



**HAL**  
open science

# Diagramme de phases ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ : exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations

Antoine Pautonnier

## ► To cite this version:

Antoine Pautonnier. Diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  : exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations. Chimie inorganique. Le Mans Université, 2021. Français. NNT : 2021LEMA1005 . tel-03515004

**HAL Id: tel-03515004**

**<https://theses.hal.science/tel-03515004>**

Submitted on 6 Jan 2022

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE INORGANIQUE

LE MANS UNIVERSITE  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : *Chimie Inorganique*

Par

**Antoine PAUTONNIER**

## Diagramme de phases ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

Exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations

Thèse présentée et soutenue à Le Mans, le 10 mai 2021

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans – UMR CNRS 6283

Thèse N° : 2021LEMA1005

### Rapporteurs avant soutenance :

Christelle GOUTAUDIER  
Fabien GIOVANNELLI

Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1  
Maître de conférences, Université de Tours

### Composition du Jury :

Président :

François GOUTENOIRE

Professeur, Le Mans Université

Examineurs :

Christelle GOUTAUDIER  
Jenny JOUIN  
Fabien GIOVANNELLI  
Pierre-Eymeric JANOLIN

Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1  
Chargée de recherches CNRS, Université de Limoges  
Maître de conférences, Université de Tours  
Professeur, CentraleSupélec – Université Paris-Saclay

Dir. de thèse :

Philippe LACORRE

Directeur de recherches CNRS, Le Mans Université

Co-enc. de thèse :

Sandrine COSTE

Maître de conférences, Le Mans Université

Co-enc. de thèse :

Maud BARRE

Maître de conférences, Le Mans Université

- Le point remplace la virgule comme séparateur décimal.
- Les références bibliographiques sont indiquées à la fin de chaque chapitre.



# Remerciements

Ce manuscrit a été rédigé suite à des travaux de recherche réalisés au sein de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) de Le Mans Université dans le cadre d'un financement ministériel. Je tiens donc à commencer par remercier M. Laurent FONTAINE, directeur de l'IMMM, et Mme Marie-Pierre CROSNIER-LOPEZ, responsable de l'équipe Oxydes et Fluorures à laquelle j'appartenais, pour m'avoir accueilli respectivement dans leur laboratoire et leur équipe.

Je tiens également à remercier Mme Christelle GOUTAUDIER, Professeure à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et M. Fabien GIOVANNELLI, Maître de Conférences à l'Université de Tours, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et de participer au jury de ma thèse. Je remercie également les autres membres du jury M. Pierre-Eymeric JANOLIN, Professeur à CentraleSupélec, Mme Jenny JOUIN, Chargée de recherche CNRS à l'Université de Limoges et plus particulièrement M. François GOUTENOIRE, Professeur à Le Mans Université qui l'a présidé. Mes remerciements sont aussi adressés aux membres de mon comité de suivi individuel M. Fabien GIOVANNELLI et M. Gwenaël CORBEL.

Je veux maintenant adresser mes plus sincères remerciements à M. Philippe LACORRE pour avoir dirigé cette thèse, m'avoir guidé dans de nombreuses directions et pistes permettant l'avancement de ce travail, m'avoir apporté énormément de connaissances dans de très nombreux sujets et pour sa très grande minutie dans les corrections et améliorations nécessaires à ce manuscrit et à la préparation de la soutenance. Je remercie également Mme Sandrine COSTE, co-encadrante de cette thèse, pour sa bonne humeur communicative, sa disponibilité et ses précieux conseils dans de nombreux sujets et surtout concernant les méthodologies de synthèses par chimie douce et la mise en forme des matériaux. Mes plus chaleureux remerciements vont à Mme Maud BARRE, co-encadrante de cette thèse, pour son sourire en toutes circonstances, ses précieux conseils scientifiques notamment concernant les propriétés de conduction et les très bons moments partagés que ce soit au laboratoire ou en dehors lors de divers événements de diffusion de la culture scientifique. Un énorme merci à tous les trois d'être présents avec moi depuis le début et de m'avoir emmené de mon stage de Master 1 jusqu'à la fin de cette thèse de doctorat.

Je tiens à remercier Mme Sandy AUGUSTE et M. François GOUTENOIRE pour leur expertise et leurs conseils en diffraction des rayons X. Je veux également adresser mes remerciements à M. Anthony ROUSSEAU et M. Yohann BLIN pour les observations par microscopies électroniques, les études qui en ont découlées, leur bonne humeur inarrêtable et les très bons moments passés en leur compagnie. Je remercie aussi M. Cyrille GALVEN et M. Jean-Yves BOTQUELEN pour les aides techniques et matériels qu'ils ont pu me donner. Je tiens à remercier M. Karim ADIL, jamais avare en conseils et toujours de bonne humeur. J'adresse également mes remerciements à tous les autres membres de l'équipe Oxydes et Fluorures.

Je veux également remercier les trois autres doctorants de l'équipe avec qui j'ai passé la majorité de cette thèse : M. Batiste CLAVIER, mon collègue de bureau avec qui j'ai tant discuté en

travaillant, Mme Manel MISSAOUI, une incroyable physicienne d'une très grande gentillesse, et M. Kévin LEMOINE, toujours de bonne humeur et à l'origine de mon implication associative dans l'université. Tous trois ayant soutenu leurs thèses plus d'un an avant moi, ils ont laissé leur place dans l'équipe à deux nouvelles doctorantes : Mme Qiong YE, ma nouvelle collègue du bureau qui m'impressionne pour avoir repris ses études dans une langue étrangère et être arrivée jusqu'en thèse, et Mme Valentine GENOT qui est passée d'étudiante à qui j'ai enseigné en L3 à collègue doctorante. En parlant des doctorants, je veux également remercier l'intégralité des membres de l'Association des Doctorants de l'Université du Mans (ADoUM) dont j'ai eu la chance d'être le président pendant 2 ans et avec qui nous avons passé de très bons moments qu'ils soient scientifiques et interdisciplinaires (avec des chimistes, des physiciens, des biologistes, des historiens, des géographes, des juristes...) ou festifs. Je remercie donc plus particulièrement mes deux collègues du bureau de l'ADoUM : Mme Charlotte SAVERNA, secrétaire, et M. Thibault ABILY, trésorier, tous deux doctorants en acoustique. Je remercie également Mme Lingsam TEA, chimiste des polymères, ma colistière en tant que représentants des doctorants au conseil d'administration de la Faculté des Sciences.

Je veux également remercier les stagiaires de Master 2 que j'ai encadrés et qui ont plus ou moins participé à ce travail de recherche : Mme Lucile FEGER (sur le projet MEGAEM), Mme Alyssa LAROCHELLE et M. Philippe Igor DISSAKE KOTTO 2EME.

En parallèle de cette thèse, j'ai eu la chance d'enseigner à la Faculté des Sciences et à l'IUT. Je remercie donc toutes les personnes m'ayant donné cette chance et m'ayant aidé pour le faire du mieux possible. Je veux remercier plus fortement deux personnes en particulier : Mme Christelle PICHON et M. Yohann BLIN, responsables des salles de TP sans qui je n'aurais rien pu faire. J'ai également pu participer à de nombreux événements de diffusion de la culture scientifiques qu'ils soient grand public ou à destination de groupes scolaires. Pour cela, je veux chaleureusement remercier Mme Ingrid SILPA, responsable du pôle culture scientifique de l'Université, et Mme Maud BARRE, responsable de la culture scientifique de l'IMMM. Je remercie aussi la ville du Mans qui, en partenariat avec l'université, m'a fait confiance pour animer des temps d'activité périscolaire sur la chimie dans diverses écoles de la ville.

Je remercie également les membres du Laboratoire de l'Etat Solide Ionique de l'Université de Vilnius en Lituanie et plus particulièrement Tomas ŠALKUS et Edvardas KAZAKEVIČIUS pour les conversations scientifiques et surtout la découverte de la Lituanie lors des deux voyages que j'y ai effectués durant cette thèse.

Finalement, mes derniers remerciements, mais certainement les plus importants, vont à ma famille et plus particulièrement à mes parents et à ma sœur. Merci à vous d'avoir toujours été là depuis le début de mes études (et de m'avoir permis d'étudier dans les meilleures conditions possibles) et de m'avoir toujours encouragé à faire ce que je voulais. Merci d'avoir été là dans les bons comme les mauvais moments de la préparation de cette thèse.

# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
Sommaire .....	7
1. Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	11
1.1. Rappels sur la lecture de diagrammes de phases binaires et ternaires .....	11
1.1.1. Utilisation d'un diagramme binaire.....	11
1.1.2. Utilisation d'un diagramme ternaire .....	12
1.2. Les oxydes de base.....	13
1.2.1. L'oxyde de lanthane.....	13
1.2.2. L'oxyde de molybdène .....	14
1.2.3. L'oxyde de silicium (silice) .....	15
1.3. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ .....	16
1.3.1. Le composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ ».....	19
1.3.2. Le composé $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ .....	20
1.3.3. Les composé $\text{La}_4\text{MoO}_9$ et $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .....	21
1.3.4. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ .....	22
1.3.5. Le composé $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .....	23
1.3.6. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	23
1.3.7. Les composés $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ : des scheelites.....	30
1.3.8. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ .....	30
1.3.9. Le composé $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ .....	30
1.3.10. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	31
1.4. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	32
1.4.1. Le composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	34
1.4.2. La solution solide $\text{La}_{28/3+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ( $-13/75 \leq x \leq 4/15$ ) .....	35
1.4.3. Le composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	39
1.5. Le diagramme binaire $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	40
1.6. Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	41
1.7. Structure et propriétés des scheelites $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	41

1.7.1.	Généralités sur les scheelites .....	41
1.7.2.	Propriétés des composés de type scheelite .....	45
1.7.3.	Le composé $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	45
1.7.4.	Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	46
1.7.5.	Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	47
2.	Les microstructures de type core-shell.....	48
2.1.	Techniques de synthèse de microstructures de type core-shell .....	49
2.1.1.	Synthèses par réactions de polymérisation .....	49
2.1.2.	Synthèses à partir d'émulsions .....	49
2.1.3.	Synthèses par hétérocoagulation .....	51
2.1.4.	Synthèses par dépôts de coquille sur le cœur .....	51
2.1.5.	Synthèses par ultrasons .....	53
2.1.6.	Synthèse par la méthode de Stöber modifiée .....	53
2.2.	Propriétés des composites de microstructures de type core-shell.....	55
2.2.1.	Stabilité des composés .....	55
2.2.2.	Propriétés électriques .....	56
2.2.3.	Autres propriétés.....	57
	Références .....	58

## **Chapitre 2 : Techniques de synthèse et de caractérisation ..... 71**

	Sommaire .....	73
1.	Voies de synthèse et mise en forme des échantillons .....	75
1.1.	Voies de synthèse .....	75
1.1.1.	Synthèse par voie solide.....	75
1.1.2.	Synthèse par voie polyol.....	76
1.1.3.	Synthèses par imprégnation(s).....	78
1.2.	Mise en forme des échantillons .....	80
1.2.1.	Mise en forme .....	80
1.2.2.	Frittage.....	80
2.	Techniques de caractérisation.....	81
2.1.	Diffraction des rayons X.....	81
2.1.1.	Appareillage et mesures .....	81
2.1.2.	Identification de phases, affinement de profil par Pattern Matching et affinement de structure par méthode Rietveld .....	81
2.1.3.	Simulation et affinement des désordres d'empilement.....	82



2.1.4.	Quantification d'une phase amorphe par méthode de l'étalon interne .....	83
2.2.	Analyses thermiques .....	83
2.2.1.	Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG) .....	83
2.2.2.	Dilatométrie .....	84
2.3.	Microscopies électroniques .....	84
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	84
2.3.2.	Microscopie électronique en transmission (MET) .....	84
2.4.	Spectroscopie d'impédance complexe .....	85
2.4.1.	Appareillage et mesures .....	85
2.4.2.	Affinement et exploitation des résultats .....	85
	Références .....	88

### **Chapitre 3 : Réalisation de composites de type core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – Oxyapatite .....**

	Sommaire .....	91
1.	Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{SiO}_2$ .....	93
1.1.	Synthèse et mise en forme des composés .....	93
1.1.1.	Synthèses par le procédé polyol .....	93
1.1.2.	Microstructure des poudres .....	94
1.1.3.	Densification des poudres .....	96
1.1.4.	Microstructure des pastilles .....	98
1.2.	Comportement des composés en milieu réducteur .....	99
2.	Synthèses de l'oxyapatite par voies liquides .....	101
2.1.	Essais par le procédé polyol .....	101
2.1.1.	Procédé polyol avec les paramètres de la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	101
2.1.2.	Influence de l'ajout d'urée au milieu réactionnel .....	102
2.1.3.	Influence de la pré-hydrolyse du TEOS .....	103
2.1.4.	Influence de la température de début de traitement thermique .....	105
2.2.	Essais par la voie sol-gel .....	106
2.2.1.	Présentation des synthèses par voie sol-gel .....	106
2.2.2.	Utilisation du protocole de synthèse de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	107
2.2.3.	Influence du solvant .....	108
2.2.4.	Influence de la source de lanthane .....	109
2.2.5.	Influence de la concentration en cations .....	110

2.2.6. Influence du temps de vieillissement .....	111
3. Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – Oxyapatite .....	112
3.1. Synthèse par le procédé polyol .....	112
3.2. Synthèses par méthodes d'imprégnation .....	113
3.2.1. Simple imprégnation .....	113
3.2.2. Double imprégnation.....	115
3.2.3. Microstructure des poudres .....	116
3.3. Etude des propriétés de conduction .....	118
Remarque :.....	120
4. Conclusion .....	120
Références .....	122

## **Chapitre 4 : Etude du diagramme de phases ternaire $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{MoO}_3$ – $\text{SiO}_2$**

---

Sommaire .....	125
1. But de l'étude et méthodologie .....	127
2. Choix des réactifs .....	128
2.1. Sources de lanthane et de molybdène .....	128
2.2. Sources de silicium .....	128
2.2.1. Utilisation de l'orthosilicate de tétraéthyle .....	129
2.2.2. Utilisation de silice cristallisée .....	130
3. Exploration du diagramme ternaire .....	131
3.1. Domaine à mélanges de phases déjà connues .....	134
3.2. Domaine à phases pauvres en lanthane .....	136
3.2.1. Le point BO .....	137
3.2.2. Le point DO .....	137
3.2.3. Le point FM .....	138
3.2.4. Le point GK .....	138
3.2.5. Le point LG .....	140
3.3. Domaine incluant une nouvelle phase pauvre en silicium.....	141
4. Discussion .....	148
4.1. Réactivité des oxydes élémentaires .....	148
4.2. Limites de la diffraction des rayons X pour l'identification des phases .....	151
4.2.1. Phases riches en lanthane .....	151
4.2.2. Phases riches en molybdène.....	153

4.2.3. Orientation préférentielle .....	154
4.2.4. Multiplicité des formes de l'oxyde de base $\text{SiO}_2$ .....	157
4.3. Perte de molybdène.....	159
4.4. Les molybdates de lanthane réduits : une piste ? .....	161
5. Conclusion .....	167
Références .....	169

## **Chapitre 5 : Etude des composés de type scheelite du diagramme de phases ternaire ..... 171**

Sommaire .....	173
1. La fergusonite $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	175
1.1. La forme ordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	176
1.2. Mise au point d'une synthèse de la forme désordonnée par procédé polyol .....	177
1.2.1. Essai dans les mêmes conditions de synthèse que pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	178
1.2.2. Modification du traitement thermique.....	178
1.2.3. Modification de la durée de reflux.....	180
1.2.4. Acidification du milieu liquide.....	181
1.2.5. Basification du milieu liquide.....	183
1.2.6. Protocole de synthèse optimisée de la forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ....	183
1.3. La forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	184
2. D'autres scheelites dans le diagramme ternaire ? .....	186
2.1. Phases présentes dans les produits de synthèses d'architectures core-shell ....	186
2.2. Zones du diagramme ternaire explorées .....	187
2.3. Méthodes de synthèse.....	189
2.3.1. Essai par voie solide à partir des oxydes de base .....	189
2.3.2. Essais par procédé polyol.....	189
2.3.3. Essais par double imprégnation .....	191
2.3.4. Essais par voie solide à partir des composés limites du segment .....	192
3. Etude des scheelites molybdo-silicatées du diagramme ternaire .....	193
3.1. Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	193
3.1.1. Résultat des synthèses.....	193
3.1.2. Discussion.....	199
3.2. Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	199
3.2.1. Vue d'ensemble du segment .....	199

3.2.2. Solution solide $\text{La}_{2-(2x/3)}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$ avec $x \leq 0.255$ .....	202
3.2.3. Nouvelle phase près de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	208
3.2.4. Propriétés de conduction .....	220
4. Bilan cristallographique des scheelites étudiées .....	222
5. Conclusion .....	224
Références .....	226

<b>Conclusion .....</b>	<b>227</b>
-------------------------	------------

<b>Annexes .....</b>	<b>231</b>
----------------------	------------

Sommaire .....	233
1. Compléments bibliographiques .....	235
2. Compacités des échantillons .....	260
Références .....	261

# Introduction

Le contexte environnemental actuel entraîne la nécessité de modifier les comportements humains pour tendre vers une société plus « écologique ». Parmi les innombrables possibilités de changements, un renouvellement des méthodes de production d'électricité est indispensable afin de diminuer (voire arrêter à terme) la dépendance aux énergies fossiles, telles que le charbon ou le pétrole. Afin d'aller dans ce sens, il existe déjà diverses technologies plus ou moins répandues comme les panneaux photovoltaïques ou les éoliennes. De nos jours, ce sont les technologies à base d'hydrogène, telles que les piles à combustible, qui sont mises en avant et qui cristallisent un certain espoir pour le futur.

Ces piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques propres qui permettent de cogénérer de l'énergie électrique et de la chaleur à partir d'une réaction chimique entre deux gaz (classiquement le dioxygène de l'air et du dihydrogène). Elles sont définies comme propres puisque la réaction d'oxydo-réduction ( $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + \text{chaleur}$ ) ne produit qu'un seul sous-produit comme déchet : de la vapeur d'eau qui n'a pas de réel impact négatif sur l'environnement. Il existe six grandes variétés de piles à combustible, parmi lesquelles on peut citer les piles à combustible à membrane polymère (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – PEMFC), les piles à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC) ou les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC). Toutes ont des particularités les différenciant des autres et cela entraîne des avantages et des inconvénients qui leur sont propres. Parmi tous ces types de piles, les SOFC sont particulièrement intéressantes de par leur bon rendement (pouvant aller jusqu'à 70% en cogénération) et l'absence d'élément liquide pouvant provoquer des problèmes de corrosion dans le dispositif. Néanmoins, le principal inconvénient des SOFC vient de leur température de fonctionnement très élevée, entre environ 700°C et 1000°C. Ces hautes températures risquent, entre autre, de provoquer un vieillissement prématuré des matériaux du dispositif et donc de diminuer sa durée de vie.

