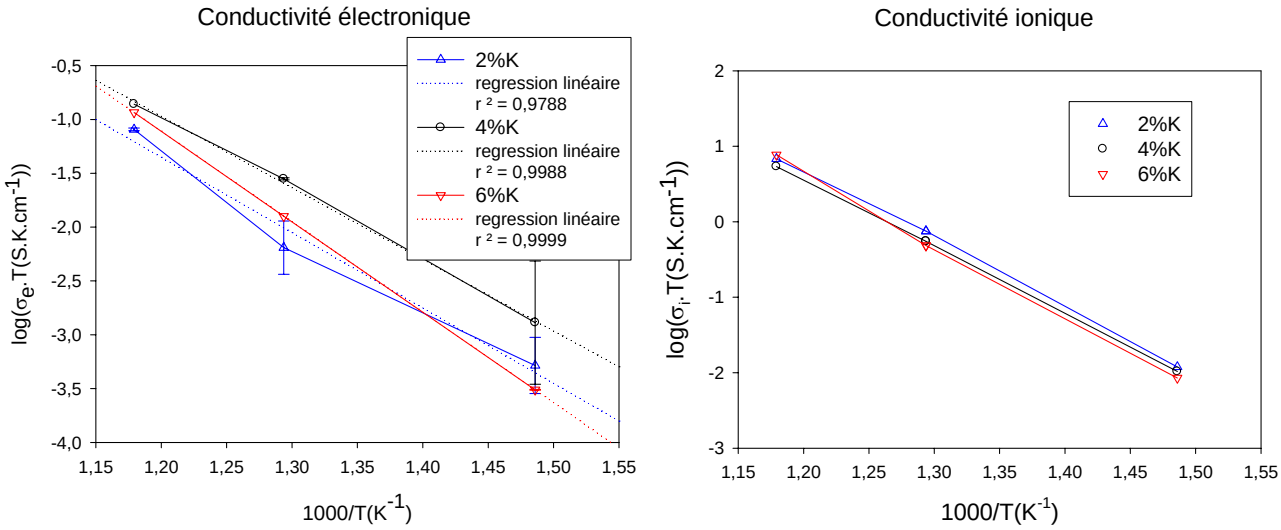


Figure IV.26. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 2%K, 4%K et 6%K.*

Les intensités mesurées sur les composés substitués doublement atteignent toutes un état stationnaire au bout d'une heure d'enregistrement à l'exception de celle du composé 4%K/70%W qui, enregistrée à 575°C, continue à décroître légèrement.

Un enregistrement supplémentaire à 725°C a été effectué sur le composé 6%K/70%W qui subit une forte démixtion à cette température. La démixtion se traduit par une chute de la conductivité électronique (***Figure IV.27*** à gauche). Cependant, il est intéressant de remarquer que, contrairement à

l'effet résistif de la formation de $CaMoO_4$ dans le composé 4%Ca, la formation de β-$KLaMo_2O_8$ et α-$La_2W_{1.59}Mo_{0.41}O_9$ par démixtion ne fait pas chuter la conductivité ionique du composé 6%K/70%W. Une étude approfondie de ces phases pourrait s'avérer fructueuse. Par ailleurs, bien que les conductivités électroniques des échantillons varient selon les taux de substitution et la température, sans logique notable, les conductivités ioniques de tous les composés doublement substitués sont similaires à toutes les températures. Les valeurs légèrement inférieures de la conductivité ionique de l'échantillon 6%K/70%W peuvent s'expliquer par la plus faible compacité de l'échantillon.

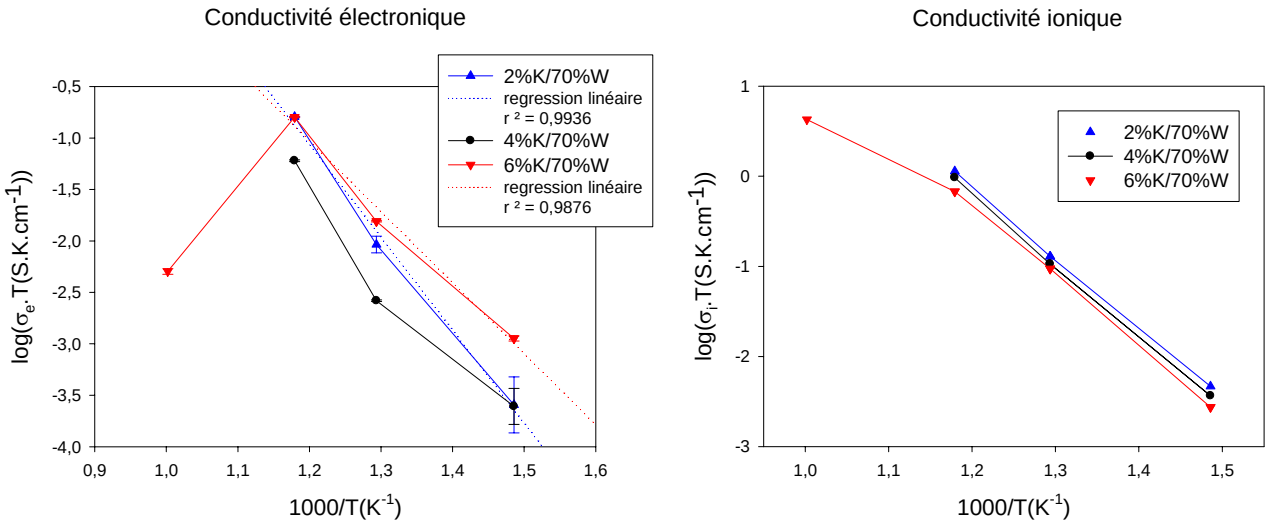


Figure IV.27. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 2%K/70%W, 4%K/70%W et 6%K/70%W.*

2.2. Effet des substitutions sur la conductivité ionique

Selon les températures, la conductivité ionique n'évolue pas de la même façon en fonction des taux de substitution sur le site du lanthane (***Figure IV.28***, ***Figure IV.29***, ***Figure IV.30***). Mais dans les cas des composés au baryum et au potassium, l'augmentation du taux de substitution a plutôt tendance à diminuer la conductivité ionique. Les meilleurs conducteurs ioniques des familles étudiées sont donc faiblement substitués.

Ainsi, A 400°C, les composés 2%K et 2%Ca sont les plus conducteurs, suivis des composés 7.5%Ba, 4%K et 3%Ca. Le composé 2%Ca est à exclure du fait de sa transition de phase (ou ses transitions, voir paragraphe 1.4.1 de ce chapitre) mais celles que présente le composé 3%Ca sous forme de poudre semblent avoir été supprimées par la mise sous forme de pastille. L'absence de saut sur sa courbe de conductivité le suggère et permet d'envisager ce matériau dans le cadre d'une application à températures intermédiaires.

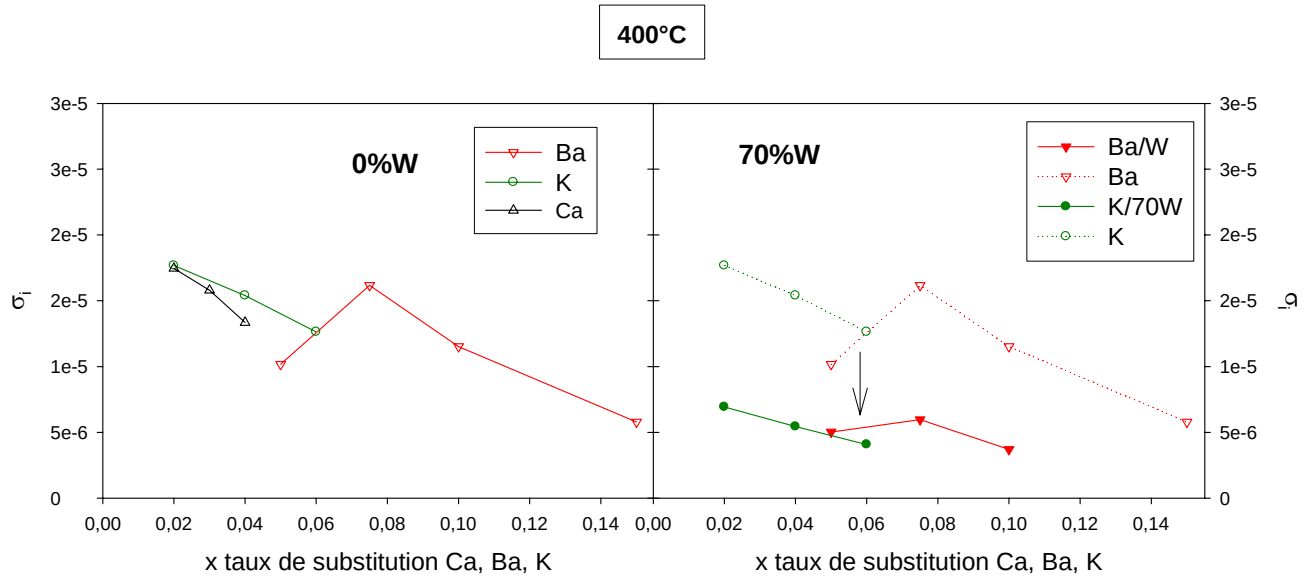


Figure IV.28. *Evolutions, à 400°C, des σ_i en fonction du taux de substitution en calcium, baryum et potassium pour les pastilles des composés substitués simplement (à gauche) et pour les pastilles des composés substitués doublement Ba/70%W et K/70%W en trait plein, comparées à celles des composés simplement substitués au baryum et potassium correspondants en pointillé (à droite). D'après la discussion du chapitre 3, nous avons supposé que le composé 2%Ca sous forme de pastille était de forme β métastable à 400°C.*

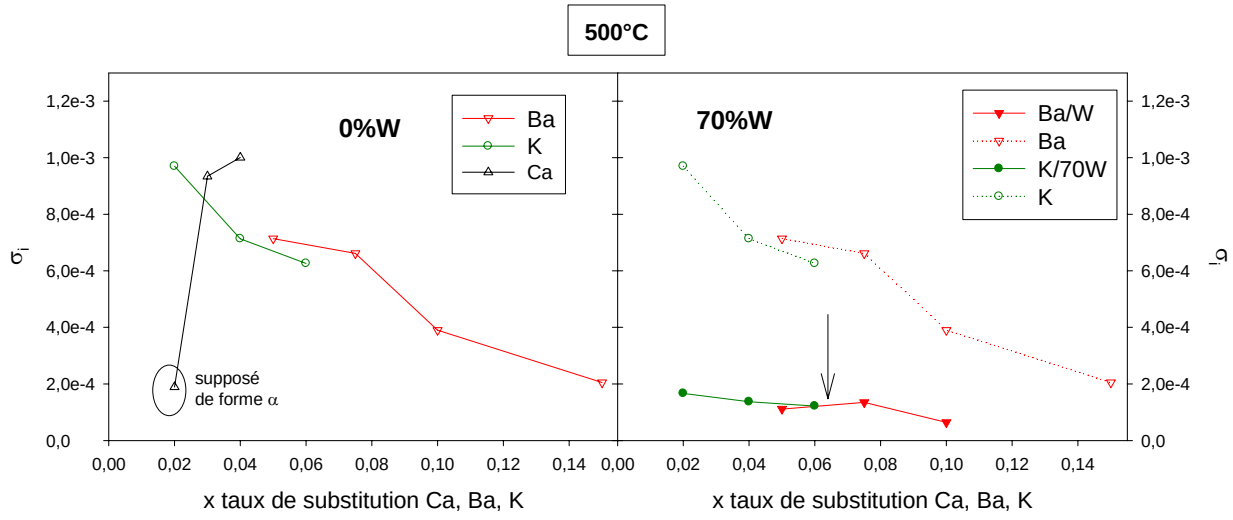


Figure IV.29. *Evolutions, à 500°C, des σ_i en fonction du taux de substitution en calcium, baryum et potassium pour les pastilles des composés substitués simplement (à gauche) et pour les pastilles des composés substitués doublement Ba/70%W et K/70%W en trait plein, comparées à celles des composés simplement substitués au baryum et potassium correspondants en pointillé (à droite). Rappelons qu'à 500°C, bien que le composé pulvérulent 2%Ca soit de forme α, la pastille 2%Ca est supposée être sous sa forme α (voir chapitre 3).*

A 500°C, les composés 2%K, 3%Ca et 4%Ca présentent les meilleures conductivités ioniques.

A 575°C, ce sont les conductivités ioniques des composés 4%Ca, 5%Ba et 6%K qui dominent. Remarquons qu'à toutes les températures, la conductivité ionique la plus faible des composés simplement substitués a été enregistrée sur l'échantillon 15%Ba et celle du composé 15%Ba/70%W est la plus basse de toute la série d'échantillons étudiée.

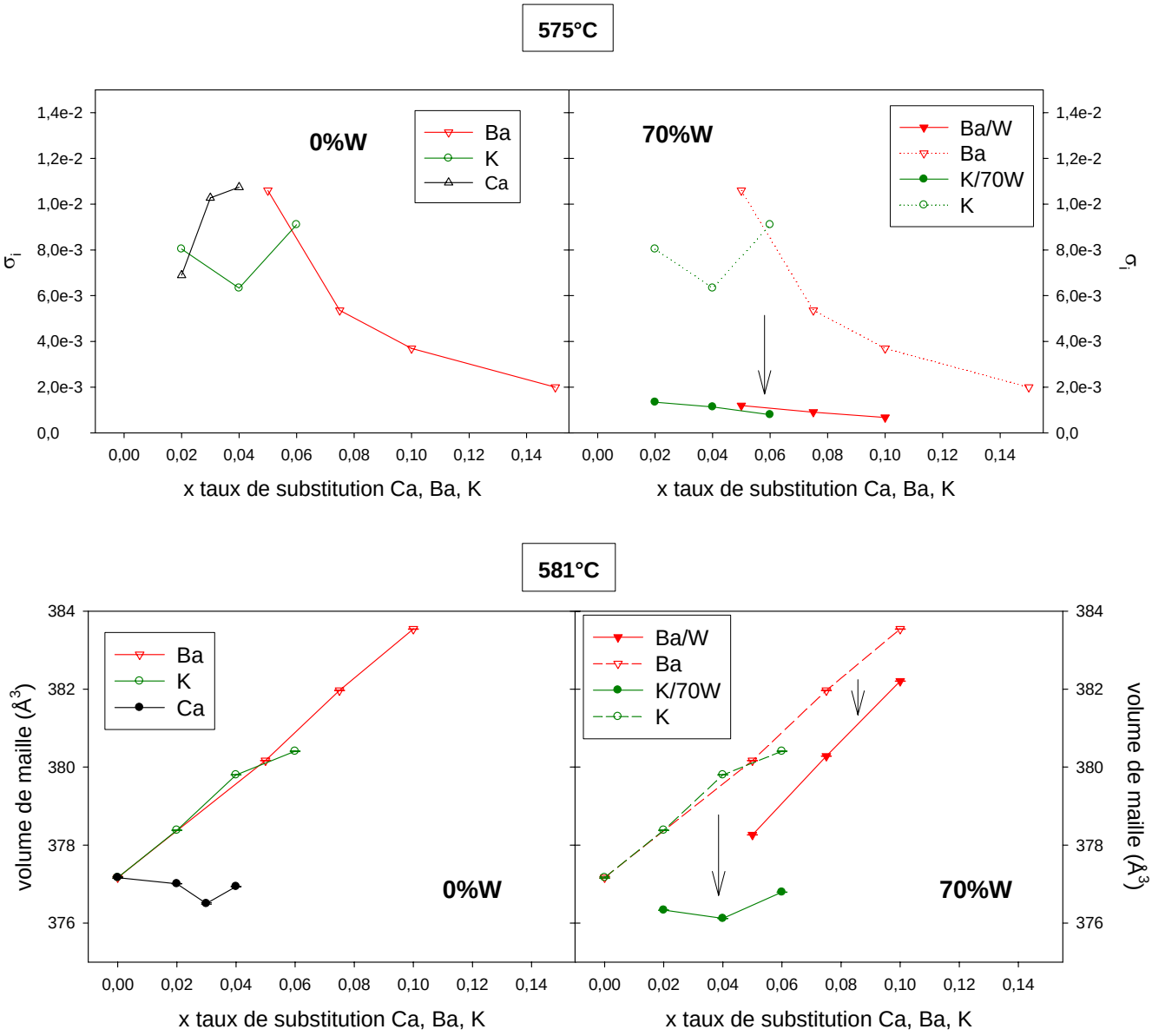


Figure IV.30. *En haut : évolution, à 575°C, de σ_i en fonction du taux de substitution en calcium, baryum et potassium pour composés sous forme de pastille. En bas : évolution, à 581°C, du volume de maille de ces mêmes composés sous forme de poudre, étudiés par thermodiffraction, en fonction du taux de substitution. Les évolutions de gauche concernent les composés substitués simplement tandis que les évolutions de droite concernent les composés substitués doublement Ba/70%W et K/70%W comparées à celles des composés substitués simplement (pointillés). Rappelons qu'à ces températures tous les composés sont sous leur forme β (voir chapitre 3).*

En fait, dans tous les composés simplement substitués au baryum, potassium et calcium, l'introduction supplémentaire de tungstène entraîne une diminution de la conductivité ionique à toutes les températures étudiées. Une diminution notable de la conductivité totale entre le composé 15%Gd et 15%Gd/60%W avait déjà été observée par Georges *et al.*[10]. La substitution supplémentaire de tungstène produit donc le même effet dans le cas des composés substitués de façon aliovalente que dans le cas des composés substitués par des cations isovalents. De plus, il est intéressant d'observer que le tungstène semble amenuiser les variations induites par l'augmentation du taux de baryum ou

potassium substitué. Ainsi, à 400, 500 et 575°C, la conductivité ionique des composés doublement substitués varie peu en fonction des taux de substitution en baryum et potassium.

Mais avant de pouvoir envisager une quelconque application pour ces composés, il faudrait tester leur stabilité sous différentes atmosphères et vérifier leur stabilité dans le temps en commençant, par exemple, par tester la reproductibilité des mesures de conductivité au cours de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement.

Par ailleurs, l'effet des substitutions sur la conductivité ionique à 575°C est comparé à l'effet de ces mêmes substitutions sur le volume de maille observé à 581°C, une température proche de 575°C (***Figure IV.30*** en bas). A ces températures tous les composés sous forme de pastille sont sous leur forme β (du moins en surface).

Tout d'abord, remarquons que l'augmentation des volumes de maille avec les taux de substitution en baryum et potassium n'est pas liée à une augmentation de la conductivité ionique. C'est même le contraire qui est observé dans les composés au baryum : la conductivité ionique diminue alors que le volume de maille augmente avec le taux de substitution.

Concernant les composés au calcium, si l'on exclut l'écart (commenté dans le chapitre 3) observé à x=0.03 sur l'évolution du volume de maille des composés au calcium, le volume est pratiquement invariant avec le taux de substitution en calcium, diminuant très légèrement, alors que la conductivité augmente modérément de $3.8\times10^{-3}S.cm^{-1}$.

Dans le cas des composés K/70%W, les conductivités restent à peu près constantes en fonction du taux de substitution, tout comme les volumes de maille. Ceci n'est pas le cas des composés Ba/70%W dont le volume de maille augmente avec le taux de substitution en baryum alors que la conductivité ionique reste invariante. Par contre, dans les deux cas, la substitution supplémentaire du tungstène entraîne une baisse générale des volumes de maille comme elle provoque la diminution des conductivités ioniques des composés au baryum et au potassium.

2.3. Calcul du nombre de transport ionique et des énergies d'activation relatives aux transports électronique et ionique

Le nombre de transport ionique t_i permet d'évaluer la proportion de la conductivité ionique par rapport à la conductivité électronique. De ce fait, t_i peut être calculé pour chaque matériau, à chaque température, à partir de la conductivité électronique et de la conductivité totale *via* la relation :

$$t_i = 1 - \left(\frac{\sigma_e}{\sigma} \right)$$ Où σ est la conductivité totale ($\sigma = \sigma_e + \sigma_{ion}$)

Tableau IV.6. *Nombres de transport ionique t_i à 400, 500 et 575°C (et à 725°C dans le cas du composé 6%K/70%W).*

	Nombre de transport ionique : t_i			
Composés	**400 °C**	**500 °C**	**575 °C**	**725°C**
2%Ca	0.919	0.927	0.986	
3%Ca	0.916	0.995	0.995	
4%Ca	0.932	0.995	0.992	
5%Ba	0.822	0.943	0.973	
7.5%Ba	0.903	0.978	0.978	
10%Ba	0.896	0.889	0.943	
15%Ba	0.879	0.977	0.980	
5%Ba/70%W	0.780	0.867	0.867	
7.5%Ba/70%W	0.785	0.885	0.861	
10%Ba/70%W	0.747	0.850	0.850	
2%K	0.958	0.991	0.988	
4%K	0.889	0.952	0.975	
6%K	0.965	0.975	0.985	
2%K/70%W	0.948	0.933	0.876	
4%K/70%W	0.937	0.976	0.941	
6%K/70%W	0.709	0.859	0.809	0.999

Les valeurs de transport ionique obtenues (***Tableau IV.6***) devant être considérées comme approximatives, nous ne comparerons pas de façon détaillée les évolutions observées selon la température, la nature des substituants ou les taux de substituions. Toutefois, les résultats montrent que, sous flux d'air sec, tous les composés sont des conducteurs très majoritairement ioniques avec des nombres de transport ionique compris entre 0.75 et 0.999 aux températures étudiées. En outre, nous pouvons remarquer que les composés doublement substitués Ba/70%W présentent des valeurs de t_i globalement inférieures à celles des autres composés aux mêmes températures. Entre 400 et 575°C, les nombres de transport du composé 6%K/70%W sont également plus faibles que ceux des autres composés mais à 725°C, alors que les phases β-$KLaMo_2O_8$ et α-$La_2W_{1.59}Mo_{0.41}O_9$ commencent à se former via sa démixtion, la conductivité électronique chute et t_i affiche alors la valeur très élevée de 0.999.

En supposant une évolution thermique des conductivités ionique et électronique du type loi d'Arrhenius $\sigma T = \sigma_0 \exp(-Ea/RT)$, nous avons estimé les énergies d'activation ionique et électronique à partir de la pente des segments 400-500°C et 500-575°C. Ces valeurs, ainsi que celles de σ_0, sont reportées au ***Tableau IV.7***.

Tableau IV.7. *Energies d'activation des conductivités ionique (Ea_i) et électronique (Ea_e) et Log σ_0 ionique entre 400 et 500°C et entre 500 et 575°C. Déduites de mesures effectuées dans l'air.*

	400-500°C			500-575°C		
	Ea_e	**Ea_i**	**Log σ_0**	**Ea_e**	**Ea_i**	**Log σ_0**
Composés	eV	eV	Log(S.cm^{-1}.K)	eV	eV	Log(S.cm^{-1}.K)
2%Ca	1.08	1.13	6.53	1.48	2.78	17.28
3%Ca	0.60	1.89	12.19	1.87	1.88	12.09
4%Ca	0.83	1.95	12.91	2.15	1.86	12
5%Ba	1.43	1.97	12.57	1.43	2.10	13.44
7.5%Ba	1.01	1.73	10.96	1.66	1.64	10.43
10%Ba	1.67	1.64	10.18	1.22	1.76	10.97
15%Ba	0.87	1.66	10.03	1.68	1.78	10.83
5%Ba/70%W	1.18	1.45	8.40	1.86	1.86	11.04
7.5%Ba/70%W	1.13	1.46	8.54	1.67	1.51	8.83
10%Ba/70%W	1.05	1.34	7.42	1.84	1.84	10.71
2%K	1.13	1.86	11.98	1.90	1.66	10.71
4%K	1.32	1.78	11.36	1.32	1.71	10.92
6%K	1.67	1.81	11.50	1.67	2.09	13.28
2%K/70%W	1.61	1.49	8.81	2.15	1.64	9.80
4%K/70%W	1.06	1.51	8.86	2.36	1.66	9.87
6%K/70%W	1.18	1.59	9.31	1.76	1.49	8.66

L'énergie d'activation électronique Ea_e ne suit pas de tendance particulière en fonction des taux de substitutions en calcium, baryum et potassium. Les valeurs sont comprises entre 0.6 et 2.36 eV et pour la plupart des composés augmentent avec la température.

L'énergie d'activation ionique Ea_i varie entre 1.1 et 2.8 eV, valeurs supérieures à l'énergie d'activation de α-$La_2Mo_2O_9$, de l'ordre de 1.1 eV. La moyenne des valeurs de Ea_i entre 400 et 500°C est de 1.64 eV. Cette valeur appartient au domaine d'énergies d'activation [1.4-1.7 eV] observé à 375°C par Georges *et al.*[11] sur des composés LAMOX substitués simplement par du tungstène. Nous pouvons remarquer qu'en fonction du taux de substitution en potassium, les Ea_i des composés K et K/70%W varient peu. Les composés substitués simplement par du baryum ont à peu près la même énergie d'activation d'environ 1.7 eV à l'exception du composé 5%Ba. Bien que ce dernier soit le plus conducteur, son énergie d'activation est la plus élevée. Dans la majorité des cas, les énergies d'activation ionique ne semblent pas évoluer de 400-500°C à 500-575°C. Une conclusion hâtive à cette constatation serait d'en déduire que la conductivité ionique de ces matériaux LAMOX suit une loi d'Arrhenius dans tout le domaine thermique, et que l'anomalie précédemment interprétée (§1.5.2)

comme résultant d'une transition Arrhenius/VTF a en fait une origine électronique. A ce point, nous ne pouvons pas suivre ce raisonnement pour deux raisons principales :

- le domaine thermique considéré est plutôt étroit (400-575°C) et le nombre de points (3) trop faible pour aboutir à une conclusion probante. Pour y parvenir, il aurait fallu effectuer des points de mesures de conductivité électronique plus rapprochés et dans un domaine thermique plus large. Nous n'avons pas eu le temps matériel d'effectuer ces mesures ;
- il se trouve que, dans la plupart des cas, les trois points de mesure se situent à des températures telles que, de toute façon, une évolution thermique anormale de la conduction ionique ne serait pas détectable, l'alignement des mesures étant fortuit (voir ***Figure IV.31***).

Les précédentes remarques montrent que les valeurs d'énergie d'activation et des facteurs pré-exponentiels ioniques Ea_i et σ_0 reportées au ***Tableau IV.7*** n'ont en fait pas de réelle signification physique dans le cadre d'une interprétation des courbes de conductivité en terme de transition Arrhenius/VTF. Dans ce cadre en effet, dans la zone haute température 500-575°C, nous n'aurions plus un régime thermiquement activé mais assisté par les vibrations du réseau, et la zone basse température 400-500°C, quant à elle, ne serait pas pleinement caractéristique d'un régime Arrhenius (voir ***Figure IV.31***).

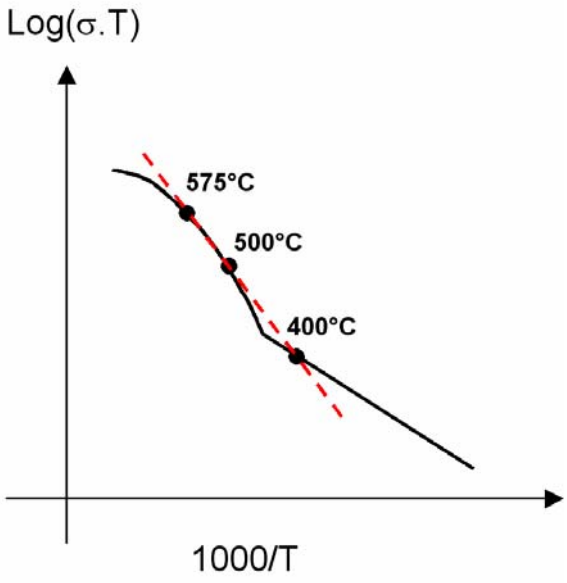


Figure IV.31. *Positionnement approximatif des points de mesures de conductivité électronique sur les courbes de conductivité totale pour la plupart des composés étudiés. L'alignement apparent ne présume en rien de la forme de la courbe de conductivité ionique.*

Dans la fin de ce chapitre, nous allons tout de même tenter d'obtenir quelques paramètres approximatifs représentatifs des deux régimes Arrhenius et VTF à partir des courbes de conductivité totale. Pour cela, étant donnée la faible proportion (surtout à haute température) de la part de conductivité électronique par rapport à la part ionique dans tous les composés étudiés (voir

Tableau IV.6), nous supposerons que les variations thermiques de conductivité totale reflètent essentiellement les variations de conductivité ionique. Conscients des limites d'une telle analyse et de l'imprécision qui en découle (surtout à basse température où la part électronique est plus importante) nous la limiterons volontairement à quelques composés, typiquement ceux pour lesquels la stabilité thermique est la plus large.

2.4. Analyse de quelques courbes de conductivité totale

Dans ce paragraphe, les courbes de conductivité totale de quelques composés substitués (les plus stables thermiquement) sont comparées à celle de $La_2Mo_2O_9$ et de la meilleure zircone stabilisée, YSZ 8%. L'évolution thermique de ces courbes sera commentée et nous essaierons de modéliser les données enregistrées par des modèles de type Arrhenius à basse température et VTF à haute température.

Dans la ***Figure IV.32*** sont reportées les courbes de conductivité totale des composés 5%Ba, 2%K et 4%K, où elles sont comparées à celles de $La_2Mo_2O_9$ et de 8%YSZ.

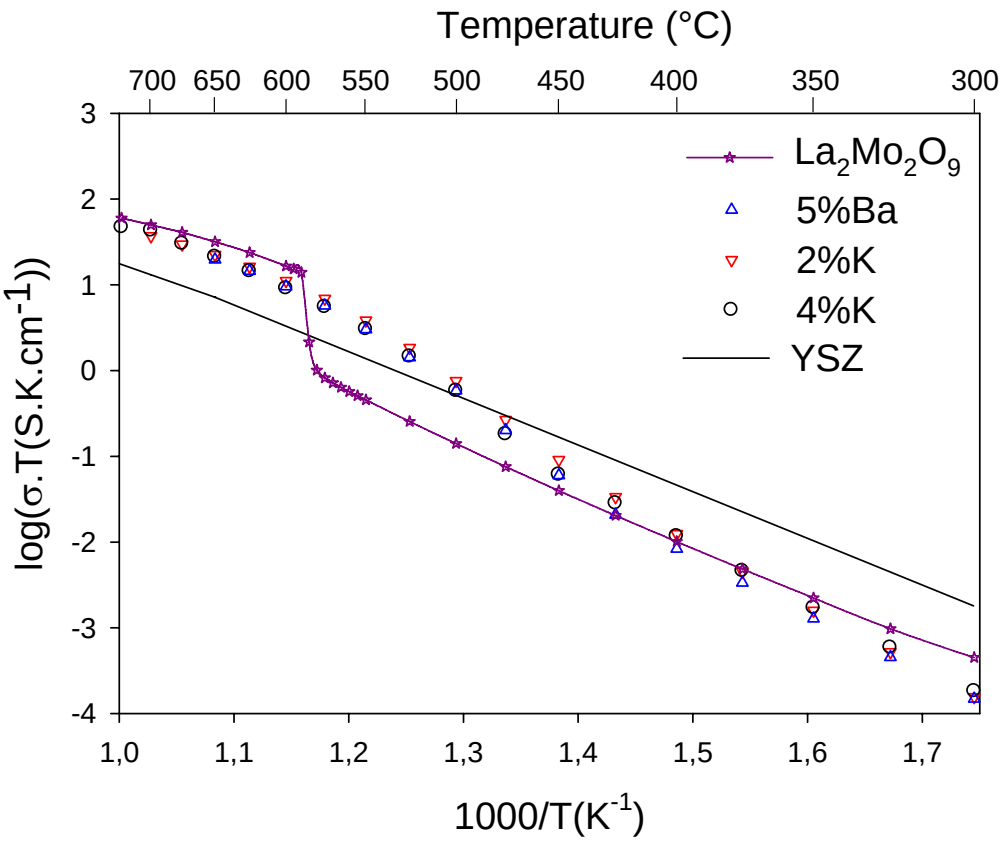


Figure IV.32. *Courbes de conductivité totale des composés 5%Ba, 2%K et 4%K dans leur domaines de stabilité thermique, comparées à celles de $La_2Mo_2O_9$ et 8%YSZ (d'après J.T.S.Irvine).*

Pour le composé 5%Ba, les points de mesure situés au-dessus de 650°C n'ont pas été pris en compte car, d'après l'étude de reproductibilité du paragraphe 1.4.2, la conductivité chute à partir de cette température, très probablement à cause de la démixtion. Pour 2%K, aucun phénomène de démixtion n'a été mis en évidence par DRX et la courbe de conductivité de ce composé ne présente pas d'accident lors du chauffage. On peut donc penser qu'il est resté stable lors de l'enregistrement d'impédance. Les tests de reproductibilité ont également montré que c'est aussi apparemment le cas du composé 4%K. De ce fait nous avons tenté, en négligeant la contribution électronique, de modéliser les courbes de conductivité des composés 5%Ba, 2%K et 4%K avec les modèles Arrhenius et VTF à basse et haute température, respectivement. Les résultats sont présentés sur la ***Figure IV.33*** et la ***Figure IV.34*** et par le ***Tableau IV.8***. En raison de la part électronique non prise en compte par les modèles, les paramètres obtenus sont nécessairement approximatifs.

A basse température dans le domaine Arrhenius, pour les trois compositions 5%Ba, 2%K et 4%K, les valeurs d'énergie d'activation et de Log(σ_0) sont moins élevées que les valeurs ioniques trouvées précédemment à plus haute température (***Tableau IV.6***). Ceci n'a rien de surprenant compte tenu du fait que les valeurs précédentes étaient surestimées par rapport au régime Arrhenius (voir ***Figure IV.30***). Pour autant, les valeurs données au ***Tableau IV.8*** ne doivent pas être considérées comme incontestables en raison de la part électronique non prise en compte. Pour la substitution au potassium, Ea et σ_0 diminuent légèrement avec le taux de substitution.

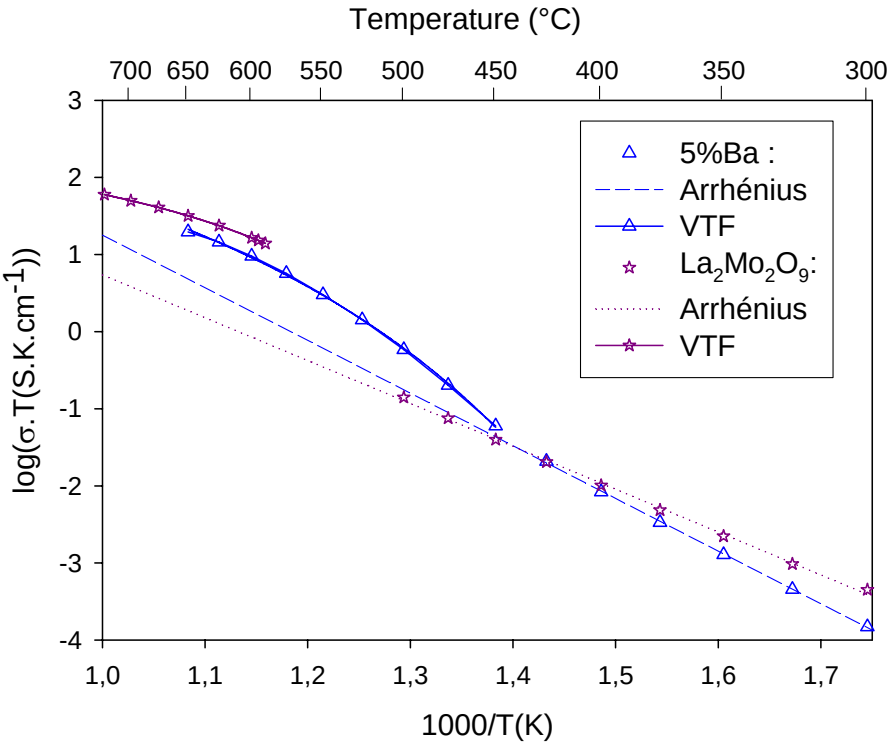


Figure IV.33*. Modélisation de la courbe de conductivité du composé 5%Ba par un modèle de type VTF. La partie basse température a un comportement de type Arrhénius.*

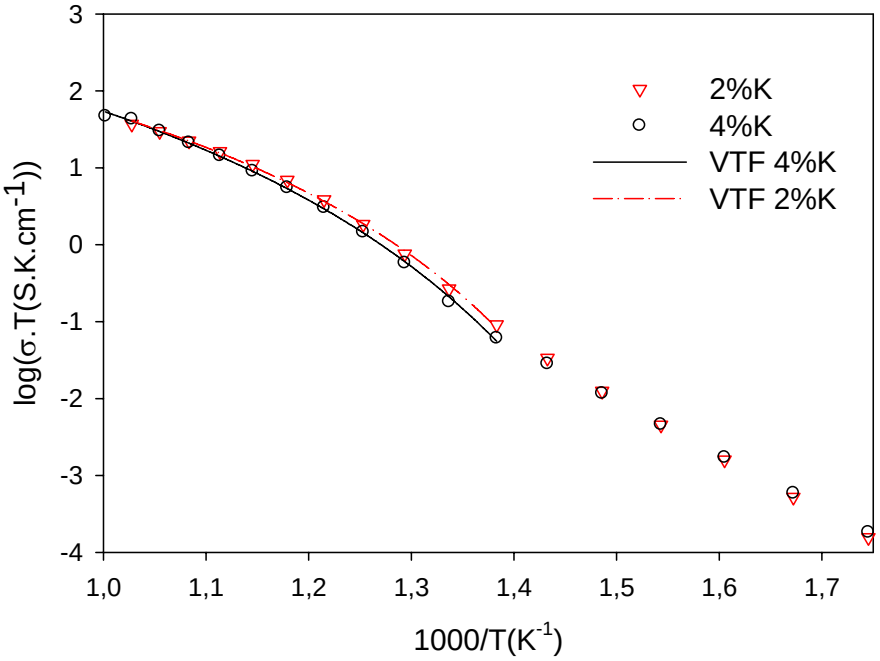


***Figure IV.34**. Modélisation des courbes des composés 2%K et 4%K à haute température à l'aide d'un modèle VTF.*

A haute température, la température T_0 d'apparition du régime VTF est du même ordre de grandeur pour les trois composés substitués, d'environ 130K inférieure à celle de $La_2Mo_2O_9$ (cette dernière devant toutefois être considérée avec précaution étant donné l'étroit domaine thermique sur lequel elle est calculée au-dessus de la transition α/β). Avec le taux de substitution au potassium, la pseudo-énergie d'activation B et σ_0 semblent augmenter légèrement tandis que T_0 diminue légèrement. Georges *et al.* avaient observé des pseudo-énergies d'activation comprises entre 0.05 et 0.3 eV sur les composés substitués au tungstène, c'est également le cas ici pour les trois composés.

***Tableau IV.8.** Paramètres des modèles Arrhenius et VTF obtenus après modélisation des courbes de conductivité des composés $La_2Mo_2O_9$, 5%Ba, 2%K et 4%K.*

Composition	**Arrhénius :** A basse température		**VTF :** à haute température		
	$\sigma T = \sigma_0 \exp\{-Ea/RT\}$		$\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp\{-B/R(T-T_0)\}$		
	Ea_{Arr} (eV)	$Log(\sigma_0(S.cm^{-1}.K))$	B_{VTF} (eV)	To (K)	$Log(\sigma_0(S.cm^{-1}.K^{1/2}))$
$La_2Mo_2O_9$	1.10 (2) (forme α)	6.29 (13) (forme α)	0.061 (2) (forme β)	{*659 (5)*} (forme β)	1.85 (3) (forme β)
5%Ba	1.36 (2)	8.08 (10)	0.19 (2)	526 (14)	2.32 (19)
2%K	1.47 (2)	9.15 (13)	0.16 (2)	546 (15)	1.97 (17)
4%K	1.388 (5)	8.46 (4)	0.19 (2)	530 (13)	2.26 (15)

3. Conclusion

Comme nous l'avions déjà observé sur le composé 4%Ca, la démixtion des composés au baryum, baryum/tungstène et potassium se traduit également par une chute de la conductivité, à une température variant avec le composé. La mise en forme et le frittage n'ont donc pas d'influence sur la démixtion de ces composés. Dans le composé 6%K/70%W, nous avons remarqué que la démixtion menant à l'apparition de β-$KLaMo_2O_8$ et α-$La_2W_{1.59}Mo_{0.41}O_9$ vers 625°C n'entraîne pas de chute de conductivité comme dans les autres familles de composés étudiées. Il serait donc intéressant d'étudier ces phases de façon plus approfondie.

Par ailleurs, la technique de spectroscopie d'impédance paraît être plus sensible à la détection de ce phénomène que la technique de thermodiffraction des rayons X (à moins que les conditions de mesures ne favorisent l'apparition du phénomène). Ainsi, alors qu'aucun signe de démixtion n'avait été mis en évidence sur les thermodiffractogrammes des composés 5%Ba et 5%Ba/70%W, leurs courbes de conductivité présentent une chute de conductivité caractéristique de ce phénomène. Et de façon générale, la manifestation du phénomène de démixtion par spectroscopie d'impédance a lieu à température inférieure à celle observée par thermodiffraction. Ce phénomène, nuisant aux propriétés électriques des matériaux, impose de ne pas chauffer les échantillons à trop haute température. Nous avons montré qu'en restant au dessous de 575°C, tous les échantillons étudiés dans ces conditions (à l'exception du composé 2%K/70%W), dont la démixtion avait été mise en évidence par thermodiffraction, semblent rester stables et permettent d'obtenir des courbes de conductivité superposables lors d'un cycle chauffage/refroidissement. Des études sur un plus grand nombre de cycles seraient à faire pour tester le vieillissement des matériaux.

La méthode de l'électrode bloquante nous a permis d'évaluer la part de conductivité électronique des matériaux. Tous se sont révélés être majoritairement des conducteurs ioniques.

Par rapport à $La_2Mo_2O_9$, aucune substitution aliovalente n'entraîne d'amélioration de la conductivité ionique au-dessus de 580°C. De plus, dans tout le domaine thermique, les composés les plus substitués (10%Ba, 15%Ba, 6%K) présentent les conductivités ioniques les plus faibles. Et la substitution double au tungstène accroît cette diminution. Cependant, en dessous de 580°C, la plupart des composés améliorent la conductivité ionique de $La_2Mo_2O_9$ du fait de la stabilisation de la forme β, plus conductrice à température intermédiaire. De plus, la plupart des composés substitués simplement ont une conductivité supérieure à celle de 8%YSZ dès 500°C (±25°C selon les composés).

Les courbes de conductivité présentent une évolution thermique non linéaire typique des composés LAMOX de forme β. Cette dernière se caractérise par une augmentation de la conductivité par rapport au régime d'Arrhenius (à partir d'environ 450°C pour les composés substitués simplement, et à partir d'environ 550°C pour les composés Ba/W) avant de plafonner à plus haute température. Les composés K/W n'ont pas été chauffés assez haut pour pouvoir confirmer ou infirmer la présence

de cette transition. Dans le cas des composés LAMOX issus de substitutions isovalentes , cet écart à la linéarité a été interprété comme provenant d'une transition de mécanisme de transport, activé à basse température (Arrhénius), à assisté par le réseau à haute température (Vogel-Tammann-Fulcher ou VTF). Nous proposons de nouveau cette explication afin d'expliquer les mêmes variations observées sur les courbes de conductivité de nos composés résultant de substitutions aliovalentes. Dans la plupart des compositions, le phénomène de démixtion apparaissant entre 600 et 725°C selon les échantillons, ne permet pas de calculer les paramètres VTF. La modélisation des courbes de conductivité des composés 5%Ba, 2%K et 4%K en négligeant leur part électronique s'est toutefois révélée possible de part et d'autre de la transition, ce qui ne suffit pourtant pas à valider l'existence du régime VTF qui demande à être corroboré par d'autres techniques.

Références

[1] Macdonald, D.D. ; *Application of electrochemical impedance spectroscopy in electrochemistry and corrosion science*; Varma, R and Selman, J.R., **1991**, John Wiley & Sons Inc.; New York, USA

[2] Macdonald, J.R. ; *Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems*, **1987**, John Whiley and Sons, Inc., New York, USA

[3] Johnson, D.; *ZView software* ; **2005**, 2.8d, Scribner Associates, Inc.

[4] Georges, S.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Steil, M.C.; Skinner, S.J.; Wiemhöfer, H.-D., Lacorre, P.; *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, **2004**, 7, 51-57

[5] Electrochimie des Solides ; Desportes, C. ; Duclot, M. ; Fabry, P. ; Fouletier, J. ; Hammou, A. ; Kleitz, M. ; Siebert, E. ; Souquet, J.L. ; Collection Grenoble Sciences, presses universitaires de Grenoble, **1994**

[6] Vogel, H ; *Phys. Z.* ; **1921**, 22, 645

[7] Tamman, G. ; Hesse, W. ; *Z.Anorg.Allgem.Chem.* ; **1926**, 156, 245

[8] Fulcher, G.S. ; *J. Am. Ceram. Soc.* ; **1925**, 77, 3701

[9] Ratner, A.M. ; *Polymer Electrode Reviews ;* MacCallum, J.R.; Vincent C.A., Eds.; Elsevier Applied Science : London, **1987**; Vol. 1, p173-236

[10] Georges, S.; Goutenoire, F.; Lacorre, P.; Steil, M.C.; *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 3619-3627

[11] Georges, S. ; Bohnké, O. ; Goutenoire, F. ; Laligant, Y. ; Fouletier, J. ; Lacorre, P. ; *Solid State Ionics*, **2006**, 177, 1715-1720

Chapitre 5 : Etude des propriétés électriques et catalytiques des composés LAMOX substitués au vanadium

1. PROPRIETES ELECTRIQUES DES COMPOSES LAMOX SUBSTITUES AU VANADIUM 208

1.1. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE TOTALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 208

1.2. CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE DES COMPOSES SUBSTITUES PAR DU VANADIUM 213

1.3. COMPARAISON DES CONDUCTIVITES TOTALES AVEC CELLES DE $La_2Mo_2O_9$ ET DE 8%YSZ 216

2. ETUDE PAR RPE 217

2.1. MOTIVATIONS DES ETUDES PAR RPE 217

2.2. PRINCIPE ET ASPECTS THEORIQUES DE LA TECHNIQUE RPE 218

2.2.1. Apport de la technique RPE 218

2.2.2. Principe expérimental de la RPE 218

2.2.3. Bases théoriques de la RPE 219

2.3. MISE EN ŒUVRE DE L'EXPERIMENTATION RPE 220

2.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX 221

2.4.1. Composés préparés par voie solide : 2.5%V et 5%V 222

2.4.2. Composé préparé par voie du complexe polymérisable : 2.5%V CP 228

2.4.3. Discussion et conclusion 229

PROPRIETES CATALYTIQUES DES COMPOSES $LA_2MO_2O_9$ ET 5%V : OXYDATION DE L'ISOBUTANE EN ACIDE METHACRYLIQUE 231

3.1. INTRODUCTION 231

3.1.1. Intérêts industriels, enjeux économiques et environnementaux 231

3.1.2. Evaluation des performances d'un catalyseur 232

3.1.3. Les catalyseurs issus de la littérature 233

3.1.4. Recherche de nouveaux catalyseurs plus efficaces 236

3.2. ETUDE DE NOUVEAUX CATALYSEURS MULTIPHASIQUES A BASE D'HETEROPOLYCOMPOSES PHOSPHOMOLYBDIQUES DE STRUCTURE KEGGIN ET DE LAMOX 237

3.2.1. Tests préliminaires 237

3.2.2. Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LM 238

3.2.3. Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LMV 240

3.3. INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE CSTEV /LMV 243

3.3.1. Optimisation de la surface spécifique 243

3.3.2. Résultats des tests 248

3.4. COMPARAISON DES PROPRIETES CATALYTIQUES OBTENUES AVEC CELLES DE LA LITTERATURE 249

3.5. DISCUSSION 250

4. CONCLUSION 252

Introduction

Dans une première partie, les propriétés électriques des composés LAMOX substitués au vanadium (α-2.5%V et β-5%V) seront caractérisées de la même façon que l'ont été celles des composés substitués au calcium, baryum, baryum/tungstène, potassium et potassium/tungstène dans le chapitre précédent.

Dans l'optique d'étudier l'effet de la méthode de synthèse sur la conductivité du composé 5%V, cette composition a été également synthétisée par polymérisation de complexe (CP) selon deux méthodes (cf. chapitre 2). La première méthode CP (avec éthylène glycol) nécessite l'utilisation de béchers en téflon afin d'éviter l'attaque des béchers en pyrex par le gel, et la pollution des échantillons. En conséquence, c'est la 2ème méthode CP, plus simple par rapport à la première (éthylène glycol non nécessaire, béchers non attaqués) qui a été choisie pour l'étude.

Quelle que soit la méthode de synthèse, une brusque baisse de la conductivité totale de 5%V (et 5%V(CP)), reproductible et non réversible, sera mise en évidence à 650°C. L'utilisation des techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) nous permettra d'émettre des hypothèses quant à l'origine de cette chute de conductivité.

Les oxydes de lanthane, de molybdène, ou de vanadium sont connus pour être de très bons catalyseurs d'oxydation sélective et de déshydrogénation oxydante. Il semblait donc naturel de tester les propriétés des matériaux LAMOX substitués au vanadium dans ce domaine. C'est ce qui sera fait dans la fin de ce chapitre, où les propriétés catalytiques des composés $La_2Mo_2O_9$ et 5%V vis-à-vis de l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique seront présentées.

1. Propriétés électriques des composés LAMOX substitués au vanadium

1.1. Etude de la conductivité totale par spectroscopie d'impédance

Avant de procéder aux mesures, un changement de couleur a été observé sur les pastilles des composés 2.5%V et 5%V(CP), après leur frittage à 925°C pendant respectivement 24 et 12 heures. Les pastilles de ces composés, blanches après leur mise en forme, deviennent grises claires après leur frittage. Un diagramme de DRX, enregistré sur l'une des faces de la pastille du composé 2.5%V, ne révèle aucun changement perceptible d'un point de vue structural, ni la présence d'impureté(s). Cette pastille a alors été broyée et un second diagramme de DRX a été enregistré sur la poudre résultante, sans changement : les diagrammes de la pastille avant et après son changement de couleur sont identiques. Notons également que la pureté de la poudre broyée avait été contrôlée par DRX avant le pastillage.

Une 2ème pastille du composé 2.5%V, restée blanche après un frittage dans les mêmes conditions que la première pastille, n'a pas prouvé la reproductibilité de ce changement de couleur. Cependant, le fait que le composé 5%V(CP) devienne également gris après frittage mène à penser que ce comportement est propre à ce type de composé et ne résulte pas d'une impureté extérieure, introduite dans l'échantillon lors de sa manipulation ou présente dans les réactifs de départ. De plus, la 2ème pastille de 2.5%V n'a pas été synthétisée selon le même protocole thermique. Ainsi, la 1ère pastille a été synthétisée à une température supérieure à la deuxième (***Tableau V.1***). Ceci tendrait à montrer que le changement de couleur de cet échantillon dépend de sa température de synthèse.

Tableau V.1. *Conditions de synthèse des échantillons 1 et 2 du composé 2.5%V dont les pastilles 1 et 2, respectivement, sont issues.*

Echantillon n°	Conditions de synthèse des échantillons du composé 2.5%V
1	500°C/12h - 750°C/12h - 900°C/12h - 925°C/20h (**pur par DRX**)
2	500°C/12h - 750°C/12h - 900°C/12h - 900°C/12h (**pur par DRX**)

Les courbes d'Arrhénius obtenues lors du chauffage et du refroidissement du composé 2.5%V, de forme α à température ambiante, sont représentées ***Figure V.1***. Il est important de rappeler à ce stade qu'aucun signe de démixtion n'a été observé par thermodiffraction des rayons X dans ce composé (cf. chapitre 3). Les conductivités mesurées lors du chauffage sont les mêmes que lors du refroidissement, hormis entre 475 et 550°C. Un saut de conductivité est alors observé, comme dans le cas de $La_2Mo_2O_9$ et du composé 2%Ca, marquant le passage de la forme α à la forme β. Un léger

hystérésis est observé entre les sauts lors du chauffage et du refroidissement. Comme pour $La_2Mo_2O_9$, le saut se produit à température légèrement plus haute lors du chauffage. Entre 550 et 725°C, l'évolution n'est pas tout à fait linéaire car, comme pour $La_2Mo_2O_9$, la conductivité a tendance à plafonner avec l'augmentation de la température.

