HAL
open science

Etude des diagrammes de phases ternaires La2O3 - Nb2O5 - (W/Mo)O3 et exploration des propriétés de conduction ionique

Tuong-Dan Vu

▶ **To cite this version:**

Tuong-Dan Vu. Etude des diagrammes de phases ternaires La2O3 - Nb2O5 - (W/Mo)O3 et exploration des propriétés de conduction ionique. Chimie inorganique. Le Mans Université, 2016. Français. NNT : 2016LEMA1024 . tel-01786957

HAL Id: tel-01786957

https://theses.hal.science/tel-01786957

Submitted on 7 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Université du Maine

Thèse de Doctorat

Tuong-Dan VU

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : *3MPL*

Discipline : *Chimie*
Spécialité : *Chimie de l'état solide*
Unité de recherche : *IMMM-CNRS-UMR 6283 thématique MI*

Soutenue le 5 octobre 2016 à 10h, salle de conférence 4ème étage Bâtiment Physique
Thèse N° :

Etude des diagrammes de phases ternaires La_2O_3 - Nb_2O_5 - $(W/Mo)O_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique

JURY

Rapporteurs :	**Christelle GOUTAUDIER**, Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1 **Michaël JOSSE**, Maître de Conférences, Université Bordeaux 1
Examinateurs :	**Bernard LEGENDRE,** Professeur émérite, Paris Sud **Sandrine COSTE**, Maître de Conférences, Université du Maine
Directeur de Thèse :	**François GOUTENOIRE**, Professeur, Université du Maine
Co-encadrants de Thèse :	**Maud BARRE**, Maître de Conférences, Université du Maine **Karim ADIL**, Maître de Conférences, Université du Maine/ King Abdullah University of Science & Technology

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) à l'Université du Maine dans le cadre d'une bourse ministérielle. Je voudrais d'abord remercier M. Jean-Marc GRENECHE (directeur d'IMMM) et M. Philippe LACORRE (l'ancien directeur du Département Oxydes et Fluorures) de m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

Un immense merci à mon directeur de thèse, M. François GOUTENOIRE, de m'avoir encadrée durant ces trois ans de thèse (plus le stage de M2). Tu m'encourages toujours, pour tous ce que je fais, et surtout quand il m'a pris un peu de temps pour trouver un bon mot français. J'ai vraiment la chance de travailler avec toi, avec ta bonne humeur. Merci à Mme. Maud BARRE, mon encadrant de thèse, qui soutient toujours ses étudiants. Elle m'as donné plein de connaissances sur l'électrochimie et aussi sur la langue française. Merci ensuite à M. Karim ADIL qui m'a beaucoup aidée sur la rédaction des publications et du manuscrit.

Je tiens à remercier Professeur Bernard LEGENDRE d'être le président du jury de cette thèse ainsi que Mme. Christelle GOUTAUDIER et M. Michaël JOSSE d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs avec leurs remarques et commentaires très précieux à ma soutenance.

J'adresse mes remerciements à M. Alain JOUANNEAUX pour l'étude du plan d'expérience, des affinements Rietveld, particulièrement pour son gentillesse et ses conseils.

Merci à Mme. Sandrine COSTE pour m'avoir faite découvrir des expériences de polyol et aussi pour être dans le jury de ma thèse. Merci à M. Rémi BUSSELEZ et Emmanuelle SUARD pour leur aide sur l'étude de la simulation atomistique et sur les enregistrements de diffraction à Grenoble, respectivement.

Merci aux stagiaires de Master : Firas et Antoine pour leur aide dans des synthèses.

Merci à tous les membres d'IMMM et particulièrement d'équipe OF. Je remercie mes collègues de bureau, Olfa et Alla, d'avoir partagé avec moi des moments de travail et de vie avec plein de souvenirs inoubliables au cours de ces trois ans ; Cyrille et Anne-Marie pour leurs aides sur les appareils ; Jérôme, Houssem, Jésus Vega, Jésus Vargas, Vanessa, Thibaut... pour leur gentillesse.

Enfin, je voudrais dédier cette thèse à ma famille au Vietnam et à mon petit ami qui me soutiennent indéfectiblement.

Table des matières

Remerciements **i**

Introduction **1**

1 Bibliographie **3**

1.1 Pile à combustible 5

1.1.1 Critères d'exploration de nouveaux électrolytes 6

1.1.1.1 Notion de lacunes 6

1.1.1.2 Souplesse des polyèdres cationiques 8

1.1.2 Principaux électrolytes 9

1.1.2.1 Zircone 9

1.1.2.2 Cérine 11

1.1.2.3 Gallate de lanthane 11

1.1.2.4 Famille LAMOX 12

1.1.2.5 Famille BIMEVOX 14

1.1.2.6 Apatite 16

1.2 Diagrammes de phases 18

1.2.1 Lecture des diagrammes de phases 18

1.2.2 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 20

1.2.2.1 $La_7Nb_3W_4O_{30}$ 20

1.2.2.2 Diagramme binaire La_2O_3-Nb_2O_5 23

1.2.2.2.1 La_2O_3 24

1.2.2.2.2 La_3NbO_7 24

1.2.2.2.3 $LaNbO_4$ 27

1.2.2.2.4 $La_{1/3}NbO_3$ 29

1.2.2.2.5 $LaNb_5O_{14}$ 30
1.2.2.2.6 $LaNb_7O_{19}$ 31
1.2.2.3 Diagramme binaire La_2O_3-WO_3 31
1.2.2.3.1 La_6WO_{12} et $La_{10}W_2O_{21}$ 32
1.2.2.3.2 $La_6W_2O_{15}$ 33
1.2.2.3.3 $La_{18}W_{10}O_{57}$ 33
1.2.2.3.4 $La_2W_2O_9$ 34
1.2.2.3.5 $La_2W_3O_{12}$ 36
1.2.2.4 Diagramme binaire Nb_2O_5–WO_3 36
1.2.2.4.1 Nb_2O_5 et WO_3 37
1.2.2.4.2 Phases à % molaire de WO_3 <50% 38
1.2.2.4.3 Phases à % molaire de WO_3 >50% 39
1.2.3 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 40
1.2.3.1 Diagramme binaire La_2O_3–MoO_3 40
1.2.3.1.1 La_6MoO_{12} 42
1.2.3.1.2 La_4MoO_9 42
1.2.3.1.3 La_2MoO_6 42
1.2.3.1.4 $La_2Mo_2O_9$ 43
1.2.3.1.5 $La_6Mo_8O_{33}$ 43
1.2.3.1.6 $La_2Mo_3O_{12}$ 44
1.2.3.1.7 $La_2Mo_4O_{15}$ 45
1.2.3.2 Diagramme binaire Nb_2O_5–MoO_3 46

2 Synthèse et caractérisation 47
2.1 Synthèses par voie solide 49
2.2 Techniques de caractérisation 50
2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRXP) 50
2.2.2 Diffraction des neutrons sur poudre 51
2.2.3 Résolution structurale ab–initio à partir de données de diffraction des rayons X 51
2.2.3.1 Détermination de la maille et de la symétrie 51
2.2.3.2 Détermination des positions atomiques 52
2.2.3.3 Affinement Rietveld 52

2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 52
2.2.5 Analyses thermiques 53
2.2.5.1 ATG/ATD 53
2.2.5.2 Dilatométrie 53
2.2.6 Spectrométrie d'impédance 54
2.2.6.1 Linéarité 54
2.2.6.2 Stationnarité 55
2.2.6.3 Exploitation des diagrammes 55

3 La_3NbWO_{10} 57

3.1 Plan d'expériences 59
3.1.1 Généralités sur les plans d'expériences dits de « mélange » 59
3.1.2 Définition des réponses 60
3.1.3 Construction du modèle pour chaque réponse 63
3.1.4 Optimisation multicritères 64
3.1.5 Conclusion sur le plan d'expériences 65
3.2 Synthèse et caractérisation 65
3.3 Identification 65
3.4 Indexation 66
3.5 Détermination du groupe d'espace 68
3.6 Résolution de la structure 68
3.7 Analyse structurale 73
3.8 Mesures de spectroscopie d'impédance 77
3.9 Dilatation thermique 78

4 $La_5NbMo_2O_{16}$ 79

4.1 Synthèse 81
4.2 Indexation et symétrie 82
4.3 Affinement Rietveld 85
4.4 Valence de liaison 89
4.5 Analyse structurale 89
4.6 Substitutions 91
4.7 Simulation atomistique 93
4.8 Mesures de spectroscopie d'impédance 94

4.9 Dilatation thermique 96

5 Diagrammes de phases 97

5.1 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 99

5.1.1 Stratégie 99

5.1.2 Établissement du diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 100

5.1.2.1 Solution solide $La_{1/3-1/3x}Nb_{1-x}W_xO_3$ 103

5.1.2.1.1 Étude cristallographique 103

5.1.2.1.2 Étude des propriétés de conduction 106

5.2 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 109

5.2.1 Stratégie 109

5.2.2 Établissement du diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 110

6 La_4MoO_9 115

6.1 Synthèse et caractérisation 117

6.2 Indexation et symétrie 117

6.3 Recherche d'une solution cationique 120

6.3.1 Détermination du nombre de motifs 120

6.4 Difficulté de la recherche des positions anioniques 124

6.5 Perspectives pour compléter la résolution structurale 124

6.6 Mesures de spectroscopie d'impédance 125

Conclusion 127

Annexes 133

A Présentation des structures de base rencontrées dans ce travail 135

A.1 Pérovskite 135

A.2 Structure Fluorine 136

A.3 Structure Scheelite 138

A.4 Structure Pyrochlore 139

A.5 Structure Weberite 141

B Tableaux récapitulatifs des synthèses 143

C Détails de résultats : tableaux et figures **149**

References **155**

Table des figures

1.1 Fonctionnement des piles à combustible de types PEMFC et SOFC. 5

1.2 Mobilité de lacune dans le système. 6

1.3 Plans des anions de la structure Pyrochlore (maille noire). La maille fluorine en pointillé bleu est également présentée. 7

1.4 Diagramme de phases de ZrO_2-CaO et descriptions générales des trois formes polymorphes de ZrO_2. 10

1.5 Arrangement des cations dans la structure de $La_2Mo_2O_9$ à haute température et de $SnWO_4$. 12

1.6 Comparaison structurale entre $SnWO_4$ et β-$La_2Mo_2O_9$ en observant un couple de deux types de cation. 13

1.7 Trois coordinences de Mo d'après Evans et al. 13

1.8 Structure idéale et trois polymorphes de $Bi_4V_2O_{11}$. La couleur des polyèdres est celle de leurs noyaux. 15

1.9 Pseudo-octaèdre VO_6 avec tous les sommets se divisant en quatre dans la structure de γ-$Bi_4V_2O_{11}$. 16

1.10 Dessin de la structure d'une apatite. 17

1.11 Migration des oxygènes interstitiels dans le composé $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$, d'après P. R. Slater 17

1.12 Projection de la structure du composé $La_7Nb_3W_4O_{30}$ selon l'axe c. 21

1.13 Structure de $La_7Mo_7O_{30}$: (a) icosaèdre de $La1O_{12}$; (b) antiprisme de $La2O_9$; (c) octaèdre quasi-régulier de $Mo1O_6$; (d) octaèdre distordu de $Mo2O_6$; (e) cylindres hexagonaux d'octaèdres de MoO_6 (couleur d'octaèdre est couleur du noyau) ; et (f) chaîne des La + chaîne des Mo = chaîne des cubes de La et Mo. 22

1.14 Diagramme de phases La_2O_3-Nb_2O_5, d'après Savchenko et al. 23

1.15 Structure de la forme polymorphe A-La_2O_3. 24

1.16 Structure de La_3NbO_7 : (a) chaînes d'octaèdres NbO_5 et anti-tétraèdres La_3O_2. 25

1.17 Projection des plans z = 0, 0.25, 0.5 et 0.75 du composé La_3NbO_7 selon l'axe b et comparaison avec la sous-maille fluorine (bleu clair). 26

1.18 Observation de la transition de phase du composé La_3NbO_7. 26

1.19 Enregistrements de diffraction des rayons X en température de $LaNbO_4$. . . 27

1.20 (a) Structure de $LaNbO_4$ et (b) mailles de ses deux polymorphismes. 28

1.21 Projection selon l'axe a des deux polymorphes de $La_{1/3}NbO_3$. 29

1.22 Différents choix de paramètres de maille et de groupe d'espace de la structure $LaNb_3O_9$, d'après Howard et Zhang . Les lignes indiquent les relations de groupes et sous–groupes. 30

1.23 Projection selon l'axe c de la structure $LaTa_5O_{14}$. 30

1.24 Diagramme de phases de La_2O_3-WO_3 d'après Yanovskii et al. 31

1.25 $La_{10}W_2O_{21}$ d'après M. H. Chambrier et al. 32

1.26 Structure de la phase haute température $La_6W_2O_{15}$. 33

1.27 Structure de $La_{18}W_{10}O_{57}$. 34

1.28 Comparaison des conductivités ioniques des matériaux 35

1.29 Structure du composé $La_2W_2O_9$: arrangement cubique des cations et des empilements de quatre polyèdres W_4O_{18}. 35

1.30 Structure de $La_2W_3O_{12}$. 36

1.31 Diagramme de phases Nb_2O_5–WO_3 d'après Roth et al. 37

1.32 Structure de WO_3, WO_{3-x} et Nb_2O_5. 38

1.33 Structure avec des cisaillements multiples des phases à % molaire de WO_3 <50%. Deux octaèdres superposés donnent une couleur plus foncée. 39

1.34 Structures des phases à % molaire de WO_3 >50%. 40

1.35 Diagramme de phases MoO_3–La_2O_3, d'après Fournier et al. 41

1.36 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–MoO_3–MoO_2, d'après Cros et al. . . . 41

1.37 La structure de La_2MoO_6 comme 6 mailles fluorines. 43

1.38 (a) Maille de $La_6Mo_8O_{33}$ en regardant selon l'axe b sur un réseau des nœuds de Scheelite (points noirs) (le parcours en pointillé aide à guider les yeux). (b) Un couple des polyèdres de Mo1 et Mo4 et ses positions dans la structure. 44

1.39 Couches perpendiculaires à l'axe b de la structure de $La_2Mo_3O_{12}$. Les parallélépipèdes noirs représentent la maille. 45

1.40 Groupes de polyèdres de (a) α–$La_2Mo_4O_{15}$ et (b) β–$La_2Mo_4O_{15}$. 46

2.1 Diffractomètre MPD Pro Panalytical. 50

2.2 Microscope électronique en transmission JEOL STEM2100. 52

2.3 Spectrométrie d'impédance, cellule de mesure. 54

2.4 Modèle électrique équivalent d'un système de grains et joints de grains et de polarisation des électrodes. 55

3.1 Points Ka – Ki autour de K du plan d'expérience. 60

3.2 Diffractogrammes de deux compositions Kg et Kh. Les raies caractéristiques des phases sont présentées en rouge. 62

3.3 Paneau de contrôle du module du logiciel Modde. 64

3.4 Reconstitution du réseau de La_3NbWO_{10} avec un plan de base. 67

3.5 Affinement de Le Bail pour le groupe d'espace P4/mmm avec des pics d'impureté (★). 68

3.6 Affinement Rietveld de la phase La_3NbWO_{10} en prenant en compte seulement les positions des cations. 69

3.7 Diagramme DRX affiné de La_3NbWO_{10} avec grossissement de la partie à grand angle. 71

3.8 Diagramme DN affiné de La_3NbWO_{10}. 72

3.9 Maille de La_3NbWO_{10} et ses blocs constitutifs. 74

3.10 Projection des cations selon l'axe c. 74

3.11 Projection des positions cationiques et anioniques selon l'axe c. Les atomes La sont parfois légèrement transparents afin de faire apparaître les atomes d'oxygène en arrière. 75

3.12 Illustration de la structure de La_3NbWO_{10} : **(a)** un octaèdre $(Nb/W)O_6$; **(b)** une chaîne d'octaèdres $((Nb/W)O_5)_n$; **(c)** des couches perpendiculaires à l'axe c ; **(d)** vue selon l'axe b ; **(e)** vue selon l'axe a (en tournant le **(d)** à angle droit autour l'axe c). 76

3.13 Diagramme d'impédance du composé La_3NbWO_{10} à 600K ; circuit électrique équivalent et résultats de l'affinement. 77

3.14 Courbe d'Arrhénius de La_3NbWO_{10}, $La_2Mo_2O_9$ et YSZ 8%. 78

4.1 Position du composition D de la nouvelle phase $La_5NbMo_2O_{16}$ dans le diagramme ternaire. 81

4.2 Diagrammes de diffraction électronique, plan de base (001)* et $(0\bar{1}1)$*. 82

4.3 Reconstruction du réseau réciproque de $La_5NbMo_2O_{16}$ sans plan de base. . . 83

4.4 Reconstruction du réseau réciproque de $La_5NbMo_2O_{16}$ avec plan de base. . . 84

4.5 Diagramme DRX affiné de $La_5NbMo_2O_{16}$. 87

4.6 Diagramme DN affiné de $La_5NbMo_2O_{16}$. 88

4.7 Illustration d'une maille de $La_5NbMo_2O_{16}$. 89

4.8 Structure de $La_5NbMo_2O_{16}$ sus forme des antipolyèdres. 90

4.9 Évolution des paramètres de maille de $La_5NbMo_2O_{16}$ en fonction du taux de dopage. 92

4.10 Evolution des paramètres de maille (haut) et des enthalpies libres (bas) en fonction du taux de dopage. 94

4.11 Diagramme complexe d'impédance dans le plan Nyquist de $La_5NbMo_2O_{16}$ enregistré sous air à 600K et le circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement. 95

4.12 Graphe d'Arrhénius de $La_5NbMo_2O_{16}$, en comparaison avec $La_2Mo_2O_9$ et YSZ 8%. 95

5.1 Points synthétisés pour explorer le diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 (compositions spéciaux Ka–Ki autour de K). 99

5.2 Diagramme de phases ternaire La_2O_3 – Nb_2O_5 – WO_3 avec 11 zones définies et 1 zone non–résolue (présentée en grise). 100

5.3 Comparaison des diagrammes DRXP des compositions du composé $La_{0.33}NbO_3$, AL, AF et AM. Les cercles remplis • représentent les impuretés. 103

5.4 Spectre d'EDS du cristal étudié. 104

5.5 Reconstruction du réseau réciproque de $LaNb_3O_9$ et des images du cristal. . 105

5.6 L'image des macles avec des zones de transformée de Fourier et son cliché de diffraction électronique. 106

5.7 Diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist de la phase pure de $LaNb_3O_9$ et du composition AF, avec les circuits électriques équivalents correspondants. 108

5.8 Courbes d'Arrhénius de la phase pure $LaNb_3O_9$ et AF en comparaison avec une référence de conduction par ions La^{3+} ($La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$) et deux références de conduction par ions O^{2-} ($La_2Mo_2O_9$, YSZ8%). 109

5.9 Points choisis pour explorer le diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3. . 110

5.10 Diagramme de phases ternaire La_2O_3 – Nb_2O_5 – MoO_3 avec ses 10 zones définies et une zone non–résolue. 112

5.11 Identifications du diagramme DRXP de l'échantillon B qui contient le composé La_4MoO_9. 113

5.12 Analyse quantitative du diagramme DRX du composition A. 114

6.1 Trois "settings" de la maille monoclinique. 118

6.2 Affinement de type Le Bail Fit du diffractogramme de La_4MoO_9 dans le groupe d'espace C2/m. 118

6.3 Reconstruction du réseau réciproque de La_4MoO_9. 119

6.5 Arrangement des cations dans la structure de La_4MoO_9 selon l'axe b. 122

6.4 Premier affinement de La_4MoO_9 avec le modèle cationique et le groupe d'espace C2/m. 123

6.6 Diagramme complexe d'impédance, dans le plan Nyquist, de La_4MoO_9 à 600K et circuit électrique équivalent. 126

6.7 Courbe d'Arrhénius de La_4MoO_9, $La_2Mo_2O_9$ and YSZ 8%. 126

A.1 Deux façons de décrire la structure idéale de la pérovskite $SrTiO_3$. 135

A.2 (a) Description de la structure pérovskite (maille en noir) en prenant en compte une maille cubique distordue (en bleu). (b) Projection selon l'axe b. (c) Projection selon l'axe c. 136

A.3 La structure de la Fluorine. 137

A.4 La structure Scheelite comme : (a) une surstructure de la Fluorine (maille Fluorine en bleu) et (b) un réseau des polyèdres AX_8 et BX_4. 138

A.5 Projection de la structure Scheelite selon l'axe c (la maille en noir et celle Fluorine en pointillé bleu). 139

A.6 (a) La maille Pyrochlore (cube en bleu) avec une maille de Fluorine (cube en noir) à l'intérieur. (b) Le plan de HBT du Pyrochlore. (c) L'arrangement des tétraèdres X_2A_2 dans la maille, et dans le réseau des octaèdres $(B_2X_6)_n$. La couleur des polyèdres correspond à celle de l'atome central. 140

A.7 (a) Relation entre la maille Fluorine (en bleu) et Weberite (en noir) ; (b) A1 et A2 comme les centres d'un cube distordu et d'une bipyramide à base hexagonale, respectivement ; (c) les octaèdres $B2X_6$ et les chaînes d'octaèdres $B1X_6$. 142

A.8 (a) couche A3B et (b) couche AB3 parallèles au plan (011) avec leur squelette du pavage trihexagonal de cation A et B, respectivement. 142

C.1 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons : Sr et Sr–16 au taux de dopage 0.5. 153

Liste des tableaux

1.1 Informations sur les mailles de $Ca_2Fe_2O_5$ et $CaTiO_3$. 7

2.1 Configurations utilisées pour les enregistrements de DRXP. 50

2.2 Comparaison entre DRX et DN. 51

3.1 Les proportions (X_1, X_2, X_3) des différents compositions de mélange. 61

3.2 Les proportions (X_1, X_2, X_3) des différents compositions de mélange. 61

3.3 Intensités extraites des pics. 63

3.4 Intensités renormalisées des pics. 63

3.5 Objectifs des réponses. 63

3.6 Coefficients de détermination R_2 et $R_{2ajusté}$. 64

3.7 Températures et durées des traitements thermiques. 65

3.8 Résultats de l'affinement mixte Rietveld. 70

3.9 Positions cristallographiques résultant de l'affinement mixte Rietveld sur des données DRX et DN : a = b = 10.0807(1) Å ; c = 12.5540(1) Å ; $P4_2/nmc$ (n°137) ; Z = 6 ; facteurs d'agitation thermique anisotropes affinés pour La2. 70

3.10 Valences de liaisons des atomes. 73

3.11 Distances et angles des octaèdres. 76

3.12 Coefficient de la dilatation thermique α de quelques matériaux en K^{-1}. . . . 78

4.1 Températures et durées des traitements thermiques pour la synthèse du composé $La_5NbMo_2O_{16}$. 81

4.2 Résultats de l'affinement mixte. 86

4.3 Données structurales affinées de la phase $La_5NbMo_2O_{16}$: a = 11.2250(1) Å ; $Pn\bar{3}n$ (n°222) ; Z = 4. 86

4.4 Valences de liaisons des atomes. 89

4.5 Distances inter–atomiques dans le composé $La_5NbMo_2O_{16}$ (Å). 90

4.6 Noms des échantillons, rayons ioniques des éléments dopants et formules générales des composés correspondants. 91

4.7 Coefficients de dilatation thermique α de quelques matériaux en K^{-1}. 96

5.1 Résultats d'analyse des échantillons synthétisés. 101

5.2 Identifications des phases et les fractions massiques des échantillons synthétisés. 111

5.3 Données structurales de Pr_7O_{12} : a = b = 10.278(2) Å, c = 9.6069(8) Å, R$\bar{3}$ (n°148), Z = 3. 113

6.1 Températures et durées des recuits 117

6.2 Groupes d'espace choisis dans la recherche structurale du composé La_4MoO_9 et leurs facteurs d'accord. 121

6.3 Positions cristallographiques de la maille monoclinique dans le groupe d'espace C2 (n°5) avec les paramètres de maille : a = 17.0720(5) Å ; b = 12.2026(4) Å ; c = 9.7407(3) Å ; β = 109.59(0)°et le volume de 1911.70(116) Å^3. R_{Bragg} = 27%. 122

A.1 Composés de type Fluorine. 138

B.1 Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3. 145

B.2 Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3. 146

B.3 Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3. 147

C.1 Évolution de paramètres de maille du composé La_3NbWO_{10} en fonction de température. 149

C.2 Évolution de paramètres de maille du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ en fonction de température. 150

C.3 Évolution de paramètres de maille du composé La_3NbO_7 en fonction de température. 151

C.4 Évolution des paramètres de maille du composé $LaNbO_4$ en fonction de la température. 152

C.5 Évolution de pH en fonction du temps de $LaNb_3O_9$. 152

C.6 Évolution de paramètres de maille du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ substitué en fonction de taux de dopage. 153

C.7 Pourcentages massiques des impuretés et leurs paramètres de maille dans la série Sr. 154

Introduction

Afin de diminuer la consommation en énergies pétrolières et la pollution de notre planète, la recherche de ressources énergétiques alternatives est primordiale. Dans le domaine technologique, les piles à combustible sont considérées comme une solution potentiellement intéressante. En effet, elles permettent de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique (et en chaleur) grâce à un ensemble constitué d'une cathode, d'une anode et d'un électrolyte avec un très bon rendement. D'une manière générale, on observe l'oxydation à l'anode :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

et la réduction à la cathode :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

La réaction globale est la formation d'eau :

$$O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + \Delta H$$

(où Q est la chaleur dégagée)

Les piles à combustible peuvent se différencier selon la nature des porteurs de charge et leurs températures de travail. De nos jours, les deux types de pile les plus étudiés sont les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui fonctionnent à basse température et les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) qui fonctionnent à haute température. Il existe des avantages et des inconvénients pour chaque type de pile à combustible.

Pour les PEMFC (rendement de $\sim 35\%$), une membrane polymère, qui transporte les protons à une température inférieure à 100°C, est utilisée comme électrolyte. L'avantage des PEMFC est leur faible température de fonctionnement (< 100°C) qui permet une durée de vie importante et une technologie simple. Il en résulte un grand nombre d'applications dans des dispositifs portables. Leur inconvénient réside dans le processus de dissociation de l'hydrogène à l'anode qui nécessite du platine. Celui–ci augmente de manière considérable le coût des PEMFC. La diminution de la quantité de platine (ou sa suppression) est l'un des axes de recherche les plus importants pour les piles à combustible de type PEMFC [13] [14].

Dans le cas des piles de type SOFC, les ions O^{2-} sont transportés de la cathode à l'anode en traversant l'électrolyte qui est généralement un oxyde de structure lacunaire. Ce type de pile à combustible possède un rendement important ($> 55\%$). L'ensemble de la cellule est placé dans un environnement gazeux. Cette pile fonctionne à très haute température (700

– 1000°C). Cela entraîne un vieillissement du système et demandera un très long temps de démarrage. C'est un système stable et immobile qui doit être fabriqué dans un matériau résistant à la chaleur et être blindé pour éviter les pertes de chaleur. Alors, la recherche de nouveaux oxydes possédant une conductivité élevée à plus basse température est devenue un des sujets privilégiés des scientifiques depuis plusieurs années pour les SOFC [13] [14] [15] [16].

$La_2Mo_2O_9$, un matériau d'électrolyte de type SOFC a été découvert durant l'exploitation d'un diagramme de phases La_2O_3–MoO_3. Il présente une bonne conductivité par ions oxyde [17]. Cela montre le lien primordial entre les études des diagrammes de phases et les découvertes de nouvelles phases, celles-ci étant potentiellement de nouveaux matériaux d'électrolyte ou d'électrode. Le but de cette thèse est donc d'établir les deux diagrammes de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 et de découvrir des nouveaux matériaux qui présentent une bonne conductivité par ions oxygène pour la fabrication d'électrolytes pour piles à combustible. Ce manuscrit comporte 6 chapitres :

Le chapitre 1 présente tout d'abord un état de l'art des matériaux d'électrolyte de type SOFC déjà découverts ainsi que les critères à choisir pour découvrir un bon électrolyte avec notamment les notions de lacunes. Les études bibliographiques de tous les diagrammes de phases binaires qui composent les arêtes des deux diagrammes de phases ternaires La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3/MoO_3 avec des brèves descriptions des composés définis de ces systèmes sont ensuite présentées.

Les paramètres expérimentaux des différentes techniques utilisées durant de cette thèse sont décrits dans le chapitre 2.

Les chapitres 3 et 4 abordent respectivement les déterminations ab–initio de deux nouvelles phases La_3NbWO_{10} et $La_5NbMo_2O_{16}$.

L'établissement des deux diagrammes de phases ternaires La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 est présenté dans le chapitre 5.

Enfin, le chapitre 6 est consacré à l'étude de la phase La_4MoO_9 qui appartient au diagramme binaire La_2O_3–MoO_3 et dont la structure n'est pas rapportée dans la littérature.

Chapitre 1

Bibliographie

Dans ce chapitre, après des rappels sur les piles à combustible et plus particulièrement sur les matériaux d'électrolyte, les diagrammes de phases qui ont fait l'objet de cette thèse sont présentés avec les composés définis déjà connus. Une attention plus particulière sera portée aux structures cristallines.

1.1 Pile à combustible

Depuis leur invention par C. F. Schönbein et W. R. Grove en 1838, les piles à combustible ont fait l'objet de nombreuses études. Leur développement s'est particulièrement accéléré ces dernières années dans un contexte écologique et économique qui implique l'utilisation de nouveaux systèmes de génération et de stockage d'énergie.

Deux grands types de piles à combustible sont actuellement développés, les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell). Ces deux dispositifs sont construits à partir d'électrodes et d'électrolyte et la réaction globale de pile conduit à la formation d'eau. La différence entre ces deux types de piles réside dans la nature du porteur de charges (H^+ ou O^{2-}) et implique des conditions d'utilisation spécifiques.

Les principes de fonctionnement des piles PEMFC et SOFC sont schématisés en figure 1.1.

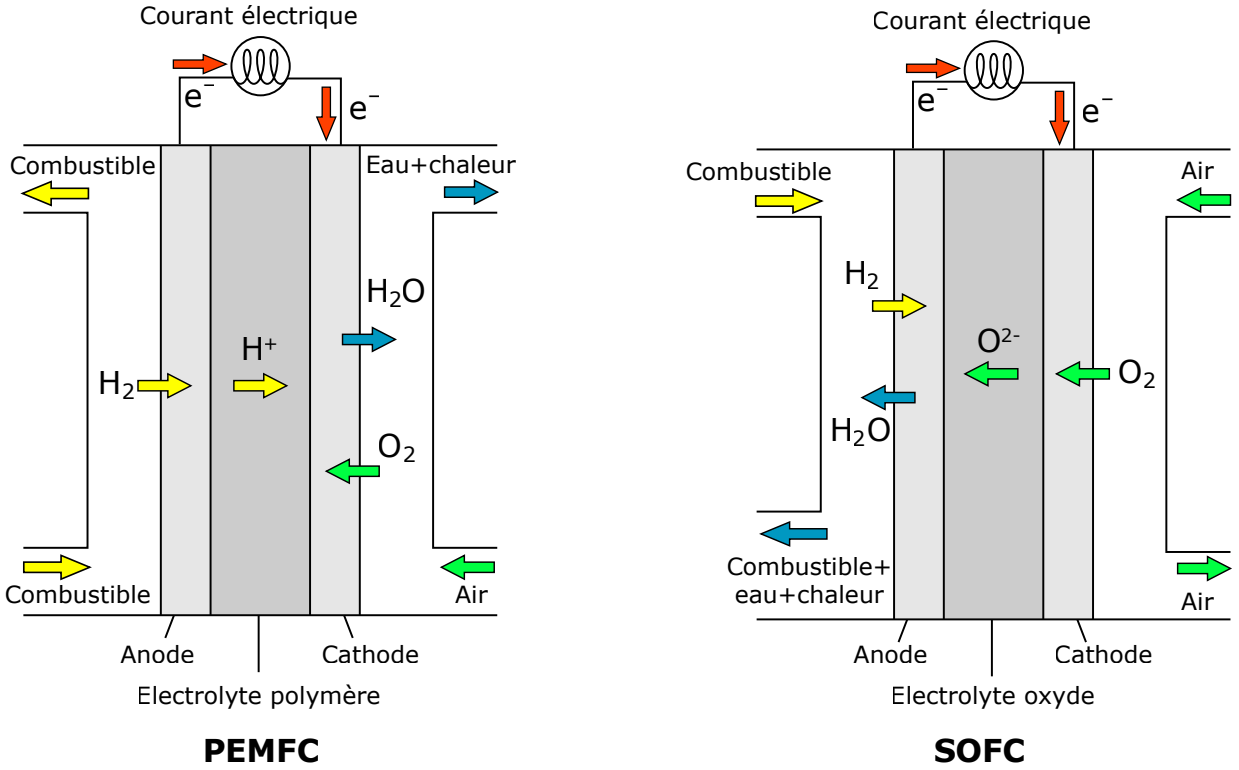


Figure (1.1): *Fonctionnement des piles à combustible de types PEMFC et SOFC.*

Dans ce travail, nous nous focalisons sur l'électrolyte des piles à combustible de type SOFC.

1.1.1 Critères d'exploration de nouveaux électrolytes

Dans son chapitre sur les électrolytes solides, A. West [18] mentionne plusieurs critères pour trouver des électrolytes solides en prenant en compte la loi d'Ohm qui régit la migration électrique des porteurs de charge :

$$\sigma_i = C_i u_i \mid z_i \mid F$$

où : σ_i est la conductivité ionique de l'espèce i
C_i représente la concentration d'espèces mobiles
u_i représente la mobilité de l'espèce i
z_i est lié à la charge de l'espèce i
F est la constante de Faraday

Voici les indications données par A. West et les réponses proposées dans notre recherche de nouveaux électrolytes :

Il faut...	Discussion
un nombre important d'espèces mobiles	Des cations très chargés qui impliquent un nombre important d'anions, par exemple Mo^{6+} et W^{6+}, sont appropriés.
un nombre important de lacunes	Voir section 1.1.1.1 Notion de lacunes.
une barrière d'énergie faible entre un site occupé et un site vide	Voir section 1.1.1.2 Souplesse des polyèdres cationiques.
une conduction tridimensionnelle	Nous pouvons considérer les systèmes assez symétriques, par exemple les systèmes cubiques et héxagonaux.
des atomes fortement polarisables	Hormis le cas de la zircone, nous retrouvons dans tous les matériaux d'électrolytes par ions oxyde la présence d'éléments à polarisabilités élevées, comme le bismuth et le lanthane.

1.1.1.1 Notion de lacunes

Parmi les critères donnés par A. West pour découvrir de nouveaux électrolytes, on note la présence de lacunes (figure 1.2). Il est donc nécessaire de rappeler le notion de lacune, en particulier de lacune anionique dans notre travail.

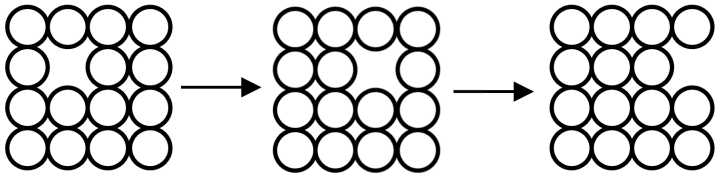


Figure (1.2): *Mobilité de lacune dans le système.*

Nous définissons la lacune anionique comme une position atomique d'une structure apparentée qui serait vide partiellement ou totalement. Comme l'anion, la lacune doit avoir un certain volume. Afin de bien comprendre cette notion de lacune anionique, nous allons discuter de deux cas : un où des lacunes anioniques sont possibles, et un où elles ne le sont pas.

Étudions un premier cas où la lacune anionique est réelle. Il s'agit de l'étude du système $CaTiO_3$–$Ca_2Fe_2O_5$ [19] qui simule le système lié à l'écorce terrestre $MgSiO_3$–$MgSi_{1-x}(Al,Fe)_xO_{3-x/2}$. Dans ce cas on étudie l'influence de l'ajout de lacune anionique au sein de la structure pérovskite. Par substitution, on remplace un atome de Ti^{4+} par un atome de Fe^{3+} qui introduit une lacune anionique Vo, suivant la relation $2Ti^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+} + V_o$. Regardons les volumes anioniques pour le composé $CaTiO_3$ et $Ca_2Fe_2O_5$.

$Ca_2Fe_2O_5$	$CaTiO_3$
Pnma (n°62)	Pbnm (n°62)
a = 5.3422(3) Å	a = 5.388(1)Å
b = 14.5385(9) Å	b = 5.447(1)Å
c = 5.5277(3) Å	c = 7.654(1)Å
V = 429.32 Å^3	V = 224.63 Å^3
Z = 4	Z = 4

Tableau (1.1): *Informations sur les mailles de $Ca_2Fe_2O_5$ et $CaTiO_3$.*

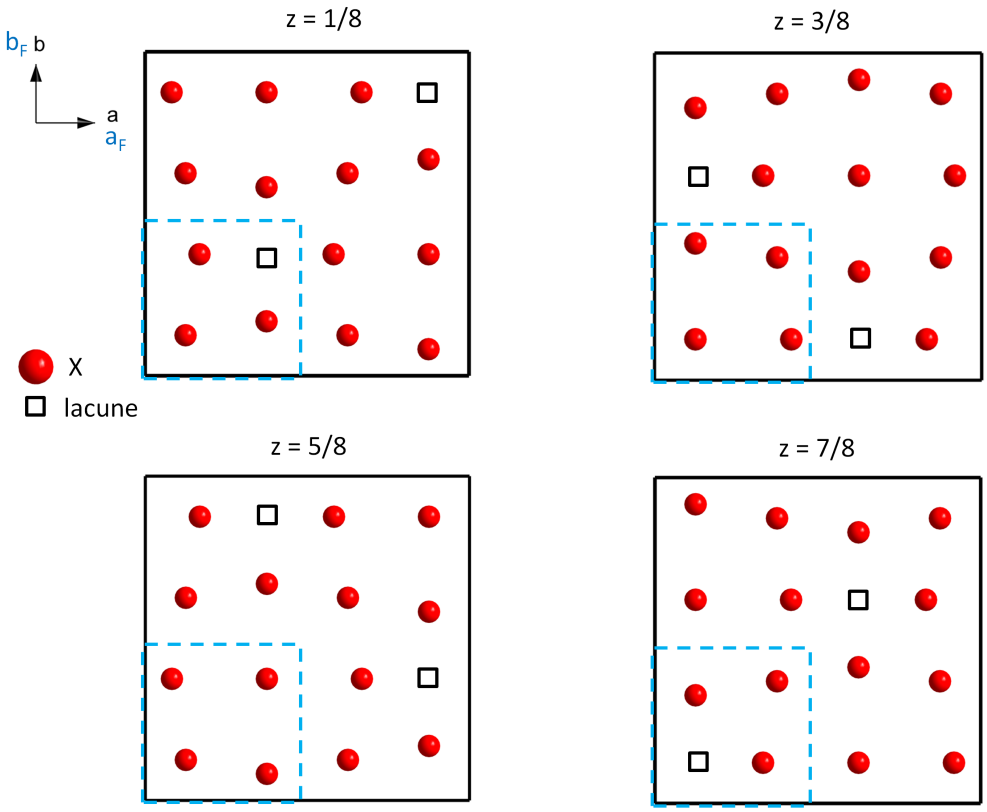


Figure (1.3): *Plans des anions de la structure Pyrochlore (maille noire). La maille fluorine en pointillé bleu est également présentée.*

Nous pouvons reformuler le composé pour faire apparaître la lacune anionique Vo=□, soit $Ca_2Fe_2O_5$□ dans ce cas le volume par anion (5+1=6) est égal à 429/6/4= 17.87 Å^3 soit la valeur basse pour le volume d'un oxygène (18–22 Å^3). On peut comparer à la valeur de la Pérovskite $CaTiO_3$. Dans ce cas le volume par oxygène est égal à 224/3/4=18.73 Å^3

Pour le deuxième cas, nous prenons la structure Pyrochlore qui est définie par la formulation $A_2B_2X_7$. La maille peut être considérée comme une surstructure de type Fluorine (CaF_2), avec les paramètres de maille $2a_F \times 2a_F \times 2a_F$. On retrouve la position des lacunes fluorines (figure 1.3).

La structure Pyrochlore pourrait donc être considérée comme une structure lacunaire de type Fluorine de formulation $A_2B_2X_7$□. Pour infirmer cette hypothèse, on peut faire deux constatations :

-1ère constatation (sur le volume par anion) :

Dans les oxydes, le rayon ionique de l'oxygène est voisin de 1.40 Å, soit une distance minimale O-O de 2.80 Å. Il est à noter que dans le cas des structures fluorines, les distances anions-anions sont en général assez courtes. Alors, il est tout à fait possible de trouver des valeurs minimales de l'ordre de 2.5-2.6 Å. Dans le cas d'un petit pyrochlore (MgSi)Zr_2O_7 (a = 9.29 Å, groupe d'espace Fd$\bar{3}$m, Z = 8), le volume par oxygène (V_O) est égal à 14.3 Å^3. Cette valeur est déjà très petite en prenant normalement $18 \leqslant V_0 \leqslant 22$ Å^3.

-2ème constatation (sur l'existence d'une phase excédentaire) :

Si le composé présente vraiment des lacunes anioniques, il doit être possible de trouver dans la bibliographie un composé où les lacunes sont comblées par des anions, comme des fluorures F^- (le rayon ionique du fluor est de 1.36 Å). Par exemple $A_2B_2O_7$□ $\rightarrow A_2B_2O_6F_2$ où la valence des charges est respectée ainsi que l'occupation des sites cristallographiques. Dans la littérature aucun Pyrochlore excédentaire n'a été retrouvé. En conclusion, la formulation $A_2B_2O_7$□ est, semble-t-il, erronée puisqu'on ne peut pas considérer le site inoccupé comme une lacune.

1.1.1.2 Souplesse des polyèdres cationiques

Dans le cas de la conduction ionique par ion O^{2-} qui présente un rayon ionique important, pour que des ions oxyde puissent se déplacer au sein du matériau, il faut une souplesse de réseau qui est due aux distorsions de l'environnement de coordination autour des cations [20].

D'un point de vue cristallographique, la distorsion des environnements est mesurée par le paramètre Δ.

$$\Delta = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\frac{R_i - \overline{R}}{\overline{R}})^2$$

où : n est le nombre d'atomes voisins
R_i est la distance cation–anion
$\overline{R}$ est la distance moyenne cation–anion

Il est connu que la distance moyenne $\overline{R}$ augmente avec le taux de distorsion Δ [21]. Ces distorsions sont dues à la nature des liaisons.

Le premier type de distorsion est du à la présence de doublets non-liants stéréoactifs chez les cations des groupes principaux dans des degrés d'oxydation faibles, comme S^{4+} et As^{3+}. D'après la description VSEPR, la coordination de ces cations peut être décrite sous forme de polyèdres avec un doublet non-liant à un sommet (doublets stéréoactifs) et les liaisons entre ces doublets non-liants et les atomes centraux sont plus longues que les autres liaisons. Une autre explication pour ce phénomène, utilisant le modèle de bond valence de Brown [20] est que les cations possédant des doublets non-liants présentent plusieurs états fondamentaux et deviennent souples. Par conséquent, ils peuvent adopter plusieurs forces de liaison et former des niveaux de distorsion intermédiaires. Ce phénomène se voit aisément dans le cas de $SnWO_4$.

La deuxième possibilité de distorsion est due à l'effet Jahn–Teller (ou distorsion de Jahn–Teller ou effet du champ cristallin). Ce phénomène se voit chez Cu^{2+} (d^9) et Mn^{3+} (d^4 spin fort) en coordinence [6] car ils possèdent un nombre impair d'électrons dans des orbitales de symétrie e_g. La dégénération de ces orbitales est supprimée par une distorsion tétragonale des octaèdres (les deux liaisons axiales sont allongées et les quatre liaisons équatoriales sont raccourcies) [20] car l'orbitale d_{z^2} pointe directement sur des ligands. Cela est une conséquence de la règle de somme de valence ($V_i = \sum_j^i s_{ij}$, où V est la valence et s_{ij} est la force de liaison entre i et j) [22]. En revanche, les cations de Cu^{2+} et Mn^{3+} ne sont pas appropriés pour des applications en tant qu'électrolyte parce qu'ils sont réductibles.

Enfin, la distorsion par effet Jahn–Teller au second ordre est la plus rencontrée dans le domaine des électrolytes, comme Mo^{6+}, W^{6+}, Nb^{5+}, Zr^{4+} et V^{5+} (distorsion la plus élevée, $\Delta = 576.10^{-3}$ [23]). Il s'agit de la combinaison entre les orbitales $p\pi$ occupées des ligands et $d\pi$ non-occupées des cations de métaux de transition qui possèdent la configuration électronique d^0 ou d^1. Ces cations préfèrent des coordinations non-centrosymétriques. Ce phénomène augmente avec le nombre de charges du cation parce que l'énergie des orbitales lacunaires diminue. Par exemple, le Cr^{6+} est en coordination tétraédrique bien qu'il reste encore de l'espace pour ajouter deux ligands [20]. Cet effet Jahn–Teller est du second ordre, il est beaucoup moins puissant car les orbitales de symétrie t_{2g} non-occupées ne pointent pas directement sur des ligands.

1.1.2 Principaux électrolytes

1.1.2.1 Zircone

Le matériau initial, ZrO_2 pur, présente 2 transitions de phase à 1181°C et à 2369°C, on observe trois phases polymorphes : monoclinique, tétragonale et cubique, respectivement [24] (figure 1.4). Parmi celles-ci, la structure cubique de type Fluorine [25] [26] à très haute température est la plus intéressante car elle présente une conductivité ionique élevée (0.15 $S.cm^{-1}$ à 1000°C[27]). Cette phase peut être stabilisée à basse température (même à température ambiante) par des substitutions [24].

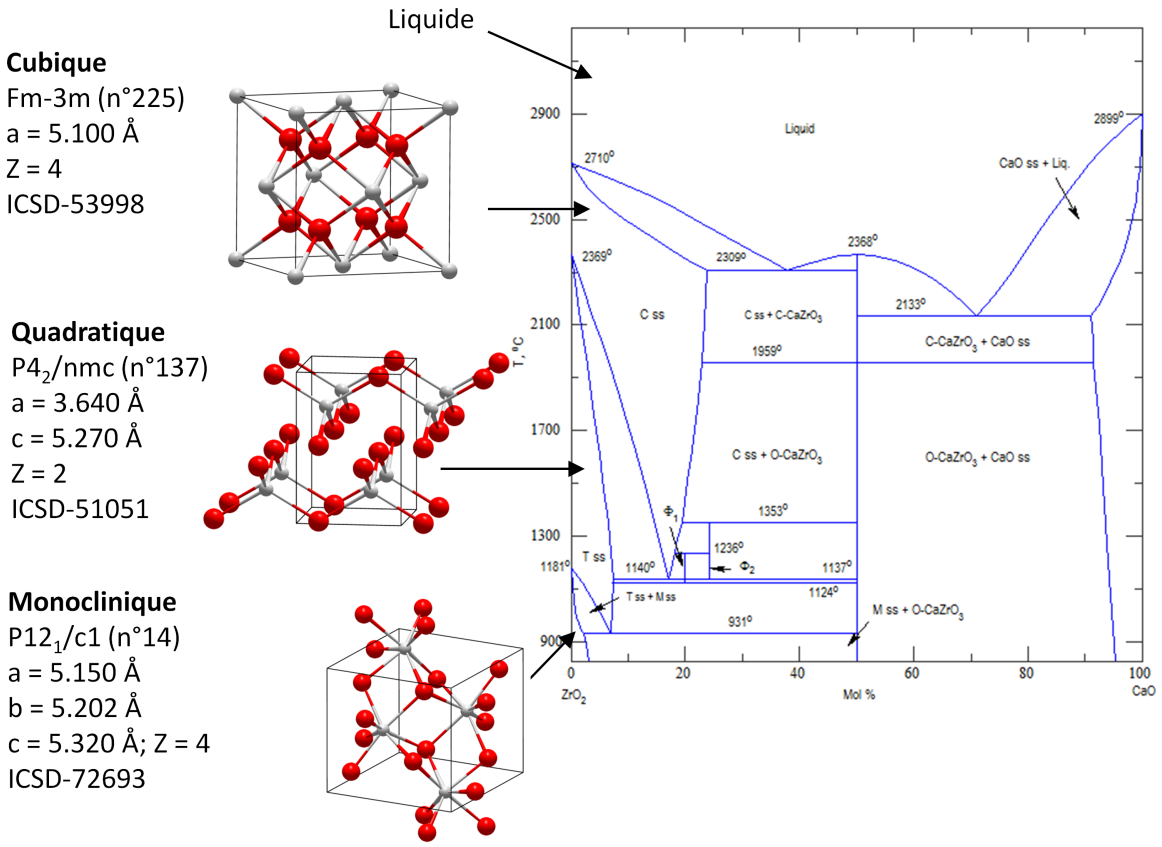


Figure (1.4): *Diagramme de phases de ZrO_2-CaO et descriptions générales des trois formes polymorphes de ZrO_2.*

Les zircones stabilisées par CaO, MgO, Sc_2O_3 (ZSSc) et Y_2O_3 (ZSY) sont les composés d'électro-lyte les plus étudiés. Parmi des dopants, le Sc^{3+} est le plus efficace quant à l'augmentation de la conductivité ionique, mais après vieillissement, la conduction diminue rapidement. Ce phénomène a été expliqué dans le travail de Hui et al. par l'apparition d'une phase métastable [28] [29] qui est un mélange de la matrice hôte cubique et la phase tétragonale riche en Sc^{3+}. En plus, le composé Sc_2O_3 est beaucoup plus cher que Y_2O_3. Pour les métaux alcalino-terreux A^{2+} (Ca^{2+} et Mg^{2+}), une bonne conduction n'est pas atteinte à cause de la stabilité thermodynamique faible de la solution solide de type Fluorine dans le système de ZrO_2-AO [30] [31]. Parmi les zircones stabilisées, les ZSY sont les composés les plus utilisés dans la fabrication d'électrolyte de pile à combustible aujourd'hui grâce à leurs propriétés appropriées : une conductivité élevée, une bonne stabilité dans des environnements réducteur ou oxydant et une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrode [28] [32]. Les ZSY ne présentent une conductivité électronique qu'au dessous d'une pression partielle en oxygène de l'ordre de 10^{-30} atm, qui est assez éloignée de celle de la pile à combustible ($\sim 10^{-20}$ atm) [32] [33]. Le meilleur pourcentage molaire de dopant Y_2O_3 dans les ZSY a été déterminé à $\sim$8% [27]. Ce phénomène a été expliqué par la quantité des lacunes anioniques. Quand le dopage de Zr^{4+} par des métaux trivalents ou divalents augmente, d'abord, la conductivité anionique augmente car le nombre de lacunes d'oxygène augmente, puis elle diminue à cause des combinaisons des lacunes anioniques et des dopants qui empêchent la mobilité des atomes d'oxygène [32] [30].

1.1.2.2 Cérine

Le deuxième matériau d'électrolyte de structure Fluorine est l'oxyde de cérium CeO_2. Il présente une conductivité plus importante que celle de la zircone. Ses dérivés jouent le rôle d'électrolyte dans des piles à combustible qui fonctionnent à la température intermédiaire [34] [32]. La meilleure conduction vient des dopants dont le rayon est le plus proche du rayon de Ce^{4+} [35]. Les meilleurs dopants sont Ca^{2+} parmi des métaux alcalino–terreux [32] [36], Gd^{3+} et Sm^{3+} [37] [36]. Comme la zircone, la conductivité ionique augmente en fonction du taux de dopage jusqu'au maximum, par exemple 0.25 pour Gd^{3+} [38], puis diminue. Le co–dopage peut aussi améliorer la conductivité ionique des cérines, comme Nd/Sm et Pr/Gd [37], Y/Cs/Li [39], Ba/Gd [40]...

En revanche, ce type d'électrolyte présente un inconvénient. C'est la réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous environnement réducteur à l'anode [41] [32] suivant l'équation :

$$O_O + Ce_{Ce} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_{\ddot{O}} + 2Ce'_{Ce}$$

Ceci provoque des courts circuits électroniques à l'intérieur de la cellule et de la non-stœchiométrie dans la matrice et puis des pannes mécaniques [30]. Afin d'éviter la réduction, Yahiro et al. ont déposé sur les cérines dopées une couche mince de ZSY [42]. Néanmoins, la couche n'est efficace qu'à des températures très supérieures à la température de travail du matériau.

1.1.2.3 Gallate de lanthane

Le gallate de lanthane $LaGaO_3$, une Pérovskite, peut jouer le rôle d'électrolyte dans des piles à combustible qui fonctionnent à basse température en étant dopé par Sr^{2+} et Mg^{2+} [43] [44] (LSGM = $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$).

$$xSrO + \frac{(1-x)}{2}La_2O_3 + yMgO + \frac{(1-y)}{2}Ga_2O_3 \rightarrow La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\frac{x}{2}-\frac{y}{2}}$$

La conductivité de LSGM dépend de la concentration en dopants. La meilleure conduction a été déterminée pour la composition $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ et a été beaucoup étudiée [44] [45]. Les LSGM présentent une conductivité ionique élevée en comparaison avec celle des ZSY et des cérines dopés [46] [44]. Un grand taux de dopage de LSGM par Co ou Fe peut augmenter sa conduction électrique dont la contribution électronique est dominante [47].

En revanche, ces matériaux possèdent des inconvénients. Premièrement, ils présentent une inter-diffusion importante entre l'électrolyte et la cathode qui est souvent une pérovskite. Elle dégrade les propriétés de tous les composants [35]. Pour éviter ce fait, on introduit une barrière de diffusion formée par le composé $La_{0.45}Ce_{0.55}O_2$ sur les deux interfaces [48]. Deuxièmement, sur le contact avec l'anode, normalement en ZSY dopée par Ni, les LSGM peuvent créer une phase résistive, $LaNiO_3$ [49]. Troisièmement, on observe une perte de gallium, celui-ci est sublimé à haute température en milieu réducteur [50].

1.1.2.4 Famille LAMOX

Bien que l'existence du composé $La_2Mo_2O_9$ ait été découverte il y a 45 ans, sa structure à haute température et la propriété de conduction ionique du LAMOX (famille des composés basés sur $La_2Mo_2O_9$) n'étaient pas connues. En 2000 Lacorre et Goutenoire ont découvert la propriété de conduction ionique par ion O^{2-} [51] [17]. Le matériau $La_2Mo_2O_9$ présente une transition de phase, il se transforme réversiblement à 580°C d'une phase monoclinique complexe à basse température à une forme cubique qui est plus intéressante car elle présente une conductivité élevée par des ions oxyde ($6.10^{-2}Scm^{-1}$ à 800°C).

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Z	ICSD	Référence
β	$P2_13$	7.2351(1)	-	-	-	2	98871	[51]
α	$P2_1$	14.325(3)	21.482(4)	28.585(6)	90.40(3)	48	172479	[2]

La structure de $La_2Mo_2O_9$ à haute température peut être décrite en comparant avec son isotype structural, $SnWO_4$ [51]. Ces deux composés possèdent les mêmes positions de cation (figure 1.5).

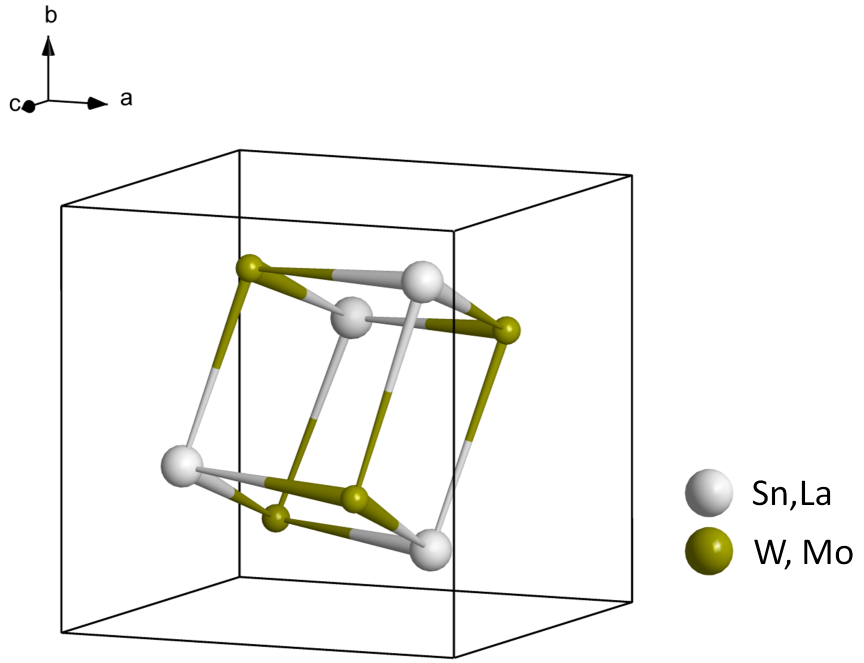


Figure (1.5): *Arrangement des cations dans la structure de $La_2Mo_2O_9$ à haute température et de $SnWO_4$.*

La différence principale entre ces deux structures est l'apparition pour le composé $La_2Mo_2O_9$ des atomes d'oxygène sur le site appelé "O3" partiellement occupé. Cela se voit clairement en regardant un couple de deux types de cation comme sur la figure 1.6. Trois atomes d'oxygène O3 entre La et Mo dans la structure de $La_2Mo_2O_9$ sont à la place d'un doublet non liant au milieu de Sn et W dans la structure de $SnWO_4$ [52] et modifient par conséquent les polyèdres de coordination de ces cations (figure 1.6).

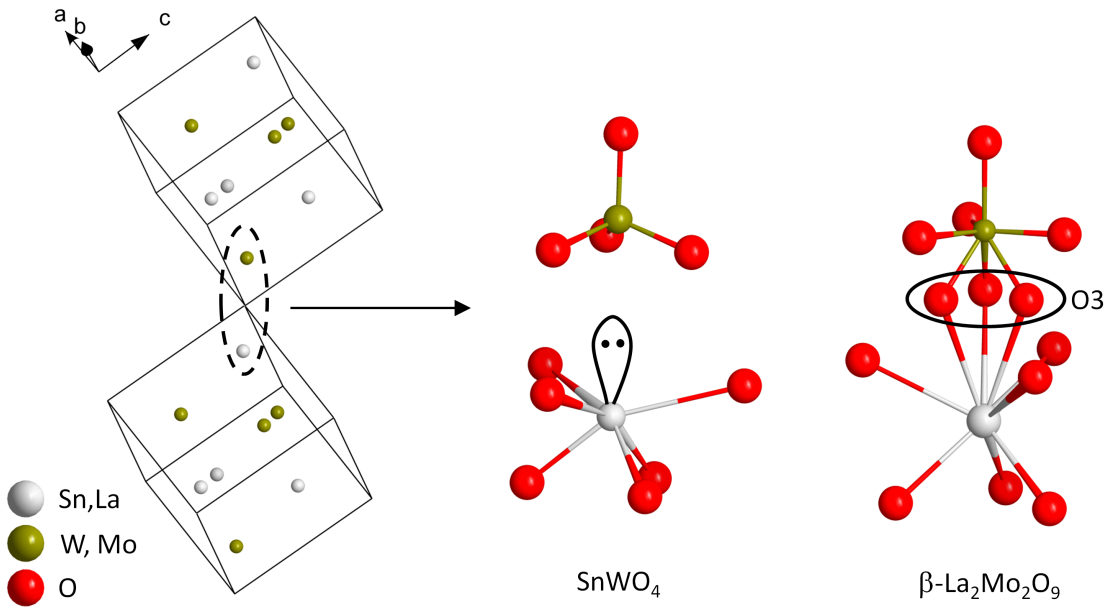


Figure (1.6): *Comparaison structurale entre $SnWO_4$ et β-$La_2Mo_2O_9$ en observant un couple de deux types de cation.*

Afin d'expliquer la bonne conduction ionique de cette phase, les formules de $SnWO_4$ et de $La_2Mo_2O_9$ sont effectivement réécrites en $Sn_2W_2O_8E_2$ (E signifie le doublet non liant) et $La_2Mo_2O_{8+1}\square_1$ ($\square$ représente une lacune d'oxygène) parce qu'il est connu que le volume d'un doublet non liant est égal à celui d'un atome d'oxygène. D'après Lacorre et al., ces lacunes sont à l'origine de la migration des atomes d'oxygène dans le réseau [51] [17] [53]. En revanche, cette hypothèse n'explique pas l'absence d'un composé $A_2B_2X_{10}$ dans la littérature ou dans les bases de données.

La forme basse température du composé $La_2Mo_2O_9$ (α-$La_2Mo_2O_9$) cristallise dans une maille monoclinique (a = 14.325(3) Å, b = 21.482(4) Å, c = 28.585(6) Å, β = 90.40(3)° de groupe d'espace $P2_1$) qui est une surstructure 2×3×4 de la phase cubique à haute température et qui était la deuxième plus grande structure (312 atomes) résolue sur monocristal jusqu'en 2004 [2]. L'arrangement des cations est très proche de celui de β-$La_2Mo_2O_9$ et $SnWO_4$ et la différence vient de leurs réseaux d'oxygène. Dans une maille de α-$La_2Mo_2O_9$, il existe 15 tétraèdres, 15 bipyramides trigonales et 18 octaèdres de Mo (figure 1.7). Ce dernier type possède une liaison Mo-O plus longue que les autres et montre ainsi l'effet Jahn-Teller de second ordre de l'atome de molybdène. [2].

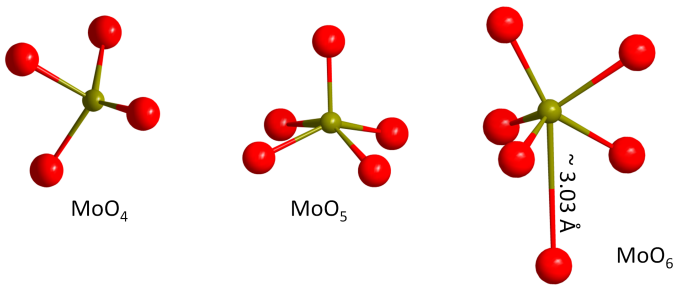


Figure (1.7): *Trois coordinences de Mo d'après Evans et al. .*

A ce jour, il existe un travail très important sur cette famille de composés. On peut citer un grand nombre de publications faisant référence à l'article initial publié dans Nature [17]. Du point de vue des substitutions, un important travail a été réalisé : Bi, Ba, K, Sr, V à la place du La ; W à la place de Mo ; et F à la place de O. Ces substitutions permettent de supprimer la transition de phase et de stabiliser la phase cubique à basse température afin d'améliorer sa conduction ionique [54].

1.1.2.5 Famille BIMEVOX

BIMEVOX est le nom d'une famille de composés qui regroupe tous les composés dérivés de la phase $Bi_4V_2O_{11}$. Il s'agit du dopage par un autre métal à la place de l'atome de vanadium suivant la formulation ($Bi_4V_{2-x}Me_xO_{11-\delta}$). Les composés de cette famille présentent une bonne conduction ionique à température modérée (300-600°C) [55] [56]. On peut noter que cette famille de composés reprend les premières règles de choix pour trouver un bon électrolyte dictées par A. West : le bismuth est fortement polarisable et le vanadium V^{5+} possède une très grande souplesse grâce à l'effet Jahn-Teller.