Afin de pallier ce problème, de nombreuses recherches sont menées dans le but de diminuer les températures de fonctionnement des SOFC. La capacité de transport ionique des électrolytes (transport des anions  $O^{2-}$  de la cathode vers l'anode) est le phénomène limitant dans cette diminution de la température. En effet, les matériaux classiquement utilisés (comme la zircone yttrée  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$  par exemple) ne sont de bons conducteurs par les anions oxyde qu'à très hautes températures. Il est donc nécessaire d'améliorer ces matériaux d'électrolyte afin de mettre au point un bon conducteur des ions  $O^{2-}$  à température intermédiaire (voire ambiante dans l'idéal). Pour ce faire, il existe deux axes de recherche : la découverte de nouveaux composés pour remplacer ceux utilisés actuellement et la modification de ces derniers pour améliorer leurs propriétés. Parmi les matériaux étudiés depuis l'émergence de ces dispositifs, certains présentent des propriétés intéressantes dans l'optique de devenir de nouveaux matériaux d'électrolyte de piles à combustible.

## Introduction

Parmi ceux-ci, on peut évoquer le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , parent de la famille Lamox, étudié par Lacorre *et al.*<sup>1</sup> en 2000. Les auteurs ont montré ses très bonnes propriétés de conduction par ions oxyde telles que sa conductivité, atteignant  $6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , est supérieure à celle de la zircone yttrée, citée précédemment, au-dessus d'environ  $580^\circ\text{C}$  (température de transition de phase du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ). Bien que ce composé présente une augmentation des propriétés de conduction par rapport aux électrolytes classiques, son utilisation dans les piles à combustible est rendue difficile voire même impossible par la présence, dans sa structure, d'ions  $\text{Mo}^{6+}$  réductibles. En effet, le dihydrogène présent à l'anode des piles à combustible entre en contact avec l'électrolyte et risque d'engendrer une réduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>2</sup>. La forme réduite de ce dernier présentant une conduction mixte (ionique et électronique)<sup>3</sup>, les électrons produits par la pile pourraient ainsi traverser l'électrolyte et donc provoquer un court-circuit du dispositif.

On peut également penser à la solution solide d'oxyapatite  $\text{La}_{\frac{28}{3}+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  avec  $-\frac{13}{75} \leq x \leq \frac{4}{15}$ , étudiée par León-Reina *et al.*<sup>4</sup> en 2004 et Iwata *et al.*<sup>5</sup> en 2008. Ils ont montré que les composés de cette solution solide présentent une excellente conduction monodirectionnelle des ions oxyde parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  des cristaux pouvant atteindre  $8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ <sup>6</sup>. Néanmoins, comme le composé précédent, cette solution solide présente des inconvénients limitant son utilisation comme matériaux d'électrolyte. Le premier d'entre eux vient du caractère monodirectionnel de la conduction des anions dans la structure. Pour maximiser le rendement de la pile à combustible, il faudrait orienter l'électrolyte de sorte à ce que l'axe  $\vec{c}$  des cristaux se trouve dans la direction entre les deux électrodes, ce qui complique la mise en œuvre du dispositif. Le second inconvénient majeur vient de sa complexité de mise en forme puisque de très hautes températures sont nécessaires à son frittage (8h à  $1550^\circ\text{C}$  par exemple<sup>7</sup>), ce qui complique également la fabrication des piles à combustible.

Ces deux matériaux constituent le socle sur lequel a été bâti le sujet de cette thèse, selon deux axes de recherche :

- le premier, dans l'objectif de créer une synergie entre les deux matériaux sous forme d'une association de type core-shell dans laquelle les avantages de l'un pallieraient les inconvénients de l'autre en termes de mise en forme et de réductibilité.

- le second, par l'exploration du diagramme ternaire d'oxydes élémentaires qui contient ces deux composés :  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  dans le but de découvrir de nouveaux matériaux potentiellement conducteurs anioniques.

Le premier chapitre fournit une étude bibliographique présentée en deux étapes : une première portant sur l'état de l'art des connaissances sur les composés du diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  et une seconde sur la synthèse et les propriétés des architectures de type core-shell. Une attention particulière est portée au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et à la solution solide d'oxyapatite. Le chapitre contient également une digression sur une famille de composés de structure type scheelite

## Introduction

car ce type structural a déjà produit des conducteurs par ions oxyde, et trois de ses représentants connus figurent dans ce diagramme ternaire.

Le second chapitre, également en deux parties, porte tout d'abord sur les techniques de synthèse (voie solide, procédé polyol...) et de mise en forme (pastillage, frittage...) utilisées pour l'élaboration des échantillons. Ensuite, le chapitre présente les techniques de caractérisation nécessaires à l'analyse des différents composés étudiés avec, entre autres, la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'impédance complexe.

Le troisième chapitre s'intéresse à la possibilité de réaliser des d'architectures de type core-shell entre le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (core) et la solution solide d'oxyapatite (shell). Dans un premier temps, les résultats d'une étude préliminaire sur des microstructures  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{SiO}_2$  sont exposés. Dans un second temps, des tentatives de synthèse de l'oxyapatite adaptée à l'élaboration d'architecture core-shell sont présentées. Finalement, l'étude de la synthèse et des propriétés de conduction des microstructures  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Oxyapatite}$  est présentée.

L'exploration du diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  fait l'objet du quatrième chapitre de ce manuscrit. Une présentation de l'étude et des réactifs utilisés est tout d'abord effectuée avant que les résultats de l'exploration en elle-même ne soient présentés. Pour terminer ce chapitre, les diverses questions soulevées par les résultats qui y sont exposés et les difficultés inhérentes à ce diagramme ternaire et aux techniques utilisées sont discutées.

Finalement, le cinquième et dernier chapitre du manuscrit s'intéresse aux composés de type scheelites présents dans le diagramme de phases. Dans un premier temps, la scheelite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , seule phase connue à l'intérieur du diagramme, est étudiée et le développement d'une méthode de synthèse permettant son obtention sous forme désordonnée est présenté. Dans un second temps, la présence d'autres scheelites à l'intérieur du diagramme est mise en évidence ainsi que la recherche d'un procédé de synthèse permettant de les obtenir monophasées. Finalement, le chapitre se termine sur l'étude de la cristallographie et des propriétés de conduction des scheelites molybdo-silicatées du diagramme ternaire.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans une conclusion générale qui développe ensuite les perspectives de poursuite de ce travail.

## Références

- (1) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Nature* **2000**, *404* (April), 9–11.
- (2) Buvat, G.; Sellemi, H.; Ravella, U. K.; Barré, M.; Coste, S.; Corbel, G.; Lacorre, P. Reduction Kinetics of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and Phase Evolution during Reduction and Reoxidation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2522–2533.
- (3) Buvat, G.; Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Sellemi, H.; Lacorre, P. Synthesis Kinetics, Stability and Local Order of Amorphous  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7.8}$ , a Potential SOFC Anode Material. In *THERMEC'2016, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials - Graz - Austria*; 2016.
- (4) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. Interstitial Oxygen Conduction in Lanthanum Oxy-Apatite Electrolytes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142–1149.
- (5) Iwata, T.; Béchade, E.; Fukuda, K.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Lanthanum- and Oxygen-Deficient Crystal Structures of Oxide-Ion Conducting Apatite-Type Silicates. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91* (11), 3714–3720.
- (6) Fukuda, K.; Asaka, T.; Hamaguchi, R.; Suzuki, T.; Oka, H.; Berghout, A.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Oxide-Ion Conductivity of Highly c-Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5474–5483.
- (7) Pons, A.; Jouin, J.; Béchade, E.; Julien, I.; Masson, O.; Geffroy, P. M.; Mayet, R.; Thomas, P.; Fukuda, K.; Kagomiya, I. Study of the Formation of the Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  Synthesized from a Lanthanum Oxycarbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . *Solid State Sci.* **2014**, *38*, 150–155.



# Chapitre 1 :

# Etude bibliographique



## Sommaire

1. Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	11
1.1. Rappels sur la lecture de diagrammes de phases binaires et ternaires .....	11
1.1.1. Utilisation d'un diagramme binaire .....	11
1.1.2. Utilisation d'un diagramme ternaire .....	12
1.2. Les oxydes de base .....	13
1.2.1. L'oxyde de lanthane .....	13
1.2.2. L'oxyde de molybdène .....	14
1.2.3. L'oxyde de silicium (silice) .....	15
1.3. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ .....	16
1.3.1. Le composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ » .....	19
1.3.2. Le composé $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ .....	20
1.3.3. Les composés $\text{La}_4\text{MoO}_9$ et $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .....	21
1.3.3.1. Le composé $\text{La}_4\text{MoO}_9$ .....	21
1.3.3.2. Le composé $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .....	21
1.3.4. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ .....	22
1.3.5. Le composé $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .....	23
1.3.6. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	23
1.3.6.1. Structure de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	23
1.3.6.2. Structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	24
1.3.6.3. Propriétés de conduction du composé .....	26
1.3.6.4. Formes réduites de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et conduction mixte .....	27
1.3.7. Les composés $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ : des scheelites .....	30
1.3.8. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ .....	30
1.3.9. Le composé $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ .....	30
1.3.10. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	31
1.4. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	32
1.4.1. Le composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	34

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.4.2.	La solution solide $\text{La}_{28/3+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ( $-13/75 \leq x \leq 4/15$ ) .....	35
1.4.2.1.	Structure de $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .....	35
1.4.2.2.	Evolution dans la solution solide .....	36
1.4.2.3.	Le composé $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ .....	37
1.4.2.4.	Propriétés de conduction de la solution solide .....	38
1.4.3.	Le composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	39
1.5.	Le diagramme binaire $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	40
1.6.	Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .....	41
1.7.	Structure et propriétés des scheelites $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	41
1.7.1.	Généralités sur les scheelites .....	41
1.7.1.1.	La scheelite classique .....	41
1.7.1.2.	La fergusonite, un premier dérivé monoclinique de la scheelite .....	42
1.7.1.3.	Les scheelites non-stœchiométriques .....	43
1.7.1.4.	Les scheelites multiples .....	44
1.7.2.	Propriétés des composés de type scheelite .....	45
1.7.3.	Le composé $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	45
1.7.4.	Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	46
1.7.5.	Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	47
2.	Les microstructures de type core-shell .....	48
2.1.	Techniques de synthèse de microstructures de type core-shell .....	49
2.1.1.	Synthèses par réactions de polymérisation .....	49
2.1.2.	Synthèses à partir d'émulsions .....	49
2.1.2.1.	Synthèses en émulsion .....	50
2.1.2.2.	Synthèses en émulsion stabilisée par des tensioactifs .....	50
2.1.3.	Synthèses par hétérocoagulation .....	51
2.1.4.	Synthèses par dépôts de coquille sur le cœur .....	51
2.1.4.1.	Synthèses par dépôts sur une surface .....	52
2.1.4.2.	Synthèses par dépôts en solution .....	52
2.1.5.	Synthèses par ultrasons .....	53
2.1.6.	Synthèse par la méthode de Stöber modifiée .....	53

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

2.1.6.1. Méthode de Stöber .....	53
2.1.6.2. Méthode de Stöber modifiée.....	54
2.2. Propriétés des composites de microstructures de type core-shell.....	55
2.2.1. Stabilité des composés .....	55
2.2.2. Propriétés électriques.....	56
2.2.3. Autres propriétés .....	57
Références.....	58



Dans ce premier chapitre, nous allons nous concentrer, dans un premier temps, sur le diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  qui sert de base à une grande partie de ce travail en nous intéressant plus particulièrement au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , à la solution solide d'oxyapatite  $\text{La}_{\frac{28}{3}+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  ( $\frac{-13}{75} \leq x \leq \frac{4}{15}$ ) ainsi qu'aux composés de structure type scheelite. Dans un second temps, les microstructures de type core-shell seront abordées de manière assez générale.

## 1. Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

Le diagramme ternaire entre les oxydes de lanthane, de molybdène et de silicium n'a, jusqu'à présent, jamais été exploré en tant que tel, bien que deux des trois diagrammes binaires formant les cotés du diagramme ternaire ( $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) aient été très largement étudiés individuellement. Seul le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  avait été cité dans la littérature lorsque ce travail de thèse a débuté.

### 1.1. Rappels sur la lecture de diagrammes de phases binaires et ternaires

Avant de commencer l'étude du diagramme ternaire et des deux diagrammes binaires, il est important de rappeler leurs principes de fonctionnement.

#### 1.1.1. Utilisation d'un diagramme binaire

Les diagrammes binaires représentent les états de mélanges de deux composés en fonction de la température et de la pression. Ceux-ci se présentent sous la forme d'un graphique avec en abscisse la fraction molaire d'un composé par rapport à l'autre et en ordonnée la température du mélange (pour un diagramme isobare comme ceux présentés ici). Dans le cas d'un mélange entre un composé A et un composé B, l'axe des ordonnées pourra être exprimé en fonction de la fraction en A ou en B. Si on considère qu'on trace en fonction de la fraction en B, on a :  $x = 0$  correspondant au composé A seul,  $x = 1$  au composé B seul et  $x = 0.5$  à un mélange équimolaire des deux composés.

En se plaçant à n'importe quelle composition de mélange et à n'importe quelle température sur le diagramme, celui-ci nous permet de connaître ce qu'il va advenir de ce mélange lorsqu'il se trouve à cette température donnée. Il peut s'agir d'un simple mélange des deux composés sous forme de deux phases solides, d'un mélange entre une des phases sous forme solide et l'autre liquide, d'un composé défini du type  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$ , d'un mélange entre un composé défini et un composé A ou B, d'un mélange entre deux composés définis, d'un mélange entre un composé défini et un liquide ou un liquide seulement. Des solutions solides peuvent également être observées.

### 1.1.2. Utilisation d'un diagramme ternaire

Les diagrammes ternaires fonctionnent comme les diagrammes binaires, mais en y ajoutant simplement un troisième composé de base. Ils se représentent donc en trois dimensions à partir d'une base triangulaire où chaque sommet correspond à l'un des composés purs. Pour faciliter la lecture et la compréhension de ces diagrammes, on utilise généralement une coupe prise à une température et une pression données. La plupart des ternaires utilisés sont donc valables pour une température et une pression fixe (ou potentiellement une fourchette de températures). Exprimés en fractions molaires dans chacun des trois composés purs A, B et C, les points correspondent chacun à une composition définie du type  $A_xB_yC_{1-(x+y)}$ . Dans ces diagrammes, les règles de la thermodynamique annoncent qu'à l'équilibre, chaque point ne peut, au maximum, être qu'un mélange de trois phases distinctes. Cela signifie donc qu'il n'y a que trois possibilités de compositions pour un point au cœur du diagramme : un mélange de trois phases, un mélange de deux phases ou une phase pure seule. Concrètement, ces possibilités se caractérisent sur le diagramme, respectivement, par une zone triangulaire (impliquant les trois mêmes phases, mais pas dans les mêmes proportions), une droite (impliquant les deux mêmes phases, mais pas dans les mêmes proportions) ou un point défini. Concernant les compositions sur les droites formant les bords du diagramme, elles peuvent être des composés définis ou des solutions solides. Toute l'étude réalisée dans ce manuscrit présentera les résultats obtenus à température ambiante et à pression atmosphérique.

La figure 1.1 représente un diagramme de phases ternaire, la façon de le lire et les différentes possibilités de compositions à l'intérieur de celui-ci.

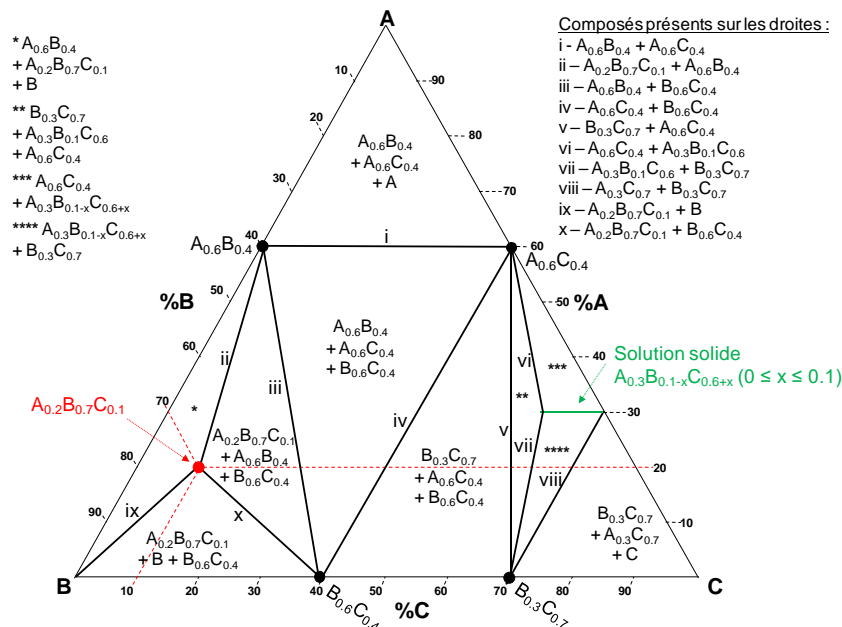


Figure 1.1. Modèle de diagramme de phases ternaire

Une particularité que l'on peut retrouver dans un diagramme ternaire est la possible présence de solutions solides. Selon sa définition, une solution solide est une série de compositions dont la



variation n'a pas d'impact sur la structure cristalline. Elles peuvent être de deux types : solution solide de substitution dans laquelle un ion en remplace un autre sans modifier la structure ou solution solide d'insertion dans laquelle un ion s'insère dans la structure sans modifier celle-ci. Les limites d'une solution solide correspondent aux compositions extrêmes pour lesquelles la structure reste inchangée. Une légère variation de la composition au delà de ces limites entraîne soit une modification de la structure du composé, soit l'apparition d'une phase secondaire.

## 1.2. Les oxydes de base

Avant de s'intéresser aux composés multi-cationiques présents dans le diagramme ternaire, il faut connaître les trois oxydes de base se trouvant aux sommets de celui-ci. En effet, ce sont ces oxydes qui servent de réactifs primaires pour l'étude du diagramme.

### 1.2.1. L'oxyde de lanthane

L'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  apporte les ions  $\text{La}^{3+}$  aux différentes phases du diagramme ternaire. Ce composé présente trois variétés cristallographiques, une première forme rhomboédrique (décrite en maille hexagonale) de groupe d'espace  $P\bar{3}m$  à basse température (diagramme de diffraction des rayons X présenté figure 1.2), une seconde forme hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  à haute température (au-dessus de  $1900^\circ\text{C}$ )<sup>1</sup> et une troisième forme à plus haute température (au-dessus de  $2100^\circ\text{C}$ ) cristallisant dans une maille cubique de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . Les propriétés physiques de cet oxyde sont reportées dans le tableau 1.1.