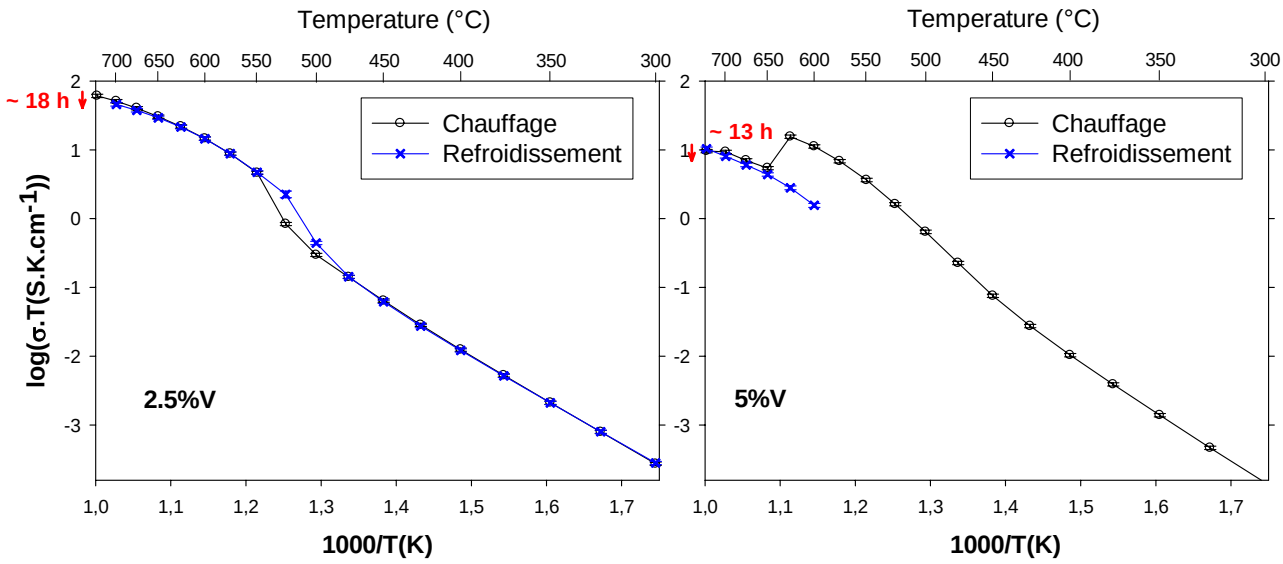


Figure V.1. *Evolution thermique des conductivités totales des échantillons 2.5%V et 5%V entre 300 et 725°C, au cours de leur chauffage et de leur refroidissement. Les spectres d'impédance correspondant ont été enregistrés avec une pause respectivement d'environ 18h et 13h à 725°C*

Comme les autres composés LAMOX de forme β étudiés dans le chapitre 4, au cours de son chauffage, le composé 5%V voit sa conductivité augmenter légèrement entre 425 et 450°C et s'écarter d'une évolution de type Arrhénius (***Figure V.1*** à droite). Cependant, à plus haute température, une chute de conductivité est observée entre 625 et 650°C. Notons que le composé 2.5%V, de forme α à température ambiante, ne donnait pas lieu à ce type de comportement. Cette baisse soudaine de conductivité est irréversible et s'accompagne d'un changement de profil des spectres d'impédance puis d'une dégradation de la qualité des spectres (voir ***Figure V.2***) similaires à ceux observés pour les composés 5%Ba et 10%Ba/70%W, chauffés dans le domaine thermique de leur démixtion (cf. chapitre 4, paragraphe 1.4.2). En dessous de 600°C, il n'est plus possible de modéliser les spectres, de plus en plus bruités, avec le modèle choisi. Bien qu'aucune impureté n'ait été détectée entre 24 et 900°C par thermodiffraction sur l'échantillon pulvérulent, des variations de profil ont été observées sur les thermodiffractogrammes enregistrés entre 24 et 634°C. Donc ce n'est qu'au dessus de 630°C que la symétrie du composé 5%V devient parfaitement cubique. Mais la technique de DRX ne permet pas d'expliquer la chute soudaine de conductivité observée à 625°C.

Une deuxième série de mesures a alors été effectuée sur une nouvelle pastille de 5%V. La variation brusque de conductivité a été de nouveau observée dans le même domaine de température

montrant la reproductibilité du phénomène. De plus, un deuxième chauffage effectué sur cet échantillon montre que le changement de la forme des spectres d'impédance est irréversible.

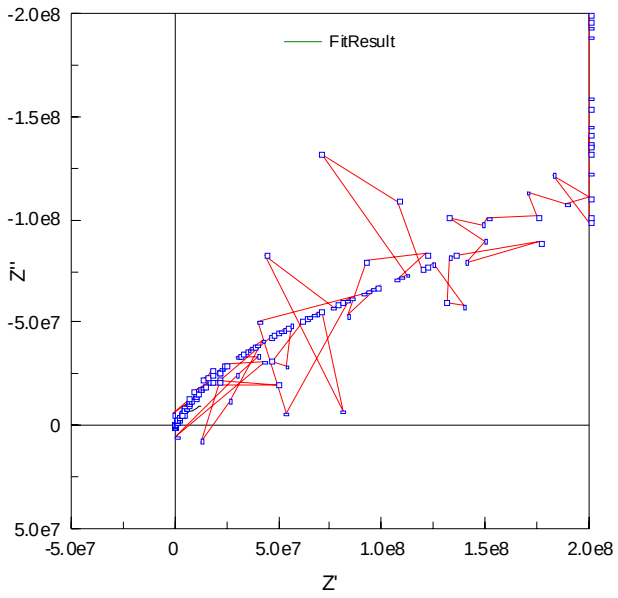


Figure V.2. *Spectres d'impédance du composé 5%V enregistré à 450°C au cours du refroidissement de la pastille.*

Des diagrammes des rayons X ont alors été enregistrés sur de la poudre, lors de la montée en température, avant et après la variation brusque de conductivité (à 528°C et 724°C), et au cours du refroidissement, de nouveau à 528°C. Aucune impureté n'a été observée. La composition des faces de la pastille a été contrôlé par DRX avant et après expérience de SI et n'a pas non plus révélé d'impureté. Enfin, une fois l'expérience de SI terminée, le changement irréversible de spectre ayant eu lieu, l'une des deux pastilles utilisées a été broyée et la poudre résultante contrôlée par DRX. Encore une fois, aucune variation des diagrammes de rayons X n'a pu être observée. Le diagramme se superpose au diagramme enregistré avant mesure de SI. Si la variation d'impédance observée résulte de l'apparition d'une impureté, elle doit être en trop petite quantité pour être détectée par DRX. Nous avons alors essayer de la détecter par MEB.

La pastille du composé 5%V observée par MEB a été préalablement polie puis recuite, à 925°C pendant 30 min pour révéler les joints de grains. Pour finir, elle a subi un dernier recuit à 675°C pendant 10h. Cette dernière température se situe dans le domaine thermique dans lequel la conductivité de 5%V est diminuée (voir ***Figure V.1*** à droite). Un recuit à cette température à pour objectif de permettre la formation d'une éventuelle autre phase comme cela a été fait pour le composé 4%Ca (cf. chapitre 3 - paragraphe 4.3.2.). Les images obtenues mettent en évidence une inhomogénéité sur la surface (***Figure V.3*** et ***Figure V.4***). Ainsi, de petits points blancs (***Figure V.3***), regroupés par zones, recouvrent la surface de certains grains et des sortes de plaques semblent envelopper par endroits les joints de grains (zones encerclées de rouge sur la ***Figure V.4***).

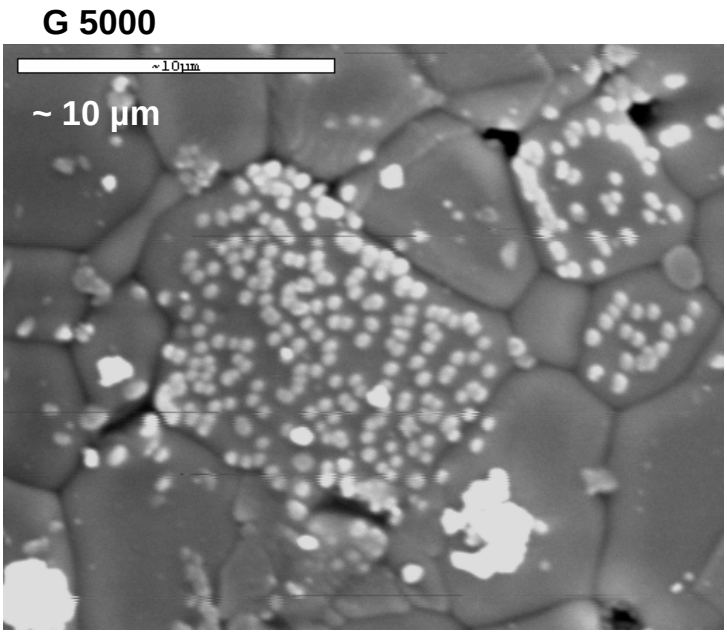


Figure V.3. *Micrographies MEB d'une zone de la surface présentée sur la Figure V.4 à gauche à grossissement ×5000. On observe de petits grains blancs recouvrant 3 grains.*

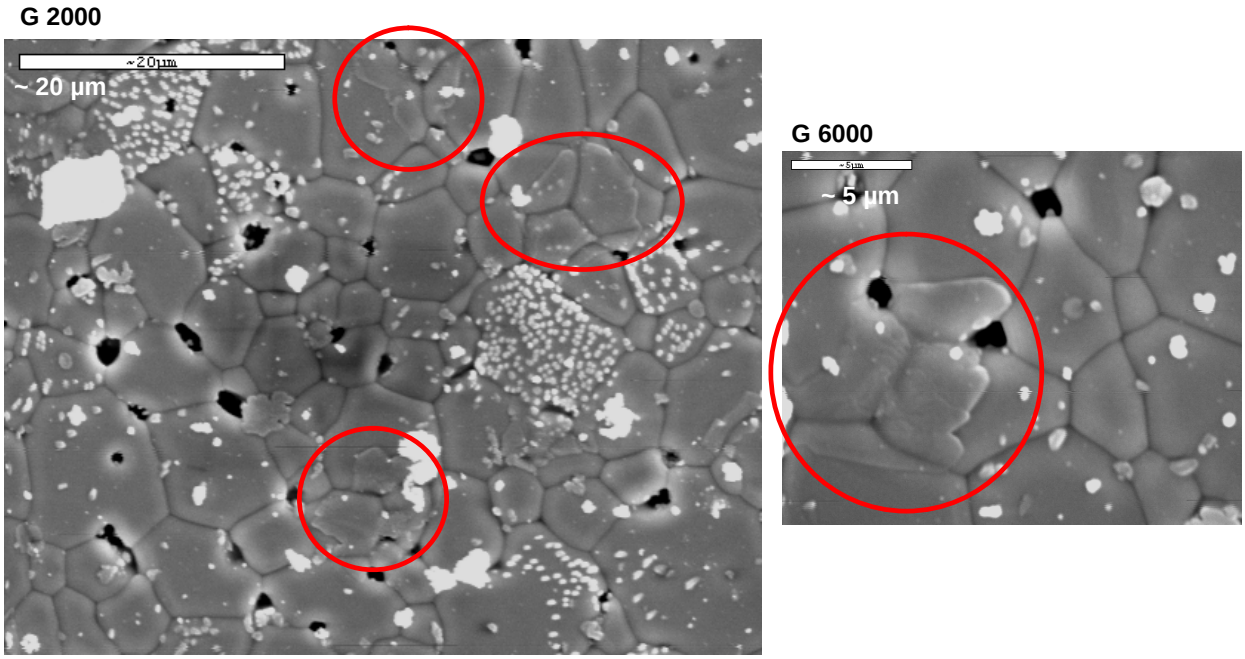


Figure V.4. *Micrographies MEB de la surface polie d'une pastille 5%V aux grossissements ×2000 et ×6000. Après polissage, la pastille a subi un recuit à 925°C pendant 30 min pour révéler les joints de grain et un traitement thermique à 675°C pendant 10h. On observe sur la surface de certains grains, la présence de petits grains blancs et au niveau de certains joints de grain, des sortes de plaque de matière (cercles rouges) – dépôt de carbone.*

Au cours de la synthèse du composé 5%V, l'impureté rencontrée est $LaVO_4$. Cette phase est peut-être formée par une très faible démixtion du composé. Malheureusement, les cartographies X n'ont pas permis de déterminer la nature de ces points blancs et plaques. Les énergies de transition radiatives correspondant aux raies $L\alpha_1$ (4.651 keV) du lanthane (La) et $K\beta_1$ (4.952 keV) du vanadium

(V) sont trop proches par rapport à la limite de résolution du détecteur (~200 eV). On a donc choisi la raie $L\beta_1$ de V (0.519 keV). Cependant, cette énergie est trop proche de celle de la raie $K\alpha$ de l'oxygène (0.523 keV). Par contre, la densité de molybdène devrait pourvoir être facilement déterminée et la formation de $LaVO_4$ se manifesterait par une diminution de la densité de cet élément. Pourtant, aucune ségrégation n'est visible sur les cartographies X (***Figure V.5***). Il est aussi possible qu'elle ait lieu dans des proportions si faible que la limite de détection de l'appareil nous empêche de la révéler. L'origine des petits points blancs observés reste énigmatique.

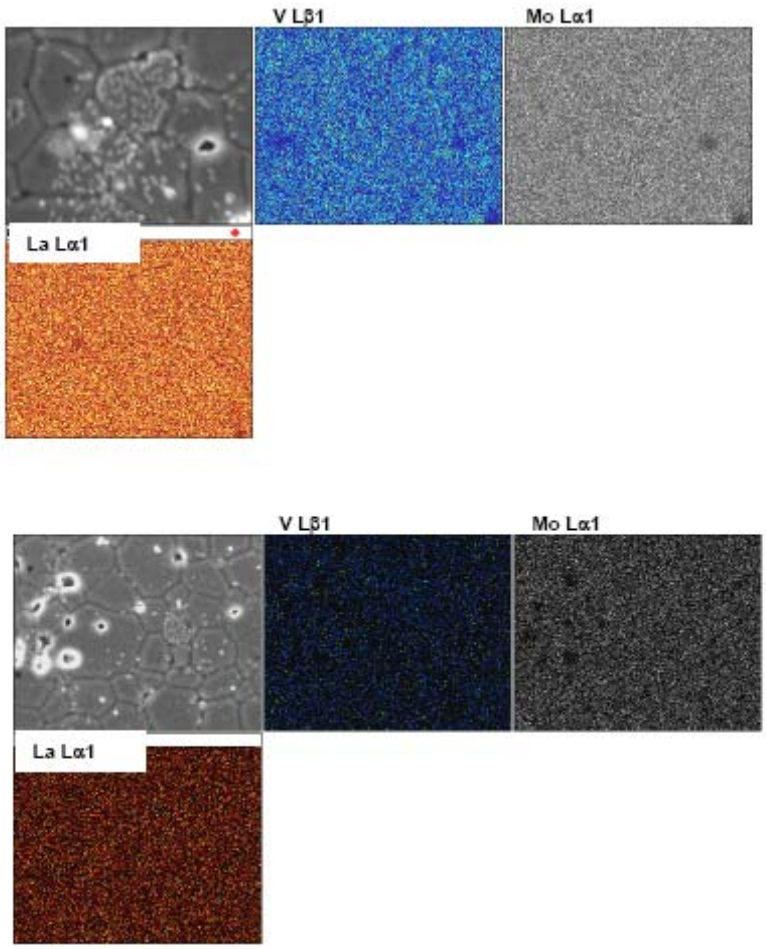


Figure V.5. *Cartographies X de la surface de la pastille 5%V – dépôt carbone.*

Le composé 5%V(CP), synthétisé selon la méthode 2 du complexe polymérisable (voir chapitre 2 - paragraphe 1.1.2) a également été étudié par spectroscopie d'impédance. Bien que l'échantillon ait été fritté dans les mêmes conditions que l'échantillon 5%V préparé par voie solide, il faut rappeler que l'échantillon 5%V(CP) a été synthétisé à relativement basse température par rapport au composé 5%V (voir ***Tableau V.2***). De plus, la méthode par voie CP est censée permettre d'obtenir des grains de plus petite taille que par la voie solide classique et pour cette raison, l'échantillon

5%V(CP) n'a pas été broyé. Enfin, la densité relative de cet échantillon (85%) est bien inférieure à celle du composé préparé par voie solide (95%), probablement en raison de la présence d'agrégats.

Tableau V.2. *Rappel des températures de synthèse, conditions de frittage et compacités des composés 5%V et 5%V(CP).*

Composition	**Type de synthèse**	**Température de synthèse**	**Conditions de frittage : Température / durée (vitesse de refroidissement)**	**Densité relative % (± 2 %)**
5%V	Voie solide	925°C	925°C/12h (5°C/min)	95
	Voie CP	560°C	925°C/12h (5°C/min)	85

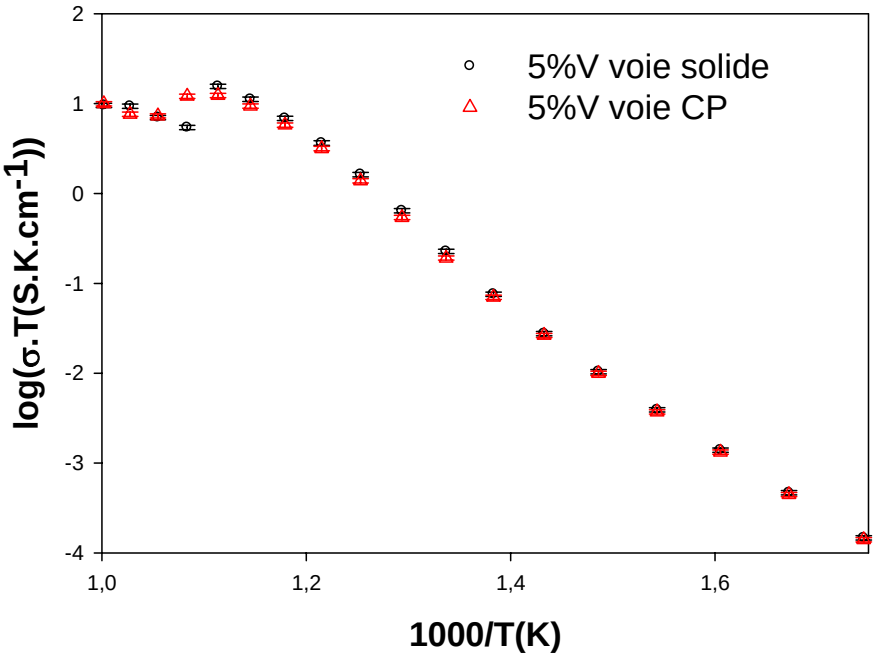


Figure V.6. *Evolution thermique en montée en température des conductivités totales des échantillons 5%V préparé par voie solide (pastille compacte à 95%) et 5%V synthétisé par la voie du Complexe Polymérisable (CP) (pastille compacte à 85%).*

Or, malgré ces différences, les courbes de conductivité totale de ces deux échantillons (***Figure V.6***) sont similaires et présentent la même chute de conductivité vers 650°C. Simplement, la diminution de conductivité est plus progressive dans le cas du composé 5%V(CP).

1.2. Conductivité électronique des composés substitués par du vanadium

De la même façon que pour les autres familles de composés LAMOX étudiées dans le chapitre 4 (partie 2), la part de conductivité électronique par rapport à la conductivité totale a été évaluée à l'aide de la méthode de l'électrode bloquante décrite dans le chapitre 4 (paragraphe 2.1). Les mesures

ont été effectuées à 400, 500, 575°C et à 725°C. Les évolutions de $\log(\sigma_e.T)$ et $\log(\sigma_i.T)$ en fonction de 1000/T sont présentées sur la ***Figure V.7***.

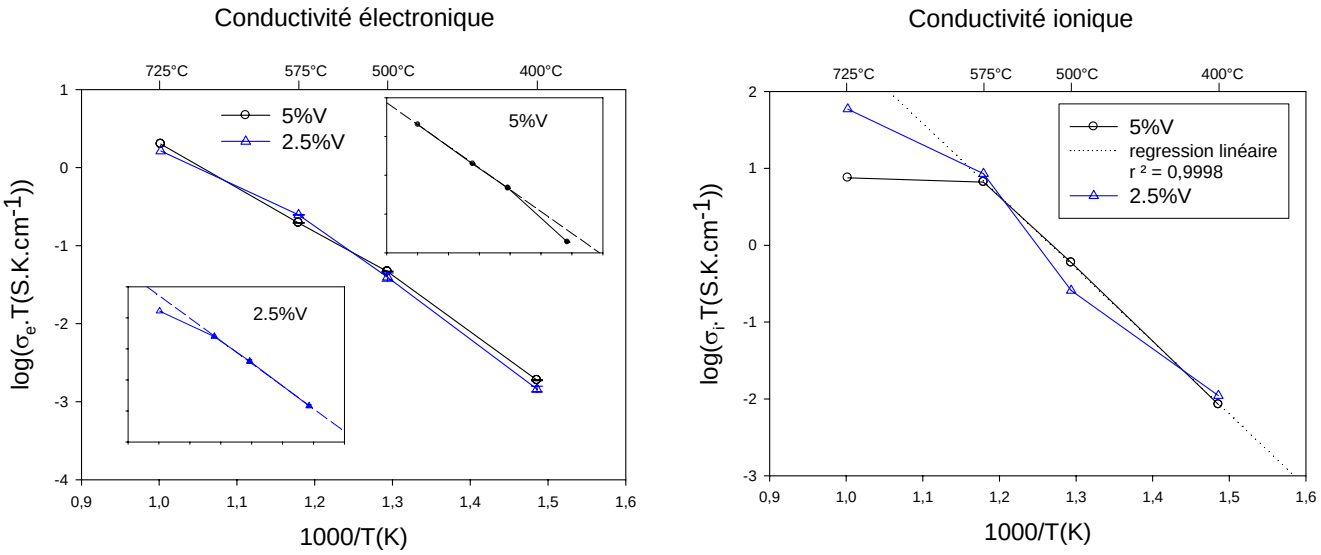


Figure V.7. *Courbes d'Arrhenius de la conductivité électronique σ_e (à gauche) et de la conductivité ionique σ_i (à droite) des composés 2.5%V et 5%V.*

Les évolutions des courbes de conductivité électronique de 2.5%V et 5%V sont à peu près linéaires dans le domaine de températures étudié (voir les inserts de la ***Figure V.7.*** à gauche).

La courbe de conductivité ionique du composé 2.5%V n'est cependant pas linéaire, certainement du fait de la transition de phase α/β entre 500 et 575°C. La diminution de la pente de la courbe de conductivité ionique entre 575 et 725°C rend compte de la diminution continue de la pente de la courbe de conductivité totale à haute température, observée dans le paragraphe précédent. Notons que dans le cas du composé 2.5%V, la courbe de conductivité électronique s'écarte aussi très légèrement de la linéarité dans ce même domaine de température. Par ailleurs, à toutes les températures, les nombres de transport ionique, compris entre 0.87 et 0.97, sont élevés pour ce composé (***Tableau V.3***), dénotant le caractère majoritairement ionique de la conductivité totale. Ce résultat rejoint celui de Marozau *et al.*[1, 2]. Et bien qu'ils aient obtenu le composé 2.5%V sous la forme β et qu'ils aient utilisé une autre méthode afin de déterminer les nombres de transport ionique de ce composé, ils ont aussi obtenu des valeurs élevées à 700°C. Et même à plus hautes températures (850 et 900°C), leurs valeurs sont supérieures à 0.98.

Concernant le composé 5%V, bien que l'évolution de sa courbe de conductivité ionique augmente linéairement entre 400 et 575°C, elle stagne entre 575 et 725°C, responsable de la chute de conductivité totale observée précédemment. En effet sa courbe de conductivité électronique, au contraire, augmente de façon monotone dans tout le domaine thermique étudié. En conséquence, bien que le composé 5%V soit un conducteur très majoritairement ionique entre 400 et 575°C (t_i compris entre 0.82 et 0.97), on observe une baisse logique de son nombre de transport ionique à 725°C

(t_i = 0.791) sur le ***Tableau V.3***. Marozau *et al.*[1, 2] ont aussi observé, sur le composé 2.5%V dans l'air, une augmentation du nombre de transport électronique (donc une baisse du nombre de transport ionique) entre 700 et 900°C mais beaucoup plus faible. Cependant, sous gradient de pression partielle d'oxygène $0.21/1.10^{-5}$ atm, cette augmentation devient plus importante . La variation qu'ils observent alors entre 700 et 900°C est alors du même ordre de grandeur (environ 0.2) que notre variation de t_i entre 575 et 725°C sur 5%V dans l'air.

Tableau V.3. *Nombres de transport ionique t_i des composés 2.5%V et 5%V à 400, 500, 575°C et 725°C. Voir chapitre 4 pour la méthode et les conditions de mesure utilisées.*

	Nombre de transport ionique : t_i			
Composés	400 °C	500 °C	575 °C	725°C
2.5%V	0.884	0.867	0.972	0.973
5%V	0.818	0.928	0.971	0.791

Les énergies d'activation ionique et électronique, ainsi que les valeurs de $\log\sigma_{0,}$ déduites des évolutions de conductivité ionique et électronique, sont données dans le ***Tableau V.4***.

Tableau V.4. *Energies d'activation des conductivités ionique (Ea_i) et électronique (Ea_e) et valeurs de $\log(\sigma_0)$ entre 400 et 500°C, entre 500 et 575°C et entre 575 et 725°C, déduites de mesures effectuées dans l'air.*

	400-500°C			**500-575°C**			**575-725°C**		
	Ea_e	**Ea_i**	**$\log \sigma_0$**	**Ea_e**	**Ea_i**	**$\log \sigma_0$**	**Ea_e**	**Ea_i**	**$\log \sigma_0$**
Composés	eV	eV		eV	eV		eV	eV	
2.5%V	1.45	1.41	8.61	1.45	2.64	16,61	0.92	0.94	6,52
5%V	1.44	1.88	11.98	1.11	1.88	11.98	1.11	0.06	1.20

En premier lieu, nous pouvons remarquer que les énergies d'activation électronique des deux composés sont comprises entre 1.11 et 1.45 eV à l'exception de l'énergie d'activation de 2.5%V entre 575 et 725°C qui chute à 0.92 eV. Pourtant, à plus haute température (entre 700 et 900°C), Marozau *et al.*[1, 2] ont évalué Ea_e à 1.46 eV (141(9) KJ/mol dans l'air), soit une valeur quasiment identique à celles que nous obtenons entre 400 et 575°C. Concernant l'énergie d'activation ionique de 2.5%V, Marozau *et al.*[1, 2] l'évaluent à 0.63 eV entre 700 et 900°C. Bien que nous trouvions des valeurs bien supérieures entre 400 et 575°C, nous notons une baisse de Ea_i (ainsi que de $\log \sigma_0$) entre 575 et 725°C, chutant à 0.94 eV. Il est possible que cette baisse continue à plus haute température pour atteindre ~ 0.6 eV. La stagnation de la conductivité ionique du composé 5%V entre 575 et 725°C résulte en une chute de Ea_i (=0.06 eV) et de $\log \sigma_0$ (=1.2).

1.3. Comparaison des conductivités totales avec celles de $La_2Mo_2O_9$ et de 8%YSZ

En rappel, les conditions de frittage ainsi que les compacités atteintes sont données pour chaque échantillon dans le ***Tableau V.5***.

Tableau V.5. *Conditions de frittage et densités relatives des composés au vanadium.*

Composés	Type de synthèse	Conditions de frittage : Température / durée (vitesse de refroidissement)	Densité relative % (± 2 %)
2.5V	Voie solide	925°C/24h (5°C/min)	91
5%V	Voie solide	925°C/12h (5°C/min)	95
5%V	CP	925°C/12h (5°C/min)	85

La ***Figure V.8*** permet de comparer les conductivités totales des composés au vanadium avec celles de $La_2Mo_2O_9$ et de 8%YSZ.

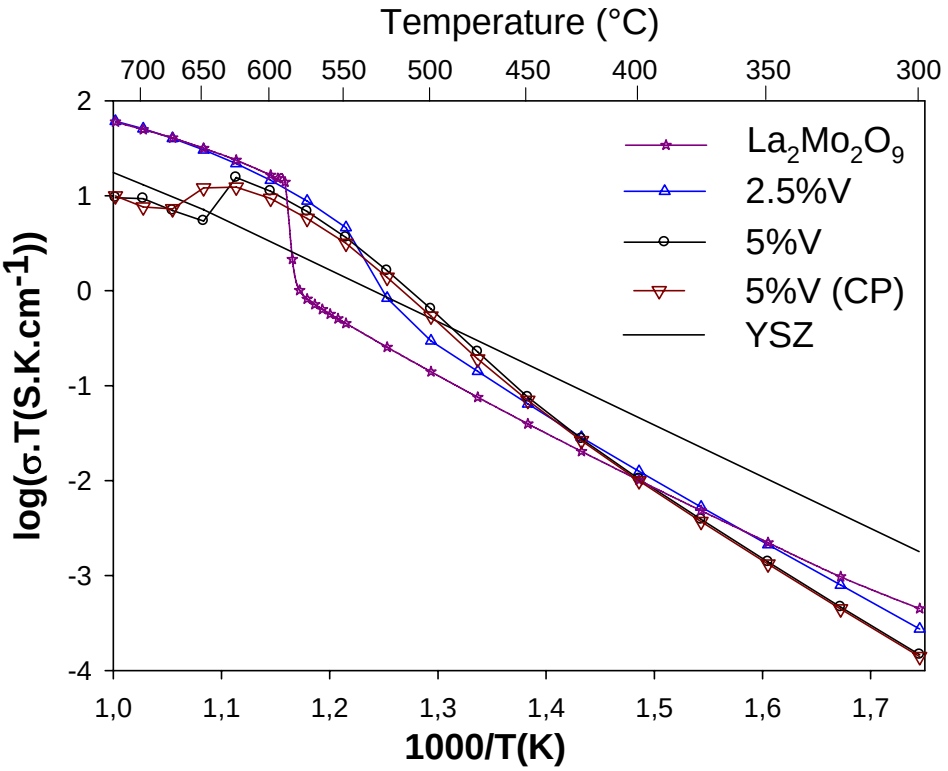


Figure V.8. *Courbes de conductivité (courbes d'Arrhénius) des composés substitués au vanadium comparées à celles de $La_2Mo_2O_9$ et de la zircone stabilisée par 8% d'yttrium (8%YSZ, J.T.S.Irvine).*

En observant d'abord le composé 2.5%V, les effets de la substitution sur la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ sont clairement visibles. Ainsi, à basse température, le vanadium a pour effet de diminuer la conductivité du composé alors qu'il l'augmente à température intermédiaire. Le composé 2.5%V ne stabilisant pas la forme β à température ambiante, l'effet de la transition se traduit par un léger saut de conductivité entre 500 et 550°C environ. Le vanadium a aussi tendance à diminuer la conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$ à haute température ; entre 575 et 625°C, la conductivité de β-$La_2Mo_2O_9$ est légèrement

supérieure à celle de β-2.5%V et cet écart est en encore plus visible avec l'augmentation du taux de substitution à 5% de vanadium. Au-delà de 625°C les conductivités totales de β-$La_2Mo_2O_9$ et de β-2.5%V sont similaires. Ces remarques peuvent également être faites vis-à-vis des courbes de conductivité des composés $La_2Mo_2O_9$ et 2.5%V préparés par Marozau *et al.*[1] à la différence qu'ils n'observent pas de transition de phase dans le composé 2.5%V, ni de saut de conductivité associé.

Entre 400 et 575°C, les composés 5%V et 5%V(CP) permettent d'augmenter la conductivité totale de $La_2Mo_2O_9$ jusqu'à 1 ordre de grandeur. De plus ils dépassent la conductivité de 8%YSZ jusqu'à ½ ordre de grandeur à partir de 500°C. Cependant, au-delà de 575°C, leur conductivité est inférieure à celle de $La_2Mo_2O_9$. A partir de 625°C, leur conductivité chute jusqu'à être inférieure à celle de 8%YSZ au-dessus de 675°C.

Comme nous l'avons vu, les conductivités des composés 5%V et 5%V(CP) sont similaires. Mais, il faut rappeler que la pastille 5%V(CP) n'est compacte qu'à 85% alors que l'échantillon 5%V présente une compacité bien supérieure, de 95%. En améliorant la compacité de l'échantillon 5%V(CP) il serait donc peut-être possible d'atteindre une conductivité supérieure. Ceci pourrait être tenté dans une future étude en passant l'échantillon aux ultrasons afin de casser les possibles agrégats que cette méthode de synthèse risque d'avoir engendrés.

Néanmoins, les causes de la chute de conductivité observée sur cet échantillon ainsi que sur l'échantillon 5%V synthétisé par voie solide restent à éclaircir. Et c'est en partie dans ce but qu'une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a été entreprise.

2. Etude par RPE

2.1. Motivations des études par RPE

Nous avons été amenés à utiliser la technique de RPE pour deux raisons :

- le changement de couleur des échantillons 2.5%V et 5%V(CP) provoqué par leur frittage respectif et décrit au début de ce chapitre. La modification de la couleur pourrait provenir d'une réduction des ions molybdène ou vanadium et dans cette optique, la RPE pourrait nous éclairer sur ces possibilités de création de centres paramagnétiques dans la limite de sensibilité de la technique (10^{11} spin.g^{-1}).

- la diminution brusque de la conductivité observée sur les composés 5%V et 5%V(CP) à partir d'une température comprise entre 625 et 650°C. La diffraction des rayons X ne permettant pas d'expliciter le phénomène et la microscopie à balayage n'ayant pas permis de pencher avec certitude en faveur d'une démixtion, la RPE pourrait apporter de nouveaux éléments de réponse.

Les composés 2.5%V, 5%V et 5%V CP ont donc été étudiés par RPE en analysant les influences que la méthode de synthèse, le broyage, la mise en forme, le frittage, les recuits et la substitution pouvaient avoir sur les signaux observés.

2.2. Principe et aspects théoriques de la technique RPE [3, 4]

2.2.1. Apport de la technique RPE

La technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de détecter dans les matériaux la présence d'ions paramagnétiques résultant de dopage, de substitution ou de réaction d'oxydation ou de réduction. Les informations obtenues peuvent être qualitatives en confirmant ou infirmant la présence d'ions particuliers, ou quantitatives via la détermination de la coordination, de l'état de valence et de la structure électronique de ces ions. La RPE permet de quantifier la teneur en défauts paramagnétiques avec une sensibilité de l'ordre de 10^{11} spin.g^{-1}. Elle permet aussi d'identifier la nature des centres et de caractériser la réactivité des interfaces suite à des sollicitations électriques, magnétiques, optiques ou chimiques. Par ailleurs, la RPE, qui se caractérise par une réponse temporelle de l'ordre de 100 ps, est parfaitement adaptée pour suivre la cinétique de création, recombinaison et relaxation de défauts suite à un processus d'oxydation ou sous irradiation optique.

NB : Ici et dans ce qui suit, nous dénommons « espèces paramagnétiques » ou « ions paramagnétiques » des ions possédant dans leur cortège électronique au moins 1 électron non apparié (1 dans le cas de V^{4+}), sans préjuger de l'existence ou non d'interactions dipolaires ou d'interactions ferro ou antiferromagnétiques d'échange ou de superéchange pouvant les lier.

2.2.2. Principe expérimental de la RPE

Les ions ou molécules paramagnétiques détectables par RPE possèdent un spin électronique $\vec{S}$ et donc un moment magnétique $\vec{M}_S = -g\beta\vec{S}$ avec g le facteur de Landé et β le magnéton de Bohr. Le principe de la technique RPE repose sur l'absorption résonante d'une radiation micro-onde par les ions ou molécules paramagnétiques soumis à l'action d'un champ magnétique statique. En effet, dans le cas simple d'un ion à spin (S=1/2) en présence d'un champ magnétique B_0, le moment magnétique dû au spin électronique subit une précession parallèlement ou anti-parallèlement à B_0 et à la vitesse angulaire ω_L (***Figure V.9***, à droite). La fréquence correspondante ($\frac{\omega_L}{2\pi}$), appelée fréquence de Larmor, se situe dans le domaine micro-onde [1-280 GHz]. Cependant, la bande de fréquence la plus couramment utilisée est la bande X correspondant à une fréquence de l'ordre de 9.5GHz. Dans les

conditions de résonance, lorsque la fréquence micro-ondes est égale à la fréquence de Larmor, une transition entre les états de spin (ou entre les états de précession du moment magnétique associé) se produit ; c'est la résonance de spin. Un signal RPE sera alors détecté par l'intermédiaire de la puissance micro-onde absorbée à la résonance.

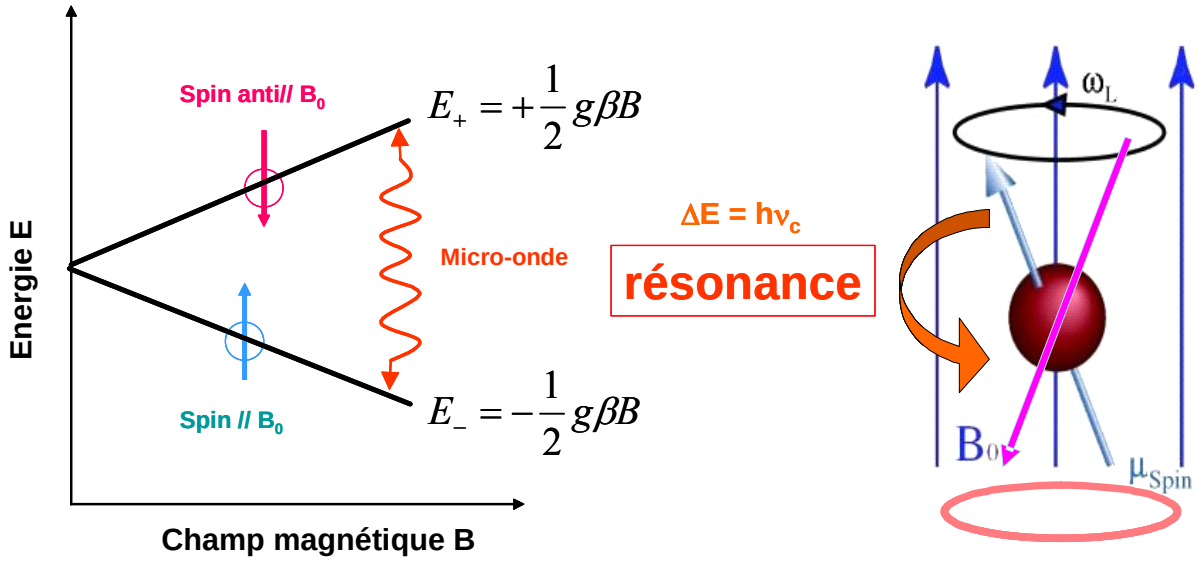


Figure V.9. *Schémas illustrant le phénomène de résonance de spin. Dans le cas d'un système à deux niveaux pour une particule de spin ½ soumise à un champ magnétique B, les niveaux d'énergie E_+ et E_- (schéma de gauche) correspondent aux positions de précession (anti-parallèle ou parallèle à B_0) du moment magnétique μ_{Spin} ($=M_s$) autour du champ statique appliqué (Schéma de droite). Lors de la résonance de spin, une transition entre les états de spin (ou entre les états de précession du moment magnétique associé) se produit.*

La ***Figure V.9*** représente le diagramme de niveau d'énergie d'un système à deux niveaux pour une particule de spin ½ soumise à un champ magnétique B. Les niveaux d'énergie correspondent aux deux états de spin ou aux positions de précession du moment magnétique autour du champ statique appliqué.

Pour provoquer la résonance de spin et observer un signal RPE, la fréquence ν_c, égale à 9.5 GHZ, est maintenue constante alors qu'un balayage du champ magnétique est réalisé. L'absorption correspondant à la résonance a lieu lorsque B atteint la valeur B_0 telle que :

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu_c = g\beta B_0$$

2.2.3. Bases théoriques de la RPE

L'exploitation du spectre RPE pour un système à spin S = ½ s'effectue à l'aide du formalisme de l'Hamiltonien de spin. Ce formalisme tient compte de l'interaction Zeeman et de l'interaction hyperfine entrant en jeu lorsque le spin électronique est à proximité d'un noyau doté d'un spin nucléaire. Ces interactions prépondérantes sont précisées par la relation suivante :

$$H_{spin} = \beta S g B_0 + SAI$$

S et I sont respectivement les opérateurs du spin électronique et du spin nucléaire.

Le premier terme de l'Hamiltonien de spin représente l'interaction du moment magnétique de spin avec le champ magnétique appliqué (terme Zeeman). Le tenseur magnétique g dépend de la nature de l'élément paramagnétique, plus précisément de sa configuration électronique et de son environnement ainsi que de l'interaction spin-orbite. La prise en compte de ces effets permet de rendre compte de l'écart des composantes du tenseur g à la valeur du facteur de Landé pour un électron libre (g_e = 2.0023). Pour un ion paramagnétique, l'électron non apparié est caractérisé par une fonction d'onde orbitale fondamentale (d'énergie E_0) et par des états excités non occupés (d'énergie E_k). La contribution du couplage spin-orbite à l'écart des composantes du tenseur g, par rapport à la valeur de g_e, est déterminée par un traitement de perturbation :

$$\Delta g_{ij} = 2\lambda \sum_k \frac{\langle \Psi_0 | L_i | \psi_k \rangle \langle \Psi_k | L_j | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0}$$

Avec λ, la constante de couplage spin-orbite et L_{ij}, les opérateurs associés au moment cinétique orbital.

Le second terme (hyperfin) a pour origine l'interaction $-\vec{M}.\vec{H}_e$, entre le moment nucléaire $\vec{M}_N = \beta_N g_N \vec{I}$ et le champ magnétique, $\vec{H}_e = -2\beta\left[\frac{8}{3}\pi\vec{S}\delta(\vec{r}) + \left(\frac{3\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3}\right)\right]$, créé au niveau du noyau, par l'électron non apparié. Moyennant des développements théoriques, on montre que cette interaction peut-être mise sous la forme d'une représentation tensorielle $\vec{S}.\tilde{A}.\vec{I}$.

La simulation numérique des spectres RPE à l'aide de l'Hamiltonien de spin permet de déterminer les paramètres spectroscopiques (composantes du tenseur g et du tenseur hyperfin) et d'identifier la nature des ions paramagnétiques dans le matériau. Cependant, cette opération est rendue complexe lorsque le matériau est polycristallin car les sites sont, dans ce cas, orientés dans toutes les directions par rapport au champ magnétique appliqué. Une perte de la résolution rend le diagnostic difficile et nécessite des études complémentaires en fonction de la température ou de la fréquence micro-ondes.

2.3. Mise en œuvre de l'expérimentation RPE

Les études expérimentales ont été effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé par A. Kassiba et W. Berdnarski sur un spectromètre RPE BRUKER EMX équipé de la bande de

fréquence X. Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Win-Simfonia de la société BRUKER. L'échantillon sous forme de poudre (~20 mg) est mis dans un tube de quartz ultra pur de 4 mm de diamètre extérieur et placé à l'intérieur d'une cavité résonante. L'électroaimant permet d'obtenir un champ magnétique statique dont l'intensité peut être balayée dans l'intervalle [0, 1Tesla]. Le schéma de principe est présenté *Figure V.10*.

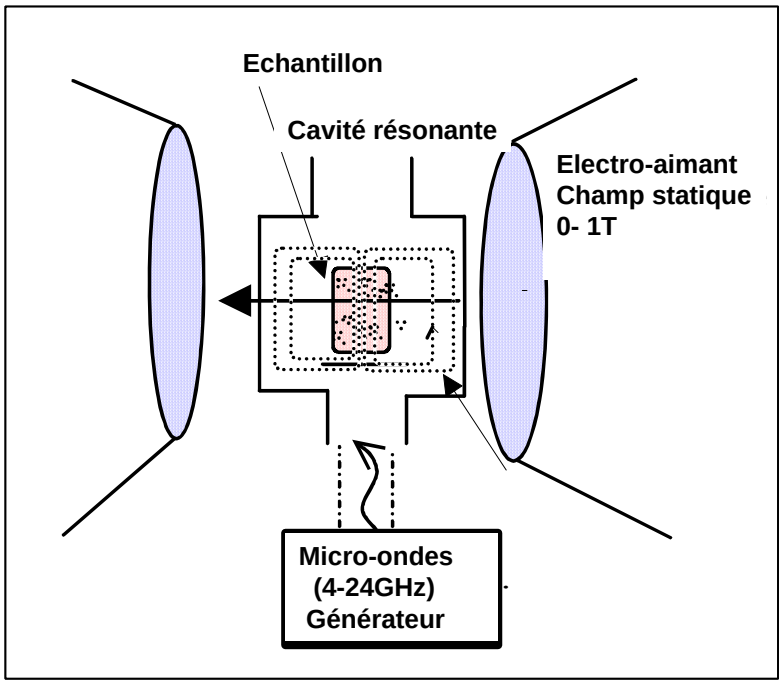


Figure V.10. *Schéma du principe expérimental d'un spectromètre RPE; les procédés de pilotage et de détection ne sont pas représentés.*

2.4. Résultats Expérimentaux

Dans ce paragraphe, les résultats des études de RPE sur les matériaux LAMOX substitués au vanadium sont décrits dans le but de caractériser les centres paramagnétiques qui résultent des opérations de broyage, recuits et frittage. Les échantillons 2.5%V et 5%V issus de synthèses par voie solide et par voie CP ont été étudiés. Le ***Tableau V.6*** donne les caractéristiques des différents échantillons étudiés en RPE.

Les échantillons ont été volontairement recuits à 675°C. En effet, la chute de conductivité observée sur la composition 5%V et les phénomènes de démixtion sur les autres familles de composés étudiés dans le chapitre 3 s'observaient à cette température et pourraient se traduire par une modification du signal RPE.

Tableau V.6. *Caractéristiques des échantillons étudiés en RPE (×).*

Composé et type de synthèse	***Poudre***				***Pastille***
	brut de synthèse	*recuite (675°C/10h)*	*broyée*	*broyée+recuite (675°C/10h)*	*Après frittage (925°C)*
2.5%V voie solide*	×	×	×	×	×
5%V voie solide	×	×	×	×	×
5%V voie CP	×	×			

** Echantillons issus de la synthèse n°2 (**Tableau V.1**)*

Les résultats marquants résultant de cette étude sont reportés dans ce qui suit.

2.4.1. Composés préparés par voie solide : 2.5%V et 5%V

2.4.1.1. Poudres brutes de synthèse

La première mesure de RPE a été effectuée sur un échantillon pulvérulent du composé 2.5%V synthétisé par voie solide. Le signal (***Figure V.11*** gauche) ne présente quasiment aucune trace d'espèces paramagnétiques. Le signal obtenu par RPE sur un échantillon pulvérulent du composé 5%V après sa synthèse à 925°C par voie solide est également représenté sur la ***Figure V.11*** (droite). Il révèle des traces d'espèces paramagnétiques mais celles-ci sont très anecdotiques.

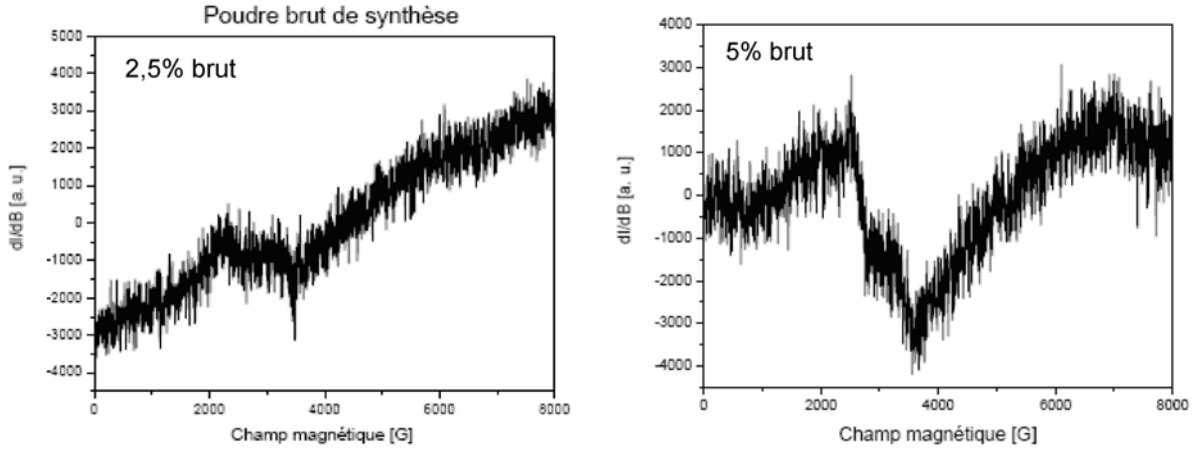


Figure V.11. *Signaux RPE de l'échantillon pulvérulent 2.5%V après sa synthèse à 900°C par voie solide (à gauche) et de l'échantillon pulvérulent 5%V après sa synthèse à 925°C par voie solide (à droite).*

Ces résultats montrent que les produits de départ contiennent très peu d'espèces paramagnétiques en impuretés, et que tout effet ultérieur mesuré sur des échantillons broyés ou recuits sera uniquement lié aux traitements subits par ces échantillons après synthèse.

2.4.1.2. Poudres broyées

Après broyage planétaire de l'échantillon pulvérulent 2,5%V dans de l'éthanol pendant 4 fois 15 min dans des jarres en agate munies de 6 billes également en agate, tel que nous l'avons décrit dans le chapitre 2, on observe le développement d'un signal à deux composantes (voir ***Figure V.12.***, gauche). La première, qui se situe quasiment en champ magnétique nul, traduit vraisemblablement la présence d'espèces paramagnétiques agglomérées. La forme du signal ne permet pas d'identifier la nature des centres paramagnétiques. Dans tous les cas, ce sont des clusters qui induisent ce signal à bas champ magnétique. Le second signal RPE présente une structure résolue centrée autour de g=2.00 avec trois singularités associées à un tenseur g anisotrope. Les valeurs des composantes du tenseur g sont g_1=2.1, g_2=2, g_3=1.9. Mais, la simulation numérique ne permet pas de rendre compte de l'allure du spectre expérimental.

Nous avons alors tenté de reproduire qualitativement l'allure du spectre à partir d'hypothèses sur les espèces chimiques et les états de spin. Dans le matériau, deux ions sont susceptibles de donner des espèces paramagnétiques par réduction, V^{5+} et Mo^{6+}. Les espèces réduites les plus probables, étant données les conditions de préparation, sont V^{4+} et Mo^{5+}, toutes deux de spin S=1/2. On pourrait toutefois également envisager, pour rendre compte du spectre, d'un état de spin plus élevé, donc d'ions plus réduits. V^{3+} et Mo^{4+} sont des ions de spin S=1, mais les paramètres de décomposition en champ magnétique nul (zero field splitting) sont très importants, au delà des fréquences usuelles en RPE [5, 6]. Les seules possibilités de les observer se situent à hautes fréquences (≥150GHz). Ils ne sont donc pas visibles dans nos conditions d'observation. V^{2+} et Mo^{3+} sont des ions de spin S=3/2 visibles, mais leur stabilisation est peu probable au regard des conditions de préparation des échantillons, de la forte distorsion cristalline locale qu'ils impliqueraient en raison de leur taille, et de l'équilibre redox dans le matériau. Nous avons donc considéré que l'hypothèse de spins S=1/2 (ions V^{4+} ou Mo^{5+}) est la plus raisonnable dans notre cas de figure. Les calculs et raisonnements ultérieurs seront faits à partir des ions V^{4+} car d'une part aucun signal n'a été détecté sur un échantillon exempt de vanadium, et d'autre part les phénomènes de ségrégation déjà observés impliquaient toujours le substituant aliovalent.

Nous avons pu reproduire qualitativement l'allure du spectre en utilisant un spin S=1/2 et le spin nucléaire des noyaux vanadium. Les paramètres spectroscopiques obtenus sont un tenseur g isotrope avec gx=gy=gz~2.02, un tenseur hyperfin Ax=Ay~60 Gauss, Az~180 Gauss, et une largeur de raie isotrope hx=hy=hz~50 Gauss. A partir de ces paramètres, on ne peut attribuer ces centres paramagnétiques à des ions V^{4+} isolés car ces derniers doivent avoir un facteur <g> ~1.97. Des interactions dipolaires ou d'échange entre ions paramagnétiques ou entre les ions de type V^{4+} et des radicaux oxygène O_2^- peuvent expliquer ce décalage du facteur g par rapport aux valeurs généralement trouvées pour les ions V^{4+}.

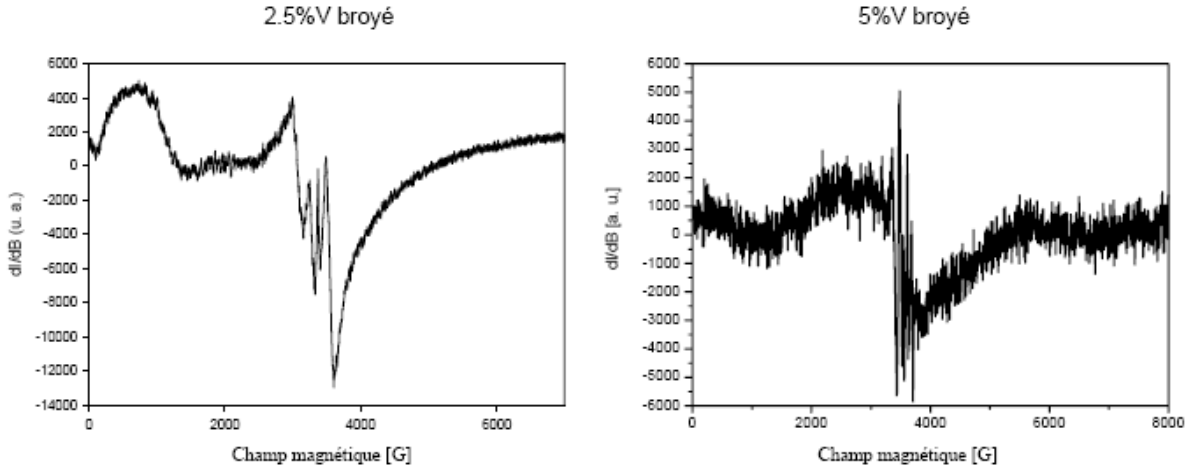


Figure V.12. *Signaux RPE des échantillons pulvérulents 2,5%V (à gauche) et 5%V (à droite) après broyage. Voir chapitre 2 pour les conditions de broyage.*

Un échantillon pulvérulent de 5%V, soumis au même type de broyage planétaire, a également été mesuré par spectroscopie RPE (***Figure V.12.***, droite). La structure des raies s'identifie aux caractéristiques de la structure hyperfine de l'ion Vanadium impliquant la formation de vanadium V^{4+}. Il s'agit cette fois d'ions isolés permettant d'avoir une structure hyperfine aussi bien résolue. Les résultats des simulations sont, pour les composantes du tenseur g gx=gy=gz=1.98, et pour les composantes du tenseur hyperfin, Ax=Ay~60 Gauss et Az~120 Gauss. Une largeur de raie relativement faible de 20 Gauss a été utilisée pour les ajustements.