Le composé de base $Bi_4V_2O_{11}$ existe sous trois formes dépendant de la température :

Allotropie	Zone existante	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ICSD	Référence
α	<430°C	A112 (n°5)	16.595(1)	5.611(1)	15.271(1)	98589	[57]
β	430-570°C	Amam (n°63)	11.233(1)	5.650(1)	15.347(1)	98588	[58]
γ	570-870°C	I4/mmm (n°139)	3.992(1)	-	15.431(1)	98587	[58]

Leur structure est de type Aurivillius (empilement des couches $[Bi_2O_2]^{2+}$ et de n couches pérovskites d'octaèdres $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ (n = 1 - 8) où A est un grand cation de coordinence 12 et B est un petit cation de coordinence 6). La formule du composé $Bi_4V_2O_{11}$ ou $B_2VO_{5.5}$ peut donc s'écrire comme $(Bi_2O_2)(VO_{3.5}\square_{0.5})$ [58] [59]. La structure Aurivillius idéale et ses trois polymorphes sont illustrées ci-dessous (figure 1.8).

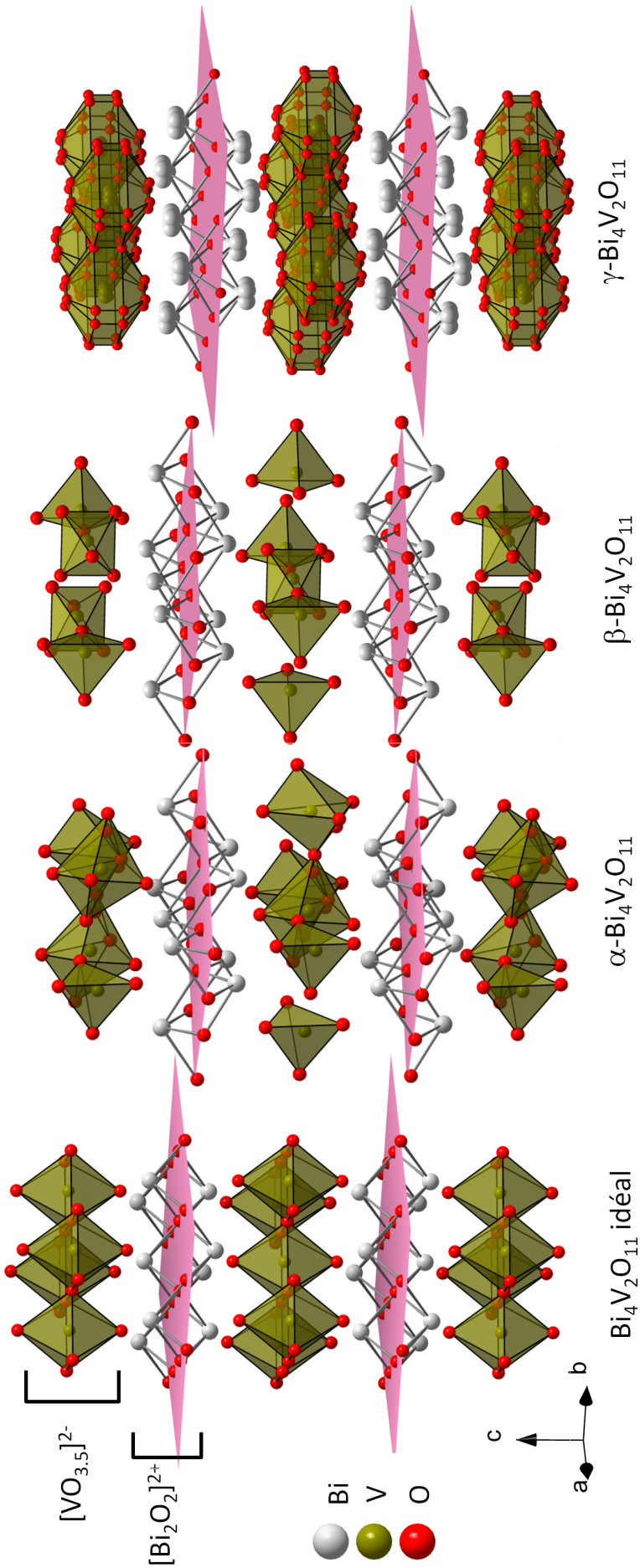


Figure (1.8): *Structure idéale et trois polymorphes de $Bi_4V_2O_{11}$. La couleur des polyèdres est celle de leurs noyaux.*

Parmi les trois formes de $Bi_4V_2O_{11}$, la phase γ à haute température présente une bonne conductivité ionique (0.15 S.cm^{-1} à 650°C) et une très faible énergie d'activation (0.6 eV) [57], cela peut être aisément expliqué en regardant sa structure. En effet, il existe des occupations simultanées sur les sites de Bi^{3+} des couches $[Bi_2O_2]^{2+}$ et sur des positions d'oxygène et de vanadium des couches $[VO_{3.5}]^{2-}$ [58]. Par rapport aux deux autres formes polymorphes, l'arrangement des polyèdres de la phase γ est le plus proche de celui de la structure idéale mais le désordre explique la bonne diffusion des atomes d'oxygène au sein des couches pérovsites qui sont responsables de la conduction ionique. Une observation plus claire sur un pseudo-octaèdre VO_6 (distance V-O2 $\sim$ 1.5 Ået V-O3 $\sim$ 2.1 Å) avec les sommets se divisant en quatre à cause de l'occupation partielle de O2 et O3 sur ces sites est présentée en figure 1.9.

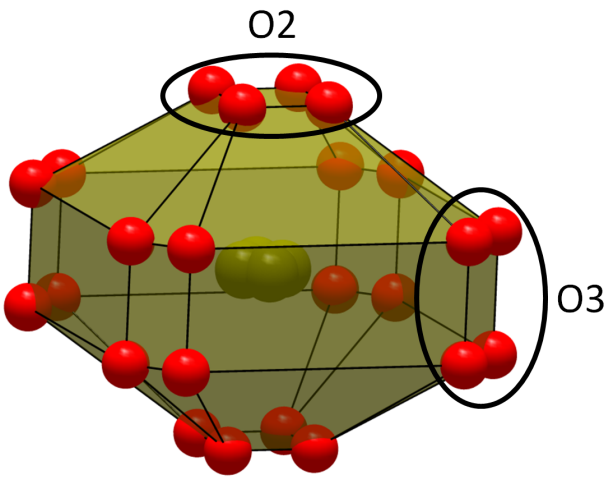


Figure (1.9): *Pseudo-octaèdre VO_6 avec tous les sommets se divisant en quatre dans la structure de γ-$Bi_4V_2O_{11}$.*

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le but de trouver des métaux dopants appropriés afin de stabiliser la phase conductrice à basse température et également d'améliorer sa conduction ionique. La première substitution de V^{5+} par Cu^{2+} (BICUVOX) a été effectuée par Abraham et al. et a donné des résultats positifs : pour le taux de dopage de $0.07 \leqslant x \leqslant 0.12$, la phase γ est stable à la température ambiante [59]. D'autres substitutions (BIBIVOX 0.02%, BICUVOX 10% et BICOVOX 10%) ont été mentionnées dans l'article de Vannier et al. [60]. Ils ont montré qu'à part le BIBIVOX 0.02%, les autres formulations stabilisent la phase γ à basse température malgré une légère diminution de désordre dans la structure.

1.1.2.6 Apatite

Les oxydes de type apatite sont aussi des bons candidats comme électrolyte de pile à combustible grâce à leurs propriétés de conductions. Une grande attention a été portée sur ces matériaux après la sortie des publications de Nakayama et al. avec la découverte de la bonne conductivité ionique ($>10^{-3}$ S.cm^{-1} à 500°C) des silicates de terre-rare [61] [62] [63].

La structure de ces oxydes est construite à partir de tétraèdres SiO_4 isolés et de tunnels d'oxygène qui jouent un rôle primordial dans la conduction anionique (figure 1.10).

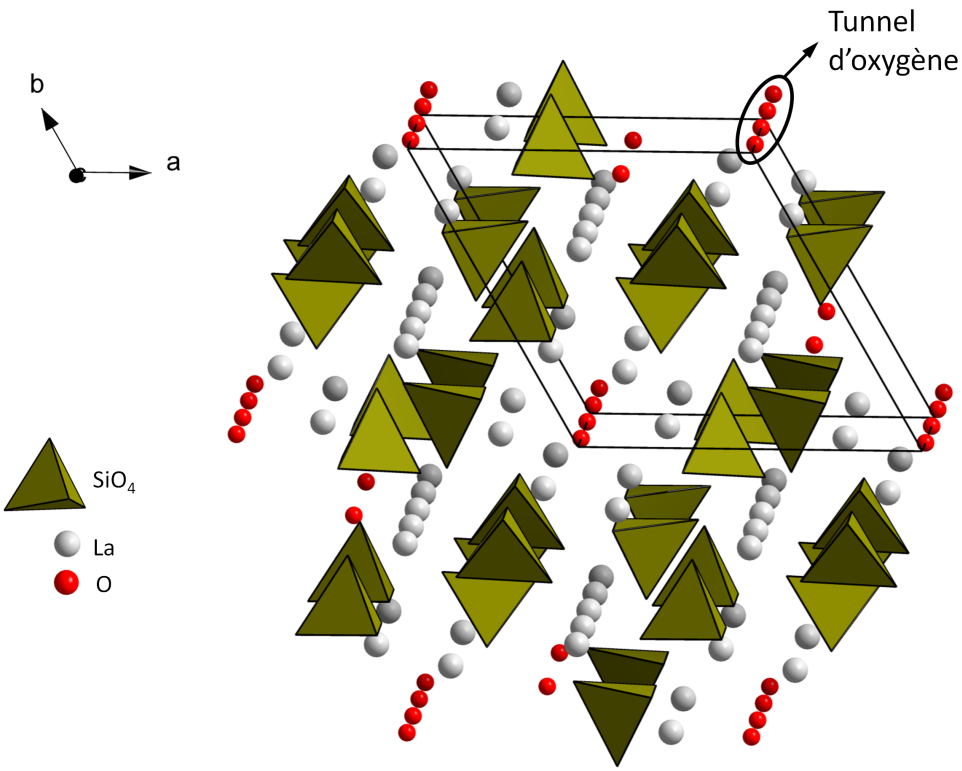


Figure (1.10): *Dessin de la structure d'une apatite.*

L'intérêt de cette famille est d'exploiter la conduction ionique du composé $Ln_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (Ln = métal de terre rare) qui est déficitaire en cations (6.7% de lacunes sur les terres rares) [63] [64]. Elle diminue légèrement quand le métal de terre rare est petit [65]. Nakayama et al. ont montré qu'à part le parcours principal selon l'axe c, soit selon les tunnels d'oxygène, la conduction anionique peut également s'effectuer parallèlement à cet axe mais avec une amplitude très faible, par exemple pour le monocristal de $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$, σ_c= 6.49×10^{-2} S.cm^{-1} et σ_{ab}= 1.6×10^{-3} S.cm^{-1} à 500°C) [63]. En comparant avec le composé totalement stœchiométrique $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$, par la diffraction des neutrons et par la simulation, P. R. Slater et al. ont trouvé des atomes d'oxygène interstitiels qui sont à l'origine de la conduction ionique [66] avec un parcours quasi–sinusoïdal de migration aidé par la matrice des tétraèdres SiO_4 dans le composé $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ [67] (figure 1.11).

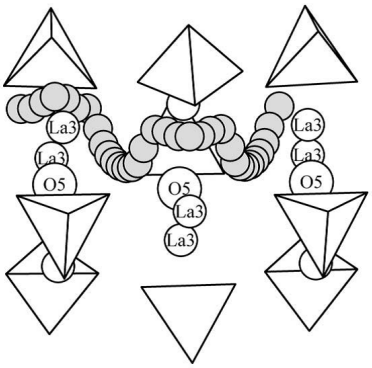


Figure (1.11): *Migration des oxygènes interstitiels dans le composé $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$, d'après P. R. Slater .*

Comme pour les autres matériaux d'électrolyte, plusieurs substitutions ont été réalisées. En premier lieu, il s'agit du dopage par des métaux alcalino–terreux sur les sites de lanthane $Ln_{9.33-x}M_{\frac{3x}{2}}(SiO_4)_6O_2$.

En revanche, ces matériaux montrent également un désavantage : ils possèdent une température de frittage élevée (>1600°C) [3].

1.2 Diagrammes de phases

1.2.1 Lecture des diagrammes de phases

On considère la règle de phase de Gibbs :

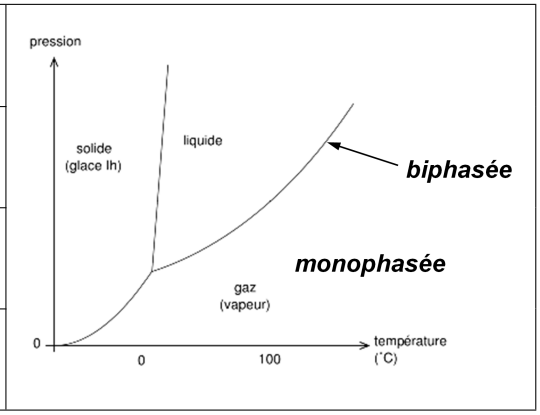
$$v = c - \varphi + n$$

où v : la variance : le nombre de degrés de liberté
c : le nombre de constituants indépendants
φ : le nombre de phases présentes dans le système
n : le nombre de grandeurs intensives qui varient. En général, $n = 2$ car ce sont la température et la pression.

Afin de calculer la proportion des phases contenues à une composition dans les diagrammes de phase, nous utilisons la règle des segments inverses (ou règle des moments).

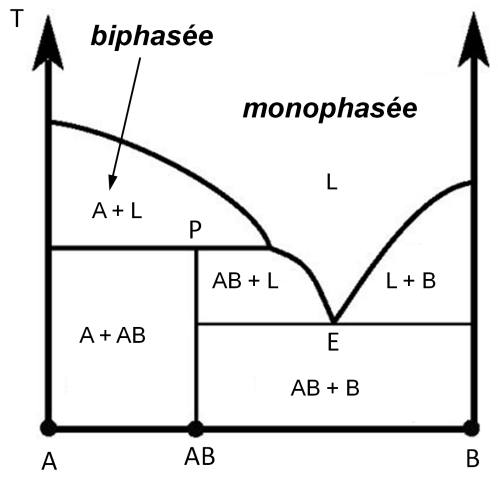
- Cas d'un système binaire d'un seul composé ($n = 2$; $c = 1$) : $v = 3 - \varphi$

φ	v	**Représentation**
1	2	Domaine : T et P variables
2	1	Ligne : T ou P variable
3	0	Point : T et P fixées



- Cas d'un système binaire de deux composés ($n = 1$ car la pression est constante ; $c = 2$) : $v = 3 - \varphi$

φ	v	**Représentation**
1	2	Domaine : T et % variables
2	1	Ligne : T ou % variable
3	0	Point : T et % fixés Point eutectique E : $L(liquide) \rightarrow AB_{solide} + B_{solide}$ Point péritectique P : $L(liquide) + A_{solide} \rightarrow AB_{solide}$

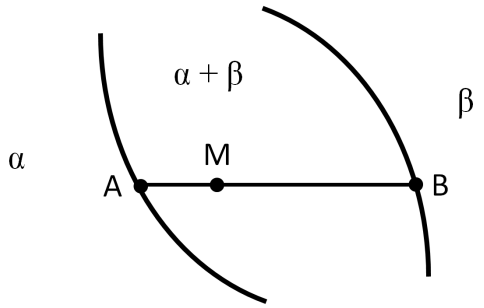


Règle des segments inverses :

$$\%\alpha = \frac{MB}{AB} \times 100$$

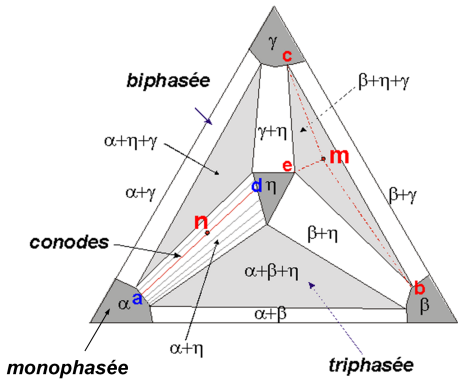
$$\%\beta = \frac{AM}{AB} \times 100$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{MB}{AM}$$



- Cas général d'un système ternaire isotherme ($n = 0$ car la température et la pression sont constantes ; $c = 3$) : $v = 3 - \varphi$

φ	v	**Représentation**
1	2	Domaine : toutes les compositions sont possibles
2	1	Faisceaux de conodes : La proportion des phases peut varier
3	0	Points au sein d'un triangle : aucune composition n'est possible

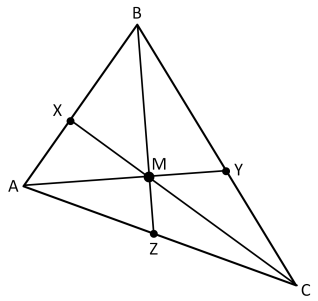


Règle des segments inverses :

$$\%A = \frac{MY}{AY} \times 100$$

$$\%B = \frac{MZ}{BZ} \times 100$$

$$\%C = \frac{MX}{CX} \times 100$$



1.2.2 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3

Si les diagrammes binaires correspondant aux arêtes du système ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 sont globalement connus, il existe, en revanche, pas de référence à propos de ce système.

Toutefois, une phase ternaire a déjà découverte : le composé $La_7Nb_3Mo_4O_{30}$ basé sur la phase définie $La_7Mo_7O_{30}$.

1.2.2.1 $La_7Nb_3W_4O_{30}$

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	ICSD	Référence
$La_7Nb_3W_4O_{30}$	$R\bar{3}$ (n°148)	17.0640(2)	-	6.8859(1)	3	153171	[68]
$La_7Mo_7O_{30}$	$R\bar{3}$ (n°148)	17.0051(2)	-	6.8607(1)	3	50613	[69]

Le composé $La_7Nb_3Mo_4O_{30}$ est isotype de $La_7Mo_7O_{30}$ [69] où l'atome Mo possède le degré d'oxydation +5.57. La présence de $La_7Nb_3W_4O_{30}$ a été mentionnée dans le diagramme de phases du système $LaNbO_4$–$LaWO_{4.5}$ mais avec un décalage léger ($La_{10}Nb_4W_6O_{43}$). Sa structure est construite à partir de colonnes cylindriques d'octaèdres selon l'axe c [68] [69] (figure 1.12).

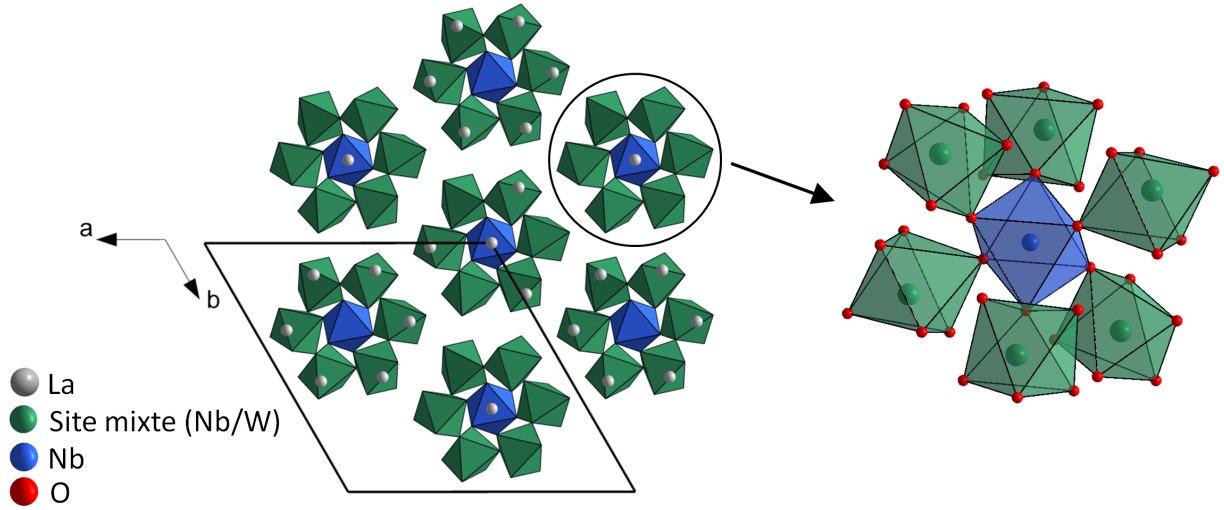


Figure (1.12): *Projection de la structure du composé $La_7Nb_3W_4O_{30}$ selon l'axe c.*

Pour les atomes de lanthane, il existe deux environnements. L'un est La1 de coordinence 12 avec les atomes d'oxygène qui forment des icosaèdres quasi–réguliers et des distances La1–O de l'ordre 2.59 Å et 2.7 Å. L'autre est La2 entouré par 9 O, et la distance La2–O est de 2.44 à 2.85 Å. Pour les atomes de Mo, on observe des octaèdres quasi-symétriques pour Mo1 (Mo1–O = 1.99 Å) et au contraire des polyèdres très distordus de Mo2 (Mo2–O de 1.77 à 2.21 Å) (figure 1.13a, b, c, d). Lorsque nous prenons en compte seulement des cations d'un cylindre, ils forment des chaînes doublées à partir d'une chaîne de cubes encadrant des atomes de lanthane et une autre chaîne de cubes encadrant des atomes de molybdène. Chaque cube partage deux sommets avec les autres. Un cube des Mo contient un atome La1 et un cube des La contient inversement un atome Mo1 (figure 1.13f).

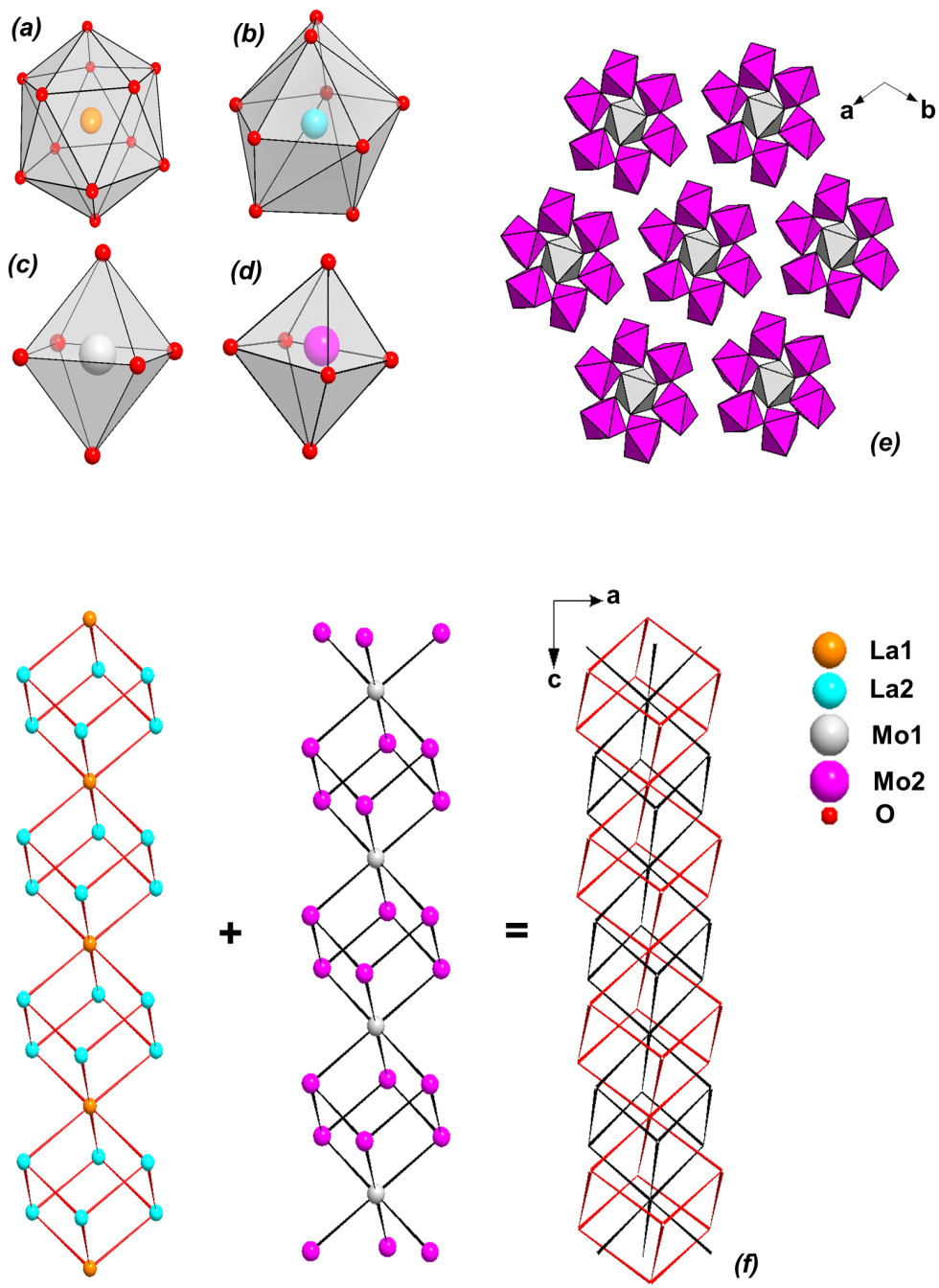


Figure (1.13): *Structure de $La_7Mo_7O_{30}$: (a) icosaèdre de $La1O_{12}$; (b) antiprisme de $La2O_9$; (c) octaèdre quasi-régulier de $Mo1O_6$; (d) octaèdre distordu de $Mo2O_6$; (e) cylindres hexagonaux d'octaèdres de MoO_6 (couleur d'octaèdre est couleur du noyau) ; et (f) chaîne des La + chaîne des Mo = chaîne des cubes de La et Mo.*

1.2.2.2 Diagramme binaire La_2O_3-Nb_2O_5

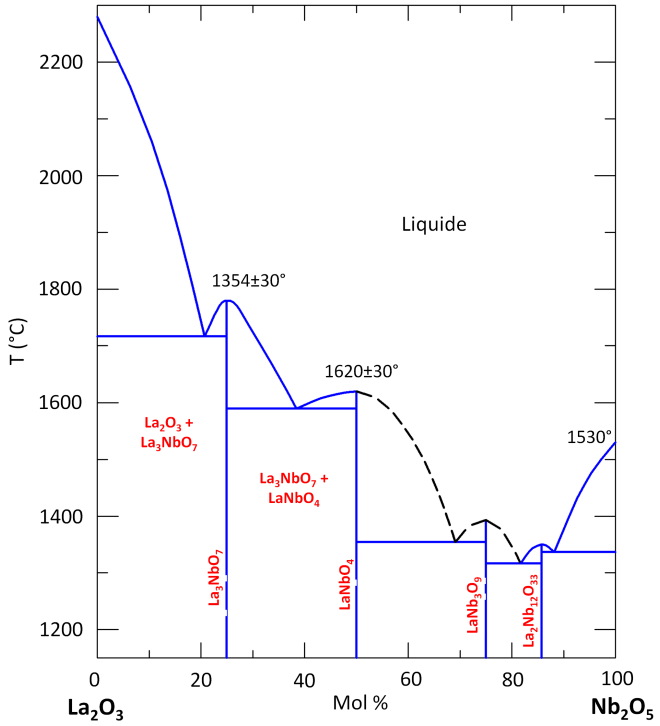


Figure (1.14): *Diagramme de phases La_2O_3-Nb_2O_5, d'après Savchenko et al.*

Le seul travail sur le système La_2O_3-Nb_2O_5 a été réalisé par Savchenko et al. [4] (figure 1.14). On observe 4 phases sur ce diagramme. Parmi elles, $La_2Nb_{12}O_{33}$, la phase la plus riche en Nb n'est pas présente dans les bases de données structurales. Parallèlement, le composé $La_2Ta_{12}O_{33}$ a été mentionné dans le travail d'Afonskii et al. [70] mais d'une manière identique au composé au niobium, il n'existe aucune donnée structurale. (PDF 00-021-0460).

En revanche, à la place du composé $La_2Nb_{12}O_{33}$ (1 : 6), on peut noter que l'existence de deux autres phases $LaNb_5O_{14}$ (1 : 5) et $LaNb_7O_{19}$ (1 : 7) a été montrée par plusieurs équipes ([71] [72] [73] [74] [75] [76]).

1.2.2.2.1 La_2O_3

Phase	Zone existante	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Z	ICSD	Référence
A-trigonal	<2050°C	$P\bar{3}m1$ (n°164)	3.9381(3)	6.1361(6)	1	100204	[77]
H-hexagonal	2050-2110°C	$P6_3/mmc$ (n°194)	4.057(2)	6.430(3)	1	100209	[77]
X-cubique	>2110°C	$Im\bar{3}m$ (n°229)	4.51(1)	-	1	44692	[77]

La structure du composé La_2O_3 a été beaucoup étudiée [78] [79] [80] [81] [77]. Il présente un polymorphisme.

Dans la gamme de températures étudiée (T⩽1400°C) dans ce travail, La_2O_3 n'existe que dans la forme trigonale A. D'après les auteurs, sa structure est construite par des couches de tétraèdres [O1Ln$_4$] qui partagent leurs arêtes avec leurs voisins. Les atomes O2 créent également des couches O_n^{2n-} (figure 1.15).

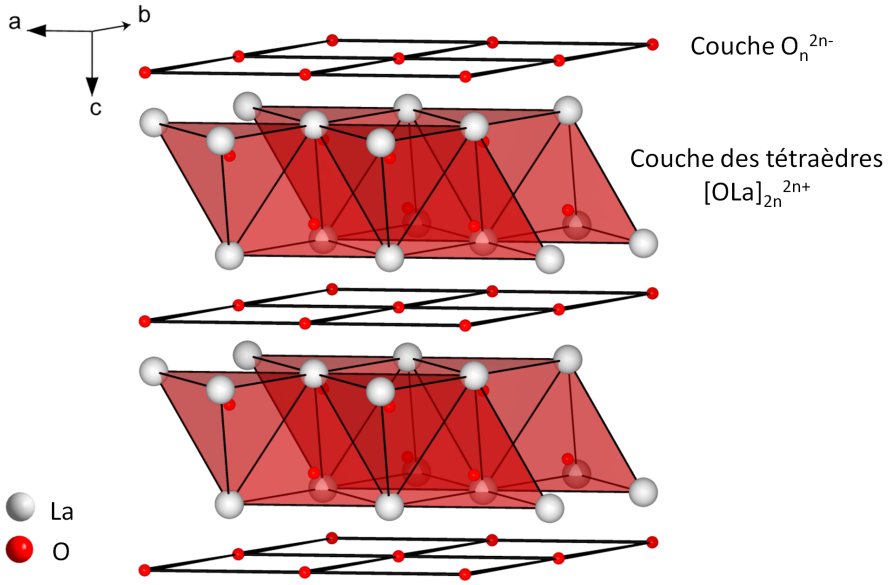


Figure (1.15): *Structure de la forme polymorphe A-La_2O_3.*

1.2.2.2.2 La_3NbO_7

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ICSD	Référence
La_3NbO_7	Pnma	7.747(1)	11.149(1)	7.611(1)	79481	[82]
	Cmcm	11.167(1)	7.629(1)	7.753(1)	10058	[83]

La structure de La_3NbO_7 a été déterminée en 1979 par Rossell [83]. La formulation du composé peut être réécrite comme : $La_3NbO_7 \rightarrow NbO_5 + La_3O_2$. En effet, elle se compose

de chaînes en zigzag $(NbO_5)_x$ formées par des octaèdres de NbO_5 (Nb-O = 1.936 - 2.076 Å) qui partagent deux sommets opposés avec leurs voisins selon l'axe a. Nous voyons également des anti-tétraèdres La_3O_2 qui partagent une arête et les deux sommets restants avec leurs voisins (figure 1.16).

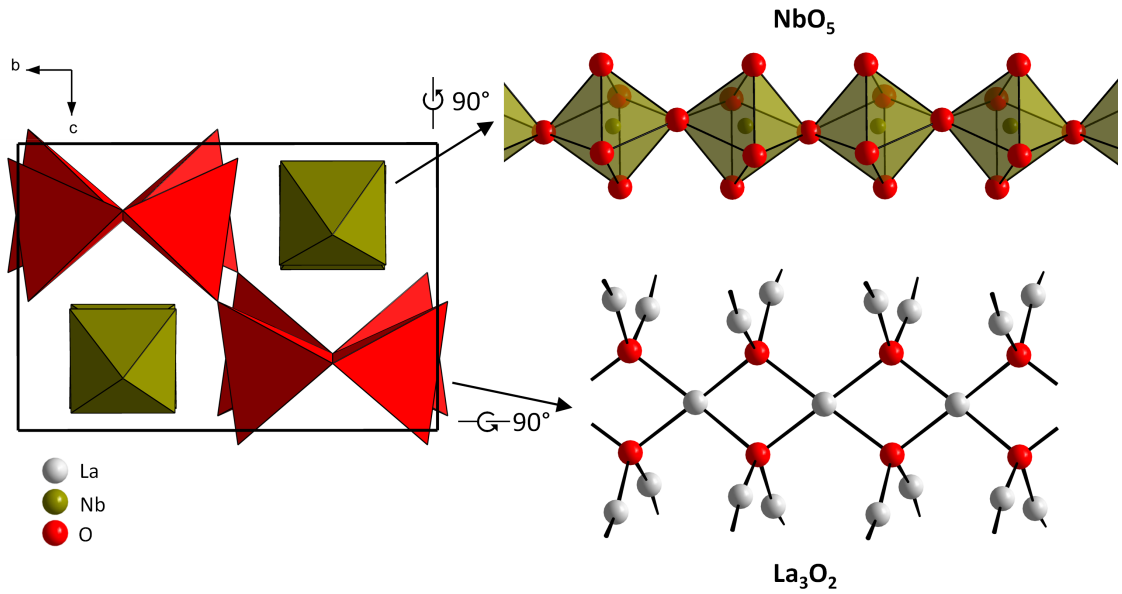


Figure (1.16): *Structure de La_3NbO_7 : (a) chaînes d'octaèdres NbO_5 et anti-tétraèdres La_3O_2.*

Dans leur travail, Y. Doi [84] et ses collègues ont présenté la structure fluorine des composés Ln_3NbO_7 où Ln = lanthanides et leurs propriétés magnétiques (figure 1.17 présente une comparaison entre la structure de La_3NbO_7 et celle de la fluorine). Le niobium, dans ces composés, est toujours au degré d'oxydation +5 et il est diamagnétique. Alors, les métaux de terre rare jouent le rôle le plus important dans les propriétés magnétiques. Il existe des désordres cationiques pour les ions de petite taille (Y, Dy-Lu) et des ordres cationiques pour les ions de grande taille (La-Nd, Sm-Tb). Cette information est bien cohérente avec un travail précédent de L. Cai et son équipe [85]. Ils avaient conclu que la structure des composés dans cette série se transforme de la maille orthorhombique weberite à la maille fluorine avec des défauts quand le rayon de Ln diminue.

Pour La_3NbO_7, deux groupes d'espace ont été mentionnés précédemment dans la littérature (Cmcm (n°63) avec $a \sim 2a_F$, $b \sim c \sim \sqrt{2}a_F$ [83] [86] et Pnma (n°62) avec $b \sim 2a_F$, $a \sim c \sim \sqrt{2}a_F$ [82]). En revanche, Rossell a mentionné quelques pics de très faible intensité qui sont interdits dans le groupe d'espace Cmcm. Kahn-Harari a aussi montré le même problème pour le groupe d'espace Pnma. Quelques années plus tard, en comparant les réflexions de Bragg de ces deux groupes avec les pics du diagramme de DRX, Y. Doi a prouvé que le dernier est le plus approprié. Néanmoins, d'après un article récent de L. Cai et al. [87], au cours de l'investigation de la transition de phase de deux composés Nd_3NbO_7 et La_3NbO_7, le groupe d'espace Cmcm a été utilisé pour affiner des diagrammes de synchrotron DRX. Ces choix entre Cmcm et Pnma pour le composé La_3NbO_7 confirment le vrai challenge de la détermination du groupe d'espace par DRX en observant les pics de diffraction de très faible intensité.

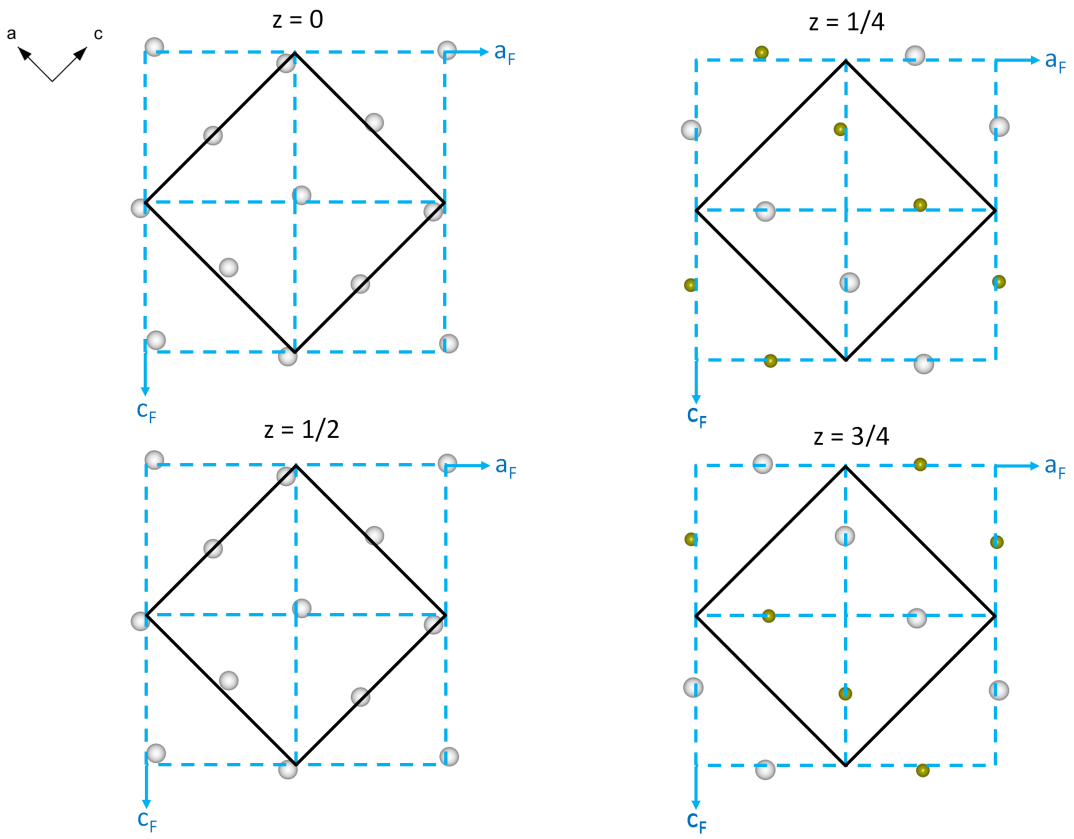


Figure (1.17): *Projection des plans z = 0, 0.25, 0.5 et 0.75 du composé La_3NbO_7 selon l'axe b et comparaison avec la sous-maille fluorine (bleu clair).*

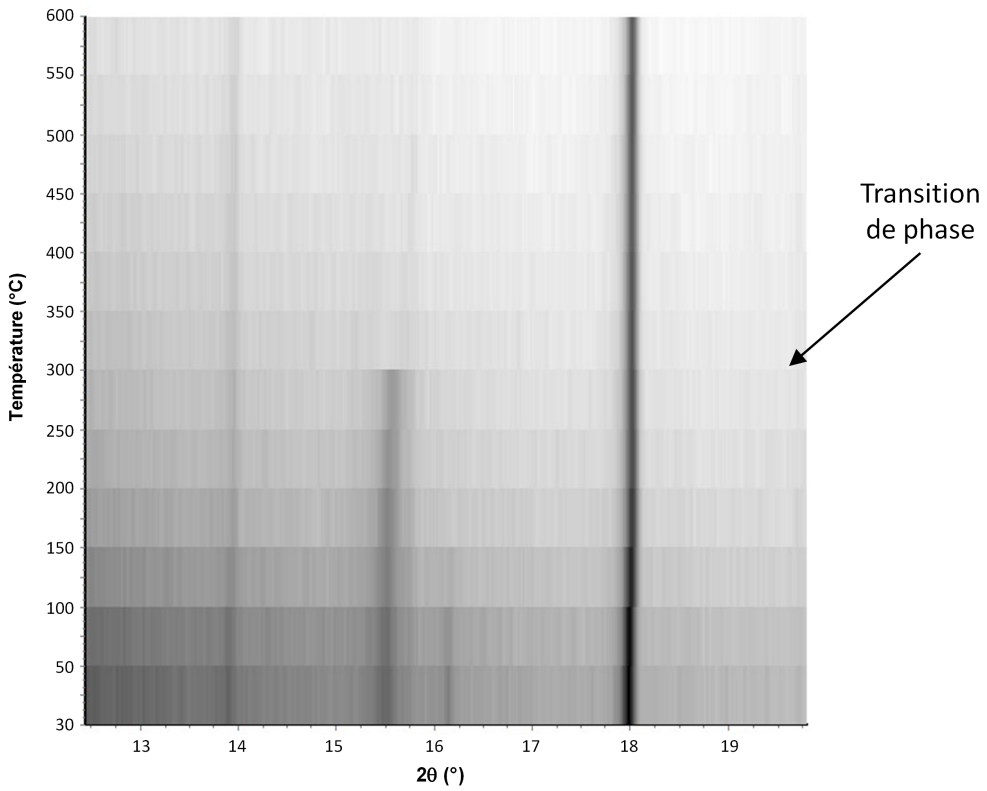


Figure (1.18): *Observation de la transition de phase du composé La_3NbO_7.*

La transition de phase de La_3NbO_7 a été également étudiée [87]. Au dessus de la température de transition de phase (360°C), le matériau présente la structure mentionnée. Et à une température inférieure à 360°C, le groupe d'espace se transforme en Pmcn (n°62). La maille reste toujours orthorhombique et les paramètres changent très légèrement. En observant les enregistrements de diffraction des rayons X en température mesurés au laboratoire (figure 1.18 et tableau d'annexe C.3), on note aisément la disparition d'un pic de diffraction à 300°, ce pic se situe entre 15° et 16° en 2θ.

Pour aller plus loin, on peut parler du composé La_3TaO_7, un isotype de La_3NbO_7, avec des comportements similaires de Nb^{5+} et Ta^{5+}. Il est le composé de base du travail de thèse de N. Preux [88]. Il a noté une amélioration de la conduction ionique de la phase d'un ordre de grandeur en introduisant les lacunes d'oxygène avec un dopage par les ions Sr^{2+} de 3.3% molaire.

1.2.2.2.3 $LaNbO_4$

Le composé $LaNbO_4$ attire l'attention des scientifiques grâce à sa conduction protonique [89]. Il possède une transition de phase du second ordre à 520°C[90] d'une phase monoclinique (m-$LaNbO_4$) à une forme tétragonale (t-$LaNbO_4$), une structure de type Scheelite, qui présente une bonne conductivité protonique ($\sigma_{H^+} \sim 10^{-3} S.cm^{-1}$ à 900°C[91]). Des enregistrements de diffraction des rayons X en température mesurés au laboratoire sont présentés dans figure 1.19 (l'évolution des paramètres de maille en fonction de température présentée en tableau d'annexe C.4). On observe très facilement la transition de phase vers 500°C.

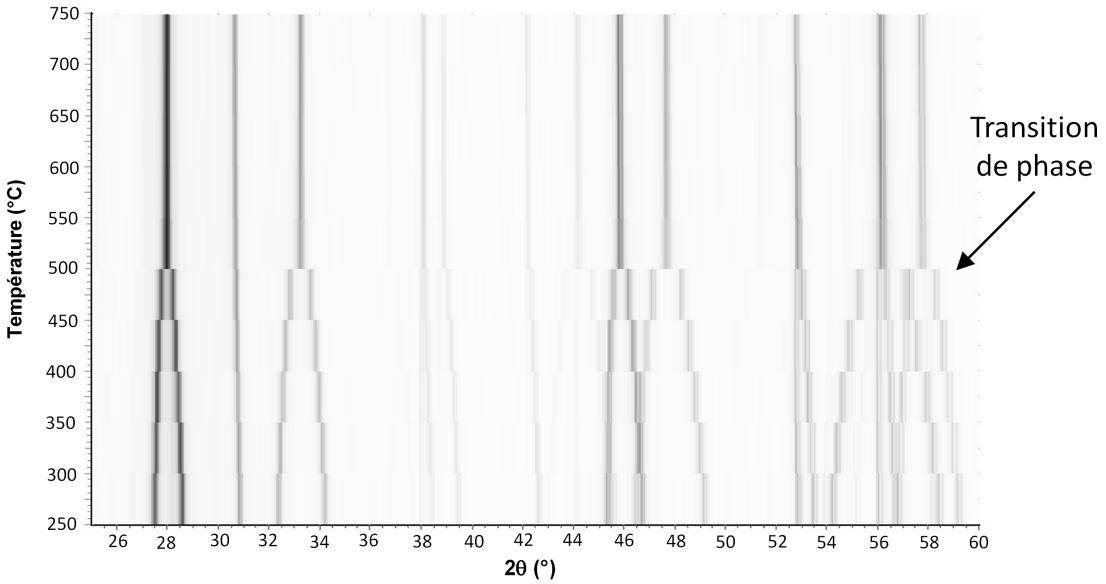


Figure (1.19): *Enregistrements de diffraction des rayons X en température de $LaNbO_4$.*

Zone d'existence	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Z	ICSD	Référence
>520°C	$I4_1/a$ (n°88)	5.401(1)	-	11.674(1)	-	4	37139	[92]
<520°C	I112/b (n°55)	5.553(1)	5.146(1)	11.365(2)	85.20(1)	4	61014	[93]

Les arrangements de tous les atomes dans les structures de ces deux polymorphes sont quasi–identiques (figure 1.20 a). La seule différence entre eux est la distorsion (figure 1.20 b) et la présence d'une deuxième position d'oxygène sur m-$LaNbO_4$.

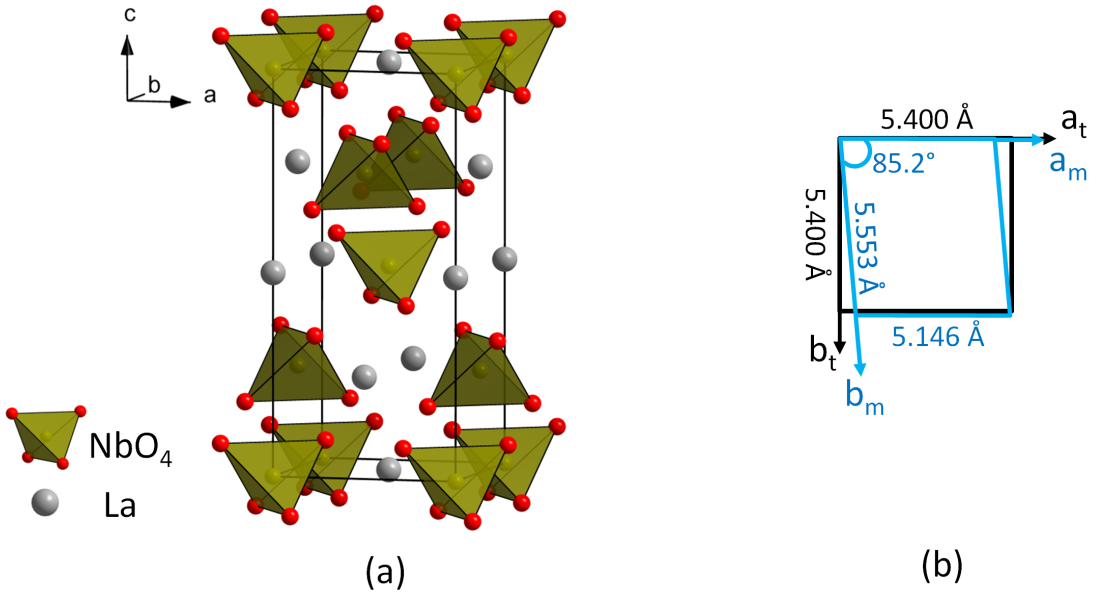


Figure (1.20): *(a) Structure de $LaNbO_4$ et (b) mailles de ses deux polymorphismes.*

Par des calculs théoriques et des résultats expérimentaux, R. Haugsrud et T. Norby et al. ont déterminé les sites stables des protons et leurs chemins de migration [89] [94]. Les protons diffusent de façon bidimensionnelle au sein des couches de cations. L'énergie d'activation simulée des mobilités des protons de t–$LaNbO_4$ est beaucoup plus faible que celle de m–$LaNbO_4$ (39 kJ /mol et 60 kJ /mol, respectivement). La meilleure conduction protonique de t–$LaNbO_4$ par rapport à m–$LaNbO_4$ peut être expliquée par leur structure et la possibilité d'existence des protons qui doivent résider autour des atomes d'oxygène afin de créer des liaisons O-H. Effectivement, dans la phase tétragonale qui possède un seul site cristallographique d'oxygène, il existe des positions stables pour des protons. En plus, les distances O-O inter-tétraèdres sont toutes identiques et ne dépendent pas de la température. En revanche, du côté de m–$LaNbO_4$ qui contient deux sites d'oxygène, O1 et O2, il n'y a pas de site stable pour H^+ autour de O2 et les distances O1-O1 inter-tétraèdres diminuent progressivement avec l'augmentation de la température.

Étant des isotypes des niobates, les tantalates de terre–rare sont aussi des conducteurs protoniques sous atmosphère humide [95]. En revanche, ils restent toujours dans un système

monoclinique avec la température et leur conductivité est donc plus faible que celle des niobates. Le dopage par Ca des niobates et tantalates améliore leur conduction protonique et donne un candidat potentiel pour des applications.

1.2.2.2.4 $La_{1/3}NbO_3$

Beaucoup d'efforts ont été faits afin d'étudier de manière exacte la structure du composé $La_{1/3}NbO_3$ ([73] [96] [97]), un matériau intéressant dans des piles lithium grâce à sa conduction par ions lithium en intercalant des Li^+ dans sa matrice (4.7×10^{-5} S.cm^{-1} à température ambiante avec le dopage de 25% en lithium) [96] [98] [99]. Le composé non-stœchiométrique $La_{1/3}NbO_3$ est une surstructure de pérovskite ABO_3 avec 2/3 de site A déficitaire. Ce phénomène joue un rôle primordial dans la possibilité d'accueillir des ions lithium [96]. Le $La_{1/3}NbO_3$ présente une transition de phase à 200°C d'une phase orthorhombique vers une phase quadratique. Les octaèdres de la phase orthorhombique (distance Nb-O est 1.87-2.08 Å) sont plus distordus que ceux de la phase tétragonale (Nb-O = 1.72-2.25 Å) (figure 1.21).

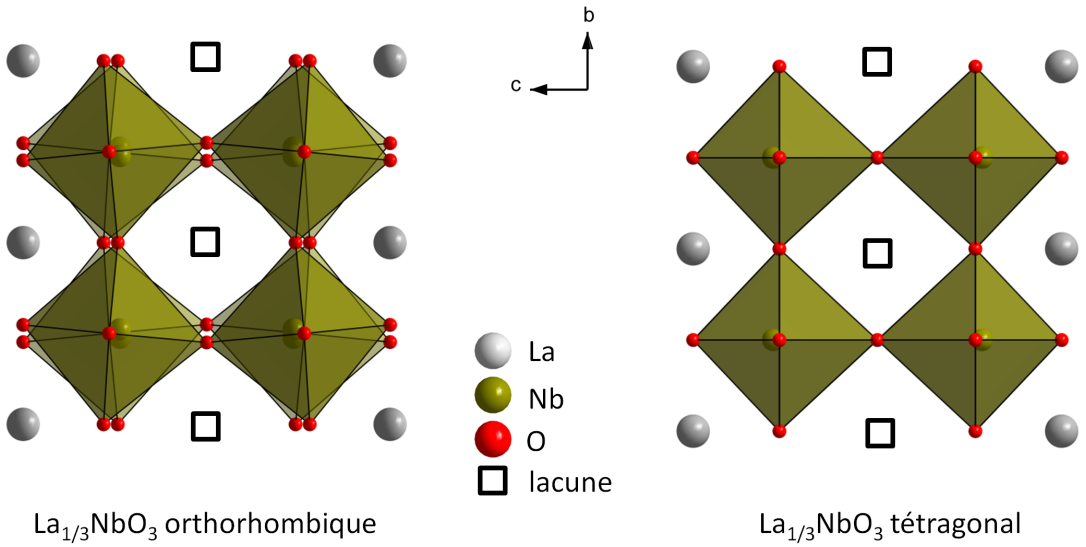


Figure (1.21): *Projection selon l'axe a des deux polymorphes de $La_{1/3}NbO_3$.*

Le choix de la vraie maille entraine depuis toujours une interrogation à cause des "tiltings" des octaèdres dans la structure. Plusieurs travaux se différencient jusqu'à aujourd'hui dans la littérature [96] [97] [100]. Dans les addenda et errata de leur papier, Howard et Zhang ont mentionné ce phénomène et l'ont expliqué par une relation des choix de la maille $La_{1/3}NbO_3$ [5] (figure 1.22).

Dans ce travail de thèse, le modèle structural utilisé pour affiner nos diagrammes de diffraction sera une maille tétragonale a = 3.924(5) Å, c = 7.946(1) Å dans le groupe d'espace P4/mmm [97].

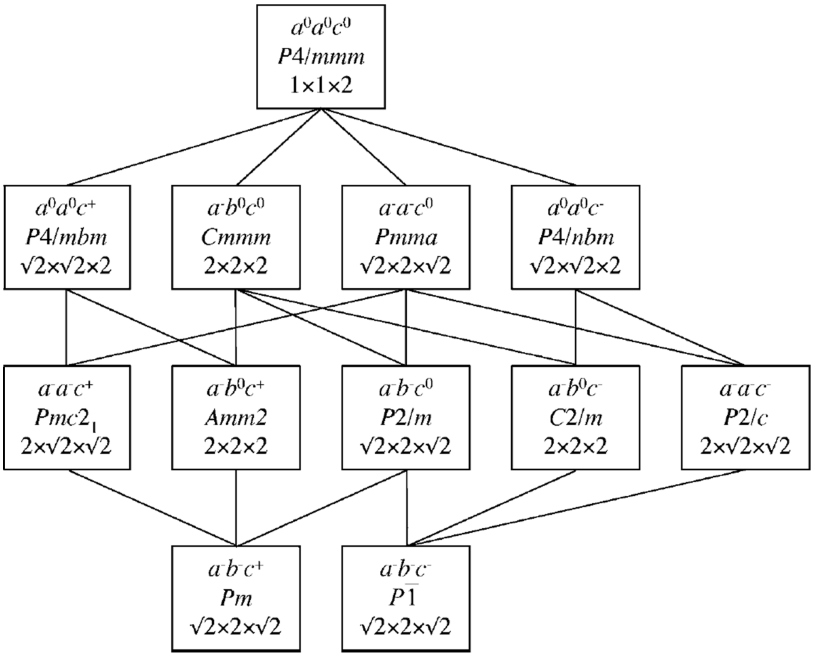


Figure (1.22): *Différents choix de paramètres de maille et de groupe d'espace de la structure $LaNb_3O_9$, d'après Howard et Zhang . Les lignes indiquent les relations de groupes et sous–groupes.*

1.2.2.2.5 $LaNb_5O_{14}$

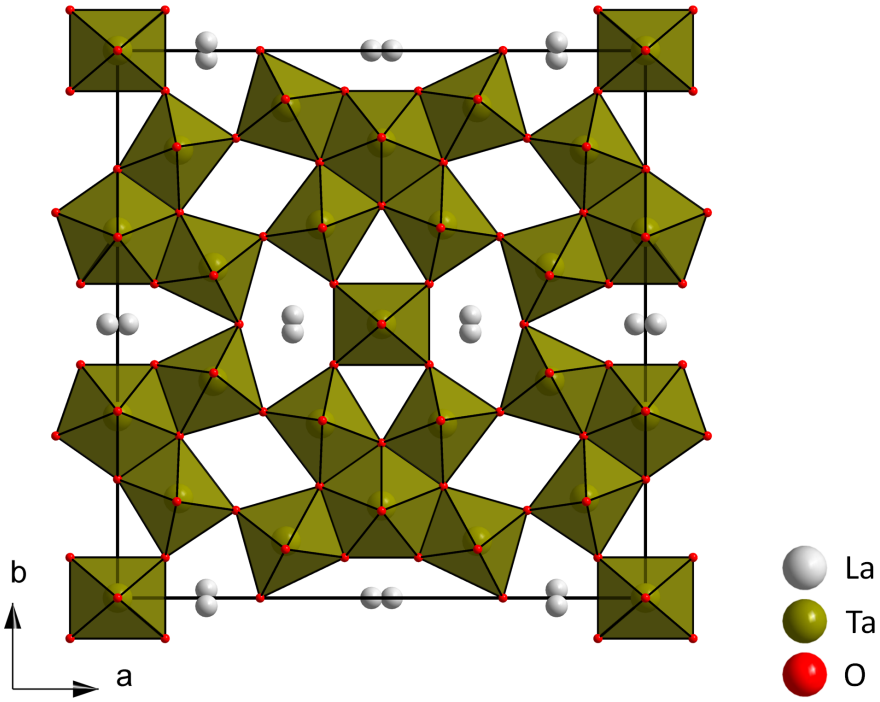


Figure (1.23): *Projection selon l'axe c de la structure $LaTa_5O_{14}$.*

L'existence du composé $LaNb_5O_{14}$ mentionnée dans le papier de Iyer et al. [73], a été confirmée par Hofmann et al. [72]. Sa structure est orthorhombique avec les paramètres de

maille a = 3.87494(2) Å, b = 12.4407(6) Å, c = 20.2051(9) Å avec le groupe d'espace Pbcm (n°57). De plus, Lykova et Trunov [75] ont également mentionné la présence d'une autre phase aussi orthorhombique (a = 17.55 Å, b = 16.92 Å, c = 3.893 Å) à haute température (>1200°C). Elle possède la même structure que $LaTa_5O_{14}$ [101] [102] qui a été utilisée dans ce travail pour affiner des diffractogrammes. La structure est construite à partir de polyèdres de Nb et d'atomes La d'occupation partielle placés en tunnel (figure 1.23). Le dopage par W^{+6} stabilise cette forme polymorphe à haute température.

1.2.2.2.6 $LaNb_7O_{19}$

Ce composé ne peut pas être préparé par synthèse par voie solide classique. Effectivement, son mono-cristal a été synthétisé par une synthèse solide en voie gazeuse, ce composé cristallise dans une maille hexagonale a = 6.2531(2) Å, c = 20.0685(10) Å dans le groupe d'espace P3 [71].

1.2.2.3 Diagramme binaire La_2O_3-WO_3

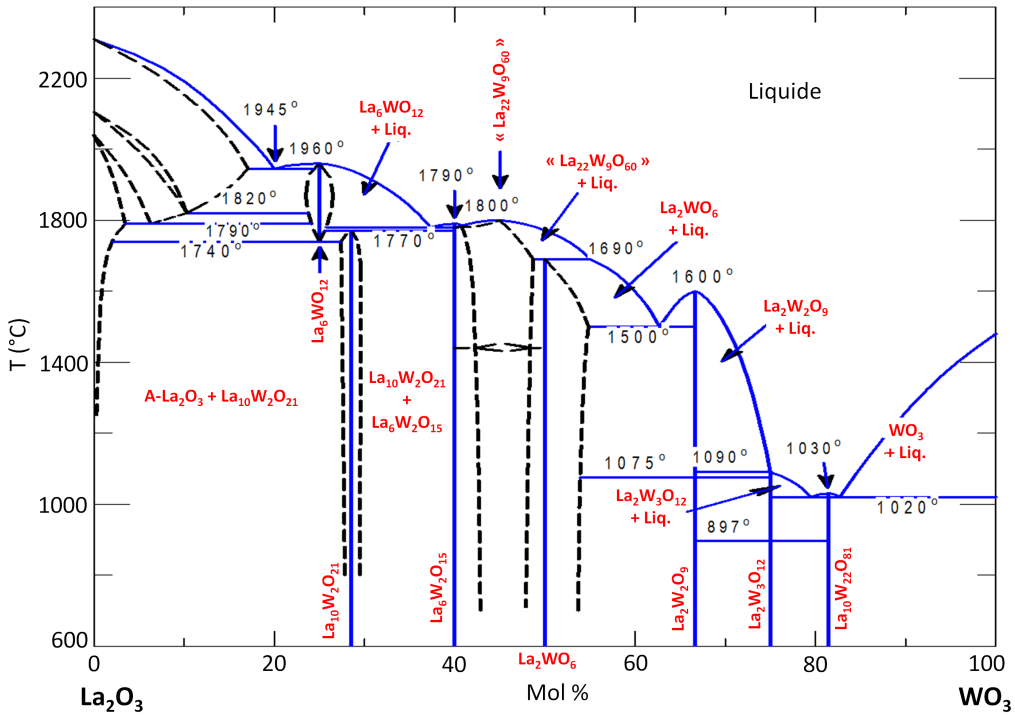


Figure (1.24): *Diagramme de phases de La_2O_3-WO_3 d'après Yanovskii et al.*

Le système La_2O_3–WO_3 a été étudié par plusieurs équipes dont les travaux sont complémentaires. Le premier était celui de Rode et al. en 1968 [103] avec la découverte de l'existence de cinq phases : phase à ∼ 25%mol en WO_3, $La_6W_2O_{15}$ (3 : 2), La_2WO_6 (1 : 1), $La_2W_2O_9$ (1 : 2) et $La_2W_3O_{12}$ (1 : 3). Puis en 1976, Yoshimura et al. ont complété le

diagramme avec la présence de trois autres phases [104] : $La_{10}W_2O_{21}$ (5 :2), $La_{14}W_8O_{45}$ (7 :8), $La_4W_9O_{15}$ (2 :9) et la phase La_6WO_{12} (3 :1) qui existe dans une petite gamme de température (∼1740-1960°C). 4 ans après, en se focalisant sur la zone à 0–25%mol WO_3, Casteels et al. ont confirmé la présence de la phase $La_{10}W_2O_{21}$ [105]. Enfin, en 1983, Yanovskii et al. ont constaté la présence de la phase $La_{10}W_{22}O_{96}$ (5 :22) [6] à la place de (2 :9) dans le diagramme de Yoshimura et al (figure 1.24).

Une thèse réalisée récemment dans notre laboratoire par M. H. Chambrier a complété l'étude de ce système binaire, notamment par la détermination structurale sur poudre de nombreuses phases précédemment citées et par la découverte de la phase $La_{18}W_{10}O_{57}$ à la place de $La_{14}W_8O_{45}$ [15].

1.2.2.3.1 La_6WO_{12} et $La_{10}W_2O_{21}$

L'existence de deux composés La_6WO_{12} et $La_{10}W_2O_{21}$ (reformulé à $(La_{5.667}W_{0.333})LaWO_{14}\square_2$) avait été mentionnée depuis longtemps par Yoshimura et al. [104], mais leurs structures ainsi que leur relation structurale n'étaient pas connues jusqu'aux papiers de Chambrier et de Magraso [7] [106]. De plus, Chambrier et al. [7] ont également prouvé qu'il n'existe pas de solution solide entre ces deux composés même si leurs structures sont très proches.