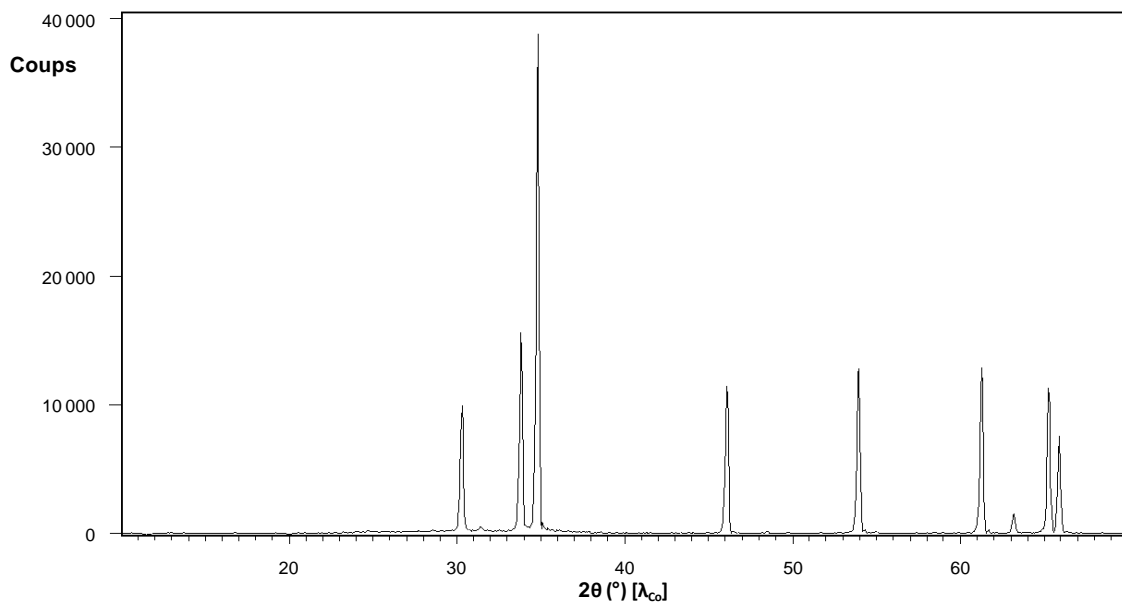


Figure 1.2. Diagramme de diffraction des rayons X de la variété basse température de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (la très faible raie entre  $31^\circ$  et  $32^\circ$  correspond à la  $K_\beta$  de la raie  $K_\alpha$  à  $35^\circ$ )

Tableau 1.1. Caractéristiques de l'oxyde de lanthane<sup>2</sup>

<b>Masse molaire</b>	325.81 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Température de transition de phase</b>	~1900 °C
<b>Température de fusion</b>	2315 °C
<b>Température d'ébullition</b>	4200 °C

### 1.2.2. L'oxyde de molybdène

L'oxyde de molybdène (VI), MoO<sub>3</sub> fournit les ions Mo<sup>6+</sup> aux différents composés définis. Cet oxyde possède quatre variétés cristallographiques : la variété stable orthorhombique α-MoO<sub>3</sub> (diagramme de diffraction des rayons X en figure 1.3) de groupe d'espace Pbnm<sup>3</sup>, la variété métastable monoclinique β-MoO<sub>3</sub> de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c<sup>4</sup>, la variété métastable monoclinique β'-MoO<sub>3</sub> de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n<sup>5</sup> et la variété haute pression monoclinique MoO<sub>3</sub>-II de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/m<sup>6</sup>. La formation des variétés α, β et β' dépend des conditions de synthèse du composé. Les propriétés physiques de cet oxyde sont présentées dans le tableau 1.2.

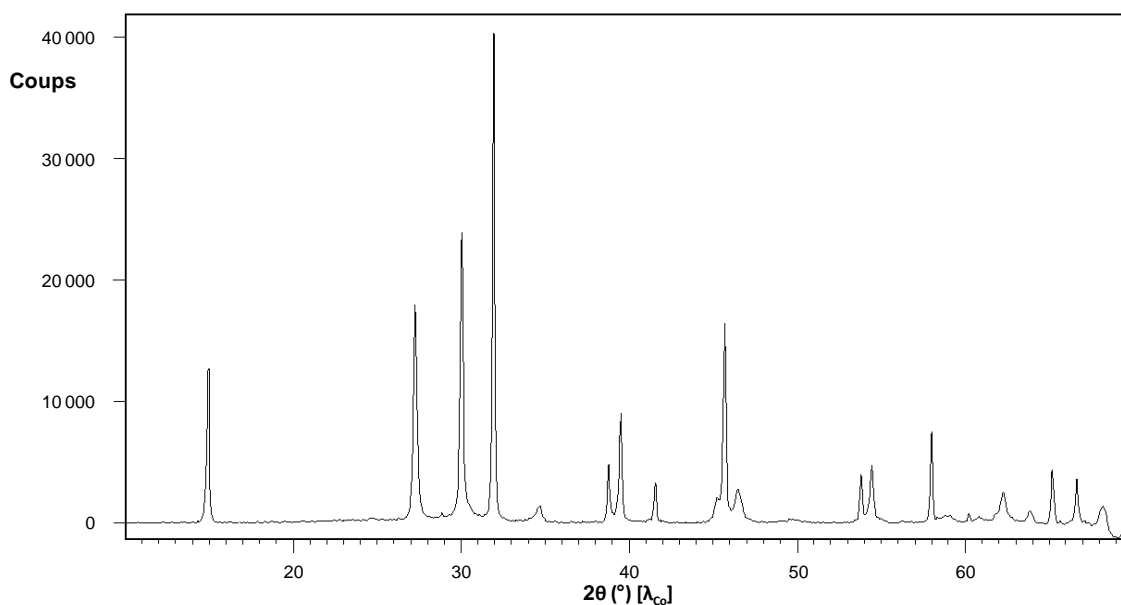


Figure 1.3. Diagramme de diffraction des rayons X de la variété stable α-MoO<sub>3</sub>

Tableau 1.2. Caractéristiques de l'oxyde de molybdène<sup>7</sup>

<b>Masse molaire</b>	143.94 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Température de fusion</b>	795 °C
<b>Température d'ébullition</b>	1155 °C

### 1.2.3. L'oxyde de silicium (silice)

Le troisième et dernier oxyde de base du diagramme est l'oxyde de silicium (ou silice)  $\text{SiO}_2$  apportant les ions  $\text{Si}^{4+}$  aux différentes phases du diagramme. Cet oxyde présente un très grand nombre de variétés cristallographiques différentes. Les formes stables sont reportées dans un diagramme de phase (P,T) dont une portion est présentée sur la figure 1.4. Parmi les nombreuses variétés de la silice, on peut citer :

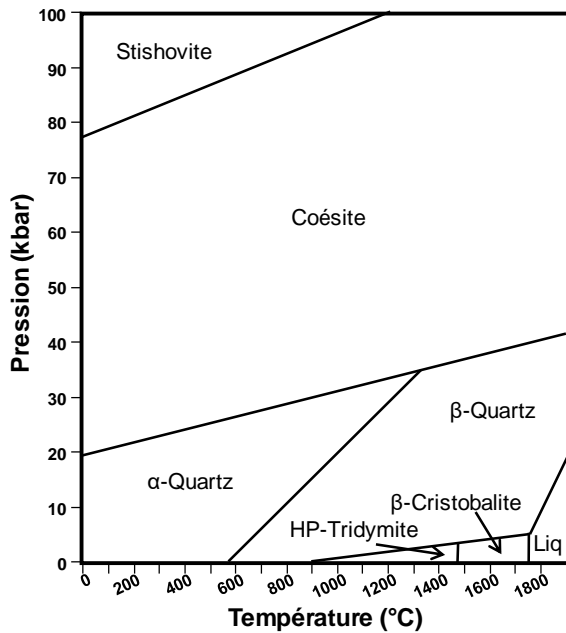


Figure 1.4. Portion du diagramme de phases (P, T) de la silice selon Aasly et al.<sup>8</sup>

- α-Quartz : la variété à température ambiante dans les conditions normales de pression de la silice. Il s'agit d'une forme trigonale de groupe d'espace  $P3_121^9$ . Son diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.5.
- β-Quartz : cette variété s'obtient, à pression normale, au-dessus de 573 °C. Il s'agit d'une forme hexagonale de groupe d'espace  $P6_222^{10}$ .
- HP-Tridymite (ou β-Tridymite) : cette variété s'obtient, à pression normale, au-dessus de 867 °C. Il s'agit d'une forme hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc^{11}$ .
- β-Cristobalite : cette variété s'obtient, à pression normale, au-dessus de 1470 °C. Il s'agit d'une forme cubique de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m^{12}$ .
- Coésite : cette variété se forme dans une très large gamme de températures pour des pressions intermédiaires (2.5 GPa à 500 °C par exemple). Il s'agit d'une forme monoclinique de groupe d'espace  $C2/c^{13}$ .
- Stishovite : cette variété se forme pour des pressions élevées (>7.5 GPa à température ambiante). Il s'agit d'une forme quadratique de groupe d'espace  $P4_2/mnm^{14}$ .
- Seifertite : cette variété se forme pour des températures et pressions proches de celles de la limite entre le manteau et le noyau terrestres (synthétisée à 129 GPa et 2500 K en laboratoire). Il s'agit d'une forme orthorhombique de groupe d'espace  $Pbcn^{15}$ .
- α-Tridymite : cette variété est métastable et liée à la forme β-Tridymite. Elle cristallise dans une maille orthorhombique selon le groupe d'espace  $C222_1^{16}$ .
- α-Cristobalite : cette variété métastable est obtenue par trempe de la variété β-Cristobalite. Il s'agit d'une forme quadratique de groupe d'espace  $P4_12_12^{17}$ .
- Moganite : cette variété est purement naturelle et trouvée dans des roches à Mogán dans les Canaries. Il s'agit d'une forme monoclinique de groupe d'espace  $I2/a^{18}$ .

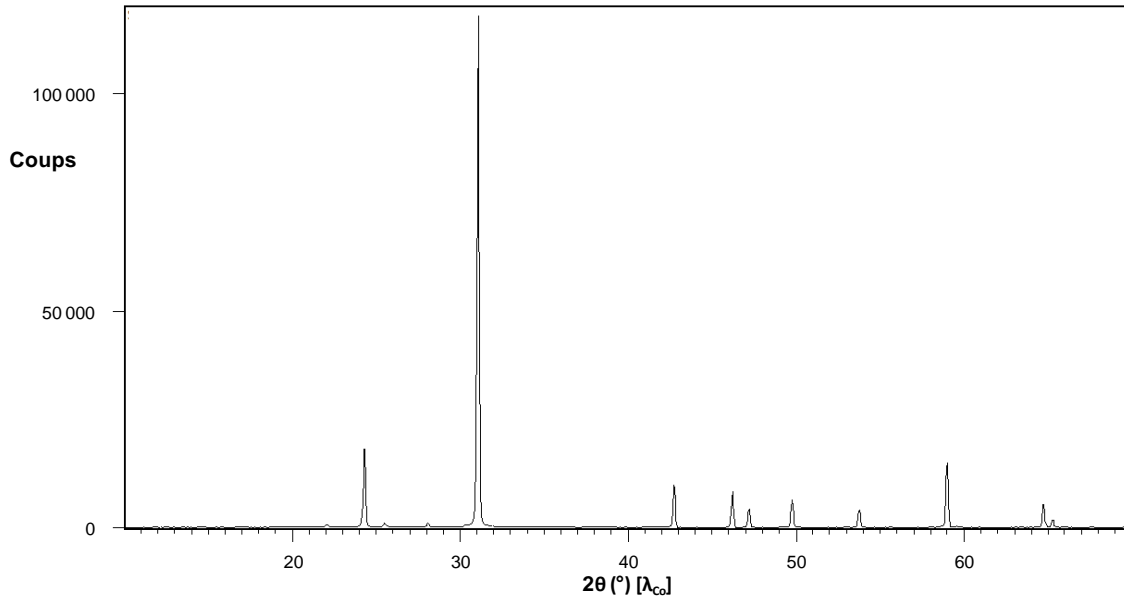


Figure 1.5. Diagramme de diffraction des rayons X de la variété stable  $\alpha$ -Quartz du  $\text{SiO}_2$  (la très faible raie à  $28^\circ$  correspond à la  $K_\beta$  de la raie  $K_\alpha$  à  $31^\circ$ )

À tous ces polymorphes de la silice, il est également possible d'ajouter certains existant dans des conditions beaucoup plus particulières telles que la Cristobalite-II (compression de la variété métastable  $\alpha$ -Cristobalite)<sup>17</sup> ou la Keatite (obtenue par voie hydrothermale dans des conditions précises de pH)<sup>19</sup> par exemple. Les propriétés physiques de la silice sont présentées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Caractéristiques de la silice<sup>20</sup>

<b>Masse molaire</b>	60.09 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Température de fusion</b>	1600 °C
<b>Température d'ébullition</b>	2230 °C

### 1.3. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Le diagramme binaire entre les oxydes de lanthane et de molybdène a été étudié pour la première fois par Fournier *et al.*<sup>21</sup> en 1970. Cet article donne un aperçu de l'ensemble des phases connues à ce moment là. Ce diagramme est représenté figure 1.6.

L'année suivante, en 1971, Rode *et al.*<sup>22</sup> mettent en évidence l'existence d'une septième phase  $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ . Ces travaux ont été complétés par d'autres études réalisées quelques années plus tard, en 1978, par Cros *et al.*<sup>23</sup> qui se sont intéressés au diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$ . En effet, ils ont découvert l'existence de deux nouvelles phases qui n'avaient pas encore été identifiées sur le binaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  :  $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$  et  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ . En 2004, le diagramme est de nouveau complété par l'ajout d'une nouvelle phase  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  découverte par Brizé *et al.*<sup>24</sup>. Le composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ , mis en évidence en 2007 par van der Wolf *et al.*<sup>25</sup> s'ajoute ensuite au diagramme. Finalement, c'est en 2017

que Colmont *et al.*<sup>26</sup> mettent en évidence le dernier composé du diagramme présenté à ce jour : le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ .

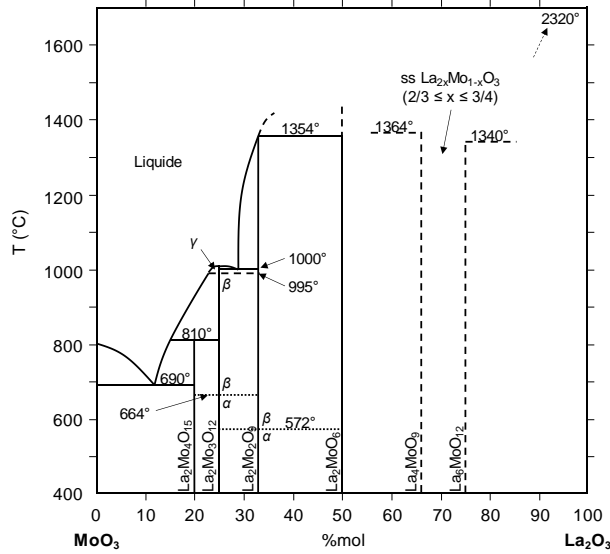


Figure 1.6. Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  selon Fournier *et al.*<sup>21</sup>

Un résumé de tous les composés identifiés par les différentes recherches successives est présenté en figure 1.7. Dans la suite, les différents composés définis du diagramme binaire vont être présentés individuellement en augmentant la portion en oxyde de molybdène. Cette composition sera exprimée selon le rapport  $\frac{\text{MoO}_3}{\text{MoO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3}$ .

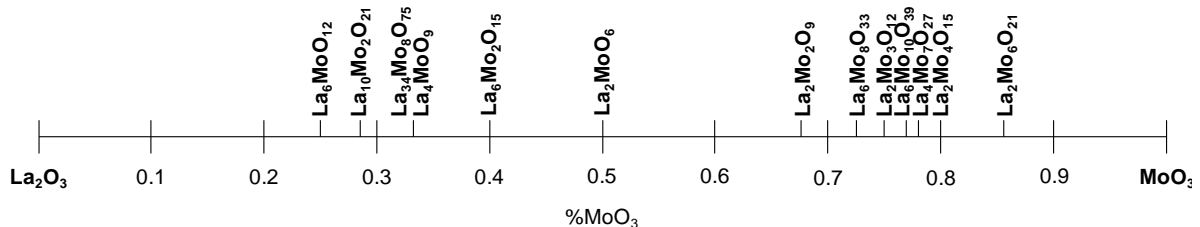


Figure 1.7. Résumé des différents composés de la littérature sur le binaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Pour une composition à 25%, on trouve le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}$ . Pendant de longues années, bien que présente dans les diagrammes de phases de Fournier et Cros, cette phase n'a été que très peu étudiée ou même mentionnée dans la littérature. Dans le cas de ces quelques mentions, il s'agit simplement d'une phase présente comme impureté<sup>27</sup> ou phase haute température à l'extrémité d'une solution solide<sup>28</sup>.

Selon Cros, pour une composition à 2/7, le composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  se forme. Néanmoins, aucune publication autre que la sienne ne reparle de ce composé depuis les années 1970.

Pour une composition de 1/3, Fournier a déterminé la présence du composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ . Celui-ci n'a ensuite plus été étudié pendant près de 50 ans avant que Vu *et al.* ne s'y intéressent en 2019<sup>29</sup>. Ils ont ainsi prouvé que contrairement à ce qui était pensé jusqu'à présent, la phase correspondait en réalité à la formulation  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  soit une composition de 32% en oxyde de molybdène et 68% en oxyde de lanthane.

Pour une composition à 40%, seul Cros<sup>23</sup> a mis en évidence l'existence du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ . Néanmoins, comme c'est le cas pour le composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ , aucun autre article n'existe concernant cette phase.

Un mélange équimolaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  va entraîner la formation du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Celui-ci a, pour la première fois, été mis en évidence en 1943 par Sillen *et al.*<sup>30</sup> qui l'ont décrit comme possédant une structure en couches et en a déterminé la structure sur monocristal. Néanmoins, celle-ci ayant été réétudiée et corrigée par diffraction neutronique 50 ans plus tard, nous n'aborderons pas ces résultats ici, ni ceux d'articles intermédiaires, moins fiables.

Pour une composition à 2/3, Fournier a placé le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sur le diagramme ternaire. Celui-ci n'a plus été étudié pendant de nombreuses années avant que Lacorre *et al.*<sup>31</sup> ne s'y réintéressent en 2000 et lui découvrent une propriété extrêmement intéressante : son excellente conductivité par ions oxyde. À partir de ce moment, l'intérêt pour cette phase a été décuplé et les publications se sont multipliées. Une famille de composés a été définie à partir de tous ceux dérivant de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par substitution ionique : la famille LAMOX.

Brizé *et al.*<sup>24</sup> ont isolé, pour une proportion molaire à 8/11, un nouveau composé,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ . Celui-ci cristallise selon une structure type Scheelite à laquelle nous allons particulièrement nous intéresser par la suite dans ce chapitre.

Pour une composition à 75%, Fournier *et al.* ont mis en évidence l'existence du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Un second article sur ce composé date de seulement deux ans plus tard<sup>32</sup> et sa structure a été déterminée l'année suivante par Jeitschko<sup>33</sup>. Il a cependant fallu attendre vingt ans pour que des mesures de sa propriété de conduction ionique soient réalisées<sup>34</sup>.

Colmont *et al.*<sup>26</sup> ont présenté le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ , pour une proportion molaire de 10/13. La découverte de celui-ci étant assez récente, il s'agit du seul article portant sur cette composition.

De même, le composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ , présenté par van der Wolf *et al.*<sup>25</sup> n'a été abordé dans la littérature qu'une seule et unique fois lors de sa découverte. Ce composé correspond à la proportion molaire 7/9 du diagramme binaire.

Pour une composition à 80%, Fournier a défini la présence du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Celui-ci n'a été que très peu étudié puisque seulement quatre articles abordent cette composition. Parmi ceux-ci, deux se sont intéressés à la structure du composé. Une première structure a été déterminée par Dubois

*et al.* en 2001<sup>35</sup> et une seconde en 2003 par Naruke *et al.*<sup>36</sup>. En effet, selon la méthode de synthèse du composé, il possède l'une ou l'autre structure.

Finalement, pour une composition à 6/7, Rode a mis en évidence l'existence du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ . Néanmoins, depuis sa publication en 1978, aucun article n'a fait référence à ce composé. Sa structure et ses propriétés de conduction n'ont donc jamais été étudiées.