2.4.1.3. Poudres recuites

Après un recuit à 675°C de la poudre 2.5%V non broyée (***Figure V.13***, gauche), un signal paramagnétique est généré avec des clusters liés à la raie à champ magnétique nul et la raie fine (centrée à 3300G). La première est le signe de la présence d'interactions ferro ou antiferromagnétiques dans le matériau. La seconde, qui consiste en une composante très fine centrée à g=2.02, pourrait provenir d'ions mobiles de type $(O_2)^-$ (cf. référence 7). Le signal central large (2000 G -4000 G) est lié à des espèces paramagnétiques sous forme de paires ou arrangés en clusters car aucune structure hyperfine n'est observée. De même, la position du centre de gravité du spectre (g>2) ne correspond pas à des ions isolés. Ceci pourrait s'expliquer par la localisation d'une concentration importante d'ions V^{4+} à la surface du matériau avec des interactions dipolaires qui élargissent les raies et déplacent le centre de gravité en deçà des positions de raies caractéristiques des ions isolés.

La poudre broyée du composé 2.5%V a également été recuite à 675°C afin d'observer le changement éventuel que pourrait entraîner le broyage sur le signal représenté dans le cas de l'échantillon pulvérulent recuit mais non broyé. Le signal RPE présenté (***Figure V.13***, droite) présente

les mêmes caractéristiques qu'avant broyage mais avec une intensité nettement plus importante (de l'ordre de 2.5 fois).

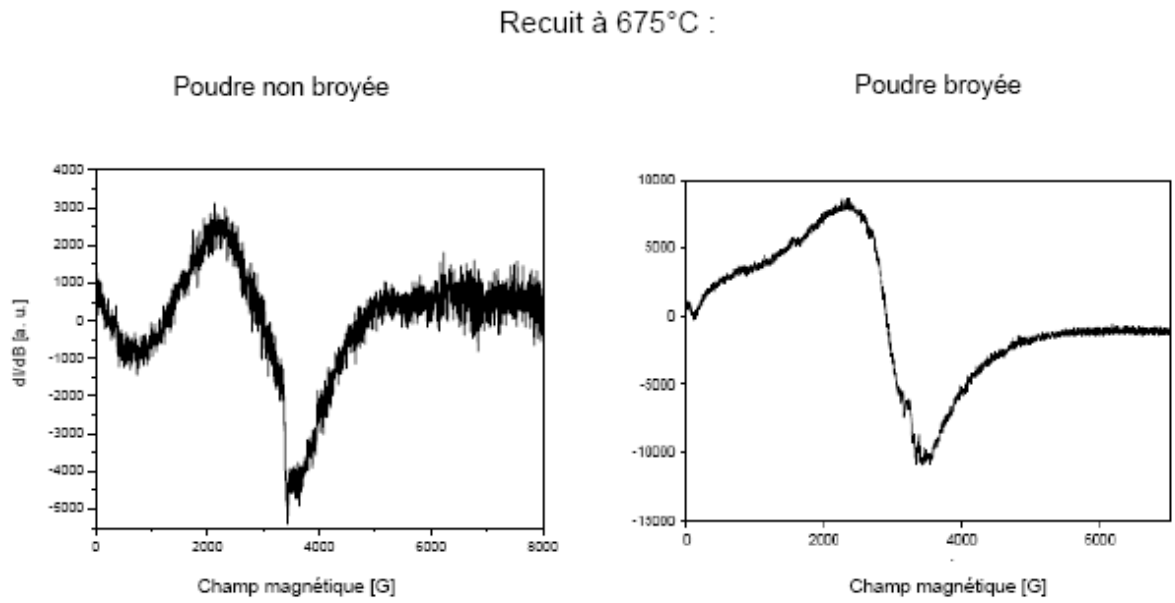


Figure V.13. *Signaux RPE des échantillons pulvérulents 2.5%V non broyé (à gauche) et broyé (à droite) après leur recuit à 675°C pendant 10h (vitesse de chauffage et refroidissement : 5°C/min).*

L'ajustement qualitatif du spectre RPE a été effectué en considérant des centres à spin S=1/2 avec les paramètres effectifs du tenseur $g_{effectif}$ $g_{xeff}=g_{yeff} \sim 2.07$, $g_{zeff} \sim 3$, et une largeur de raie relativement importante de l'ordre de 800 Gauss. Certains détails bas champ du spectre de la poudre broyée et recuite ressemblent à ceux observés dans le cas de la poudre brute broyée (voir ***Figure V.12.***, gauche) mais avec une intensité plus importante. Une concentration en espèces paramagnétiques plus importante contribue à augmenter la largeur de raie d'une part par les interactions fortes et aussi par une structure hyperfine non résolue. Cette situation s'apparente à la formation d'agrégats ou clusters de V^{4+} où les interactions magnétiques (échange, superéchange…) sont responsables des valeurs élevées des paramètres $g_{effectif}$.

L'échantillon de poudre 5%V non broyée recuit à 675°C (***Figure V.14***, gauche) ne présente pas de signal paramagnétique généré par des clusters; l'absence de la raie à champ magnétique nul en atteste. Mais comme pour le composé 2.5%V (***Figure V.13***, gauche), une composante très fine pourrait provenir d'ions mobiles de type O^- ou $(O_2)^-$. Le signal central (2000 G-4000 G) est lié à des espèces paramagnétiques diluées dans un environnement très désordonné.

Après le recuit à 675°C de l'échantillon 5%V broyé (***Figure V.14***, droite) nous observons la disparition des ions vanadium V^{4+} isolés, qui avaient été créés par le broyage planétaire. Parallèlement, un signal paramagnétique d'espèces diluées dans des environnements désordonnés se développe. Le signal, très fin, est probablement lié à des espèces mobiles de type O^- ou $(O_2)^-$.

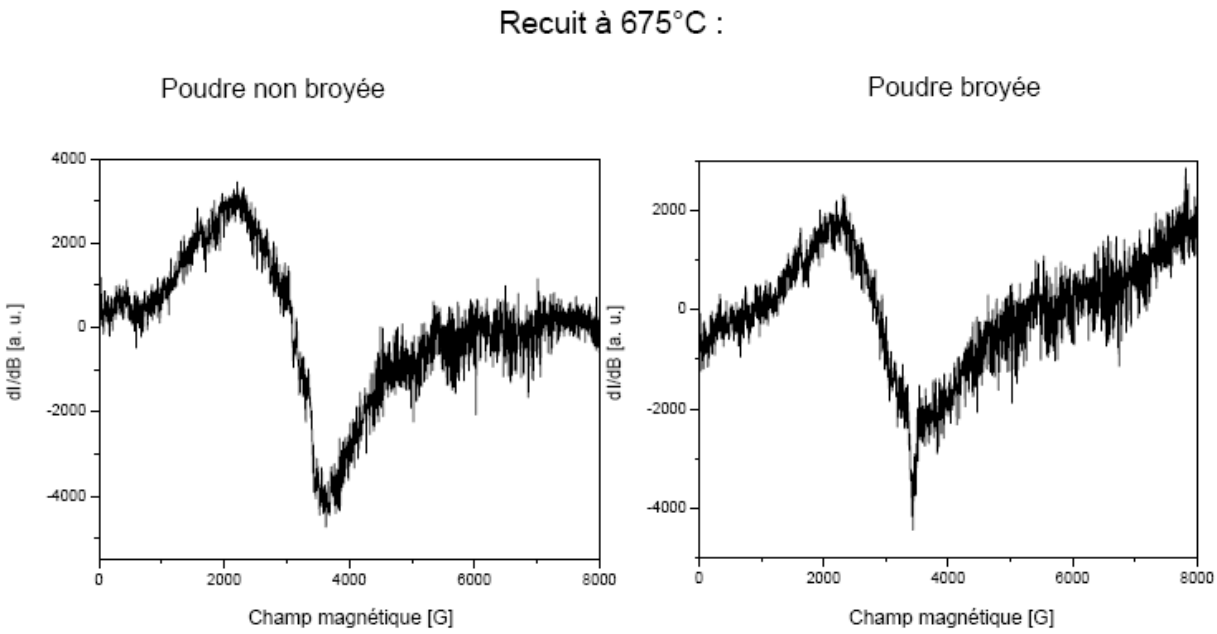


Figure V.14. *Signaux RPE des échantillons pulvérulents 5%V non broyé (à gauche) et broyé (à droite) après leur recuit à 675°C pendant 10h (vitesse de chauffage et refroidissement : 5°C/min).*

Cependant, il faut noter que l'effet du broyage sur l'intensité du signal RPE est bien moindre dans le cas de la composition 5%V que dans celui des échantillons 2.5% traités dans les mêmes conditions. L'ajustement des spectres RPE dans ce cas s'effectue avec les paramètres gx=gy~1.97, gz~2.7 et une largeur de raie de l'ordre de 800. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur le composé substitué à 2.5% et dénotent la création d'espèces paramagnétiques couplées.

2.4.1.4. Pastilles

La poudre broyée de l'échantillon 2,5%V a été mise en forme de pastille. Celle-ci, une fois frittée à 925°C/24h , a conduit au signal RPE représenté ***Figure V.15*** (gauche) , dont les caractéristiques sont semblables à celles du signal issu de la poudre broyée et recuite à 675°C (***Figure V.13***, droite). Cependant, le signal obtenu prouve l'existence d'espèces paramagnétiques en grande concentration dans un environnement désordonné, avec une intensité deux fois plus importante qu'avant mise en forme et frittage. La petite raie fine observée autour de 1500 Gauss, observée aussi dans le cas du broyage, traduit une pollution par Fe^{3+} qui pourrait provenir du moule en acier utilisé lors du pastillage. L'épaulement du spectre à champ nul pourrait provenir d'une faible quantité d'ions paramagnétiques en clusters. L'identification des centres paramagnétiques n'est pas aisée mais on exclut, *a priori*, l'existence de centres isolés. Une explication plausible réside dans la création de

centres de surface où les ions V^{4+} sont associés à des radicaux oxygène $(O_2)^-$ qui pourraient être associés à la raie très fine autour de g~2.

Un ajustement qualitatif du spectre RPE a été effectué en utilisant un spin S=1/2 et un tenseur g effectif dont les composantes sont gx=gy~2.07, gz~3.7. La largeur de raie utilisée est de l'ordre 800 G. La prise en compte de clusters avec des interactions d'échange plus importantes explique les valeurs élevées des composantes du tenseur g et indique la création de clusters dans les échantillons suite au recuit de la pastille.

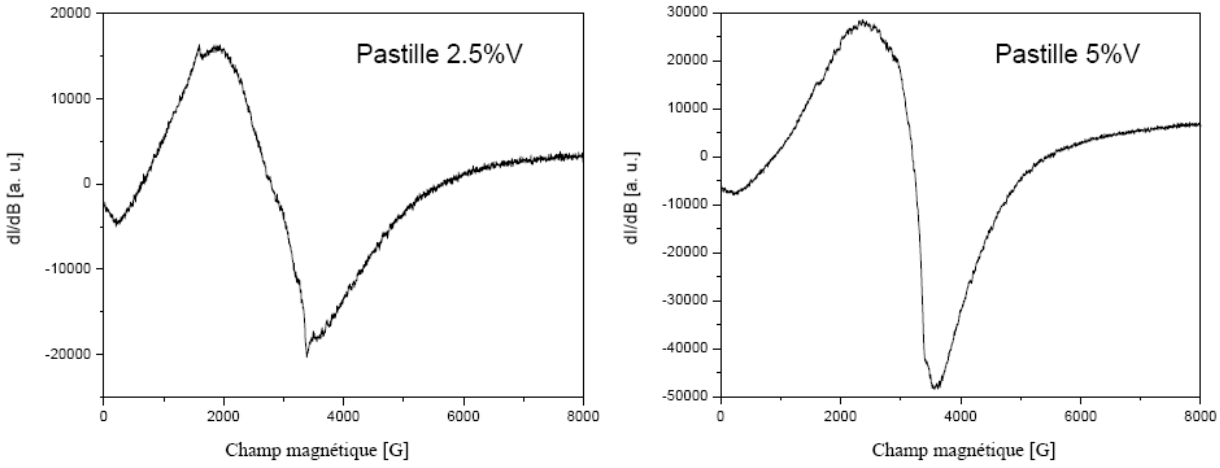


Figure V.15. *Signaux RPE de pastilles frittées des composés 2.5%V (gauche) et 5%V (droite). Les poudres ont été préalablement broyées avant la mise en pastille.*

Dans le but de voir l'incidence de la concentration en ions vanadium et éventuellement cibler l'origine des centres de surface, une deuxième série de mesures a été effectuée, dans les mêmes conditions, sur l'échantillon 5%V.

Après mise en forme et frittage à 925°C pendant 12h, le signal RPE est de nouveau enregistré sur le composé 5%V cette fois sous forme de pastille (***Figure V.15***, droite). Le signal révèle la présence d'une grande concentration d'espèces paramagnétiques dans un environnement désordonné. L'intensité du signal RPE issu de la pastille 5%V est de l'ordre de deux fois celle obtenue pour l'échantillons 2.5%V. La simulation de la forme du spectre a été effectuée avec les valeurs gx=gy~1.97, gz~2.7 et la largeur de raie de l'ordre de 600 Gauss.

Ces résultats sont cohérents avec l'existence d'espèces paramagnétiques couplées et l'existence d'une corrélation entre l'intensité du signal RPE des pastilles frittées et le taux de substitution en ions Vanadium. Ainsi, les centres paramagnétiques V^{4+} sont couplés par des interactions d'échange qui contribuent à augmenter les valeurs des composantes du tenseur $g_{effectif}$.

2.4.2. Composé préparé par voie du complexe polymérisable : 2.5%V CP

Le même type d'étude a été mené sur le composé 5%V(CP) synthétisé par la voie du complexe polymérisable. Pour la poudre issue de la synthèse, le signal RPE montre l'existence d'espèces paramagnétiques (***Figure V.16****,* gauche). Celles donnant lieu à des raies fines proviennent de résidus de surfactants tandis qu'une composante large, centrée à g~2.1, semble être liée au matériau et de nature similaire à celle observée dans les matériaux à synthèse solide. Une trace de l'espèce Fe^{3+} est visible et provient probablement d'une pollution chimique de l'acide citrique utilisé au cours de la synthèse.

La simulation du spectre RPE s'effectue qualitativement avec un spin S=1/2 avec des facteurs gx=gy~1.92, gz~2.22 et une largeur de raie de l'ordre de 200 Gauss. L'existence d'interactions magnétiques peut expliquer les fortes valeurs des composantes de g et la largeur de raie due à une structure hyperfine non résolue.

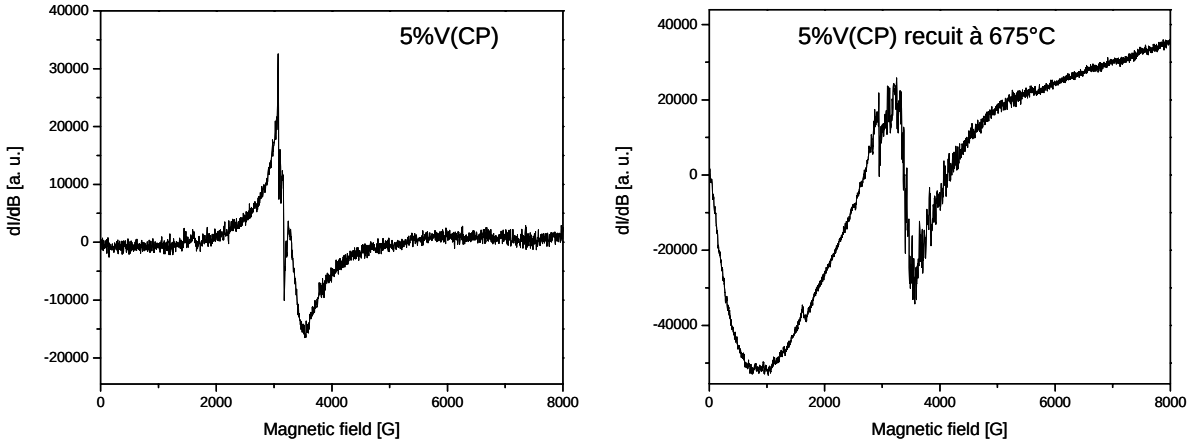


Figure V.16. *Signaux RPE de l'échantillon de poudre 5%V(CP) :*
- gauche : après synthèse par la voie du complexe polymérisable (température de synthèse : 560°C) ;
- droite : après recuit à 675°C pendant 10h (vitesse de chauffage et refroidissement : 5°C/min).

Une fois l'échantillon 5%V(CP) recuit à 675°C (***Figure V.16***, droite), comme dans le cas du composé 2.5%V synthétisé par voie solide, le signal paramagnétique dû à des clusters est observé. Après le recuit à 675°C de la poudre 2.5%V non broyée (***Figure V.13***, gauche), un signal RPE se développait principalement en champ magnétique quasi-nul et présentait les caractéristiques d'un spectre marqué par des interactions ferro ou antiferromagnétiques. Dans le cas du composé 5%V(CP) recuit à 675°C (***Figure V.16***, droite), l'intensité de ce signal est très importante par rapport à celle du signal observé sur les composés obtenus par voie solide. L'ajustement du spectre RPE a été effectué pour la partie centrale du spectre avec les valeurs gx=gy=gz~2.12 et une largeur de raie de 400 Gauss.

Une étude basse température de l'échantillon 5%V(CP) recuit à 675°C a été entreprise. La ***Figure V.17*** donne l'évolution thermique de l'intensité intégrée de la raie centrale. Cette intensité

intégrée du signal est proportionnelle à la susceptibilité de spin. La figure montre donc que la susceptibilité augmente avec la température, ce qui confirme l'existence d'interactions fortes, de type échange ou superéchange, entre les espèces magnétiques. Une évolution thermique inverse du signal aurait été observée si les espèces paramagnétiques étaient isolées.

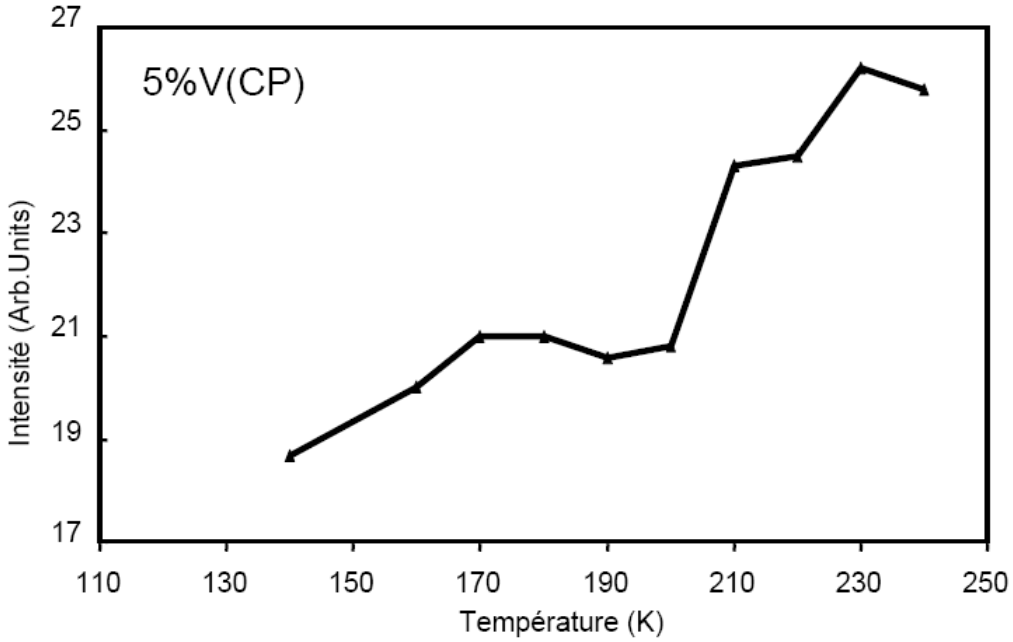


Figure V.17. *Intensité intégrée de la composante centrale du signal RPE de l'échantillon 5%V(CP) recuit à 675°C, en fonction de la température.*

2.4.3.Discussion et conclusion

Des études systématiques par RPE ont été effectuées en fonction du taux de dopage en vanadium et en fonction de traitements mécaniques (broyage) ou thermique par recuit de poudres ou de pastilles frittées.

Les principaux résultats peuvent être résumés ci-dessous :

- A l'exception des échantillons pulvérulents de départ obtenus par synthèse en voie solide, tous les échantillons ayant subi un traitement thermique ou mécanique ultérieur montrent des signaux RPE, indicatifs d'une réduction partielle du vanadium ou du molybdène. Cette réduction peut expliquer les changements de couleur observés sur certains échantillons.

- Les espèces paramagnétiques semblent provenir d'ions à spin S=1/2 avec une structure hyperfine résolue uniquement dans quelques cas. En général, ce qui semble prévaloir dans ces études est la prédominance d'espèces paramagnétiques couplées par des interactions fortes liées à la création de clusters. Ces interactions contribuent à des facteurs g effectifs largement

supérieurs aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature pour des ions V^{4+} isolés. Par ailleurs, ces interactions contribuent à une structure hyperfine non résolue et qui se traduit par des largeurs de raies plus importantes.

- La corrélation entre le taux de substitution par des ions vanadium dans les pastilles issues de synthèse par voie solide et la forte intensité intégrée du spectre RPE est cohérente avec l'attribution des centres paramagnétiques comme étant effectivement liés à la réduction des ions vanadium.

- Pour le composé synthétisé par polymérisation de complexe recuit à 675°C, on retiendra l'importance de la résonance de spin à champ magnétique nul et l'augmentation avec la température de la susceptibilité de spin, signes clairs de l'existence de clusters où des interactions de type ferro- ou anti-ferromagnétiques existent.

Des commentaires sur ces résultats peuvent être faits à deux niveaux : l'origine des espèces paramagnétiques observées, et ce que ces espèces nous apprennent sur les matériaux.
Sur l'origine des espèces paramagnétiques, les échantillons de départ en étant pratiquement exempts, celles-ci semblent provenir d'une réduction partielle des ions vanadium ou molybdène au cours des traitements ultérieurs, qu'ils soient thermiques ou mécaniques. Il est à noter qu'au cours du broyage planétaire, les poudres sont immergées dans de l'éthanol. Comme d'une part le broyage relativement énergétique produit un échauffement, et d'autre part les oxydes de vanadium et de molybdène sont de bons catalyseurs d'oxydation de l'éthanol [8, 9], on peut penser qu'une réaction catalytique de ce type au cours du broyage a pu produire la réduction partielle du vanadium et/ou du molybdène. De la même manière, des réactions approchantes ont pu se produire lors des synthèses par polymérisation de complexes. Que les espèces partiellement réduites produites au cours de ces traitements aient pu subsister lors des recuits à l'air ultérieurs est plus énigmatique. La présence, sur certains spectres, de signaux très fins pouvant provenir d'espèces mobiles du type $(O_2)^-$ laisse penser qu'il pourrait y avoir transfert de charge entre l'oxygène et le vanadium, et donc des traces d'ions type vanadyle dans nos matériaux.

Quelle que soit l'origine des espèces réduites présentes dans nos matériaux, les résultats d'analyse RPE montrent clairement, en particulier dans les échantillons recuits à 675°C, l'existence de couplages magnétiques forts entre espèces paramagnétiques et de clusters magnétiques. Ce résultat est difficilement compatible avec la structure type β-$La_2Mo_2O_9$, dans laquelle les plus proches voisins molybdène se trouvent à des distances supérieures à 4,5Å. Il paraît donc difficile, sur le réseau LAMOX, de former des clusters magnétiques d'ions V^{4+}, même en supposant que ceux-ci ne sont pas répartis aléatoirement sur le réseau molybdène mais se regroupent. De simples gradients de concentration en ions vanadium dans une phase type LAMOX ne semblent pas à même d'expliquer de

tels spectres. Il faudrait plutôt supposer la présence d'une autre phase à forte concentration de vanadium. Même l'existence d'une phase de type $LaVO_4$, déjà évoquée comme impureté possible pouvant justifier la baisse de conductivité ionique observée vers 650°C, mais où les distances entre plus proches voisins vanadium sont supérieures à 4,2Å, ne peut justifier de tels couplages magnétiques si partiellement réduite. De fait, les mesures RPE semblent être en bon accord, particulièrement dans les pastilles frittées et les échantillons préparés par polymérisation de complexes et recuites à 675°C, avec une ségrégation ou précipitation du vanadium en une phase riche en cet élément, voire un oxyde de vanadium réduit en surface.

Enfin, il nous faut mentionner que des effets de suppression de centres paramagnétiques ont été constatés sur un échantillon ayant subi un frittage, puis des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance jusqu'à T=675°C et au-delà (entre 300 et 725°C dans les conditions décrites dans le chapitre 4). Ce résultat semble être corrélé avec la chute de la conductivité électrique. La raison peut être liée à des recombinaisons entre les ions oxygène mobiles et les espèces paramagnétiques. Cependant, faute de temps ce résultat n'a pu être confirmé.

3. Propriétés catalytiques des composés $La_2Mo_2O_9$ et 5%V : Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

3.1. Introduction

3.1.1. Intérêts industriels, enjeux économiques et environnementaux

L'acide méthacrylique (CH_2-$C(CH_3)$-COOH), est utilisé principalement dans la préparation du méthacrylate de méthyle (CH_2-$C(CH_3)$-$COOCH_3$). Ce monomère, dont la production est de l'ordre de plusieurs millions de tonnes par an, sert de matière première à la synthèse de nombreux polymères comme le Plexiglas, ou encore à la fabrication de feuilles d'acrylique moulées, d'émulsions d'acrylique et de résines pour le moulage et l'extrusion. Ce composé est la matière première du verre acrylique, matériau largement utilisé pour la fabrication des enseignes lumineuses, des baignoires, des feux arrières d'automobiles, des écrans de téléphones portables, des présentoirs de vente de produits de luxe et de meubles contemporains. La méthacroléine (CH_2-$C(CH_3)$-COH), produite conjointement à l'acide méthacrylique lors de l'oxydation de l'isobutane, peut facilement et sélectivement être oxydée en acide méthacrylique et est considérée comme un produit de réaction tout aussi intéressant. Les autres produits, minoritaires, de la réaction sont présentés ***Figure V.18***.

Le procédé utilisé actuellement pour synthétiser le méthacrylate de méthyle consiste à faire réagir de l'acide cyanhydrique avec de l'acétone pour obtenir la cyanhydrine d'acétone qui est ensuite convertie en milieu sulfurique en sulfate de méthacrylate et en sulfate acide d'ammonium. Un des inconvénients de ce procédé est l'emploi d'acide cyanhydrique et l'emploi massif d'acide sulfurique

avec pour conséquence la production de sulfate d'ammonium (2 tonnes pour 1 tonne de méthacrylate de méthyle), qu'il faut stocker et traiter.

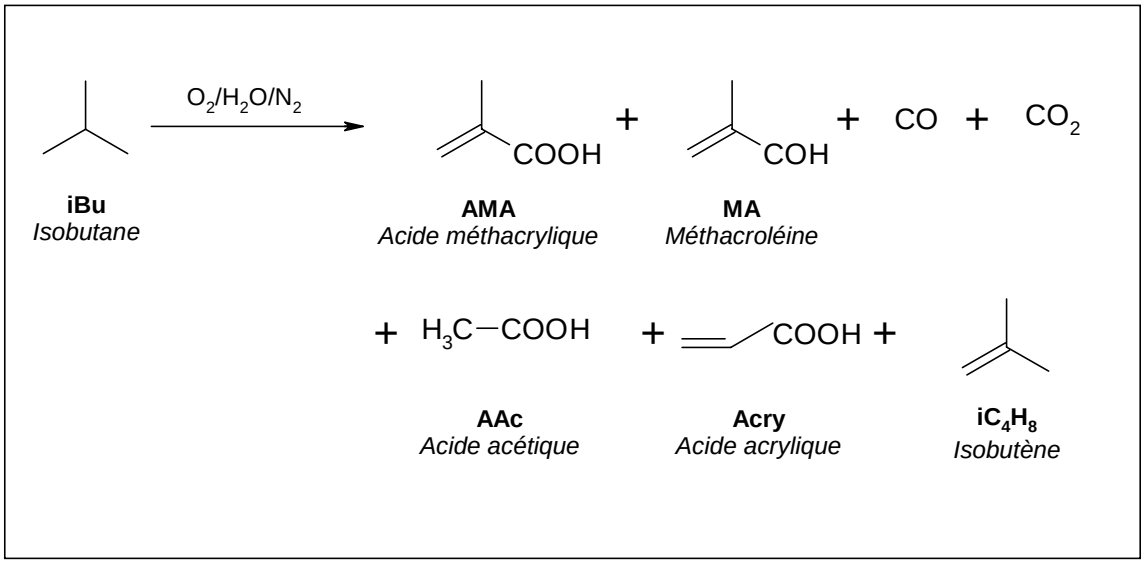


Figure V.18. *Produits formés lors de l'oxydation de l'isobutane (iBu).*

Un autre procédé consiste à utiliser l'isobutène, produit de déshydrogénation de l'isobutane, pour synthétiser l'acide méthacrylique, l'isobutène étant par ailleurs utilisé pour d'autres applications comme la synthèse du méthyl tri butyl ether (MTBE), un additif important aux essences.

On comprend dès lors l'importance de trouver des composés capables de catalyser efficacement l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique et en méthacroléine.

3.1.2. Evaluation des performances d'un catalyseur

Avant de poursuivre, il est important de préciser l'utilisation de paramètres calculés communément en catalyse :

- **La productivité :** est exprimée en masse de produit voulu par masse de catalyseur, par unité de temps (exemple : $g_{AMA}.Kg_{cata}.h^{-1}$). Elle permet d'évaluer les performances et l'intérêt industriel d'un catalyseur.
- **La conversion et la sélectivité :** la conversion correspond à la fraction d'iBu transformée, et la sélectivité à la fraction molaire de produit désiré (AMA+MA) par rapport à l'iBu consommé. Ce sont des données utilisées en recherche. L'augmentation de l'une entraînant la diminution de l'autre, le but est de les optimiser pour trouver le meilleur compromis. Et pour cela, il faut jouer sur différents paramètres tels que la composition du mélange réactionnel, la température,

le temps de contact (τ), la proportion des catalyseurs multiphasiques. L'évolution des valeurs de conversion et de sélectivité donne des informations précieuses sur les meilleures conditions à réunir pour augmenter les performances du catalyseur. Parfois, la notion de conversion/m^2 est utilisée et permet d'évaluer l'activité des sites.

- **Le rendement :** le rendement du produit désiré est lié au deux notions précédentes car il est le produit de la conversion par la sélectivité.

3.1.3. Les catalyseurs issus de la littérature

Les catalyseurs que l'on trouve dans la littérature pour cette réaction sont à base d'hétéropolyanions phospho ou silico-molybdiques. Les hétéropolyanions sont des clusters d'oxygène avec au moins deux métaux différents. Ils sont formés par la condensation d'oxo-anions de ces métaux, par exemple :

$$12\ MoO_4^{2-} + HPO_4^{2-} + 23\ H^+ \rightarrow (PMo_{12}O_{40})^{3-} + 12\ H_2O \quad (1)$$

Leur formule brute s'écrit $[X_xM_mO_y]^{n-}$ ($x \leq m$), dans laquelle l'atome X est appelé "atome central" et l'atome M "atome addenda". Le choix du métal possible comme atome central ainsi que comme atome addenda est très large. De plus, suivant le rapport X:M:O, différentes structures peuvent être obtenues, dont les plus connues sont celles de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, de Dawson $[X_2M_{18}O_{60}]^{n-}$ et d'Andersson $[XM_6O_{24}]^{n-}$.

Les hétéropolycomposés à base de molybdène montrent une activité catalytique importante dans les réactions d'oxydation d'hydrocarbures en phase gazeuse. Leur polyfonctionalité acido-basique et oxydo-réductrice les rend particulièrement intéressants pour ce type de réaction. Par exemple, leur acidité de surface permet d'éviter une adsorption trop forte de l'acide formé et ainsi sa décomposition. Leur structure est la plupart du temps de type Keggin [10] avec comme atome central du phosphore, ces caractéristiques correspondant aux hétéropolyanions les plus stables thermiquement. La substitution d'un ou deux atomes de molybdène par des atomes de vanadium est généralement bénéfique aux propriétés catalytiques particulièrement dans le cas de l'oxydation des alcanes légers [11]. Les contre-ions présents dans les catalyseurs autres que les protons sont des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux ou encore des ions ammonium [12, 13, 14]. Des métaux de transition peuvent également être présents en position de contre-ion.

De nombreuses études ont porté et portent encore sur l'utilisation des hétéropolycomposés pour l'activation des alcanes légers C2 à C5. Et il n'a pas été trouvé de meilleur catalyseur pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique [15]. Cependant, la sélectivité encore faible ainsi que la mauvaise stabilité thermique de ces catalyseurs sont certainement un frein à un développement industriel qui n'a pas encore vu le jour pour ce type de réaction.

Les formulations des catalyseurs brevetées sont comme d'habitude très complexes. Elles correspondent *a priori* à des sels dont l'anion serait $PMo_{12}O_{40}$, mais plus vraisemblablement dans beaucoup de cas $PVMo_{11}O_{40}$, car on note souvent la présence de vanadium et d'un excès de phosphore ($P_{1,2}Mo_{12}$). En ce qui concerne les contre-ions, on retrouve systématiquement un métal alcalin, K, Rb ou Cs, ce dernier apparaissant le plus souvent. Avec le métal alcalin, on retrouve en plus petites quantités presque tous les métaux de transition proposables. Si l'on considère que les catalyseurs décrits dans les brevets ne contiennent que des hétéropolyanions, l'équilibre des charges entre anions et cations n'est jamais obtenu et les catalyseurs contiennent donc vraisemblablement encore des protons.

Une analyse des meilleurs résultats catalytiques publiés ou brevetés est donnée sur la ***Figure V.19*** sous la forme d'un diagramme sélectivité-conversion obtenu pour des températures de réaction entre 320 et 370°C. Les résultats rapportés dans les différents brevets sont très proches les uns des autres et il semble qu'il soit assez difficile de dépasser un certain rendement. Ainsi, peu de catalyseurs permettent de dépasser la conversion-sélectivité caractérisée par la courbe en trait plein sur la ***Figure V.19***.

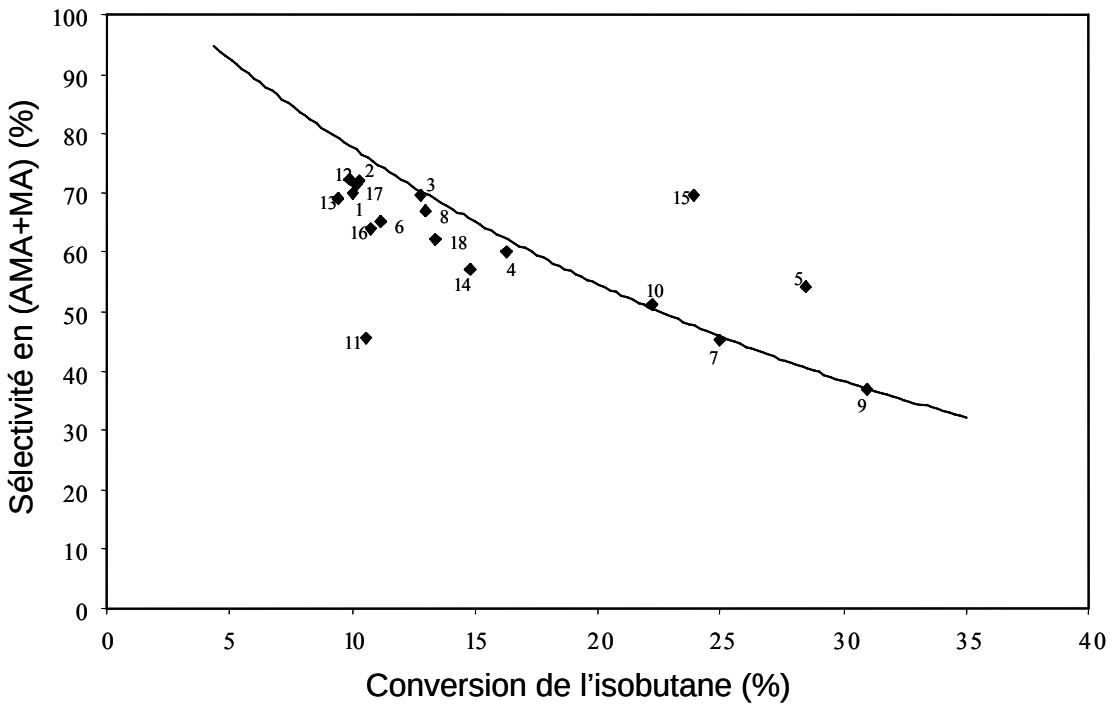


Figure V.19. *Conversion-sélectivités en méthacroléine (MA) et acide méthacrylique (AMA) obtenues sur les meilleurs catalyseurs d'oxydation de l'isobutane entre 320 et 370°C. Les références correspondantes sont présentées dans le* ***Tableau V.7****.*

Tableau V.7. *Formulations de catalyseurs reportés dans des brevets avec les conditions de test catalytique utilisées et les résultats obtenus (iBu : isobutane, AMA : acide méthacrylique, MA : méthacroléine).*

Nom	Catalyseur [a]	T	τ_c [b]	Mélange de réaction (%) [c]			Conv. iBu.	Sélectivité (%)		Réf.
		(°C)	(s)	iBu	O_2	H_2O	(%)	AMA	MA	
1	$H_xPMo_{12}Sb$	400	6,1	10	13	30	10	50	20	16
2	$H_xP_{1,1}Mo_{12}V_{1,1}Cu_{0,1}Cs_{1,1}$	320	3,6	30	15	20	10,3	55,7	16,3	17
3	$H_xP_{1,5}Mo_{12}V_{0,2}Nd_{0,5}Cs_1$	320	3,6	30	15	20	12,8	53,8	15,9	18
4	$H_xP_{1,5}Mo_{12}VO_{0,04}Cu_{0,2}Ba_{0,2}K_{0,5}Cs_{0,5}$	320	2,4	10	16,8	10	16,3	50 ,1	10,0	19
5	$H_4Mo_{11}VO_{40}/Ta_2O_5$	350	2	4	8	0	28,5	13,3	41	20
6	$H_xP_{1,5}Mo_{12}V_{0,5}As_{0,4}Cs_{1,8}Cu_{0,3}$	320	3,6	26	13	12	11,2	53,6	11,5	21
7	$H_xP_{1,5}Mo_{12}V_{0,5}As_{0,4}Cs_{1,4}Cu_{0,3}$	330	5,4	6,5	15,4	15	25	2,5	42,6	22
8	$H_{3,6}Cu_{2,0}PMo_{11}VO_{40}/SiO_2$	348	-	15,1	29,6	19,7	13,0	11,5	55,6	23
9	$H_{1,34}Cs_{2,5}Ni_{0,08}PMo_{11}V_1$	340	2	17	33	0	31	8	29	24
10	$(Pyr)_3PMo_{12}$	300	-	2,2	13,7	33,5	22,2	Trace	51,1	25
11	$H_{2,4}Cs_{1,6}P_{1,7}Mo_{11}V_{1,1}$	349	3,6	26	12	12	10,6	7,9	37,6	26
12	$PMo_{12}V_{1,5}Ag_{0,05}Zr_{0,1}Rb_{0,3}$	320	2,4	10	17	10	9,9	56,2	16,2	27
13	$PMo_{12}V_{0,5}K_{0,8}$	320	2,4	10	17	10	9,4	54,2	14,8	27
14	$PMo_{11}V_1Cu_{0,2}Sr_{0,2}Tl_{0,1}Rb_{0,3}$	320	2,4	10	17	10	14,8	47,2	9,8	27
15	$H_xFe_{0,12}Mo_{11}VPAs_{0,3}$	370	2	2	2	0	23,9	69,9	4,1	28
16	$PMo_{12}V_{0,3}As_{0,64}Pb_{0,5}Tl_{0,5}$	340	3,6	30	10	20	10,8	45,8	12,8	29
17	$P_{1,5}Mo_{12}V_{0,5}As_{0,4}Cs_{1,8}Cu_{0,3}$	320	3,6	26	12,5	12	10,2	55	16,3	29
18	$PMo_{12}V_{0,5}B_{0,2}Cu_{0,1}Ni_{0,2}Cs$	320	2,4	10	17	10	13,4	45	21,3	30

[a] pour les formulations complexes seule la composition cationique est indiquée. [b] τ_c : temps de contact ; [c] le complément à 100% est apporté par un gaz neutre diluant (N_2, He) ; T est la température de réaction

Le rendement de ces catalyseurs, qui correspondent au produit de la conversion par la sélectivité, n'est pas suffisant pour une mise en œuvre industrielle rentable. Il est nécessaire de trouver de nouveaux catalyseurs plus sélectifs et plus actifs. Ceci d'autant plus que les meilleurs nouveaux catalyseurs notés (5) et (15) sur la ***Figure V.19*** présentent des inconvénients majeurs. En effet, Le fonctionnement du catalyseur (5) est basé sur une activation de l'alcane sur des sites acides forts à la

surface de l'oxyde de tantale qui ont tendance à craquer les molécules d'isobutane qui formeront du coke à la surface du catalyseur et amèneront sa désactivation au cours du temps. Le catalyseur (15) contient de l'arsenic dont la toxicité limite, ou même interdit suivant les pays, son utilisation industrielle.

3.1.4. Recherche de nouveaux catalyseurs plus efficaces

Afin d'augmenter les performances de ce type de catalyseur, deux approches sont possibles. La première consiste à modifier la composition des catalyseurs, soit en substituant des cations addenda, soit en introduisant d'autres cations métalliques en contre-ions. La deuxième démarche est d'ajouter au composé phosphomolybdique une seconde phase qui permettrait d'augmenter la conversion de l'isobutane. En fait, les meilleurs catalyseurs connus (points 5 et 15 sur la ***Figure V.19*** + ***Tableau V.7***) correspondent déjà à des catalyseurs multiphasiques. Le catalyseur (5) contient une phase oxyde de tantale sulfaté qui permet l'activation de l'isobutane pour former un carbocation qui est ensuite sélectivement transformé en acide méthacrylique et méthacroléine . Dans le cas du catalyseur (15) un phosphate de fer semble se former conjointement à l'hétéropolycomposé. Dans ce dernier cas, aucune hypothèse n'a été faite sur l'origine de l'efficacité du catalyseur. Il est possible que le phosphate de fer formé ait un rôle catalytique. Mais la possibilité de présence d'une autre phase de type phosphate de fer est simplement mentionnée dans la publication sans aucune discussion à ce sujet.

L'IRC de Lyon (à présent IRCELYON) explore les deux approches pour améliorer l'efficacité de ce type de catalyseurs. Dans un premier temps, J.-M. Millet et Q. Huynh ont ainsi mis au point un hétéropolycomposé phosphomolybdique optimisé, $Cs_2(TeO)_{0.3}(VO)_{0.1}H_{0.2}PMo_{12}O_{40}$, dont les performances sont situées légèrement au-dessus de la courbe en trait plein de la ***Figure V.19***. Ce sel de césium, tellure et vanadium $Cs_2Te_{0.3}V_{0.1}$ sera noté CsTeV dans la suite du chapitre. Le second axe de recherche a consisté à associer à ce catalyseur une seconde phase permettant d'accroître encore les performances. Pour ce faire, des oxydes de lanthane et de molybdène semblaient de bons candidats car ces deux éléments (tout comme le vanadium) sont connus pour être des éléments catalytiques hautement actifs pour la déshydrogénation oxydante et l'oxydation sélective [31]. Leur propriété d'oxydation sélective du toluène en benzaldéhyde avait déjà été mentionnée [32, 33].

Deux compositions de phase additive ont été testées : le molybdate de lanthane $La_2Mo_2O_9$ (LM) et le molybdate de lanthane substitué au vanadium $La_2Mo_{1.9}V_{0.1}O_{8.95}$ (LMV). Les performances de la phase pure CsTeV ont tenu lieu de références pour l'étude des mélanges, dont la composition en phases a été variée.

3.2. Etude de nouveaux catalyseurs multiphasiques à base d'heteropolycomposés phosphomolybdiques de structure Keggin et de LAMOX

Les tests catalytiques présentés dans ce paragraphe ont été effectués par Q. Huynh[34] dans le cadre de son doctorat, à l'institut de recherche sur la catalyse de Lyon, à partir de ses échantillons de la phase CsTeV et des phases LAMOX issues de nos travaux de synthèse.

Les mélanges de phases ont été préparés par simples broyages mécaniques du molybdate et du sel de césium. Dans un premier temps, les molybdates de lanthane ont été synthétisés par voie conventionnelle de la façon décrite dans le chapitre 2 (paragraphe 1.1.1) pour ensuite être testés. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé une autre voie de synthèse afin d'augmenter au maximum la surface spécifique des échantillons de LMV dans l'optique d'optimiser les propriétés catalytiques de CsTeV /LMV.

3.2.1. Tests préliminaires

La description des appareillages de test catalytique et des méthodes utilisées se trouve en annexe.

Les catalyseurs biphasiques, impliquant les divers types de préparation d'échantillons LAMOX, ont été testés en faisant varier les conditions expérimentales et les rapports pondéraux de phase. En ce qui concerne la composition du mélange réactionnel, $iC_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$, il faut éviter le domaine de composition correspondant à des mélanges explosifs représenté sur les diagrammes ternaires (***Figure V.21***, ***Figure V.22***). Sachant cela, il existe trois types de mélanges utilisables :

1) des mélanges très dilués en isobutane (<2%)
2) des mélanges très riches en azote (on se trouve dans ce cas au dessus du domaine d'explosibilité et on est alors sûr de ne jamais traverser ce domaine tout en utilisant un mélange pas trop pauvre en isobutane)
3) des rapports O_2/isobutane riches en isobutane (≥50% environ).

Le cas (1) est écarté car il implique le traitement de quantités importantes de gaz, du fait de la dilution, ce qui ne serait pas rentable industriellement. Les conditions qui sont donc utilisées dans la littérature et par les industriels correspondent soit au cas (2) (exemple : $C_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$=10/10/10/70) soit au cas (3) (exemple : 40/20/10/30). Les compositions utilisées sont issues de la littérature afin de permettre une comparaison des catalyseurs testés avec ceux des brevets ou des publications antérieures (cf. ***Tableau V.7***).

3.2.2. Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LM

Les résultats obtenus avec le molybdate de lanthane LM sont présentés dans le ***Tableau V.8***.

Tableau V.8. *Performances catalytiques des mélanges mécaniques des phases CsTeV et LM dans les conditions standard : temps de contact (τ_c) : 4.8 s, masse du catalyseur : 2g, composition du mélange réactionnel : $iBu/O_2/H_2O/N_2$ = 27/13.5/10/49.5.* [34]

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Rdt (%)
			CO	CO_2	AAc	AMA	MA	Isobutène	AMA+MA
LM	360	1,7	9,1	7,7	trace	-	-	83,4	-
CsTeV/LM	312	10	3	8	4	77	8	-	8,5
(80/20)	345	16	9	12	9	62	8	-	11,2
	369	18	13	15	8	57	7	-	11,5
CsTeV/LM	312	11,0	6	4	7	69	14	-	9,1
(70/30)	345	17,2	11	10	12	57	12	-	11,7
	369	19	15	13	11	51	10	-	11,6
CsTeV/LM	315	11 ,1	5	3	6	72	13	-	9,4
(50/50)	358	18,5	12	13	13	50	11	-	11,3
	368	20	16	16	11	48	8	-	11,2

Bien que très faiblement actif, le molybdate de lanthane seul est apparu très sélectif en isobutène. Les performances de la phase CsTeV pure à 345 et 369°C sont représentées par les points d'abscisse 0 de la ***Figure V.20***. Nous pouvons remarquer sur cette figure que les mélanges de phase sont pratiquement aussi actifs et sélectifs que le sel mixte CsTeV. Cependant, ils permettent à la sélectivité en acide méthacrylique d'augmenter, même à relativement basse température (345°C), avec un maximum vers 30% de molybdate de lanthane. De plus, l'activité observée ne correspond pas à la somme des activités des phases pures (***Figure V.20***). Un effet de synergie entre les phases a donc lieu.

Les conditions de test catalytique du mélange à 20% de molybdate ont été changées en augmentant la proportion en oxygène du milieu réactionnel (***Figure V.21***). Les résultats obtenus sont présentés dans le *Tableau V.9*. La conversion augmente sans diminution trop importante de la sélectivité. La conversion obtenue est alors de 22% et la sélectivité en acide méthacrylique et méthacroléine est de 57%, mais surtout la productivité atteint 78 ($g_{AMA}.Kg_{cata}^{-1}.h^{-1}$) contre 66 pour l'un des meilleurs catalyseurs de la littérature qui contient de l'arsenic.

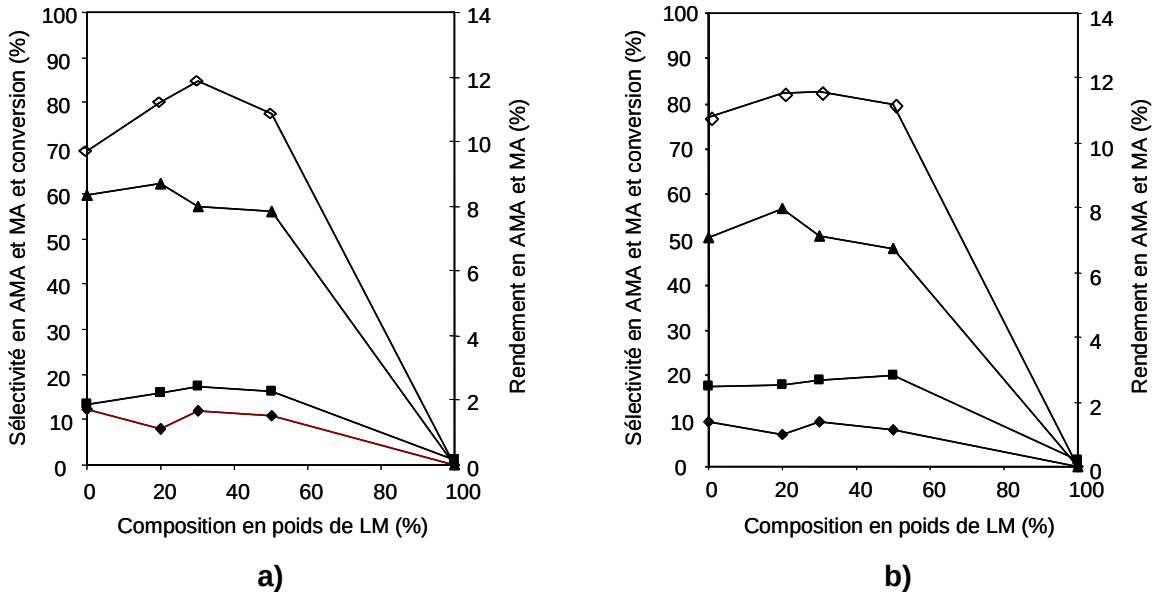
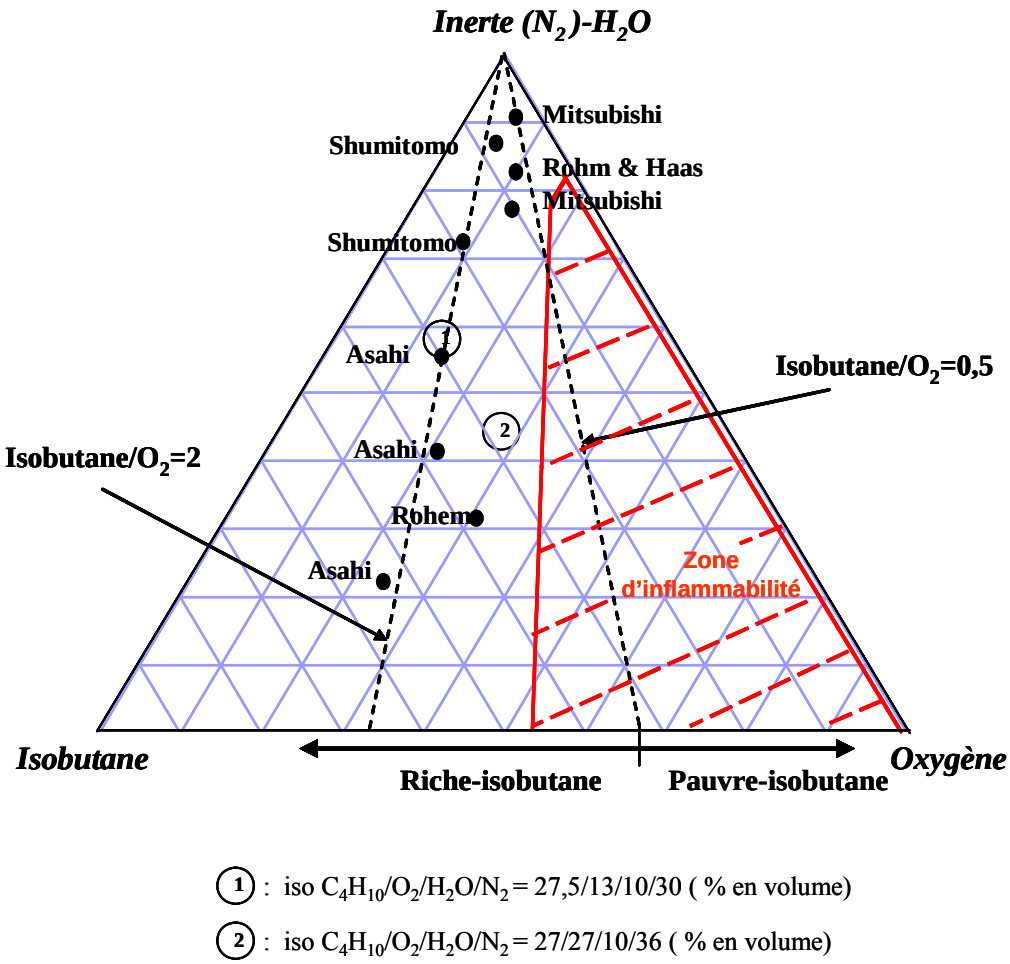


Figure V.20. *Evolution de la conversion d'isobutane (■), des sélectivités en AMA (▲) et MA (♦) et du rendement en AMA et MA(◊) à 345°C (a) et 369°C (b) en fonction de la teneur en poids de molybdate de lanthane pour le solide CsTeV/LM .*

Tableau V.9*. Comparaison des performances catalytiques du solide CsTeV/LM (80/20) avec celles des catalyseurs des brevets. Les conditions du test sont : température de réaction : 360°C, temps de contact : 4.8 s, masse du catalyseur : 2g 34 .*

Composition	Conditions du test			Conv (%)	Sélectivité (%)					Rdt (%)
	Temp. (°C)	τ_c (s)	iBu/O_2/H_2O/N_2		CO	CO_2	AAc	AMA	MA	(AMA+MA)
CsTeV/LM (80//20)	360	4,8	27/27/10/36	22	17	17	10	51	6	12,5
CsTeV/LM (80//20)	360	4,8	27/13,5/10/49,5	17	12	14	9	59	7	11,2
$P_{1,3}Mo_{12}Cu_{0,1}Li_{0,1}Rb_{0,3}$ (brevet, référence 18)	340	3,8	30/15/20/35	13,7				41,2	12,5	7,4
$PMo_{12}V_1Cu_{0,2}Tl_{0,5}Rb_{0,5}$ (brevet, référence 18)	340	3,8	30/15/20/35	11,8				56,2	15,4	8,4
$PMo_{12}V_1Cu_{0,2}La_{0,5}Cs_{0,5}Tl_{0,5}$ (brevet, référence 18)	340	3,8	30/15/20/35	11,9				54,4	15,3	8,3



① : iso $C_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$ = 27,5/13/10/30 (% en volume)

② : iso $C_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$ = 27/27/10/36 (% en volume)

Figure V.21. *Présentation de la composition de charge pour les tests du catalyseur CTV/LM (80/20)*

3.2.3.Résultats des tests catalytiques du mélange CsTeV /LMV

Des tests ont d'abord été menés en maintenant le rapport de phase constant (50/50) et en faisant varier uniquement les conditions de tests. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux ***Tableau V.10*** et ***Tableau V.11***. Les conditions de test (composition du mélange, temps de contact, température de réaction, composition du mélange réactionnel) étant différentes de celles utilisées avec le molybdate de lanthane non substitué, les résultats obtenus avec les mélanges de phase CsTeV/LMV sont difficilement comparables. Néanmoins, le mélange CsTeV/LMV semble dans tous les cas permettre de catalyser plus efficacement la réaction avec à la fois une activité et une sélectivité en AMA plus grandes. Les résultats obtenus avec le mélange réactionnel le plus riche en oxygène ne peuvent toutefois pas être considérés car ce dernier est dans la zone d'inflammabilité.