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ICSD	Référence
$La_{10}W_2O_{21}$	$F\bar{4}3m$	11.17932(6)	-	-	86851	[7]

Le composé $La_{10}W_2O_{21}$ possède une surstructure de $2a_F \times 2a_F \times 2a_F$ de type fluorine lacunaire en anion. Elle est construite par deux polyèdres classiques de La en coordinence 7 et 8 et un site mixte (La/W).

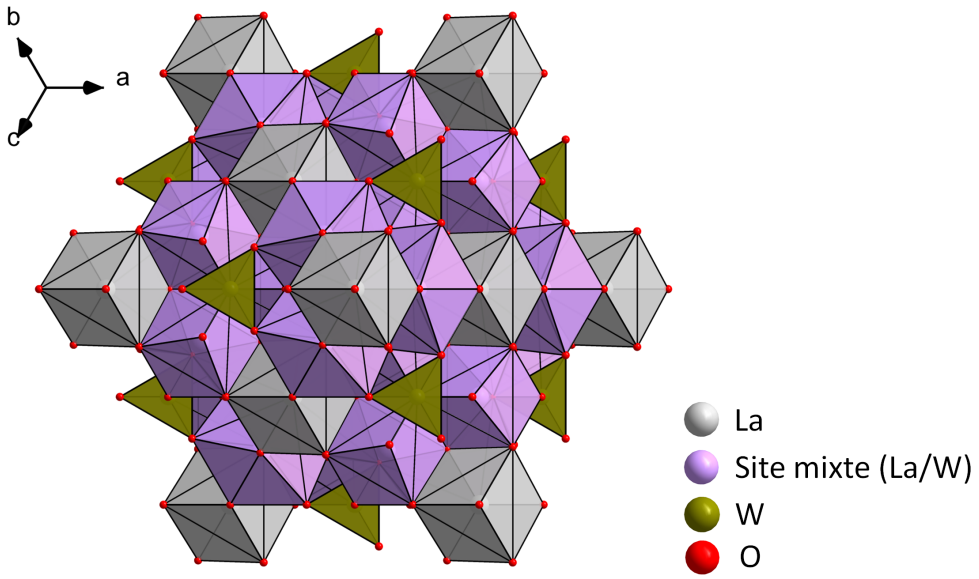


Figure (1.25): *$La_{10}W_2O_{21}$ d'après M. H. Chambrier et al. .*

La phase La_6WO_{12} n'est stable qu'à très haute température (>1740°C) et n'est donc pas dans la gamme de température étudiée de ce travail.

1.2.2.3.2 $La_6W_2O_{15}$

A la montée en température, le composé $La_6W_2O_{15}$ présente 2 transitions de phase à 630°C et 930°C pour se transformer de la phase γ à β puis α. Les deux phases à basse température peuvent être partiellement affinées par le modèle de la phase à haute température.

Les paragraphes suivants décrivent la phase α qui cristallise dans le réseau orthorhombique a = 12.6250(2) Å, b = 9.1875(1) Å, c = 5.9688(1) Å, Z = 2 avec le groupe d'espace $C222_1$ (n°20) non-centrosymétrique [107].

La structure du composé se construit par 2 systèmes : des chaînes doublées $[La_3O_2]_n$ des anti–tétraèdres OLa_4 qui partagent 3 des leurs 6 arrêtes avec leurs 3 voisins comme le montre la figure 1.26 et des polyèdres WO_9 avec des distances entre W et les 9 oxygènes allant de 1.77 à 1.91 Å.

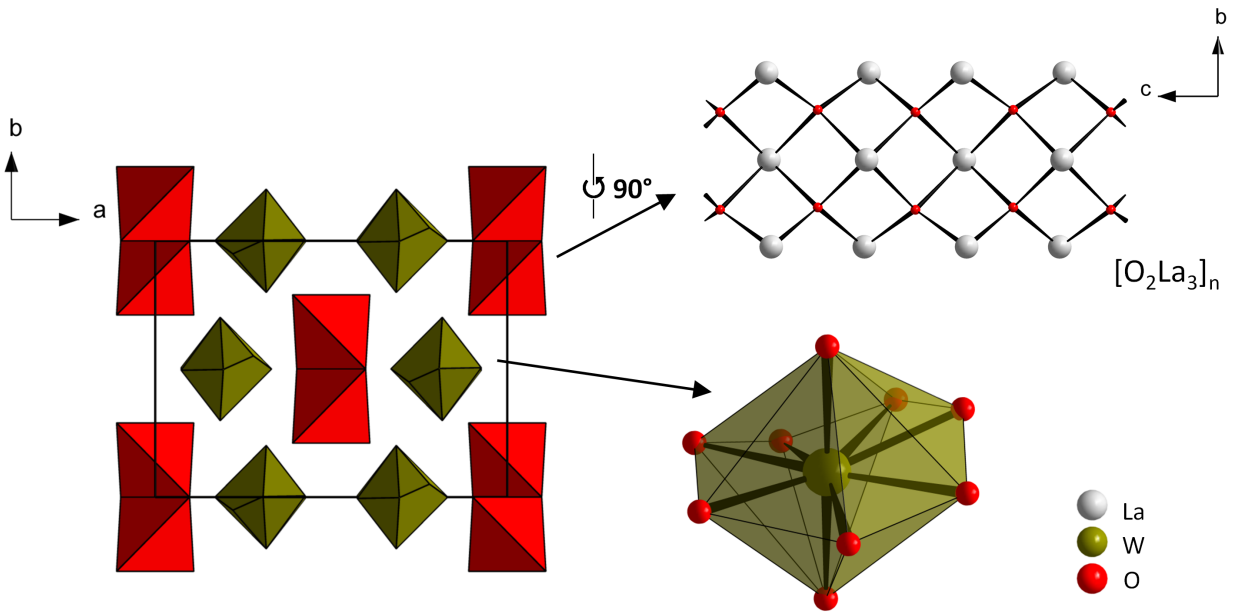


Figure (1.26): *Structure de la phase haute température $La_6W_2O_{15}$.*

1.2.2.3.3 $La_{18}W_{10}O_{57}$

Le composé $La_{18}W_{10}O_{57}$ présente une très grande maille hexagonale : a = 9.0448(1)Å, c = 32.6846(3)Å avec un groupe d'espace non-centrosymétrique $P\bar{6}2c$ (n° 190) [108]. Sa structure est composée des polyèdres de W : des chaînes de 4 octaèdres partageant leurs faces ; des octaèdres isolés et des prismes triangulaires réguliers et non-réguliers (figure 1.27).

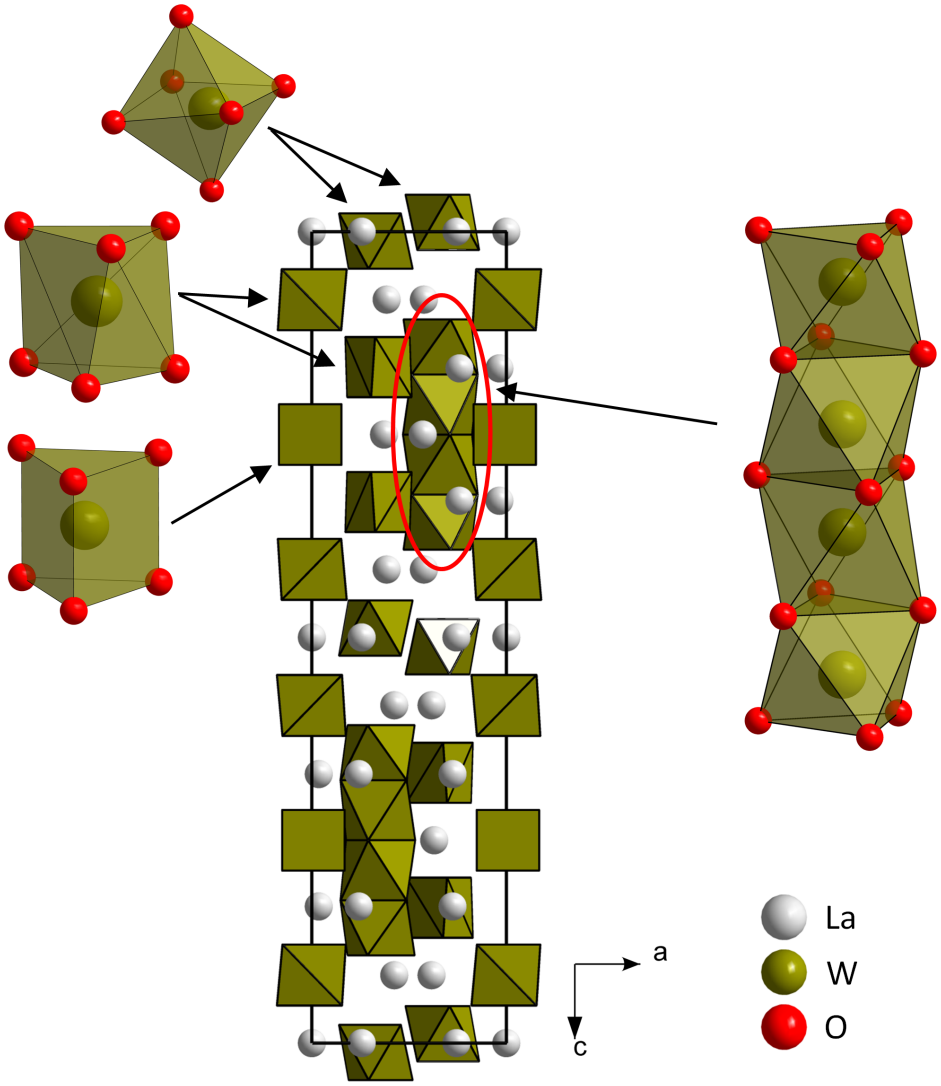


Figure (1.27): *Structure de $La_{18}W_{10}O_{57}$.*

1.2.2.3.4 $La_2W_2O_9$

Le composé $La_2W_2O_9$ présente une transition de phase vers 1070°C[104] [109] d'une structure triclinique à basse température à une phase cubique qui est supposée avoir la même structure cubique que β–$La_2Mo_2O_9$. Comme $La_2Mo_2O_9$, cette forme d'polymorphisme de $La_2W_2O_9$ présente une bonne conductivité par ions oxyde. Plusieurs essais de dopage par les ions Mo^{6+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, K^{+}, Nb^{5+} et V^{5+} ont été entrepris pour stabiliser la phase conductrice forme haute température à basse température [109] [8] [9]. Les meilleurs résultats ont été atteints dans les cas de $LaW_{2-x}Mo_xO_9$ x = 1.5 et $La_{2-x}Ba_xW_2O_{8-\delta}$ x = 0.2 (figure 1.28).

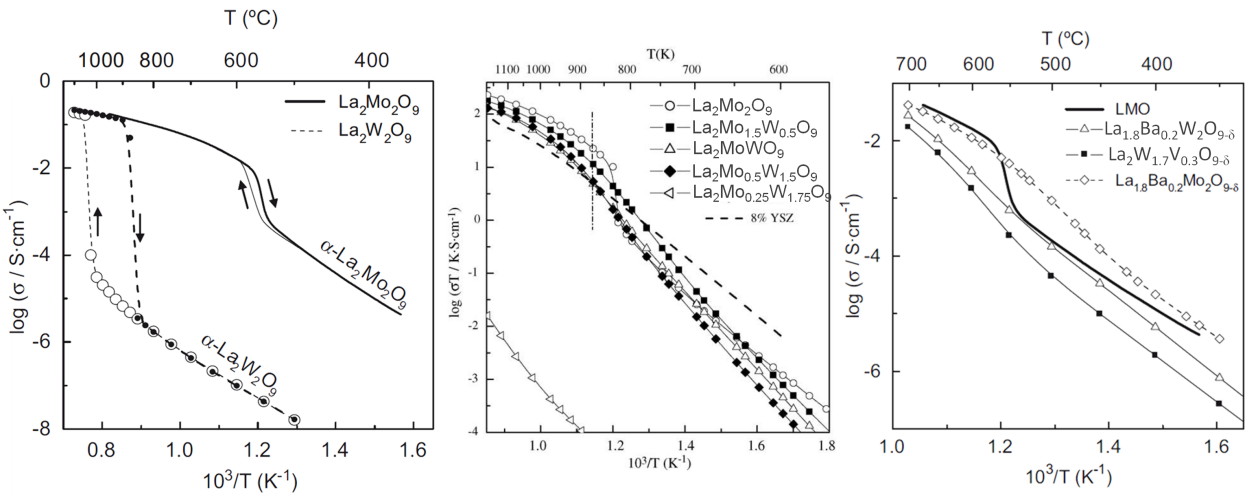


Figure (1.28): *Comparaison des conductivités ioniques des matériaux .*

Selon Laligant et son groupe [110], la phase polymorphe α à basse température du composé $La_2W_2O_9$ (33,3 % mol. de WO_3) présente une structure triclinique dans le groupe d'espace P$\bar{1}$ (n°2).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	ICSD	Référence
7.2489(1)	7.2878(1)	7.0435(1)	96.367(1)	94.715(1)	70.286(1)	93721	[110]

La structure est construite autour de plusieurs atomes de tungstène qui sont en coordinence [6] et [5]. Les polyèdres formés sont des octaèdres et des bi-pyramides trigonales, respectivement. Ces polyèdres partagent leurs arêtes et s'arrangent afin de créer des briques isolées de quatre polyèdres avec l'ordre 1 octaèdre – 1 bipyramide – 1 octaèdre – 1 bipyramide. La formulation d'un empilement de ces quatre polyèdres est W_4O_{18}. Les atomes de lanthane isolés sont distribués au sein de la structure.

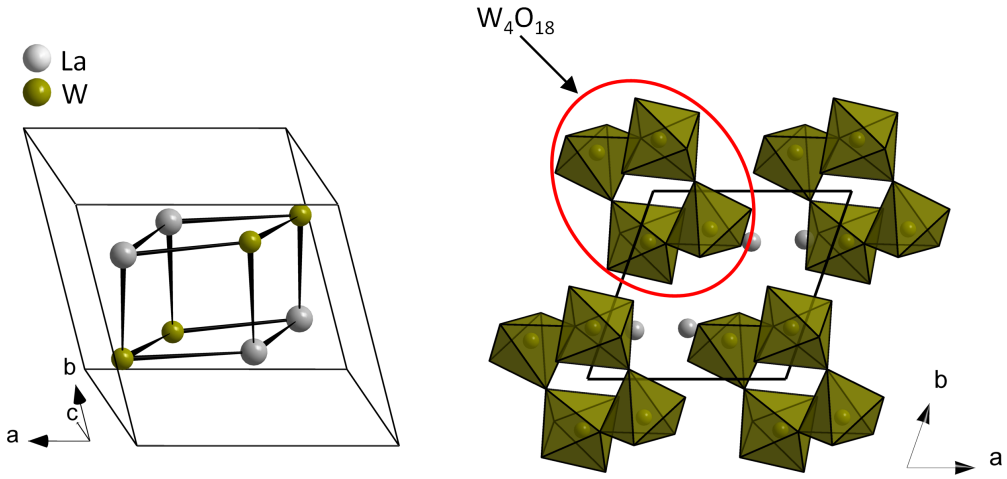


Figure (1.29): *Structure du composé $La_2W_2O_9$: arrangement cubique des cations et des empilements de quatre polyèdres W_4O_{18}.*

1.2.2.3.5 $La_2W_3O_{12}$

La structure du composé $La_2W_3O_{12}$ a été découverte par Gärtner et al. [111]. C'est une combinaison des couples de polyèdres W_2O_8 et des tétraèdres isolés WO_4.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	ICSD	Référence
7.873(2)	11.841(2)	11.654(2)	109.25(3)	78180	[111]

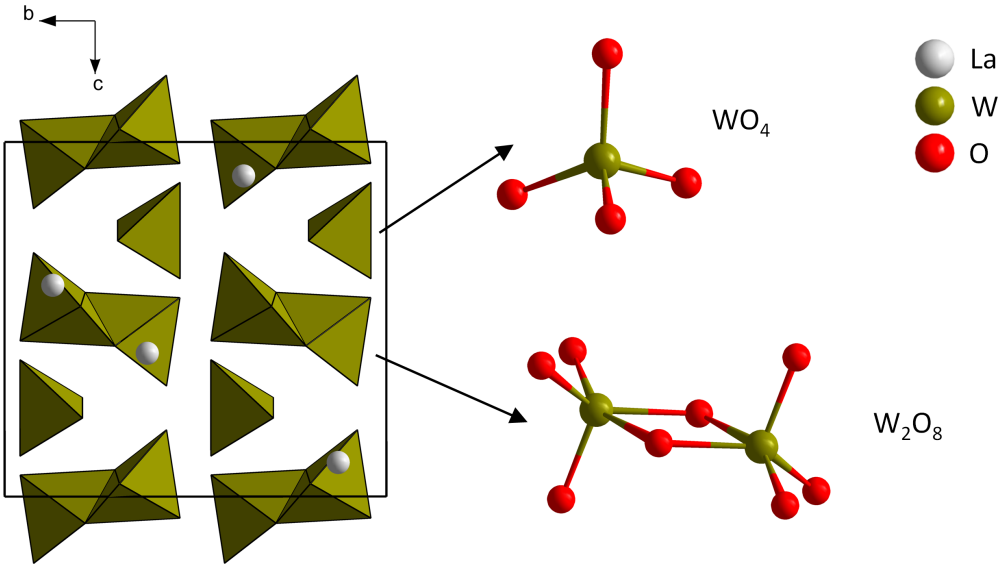


Figure (1.30): *Structure de $La_2W_3O_{12}$.*

1.2.2.4 Diagramme binaire Nb_2O_5–WO_3

Deux ans après la publication de l'article de Fiegel et al. [112], un travail plus complet a été publié par Roth et al. [10] (figure 1.31). Ils ont découvert l'existence de 12 phases stables dont 7 ($WNb_{12}O_{33}$, $W_3Nb_{14}O_{44}$, $W_5Nb_{16}O_{55}$, $W_8Nb_{18}O_{69}$, $W_4Nb_{26}O_{77}$, WNb_2O_8 et $W_9Nb_8O_{47}$) possèdent des informations cristallographiques disponibles dans la base de données ICSD.

En se basant sur la structure des oxydes Nb_2O_5 et WO_3, les composés peuvent être classés dans deux groupes :

- % molaire de WO_3 <50% : la structure contient des cisaillements compliqués comme des oxydes déficitaires en oxygène.

- % molaire de WO_3 $\geqslant$ 50% : la structure contient des tunnels comme les bronze de tungstène.

Ces deux modèles d'adaptation des structures de Nb_2O_5 et WO_3 expliquent le grand nombre de phases intermédiaires dans leur système.

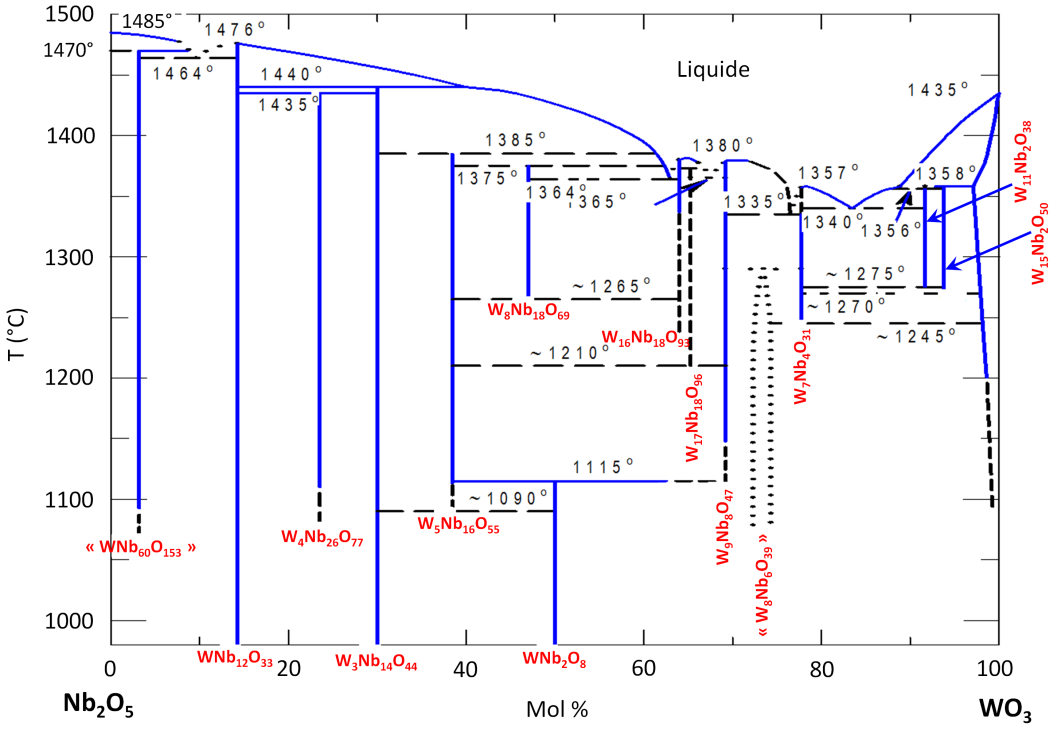


Figure (1.31): *Diagramme de phases Nb_2O_5–WO_3 d'après Roth et al.*

1.2.2.4.1 Nb_2O_5 et WO_3

La structure de WO_3 fait partie d'une famille structurale ReO_3 (la rhénite). Sa structure se compose par un réseau d'octaèdres $[WO_6]$ qui partagent tous leurs sommets avec leurs voisins (figure 1.32a). Il s'agit d'une pérovskite ABX_3 lacunaire sur le site A. Cet arrangement de la structure change légèrement dans les formes polymorphes synthétisées par voie solide [113].

Il existe des composés WO_{3-x} avec des structures modifiées. Quand la sous stœchiométrie en oxygène devient élevée, des plans de cisaillement sont créés selon une direction afin d'éliminer des défauts ponctuels. Les octaèdres sur ces plans partagent maintenant leurs arêtes pour construire des motifs $[W_4O_{11}]$ de quatre octaèdres (figure 1.32b). L'abaissement de la quantité d'oxygène du composé régit la quantité de ces motifs par rapport à des octaèdres « normaux ».

Il s'agit du même cas dans Nb_2O_5 (ou $NbO_{2.5}$) qui possède des cisaillements multiples et compliqués. Ce composé présente plusieurs polymorphes [114] [115] [116] [117] mais seulement la forme H est stable sous pression atmosphérique [10]. Sa structure est formée de deux types de blocs d'octaèdres ($3 \times 4 \times \infty$ et $3 \times 5 \times \infty$) qui sont infinis selon la troisième dimension (figure 1.32).

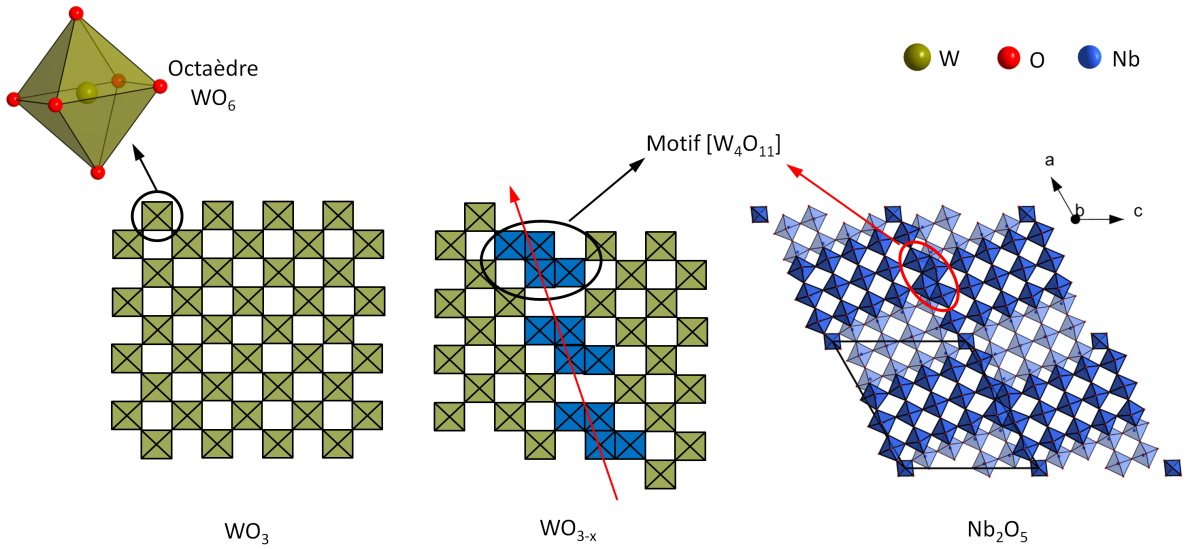


Figure (1.32): *Structure de WO_3, WO_{3-x} et Nb_2O_5.*

1.2.2.4.2 Phases à % molaire de WO_3 <50%

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Z	ICSD	Référence
$WNb_{12}O_{33}$	C2 (n°5)	22.3700	3.8250	17.8700	123.6	2	23799	[118]
$W_4Nb_{26}O_{77}$	C2 (n°5)	29.74(1)	3.824(2)	25.97(1)	92.3(1)	2	25789	[119]
$W_3Nb_{14}O_{44}$	I$\bar{4}$ (n°82)	21.0200	–	3.8240	–	2	23801	[120]
$W_5Nb_{16}O_{55}$	C2 (n°5)	29.7900	3.8200	23.0800	126.50	2	23800	[118]
$W_8Nb_{18}O_{69}$	I$\bar{4}$ (n°82)	26.2500	–	3.8130	–	2	23802	[120]

Ces cinq phases possèdent une structure monoclinique ou tétragonale avec des cisaillements multiples en comparaison avec la structure de Nb_2O_5. Ces défauts résultent de blocs d'octaèdres qui sont infinis en trois dimensions. Les noyaux de ces octaèdres sont des atomes Nb ou des sites mixtes (Nb/W). De plus, il existe toujours un site cristallographique occupé totalement par des atomes W en coordination tétraédrique. Ces tétraèdres se placent aux arêtes des blocs. Ces structures sont illustrées dans la figure 1.33.

Au cour de leur travail, Roth et al. ont trouvé une relation entre la formule et la taille des blocs du composé [121] :

$$B_{nmp+1}O_{3nmp-(n+m)p+4}$$

où p est le nombre de blocs de largeur n et de hauteur m, à un même niveau, qui se connectent par des arêtes de leurs octaèdres (dans les cas ici, p = 1). La structure est tétragonale quand n = m et monoclinique quand n $\neq$ m.

Notamment, le composé $W_4Nb_{26}O_{77}$ contient deux types de blocs, $3 \times 4 \times \infty$ et $4 \times 4 \times \infty$. Andersson et al. ont décrit cette structure comme une combinaison des deux phases, $WNb_{12}O_{33}$ des blocs $3 \times 4 \times \infty$ et $W_3Nb_{14}O_{44}$ des blocs $4 \times 4 \times \infty$ [119].

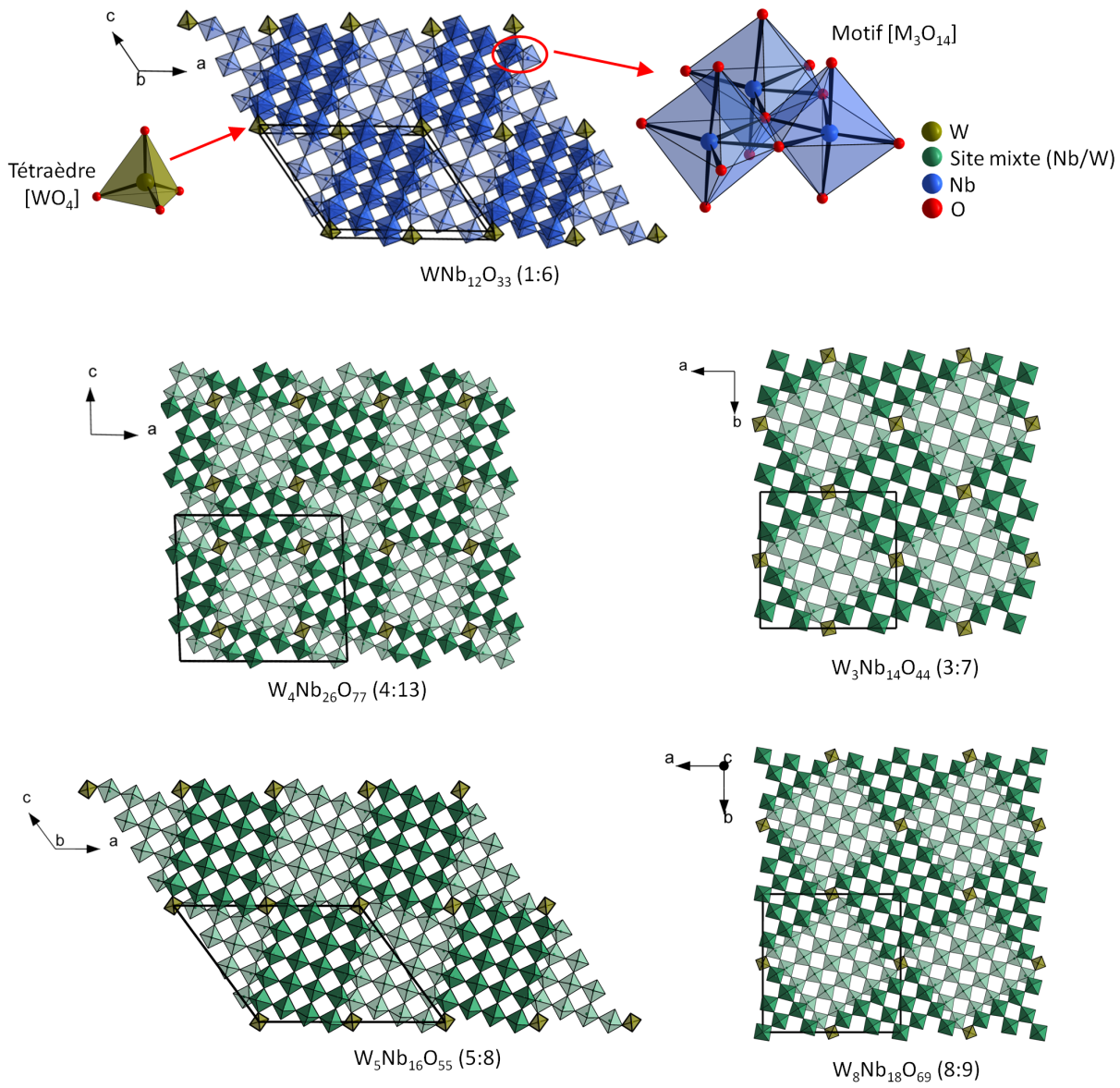


Figure (1.33): *Structure avec des cisaillements multiples des phases à % molaire de WO_3 <50%. Deux octaèdres superposés donnent une couleur plus foncée.*

1.2.2.4.3 Phases à % molaire de WO_3 >50%

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	ICSD	Référence
WNb_2O_8	Pbcm (n°57)	3.949(1)	17.622(3)	16.626(3)	8	14172	[122]
$W_{16}Nb_{18}O_{93}$	Pbam (n°55)	12.1950	36.7400	3.9510	1	29255	[123]
$W_9Nb_8O_{47}$	$P2_12_12$ (n°18)	36.6900	36.5700	3.9450	6	26244	[124]
$W_{20.5}Nb_{13.5}O_{95.25}$	Pbam (n°55)	12.2510	36.6210	3.9430	1	24113	[125]

Leurs structures sont de type bronze de tungstène avec des tunnels vides (figure 1.34). Parmi ces 4 composés, la structure de $W_9Nb_8O_{47}$ n'est pas encore totalement résolue. Il

manque des positions d'oxygène au milieu des plans de cations. Les octaèdres ne peuvent donc pas être construits.

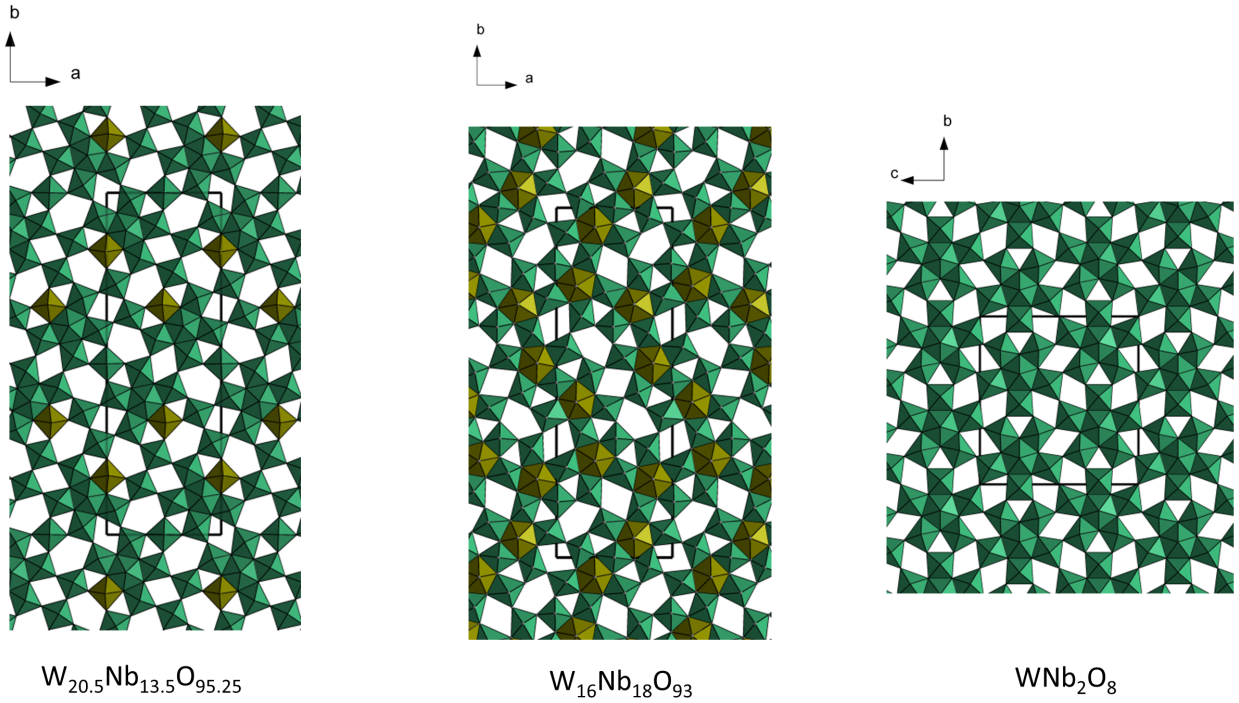


Figure (1.34): *Structures des phases à % molaire de WO_3 >50%.*

1.2.3 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3

1.2.3.1 Diagramme binaire La_2O_3–MoO_3

Le système MoO_3–La_2O_3 avait été investigué par Fournier et al. [11] avec 6 phases définies (figure 1.35) et par Rode et al. [126]. Ces deux travaux sont très cohérents sauf concernant l'existence de la phase $La_2Mo_6O_{21}$ (1 :6) qui ne possède aucune information structurale jusqu'à maintenant. Ce système a été complété avec la résolution structurale des phases définies et avec le nouveau composé $La_6Mo_8O_{33}$ [127].

Un autre travail sur le système ternaire de La_2O_3–MoO_2–MoO_3 a été réalisé par Cros et al. [12] via la synthèse sous pressions partielles d'oxygène. En considérant seulement le côté défini par La_2O_3–MoO_3, il existe quatre composés définis avec l'apparition de la phase $La_{10}Mo_2O_{21}$ pour lequel un composé de même apparenté existe aussi dans le cas de W ($La_{10}W_2O_{21}$) (figure 1.36).

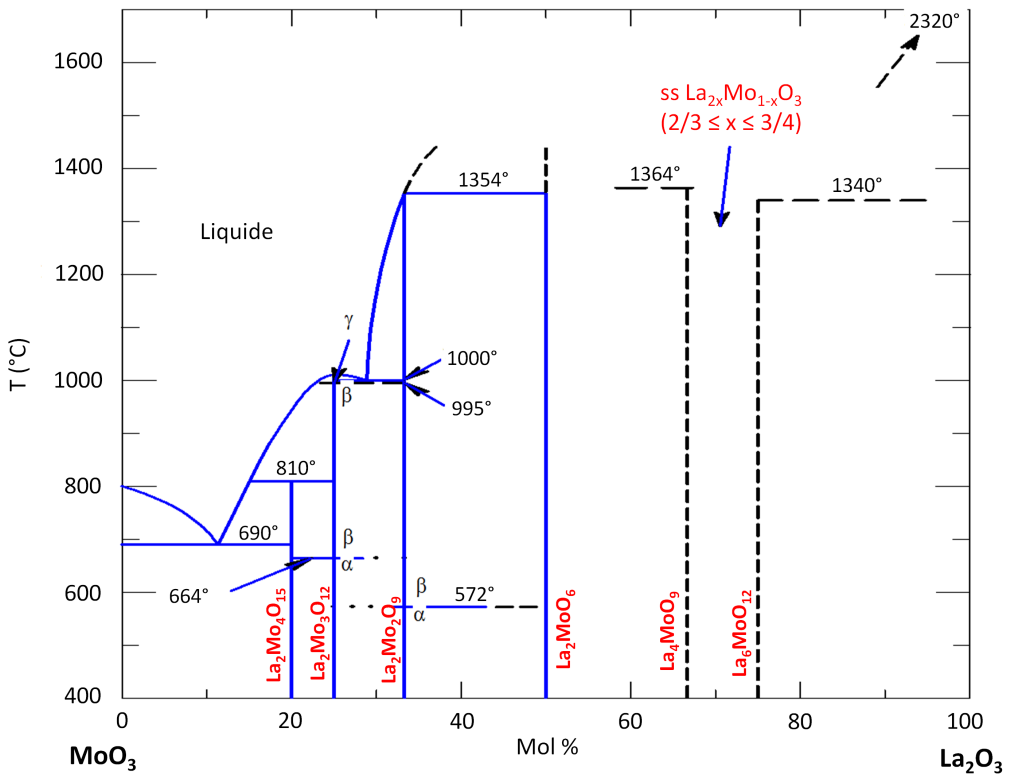


Figure (1.35): *Diagramme de phases MoO_3–La_2O_3, d'après Fournier et al.*

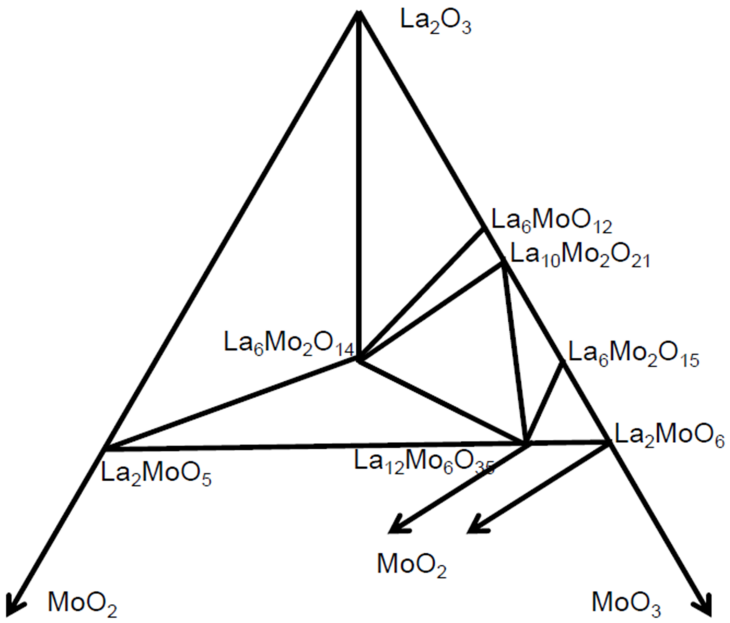


Figure (1.36): *Diagramme de phases ternaire La_2O_3–MoO_3–MoO_2, d'après Cros et al.*

1.2.3.1.1 La_6MoO_{12}

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	PDF	Référence
	$Fm\bar{3}m$ (n°225)	5.6630	–	–	–	00-024-1087	[128]
La_6MoO_{12}	R	10.5370	–	9.8780	3	00-034-1220	[12]
	Cubique faces centrées	11.32					[11]

La phase La_6MoO_{12} n'existe que dans la base des fichiers .PDF (Powder Diffraction File) et sa structure reste encore inconnue. Notre effort pour synthétiser à nouveau ce composé n'a pas réussi car le produit obtenu contient ses deux phases adjacentes La_2O_3 et La_4MoO_9 d'après une identification de phase.

1.2.3.1.2 La_4MoO_9

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	Z	PDF	Référence
La_4MoO_9	Hexagonal	8.1970	–	19.0100	120		00-023-1144	[129]

Comme la phase La_6MoO_{12}, le composé La_4MoO_9 a été aussi mentionné dans l'article de Fournier et al. [11] mais peu d'informations structurales ont été trouvées.

1.2.3.1.3 La_2MoO_6

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	ICSD	Référence
La_2MoO_6	$I4_1/acd$ (n°142)	5.797(1)	–	32.035(1)	8	79807	[130]

La structure de La_2MoO_6 est quadratique. Les paramètres de maille sont reportés dans le tableau ci–dessus [130]. Elle peut être considérée comme une surstructure de 6 mailles fluorines qui se superposent selon l'axe c. Les atomes La et Mo sont en coordinence [8] et [4], respectivement, et leurs polyèdres se placent en couches de chaque type de cation (figure 1.37).

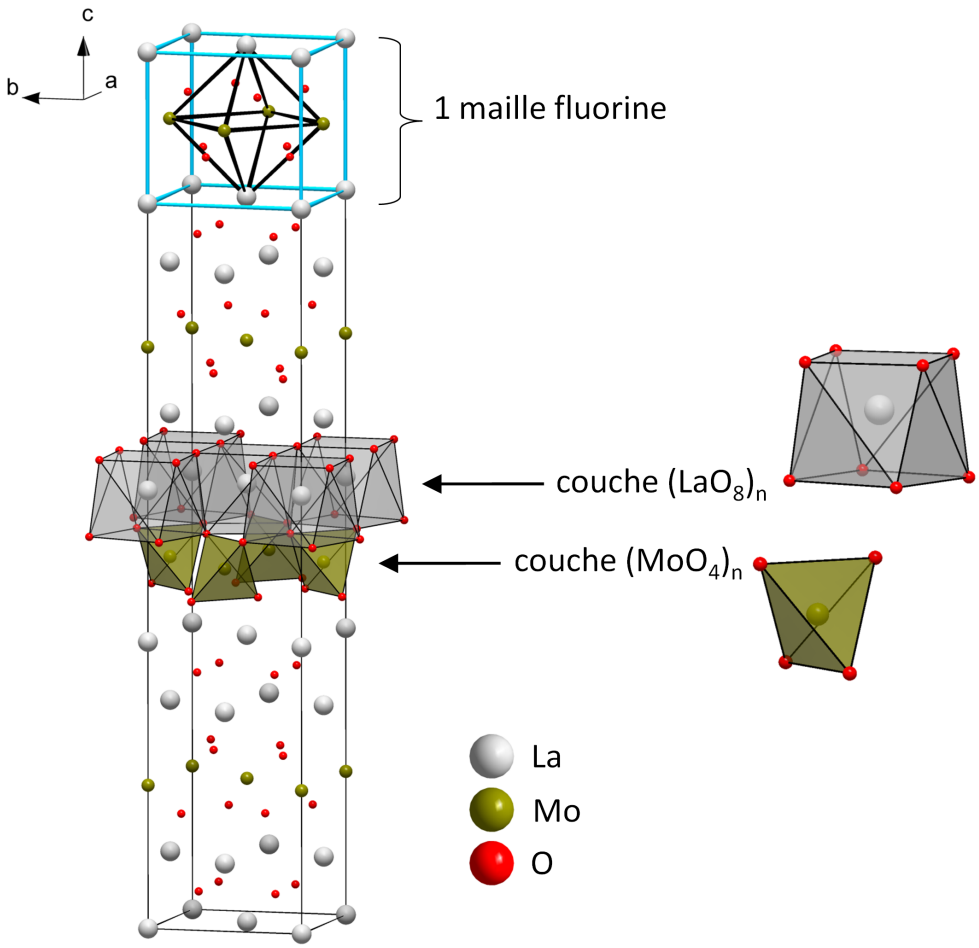


Figure (1.37): *La structure de La_2MoO_6 comme 6 mailles fluorines.*

1.2.3.1.4 $La_2Mo_2O_9$

(voir LAMOX)

1.2.3.1.5 $La_6Mo_8O_{33}$

Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Z	ICSD	Référence
$P12_11$ (n°4)	10.7411(3)	11.9678(3)	11.7722(3)	116.6(0)	2	99589	[127]

Le composé $La_6Mo_8O_{33}$ est une surstructure de Scheelite et sa formule peut être écrite comme $La_6\square_2Mo_8O_{32+1}$. À sa découverte, c'était la première phase qui possédait aussi bien des lacunes cationiques et des oxygènes en excès au sein d'une surstructure Scheelite [127]. Ces lacunes cationiques peuvent être observées dans la figure 1.38a en plaçant une maille de $La_6Mo_8O_{33}$ dans un réseau Scheelite.

La majorité des atomes Mo présente la coordinence [4] sous forme de tétraèdres plus ou moins réguliers avec des distances entre le noyau et les ligands de 1.63 à 1.87 Å, soit une moyenne de 1.77 Å. En revanche, il existe deux exceptions Mo1 et Mo4 qui sont entourés par 5 atomes d'oxygène de deux manières différentes : pyramide à base carrée pour Mo1 et tétraèdre particulier en ajoutant un sommet en excès entre deux ligands pour Mo4. Ces deux polyèdres partagent un atome d'oxygène O33 (O excédentaire de la structure) avec des distances un peu plus longues que la moyenne mentionnée (Mo1–O = 2.23 Ået Mo4–O = 1.98 Å) afin de créer des couples (figure 1.38b).

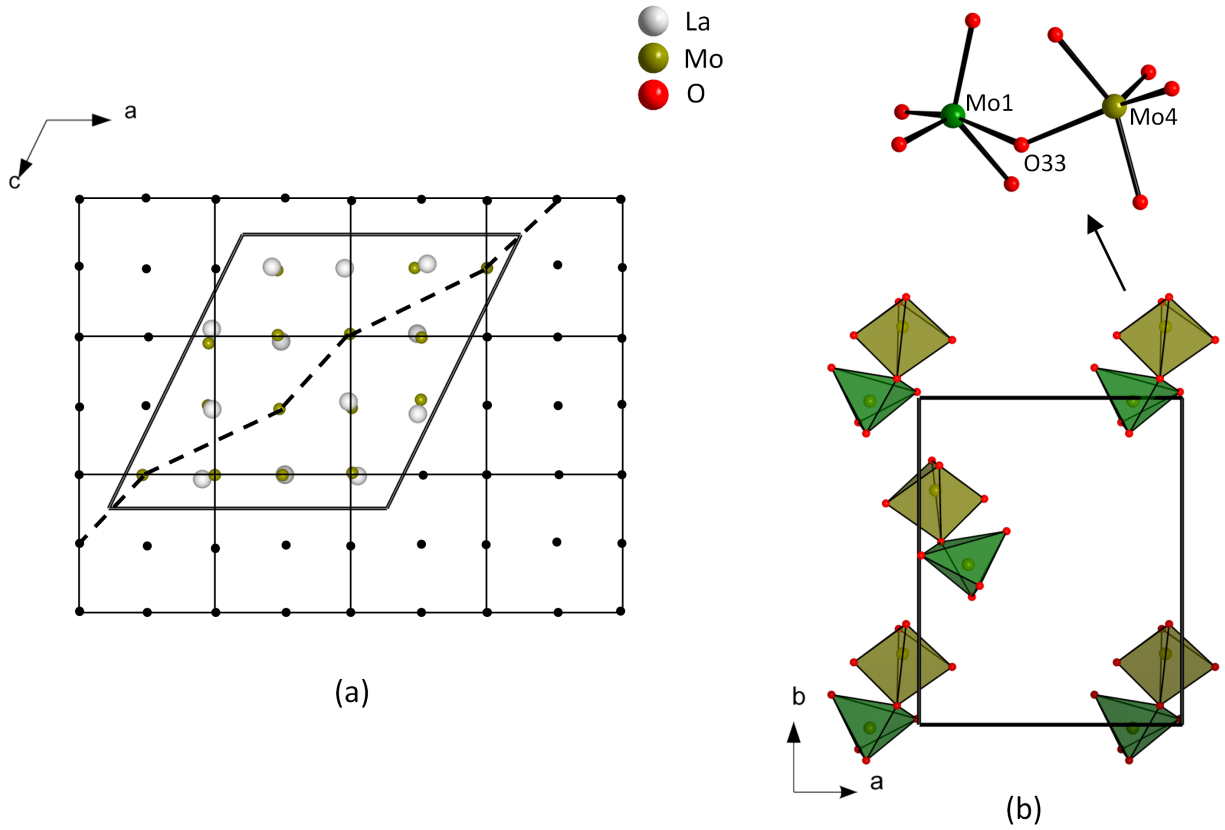


Figure (1.38): *(a) Maille de $La_6Mo_8O_{33}$ en regardant selon l'axe b sur un réseau des nœuds de Scheelite (points noirs) (le parcours en pointillé aide à guider les yeux). (b) Un couple des polyèdres de Mo1 et Mo4 et ses positions dans la structure.*

1.2.3.1.6 $La_2Mo_3O_{12}$

Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Z	ICSD	Référence
C12/c1 (n°15)	17.006(4)	11.952(2)	16.093(3)	108.44(3)	12	2634	[131]

Le composé $La_2Mo_3O_{12}$ est une surstructure de type Scheelite avec 1/3 de cation La déficitaire [131]. Sa formule peut donc être réécrite comme $La_2\square Mo_3O_{12}$. En représentant des couches y = 0, 1/4, 1/2, 3/4 perpendiculaires à l'axe b (figure 1.39), nous voyons aisément des empilements de trois lacunes en La qui sont placées sous forme d'escalier. Comme pour

la structure Scheelite, les atomes La et Mo sont entourés par 8 et 4 atomes oxygène, respectivement, mais ces polyèdres sont légèrement distordus (distances La–O = 2.44–2.58 Å ; Mo–O = 1.75–1.82 Å).

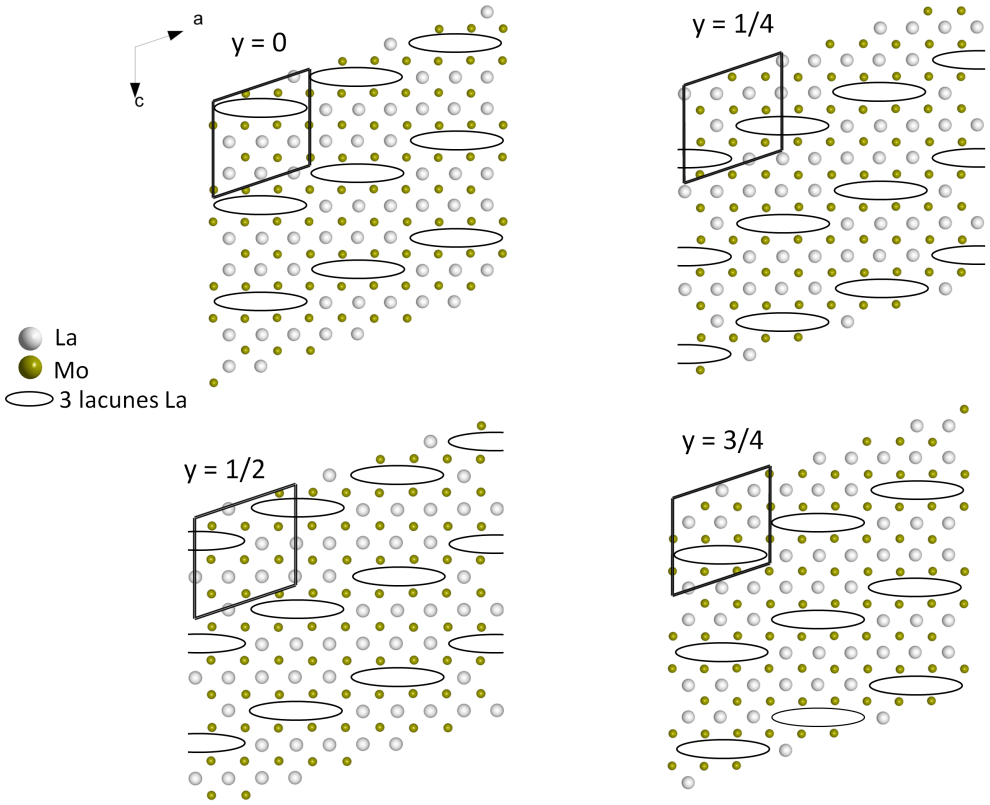


Figure (1.39): *Couches perpendiculaires à l'axe b de la structure de $La_2Mo_3O_{12}$. Les parallélépipèdes noirs représentent la maille.*

1.2.3.1.7 $La_2Mo_4O_{15}$

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Z	ICSD	Référence
α	$P2_1/n$ (n°14)	9.0357(2)	12.7737(2)	10.6408(2)	90.25(0)	4	93722	[132]
β	$P2_1/a$ (n°14)	13.8893(5)	13.0757(4)	20.0927(8)	95.2()	12	413030	[133]

La structure du composé $La_2Mo_4O_{15}$ (forme α) a d'abord été déterminée par Dubois et son équipe [132] en appliquant la synthèse par voie solide. Elle est monoclinique avec 2, 4 et 15 positions de La, Mo et O, respectivement. Deux ans après, par chimie douce, Naruke et al. ont réussi à synthétiser des monocristaux de $La_2Mo_4O_{15}$ (nommés β) à partir du précurseur $[La_2(H_2O)_{12}Mo_8O_{27}].xH_2O$ [133].

Dans α–$La_2Mo_4O_{15}$, il s'agit d'empilements de polyèdres de La et Mo (figure 1.40a). Premièrement, les La1 et La2 sont entourés par 8 et 9 atomes O à distances de 2.36–

2.57 Ået 2.41–2.70 Å, respectivement, afin de construire des couples $[La_2O_{14}]$ isolés de polyèdres de La1 et La2. Dans un couple, ces polyèdres partagent un plan de O1, O2 et O6. Deuxièmement, à part les Mo4 qui présentent une coordination octaédrique distordue, tous les autres atomes Mo jouent le rôle de noyaux de tétraèdres plus au moins réguliers avec des distances de 1.71 à 1.82 Å. Ces polyèdres de Mo se combinent pour créer des unités $[Mo_6O_{22}]$.

La structure du polymorphe β présente aussi des empilements mais plus compliqués que ceux de la forme α (figure 1.40b) : des chaînes de polyèdres $[La_6O_{39}]_\infty$ et des groupes isolés $[Mo_4O_{15}]$, $[Mo_7O_{26}]$ et $[MoO_4]$.

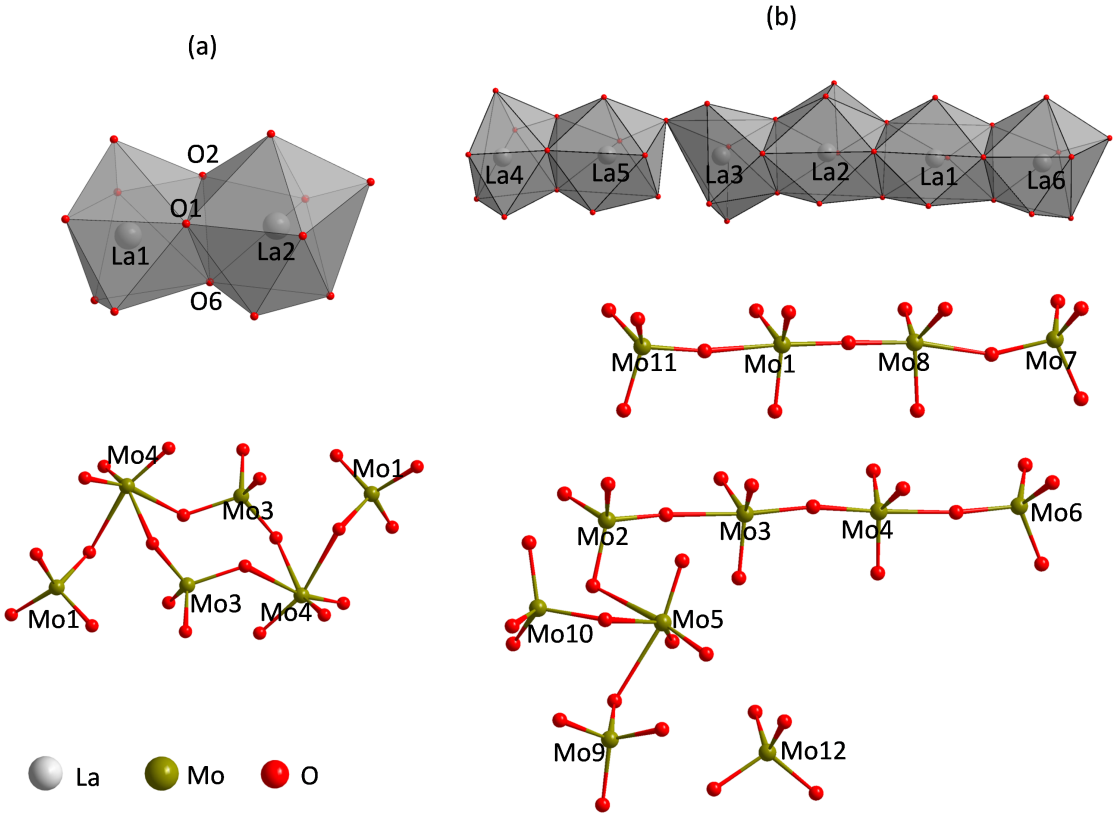


Figure (1.40): *Groupes de polyèdres de (a) α–$La_2Mo_4O_{15}$ et (b) β–$La_2Mo_4O_{15}$.*

1.2.3.2 Diagramme binaire Nb_2O_5–MoO_3

Ce diagramme de phases binaire n'est jamais mentionné dans la littérature, mais un composé binaire $Mo_3Nb_2O_{14}$ existe dans la base de données ICSD. Il s'agit d'une maille quadratique a = b = 23.173(2) Å ; c = 4.0027(5) Å dans le groupe d'espace $P\bar{4}2_1m$ [134] [135].

Chapitre 2

Synthèse et techniques de caractérisation

Pour ce travail de thèse, les échantillons ont été synthétisés par voie solide. Ce mode de synthèse sera détaillé ci après. Les caractérisations de ces échantillons ont été réalisées principalement par diffraction des rayons X (à température ambiante et en température), et analyse thermique (ATG/ATD). Pour la détermination ab-initio des structures des nouveaux composés, nous avons traité des données de diffraction des rayons X (DRX), de diffraction des neutrons sur poudre (DN), et de microscopie électronique en transmission (MET) à l'aide des logiciels spécifiques (X'pert HighScore Plus, FullProf, Jana,...). La conduction ionique des composés a été mesurée par spectrométrie d'impédance complexe. Toutes ces techniques et instrumentations sont présentées ci–dessous.

2.1 Synthèses par voie solide

Cette méthode de synthèse est pratique et classique avec un protocole assez simple. D'abord, les oxydes (La_2O_3 (Alfa aesar, 99.99%), Nb_2O_5 (Alfa Aesar, 99.9%), WO_3 (Fluka Analytical, 99.9%) et MoO_3 (Chempur, 99.9%), Nb_2O_5, WO_3 et MoO_3) sont pesés sur une balance analytique en suivant la stœchiométrie calculée pour chaque échantillon. Les réactifs sont intimement mélangés et broyés dans un mortier en agate pendant 10 minutes avant d'être placés dans un creuset en alumine pour être calcinés au four (à moufle) à haute température (800–1300°C). La vitesse de montée et de descente de la température est 600°C/h sous air ambiant. Les échantillons nécessitent au moins deux étapes de recuit avec des températures intermédiaires pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique. A la fin de chaque recuit, la poudre est bien rebroyée avant de subir un nouveau traitement thermique.

La poudre de La_2O_3 est déshydratée pendant 10h à 1100°C avant son utilisation car cet oxyde absorbe facilement l'humidité pour créer des hydroxydes.

Les substitutions sont aussi effectuées selon la même voie à partir d'oxydes ou de carbonate (Y_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%), Ta_2O_5 (Alfa Aesar, 99.8%), $SrCO_3$ (Aldrich Chemical Company, 99.9%) et $BaCO_3$ (R. P. Normapur, 99.5%), Ta_2O_5, $SrCO_3$ et $BaCO_3$).

La synthèse par voie polyol a été testée pour le composé La_4MoO_9. Les sources de La^{3+} et Mo^{6+} sont respectivement l'acétate de lanthane $La(CH_3COO)_3.1{,}5H_2O$, le molybdate d'ammonium $(NH_4)_2Mo_2O_7$. D'abord, ces réactifs sont pesés avec des masses calculées pour que les concentrations $[La^{3+}] + [Mo^{6+}] = 0.2$ M puis introduits dans un tricol surmonté d'un réfrigérant avant l'ajout de 30 mL du solvant diéthylène glycol (DEG). Le mélange est porté à 245°C (température d'ébullition de DEG) grâce à un chauffage en bain d'huile de silicone. On décompte 3h de chauffage à partir du moment où la température de la solution atteint 100°C. La suspension change de couleur au cours de la synthèse de blanc à brun. Elle est ensuite séparée par centrifugation et lavée à l'éthanol absolu. Cette étape est répétée jusqu'à l'obtention d'un liquide surnageant incolore. La poudre récupérée est séchée dans une étuve à 60°C pendant une nuit avant de subir des traitements thermiques.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRXP)

Le diffractomètre que nous avons principalement utilisé est un MPD Pro Panalytical avec une géométrie Bragg–Brentano et un détecteur linéaire X'Celerator. La radiation du cuivre avec une longueur d'onde $K_{\alpha 1} = 1.54056$ Å et une contribution de $K_{\alpha 2} = 1.54433$ Å est utilisée. Il suffit d'enregistrer un diagramme de DRXP pendant 10 minutes dans un domaine angulaire de 5–60°(2θ) avec un pas de 0.033°(2θ) pour identifier des phases et pour vérifier la cristallisation de l'échantillon. En revanche, pour les études structurales, les diagrammes de 5–150°(2θ) ont été acquis pendant au moins 3 heures avec un pas de comptage plus petit (0.017°en 2θ) et un temps par pas dépendant de la disponibilité de l'instrument.

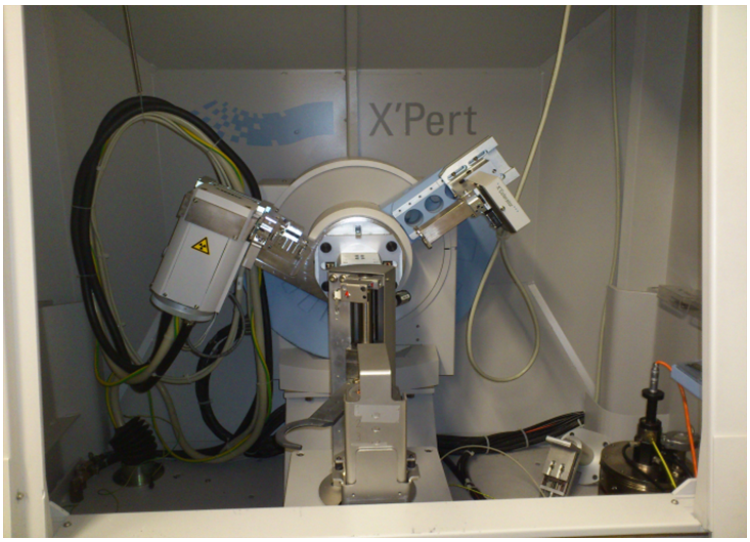


Figure (2.1): *Diffractomètre MPD Pro Panalytical.*

Critères	Enregistrement rapide	Enregistrement lent
Pas de comptage	0.0334°	0.0167°
Temps par pas	∼ 50s	∼ 300s
Domaine d'enregistrement (2θ)	5–60°	5–150°
Fentes de Soller (Rad)	0.02	0.02
Fentes de divergence : fentes d'anti–diffusion (°)	1 : 2	1/2 : 1

Tableau (2.1): *Configurations utilisées pour les enregistrements de DRXP.*

Également, nous pouvons effectuer des enregistrements en température en équipant le diffractomètre d'un four (Anton Paar HTK 12). Cette méthode nous permet d'investiguer l'échantillon jusqu'à 1000°C pour avoir des informations concernant les transitions de phase et aussi l'expansion thermique du matériau.