### 1.3.1. Le composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ »

Fournier et Cros ont chacun proposé des paramètres pour la maille de ce composé : selon Fournier, il s'agit d'une maille cubique de paramètre 11.32 Å tandis que Cros la présente comme étant rhomboédrique en la décrivant dans une maille hexagonale de paramètres  $a = 10.5370$  Å et  $c = 9.8780$  Å.

En 2017, un intérêt est porté sur ce type de molybdate de lanthanide et Shlyakhtina *et al.*<sup>37</sup> montrent alors que  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  n'existe jamais comme un composé distinct, mais est en réalité toujours un mélange entre un composé de type  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$  (avec  $\delta = 3x/2$  pour conserver la neutralité) et de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Leur étude sur le composé  $\text{La}_{5.5}\text{MoO}_{11.25}$  montre qu'il existe sous trois formes polymorphes : une cubique de type fluorine et deux formes rhomboédriques. Cette étude a été confirmée et plus détaillée la même année par López-Vergara *et al.*<sup>38</sup> qui ont montré que la vitesse de refroidissement à l'issue du traitement thermique est le facteur déterminant la forme du composé. Une trempe depuis les hautes températures donne la variété fluorine cubique. Un refroidissement plus lent (de l'ordre de  $50^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) permet la formation de la première forme rhomboédrique tandis qu'un refroidissement beaucoup plus lent ( $\leq 0.5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ) entraîne l'apparition de la deuxième forme rhomboédrique.

Tableau 1.4. Paramètres de maille des polymorphes de la phase  $\text{La}_{5.4}\text{MoO}_{11.1}$ <sup>38</sup>  
(Les phases rhomboédriques sont présentées dans des mailles hexagonales)

Polymorphe	Maille	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Z
<b>Fluorine</b>	Cubique	5.6676(1)	-	182.05	4
<b>Rhomboédrique (50°C.min<sup>-1</sup>)</b>	Hexagonale	3.9914(1)	9.8715(2)	136.20	3
<b>Surstructure</b>		5a	c	3404.90	
<b>Rhomboédrique (0.5°C.min<sup>-1</sup>)</b>	Hexagonale	4.0996(1)	9.5204(2)	138.57	3
<b>Surstructure</b>		7a	c	6789.92	

Seule la structure de la forme cubique fluorine a pu être étudiée en détail tandis que les mailles des formes rhomboédriques ont seulement été déterminées. Cela est dû au fait que les formes rhomboédriques présentent chacune une surstructure rendant les mailles extrêmement grandes et donc la structure particulièrement difficile à déterminer. Les paramètres des mailles de base des trois

polymorphes ainsi que les surstructures des mailles rhomboédriques de la phase  $\text{La}_{5.4}\text{MoO}_{11.1}$  sont présentées dans le tableau 1.4.

La figure 1.8 présente les raies répertoriées de deux formes du composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  inventoriées dans les bases de données de diffraction des rayons X. La première correspond à celle de la forme cubique selon McIlvried *et al.*<sup>39</sup> et la seconde une forme rhomboédrique différente de celles présentées par López-Vergara *et al.* Celle-ci, répertoriée par Cros *et al.*<sup>23</sup> dans leur étude du ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{MoO}_2$  a pour paramètres, dans une maille hexagonale,  $a = 10.5370 \text{ \AA}$  et  $c = 9.8780 \text{ \AA}$ .

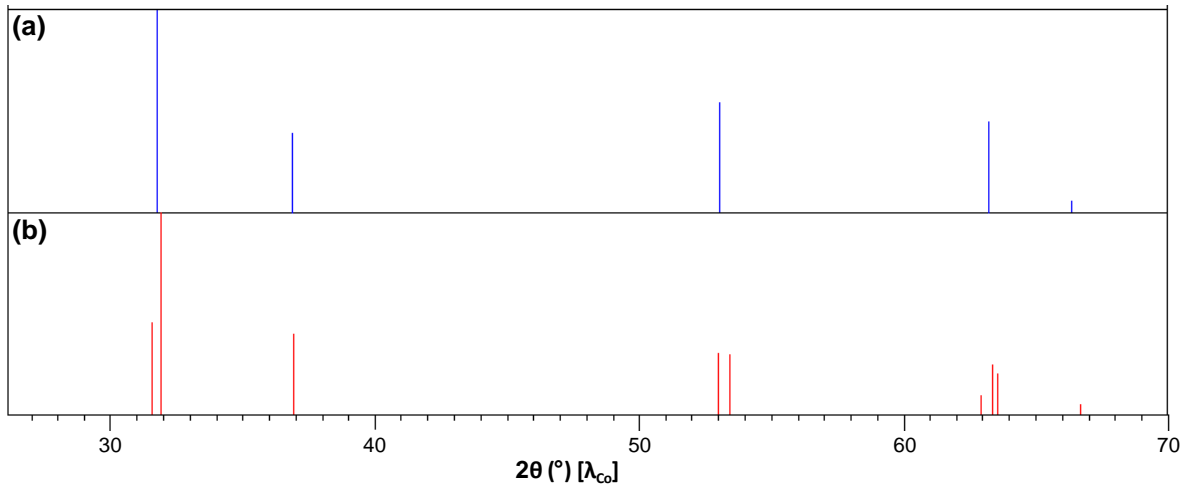


Figure 1.8. Pics de diffraction répertoriés dans les bases de données pour le composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  selon deux variétés : (a) la forme cubique<sup>39</sup> et (b) une forme rhomboédrique<sup>23</sup>.

### 1.3.2. Le composé $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$

Cros *et al.* étant les seuls à avoir abordé le composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ , il n'existe qu'un diagramme de diffraction des rayons X répertorié dans les bases de données. La position de ses raies est présentée dans la figure 1.9. Ils en ont déduit que le composé cristallisait dans une maille cubique de paramètre  $a = 11.3100 \text{ \AA}$  selon un mode de réseau F.

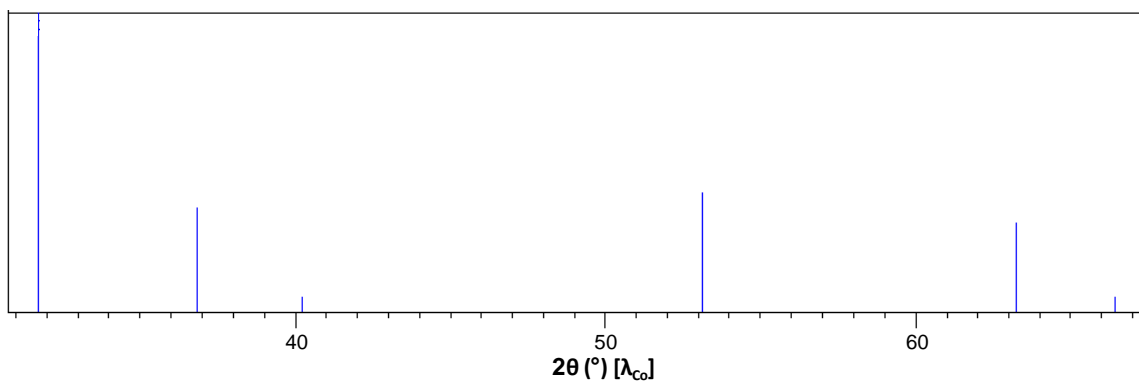


Figure 1.9. Pics de diffraction répertoriés dans les bases de données pour le composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ <sup>23</sup>.



### 1.3.3. Les composé $\text{La}_4\text{MoO}_9$ et $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$

#### 1.3.3.1. Le composé $\text{La}_4\text{MoO}_9$

Le composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  est présent dans les bases de données de cristallographie suite aux travaux d'Alekseev *et al.*<sup>40</sup> mais seule une maille est proposée dans leur publication. Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres  $a = 8.1970 \text{ \AA}$  et  $c = 19.0100 \text{ \AA}$ . La figure 1.10 ne présente donc que les positions et intensités des pics proposés dans ces bases.

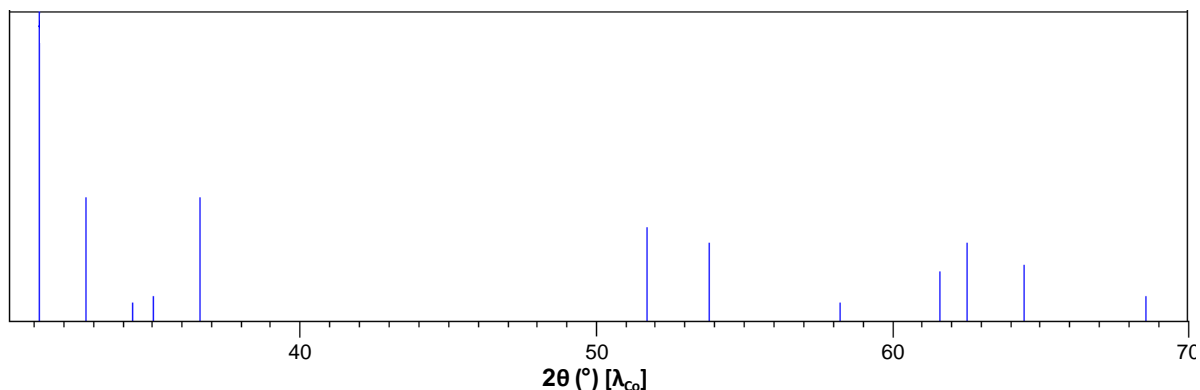


Figure 1.10. Pics de diffraction répertoriés dans les bases de données pour le composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ <sup>40</sup>.

#### 1.3.3.2. Le composé $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$

Lorsque Vu *et al.*<sup>29</sup> ont tenté de synthétiser le composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ , ils ont obtenu une phase totalement différente. Leur étude à montré qu'il ne s'agissait pas de ce composé mais du composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ , dont la composition est très légèrement moins riche en molybdène (32% de  $\text{MoO}_3$  et 68% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  au lieu de 33.3 et 66.7 % respectivement pour  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ ). Ils ont résolu la structure de ce composé qui cristallise dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 17.070 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.742 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109.58^\circ$  selon le groupe d'espace  $C2/m$ . Il s'agit d'une fluorine déficiente en oxygène, avec présence de lacunes, de formule exacte  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}\square_9$ . La figure 1.11 présente le diagramme de diffraction des rayons X de ce composé.

Dans les travaux à l'origine de ce manuscrit, lorsque des synthèses ont été réalisées dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir le composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ , c'est bien le composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  qui a été obtenu. Toutefois, lors de l'exploration du diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  qui sera présentée dans le quatrième chapitre, des produits qui ont été préparés avaient des diagrammes de diffraction des rayons X incluant notamment les raies identifiées par la base de données comme étant celles du composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ . Dans certains cas, une forme sera présente et pour une stœchiométrie légèrement différente, ce sera la seconde. Il a donc été décidé de les considérer sur un seul et un même point de ce diagramme lors de son étude.

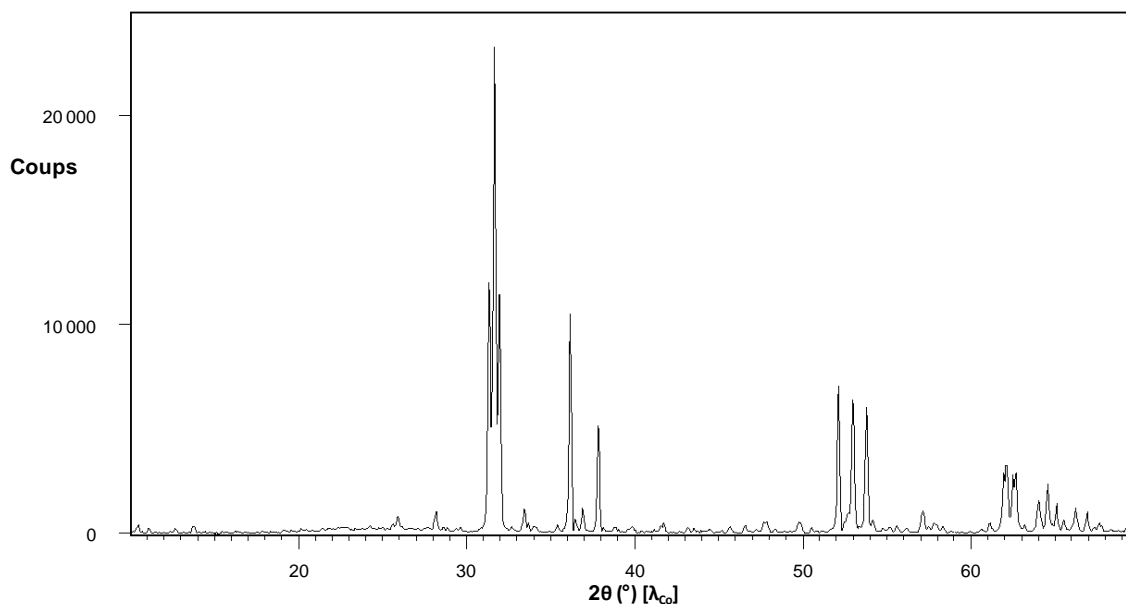


Figure 1.11. Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $La_{34}Mo_8O_{75}$ .

### 1.3.4. Le composé $La_6Mo_2O_{15}$

Comme pour le composé  $La_{10}Mo_2O_{21}$ , le composé  $La_6Mo_2O_{15}$  n'a été mis en évidence que par Cros *et al.*<sup>23</sup>. Il n'existe donc dans les bases de données de diffraction des rayons X que les raies qu'ils ont identifiées pour cette phase. Celles-ci sont présentées dans la figure 1.12 et leur ont permis de déterminer que le composé cristallisait dans une maille orthorhombique de paramètres  $a = 12.5970 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9500 \text{ \AA}$  et  $c = 8.8880 \text{ \AA}$ .

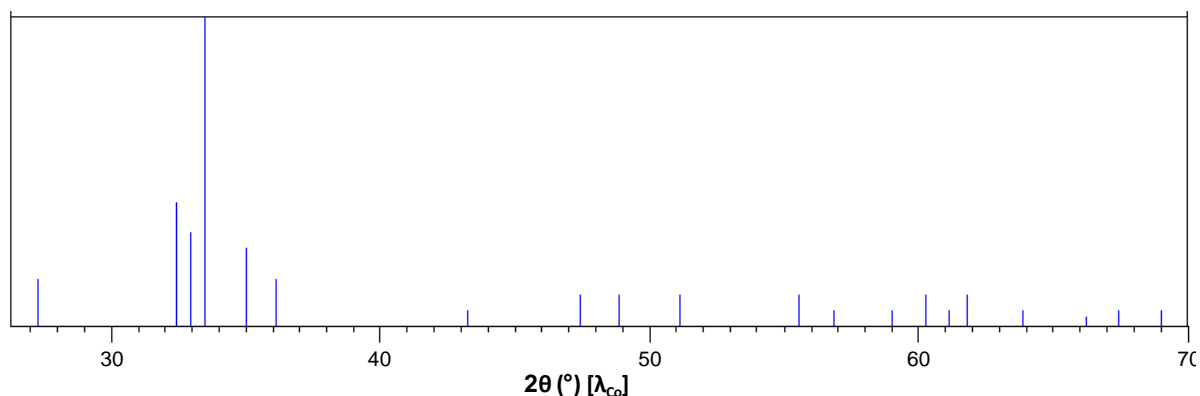
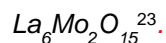


Figure 1.12. Pics de diffraction répertoriés dans les bases de données pour le composé



### 1.3.5. Le composé $La_2MoO_6$

En 1995, Xue *et al.*<sup>41</sup> ont repris l'étude de la structure du composé par diffraction neutronique. Appartenant à la famille des composés  $Ln_2MoO_6$  (avec Ln un lanthanide ou de l'yttrium), le composé

$\text{La}_2\text{MoO}_6$  cristallise dans l'un des trois polymorphes de la famille, à savoir la variété  $\gamma$  quadratique (les deux autres étant les variétés  $\alpha$  monoclinique et  $\beta$  cubique<sup>42</sup>).

L'analyse a montré que le composé cristallisait dans une maille de paramètres  $a = 5.79701(3)$  Å et  $c = 32.0353(3)$  Å de groupe d'espace  $I4_1/acd$  (centrosymétrique contrairement à tout ce qui avait été énoncé dans les publications précédentes) avec  $Z = 8$  motifs par maille. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce composé est présenté figure 1.13.

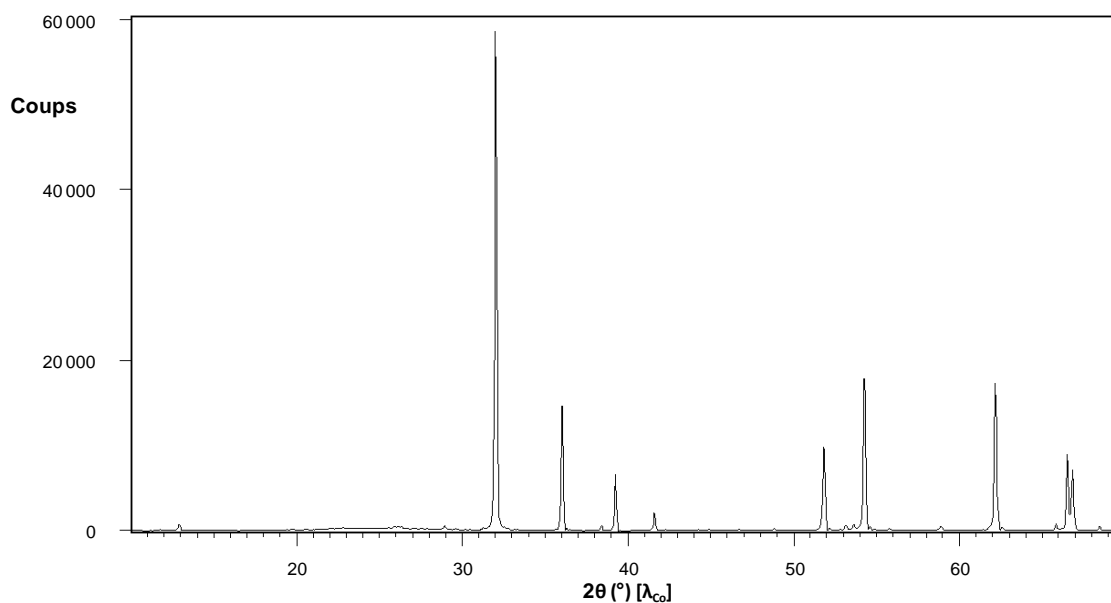


Figure 1.13. Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$

### 1.3.6. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Ce composé présente deux variétés allotropiques dépendantes de la température. Les variétés stables sont, à basse température, la variété  $\alpha$  monoclinique et, à haute température, la variété  $\beta$  cubique. La température de transition entre les deux phases se situe aux alentours de 580°C.

#### 1.3.6.1. Structure de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La structure de la variété haute température  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.12, a été la première des deux à être étudiée. Goutenoire *et al.*<sup>43</sup> s'y sont intéressés dès 2000 à la suite de la découverte de sa propriété de « superconduction » ionique, ou conduction ionique élevée.

La forme haute température  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  cristallise dans une maille cubique de paramètre  $a = 7.2342(1)$  Å à 670°C<sup>44</sup> avec  $Z = 2$  motifs par maille dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_13$ . Cette structure, représentée en figure 1.14 (a), présente des cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  entourés d'oxygènes sur trois positions dénommées O1, O2 et O3 dont les occupations sont respectivement de

1, 0.82 et 0.34. Ces occupations partielles ayant un rôle dans la conduction du composé, elles seront de nouveau abordées ultérieurement. De plus, elles influent sur la coordinence des cations au sein de la structure, entraînant pour  $\text{Mo}^{6+}$  une coordinence moyenne de [4.5] et pour  $\text{La}^{3+}$  de [10] (figure 1.14 (c)).