Tableau V.10. *Performances catalytiques des solides CsTeV/LMV (50/50) et LMV pur dans certaines conditions de test* avec masse du catalyseur : 2g*

Catalyseur	Conditions de la réaction			Conversion	Sélectivité (%)					
	$iBu/O_2/H_2O/N_2$	T(°C)	τ (s)	(%)	CO	CO_2	AAc	AMA	MA	$i.C_4H_8$
LMV	40/20/10/30 (**1**)	360	6	3	3	2	-	-	6	88
CsTeV/LMV (50/50)	40/20/10/30 (**1**)	360	6	16	8	11	6	72	3	-
CsTeV/LMV (50/50)	27/27/10/36 (**2**)	350	6	21,9	15,8	9	12	60	3	-
CsTeV/LMV (50/50)	21,6/37,8/10/30,6 (**3**)	350	6	26	12	10	16	61	3	-
CsTeV/LMV (50/50)	11,7/19,8/10/58,5 (**4**)	350	3	17,5	5	6	13	70	5	-
CsTeV/LMV (50/50)	10/10/10/70 (**5**)	360	6	21	17	13	11	58	1	-

* Les compositions (1), (2), (3), (4) et (5) se retrouvent sur la ***Figure V.22***

Des mélanges de phase avec des rapports massiques différents ont dans un deuxième temps été testés (***Tableau V.11***). Les phases LMV et CsTeV ont été testées dans les mêmes conditions.

Tableau V.11. *Performances catalytiques des solides CsTeV/LMV, CsTeV et LMV purs. Les conditions du test sont : température de réaction 360°C, masse du catalyseur 2 g ; τ= 6s ; composition de la charge : iBu/O2/H2O/N2 = 10/10/10/70 (% en volume) .*

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)							
		CO	CO_2	AAc	AMA	MA	$i.C_4H_8$	Acry	Ace
LMV	3,5	1	1	-	-	-	98	-	-
CsTeV/LMV (30/70)	19,6	25	22	8	38	5	-	2	2
CsTeV/LMV (50/50)	21	17	13	11	58	1	-	Trace	Trace
CsTeV/LMV (70/30)	25	16	16	12	48	4	-	3	1
CsTeV	26,5	18	17	20	43,5	1,5	-	-	-

Comme le composé mère LM, le composé substitué au vanadium LMV s'est révélé peu actif et très sélectif en isobutène. Mais mélangé à CsTeV, de hautes valeurs de conversion et de sélectivité en

AMA et MA peuvent être atteintes. Ainsi, les mélanges de composition (70/30) et (50/50) permettent d'augmenter la sélectivité en AMA+MA tout en conservant le taux de conversion obtenu par l'utilisation de CsTeV seul. On observe un maximum d'activité pour les mélanges riches en hétéropolycomposés (70/30) tandis qu'on note un optimum de sélectivité pour le mélange (50/50).

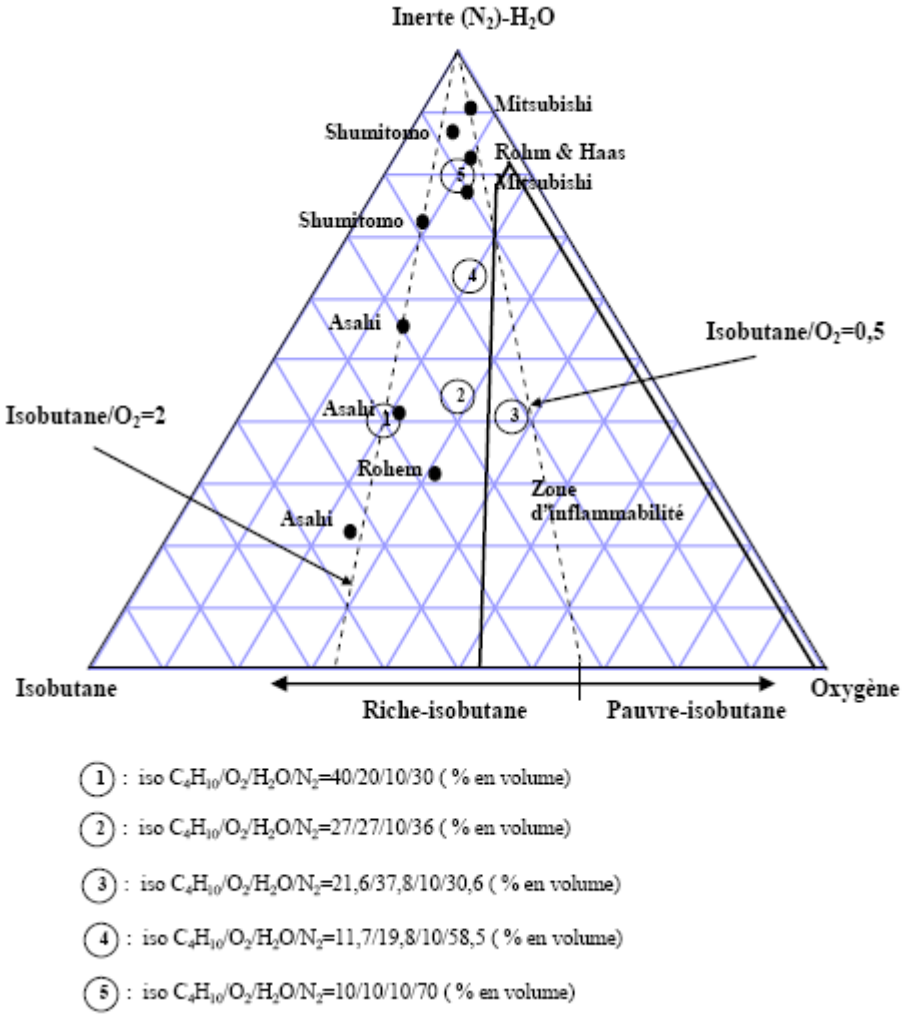


Figure V.22. *Présentation des compositions de charge pour les tests du catalyseur CsTeV/LMV (50/50)*

Nous avons ensuite tenté d'augmenter la surface spécifique du composé LMV pour observer l'influence de ce paramètre sur la catalyse.

3.3. Influence de la surface spécifique sur les performances catalytiques de CsTeV /LMV

3.3.1. Optimisation de la surface spécifique

Afin d'étudier l'influence de la surface spécifique du composé LMV sur les performances catalytiques de CsTeV/LMV, 4 échantillons ont été synthétisés de façons différentes :

- L'échantillon 5%V(ss) ou **LMV2** : a été synthétisé à 925°C, par voie solide, de la façon décrite dans le chapitre 2 (paragraphe 1.1.1). Cet échantillon n'a pas été broyé.

- L'échantillon 5%V(CP_{EG}) ou **LMV3EG** : a été synthétisé par la méthode 1 du complexe polymérisable décrite dans le chapitre 2 (paragraphe 1.1.2). Cette méthode implique l'utilisation d'éthylène glycol (EG) et d'acide citrique. Le rapport molaire d'acide citrique par rapport aux ions métalliques est d'environ 6 (AC/M ~ 6). La phase LAMOX est obtenue pure après un premier recuit de 1h à 600°C sous flux d'oxygène. Après broyage, la poudre est recuite une seconde fois à 600°C pendant 4h, toujours sous flux oxygène.

- L'échantillon 5%V(CP) ou **LMV3** : a été synthétisé par la méthode 2 du complexe polymérisable. Cette méthode implique l'utilisation d'acide citrique sans éthylène glycol. Le rapport molaire d'acide citrique par rapport aux ions métalliques est d'environ 6 (AC/M ~ 6). Un premier recuit sous flux d'oxygène à 560°C/1h suivi d'un deuxième à 560°C/2h sont nécessaires pour obtenir la phase LAMOX pure.

- L'échantillon 5%V(CP/2) ou **LMV4** : comme le composé LMV3, a été synthétisé par la méthode 2 du complexe polymérisable mais cette fois avec deux fois moins d'acide citrique : AC/M ~ 3. Le composé est obtenu après deux recuits à 560°C de la même façon que pour synthétiser le composé LMV3.

Les synthèses effectuées par la méthode CP sont censées permettre d'obtenir des particules de taille nanométrique et pourraient, à priori, être bénéfiques pour la catalyse puisqu'elles permettraient d'augmenter la surface spécifique du matériau composant le catalyseur.

Afin d'évaluer la taille des grains, une étude a été menée par granulométrie laser. Le principe de la granulométrie laser consiste à faire passer à travers le faisceau d'un laser l'échantillon à analyser, dispersé à une concentration adéquate dans un liquide ou un gaz adapté. Les données, issues de la diffraction de la lumière par les particules de l'échantillon, sont traitées par la machine de façon à répartir la proportion du volume total détecté dans un nombre discret de catégories de tailles formant

une distribution granulométrique volumétrique. La technique permet de détecter des particules de 0.02 µm à 2 mm. Des détails sur l'appareil utilisé et son principe de fonctionnement sont donnés en annexe.

Dans l'étude présentée, la voie liquide a été choisie et la poudre a été dispersée et transportée par de l'eau du réseau. Seulement quelques milligrammes d'échantillon sont introduits dans le circuit d'eau de l'appareil et la poudre circule en circuit fermé devant le laser. La mesure dure 60 secondes. Cette technique de mesure est très rapide (quelques secondes) et très fiable.

Néanmoins, il faut noter qu'elle ne permet pas de distinguer la diffusion par particules uniques de la diffusion par groupes de particules formant des agrégats. C'est pour cette raison qu'une première mesure est effectuée sans traitement par ultrasons tandis qu'une deuxième mesure est effectuée après une exposition de 1 min de la poudre sous ultrasons, pour pouvoir mettre en évidence la présence éventuelle d'agrégats dans les échantillons. Les résultats de l'analyse granulométrique sont donnés sur la ***Figure V.23***.

La courbe de volume différentiel, aussi appelée courbe granulométrique différentielle, représente la répartition en volume dans l'échantillon, c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes utilisées dans le modèle de Fraunhofer qui, pour le même volume occupé par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Cette courbe permet d'identifier les différentes populations présentes dans l'échantillon mesuré.

La courbe du volume cumulé croissant (%) du diamètre équivalent est un autre mode de représentation souvent utilisé. Elle permet de saisir de façon quantitative des informations importantes telles que l'indice granulométrique d_x. Celui-ci correspond au pourcentage volumique (x%) de particules dont le diamètre est inférieur ou égal au diamètre équivalent dx. Les indices granulométriques les plus couramment utilisés en granulométrie laser sont reportés sur le ***Tableau V.12*** et le ***Tableau V.13***.

Définissons également les termes suivants :
- Mean : diamètre moyen de l'ensemble des particules
- Median : diamètre à 50% de la population (correspond à d_{50})
- Mode : diamètre à plus haute intensité

En outre, la représentation du volume cumulé renseigne sur le pourcentage volumique de particules appartenant à une classe de taille. Dans chaque échantillon on distingue deux grands types de population notés 1 et 2. Les diamètres des particules de la population 1 sont compris entre 0.04 et 1-2 µm tandis que les diamètres des particules du 2ème type de population est compris entre 5 et 100 µm environ.

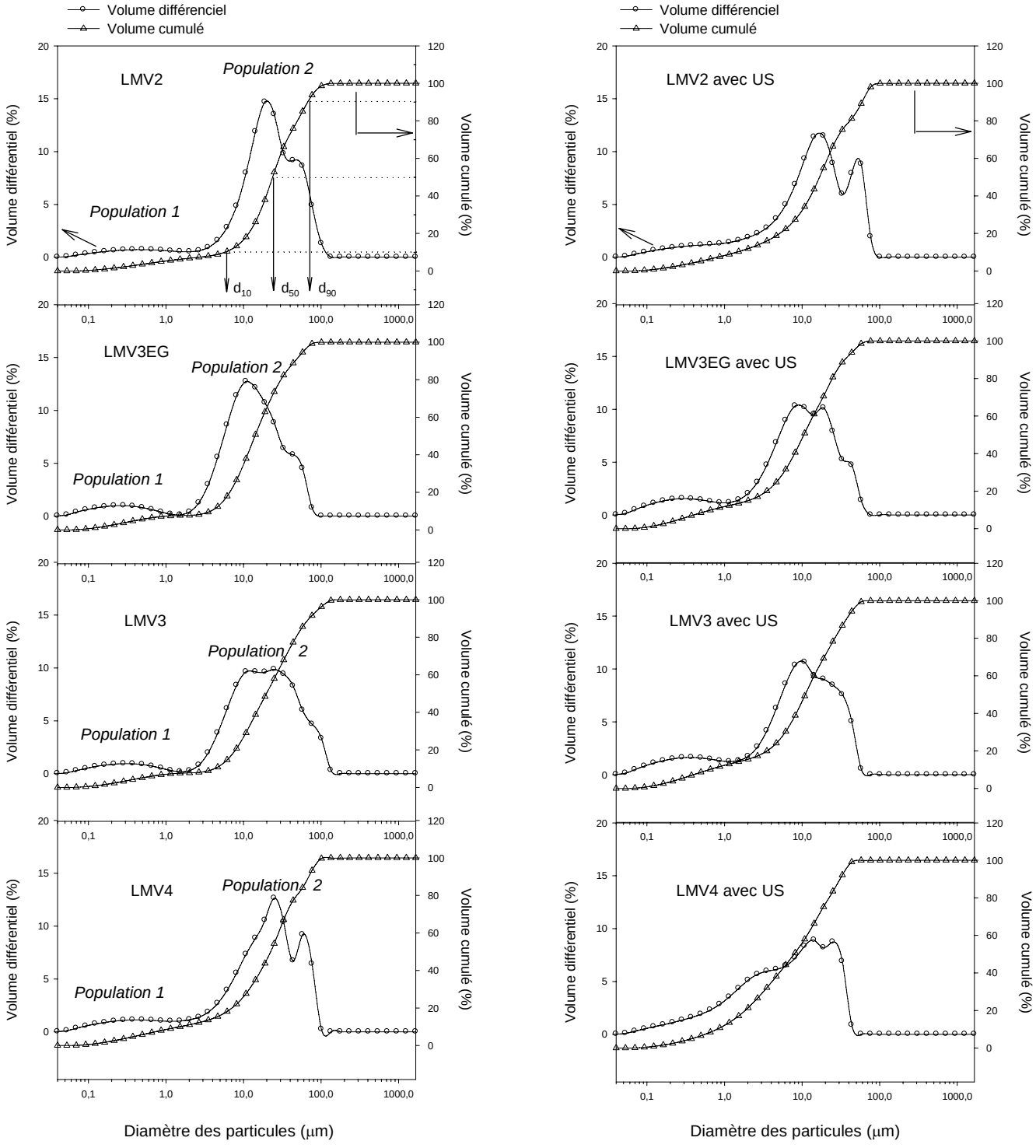


Figure V.23. *Etude granulométrique effectuée sur les échantillons LMV2, LMV3EG, LMV3 et LMV4 avant (à gauche) et après (à droite) exposition de 1 min aux ultrasons (US).*

Tableau V.12. *Données extraites de l'étude granulométrique des échantillons LMV2, LMV3EG, LMV3 et LMV4, avant exposition aux ultrasons.*

Avant exposition aux ultrasons							
Echantillon	d_{10} (µm)	d_{50} (Médian) (µm)	d_{90} (µm)	Mean (µm)	Gamme de distribtion en ∅ (µm)	Gamme de ∅+Volume cumulé de la population 1	cumulé pour diamètre ≤2µm
LMV2	5.7	24.0	67.1	31	0.04 - 134	0.04 -2 µm ; 6.8 %	0.04 - 2 µm ; 6.8 %
LMV3EG	3.8	14.0	46.2	20	0.04 - 101	0.04 - 1.5 µm ; 7.7 %	0.04 - 2 µm ; 7.8 %
LMV3	4.2	19.8	69.9	29	0.04 - 134	0.04 -1.5 µm ; 7.6 %	0.04 - 2 µm ; 7.7 %
LMV4	1.5	22.4	69.8	29	0.04 - 101	0.04 - 1.1 µm ; 9.1 %	0.04 - 2 µm ; 11.1 %

Tableau V.13. *Données extraites de l'étude granulométrique des échantillons LMV2, LMV3EG, LMV3 et LMV4, après exposition de 1 min aux ultrasons.*

Après exposition aux ultrasons (1 min)							
Echantillon	d_{10} (µm)	d_{50} (Médian) (µm)	d_{90} (µm)	Mean (µm)	Gamme de distribtion en ∅ (µm)	Gamme de ∅+Volume cumulé de la population 1	cumulé pour diamètre ≤2µm
LMV2	1.4	16.8	59.1	23	0.04 - 101	0.04 - 2 µm ; 11.9%	0.04 - 2 µm ; 11.9%
LMV3EG	0.7	10.5	35.3	15	0.04 - 76.4	0.04 - 0.9 µm ; 11.2%	0.04 - 2 µm ; 15.0%
LMV3	0.6	11.0	37.0	15	0.04 - 57.8	0.04 - 1.1 µm ; 13.0%	0.04 - 2 µm ; 15.6%
LMV4	0.8	7.9	30.8	12	0.04 - 43.7	Plus distinguée	0.04 - 2 µm ; 21.4 %

Les résultats de granulométrie permettent de faire deux observations importantes.

La première est que comme nous nous y attendions, les particules du composé LMV2 synthétisé par voie solide sont plus grosses que les particules des échantillons synthétisés par voie CP, passé aux ultrasons ou non (d_{10} plus élevé, présence de plus grosses particules, plus petit pourcentage de volume cumulé pour des diamètres ≤2µm). En effet, ses valeurs de median et de mean sont supérieures à celles des autres composés tandis qu'il présente le pourcentage le plus faible de

particules appartenant à la population 1. Cependant, la différence n'est pas aussi marquée que ce que nous aurions pu imaginer.

La deuxième information importante est que les ultrasons entraînent la diminution des populations de type 2 au profit de la population 1 des particules les plus petites. Cette observation prouve la présence d'agrégats. Ces agrégats peuvent correspondre à l'amassement de particules de l'échantillon lors de son introduction dans le granulomètre. Le liquide porteur ne suffit pas toujours à les séparer et le laser ne peut alors pas distinguer les particules individuellement d'où l'importance des ultrasons. Les agrégats peuvent aussi être déjà présents dans l'échantillon. D'ailleurs, les méthodes CP sont connues pour favoriser leur formation (voir par exemple référence 35). Pour pouvoir connaître la provenance de ces agrégats pour chaque échantillon, il faudrait effectuer une étude plus poussée de granulométrie sur des échantillons passés aux ultrasons pendant des temps différents ou avoir recours à la microscopie électronique à transmission. Notons que la présence potentielle d'agrégats due à la méthode de synthèse CP pourrait expliquer le fait que la différence de taille de particules entre l'échantillon synthétisé par voie solide et les échantillons issus de la voie CP soit si faible. Elle pourrait également expliquer la faible densité obtenue après frittage du composé LMV3 (5%V(CP) : 85% de compacité) puisque la poudre n'est pas broyée. Mais cela reste à prouver de façon claire.

Afin de connaître les surfaces spécifiques exactes de chaque échantillon, des mesures effectuées par la méthode BET (décrite en annexe) ont été effectuées par l'IRCELYON et l'IUT de l'Université du Maine. Les échantillons correspondent aux produits bruts de synthèse (non traités aux ultrasons, non broyés).

Tableau V.14. *Surfaces spécifiques des échantillons5%V(ss), 5%V(CP_{EG}), 5%V(CP) et 5%V(CP/2) non broyés et non passés aux ultrasons.*

Composé	Température de synthèse (°C)	Surface spécifique (m^2/g)	Laboratoire
LMV2	925°C	6 ± 0.05	IRCELYON
LMV3EG	600°C	4.952	IUT (Université du Maine)
LMV3	560°C	11.76 ± 0.24	IRCELYON
LMV4	560°C	9.163	IUT (Université du Maine)

Les résultats présentés dans le ***Tableau V.14*** montrent que l'échantillon ayant la plus grande surface spécifique est LMV3 tandis que l'échantillon LMV3EG possède la plus petite surface spécifique. Curieusement, la surface spécifique du composé LMV2 n'arrive qu'en deuxième position des plus petites surfaces spécifiques. La présence d'agrégats due à la méthode de synthèse CP_{EG} pourrait expliquer ce résultat. A partir de ces résultats, l'échantillon LMV3 a été sélectionné afin

d'étudier l'influence d'une plus grande surface spécifique sur les propriétés catalytiques de CsTeV/LMV par rapport aux résultats obtenus avec LMV2.

3.3.2. Résultats des tests

Pour étudier l'évolution des propriétés catalytiques en fonction de la surface spécifique du molybdate de lanthane, trois catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions. Les solides LMV, numérotés de 1 à 3 dans le ***Tableau V.15*** et constituant la deuxième phase du catalyseur, ont des surfaces spécifiques croissantes. Le solide LMV1 a été obtenu en traitant thermiquement le solide LMV3 à l'air à 900°C pendant 12h.

Tableau V.15. *Mesure de la surface spécifique par la méthode BET des trois échantillons LMV étudiés*

N°	Solide	Surface spécifique (m^2/g)	Type de synthèse
1	LMV1	0,40 ±0,21	Méthode CP + traitement thermique
2	LMV2	6,00 ± 0,05	(Solide/solide)
3	LMV3	11,76 ± 0,24	Méthode CP

Les trois catalyseurs ont été testés avec un rapport de charge ($iC_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$) de 40/20/10/30, un temps de contact de 6 s et une température réactionnelle de 360°C. Les résultats du test sont présentés dans le ***Tableau V.16***.

Tableau V.16. *Performances catalytiques des solides CsTeV/LMV1, CsTeV/LMV2 et CsTeV/LMV3 . Les conditions du test sont : température de réaction 360°C, masse du catalyseur 2 g ; τ = 6s ; composition de la charge : iBu/O2/H2O/N2 = 40/20/10/30 (% en volume).*
Rapport massique CsTeV/LMV : (50/50)

Catalyseur	Conversion	Sélectivité (%)				
	iC_4H_{10}(%)	CO	CO_2	AAC	AMA	MA
CsTeV/LMV1	11,6	13	10	15	53	9
CsTeV/LMV2	16	8	11	6	72	3
CsTeV/LMV3	9,5	20	25	29	24	2

Contrairement à ce que l'on pouvait imaginer, on observe que l'échantillon LMV3 possédant la plus grande surface spécifique est également celui qui mène à la conversion et à la sélectivité en AMA + MA la plus faible. Le meilleur taux de conversion et la meilleure sélectivité en AMA + MA étant obtenues avec le composé LMV2 synthétisé par voie solide. Or, ce dernier ne présentait pourtant pas la surface spécifique la plus faible. Il semblerait qu'une surface spécifique intermédiaire du solide LMV permette d'atteindre les meilleurs taux de conversion et sélectivité.

3.4. Comparaison des propriétés catalytiques obtenues avec celles de la littérature

La ***Figure V.24*** présente les meilleurs résultats catalytiques en termes de sélectivité et de conversion obtenus avec les hétéropolycomposés et des mélanges de phases. On constate qu'en terme de sélectivité-conversion, les catalyseurs à base de mélanges de phases hétéropolycomposé-LAMOX, et en particulier hétéropolycomposé-LMV, sont supérieurs aux hétéropolycomposés seuls. Même s'ils semblent légèrement inférieurs aux meilleurs nouveaux catalyseurs reportés, ils peuvent cependant présenter des avantages en terme de stabilité. De plus, ils présentent l'avantage par rapport à leurs concurrents de ne pas risquer de libérer d'arsenic ou d'acide sulfurique. En matière de productivité, ils se placent plutôt bien en fonction des conditions de test utilisées. En effet, des calculs de productivité en (AMA+MA) et AMA seul (***Figure V.25***) montrent que les catalyseurs CsTeV/LAMOX (n°4 et 5) sont parmi les meilleurs et sont notamment plus productifs en (AMA+MA) que les catalyseurs qui présentent les meilleures sélectivité-conversions (n°1 et 2).

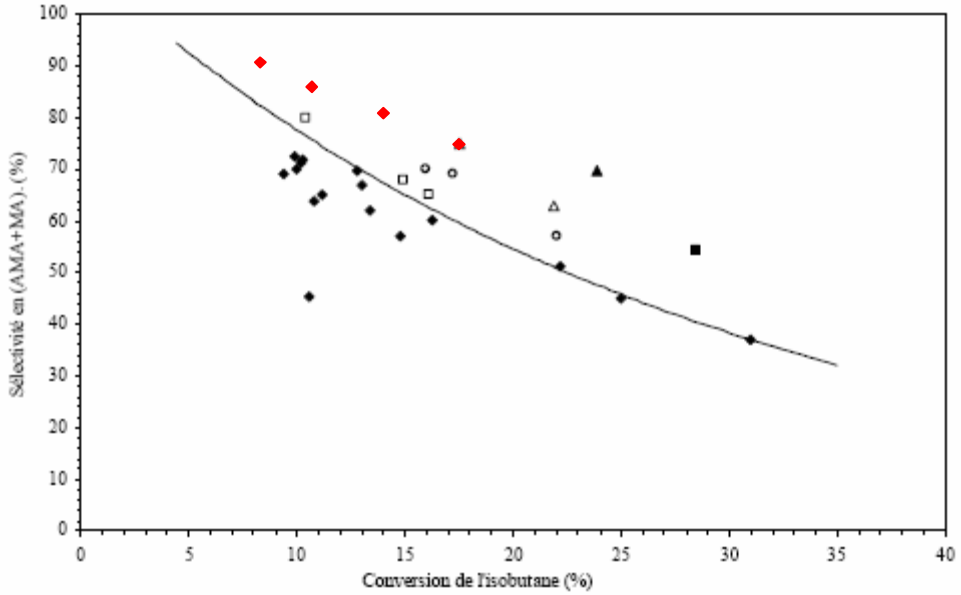
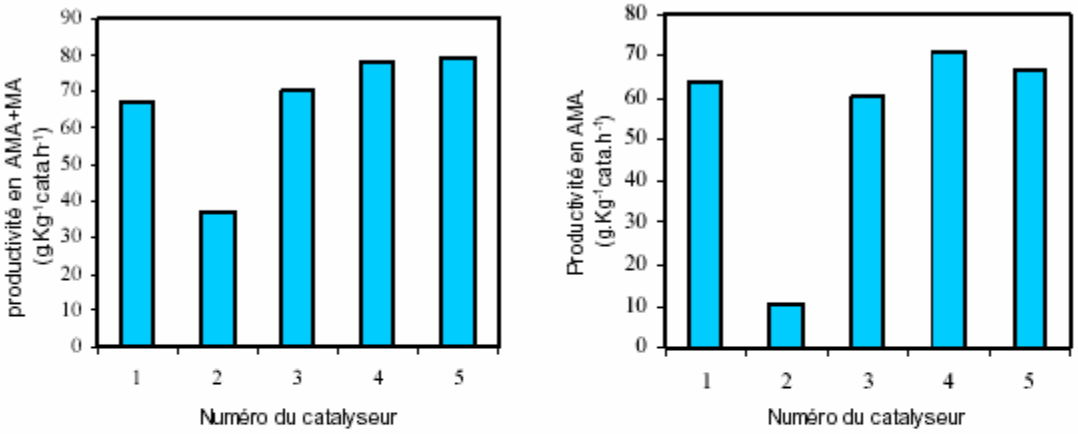


Figure V.24. *Comparaison des conversions et sélectivité en acide méthacrylique et méthacroléine, des hétéropolycomposés CsTeV aux différentes températures étudiées (□) ; des mélanges de phases CsTeV/LM (○) à 345°C, CsTeV/LM (Δ) à 360°C et CsTeV/LMV(♦) entre 310 et 360°C, avec ceux de la littérature. L'attribution des autres points (♦) est reportée sur la* ***Figure V.19.*** *Les catalyseurs à base de mélange de phase de la littérature :* $H_4Mo_{11}VO_{40}/Ta_2O_5$ *(■),* $H_xFe_{0.12}Mo_{11}VPAs_{0.3}O_y$ *(▲).*



Numéro	Catalyseur	Numéro	Catalyseur
1	$H_xFe_{0,12}Mo_{11}VPAs_{0,3}O_y$	4	CsTeV/ LM (80/20)
2	$H_4Mo_{11}VO_{40}/Ta_2O_5$	5	CsTeV/ LM (70/30)
3	$Cs_2Te_{0,3}V_{0,1}$ (CsTeV)		

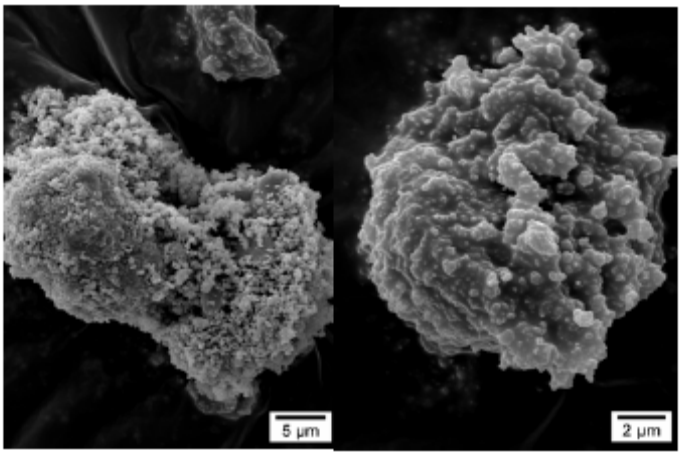
Figure V.25. *Comparaison des productivités en (AMA+MA) et AMA seul sur les solides étudiés et les meilleurs catalyseurs décrits dans les brevets .*

3.5. Discussion

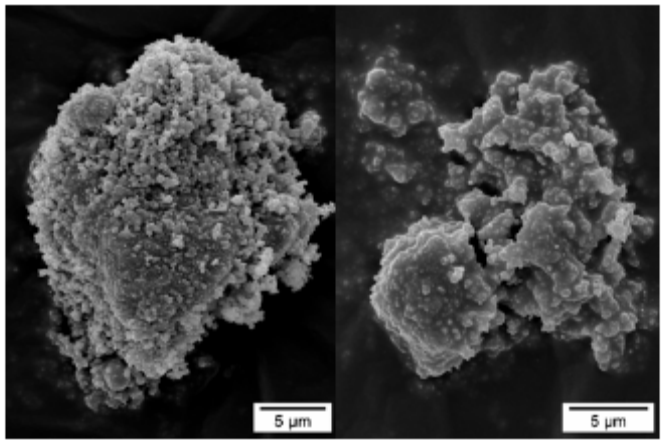
Cette étude montre que les phases LAMOX LM et LMV associées à CsTeV donnent de bons résultats catalytiques. Les phases composant tous les mélanges étudiés ont été contrôlées par diffraction des rayons X avant et après test. Aucune modification notable des diffractogrammes n'a été observée. Une synergie apparaît clairement entre les deux phases qui, prises séparément, ne permettent pas d'obtenir les mêmes propriétés catalytiques.

L'augmentation de l'activité des mélanges de phases peut avoir deux origines. Le molybdate de lanthane est une phase très sélective vis-à-vis de la formation d'isobutène. Or, l'isobutène est un intermédiaire réactionnel difficile à observer sur l'hétéropolycomposé du fait de sa grande sélectivité (cf. Thèse de Q. Huynh). Ainsi, un mécanisme bifonctionnel pourrait être proposé qui consisterait en la déshydrogénation oxydante de l'isobutane sur une phase et la transformation de l'isobutène formé sur l'autre. Le fait que des différences existent entre les catalyseurs préparés à partir d'un molybdate de lanthane pur et ceux substitués au vanadium tendrait à supporter cette hypothèse. Néanmoins, cette hypothèse explique difficilement le maintien de la conversion lorsque 30 à 50% de l'hétéropolycomposé sont remplacés par le molybdate de lanthane, la conversion de l'isobutane sur le molybdate étant 7 à 8 fois moins grande que sur l'hétéropolyanion (cf. ***Tableau V.11***). Il est

vraisemblable que le molybdate de lanthane joue également un rôle de support pour l'hétéropolycomposé. L'hétéropolycomposé dans les conditions de catalyse a tendance à fritter et voit sa surface spécifique fortement diminuer durant les premières 7-8 heures de test. L'activité catalytique baisse de même. Q. Huynh a observé, par microscopie électronique à balayage avant et après test catalytique, des particules correspondant au molybdate de lanthane sur lesquelles des particules d'hétéropolycomposé sont dispersées (***Figure V.26***).



a,b



c,d

Figure V.26. *Images MEB du mélange de phase CsTeV/LM (70/30) avant (a, b) et après (c, d) test catalytique* [37].

Les images donnent l'impression d'une texture particulière formée par le mouillage du molybdate de lanthane par l'hétéropolycomposé. Ceci pourrait expliquer le maintien d'une forte activité. Le molybdate de lanthane étant sélectif pour former de l'isobutène facilement et sélectivement transformable en acide méthacrylique sur l'hétéropolycomposé, la présence de molybdate non recouvert par l'hétéropolycomposé n'aurait pas d'effet néfaste sur les propriétés globales du catalyseur biphasique et aurait même un effet positif (mécanisme bi-fonctionnel).

Des études complémentaires sont actuellement entreprises pour mieux comprendre l'effet de synergie observé.

L'hypothèse d'un effet de support du molybdate de lanthane permettrait d'expliquer le fait qu'une surface spécifique faible permet de meilleurs résultats catalytiques. En effet, cet effet doit être maximum pour un certain rapport entre la taille des particules de l'heteropolycomposé et du molybdate. Il ne serait alors pas surprenant qu'une taille moyenne donne des meilleurs résultats. Des tests catalytiques avec des mélanges de phases faits avec des hétéropolycomposés de surface spécifique variable pourraient permettre de confirmer cette hypothèse. Il est aussi possible que la voie de synthèse des solides LMV1 et de LMV3 diminue les propriétés catalytiques du solide biphasique. La méthode du complexe polymérisable, utilisée pour synthétiser ces solides, ne garantit pas la carbonisation totale du polymère intervenant dans la synthèse d'autant plus que la température de synthèse est assez faible (560°C pendant 3h). Malgré des contrôles de pureté effectués par spectroscopie infra rouge et ATG, des traces de polymère pourraient être présentes au sein du matériau et pourraient être à l'origine des plus faibles résultats catalytiques.

4. Conclusion

Comme tous les composés étudiés dans le chapitre 4, l'étude des propriétés électriques des composés LAMOX substitués au vanadium a montré que leur conductivité est de caractère majoritairement ionique.

La transition α/β, mise en évidence sur l'échantillon de poudre 2.5%V, est toujours visible par la transition résistive observée sur la pastille de même composition. Dans le composé substitué à 5%, la stabilisation de la forme β dans tout le domaine thermique est confirmée par l'absence de saut de conductivité. L'évolution thermique de sa courbe de conductivité est typique des matériaux LAMOX de forme β : la courbe s'écarte d'une évolution de type Arrhénius par une légère augmentation de la conductivité entre 425 et 450°C, interprétée de nouveau comme résultant du passage d'un mécanisme de transport de type Arrhénius à un mécanisme de type VTF.

Cependant, la modélisation de la courbe de conductivité du composé 5%V par l'équation VTF n'a pas été possible du fait d'une brusque baisse de conductivité ionique observée à 650°C. Cette chute de conductivité soudaine, d'un peu moins d'un ordre de grandeur, s'est révélée reproductible et non réversible. La courbe de conductivité de l'échantillon 5%V(CP) préparé par polymérisation de complexe est similaire à celle du composé 5%V, préparé par voie solide, et présente la même chute de conductivité. Les images MEB d'une des faces d'une pastille du composé 5%V, préalablement recuite à 675°C, ont mis en évidence une inhomogénéité de la surface mais n'ont pas permis d'en déterminer l'origine. Ces images associées au fait que la démixtion observée dans la majorité des composés

substitués au calcium, baryum et potassium se traduisent pour la plupart par une chute de conductivité similaire à celle observée dans le cas du composé 5%V, sous-entendent qu'une démixtion pourrait avoir lieu au-dessus de 650°C dans ce dernier.

L'étude par spectroscopie RPE a montré la présence d'espèces paramagnétiques (probablement V^{4+}) dans un environnement inhabituel d'oxygène. Un échantillon 5%V(CP) traité thermiquement à 675°C montre la présence de clusters probablement liés à une ségrégation des ions vanadium qui pourrait alors expliquer la baisse de conductivité observée à partir de 650°C.

Malgré cette chute de conductivité, l'échantillon 5%V permet, comme les autres composés LAMOX de forme β, d'augmenter la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ d'environ 1 ordre de grandeur entre 400 et 575°C. De plus, la faible compacité (85%) de 5%V(CP) par rapport à celle du composé 5%V (95%) pourrait être améliorée par un traitement aux ultrasons et, avec elle, la conductivité pourrait augmenter davantage. Ces observations prouvent le potentiel de ces composés en tant que conducteurs ioniques à températures intermédiaires.

Mais au-delà de 580°C, comme pour les autres substitutions aliovalentes, on observe une baisse de conductivité par rapport à celle de $La_2Mo_2O_9$ d'autant plus marquée pour le composé 5%V. L'instabilité thermique de ces phases laisse à penser que l'augmentation de conductivité anionique à la transition VTF favorise peut-être la diffusion d'autres ions de la structure, conduisant à la formation d'agrégats à haute température. La baisse de conductivité ionique accentuée par les taux de substitution élevés s'expliquerait alors. Les résultats de RPE concernant le composé 5%V(CP) supportent cette hypothèse.

Dans le cadre de la catalyse de la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique, les composés 5%V et $La_2Mo_2O_9$ ont permis d'améliorer les propriétés de l'hétéropolycomposé CsTeV, de type Keggin, auquel ils ont été associés. Ils se sont révélés compétitifs en terme de productivité et de rendement et le fait qu'ils impliqueraient un procédé plus propre et moins dangereux que les catalyseurs de l'industrie (ni acide sulfurique, ni arsenic dégagé) est un atout. Par ailleurs, l'efficacité supérieure des composés 5%V préparés par voie solide par rapport aux échantillons préparés par la voie CP tend à suggérer que les matériaux LAMOX jouent plus un rôle de support de catalyseur que de co-catalyseur, même si cette dernière possibilité n'est pas à écarter.

Références

[1] Marozau, I.P.; Marrero-López, D.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Tsipis, E.V.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3517-3524

[2] Marozau, I.P.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Vyshatko, N.P.; Viskup, A.P.; Frade, J.R.; Marques, F.M.B., *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 361-371

[3] Pilbrow, J.R. ; *Transition ion electron paramagnetic resonance* ; J.R. Pilbrow.- Oxford: Clarendon press, **1990**

[4] Weil, J.A. ; Bolton, J.R. ; Wertz, J.E. ; *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and Practical Applications*; Wiley-Interscience, **1994**

[5] Magariño, J.; Tuchendler, J.; D'Haenens, J. P.; *Phys. Rev. B,* **1976**, 14, 865

[6] Ohlsen, W. D., *Phys. Rev. B,* **1973**, 7, 4058

[7] Murphy, D.M.; Giamello, E.; *Electron Paramagnetic Resonance*, **2002**, vol.18, Royal Society of Chemistry

[8] Oyama, S.T.; Somorjai, G.A., *J. Phys. Chem.,* **1990**, 94, 5022

[9] Zhang, W.; Desikan, A.; Oyama, S.T.; *J. Phys. Chem.,* **1995**, 99, 14468

[10] Pope, P., "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1983.

[11] Centi, G.; Nieto, J.L.; Iapalucci, C.; Bruckman, K.; Serwicka, E.M.; *Appl. Catal.,* **1989**, 46**,** 179

[12] Cavani, F. ; Mezzogori, R. ; Pigamo, A. ; Trifiro, F. ; *C.R. Acad. Sci.*, Série II, **2000**, 3, 523

[13] Mizuno, N.; Tateishi, M. ; Iwamoto, M.; *J. Catal.,* **1996,** 163, 87

[14] Lui-Cai, F. X. ; Pham, C. ; Bey, F. ; Hervé, G. ; *React. Catal. Lett.,* **2002**, 75**,** 305

[15] Cavani, F. ; Mezzogi, R. ; Pigamo, A. ; Trifiro, F. ; Etienne, E. ; *Catal. Today*. , **2001**, 71, 97

[16] Kieger, H.; Kirch, L.; US patent 4,260,822 (**1981**) attribué à Röhm and Haas Co.

[17] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; European Patent 425,666 (**1989**), attribué à Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha

[18] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; US patent 5,191,116 (**1993**), attribué à Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha

[19] Kuroda, T.; Okita, M.; Japanese Patent 04-128-247 (**1991**), attribué à Misubishi Rayon Co.

[20] Kawakami, K.; Yamamatsu, S.; yamaguchi, T.; Japanese Patent 03,176,438 (**1991**), attribué à Asahi Chem. Ind. Co.

[21] Nagai, K.; Nagaoka, Y.; Sato, H.; Ohsu, M.; European Patent 418,657 (**1990**), attribué à Sumitomo Chem. Co.

[22] Imai, H.; Nakatsuka, M.; Aoshima, A.; Japanese Patent 62,132,832 (**1987**), attribué à Asahi Chem. Ind. Co.

[23] Ernst, B.; Haeberle, T.; Siegert, H.J.; Gruber, W.; US Patent 5,380,932 (**1995**), attribué à Rohm GmbH Chemische Fabrik

[24] Mizuno, N.; Tateishi, M.; Iwamoto, M.; *Appl. Catal. A,* **1994**, **118,** L1

[25] Li, W.; Ueda, W.; *Catal. Lett.,* **1997**, 46, 261

[26] Jalowiecki-Duhamel, L.; Monnier, A.; Barbaux, Y.; Hecquect, G.; *Catal. Today*, **1996**, 32, 237

[27] Koruda, T.; Japanese Patent 4059739 (**1992**), attribué à Mitsubishi Rayon Co.

[28] Deng, Q.; Jiang, S.; Cai, T. ; Peng, Z. ; Fang, Z. ; *J. Mol. Catal. A* , **2005**, 229**,** 165

[29] Yamamatsu, S.; European Patent 425 666 (**1989**), attribué à Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha

[30] Kuroda, T.; Japanese Patent 4059738 (**1992**), attribué à Mitsubishi Rayon Co.

[31] Sokolovskii ; V.D. ; *Catal. Rev. Sc. and Eng.*, **1989**, 32, 1-49

[32] Kuang, W. ; Fan, Y. ; Qiu, J. ; Chen, Y. ; *J. Mater. Chem*., **1998**, 8(1), 19-20

[33] Kuang, W. ; Fan, Y.; Yao, K.; Chen, Y.; *J. Solid State Chem.,* **1998**, 140, 354-360

[34] Huynh, Q., Thèse de doctorat n° 168, *Etude des nouveaux catalyseurs à base d'hétéropolyanions pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique*, **2005**, Université Claude Bernard Lyon I

[35] Pham, Q, N. ; thèse de Doctorat de Chimie de l'Etat Solide, *Elaboration et caractérisation d'oxydes perovsites pour capteurs de pH,* **2006**, Université du Maine, Le Mans, France, p64 et p112-113

Chapitre 6 : Modélisation, simulation par dynamique moléculaire et détermination structurale

1. UNE DESCRIPTION ANTI-POLYEDRIQUE DE LA STRUCTURE DE β-$LA_2MO_2O_9$ 259
2. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION ALIOVALENTE SUR LA DIFFUSION ANIONIQUE 262
2.1. ETUDE PAR SIMULATION DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 262
2.1.1. Principe de la simulation de dynamique moléculaire 262
2.1.2. Expression du potentiel 263
2.1.3. Conditions de calcul 264
2.1.4. Résultats 268
2.2. INFLUENCE DU SUBSTITUANT SUR LA STRUCTURE A TEMPERATURE AMBIANTE 271
2.2.1. Influence des substitutions sur le volume non occupé 271
2.2.2. Structure des composés 4%Ca, 4%Ba, 7,5%Ba et 4%K à température ambiante (diffraction neutronique) 274
2.2.3. Influence de la nature du substituant aliovalent sur la structure β-LAMOX 279
3. EVOLUTION THERMIQUE DE LA STRUCTURE β-LAMOX ET INTERACTION AVEC LA DIFFUSION ANIONIQUE 282
3.1. CORRELATION ENTRE ANOMALIES DES EVOLUTIONS THERMIQUES DE LA CONDUCTIVITE ET DU VOLUME DE MAILLE 283
3.2. FLEXIBILITE DU RESEAU CATIONIQUE DE β-$LA_2MO_2O_9$ 286
3.2.1. Un réseau semi-rigide d'anti-tétraèdres [O1La_3Mo] ? 286
3.2.2. Flexibilité du réseau et conductivité ionique 290
3.3. ANALYSE DU MODELE MATHEMATIQUE PAR SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 292
3.4. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE EN TEMPERATURE DE 7%BA 293
3.4.1. Affinements structuraux sans contrainte 293
3.4.2. Affinements structuraux avec contrainte 295
3.4.3. Analyse de l'évolution thermique des facteurs de Debye-Waller 300
3.5. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN TEMPERATURE 302
4. CONCLUSION 304

Introduction

Les propriétés électriques des composés au calcium, baryum, potassium et vanadium présentées dans les chapitres 4 et 5 conduisent à un certain nombre de questions. D'abord, aucune des substitutions aliovalentes testées ne permet de dépasser la conductivité de $La_2Mo_2O_9$ au dessus de 580°C et ce même aux températures pour lesquelles le phénomène de démixtion ne se manifeste pas. De plus, quelle que soit la température, la conductivité totale des composés au baryum et au potassium diminue avec le taux de substitution. Contrairement à nos attentes, l'introduction de lacunes dans la structure de $La_2Mo_2O_9$ semble donc plutôt nuire à sa conductivité à haute température.

Par ailleurs, tous les composés LAMOX de forme β, qu'ils résultent de substitutions simples ou doubles, isovalentes [1, 2] ou aliovalentes (dans cette thèse), voient leur conductivité augmenter entre 450°C et 550°C (selon les composés). Le passage d'un régime thermiquement activé (Arrhénius) à un régime thermiquement assisté a été proposé pour expliquer cette variation. Mais cette interprétation mérite d'être justifiée par d'autres méthodes.

C'est afin de tenter d'éclaircir ces points qu'une étude structurale des composés β-LAMOX cubiques sera présentée dans ce chapitre. Elle combinera des approches analytiques, par simulation de dynamique moléculaire et cristallographiques pour essayer d'expliquer l'origine des propriétés de transport dans nos matériaux. Sur la base d'une description anti-polyédrique de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$, nous nous intéresserons d'abord à l'influence de la substitution aliovalente sur la diffusion anionique dans ces composés puis nous étudierons leur comportement thermique afin de tenter d'expliquer en particulier l'augmentation de conductivité observée à température intermédiaire.

1. Une description anti-polyédrique de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$

De manière conventionnelle, les structures comprenant des oxygènes sont décrites par la représentation des polyèdres de coordination de leurs cations (***Figure VI.1***). Toutefois, cette représentation n'est pas la plus appropriée dans le cas de la structure de type LAMOX. En effet, l'occupation partielle de la plupart des sites d'ions oxyde ne permet pas une représentation polyédrique simple. Même en ne considérant que les sites occupés à plus de 50%, une telle description est problématique dans le sens qu'elle masque le fait que l'occupation des sites O2 est partielle.

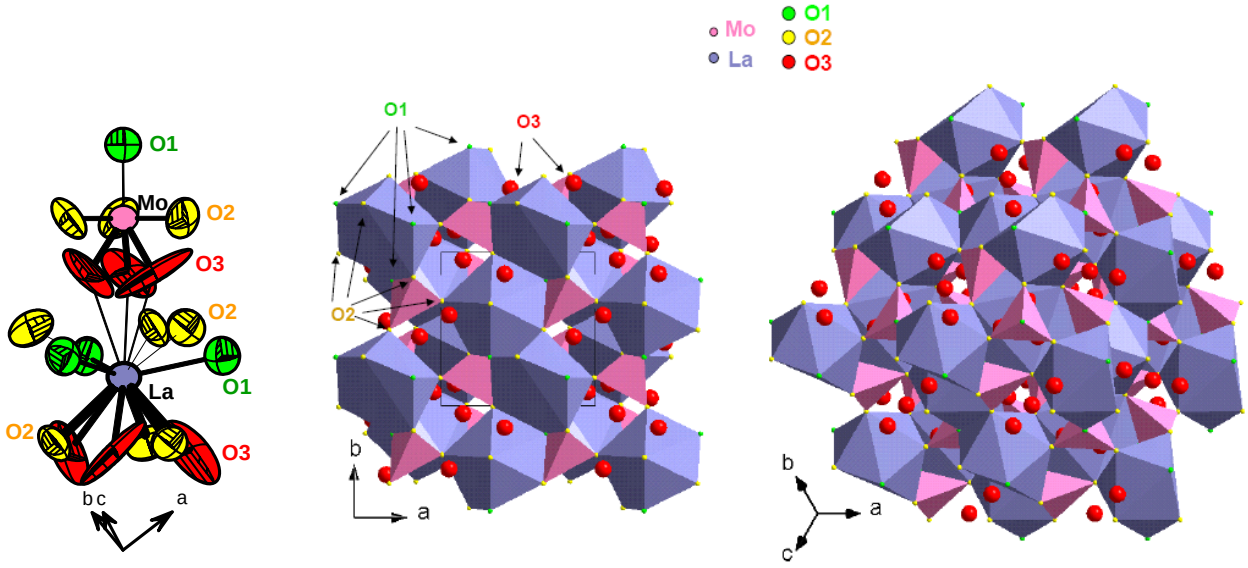


Figure VI.1. *Représentation conventionnelle de la structure β-$La_2Mo_2O_9$. Comme le montrent les environnements du molybdène et du lanthane représentés à gauche, si l'on ne considère que les sites oxygène O1 et O2 (occupés à plus de 50%), le polyèdre de coordination du molybdène est un tétraèdre et celui du lanthane un polyèdre irrégulier à 9 sommets.*

Par ailleurs, la compréhension des propriétés de transport passe par une différentiation entre les oxygènes enclins à migrer et ceux, non mobiles, de la matrice. La situation peut être ici comparée à celle de conducteurs cationiques, par exemple les conducteurs par ions lithium de la famille LLTO ($(La,Li,\square)TiO_3$). Dans ces perovskites, les cations Ti^{4+} et les anions O^{2-} forment la charpente perovskite [TiO_3], dont les cages sont occupées partiellement par les ions lithium et lanthane. Les cations mobiles Li^+ diffusent dans une matrice anionique d'octaèdres. Il est possible d'adopter ce mode descriptif pour les conducteurs anioniques LAMOX en inversant le signe des charges : les ions oxyde mobiles migrent dans une matrice cationique. C'est une approche de ce type qui a été proposée au laboratoire récemment [3]. Elle est basée sur une représentation en anti-polyèdres de coordination centrés sur l'anion O1, seul oxygène occupant pleinement son site cristallographique 4a.