Un autre diffractomètre utilisé pour caractériser des échantillons est l'Empyrean, aussi

de géométrie Bragg–Brentano, équipé d'un détecteur Pixel. Les modes et fentes utilisés sont les mêmes que ceux du MPD Pro.

2.2.2 Diffraction des neutrons sur poudre

La diffraction des neutrons est une méthode efficace pour la détermination des postions des atomes légers que la diffraction des rayons X ne peut pas détecter facilement. Effectivement, les rayons X et les neutrons interagissent respectivement avec les électrons et le noyau des atomes. Le facteur de diffusion des rayons X dépend du numéro atomique Z des éléments ce qui n'est pas le cas pour les neutrons. Le tableau 2.2 ci–dessous montre la comparaison entre les deux techniques.

Diffraction	des rayons X	des neutrons
Absorption	élevée	faible
Quantité d'échantillon	petite (∼0.03g)	grande (∼15g)
Détection des atomes légers	non	oui
Distinction des voisins, isotopes	non	oui
Disponibilité	forte (instrument de laboratoire)	faible (source nucléaire)
Type de diffusion	non–centrale (dépend de l'angle)	centrale (ne dépend pas de l'angle)

Tableau (2.2): *Comparaison entre DRX et DN.*

Les mesures de diffraction des neutrons présentées dans ce travail ont été réalisées sur le diffractomètre sur poudre D2B à l'Institut Laue–Langevin, Grenoble, avec l'aide de Dr. Emmanuelle Suard.

2.2.3 Résolution structurale ab–initio à partir de données de diffraction des rayons X

2.2.3.1 Détermination de la maille et de la symétrie

Pour déterminer les paramètres de maille d'un nouveau composé, on commence par chercher automatiquement ou manuellement la positions des 20 premières raies de diffraction du diagramme. Les paramètres de maille d'un composé peuvent être déterminés par plusieurs programmes, comme TREOR [136], ITO et DICVOL qui sont disponibles dans les logiciels FullProf [137] et X'Pert Highscore Plus [138]. McMAILLE [139], un autre programme qui utilise la génération de type Monte Carlo est aussi très efficace dans l'indexation de la maille. Afin d'avoir un résultat optimal sur des constantes de maille, nous devons utiliser plusieurs programmes en considérant des facteurs de confiance M_n et F_n (n = nombre de raies choisies) [140].

Le groupe d'espace de la phase étudiée peut être déduit à partir des extinctions systématiques des raies. Une autre méthode pour déterminer la symétrie du composé est

d'effectuer des affinements de type Le Bail Fit (affinement sans structure) [141] avec les paramètres de maille trouvés dans l'étape précédente et un groupe d'espace le moins symétrique du système de réseau. Cette méthode est également utilisée quand plusieurs groupes d'espace sont possibles en regardant les valeurs des facteurs de reliabilité (Rwp ...).

Les paramètres de maille et la symétrie peuvent aussi être déterminés en utilisant la diffraction électronique de la microscopie électronique en transmission.

2.2.3.2 Détermination des positions atomiques

A cette étape, nous cherchons les positions des atomes lourds du composé. Il existe plusieurs logiciels et deux sont utilisés dans ce travail : ShelX, ESPOIR. Il suffit d'insérer les paramètres de maille et le groupe d'espace trouvés. Il est possible d'obtenir plusieurs modèles structuraux et le choix dépend des valeurs des facteurs de confiance.

2.2.3.3 Affinement Rietveld

Les diagrammes DRX et DN ont été affinés par la méthode Rietveld en utilisant le programme FullProf [137] pour des analyses qualitatives et quantitatives des phases contenues dans les échantillons et pour confirmer les résolutions structurales des nouveaux composés. Les résultats des structures déterminées sont confirmés par des vérifications des distances par le fichier .DIS et des valences de liaison calculées par l'outil BondStr du programme FullProf.

2.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

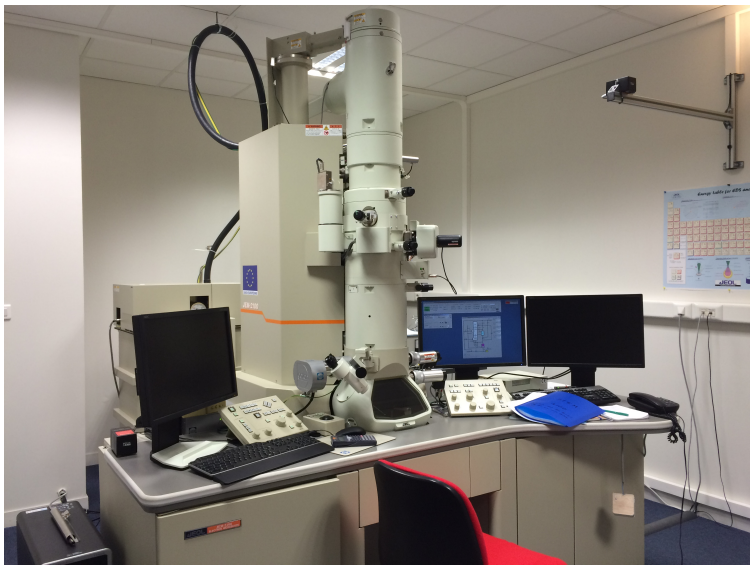


Figure (2.2): *Microscope électronique en transmission JEOL STEM2100.*

Dans ce travail, le mode de diffraction électronique du MET a été utilisé pour confirmer les déterminations des mailles et des symétries des nouvelles phases. Il s'agit d'un JEOL

STEM2100 avec un porte échantillon de type double tilt. La haute tension de travail était de 200kV dans un vide de 3.10^{-5} Pa. Pour la préparation d'échantillon, une quantité minuscule de produit a été mélangée avec quelques gouttes d'éthanol. Une goutte de cette suspension a été ensuite déposée sur une grille de 300 mesh en cuivre recouverte d'une dentelle de carbone.

Avec l'aide du porte échantillon « double tilt », nous pouvons tourner le cristal (et tourner son réseau réciproque en même temps) en x et y en réglant le z de temps en temps pour accéder à un plan qui diffracte nettement. Néanmoins, la gamme de rotation est limitée de +35° à -35° en x et y. Nous utilisons un diaphragme de sélection d'aire qui permet de choisir une zone du cristal à étudier.

Les clichés obtenus sur l'écran de fluorescence montrent des taches correspondant à des nœuds du réseau réciproque qui sont des intersections du réseau avec la sphère d'Ewald. La tache centrale qui est l'intersection du faisceau d'incident avec l'écran est indexée 000. Les distances entre deux taches du réseau réciproque sont mesurées aisément en nm^{-1} grâce au logiciel GatanDigital fourni avec le microscope. Il nous suffit ensuite de convertir ces distances en Å pour passer dans le réseau direct. Ces informations nous permettent notamment de trouver les paramètres de maille de la structure.

Afin de reconstituer le réseau réciproque d'une structure inconnue, nous effectuons une série de clichés en tournant l'échantillon autour d'un axe dense (le plus grand paramètre de maille dans le réseau direct présentera en général le plus grand nombre de tâches) en notant les valeurs de x et y. Les angles d'inclinaison sont calculés à partir de ces valeurs x et y en utilisant le logiciel TiltMet. Le plan du réseau réciproque ainsi construit est le plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

Des analyses de dispersion d'énergie des rayons X ont été également enregistrées afin de vérifier les compositions chimiques des cristaux étudiés.

Pour certains échantillons, nous avons également visualisé les cristaux en mode image (image conventionnelle et haute résolution).

2.2.5 Analyses thermiques

2.2.5.1 ATG/ATD

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) permettent de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon ainsi que son comportement thermique (fusion, cristallisation, transition de phase). La référence utilisée est l'alumine (α–Al_2O_3). L'appareil utilisé est un TGA/DSC Q600 SDT de TA Instruments.

2.2.5.2 Dilatométrie

Une étude dilatométrique doit être effectuée préalablement aux essais de frittage. Cette technique permet de mesurer en fonction de la température et du temps, l'évolution du retrait dû au rapprochement des grains au sein de la pastille. Les mesures ont été effectuées sous air grâce à un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution 16 de construction verticale

avec un équipement en alumine fonctionnant dans une gamme de température allant de 20 à 1600°C.

2.2.6 Spectrométrie d'impédance

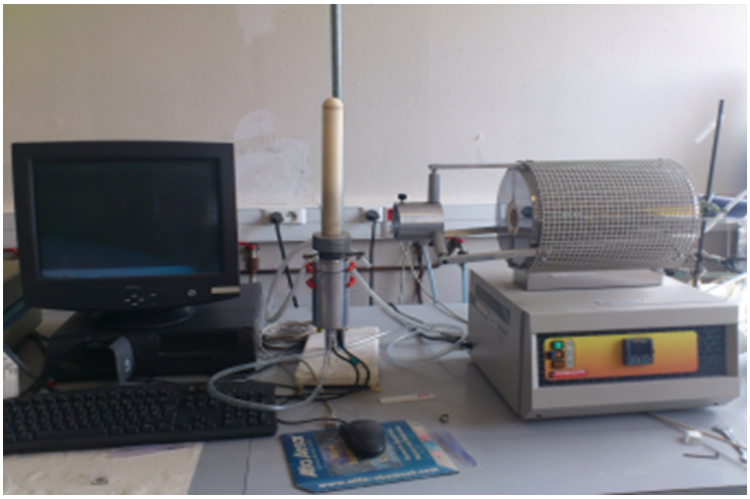


Figure (2.3): *Spectrométrie d'impédance, cellule de mesure.*

La spectrométrie d'impédance nous permet d'explorer les comportements chimique (diffusion) et électrique (migration) d'un solide. En appliquant une tension alternative de fréquence variable, on obtient la réponse du système à ces perturbations. Grâce aux fréquences différentes (10 MHz à 0.1 Hz), des phénomènes physiques avec des vitesses différentes (mouvement des électrons, des ions, transfert de charge,...) sont distingués. Ces expériences ont été réalisées grâce à une analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260 associé à une interface diélectrique 1296.

Les mesures de conduction ionique des composés ont été réalisées sur des pastilles de 5 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. Elles avaient été mises en forme à l'aide d'un moule et d'une pression uni–axiale d'environ 2500 bars puis d'une pression isostatique de 5000 bars. Elles ont été ensuite frittées pendant 1 heure à leurs températures de frittage efficaces déterminées par la dilatométrie.

Afin d'assurer le contact entre la pastille et les deux électrodes en platine, nous déposons une couche mince et homogène de platine sur chaque surface de la pastille par pulvérisation cathodique grâce à un appareil Sputter Coater POLARON SC7620 sous un courant électrique de 15 mA pendant 5 minutes pour obtenir une épaisseur d'environ 16 nm.

2.2.6.1 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 d'ordre m sur I(t). Expérimentalement, pour vérifier qu'un système est linéaire, on effectue une série de mesures en appliquant différentes tensions. Si les spectres obtenus sont semblables, on peut conclure que le système

étudié est linéaire dans cet intervalle de tensions. Dans le cas d'un système électrochimique, cette condition n'est accessible que si la perturbation est de faible amplitude. Pour nos échantillons, le domaine de linéarité s'étend de 50 mV à 300 mV. Nous avons choisi de travailler avec une tension de 250 mV.

2.2.6.2 Stationnarité

Une augmentation de température engendre, généralement, une diminution de l'impédance du système électrochimique. Il est nécessaire d'attendre un certain délai pour que le système devienne stationnaire. Ce délai dépend de chaque électrolyte solide, il faut donc le déterminer avant de commencer toute mesure. Pour cela, on mesure l'impédance du système en fonction du temps après une augmentation de température définie. Cette expérience a montré qu'en général 15 minutes de délai d'attente était nécessaire après chaque changement de température de 25°C.

2.2.6.3 Exploitation des diagrammes

Dans le plan de Nyquist (évolution de la partie imaginaire avec la partie réelle de l'impédance), deux demi–cercles représentent les contributions des grains et des joints de grains respectivement, et la polarisation aux électrodes bloquantes se traduit par une droite à basse fréquence. Les données sont analysées grâce à un modèle électrique équivalent déterminé à partir des phénomènes physiques responsables du courant. Effectivement, le courant qui parcourt le système en réponse à un gradient de potentiel est la somme de plusieurs courants provenant, d'une part, du mouvement de translation des ions mobiles dans le matériau, d'autre part, de la polarisation des dipôles présents dans l'électrolyte. Ainsi, les conducteurs ioniques solides présentent le comportement électrique d'un circuit de type RC et la fréquence caractéristique de chaque type de contribution est représentée par $f = 1/\tau = 1/RC$. Le modèle électrique équivalent utilisé pour l'affinement de l'ensemble des diagrammes d'impédance est représenté ci–dessous.

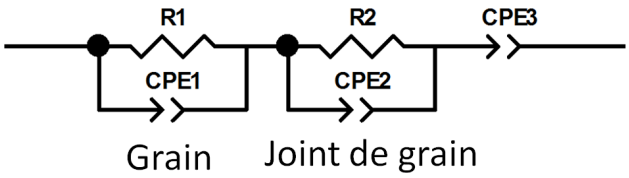


Figure (2.4): *Modèle électrique équivalent d'un système de grains et joints de grains et de polarisation des électrodes.*

où : R_1 et R_2 représentent les résistances des grains et des joints de grains CPE_1 et CPE_2 sont liées à la polarisation des dipôles dans le matériau CPE_3 est liée à la polarisation aux électrodes

Remarque : une CPE ("constant phase element") est utilisée à la place d'une capacité pure pour rendre compte du décentrage des demi–cercles par rapport à l'axe des réels, ce phénomène étant lié à l'inhomogénéité électrique du matériau.

Pour chaque diagramme, les valeurs des résistances et des CPE utilisées dans le modèle électrique équivalent sont affinées à l'aide du logiciel Zview 3.4 [142]. Les valeurs des conductivités exprimées en S.cm^{-1} sont alors déduites des résistances affinées grâce à la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} = \frac{f}{R}$$

où : f (facteur de forme) = l/S avec l : épaisseur de la pastille (en cm) et S : sa surface (en cm^2).

En outre, grâce à la loi d'Arrhénius ci–dessous, nous pouvons tracer l'évolution de $log(\sigma T)$ en fonction de 1000/T pour déterminer l'énergie d'activation du déplacement des porteurs de charge dans chaque composé.

$$log(\sigma \times T) = log\sigma_0 + (-\frac{E_a}{R \times ln10 \times 1000}) \times \frac{1000}{T}$$

Chapitre 3

Résolution structurale de la nouvelle phase La_3NbWO_{10}

Ce chapitre présentera toutes les étapes de la découverte de la nouvelle phase La_3NbWO_{10} : l'indexation, la détermination du groupe d'espace, la recherche des positions atomiques, l'affinement Rietveld avec la structure résolue et la conduction par ions oxyde.

3.1 Plan d'expériences

Durant l'exploitation du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3, au composition K (La_2O_3 : Nb_2O_5 : WO_3 = 5 : 2 : 3) (la nomenclature des compositions seront présentée dans le chapitre 4), on observe de nouveaux pics de diffraction avec une intensité très significative qui ne peuvent être attribués à aucune phase cristallisée actuellement connue.

Pour éviter de multiplier exagérément le nombre de compositions expérimentaux (mélanges) à réaliser pour déterminer la formulation de cette phase inconnue, nous avons choisi d'utiliser l'approche expérimentale proposée par la méthode des plans d'expériences. L'étude du plan d'expérience a été réalisée par Alain JOUANNEAUX, Maître de Conférences à l'IUT du Mans.

3.1.1 Généralités sur les plans d'expériences dits de « mélange »

Cette méthode constitue un outil très efficace pour planifier l'expérimentation de façon optimale dans le but d'extraire le maximum d'information sur le système étudié à partir des données mesurées (les « réponses », grandeurs physico-chimiques caractéristiques du système) tout en réalisant un miminum d'expériences choisies de façon rigoureuse [143].

L'idée fondamentale de cette méthode statistique est de faire varier tous les paramètres de réglage (appelés « facteurs ») simultanément sur un ensemble planifié d'essais, puis de relier, au moyen d'un modèle mathématique, les valeurs des réponses obtenues aux valeurs des facteurs. Ce modèle est ensuite utilisé pour prédire les réponses et optimiser les réglages des facteurs.

Dans l'étude des formulations à plusieurs constituants, les plans d'expériences que l'on met en oeuvre sont appelés "plans de mélange".

Dans notre cas, nous avons un plan de mélange à 3 facteurs qui sont les proportions X_1, X_2, X_3 des 3 phases WO_3, Nb_2O_5 et La_2O_3 respectivement.

Dans ce diagramme ternaire, tous les compositions expérimentaux (mélanges) vérifient $X_1 + X_2 + X_3 = 1$. Dans l'espace à 3 dimensions (X_1, X_2, X_3), cette équation est celle d'un plan correspondant à un triangle équilatéral, encore appelé "simplexe régulier", qui constitue le domaine expérimental. Pour explorer celui-ci de façon rationnelle, il faut choisir les mélanges expérimentaux en les répartissant le plus régulièrement possible au sein du simplexe.

Dans l'étude d'un plan de mélange à 3 facteurs, les réponses sont le plus souvent modélisées à l'aide de la forme canonique du modèle de degré 2 dont la forme générale est donnée par :

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^{q} \alpha_i X_i + \sum_{i<j}^{q} \beta_{ij} X_i X_j$$

où q est le nombre de constituants (ou facteurs) (q = 3 dans notre étude), $\hat{Y}$ est la réponse prédite par le modèle, α_i et β_{ij} sont les coefficients du modèle quadratique et X_i sont les proportions des constituants.

Pour estimer au mieux les p = 6 coefficients du modèle quadratique, on met généralement en oeuvre un réseau simplexe centré [144] auquel on ajoute 3 compositions axiaux [145]. C'est grâce à l'exploitation du modèle que l'on peut ensuite espérer déterminer la combinaison optimale des proportions (X_1, X_2, X_3) qui répondra à l'objectif de l'étude, à savoir déterminer la formulation de la phase inconnue.

3.1.2 Définition des réponses

Nous avons donc choisi d'explorer le diagramme ternaire de façon rationnelle autour du composition K (pour lequel on observe les nouveaux pics de diffraction inconnus avec une intensité très significative) en mettant en œuvre un réseau simplexe centré (nouveaux compositions Ka, Kb, Kc, Kd, Ke, Kf) et 3 compositions axiaux (Kg, Kh, Ki) (figure 3.1).

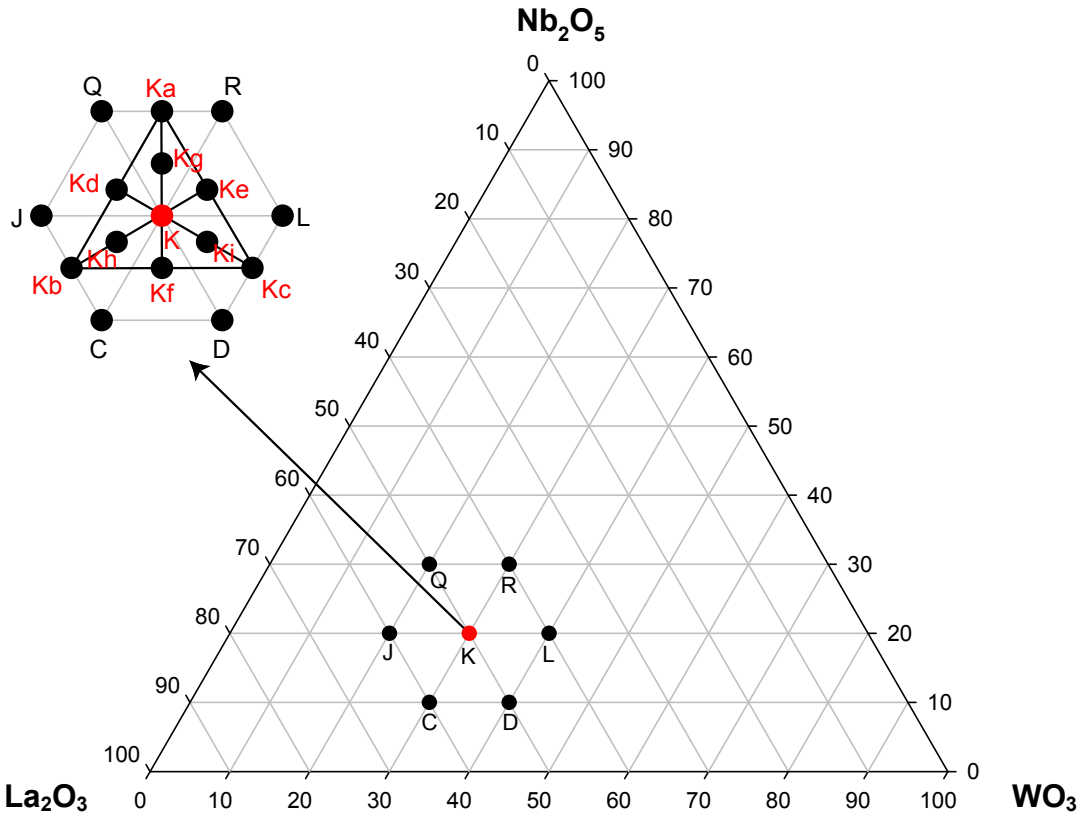


Figure (3.1): *Points Ka – Ki autour de K du plan d'expérience.*

Les proportions (X_1, X_2, X_3) des différents compositions de mélange sont données dans le tableau 3.1 :

N°	Point	Position	X_1 (WO_3)	X_2 (Nb_2O_5)	X_3 (La_2O_3)
1	Kc	Sommet	0.4	0.15	0.45
2	Ka	Sommet	0.25	0.3	0.45
3	Kb	Sommet	0.25	0.15	0.6
4	Ke	Milieu d'arête	0.325	0.225	0.45
5	Kf	Milieu d'arête	0.325	0.15	0.525
6	Kd	Milieu d'arête	0.25	0.225	0.525
7	K	Barycentre	0.3	0.2	0.5
8	Ki	Point axial	0.35	0.175	0.475
9	Kg	Point axial	0.275	0.25	0.475
10	Kh	Point axial	0.275	0.175	0.55

Tableau (3.1): *Les proportions (X_1, X_2, X_3) des différents compositions de mélange.*

L'information contenue dans le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour chacun des 10 compositions doit nous permettre de définir les réponses caractéristiques qui permettront au final de déterminer la combinaison optimale recherchée. Chaque diagramme, analysé de façon très précise, est constitué d'un mélange de phases plus ou moins complexe pouvant inclure ou non des pics de la phase inconnue et des phases suivantes : $La_7Nb_3W_4O_{30}$, La_3NbO_7, $LaNbO_4$, $La_{18}W_{10}O_{57}$. L'objectif de cette analyse était d'identifier les positions angulaires des quelques réflexions « caractéristiques » pouvant être attribuées sans ambigüité à chacune des 5 phases. Au delà de $2\theta = 26.5°$, le recouvrement des pics des différentes phases rend l'exploitation des diagrammes inutilisable. Nous avons donc focalisé notre analyse sur le début du diagramme dans le domaine angulaire 9–26.5°(2θ) : les pics de Bragg sont peu intenses mais relativement bien séparés.

Sur la figure 3.2 ci–dessous sont montrés les diagrammes des compositions Kg et Kh. La position du pic de diffraction caractéristique de la phase inconnue est à environ $2\theta = 11.3 \pm 0.1°$. Les réflexions choisies, caractéristiques des 4 phases connues, sont données dans le tableau 3.2 :

Phase	Indexation (hkl) de la réflexion caractéristique	L'angle 2θ (à $\pm 0.1°$)
$La_7Nb_3W_4O_{30}$ (La7)	(110)	10.4
Nouvelle phase (NP)		11.3
$LaNbO_4$ (La)	$(11\bar{1})$	18.3
$La_{18}W_{10}O_{57}$ (La18)	(116)	25.5
La_3NbO_7 (La3)	(102)	26

Tableau (3.2): *Les proportions (X_1, X_2, X_3) des différents compositions de mélange.*

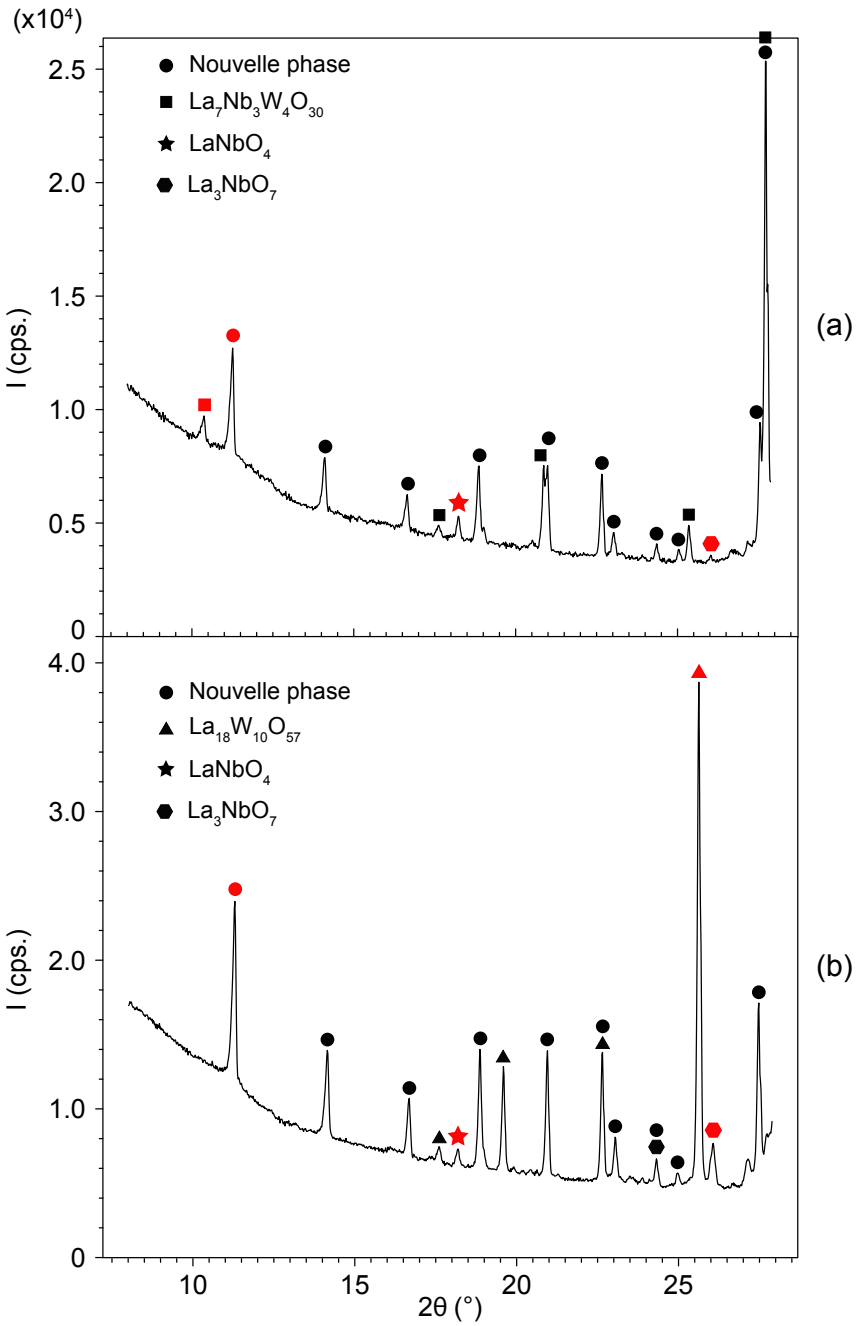


Figure (3.2): *Diffractogrammes de deux compositions Kg et Kh. Les raies caractéristiques des phases sont présentées en rouge.*

Nous avons ensuite déterminé l'intensité intégrée de chaque pic de Bragg caractéristique à l'aide de la procédure de « Fit profile » incluse dans le logiciel X'Pert Highscore Plus [146]. Ces intensités intégrées vont constituer les réponses recherchées.

À titre d'illustration, les intensités extraites du logiciel sont données dans le tableau 3.3 ci–dessous pour les diagrammes Kg et Kh. Nous avons considéré que les intensités intégrées pouvaient être directement comparées entre elles, car tous les échantillons ont été préparés d'une façon similaire et tous les diagrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions instrumentales.

Diagramme	I (110) (La7)	I (NP)	I (11-1) (La)	I (116) (La18)	I (102) (La3)
Kg	156	591	78	0	31
Kh	0	832	41	1912	221

Tableau (3.3): *Intensités extraites des pics.*

Sur l'ensemble des 10 diagrammes analysés, la raie la plus intense est la réflexion (116) de $La_{18}W_{10}O_{57}$ pour le diagramme Kb dont la valeur est 5188. Toutes les intensités, renormalisées entre 0 et 100, sont données dans le tableau 3.4 :

N°	Diagramme	I (La7)	I (NP)	I (La)	I (La18)	I (La3)
1	Kc	9.0	12.9	0.0	1.2	0.2
2	Ka	6.6	0.0	2.9	0.0	0.0
3	Kb	0.0	2.7	2.3	100.0	7.4
4	Ke	7.7	5.2	0.9	0.0	0.0
5	Kf	0.0	16.1	0.0	73.2	0.0
6	Kd	0.0	16.6	0.8	8.4	2.8
7	K	0.0	22.3	0.0	7.7	0.5
8	Ki	2.1	16.3	0.0	0.0	0.5
9	Kg	3.0	11.4	1.5	0.0	0.6
10	Kh	0.0	16.0	0.8	36.9	4.3

Tableau (3.4): *Intensités renormalisées des pics.*

Les intensités sont regroupées en 5 colonnes, chaque colonne constituant une réponse du plan de mélange. L'analyse de ce plan aura pour but de déterminer la combinaison des proportions (X_1, X_2, X_3) qui permettra de répondre simultanément aux objectifs associés à chacune des réponses. Ces objectifs sont donnés dans le tableau 3.5 :

Réponse	I (La7)	I (NP)	I (La)	I (La18)	I (La3)
Objectif	Minimisation	Maximisation	Minimisation	Minimisation	Minimisation

Tableau (3.5): *Objectifs des réponses.*

En présence de plusieurs réponses, on parle « d'optimisation multicritères » qui ne peut être réalisée que dans le cas où les modèles associés à chacune des réponses sont statistiquement significatifs.

3.1.3 Construction du modèle pour chaque réponse

Le logiciel spécifique de plans d'expériences Modde 8.0 (Umetrics, Umea, Sweden) a été utilisé pour effectuer l'analyse mathématique et statistique des données collectées. Les coefficients du modèle quadratique ont été estimés par régression PLS [147] [148], méthode choisie par défaut par le logiciel. Les coefficients de détermination R_2 et $R_{2ajusté}$ ont été évalués (N = 10 compositions, p = 6 coefficients du modèle, donc N – p = 4 degrés de liberté des résidus).

Ces coefficients statistiques donnent une indication sur la manière avec laquelle le modèle est capable de décrire la variabilité observée pour les réponses. Les valeurs obtenues, données dans le tableau 3.6, sont excellentes et nous permettent de valider les modèles déterminés pour chacune des réponses. Le logiciel Modde fournit d'autres indicateurs statistiques qui ne sont pas décrits ici mais qui confortent tous la qualité des modèles obtenus.

Réponse	I (La7)	I (NP)	I (La)	I (La18)	I (La3)
R_2 (%)	94	93	98.3	94.7	96.5
$R_{2ajusté}$ (%)	86.6	84.2	96.1	88	92.2

Tableau (3.6): *Coefficients de détermination R_2 et $R_{2ajusté}$.*

3.1.4 Optimisation multicritères

Le logiciel Modde inclut un module d'optimisation multicritères qui repose sur le concept de « fonctions de désirabilité » [149] [150]. Le panneau de contrôle du module est donné sur la figure 3.3 suivante :

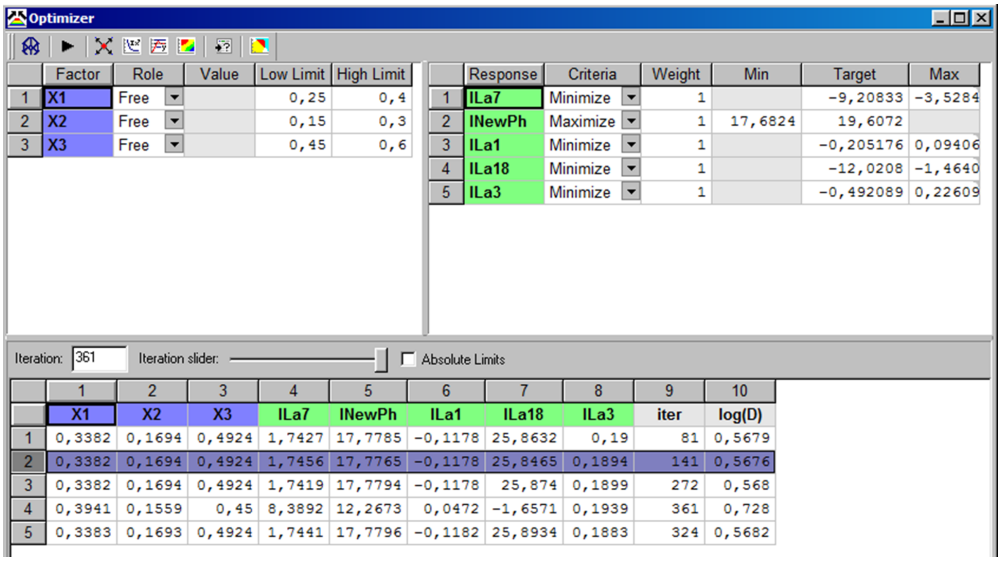


Figure (3.3): *Paneau de contrôle du module du logiciel Modde.*

La procédure d'optimisation converge et conduit à la combinaison suivante (surlignée sur la figure 3.3 ci–dessus) :

X_1 (WO_3)	X_2 (Nb_2O_5)	X_3 (La_2O_3)
0.3382	0.1694	0.4924

On pourrait penser que les résultats sont peu satisfaisants car l'intensité prédite par exemple pour la réponse I(La18), attendue comme minimale, vaut en réalité 25.8, ou encore pour la réponse I(NP) attendue comme maximale qui a une valeur prédite à 17.8 alors qu'il existe une valeur expérimentale supérieure pour l'essai n°7 à 22.3. Ces valeurs prédites sont

cependant bien incluses dans les intervalles de confiance calculés par le logiciel à partir des grandeurs statistiques comme l'écart–type des résidus.

On peut remarquer que la combinaison optimale ci–dessus est très proche de la combinaison suivante :

X_1 (WO_3)	X_2 (Nb_2O_5)	X_3 (La_2O_3)
0.3333	0.1667	0.5000

qui conduit à la formulation La_3NbWO_{10}.

3.1.5 Conclusion sur le plan d'expériences

A partir de la démarche d'expérimentation statistique proposée par les plans d'expériences, nous avons pu construite, à partir de réponses judicieusement choisies, des modèles suffisamment prédictifs permettant de déterminer une combinaison de facteurs répondant à une optimisation multicritères. Cette combinaison conduit à la formulation suivante pour la nouvelle phase La_3NbWO_{10}.

3.2 Synthèse et caractérisation

Une fois la formulation de la nouvelle phase déterminée, celle–ci a été synthétisée par voie solide. Les températures et les temps de traitements thermiques dans la synthèse de la nouvelle phase La_3NbWO_{10} sont présentés dans le tableau 3.7.

1re traitement thermique	1000°C pendant 2 h puis à 1300°C pendant 10 h
recuit 1	1100°C pendant 2 h puis à 1400°C pendant 52 h
recuit 2	1400°C pendant 65 h
recuit 3	1400°C pendant 65 h

Tableau (3.7): *Températures et durées des traitements thermiques.*

Les poudres obtenues ont, dans un premier temps, ont été caractérisées par diffraction des rayons X puis par diffraction des neutrons.

3.3 Identification

Dans un premier temps, l'identification du diagramme DRX de la nouvelle phase a été effectuée en utilisant la fonction Search–March du logiciel X'Pert High Score Plus [138]. Une phase non–stœchiométrique $La_4W_3O_{15}$ [151] a été trouvée sur la base de données (fiche PDF 00-049-0972 : quadratique : a = 10.06 Å ; c = 12.63 Å ; Z = 4 ; groupe d'espace $P4_2/nmc$). La relation entre cette phase et le composé La_3NbWO_{10} peut être écrite comme :

$$La_4W_3O_{15} \times \frac{2}{3} \rightarrow La_{2.67}\square_{0.33}W_2O_{10} \leftrightarrow La_3NbWO_{10}$$

En revanche, le fichier .cif (Crystal Information File) de ce composé n'existe pas dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Dans le travail de Timchenko et al. [151], la phase $La_4W_3O_{15}$ a été obtenue au sein du système La_2O_3–WO_3–NaCl. Avec le ratio initial de 1 : 3 de La_2O_3 et WO_3, le composé $La_4W_3O_{15}$ cristallise sous la vaporisation de NaCl et partiellement de WO_3. Dans le but de le synthétiser de nouveau, une synthèse par voie solide a été effectuée sans succès. Le produit obtenu est un mélange de $La_{18}W_{10}O_{57}$ et $La_2W_2O_9$, ses deux phases adjacentes sur le diagramme de phases de La_2O_3–WO_3.

3.4 Indexation

Nous avons réalisé l'indexation de la maille du composé La_3NbWO_{10} en utilisant le logiciel Treor [136] implémenté au programme Fullprof [137]. Une bonne solution a été obtenue : une maille quadratique a = 10.08 Å et c = 12.5 Å, V = 1270.08 $Å^3$ avec des figures de mérite $M_{20} = 47$ et $F_{20} = 65$ [140]. Ces paramètres de maille sont cohérents avec le résultat déterminé par logiciel McMaille [139] ($M_{20} = 145.77$ et $F_{20} = 216.40$).

Le nombre de motifs par maille de La_3NbWO_{10} (Z) a été extrapolé en utilisant le volume moyen des atomes d'oxygène dans des oxydes (18–22 $Å^3$) et sa composition :

$$Z_{max} = \frac{1270.08}{18 \times 10} = 7.05$$
$$Z_{min} = \frac{1270.08}{22 \times 10} = 5.77$$

A partir de ces deux extrema, il semble que la valeur Z = 6 soit la meilleure solution.

Ensuite, une reconstitution du réseau a été effectuée à partir des diagrammes de la diffraction électronique avec un plan de base afin de confirmer la maille quadratique (figure 3.4).

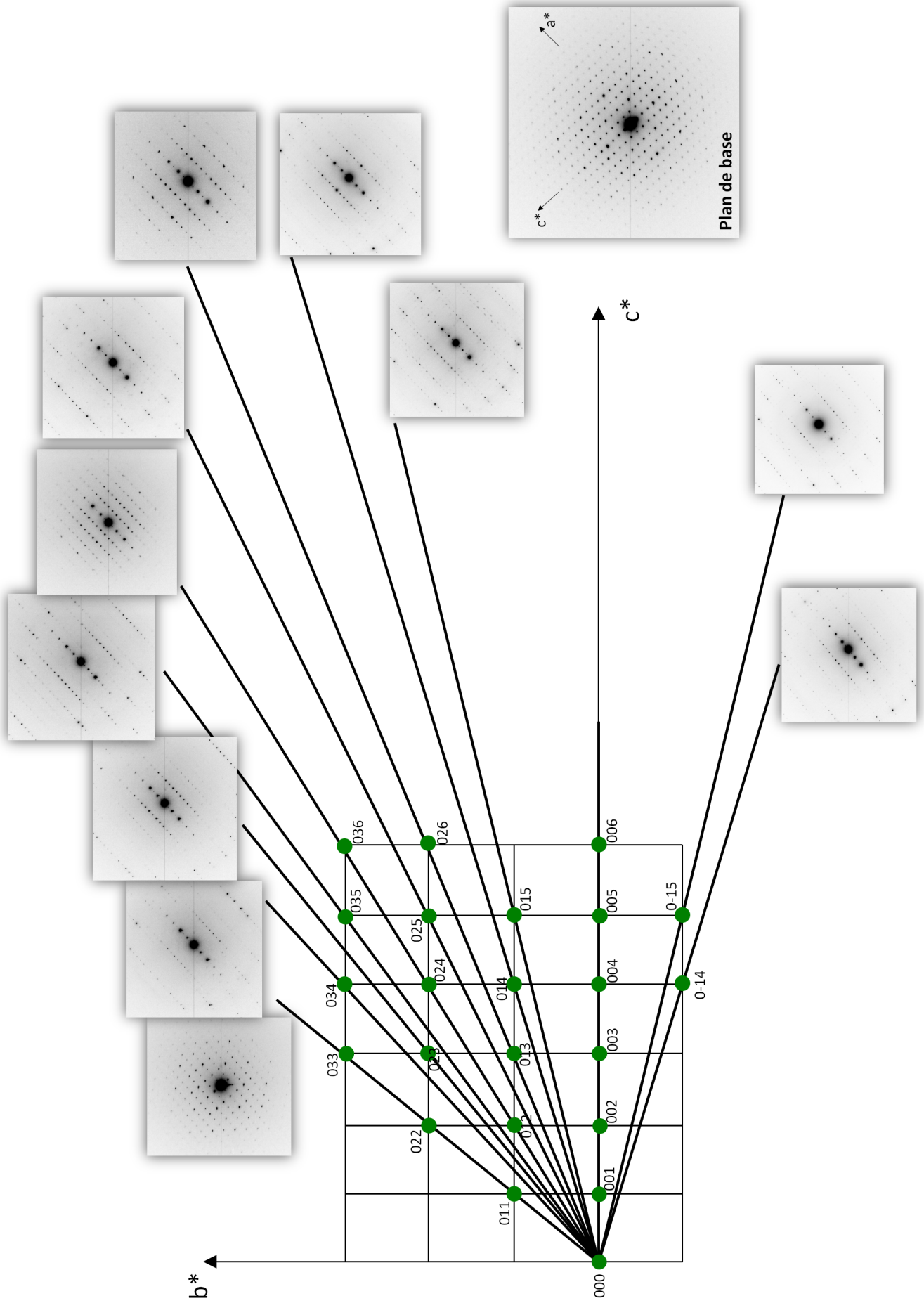


Figure (3.4): *Reconstitution du réseau de La_3NbWO_{10} avec un plan de base.*

3.5 Détermination du groupe d'espace

Afin de déterminer le groupe d'espace du composé, nous avons effectué un affinement Le Bail [141] pour le groupe d'espace P4/mmm (n°123), par le programme Fullprof, pour extraire les intensités observées des réflexions du diagramme DRX. Les pics (111), (210), (113) et (300) à bas angles (<27° en 2θ) sont absents. Cela conduit aux conditions d'extinction du groupe d'espace $P4_2/nmc$ (n°137) : hhl $l = 2n$, $hk0$ $h + k = 2n$, $00l$ $l = 2n$ and $h00$ $h = 2n$. La présence d'une impureté a été aussi remarquée et illustrée dans la figure 3.5. Les pics non indexés sont représentés par des étoiles. Parmi eux, le pic à 25.6° (2θ) est le pic le plus intense de l'impureté.

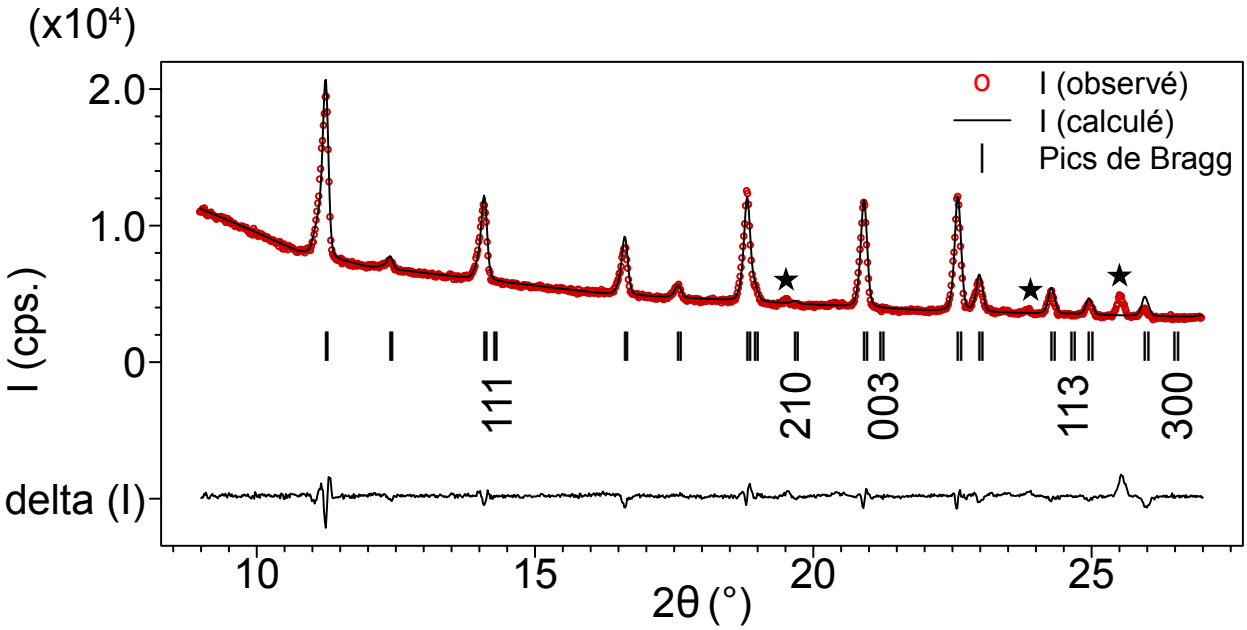


Figure (3.5): *Affinement de Le Bail pour le groupe d'espace P4/mmm avec des pics d'impureté (★).*

3.6 Résolution de la structure

La structure a été résolue à partir des données de DRX et ensuite confirmée par un affinement mixte des diagrammes de DRX et DN.

La première étape de la détermination de la structure consiste à localiser les positions des atomes lourds (les cations dans ce cas). Pour cela, une analyse Monte Carlo dans le programme Espoir [152] a été réalisée en utilisant les premiers 230 pics (extraits par un affinement de Le Bail à partir des données DRX dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$). Pendant cette procédure, afin de minimiser le nombre de types d'atomes, nous avons remplacé l'atome du site mixte (Nb/W) par un atome seul Te (52 e-) représentant une moyenne entre W^{6+} (68 e-) et Nb^{5+} (36 e-). Les contraintes de distance utilisées sont La–Te > 3.3 Å, La–La > 3.7 Å et Te–Te > 3.3 Å. Le premier modèle structural de 18 atomes La et 12 atomes Te sur 4 sites cristallographiques (multiplicités de 16, 2, 8 et 4) a été testé avec une valeur R_{Bragg}

= 27.4%. Ensuite, le deuxième modèle structural où les atomes La et Te sont distribués sur 5 sites de multiplicités 8, 8, 2, 8 et 4 nous a conduit à une valeur plus faible de R_{Bragg} (18.7%). Enfin, un affinement Rietveld [153] du diagramme DRX a confirmé ces 5 positions cationiques du deuxième modèle avec des facteurs d'accord R_{Bragg} = 13.1%, R_{wp} = 23.0% and R_{exp} = 3.9% (figure 3.6).

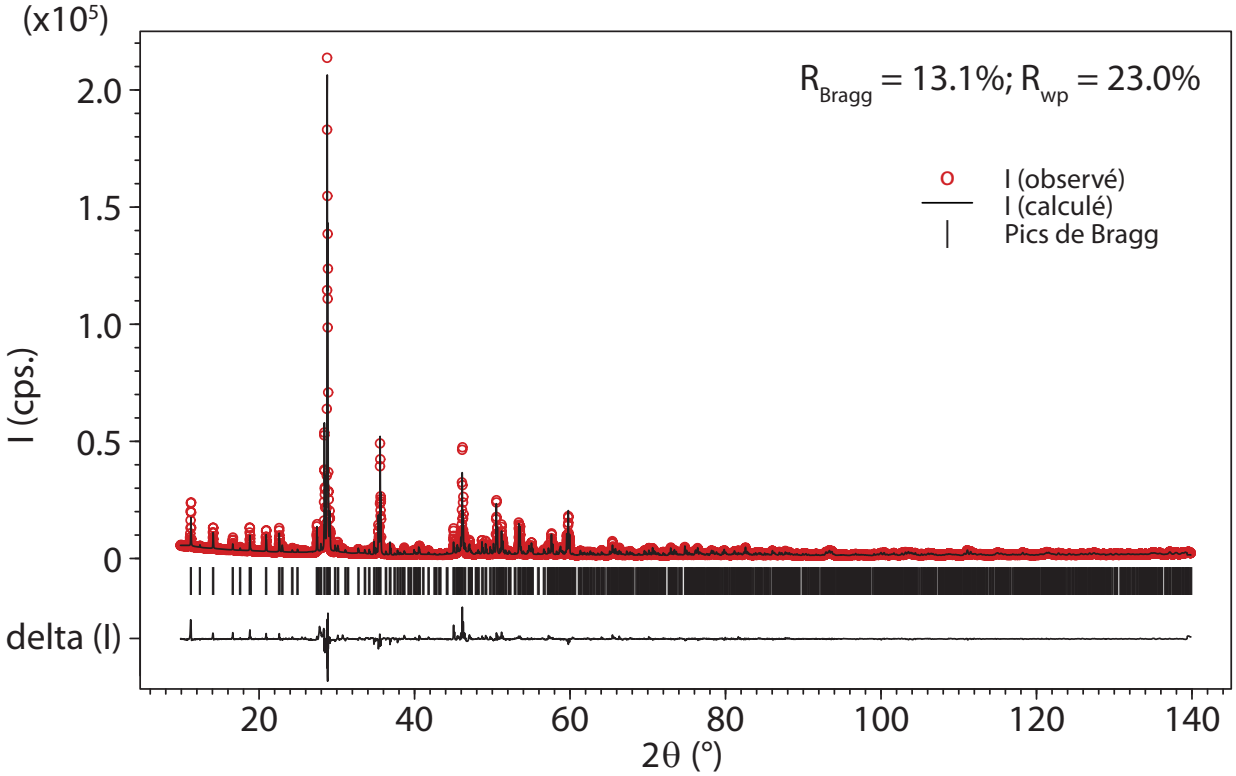


Figure (3.6): *Affinement Rietveld de la phase La_3NbWO_{10} en prenant en compte seulement les positions des cations.*

La méthode Fourier différence par le logiciel Gfou implémenté dans FullProf [137] nous a permis de déterminer aisément les quatre premières positions d'oxygène, mais les derniers atomes d'oxygène, comme souvent en diffraction des rayons X sur poudre, n'ont été localisés qu'après 5 analyses de Fourier différence. Le résultat obtenu a conduit à placer 60 atomes d'oxygène sur 6 sites cristallographiques.

À la dernière étape, toutes ces informations structurales ont été affinées de manière mixte à partir des données de diffraction des rayons X (DRX) et des neutrons (DN) avec le ratio de DRX : DN = 50 : 50. En particulier, les atomes Nb et W sont distribués statistiquement sur les sites 8g et 4d. Leurs taux d'occupation sont contraints en respectant le nombre total de 6 atomes Nb et 6 W par maille au cours de l'affinement Rietveld. Le tableau 3.8 présente les valeurs des facteurs d'accord du résultat final en affinant les coordonnés atomiques, les taux d'occupation, les facteurs d'agitation thermique [1], les paramètres de maille, les facteurs d'échelle, les décalages de zéro et les bruits de fond. La fonction de profile Pseudo–Voigt

1. Nous utilisons le terme « facteur d'agitation thermique » à la place du facteur PDA.
Le facteur PDA (Paramètre de Déplacement Atomique) permet d'analyser aussi bien les déplacements dynamiques liés à l'agitation thermique que les déplacements statiques liés à des désordres structuraux.

utilisée est de type Thompson–Cox–Hastings [154]. Tous les paramètres structuraux sont aussi affichés dans le tableau 3.9. Durant cette procédure, des valeurs B_{iso} élevées (1.62 Å^2) ont été obtenues pour des atomes La2 qui donnent également des distributions peu logiques sur les plans de Fourier différence. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont donc été appliqués pour cette position. Cela a diminué significativement le R_{Bragg} (de 7.9 à 7.1% pour le diagramme de DRX et de 8.5 à 7.6% pour celui de DN). Cette décision peut être justifiée par des valeurs élevées des facteurs de diffusion des rayons X et des neutrons. Les diagrammes affinés sont présentés dans les figures 3.7 et 3.8.

Diffractomètre	MPD–PRO	D2B(ILL)
Radiation	Cu–Kα	neutrons (1.59600(5))
Domaine 2θ (°)	8 – 150	5 – 160
R_{Bragg} (%)	7.1	7.6
R_p (%)	12.5	12.3
R_{wp} (%)	13.3	13.3
R_{exp} (%)	3.7	3.6
Nombre de réflexions	737	710

Nombre total des paramètres affinés : 69 (paramètres structuraux : 34)

Tableau (3.8): *Résultats de l'affinement mixte Rietveld.*

Atome	Multiplicité	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Occupation
La1	8f	0.0216(1)	0.9784(1)	0.75	0.69(1)	1
La2	8g	0.75	0.9757(2)	0.5158(2)	1.62(*)	1
La3	2a	0.25	0.75	0.25	0.28(7)	1
W1	8g	0.75	0.0538(2)	0.9796(1)	0.30(4)	0.6775(1)
Nb1	8g	0.75	0.0538(2)	0.9796(1)	0.30(4)	0.3225(1)
W2	4d	0.75	0.75	0.2937(3)	0.41(7)	0.145(1)
Nb2	4d	0.75	0.75	0.2937(3)	0.41(7)	0.855(1)
O1	16h	0.3943(4)	0.6195(4)	0.3689(3)	0.61(6)	1
O2	16h	0.5388(5)	0.3910(5)	0.4242(4)	2.28(9)	1
O3	4c	0.75	0.25	0.4867(8)	2.5(2)	1
O4	8g	0.25	0.1294(6)	0.0610(5)	1.6(1)	1
O5	8g	0.25	0.3931(6)	0.2958(5)	1.2(1)	1
O6	8g	0.75	0.5566(5)	0.3155(5)	1.1(1)	1

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
La2	0.0083(3)	0.0014(2)	0.0015(2)	0	0	-0.0009(2)

(*) paramètre équivalent de déplacement (Å^2)

Tableau (3.9): *Positions cristallographiques résultant de l'affinement mixte Rietveld sur des données DRX et DN :*
a = b = 10.0807(1) Å ; c = 12.5540(1) Å ; $P4_2/nmc$ (n° 137) ; Z = 6 ; facteurs d'agitation thermique anisotropes affinés pour La2.

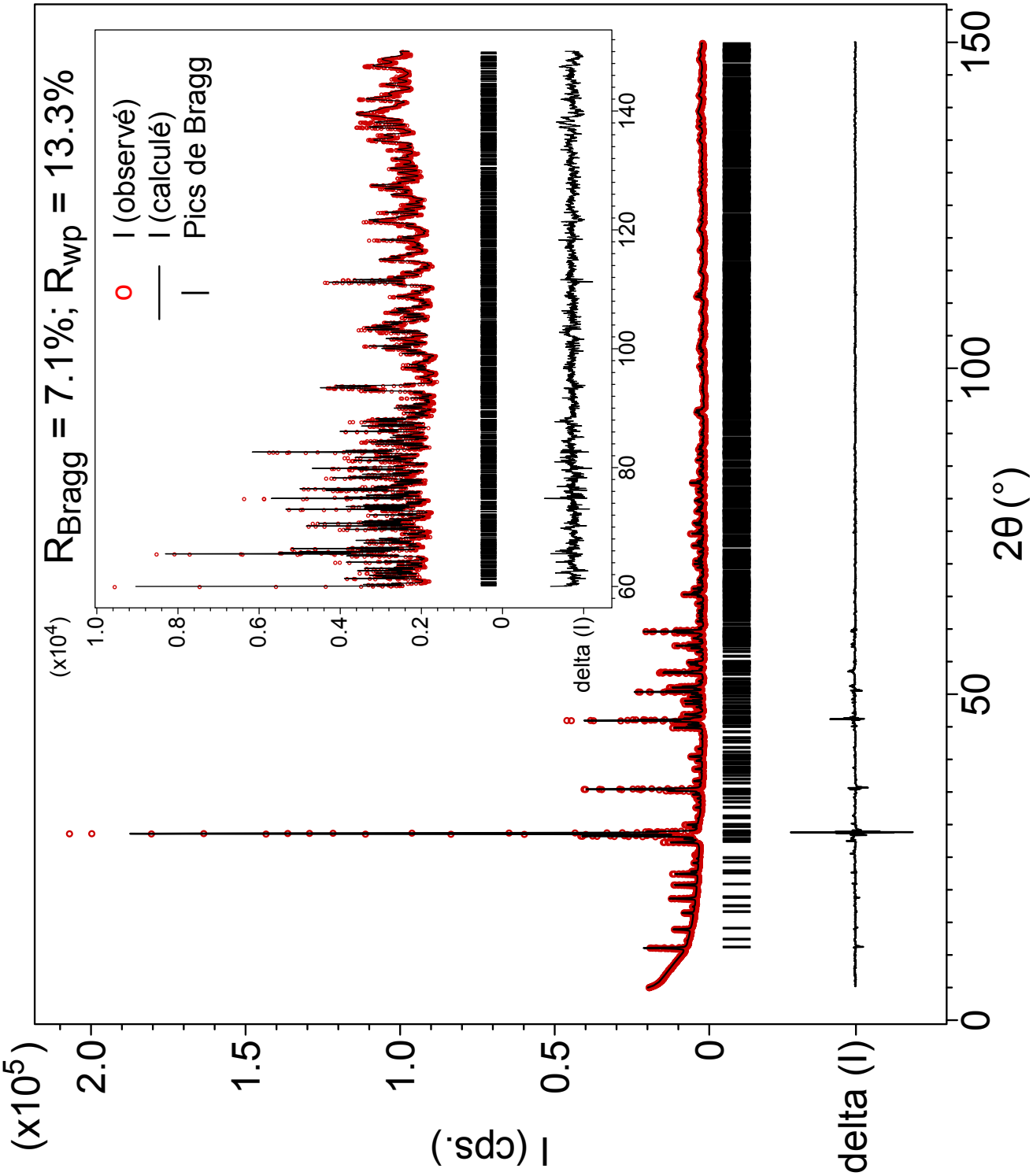


Figure (3.7): *Diagramme DRX affiné de La_3NbWO_{10} avec grossissement de la partie à grand angle.*

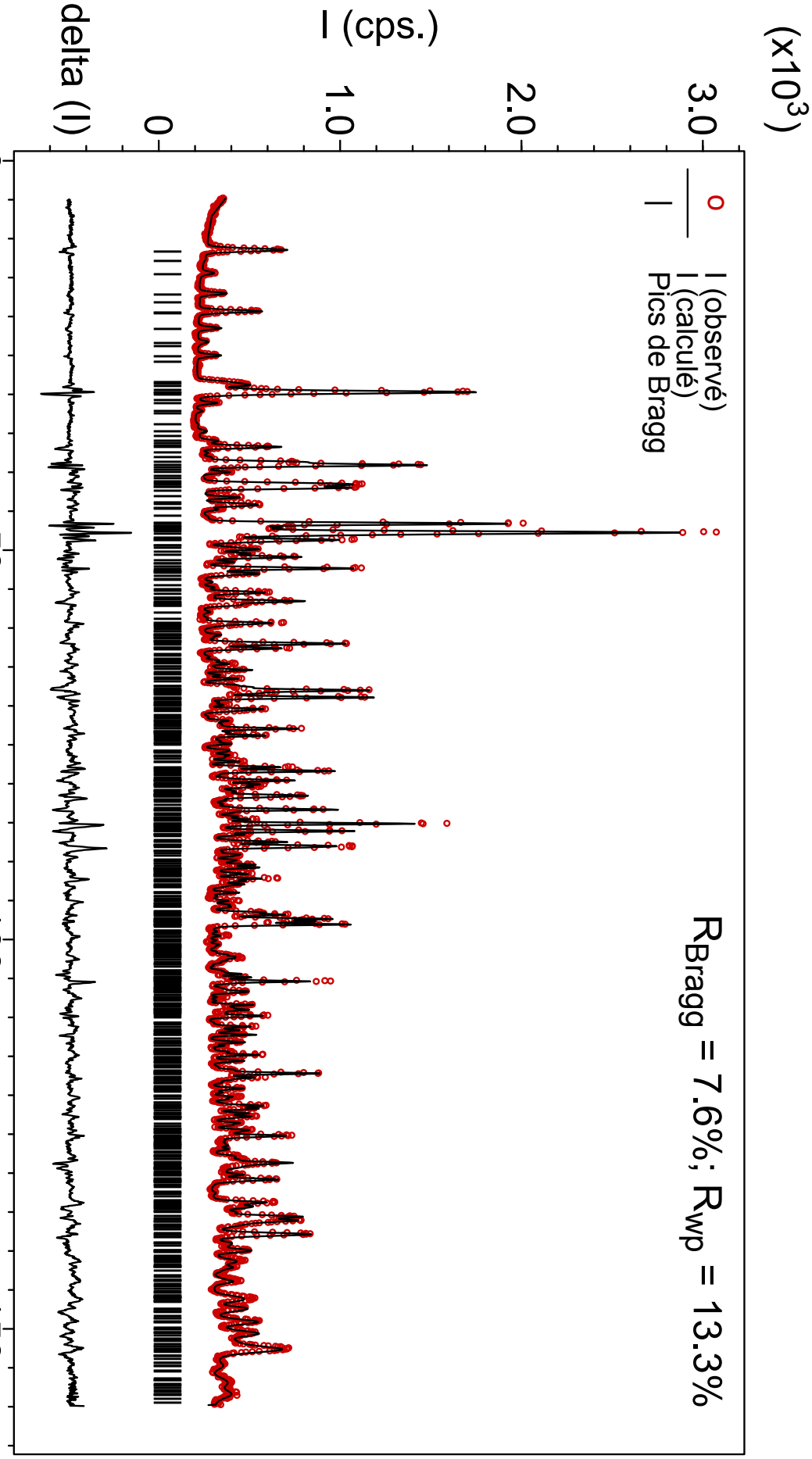


Figure (3.8): *Diagramme DN affiné de La_3NbWO_{10}.*

Les valences de liaison de tous les atomes ont été calculées en utilisant le programme BondStr inséré dans le logiciel Fullprof Suite. Ces valeurs sont relativement proches de celles prévues : +3 pour La, +(entre 5 et 6) pour (Nb/W) et -2 pour O (Table 3.10).