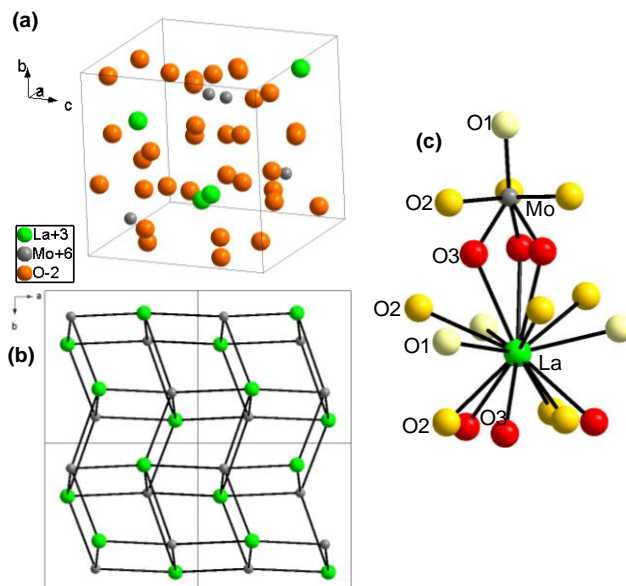


Figure 1.14. (a) Représentation de la structure de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ; (b) Représentation du réseau 3D des plans de  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  ; (c) Coordinence des cations en séparant les anions selon leurs sites cristallographiques

La structure peut être définie comme une alternance de cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  dans les trois directions de l'espace pour former une sorte de réseau 3D de parallélépipèdes déformés et perpendiculaire aux trois axes cristallographiques comme montré sur la figure 1.14 (b).

### 1.3.6.2. Structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

L'étude de la variété basse température  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  a été commencée en 2000 par Goutenoire *et al.*<sup>43</sup> quand ils ont montré qu'il s'agissait d'une surstructure avec distorsion monoclinique de la maille cubique haute température. La maille peut donc être décrite comme étant  $2 \times 3 \times 4$  celle de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec une légère distorsion de l'angle  $\beta = 89.538(3)^\circ$ . Cet abaissement de symétrie implique la perte de l'axe de symétrie ternaire par rapport à la variété haute température.

Cette étude structurale a été complétée et terminée, sur monocristaux, en 2005 par Evans *et al.*<sup>45</sup> qui ont confirmé la distorsion monoclinique de cette forme basse température, avec un groupe d'espace  $P2_1$ . Ils ont déterminé les paramètres exacts de la maille comme étant de  $a = 14.325(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.482(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.585(6) \text{ \AA}$  et  $\beta = 90.40(3)^\circ$ . Cela confirme bien la surstructure déterminée précédemment puisque l'on a  $a_\alpha = 2a_\beta$ ,  $b_\alpha = 3a_\beta$  et  $c_\alpha = 4a_\beta$ . Possédant  $Z = 48$  motifs par maille, cette

structure contient 312 sites cristallographiques indépendants, ce qui explique les difficultés à résoudre sa structure jusqu'à l'obtention de monocristaux. Cette structure est représentée sur la figure 1.15.

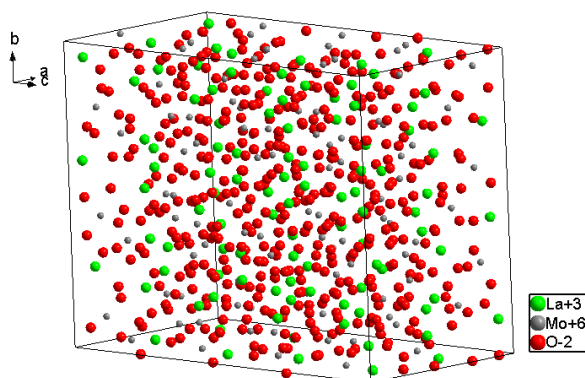


Figure 1.15. Représentation de la structure de  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

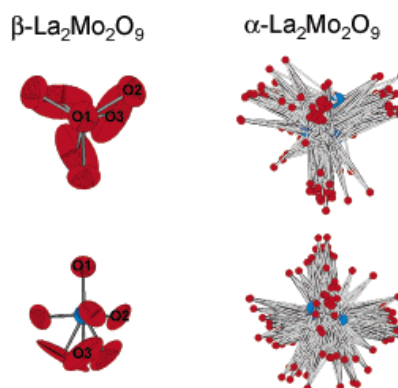


Figure 1.16. Comparaison de deux sites de  $\text{Mo}^{6+}$  dans  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

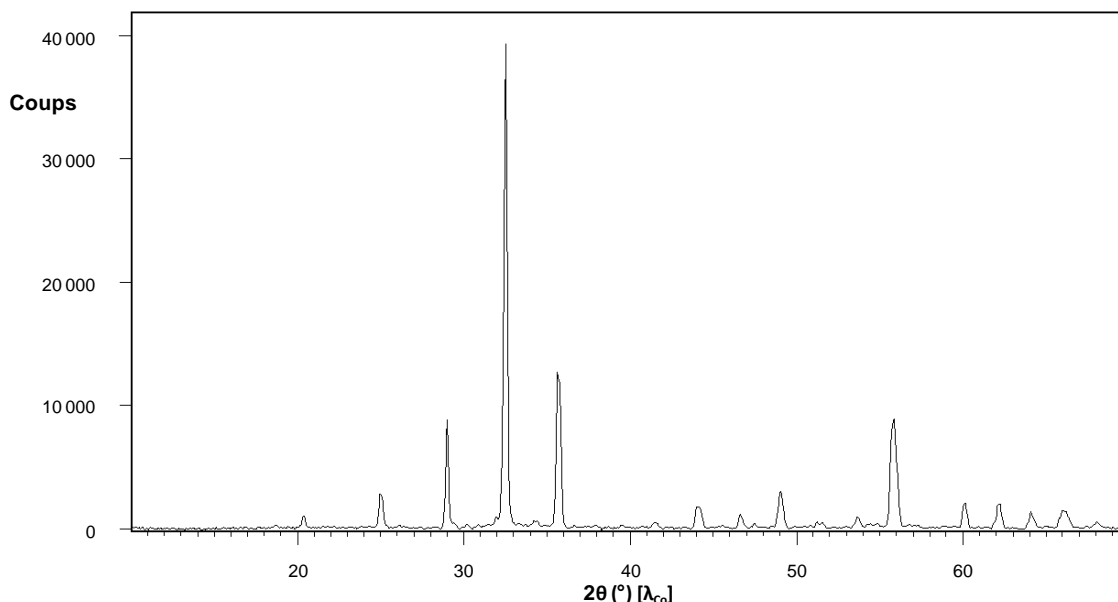


Figure 1.17. Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Du fait des très nombreuses positions atomiques de la structure, la coordinence des cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  est extrêmement variée. Les atomes de lanthane ont une coordinence pouvant aller de [6] à [12] (avec 30 des 48 positions du lanthane ayant une coordinence de [9]) tandis que pour les atomes de molybdène, 15 positions ont une coordinence tétraédrique [4], 15 bipyramidale à base triangulaire [5] et 18 octaédrique [6]. Néanmoins, malgré cette multiplication des positions, l'arrangement cationique reste proche de celui de la variété haute température et les différences reposent principalement dans la périodicité du sous-réseau anionique. Comme le montre la figure 1.16, la position des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la forme  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  peut être corrélée à celle de la forme haute température. Evans *et al.* en ont ainsi conclu que la phase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  correspond à une forme désordonnée moyennée de la phase basse

température ordonnée. La figure 1.17 présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

### 1.3.6.3. Propriétés de conduction du composé

Le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est réputé pour son excellente propriété de conduction ionique mise en évidence, pour la première fois, par Lacorre *et al.*<sup>31</sup> en 2000. C'est sa variété haute température qui présente la conductivité la plus importante (un à deux ordres de grandeur au-dessus de la variété basse température) avec, par exemple, une valeur de  $6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ .

Après optimisation de la céramique, sa conductivité ionique est, au-dessus de  $600^\circ\text{C}$ , supérieure de presque un ordre de grandeur à celle de la meilleure zircone stabilisée  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (YSZ), l'électrolyte référence pour les conducteurs par ions oxyde (voir figure 1.18).

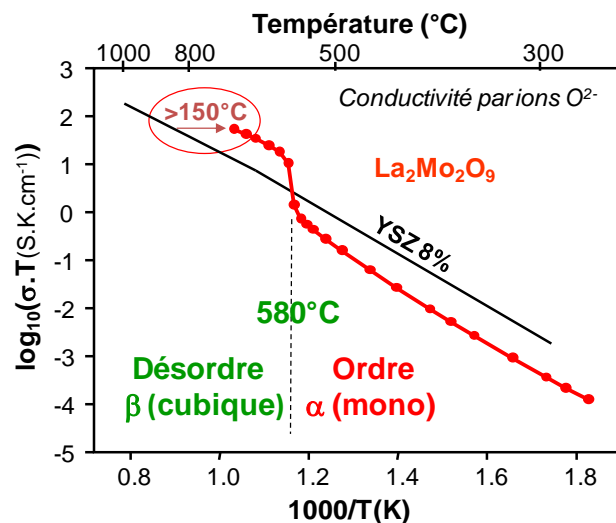


Figure 1.18. Diagramme d'Arrhénius de la conductivité de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (courbe rouge) comparée à la référence  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (ligne noire)<sup>46</sup>

Cette très bonne conductivité s'explique par la facilité qu'ont les ions oxyde à se déplacer à l'intérieur du composé de par son architecture. Celle-ci peut-être décrite, dans sa variété  $\beta$ , par un réseau tridimensionnel d'anti-tétraèdres centrés sur les ions  $\text{O}^{2-}$  en position O1 qui sont entourés chacun par trois ions  $\text{La}^{3+}$  et un  $\text{Mo}^{6+}$ . Ces anti-tétraèdres de formulation  $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$  sont liés les uns aux autres par leurs sommets d'ions  $\text{La}^{3+}$  et forment des tunnels parallèles aux axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  ainsi qu'à la grande diagonale du cube (son axe 3) : la rangée  $[111]$ . Le squelette d'anti-tétraèdres est représenté figure 1.19. Les ions oxydes des sites O2 et O3 partiellement occupés ont ainsi la possibilité de se déplacer à l'intérieur de ce réseau 3D de tunnels. Un modèle de la conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  a été proposé et celui-ci est présenté en annexe de ce manuscrit.

L'usage de ce molybdate de lanthane comme électrolyte de pile SOFC induirait un abaissement de la température de fonctionnement d'au moins 150°C.

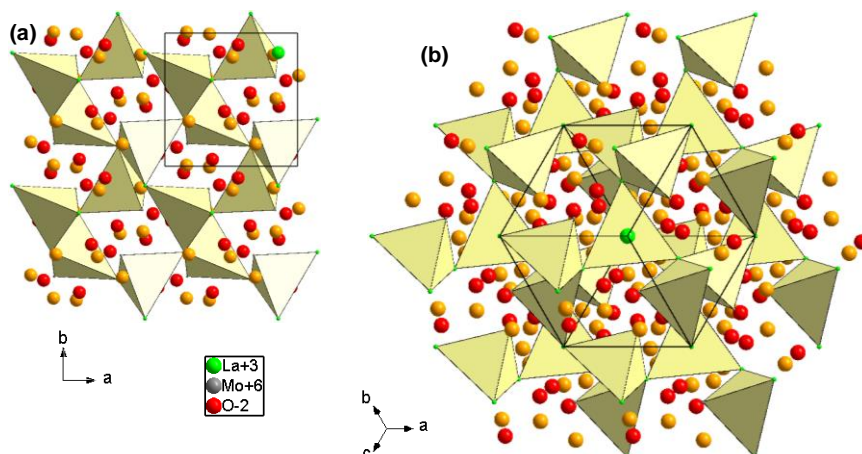


Figure 1.19. Anti-tétraèdres  $[O1La_3Mo]$  formant une charpente cationique dont les tunnels servent de chemin de conduction aux ions O2 (en orange) et O3 (en rouge) pour se déplacer dans le composé  $\beta$ - $La_2Mo_2O_9$ . Représentations (a) dans le plan (001) et (b) selon [111].

Devant l'excellente conduction de ce composé, de nombreuses études ont été menées sur celui-ci. Parmi toutes les études, on peut notamment citer les très nombreux travaux portant sur la substitution des cations ou anions par d'autres éléments chimiques. On peut ainsi parler des substitutions  $La_{2-x}M_xMo_2O_9$  ( $M = Bi^{3+}$  44,47-49,  $Y^{3+}$  50, lanthanides<sup>47,50-56</sup>),  $La_{2-x}M_{3x/2}Mo_2O_9$  ( $M = Ca^{2+}$  57,58,  $Sr^{2+}$  44,57,59,60,  $Ba^{2+}$  44,57,61,62,  $Pb^{2+}$  63),  $La_{2-x}M_{3x}Mo_2O_9$  ( $M = Na^+$  64,  $K^+$  44,64,65,  $Rb^+$  64),  $La_2Mo_{2-x}M_xO_9$  ( $M = W^{6+}$  44,53,56,66-68,  $Cr^{6+}$  44,59,67,69,  $S^{6+}$  44,70),  $La_2Mo_{2-x}M_{6x/5}O_9$  ( $M = V^{5+}$  44,71-73,  $Nb^{5+}$  49,69,71,74,75,  $Ta^{5+}$  74),  $La_2Mo_{2-x}M_{3x/2}O_9$  ( $M = Mn^{4+}$  71),  $La_2Mo_{2-x}M_{2x}O_9$  ( $M = Al^{3+}$  71,76,  $Ga^{3+}$  77,  $Fe^{3+}$  70,  $Sc^{3+}$  78),  $La_2Mo_{2-x}M_{3x}O_9$  ( $M = Sn^{2+}$  79) ou  $La_2Mo_2O_{9-x}X_{2x}$  ( $X = F^-$  80). Dans la plupart des cas, ces substitutions permettent de stabiliser la forme  $\beta$  haute température à plus basse température qu'habituellement tout en gardant de bonnes propriétés de conduction ionique.

#### 1.3.6.4. Formes réduites de $La_2Mo_2O_9$ et conduction mixte

Comme indiqué précédemment, l'excellente conduction ionique de  $La_2Mo_2O_9$  rendait envisageable l'utilisation du matériau comme électrolyte dans une pile à combustible à oxyde solide (SOFC). Néanmoins, dans ces systèmes, le combustible dihydrogène  $H_2$  se retrouve en contact à haute température avec l'électrolyte à travers les pores anodiques. Il est donc important de comprendre son comportement face à la réduction, d'autant qu'il contient des ions  $Mo^{6+}$  facilement réductibles. De nombreuses études ont été menées sur le sujet et il a été montré qu'en fonction des conditions de température et de pression partielle en dioxygène, le mécanisme de la réduction varie et divers

composés réduits peuvent se former. La figure 1.20, issue de la publication de Buvat *et al.*<sup>81</sup>, résume ces différentes études.

Dans un premier temps, Vega-Castillo *et al.*<sup>82</sup> ont mis en évidence, dans leur étude publiée en 2010, qu'à 1000°C, au-dessus d'une pression partielle de  $pO_2 = 10^{-7}$  Pa, le composé  $La_2Mo_2O_9$  reste stable. Celui-ci voit sa proportion en oxygène diminuer progressivement pour  $10^{-8} < pO_2 < 10^{-7}$  Pa avant de se stabiliser à la stœchiométrie  $La_2Mo_2O_{7,71}$  pour  $10^{-10} < pO_2 \leq 10^{-8}$  Pa. Finalement à  $pO_2 = 10^{-10}$  Pa, le taux en oxygène diminue de nouveau jusqu'à une stœchiométrie de  $La_2Mo_2O_{6,4}$ . Ces deux plateaux de réduction correspondent en réalité à des décompositions complètes du composé de base en deux autres composés à chaque plateau. Pour la stœchiométrie de  $La_2Mo_2O_{7,71}$ , il s'agit des composés réduits  $La_5Mo_3O_{16}$  ( $La_5Mo_2^{VI}Mo^{VO}_{16}$ )<sup>83</sup> et  $La_5Mo_6O_{21}$  ( $La_5Mo_3^{V}Mo_3^{IV}O_{21}$ )<sup>84</sup>. En ce qui concerne la stœchiométrie  $La_2Mo_2O_{6,4}$ , il s'agit des composés réduits  $La_{16}Mo_{21}O_{56}$  ( $La_{16}Mo_{20}^{III}Mo^{IV}O_{56}$ )<sup>85</sup> et  $La_4Mo_2O_{11}$  ( $La_4Mo_2^{V}O_{11}$ )<sup>86</sup>.

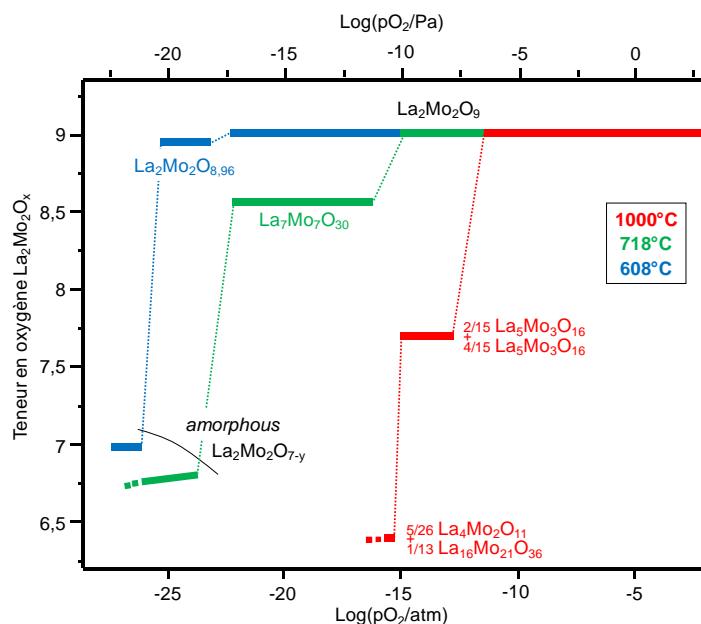


Figure 1.20. Stabilité thermodynamique du composé  $La_2Mo_2O_9$  et de ses formes réduites en fonction de la pression partielle et de la température<sup>81</sup>

Il est également possible de voir, qu'à 718°C, la réduction contrôlée du composé  $La_2Mo_2O_9$  conduit à la formation de la phase  $La_7Mo_7O_{33}$  dont l'existence a été prouvée en 1999 par Goutenoire *et al.*<sup>87</sup>. De groupe d'espace  $R\bar{3}$ , ce composé réduit cristallise dans une maille rhomboédrique de paramètres  $a = 10.0807 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 115.012^\circ$  avec  $Z = 1$  motif par maille. Dans cette phase, les ions molybdène se répartissent sur deux sites cristallographiques (Mo1 et Mo2) respectivement de valences +4.5 et +5.75, ce qui signifie qu'il contient des ions  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  et  $Mo^{6+}$ , témoignant de l'état partiellement réduit du composé. La poursuite de la réduction conduit à la formation d'une phase amorphe, étudiée par Lu *et al.*<sup>88</sup> en 2008. Ces derniers ont également montré que ce composé amorphe conducteur mixte



pourrait servir de matériau d'anode résistant au soufre dans les piles SOFC. En 2012, Vega-Castillo *et al.*<sup>89</sup> se sont aussi intéressés à la phase réduite amorphe et ils ont montré que celle-ci n'avait pas de stœchiométrie précise en oxygène, du moins qu'elle variait avec la pression en oxygène et la température, ce qui les a amenés à définir sa formule comme étant  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ).