Celui-ci est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par 3 atomes de lanthane et 1 atome de molybdène.

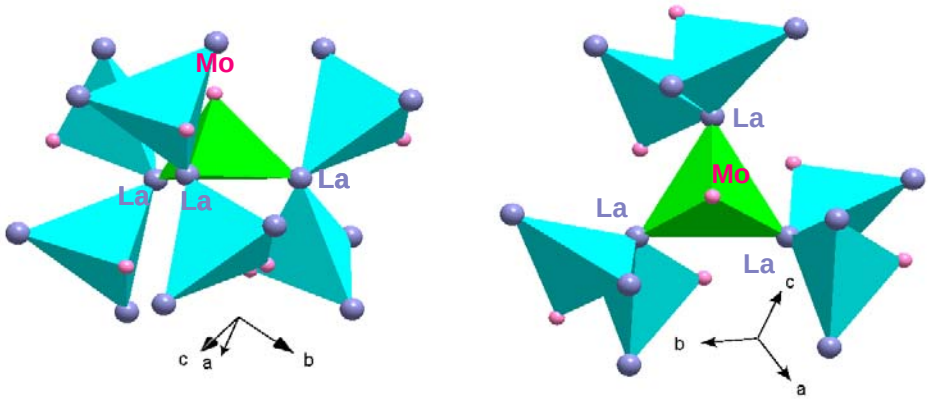


Figure VI.2. *Anti-tétraèdres [O1La$_3$Mo] interconnectés par les lanthanes pour former un réseau 3D.*

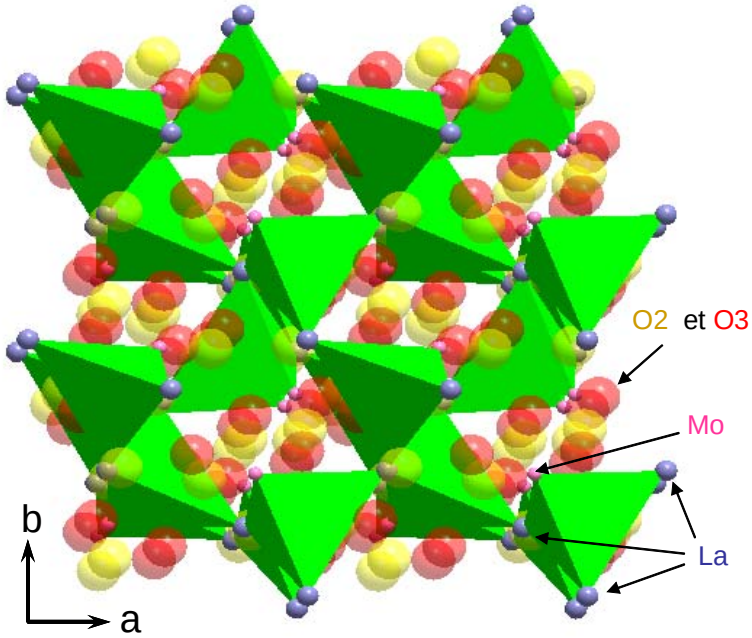


Figure VI.3. *Représentation du type structural β-La$_2$Mo$_2$O$_9$ par une matrice tridimensionnelle [OLaMo] construite à partir d'unités anti-tétraédriques [O1La$_3$Mo] interconnectées via les sites La. Les sites des ions oxyde O2 et O3 sont localisés dans les tunnels formés par la matrice.*[3]

Ces anti-tétraèdres seront notés [O1La$_3$Mo]. Ils sont supposés être les composants les plus stables de la structure, tous les sites étant occupés à 100%, et O1 étant le moins mobile des ions oxyde du fait qu'il est entouré de quatre cations. Pour comparaison, O2 et O3 sont entourés seulement de 3 cations [4] ; on pourrait donc penser qu'ils sont moins bien fixés dans la structure que O1. De fait, les sites O2 et O3 sont partiellement occupés et possèdent des facteurs thermiques de Debye-Waller plus

élevés et plus anisotropes [5, 6]. La ***Figure VI.2*** montre que chaque anti-tétraèdre [O1La_3Mo] partage ses trois sommets La avec deux autres anti-tétraèdres du même type pour former un réseau 3D de formulation [OLaMo]. A travers ce réseau se dessinent des tunnels dans lesquels sont localisés les sites 12b des oxygène O2 et O3, partiellement occupés (***Figure VI.3***). La formule de β-$La_2Mo_2O_9$ peut alors être reformulée $[OLaMo]_2O_7\square$ avec sept ions oxyde (et une lacune, conformément au concept LPS [7]) à l'intérieur de la matrice $[OLaMo]_2$.

En adoptant ce type de représentation, notre approche s'apparente donc à celle utilisée pour décrire les relations structure/propriétés dans le cas des conducteurs cationiques. Les anti-polyèdres cationiques pour les conducteurs anioniques sont équivalents aux (ou jouent le même rôle que les) polyèdres anioniques dans les conducteurs cationiques. Par exemple, les anions oxygène sont susceptibles de migrer à travers un réseau constitué d'anti-tétraèdres [OLa_3Mo] de la même façon que les cations Li^+ à travers un réseau constitué d'octaèdres [TiO_6] dans la structure perovskite LLTO (***Figure VI.4***).

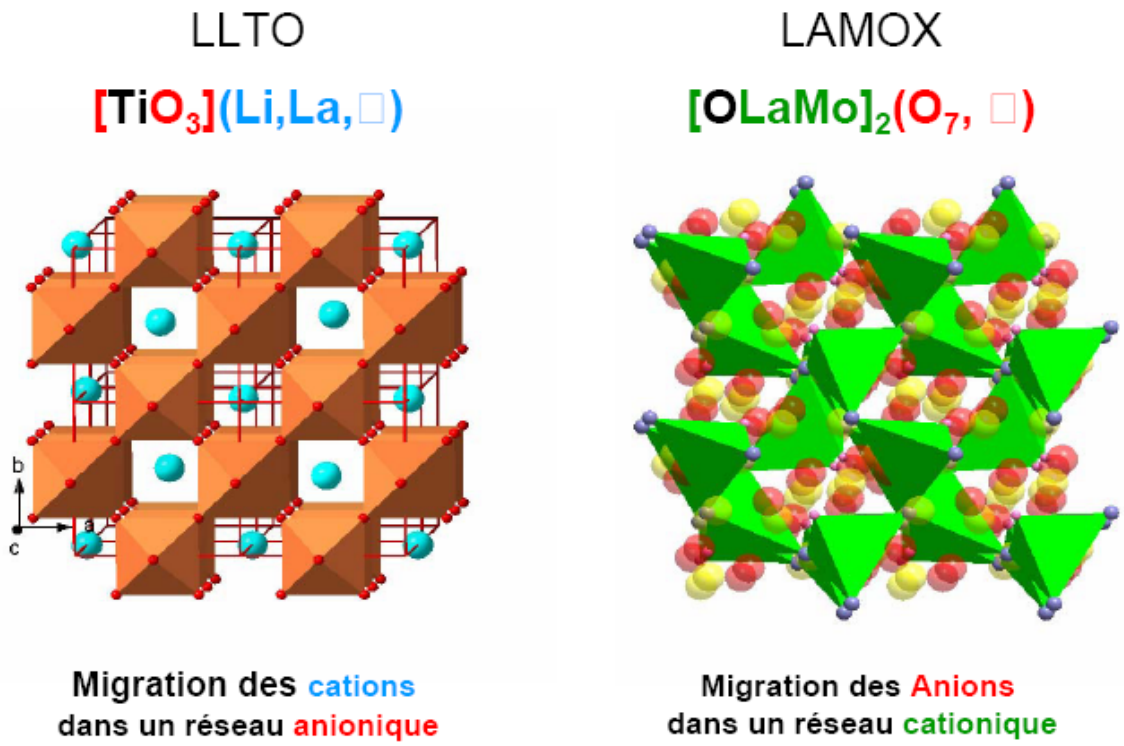


Figure VI.4. *Représentation anti-tétraédrique de la structure β des conducteurs anioniques LAMOX (droite) comparée à la représentation de la structure perovskite des conducteurs cationiques LLTO (gauche).*

C'est sur la base de cette description anti-polyédrique que nous allons étudier dans ce qui suit l'influence de la substitution aliovalente et de la température sur la diffusion anionique dans les composés LAMOX.

2. Influence de la substitution aliovalente sur la diffusion anionique

Hormis le fait qu'un phénomène de démixtion a été mis en évidence dans les composés substitués par du baryum et du potassium, quelle que soit la température, la conductivité ionique de ces composés diminue avec l'augmentation du taux de substitution. L'introduction supplémentaire de tungstène sur le site du molybdène, diminue encore la conductivité de ces composés déjà substitués sur le site du lanthane.

Dans ce qui suit, nous allons tenter de comprendre pourquoi ces substitutions aliovalentes, qui ont en commun d'introduire des lacunes dans la structure, engendrent une diminution de la conductivité ionique alors qu'un effet contraire aurait pu être attendu.

Dans un premier temps, nous avons entrepris une série de simulations par dynamique moléculaire sur les anions mobiles O2 et O3 des composés β-$La_2Mo_2O_9$, β-$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ (4%Ca) et β-$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.90}$ (10%Ba). Nous examinerons ensuite l'influence des substituants sur la structure β-LAMOX à partir des données de DRX et de diffraction neutronique.

2.1. Etude par simulation de dynamique moléculaire

2.1.1. Principe de la simulation de dynamique moléculaire

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à calculer l'évolution d'un système modèle complexe de particules en interaction au cours du temps. Deux méthodes principales peuvent être utilisées pour calculer les forces d'interaction entre les particules (ou le potentiel dont elles dérivent). La méthode *ab initio* consiste à calculer le potentiel à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Dans la méthode classique, les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. C'est cette dernière méthode qui est utilisée dans le cadre de ce travail.

Le programme que nous utiliserons a été écrit par J. Kieffer (University of Michigan). Les forces exercées sur les atomes sont calculées à partir du potentiel d'interaction; la sommation d'Ewald permet de calculer les interactions à longue portée. L'algorithme utilisé pour estimer les déplacements des atomes est celui de Verlet (voir détail plus loin) qui offre une bonne stabilité pour des valeurs de dt peu élevées (de l'ordre de la femtoseconde).

Le formalisme de la dynamique moléculaire utilise les équations newtoniennes du mouvement pour simuler le déplacement des atomes. La méthode consiste à calculer les forces exercées sur chaque atome puis, à partir de cette information, à calculer les positions de chacun d'eux après un temps δt déterminé.

2.1.2. Expression du potentiel

Le potentiel de paire U_{ij} utilisé dans cette étude est de type Born-Mayer-Huggins dans l'approximation de Busing :

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j)\exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{i,j}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r^6}$$

avec : r_{ij} la distance entre les ions,

z_i la valence effective de l'ion i,

f_0 une constante égale à 6.947×10^{-19} J Å^{-1} ,

c_i, c_j les paramètres de covalence,

a_i, b_i les paramètres de dureté du terme de répulsion

Le ***Tableau VI.1*** donne la liste des paramètres utilisés dans ce travail.

Tableau VI.1. *Paramètres du potentiel utilisé pour les simulations de dynamique moléculaires*

ion	paramètres			
	z_i	a_i (Å)	b_i (Å)	c_i ((J Å^6 mol^{-1})$^{1/2}$)
Mo^{6+}	4.05*	0.887	0.0428	0.00
La^{3+}	2.025*	1.410	0.0540	0.00
Ca^{2+}	1.35	1,172**	0.04**	0.00
Ba^{2+}	1,35	1,5	0,08***	0,00
O^{2-}	-1.35*	1.847*	0.166*	1294*

*issus de la référence 8
**issus de la référence 9
*** issus de la référence 10

Les paramètres marqués de *, ** et *** proviennent respectivement des références 8, 9 et 10. Les autres paramètres des ions Mo^{6+} et La^{3+} ont été déterminés de façon à minimiser les déplacements atomiques à partir des positions atomiques du cristal La_2MoO_6 [11]. Ce dernier a été choisi du fait de la symétrie de son polyèdre de coordination. Le jeu de paramètres de Mo et La ainsi obtenu a ensuite été testé pour simuler les polyèdres asymétriques présents dans les composés $La_2Mo_3O_{12}$ [12], $La_2Mo_4O_{15}$ [13], et β-$La_2Mo_2O_9$ à 943 K [5, 6]. Les simulations ont permis de reproduire de manière exacte la première sphère de coordination de La et Mo. Dans le cas de β-$La_2Mo_2O_9$, les fonctions de distribution radiale, g_{ij}, des paires Mo-O2,3, La-O2,3 et O2,3-O2,3 ont été représentées sur la ***Figure VI.5*** après relaxation

à 943K d'une boîte de simulation formée de 64 mailles élémentaires. Pour obtenir la sphère de coordination complète il suffit d'ajouter les oxygènes O1 (un pour Mo^{6+} et trois pour La^{3+}). Les lignes verticales correspondent aux distances interatomiques de la structure cristalline de β-$La_2Mo_2O_9$ [5, 6]. Le 1er maximum des fonctions de distribution de paire $g_{i,O2,3}$ (noté g(r) sur les figures) correspond à la distance entre l'atome i (Mo, La ou O2,3) et leur premier voisin O2 ou O3. D'après la , ces maxima correspondent bien à la moyenne des distances interatomiques théoriques de la structure cristalline de β-$La_2Mo_2O_9$ [5, 6]. Les paramètres utilisés permettent donc, entre autres, de retrouver les caractéristiques de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$, ce qui leur confère une certaine validité. Le paramètre a_i du baryum a été affiné avec la structure du composé $BaMoO_4$. La valence effective du cation substituant est calculée de manière à ce que l'électroneutralité de la composition soit satisfaite.

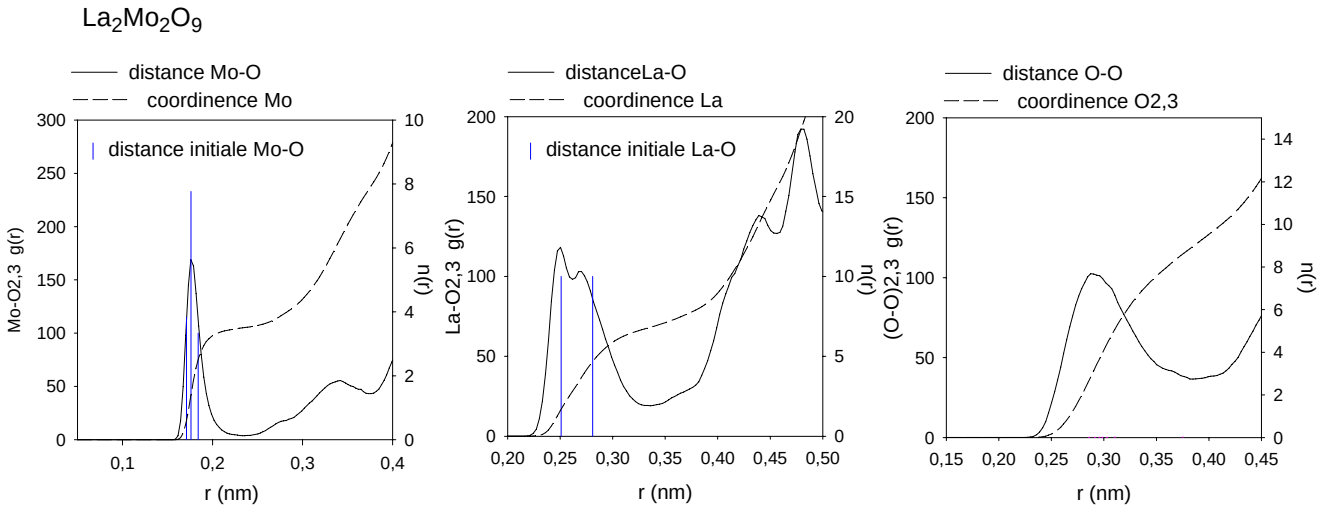


Figure VI.5. *Fonctions de distribution radiale g(r) et distributions du nombre de coordination n(r) en fonction de la distance interatomique r entre les paires cation-anion (Mo-O2,3 et La-O2,3) et anion-anion (O2,3-O2,3), obtenues, pour β-$La_2Mo_2O_9$, après relaxation de dynamique moléculaire à 943K. Pour obtenir la coordination cationique complète, un et trois oxygènes O1 voisins doivent être ajoutés au nombre de coordination de Mo et La respectivement. Les lignes verticales correspondent aux distances interatomiques référencées [5, 6] de β-$La_2Mo_2O_9$ à la même température.*

2.1.3. Conditions de calcul

2.1.3.1. Génération des positions

Pour simuler un matériau infini on placera les particules dans un espace périodique : on parlera alors d'une boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on devra tenir compte de cette périodicité de l'espace (conditions de périodicité aux limites). La boîte de simulation utilisée a pour taille 4a × 4a × 4a (i.e. pour $La_2Mo_2O_9$: 256×La, 256×Mo, 256×O1, 600×O2, 296×O3). Les

paramètres de maille utilisés ont été obtenus à partir des thermodiffractogrammes des composés β-$La_2Mo_2O_9$ [5, 6], 4%Ca et 10%Ba enregistrés à 943 K.

Les cations La et Mo et les atomes d'oxygène O1 (de la charpente) sont laissés fixes aux positions de β-$La_2Mo_2O_9$ à 943K au cours de la simulation, seuls les atomes O2 et O3 constituant l'objet de l'étude de dynamique moléculaire. Les positions de départ des atomes d'oxygène O2 et O3 sont déterminées par tirage au sort parmi les positions correspondant aux sites 12b, à l'intérieur de la boîte de simulation. La vitesse initiale de chaque atome est déterminée de façon aléatoire en supposant une répartition maxwellienne à la température considérée [14].

2.1.3.2. Algorithme du calcul

La sommation des forces appliquées à un atome i est effectuée à des intervalles de temps δt réguliers ($\delta t = 2 \times 10^{-15}$ s). Afin de déterminer les nouvelles positions $x_i(t+\delta t)$ à partir des positions antérieures $x_i(t)$ et $x_i(t-\delta t)$ on utilise l'algorithme de Verlet [15] :

Soit $x_i(t)$ la position de l'atome i à l'instant t , $F_{xi}(t)$ la composante suivant x de la force résultante et M_i la masse de l'atome i,

L'équation d'évolution du système peut s'écrire comme :

$$\frac{Fx_i(t)}{M_i} = \frac{d^2x}{dt^2}$$

En faisant un développement de Taylor de $x_i(t+\delta t)$ et de $x_i(t-\delta t)$ on obtient :

$$x_i(t+\delta t) = x_i(t) + \frac{d(x_i(t))}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2(x_i(t))}{dt^2}\delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3(x_i(t))}{dt^3}\delta t^3 + O(\delta t^4)$$

$$x_i(t-\delta t) = x_i(t) - \frac{d(x_i(t))}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2(x_i(t))}{dt^2}\delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3(x_i(t))}{dt^3}\delta t^3 + O(\delta t^4)$$

En sommant ces deux équations on obtient :

$$x_i(t+\delta t) - x_i(t) = -x_i(t-\delta t) + x_i(t) + \frac{d^2(x_i(t))}{dt^2}\delta t^2 + O(\delta t^4)$$

Soit :

$$x_i(t+\delta t) - x_i(t) = -x_i(t-\delta t) + x_i(t) + \frac{Fx_i(t)}{M_i}\delta t^2 + O(\delta t^4)$$

Afin d'éviter une dérive du système, l'énergie cinétique totale ($E = \frac{1}{2}\sum_i M_i v_i^2$) est comparée à l'énergie théorique $E = \frac{3}{2}kT$ et remise à l'échelle à chaque δt en augmentant ou en diminuant arbitrairement la vitesse des atomes.

Les simulations ont été effectuées suivant 4 étapes :

1. Relaxation des positions de départ de O2 et O3 à 1500 K pendant 25 000 cycles de δt
2. Refroidissement de 1500 K à 943 K pendant 10 000 cycles de δt
3. Relaxation à 943 K pendant 10 000 cycles de δt
4. Simulation des coefficients de diffusion à 1500 K

Remarquons que la température de 1500K a été choisie au lieu de 943K afin de mettre la mobilité davantage en évidence. Après relaxation à 943 K pendant 10 000 cycles de δt (étape 3), les coefficients de diffusion D_{tracer} ont été déterminés à partir du déplacement moyen au carré [16] dépendant du temps et noté $s^2(t)$:

$$s^2(t) = \frac{1}{N}\sum_1^N \left\langle \left[\vec{r}_n(t_o + t) - \vec{r}_n(t_o)\right]^2 \right\rangle = C + 6D(t) \times t$$

où $\vec{r}_n$ est le vecteur position du n^{ième} atome d'oxygène (O2 ou O3) au temps t et C est une constante. D_{tracer}, le coefficient de diffusion de traceur oxygène, représente la valeur asymptotique de D(t). Chaque simulation comprend 80 000 cycles de δt (temps de simulation = 160ps). A l'issue de chacune d'elle, une valeur du coefficient de diffusion D_{tracer} est obtenue. Une vingtaine de simulations ont été effectuées pour chaque composé.

2.1.3.3. Systèmes étudiés

Les simulations portent sur les composés β-$La_2Mo_2O_9$, β-$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ (4%Ca) et β-$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.90}$ (10%Ba). Dans tous les cas étudiés, seuls les atomes d'oxygène O2 et O3 ont été laissés mobiles; le taux d'occupation de O2 et O3 étant inférieur à 1, on choisit aléatoirement les positions tout en excluant les courtes distances O-O (< à 2.5Å). Néanmoins, quelques distances égales à 1.5Å ,1.7Å et 2.0Å n'ont pas pu être évitées pour pouvoir atteindre les taux d'occupation de $La_2Mo_2O_9$.

Dans un premier temps, les conditions imposées ont été destinées à empêcher la formation d'agrégats ;

- dans le cas de la substitution La/Ca, les atomes de lanthane substitués par le calcium ont été tirés au sort en contraignant les distances Ca-Ca à être supérieures à 5 Å. Les lacunes

d'oxygène supplémentaires par rapport à $La_2Mo_2O_9$ sont créées dans la première sphère de coordination du calcium.

- dans le cas de la substitution La/Ba, les distances Ba-Ba inférieures à 5Å sont exclues. Les lacunes d'oxygène supplémentaires sont créées dans la première sphère de coordination du lanthane.

Dans un 2ème temps, l'effet que pourrait provoquer la formation d'un cluster sur la conduction a été étudié sur le composé à 4%Ca. Un cluster de 10 atomes de calcium a été créé et les mêmes simulations ont été menées sur ce deuxième système. Le ***Tableau VI.2*** décrit les systèmes étudiés (conditions, nombre d'atomes dans la boîte de simulation et taux d'occupation).

Tableau VI.2. *Description des systèmes étudiés par simulation de dynamique moléculaire (type de composé étudié, boîte de simulation et conditions initiales). Seuls les atomes de type O2 et O3 sont admis à bouger lors des simulations. Dans le cas du composé 10%Ba, les oxygènes excédentaires sont éliminés autour du lanthane (La) tandis que dans le cas du composé 4%Ca, ils sont éliminés au voisinage du calcium (Ca) du fait que le rayon ionique du calcium est plus petit que celui de La, lui-même plus petit que celui de Ba.*

β–$La_2Mo_2O_9$							
Conditions de calcul	maille 4a-4b-4c a = b = c = 7.2351 Å Elimination des distances courtes O-O (distance < 2.5 Å)						
Type d'atome	**La**	**Mo**	**-**	**O1**	**O2**	**O3**	**O total**
Nombre d'atomes	256	256	-	256	600	296	1152
Taux occupation	1	1	-	1	0.78	0.38	-
β–$La_{1.92}Ca_{0.08}Mo_2O_{8.96}$ (4%Ca)							
Conditions de calcul	Maille 4a-4b-4c a = b = c = 7.2401 Å 1ère essai : tirage au sort des atomes de La substitués par Ca avec Ca-Ca> 5 Å sans cluster 2ème essai : avec cluster de 10 Ca Elimination des oxygènes excédentaires au voisinage de Ca (distance < 0.3 nm) : (x+y) = 5						
Type d'atome	**La**	**Mo**	**Ca**	**O1**	**O2**	**O3**	**O total**
Nombre d'atomes	246	256	10	256	600-x	296-y	1147
Taux occupation	0.96	1	0.04	1			
β–$La_{1.8}Ba_{0.2}Mo_2O_{8.90}$ (10%Ba)							
Conditions de calcul	maille 4a-4b-4c a = b = c = 7.2797 Å tirage au sort des atomes de La substitués par Ba Ba-Ba> 5 Å sans cluster Elimination des oxygènes excédentaires au voisinage de La (distance<0.3 nm) : (x+y) = 13						
Type d'atome	**La**	**Mo**	**Ba**	**O1**	**O2**	**O3**	**O total**
Nombre d'atomes	230	256	26	256	600-x	296-y	1139
Taux occupation	0.90	1	0.10	1			

2.1.4. Résultats

2.1.4.1. Variation de coordinence

Les premiers résultats de simulation de dynamique moléculaire ont été obtenus à l'issue de l'étape de relaxation à 943K (étape 3). Le ***Tableau VI.3*** donne les distances La-O , Ca-O et Ba-O (notées d(La-O) et d(Ca/Ba-O)), considérant les premiers voisins O2 et O3, et les nombres de coordination (N.C.) de La, Ca et Ba obtenus pour les systèmes β-$La_2Mo_2O_9$, 4%Ca (sans et avec cluster) et 10%Ba. Ces informations ont été extraites des évolutions de g et n en fonction de r dans chaque cas et représentées par les ***Figure VI.6***, ***VI.7*** et ***VI.8***.

Tableau VI.3.*Distances La-O, Ca-O et Ba-O (notées d(La-O) et d(Ca/Ba-O)) considérant les premiers voisins et nombres de coordination (N.C.) de La, Ca et Ba obtenus après relaxation à 943K des systèmes β-$La_2Mo_2O_9$, 4%Ca (sans et avec cluster) et 10%Ba.*

	d(La-O) (Å)	**N.C. (La) à 3.5 Å**	**d(Ca/Ba-O) (Å)**	**N.C. (Ca/Ba) à 3.5 Å**
$La_2Mo_2O_9$	2.5 2.7	10.1	-	-
4%Ca sans cluster	2,53 2.71	10	2.42	9.1
4%Ca avec cluster	2.53 2.74	10	2.45	8.9
10%Ba	2.53 2.75	9.9	2.69	9.9

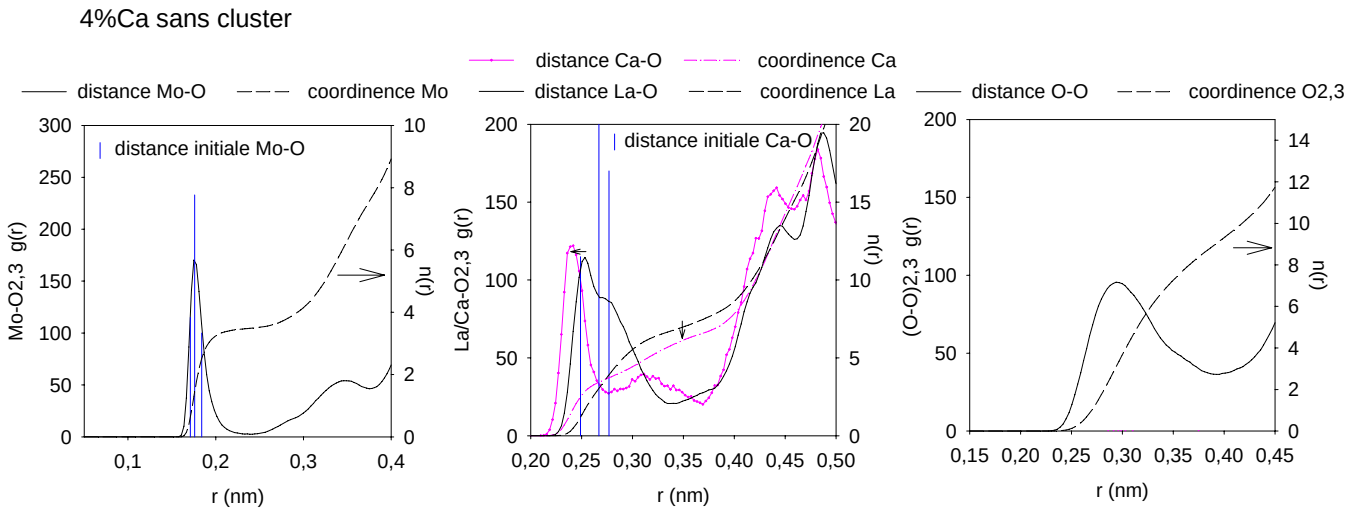


Figure VI.6. *Fonction de distribution radiale g(r) et distribution du nombre de coordination n(r) en fonction de la distance interatomique r entre les paires cation-anion (Mo-O2,3 et La-O2,3 et Ca-O2,3) et anion-anion (O2,3-O2,3), obtenues, pour le composé 4%Ca sans cluster, après relaxation de dynamique moléculaire à 943K. Pour obtenir la coordination cationique complète, un et trois oxygènes O1 voisins doivent être ajoutés au nombre de coordination de Mo et La respectivement. Les lignes verticales correspondent aux distances interatomiques du composé non substitué.*

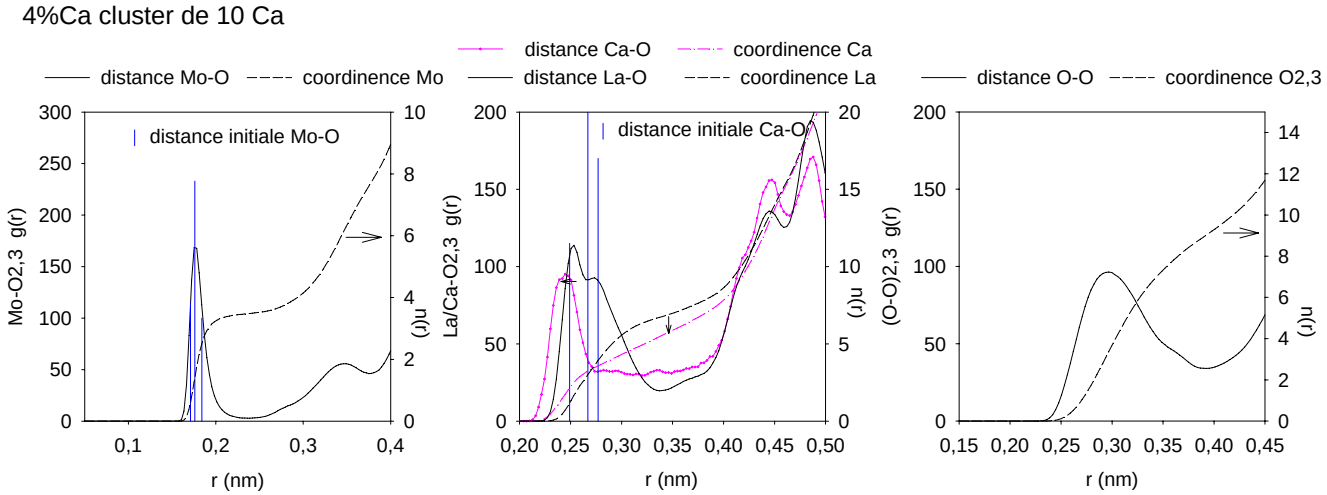


Figure VI.7. *Fonction de distribution radiale g(r) et distribution du nombre de coordination n(r) en fonction de la distance interatomique r entre les paires cation-anion (Mo-O2,3 et La-O2,3 et Ca-O2,3) et anion-anion (O2,3-O2,3), obtenues, pour le composé 4%Ca avec cluster de 10 atomes de calcium, après relaxation de dynamique moléculaire à 943K. Pour obtenir la coordination cationique complète, un et trois oxygènes O1 voisins doivent être ajoutés au nombre de coordination de Mo et La respectivement. Les lignes verticales correspondent aux distances interatomiques du composé non substitué.*

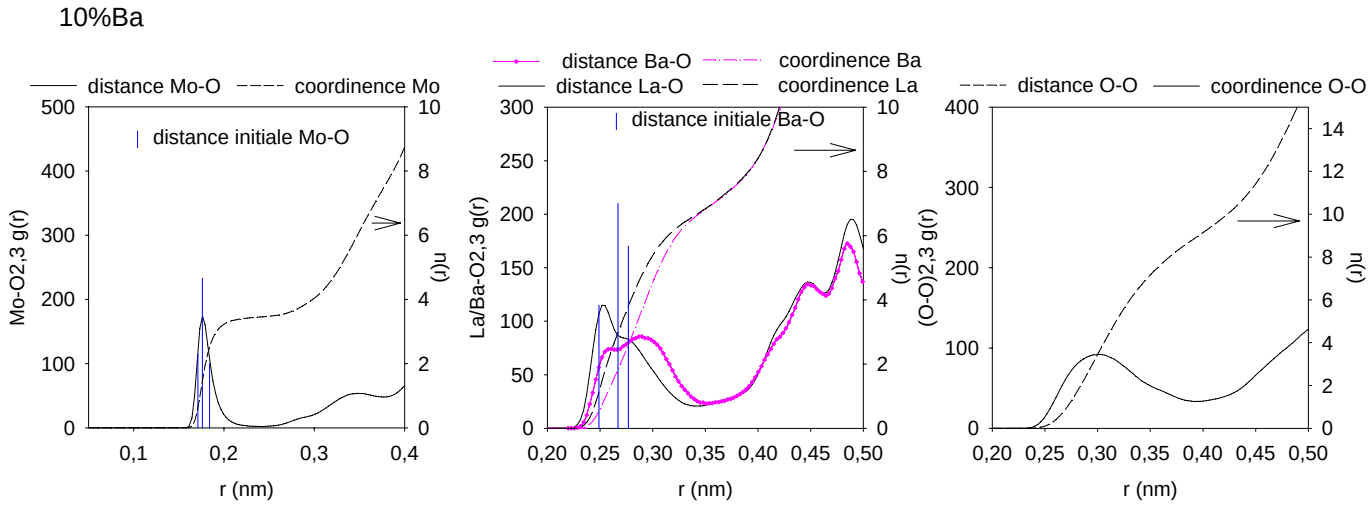


Figure VI.8. *Fonction de distribution radiale g(r) et distribution du nombre de coordination n(r) en fonction de la distance interatomique r entre les paires cation-anion (Mo-O2,3 et La-O2,3 et Ba-O2,3) et anion-anion (O2,3-O2,3), obtenues, pour le composé 10%Ba sans cluster, après relaxation de dynamique moléculaire à 943K. Pour obtenir la coordination cationique complète, un et trois oxygènes O1 voisins doivent être ajoutés au nombre de coordination de Mo et La respectivement. Les lignes verticales correspondent aux distances interatomiques du composé non substitué.*

Les fonctions de distribution radiale, g_{ij}, des paires La-O2,3 et Alcalino-terreux-O2,3 dans le cas du composé 4%Ca et 10%Ba ont révélé, dans les deux cas, des changements au niveau de la première sphère de coordination. Ainsi, l'introduction de calcium provoque une baisse de coordinence de cet ion par rapport au lanthane dans l'échantillon 4%Ca sans cluster (diminution de 0,9 oxygène - mesuré à 3,5 Å- par rapport au lanthane). Les distances Ca-O2,3 sont également plus courtes que les distances La-O2,3. Les mêmes observations peuvent être faites sur le composé 4%Ca avec cluster,

avec une plus forte diminution de la coordinence. A l'inverse, la coordinence moyenne du lanthane ne change pas; on observe une inversion du rapport entre distances longue et courte. De plus, si l'on considère les premiers voisins, les distances Ba-O2,3 sont plus grandes que les distances La-O2,3.

2.1.4.2. Coefficients de diffusion

Le carré du déplacement moyen a été calculé au cours de 21 simulations dans tous les cas (***Figure VI.9***). On note de fortes variations qui sont probablement liées aux sauts coopératifs des atomes d'oxygène mis en évidence par ailleurs [17]. Les 14 dernières valeurs obtenues ont été moyennées et le résultat est présenté dans le ***Tableau VI.4***.

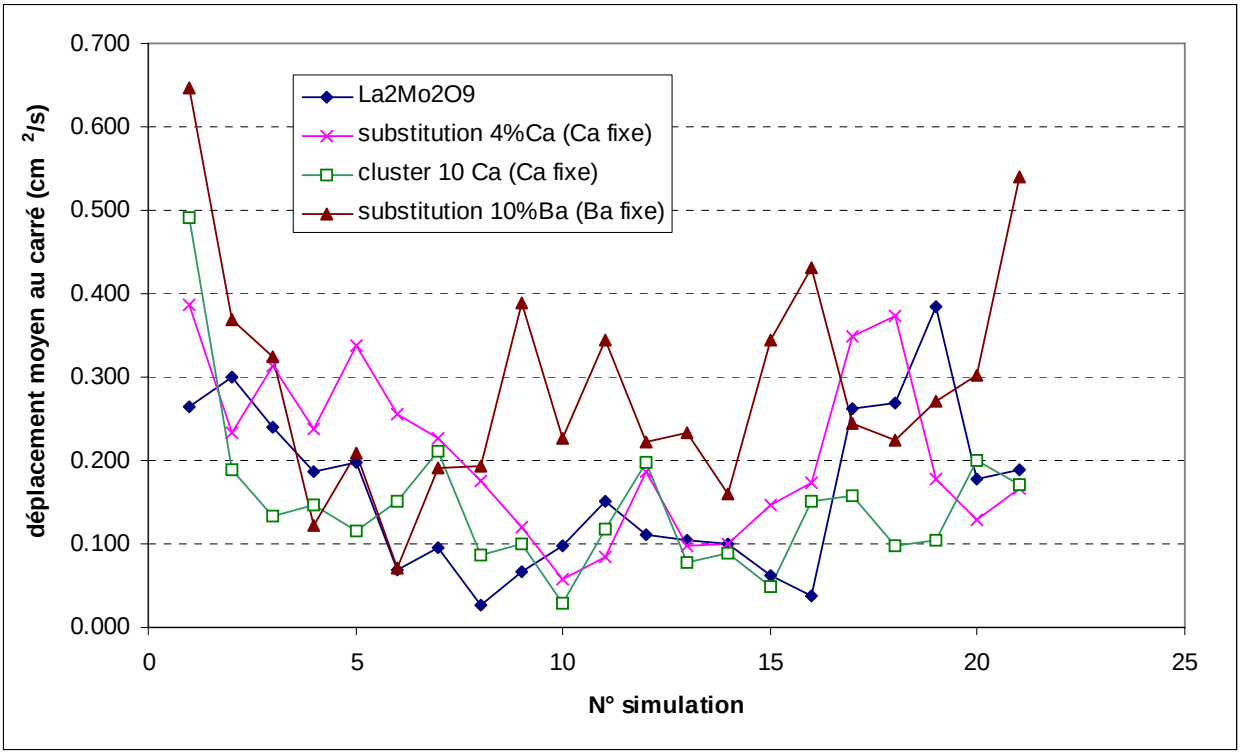


Figure VI.9. *Evolution du carré du déplacement moyen au cours des simulations (160 ps/simulation) à 943K pour les composés β-$La_2Mo_2O_9$, 4%Ca (sans et avec clusters) et 10%Ba sans cluster. La diminution de déplacement moyen au carré observée entre les simulations n°1 et 5 indique que les structures ne se stabilisent qu'à partir de la simulation n°5.*

Tableau VI.4. *Moyenne des coefficients de diffusion des composés β-$La_2Mo_2O_9$, 4%Ca (sans et avec clusters) et 10%Ba sans cluster effectuée sur les 14 dernières simulations.*

Composés	*β-$La_2Mo_2O_9$*	*4%Ca sans cluster*	*4%Ca avec cluster*	*10%Ba sans cluster*
Coefficients de diffusion (10^{-6} cm^2/s)	*0,15*	*0,17*	*0,12*	*0,30*

Compte tenu des fortes fluctuations observées d'une simulation à l'autre, il est difficile de conclure par exemple à une amélioration de la diffusion anionique lorsque β-$La_2Mo_2O_9$ est substitué par 4% de calcium. Toutefois, la moyenne des coefficients de diffusion, qu'elle soit obtenue à partir des 14 dernières simulations (***Tableau VI.4***) ou des 17 dernières (à partir de la simulation n°5), aboutit aux mêmes rapports qualitatifs entre les différents composés et permet une étude comparative.

Tout d'abord, la moyenne des coefficients de diffusion anionique modélisés pour le composé 4%Ca (sans cluster) est légèrement supérieure à celle du molybdate de lanthane non substitué. Et elle est deux fois plus élevée pour le composé 10%Ba. Ces observations semblent être corrélées à la proportion croissante de lacunes anioniques introduites par les substitutions aliovalentes La-Ca (2%) et La-Ba (5%).

Pour autant, la conductivité mesurée dans les composés réels de même composition reste toujours inférieure à celle du composé parent β-$La_2Mo_2O_9$. Elle diminue même dans le cas du composé 10%Ba. Ces résultats contradictoires montrent surtout que les lacunes anioniques introduites ne sont pas réellement disponibles pour la migration des ions O^{2-}. Bien entendu, des associations lacunes/substituants peuvent être envisagées, surtout dans le cas du calcium, comme tend à le montrer la simulation (piégeage des lacunes au voisinage des ions Ca^{2+}), mais ces associations ne semblent pas affecter la conduction. Toutefois, il est nécessaire de rappeler que ces matériaux sont sujets à une ségrégation cationique dont l'étape ultime est la formation des phases $CaMoO_4$ et $BaMoO_4$ observées par thermodiffraction des rayons X. La formation d'inhomogénéités de concentration en substituant peut être considérée comme une étape transitoire dans ce processus. L'influence de la présence de clusters de calcium sur la diffusion, testée par simulation de dynamique moléculaire, supporte cette interprétation. En effet, une diminution de la mobilité des oxygène O2 et O3 est constatée dans l'échantillon 4%Ca avec cluster (voir ***Tableau VI.4***). Ces calculs fournissent donc des éléments de réponse permettant de comprendre les évolutions à haute température de la conductivité de ces matériaux.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la structure d'une sélection de composés substitués.

2.2. Influence du substituant sur la structure à température ambiante

2.2.1. Influence des substitutions sur le volume non occupé

Dans le chapitre 3 (paragraphe 4.1.6), nous avons observé que le volume de maille des composés au baryum et au potassium augmente (de façon non linéaire dans le cas du potassium) avec le taux de substitution, tandis que la substitution au vanadium n'entraîne qu'une légère diminution du volume de maille (la substitution au calcium laissant le volume pratiquement invariant). Or plus que le

volume de maille, c'est l'espace non occupé par les atomes de la structure qui nous intéresse, car son augmentation est susceptible de favoriser la mobilité des ions oxyde. *A contrario*, la diminution de conductivité telle que nous l'observons pourrait être liée à une diminution de volume libre de la structure. Le terme de « volume libre » est couramment utilisé dans le sens de volume directement disponible à la migration ionique, dans le cadre du modèle VTF par exemple [18]. Plutôt que de raisonner en terme de « volume libre » difficilement quantifiable, nous préférons considérer ici le « volume non occupé » par les atomes. Rien ne permet *a priori* de connaître la proportion de volume non occupé susceptible de participer à la migration ionique. Le volume non occupé des composés LAMOX substitués a été calculé à température ambiante en soustrayant au volume de maille, obtenu par thermodiffraction, le volume occupé par les atomes. Les atomes ont été considérés comme des sphères de rayon égal à leur rayon ionique. Les rayons ioniques des différents atomes ont été choisis en fonction de leur coordinence dans les composés étudiés :

- La : coordinence 10
- Mo : coordinence 4.5 (nous avons dans ce cas calculé la moyenne entre les rayons ioniques du molybdène en coordinence 4 et en coordinence 5)
- O_1 : coordinence 4
- O_2 et O_3 : coordinence 3

Nous avons considéré dans les calculs que les substituants Ba, K, Ca et V étaient de même coordinence que le cation La ou Mo qu'ils substituent. Le résultat de ces calculs est présenté sur la ***10***.

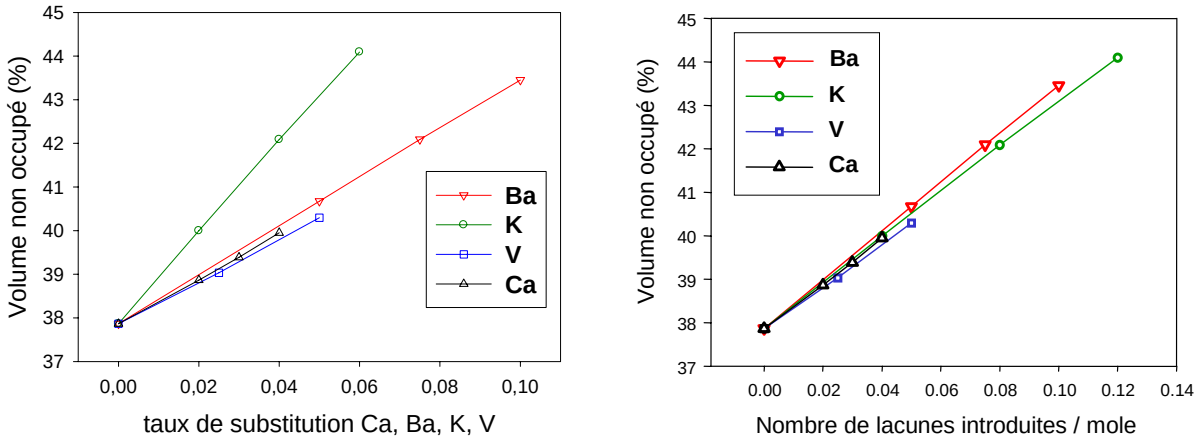


Figure VI.10. *Evolution du pourcentage de volume non occupé dans les composés LAMOX au baryum, potassium, vanadium et calcium en fonction de leur taux de substitution (à gauche) et du taux de lacunes introduites (à droite).*

Nous remarquons tout d'abord que le volume non occupé de $La_2Mo_2O_9$ est relativement important (~38%), par exemple en comparaison avec celui d'un arrangement compact (26%). Par ailleurs, contrairement à l'évolution du volume de maille des composés au potassium, calcium et vanadium, à température ambiante, le volume non occupé augmente de façon linéaire avec le taux de

substitution quel que soit le substituant (***Figure VI.10*** gauche). Cette augmentation est aussi observée dans les cas des composés au calcium et au vanadium alors que les rayons ioniques de ces composés sont plus faibles que ceux des atomes qu'ils substituent (voir les valeurs de rayons ioniques au début du chapitre 2). L'augmentation la plus importante est observée sur les composés au potassium, en rapport avec la taille de cet atome qui est le plus gros des cations considérés. Du fait de l'augmentation de volume non occupé, on pourrait s'attendre à une amélioration des propriétés de transport des composés substitués par rapport à $La_2Mo_2O_9$, qui présente le volume non occupé le plus faible (~38%). Selon le même raisonnement nous devrions observer aussi une augmentation de la conductivité ionique avec l'augmentation du taux de substitution. C'est cependant le contraire que nous observons expérimentalement.

Ainsi, si l'on considère cette fois-ci un taux de substitution aliovalente du lanthane constant à 4%, la variation de volume non occupé générée par la substitution est deux fois plus importante avec le potassium qu'avec le calcium ou le baryum. Ceci n'est pas le reflet de l'augmentation de la taille du substituant mais est lié à l'introduction d'une quantité double de lacunes anioniques (***Figure VI.10*** droite). Ainsi, pour une même proportion de lacunes introduites (par exemple 0.04 lacune/mole dans 4%Ca, 4%Ba et 2%K), le volume non occupé est pratiquement le même (~40%).

Comme nous l'avons dit précédemment et comme nous le constatons ici, ce volume non occupé n'est pas nécessairement un volume libre permettant une migration anionique plus aisée. En effet, la conductivité ionique du composé substitué par 4%K (0.08 lacune/mole introduite) à 400°C ($1.5\ 10^{-5}$ $S.cm^{-1}.K^{-1}$, ***Figure IV.28*** – chapitre 4) est très voisine de celle déterminée pour le composé à 4%Ca (0.04 lacune/mole introduite, $1.3\ 10^{-5}$ $S.cm^{-1}.K^{-1}$). En revanche, le composé à 4%Ca présente, à 575°C (***Figure IV.30*** – chapitre 4), une conductivité de $1.07\ 10^{-2}$ $S.cm^{-1}.K^{-1}$, supérieure à celles atteintes pour les composés à 2%K (0.04 lacune/mole introduite, $8.04\ 10^{-3}$ $S.cm^{-1}.K^{-1}$) et 4%K (0.08 lacune/mole introduite, $6.33\ 10^{-3}$ $S.cm^{-1}.K^{-1}$) respectivement. Ces évolutions subtiles pourraient être liées aux phénomènes de ségrégation cationique mis en évidence au cours du chapitre 3, ségrégation pouvant entraîner des inhomogénéités compositionnelles plus ou moins importantes en fonction de nature du substituant et de la température.

Notons enfin que l'expansion relative $[V_{950°C}-V_{25°C}]/V_{25°C}$ est la même (~ 5%) pour les deux composés 4%Ca et 4%K malgré une variation de volume non occupé (générée par la substitution) deux fois plus importante avec le potassium qu'avec le calcium à température ambiante.

Afin de pousser un peu plus loin le raisonnement sur l'influence des substitutions sur la structure, nous avons effectué des enregistrements de diffraction neutronique à l'ILL (cf. Annexe), qui ont servi de base à l'étude structurale suivante.

2.2.2. Structure des composés 4%Ca, 4%Ba, 7,5%Ba et 4%K à température ambiante (diffraction neutronique)

La diffraction neutronique présente l'avantage, par rapport à la diffraction des rayons X, d'une meilleure sensibilité aux atomes d'oxygène par rapport à des éléments à numéro atomique plus élevés tels que le lanthane ou le molybdène. Elle permet donc une meilleure localisation de ces atomes dans la structure. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé cette technique pour une étude structurale. Afin d'analyser l'influence des substituants sur la structure β-LAMOX, les diagrammes de diffraction neutronique des composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K ont été enregistrés à température ambiante sur le diffractomètre D2B à l'ILL à Grenoble (cf. annexe). Des données supplémentaires ont été collectées sur le composé 7.5%Ba afin d'étudier l'influence du taux de substitution en baryum sur la structure.

Les structures ont été déterminées par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF. Les résultats des affinements structuraux, avec coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes, sont présentés dans les tableaux et figures suivants. Les taux d'occupation des sites O2 et O3 sont corrélés à la stœchiométrie en oxygène, les autres taux d'occupation étant fixés à 1 en accord avec les études antérieures.