La1	3.14(2)	O1	2.19(1)
La2	2.58(2)	O2	1.92(2)
La3	3.63(1)	O3	1.87(1)
(Nb/W)1	5.46(6)	O4	1.88(2)
(Nb/W)2	5.28(5)	O5	1.92(5)
		O6	1.95(1)

Tableau (3.10): *Valences de liaisons des atomes.*

3.7 Analyse structurale

La structure de La_3NbWO_{10} est une surstructure de la famille fluorine (AX_2, $a_F = 5.4$ Å, Z = 4). Elle peut être décrite comme une maille $2a_F \times 2a_F \times 2a_F$ avec un paramètre c allongé (6.2 Å). Par conséquent, son volume de maille doit être environ 8 fois plus grand que celui d'une maille de type fluorine. La formule générale de la fluorine peut s'écrire comme $A_{32}X_{64}$ à partir de l'expression : $4 \times 8 \times AX_2$. Alors la formule de la nouvelle phase peut être présentée comme $La_{18}Nb_6W_6\square_2O_{60}\square_4$ avec 2 lacunes cationiques et 4 anioniques.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_F \\ b_F \\ c_F \end{pmatrix}$$

$$V = 8 \times V_F$$

$$AX_2 \times 4 \times 8 \rightarrow A_{32}X_{64}$$

$$La_3NbWO_{10} \rightarrow La_{18}Nb_6W_6\square_2O_{60}\square_4$$

La structure de La_3NbWO_{10} se décrit à partir de 3 types de blocs : blocs de O1, blocs de O2, O3 et blocs de O4, O5, O6. Dans le premier type où l'arrangement des cations et anions est similaire à la structure fluorine, les atomes O1 occupent des sites tétraédriques (Figure 3.9a, cube vert). Pour le deuxième type de bloc, la lacune cationique a été localisée au milieu du bloc (Figure 3.9b, cube rouge). Les nombres de coordination des atomes O2 et O3 sont 3 et 4, respectivement. Pour le dernier type de bloc, tous les atomes O4 et O6 sont placés dans les sites tétraédriques tandis que la coordinence de l'atome O5 n'est que 2 (Figure 3.9c, cube jaune).

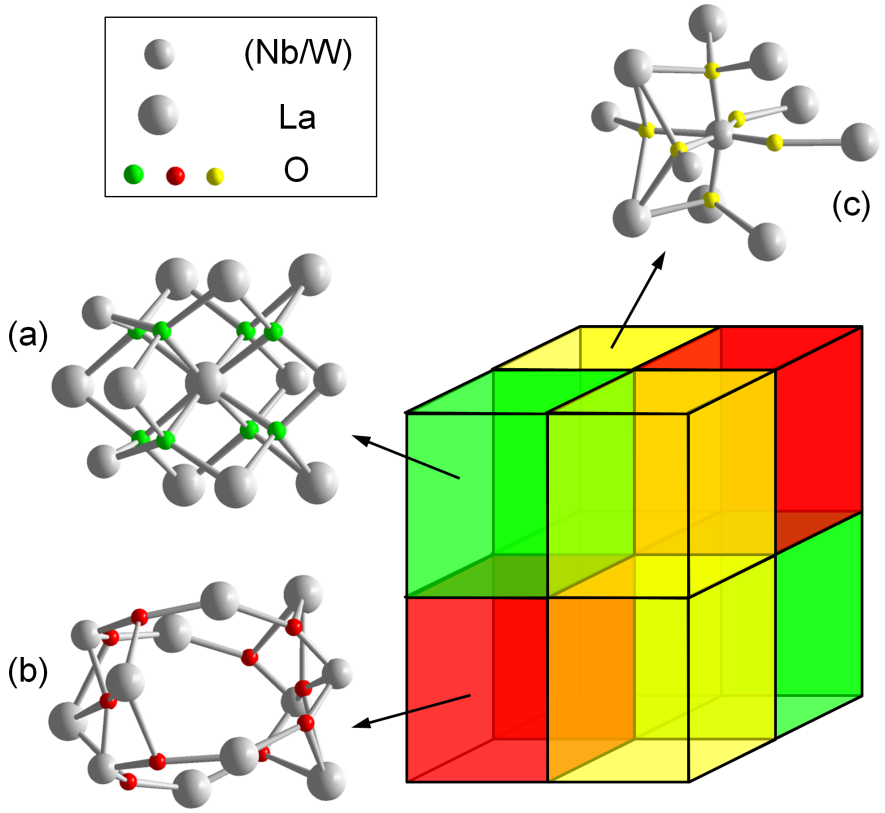


Figure (3.9): *Maille de La_3NbWO_{10} et ses blocs constitutifs.*

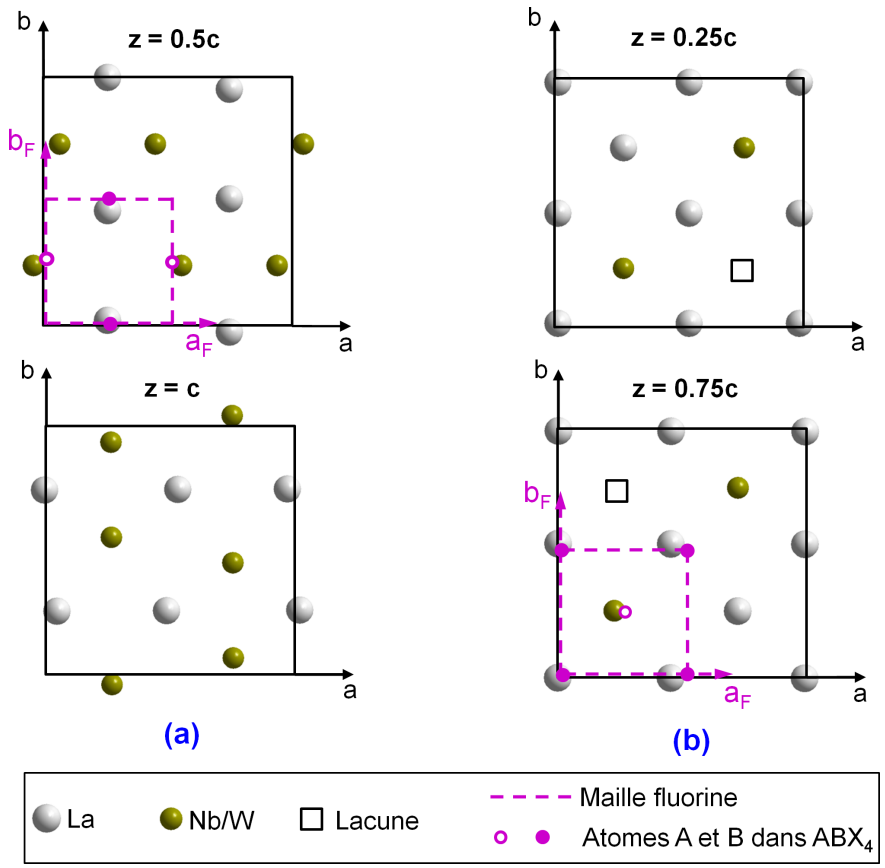


Figure (3.10): *Projection des cations selon l'axe c.*

Les défauts cationiques peuvent être observés via la projection selon l'axe c des cations de la maille (Figure 3.10). Pour un composé de deux métaux, la formule de la fluorine est transformée en ABX_4 (comme les Scheelite $CaWO_4$ et $SrWO_4$ [155]), qui est illustrée par la maille en pointillé. À z = 1/2 c et z = c, les cations sont distribués normalement sur les positions de la maille fluorine avec une distorsion très faible (Figure 3.10a). En revanche, à z = 1/4 c et z = 3/4 c, nous voyons aisément des défauts : une lacune cationique et une position de (Nb/W) remplacée par un atome La. Les lacunes cationiques sont situées sur les sites 2b (3/4, 1/4, 1/4) et (3/4, 1/4, 3/4) (Figure 3.10b).

Les défauts anioniques peuvent être observés en prenant en compte les coordinations autour des cations. Tous les sites mixtes (Nb/W) de la structure sont entourés par 6 atomes d'oxygène pour former des octaèdres. Au contraire, les atomes La présentent des coordinations différentes (Figure 3.11) à z = 1/2 c et (z = c), il y a 8 ou 9 atomes d'oxygène autour d'un atome La (Figure 3.11a) tandis qu'à z = 1/4 c (et z = 3/4 c), le nombre de coordination des atomes La est 6 quand ils sont proches de lacune cationique et 8 quand ils sont sur les sites mixtes.

La présence des lacunes explique les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique des atomes O2 et O3 (2.3 et 2.5 $Å^2$ respectivement) parce qu'ils sont autour des lacunes et par conséquent s'agitent facilement au milieu de leurs sites.

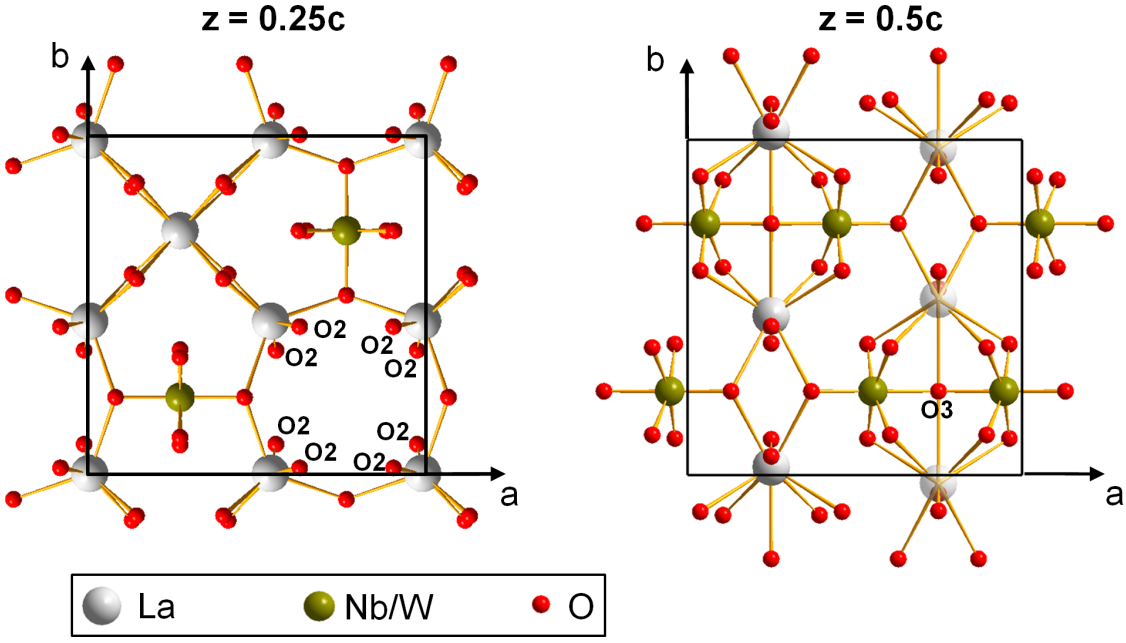


Figure (3.11): *Projection des positions cationiques et anioniques selon l'axe c. Les atomes La sont parfois légèrement transparents afin de faire apparaître les atomes d'oxygène en arrière.*

Afin d'avoir un regard global sur la structure, nous pouvons diviser la formule du composé en 2 parties :

$$La_3(Nb/W)_2O_{10} \rightarrow [La_3] + 2\times[(Nb/W)O_5]$$

À partir de cette expression, la structure peut être décrite comme une infinité de couches

composées par des chaînes d'octaèdres (Nb/W)O_5. Les octaèdres sont constitués d'un atome central de (Nb/W) et ses six ligands (Figure 3.12a) avec des distances de l'ordre de 1.830(0) Å à 2.193(6) Å et des angles O–(Nb/W)–O proches de 90°(Table 3.11). Chaque octaèdre partage deux sommets avec ses voisins (Figure 3.12b). Au niveau de l'orientation, toutes les couches sont perpendiculaires à l'axe c (Figure 3.12c). Les chaînes d'une même couche sont parallèles, tandis que les chaînes appartenant à deux couches adjacentes sont perpendiculaires entre elles (Figure 3.12d et e). Enfin, les cations de lanthane sont distribués autour de ces chaînes.

Distances (Å)			Angles (°)				
Nb1/W1	O2	2 × 1.872(5)	Nb1/W1	O1	O2	O3	O4
	O4	1.916(6)	O1	83.1(2)	2 × 88.2(2)	2 × 83.6(1)	2 × 93.9(1)
	O1	2 × 1.872(5)	O2		98.9(2)	2 × 86.8(2)	2 × 95.4(2)
	O3	2.023(3)					
Nb2/W2	O5	2 × 1.828(5)	Nb2/W2	O4	O5	O6	
	O6	2 × 1.969(5)	O4	67.4(1)	2 × 94.3(1)	4 × 83.4(1)	
	O4	2 × 2.191(6)	O5		104.1(1)	4 × 94.9(1)	

Tableau (3.11): *Distances et angles des octaèdres.*

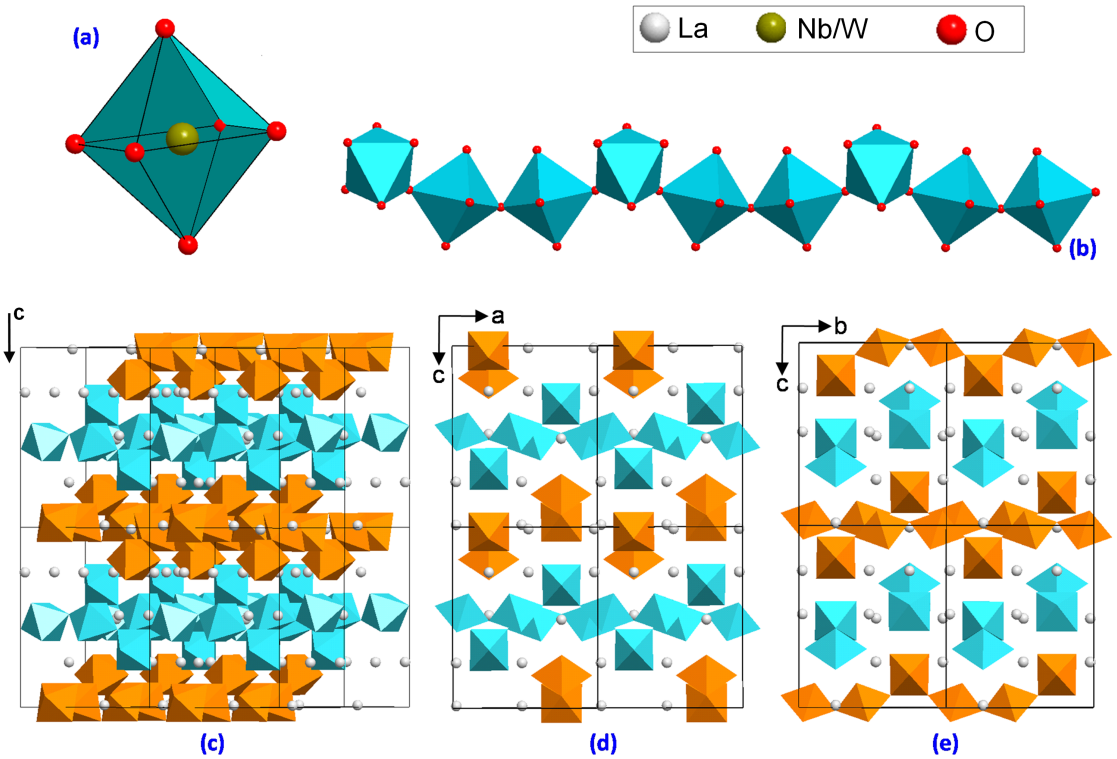


Figure (3.12): *Illustration de la structure de La_3NbWO_{10} :* ***(a)*** *un octaèdre (Nb/W)O_6 ;* ***(b)*** *une chaîne d'octaèdres ((Nb/W)$O_5)_n$;* ***(c)*** *des couches perpendiculaires à l'axe c ;* ***(d)*** *vue selon l'axe b ;* ***(e)*** *vue selon l'axe a (en tournant le* ***(d)*** *à angle droit autour l'axe c).*

3.8 Mesures de spectroscopie d'impédance

Dans un premier temps, une conduction ionique élevée de La_3NbWO_{10} avait été attendue en prenant en compte la présence des lacunes au sein de la structure. Des mesures de spectroscopie d'impédance de 600K à 1000K ont donc été réalisées sous air sur des pastilles de compacité d'environ 71% (frittées à 1250°C pendant 10h). La figure 3.13 présente le plan de Nyquist du diagramme d'impédance de la nouvelle phase La_3NbWO_{10} à 600K. Quelle que soit la température, un circuit électrique équivalent a été utilisé pour affiner les diagrammes à l'aide du programme Zview [142]. Les deux demi-cercles représentent des mouvements des porteurs de charge au sein des grains et des joints de grains. Nous avons conclu à la nature ionique de la conduction grâce aux fréquences caractéristiques de ces deux demi-cercles (200Hz et 50Hz) et à l'énergie d'activation caractéristique d'une conduction par ions oxydes du système (∼1eV, figure 3.14).

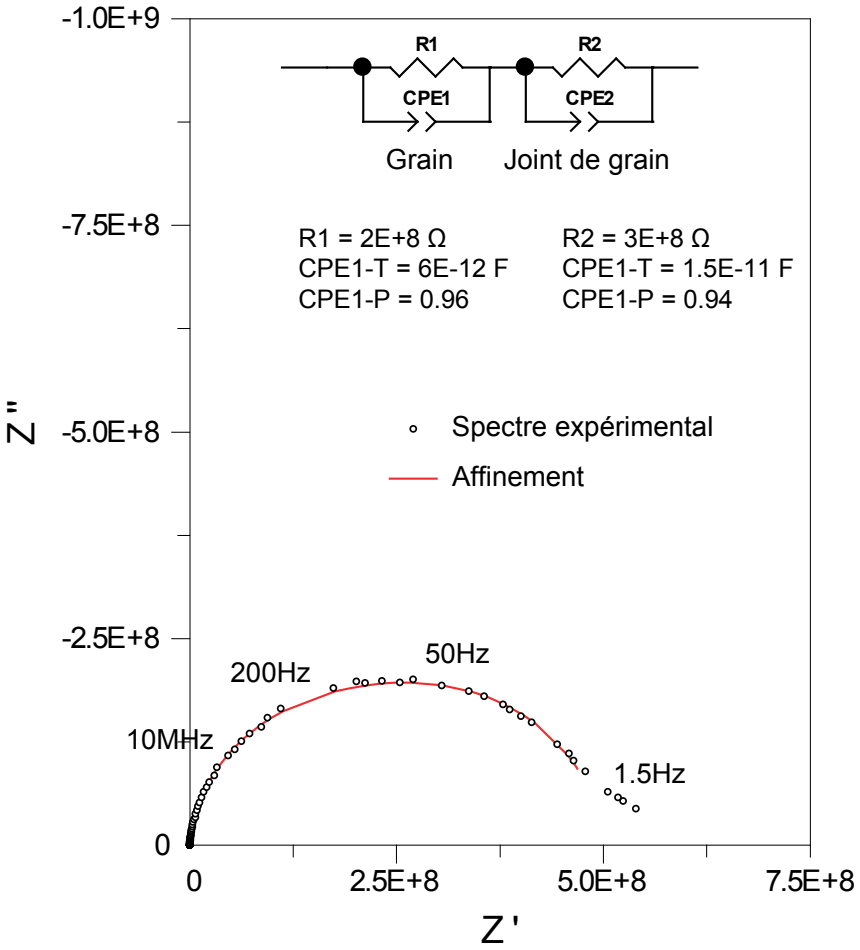


Figure (3.13): *Diagramme d'impédance du composé La_3NbWO_{10} à 600K ; circuit électrique équivalent et résultats de l'affinement.*

La figure 3.14 présente l'évolution de la conductivité totale (grains + joints de grains) en fonction de température. Elle a été tracée à l'aide de l'équation : $log(\sigma T) = f1000/T$ qui suit la loi d'Arrhénius : $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} exp(\frac{Ea}{RT})$. La conductivité ionique de ce composé est beaucoup

plus faible que celle du matériau de référence (Zircone Stabilisé par Yttrium YSZ 8%) et de $La_2Mo_2O_9$ (0.05 S.cm^{-1} à 800°C) (Figure 3.14). Cette conduction ionique faible du composé peut être expliquée par le fait que les lacunes ne sont pas distribuées en tunnels mais en "zigzag" où les atomes d'oxygène n'arrivent pas à se déplacer aisément d'une position à une autre.

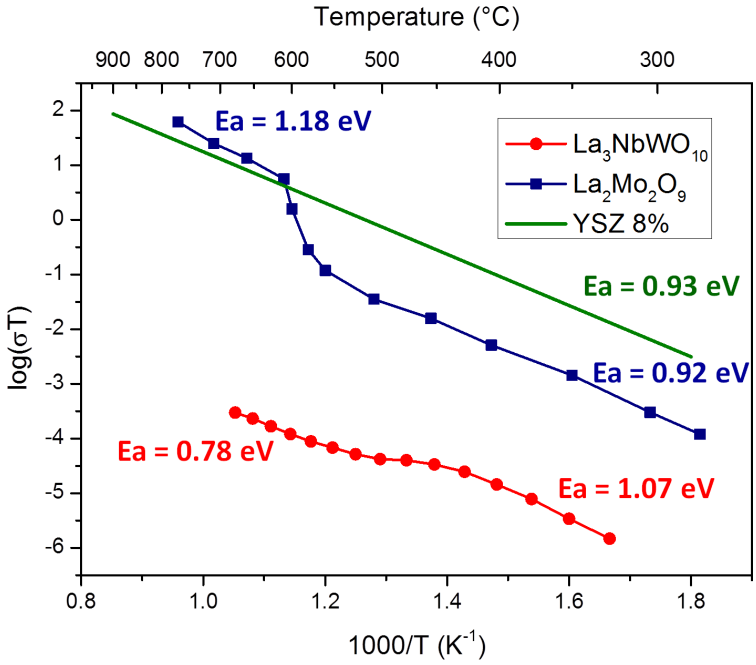


Figure (3.14): *Courbe d'Arrhénius de La_3NbWO_{10}, $La_2Mo_2O_9$ et YSZ 8%.*

3.9 Dilatation thermique

Le coefficient de la dilatation thermique du composé a été calculé en utilisant des données de la diffraction des rayons X sur poudre en température de 40 - 1000°C (tableau d'annexe C.1) :

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_o \times \Delta T}$$

$$\alpha = \beta/3 = 9.72 \times 10^{-6}(K^{-1})$$

Il est assez faible par rapport aux autres matériaux (Table 3.12).

α–$La_2Mo_2O_9$	14.7×10^{-6}
β–$La_2Mo_2O_9$	18.1×10^{-6}
$La_{18}W_{10}O_{57}$	14.4×10^{-6}
La_2WO_6	11.6×10^{-6}
$La_{10}W_2O_{21}$	12.2×10^{-6}
$La_7Nb_3W_4O_{30}$	11.2×10^{-6}

Tableau (3.12): *Coefficient de la dilatation thermique α de quelques matériaux en K^{-1}.*

Chapitre 4

Structure du composé $La_5NbMo_2O_{16}$

Cette partie sera consacrée à la nouvelle phase $La_5NbMo_2O_{16}$ (La_2O_3 : Nb_2O_5 : MoO_3 = 5 : 1 : 4) qui est le composition D (la nomenclature des compositions sera présentée dans le chapitre suivant) du diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 (figure 4.1). Sa synthèse, la résolution ab–initio de sa structure et les mesures de conduction ionique seront présentées de manière détaillée.

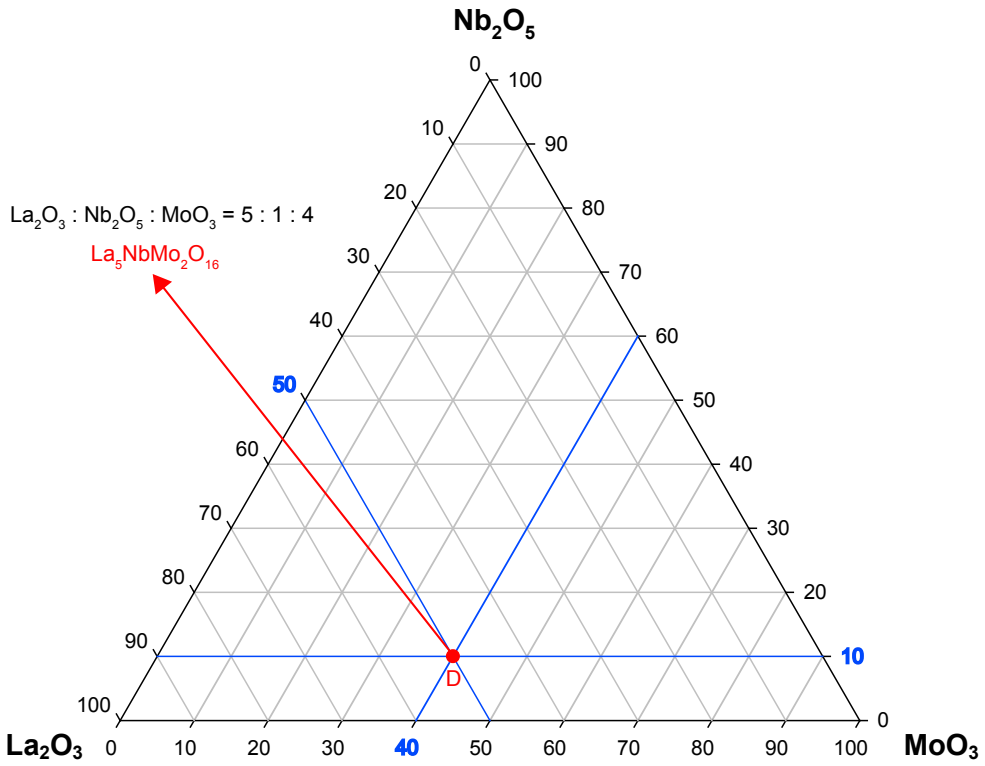


Figure (4.1): *Position du composition D de la nouvelle phase $La_5NbMo_2O_{16}$ dans le diagramme ternaire.*

4.1 Synthèse

Les températures et les durées de traitements thermiques pour la synthèse de la nouvelle phase $La_5NbMo_2O_{16}$ sont présentés dans le tableau 4.1.

1er traitement thermique	1200°C pendant 88 h
1er recuit	1300°C pendant 30 h
2ème recuit	1300°C pendant 57 h
3ème recuit	1300°C pendant 34 h
4ème recuit	1300°C pendant 58 h

Tableau (4.1): *Températures et durées des traitements thermiques pour la synthèse du composé $La_5NbMo_2O_{16}$.*

4.2 Indexation et symétrie

L'indexation de cette phase a été effectuée grâce à la diffraction électronique. Les clichés de plusieurs cristaux présentent des points très fins qui montrent une bonne cristallisation de l'échantillon. Les premiers paramètres d'une maille cubique ont été déterminés : a = b = c ≈ 11.2 Å. L'indexation dans le réseau réciproque a été réalisée à partir des deux plans de base (001)* (plan de $\vec{a^*}$ et $\vec{b^*}$) et $(0\bar{1}1)^*$ (plan de $\vec{a^*}+\vec{b^*}$) (Figure 4.2).

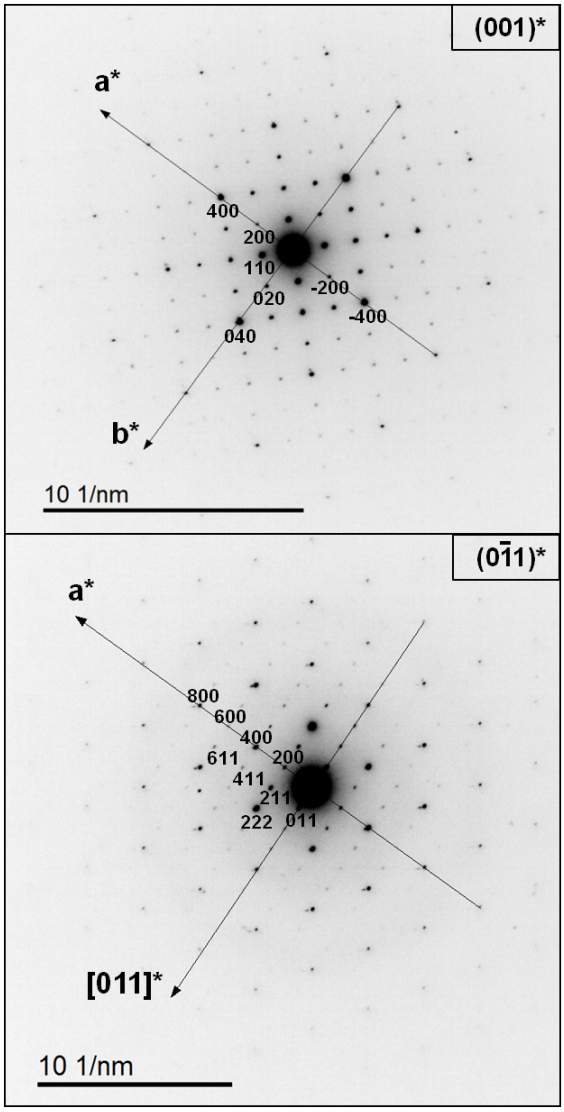


Figure (4.2): *Diagrammes de diffraction électronique, plan de base (001)* et $(0\bar{1}1)$*.*

Une indexation a aussi été réalisée à partir de la diffraction des rayons X sur poudre en utilisant le programme Treor [136] accompagné du logiciel Fullprof [137], la solution a = b = c = 11.2180(5) Å, V = 1411.69 $Å^3$ (M_{20} = 11 [140]) correspond bien à celle de la diffraction électronique.

La maille cubique a été confirmée par les reconstructions du réseau réciproque en utilisant les diagrammes de diffraction électronique de deux cristaux différents (figure 4.3).

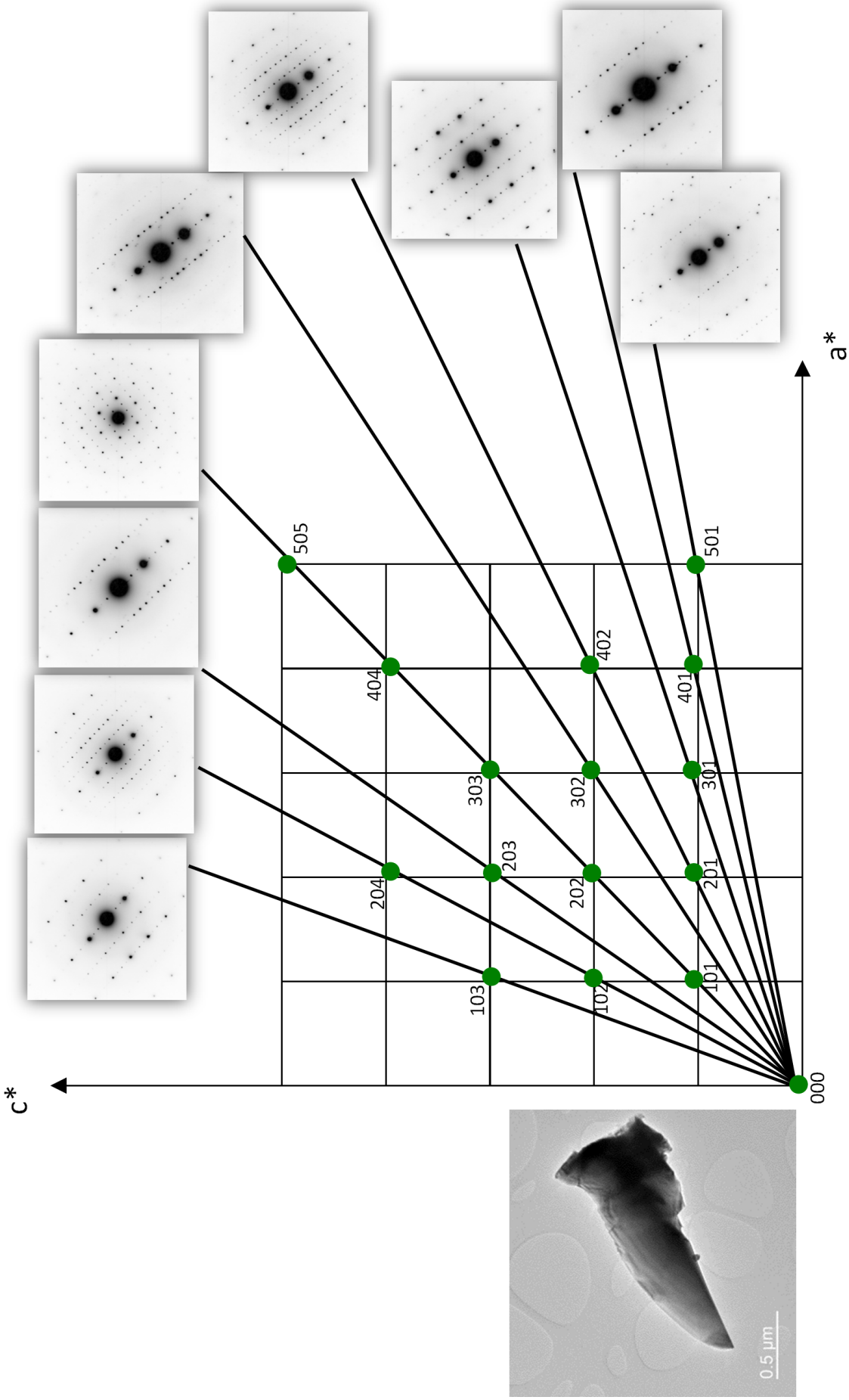


Figure (4.3): *Reconstruction du réseau réciproque de $La_5NbMo_2O_{16}$ sans plan de base.*

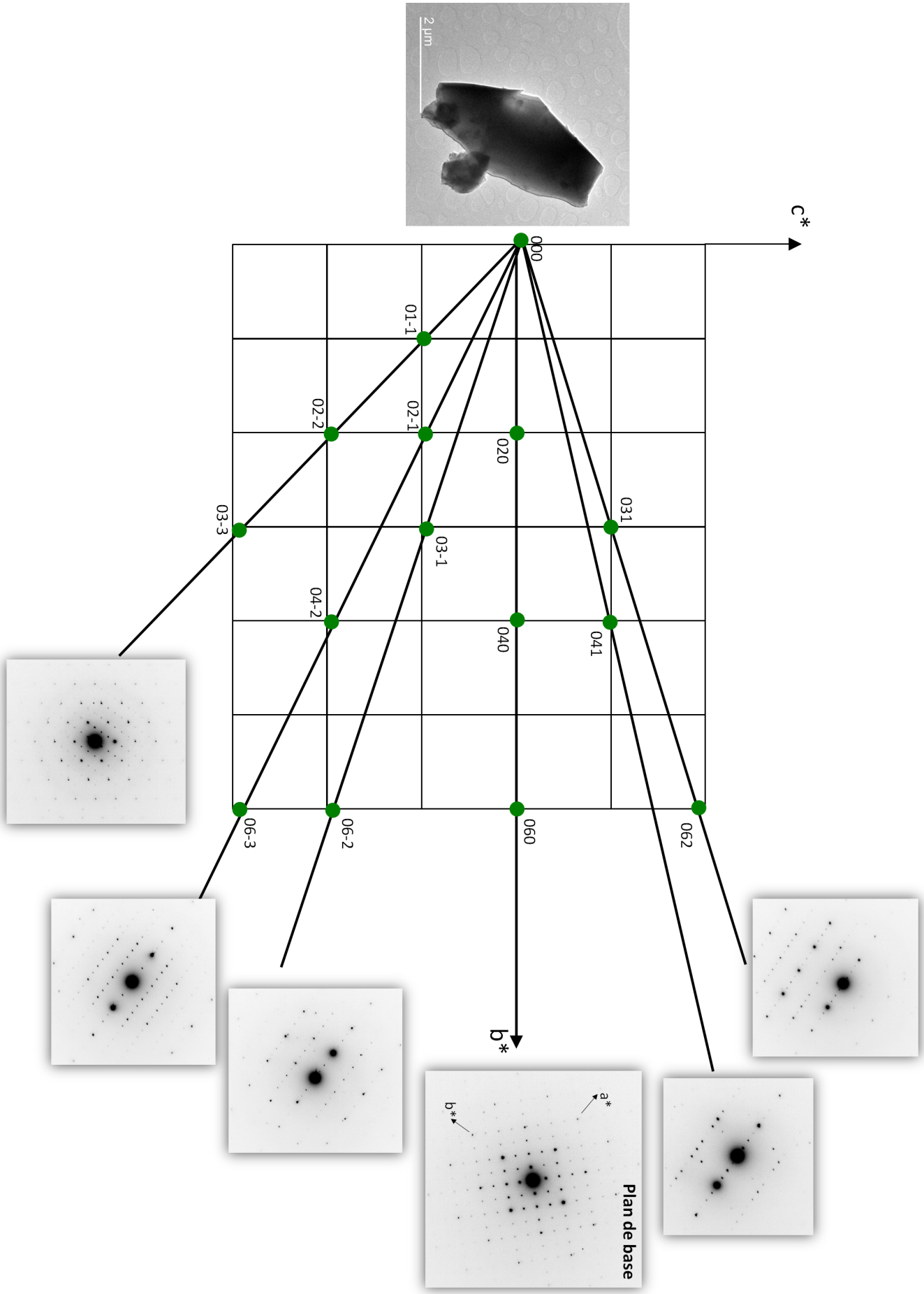


Figure (4.4): *Reconstruction du réseau réciproque de $La_5NbMo_2O_{16}$ avec plan de base.*

Pendant l'identification de phases, à l'utilisation de la fonction "Search–Match" du logiciel X'Pert Highscore Plus [146] sur le diagramme de DRX, la phase $La_3Mo_2O_{10}$ (une maille fluorine PDF 00-023-0315 [156]) a été trouvée avec tous les pics principaux identifiés. De plus, les paramètres de maille du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ sont reliés à la structure de type CaF_2 Fluorine (a_F = 5.5 Å, Fm$\bar{3}$m, Z=4). Une comparaison entre les diagrammes de DRX de CaF_2 et de la nouvelle phase nous a aidés à confirmer l'hypothèse de la maille fluorine parce que presque tous les pics d'intensité élevée de ces deux composés se superposent. Les petits pics supplémentaires de la phase $La_5NbMo_2O_{16}$ sont dus à la surstructure.

Les paramètres de maille de la nouvelle phase sont les doubles de ceux d'une maille fluorine, ils peuvent être exprimés comme :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_F \\ b_F \\ c_F \end{pmatrix}$$

$$AX_2 \times 8 \rightarrow A_8X_{16} \rightarrow La_5NbMo_2O_{16}$$

Le nombre de motifs (Z = 4, comme CaF_2) a été extrapolé à partir du volume d'oxygène (18–22 Å^3) dans les oxydes et de la composition $La_5NbMo_2O_{16}$.

L'analyse du réseau réciproque à partir des clichés de diffraction électronique nous permet de déduire également le groupe d'espace du composé avec les conditions d'existence $hk0, h+k = 2n$ et $hhl, l = 2n$ (où $hll, h = 2n$ puisque c'est une maille cubique) qui correspondent au seul groupe d'espace Pn$\bar{3}$n (n°222). Une recherche bibliographique au sein de la base de données ICSD avec le groupe d'espace Pn$\bar{3}$n nous a aidés à trouver le composé isotype $R_5Mo_3O_{16}$ (R = métaux de terre rare, comme Pr, Nd, La,...) [157] [158] avec le Mo réduit.

4.3 Affinement Rietveld

Les positions atomiques de la structure définie $Pr_5Mo_3O_{16}$ ont été utilisées pour l'affinement mixte des diagrammes DRX et DN du composé $La_5NbMo_2O_{16}$. La seule modification concerne la position de Mo qui a été remplacée par un site mixte (Nb/Mo). L'affinement Rietveld final sur les positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs d'agitation thermique, ainsi que les paramètres de maille, les facteurs d'échelle, les décalages de zéro, les paramètres de profil (fonction Pseudo–Voigt de Thompson–Cox–Hastings [154] pour le diagramme DRX et fonction Pseudo–Voigt simple pour DN) et les paramètres de bruits de fond a convergé vers les valeurs de facteurs d'accord R présentées dans le tableau 4.2. Les données structurales et les diagrammes affinés sont reportés dans le tableau 4.3 et les figures 4.5 et 4.6, respectivement.

Diffraction	Rayons X	Neutrons
Radiation	Cu–Kα	1.59600(5)
Gamme 2θ (°)	8 – 155	5 – 160
R_{Bragg} (%)	4.71	2.30
R_p (%)	11.5	7.82
R_{wp} (%)	9.41	9.07
R_{exp} (%)	1.78	1.41
Nombre de réflexions	258	233
Nombre total de paramètres affinés : 58		

Tableau (4.2): *Résultats de l'affinement mixte.*

Atome	Multiplicité	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Occupation
La1	12e	0.0067(2)	0.25	0.25	0.15(2)	1
La2	8c	0	0	0	0.15(2)	1
Mo1	12d	0	0.75	0.25	0.49(5)	0.33
Nb1	12d	0	0.75	0.25	0.49(5)	0.67
O1	48i	0.5848(2)	0.3618(1)	0.8286(1)	2.2(2)	1
O2	16f	0.1201(2)	0.1201(2)	0.1201(2)	2.2(2)	1

Tableau (4.3): *Données structurales affinées de la phase $La_5NbMo_2O_{16}$: a = 11.2250(1) Å ; $Pn\bar{3}n$ (n° 222) ; Z = 4.*

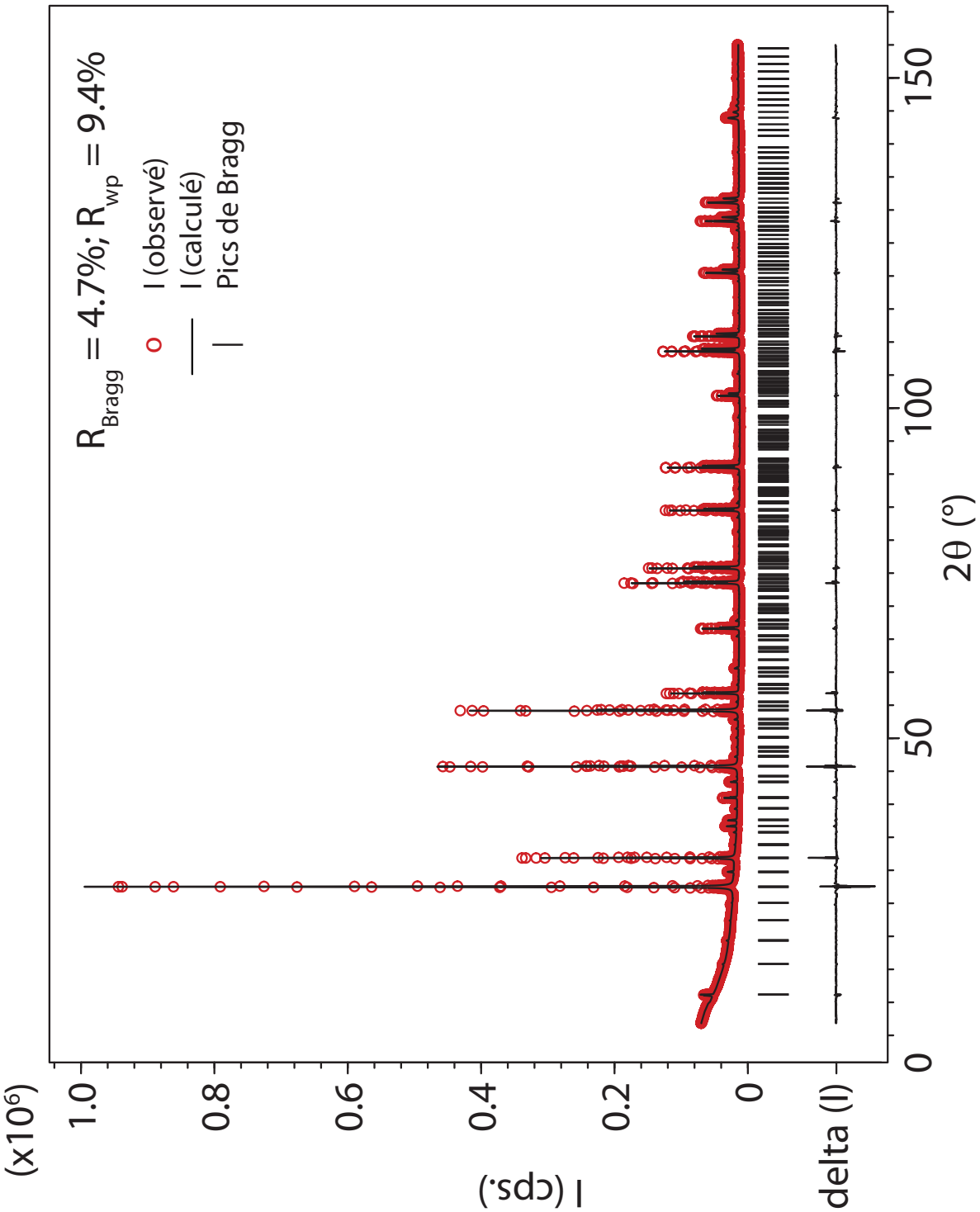


Figure (4.5): *Diagramme DRX affiné de* $La_5NbMo_2O_{16}$.

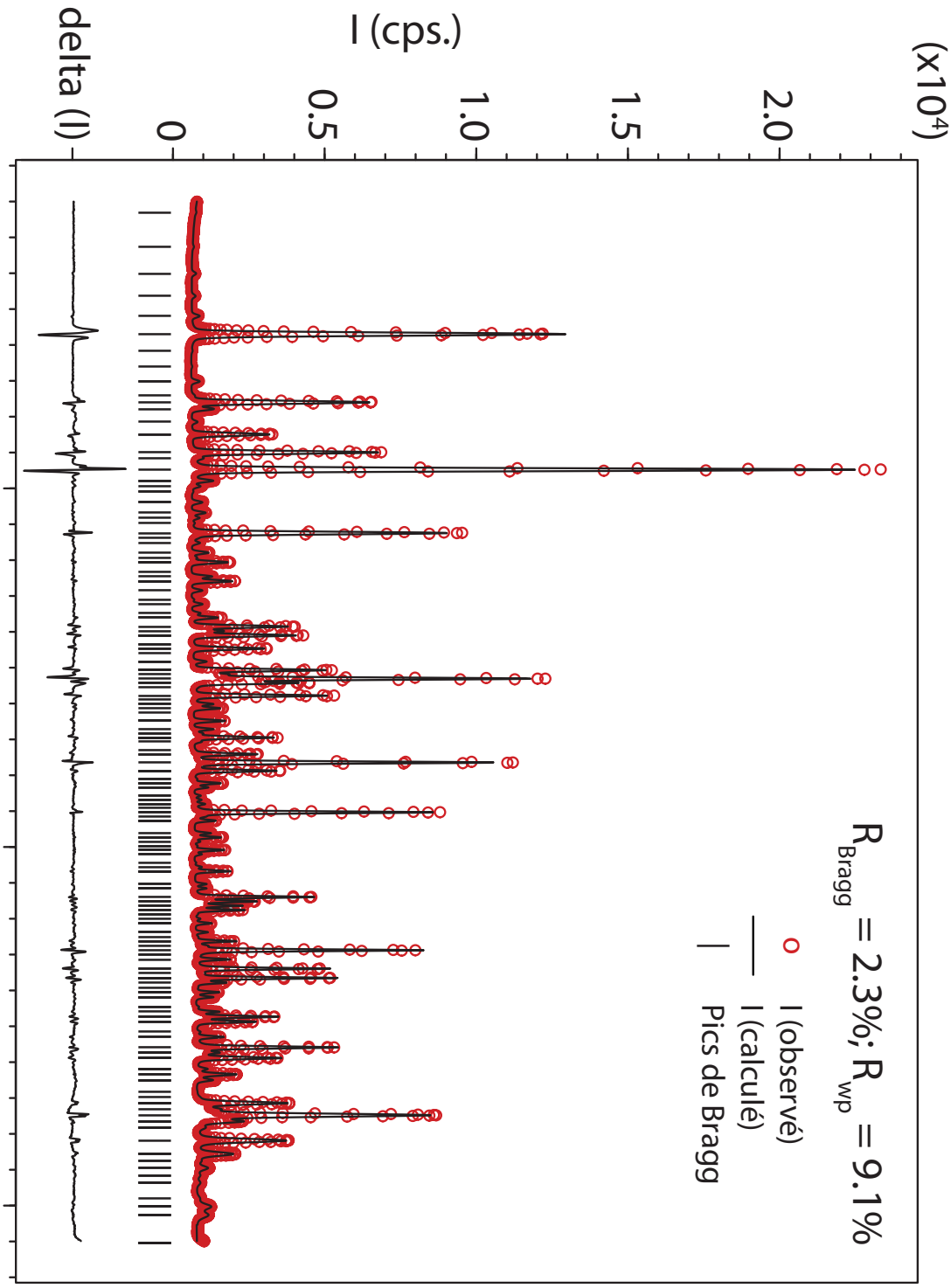


Figure (4.6): *Diagramme DN affiné de $La_5NbMo_2O_{16}$.*

4.4 Valence de liaison

Les valences de liaison du nouveau composé ont été calculées automatiquement dans le programme BondStr du logiciel Fullprof Suite pour les sites totalement occupés et manuellement pour les sites mixtes. Ces valeurs correspondent bien (d'après I. D. Brown et al. [21]) à celles attendues d'après les degrés d'oxydation des éléments : +3 pour La, +5.67 pour (Nb/Mo) et -2 pour O (Table 4.4).

La1	3.22(6)	(Nb/W)	5.28(4)	O1	1.90(4)
La2	2.94(5)			O2	2.17(5)

Tableau (4.4): *Valences de liaisons des atomes.*

4.5 Analyse structurale

La maille de $La_5NbMo_2O_{16}$ est une maille cubique qui contient 8 mailles de type fluorine (Figure 4.7). Ces 8 cubes peuvent être classifiés en 2 types. Le premier type est une fluorine pure La_4O_8 où les atomes de La forment des cubes aux faces centrées et les atomes de O occupent des sites tétraédriques (figure 4.7a). Le deuxième type est aussi de type fluorine mais les positions des atomes O sont très distordues (une des distances O–(Nb/Mo) est ≈ 3Å) et 4 positions de La sont remplacées par 4 sites mixtes pour former des antipolyèdres $La_2(Nb/Mo)_2O_8$. Quand nous appliquons un rotation de 90°d'un cube de type 2 autour d'un axe approprié, nous obtenons un autre cube de type 2 adjacent (figure 4.7b, c, d).

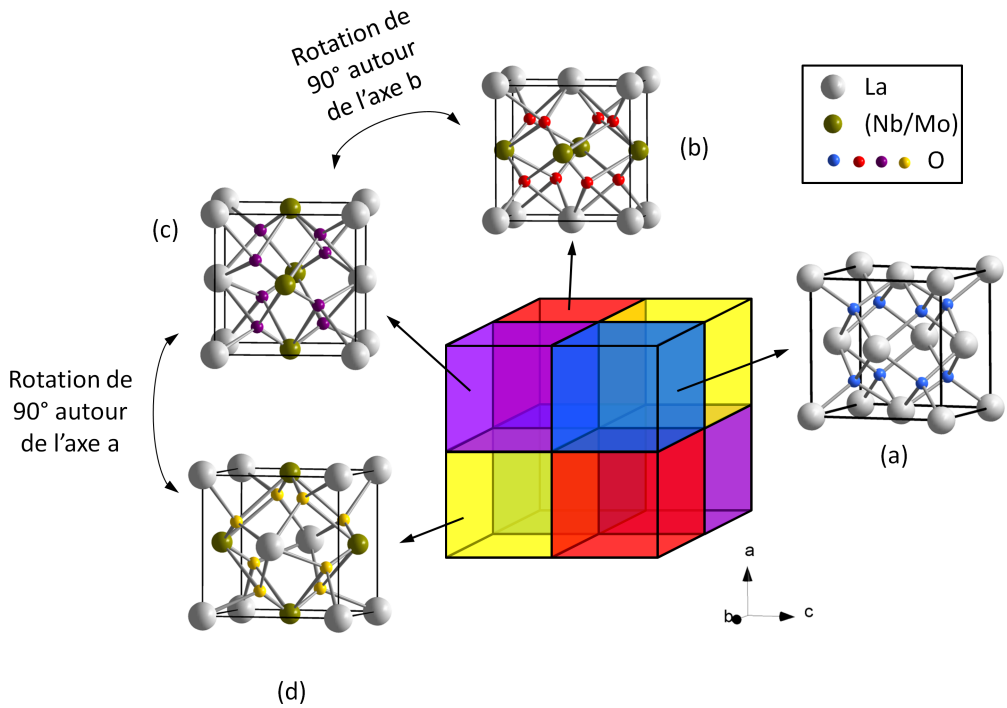


Figure (4.7): *Illustration d'une maille de $La_5NbMo_2O_{16}$.*

La figure 4.8 présente une autre vue de la structure décrite aussi à partir des antipolèdres de La_4O_8 et des tétraèdres $(Nb/Mo)O_4$.

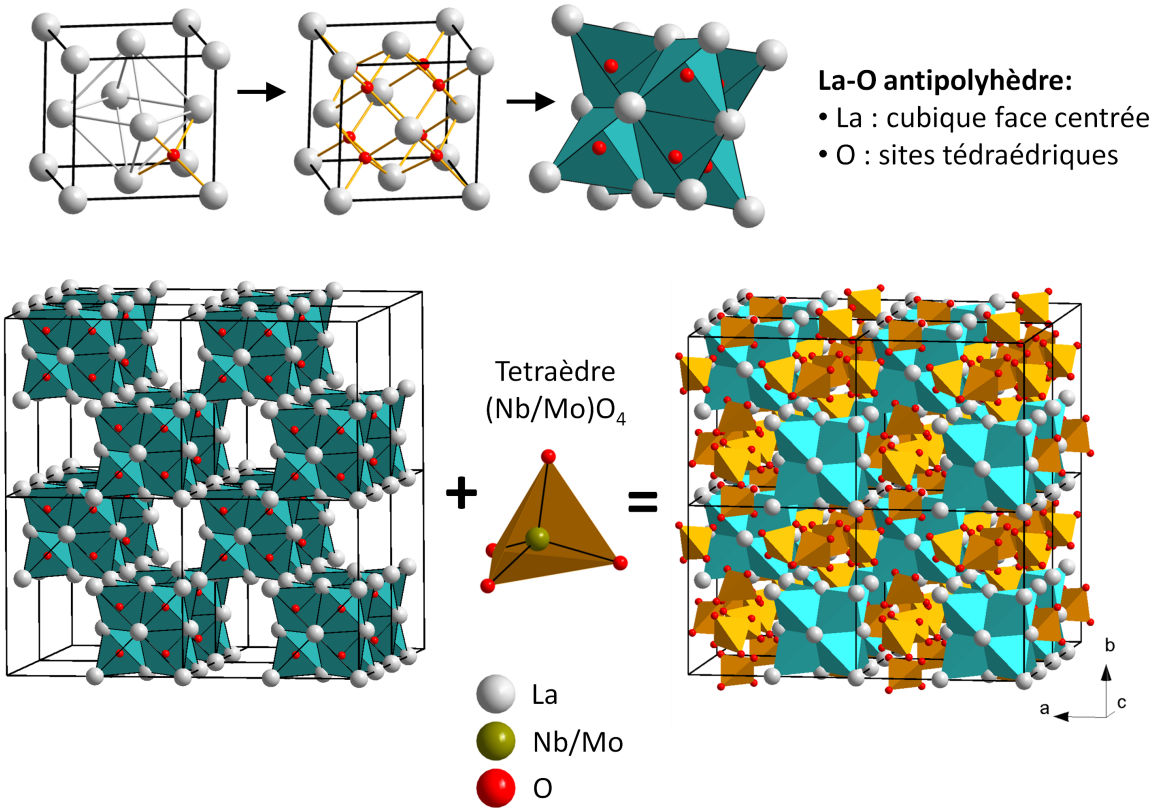


Figure (4.8): *Structure de $La_5NbMo_2O_{16}$ sus forme des antipolyèdres.*

Les arrangements des atomes d'oxygène sont identiques à ceux mentionnés dans le papier de O. A. Alekseeva et al. [158]. Pour le type 1, ils sont placés au centre des tétraèdres composés par des cations de La seulement. En revanche, pour le type 2, quelques atomes d'oxygène se déplacent du centre aux faces du tétraèdre construit par deux types de cation (La et Nb/Mo). Les distances inter–atomiques sont présentées dans le tableau 4.5.

La1–O1	2.620(2) × 10
La1–O2	2.424(2) × 21
La2–O1	2.649(2) × 9
La2–O2	2.334(2) × 9
(Nb/Mo)–O1	1.805(2) × 11
	2.948(2) × 8

La distance la plus petite de O1–O1 est de 2.859(3) Å

Tableau (4.5): *Distances inter–atomiques dans le composé $La_5NbMo_2O_{16}$ (Å).*

4.6 Substitutions

En observant la description de la structure ci–dessus, la phase $La_5NbMo_2O_{16}$ ne possède aucune lacune d'oxygène. Dans le but d'introduire des défauts anioniques, quelques cations ont été choisis pour la substitution de $La_5NbMo_2O_{16}$: Ba^{2+}, Ta^{5+}, Y^{3+} et Sr^{2+}. Parmi eux, Sr^{2+} semble le plus prometteur car son rayon ionique (1.18Å pour une coordinence 6) est le plus proche de celui de La^{3+} (1.032Å). Par conséquent, Sr^{2+} a été utilisé pour synthétiser deux séries de composés dopés : une substitution stœchiométrique (nombre d'oxygène fixé à 16), ci dessous appelée Sr–16, et une substitution non–stœchiométrique (nombre d'oxygène variable). Le tableau 4.6 présente les formules générales des composés substitués.

Noms des échantillons	Rayons ioniques (Å)	Formules
Ba	1.35	$La_{5-x}Ba_xNb_{1-x}Mo_{2+x}O_{16}$
Ta	0.64	$La_5Nb_{1-x}Ta_xMo_2O_{16}$
Y	0.9	$La_{5-x}Y_xNbMo_2O_{16}$
Sr–16	1.18	$La_{5-x}Sr_xNb_{1-x}Mo_{2+x}O_{16}$
Sr		$La_{5-x}Sr_xNbMo_2O_{16-x/2}\square_{x/2}$

Tableau (4.6): *Noms des échantillons, rayons ioniques des éléments dopants et formules générales des composés correspondants.*

L'évolution des paramètres de maille (ou du volume de maille) indique si l'élément dopant peut être inséré dans la matrice hôte. Dans la figure 4.9, une diminution linéaire et importante du paramètre de maille de 11.22 Å à 10.81 Å signifie que des cations Y^{3+} ont été insérés dans la structure avec une solubilité allant jusqu'à 80% présentée par la formule $LaY_4NbMo_2O_{16}$. Cependant, pour cette série à l'yttrium, l'impureté $LaNbO_4$ ne peut être éliminée car sa formation est favorisée par notre synthèse par voie solide. Une autre substitution réussie est celle de Sr–16. Effectivement, les paramètres de maille de ces échantillons augmentent linéairement (11.22 à 11.27 Å) sans l'apparition d'impuretés. Au contraire, la structure des composés dopés par le Tantale ne présente aucun changement tandis qu'une quantité importante d'impuretés ($LaNbO_4$ et La_3NbO_7) est identifiée. Cela veut dire que les cations Ta^{5+} ne peuvent pas entrer dans la matrice hôte bien qu'ils possèdent le même rayon que Nb^{5+} (0.64 Å pour la coordinence 6). Enfin, dans le cas des séries Ba et Sr, les paramètres de maille de la nouvelle phase $La_5NbMo_2O_{16}$ changent légèrement mais les quantités d'impuretés sont significatives. Les quantités d'impuretés (La_2MoO_6 et $BaMoO_4$ pour Ba ; $LaNbO_4$ et La_3NbO_7 pour Sr, respectivement) augmentent avec le taux de dopage et ne peuvent être évitées. Cela montre que ces éléments dopants ne peuvent pas créer de solution solide avec $La_5NbMo_2O_{16}$.

Des valeurs de paramètres de maille de la phase $La_5NbMo_2O_{16}$ substituée sont présentées en tableau d'annexe C.6.

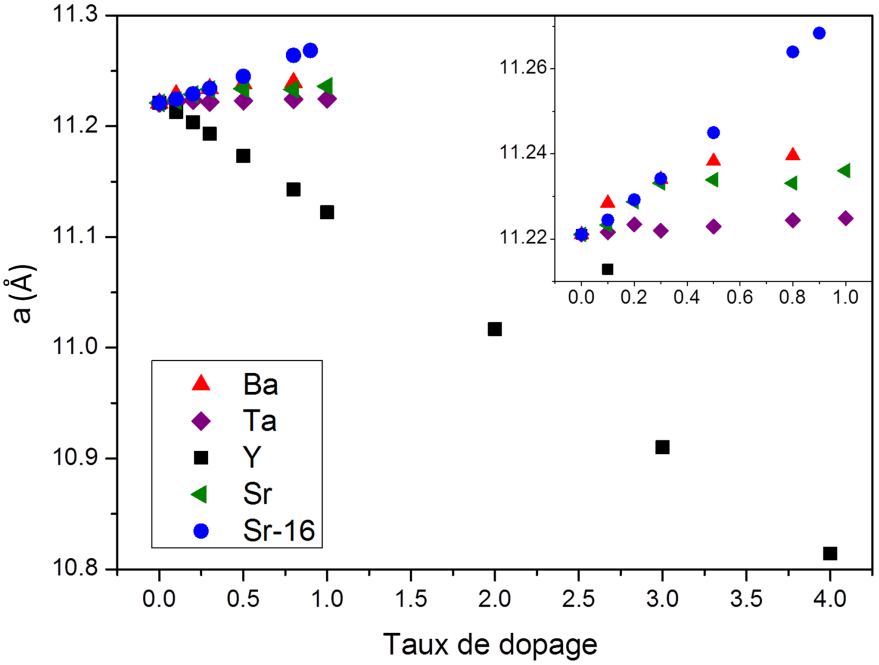


Figure (4.9): *Évolution des paramètres de maille de $La_5NbMo_2O_{16}$ en fonction du taux de dopage.*

Les résultats de deux séries Sr et Sr–16 basées sur le cation Sr^{2+}, le dopant le plus prometteur vont être discutés ici. D'une part, pour les Sr–16, la substitution a été réussie avec une limite de solubilité x = 1 qui donne la formule $La_4SrMo_3O_{16}$. D'autre part, la série Sr avait d'abord suscité plus d'intérêt grâce à la création de lacunes anioniques dans la structure pouvant améliorer la conduction ionique par oxygène. Néanmoins, l'objectif n'est pas atteint car à la place de la phase non–stœchiométrique (Sr), la phase stœchiométrique (Sr–16) et deux impuretés ($LaNbO_4$ et La_3NbO_7) ont été obtenues. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la substitution dans Sr–16 est due à la compensation dans les sites mixtes (entre Nb et Mo) avec le dopage d'un cation d'aliovalence sur les sites La.