Finalement, le graphique montre qu'il existe une forme réduite de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , de formule  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ , qui a été étudiée par Vega-Castillo *et al.*<sup>89</sup>. Cette forme réduite possède la même structure et la même transition de phase (dont la température est légèrement plus faible à 560°C) que sa forme oxydée. La réduction correspond seulement à la perte de deux atomes d'oxygène dans la maille (Z=48 à basse température :  $\text{La}_{96}\text{Mo}_{96}\text{O}_{432}$  contre  $\text{La}_{96}\text{Mo}_{96}\text{O}_{430}$  pour la forme légèrement réduite), ce qui entraîne une variation du degré d'oxydation de certains molybdènes jusqu'à un taux de 96% en  $\text{Mo}^{6+}$  et 4% en  $\text{Mo}^{5+}$ .

En 2016, Buvat *et al.*<sup>81</sup> ont montré que des conditions fortement réductrices pouvaient conduire à la réduction de la phase amorphe  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-\delta}$  et ainsi entraîner l'exsolution de molybdène métallique. Ils se sont également intéressés à la cinétique de ces phénomènes de réduction et ont montré que celle-ci suivait principalement deux mécanismes de cinétique différents. Le premier, correspondant à la réduction de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  en la phase amorphe, est le plus rapide des deux. Le second mécanisme, plus lent, correspond à la réduction de la phase amorphe entraînant petit à petit une diminution de sa stœchiométrie en oxygène jusqu'à l'exsolution du Mo.

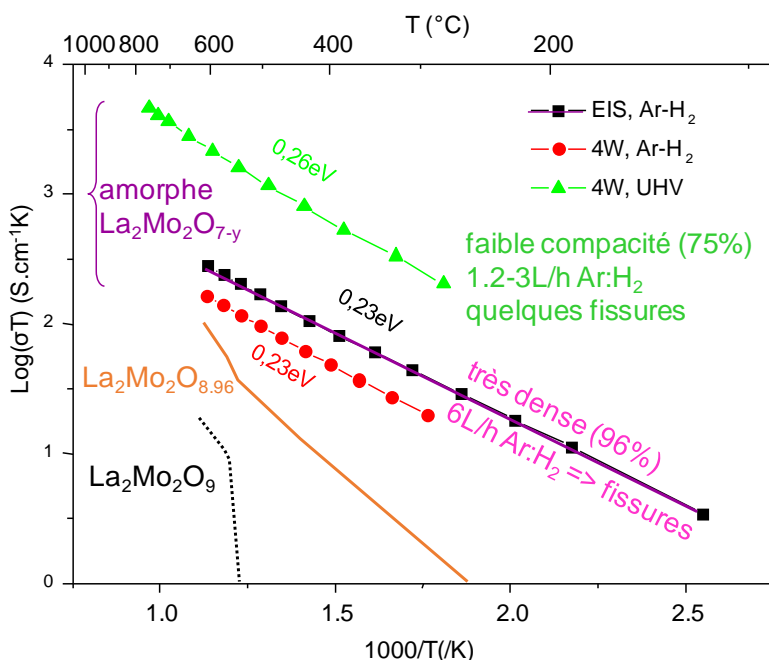


Figure 1.21. Diagramme d'Arrhénius de la conductivité de diverses formes réduites de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>90</sup>

En 2010, Jacquens *et al.*<sup>91</sup> se sont intéressés aux phénomènes de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  en atmosphère réductrice. Ils ont ainsi montré qu'en présence de dihydrogène, la conduction du composé augmente de plusieurs ordres de grandeur. Ils en ont déduit que cette différence était due, certes à une légère augmentation de la conduction en ions  $\text{O}^{2-}$  liée à l'augmentation des lacunes par la

réduction partielle, mais également à l'apparition d'une conduction électronique. On peut donc en déduire que la réduction du  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  entraîne sa transformation en conducteur mixte, ce qui va avoir une certaine influence sur ses applications possibles. La conduction des formes réduites augmente fortement par rapport à  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (deux ordres de grandeurs à  $560^\circ\text{C}$ ). La figure 1.21 illustre les propriétés de conduction de diverses formes réduites de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

### 1.3.7. Les composés $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ et $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ : des scheelites

Deux des phases du binaire,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , et une du ternaire,  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , étant de type scheelite et faisant l'objet d'une étude spécifique dans le chapitre 5 de ce manuscrit, nous consacrons à ce type structural et à ces deux phases, une présentation plus détaillée dans la suite de ce chapitre (partie 1.7).

### 1.3.8. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$

Etudié par Colmont *et al.*<sup>26</sup> en 2017, le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$  (ou  $\text{La}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_4)_8$  comme présenté dans l'article) a été obtenu par croissance en flux d'un monocristal. Les auteurs l'ont décrit dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 23.0800(8)$  Å,  $b = 14.7146(5)$  Å,  $c = 23.0257(7)$  Å et  $\beta = 116.54(1)^\circ$  avec  $Z = 8$  motifs par maille. Ils ont également montré que le composé cristallisait selon le groupe d'espace Cc. Les auteurs ont tenté d'obtenir le composé sous forme de poudre, mais n'y sont jamais parvenu, ils n'ont même pas trouvé la moindre trace de celui-ci dans les produits obtenus suite à leurs différents essais. Cela les a amenés à supposer qu'il s'agit probablement d'un composé métastable du diagramme binaire. La figure 1.22 présente son diagramme de diffraction des rayons X.

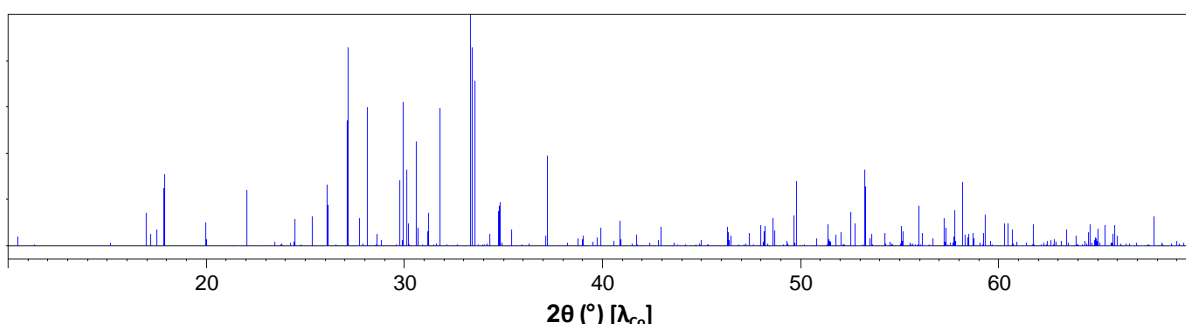


Figure 1.22. Pics de diffraction simulés d'après la structure pour le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$

### 1.3.9. Le composé $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$

Le composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  n'a été étudié que par van der Wolf *et al.*<sup>25</sup> en 2009. Ils l'ont obtenu, sous forme de monocristal, à partir d'une fusion non stœchiométrique d'un système ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 -$

$\text{MoO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ . Ils ont ainsi montré qu'il cristallisait selon le groupe d'espace  $\text{Pca}2_1$  dans une maille orthorhombique de paramètres  $a = 14.1443(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2931(4) \text{ \AA}$  et  $c = 22.9916(13) \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce composé est présenté figure 1.23.

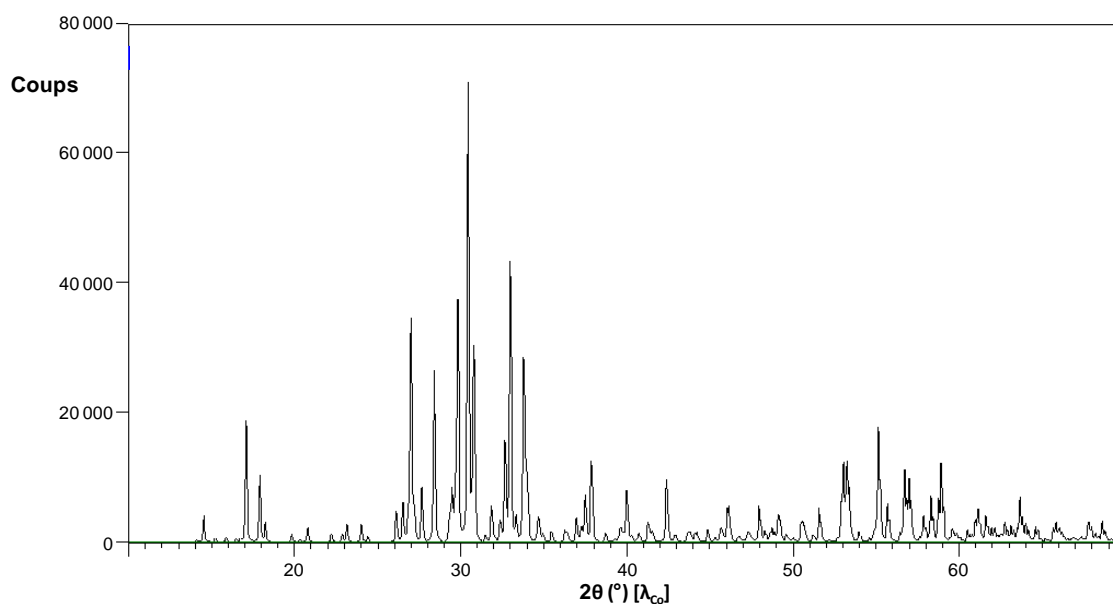


Figure 1.23. Diagramme de diffraction des rayons X simulé du composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$

### 1.3.10. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

Dans leur étude parue en 2001, Dubois *et al.*<sup>35</sup> se sont intéressés au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  synthétisé par voie solide, celui-ci ayant ensuite été nommé  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  suite à la découverte d'une seconde forme. Ils ont déterminé que ce composé cristallisait selon le groupe d'espace  $\text{P}2_1/n$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 9.0357(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.7737(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.6408(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 90.2491(6)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Son diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.24.

Naruke *et al.*<sup>36</sup> se sont intéressés à une seconde forme obtenue par pyrolyse d'un polyoxomolybdate de lanthane ( $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) qu'ils ont nommée  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Ils ont déterminé que cette forme, dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.25, cristallisait selon le groupe d'espace  $\text{P}2_1/a$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 13.8893(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0757(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.0927(8) \text{ \AA}$  et  $\beta = 95.199(2)^\circ$  avec  $Z = 12$  motifs par maille.

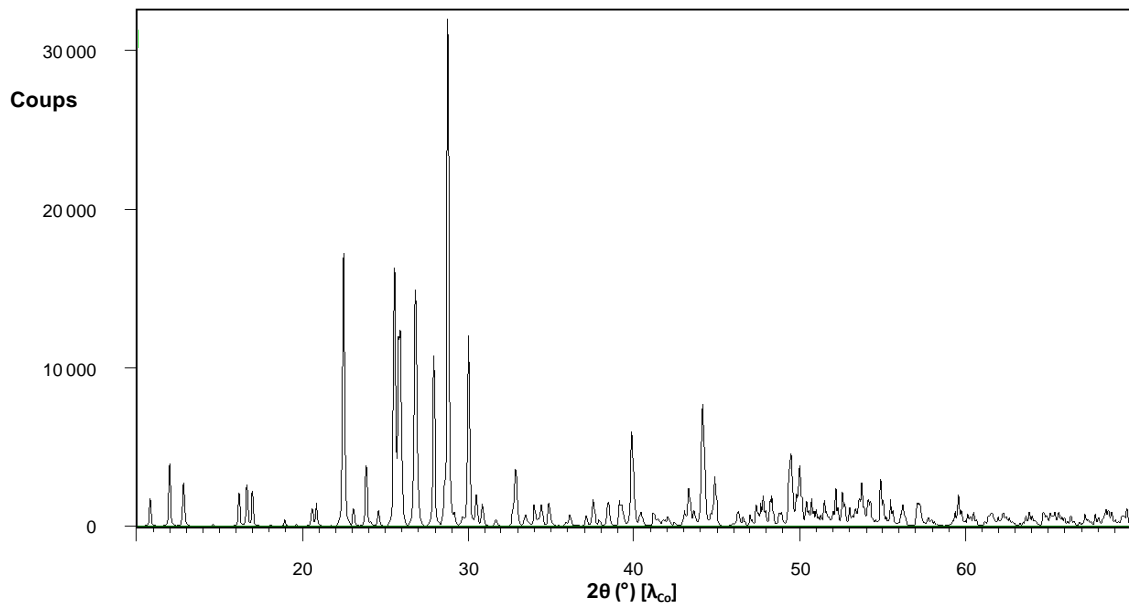


Figure 1.24. Diagramme de diffraction des rayons X simulé de la variété  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

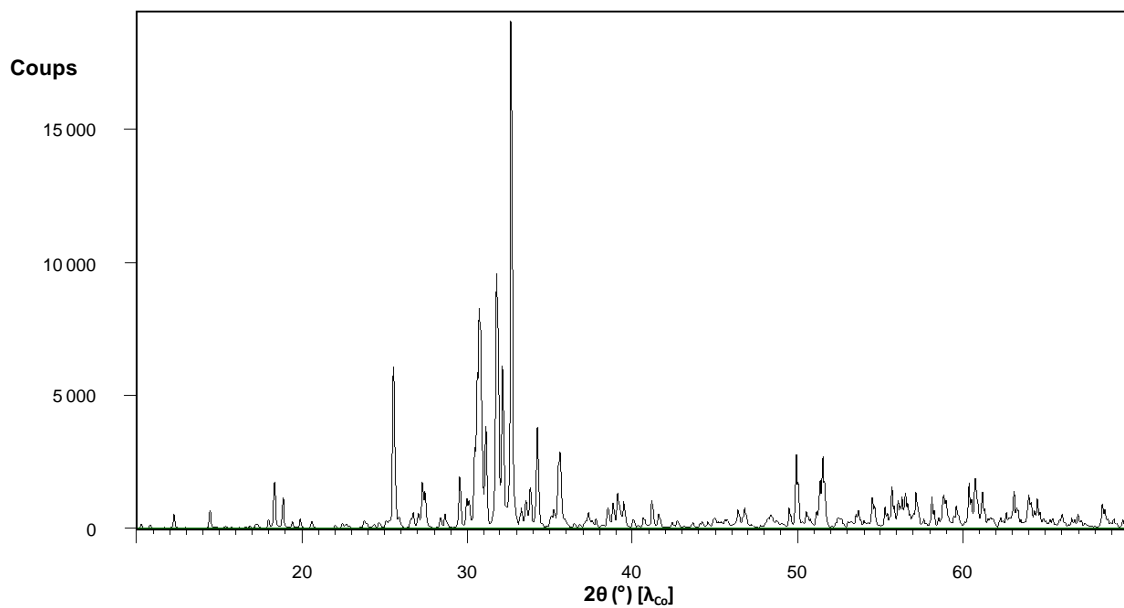


Figure 1.25. Diagramme de diffraction des rayons X simulé de la variété  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

#### 1.4. Le diagramme binaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Le diagramme binaire entre les oxydes de lanthane et de silicium a été étudié pour la première fois par Toropov *et al.*<sup>92</sup> en 1961 qui ont mis en évidence l'existence de trois phases intermédiaires entre les deux oxydes de base. Parmi celles-ci, on retrouve le composé  $\text{La}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  qui n'existerait qu'à des températures comprises entre 1600°C et 1975°C. Dix ans plus tard, en 1971, Toropov *et al.*<sup>93</sup> sont revenus sur leur travail pour corriger le diagramme de phase. Ils ont ainsi supprimé le composé  $\text{La}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  pour le remplacer par une autre phase de formulation  $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$  (qu'on peut également noter

$\text{La}_{\frac{28}{3}}\text{Si}_6\text{O}_{26} \equiv \text{La}_{\frac{28}{3}}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Finalement, en 1982, Bondar<sup>94</sup> a retravaillé le diagramme binaire. C'est celui-ci qui est représenté figure 1.26.

Dans la suite, les différents composés définis du diagramme binaire,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , vont être présentés individuellement en partant des plus riches en oxyde de lanthane. Cette composition sera exprimée selon le rapport  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2+\text{La}_2\text{O}_3}$ .

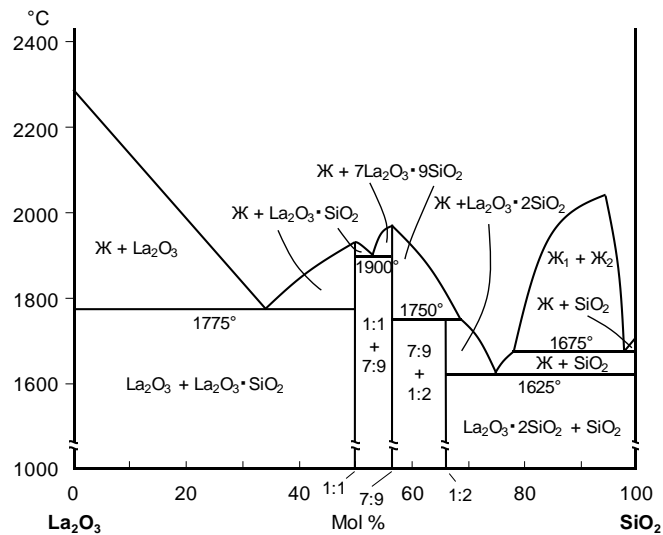


Figure 1.26. Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  selon Bondar<sup>94</sup>

Pour une composition à 50%, Toropov a mis en évidence le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Son étude a ensuite commencé dans les années 1971 lorsque Felsche<sup>95</sup> s'est intéressé à la famille des oxyorthosilicates  $\text{RE}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  à laquelle appartient le composé. Il a fallu attendre 2006 pour que sa structure soit résolue par l'étude de Fukuda *et al.*<sup>96</sup>. Ses propriétés de luminescence ont été étudiées<sup>97,98</sup>, ainsi que ses propriétés de conduction, en 2008 par León-Reina *et al.*<sup>99</sup>.

Pour une composition à 9/16, Toropov a indiqué la présence du composé  $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$  ou  $\text{La}_{\frac{28}{3}}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sur le diagramme binaire. Cette oxyapatite (apatite  $\text{A}_5(\text{TO}_4)_3\text{X}$  dont les anions X sont des anions  $\text{O}^{2-}$ ) est à l'origine d'une solution solide,  $\text{La}_{\frac{28}{3+x}}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  ( $0 \leq x \leq 4/15$ ), allant jusqu'au composé  $\text{La}_{9,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  dont l'existence est confirmée par León-Reina *et al.*<sup>100</sup> en 2004. En 2008, Iwata *et al.*<sup>101</sup> ont montré que la solution solide se poursuivait également vers des valeurs de x négatives. La nouvelle expression de la solution solide est donc  $\text{La}_{\frac{28}{3+x}}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  ( $-13/75 \leq x \leq 4/15$ ) allant de  $\text{La}_{9,16}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,74}$  à  $\text{La}_{9,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$ . Cette solution solide n'avait pas été reportée comme existante sur le diagramme de phases par Toropov. Les différents composés de la solution solide ont été très largement étudiés d'un point de vue structural<sup>100,101,110,102-109</sup>. Concernant les études des propriétés de conduction de cette phase, elles ont également été fortement approfondies depuis 1995 avec, en premier lieu, le travail de

Nakayama *et al.*<sup>103</sup> concernant les propriétés de conduction ionique de la famille des oxyapatites de terres rares  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ .