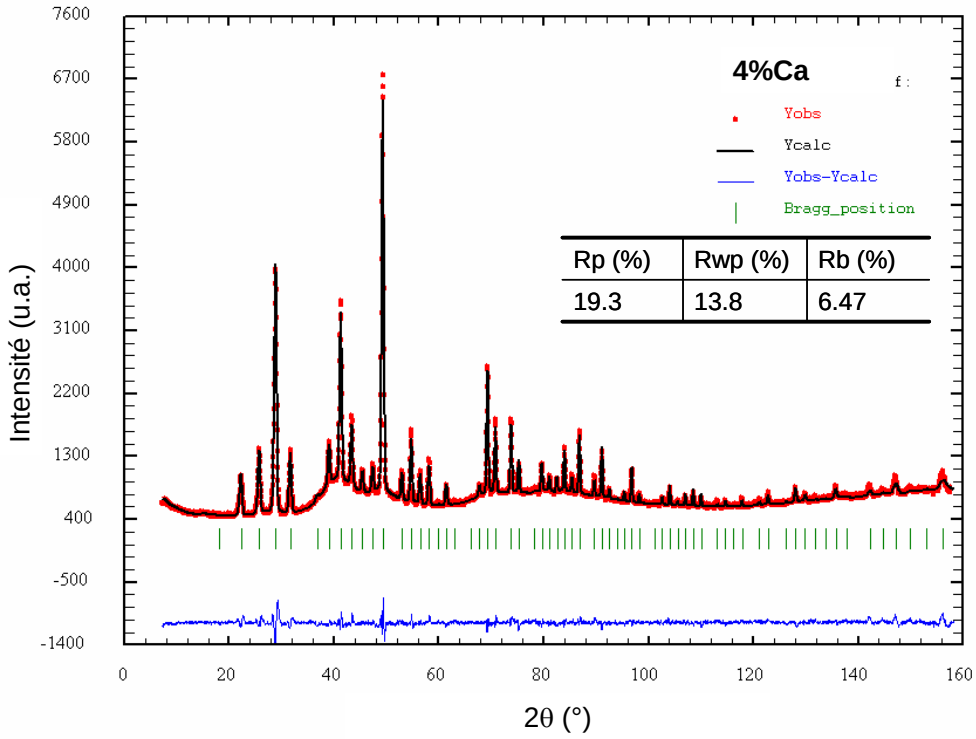


Figure VI.11. *Diagramme de diffraction des neutrons enregistré à température ambiante du composé 4%Ca (porte-échantillon en vanadium).*

Tableau VI.5. *Modèle structural obtenu à partir des données de diffraction neutroniques enregistrées à température ambiante sur le composé 4%Ca.*

Groupe d'espace	**a (Å) (symétrie cubique)**	**Volume (Å^3)**
P21 3	7.1445 (2)	364.69 (2)

Atome (site)	**x**	**y**	**z**	**Occupation**
La (4a)	0.8548 (3)	0.8548 (3)	0.8548 (3)	0.96
Ca (4a)	0.8548 (3)	0.8548 (3)	0.8548 (3)	0.04
Mo (4a)	0.1676 (8)	0.1676 (8)	0.1676 (8)	1
O1 (4a)	0.3117 (7)	0.3117 (7)	0.3117 (7)	1
O2 (12b)	0.9959 (6)	0.175 (2)	0.3440 (9)	0.72 (2)
O3 (12b)	0.883 (2)	0.622 (4)	0.559 (2)	0.44 (2)

Atome	**β_{11}**	**β_{22}**	**β_{33}**	**β_{12}**	**β_{13}**	**β_{23}**
La	0.0279 (7)	0.0279 (7)	0.0279 (7)	-0.0012 (9)	-0.0012 (9)	-0.0012 (9)
Ca	0.0279 (7)	0.0279 (7)	0.0279 (7)	-0.0012 (9)	-0.0012 (9)	-0.0012 (9)
Mo	0.0254 (5)	0.0254 (5)	0.0254 (5)	-0.0042 (7)	-0.0042 (7)	-0.0042 (7)
O1	0.040 (2)	0.040 (2)	0.040 (2)	-0.000 (2)	-0.000 (2)	-0.000 (2)
O2	0.0056 (8)	0.071 (4)	0.039 (2)	-0.011 (2)	0.011 (2)	-0.007 (3)
O3	0.022 (4)	0. 53 (5)	0.028 (3)	0. 10 (1)	-0.001 (2)	0.023 (8)

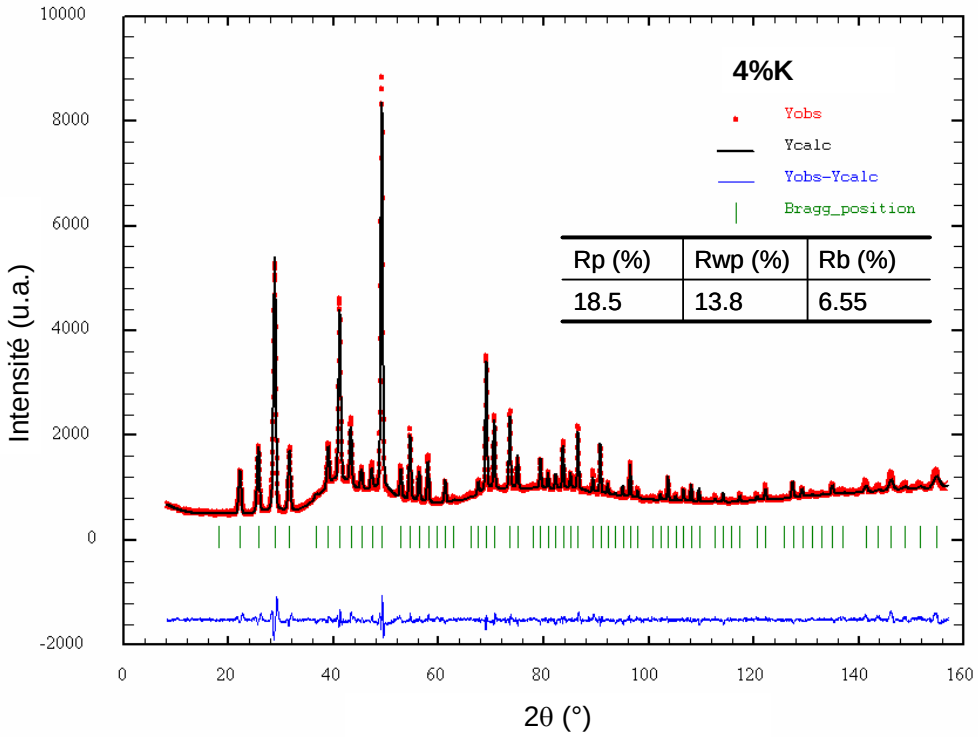


Figure VI.12. *Diagramme de diffraction des neutrons enregistré à température ambiante du composé 4%K (porte-échantillon en vanadium).*

Tableau VI.6. *Modèle structural obtenu à partir des données de diffraction neutroniques enregistrées à température ambiante sur le composé 4%K.*

Groupe d'espace	**a (Å) (symétrie cubique)**	**Volume (Å^3)**
P21 3	7.16338 (16)	367.58 (2)

Atome (site)	**x**	**y**	**z**	**Occupation**
La (4a)	0.8538 (4)	0.8538 (4)	0.8538 (4)	0.96
K (4a)	0.8538 (4)	0.8538 (4)	0.8538 (4)	0.04
Mo (4a)	0.1643 (5)	0.1643 (5)	0.1643 (5)	1
O1 (4a)	0.3111 (5)	0.3111 (5)	0.3111 (5)	1
O2 (12b)	0.9979 (5)	0.170 (2)	0.3414 (8)	0.67 (2)
O3 (12b)	0.877 (2)	0.614 (4)	0.562 (1)	0.48 (2)

Atome	**β_{11}**	**β_{22}**	**β_{33}**	**β_{12}**	**β_{13}**	**β_{23}**
La	0.0336 (7)	0.0336 (7)	0.0336 (7)	0.0005 (8)	0.0005 (8)	0.0005 (8)
K	0.0336 (7)	0.0336 (7)	0.0336 (7)	0.0005 (8)	0.0005 (8)	0.0005 (8)
Mo	0.0251 (5)	0.0251 (5)	0.0251 (5)	-0.0079 (5)	-0.0079 (5)	-0.0079 (5)
O1	0.038 (1)	0.038 (1)	0.038 (1)	-0.004 (1)	-0.004 (1)	-0.004 (1)
O2	0.0058 (8)	0.072 (4)	0.035 (2)	-0.010 (2)	0.010 (2)	-0.019 (3)
O3	0.040 (5)	0.48 (3)	0.032 (3)	0.13 (1)	-0.009 (3)	0.019 (6)

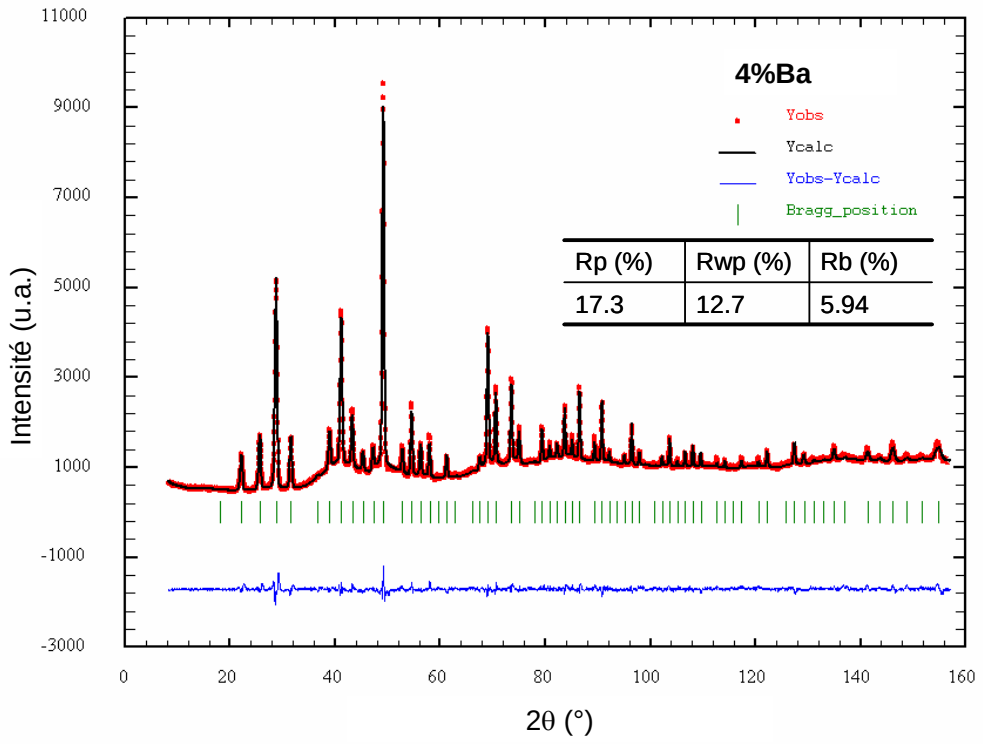


Figure VI.13. *Diagramme de diffraction des neutrons enregistré à température ambiante du composé 4%Ba (porte-échantillon en vanadium).*

Tableau VI.7*. Modèle structural obtenu à partir des données de diffraction neutroniques enregistrées à température ambiante sur le composé 4%Ba.*

Groupe d'espace	**a (Å) (symétrie cubique)**	**Volume (Å^3)**
P21 3	7.1639 (2)	367.65 (2)

Atome (site)	**x**	**y**	**z**	**Occupation**
La (4a)	0.8545 (3)	0.8545 (3)	0.8545 (3)	0.96
Ba (4a)	0.8545 (3)	0.8545 (3)	0.8545 (3)	0.04
Mo (4a)	0.1688 (5)	0.1688 (5)	0.1688 (5)	1
O1 (4a)	0.3138 (6)	0.3138 (6)	0.3138 (6)	1
O2 (12b)	0.9936 (5)	0.175 (2)	0.341 (2)	0.72 (2)
O3 (12b)	0.893 (3)	0.630 (6)	0.558 (2)	0.44 (2)

Atome	**β_{11}**	**β_{22}**	**β_{33}**	**β_{12}**	**β_{13}**	**β_{23}**
La	0.0199 (4)	0.0199 (4)	0.0199 (4)	-0.0033 (5)	-0.0033 (5)	-0.0033 (5)
Ba	0.0199 (4)	0.0199 (4)	0.0199 (4)	-0.0033 (5)	-0.0033 (5)	-0.0033 (5)
Mo	0.0191 (4)	0.0191 (4)	0.0191 (4)	-0.0028 (6)	-0.0028 (6)	-0.0028 (6)
O1	0.0286 (7)	0.0286 (7)	0.0286 (7)	0.0017 (7)	0.0017 (7)	0.0017 (7)
O2	0.0053 (7)	0.048 (3)	0.031 (2)	-0.005 (1)	0.005 (2)	0.005 (3)
O3	0.044 (7)	0.38 (4)	0.024 (3)	-0.08 (2)	0.000 (3)	0.023 (8)

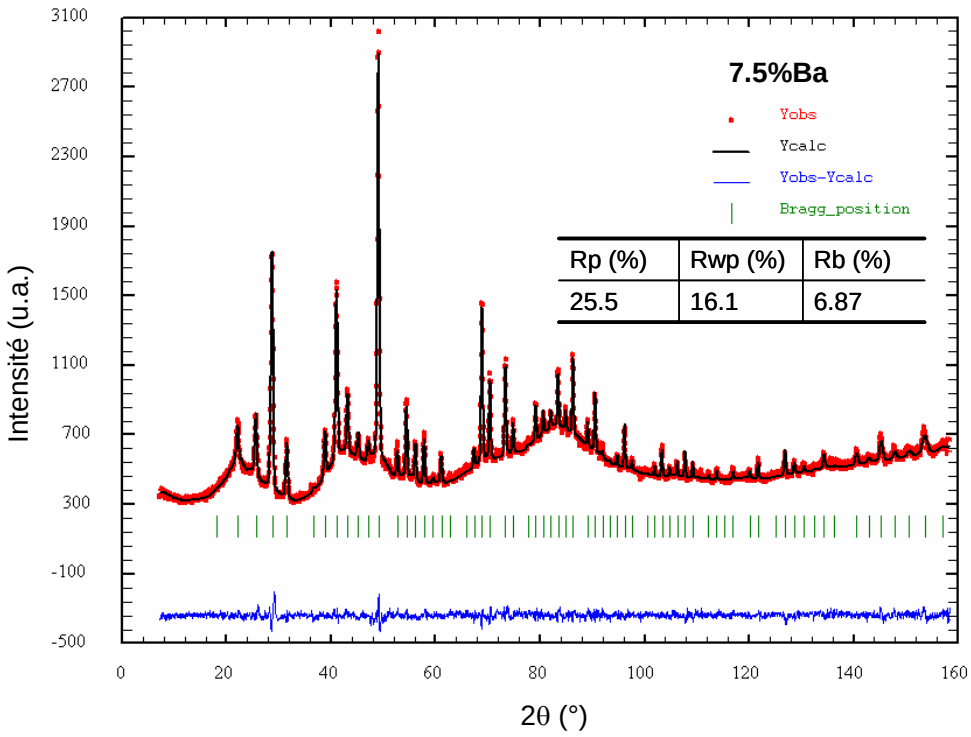


Figure VI.14. *Diagramme de diffraction des neutrons enregistré à température ambiante du composé 7.5%Ba. (porte-échantillon en quartz)*

Tableau VI.8. *Modèle structural obtenu à partir des données de diffraction neutroniques enregistrées à température ambiante sur le composé 7.5%Ba.*

Groupe d'espace	**a (Å) (symétrie cubique)**	**Volume (Å^3)**
P21 3	7.1806 (2)	370.23 (2)

Atome (site)	**x**	**y**	**z**	**Occupation**
La (4a)	0.8551 (4)	0.8551 (4)	0.8551 (4)	0.925
Ba (4a)	0.8551 (4)	0.8551 (4)	0.8551 (4)	0.075
Mo (4a)	0.1689 (6)	0.1689 (6)	0.1689 (6)	1
O1 (4a)	0.3146 (7)	0.3146 (7)	0.3146 (7)	1
O2 (12b)	0.9920 (7)	0.178 (2)	0.344 (2)	0.74 (2)
O3 (12b)	0.916 (3)	0.659 (5)	0.557 (2)	0.41 (2)

Atome	**β_{11}**	**β_{22}**	**β_{33}**	**β_{12}**	**β_{13}**	**β_{23}**
La	0.0203 (6)	0.0203 (6)	0.0203 (6)	-0.0032 (6)	-0.0032 (6)	-0.0032 (6)
Ba	0.0203 (6)	0.0203 (6)	0.0203 (6)	-0.0032 (6)	-0.0032 (6)	-0.0032 (6)
Mo	0.0180 (5)	0.0180 (5)	0.0180 (5)	-0.0050 (7)	-0.0050 (7)	-0.0050 (7)
O1	0.0266 (8)	0.0266 (8)	0.0266 (8)	-0.0025 (8)	-0.0025 (8)	-0.0025 (8)
O2	0.009 (2)	0.061 (4)	0.025 (2)	-0.005 (2)	0.004 (2)	0.004 (3)
O3	0.036 (5)	0. 20 (2)	0.040 (6)	0. 028 (8)	-0.035 (5)	0.025 (8)

A partir de ces paramètres structuraux, nous avons tenté d'analyser l'influence de la nature et du taux de substituant sur la structure. Il sera intéressant entre autres d'observer l'effet des substitutions sur la géométrie des unités anti-tétraédriques [O1La_3Mo] constituant la matrice et dont les déformations sont susceptibles de jouer un rôle dans la diffusion des atomes d'oxygène à travers les tunnels de ladite matrice.

2.2.3. Influence de la nature du substituant aliovalent sur la structure β-LAMOX

Les distances interatomiques dans les unités anti-tétraédriques [O1(La,A)$_3$Mo] pour les quatre composés étudiés sont présentées dans le ***Tableau VI.9***.

Tableau VI.9. *Distances des unités anti-tétraèdre [O1La_3Mo]*

Composé	Mo-O1 (Å)	La-Mo (Å)	La-O1 (Å)	La-La (Å)
4%K (à température ambiante)	1.8203 (1)	3.7110 (5)	2.6928 (3)	4.4076 (4)
4%Ca (à température ambiante)	1.7831 (1)	3.6686 (4)	2.6810 (3)	4.3942 (4)
4%Ba (à température ambiante)	1.7997 (1)	3.6688 (4)	2.6804 (3)	4.4065 (4)
7.5%Ba (à température ambiante)	1.8128 (1)	3.6742 (4)	2.6820 (3)	4.4156 (4)
0% (à 670°C)	1.840 (6)	3.705(5)	2.701 (5)	4.454(4)

Nous pouvons remarquer que, par rapport aux autres substituants, le potassium induit une augmentation notable de la distance La-Mo au sein de l'anti-tétraèdre. La déformation de cette unité se produit principalement selon l'axe O1-Mo : éloignement du molybdène sans changement de la dimension de la base triangulaire formée par les 3 atomes de lanthane, les distances La-La étant comparables dans les quatre composés. Le potassium est donc le substituant qui influence le plus la géométrie des anti-tétraèdres, les distances du composé 4%Ba étant plus proches de celles de 4%Ca. Or, d'après les rayons ioniques (voir ***Tableau VI.11***), on aurait pu s'attendre à une plus forte similitude entre les géométries de 4%Ba et 4%K qu'entre celles de 4%Ba et 4%Ca. Le taux de lacunes semble donc avoir plus d'influence que le rayon ionique sur la géométrie de l'anti-tétraèdre.

Curieusement, les substitutions La-A (A= K, Ca, Ba) semblent avoir une plus forte incidence sur les distances Mo-O1 que sur n'importe quelle autre distance impliquant La. Ainsi, la distance Mo-O1 a, en fonction du substituant, une amplitude relative de variation 4 à 5 fois plus importante que la distance La-O1.

Nous avons également calculé les distances moyennes <La-O> pour chacun des composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K (***Tableau VI.10***). Elles devraient normalement varier en fonction de la taille du substituant, mais une fois de plus, le taux de lacunes des composés semble plus influant que la taille des substituants.

Tableau VI.10. *Distances (La,A)-O dans les composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K (à température ambiante).*

Composé :		**4%Ca**	**4%Ba**	**4%K**	**0% (670°C)**
Distances La-O (Å) :	La-O1 (×3)	2.6810 (3)	2.6804 (3)	2.6928 (3)	2.701 (5)
	La-O2 (×3)	2.5150 (3)	2.5048 (3)	2.5269 (4)	2.517 (9)
	(×3)	2.7246 (3)	2.7547 (3)	2.7635 (3)	2.799 (9)
	La-O3 (×3)	2.6964 (3)	2.6807 (3)	2.7101 (3)	2.68 (3)
	(×3)	2.7456 (3)	2.7516 (3)	2.7480 (3)	2.80 (3)
Distance moyenne (Å) <La(A)-O> :		2.665	2.668	2.684	2.690

Le composé 4%Ca présente la distance moyenne la plus faible en accord avec sa taille également la plus petite des substituants. En cohérence avec le rayon ionique de Ba^{2+}, supérieur à celui de Ca^{2+}, la distance moyenne <La(Ba)-O> du composé 4%Ba est légèrement supérieure à celle de 4%Ca, bien que la variation entre les deux valeurs soit très faible. Les rayons ioniques de K^+ et Ba^{2+} étant relativement proches, on pourrait s'attendre à obtenir une distance moyenne du même ordre pour les deux composés or ce n'est pas le cas; la distance moyenne <La(K)-O> du composé 4%K est supérieure à celle des composés 4%Ca et 4%Ba. Ceci semble mettre en évidence l'influence du taux de lacunes sur les distances <La(A)-O>. Cependant, il est important de noter que ces distances ne peuvent pas être considérées comme très précises en raison de la localisation aléatoire et la forte anisotropie positionnelle des sites O2 et O3. L'écart type des distances étant donc largement sous-évalué. Par ailleurs, le composé parent présente une distance moyenne supérieure à tous les composés substitués étudiés. Mais ces données correspondent à $La_2Mo_2O_9$ chauffé à 670°C alors que les autres composés ont été étudiés à température ambiante.

Tableau VI.11. *Taux d'occupation des sites O2 et O3, et volume de maille des composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K. Les rayons ioniques [19] des substituants en coordinence 10 sont indiqués.*

Composé	**Occupation O2**	**Occupation O3**	**Rayons ioniques en coordinance 10 (Å)**	**Volume de maille ($Å^3$)**
4%Ca	0.721 (16)	0.439 (16)	Ca^{2+} : 1.23	364.686 (15)
4%Ba	0.716 (16)	0.444 (16)	Ba^{2+} : 1.52	367.654 (11)
4%K	0.669 (14)	0.485 (14)	K^+ : 1.59	367.582 (14)

La comparaison des taux d'occupations des sites O2 et O3 pour chaque composé est présentée ***Figure VI.15*** et ***Figure VI.16***. A partir de ces données et en nous appuyant sur le ***Tableau VI.11***, nous pouvons faire quelques remarques supplémentaires.

Tout d'abord, alors que le taux d'occupation des sites O2/O3 dans les composés substitués par les cations divalents (Ca^{2+} et Ba^{2+}) est comparable, ils diffèrent pour le composé substitué par le potassium monovalent.

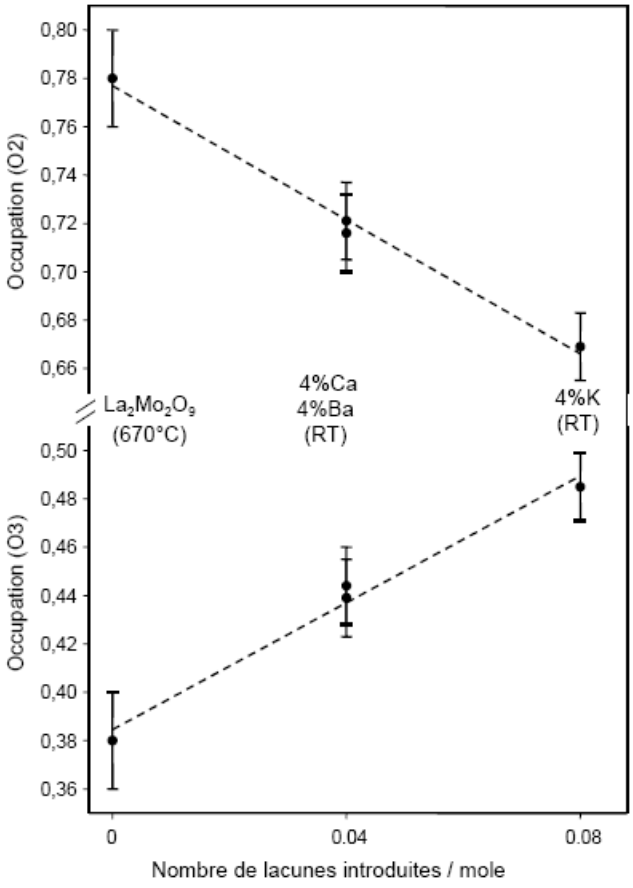


Figure VI.15. *Evolution des taux d'occupation des sites O2 et O3 en fonction de la charge différentielle (charge du lanthane – charge du substituant). La charge est liée au nombre de lacunes introduites dans la structure (abscisse supérieur) des composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K.*

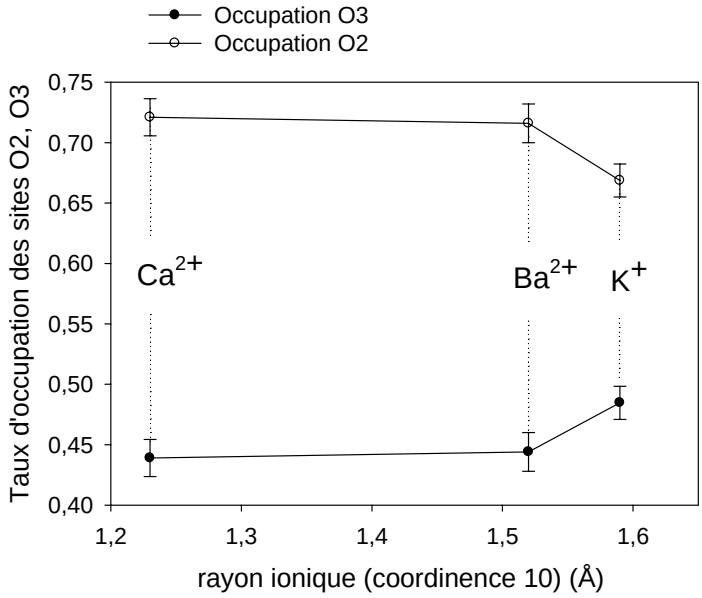


Figure VI.16. *Evolution des taux d'occupation du site O2, O3 en fonction du rayons ionique des substituants pour les composés 4%Ca, 4%Ba et 4%K.*

On note également que la répartition dissymétrique des lacunes entre les sites O2 et O3 a tendance à se rééquilibrer lorsque la proportion globale de lacunes augmente, comme le montre la ***Figure VI.15***, dans laquelle a été ajouté le point correspondant à $La_2Mo_2O_9$ à haute température.

Les observations précédentes semblent montrer qu'il existe une corrélation entre l'importance de la déformation de l'anti-tétraèdre et le rééquilibrage de l'occupation des sites O2/O3, manifeste dans le cas de la substitution au potassium. Ceci tend à accréditer l'idée que les déformations de la matrice sont susceptibles d'interagir avec les migrations anioniques en son sein.

Le ***Tableau VI.12.*** permet de montrer l'influence du taux de Ba sur la répartition des oxygène sur les sites O2 et O3 et la déformation de l'anti-tétraèdre.

Tableau VI.12. *Taux d'occupation des sites O2 et O3, angle δ calculé à partir de la formule (4) et volume de maille des composés 4%Ba et 7.5%Ba.*

Composé	**Occupation O2**	**Occupation O3**	**Volume de maille ($Å^3$)**
4%Ba	0.716 (16)	0.444 (16)	367.654 (11)
7.5%Ba	0.741 (16)	0.413 (16)	370.234 (15)

Il semblerait que pour un même cation substituant, le taux de substitution n'affecte que modérément la géométrie de l'antitétraèdre et la répartition des sites O2/O3, en comparaison à une influence plus importante de la nature du substituant. En effet la variation des taux d'occupation de O2 et O3 avec le taux de baryum est faible, compte tenu des écarts types. Par ailleurs, toutes les distances impliquant le lanthane augmentent avec le taux de baryum, ce qui est cohérent avec l'augmentation du rayon ionique. Mais là encore, de manière étonnante, c'est la distance Mo-O1 qui augmente le plus.

Après avoir examiné l'effet des substitutions sur la structura LAMOX, nous allons dans la fin de ce chapitre nous intéresser à l'évolution thermique de la structure du composé 7.5%Ba.

3. Evolution thermique de la structure β-LAMOX et interaction avec la diffusion anionique

Nous avons vu dans les chapitres 4 et 5 que la plupart des composés étudiés présentent une démixtion qui, au-delà de 600°C (à des températures variables selon les composés), se traduit par une diminution de conduction. Or nous avons constaté que tous les composés LAMOX capables de

stabiliser la forme β, qu'ils subissent une démixtion ou non, montrent une augmentation de leur conductivité à partir d'environ 450°C pour les composés substitués simplement, et à partir d'environ 550°C pour les composés Ba/W (les composés K/W n'ont pas été chauffés assez haut pour pouvoir confirmer ou infirmer la présence de cette transition). Cette augmentation nous a amené à tenter d'utiliser un modèle VTF pour expliquer le comportement de la conductivité à haute température. Ce modèle a permis de relativement bien modéliser les courbes de conductivité totale des composés 5%Ba, 2%K et 4%K, qui ne présentent pas de signe de démixtion. Cependant, l'utilisation de ce modèle pour expliquer la conductivité des matériaux LAMOX de forme β à haute température demande à être justifiée par d'autres méthodes.

Par ailleurs, il est clair que l'évolution thermique des volumes de maille cubiques, étudiée dans le chapitre 3, présente également une non linéarité entre 200 et 600°C.

3.1. Corrélation entre anomalies des évolutions thermiques de la conductivité et du volume de maille

Dans le composé non substitué, $La_2Mo_2O_9$, la transition de phase α/β s'accompagne d'une augmentation de la conductivité anionique d'environ 1 ordre de grandeur [20] et d'une expansion de volume de maille d'environ 0.5% [5, 6]. Nous avons vu dans le chapitre 4 que c'était également le cas pour les composés 2%Ca et 2.5%V, de forme α à température ambiante (***Figure VI.17***). Une corrélation semble donc exister entre l'augmentation de conductivité observée et l'expansion du volume de maille. Et une corrélation de ce type semble également exister dans les composés substitués de symétrie cubique, au sein desquels la transition de phase α/β n'a pas lieu. Nous avons ainsi pu remarquer dans le chapitre 3 (paragraphe 4.1.5) que l'évolution thermique du volume de maille des différents composés LAMOX étudiés n'est pas linéaire et subit deux variations ; la première entre 200 et 400°C et la deuxième, plus importante, entre 400 et 600°C. Ces variations sont à rapprocher de l'évolution thermique des conductivités correspondantes qui, dans un diagramme de type $\log(\sigma T)=f(1000/T)$, comme nous le savons n'est pas linéaire sur tout le domaine thermique étudié.

Comme l'indique la ***Figure VI.17***, les variations observées sur les courbes de conductivité des composés de forme β et sur l'évolution thermique de leur volume de maille ont lieu dans le même domaine thermique.

Ces variations d'expansion thermique, ainsi que leur corrélation avec les anomalies de conductivité, sont observées sur tous les membres de la famille LAMOX ayant une symétrie cubique, qu'ils soient issus d'une substitution simple ou double, aliovalente ou isovalente (voir ***Figure VI.18***).

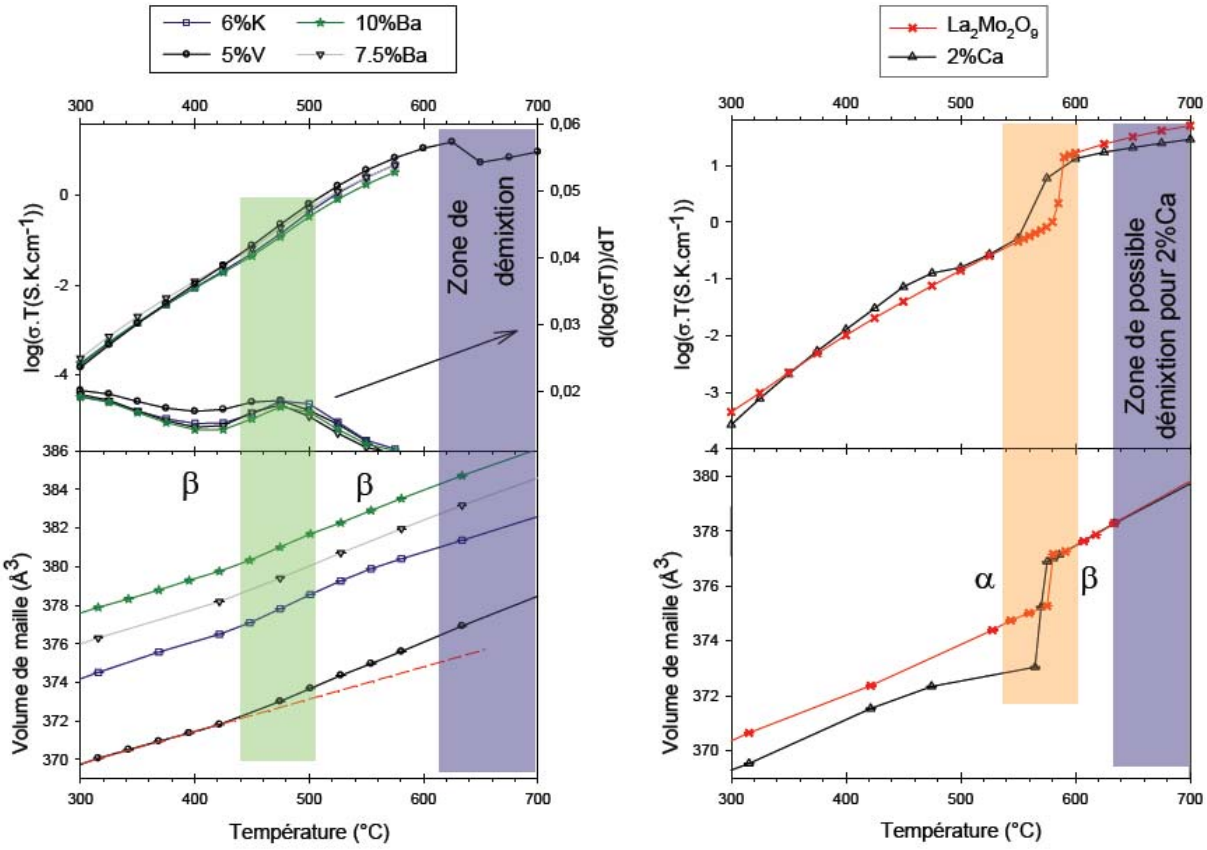


Figure VI.17. *A gauche : corrélation entre les variations observées sur les courbes de conductivité (en haut) et d'expansion volumique (en bas) des composés de forme β 6%K, 7.5%Ba, 10%Ba et 5%V, sur un même domaine thermique marqué par une bande verte. A droite : la transition α/β des composés de forme α à température ambiante se traduit par un saut de conductivité et de volume de maille illustrés par les courbes des composés 2%Ca et $La_2Mo_2O_9$.*

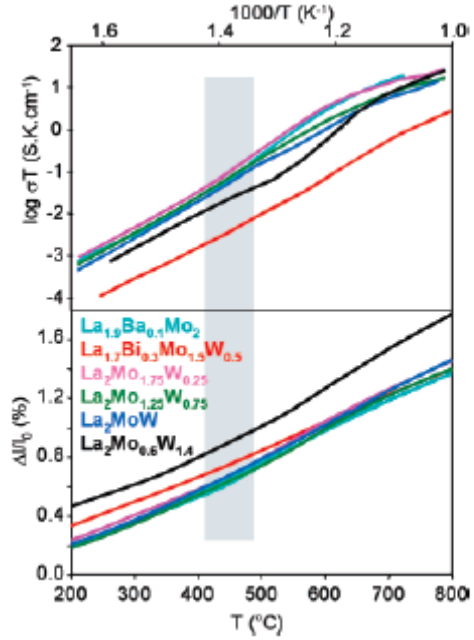


Figure VI.18*. Ecart à la linéarité à haute température observée sur l'expansion thermique (en bas) et sur les courbes de conductivité (en haut) d'une série de composés LAMOX (dont la stoechiométrie cationique est indiquée). Les deux échelles de température coïncident aux alentours de 1000/T(K) ~ 1.4, T~ 440°C.*

Les variations observées sont plus ou moins visibles selon le substituant utilisé. Notons de plus que la nature du substituant influe également sur la position thermique du point d'inflexion observé sur chaque courbe de conductivité. Certes, la variation observée est moins brusque que dans le cas de $La_2Mo_2O_9$ et des composés substitués monocliniques, puisque les composés LAMOX de symétrie cubique ne subissent pas de changement de symétrie dans le domaine thermique étudié, mais un changement structural semble tout de même se produire.

D'ailleurs, un changement de coefficient d'expansion thermique avait déjà été observé par Marozau *et al.* au-dessus de 650K environ sur des composés LAMOX cubiques substitués par du vanadium, du tungstène et du bismuth [21], [22]. Les auteurs ont associé ce changement à un désordre dans le sous réseau d'oxygène ou à une possible perte mineure d'oxygène, traduite par l'augmentation du nombre de transport des électrons de type n quand la température augmente (augmentation que nous observons également sur les nombres de transport électronique du composé 5%V). La deuxième explication est peu probable puisque les composés substitués par du tungstène sont moins réductibles que $La_2Mo_2O_9$ [23], ce dernier ayant un nombre de transport électronique très faible à 750°C, dans l'air ($\sim 10^{-3}$ d'après la référence 24). L'interprétation que nous avons proposée est qu'une telle variation d'expansion thermique devrait plutôt provenir d'un changement du mécanisme de transport des oxygènes et plus exactement du passage d'un régime d'Arrhénius, à un régime VTF. L'hypothèse d'un régime VTF implique que la migration ionique est assistée par la matrice. C'est pour cette raison que nous avons tenté de décrire la structure LAMOX en terme d'anions migrant à l'intérieur d'une matrice.

Le réseau structural d'une céramique est plus rigide que celui d'un polymère. Pour assister la migration ionique, il doit tout de même être considéré comme partiellement flexible, ou semi-rigide, à haute température. Tout en restant elles-mêmes rigides, certaines parties du réseau doivent donc être capables d'effectuer de petits mouvements ou vibrations afin d'assister la migration ionique. Ce sont des mouvements de ce type qui ont été proposés afin d'expliquer la conduction ionique observée au-dessus de la température ambiante dans les conducteurs par ions lithium LLTO. Dans ces composés, l'hypothèse avancée est que l'inclinaison/rotation des octaèdres formant les cages de la structure pervoskite favorise la diffusion du lithium de cage en cage, à travers les mouvements d'ouverture/fermeture des goulots d'étranglement situés entre les cages [25]. Dans les complexes de sels polymère, le régime VTF est interprété comme provenant de l'expansion thermique naturelle qui, au-dessus d'une température critique T_0, résulte en un excès de volume libre distribuable sans aucune contribution enthalpique . Par ailleurs, quand des oxydes de verre conducteurs ioniques sont modifiés par addition d'halogénures de métaux, l'augmentation de conductivité ionique enregistrée est proportionnelle à l'expansion du réseau au cube générée par le dopage [26]. Des corrélations entre la conductivité ionique et l'expansion thermique (ou chimique) ont donc déjà été mises en évidence dans

les conducteurs ioniques et en se basant sur ces exemples, nous allons tenter d'interpréter en terme structural les corrélations observées entre la conductivité ionique et l'expansion thermique des composés LAMOX de symétrie cubique.

3.2. Flexibilité du réseau cationique de β-$La_2Mo_2O_9$

3.2.1. Un réseau semi-rigide d'anti-tétraèdres [O1La_3Mo] ?

Nous avons vu qu'une des hypothèses avancées pour expliquer la migration du lithium au-dessus de la température ambiante dans les perovskites LLTO reposait sur un modèle de transport assisté, d'une cage perovskite à l'autre, par les vibrations de la charpente perovskite, par un phénomène de basculement des octaèdres de la structure. Dans ces conditions, le réseau d'octaèdres est considéré comme semi-rigide : les octaèdres conservent leur dimension tandis que le réseau évolue via la rotation des octaèdres les uns par rapport aux autres autour de leurs sommets.

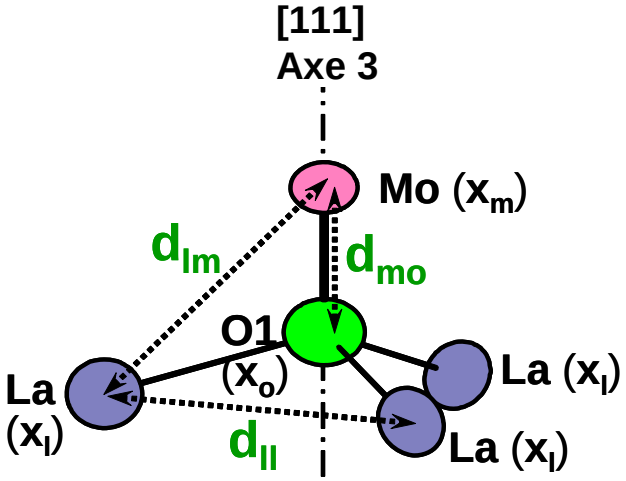


Figure VI.19. *Anti-tétraèdre [O1La_3Mo], unité de base de la charpente cationique LAMOX. Les distances interatomiques considérées dans le texte sont indiquées.*

Dans la structure LAMOX cubique, l'anti-tétraèdre [OLa_3Mo] est l'équivalent de l'octaèdre rigide dans la perovskite. Sa représentation, sur la ***Figure VI.19***, montre que sa géométrie est entièrement déterminée par les 3 distances interatomiques La-La (d_{ll}), La-Mo (d_{lm}) et Mo-O1 (d_{mo}). Dans le groupe d'espace $P2_13$, ces trois atomes sont situés en sites 4a sur un axe 3 (O1 et Mo se trouvant sur le même axe ternaire), avec une seule coordonnée atomique chacun (x = y = z). Ainsi, les distances interatomiques peuvent être exprimées en fonction du paramètre a de la maille cubique et des coordonnées atomiques que l'on nommera x_l, x_m et x_o pour La, Mo et O1 respectivement. L'idée est de déduire de ces données l'expression des paramètres de position atomique x_l, x_m et x_o en fonction du paramètre de maille a et des caractéristiques géométriques de l'anti-tétraèdre d_{ll}, d_{lm} et d_{mo}.

Dans un premier temps, les distances d_{ll}, d_{lm} et d_{mo} peuvent être exprimées en fonction de a, x_l, x_m et x_o ($(d_{ll},d_{lm},d_{mo}) = g(a,x_l,x_m,x_o)$). Les expressions des distances x_l, x_m et x_o en fonction de a, d_{ll}, d_{lm} et d_{mo} pourront alors être déduites ($(x_l,x_m,x_o) = f(a,d_{ll},d_{lm},d_{mo})$).

Plus précisément, dans le détail nous procédons par étapes successives de la sorte :

$d_{ll} = g_1(a,x_l) \Rightarrow x_l = f_1(a,d_{ll})$

$d_{lm} = g_2(a,x_l,x_m) \Rightarrow x_m = h_2(a,x_l,d_{lm}) = f_2(a,d_{ll},d_{lm})$

$d_{mo} = g_3(a,x_m,x_o) \Rightarrow x_o = h_3(a,x_m,d_{mo}) = f_3(a,d_{ll},d_{lm},d_{mo})$.

En tenant compte des différentes conditions imposées par le calcul mathématique (sur racines carrées, discriminant de polynômes), nous obtenons les résultats suivants :

$$x_l = (7 - \sqrt{\Delta_1})/8 \quad (1)$$

avec $\Delta_1 = 8(d_{ll}/a)^2 - 3$ (1')

$$x_m = (2 - \sqrt{\Delta_2} - x_l)/3 \quad (2)$$

avec $\Delta_2 = -8x_l^2 + 14x_l + 3(d_{lm}/a)^2 - 13/2$ (2')

$$x_o = x_m + d_{mo}/(a\sqrt{3}) \quad (3)$$

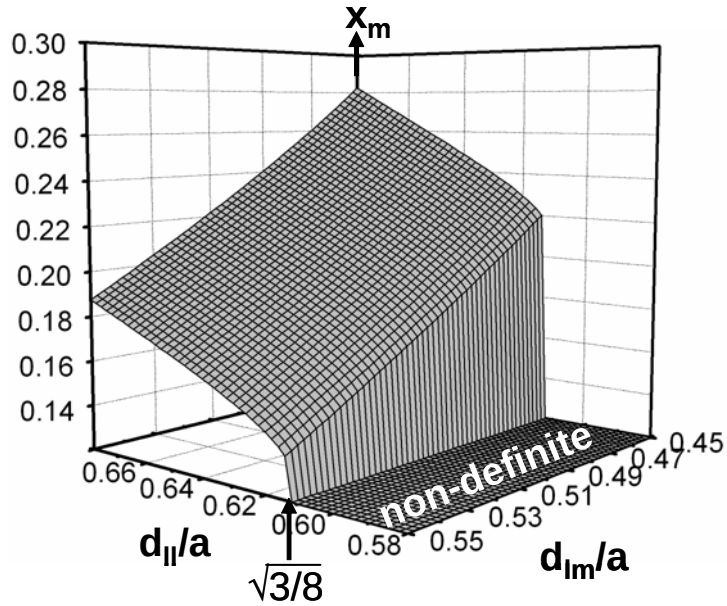


Figure VI.20. *La coordonnée atomique de Mo, x_m, en fonction de d_{ll}/a et de d_{lm}/a dans un réseau semi-rigide [OLaMo].*

La formule (1) est valide seulement si $\Delta_1 \geq 0$. En conséquence, d'après (1') on peut dire que l'arrangement cationique est valide à condition que $d_{ll}/a \geq \sqrt{(3/8)} \cong 0.61237$. D'après (1) la valeur maximale de x_l est obtenue pour $\Delta_1 = 0$ ce qui correspond à $x_1^{max} = 7/8 = 0.875$.

La formule (2) est plus complexe car elle met en jeu les positions atomiques de deux atomes. D'après (2'), la condition $\Delta_2 \geq 0$ délimite les distances interatomiques et/ou les positions des atomes de lanthane. Définir de façon précise ces limites n'est pas essentiel ici. Notons juste que Δ_2 sera toujours positif dans le domaine étudié, comme on peut le voir sur la ***Figure VI.20***, qui montre l'évolution de x_m en fonction de d_{ll}/a et d_{lm}/a.

En conséquence, considérant un jeu raisonnable de distances interatomiques La-La, La-Mo et Mo-O1 et un paramètre de maille a raisonnable, il est possible de trouver les positions atomiques de La, Mo et O1 qui satisfont à ce jeu de distances. Autrement dit, à partir d'une géométrie donnée d'anti-tétraèdre rigide [O1La$_3$Mo] et pour une taille donnée de maille (du moment que $a \leq d_{ll}/\sqrt{(3/8)}$) il est possible de trouver des coordonnées atomiques qui satisfont à cette géométrie. La ***Figure VI.21*** illustre cela en montrant les évolutions de x_l, x_m et x_o en fonction de la valeur du paramètre de maille a lorsque la dimension de l'anti-tétraèdre est fixée aux valeurs des distances d_{ll}, d_{lm} et d_{mo} mesurées sur β-$La_2Mo_2O_9$ à 670°C (issues des références 5 et 6).

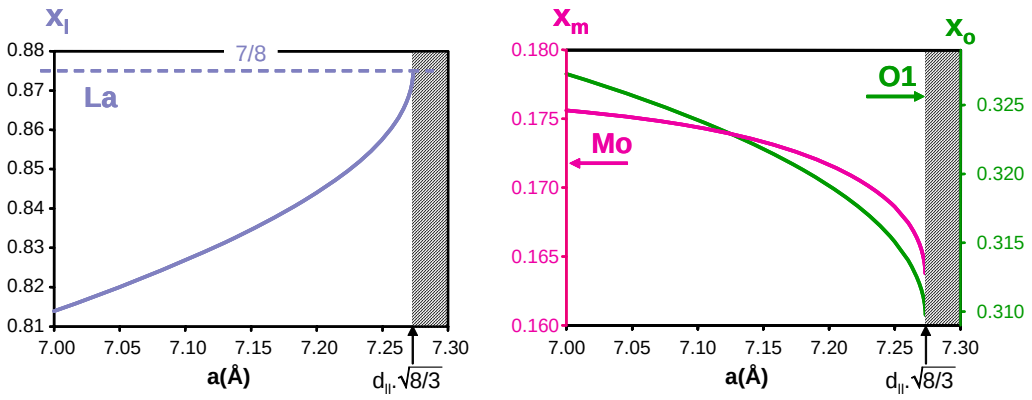


Figure VI.21. *D'après le modèle de charpente anti-tétraédrique semi-rigide du texte, cette figure donne les positions des atomes des unités anti-tétraédriques [OLa$_3$Mo] rigides dans la maille cristalline en fonction du paramètre de maille cubique (à partir des distances interatomiques mesurées sur β-$La_2Mo_2O_9$ à 670°C :* [5, 6] *d_{ll} = 4.454 Å, d_{lm} = 3.703 Å, d_{mo} = 1.839 Å).*

Ceci montre que géométriquement parlant, l'anti-réseau de la structure LAMOX est compatible, au moins en théorie, avec un mouvement de basculement/rotation des anti-tétraèdres rigides avec changement de volume de maille mais sans changement de symétrie (les calculs précédents ont été effectués en considérant le groupe d'espace $P2_13$). La charpente anti-tétraédrique pourrait donc s'ouvrir ou se contracter par simple ouverture et fermeture des angles O1-La-O1 qui assurent l'interconnexion entre les tétraèdres, et ceci sans modification de la géométrie des anti-tétraèdres. La ***Figure VI.22*** représente ce mouvement à partir de deux points de vue différents. Le long des tunnels (à gauche), on constate l'ouverture des tunnels à mesure que les anti-tétraèdres effectuent une rotation augmentant le volume de maille. Le long de l'axe 3 (grande diagonale de la maille cubique, sur la ***Figure VI.22*** à droite) le mouvement des anti-tétraèdres lors du processus de

contraction/ouverture apparaît plus clairement : il consiste en une rotation autour de l'axe 3 (les directions [111]) de la structure qui passe par la liaison [O1-Mo] des unités anti-tétraédriques.

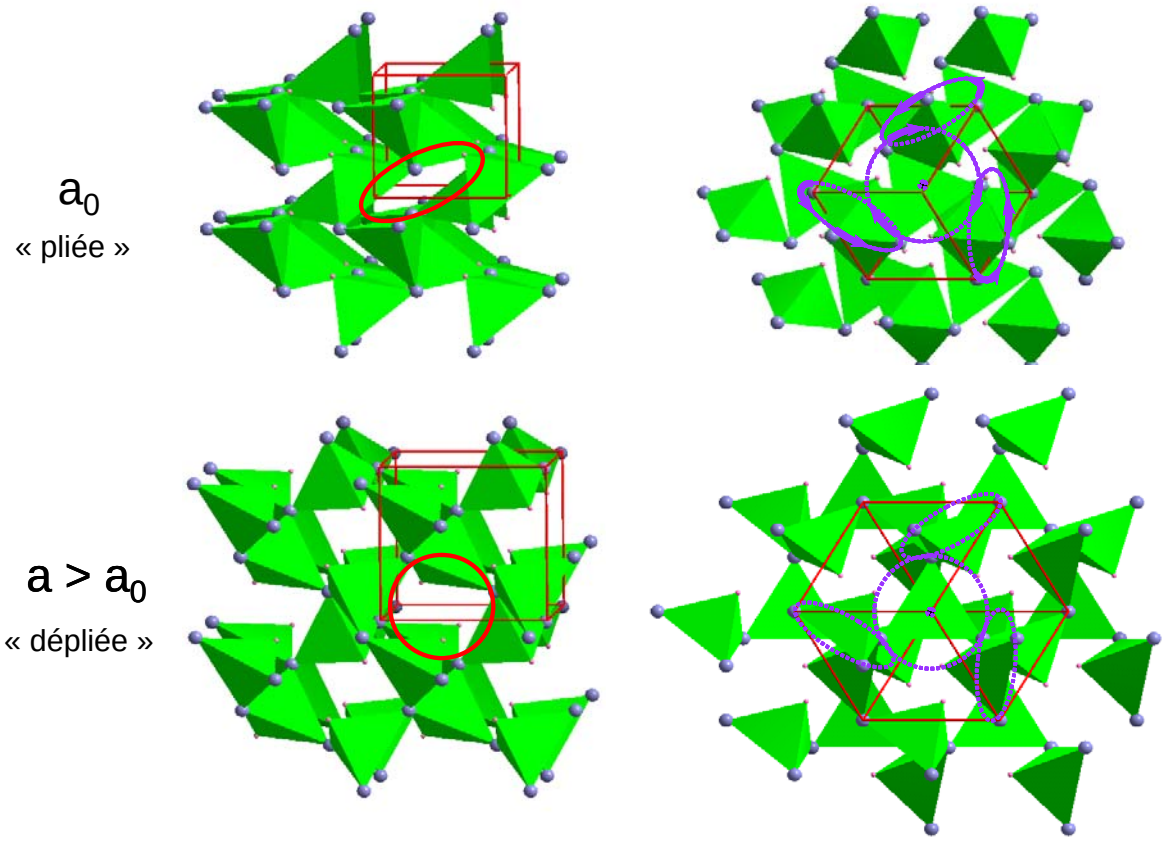


Figure VI.22. *Charpente « pliée » et « dépliée » à l'extrême, vue le long des tunnels (à gauche) et le long de l'axe 3 (à droite). La rotation des anti-tétraèdres est indiquée par des cercles (à droite).*

L'angle de rotation δ autour de l'axe ternaire peut être calculé à partir des coordonnées (x,y) de La dans un référentiel hexagonal obtenu après application, aux coordonnées de La exprimées dans un référentiel cubique, de la matrice de passage d'une maille rhomboédrique à une maille hexagonale [27] :

soit la matrice $\begin{bmatrix} -1/3 & 2/3 & -1/3 \\ -2/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix}$ appliquée aux coordonnées du lanthane $(-1/2+x_l,\ 3/2-x_l,\ 1-x_l)$.

Une relation simple en est déduite entre δ et x_l ou d_{ll}/a :

$$\tan(\delta) = (8x_l - 7)/\sqrt{3} \qquad (4)$$
$$= -\sqrt{[8(d_{ll}/a)^2/3 - 1]}$$

A partir de cette relation a peut aussi être exprimé en fonction de δ :

$$a = d_{II}/\sqrt{[3(1+\tan^2(\delta))/8]} \quad (5)$$

Selon ces expressions, δ est négatif et δ = 0 correspond à un volume d'expansion maximale (pour x_I = 7/8 ou $d_{II}/a = \sqrt{[3/8]}$). La ***Figure VI.23*** montre l'évolution du paramètre de maille quand l'angle de rotation varie selon la formule (5).

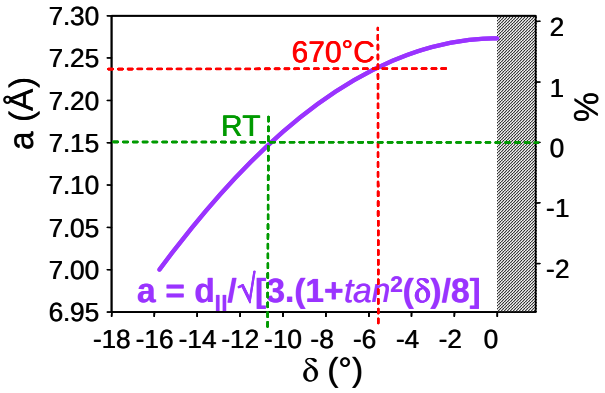


Figure VI.23. *Paramètre de maille calculé en fonction de l'angle de rotation δ des unités anti-tétraédriques [O1La$_3$Mo] (dont la géométrie est imposée par: d_{II} = 4.454 Å, d_{Im} = 3.703 Å, d_{mo} = 1.839 Å). Les lignes en pointillés indiquent le paramètre de maille et l'angle de rotation de β-La$_2$Mo$_2$O$_9$ à 670°C (à partir des données cristallographiques des références 5, 6) et leur approximation dans une maille pseudo-cubique à température ambiante.*

3.2.2. Flexibilité du réseau et conductivité ionique

Nous avons vu précédemment (paragraphe 2.2.1) que le volume non occupé (volume de maille – volume atomique) à température ambiante est relativement grand dans $La_2Mo_2O_9$, étant donné qu'il représente environ 38% du volume de maille. La création d'un volume supplémentaire par rotation des anti-tétraèdres serait de nature à favoriser la mobilité ionique dans les tunnels. La ***Figure VI.24*** représente l'expansion thermique expérimentale du composé 7.5%Ba. L'expansion thermique excédentaire à haute température par rapport à l'expansion thermique à basse température peut être interprétée comme résultant d'une légère rotation des antitétraèdres en sus de leur expansion thermique « naturelle », qui doit suivre la pente de basse température. La ***Figure VI.25*** donne l'évolution thermique de l'angle de rotation δ des anti-tétraèdres correspondant à ce modèle. On remarque que selon les données expérimentales, l'angle δ, tel qu'il est défini dans notre modèle, varie d'environ 1,5° entre 400 et 1000°C.