Phase prévue (PP) : $La_{5-x}Sr_xNbMo_2O_{16-x/2}\square_{x/2}$

Phase obtenue (PO) : $La_{5-x}Sr_xNb_{1-x}Mo_{2+x}O_{16}$

(PP – PO) $\times(\frac{2}{2+x}) \rightarrow La_{5-x}Sr_xNb_3O_{15-x}$

Pour la dernière formule, si x varie de 0.1 à 1, le pourcentage de Nb (3/(3+5-x)) variera de 38% à 43%. Ces valeurs sont entre 25% (La_3NbO_7) et 50% ($LaNbO_4$). C'est pourquoi nous obtenons toujours ces impuretés. En fonction de taux de dopage, les paramètres de maille de La_3NbO_7 ne change pas mais ceux de $LaNbO_4$ évoluent. Nous pouvons conclure que des ions Sr^{2+} sont également insérés dans la structure de l'impureté $LaNbO_4$.

Une comparaison de deux diffractogrammes des échantillons Sr et Sr–16 au taux de dopage 0.5, un tableau des pourcentages des phases et leurs paramètres de maille sont fournis dans la figure d'annexe C.1 et le tableau d'annexe C.7.

4.7 Simulation atomistique

Dans le but d'étudier de façon théorique la non–stœchiométrie des sites anioniques, des calculs théoriques ont été entrepris par Rémi BUSSELEZ, Maître de Conférences à l'Université du Maine. Les simulations présentées dans ce travail sont basées sur la minimisation d'énergie de la structure du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ mise en œuvre dans le programme GULP [159]. Nous avons utilisé le champ de force développé par Preux et al. [160] avec une polarisation ionique traitée comme un modèle « core–shell » introduit pour la première fois par Dick et Overhauser [161]. Les interactions inter–atomiques consistent en des interactions Coulombiennes à longue distance et de type Buckingham à courte distance. Les paramètres de maille et les enthalpies libres ont été obtenus en utilisant le méthode suivante : d'abord, la structure cristallographique du tableau 4.3 a été prise comme donnée de départ, ensuite une minimisation d'énergie a été réalisée afin d'affiner les positions atomiques et les paramètres de maille, enfin un calcul des paramètres de maille et les enthalpies libres ont été déduits en utilisant une "zero static internal stress approximation" [162] à 300K et 1 bar. Dans le cas des composés substitués, les occupations partielles des sites dans GULP ont été utilisées.

Pour des taux de dopage différents (0–1), les paramètres de maille et les enthalpies libres de deux lots Sr et Sr–16 à 300K et 1 bar ont été simulés et sont présentés sur la figure 4.10. Les paramètres de maille expérimentaux sont également tracés pour comparaison.

Dans la section en haut de la figure 4.10, mis à part les échantillons Sr expérimentaux, toutes les séries présentent une dilatation linéaire des paramètres de maille. Toutes les valeurs expérimentales et simulées de la phase initiale $La_5NbMo_2O_{16}$ (x = 0) sont très proches (11.251Å et 11.221Å, respectivement). Néanmoins, l'accord devient assez mauvais quand le taux de dopage augmente. Aux taux de dopage importants, par exemple x = 1, les paramètres simulés sont de 11.32Å pour l'échantillon Sr et 11.49Å pour Sr–16. Bien que l'accord quantitatif ne soit pas atteint, le comportement global des paramètres de maille obtenu par la simulation est compatible avec les résultats expérimentaux. De plus, nous voyons aisément que les paramètres de maille de Sr–16 sont beaucoup plus sensibles que ceux des échantillons Sr.

En bas de la figure 4.10 est tracée l'évolution de l'enthalpie libre à 300K et 1 bar, pour deux séries de composés, qui montre la stabilité des phases. L'énergie augmente fortement et linéairement dans le cas de Sr (carrés rouges) quand le taux de dopage augmente. Au contraire, pour les échantillons Sr–16 (cercles noirs), elle diminue non–linéairement. Ces résultats expliquent la pureté des composés Sr–16 et l'apparition des impuretés dans la série Sr (voir tableau d'annexe C.7). En effet, la série stœchiométrique Sr–16 est plus stable thermodynamiquement que la série Sr non stœchiométrique.

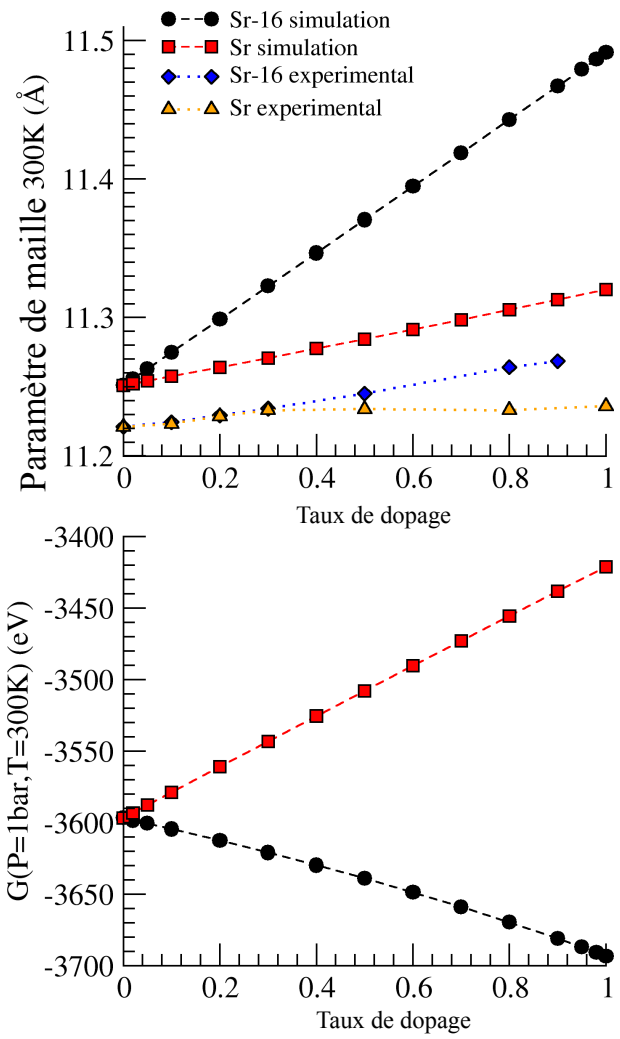


Figure (4.10): *Evolution des paramètres de maille (haut) et des enthalpies libres (bas) en fonction du taux de dopage.*

4.8 Mesures de spectroscopie d'impédance

Les mesures de spectroscopie d'impédance du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ ont été réalisées dans un domaine de température de 600 – 1000K avec un pas de 50°C sur une pastille frittée à 1280°C et d'une compacité de l'ordre 95% à 600K. Sur le diagramme d'impédance tracé dans le plan Nyquist (figure 4.11), deux demi–cercles à haute fréquence correspondent aux deux contributions à la conduction des grains et joints de grain. Ensuite, la ligne droite à basse fréquence représente la polarisation des électrodes et confirme la nature ionique de la conduction. Les résistances caractéristiques de ces deux contributions sont déterminées à partir d'un circuit électrique équivalent.

À plus haute température, les contributions se décalent vers les hautes fréquences et ils devient difficile de distinguer deux demi–cercles. On considère alors une seule résistance globale. La conductivité ionique totale a été déduite de ces résistances puis tracée en fonction de la température.

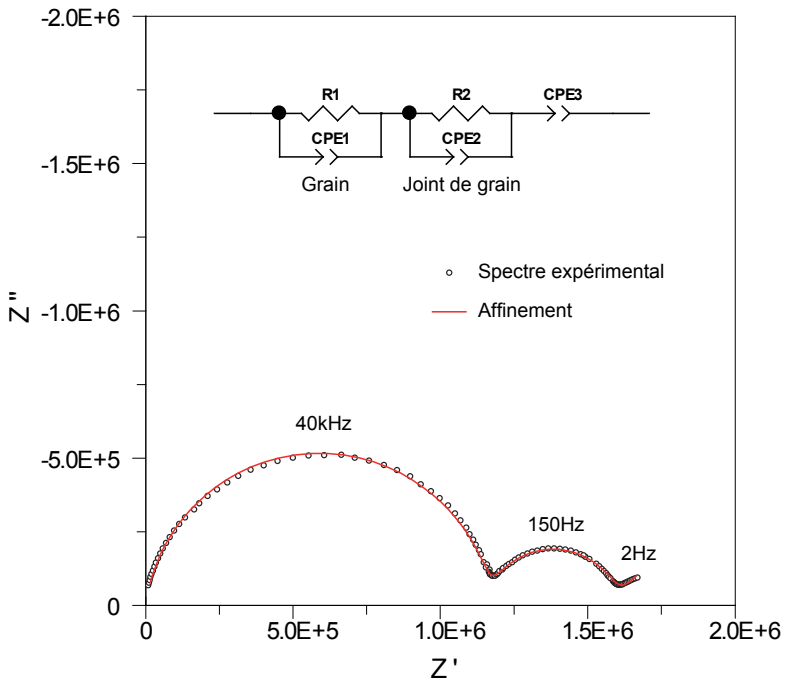


Figure (4.11): *Diagramme complexe d'impédance dans le plan Nyquist de $La_5NbMo_2O_{16}$ enregistré sous air à 600K et le circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement.*

Ce tracé d'Arrhénius montre que la conductivité ionique totale de $La_5NbMo_2O_{16}$ est comparable avec celle de la forme à basse température de $La_2Mo_2O_9$ mais est inférieure à celle de la zircone yttriée de référence (figure 4.12).

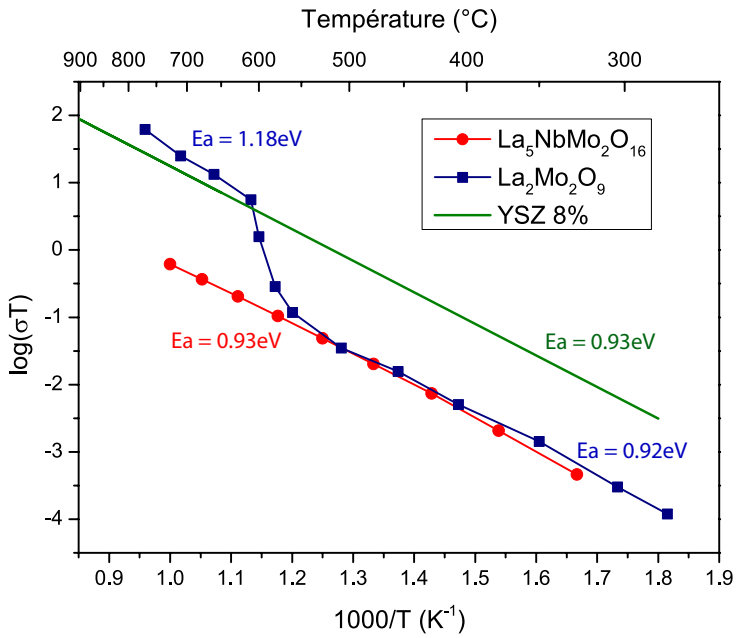


Figure (4.12): *Graphe d'Arrhénius de $La_5NbMo_2O_{16}$, en comparaison avec $La_2Mo_2O_9$ et YSZ 8%.*

De même, les énergies d'activations sont très proches et caractéristiques d'une conduction par ions O^{2-}. Cela démontre que la structure de $La_5NbMo_2O_{16}$ est très prometteuse et que des substitutions cationiques permettant la création des lacunes anioniques pourraient donner des matériaux très intéressants. Malheureusement, comme décrit ci–dessus dans le cas des séries au strontium, ces substitutions semblent difficiles à réaliser.

4.9 Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique de $La_5NbMo_2O_{16}$ a été déterminé à partir de la diffraction des rayons X en température de 30 à 1000°C. L'affinement de l'ensemble des diagrammes permettant de suivre l'évolution des paramètres de maille (tableau d'annexe C.2).

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_o \times \Delta T}$$
$$\alpha = \beta/3 = 10.62 \times 10^{-6}(K^{-1})$$

Cette valeur est assez proche de celle des autres matériaux issus des systèmes La–W–O et La–Mo–O (table 4.7).

α–$La_2Mo_2O_9$	14.7×10^{-6}
β–$La_2Mo_2O_9$	18.1×10^{-6}
$La_{18}W_{10}O_{57}$	14.4×10^{-6}
La_2WO_6	11.6×10^{-6}
$La_{10}W_2O_{21}$	12.2×10^{-6}
$La_7Nb_3W_4O_{30}$	11.2×10^{-6}

Tableau (4.7): *Coefficients de dilatation thermique α de quelques matériaux en K^{-1}.*

Chapitre 5

Établissement de deux diagrammes de phases ternaires La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3

La stratégie de synthèse et les résultats des interprétations des diffractogrammes des différents compositions préparés ainsi que l'établissement des diagrammes de phases ternaires La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 seront présentés dans ce chapitre.

5.1 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3

5.1.1 Stratégie

Le but des synthèses est d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique des échantillons par des traitements thermiques de longue durée. L'objectif de ce travail est d'établir un diagramme de phases ternaire à haute température mais mesuré à température ambiante. Toutes les conditions expérimentales (températures et temps de synthèse) sont présentées dans des tableaux d'annexe B.1 et B.2.

Les 36 compositions dans le diagramme de phases représentant 36 proportions différentes des oxydes initiaux ont été stratégiquement choisis comme squelette. Ils sont nommés alphabétiquement de A à Z et puis de AA à AJ et ont presque tous été synthétisés et utilisés pour résoudre le diagramme. A côté de ces compositions principaux, beaucoup d'autres a été ajoutés en cas de nécessité (figure 5.1). En particulier, les compositions aidant à trouver la position de la nouvelle phase La_3NbWO_{10} par le plan d'expérience ont également servi à construire le diagramme de phases.

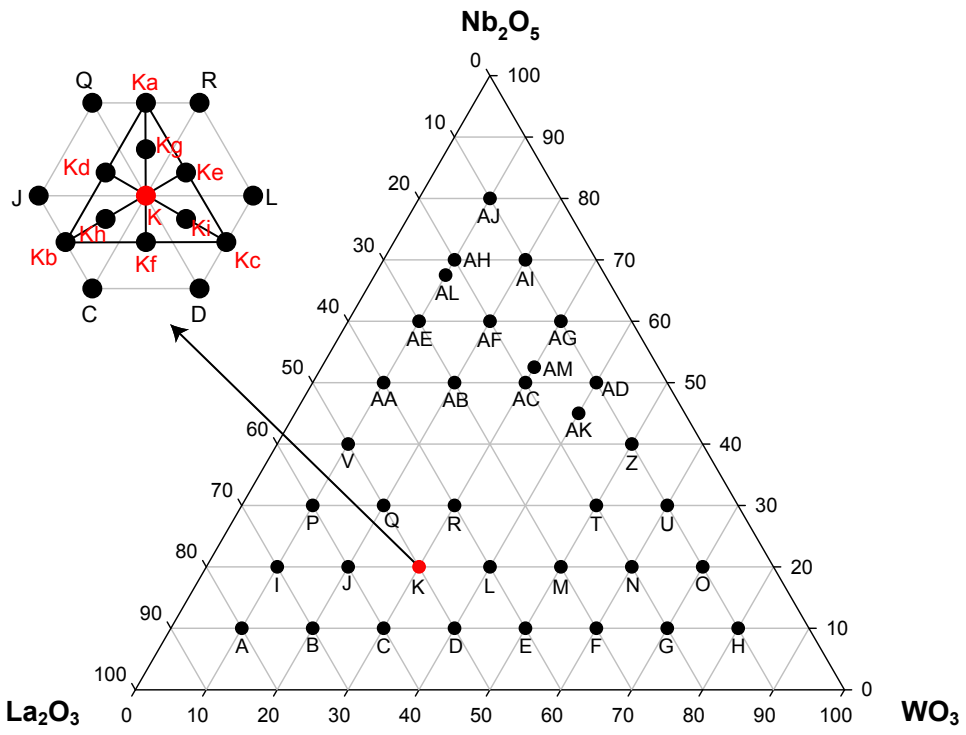


Figure (5.1): *Points synthétisés pour explorer le diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 (compositions spéciaux Ka–Ki autour de K).*

5.1.2 Établissement du diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3

En premier lieu, l'identification des diffractogrammes des compositions du diagramme RX de phases a été réalisée en utilisant le logiciel X'Pert Highscore Plus [146] et la base de données ICSD. Ils sont ensuite affinés avec les fichiers .CIF des phases pour les analyses quantitatives. A partir de ces affinements Rietveld de toutes les données DRXP des compositions, 11 zones (nommées de 1 à 11) du diagramme ont été établies. Elles sont affichées dans la figure 5.2 et les analyses des phases de chaque échantillon sont présentées dans le tableau 5.1.

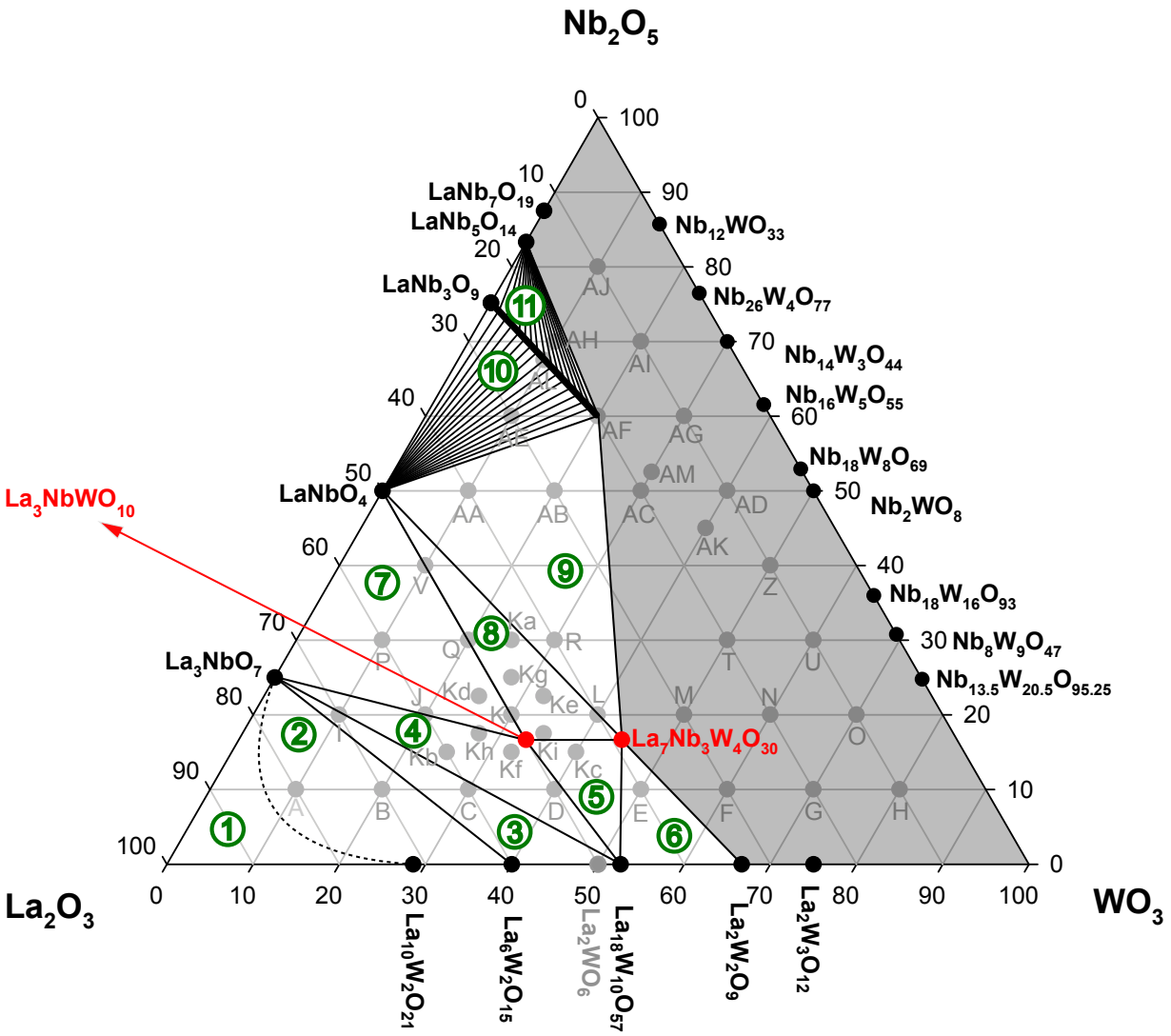


Figure (5.2): *Diagramme de phases ternaire La_2O_3 – Nb_2O_5 – WO_3 avec 11 zones définies et 1 zone non–résolue (présentée en grise).*

Zone i ou ligne i-j	Échantillon	Fraction massique de phase (%)				R_{wp} (%)
		$La_{10}W_2O_{21}$	$La_6W_2O_{15}$	La_3NbO_7		
2	A	30.5	34.3	35.2		8.5
	B	21.6	33.5	33.8		8.8
		$La_{18}W_{10}O_{57}$	$La_6W_2O_{15}$	La_3NbO_7		
3	C	31.7	34.5	33.8		17.6
	I	9.9	12.9	77.2		7.5
		La_3NbWO_{10}	$La_{18}W_{10}O_{57}$	La_3NbO_7		
4	Kh	64.6	18.6	16.8		10.5
	Kf	64.4	31.7	3.9		15.7
	Kb	16.8	49.7	33.5		18.4
4-5		La_3NbWO_{10}	$La_{18}W_{10}O_{57}$			
	D	8.1	91.9			49.4
5		La_3NbWO_{10}	$La_7Nb_3W_4O_{30}$	$La_{18}W_{10}O_{57}$		
	Kc	45.4	58.8	0.8		8.6
6		$La_2W_2O_9$	$La_7Nb_3W_4O_{30}$	$La_{18}W_{10}O_{57}$		
	E	41.8	43.6	14.7		11.9
4-7		La_3NbWO_{10}	La_3NbO_7	$La_{18}W_{10}O_{57}$*		
	J	31.8	47.8	20.4		9.9
		La_3NbWO_{10}	La_3NbO_7	$LaNbO_4$	$La_{18}W_{10}O_{57}$*	
7	P	3.3	44.0	46.2	6.5	9.15
	Kd	68.4	8.0	15.9	7.6	11.1
		La_3NbWO_{10}	$LaNbO_4$	$La_{18}W_{10}O_{57}$*		
7-8	V	7.1	92.9			14.8
	Q	28.0	72.0			13.9
	K	71.9	24.0	4.1		9.4
		La_3NbWO_{10}	$LaNbO_4$	$La_7Nb_3W_4O_{30}$		
8	Ka	1.6	68.8	29.6		7.3
	Kg	40.0	45.9	14.0		12.2
	Ke	19.4	38.0	42.6		7.8
	Ki	71.6	12.2	16.2		8.5
8-9		$LaNbO_4$	$La_7Nb_3W_4O_{30}$			
	L	1.3	98.7			14.7
		$La_{0.33}NbO_3$	$LaNbO_4$	$La_7Nb_3W_4O_{30}$		
9	AA	34.1	35.9	30.0		12.7
	AB	55.8	40.0	4.2		10.1
	R	4.6	71.4	24.0		15.1
10		$La_{0.33}NbO_3$	$LaNbO_4$			
	AE	68.0	32.0			7.6
		$La_{0.33}NbO_3$				
	$La_{0.33}NbO_3$	100				9.9
10-11	AL	100				6.8
		(isotypie)				
	AF	100				7.5
		(isotypie)				
11		$La_{0.33}NbO_3$	$LaNb_5O_{14}$			
	AH	65.2	34.8			10.9

* Composés inattendus.

Le diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 présente quelques particularités. Premièrement, une courbe séparant les zones 1 et 2 a été déduite de l'analyse du composition A qui contient 3 phases (La_3NbO_7, $La_{10}W_2O_{21}$ and $La_6W_2O_{15}$). Deuxièmement, à l'aide des compositions supplémentaires autour de K, les zones 4, 5, 7 et 8 ont été déterminées. Parmi elles, la zone 7 est la plus difficile à exploiter parce que ses compositions (P et Kd) contiennent 4 phases avec un composé inattendu $La_{18}W_{10}O_{57}$ car ce composé n'appartient pas à cette zone. Ce phénomène ne respecte pas la théorie des diagrammes de phases ternaires : le nombre de phases au sein d'une section ne peut pas être supérieur à 3. Ceci peut s'expliquer par le fait que le composé $La_{18}W_{10}O_{57}$ semble être particulièrement stable thermodynamiquement et/ou que sa cinétique de formation est très rapide. Les échantillons ne peuvent pas, par conséquent, atteindre leur état d'équilibre. Troisièmement, une solution solide à partir de $La_{0.33}NbO_3$ a été découverte au cours de l'exploration du diagramme de phase. Cette solution solide s'étire jusqu'à un composition situé entre AF et AM. Cela peut être mis en évidence en comparant des données DRXP des compositions AL, AF et AM (figure 5.3) qui sont placés linéairement sur le diagramme de phases. Cette solution solide a été l'objet d'une étude plus détaillée, présentée ci–après. Grâce à la solution solide, les deux zones bi–phasiques (10 et 11) ont été déterminées. Quatrièmement, le composé La_2WO_6 qui est présent sur le diagramme de phases binaire n'existe pas dans le ternaire. Enfin, nous n'avons pas encore réussi à résoudre le reste du diagramme à cause de la complication importante des données DRXP. L'explication du grand nombre de pics de diffraction provient des désordres structuraux des phases du système binaire WO_3 – Nb_2O_5 qui a été présenté dans le chapitre Bibliographie.

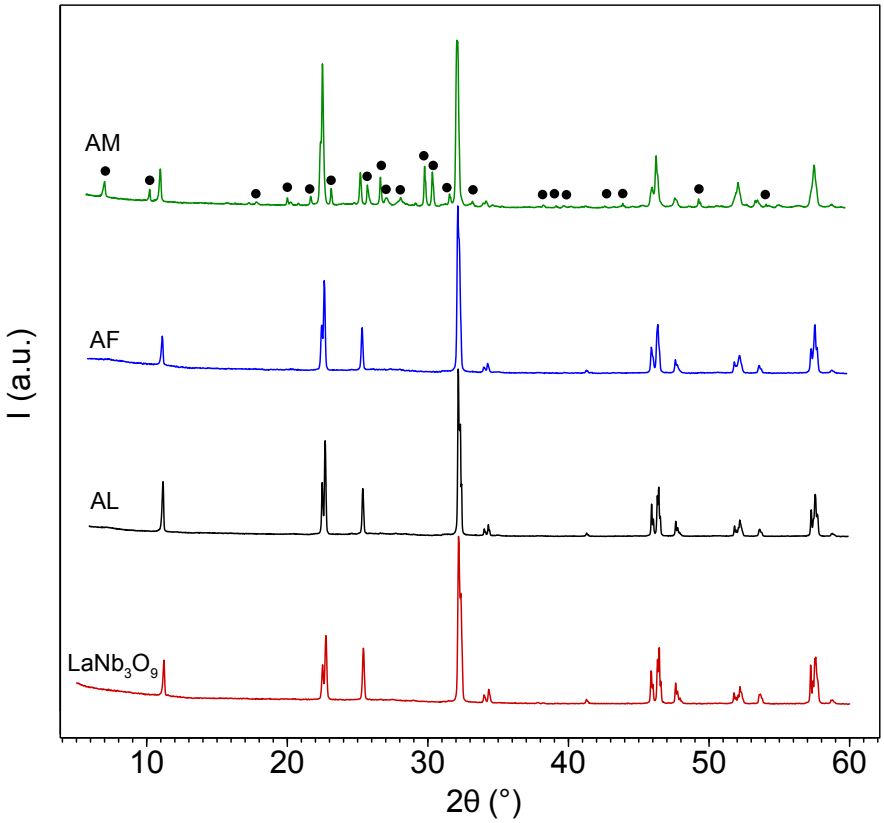


Figure (5.3): *Comparaison des diagrammes DRXP des compositions du composé $La_{0.33}NbO_3$, AL, AF et AM. Les cercles remplis • représentent les impuretés.*

5.1.2.1 Solution solide $La_{1/3-1/3x}Nb_{1-x}W_xO_3$

5.1.2.1.1 Étude cristallographique

La solution solide formée à partir de $La_{1/3}NbO_3$ (ou $LaNb_3O_9$) a attiré notre attention grâce à sa formule générale $La_{1/3-1/3x}Nb_{1-x}W_xO_3$ (ou $La_{1-x}Nb_{3-3x}W_{3x}O_9$) qui n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Nous avons conclu dans le paragraphe précédent que la limite de cette solution solide est entre les compositions AF ($La_{1-1/7}Nb_{3-3\times1/7}W_{3\times1/7}O_9$) et AM ($La_{1-2/9}Nb_{3-3\times2/9}W_{3\times2/9}O_9$), c'est-à-dire 2/9 >x >1/7. Pour vérifier encore l'existence de cette solution solide, nous avons pris en compte l'évolution du volume de maille de la phase $La_{0.33}NbO_3$ qui diminuent de 484.67 $Å^3$ (composé pur) à 481.56 $Å^3$ (composition AF) en fonction de la présence de W. Une étude plus approfondie de la structure a donc été entreprise. Par diffraction électronique au MET, nous avons réussi à retrouver la maille du composé initial $LaNb_3O_9$ grâce à la reconstruction du réseau réciproque (figure 5.5). Des images conventionnelles et à haute résolution du cristal ont été également prises pour montrer sa bonne cristallisation.

Les clichés montrent la modulation de structure qui est caractérisée par les croix à la place des points nets. La présence des éléments La, Nb et O a été vérifiée par la microanalyse X d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (figure 5.4).

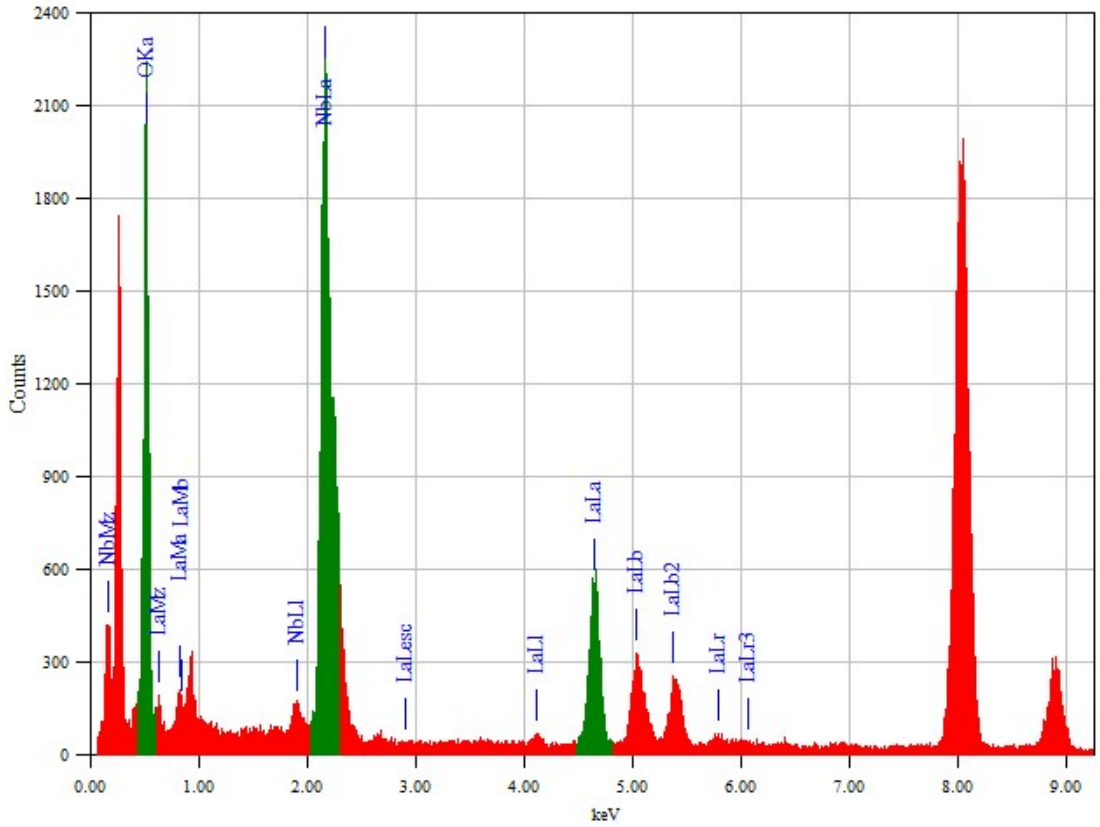


Figure (5.4): *Spectre d'EDS du cristal étudié.*

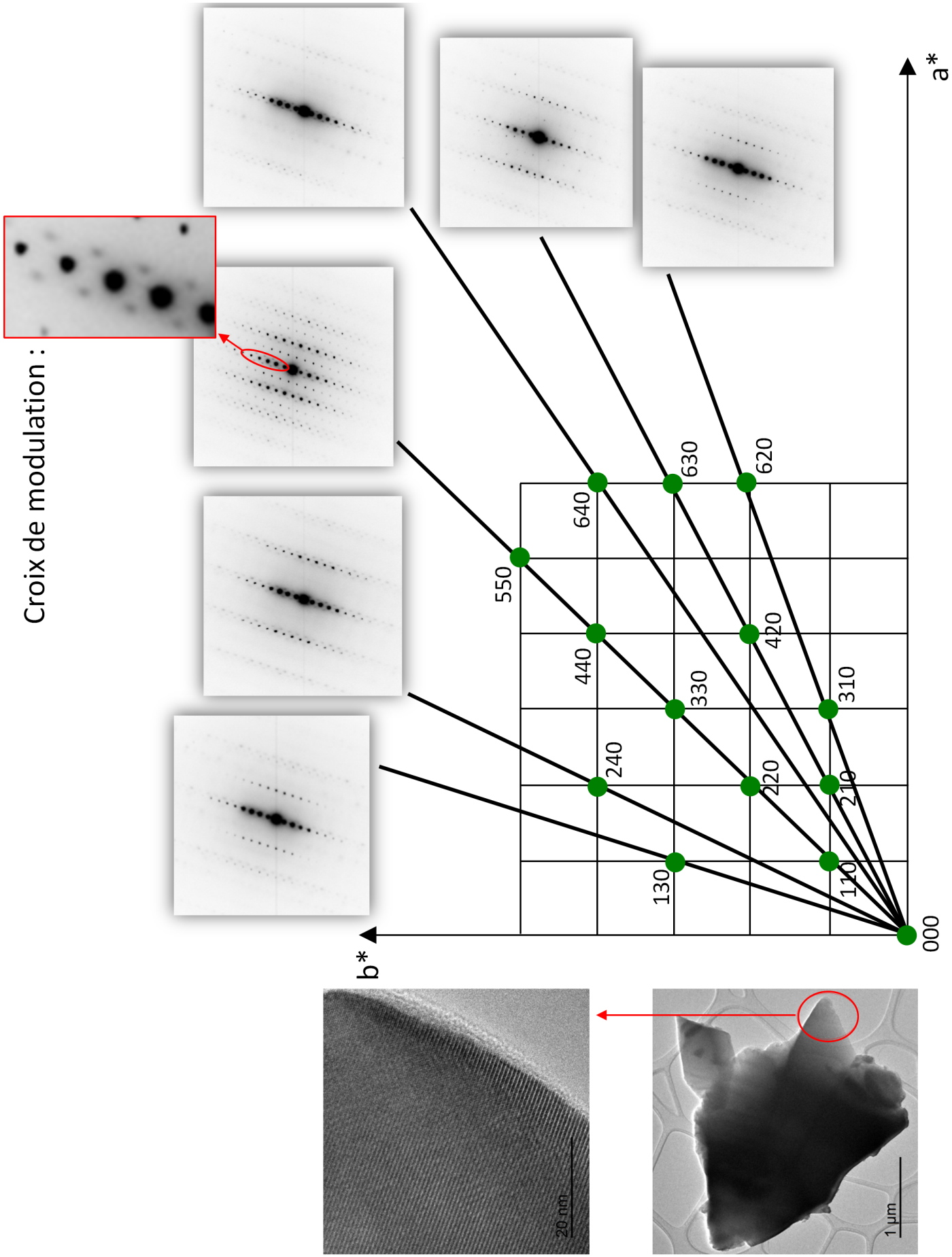


Figure (5.5): *Reconstruction du réseau réciproque de $LaNb_3O_9$ et des images du cristal.*

Une autre étude de microscopie électronique en transmission a été également réalisée pour l'échantillon AF qui est proche de la limite de la solution solide. En plus du phénomène de modulation, nous avons observé des mâcles dans des cristaux. La figure 5.6 montre les lignes des mâcles qui sont perpendiculaires la maille étant soit quadratique, soit orthorhombique avec les paramètres a et b très proches. La conséquence de cela est une addition des deux diagrammes de diffraction électronique superposés. Cette hypothèse a été démontrée par la transformée de Fourier de différentes zones de l'image délimitées par les mâcles (figure 5.6).

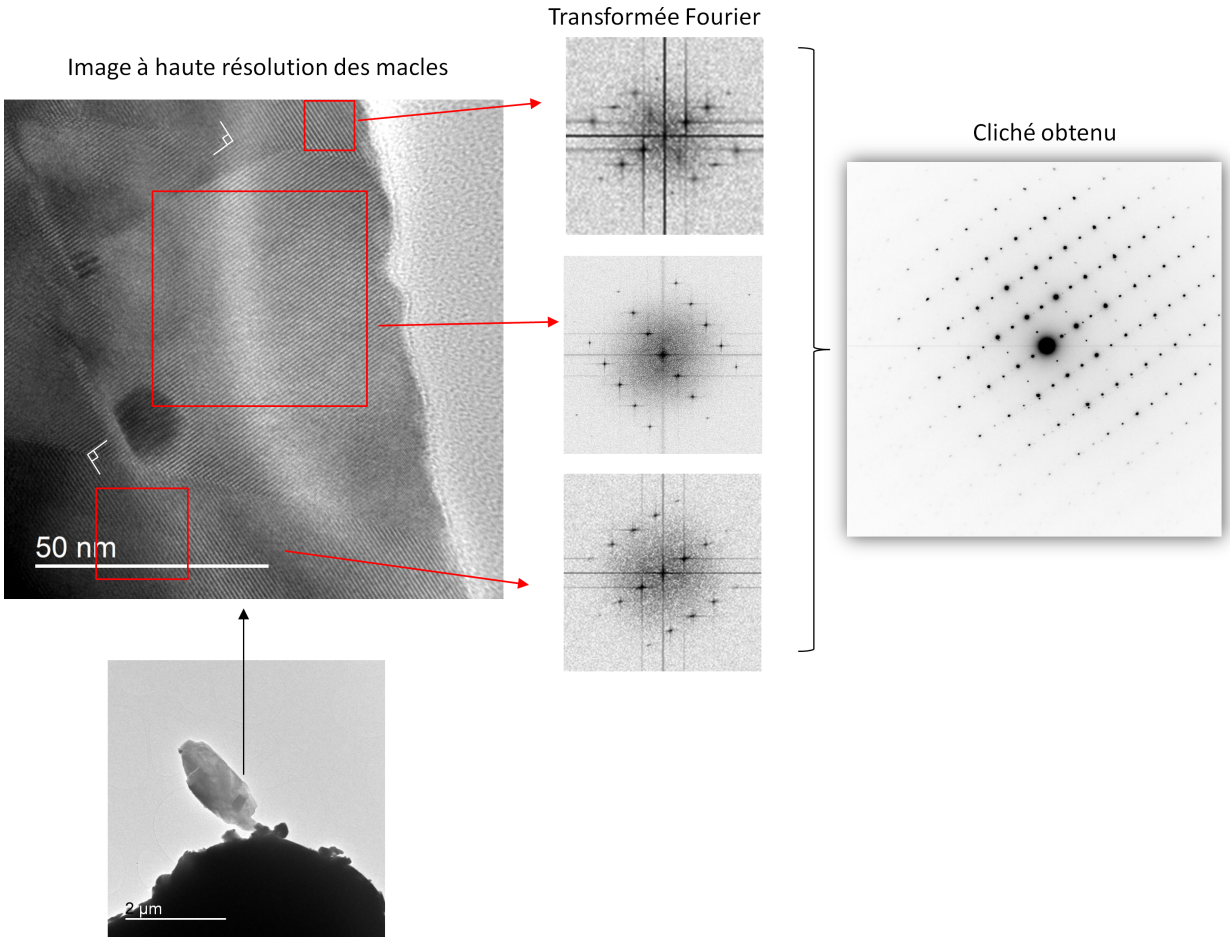


Figure (5.6): *L'image des macles avec des zones de transformée de Fourier et son cliché de diffraction électronique.*

5.1.2.1.2 Étude des propriétés de conduction

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées, par spectroscopie d'impédance, sur des pastilles de $LaNb_3O_9$ et de $La_{0.86}Nb_{2.57}W_{0.43}O_9$ (composition AF), de compacités respectives 95% et 92%. Ce travail a été réalisé avec l'aide d'Antoine Pautonnier, stagiaire de master 1.

Dans un premier temps, la bonne conductivité électrique de $LaNb_3O_9$ à 600K (1.72×10^{-4} $S.cm^{-1}$) nous a poussés à nous interroger sur la nature des porteurs de charges dans cette phase.

Une étude bibliographique plus approfondie nous a montré que ces propriétés de conduc-

tion ont déjà fait l'objet de discussions [163] [164] [165] [166]. Certains auteurs ont d'abord mentionné l'apparition d'une contribution électronique importante à la conduction à haute température [167].

L'observation de nos diagrammes d'impédance (figure 5.7) et notamment la présence d'une polarisation aux électrodes, caractérisée par une droite à basse fréquence, nous permet d'affirmer le caractère très majoritairement ionique de la conduction. Il faut noter que les fréquences caractéristiques des différentes relaxations correspondent également à des phénomènes ioniques.

En revanche, les conductivités relativement élevées à basse température ainsi que les énergies d'activation moyennes ne sont pas caractéristiques d'un conducteur par ions O^{2-}, comme le confirme la comparaison avec les courbes du composé $La_2Mo_2O_9$ et de la zircone yttriée (figure 5.8). Certains auteurs ont proposé l'existence d'une conductivité par ions La^{3+}. Cette hypothèse nous a paru discutable puisque les courbes d'Arrhénius se situent environ 2 ordres de grandeurs au dessus de celle de $La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$, notre conducteur par ions La^{3+} de référence. Enfin, des auteurs ont évoqué la possibilité d'une conduction protonique [166]. Le composé $LaNb_3O_9$ ne contenant pas de protons de structure, ces auteurs supposaient des phénomènes d'absorption et/ou d'adsorption en présence d'humidité. Néanmoins, les valeurs élevées de conductivité obtenues à haute température (>700°C) tendent à infirmer cette hypothèse.

Nous avons tout de même effectué une expérience d'échange ionique dans l'eau afin de tester les capacités d'absorption de $LaNb_3O_9$. Les résultats sont clairs, $LaNb_3O_9$, ne capte pas les protons présents dans l'eau puisque malgré de légères variations, le pH n'augmente pas (les mesures de pH en fonction du temps sont proposées en tableau d'annexe C.5). De plus une analyse thermogravimétrique réalisée après séchage à 120°C des poudres échangées ne montre aucune perte de masse. Cela rend donc très peu probable le fait que ce composé soit un conducteur protonique.

Finalement, l'hypothèse la plus probable semble être celle d'une conduction par ions La^{3+}. Malgré des conductivités qui nous paraissent élevées pour un tel cation, cette proposition est la plus cohérente avec la structure cristalline puisque le lanthane occupe partiellement les cages pérovskite et a donc la possibilité de migrer entre ces cages.

Il faut également noter que la substitution par le tungstène avait été envisagée dans le but de créer un désordre dans le réseau anionique. L'existence de la solution solide nous a montré que ce désordre survient en fait dans le réseau cationique et il n'a que peu d'influence sur les propriétés de conduction des matériaux comme le montrent les valeurs du composition AF qui se superposent quasiment à celles de $LaNb_3O_9$.

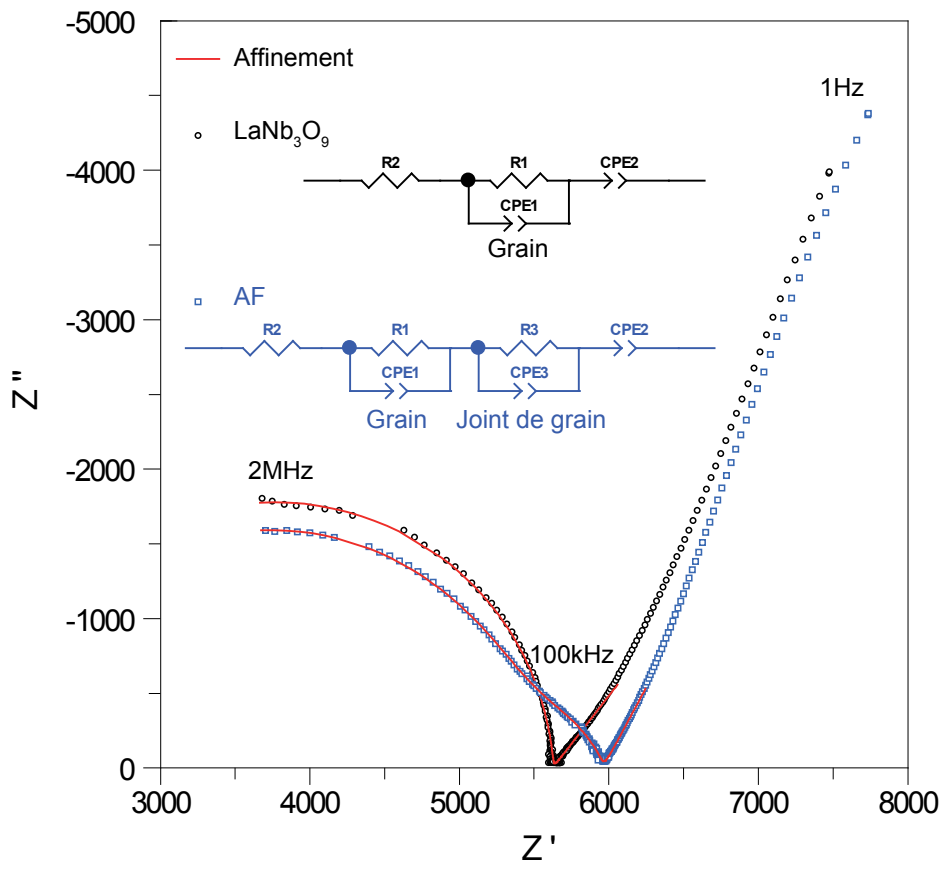


Figure (5.7): *Diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist de la phase pure de $LaNb_3O_9$ et du composition AF, avec les circuits électriques équivalents correspondants.*

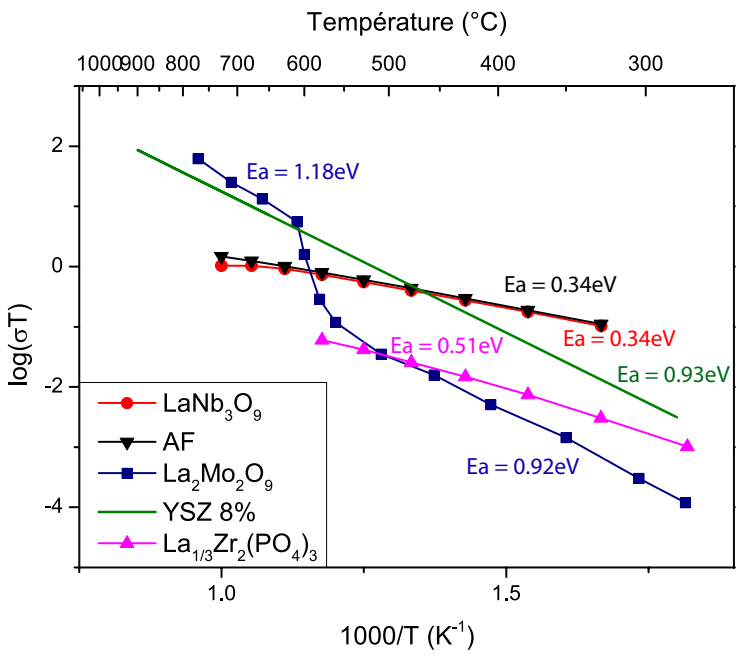


Figure (5.8): *Courbes d'Arrhénius de la phase pure $LaNb_3O_9$ et AF en comparaison avec une référence de conduction par ions La^{3+} ($La_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$) et deux références de conduction par ions O^{2-} ($La_2Mo_2O_9$, YSZ8%).*

5.2 Diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3

5.2.1 Stratégie

Comme dans le cas du système ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3, la plupart des 36 compositions (de A à AJ) et des compositions supplémentaires ont été synthétisés afin d'établir le diagramme de phases. Les compositions particuliers sont appelés suivant les noms de leurs extrémités (figure 5.9). Le stagiaire de master 2, Firas KRICHEN, a contribué à ce travail d'investigation.

Les conditions de synthèse des compositions sont présentées en tableau d'annexe B.3.

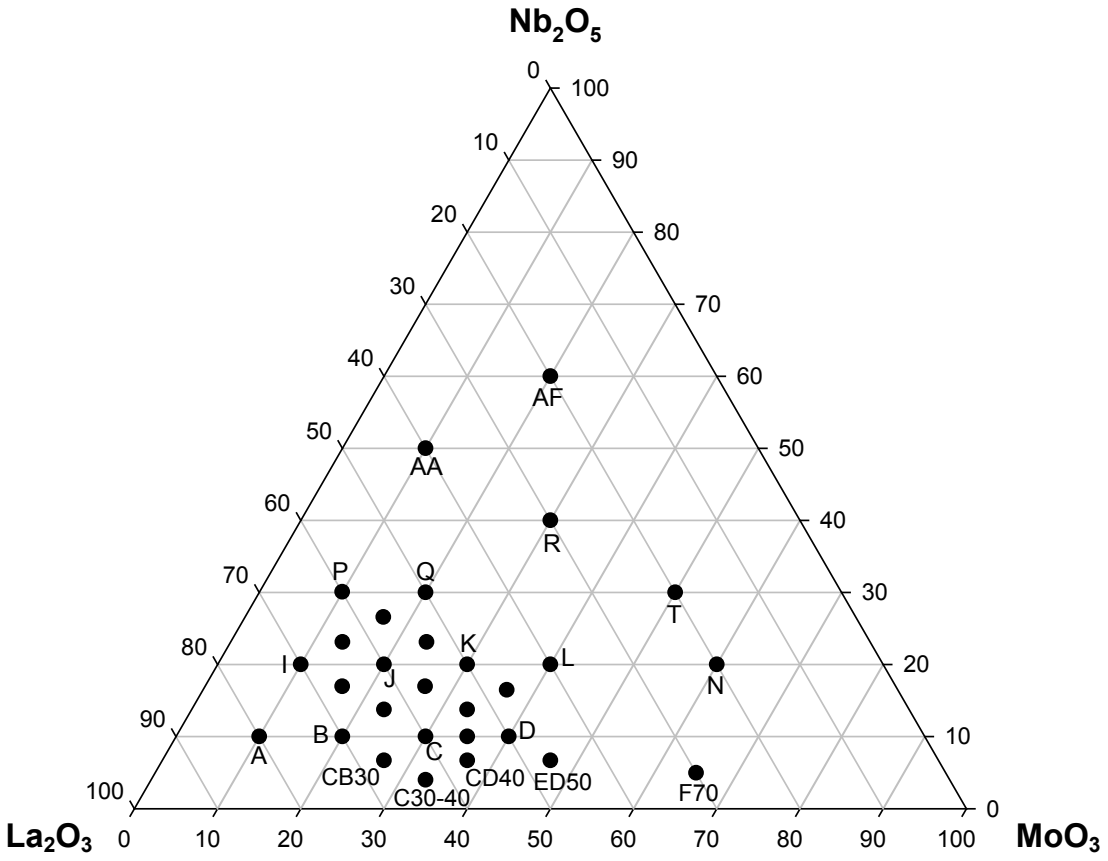


Figure (5.9): *Points choisis pour explorer le diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3.*

5.2.2 Établissement du diagramme de phases ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3

La figure 5.10 et le tableau 5.2 montrent une description du diagramme avec 10 zones tri–phasiques définies. La zone grise restante est encore inconnue à cause de la complexité des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Aucune solution solide n'a été trouvée. De plus, le composé $La_6Mo_8O_{33}$ qui existe à basse température dans le système binaire La_2O_3 – MoO_3 n'apparait pas dans ce diagramme ternaire.

Zone i ou line i-j	Échantillons	Fractions massiques des phases (%)			R_{wp} (%)
1	A	La_2O_3	La_3NbO_7	La_6MoO_{12}†	
2-3	B	La_3NbO_7	La_4MoO_9*		
3	CB30	La_2MoO_6	La_3NbO_7	La_4MoO_9*	
	C30-40				
3-4	C	La_2MoO_6 47.9	La_3NbO_7 52.1		8.6
4	CD	La_2MoO_6 25.0	La_3NbO_7 29.9	$La_5NbMo_2O_{16}$ 45.1	6.0
5	QPJ	$LaNbO_4$ 46.1	La_3NbO_7 29.5	$La_5NbMo_2O_{16}$ 24.5	7.6
	QJK	42.4	15.8	41.8	6.1
	PIJ	18.8	56.6	24.6	7.8
	J	34.8	16.0	49.1	7.3
	KJC	8.4	32.0	59.6	6.9
	KCD	4.7	16.0	79.4	6.2
	P	13.2	58.2	28.6	11.6
6	ED50	La_2MoO_6 2.7	$La_2Mo_2O_9$ 25.5	$La_5NbMo_2O_{16}$ 71.8	6.9
5-7	K	$La_5NbMo_2O_{16}$ 74.7	$LaNbO_4$ 25.3		11.8
4-5-6-7	D	$La_5NbMo_2O_{16}$ 100			9.4
7	LKD	$La_5NbMo_2O_{16}$ 34.5	$LaNbO_4$ 37.5	$La_2Mo_2O_9$ 28.0	8.0
7-8	L	$LaNbO_4$ 63.8	$La_2Mo_2O_9$ 36.2		12.0
8	F70	$LaNbO_4$ 5.5	$La_2Mo_3O_{12}$ 49.9	$La_2Mo_2O_9$ 44.6	10.6
9	AA	$LaNbO_4$ 40.1	$La_{0.33}NbO_3$ 32.1	$La_2Mo_3O_{12}$ 27.8	7.8
	X	27.6	51.9	20.5	8.2
10	AF	$La_{0.33}NbO_3$ 39.2	$LaNb_5O_{14}$ 54.9	$La_2Mo_3O_{12}$ 20.5	9.6

†, * : les structures de La_6MoO_{12} et La_4MoO_9 sont inconnues.

Tableau (5.2): *Identifications des phases et les fractions massiques des échantillons synthétisés.*

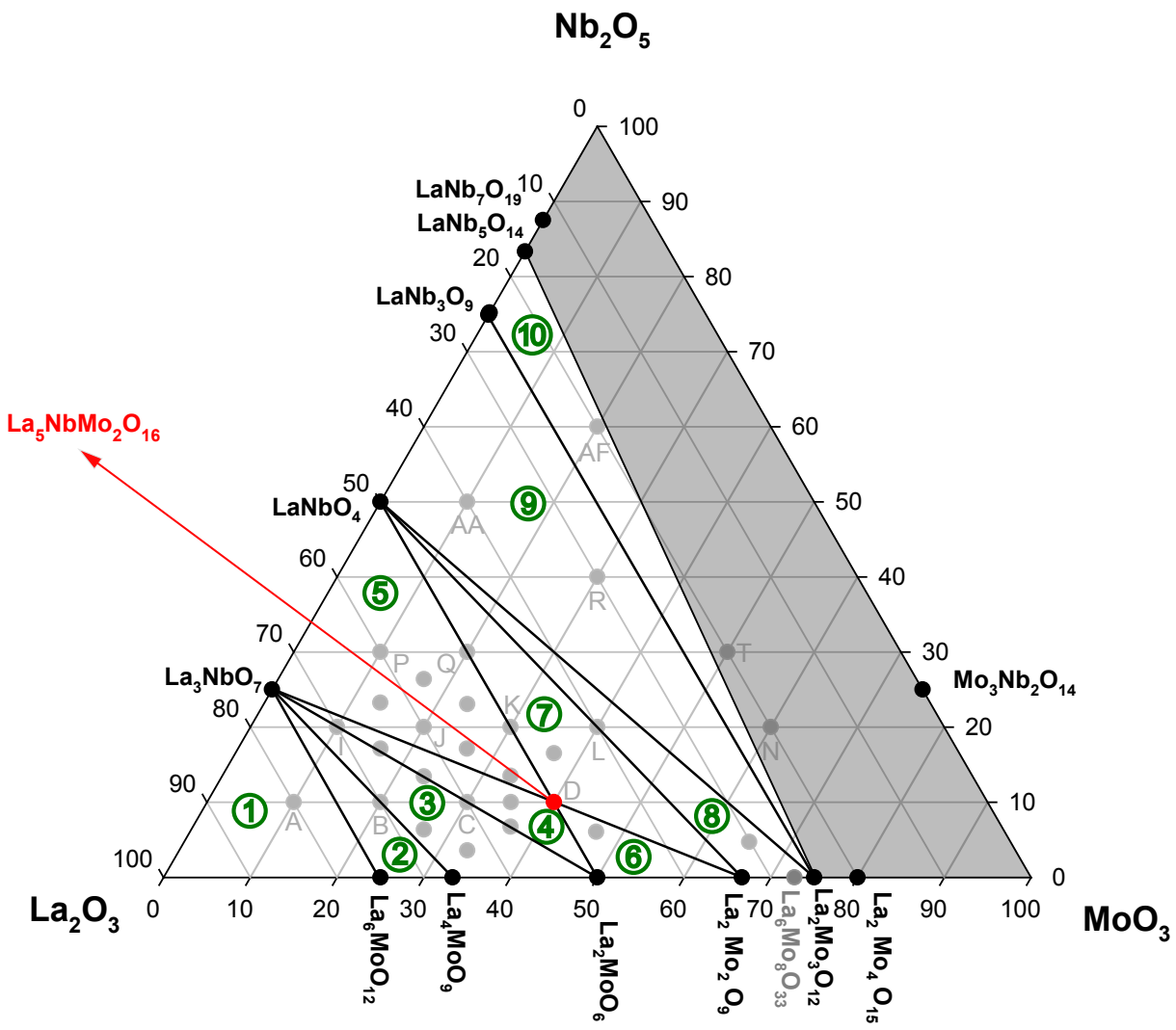


Figure (5.10): *Diagramme de phases ternaire La_2O_3 – Nb_2O_5 – MoO_3 avec ses 10 zones définies et une zone non–résolue.*

Les affinements Rietveld des diagrammes DRXP des compositions B, CB30 et C30-4 ne peuvent pas être réalisés afin d'obtenir les fractions massiques des mélanges car ces compositions contiennent le composé La_4MoO_9 dont la structure n'a pas encore été totalement résolue et qui sera présentée plus en détail dans le prochain chapitre. Les phases dans ces échantillons ne peuvent donc pas être analysées de façon quantitative mais seulement qualitativement (Figure 5.11).

Au cours de l'étude de ce diagramme de phases, nous avons observé la présence du composé La_6MoO_{12} pour le composition A. Sur la base de données structurales en ligne (ICSD–Titane Science) après une recherche approfondie nous n'avons pas trouvé de structure correspondant à cette composition chimique. En revanche, sur la base de données de diffraction sur poudre le composé La_6MoO_{12} possède bien une fiche PDF (00-034-120). La fiche PDF du composé est tirée de la publication de Cros [12], il est mentionné que le composé est rhomboédrique R avec les paramètres de maille a = 10.5370 Å et c = 9.8780 Å (description en maille hexagonale). D'autre part, on peut noter que la formule du composé correspond à une formulation Ln_6MoO_{12}. Dans le cas des petites terres rares, comme l'hol-

mium ou encore pour l'indium et l'yttrium les composés Ln_6MoO_{12} cristallisent dans le type structural Pr_7O_{12}. Les données structurales de Pr_7O_{12} sont présentées dans le tableau 5.3.

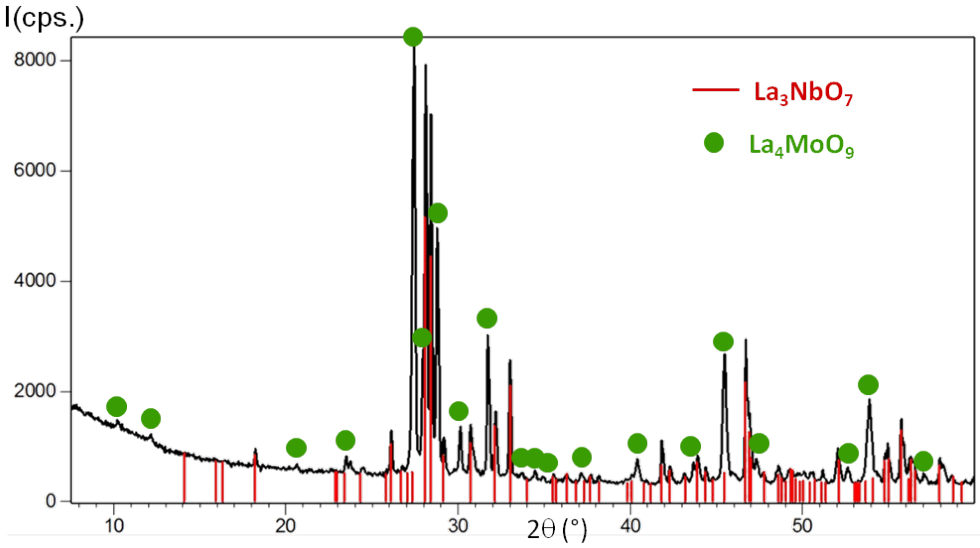


Figure (5.11): *Identifications du diagramme DRXP de l'échantillon B qui contient le composé La_4MoO_9.*

Atome	Position	x	y	z	Occupation
Pr1	3a	0	0	0	1
Pr2	18f	0.9529	0.7458	0.3476	1
O1	18f	0.3721	0.8757	0.5617	1
O2	18f	0.9671	0.7783	0.6013	1

Tableau (5.3): *Données structurales de Pr_7O_{12} : a = b = 10.278(2) Å, c = 9.6069(8) Å, $R\bar{3}$ (n° 148), Z = 3.*

Nous avons utilisé ces dernières données pour affiner un modèle structurale pour le composé La_6MoO_{12} à partir des paramètres de maille données par Cros et de la structure du composé Pr_7O_{12}. L'affinement Rietveld du composition A à partir des trois structures : La_2O_3, La_3NbO_7 ainsi que le nouveau modèle structural du composé La_6MoO_{12} conduit à un affinement de bonne qualité (Rwp = 7.0%). On observe que le composé La_6MoO_{12} présente un bon facteur de reliabilité R_{Bragg} = 5.3% avec les paramètres de maille affinés a = 10.533(1) Å et c = 9.890(1) Å. Ces derniers étant en très bon accord avec ceux de Cros. La figure 5.12 présente l'analyse quantitative du diagramme de diffraction des rayons X du composition A.