Pour une composition à 2/3 sur le diagramme binaire, Toropov a placé le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ce composé a été étudié pour la première fois en 1969 par Felsche *et al.*<sup>111</sup> comme membre de la famille des pyrosilicates  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ils ont déterminé que la phase comportait deux variétés : une quadratique à basse température et une orthorhombique à haute température que Felsche a nommées respectivement A et G dans une publication de 1970<sup>112</sup>. La température de transition de phase est de l'ordre de 1200°C. Ces structures ont été réétudiées depuis, et il a été montré que la phase G cristallise en réalité dans une maille monoclinique<sup>113</sup>. Les propriétés de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ont été étudiées une seule et unique fois en 2005 par Amezawa *et al.*<sup>114</sup> avec un composé dopé au strontium. Ces propriétés n'ont, par la suite, jamais fait l'objet d'une autre publication.

### 1.4.1. Le composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$

La détermination complète de la structure du composé a été réalisée en 2006 par Fukuda *et al.*<sup>96</sup>. Ils ont annoncé qu'il cristallisait selon un groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 9.3320(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5088(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0332(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.679(1)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. La figure 1.27 présente son diagramme de diffraction des rayons X..

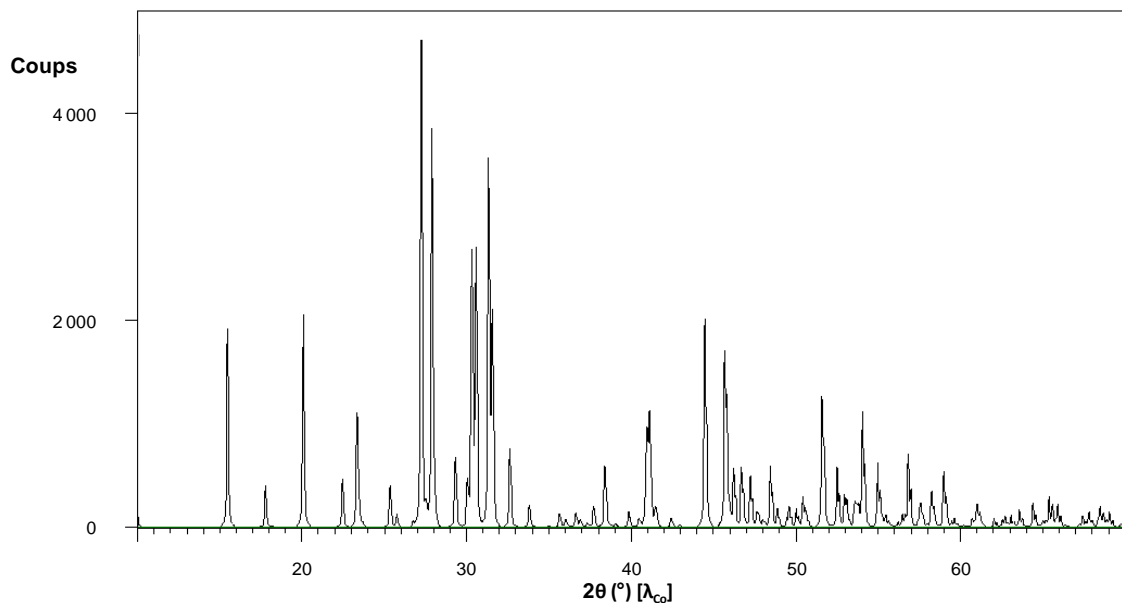


Figure 1.27. Diagramme de diffraction des rayons X simulé du composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$

## 1.4.2. La solution solide $\text{La}_{28/3+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ( $-13/75 \leq x \leq 4/15$ )

### 1.4.2.1. Structure de $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Avant de nous intéresser à la solution solide, la structure du composé parent  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sera présentée. Selon l'analyse structurale effectuée en 2007 par Iwata *et al.*<sup>109</sup> en se basant sur les travaux de Okudera *et al.*<sup>106</sup> et en accord avec les études précédentes, le composé cristallise avec le groupe d'espace  $P6_3/m$  dans une maille hexagonale de paramètres  $a = 9.71872(6)$  Å et  $c = 7.18733(3)$  Å avec  $Z = 1$  motif par maille. La structure de ce composé, présentée figure 1.26, est clairement de type apatite, avec le même groupe d'espace et la présence de lacunes sur les sites du lanthane. La formule générale  $A_5(\text{TO}_4)_3X$  devenant ici  $\text{La}_{5-1/3}\square_{1/3}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ . Les lacunes sont réparties sur les deux sites du lanthane, mais tout de même nettement plus présentes sur le site La1 (4f) occupé à 86.9(1)% que sur le site La2 (6h) occupé à 97.8%. La figure 1.28 présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé.

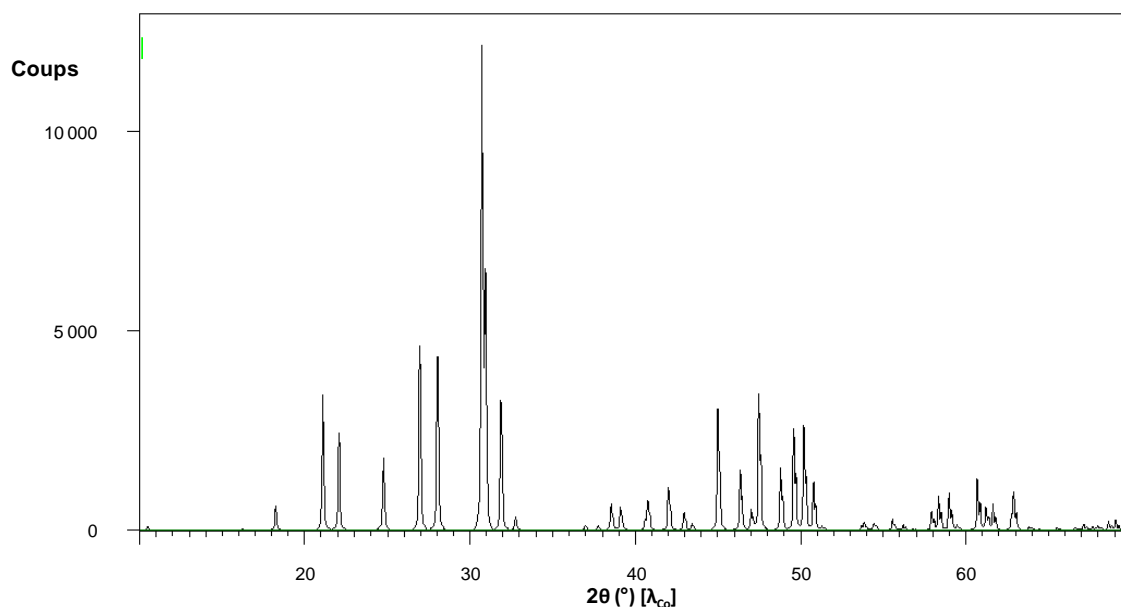


Figure 1.28. Diagramme de diffraction des rayons X simulé du composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Dans cette structure, les cations lanthane se trouvent en coordinance [9] pour ceux du site La1 et [7] pour ceux du site La2. Les polyèdres des La1 se lient les uns avec les autres par face et forment ainsi des chaînes infinies de formulation  $[\text{LaO}_6]_\infty$  parallèles à l'axe  $\vec{c}$ . Les polyèdres des La2 se lient par trois de façon triangulaire au niveau d'un oxygène O4 (les seuls non liés au silicium) pour former des clusters  $[\text{La}_3\text{O}_{19}]$  parallèles au plan (001). Ces clusters sont ensuite liés les uns aux autres par six sommets pour former des chaînes hélicoïdales  $[\text{La}_3\text{O}_{13}]_\infty$  entourant l'axe  $\vec{c}$  de la maille.

Les deux types de chaînes de polyèdres sont liés les uns aux autres par sommets. Par ailleurs, les cations silicium sont classiquement en coordinance [4] tétraédrique très légèrement déformée. Ces

tétraèdres sont isolés les uns des autres et sont liés aux polyèdres du lanthane par sommets. L'organisation des polyèdres de la structure est représentée figure 1.29. Il faut également noter que selon Iwata *et al.*, les cations  $\text{Si}^{4+}$  forment des liaisons covalentes avec les anions  $\text{O}^{2-}$  des positions 1,2 et 3.

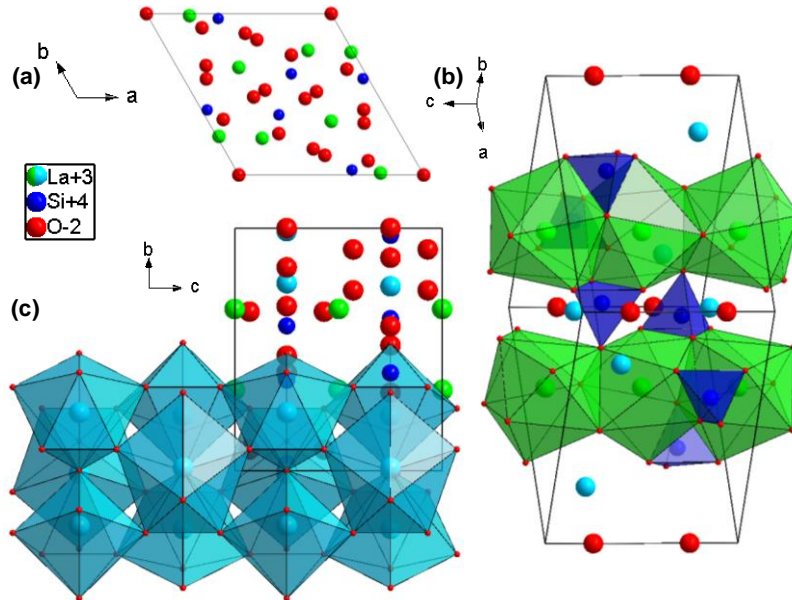


Figure 1.29. (a) Projection dans le plan (001) de la structure du composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Organisation des polyèdres de coordination (b) de  $\text{La}^{3+}$  (site La1) et  $\text{Si}^{4+}$  et (c)  $\text{La}^{3+}$  (site La2)

Dans leur étude, Iwata *et al.*<sup>109</sup> ont également montré que la structure du composé variait légèrement avec la température. La structure décrite précédemment a été déterminée à 22°C. Lorsque la température augmente, outre l'expansion thermique anisotrope de la maille (1.8 fois plus importante pour le paramètre a que pour le paramètre c), il y a une déformation des polyèdres de coordination des  $\text{La}^{3+}$ , mais pas des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ . Les auteurs en ont déduit que l'expansion particulière de la maille était due à l'expansion anisotrope des polyèdres  $[\text{LaO}_7]$  des lanthanes du site La2.

#### 1.4.2.2. Evolution dans la solution solide

La solution solide  $\text{La}_{\frac{28}{3}+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  ( $-13/75 \leq x \leq 4/15$ ) a fait l'objet de plusieurs études différentes. En 2008, Iwata *et al.*<sup>101</sup> se sont intéressés à la portion de la solution solide correspondant aux valeurs de  $-13/75 \leq x \leq 0$ . Leurs travaux ont montré que dans cette solution solide, les pertes en lanthane et oxygène se caractérisent par l'apparition de lacunes de  $\text{La}^{3+}$  sur le site La1, tout en ayant une occupation plus importante du site La2 (>98%), et l'apparition de lacunes de  $\text{O}^{2-}$  sur le site O4, celui où se trouvent les oxygènes non liés au silicium (situés le long de l'axe  $\vec{c}$  de la structure). Logiquement lors de la diminution de la valeur de x, les paramètres de maille des composés varient également : le paramètre c augmente en respectant une loi de Vegard tandis que le paramètre a diminue de façon non linéaire. Cela entraîne un volume de maille quasiment constant en fonction de x. L'évolution des



paramètres de maille est présentée figure 1.30. Par ailleurs une variation de la taille des polyèdres de coordination est observée : lorsque x diminue, le volume des polyèdres de première coordination de La2 diminue, alors que celui de La1 augmente.

La solution solide concernant les valeurs de x positives, a elle été étudiée par León-Reina *et al.*<sup>100</sup> et Yoshioka<sup>108</sup> en 2006. Dans cette portion, l'excès en lanthane et oxygène se caractérise par le remplissage des lacunes de lanthane et l'apparition d'oxygène en position interstitielle. Les lacunes de lanthane qui se remplissent les premières sont celles (les moins nombreuses) situées sur les positions La2 avant celles sur les positions La1. Quant aux ions oxyde en position interstitielle, ils occupent une nouvelle position nommée O5 dans la structure, celle-ci étant bien évidemment très peu occupée (~2% pour x = 13/60 par exemple). Cette position O5, dont les coordonnées exactes ne sont pas certaines puisque de nombreuses études en proposent des différentes, se trouve globalement à proximité de la position La2 du lanthane, comme représenté sur la figure 1.31. Dans cette portion de la solution solide, lorsque la valeur de x augmente, le paramètre a diminue et le paramètre c augmente. Dans les deux cas, cette évolution n'est pas linéaire et ne suit donc pas une loi de Vegard. Comme dans l'autre portion de la solution solide, il n'y a presque pas de variation du volume de la maille, celui-ci variant de moins de 2 Å<sup>3</sup> (~0.35% du volume de la maille) sur la totalité de la solution solide. L'évolution des paramètres de maille est présentée figure 1.30.

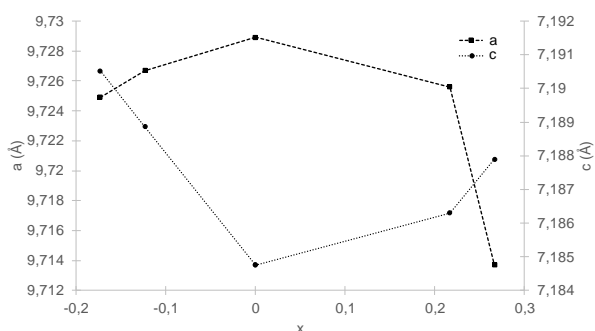


Figure 1.30. Evolution des paramètres a et c en fonction de la valeur x dans la solution solide

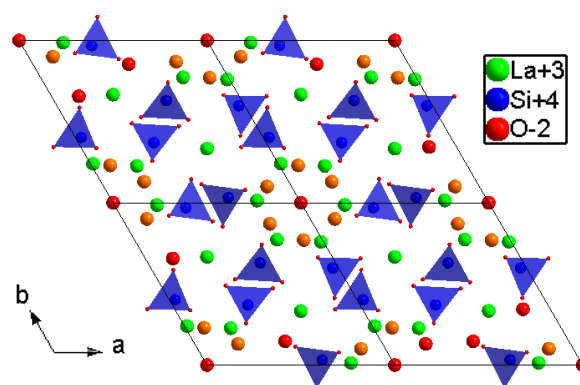
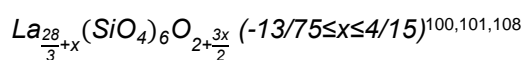


Figure 1.31. Projection dans le plan (001) de la structure de  $\text{La}_{9,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  avec en orange la position O5 des oxygènes interstitiels

### 1.4.2.3. Le composé $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

Bien qu'il ait été montré par León-Reina *et al.*<sup>100</sup> et Yoshioka<sup>108</sup>, par deux méthodes de synthèse différentes, que la solution solide s'arrête bien à la valeur définie précédemment et que toutes les compositions plus riches en lanthane entraînent la formation d'une impureté de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (seul autre composé situé entre la solution solide et l'oxyde de lanthane), plusieurs articles se sont intéressés à des composés plus riches en lanthane allant jusqu'à la composition  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ <sup>103,115,124-126,116-123</sup>. Dans une partie de ces études, le composé n'est effectivement pas pur, mais dans certaines autres il semble l'être, ce qui entre en contradiction avec les articles précédents.

Quoi qu'il en soit, la structure de ce composé a été étudiée plusieurs fois notamment en 2014 par Yin *et al.*<sup>126</sup>. Dans ce composé, de structure semblable à celle de la solution solide, les deux sites La1 et La2 du lanthane sont totalement occupés et le site O5 interstitiel de l'oxygène est plus rempli (occupation de 8.33%). La structure est comparable à celle de la figure 1.31, les seules différences avec le composé  $\text{La}_{9,6}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  étant les différentes occupations des sites cristallographiques La1 et O5.

#### 1.4.2.4. Propriétés de conduction de la solution solide

Depuis l'étude des propriétés de conduction des composés  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  par Nakayama *et al.*<sup>103</sup> en 1995, celles des phases de la solution solide ont fait l'objet de très nombreuses publications<sup>100,101,119-124,105-108,110,115,116,118</sup>. Ces composés possèdent une conduction par ions  $\text{O}^{2-}$  anisotrope qui est particulièrement importante de façon monodirectionnelle parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  de la maille ( $\sigma = 7.91 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  pour un monocristal orienté selon  $\vec{c}^{110}$ ). Comme l'ont expliqué de nombreux auteurs parmi lesquels Okudera *et al.*<sup>106</sup> en 2005, cela est dû à la structure du composé, décrite précédemment. En effet, les lanthanes des positions La2 et les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  qui les encerclent forment des canaux le long de l'axe  $\vec{c}$  dans lesquels se trouvent les oxygènes en position O4. Ces derniers ont ainsi la possibilité de se déplacer aisément le long de ces canaux, représentés sur la figure 1.32. Ce déplacement anisotrope des ions en position O4 est confirmé par les valeurs d'agitation thermique des ions de cette position ( $u_{(111)} = 0.013(2) \text{ \AA}^2$  et  $u_{(333)} = 0.22(2) \text{ \AA}^2$ <sup>106</sup> pour le composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ).

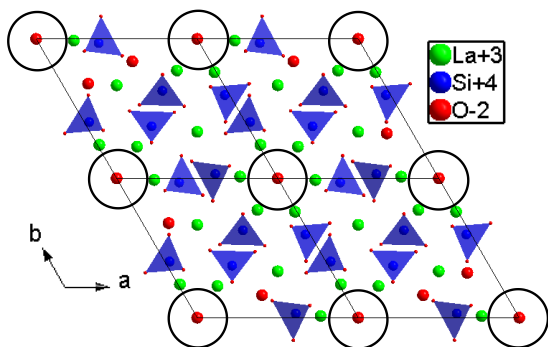


Figure 1.32. Canaux de conduction dans la structure de l'oxyapatite (cercles noirs)

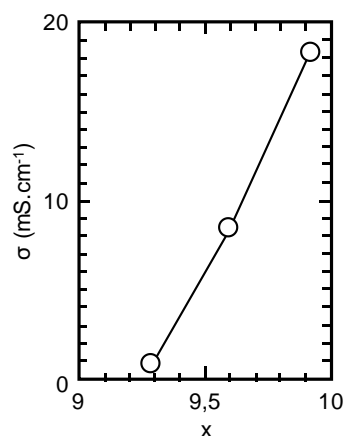


Figure 1.33 Evolution de la conduction des phases de la solution solide  $\text{La}_x\text{Si}_6\text{O}_{1.5x+12}$  en fonction de la valeur de  $x^{10^8}$

Dans son étude sur la solution solide, Yoshioka<sup>108</sup> a montré que les valeurs de conductivité des composés augmentaient avec la valeur de x tandis que l'énergie d'activation diminue. Une évolution de la conduction des phases de la solution solide en fonction de x est présentée figure 1.33. Ces résultats sont cohérents avec les études réalisées préalablement. Pour les composés sous-stœchiométriques en

lanthane et oxygène ( $x$  négatifs), cela s'explique facilement par la diminution du nombre d'oxygènes en position O4 et donc une diminution du nombre de porteurs de charge dans la structure, ce qui va nécessairement faire diminuer la conduction du matériau. En ce qui concerne les composés sur-stœchiométriques en lanthane et oxygène, le mécanisme de conduction est moins certain et deux modèles ont été proposés pour l'expliquer. Cela vient du fait que la position O5 des ions interstitiels est incertaine et en fonction de leur position plus ou moins au centre des canaux de conduction, le mécanisme de leur déplacement serait différent. Ces deux modèles sont présentés en annexes de ce manuscrit.