La corrélation possible entre une expansion volumique provoquée par la rotation des anti-tétraèdres et une augmentation de conductivité ionique a été étudiée par simulations de dynamique moléculaire. Cette étude est présentée dans le prochain paragraphe.

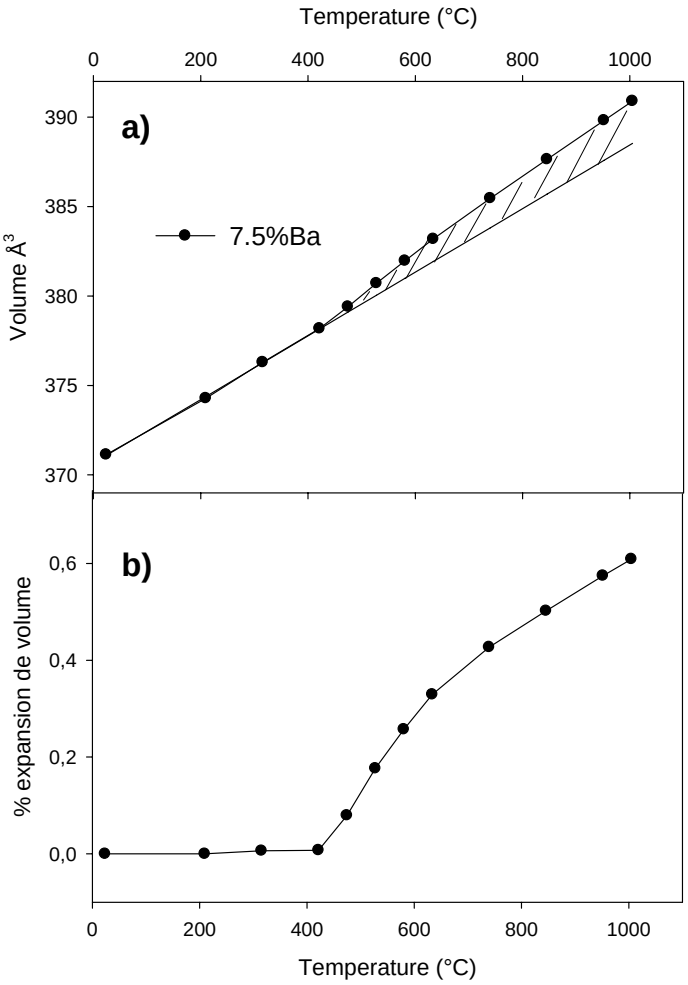


Figure VI.24. *Expansion du volume de maille du composé 7.5%Ba en fonction de la température à partir des données expérimentales de thermodiffraction des rayons X : a) données brutes (les hachures représentent l'expansion thermique supplémentaire par rapport à l'expansion linéaire extrapolée des basses températures, b) pourcentage de volume en excès par rapport à l'expansion thermique linéaire.*

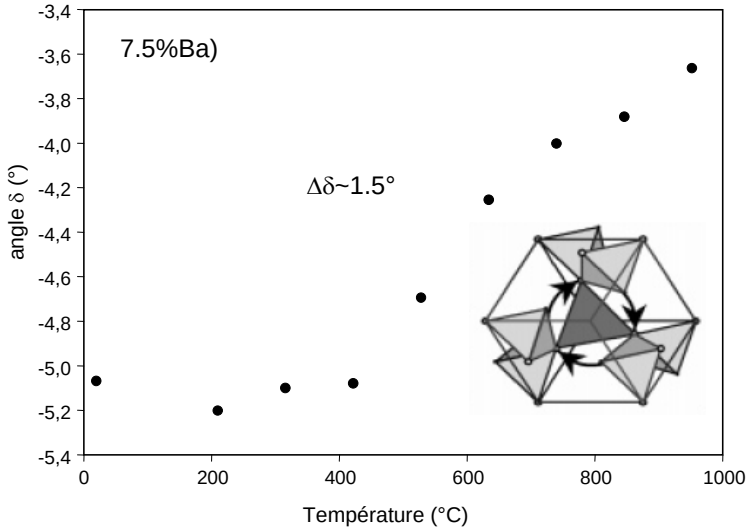


Figure VI.25. *Expansion thermique en excès de la Figure VI. b) interprétée en terme de variation thermique de l'angle de rotation δ déduit de la formule (4) pour le composé 7.5%Ba. Dans le modèle décrit, les données de thermodiffraction des rayons X conduisent à une rotation des anti-tétraèdres d'environ 1,5°.*

3.3. Analyse du modèle mathématique par simulations de dynamique moléculaire

Cette étude a été effectuée sur la maille cubique de $La_2Mo_2O_9$. La boîte de simulation utilisée comprend 4a × 4a × 4a (soit 64) mailles élémentaires. Les distances interatomiques d_{ll}, d_{lm} et d_{mo} de β-$La_2Mo_2O_9$ à 943K ont été prises pour référence [5, 6]. Une série d'angles de rotation, supérieurs et inférieurs à la valeur mesurée sur β-$La_2Mo_2O_9$ à cette température (δ=-5.85°), a été choisie pour chaque simulation. Le paramètre de maille a et les coordonnées des atomes La, Mo et O1, ont été fixés aux valeurs déduites des formules (5), (1), (2) et (3) respectivement (***Tableau VI.13***).

Tableau VI.13. *Paramètre de maille a et coordonnées des atomes correspondants (calculés à partir des formules (1), (2), (3) et (5)) utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire.*

δ(°)	a (Å)	x(La)	x(Mo)	$x(O_1)$
0	7.273352	0.875000	0.163496	0.309474
-5	7.245674	0.856058	0.169002	0.315537
-5,85	7.23511	0.8528	0.1697	0.3165
-7,5	7.211127	0.846496	0.171172	0.318409
-10	7.162853	0.836824	0.172958	0.321188
-15	7,025518	0.816987	0.175372	0.326500
-20	6.834715	0.796198	0.176189	0.331536

Les conditions de simulation sont similaires à celles énoncées pour la simulation de β-$La_2Mo_2O_9$ dans le paragraphe 2.1. Comme pour les premières simulations effectuées sur le composé parent, les positions des oxygènes O2 et O3 ont été tirées au sort en tenant compte de leur occupation et une contrainte a été utilisée pour exclure les petites distances O-O (bien que les distance comprises entre 1.2 et 1.7 n'ont pas pu être évitées). Les étapes de simulation ont cependant été légèrement modifiées :

1. Relaxation de la structure de départ à 943 K pendant 25 000 cycles de δt
2. Relaxation à 1500 K pendant 80 000 cycles de δt
3. Simulations des coefficients de diffusion $D_{traceur}$ pour chaque angle δ(°)

L'évolution de $D_{traceur}$ en fonction de l'angle de tilt/rotation δ de l'anti-tétraèdre est représentée ***Figure VI.26***.

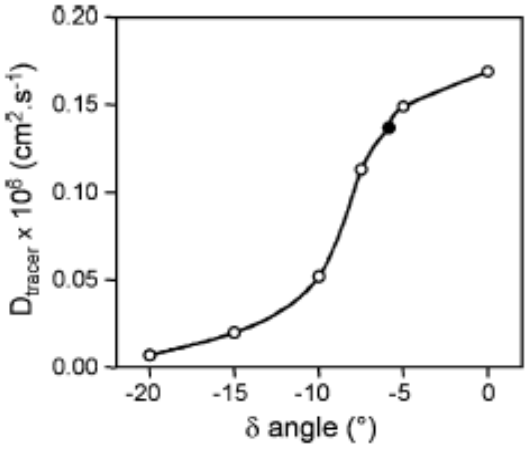


Figure VI.26. *Coefficients de diffusion des sites O2+O3 à différents angles de rotation δ obtenus à partir de simulations de dynamique moléculaire à 1500 K. Les valeurs présentées correspondent à une moyenne de 10 calculs durant 160 ps chacun. Le point noir correspond à l'arrangement structural de β-$La_2Mo_2O_9$ à 943 K* [5, 6]

Une augmentation significative de $D_{traceur}$ d'environ 1 ordre de grandeur est observée entre -15° et -5°, juste en dessous de l'angle mesuré à 670°C dans β-$La_2Mo_2O_9$ (δ=-5.85°). Ces simulations montrent donc qu'une ouverture des tunnels formés par la charpente anti-tétraédrique provoquerait une augmentation de la mobilité des atomes d'oxygène O2 et O3, ce qui tend à conforter l'analyse mathématique précédente. Pour autant, ceci ne prouve pas que le comportement thermique des composés réels se conforme au modèle mathématique. C'est ce que nous allons essayer d'élucider à présent.

3.4. Etude structurale par diffraction neutronique en température de 7%Ba

3.4.1. Affinements structuraux sans contrainte

Afin de vérifier expérimentalement le bien fondé de l'hypothèse formulée ci-dessus, et de suivre l'évolution thermique du positionnement des ions oxyde, une série de diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés tous les 100°C, de la température ambiante à 900°C, sur le composé 7.5%Ba. Le choix de cet échantillon vient du fait que, parmi les composés substitués simplement de façon aliovalente, il présentait la plus grande stabilité d'après l'étude de thermodiffraction des rayons X. Les enregistrements ont été effectués sur l'appareil D2B de l'ILL.

Un exemple de résultat d'affinement structural est donné sur la ***Figure VI.27***. La ***Figure VI.29*** présente les évolutions thermiques des distances Mo-O1, Mo-La, La-O1 et La-La de l'unité anti-tétraèdrique, et de l'angle de rotation δ, et la ***Figure VI.28*** montre l'évolution thermique des occupations des sites O2 et O3. Ces dernières varient peu en fonction de la température.

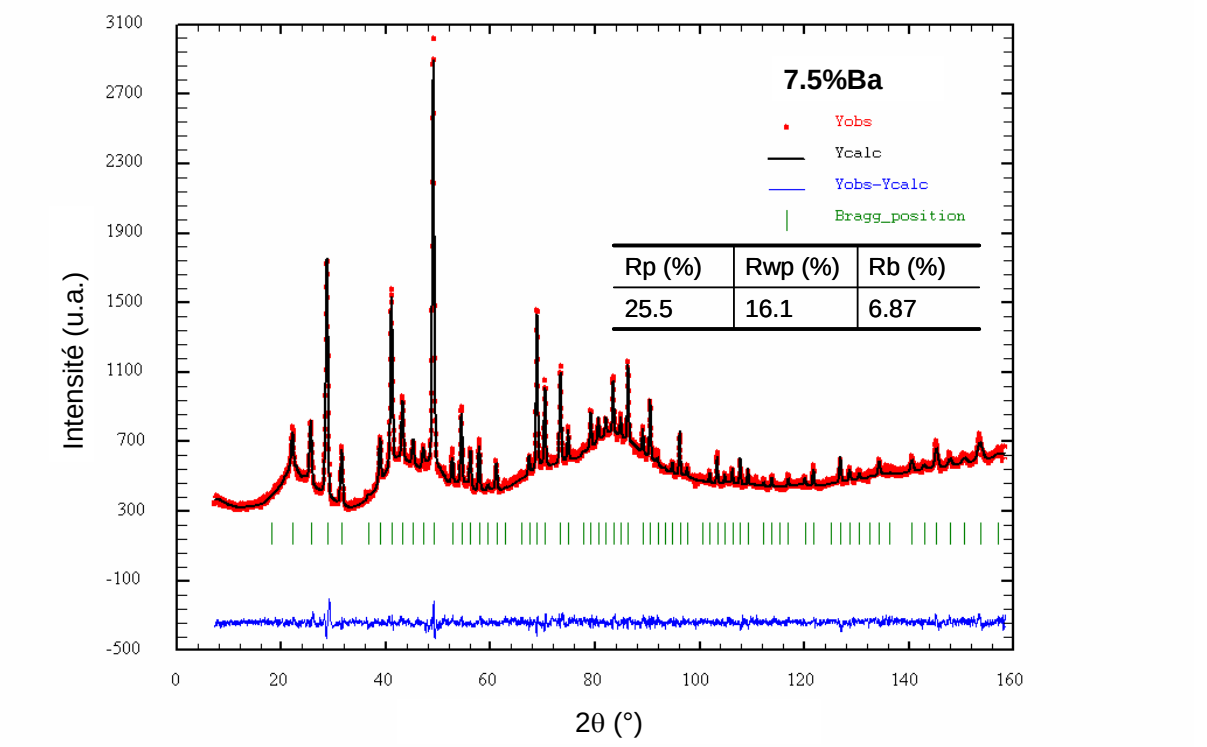


Figure VI.27. *Diagramme de diffraction des neutrons enregistré à température ambiante du composé 7.5%Ba (porte-échantillon : tube de quartz).*

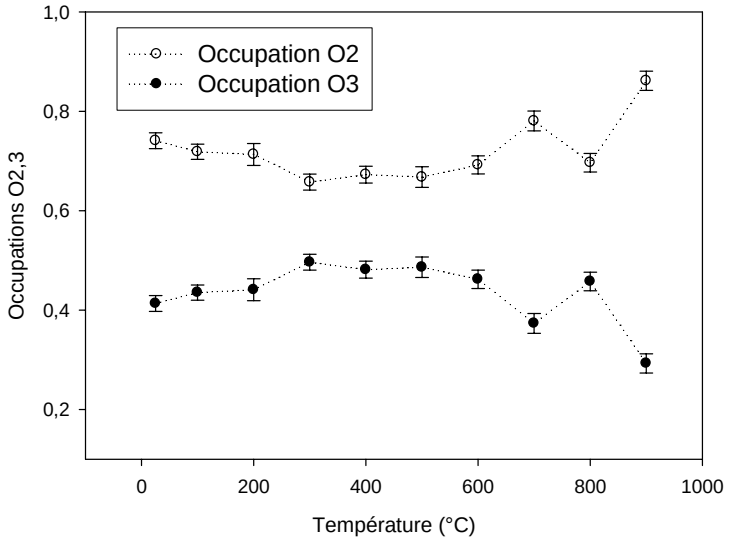


Figure VI.28. *Evolution thermique des occupations des sites 12b O2 et O3 (avec taux d'occupation corrélés par la stœchiométrie en oxygène).*

Tandis que jusqu'à 900°C, la distance La-La augmente de façon régulière en fonction de la température, les distances Mo-O1, Mo-La et La-O1 semblent varier de façon non linéaire, mais sont toutefois très bruitées. Quant à l'angle de rotation δ, il a tendance à diminuer avec la température. Donc à première vue, ces résultats ne permettent pas de soutenir le modèle mathématique décrit précédemment. Il est toutefois nécessaire, étant données les fortes fluctuations observées dans

l'évolution thermique de la plupart des distances interatomiques, de vérifier la fiabilité de ces résultats d'affinement.

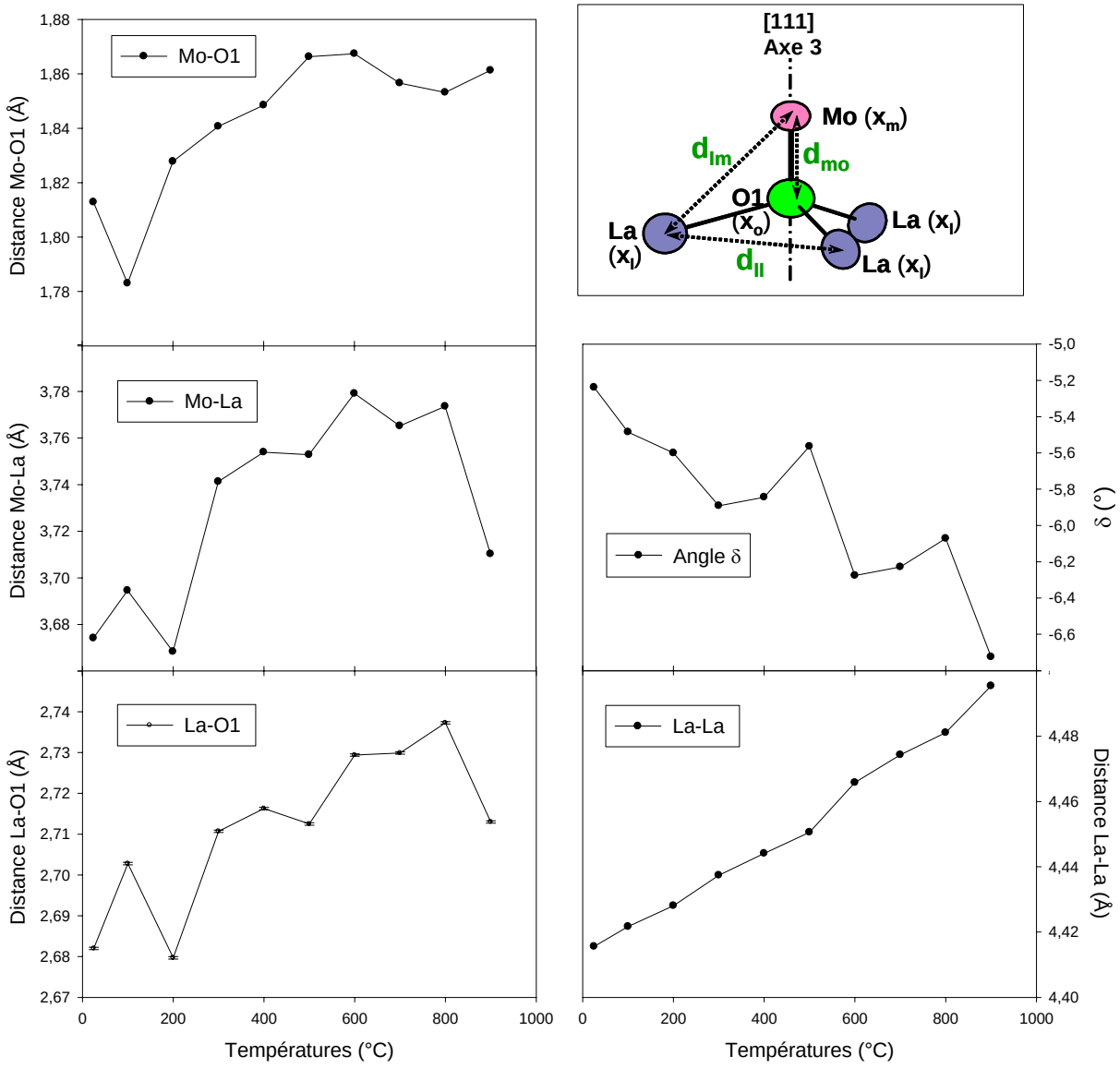


Figure VI.29.*Evolutions thermiques des distances Mo-O1, Mo-La, La-O1 et La-La de l'unité anti-tétraèdre (en haut à droite) et de l'angle de rotation δ pour le composé 7.5%Ba, issus du traitement des diagrammes de diffraction neutronique.*

3.4.2. Affinements structuraux avec contrainte

Une nouvelle série d'affinements structuraux a alors été entreprise, afin de tester la possibilité de réellement détecter, par diffraction neutronique, des déplacements atomiques du type de ceux calculés dans le cadre du modèle de rotation des anti-tétraèdres [O1La_3Mo] de la charpente. Pour cela, le modèle de la section 3.2.1 a été utilisé, en faisant l'hypothèse que l'expansion thermique supplémentaire observée au dessus de 400°C provient d'une rotation des anti-tétraèdres. Dans ce

modèle, l'expansion thermique globale a(T) du paramètre de maille résulte donc, en dessous de 400°C, de la seule expansion thermique interatomique standard $a_0(T)$, et au-dessus de 400°C, de l'expansion thermique interatomique et de la rotation anti-tétraédrique : $a(T) = a_0(T)+a_1(T)$.

Une régression linéaire sur les paramètres de maille à basse température (jusqu'à 400°C) donne une évolution thermique du type $a_0(T) = 7{,}177493 + 1{,}025264.10^{-4}*T(°C)$ Å (voir ***Figure VI.30***, R=0,9978).

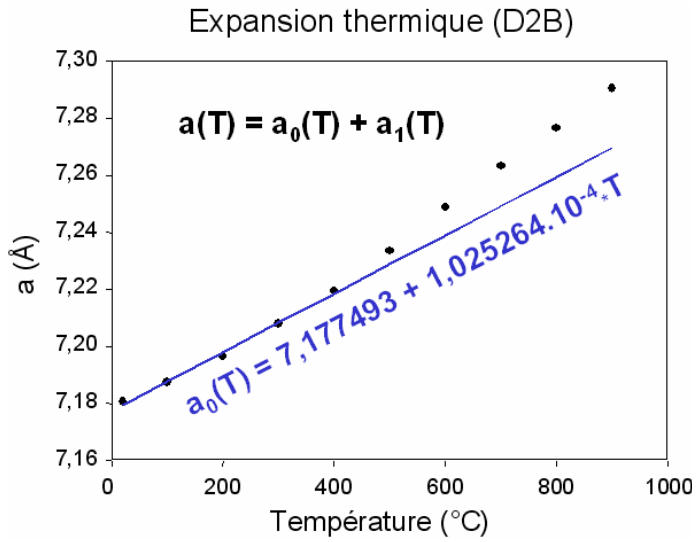


Figure VI.30. *Evolution thermique du paramètre de maille de 7,5%Ba d'après l'étude de thermodiffraction neutronique, avec fit de la partie basse température par un polynôme du premier degré (droite).*

Nous supposons dans notre modèle que la rotation anti-tétraédrique ne débute qu'au-delà de 400°C, et donc que jusqu'à cette température, l'angle de rotation δ, et par conséquent la position atomique de l'atome de lanthane x_l, restent constants. La valeur prise pour x_l jusqu'à 400°C est déterminée comme la moyenne des valeurs issues des affinements structuraux précédents pour T ambiante, 100°C, 200°C, 300°C et 400°C, soit x_l^0=0,85373. Par ailleurs, la relation (1) de la section 0 donne l'expression de x_l en fonction de la distance interatomique La-La d_{ll} et du paramètre de maille a :

$$x_l = (7 - \sqrt{8(d_{ll}/a)^2 - 3}\ )/8, \qquad (6)$$

ou encore

$$\frac{d_{ll}}{a} = \sqrt{[(7-8x_l)^2 + 3]/8}\ . \qquad (7)$$

Cette dernière relation (7) permet, dans l'hypothèse de notre modèle, de calculer la distance interatomique d_{ll} à toute température. En effet, indépendamment de toute rotation anti-tétraédrique, cette distance augmente linéairement avec l'expansion thermique standard $a_0(T)$ du paramètre de maille. Nous avons donc $d_{ll}(T) = a_0(T)\sqrt{[(7-8x_l^0)^2 + 3]/8}$, qu'il suffit d'insérer dans (6) pour trouver, à toute température T supérieure à 400°C, la position du lanthane correspondant à notre modèle :

$$x_l(T) = (7 - \sqrt{8(d_{ll}(T)/a(T))^2 - 3}\ )/8.$$

L'évolution thermique ainsi déterminée de la position idéale du lanthane dans le cadre de notre modèle est présentée sur la ***Figure VI.31***, avec l'évolution thermique correspondante de l'angle δ de rotation des anti-tétraèdres (d'après (4)).

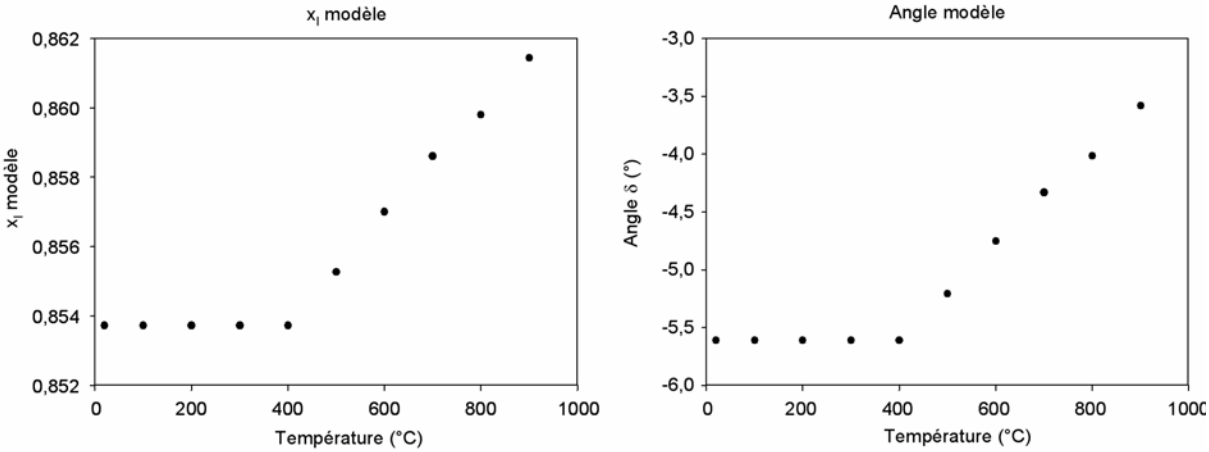


Figure VI.31*. Gauche : Evolution thermique de la position du lanthane dans le modèle contraint utilisé pour les affinements structuraux complémentaires. Droite : Evolution correspondante de l'angle δ de rotation anti-tétraédrique.*

Cette variation est différente de celle précédemment obtenue par affinement structural et mise en évidence sur la ***Figure VI.29***. Notre but dans ce qui suit est de vérifier jusqu'à quel point le modèle idéal de rotation anti-tétraédrique est incompatible avec les données de diffraction neutronique. Pour ce faire, nous avons entrepris une série d'affinements structuraux en imposant des positions d'ions lanthane correspondant à l'ouverture progressive des tunnels lorsque T augmente (valeurs x_l de la ***Figure VI.31***). Au cours des affinements, seule la position x_l de l'ion lanthane est imposée, tous les autres paramètres de position atomique et de déplacements anisotropes étant affinés de la même manière que précédemment. Seul un paramètre supplémentaire a été affiné, la variation angulaire du paramètre de pondération gaussienne/lorentzienne du profil pseudo-Voigt, ceci afin de conserver un nombre identique de paramètres affinés dans les deux séries de calculs.

Les résultats des affinements en terme de reliabilité sont donnés dans le ***Tableau VI.14*** (modèle contraint), et comparés aux résultats précédents (modèle non contraint). Il apparaît clairement que les reliabilités des affinements effectués à partir du modèle structural imposé sont similaires (et même dans certains cas meilleures) que celles obtenues à partir d'un modèle libre. Ceci montre que les données enregistrées ne permettent pas, dans la limite des modèles utilisés, de déterminer sans ambiguïté les déplacements cationiques lors du chauffage. Une illustration de la qualité des fits de diagrammes à partir des modèles libre et imposé est donnée à la ***Figure VI.32*** pour la température la plus élevée (900°C), c'est-à-dire celle où l'écart le plus important est observé entre les deux modèles affinés (angle δ le plus faible et le plus fort, respectivement). Manifestement aucun critère objectif ne permet de rejeter un modèle et de retenir l'autre.

Temp.	Facteur	Modèle non contraint	Modèle contraint
20°C	Rp (%)	25,5	25,6
	Rwp (%)	16,1	16,1
	Rb (%)	6,87	6,48
100°C	Rp (%)	22,4	22,5
	Rwp (%)	13,4	13,3
	Rb (%)	8,36	8,28
200°C	Rp (%)	23,2	23,3
	Rwp (%)	14,6	14,6
	Rb (%)	8,75	8,7
300°C	Rp (%)	23,8	23,8
	Rwp (%)	14,6	14,6
	Rb (%)	8,14	8,09
400°C	Rp (%)	23,4	23,4
	Rwp (%)	14,2	14,2
	Rb (%)	7,45	7,39
500°C	Rp (%)	26	26
	Rwp (%)	14,6	14,6
	Rb (%)	7,66	7,65
600°C	Rp (%)	24,7	25,3
	Rwp (%)	14,6	15
	Rb (%)	8,24	9,18
700°C	Rp (%)	26,4	26,2
	Rwp (%)	15,1	14,9
	Rb (%)	10,8	8,89
800°C	Rp (%)	25,3	26,1
	Rwp (%)	15	15,3
	Rb (%)	8,54	8,72
900°C	Rp (%)	26,9	27,4
	Rwp (%)	15,5	15,8
	Rb (%)	9,28	9,1

Tableau VI.14. *Facteurs de reliabilité (Rp : profil, Rwp : profil pondéré, Rb : intensités de Bragg) des affinements menés sur des modèles structuraux non contraint et contraint (voir texte).*

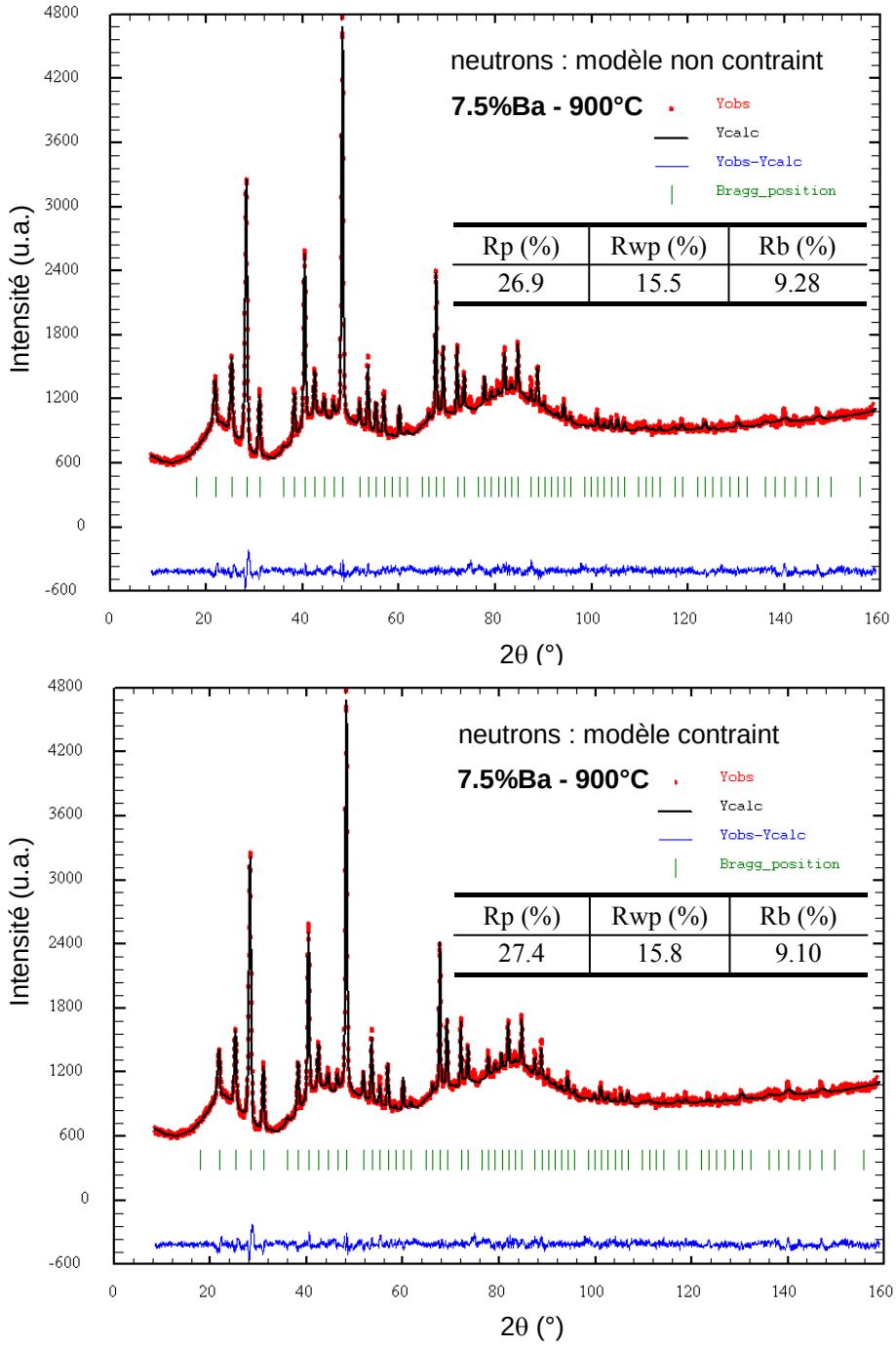


Figure VI.32. *Diagrammes comparés de diffraction neutronique observés (lignes), calculés (points) et différence (bas) à l'issue des affinements structuraux de Ba7,5% à 900°C à partir d'un modèle structural non contraint (haut) et un modèle contraint (bas).*

3.4.3. Analyse de l'évolution thermique des facteurs de Debye-Waller

Nous avons tenté une analyse très qualitative des délocalisations atomiques à partir des facteurs de Debye-Waller et de leur évolution thermique. Pour cela, nous avons raisonné sur les facteurs B équivalents (déduits des β_{ij} anisotropes par la relation $B_{eq.} = 4.(\beta_{11}+\beta_{22}+\beta_{33}).a^2/3$).

Les données rassemblées et dessinées pour le modèle non contraint et le modèle contraint sont présentées sur la ***Figure VI.33***.

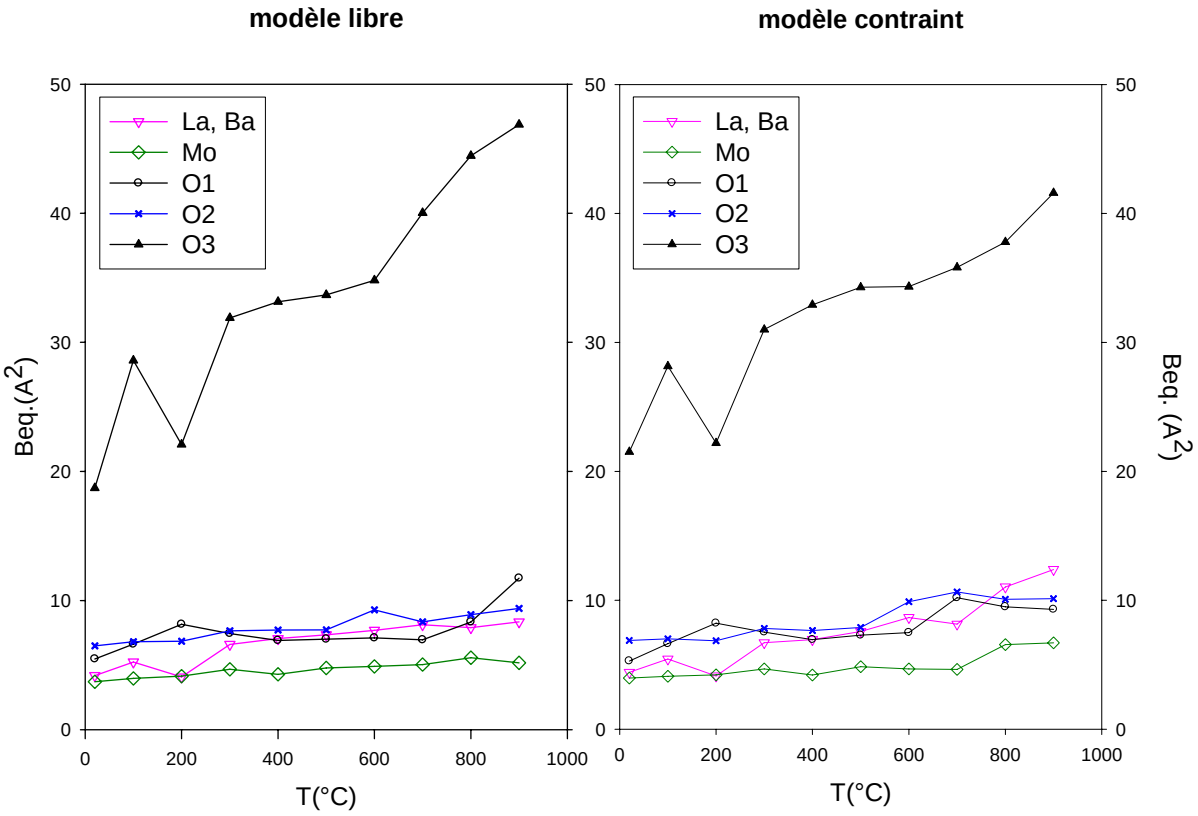


Figure VI.33. *Evolution thermique des facteurs B équivalents pour le modèle libre (à gauche) et le modèle contraint (à droite).*

Nous pouvons déduire de ces résultats quelques remarques préliminaires :

- la valeur des B équivalents est importante même à température ambiante. Même dans le cas des cations ces valeurs sont élevées. Ceci reflète sans doute le désordre statique induit par la substitution partielle aléatoire de La par Ba.
- la valeur du B équivalent de O3 est très importante, ce qui était attendu.
- le faible écart entre les B équivalents de O1 et de O2 est plus surprenant. Ceci est peut-être lié au désordre introduit par le baryum, qui affecte aussi son voisin oxygène O1.

L'évolution thermique des B équivalents ne permet pas une analyse fine en raison des fluctuations. Pour rester sur un plan très qualitatif, la moyenne des B équivalents en dessous et au-

dessus de 400°C est présentée et leur augmentation relative suivant le site a été comparée pour chaque modèle (***Tableau VI.15***).

Tableau VI.15. *Moyennes des Beq de chaque site pour T≤400°C et T > 400°C et comparaison de leur augmentation relative dans le cas du modèle libre (en haut) et du modèle contraint (en bas).*

Modèle non contraint		La,Ba	Mo	O1	O2	O3
$B_{eq.}^{moy.}$ (Å^2)	T ≤ 400°C	5,42	4,16	6,92	7,10	26,9
	T > 400°C	7,88	5,09	8,23	8,73	40,0
% augmentation		+45,2%	+22,5%	+18,9%	+22,9%	+48,7%

Modèle contraint		La,Ba	Mo	O1	O2	O3
$B_{eq.}^{moy.}$ (Å^2)	T ≤ 400°C	5,53	4,24	6,93	7,25	27,2
	T > 400°C	9,56	5,48	8,76	9,73	36,8
% augmentation		+73,0%	+29,5%	+26,4%	+34,2%	+35,4%

Quel que soit le modèle, c'est le site O1 qui montre la plus faible augmentation relative de facteur de Debye-Waller ; sans doute peut-on voir là une confirmation de la stabilité thermique de ce site.

D'autre part, le site (La,Ba) montre une très forte augmentation de B équivalent dans les deux modèles, en relatif du même ordre de grandeur (voire supérieure) à celle du site O3. Le fait que l'augmentation la plus importante soit visible dans le cas du modèle contraint n'est pas très surprenant. En effet, la contrainte porte justement sur la position de ce site; l'accroissement de facteur de Debye-Waller compense donc cette contrainte. Plus surprenante et intéressante est l'importance de cette augmentation même dans le cas du modèle non contraint. Cela semble montrer une délocalisation plus importante du site à haute température, qui pourrait témoigner d'une vibration des anti-tétraèdres autour de leur centre O1 plus stable (sans nécessairement une ouverture notable des tunnels). En comparaison, l'augmentation du facteur B du site Mo est moindre, ce qui est aussi compatible avec le modèle anti-tétraédrique.

Enfin, les sites O2 et O3 voient une augmentation importante de leurs B équivalents (plus ou moins selon le modèle) en bon accord avec notre interprétation des propriétés de transport ionique dans ces matériaux.

La diffraction neutronique, si elle permet une meilleure détection des positions et désordre des ions oxydes (qui devrait être approfondie dans le cadre d'une analyse anharmonique des facteurs de Debye-Waller), ne nous a pas permis d'obtenir une réponse tranchée quant à la réalité du modèle proposé d'ouverture des tunnels. La rotation postulée des anti-tétraèdres impliquant principalement les cations (La, Ba), nous nous sommes rabattus sur la thermodiffraction des rayons X, plus sensible aux atomes lourds, pour tenter de la détecter. Cette étude fait l'objet du prochain paragraphe.

3.5. Etude structurale par diffraction des rayons X en température

Etant donné le faible nombre d'électrons de l'oxygène en regard de ceux des cations, encore réduit sur le site O3 par un taux d'occupation inférieur à 50% et une forte délocalisation atomique, nous n'avons pas affiné la position de ce site. Toutes les autres positions atomiques ont par contre été affinées, ainsi que leurs facteurs de Debye-Waller en mode isotrope.

La ***Figure VI.34*** donne l'évolution thermique des principales distances inter-cationiques (le long des arêtes des anti-tétraèdres), et de l'angle de rotation δ des anti-tétraèdres. Bien que non entièrement monotone, les évolutions sont moins bruitées que celles issues de l'affinement d'après les diagrammes de diffraction neutronique (voir ***Figure VI.29***), en cohérence avec la meilleure sensibilité de cette technique aux atomes lourds. Si les distances inter-cationiques ne montrent pas d'accident significatif par rapport à une expansion thermique classique, l'angle de rotation δ des anti-tétraèdres varie dans le sens d'une légère fermeture des tunnels, du même ordre de grandeur que celle mesurée par thermodiffraction neutronique dans le cadre de l'affinement non contraint (***Figure VI.29***).

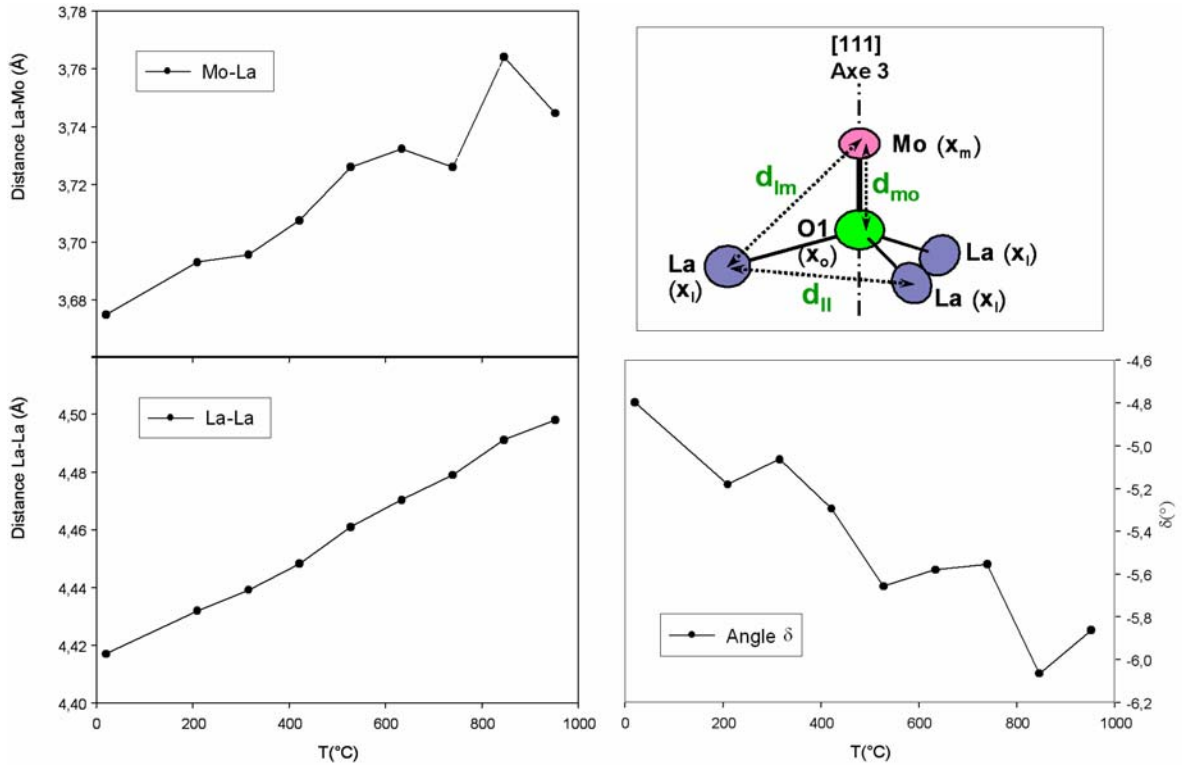


Figure VI.34. *Evolutions thermiques des distances inter-cationiques Mo-La et La-La de l'unité anti-tétraèdrique (en haut à droite) et de l'angle de rotation δ pour le composé 7.5%Ba, issus du traitement des diagrammes de diffraction X.*

Une fois de plus nous avons testé la robustesse de cet affinement en comparant son résultat à celui d'un affinement dans le cadre du modèle contraint déjà présenté précédemment dans l'étude

neutronique. Pour cette comparaison, nous nous sommes focalisés sur l'enregistrement de plus haute température (952°C) qui, malgré les faibles traces de démixtion, est celui pour lequel un plus gros écart de positions de (La,Ba) existe entre le modèle non contraint et le modèle contraint (x_I=0.8526 et 0.8611, respectivement). Les résultats des deux affinements sont présentés ***Figure VI.35***.

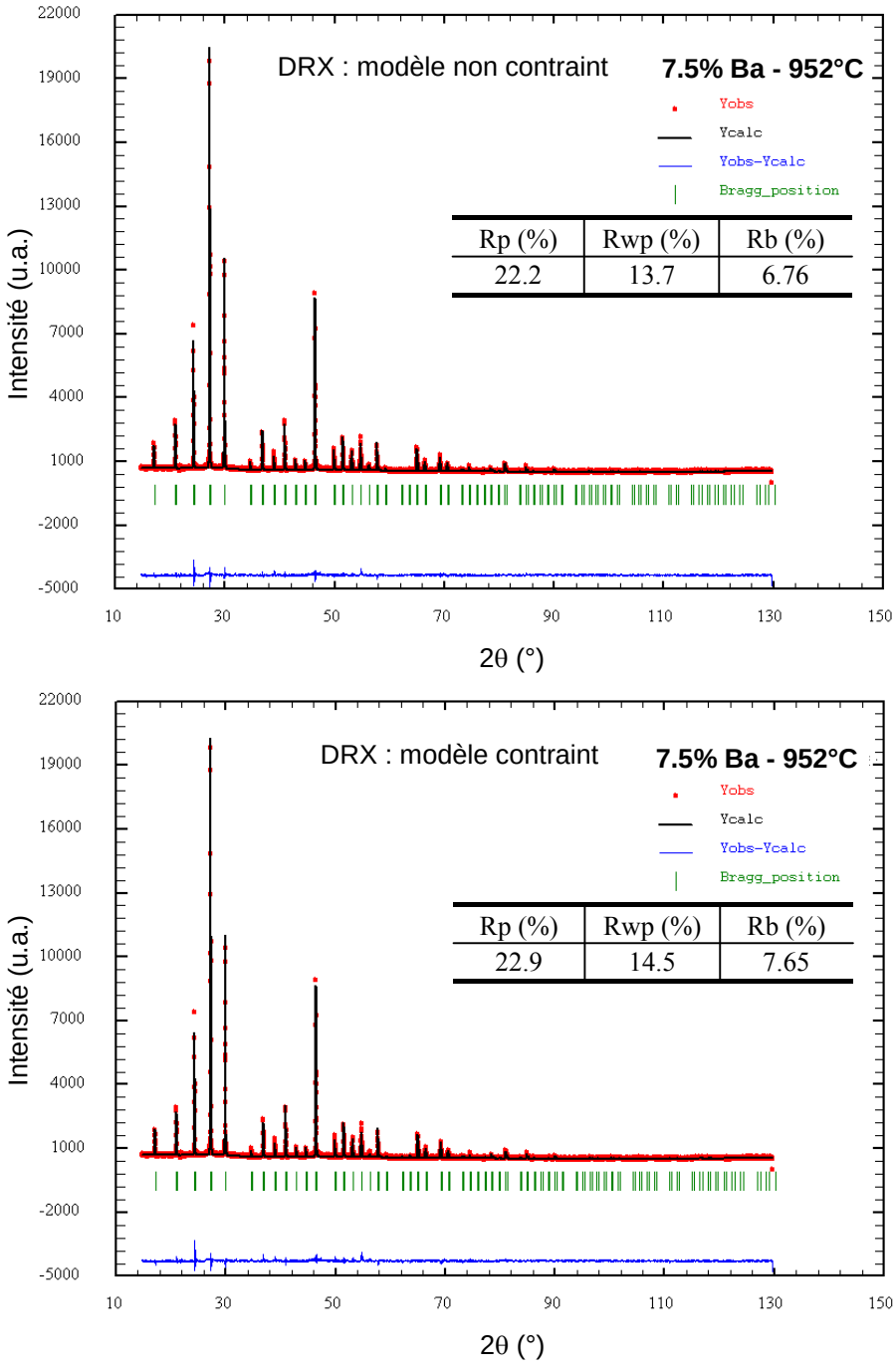


Figure VI.35. *Diagrammes comparés de diffraction X observés (lignes), calculés (points) et différence (bas) à l'issue des affinements structuraux de Ba7,5% à 952°C à partir d'un modèle structural non contraint (haut) et un modèle contraint (bas).*

Cette fois, contrairement aux affinements neutroniques, nous notons une différence de reliabilité entre les affinements contraint et non contraint qui, bien que relativement faible (environ 1% d'écart sur les facteurs de reliabilité), n'est pas négligeable et incline vers le modèle non contraint.

Cette étude montre que, selon toute vraisemblance et au moins dans le cas du composé partiellement substitué au baryum, le modèle de rotation anti-tétraédrique proposé comme origine de l'anomalie d'expansion thermique n'est pas adéquat. L'origine d'une telle anomalie reste donc pour le moment mystérieuse, l'analyse de l'évolution thermique des distances inter-cationiques ne permettant pas de l'expliciter. Mais les principaux résultats de ce travail de thèse peuvent inciter à chercher une telle origine dans les ségrégations cationiques qui, à travers l'établissement de gradients de composition même à l'intérieur de phases pures au sens où la ségrégation n'y génère pas de démixtion (cf. ***figure III.38c***), peuvent à la fois générer des contraintes structurales et influer sur les propriétés de conduction. Peut-être d'ailleurs la forte augmentation des facteurs de Debye-Waller du site La(Ba) avec la température (voir ***Tableau VI.15***) reflète-t-elle l'occurrence d'une telle ségrégation.

4. Conclusion

Les résultats de simulation de dynamique moléculaire ont montré que les substitutions aliovalentes du lanthane par le calcium ou le baryum devraient entraîner une augmentation de la diffusion anionique. L'augmentation du volume non occupé en fonction du taux de substituant alors que la conductivité totale diminue semble indiquer que les substituants ont tendance à piéger les lacunes de la structure, les rendant inaccessibles à la diffusion des oxygènes. Ceci a été confirmé dans le cas du calcium par l'étude de dynamique moléculaire (relaxation), mais ne semble pas avoir d'effet néfaste sur la diffusion. Par contre la simulation a aussi montré que, dans le cas des composés au calcium, l'existence de clusters de substituants était susceptible de diminuer la mobilité des ions oxyde. Ces résultats pourraient expliquer le fait qu'au dessus de 580°C, aucune des substitutions aliovalentes testées n'ait une conductivité supérieure à celle de β-$La_2Mo_2O_9$. Des simulations impliquant des clusters de potassium et de baryum devraient être effectuées afin de confirmer cette tendance dans les composés substitués par ces éléments. Par ailleurs, il serait intéressant d'imposer des conditions de bords libres aux limites de l'échantillon en autorisant la migration cationique, afin de voir si des agrégats de substituants auraient tendance à se former à la surface des grains. Afin de déterminer l'influence de la nature du substituant sur les coefficients de diffusion, il serait également intéressant d'effectuer des simulations sur des composés substitués au même taux de substituant.

Par ailleurs, la description anti-polyédrique de β-$La_2Mo_2O_9$ permet de décrire une charpente cationique tridimensionnelle formée par les tétraèdres [O1La_3Mo]. Les sites d'oxygène O2 et O3 partiellement occupés et probablement à l'origine de la conduction ionique, occupent les tunnels de

cette charpente. Cette charpente pourrait alors jouer le rôle de la matrice qui assiste le transport ionique à haute température (régime VTF). Les simulations de dynamique moléculaire montrent que l'ouverture des tunnels par rotation anti-tétraèdrique est susceptible d'accroître la mobilité ionique, en bon accord avec une transition Arrhénius/VTF de mécanisme de transport et avec les anomalies observées dans l'évolution thermique des coefficients d'expansion.

Toutefois, l'étude structurale par diffraction neutronique et diffraction des rayons X de l'évolution thermique de la structure du composé 7.5%Ba n'a pas permis de confirmer l'existence d'un tel mode d'ouverture des tunnels par rotation anti-tétraédrique. L'origine de la conduction anionique dans ces matériaux ne pourra être élucidée que par un examen plus fin des densités atomiques. A ce titre, un prolongement suggéré de ce travail serait d'entreprendre des affinements avec développement anharmonique du facteur de Debye-Waller des sites d'oxygène O2 et O3, plus à même de rendre compte de la délocalisation de ces ions dans les tunnels de la charpente.