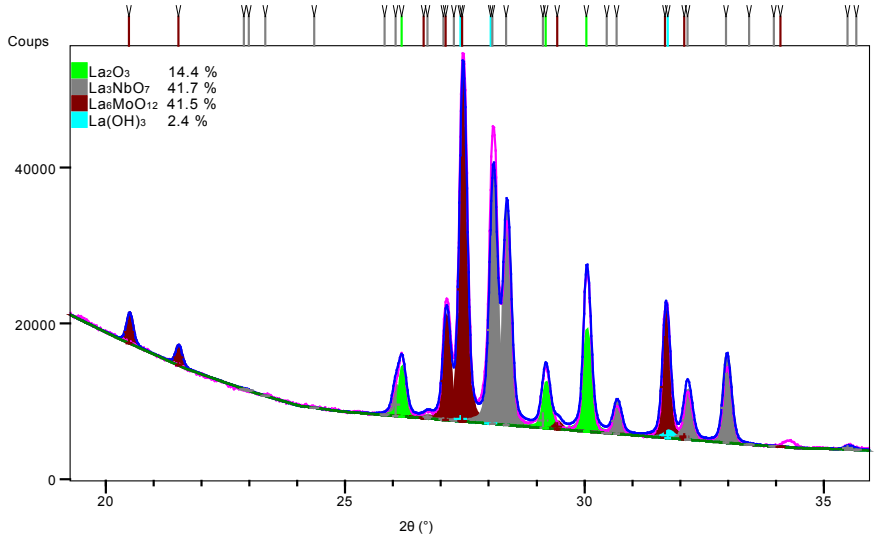


Figure (5.12): *Analyse quantitative du diagramme DRX du composition A.*

Chapitre 6

La_4MoO_9

L'existence du composé La_4MoO_9 a été identifiée dans quelques échantillons au cour de l'exploitation du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3. Il est donc nécessaire de déterminer sa structure qui reste inconnue jusqu'ici. Ce chapitre présentera la synthèse, la résolution structurale en cours, ainsi que la mesure de la conductivité ionique de la phase La_4MoO_9 qui a été mentionnée depuis longtemps dans la littérature mais sans information sur la structure.

6.1 Synthèse et caractérisation

Le composé La_4MoO_9 a été synthétisé par voie solide comme tous les autres échantillons de ce travail de thèse. Les temps et durées de traitements thermiques sont présentés dans le tableau 6.1.

1er traitement	1200°C pendant 36 h
Recuit	1300°C pendant 12 h

Tableau (6.1): *Températures et durées des recuits*

Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur la poudre obtenue après la synthèse a été acquis avec le diffractomètre de type Bragg–Brentano (Empyrean PANalytical) équipé par un détecteur Pixel dans un domaine angulaire de 5° à 130° (2θ), avec un pas de 0.013° à $\lambda = 1.5405$ Å (cible en cuivre) pendant 7 heures.

Nous avons effectué deux enregistrements de diffraction des neutrons sur poudre dans le domaine angulaire de 5° à 160° (2θ) avec le pas de 0.05° pendant 2 heures à $\lambda = 1.5960$ Å et pendant 24 heures à $\lambda = 2.3991$ Å par le diffractomètre D2B à l'institut Laue–Langevin, Grenoble.

6.2 Indexation et symétrie

Dans la fiche PDF 00–023–1144 [129], le composé La_4MoO_9 est présenté comme cristallisant dans une maille hexagonale avec les paramètres de maille a = 8.1970 Å ; c = 19.0100 Å. Néanmoins, en effectuant des recherches de maille par le programme McMaille [139], nous avons obtenu une maille monoclinique présentée sous deux façons (figure 6.1) : a = 17.1 Å ; b = 12.2 Å ; c = 9.7 Å ; β = 109.5° (R_P = 2.5% sans raie non–indexée) et a = 9.7 Å ; b = 12.2 Å ; c = 16.6 Å ; β = 104.0° (R_P = 2.9% sans raie non–indexée). Ce résultat a été confirmé par Ito [168] implémenté dans le logiciel X'Pert Highscore Plus [138].

La maille que nous avons choisie est celle de mode de réseau C : a = 17.1 Å ; b = 12.2 Å ; c = 9.7 Å ; β = 109.5 °. Elle a été utilisée pour réaliser un affinement de type Le Bail dans le groupe d'espace C2/m qui est le plus symétrique (figure 6.2). Les bonnes valeurs des facteurs d'accord (R_{Bragg} = 0.9%, R_{wp} = 4.5%) semblent valider cette maille avec aussi 2 autres groupes d'espace possibles (C2 ou Cm) qui possèdent les même conditions d'extinction.

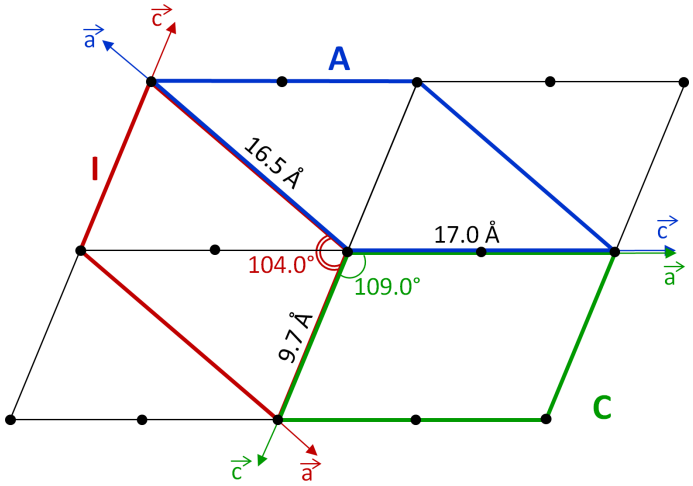


Figure (6.1): *Trois "settings" de la maille monoclinique.*

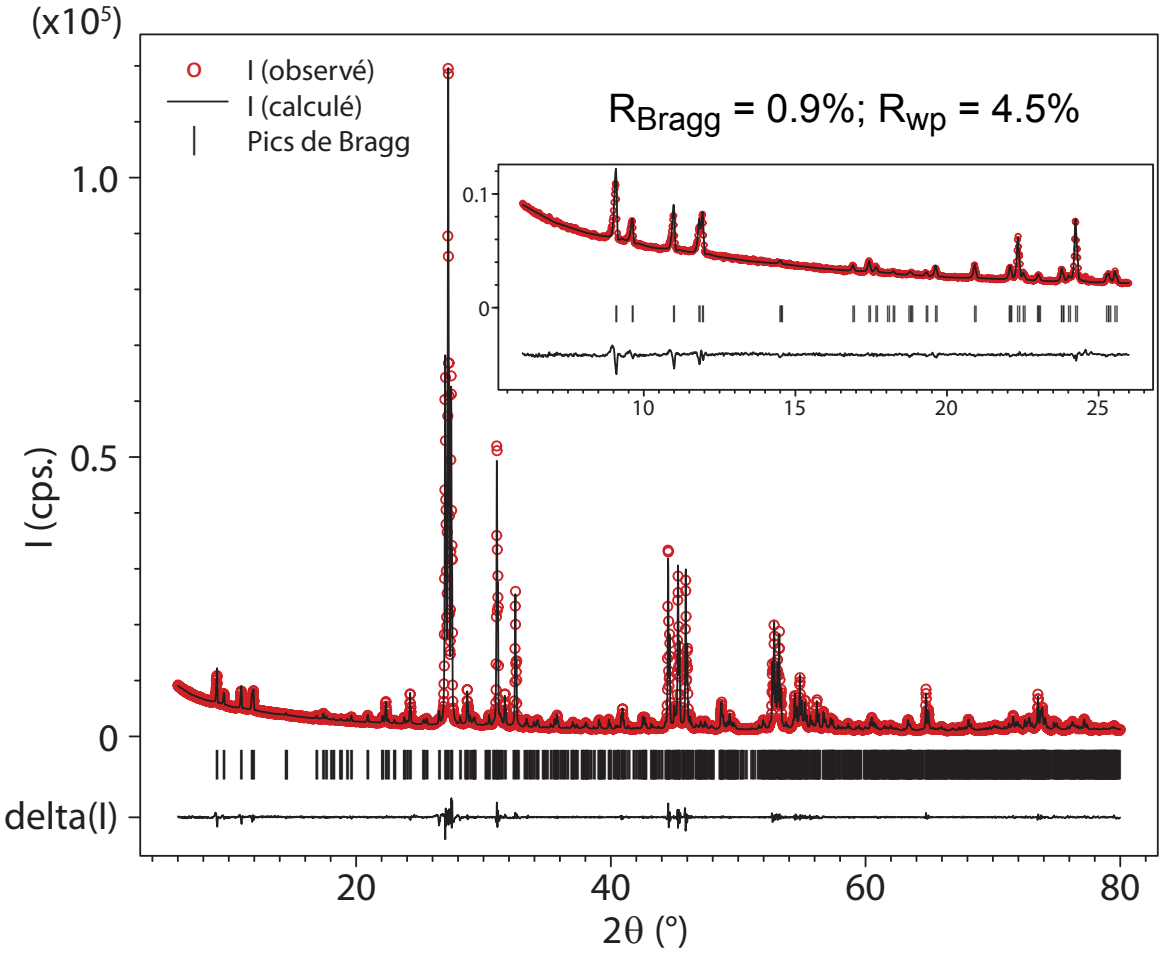


Figure (6.2): *Affinement de type Le Bail Fit du diffractogramme de La_4MoO_9 dans le groupe d'espace C2/m.*

La maille et le mode de réseau du composé ont été confirmés grâce à la reconstruction du réseau réciproque (figure 6.3) à partir des clichés de diffraction électronique.

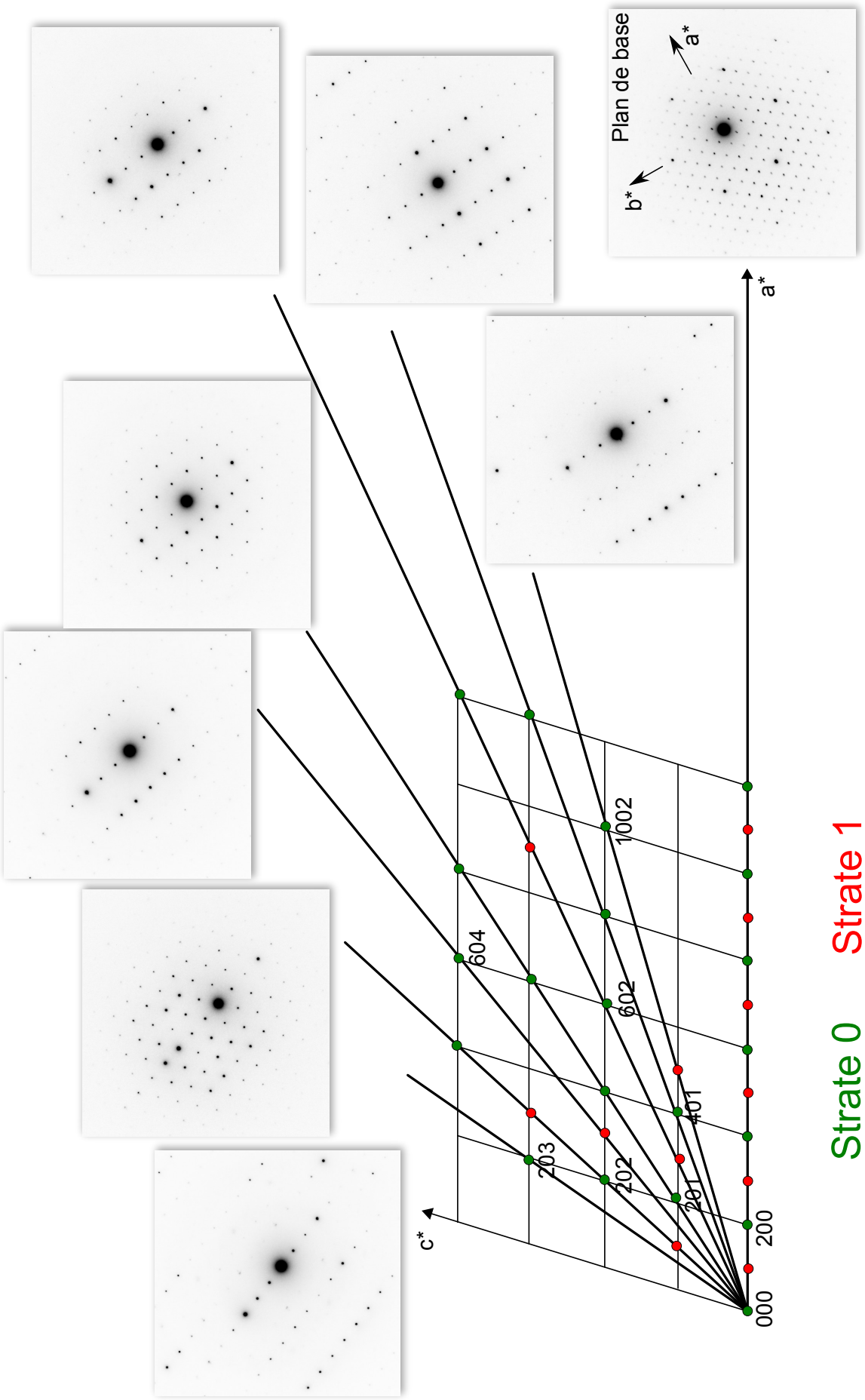


Figure (6.3): *Reconstruction du réseau réciproque de* La_4MoO_9.

6.3 Recherche d'une solution cationique

A partir des résultats préliminaires, c'est–à–dire des paramètres de maille déterminés grâce aux données de diffraction des rayons X sur poudre et de la composition chimique de départ, nous avons tenté de déterminer les positions cationiques du composé. Dans un premier temps, afin de bien énoncer le problème, rappelons les données à notre disposition :

Composition chimique : La_4MoO_9

Paramètres de maille : a = 17.059 Å, b = 12.192 Å, c = 9.737 Å, β = 109.62°

Volume de maille : 1907.5 Å^3

Symétrie : monoclinique avec un mode de réseau C

6.3.1 Détermination du nombre de motifs

Tout d'abord, il faut déterminer le nombre de motifs. On peut utiliser la méthode du volume par oxygène. Nous avons déjà utilisé cette méthode dans le cas de la résolution structurale du composé La_3WNbO_{10}. Le volume par oxygène est en général compris entre 18 et 22 Å^3.

Dans ce cas on obtient : $\frac{1907.5}{18 \times 9} = 11.77$ et $\frac{1907.5}{22 \times 9} = 9.63$

Le volume par oxygène nous donne une valeur du nombre de motifs de l'ordre de 10. Cette valeur ne nous semble pas exacte. En effet, le calcul précédent ne prend pas en compte d'éventuelles lacunes anioniques. Nous avons donc exploré le calcul du nombre de motifs par une autre technique : la mesure de densité.

Malheureusement, notre picnomètre à hélium étant hors service, nous nous sommes donc fiés à la valeur trouvée au sein de la fiche PDF-023-1144 du composé La_4MoO_9. On peut espérer que cette valeur a bien été mesurée. La valeur de la densité mesurée est de 5.93 g/cm^3. On peut donc calculer le nombre de motifs à partir de la densité, de la masse molaire de la formule chimique et du volume de maille.

Densité = 5.93 g/cm^3

Volume de maille = 1907.5 Å^3

Masse molaire = 795.5 g/mol

Z = 8.56

On obtient une valeur comprise entre 8 et 9, pour des raisons liées à la symétrie nous avons choisi la valeur 8.

En outre, on peut également revenir sur le volume par anion en introduisant des lacunes anioniques pour espérer approcher au mieux la structure. D'une manière identique on obtient :

$$\frac{1907.5}{(9+1)\times 8} = 23.84 \text{ Å}^3$$
$$\frac{1907.5}{(9+2)\times 8} = 21.67 \text{ Å}^3$$
$$\frac{1907.5}{(9+3)\times 8} = 19.86 \text{ Å}^3$$

On peut donc penser que le composé devrait posséder 2 ou 3 lacunes anioniques.

A partir des hypothèses précédentes et avec les intensités I(hkl) obtenues grâce à l'affinement de type Le Bail nous avons entrepris la résolution structurale cationique à l'aide du programme Espoir. Il faut rappeler brièvement que le programme Espoir utilise une méthodologie de type Monte–Carlo et travaille directement dans l'espace réel. Il utilise simplement des contraintes en distances et essaye d'optimiser la position des cations pour minimiser le R_{Bragg}. Dans notre cas nous avons utilisé des contraintes en distances pour les cations. Distance La–La > 3.6 Å, Mo–Mo > 3.3 Ået La–Mo > 3.3 Å. Plusieurs essais ont été effectués, en augmentant le nombre de sites cristallographiques. C'est à dire, en utilisant des positions cristallographiques moins symétrique et en testant plusieurs groupes d'espace : C2/m (n°12), C2 (n°5) et Cm (n°8) (tableau 6.2).

Groupe d'espace	Nombre de positions cristallographiques utilisées + position de Wyckoff	R_{Bragg} obtenu (%)
C2/m (n°12)	5 (8j)	41.2
C2/m (n°12)	6 = 4 (8j) + 2 (4..)	34.0
C2/m (n°12)	7 = 3 (8j) + 4 (4..)	28.0
Cm (n°8)	10 (4b)	34.1
Cm (n°8)	11 = 9 (4b) + 2 (2a)	30.2
Cm (n°8)	12 = 8 (4b) + 4 (2a)	28.1
C2 (n°5)	10 (4c)	27.9
C2 (n°5)	11 = 9 (4c) + 2 (2..)	24.8
C2 (n°5)	12 = 8 (4c) + 4 (2..)	24.3

Tableau (6.2): *Groupes d'espace choisis dans la recherche structurale du composé La_4MoO_9 et leurs facteurs d'accord.*

D'un simple point de vue des valeurs numériques, il semble que le groupe d'espace C2 présente des facteurs de reliabilité plus faibles. Nous avons donc, pour nos premiers essais de résolution structurale, utilisé ce groupe d'espace.

Nous avons obtenu un modèle cationique qui présente un facteur de reliabilité acceptable (tableau 6.3). L'affinement du diffractogramme de la nouvelle phase par ce modèle est montré en figure 6.4.

Atome	Position	x	y	z	Occupation
La1	2b	0.5	0.08118	0.5	1
La2	2b	0	0.270(4)	0.5	1
La3	4c	0.2043(12)	0.415(3)	0.623(3)	1
La4	4c	0.6383(12)	0.071(4)	0.897(2)	1
La5	4c	0.8580(14)	0.912(4)	0.064(2)	1
La6	4c	0.7122(15)	0.230(3)	0.637(3)	1
La7	4c	0.1992(15)	0.065(3)	0.665(2)	1
La8	4c	0.6594(12)	0.766(4)	0.941(3)	1
La9	4c	0.0655(15)	0.086(3)	0.242(2)	1
Mo2	4c	0.5926(18)	0.225(4)	0.235(4)	1
Mo1	4c	0.5730(19)	0.911(4)	0.208(3)	1

Tableau (6.3): *Positions cristallographiques de la maille monoclinique dans le groupe d'espace C2 (n°5) avec les paramètres de maille : a = 17.0720(5) Å ; b = 12.2026(4) Å ; c = 9.7407(3) Å ; β = 109.59(0)° et le volume de 1911.70(116) Å³. R_{Bragg} = 27%.*

La figure 6.5 présente l'arrangement des cations du composé La_4MoO_9.

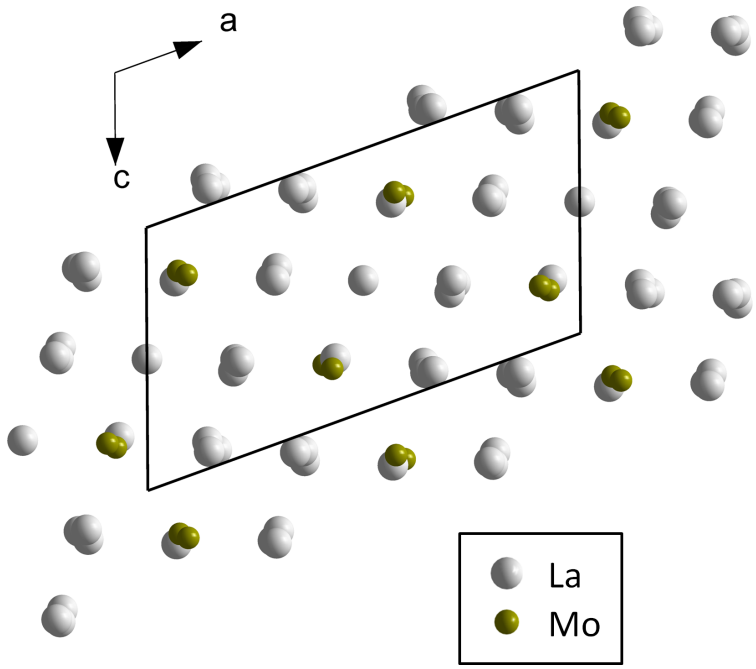


Figure (6.5): *Arrangement des cations dans la structure de La_4MoO_9 selon l'axe b.*

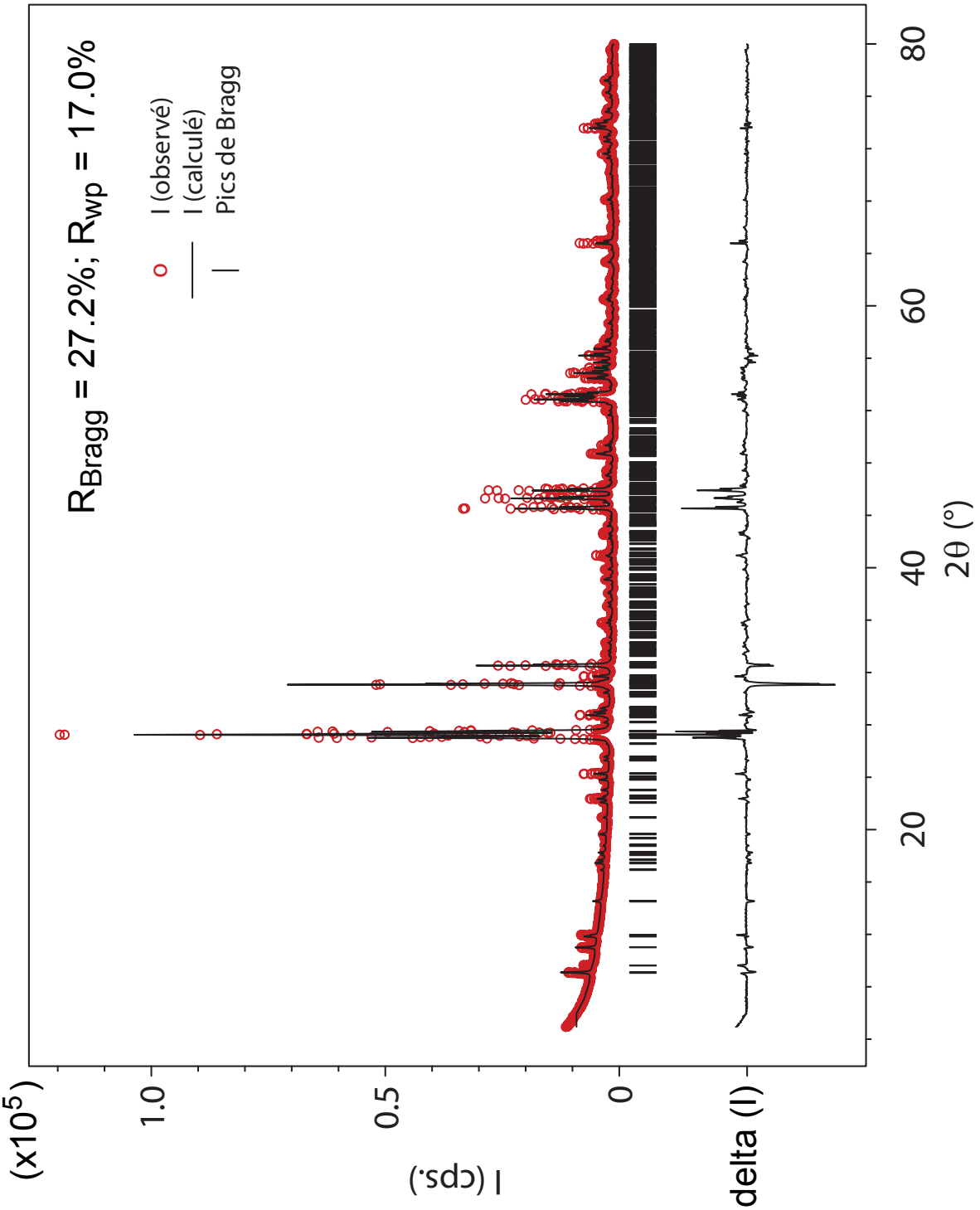


Figure (6.4): *Premier affinement de La_4MoO_9 avec le modèle cationique et le groupe d'espace $C2/m$.*

6.4 Difficulté de la recherche des positions anioniques

En général, les résolutions structurales des composés des familles La–Mo–O ou La–W–O se font selon la même démarche. Dans un premier temps, on utilise des données de diffraction des rayons X sur poudre pour déterminer les positions de cations. En effet, les intensités diffractées I(hkl) pour les rayons X sont dominées par les « atomes lourds », dans notre cas le lanthane et le molybdène qui présentent respectivement 54 électrons pour le La^{3+} et 36 électrons pour Mo^{6+}. Ces valeurs sont à comparer avec le dernier type d'atome, l'oxygène, qui possède quant à lui 10 électrons pour O^{2-}. C'est pour cela que l'on peut dire que les atomes de lanthane et molybdène sont des « atomes lourds ». A ce stade, l'affinement Rietveld du modèle cationique doit présenter un facteur de reliabilité de Bragg de l'ordre de 25%. Par la suite, on détermine la positions des atomes d'oxygène par analyse des résidus électroniques obtenus par « Fourier Différence ». Les positions des atomes d'oxygène trouvées doivent valider des distances de l'ordre de 2.4–2.8 Å pour les distances La–O et de l'ordre de 1.8–2.0 Å pour les distances Mo–O. De plus, les distances oxygène–oxygène doivent être supérieures à 2.4–2.5 Å.

Dans le cas de la résolution structurale du composé La_4MoO_9, nous avons bien trouvé plusieurs positions d'atomes d'oxygène respectant les distances minimales. Néanmoins, le résultat global n'était pas très satisfaisant : nombre d'atomes d'oxygène trouvés inférieur à la composition chimique proposée et environnements trop distordus. C'est pour ces raisons que nous avons uniquement proposé un modèle cationique satisfaisant. Il est à noter que de nombreux essais de résolutions structurales au sein des groupes d'espace C2/m (n°12), Cm (n°8) et C2 (n°5) à partir des méthodologies Monte Carlo (Espoir [152]) et directe (Superflip, Jana [169]) ont toujours donné des résultats cationiques comparables.

Il semble donc que cette résolution structurale soit délicate. Plusieurs points peuvent expliquer cette difficulté :

— Le volume de maille important, de l'ordre de 1910 $Å^3$. Il s'agit d'une grosse maille dans le cas d'une résolution structurale ab-initio sur poudre.
— Le chevauchement important des raies. Ceci est du à la faible symétrie monoclinique ainsi qu'au volume de maille important. On observe 1721 raies soit le double si on considère le doublet $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ sur le domaine angulaire de 9 à 130°(2θ).

6.5 Perspectives pour compléter la résolution structurale

Même si il semble que cette résolution structurale soit délicate, plusieurs pistes sont disponibles pour contourner cette difficulté.

Dans un premier temps, il est possible de revenir à la chimie via des synthèses. En effet, on observe dans les fiches PDF des composés de même formulation. C'est le cas des composés Y_4MoO_9 (PDF-00-028-1452) et Dy_4MoO_9 (PDF-00-030-0522). Ces fiches sont peu précises, néanmoins il est possible d'effectuer des tests de synthèse des solutions solides $La_{4-x}Y_xMoO_9$ et $La_{4-x}Dy_xMoO_9$. Pour la première solution solide à l'yttrium, le remplacement du lanthane

par l'yttrium aura comme conséquence de diminuer fortement le nombre d'électrons sur les sites cristallographiques du lanthane est ainsi on pourra espérer observer plus facilement les positions atomiques des atomes d'oxygène par procédure de « Fourier Différence ».

Deuxièmement, on peut aussi essayer d'augmenter la résolution des enregistrements des rayons X sur poudre. Cette augmentation de la résolution permettra de diminuer le chevauchement important des raies de diffraction est par conséquent permettra d'obtenir des I(hkl) moins polluées ou plus propres. Ce point est toujours une phase critique dans le cas des résolutions de structure à partir des données de diffraction sur poudre, où le chevauchement des pics de diffraction est inhérent à cette technique en comparaison avec la diffraction sur monocristal.

Finalement, on peut aussi se tourner vers la diffraction sur monocristal, soit à partir de monocristaux de taille raisonnable ($\sim$ 300–100 μm) dans le cas de la diffraction X sur monocristal, soit sur des cristallites de petite taille ($\sim$ 5–1 μm) dans le cas de la diffraction aux électrons. Cette dernière est en plein essor depuis quelques années, grâce au système de précession qui limite les effets dynamiques ainsi qu'aux progrès des programmes d'analyse PETS d'extraction des intensités diffractées et Jana (Superflip) [170] [171].

En obtenant une meilleure solution structurale, grâce à l'obtention des positions atomiques des atomes d'oxygènes, ceci nous permettra d'affiner les données de diffraction neutronique déjà enregistrées.

6.6 Mesures de spectroscopie d'impédance

Une mesure de conductivité de la phase La_4MoO_9 a été enregistrée sous air sur une pastille frittée pendant 9 h à 1400°C et d'une compacité de l'ordre 73% dans une gamme de température de 600K à 1000K. Sur le diagramme complexe d'impédance représenté dans le plan Nyquist, nous observons aisément les contributions de deux demi–cercles partiellement superposés qui représentent les grains et les joints de grain dans la conduction. On note aussi que l'on n'observe pas de droite caractéristique d'une polarisation aux électrodes à basse fréquence sur la figure 6.6. Cette absence fait douter du caractère ionique de la conduction. Cependant, on peut également penser qu'elle n'apparait pas à cause d'une gamme de fréquence de mesure trop élevée.

En traçant une courbe d'Arrhénius de l'évolution de log(σT) en fonction de 1000/T, nous voyons que la conduction ionique du composé La_4MoO_9 est faible par rapport à celle des composés de référence ($La_2Mo_2O_9$ et YSZ8%) à toutes les températures de travail. Nous avons obtenu deux énergies d'activation à partir de deux coefficients directeurs de la droite obtenue. À basse température, l'énergie d'activation (0.62 eV) est plus faible que celle à haute température (1.10 eV) et est inférieure à la valeur habituellement rencontrée par les phénomènes de conduction par ions oxyde. Le changement de pente observé peut être attribué à une transition structurale ou à une modification de la nature des porteurs de charges. Il est cependant difficile de discuter cette courbe de façon plus approfondie sans données cristallographiques précises quant à l'environnement des différents ions.

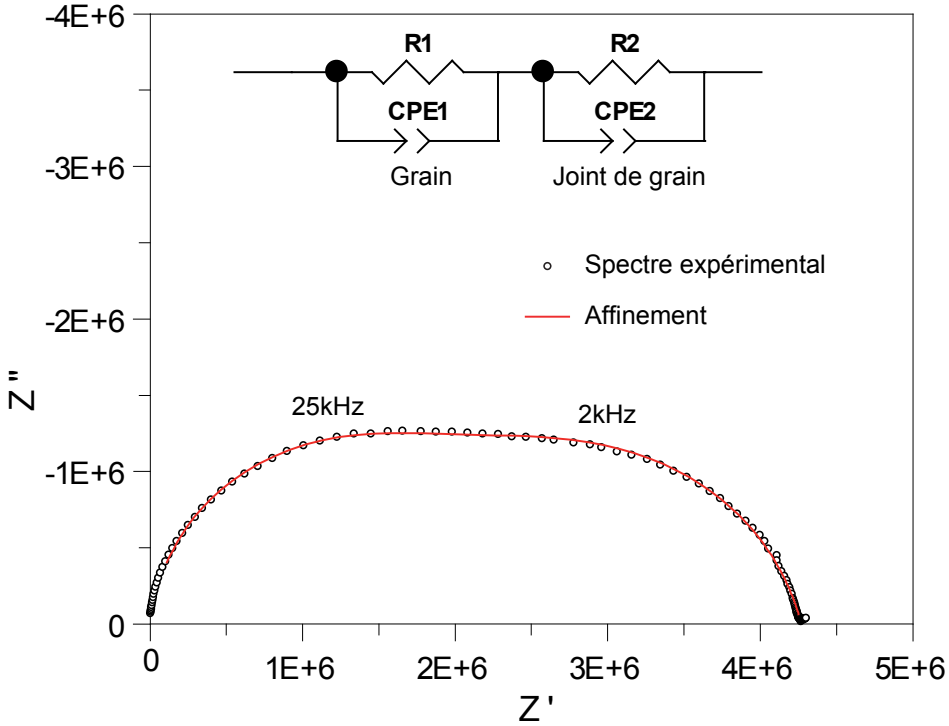


Figure (6.6): *Diagramme complexe d'impédance, dans le plan Nyquist, de La_4MoO_9 à 600K et circuit électrique équivalent.*

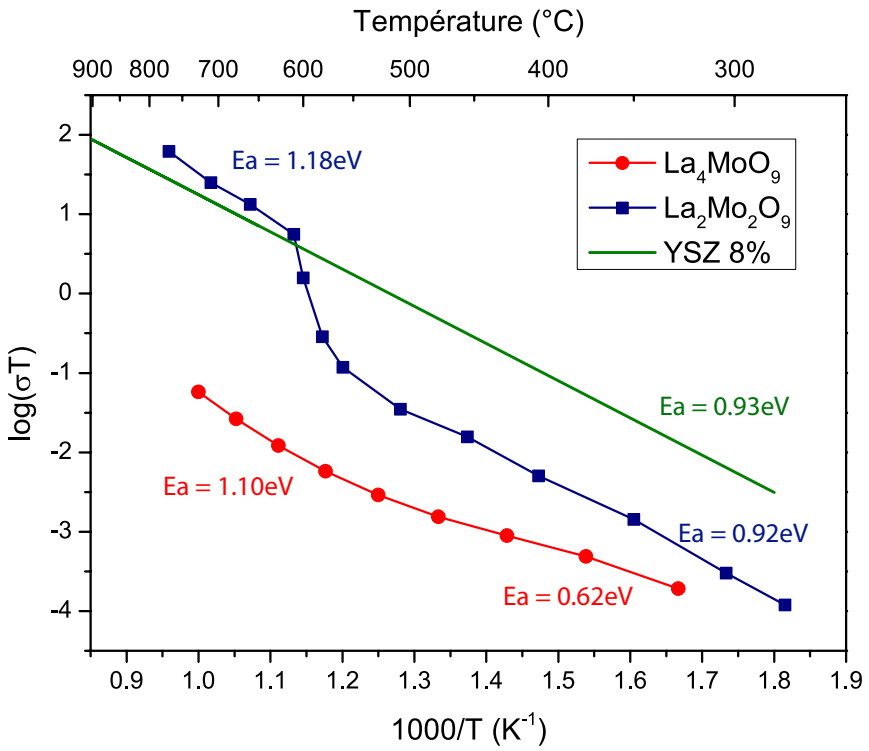


Figure (6.7): *Courbe d'Arrhénius de La_4MoO_9, $La_2Mo_2O_9$ and YSZ 8%.*

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était l'établissement de deux diagrammes de phases ternaires La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3 qui n'avaient jamais été étudiés auparavant. Ce travail exploratoire a été effectué dans le but de découvrir de nouveaux matériaux présentant une conduction ionique intéressante pour des applications en tant qu'électrolytes solides, notamment pour les piles à combustible. Ces travaux ont été menés selon une démarche systématique. L'ensemble des phases étudiées, représentant des compositions des diagrammes stratégiquement choisis, ont été synthétisées par voie solide puis caractérisées par diffraction des rayons X, complétée, dans certains cas, par la diffraction des neutrons et la diffraction électronique. Des mesures de conductivité ont également été réalisées par spectroscopie d'impédance sur certains composés définis. A la suite de cette étude, plusieurs résultats importants peuvent être soulignés.

Les deux diagrammes de phases ont été globalement résolus grâce à des analyses qualitatives et quantitatives des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. 11 zones triphasées ont été délimitées dans le diagramme La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3 et 10 zones dans le diagramme La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3. Cependant chaque diagramme présente une zone non résolue à cause de la complexité des diagrammes de diffraction. Il faut noter que ces zones sont adjacentes aux systèmes binaires Nb_2O_5–WO_3 et Nb_2O_5–MoO_3. Le premier présente un grand nombre de phases intermédiaires aux structures complexes tandis que le second n'a pas été référencé dans la littérature.

Outre l'établissement de ces deux diagrammes de phases, deux nouveaux composés définis ont été mis en évidence.

— Au sein du système La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3, le composé ternaire La_3NbWO_{10}, dont la formulation a été affinée grâce à un plan d'expériences, adopte une surstructure quadratique de type fluorine $2a_F \times 2a_F \times 2a_F$, avec le paramètre c allongé, dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$ (n°137). La structure peut être décrite comme un empilement, selon l'axe c, de couches constituées de chaines d'octaèdres $((W/Nb)O_5)_n$ liés par les sommets, autour desquels sont distribués les atomes de lanthane. Elle présente des lacunes anioniques et cationiques par rapport à la structure fluorine conventionnelle. La disposition de ces lacunes en zigzag limite cependant les possibilités de chemins de conduction pour les ions oxyde et explique les faibles valeurs de conductivité ionique mesurées.

— La phase $La_5NbMo_2O_{16}$ appartient au diagramme ternaire La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3. Elle adopte également une surstructure de type fluorine $2a_F \times 2a_F \times 2a_F$ avec une maille cubique de groupe d'espace $Pn\bar{3}n$ (n°222). Elle est construite à partir d'antipolyèdres O_8M_4 (M = La, Nb, Mo), les cations formant des cubes faces centrées La_4O_8 ou $La_2(Nb/Mo)_2O_8$ dont tous les sites tétraédriques réguliers ou très distordus sont occupés par les atomes d'oxygène. Malgré l'absence de lacunes au sein de la structure, cette phase présente des propriétés de conduction ionique encourageantes avec des valeurs proches de celles de la forme basse température de $La_2Mo_2O_9$.

Afin d'introduire un désordre anionique au sein du réseau, des substitutions cationiques par les ions Ba^{2+} et Sr^{2+} ont été testées. Malheureusement, nous n'avons pas pu mettre en évidence de solution solide de formulation $La_{5-x}(Ba/Sr)_xNbMo_2O_{16-x/2}\square_{x/2}$. Dans le cas du strontium, c'est la solution solide de formulation $La_{5-x}Sr_xNb_{1-x}Mo_{2+x}O_{16}$ qui a pu être préparée. Il semblerait donc que la structure n'accepte pas de lacune anionique. Cette observation a été confirmée par des calculs de simulation numérique à l'aide du code GULP. En effet, si ces simulations ont montré un bon accord des évolutions des paramètres de maille de la solution solide, elles ont aussi mis en évidence que l'introduction de lacunes anioniques n'était pas favorable d'un point de vue énergétique.

D'autre part, au sein du système La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3, nous avons pu montrer l'existence d'une solution solide de formulation $La_{1-x}Nb_{3-3x}W_{3x}O_9$ à partir de $LaNb_3O_9$ et dont le terme limite se situe entre les compositions AF (x = 1/7) et AM (x = 2/9). L'étude des ces phases par microscopie électronique, en transmission en modes images et diffraction, a mis en évidence une modulation de structure dans la phase pure $LaNb_3O_9$ et des mâclages dans le composé AF. Les propriétés de conduction ionique du composé $LaNb_3O_9$ ayant déjà été discutées dans la littérature mais de façon peu argumentée, notamment concernant la nature du porteur de charge, nous avons réalisé une nouvelle étude par spectroscopie d'impédance, complétée d'un test d'absorption de protons. Nos résultats tendent à confirmer un phénomène de conduction par ions La^{3+} avec des valeurs de conductivités relativement élevées pour ce type de cation trivalent.

Enfin, au cours de ce travail, nous avons essayé de résoudre la structure du composé La_4MoO_9 issu du diagramme binaire La_2O_3–MoO_3, qui était déjà mentionné dans la littérature mais sans information cristallographique détaillée. Nos premières analyses de diffraction électronique et de diffraction des rayons X ont permis de déterminer les paramètres d'une maille monoclinique a = 17.059 Å, b = 12.192 Å, c = 9.737 Å, β = 109.62° ainsi que les conditions d'extinction menant à un mode de réseau C. Si nous avons pu déterminer des positions du réseau cationiques qui semblent cohérentes, les difficultés rencontrées dans la recherche des positions des atomes d'oxygène nous ont, pour l'instant, empêchés de finaliser cette analyse structurale.

Cette dernière étude offre des perspectives évidentes qui consisteront en la continuation de la résolution structurale du composé La_4MoO_9, pour laquelle nous pouvons envisager :

— L'amélioration de la mesure de diffraction des rayons X sur poudre pour faciliter la résolution structurale, soit à l'aide d'une source synchrotron (ID31-ESRF), soit avec une source de longueur d'onde plus importante (tube chrome, 2.4 Å) sur un

diffractomètre de notre laboratoire.

— La mesure des intensités diffractée en diffraction électronique par la méthodologie précession tomographie (cristallographie aux électrons).

— La synthèse et la détermination de la structure du composé Y_4MoO_9 dont la structure est probablement une isotypie de celle de La_4MoO_9 (Y^{3+} présentant un rayon ionique et une densité électronique inférieurs à ceux de La^{3+}).

— La synthèse de la solution solide $La_{4-x}Y_xMoO_9$ pour diminuer le facteur de diffusion de la position du lanthane, ce qui nous permettra de mieux observer les positions des atomes d'oxygène par Fourier différence.

L'étude de solution solide $La_{1-x}Nb_{3-3x}W_{3x}O_9$ pourra également être complétée avec la détermination exacte de son terme et de l'influence de la substitution sur les paramètres cristallographiques.

Enfin, la phase $LaNb_3O_9$ présentant, a priori, des propriétés de conductivités intéressantes par des cations trivalents, des substitutions cationiques pourront être envisagées afin de modifier la nature des porteurs de charges pour des applications en tant qu'électrolytes pour batteries metal–ion.

Annexe A

Présentation des structures de base rencontrées dans ce travail

A.1 Pérovskite

La Pérovskite dont le nom vient du minéral $CaTiO_3$ représente une famille structurale de composés de formule générale ABX_3. Elle a été très étudiée en raison de sa grande souplesse structurale et du nombre important de propriétés qui en découle. Ainsi, la déformation de la structure idéale (même le composé de base $CaTiO_3$ possède une structure distordue) joue un rôle très important pour des applications dans plusieurs domaines [172], comme les cellules photovoltaïques, les électrolytes et les électrodes dans des piles à combustible,...

La structure idéale de la pérovskite qui se représente par le composé $SrTiO_3$ est un cube régulier avec un paramètre de maille a = 3.8996(5) Å, Z = 1 et le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n°221) [173]. La structure peut être décrite de deux façons en plaçant un atome de strontium ou de titane à l'origine. Elle consiste en un enchaînement d'octaèdres TiO_6 reliés par les sommets, qui forment une cavité de coordinance [12] occupée par le strontium, appelée "cage pérovskite" [172] [174] (figure A.1).

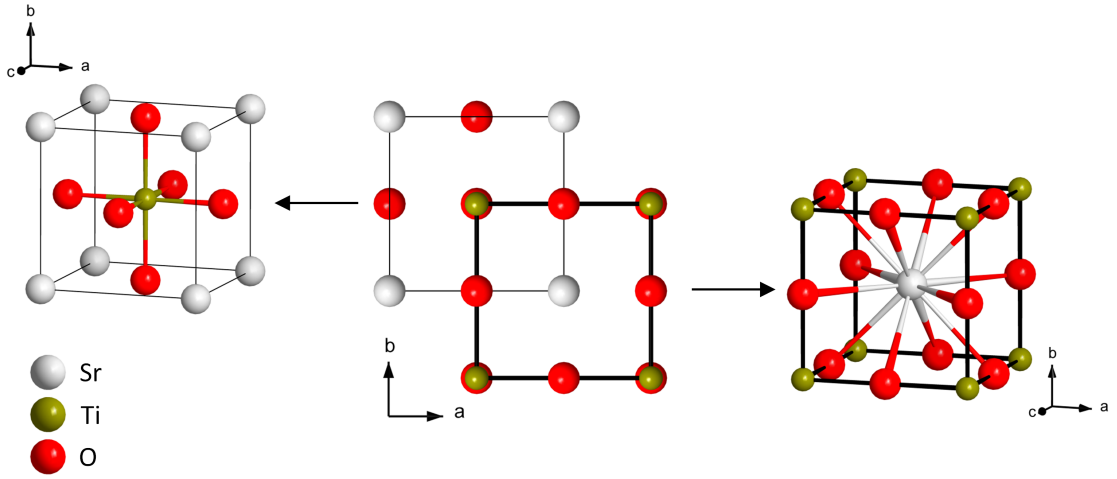


Figure (A.1): *Deux façons de décrire la structure idéale de la pérovskite $SrTiO_3$.*

Il est également nécessaire de rappeler le facteur de Goldschmidt (t) qui sert à estimer le niveau de distorsion de la structure pérovskite [175] [172] :

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_0) = 2(r_B + r_0)$$

$$t = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}$$

où r_A, r_B et r_0 sont les rayons ioniques de A, B et O ; t = 1 pour le cas de $SrTiO_3$. La symétrie de la structure s'abaisse avec la valeur de t et les octaèdres commencent à s'incliner afin de compenser le changement de rayon cationique. Par exemple, dans le cas de $CaTiO_3$, on obtient une maille orthorhombique de paramètres : a = 5.3796(1) Å, b = 5.4423(3) Å, c = 7.6401(5) Å, Z = 4 dans le groupe d'espace Pbnm (n°62) [176]. La description la plus simple de la structure est de représenter d'abord un cube distordu (a $\sim$ 3.8 Å) qui contient un seul motif $CaTiO_3$ [177]. Ce cube est construit à partir des sommets A (Ca), d'un noyau de B (Ti) et des faces centrées d'oxygène. La transformation du cube initial vers la maille orthorhombique est illustrée ci–dessous (figure A.2) en choisissant une origine différente de celle de Kay et al. Les octaèdres de BO_6 sont un peu inclinés [178]. Pour $CaTiO_3$, les transitions de phase de la forme orthorhombique vers une phase tétragonale à 296K et puis vers la phase cubique à 1720K sont caractérisées par cette inclinaison [179].

Mis à part le changement de rayon ionique, la structure des pérovskites peut être aussi modifiée par la composition de la phase et par l'effet Jahn–Teller [172].

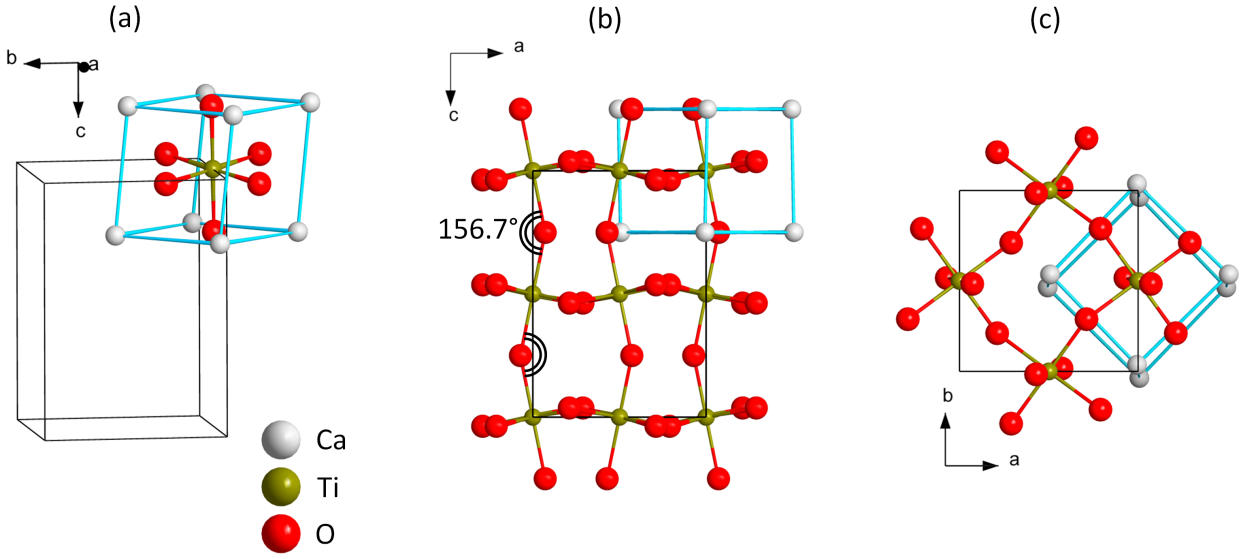


Figure (A.2): *(a) Description de la structure pérovskite (maille en noir) en prenant en compte une maille cubique distordue (en bleu). (b) Projection selon l'axe b. (c) Projection selon l'axe c.*

A.2 Structure Fluorine

La Fluorine représente une grande famille de composés de formulation générale AX_2, il s'agit de la structure de CaF_2. Elle présente un arrangement cubique faces centrées de

cations avec les paramètres de maille : a = b = c ∼ 5.5 Å, Z = 4 dans le groupe d'espace Fm$\bar{3}$m (n°225), dont tous les sites (8) tétraédriques sont occupés par les anions. On peut représenter la fluorine par des anti–polyèdres centrés sur les anions (figure A.3a). On retrouve alors des tétraèdres FCa_4 qui partagent leurs sommets avec 7 autres tétraèdres adjacents ce qui conduit à la formulation $FCa_{1/2}$, soit CaF_2. La structure Fluorine peut aussi être décrite en terme d'arrangement de cubes AX_8 et $\square X_8$ alternés (figure A.3b). Le contact entre un atome A et ses 8 ligands X apparait seulement si le rapport entre les rayons de A et X est inférieur ou égal à 0.73 [180].

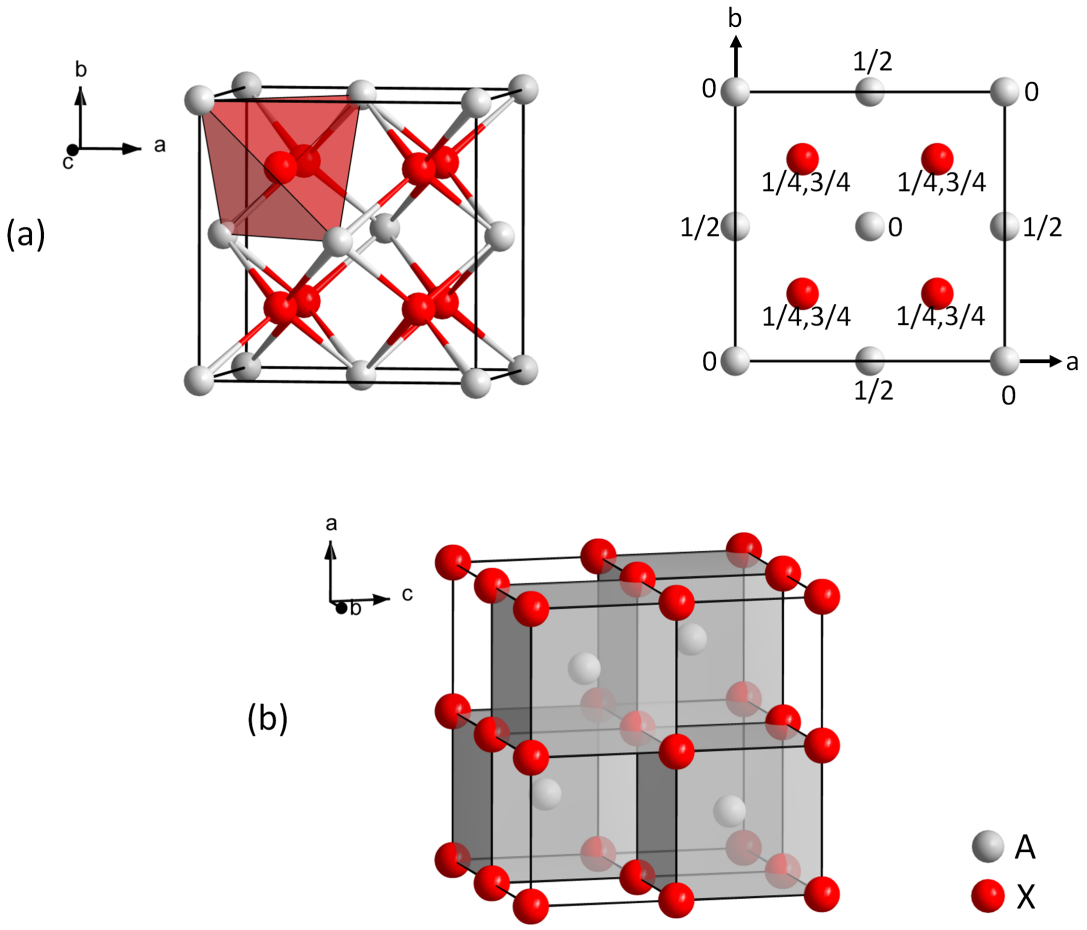


Figure (A.3): *La structure de la Fluorine.*

La structure Fluorine existe aussi dans les oxy–fluorures sous la formule générale AXX'. Normalement, les atomes X occupent la position 4c 1/4, 1/4, 1/4 tandis que les atomes X' occupent la position 4d 3/4, 3/4, 3/4 [180].

D'après Wyckoff [180], on observe quatre familles qui adoptent la structure Fluorine, il s'agit de 4 sortes principales des structures Fluorine comme reporté dans le tableau A.1.

La Fluorine est devenue la base de plusieurs familles de composés. Ses dérivés comprennent des Pyrochlores, des Weberites et des Scheelites... Ils seront détaillés dans les sections suivantes.

Catégories	Compositions	Exemples	a (Å)
1	Des halogénures de grands cations divalents	CaF_2	5.463
		$BaCl_2$	7.340
2	Des anti–Fluorines où les cations (alcalins) forment des cubes à faces centrées et les anions (chalcogènes) se placent sur les sites tétraédriques	K_2O	6.436
		K_2S	7.676
		Na_2O	5.55
		Na_2S	6.526
3	Des oxydes de cations larges quadrivalents	TbO_2	5.220
4	Les composés inter–métalliques	Na_2Te	7.314

Tableau (A.1): *Composés de type Fluorine.*

A.3 Structure Scheelite

La Scheelite est le nom du composé minéral $CaWO_4$ d'après le nom de Carl Wilhelm Scheele, le premier scientifique à décrire sa composition. La maille de $CaWO_4$ est quadratique : a = 5.224 Å, c = 11.430 Å dans le groupe d'espace $I4_1/a$ (n°88 choix 1). Aujourd'hui le terme Scheelite représente aussi des composés de formulation ABX_4 (A = cation divalent, X = W ou Mo, X = anion) qui possèdent une même structure : (Z = 4)

A	4b	0, 0, 1/2
B	4a	0, 0, 0
X	16f	x, y, z

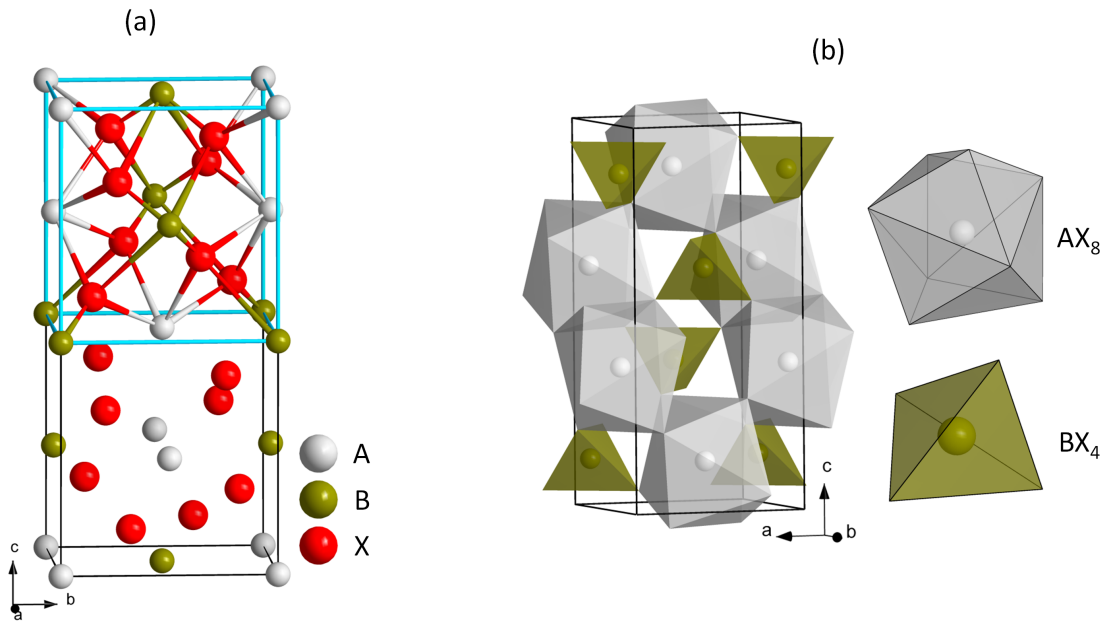


Figure (A.4): *La structure Scheelite comme : (a) une surstructure de la Fluorine (maille Fluorine en bleu) et (b) un réseau des polyèdres AX_8 et BX_4.*

La structure de la Scheelite a été découverte en 1919 par Dickinson [181]. Elle possède

un volume double de la maille Fluorine (figure A.4a). Les cations A et B partagent les positions des nœuds de deux cubes faces centrées. Les anions X se placent dans des sites tétraédriques en position excentrée. Effectivement, chaque anion s'éloigne d'un sommet de son propre tétraèdre (d >2.8 Å). Les liaisons illustrées sur la figure A.4 entre l'anion et le cation facilitent la comparaison avec la maille Fluorine. D'autre part, la structure Scheelite peut être décrite comme un empilement de polyèdres de AX_8 et de tétraèdres WO_4 (figure A.4b).

Une observation en couche pour des côtes z = 0, 0.25, 0.5, 0.75 perpendiculaires à l'axe c est également illustrée dans la figure A.5.

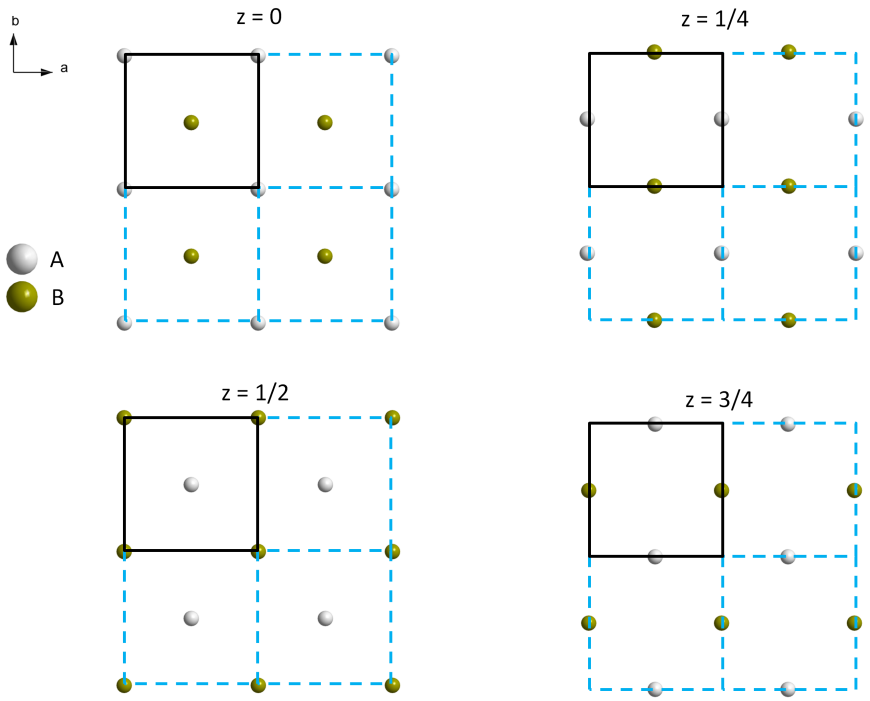


Figure (A.5): *Projection de la structure Scheelite selon l'axe c (la maille en noir et celle Fluorine en pointillé bleu).*

A.4 Structure Pyrochlore

Le Pyrochlore regroupe une famille de composés dont la structure est dérivée de la Fluorine. Son nom vient du minéral $(NaCa)(Nb,Ta)_2O_6(F,OH)$. Sa formule générale est $A_2B_2X_7$ où A, B sont des cations et X est un anion avec les paramètres de maille a $\sim$ 10.4 Å, Z = 8 dans le groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$ (n°227). Ces composés attirent l'attention des scientifiques grâce à leur grande variété de composition chimique. Ce fait vient de la capacité d'accepter plusieurs métaux de transition sur le site B et un grand nombre de métaux de terre rare sur le site A. Les coordonnées cristallographiques principales de la structure Pyrochlore sont :

A	16d	1/2, 1/2, 1/2
B	16c	0, 0, 0
X1	48f	x, 1/8, 1/8
X2	8b	3/8, 3/8, 3/8

Quand la valeur du taux de dopage change, la structure des composés se modifie légèrement. Elle a été décrite différemment en considérant plusieurs approches [182] [183] [184] [185] [186] [187] : (i) en tant que surstructure du type Fluorine ($2a_F \times 2a_F \times 2a_F$) (figure A.6a) ; (ii) en tant qu'empilement de plans hexagonaux de type bronze de tungstène (HBT) perpendiculaires à la rangée [111] avec les atomes A au centre des hexagones (figure A.6b) [185] ; (iii) en tant que réseau tridimensionnel d'octaèdres BX_6 liés par les sommets dont les sites interstitiels sont occupés par les atomes A en coordinence tétraédrique [185] (figure A.6c).

Grâce à leur réseau d'octaèdres $(B_2O_6)_n$, les composés de Pyrochlore peuvent présenter une conduction ionique en trois dimensions et une rigidité importante [185].