Références

[1] Georges, S ; Bohnké, O. ; Goutenoire, F. ; Laligant, Y; Fouletier, J., Lacorre, P. ; *Solid State Ionics*, **2006**, 177, 1715-1720

[2] Georges, S ; *thèse de Doctorat de Chimie de l'Etat Solide*, **2003**, Université du Maine, Le Mans, France

[3] Corbel, G.; Laligant, Y.; Goutenoire, F. ; Suard, E. ; Lacorre, P. ; *Chem. Mater.* ; **2005**, 17, 4678-4684

[4] Emery, J.; Massiot, D.; Lacorre, P.; Laligant, Y; Conder, K.; *Magn. Reson. Chem.*, **2005**, 43, 366-371

[5] Lacorre, P. ; Goutenoire, F. ; Altofer, F. ; Sheptyakov, D. ; Fauth, F. ; Suard, E. ; *Advances in Science and Technology* ; 33, 10th International Ceramics Congress ; Vincenzini, P.; Ed.; Techna Srl: Florence, Italy, **2003**; Part D, pp 737-747

[6] Georges, S.; Goutenoire, F. ; Altorfer, F. ; Sheptyakov, D. ; Fauth, F.; Suard, E.; Lacorre, P.; *Solid State Ionics*, **2003**, 161, 231-241

[7] Lacorre, P.; *Solid State Sciences*, **2000**, 2, 755-758

[8] Hayashi, H. ; Watanabe, M. ; Ohuchida, M. ; Inaba, H.; Hiei, Y.; Yamamoto, T.; Mori, M.; *Solid State Ionics*; **2001**, 144, 301-313

[9] Yoshikazu Suzuki ; Tatsuki Ohji ; *Ceramics International*, **2004**, 30, 57-61

[10] Wunderlicha, W. ; Fujimotob, W.; Ohsatoa, H.; *Thin Solid Films*, **2000**, 375, 9-14

[11] Efremov, V. A.; Tyulin, A. V.; Trunov, V. K.; Koord. Khim.; **1987**, 13, 1276-1282 (in Russian) – ICSD data 79807

[12] Jeitschko, W. ; *Acta Crystallogr.* B ; **1973**, 29, 2074-2081

[13] Dubois, F. ; Goutenoire, F. ; Laligant, Y. ; Suard, E. ; Lacorre, P. ; *J. Solid State Chem.* ; **2001** ; 159, 228-233

[14] Soules, T.F. ; *J. of non-Cryst. Solids* ; **1982**, 49, 29-52

[15] Verlet, L. ; *Phys. Review* ; **1968**, 159, 98

[16] Sangster, M. J. L.; Dixon, M.; Adv. Phys.; **1976**, 25, 247-342

[17] Lacorre, P.; Selmi, A.; Corbel, G.; Boulard, B.; *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 2, 627-635

[18] Souquet, J-L ; Duclos, M. ; Levy, M. ; *Solid State Ionics* ; **1996**, 85, 149-157

[19] Schannon, R. D.; *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751

[20] Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O; Retoux, R.; Laligant, Y.; *Nature*, **2000**, 404, 856-858

[21] Marozau, I.P.; Marrero-López, D.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Tsipis, E.V.; Núñez, P.; Frade, J.R.; *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3517-3524

[22] Marozau, I.P.; Shaula, A.L.; Kharton, V.V.; Vyshatko, N.P.; Viskup, A.P.; Frade, J.R.; Marques, F.M.B., *Materials Research Bulletin*, **2005**, 40, 361-371

[23] Georges, S.; Goutenoire, F. ; Laligant, Y.; Lacorre, P. ; *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, 13, 2317-2321

[24] Georges, S.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Steil, M.C.; Skinner, S.J.; Wiemhöfer, H.-D., Lacorre, P.; *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, **2004**, 7, 51-57

[25] Bohnké, O. ; Bohnké, C; Fourquet, J-L ; *Solid State Ionics* ; **1996**, 91, 21-31

[26] Swenson, J. ; Börjesson, L. ; *Phys. Rev. Lett.* ; **1996**, 77, 3569-3572

[27] Hahn, Th., Ed. *International Tables for Crystallography, Vol. A, SpaceGroup Symmetry*, 4th ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, **1995**; p 78. Namely, the

Conclusion générale

Dans le prolongement du travail de Samuel Georges qui étudia l'effet des substitutions isovalentes sur les propriétés de $La_2Mo_2O_9$, cette nouvelle étude des composés LAMOX a permis d'explorer l'influence des substitutions aliovalentes. Dans le cadre de ce travail, les substitutions partielles, dans $La_2Mo_2O_9$, du lanthane La^{3+} par un alcalino-terreux divalent (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) et par un alcalin monovalent (Na^+,K^+), ainsi que du molybdène Mo^{6+} par le vanadium V^{5+} ont été étudiées. Des composés LAMOX purs à base de Ca, Sr, Ba, K et V ont ainsi pu être synthétisés par voie solide. La composition 5%V a pu également être obtenue par polymérisation de complexe (voie CP). Les substitutions doubles Mo/W et La/alcalino-terreux ou La/K ont été tentées pour la première fois et ont permis d'obtenir des composés purs contenant 70% de tungstène sur le site du molybdène. Comme pour la plupart des composés issus de substitutions isovalentes, toutes les substitutions aliovalentes menant à des composés purs permettent, à partir d'un certain taux de substitution, de stabiliser la forme β à température ambiante.

Toutefois, la synthèse des matériaux issus de ce type de substitutions s'est révélée beaucoup plus difficile et complexe que celle des composés issus de substitutions isovalentes. D'une part, dans tous les composés étudiés, des impuretés sont présentes à température inférieure à la température de synthèse et l'obtention des phases pures a nécessité de nombreux recuits. D'autre part, diverses anomalies dans la reproductibilité des résultats ont montré que la qualité des phases obtenues (pureté et nature α ou β des formes structurales) dépend de leur histoire thermique.

Du fait de la sensibilité thermique des matériaux, leur compaction sous forme de céramiques denses a été obtenue par broyage planétaire et frittage à la température de synthèse. Malgré cette contrainte, les conditions de densification déterminées ont permis dans la plupart des cas d'atteindre de hautes compacités, supérieures ou égales à 94%.

Une étude de la stabilité thermique des phases par thermodiffraction X a permis de comprendre l'origine des problèmes de reproductibilité et des anomalies observées dans la littérature. La plupart des substitutions aliovalentes du lanthane présentent un phénomène de démixtion/recombinaison à haute température. A plus basse température, une métastabilité de la forme haute température β est observée pour certaines compositions, induisant une succession thermique de phases de type β/α/β. A titre d'exemple, les deux phénomènes de métastabilité et démixtion/recombinaison conduisent, dans le composé $La_{1,92}Ca_{0,08}Mo_2O_{8,96}$, à l'existence de la forme β pure dans trois domaines thermiques séparés successifs.

Nous avons aussi montré que la mise en forme des matériaux, sous forme de poudres à plus ou moins fines particules ou de céramique dense, influe sur la stabilité thermique des formes α et β et la

réversibilité des transitions, mais pas sur le phénomène de démixtion/recombinaison. D'une manière générale, la mise en forme de pastilles denses a tendance à favoriser la stabilisation de la forme β.

L'étude des propriétés électriques des pastilles haute compacité d'une sélection de composés substitués au calcium, baryum, potassium, baryum/tungstène et potassium/tungstène a montré que tous les composés sont majoritairement des conducteurs ioniques, la contribution électronique de type semi-conducteur étant dans la plupart des cas plus importante à basse température qu'à haute. Alors que les substitutions testées permettent une augmentation du volume non occupé de $La_2Mo_2O_9$, aucune n'améliore la conductivité ionique de $La_2Mo_2O_9$ au-dessus de 580°C, mais la plupart des substitutions l'améliorent en dessous de cette température, en raison de la stabilisation de la forme β plus conductrice à température intermédiaire. Par ailleurs, alors que la conductivité ionique évolue peu avec le taux de substitution par Ca^{2+}, elle diminue avec le taux de substitution par Ba^{2+} et par K^+. La substitution double au tungstène accroît cette diminution. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que des clusters de substituants étaient susceptibles de diminuer la mobilité des ions oxygène.

Par ailleurs, tous les composés substitués montrent une évolution non linéaire de log (σT) = f(1/T) à haute température, interprétée comme une transition d'un mécanisme de transport activé à basse température (Arrhenius), à un transport assisté par le réseau à haute température (Vogel-Tammann-Fulcher=VTF). Dans la plupart des compositions, les paramètres VTF n'ont pu être calculés en raison de la démixtion de phases à haute température.

L'étude des propriétés électriques des composés LAMOX substitués au vanadium a montré que la transition résistive α/β est toujours visible dans le composé au molybdène substitué à 2,5% par du vanadium, mais a disparu au profit de la forme β dans le composé substitué à 5%. Dans ce dernier composé, l'emploi de deux méthodes de synthèse différentes, par voie solide ou voie CP, a conduit à des conductances similaires. Dans les deux cas, une brusque baisse, reproductible et non réversible, de conductivité d'un peu moins d'un ordre de grandeur est observée à 650°C. Bien que les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de microscopie MEB n'aient pas permis de le prouver, nous pensons que cette chute de conductivité pourrait être associée à un phénomène de ségrégation comme cela a été observé dans les autres familles de composés issus de substitution aliovalente. Cette hypothèse est d'autant plus probable qu'une étude par spectroscopie RPE d'un échantillon préparé par voie CP, puis recuit à haute température, montre la présence de clusters probablement liés à une ségrégation des ions vanadium. Par ailleurs, cette étude, étendue aux échantillons 2.5%V et 5%V préparés par voie solide, montre que les traitements thermiques ou mécaniques des composés au

vanadium entraînent la création d'espèces paramagnétiques (V^{4+} ou Mo^{5+}) dans un environnement inhabituel d'oxygène.

En catalyse hétérogène, les composés LAMOX substitués au vanadium en association avec un hétéropolycomposé à structure type Keggin améliorent les propriétés catalytiques de ce dernier pour l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique. L'efficacité supérieure des molybdates substitués préparés par voie solide par rapport à ceux, à particules plus fines, préparés par polymérisation de complexe (CP), tend à suggérer que les matériaux LAMOX jouent plus un rôle de support de catalyseur que de co-catalyseur, même si cette dernière possibilité n'est pas à écarter.

Enfin, nous avons essayé d'expliquer l'origine des propriétés de transport dans les composés β-LAMOX cubiques en combinant des approches analytiques, par simulation de dynamique moléculaire, et cristallographique à partir d'une description anti-polyédrique de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$. Cette description permet de définir une charpente cationique tridimensionnelle formée par les tétraèdres [O1La_3Mo] de coordination de l'oxygène O1. Les sites d'oxygène O2 et O3, partiellement occupés et probablement à l'origine de la conduction ionique, occupent les tunnels de cette charpente. Les simulations de dynamique moléculaire montrent que l'ouverture de ces tunnels par rotation anti-tétraédrique est susceptible d'accroître la mobilité ionique, en bon accord avec une transition Arrhenius/VTF de mécanisme de transport et avec les anomalies observées dans l'évolution thermique des coefficients d'expansion. Cependant, des études de l'évolution thermique de la structure du composé LAMOX substitué par 7,5% de baryum par diffraction neutronique et par diffraction des rayons X n'ont pas permis de confirmer un tel modèle.

En raison de la sensibilité thermique des phases étudiées, le projet original d'optimisation des compositions pour une conduction par ions O^{2-} maximale a été infléchi. Mais la mise en évidence de phénomènes jusque là passés inaperçus (métastabilité, ségrégation) a permis de réorienter ma thèse dans une direction nouvelle ouvrant de nombreuses perspectives.

Perspectives

D'après les résultats obtenus par DRX et spectroscopie d'impédance, le phénomène de ségrégation dans la plupart des cas n'intervient qu'à partir de 630°C. En dessous de cette température, la plupart des composés substitués simplement et stabilisant la forme β ont une conductivité totale supérieure à celle de α-$La_2Mo_2O_9$ et même supérieure à celle de 8%YSZ au dessus de ~500°C. Il serait intéressant de tester la stabilité chimique de ces composés dans le temps *via* par exemple des mesures d'impédance au cours de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement. Il faudrait aussi tester leur stabilité en atmosphère réductrice. Les doubles substitutions avec du tungstène sont utilisées afin de minimiser la sensibilité des matériaux à la réduction mais la diminution de conductivité que cet élément entraîne rend les phases doublement substituées moins intéressantes. Il serait nécessaire de mieux comprendre l'origine de cet effet du tungstène.

Par ailleurs, l'effet de la mise en forme sur la stabilisation de la forme β offre de nouvelles perspectives en terme d'utilisation comme électrolytes de composés LAMOX trop faiblement substitués pour supprimer la transition α/β dans des poudres. Une étude de DRX sous pression pourrait permettre de dissocier l'effet de la pression de celui du frittage.

Un protocole simple de synthèse par voie CP, sans utilisation d'éthylène glycol et sans ajustement du pH, a été mis au point et permet d'obtenir des particules de petite taille qui semblent toutefois agglomérées et qui pourraient être la cause de la faible compacité (85%) obtenue sur une pastille issue de ce type de synthèse. Pourtant, la courbe de conductance de cette pastille s'est révélée être sensiblement la même que celle obtenue sur un composé de même composition mais issu de la voie de synthèse conventionnelle par voie solide. On peut donc penser que la réduction ou disparition des agrégats par un traitement approprié par ultrasons permettrait d'augmenter la conductivité ionique. Dans cette optique, il faudrait d'abord confirmer la présence d'agrégats et évaluer la taille des particules qu'ils contiennent par une étude par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Dans un deuxième temps, une étude sur l'effet d'un traitement aux ultrasons sur les agrégats et les propriétés électriques des échantillons résultants serait à faire. Il serait aussi intéressant de synthétiser par cette méthode des composés LAMOX issus de substitutions isovalentes. Cette voie de synthèse pourrait permettre d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux, qui ne présentent pas les mêmes problèmes de stabilité thermique que les composés issus de substitutions aliovalentes.

Par ailleurs, en catalyse, l'effet de synergie observé entre les phases CsTeV et $La_2Mo_2O_9$ ou 5%V serait à éclaircir. L'hypothèse que la phase LAMOX joue plus un rôle de support de catalyseur que de co-catalyseur doit notamment être vérifiée. Parallèlement, un travail de collaboration a débuté

avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille et devrait se poursuivre dans l'optique de tester une membrane dense du composé 5%V pour la catalyse d'oxydation ménagée d'hydrocarbures.

L'étude structurale par diffraction neutronique de l'évolution thermique de la structure de l'échantillon 7.5%Ba n'a pas permis de confirmer le modèle proposé au-dessus de 400°C, et l'origine structurale de l'anomalie d'expansion thermique reste mystérieuse. Il serait intéressant, pour y voir plus clair, d'entreprendre des affinements avec développement anharmonique du facteur de Debye-Waller des oxygènes O2 et O3, plus à même de rendre compte de la délocalisation de ces ions dans les tunnels de la charpente. Cette étude est en cours.

En parallèle, il serait bon de reproduire les mesures de conductivité électronique par la méthode de l'électrode bloquante en s'assurant que l'électrode est bien bloquante, ou par une autre methode. Les températures de mesure devraient être choisies de telle sorte que les mesures permettent de vérifier que l'augmentation de conductivité totale, observée vers 400°C et caractéristique des composés LAMOX de forme β, résulte bien d'un phénomène ionique et non électronique.

En ce qui concerne le phénomène de ségrégation, l'étude par simulation de dynamique moléculaire devrait être poursuivie en imposant des conditions de bords libres et en autorisant les migrations cationiques afin de vérifier si les agrégats auraient plus tendance à se former à la surface des grains. Afin de déterminer l'influence de la nature du substituant sur les coefficients de diffusion, il faudrait aussi effectuer des simulations sur des composés substitués au même taux de substituant. Afin de confirmer l'hypothèse de ségrégation du vanadium dans le composé 5%V, une étude MET pourrait être entreprise.

De façon générale, un travail plus approfondi est nécessaire afin de mieux comprendre et de mieux contrôler les phénomènes de ségrégation dans les matériaux. En effet, ces phénomènes sont susceptibles de se produire, de façon plus ou moins subtile, dans tous les conducteurs ioniques (cf. YSZ). Ils pourraient être la cause du vieillissement prématuré des matériaux et mériteraient certainement d'être plus systématiquement étudiés.

Enfin, dans le composé 6%K/70%W, nous avons remarqué que la démixtion menant à l'apparition de $La_2(W,Mo)_2O_9$ vers 625°C n'entraîne pas de chute de conductivité comme dans les autres familles de composés étudiées. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier cette phase de façon plus approfondie.

Annexes

(Classées par ordre alphabétique)

1. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG-ATD)

Les analyses thermogravimétriques, couplées à l'analyse thermique différentielle, ont été réalisées sur un appareil Thermal Analysis Instruments SDT2960 dans les conditions suivantes :

● masse des échantillons à analyser et de référence (α Al_2O_3) : 10 à 20 mg

● gamme de température : température ambiante-900°C

● vitesse de chauffage et refroidissement du four : 10°C/min

● atmosphère : flux d'air (100mL/min)

L'ensemble est couplé à un micro-ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données via les programmes Advantage for Q Series et Universal Analysis 2000 respectivement. Les températures et les pertes de masse liées aux événements thermiques peuvent être ainsi déterminées.

2. Catalyse : appareil de test catalytique

Le schéma du montage du test catalytique mis au point et utilisé par Q. Huynh [1] à l' IRCELYON, est reporté sur la ***Figure 1***. Les gaz utilisés (isobutane, oxygène, hydrogène, azote) sont distribués par des débitmètres massiques de type BROOKFIELD permettant une régulation précise des débits.

La boîte chaude est maintenue à 169°C pour éviter les condensations dans les tuyaux. L'eau est synthétisée dans la boîte chaude à partir d'oxygène et d'hydrogène sur un catalyseur à base de platine supporté sur Al_2O_3. Un réacteur droit à lit fixe en Pyrex avec un système de condensation a été utilisé. Le catalyseur est placé sur le fritté et un doigt de gant permet la mesure de la température directement dans le lit catalytique. C'est cette température qui est reportée dans tous les tableaux de résultats. Typiquement, les masses des catalyseurs testés varient entre 2,2- 0,8 g.

À la sortie du réacteur, le système de condensation est installé afin de piéger les composés organiques condensables. Le piège contenant une solution aqueuse d'hydroquinone est maintenu à 0°C dans de la glace. Les gaz non-condensables (CO, CO_2, C_4H_{10}, C_4H_8, N_2 et O_2) sont analysés en ligne par chromatographie après le système de piégeage.

Le système d'analyse est composé d'un chromatographe en phase gaz et d'un chromatographe en phase liquide. Le premier chromatographe, monté en ligne, est équipé d'un tamis moléculaire (CP-MOLSIEVE 5Å) et d'une colonne remplie (PORAPAK Q) permettant la séparation et la quantification des gaz CO, CO_2, N_2 et O_2. Le détecteur est un catharomètre et le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Ce système permet aussi la séparation de l'isobutane et de l'isobutène. Un deuxième chromatographe est donc utilisé pour effectuer cette séparation. 4 analyses sont effectuées pour chaque température, ce qui représente un temps de condensation d'environ 120 minutes. Les produits condensables (acides méthacrylique et acétique, méthacroléine, acétone et acide acrylique) sont analysés sur un chromatographe CHROMPACK 9001 équipé d'un détecteur FID et d'une colonne CPWAX58/FF. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. L'injection est réalisée à l'aide d'un passeur automatique d'échantillon CHROMPACK de type CP9005. Le volume injecté est de 0,5 mL et 5 injections par échantillon sont effectuées. Les incertitudes sur les mesures sont inférieures à 2%.

Les chromatographes sont pilotés par ordinateur en utilisant le logiciel MAESTRO qui permet de faire directement le traitement des analyses. Pour les étalonnages des gaz, des mélanges gazeux réalisés avec les débitmètres massiques ont été réalisés, l'azote servant d'étalon interne. Les condensables sont étalonnés à l'aide de solutions étalons préparées à l'IRCELYON.

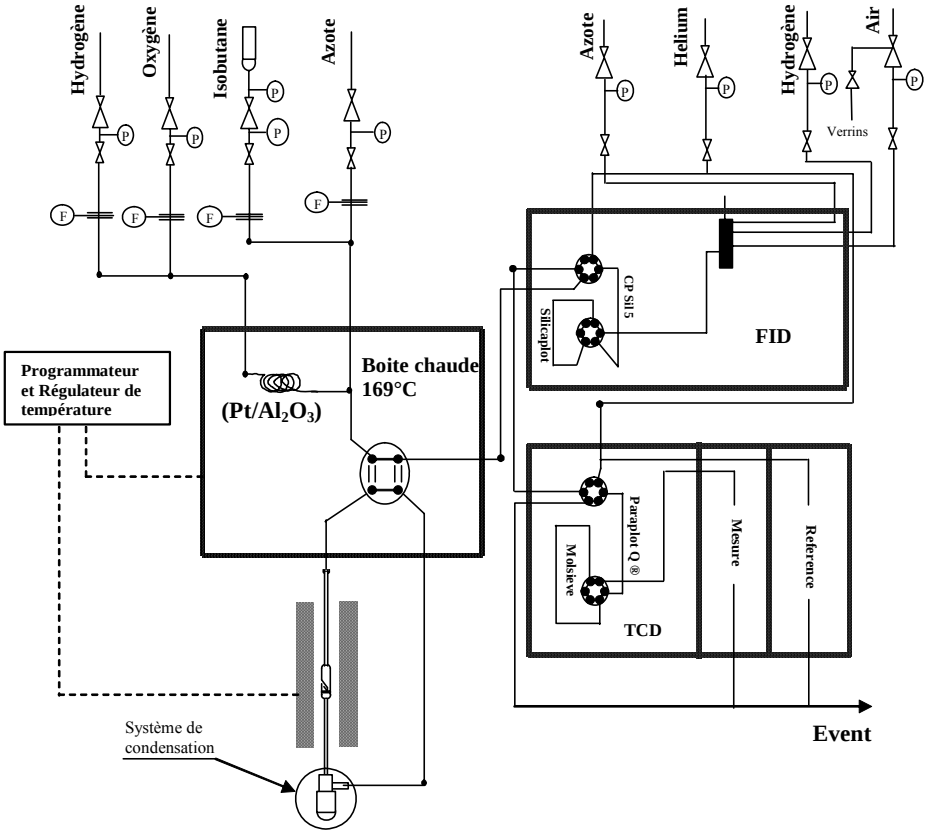


Figure 1. *Schéma du montage de test catalytique.*

3. Diffraction des neutrons

Tandis que les rayons X interagissent avec les nuages électroniques des atomes du cristal, les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques. De ce fait, à la différence de la diffraction des rayons X, la diffraction neutronique permet de distinguer les atomes « légers » (à faible nombre d'électrons). De plus, la longueur de diffusion cohérente (ou longueur de Fermi) ne présente pas d'évolution continue avec le numéro atomique Z. Un contraste important même entre éléments voisins du tableau périodique est possible. Enfin, la longueur de diffusion cohérente n'a pas de dépendance avec l'angle de diffraction 2θ. Ainsi, l'intensité diffractée ne décroît pas avec l'angle de diffraction contrairement à la diffraction des rayons X. La diffraction neutronique permet par conséquent d'obtenir des informations structurales même aux grands angles 2θ. Par contre, les neutrons étant très faiblement absorbés par la matière, des volumes d'échantillons importants sont nécessaires (≈8 g d'échantillon pour effectuer nos mesures).

Nous avons effectué nos mesures de diffraction neutronique sur poudre à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble sur l'appareil D2B [2] avec l'aide de Dr. Emmanuelle Suard (local contact). Cet appareil est un diffractomètre haute résolution à deux axes (***Figure 2***). L'échantillon a été placé dans un tube en quartz ouvert à l'air. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une longueur d'onde λ de 1.593641 Å, tous les 100°C entre 100 et 900°C. Le thermocouple est placé directement au contact de la poudre. Le multi détecteur courbe est constitué de 64 détecteurs ^{3}He espacés de 2.5°. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 64 détecteurs.

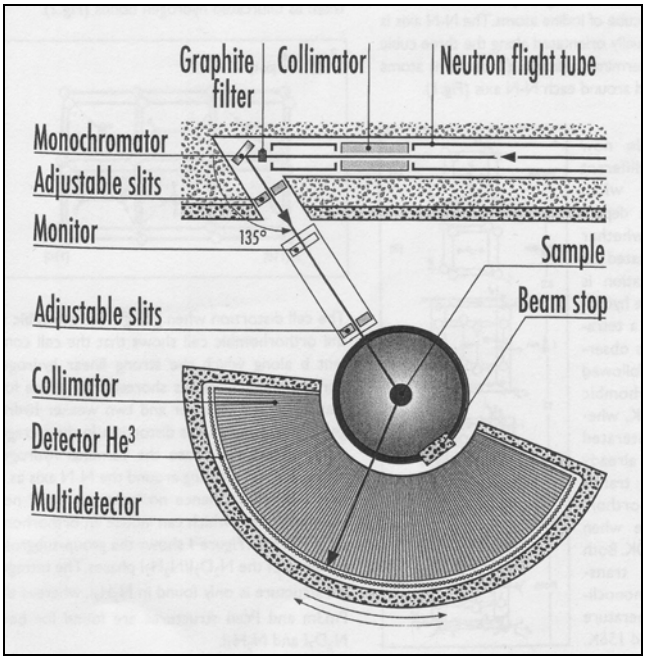


Figure 2. *Schéma du diffractomètre D2B*

4. Diffraction des rayons X sur poudre

4.1. Appareillage

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre Philips MPD-PRO (mode θ/θ, échantillon fixe). Cet appareil est muni du détecteur rapide X'Celerator. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $K\alpha_1/K\alpha_2$ (1.540560/1.544330 Å). Les diffractomètres sont pilotés par un système X'Pert data collector. Les diffractogrammes obtenus sont exploités par le logiciel Highscore X'pert Plus.

4.2. Conditions d'enregistrement et préparation des échantillons

Voir chapitre 2 - paragraphe 1.2

4.3. Affinement des diagrammes de diffraction de poudre

Les affinements de profil avec contrainte de maille et les affinements de Rietveld ont été effectués à l'aide du logiciel FULLPROF [3], intégré dans la chaîne de programmes WINPLOTR. Ces méthodes sont basées sur la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la fonction M, appelée résidu

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où w_i est le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion avec $w_i=1/s_i^2$ (s_i étant la variance assignée à l'observation y_i) ; y_i et y_{ci} sont respectivement les intensités observées et calculées pour l'angle $2\theta_i$.

4.3.1. Affinement de profil avec contrainte de maille

(ou « whole pattern fitting » ou « full pattern matching fitting » ou cell constrained refinement »)

Selon cette méthode, le profil global est analysé sous contrainte d'un groupe d'espace et d'une maille élémentaire mais sans référence à un modèle structural. Les positions des pics sont contraintes par les paramètres de maille. Les intensités sont déduites du profil expérimental mais ne sont pas fixées. Cette méthode permet essentiellement de vérifier la symétrie proposée, d'affiner les paramètres de maille, les paramètres caractéristiques de la largeur à mi-hauteur FWHM (voir ci-dessous) et les erreurs systématiques (décalage de zéro,…) et d'ajuster le bruit de fond.

L'intensité observée y_i à chaque pas i est modélisée par une intensité calculée y_{ci} définie par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k . \Omega_{ki}$$

- I_k : est l'intensité intégrée du $k^{ème}$ pic au pas i

- y_{bi} : est l'intensité du bruit de fond calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme. Elle est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale d'ordre m = 5 :

$$y_{ib} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right]^m$$

où

↳ B_m sont les paramètres affinés,

↳ $2\theta_i$ est l'angle au $i^{ème}$ pas du diagramme,

↳ Bkpos est la valeur initiale de 2θ pour le calcul du polynôme de fond continu (valeur usuelle = 45°).

- Ω_{ik} (= $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$) modélise, au point i, la répartition de l'intensité autour du pic k centré en $2\theta_k$. Cette contribution est le plus souvent décrite par une fonction de profil de type pseudo-Voigt ('pV') définie par G.K. Wertheim [4]. Cette fonction Ω résulte de la somme d'une fonction Lorentzienne L(2θ) et d'une Gaussienne G(2θ) dans un rapport η/(1-η), η étant le paramètre de mélange.

$$\Omega_{ik} = \eta \times L(2\theta, H) + (1-\eta) \times G(2\theta, H)$$

où

↳ $\eta = \eta_0 + X \times (2\theta)$ et η_0 et X sont affinés, X est le paramètre "strain isotrope" Lorentzien

↳ $L(2\theta) = \frac{2}{\pi H}\left[1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]^{-1}$,

↳ $G(2\theta) = \frac{2}{H}\left[\frac{\ln 2}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{-4\ln 2}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]$,

↳ $H^2 = (FWHM)^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W$

(type Caglioti [5]), FWHM est la largeur à mi-hauteur (Full-Width-at-Half-Maximum).

L'asymétrie des pics de diffraction peut être prise en compte en multipliant l'intensité calculée à chaque pas i par un paramètre d'asymétrie A semi-empirique défini par la relation de J.-F. Bérar et G. Baldinozzi [6]. Cette expression comprend quatre variables $P_{1\text{-}4}$ indépendantes dont uniquement P_1 et P_2 seront évaluées. Soit :

$$A = 1 + \frac{\left[P_1 \times F_a(z) + P_2 \times F_b(z)\right]}{\tan\theta}$$

où

$$\Rightarrow z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_{lim} - shift)}{H}$$

avec $2\theta_{lim}$ est la valeur limite de 2θ en dessous de laquelle la correction est appliquée (40° en pratique),

$$\Rightarrow F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2) \text{ et } F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z)$$

4.3.2. Affinement de Rietveld

Contrairement au full pattern matching, la méthode Rietveld implique un modèle structural. A partir de ce modèle, le profil calculé est ajusté au profil observé en prenant à la fois en compte les intensités diffractées et le profil.

L'intensité au pas i est calculée par la relation :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{N} S_\phi \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k} . Lp_{\phi k} . O_{\phi k} M . \left|F_{\phi k}\right|^2 . \Omega_{i\phi k}$$

avec y_{bi} intensité du bruit de fond au pas i (position $2\theta_i$),

S_ϕ facteur d'échelle de la phase ϕ entre les valeurs calculées et observées

$j_{\phi k}$ facteur de multiplicité de la kème réflexion,

$Lp_{\phi k}$ facteur de Lorentz-polarisation,

$O_{\phi k}$ facteur correctif prenant en compte l'effet d'orientation préférentielle,

Mf facteur correctif de l'absorption,

$\left|F_{\phi k}\right|$ facteur de structure,

$\Omega_{i\phi k}$ fonction de profil des raies.

4.3.3.Facteurs de reliabilité

La qualité d'un affinement est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. C'est critères d'affinement ou facteurs de reliabilité sont les suivants :

⇨ facteur R_p de profil : $R_{Pattern} = \dfrac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$

où

↳ y_{iobs} est l'intensité observée au $i^{ème}$ pas du diagramme,

↳ y_{icalc} est l'intensité calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme.

⇨ facteur R_{wp} de profil pondéré : $R_{Weighted-Pattern} = \left[\dfrac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$

où

↳ $w_i = 1/\sigma_i^2$ (poids associé à l'intensité y_i au $i^{ème}$ pas du diagramme),

↳ σ_i est la variance associée à l'observation y_i,

⇨ facteur R_{exp} de confiance espéré : $R_{Expected} = \left[\dfrac{N - P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$

où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés,

⇨ "goodness-of-fit" χ^2 : $\chi^2 = \left[\dfrac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$

⇨ facteur R_B de Bragg : $R_{Bragg} = \dfrac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$

où I_{kobs} est l'intensité intégrée "observée" de la $k^{ème}$ réflexion,

⇨ facteur R_F –structure factor : $R_F = \frac{\sum_k |F_{kobs} - F_{kcalc}|}{\sum_k F_{kobs}}$

5. Granulométire laser

Les mesures ont été effectuées à l'IUT de chimie de l'Université du Maine par M. Péchon.
La granulométrie laser repose sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension.

La technique est fondée sur le phénomène selon lequel les particules diffusent la lumière dans toutes les directions, le type d'intensité dépendant de la dimension des particules.
Les particules sont considérées comme sphériques.

Une particule d'un diamètre donné diffracte la lumière suivant une répartition lumineuse de type tache d'Airy : la ***Figure 3*** illustre les caractéristiques des motifs de diffusion pour une particule unique et montre l'alternance d'intensité faibles et élevées, l'intensité décroissant en fonction de l'angle θ. Les particules plus petites s'étendent selon des angles plus grands que les particules plus grandes.

Or, pour un ensemble de particules de tailles différentes on obtient dans le plan focal une figure de diffraction monotone sur laquelle les anneaux ont disparu. Afin d'extraire les données, le signal optique mesuré est numérisé via un système de détecteurs appropriés. On génère ainsi un spectre numérique caractéristique de l'échantillon qui est ensuite analysé mathématiquement. Dans le cas de particules de grande dimension devant la longueur d'onde incidente ou de matériaux très absorbants, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur (il n'est pas nécessaire de connaître leur indice de réfraction). En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, c'est-à-dire devient inférieure à quelques micromètres, la théorie de Frauhnofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie plus générale de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

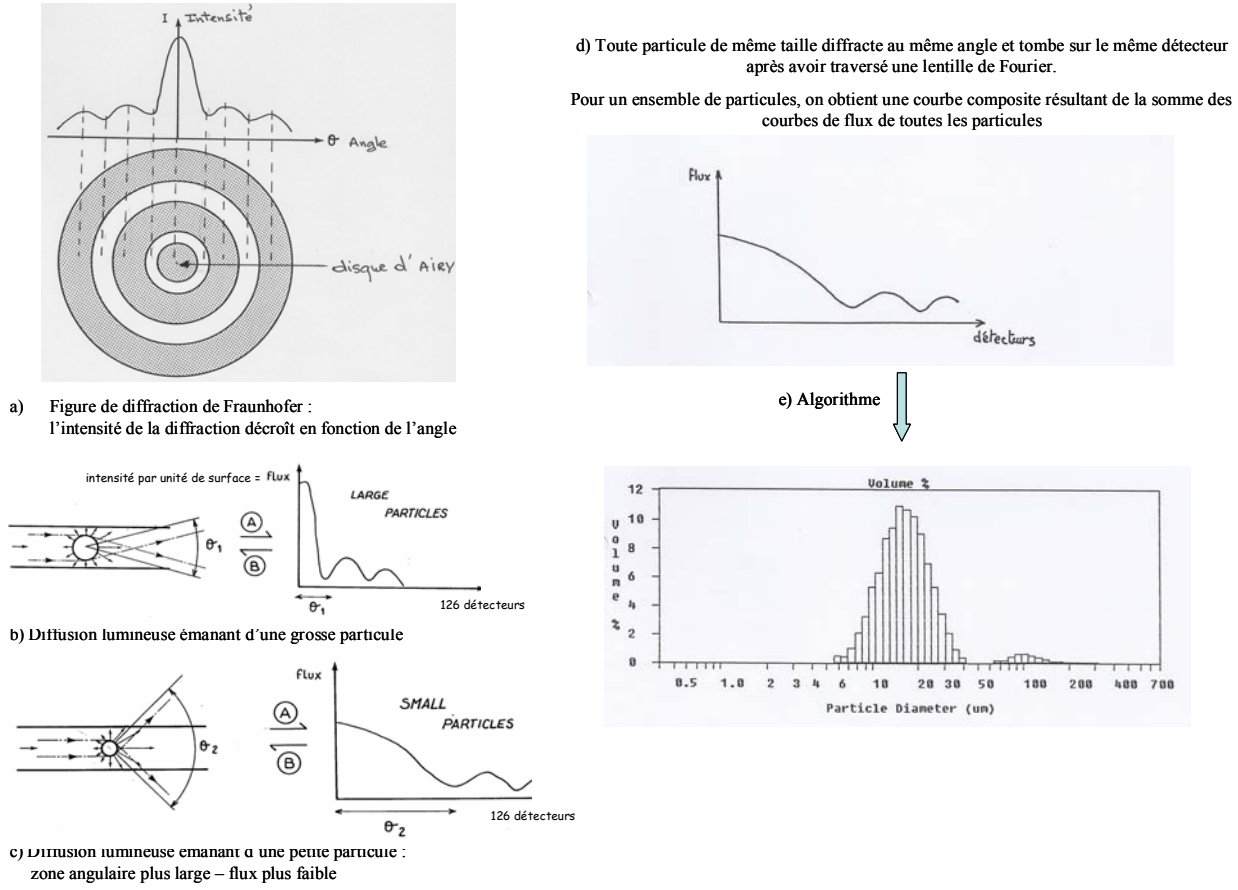


Figure 3. *Description schématique du principe de fonctionnement d'un granulomètre laser*

Le granulomètre laser LS™ 13 320 Beckman Coulter® (***Figure 4*** et ***Figure 5***) possède un laser solide à l'arsenure de gallium qui émet une longueur d'onde de 750 nm et trois familles de détecteurs (grands angles, moyens angles et petits angles), 126 au total (zone angulaire couverte : 0.01° à 35°).

Figure 4. *Granulomètre laser LS™ 13 320 Beckman Coulter®*

L'appareil a une cellule à part, le PIDS, destinée à mesurer des tailles de particules de 0.04 à 0.4 µm. En effet, les intensités diffusées par les particules de petite taille sont très faibles en valeur absolue. Le

PIDS comporte une source halogène au tungstène ainsi que 6 détecteurs placés à angle de 90°. Ce dispositif permet de mesurer de façon séquentielle l'intensité de la diffusion lumineuse selon deux sens de polarisation, sous trois longueurs d'ondes et pour chacun des six angles de détection. L'analyse de la différence entre les signaux polarisés verticalement et horizontalement permet de recueillir des informations nécessaires à l'analyse des très petites particules.

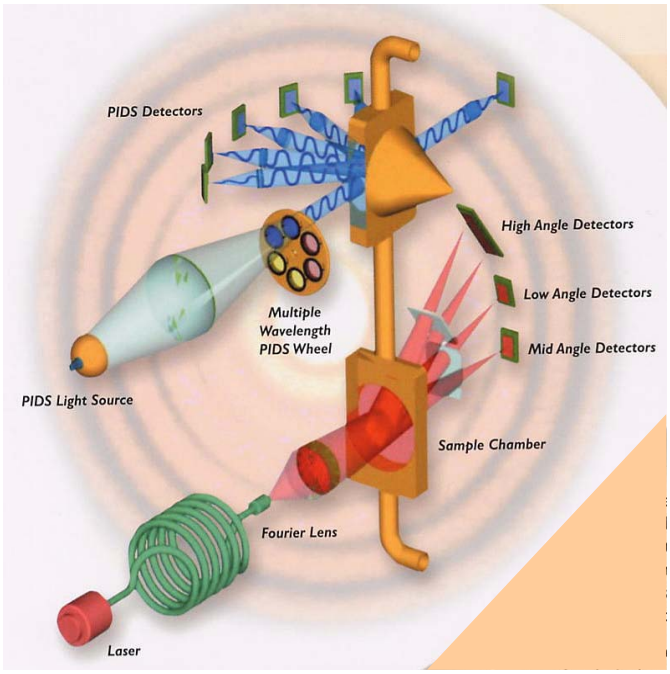


Figure 5. *Schéma du granulomètre laser LS™ 13 320 Beckman Coulter®*

6. *Microscopie électronique à balayage*

Les mesures ont été réalisées à l'Institut Universitaire de Technologie, au Mans.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse facile à mettre en œuvre. Elle permet l'accès direct à la nature des différents éléments constitutifs de l'échantillon et de mettre en évidence la présence d'impuretés, identifiées dans certains cas.

L'échantillon pulvérulent ou sous forme de pastille est déposé sur un plot en aluminium préalablement enduit de laque carbone. Après dépôt de carbone (par sublimation d'un filament de carbone) ou de platine (RF sputtering avec cible platine), le plot est placé sur le porte-échantillon et introduit dans la chambre du microscope Hitachi S2300 sous vide secondaire. Pour les analyses qualitatives, la tension d'accélération est de 20 kV. Les rayons X émis par l'échantillon sont détectés par un spectromètre Link EDX couplé au microscope (limite de détection du détecteur de rayons X (EDX) : ~ 200 – 20 keV). L'acquisition des spectres en énergie du rayonnement X est pilotée par logiciel, qui permet, de plus, l'attribution de chaque raie d'émission aux éléments constitutifs de

l'échantillon. Plusieurs points de mesure sont nécessaires pour apprécier l'homogénéité de l'échantillon.

7. Microscopie électronique à transmission

Les expériences ont été effectuées par le Dr. Stéphanie Kodjikian sur un microscope de type JEOL 2010 équipé d'un porte-objet « double-tilt » (± 30°) avec une tension d'accélération de 200 kV. Un piège anticontamination à l'azote liquide permet d'améliorer le vide autour de l'échantillon.

8. Réactivité des phases LAMOX avec la silice

Afin de vérifier que la réaction des phases LAMOX avec les nacelles en mullite (aluminosilicate) résultait bien d'une réaction entre SiO_2 et le LAMOX, nous avons pesé de l'oxyde de lanthane et de l'oxyde de molybdène dans les proportions stœchiométriques requises pour préparer $La_2Mo_2O_9$ (0.002 mol de La_2O_3 et 0.004 mol de MoO_3). Nous avons ajouté 0.005 mol de SiO_2 au mélange et broyé l'ensemble avant d'effectuer des recuits au four dans une nacelle d'alumine.

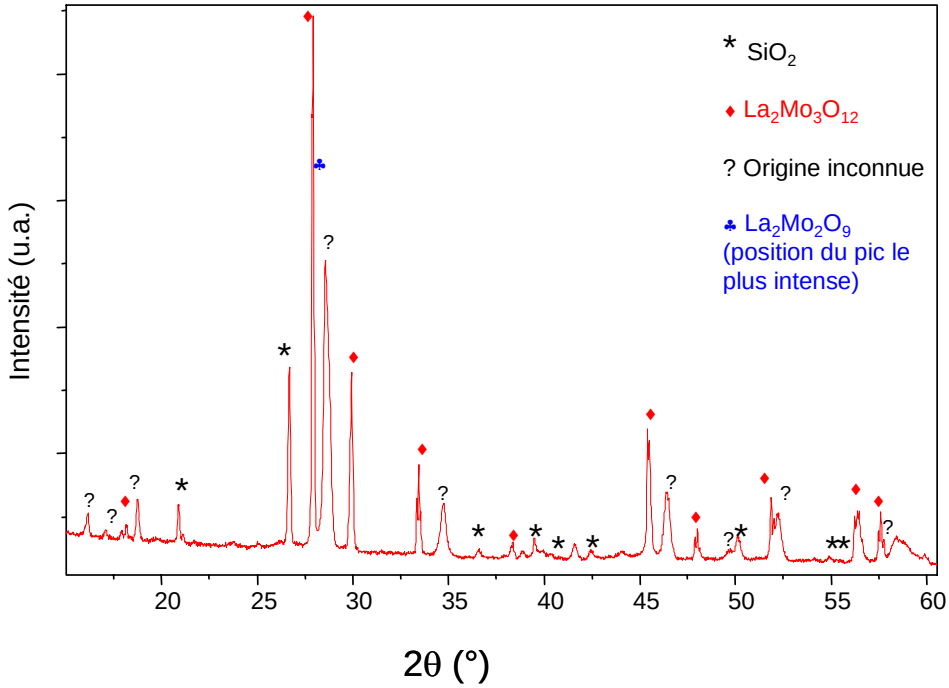


Figure 6. *Diagramme de diffraction des rayons X enregistrement « lent » à température ambiante après le recuit 975°C.*

Après un recuit à 950°C puis à 975°C, les phases majoritaires en présence sont $La_2Mo_3O_{12}$, SiO_2 et une nouvelle phase (***Figure 6***). Cette dernière phase contient probablement du lanthane et du silicium

puisque $La_2Mo_3O_{12}$ est une phase plus pauvre en lanthane que $La_2Mo_2O_9$ et qu'une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de SiO_2 est enregistrée au fur à mesure des recuits. Aucune évolution des diffractogrammes n'est constatée après des recuits effectués à 1000, 1050, 1100 puis 1140°C.

Par la suite, toutes les synthèses ont été effectuées dans des nacelles en alumine.

9. Spectroscopie d'impédance

Voir aussi chapitre 4, paragraphe 1.

9.1. Appareil

Les spectres d'impédance ont été mesurés en utilisant un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une Interface diélectrique 1296. Les montées en température ont été effectuées à l'aide d'un four Carbolite MTF 12/38/250. Afin d'assurer un bon contact électrique, un dépôt de platine a été réalisé par pulvérisation cathodique sur chaque face de la pastille. L'appareil Sputter Coater POLARON SC7620 (5 minutes, 17 mA) permet le dépôt de platine (5 minutes, 17 mA). Les mesures des dimensions des pastilles (hauteur l et diamètre d) ont été prises à l'aide d'un pied à coulisse.

9.2. linéarité et stationnarité

L'analyse de la fonction de transfert d'un système permet de déterminer l'impédance d'un système électrochimique seulement si celui-ci est linéaire et stationnaire. Nous avons contrôlé la linéarité et la stationnarité de nos systèmes par des mesures à basse (300°C) et haute température (~500°C).

9.2.1. Linéarité

Un système est linéaire si la réponse du courant I(t) à une perturbation de potentiel U(t) est déterminée par une équation différentielle linéaire :

$$b_0 \frac{d^m I}{dt^m} + b_1 \frac{d^{m-1} I}{dt^{m-1}} + ...b_m I = a_0 \frac{d^n U}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} U}{dt^{n-1}} + ...a_n U$$

Si la perturbation U(t) est sinusoïdale : $U(t) = U_m \times \sin(\omega t)$, alors la réponse I(t) du système linéaire doit être aussi sinusoïdale : $I(t) = I_m \times \sin(\omega t + \varphi)$. C'est-à-dire que si l'on double l'amplitude

du signal d'entrée, le courant mesuré doit être doublé aussi. Pour vérifier la linéarité du système expérimentalement, on applique des tensions de différentes amplitudes et on vérifie que l'on obtient des spectres semblables (même impédance). Dans ce cas, le système est linéaire. Il faut noter que cette condition de linéarité n'est vérifiée en électrochimie que si le signal d'entrée est de faible amplitude.

9.2.2. Stationnarité

Une élévation de température produit généralement une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il faut attendre un temps t pour que le système soit stationnaire. Ce temps t varie avec le matériau conducteur. Pour cette raison, avant de déterminer la conductivité totale d'un système électrochimique, il faut toujours déterminer ce temps t. Expérimentalement, on mesure l'impédance du système en fonction du temps pour une augmentation définie de température. A partir des résultats obtenus, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de t.

9.3. Calcul d'incertitude

Les incertitudes sur les points de mesure des courbes log (σT) en fonction de 1000/T ont été ajoutées afin d'évaluer la stabilité des matériaux aux températures comprises entre 300 et 700°C et de rendre compte de la reproductibilité des mesures de conductivité (voir chapitre 4 et 5).

La fonction qui à la température T, la résistance R, la hauteur de la pastille échantillon l et la section de cette dernière s associe log (σT) (avec $\sigma = \frac{l}{R \times s}$) est notée f :

$$f : T, R, l, s \mapsto \log\left(\frac{T \times l}{R \times s}\right) = \log(\sigma T) = \log(Y)$$

L'incertitude u d'une fonction f(x_1, x_2, …, x_N) est définie par :

$$u = \sqrt{\sum_1^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)}$$

L'incertitude sur f(T, l, s, R), notée u (log (σT)), est donc telle que :

$$u^2(\log(\sigma T)) = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)^2 u^2(T) + \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)^2 u^2(l) + \left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)^2 u^2(s) + \left(\frac{\partial f}{\partial R}\right)^2 u^2(R)$$

En se souvenant que $\frac{\partial(f)}{\partial x_i} = \frac{\partial(\log Y)}{\partial x_i} = \frac{Y'(x_i)}{Y}$ on trouve :

$$u(\log(\sigma T)) = \sqrt{\frac{u^2(T)}{T^2} + \frac{u^2(l)}{l^2} + \frac{u^2(s)}{s^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}$$

Par la même méthode, on obtient l'erreur sur log(σ_eT) (avec $\sigma_e = \frac{l}{R_e \times s} = \frac{l \times i}{U}$ où i est la densité de courant traversant l'échantillon) :

$$u(\log(\sigma_e T)) = \sqrt{\frac{u^2(T)}{T^2} + \frac{u^2(l)}{l^2} + \frac{u^2(i)}{i^2}}$$ en négligeant u(U)

Pour le calcul de u(log(σT)) et u(log(σ_eT)), nous avons évalué les erreurs suivantes :

u(T) = 5°C

u(l) = 0.02 cm

u(s) = 0.03 cm^2

u(R) est obtenue grâce au logiciel Z-view

u(i) a été évaluée à partir des diagrammes obtenus.

Les erreurs prédominantes sont les erreurs commises sur la forme de l'échantillon, u(s) et u(l).

10. Surface spécifique : mesure de la surface spécifique des échantillons par la méthode BET (Brunauer Emmett et Teller) :

10.1. Principe :

La surface spécifique est par définition la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules. On prend donc en compte toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique alors utilisé pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce principe est considéré comme donnant les valeurs de surfaces spécifiques les plus proches de la réalité.

La méthode BET consiste à traiter, sur le plan analytique, l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, appelée équation BET, permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation : $S=n.S_m$

Où :

S = Surface spécifique

n = nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouches

S_m = surface d'une molécule de gaz

Surface spécifique en m^2/g = $[(6.10^{23}V_m/22214)S_m]$ / masse de l'échantillon

(Calculs effectués par la machine)

10.2. Préparation de l'échantillon

Dans un premier temps, l'échantillon est soumis à un dégazage sous vide à température appropriée, afin d'évacuer les molécules d'eau ou de CO_2 qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon (la masse de l'échantillon dégazé est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique).

10.3. Mesure

Le volume du porte-échantillon (le volume mort) est préalablement déterminé à l'aide d'helium. Puis de l'azote (l'adsorbat utilisé) est injecté à température d'ébullition de l'azote liquide, sous pression atmosphérique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte-échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ce qui permet d'obtenir la valeur de la surface spécifique recherchée.

Références des annexes

[1] Huynh, Q., Thèse de doctorat n° 168, *Etude des nouveaux catalyseurs à base d'hétéropolyanions pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique*, **2005**, Université Claude Bernard Lyon I

[2] www.ill.fr/Yellowbook/D2B/

[3] " FULLPROFF ", J. Rodriguez-Carvajal, LLB (CEA-CNRS), v3.5d (1998)

[4] Wertheim, G.K. ; Butler, M.A. ; West, K.W. ; Buchanan, D.N.E. ; *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, 11, 1369

[5] Caglioti, G. ; Paoletti, A. ; Ricci, F.P. ; *Nucl. Instrum. Methods*, **1958**, 35, 223

[6] Bérar, J.-F. ; Baldinozzi, G. ; *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 128

Résumé

Les substitutions de La par un alcalin (K) ou un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), de Mo par V et les substitutions doubles La/K ou La/alcalinoterreux et Mo/W dans le conducteur par ions oxyde $La_2Mo_2O_9$ ont été étudiées pour en optimiser les propriétés. Au-delà d'un certain taux de substitution la forme haute température désordonnée et fortement conductrice β est stabilisée au détriment de la forme basse température α. Nous montrons par thermodiffraction X qu'un phénomène de démixtion/recombinaison a lieu à haute température dans la plupart des composés. Pour certaines compositions la forme β est en plus métastable. La mise en forme des matériaux influe sur la stabilité thermique des formes α et β et la réversibilité des transitions mais pas sur le phénomène de démixtion/recombinaison. La mise en forme de pastilles denses tend à favoriser la stabilisation de la forme β. Une étude par RPE et des simulations de dynamique moléculaire sur certains composés ont montré que des clusters de substituants sont susceptibles de se former et de diminuer la mobilité des ions oxyde. Le composé substitué au vanadium, préparé par synthèse céramique classique ou par polymérisation de complexe a été testé en catalyse hétérogène. En association avec un hétéropolycomposé à structure type Keggin, il permet d'en améliorer les propriétés catalytiques pour l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique. Nous avons essayé d'expliquer l'origine des propriétés de transport dans les composés cubiques en combinant des approches analytique, par simulation de dynamique moléculaire, et cristallographique à partir d'une description anti-polyédrique de la structure de β-$La_2Mo_2O_9$.

Mots clefs : $La_2Mo_2O_9$, LAMOX, substitution aliovalente, électrolyte, conducteurs par ions oxyde, diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, spectroscopie d'impédance complexe, simulation de dynamique moléculaire, résonance paramagnétique électronique, ségrégation, démixtion, métastabilité, catalyse d'oxydation.

Summary

To improve the properties of the fast oxide ion conductor $La_2Mo_2O_9$, La was substituted by either an alkaline metal (K) or an alkaline earth metal (Ca, Sr, Ba), and Mo by V. Double substitutions (Mo/W and La/alkaline earth metal or La/K) have also been studied. Above a certain substitution rate, the high temperature, disordered and highly conducting β form is stabilized at the expense of the low temperature α form. Temperature-controlled X ray diffraction of the substituted materials revealed that a demixion/recombination phenomenon takes place at high temperature in most compounds, while for some compounds the β form is metastable at lower temperature. As shown on a Ca-substituted compound, the materials shaping influences the thermal stability of the α and β forms and also the reversibility of the transitions, but not the demixion/recombination phenomenon. Densification as a pellet tends to stabilize the β form. An EPR study and molecular dynamic simulations performed on some of the compositions suggest that clusters of the substituents form, which are responsible for the decrease in ionic mobility. The vanadium-substituted compound, prepared by conventional solid state reaction or by complex polymerisation, was used with a Keggin-structured heteropolycompound for heterogeneous catalysis. It improved the calalytic properties of the heteropolycompound for the selective oxidation of isobutane in methacrolein and methacrylic acid. We attempted to explain the origin of transport properties in β-LAMOX compounds by using analytical methods, molecular dynamic simulation and a crystallographic approach using an anti-polyhedral description of the β-$La_2Mo_2O_9$ structure.

Key words : $La_2Mo_2O_9$, LAMOX, aliovalent substitutions, electrolyte, oxide ion conductors, X ray diffraction, neutron diffraction, impedance spectroscopy, molecular dynamic simulation, Electron Paramagnetic Resonance, segregation, demixion, metastabilit, oxidation catalysis.