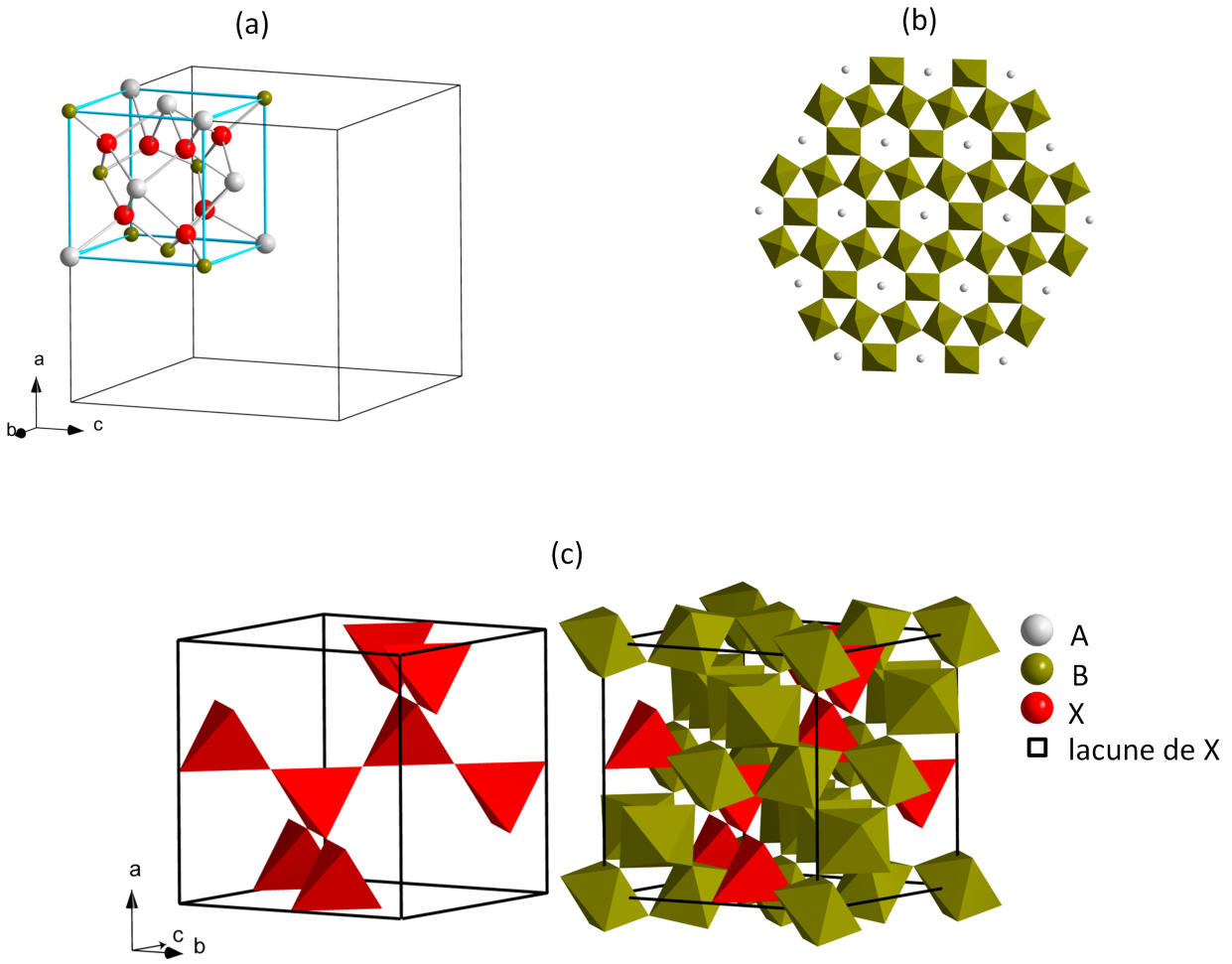


Figure (A.6): *(a) La maille Pyrochlore (cube en bleu) avec une maille de Fluorine (cube en noir) à l'intérieur. (b) Le plan de HBT du Pyrochlore. (c) L'arrangement des tétraèdres X_2A_2 dans la maille, et dans le réseau des octaèdres $(B_2X_6)_n$. La couleur des polyèdres correspond à celle de l'atome central.*

A.5 Structure Weberite

La Weberite est une surstructure de la structure type Fluorine (figure A.7a) avec la formule générale $A_2B_2X_7$ comme le Pyrochlore. Cette famille structurale vient du minéral naturel Na_2MgAlF_7 (ICSD 33507, PDF 5-733) qui fut découvert en 1977 à Ivigtut, au sud–ouest de Groenland. Le minéral est nommé d'après Theobald C. F. Weber (1823–1886) qui est un des fondateurs de l'industrie de cryolite au Danemark. La Weberite et ses dérivés attirent les scientifiques grâce à leurs propriétés diélectriques et magnétiques [188] [189] [190] [191]. Ces avantages viennent aussi du grand nombre de substitutions possibles.

Il existe trois réseaux de Weberite : monoclinique, trigonal et orthorhombique. Le groupe d'espace de la forme orthorhombique est longtemps resté sujet à question. En 1993, Yakubovich [192] a présenté de façon détaillée les différentes propositions. D'abord, Bystrom [193], qui a découvert la structure Weberite a proposé le groupe d'espace Imm2. Puis, Giuseppetti et al. ont ré–étudié la structure de Na_2MgAlF_7 et trouvé le groupe d'espace Imma [194]. Ensuite, dans leur article, Knop et al. [195] ont conclu que les trois groupes d'espace Imm2, Imma, et $I2_12_12_1$ n'étaient pas distinguables. Finalement, Laligant et al. ont prouvé que le pic à faible intensité qui a empêché de choisir Imma est du à l'effet de Renninger (double diffraction) [196]. Par conséquent, le groupe d'espace de la structure Weberite orthorhombique est sans aucun doute Imma.

Phase	Groupe d'espace	a	b	c	ICSD	Référence
Na_2MgAlF_7	Imm2	7.06(1)	9.99(1)	7.31(1)	76762	[193]
	Imma	7.060(1)	10.000(1)	7.303(1)	100408	[194]

La structure Weberite peut être décrite de plusieurs manières [187]. La première est d'observer séparément les positions cristallographiques en gardant les nomenclatures de Cai et al. [187]. Deux types de cations A, A1 et A2, sont dans les sites 4a et 4d respectivement. Les A1 sont au centre de cubes distordus $A1X_8$ (figure A.7b). Ces cubes partagent leurs arêtes avec leurs voisins pour former des chaînes selon l'axe a. Les cations A2 sont placés dans des bipyramides à base hexagonale $A2X_8$ (figure A.7b). Les cations B, en coordinence [6] occupent deux types d'octaèdres. Les octaèdres $B1X_6$ (B1 sur le site 4c) forment des chaînes parallèles à celles de $A1X_8$, tandis que les octaèdres $B2X_6$ (B2 sur le site 4b) sont isolés les uns des autres mais partagent leurs sommets avec les $B1X_6$ (figure A.7b).

La deuxième description de la Weberite consiste à prendre en compte des couches parallèles au plan (011) de la structure (des couches A_3B et AB_3) (figure A.8). Les cations A dans la couche A_3B et les cations B dans la couche AB_3 se placent de la même manière pour former le réseau de pavage trihexagonal et les cations restants occupent les sites vacants dans ces hexagones. En revanche, l'arrangement des polyèdres qui correspondent au type de cation du pavage se différencie. En particulier, les couches AB_3 présentent la structure hexagonale des bronzes de tungstène.

La structure de la Weberite est très proche de celle du Pyrochlore. Les légères différences de ces deux types viennent des arrangements des couches A_3B et AB_3.

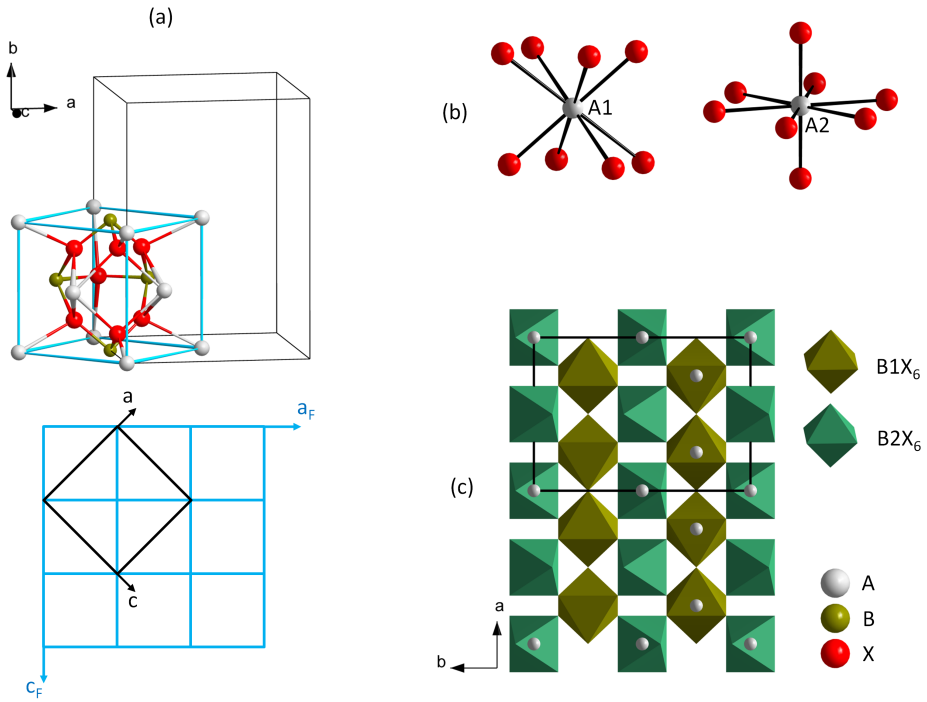


Figure (A.7): *(a) Relation entre la maille Fluorine (en bleu) et Weberite (en noir) ; (b) A1 et A2 comme les centres d'un cube distordu et d'une bipyramide à base hexagonale, respectivement ; (c) les octaèdres $B2X_6$ et les chaînes d'octaèdres $B1X_6$.*

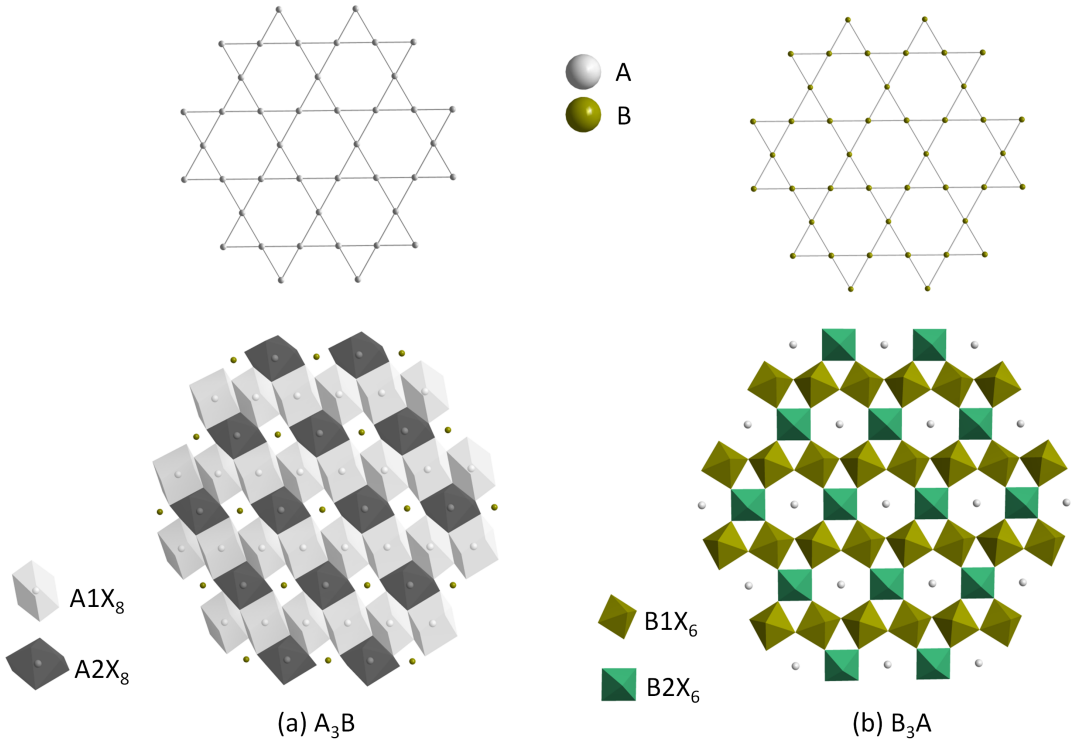


Figure (A.8): *(a) couche A3B et (b) couche AB3 parallèles au plan (011) avec leur squelette du pavage trihexagonal de cation A et B, respectivement.*

Annexe B

Tableaux récapitulatifs des synthèses

Zone i ou ligne i-j	Échantillon	1re recuit	2ème recuit	3ème recuit	4ème recuit	5ème recuit
2	A	700_6h_900_50h	1200_85h	1000_5h_1300_42h		
	B	700_6h_900_50h	1200_85h	1000_5h_1300_42h		
3	C	1000_6h_1250_6h	1300_36h			
	I	700_6h_900_50h	1200_85h	1000_5h_1300_42h		
4	Kh	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
	Kf	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
	Kb	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
4–5	D	1000_12h_1250_24h_1300_40h				
5	Kc	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
6	E	1200_12h				
4–7	J	1000_6h_1250_6h	1300_36h			
7	P	1100_12h	1200_10h	1200_30h	1200_10h	
	Kd	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
7–8	V	1000_12h_1250_24h_1300_40h	1400_38h			
	Q	1000_6h_1250_6h	1300_36h			
	K	1000_6h_1250_6h	1300_36h	1400_6h 1300_180h		
8	Ka	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
	Kg	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
	Ke	700_6h_1000_6h_1200_24h	1100_96h	1000_2h_1400_10h	1400_32h	1100_2h_1400_52h
	Ki	1000_2h_1300_10h	1100_2h_1400_52h	1400_65h		
8–9	L	1000_6h_1250_6h	1300_36h			
9	AA	1200_12h				
	AB	1200_12h				
	R	1000_6h_1250_6h	1300_36h			
10	AE	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		
10–11	$LaNb_3O_9$	1200_3h	1300_32h			
	AL	1100_12h	1200_10h	1200_30h	1200_10h	
	AF	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		

Tableau (B.1): *Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3.*

Zone i ou ligne i-j	Échantillon	1re recuit	2ème recuit	3ème recuit	4ème recuit	5ème recuit
11	AH	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		
12	AJ	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		
	AI	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		
	AG	1000_6h_1200_6h	1200_20h	1200_50h		
	AD	950_5h	1000_18h			
	AM	1100_12h	1200_10h	1200_30h	1200_10h	
	AC	950_5h	1000_18h			
	AK	950_5h	1000_18h			
	Z	800_10h	900_10h	1000_10h		
	T	900_20h_1000_20h	1050_12h			
	U	900_20h_1000_20h	1050_12h			
	M	800_10h	900_10h	1000_10h		
	N	900_20h_1000_20h	1050_12h			
	O	900_20h_1000_20h	1050_12h			
	F	800_10h	900_10h	1000_10h		
	G	800_10h	900_10h	1000_10h		
	H	950_5h	1000_18h			

Tableau (B.2): *Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases* La_2O_3–Nb_2O_5–WO_3.

Zone i ou ligne i-j	Échantillon	1re recuit	2ème recuit	3ème recuit	4ème recuit	5ème recuit
1	A	900_10h	1100_2h	1200_10h	1300_50h	
2–3	B	1300_58h	1350_10h			
3	CB30	1200_10h	1300_10h			
	C30–40	1200_10h	1300_10h			
3–4	C	1100_58h	1200_10h	1300_10h		
4	CD	1100_12h	1200_60h	1300_15h	1300_12h	
5	QPJ	1000_10h	1100_58h	1200_10h	1300_10h	1400_10h
	QJK	1000_10h	1100_58h	1200_10h	1300_10h	1400_10h
	PIJ	1000_10h	1100_58h	1200_10h	1300_10h	1400_10h
	J	1300_10h	1300_10h	1400_10h	1400_10h	1300_10h
	KJC	1000_10h	1100_58h	1200_10h	1300_10h	1400_10h
	KCD	1000_10h	1100_58h	1200_10h	1300_10h	1400_10h
	P	1100_10h	1200_10h	1300_10h	1300_39h	
6	ED50	900_10h	1100_2h	1200_10h	1300_50h	
5–7	K	1100_10h	1200_10h	1300_10h	1300_39h	
4–5–6–7	D	800_10h	900_10h	1000_10h	1100_10h	1300_39h
7	LKD	1100_10h	1200_10h	1300_10h		
7–8	L	800_10h	900_10h	1000_10h	1100_10h	
8	F70	800_12h	900_60h	1000_15h	1000_12h	
9	AA	800_10h	900_50h	1000_10h_900_10h	1000_58h	
	X	1300_10h	800_10h	900_10h	1000_10 h_900_10h	1000_58h
10	AF	1300_10h	800_10h	900_10h	1000_10h_900_10h	1000_58h
11	T	800_10h	900_10h	1000_10h		
	N	800_10h	900_10h	1000_10h_900_10h	1000_58h	

Tableau (B.3): *Températures et durées des recuits des échantillons du diagramme de phases La_2O_3–Nb_2O_5–MoO_3.*

Annexe C

Détails de résultats : tableaux et figures

Température (°C)	a = b(Å)	c(Å)
40	10.078	12.550
200	10.094	12.562
400	10.119	12.573
600	10.145	12.582
800	10.170	12.595
1000	10.199	12.606

Tableau (C.1): *Évolution de paramètres de maille du composé* La_3NbWO_{10} *en fonction de température.*

Température (°C)	a = b = c (Å)
30	11.213
100	11.221
200	11.234
300	11.247
400	11.261
500	11.275
600	11.288
700	11.302
800	11.316
900	11.331
1000	11.349
900	11.332
800	11.316
700	11.302
600	11.288
500	11.275
400	11.262
300	11.248
200	11.234
100	11.221
29	11.213

Tableau (C.2): *Évolution de paramètres de maille du composé* $La_5NbMo_2O_{16}$ *en fonction de température.*

Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c(Å)
30	7.746	11.154	7.627
50	7.748	11.155	7.625
100	7.752	11.159	7.619
150	7.756	11.163	7.623
200	7.760	11.168	7.629
250	7.764	11.172	7.636
300	7.767	11.177	7.642
350	7.771	11.181	7.648
400	7.774	11.185	7.654
450	7.777	11.190	7.660
500	7.781	11.194	7.666
550	7.784	11.198	7.671
600	7.788	11.202	7.677
650	7.792	11.207	7.683
700	7.796	11.211	7.689
750	7.800	11.215	7.695
800	7.803	11.220	7.700
850	7.807	11.224	7.706
900	7.811	11.229	7.712
950	7.815	11.233	7.717

Tableau (C.3): *Évolution de paramètres de maille du composé La_3NbO_7 en fonction de température.*

Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c(Å)
50	7.347	11.524	5.205
100	7.362	11.538	5.213
150	7.378	11.553	5.222
200	7.397	11.569	5.234
250	7.421	11.588	5.248
300	7.445	11.605	5.263
350	7.472	11.622	5.282
400	7.506	11.640	5.305
450	7.550	11.656	5.336
500	5.402	-	11.672
550	5.403	-	11.681
600	5.405	-	11.688
650	5.406	-	11.696
700	5.408	-	11.704
750	5.410	-	11.712
800	5.412	-	11.721
850	5.414	-	11.730
900	5.416	-	11.738
950	5.417	-	11.747
1000	5.419	-	11.755

Tableau (C.4): *Évolution des paramètres de maille du composé $LaNbO_4$ en fonction de la température.*

t(min)	0	10	20	30	40	50	60
pH	4.20	4.13	4.13	4.20	4.17	4.16	4.14
t(min)	71	81	156	168	180	195	210
pH	4.12	4.14	4.11	4.14	4.16	4.16	4.11
t(min)	225	241	256	272	286	301	318
pH	4.12	4.11	4.10	4.11	4.10	4.08	4.13
t(min)	330	346	361	375	391	1350	1365
pH	4.13	4.07	4.04	4.01	4.04	4.40	4.40

Tableau (C.5): *Évolution de pH en fonction du temps de $LaNb_3O_9$.*

Taux de dopage	Ba	Ta	Y	Sr–16	Sr
0	11.221	11.221	11.221	11.221	11.221
0.1	11.228	11.222	11.213	11.224	11.223
0.2	–	11.223	11.204	11.229	11.229
0.3	11.234	11.222	11.193	11.234	11.233
0.5	11.238	11.223	11.173	11.245	11.234
0.8	11.240	11.224	11.143	11.264	11.233
0.9	–	–	–	11.268	–
1	–	11.225	11.122	–	11.236
2	–	–	11.017	–	–
3	–	–	10.910	–	–
4	–	–	10.814	–	–

Tableau (C.6): *Évolution de paramètres de maille du composé $La_5NbMo_2O_{16}$ substitué en fonction de taux de dopage.*

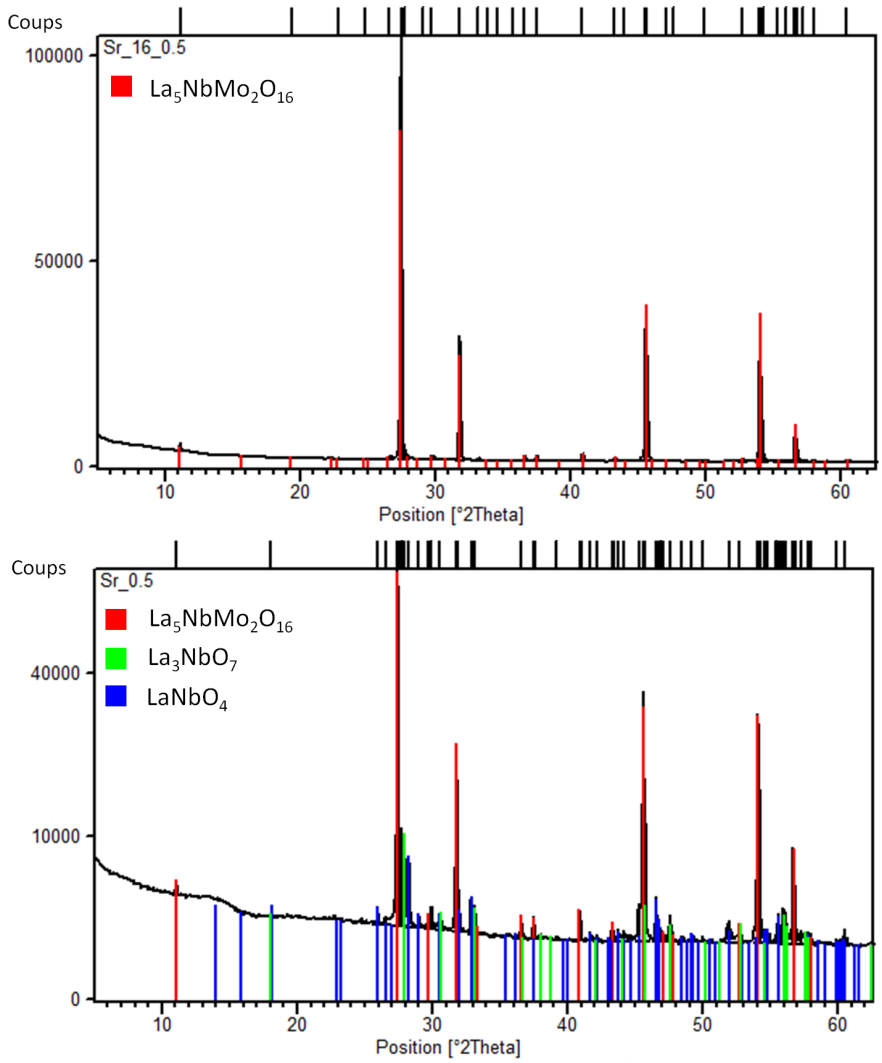


Figure (C.1): *Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons : Sr et Sr–16 au taux de dopage 0.5.*

Taux de dopage	$LaNbO_4$			La_3NbO_7			
	% massique	a (Å)	c (Å)	% massique	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.1	2.4	5.392	11.630	3.3	11.159	7.617	7.748
0.2	6.5	5.394	11.664	5.8	11.165	7.625	7.753
0.3	9.1	5.396	11.702	7.2	11.163	7.628	7.754
0.5	14.8	5.400	11.713	11.6	11.163	7.626	7.753
0.8	17.4	5.395	11.941	23.12	11.164	7.624	7.752
1	22.2	5.395	11.950	28.5	11.163	7.624	7.752

Tableau (C.7): *Pourcentages massiques des impuretés et leurs paramètres de maille dans la série Sr.*

Références

[1] Y. Du, Z. Jin, and P. Huang, "Thermodynamic calculation of the Zirconia–Calcia system," *J American Ceramic Society*, vol. 75, p. 3040–3048, Nov 1992.

[2] I. R. Evans, J. A. Howard, and J. S. Evans, "The crystal structure of α-$La_2Mo_2O_9$ and the structural origin of the oxide ion migration pathway," *Chemistry of materials*, vol. 17, no. 16, pp. 4074–4077, 2005.

[3] P. Slater, J. Sansom, and J. Tolchard, "Development of apatite–type oxide ion conductors," *The chemical record*, vol. 4, no. 6, pp. 373–384, 2004.

[4] E. Savchenko, N. Godina, and E. Keler, "Solid–phase reactions between pentoxides of niobium and tantalum and oxides of the rare–earth elements.," *pp 108-13 of Chemistry of High-Temperature Materials. Toropov, NA (ed.). New York, Consultants Bureau, 1969.*, 1969.

[5] C. J. Howard and Z. Zhang, "Structure for perovskites with layered ordering of a-site cations," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 60, no. 2, pp. 249–251, 2004.

[6] V. Yanovskii and V. Voronkova, "Refinement of phase equilibria in the La_2O_3-WO_3 system close to the composition 1 : 1," *Inorganic Materials*, vol. 19, no. 3, p. 375, 1983.

[7] M.-H. Chambrier, A. Le Bail, F. Giovannelli, A. Redjaimia, P. Florian, D. Massiot, E. Suard, and F. Goutenoire, "$La_{10}W_2O_{21}$: An Anion-Deficient Fluorite-Related Superstructure with Oxide Ion Conduction," *Inorg. Chem.*, vol. 53, p. 147–159, Jan 2014.

[8] D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. Ruiz-Morales, J. Irvine, and P. Núñez, "Electrical conductivity and redox stability of $La_2Mo_{2-x}W_xO_9$ materials," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4385–4395, aug 2005.

[9] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, "Phase stability and ionic conductivity in substituted $La_2W_2O_9$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 253–262, feb 2008.

[10] R. Roth and J. Waring, "Phase equilibria as related to crystal structure in the system niobium pentoxide–tungsten trioxide," *J Res Natl Bur Stand Sect A*, vol. 70, no. 4, pp. 281–303, 1966.

[11] J. Fournier, J. Fournier, and R. Kohlmuller, "Etude des systèmes La_2O_3-MoO_3, Y_2O_3-MoO_3, et des phases Ln_6MoO_{12}," *Bull. Soc. Chim. Fr*, vol. 12, pp. 4277–4279, 1970.

[12] B. Cros and H. Kerner-Czeskleba, "Synthèse et caractérisation des composés stable à °c dans le système La_2O_3-MoO_2-MoO_3," *Rev. Chim. Miner.*, vol. 15, p. 521, 1978.

[13] F. Alcaide, P.-L. Cabot, and E. Brillas, "Fuel cells for chemicals and energy cogeneration," *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 47–60, 2006.

[14] B. Steele, "Material science and engineering : the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems," *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 5, pp. 1053–1068, 2001.

[15] M.-H. Chambrier, *Analyse structurale au sein du diagramme de phase de La_2O_3-WO_3 et exploration des propriétés de conduction ionique.* PhD thesis, Le Mans, 2009.

[16] N. Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1, pp. 271–277, 2004.

[17] P. Lacorre, F. Goutenoire, and O. Bohnke, "Designing fast oxide–ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$," *Nature*, vol. 404, pp. 856–858, 2000.

[18] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications.* John Wiley & Sons, 2007.

[19] C. B. Vanpeteghem, R. J. Angel, J. Zhao, N. L. Ross, G. J. Redhammer, and F. Seifert, "The effect of oxygen vacancies and aluminium substitution on the high-pressure properties of brownmillerite–structured $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 35, no. 9, pp. 493–504, 2008.

[20] I. D. Brown, "Recent developments in the methods and applications of the bond valence model," *Chemical reviews*, vol. 109, no. 12, pp. 6858–6919, 2009.

[21] I. D. Brown and R. D. Shannon, "Empirical bond–strength–bond–length curves for oxides," *Acta Crystallographica*, vol. A29, pp. 266–282, January 1973.

[22] F. Valach, "A bond–valence approach to the semicoordination of copper–oxygen and copper–nitrogen complexes," *Polyhedron*, vol. 18, no. 5, pp. 699–706, 1999.

[23] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomie distances in halides and chaleogenides," *Acta Crystallographica*, vol. A32, pp. 751–767, 1976.

[24] J. C. Garcia, L. Scolfaro, A. Lino, V. Freire, G. Farias, C. Silva, H. L. Alves, S. Rodrigues, and E. da Silva Jr, "Structural, electronic, and optical properties of ZrO_2 from ab–initio calculations," *Journal of applied physics*, vol. 100, no. 10, p. 104103, 2006.

[25] J. Böhm, "Über das verglimmen einiger metalloxyde," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 149, no. 1, pp. 217–222, 1925.

[26] G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal ZrO_2," *Acta Crystallographica*, vol. 15, no. 11, pp. 1187–1187, 1962.

[27] S. Badwal and K. Foger, "Solid oxide electrolyte fuel cell review," *Ceramics International*, vol. 22, no. 3, pp. 257–265, 1996.

[28] S. R. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Deces-Petit, Y. Xie, R. Maric, and D. Ghosh, "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 493–502, 2007.

[29] F. Ciacchi, S. Badwal, and J. Drennan, "The system Y_2O_3-Sc_2O_3-ZrO_2 : Phase characterisation by XRD, TEM and optical microscopy," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 7, no. 3, pp. 185–195, 1991.

[30] V. Kharton, V., F. Marques, and A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics : a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, p. 135–149, Oct 2004.

[31] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, and A. A. Vecher, "Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO_2–based ceramic materials," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 61–81, 1999.

[32] M. Biswas, "Electrolyte materials for solid oxide fuel cell," *Journal of Powder Metallurgy & Mining*, vol. 2, no. 117, p. 2, 2013.

[33] W. Weppner, "Electronic transport properties and electrically induced p–n junction in ZrO_2 + 10 m/o Y_2O_3," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 305–314, 1977.

[34] N. Sammes and Z. Cai, "Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials," *Solid State Ionics*, vol. 100, no. 1, pp. 39–44, 1997.

[35] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 30–40, 2006.

[36] H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell," *Solid State Ionics*, vol. 36, no. 1, pp. 71–75, 1989.

[37] D. A. Andersson, S. I. Simak, N. V. Skorodumova, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, "Optimization of ionic conductivity in doped ceria," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, no. 10, pp. 3518–3521, 2006.

[38] D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, and R.-H. Song, "Synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis," *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 359–366, 2006.

[39] M. Marrero-Cruz, E. P. Hong, C. P. Jacobson, S. J. Visco, and L. C. DeJonghe, "Processing and properties of thin-film ceria based SOFC," *SOFC VIII, Electrochemical Society, Pennington NJ USA, Paris, France*, pp. 253–260, 2003.

[40] N. Bonanos, K. Knight, and B. Ellis, "Perovskite solid electrolytes : structure, transport properties and fuel cell applications," *Solid State Ionics*, vol. 79, pp. 161–170, 1995.

[41] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 63–94, 2000.

[42] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, "High temperature fuel cell with ceria–yttria solid electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no. 8, pp. 2077–2080, 1988.

[43] M. Morales, J. Pérez-Falcón, A. Moure, J. Tartaj, F. Espiell, and M. Segarra, "Performance and degradation of $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ electrolyte–supported cells in single–chamber configuration," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5451–5459, 2014.

[44] T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, "Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor," *Journal of the American chemical society*, vol. 116, no. 9, pp. 3801–3803, 1994.

[45] I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, and T. Koyama, "Electrical conductivity and mechanical properties of alumina–dispersed doped lanthanum gallates," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1, pp. 381–388, 2000.

[46] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C. Lewinsohn, and S. Baskaran, "Effect of A–site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 571–583, 1998.

[47] J. W. Stevenson, K. Hasinska, N. L. Canfield, and T. R. Armstrong, "Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg)$O_{3-\delta}$," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 9, pp. 3213–3218, 2000.

[48] Z. Bi, M. Cheng, Y. Dong, H. Wu, Y. She, and B. Yi, "Electrochemical evaluation of $La_{0.6}Sr_{0.4}Coo_3$ – $La_{0.45}Ce_{0.55}O_2$ composite cathodes for anode–supported $La_{0.45}Ce_{0.55}O_2$ – $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ bilayer electrolyte solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 7, pp. 655–661, 2005.

[49] A. V. Joshi, J. J. Steppan, D. M. Taylor, and S. Elangovan, "Solid electrolyte materials, devices, and applications," *Journal of electroceramics*, vol. 13, no. 1-3, pp. 619–625, 2004.

[50] S. Tao, F. W. Poulsen, G. Meng, and O. T. Sørensen, "High–temperature stability study of the oxygen–ion conductor $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x}$," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 1829–1833, 2000.

[51] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, and P. Lacorre, "Crystal structure of $La_2Mo_2O_9$, a new fast oxide–ion conductor," *Chemistry of materials*, vol. 12, no. 9, pp. 2575–2580, 2000.

[52] W. Jeitschko and A. Sleight, "Synthesis, properties and crystal structure of β-$SnWO_4$," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 28, no. 11, pp. 3174–3178, 1972.

[53] P. Lacorre, "The LPS concept, a new way to look at anionic conductors," *Solid State Sciences*, vol. 2, no. 8, pp. 755–758, 2000.

[54] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, and P. Lacorre, "Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $La_2Mo_2O_9$," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 1, p. 119–124, 2001.

[55] R. Vannier, "$Bi_4V_2O_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties," *Solid State Ionics*, vol. 157, p. 147–153, Feb 2003.

[56] V. Zhukovskii, E. Buyanova, Y. V. Emelyanova, M. Morozova, R. Shafigina, R. Zakharov, and V. Zhuravlev, "Synthesis, structure, and conductivity of BIMEVOX oxide ceramics," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 45, no. 5, pp. 512–519, 2009.

[57] G. Mairesse, P. Roussel, R. Vannier, M. Anne, and G. Nowogrocki, "Crystal structure determination of α-, β- and γ-$Bi_4V_2O_{11}$ polymorphs. Part II : crystal structure of α-$Bi_4V_2O_{11}$," *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 861–869, jun 2003.

[58] G. Mairesse, P. Roussel, R. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, and G. l. Nowogrocki, "Crystal structure determination of α, β and γ-$Bi_4V_2O_{11}$ polymorphs. Part I : γ and β-$Bi_4V_2O_{11}$," *Solid state sciences*, vol. 5, no. 6, pp. 851–859, 2003.

[59] F. Abraham, J. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, "The BIMEVOX series : a new family of high performances oxide ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 40, pp. 934–937, 1990.

[60] R. Vannier, S. Skinner, R. Chater, J. Kilner, and G. Mairesse, "Oxygen transfer in BIMEVOX materials," *Solid State Ionics*, vol. 160, no. 1, pp. 85–92, 2003.

[61] S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, "Ionic conductivity of $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Gd and Dy)," *Chemistry Letters*, no. 6, pp. 431–432, 1995.

[62] S. Nakayama and M. Sakamoto, "Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $Re_{10}Si_6O_{27}$ (Re = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 10, pp. 1413–1418, 1998.

[63] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, and K. Itoh, "Oxide ionic conductivity of apatite type $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ single crystal," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 4, pp. 507–510, 1999.

[64] J. Felsche, "Rare earth silicates with the apatite structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 266–275, 1972.

[65] P. Slater and J. Sansom, "The synthesis and characterisation of new apatite–type oxide ion conductors," in *Solid State Phenomena*, vol. 90, pp. 195–200, Trans Tech Publ, 2003.

[66] J. Sansom, D. Richings, and P. Slater, "A powder neutron diffraction study of the oxide–ion–conducting apatite-type phases, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$," *Solid State Ionics*, vol. 139, no. 3, pp. 205–210, 2001.

[67] J. R. Tolchard, M. S. Islam, and P. R. Slater, "Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 1956–1961, 2003.

[68] F. Goutenoire, S. Kodjikian, and E. Suard, "Extension of the $La_7Mo_7O_{30}$ structural type with $La_7Nb_3W_4O_{30}$ and $La_7Ta_3W_4O_{30}$ compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2811–2817, Sep 2005.

[69] F. Goutenoire, R. Retoux, E. Suard, and P. Lacorre, "Ab–initio determination of the novel Perovskite–related structure of $La_7Mo_7O_{30}$ from powder diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 142, p. 228–235, Jan 1999.

[70] N. Afonskii and M. Neiman, "Investigation of the phase composition of the La_2O_3–Ta_2O_5 system," *Inorganic Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 1137–1141, 1967.

[71] R. Hofmann and R. Gruehn, "Zur Darstellung und Struktur neuer Niobate $LnNb_7O_{19}$ (Ln= La, Ce)," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 602, no. 1, pp. 105–117, 1991.

[72] R. Hofmann and R. Gruehn, "Zur Darstellung und Struktur von $LaNb_5O_{14}$," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 590, no. 1, pp. 81–92, 1990.

[73] P. Iyer and A. Smith, "Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths," *Acta Crystallographica*, vol. 23, no. 5, pp. 740–746, 1967.

[74] L. N. Lykova and V. K. Trunov *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 21, p. 1630, 1976.

[75] L. N. Lykova and V. K. Trunov, "Polymorphism of $LaNbO_{14}$," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimi*, vol. 21, no. 6, pp. 1630–1631, 1976.

[76] V. Trunov and L. Kovba *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 11, p. 1298, 1966.

[77] P. Aldebert and J. Traverse, "Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de La_2O_3 et Nd_2O_3," *Materials Research Bulletin*, vol. 14, no. 3, pp. 303–323, 1979.

[78] J. B. Gruber, B. H. Justice, E. F. Westrum Jr, and B. Zandi, "Revisiting the thermophysical properties of the A–type hexagonal lanthanide sesquioxides between temperatures of 5K and 1000K," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 34, no. 4, pp. 457–473, 2002.

[79] L. Marsella and V. Fiorentini, "Structure and stability of rare–earth and transition–metal oxides," *Physical Review B*, vol. 69, no. 17, p. 172103, 2004.

[80] J. R. Rustad, "Density functional calculations of the enthalpies of formation of rare–earth orthophosphates," *American Mineralogist*, vol. 97, no. 5-6, pp. 791–799, 2012.

[81] B. Wu, M. Zinkevich, F. Aldinger, D. Wen, and L. Chen, "Ab–initio study on structure and phase transition of A– and B– type rare–earth sesquioxides Ln_2O_3 (Ln= La-Lu, Y, and Sc) based on density function theory," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 11, pp. 3280–3287, 2007.

[82] A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, D. Michel, and F. Robert, "Structural description of La_3NbO_7," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 116, no. 1, pp. 103–106, 1995.

[83] H. Rossell, "Fluorite–related phases Ln_3MO_7, Ln= rare earth, Y or Sc, M= Nb, Sb, or Ta : II. structure determination," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 115–122, 1979.

[84] Y. Doi, Y. Harada, and Y. Hinatsu, "Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln_3NbO_7 (Ln = lanthanides)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 4, pp. 709–715, 2009.

[85] L. Cai and J. C. Nino, "Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13, pp. 3971–3976, 2007.

[86] J. Vente, R. Helmholdt, and D. Ijdo, "The structure and magnetic properties of Pr_3MO_7 with M= Nb, Ta, and Sb," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 108, no. 1, pp. 18–23, 1994.

[87] L. Cai and J. C. Nino, "Synchrotron and neutron powder diffraction study of phase transition in weberite-type Nd_3NbO_7 and La_3NbO_7," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 8, pp. 2263–2271, 2011.

[88] N. Preux, A. Rolle, C. Merlin, M. Benamira, M. Malys, C. Estournes, A. Rubbens, and R.-N. Vannier, "La_3TaO_7 derivatives with Weberite structure type : Possible electrolytes for solid oxide fuel cells and high temperature electrolysers," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, p. 1351–1358, Nov 2010.

[89] H. Fjeld, K. Toyoura, R. Haugsrud, and T. Norby, "Proton mobility through a second order phase transition : theoretical and experimental study of $LaNbO_4$," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 35, p. 10313, 2010.

[90] L. Jian and C. Wayman, "Monoclinic–to–tetragonal phase transformation in a ceramic rare–earth orthoniobate, $LaNbO_4$," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 3, pp. 803–806, 1997.

[91] R. Haugsrud and T. Norby, "High–temperature proton conductivity in acceptor–doped $LaNbO_4$," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 13, pp. 1129–1135, 2006.

[92] W. David, "The high-temperature paraelastic structure of $LaNbO_4$," *Materials Research Bulletin*, vol. 18, p. 749–756, Jun 1983.

[93] J. Mariathasan, L. Finger, and R. Hazen, "High–pressure behavior of $LaNbO_4$," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 41, no. 3, pp. 179–184, 1985.

[94] M. Huse, A. Skilbred, M. Karlsson, S. G. Eriksson, T. Norby, R. Haugsrud, and C. S. Knee, "Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in $LaNbO_4$ and its relation to proton mobility," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 187, pp. 27–34, 2012.

[95] R. Haugsrud and T. Norby, "Proton conduction in rare–earth ortho–niobates and ortho–tantalates," *Nature Materials*, vol. 5, p. 193–196, Feb 2006.

[96] L. Carrillo, M. Villafuerte-Castrejon, G. Gonzalez, L. Sansores, L. Bucio, J. Duque, and R. Pomes, "Superstructure determination of the perovskite β–$La_{0.33}NbO_3$," *Journal of materials science*, vol. 35, no. 12, pp. 3047–3052, 2000.

[97] B. J. Kennedy, C. J. Howard, Y. Kubota, and K. Kato, "Phase transition behaviour in the a-site deficient perovskite oxide $La_{1/3}NbO_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, no. 12, pp. 4552–4556, 2004.

[98] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, "High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate," *Solid State Communications*, vol. 86, no. 10, pp. 689–693, 1993.

[99] Y. Kawakami, H. Ikuta, and M. Wakihara, "Ionic conduction of lithium for Perovskite–type compounds, $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ and $(Li_{0.25}La_{0.25})_{1-x}Sr_{0.5x}NbO_3$," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, no. 4, pp. 206–210, 1998.

[100] A. Abakumov, R. Shpanchenko, and E. Antipov, "Synthesis and properties of niobium bronzes $R_{1+x}Nb_3O_9$ (R= La, Ce, Nd)," *Materials research bulletin*, vol. 30, no. 1, pp. 97–103, 1995.

[101] S. Gavrikov, S. Putilin, and N. Zakharov, "Structure and defects of lanthanum pentatantalate," *Crystallography reports*, vol. 38, no. 2, pp. 243–248, 1993.

[102] U. Schaffrath and R. Gruehn, "$LaTa_5O_{14}$, ein Derivat der tetragonalen Wolframbronzen Präparation und Struktur," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 573, no. 1, pp. 107–118, 1989.

[103] E. Y. Rode *et al.*, "Systems formed by rare–earth element tungstates with sodium and strontium tungstates," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 13, no. 5, pp. 1451–1456, 1968.

[104] M. Yoshimura and A. Rouanet, "High temperature phase relation in the system La_2O_3 - WO_3," *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 2, pp. 151–158, 1976.

[105] F. Casteels, M. Brabers, and R. DePaus, "Thermodynamic stability and phase equilibriums in the system lanthanum-thorium-tungsten-oxygen," *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, vol. 16, no. 4, pp. 424–436, 1980.

[106] A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López, and P. Núñez, "New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate La_6WO_{12} prepared by freeze–drying synthesis," *Dalton Transactions*, no. 46, pp. 10273–10283, 2009.

[107] M.-H. Chambrier, R. Ibberson, and F. Goutenoire, "Structure determination of α–$La_6W_2O_{15}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 1297–1302, Jun 2010.

[108] M.-H. Chambrier, A. Le Bail, S. Kodjikian, E. Suard, and F. Goutenoire, "Structure determination of $La_{18}W_{10}O_{57}$," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 6566–6572, Jul 2009.

[109] J. Collado, M. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, and S. Bruque, "Synthesis, structures, and thermal expansion of the $La_2W_{2-x}Mo_xO_9$ Series," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 167, pp. 80–85, aug 2002.

[110] Y. Laligant, A. Le Bail, and F. Goutenoire, "Ab–Initio Structure Determination of Lanthanum Cyclo-tetratungstate α-$La_2W_2O_9$ from X–ray and Neutron Powder Diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 159, p. 223–227, Jun 2001.

[111] M. Gärtner, D. Abeln, A. Pring, M. Wilde, and A. Reller, "Synthesis, structure, and reactivity of novel lanthanum tungstates," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 111, p. 128–133, Jul 1994.

[112] L. Fiegel, G. Mohanty, and J. Healy, "Equilibrium diagram of the system Nb_2O_5-WO_3," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 9, no. 3, pp. 365–369, 1964.

[113] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz, "Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 429–434, 1979.

[114] S. Andersson, "The crystal structure of N–Nb_2O_5, prepared in the presence of small amounts of LiF," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 351, no. 1-2, pp. 106–112, 1967.

[115] K. Kato, "Structure refinement of H–Nb_2O_5," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 32, no. 3, pp. 764–767, 1976.

[116] B. Gatehouse and A. Wadsley, "The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide," *Acta Crystallographica*, vol. 17, no. 12, pp. 1545–1554, 1964.

[117] T. Ercit, "Refinement of the structure of ζ-Nb_2O_5 and its relationship to the rutile and thoreaulite structures," *Mineralogy and Petrology*, vol. 43, no. 3, pp. 217–223, 1991.

[118] R. Roth and A. Wadsley, "Multiple phase formation in the binary system Nb_2O_5-WO_3. II. The structure of the monoclinic phases $WNb_{12}O_{33}$ and $W_5Nb_{16}O_{55}$," *Acta Crystallographica*, vol. 19, no. 1, pp. 32–38, 1965.

[119] S. Andersson, W. Mumme, and A. Wadsley, "Multiple phase formation in the binary system Nb_2O_5-WO_3. the structure of $W_4Nb_{26}O_{77}$, an ordered intergrowth of the adjoining compounds $WNb_{12}O_{33}$ and $W_3Nb_{14}O_{44}$," *Acta Crystallographica*, vol. 21, no. 5, pp. 802–808, 1966.

[120] R. Roth and A. Wadsley, "Multiple phase formation in the binary system Nb_2O_5-WO_3. III. The structures of the tetragonal phases $W_3Nb_{14}O_{44}$ and $W_8Nb_{18}O_{69}$," *Acta Crystallographica*, vol. 19, no. 1, pp. 38–42, 1965.

[121] R. S. Roth and A. D. Wadsley, "Multiple phase formation in the binary system Nb_2O_5–WO_4 . IV. The block principle," *Acta Crystallographica*, vol. 19, p. 42–47, Jul 1965.

[122] M. Lundberg, M. Lundeland, K. Marøy, M. J. Tricker, and S. Svensson, "The crystal structure of Nb_2WO_8," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 26, p. 2932–2940, 1972.

[123] N. Stephenson, "A structural investigation of some stable phases in the region Nb_2O_5. WO_3-WO_3," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 24, no. 5, pp. 637–653, 1968.

[124] D. Craig and N. Stephenson, "The crystal structure of $Nb_8W_9O_{47}$," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 25, no. 10, pp. 2071–2083, 1969.

[125] A. W. Sleight, "Crystal structure of $Nb_{16}W_{18}O_{97}$ a member of a $(MeO)_xMeO_3$ family of compounds," *Acta Chemîca Scandinavica*, vol. 20, no. 4, p. 1102, 1966.

[126] E. Y. Rode, G. V. Lysanova, and L. Z. Gokhman, "Phase diagrams of systems formed by oxides of rare earth elements and molybdenum trioxide," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, vol. 7, pp. 2101–2103, 1971.

[127] V. Brizé, S. Georges, S. Kodjikian, E. Suard, and F. Goutenoire, "$La_6Mo_8O_{33}$: a new ordered defect scheelite superstructure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, pp. 2617–2627, Jul 2004.

[128] K. E. McIlvried and G. J. McCarthy *ICDD Grant-in-Aid*, vol. Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, 1972.

[129] F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev, and M. Mokhosoev *Russian journal of inorganic chemistry (English translation)*, vol. 14, p. 1558, 1969.

[130] J. Xue, M. R. Antonio, and L. Soderholm, "Polymorphs of Ln_2MoO_6 : a neutron diffraction investigation of the crystal structures of La_2MoO_6 and Tb_2MoO_6," *Chemistry of materials*, vol. 7, no. 2, pp. 333–340, 1995.

[131] W. Jeitschko, "Crystal structure of $la_2(moo_4)_3$, a new ordered defect scheelite type," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 29, no. 10, pp. 2074–2081, 1973.

[132] F. Dubois, F. Goutenoire, Y. Laligant, E. Suard, and P. Lacorre, "Ab-initio determination of $La_2Mo_4O_{15}$ crystal structure from X-rays and Neutron Powder Diffraction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 159, pp. 228–233, Jun 2001. Pas de conduction ionique, structure pas jolie.

[133] H. Naruke and T. Yamase, "Structural investigation of $R_2Mo_4O_{15}$ (R=La, Nd, Sm), and polymorphs of the $R_2Mo_4O_{15}$ (R=rare earth) family," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, p. 407–417, Jul 2003.

[134] P. Afanasiev, "Structure and properties of the $Mo_3Nb_2O_{14}$ oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 39, pp. 18293–18300, 2005.

[135] T. Y. Kardash, L. Plyasova, V. Bondareva, and A. Shmakov, "Refinement of the cation distribution in Nb–Mo double oxide," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 49, no. 4, pp. 701–707, 2008.

[136] P. E. Werner, "Trial–and–error computer methods for the indexing of unknown powder patterns," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 120, pp. 375–387, 1964.

[137] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProfSuite Program.*

[138] N. Almelo, *X'Pert High Score Plus.* PANalytical, 2004.

[139] A. Le Bail, "Monte Carlo indexing with McMaille," *Powder Diffraction*, vol. 19, no. 03, pp. 249–254, 2004.

[140] P. M. de Wolff, "A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 1, pp. 108–113, Jun 1968.

[141] A. Le Bail, H. Duroy, and J. Fourquet, "Ab-initio structure determination of $LiSbWO_8$ by X–ray powder diffraction," *Materials Research Bulletin*, vol. 23, pp. 447–452, 1988.

[142] D. Johnson and A. ZView, "Software program for ies analysis," *Version*, vol. 2, pp. 1990–2005, 2009.

[143] L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wikstroem, and S. Wold, *Design of experiments : principles and applications*. 2008.

[144] H. Scheffe, "The simplex-centroid design for experiments with mixtures," *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pp. 235–263, 1963.

[145] J. A. Cornell, "Experiments with mixtures : an update and bibliography," *Technometrics*, vol. 21, no. 1, pp. 95–106, 1979.

[146] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, and G. Nénert, "The HighScore suite," *Powder Diffraction*, vol. 29, p. S13–S18, Oct 2014.

[147] H. Wold, "Soft modeling by latent variables : the nonlinear iterative partial least squares approach," *Perspectives in probability and statistics, papers in honour of MS Bartlett*, pp. 520–540, 1975.

[148] M. Stone and R. J. Brooks, "Continuum regression : cross-validated sequentially constructed prediction embracing ordinary least squares, partial least squares and principal components regression," *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pp. 237–269, 1990.

[149] E. Harrington, "The desirability function," *Industrial quality control*, vol. 21, no. 10, pp. 494–498, 1965.

[150] G. Derringer and R. Suich, "Simultaneous optimization of several response variables," *Journal of quality technology*, vol. 12, no. 4, pp. 214–219, 1980.

[151] T. Timchenko, L. Petushkova, E. Pobedimskaya, and A. Pashkova, "A New Lanthanum Oxytungstate $2La_2O_3$- $3WO_3$," *Soviet Physics Doklady*, vol. 14, p. 188, 1969.

[152] A. Le Bail, "ESPOIR : A program for solving structures by Monte Carlo analysis of powder diffraction data," *Materials Science Forum*, vol. 378-381, pp. 65–70, 2001.

[153] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, Jun 1969.

[154] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, pp. 79–83, Apr 1987.

[155] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, *et al.*, "High–pressure structural study of the scheelite tungstates $CaWO_4$ and $SrWO_4$," *Physical Review B : Condensed Matter*, vol. 72, no. 17, p. 174106, 2005.

[156] P.-H. Hubert, "The sample was obtained by heating the mixture La_2O_3, MoO_3 and MoO_2 at 1250C for 1 hour in pure argon atmosphere.," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 269c, p. 1287, 1969.

[157] M. Martínez-Lope, J. Alonso, D. Sheptyakov, and V. Pomjakushin, "Preparation and structural study from neutron diffraction data of $Pr_5Mo_3O_{16}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 2974–2978, Dec 2010.

[158] O. A. Alekseeva, A. B. Gagor, A. Pietraszko, N. I. Sorokina, N. B. Bolotina, V. V. Artemov, E. P. Kharitonova, and V. I. Voronkova, "Crystal structure of the oxygen conducting compound $Nd_5Mo_3O_{16}$," *Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials*, vol. 227, pp. 869–875, Dec 2012.

[159] J. D. Gale, "Gulp : A computer program for the symmetry–adapted simulation of solids," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, pp. 629–637, 1997.

[160] N. Preux, A. Rolle, C. Merlin, M. Benamira, M. Malys, C. Estournes, A. Rubbens, and R.-N. Vannier, "La_3TaO_7 derivatives with weberite structure type : Possible electrolytes for solid oxide fuel cells and high temperature electrolysers," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 11, pp. 1351 – 1358, 2010.

[161] B. G. Dick and A. W. Overhauser, "Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals," *Phys. Rev.*, vol. 112, pp. 90–103, Oct 1958.

[162] N. L. Allan, T. H. K. Barron, and J. A. O. Bruno, "The zero static internal stress approximation in lattice dynamics, and the calculation of isotope effects on molar volumes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 18, pp. 8300–8303, 1996.

[163] E. Orgaz and A. Huanosta, "Electric transport properties of the β–$LnNb_3O_9$ phases (Ln = La, Ce, Pr, and Nd)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 97, pp. 65–73, mar 1992.

[164] A. P. Pivovarova, V. I. Strakhov, V. P. Popov, and P. A. Tikhonov, "Electrical conduction of lanthanum metaniobate," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 43, no. 1/2, pp. 43–44, 2002.

[165] S. Ebisu, T. Sogabe, M. Hayashi, and S. Nagata, "Electrical resistivity in carrier–doped RNb_3O_9 (R= La, Ce, Pr and Nd)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, no. 6, pp. 869–874, 2000.

[166] I. Animitsa, A. Iakovleva, and K. Belova, "Electrical properties and water incorporation in A–site deficient perovskite $La_{1-x}Ba_xNb_3O_{9-0.5x}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 238, pp. 156–161, jun 2016.

[167] A. George and A. Virkar, "Mixed iono–electronic conduction in β–$LaNb_3O_9$," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 49, pp. 743–751, jan 1988.

[168] J. Visser, "A fully automatic program for finding the unit cell from powder data," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 3, pp. 89–95, 1969.

[169] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, "Crystallographic computing system jana2006 : general features," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 229, no. 5, pp. 345–352, 2014.

[170] L. Palatinus, D. Jacob, P. Cuvillier, M. Klementová, W. Sinkler, and L. D. Marks, "Structure refinement from precession electron diffraction data," *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, vol. 69, no. 2, pp. 171–188, 2013.

[171] L. Palatinus, V. Petříček, and C. A. Corrêa, "Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction : theory and implementation," *Acta Crystallographica Section A : Foundations and Advances*, vol. 71, no. 2, pp. 235–244, 2015.

[172] M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and chemistry of perovskites," *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, 2007.

[173] Y. A. Abramov, V. Tsirelson, V. Zavodnik, S. Ivanov, and I. Brown, "The chemical bond and atomic displacements in $SrTiO_3$ from x-ray diffraction analysis," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 51, no. 6, pp. 942–951, 1995.

[174] A. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure–a review of its role in ceramic science and technology," *Material Research Innovations*, vol. 4, no. 1, pp. 3–26, 2000.

[175] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, p. 477–485, May 1926.

[176] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, and W. Schulze, "Orthorhombic perovskite $CaTiO_3$ and $CdTiO_3$: structure and space group," *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 43, no. 9, pp. 1668–1674, 1987.

[177] H. Kay and P. Bailey, "Structure and properties of $CaTiO_3$," *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 3, pp. 219–226, 1957.

[178] M. L. Moreira, E. C. Paris, G. S. do Nascimento, V. M. Longo, J. R. Sambrano, V. R. Mastelaro, M. I. Bernardi, J. Andrés, J. A. Varela, and E. Longo, "Structural and optical properties of $CaTiO_3$ perovskite-based materials obtained by microwave–assisted hydrothermal synthesis : an experimental and theoretical insight," *Acta Materialia*, vol. 57, no. 17, pp. 5174–5185, 2009.

[179] M. Yashima and R. Ali, "Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite $CaTiO_3$," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 2, pp. 120–126, 2009.

[180] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, vol. 1. John Wiley & Sons, 1965.

[181] R. G. Dickinson, "The crystal structures of wulfenite and scheelite," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 42, no. 1, pp. 85–93, 1920.

[182] M. Subramanian, G. Aravamudan, and G. S. Rao, "Oxide pyrochlores – a review," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143, 1983.

[183] O. Knop, F. Brisse, and L. Castelliz, "Determination of the crystal structure of erbium titanate, $Er_2Ti_2O_7$, by X–ray and neutron diffraction," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 10, pp. 2812–2826, 1965.

[184] B. C. Chakoumakos, "Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 53, p. 120–129, Jun 1984.

[185] J. Pannetier and J. Lucas, "Nouvelle description de la structure pyrochlore le compose $Cd_2Nb_2O_6S$," *Materials Research Bulletin*, vol. 5, p. 797–805, Sep 1970.

[186] H. Horowitz, J. Longo, and J. Lewandowski, "New oxide pyrochlores : $A_2B_{2-x}A_xO_{7-y}$ (A= Pb, Bi ; B= Ru, Ir)," *Materials Research Bulletin*, vol. 16, no. 5, pp. 489–496, 1981.

[187] L. Cai and J. C. Nino, "Complex ceramic structures. i. Weberites," *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 65, p. 269–290, May 2009.

[188] I. E. Grey and R. S. Roth, "New calcium tantalate polytypes in the system $Ca_2Ta_2O_7$–$Sm_2Ti_2O_7$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 150, p. 167–177, Feb 2000.

[189] L. Cai and J. C. Nino, "Phase formation and dielectric properties of $Ln_2(Ln'_{0.5}Nb_{0.5})_2O_7$ (Ln=rare earth element)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 307–313, Jan 2010.

[190] M. Wakeshima, H. Nishimine, and Y. Hinatsu, "Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates Re_3TaO_7 (Re = rare earths)," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, no. 23, p. 4103, 2004.

[191] W. R. Gemmill, M. D. Smith, Y. A. Mozharivsky, G. J. Miller, and H.-C. zur Loye, "Crystal growth, structural transitions, and magnetic properties of the Fluorite–related osmates : Sm_3OsO_7, Eu_3OsO_7, and Gd_3OsO_7," *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 7047–7055, oct 2005.

[192] O. Yakubovich, V. Urusov, W. Massa, G. Frenzen, and D. Babel, "Structure of $Na_2Fe_2F_7$ and structural relations in the family of weberites $Na_2M^{II}M^{III}F_7$," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 619, no. 11, pp. 1909–1919, 1993.

[193] A. Byström *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi*, vol. 18 (10), 1944.

[194] G. Giuseppetti and C. Tadini, "Re–examination of the crystal structure of weberite," *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, vol. 25, no. 1, pp. 57–62, 1978.

[195] O. Knop, T. Cameron, and K. Jochem, "What is the true space group of weberite ?," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 43, p. 213–221, Jul 1982.

[196] Y. Laligant, Y. Calage, G. Heger, J. Pannetier, and G. Ferey, "Ordered magnetic frustration," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 78, p. 66–77, Jan 1989.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Université du Maine

Thèse de Doctorat

Tuong-Dan VU

Etude des diagrammes de phases ternaires La_2O_3 - Nb_2O_5 - $(W/Mo)O_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique

Study of ternary phase diagrams La_2O_3 - Nb_2O_5 - $(W/Mo)O_3$ and investigation of ionic conduction properties

Résumé

$La_2Mo_2O_9$, premier composé de la famille LAMOX, est intéressant pour des applications comme électrolyte dans des piles à combustible car il présente une conductivité ionique élevée. Il a été découvert durant l'investigation du diagramme de phases de La_2O_3 - MoO_3. Cela montre bien le rôle important de l'étude de diagrammes de phase dans la découverte de nouveaux matériaux qui est devenue un objectif majeur de nombreux chimistes du solide.
Selon ce concept, les deux diagrammes de phases ternaires La_2O_3-Nb_2O_5-WO_3 et La_2O_3-Nb_2O_5-MoO_3 ont été explorés et analysés pour la première fois en utilisant la synthèse par voie solide. Les structures des échantillons obtenus ont été caractérisées par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre et par microscopie électronique en transmission tandis que leurs propriétés électriques ont été testées par spectroscopie d'impédance complexe sur des pastilles frittées.
La majorité des zones mono-, bi- et tri-phasées de ces deux diagrammes ont été définies. Plus particulièrement, les structures de deux nouvelles phases La_3NbWO_{10} et $La_5NbMo_2O_{16}$ ont été résolues ab-initio. La connaissance des structures des 2 nouveaux composés a permis une meilleure approche du diagramme de phase ternaire. D'une part, la maille La_3NbWO_{10} est une surstructure de la maille fluorine ($2a_F$*$2a_F$*$2a_F$) avec un axe c allongé. En considérant la formulation $La_{18}Nb_6W_6\square_2O_{60}\square_4$ (Z = 6), on constate aisément que la structure présente 2 types de défauts: des lacunes anioniques et cationiques sur les sites des atomes d'oxygène et de lanthane. D'autre part, la phase $La_5NbMo_2O_{16}$ est un isotype du composé $Pr_5Mo_3O_{16}$. Sa maille correspond aussi à une surstructure fluorine. Elle cristallise dans un système cubique (a = 11.22 Å) avec le groupe d'espace rare $Pn\bar{3}n$. Ce composé est prometteur puisqu'il présente une conductivité par les ions oxyde proche de celle de $La_2Mo_2O_9$ à basse température.

Mots clés
Oxydes, matériaux, conduction ionique, diagramme de phases ternaire, DRX, MET

Abstract

$La_2Mo_2O_9$, the first compound in the LAMOX family, is interesting for its applications as electrolytes in fuel cells because it presents a high ionic conductivity. It was discovered during the investigation of La_2O_3 - MoO_3 phase diagram. That shows the important role of phase diagram study in the discovery of new materials which has become a major objective of many solid chemists.
In this concept, two ternary phase diagrams of La_2O_3-Nb_2O_5-WO_3 and La_2O_3-Nb_2O_5-MoO_3 were explored and analyzed for the first time using the solid-state synthesis. The structures of the obtained samples were characterized by the powder X-ray and neutron diffraction and by the transmission electronic microscopy. Besides, their electric properties were tested by the complex impedance spectroscopy on sintered pellets.
As results, most of the mono-, bi-, tri-phase zones in the title phase diagrams have been defined. Particularly, during the phase-diagram investigation, the structures of two new phases La_3NbWO_{10} and $La_5NbMo_2O_{16}$ were ab-initio resolved. Firstly, the La_3NbWO_{10} cell is a superstructure of a fluorine ($2a_F$*$2a_F$*$2a_F$) with the lengthened c axis. Considering the $La_{18}Nb_6W_6\square_2O_{60}\square_4$ (Z = 6) formulation, we can easily note that the structure presents 2 types of defaults: cationic and anionic vacancies. Secondly, the $La_5NbMo_2O_{16}$ phase is isotype of $Pr_5Mo_3O_{16}$ compound. Its cell is also a fluorine superstruture. It crystallized in a cubic system (a = 11.22 Å) with the space group $Pn\bar{3}n$. The compound is promising because it presents an oxygen conductivity comparable to that of $La_2Mo_2O_9$ at low temperature.

Key Words
Oxides, materials, ionic conduction, ternary phase diagram, XRD, TEM

L'Université Bretagne Loire