Etant données les très bonnes propriétés de conduction de ce composé, de nombreuses études ont été menées dans le but de les améliorer. Parmi toutes les études, beaucoup de travaux portent sur la substitution du lanthane et/ou du silicium par d'autres éléments chimiques. On peut ainsi citer des essais de substitution du lanthane par le strontium<sup>105,107,135-138,127-134</sup>, l'antimoine<sup>139</sup>, le manganèse<sup>137,140</sup>, le baryum<sup>130,131,137,141,142</sup>, le calcium<sup>130,131,137,143-145</sup>, le néodyme<sup>132,146</sup>, le vanadium<sup>147</sup> et le magnésium<sup>130,148</sup>. En ce qui concerne le silicium, il a été substitué par le germanium<sup>128</sup>, le gallium<sup>130,149-151</sup>, l'aluminium<sup>129,132,158,138,142,152-157</sup>, le cobalt<sup>140,159</sup>, le fer<sup>140,145,152,153,155,160</sup>, le manganèse<sup>140</sup>, le phosphore<sup>149</sup>, le bore<sup>130,149</sup>, le titane<sup>141,161</sup>, le magnésium<sup>126,132,162,163</sup>, le vanadium<sup>164</sup>, le zinc<sup>130,146,165</sup> et l'indium<sup>166</sup>.

### 1.4.3. Le composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La structure de la variété basse température quadratique A de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a été étudiée, pour la publication la plus récente, par Fernández-Carrión *et al.*<sup>167</sup> en 2013 lorsqu'ils se sont intéressés aux propriétés de luminescence du composé en le dopant avec de l'euporium. Ils ont ainsi décrit cette variété comme cristallisant selon le groupe d'espace  $P4_1$  dans une maille quadratique de paramètres  $a = 6.83565(1) \text{ \AA}$  et  $c = 24.84133(1) \text{ \AA}$  avec  $Z = 8$  motifs par maille. Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.34.

La structure de la variété haute température monoclinique G de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se forme au-dessus de  $1200^\circ\text{C}$ , mais est métastable à température ambiante. Cette structure a été étudiée, le plus récemment, par Christensen<sup>168</sup> en 1994. Il a ainsi décrit cette variété comme cristallisant selon le groupe d'espace  $P2_1/c$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 5.4109(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7976(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.287(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 112.74(1)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Son diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 1.35.

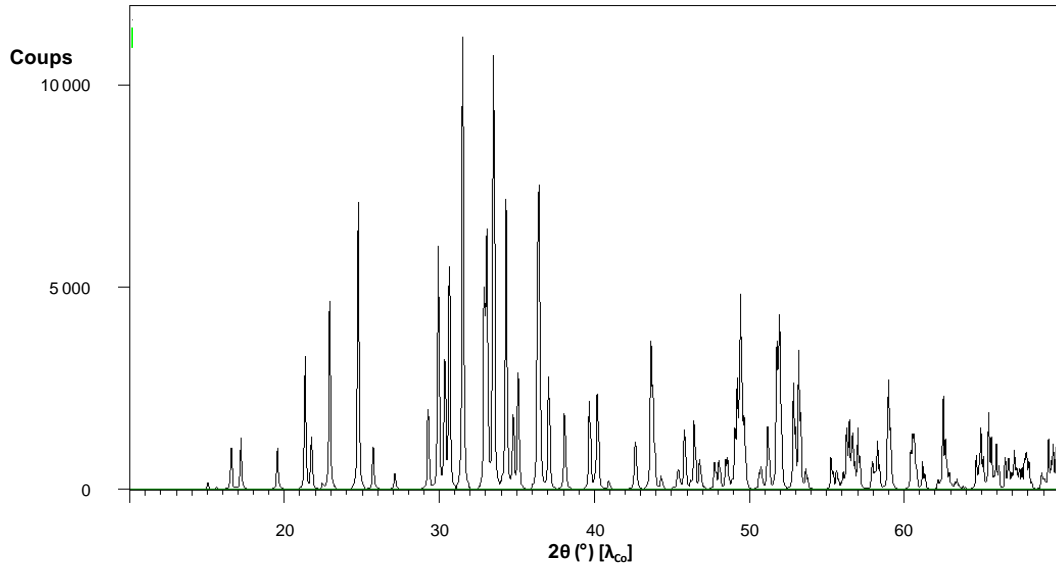


Figure 1.34. Diagramme de diffraction des rayons X simulé de la phase basse température A du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

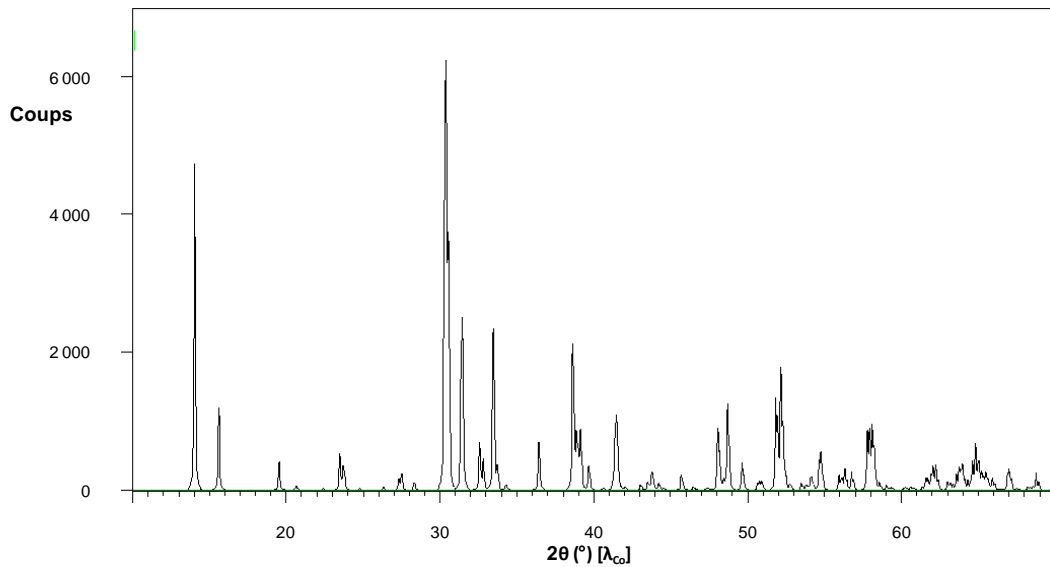


Figure 1.35. Diagramme de diffraction des rayons X simulé de la phase haute température G du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

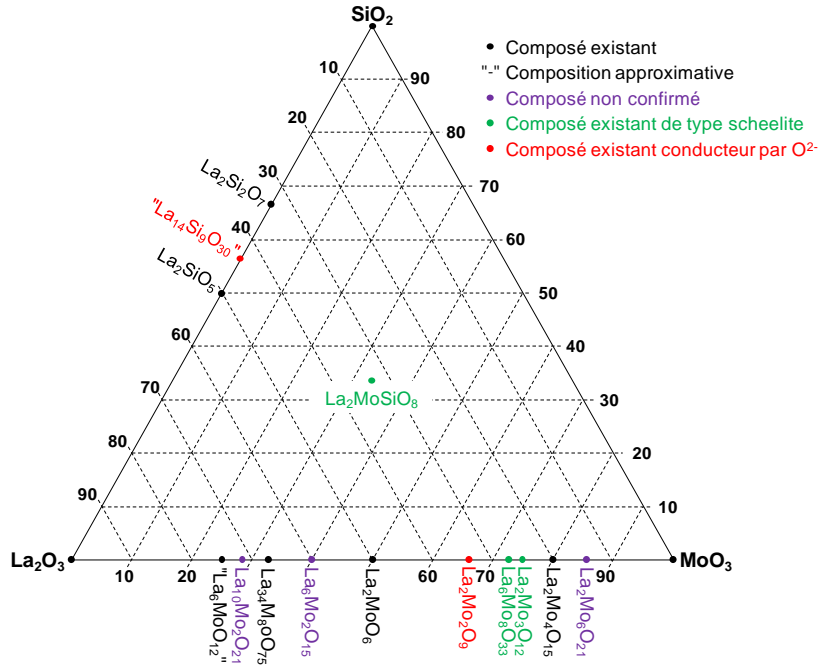
### 1.5. Le diagramme binaire $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

Le diagramme binaire  $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  n'a jamais été étudié jusqu'à présent et la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) ne contient aucune phase du type  $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ . Il est donc possible qu'il n'y ait aucun composé défini sur ce diagramme binaire. Cela présagerait de la difficulté de faire réagir ces deux oxydes l'un avec l'autre.

## 1.6. Le diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

Au sein du diagramme ternaire, seul le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  a été découvert pour une composition équimolaire entre les trois oxydes de base. Celui-ci a été abordé pour la première fois par Blasse en 1968<sup>169</sup> lorsqu'il s'est intéressé aux composés de type  $\text{Ln}_2\text{Me}^{4+}\text{Me}^{6+}\text{O}_8$ .

La figure 1.36 représente les connaissances actuelles concernant le diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ .



la maille de  $\text{CaWO}_4$  peut être décrite comme deux pseudo-mailles fluorines empilées selon l'axe  $\vec{c}$ . Les positions cfc sont occupées par les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{W}^{6+}$  alternant régulièrement l'un avec l'autre.

Les composés adoptant ce type structural ne respectent pas forcément une stœchiométrie  $\text{ABO}_4$  avec des cations di- et hexavalents, de nombreuses variations stœchiométriques étant possibles tant que l'électronéutralité de la formulation est respectée. On peut ainsi retrouver des composés tels que  $\text{AgIO}_4$  (I-VII)<sup>172</sup>, la forme haute température de  $\text{LaNbO}_4$  (III-V)<sup>173</sup> et  $\text{ZrGeO}_4$  (IV-IV)<sup>174</sup> par exemple. Les composés respectant parfaitement la formulation  $\text{ABO}_4$  sont appelés scheelites stœchiométriques, mais un grand nombre de déviations à la stœchiométrie et à la symétrie sont possibles pour ce type structural. La formule générale  $\text{ABX}_4$  permet, outre les scheelites oxyde, l'existence de scheelites fluorées (telles que les composés  $\text{LiREF}_4$  avec RE une terre rare<sup>175</sup>,  $\text{CaZnF}_4$ <sup>176</sup> ou  $\text{SrZnF}_4$ <sup>176</sup> par exemple). Cette thèse portant sur des matériaux oxyde, les scheelites fluorées ne seront pas ici détaillées.

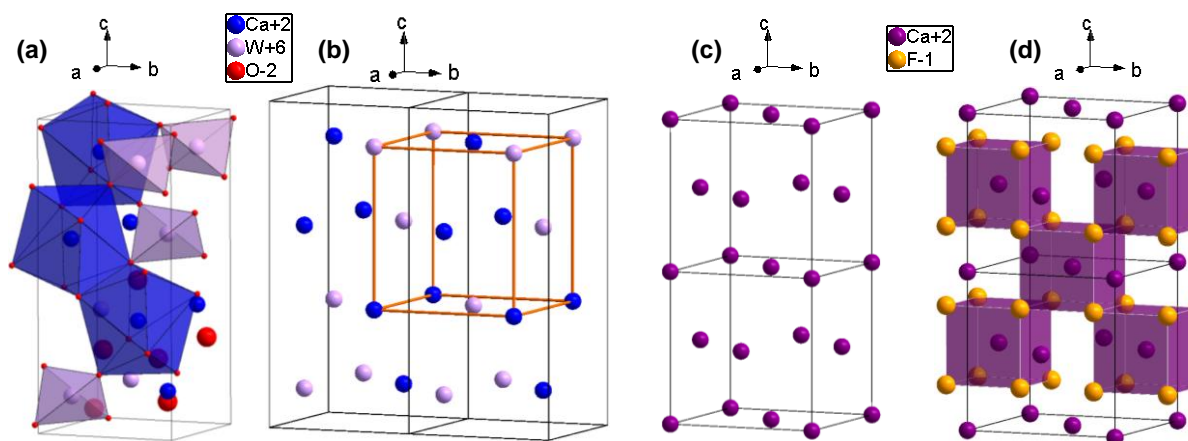


Figure 1.37. (a – b) Structure et polyèdres de coordination de  $\text{CaWO}_4$  (en traits oranges la pseudo-maille fluorine) comparés à (c – d) la structure et aux polyèdres de coordination de  $\text{CaF}_2$

### 1.7.1.2. La fergusonite, un premier dérivé monoclinique de la scheelite

La structure scheelite peut par exemple être rapprochée d'une autre structure, celle de la fergusonite  $\text{YNbO}_4$ <sup>177</sup> ayant la même formulation générale  $\text{ABO}_4$ , mais une symétrie monoclinique. Selon Sarin *et al.*<sup>178</sup>,  $\text{YNbO}_4$  cristallise dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 5.2951(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.9487(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0685(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 94.494(2)^\circ$  avec le groupe d'espace  $I2/a$  et  $Z=4$  motifs par maille. Dans cette structure, représentée figure 1.38, les ions  $\text{Y}^{3+}$  (A dans la formule générale) et  $\text{Nb}^{5+}$  (B dans la formule générale) présentent les mêmes coordinences que les cations A et B de la scheelite. La fergusonite et la scheelite ont donc les mêmes réseaux de polyèdres de coordination.

La grande proximité des structures se retrouve dans la polymorphie de nombreux composés tels la famille  $\text{LnNbO}_4$  (Ln : un lanthanide)<sup>178</sup> dont les variétés basse température sont des fergusonites alors que les hautes températures sont des scheelites. La relation entre ces deux structures types a été

étudiée par Jian *et al.*<sup>179</sup> à partir des deux polymorphes de  $\text{LaNbO}_4$  (voir figure 1.39). Ils ont ainsi montré que l'axe  $\vec{b}$  de la maille monoclinique (fergusonite) correspond à l'axe  $\vec{c}$  de la maille quadratique (scheelite) comme illustré par la figure 1.40.

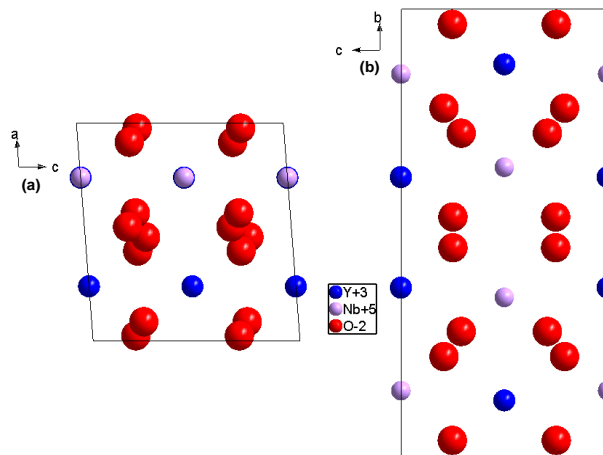


Figure 1.38. Projection dans les plans (a) (010) et (b) (100) de la structure de  $\text{YNbO}_4$

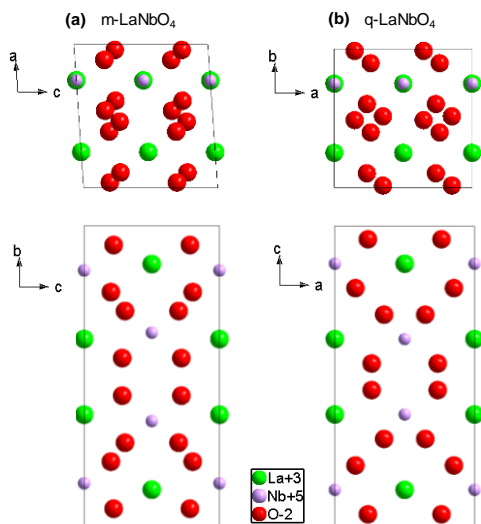


Figure 1.39. Comparaison des structures (a) fergusonite et (b) scheelite du composé  $\text{LaNbO}_4$

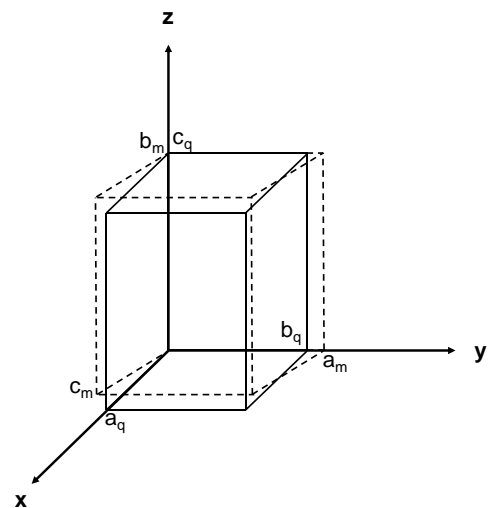


Figure 1.40. Permutation des paramètres cristallographiques entre la fergusonite (tirets) et la scheelite (traits pleins)<sup>179</sup>

### 1.7.1.3. Les scheelites non-stœchiométriques

Concernant les nombreuses non-stœchiométries de la structure, nous allons uniquement nous intéresser à celles présentant un lien direct avec l'étude réalisée dans ce manuscrit. La première non-stœchiométrie correspond aux scheelites avec un excès d'oxygène, dont la formulation devient donc  $\text{ABO}_{4+\delta}$ . C'est un cas que l'on retrouve très fréquemment et qui peut résulter d'une substitution sur le site A ou B par un cation de degré d'oxydation supérieur ou par l'oxydation du composé

stœchiométrique. On peut par exemple citer les composés  $Ce_{1-2x}^{III}Ce_{2x}^{IV}NbO_{4+x}$ <sup>180,181</sup> de structure fergusonite à basse température et scheelite à haute température pour l'oxydation et les composés  $Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$  ( $x \leq 0.3$ )<sup>182</sup> de structure scheelite pour la substitution. Cette non-stœchiométrie est caractérisée par la présence d'ions  $O^{2-}$  en positions interstitielles dans la structure. De ce fait, ces composés possèdent généralement une propriété de conduction anionique.

Un deuxième type de non-stœchiométrie que l'on peut retrouver dans les scheelites est celle due aux lacunes cationiques sur le site A entraînant une formulation du type  $A_{1-x}BO_4$ . On peut la retrouver, par exemple, en cas de substitution partielle sur le site A par un cation de degré d'oxydation supérieur. Parmi ces scheelites lacunaires, on peut citer des composés tels que  $Na_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$ <sup>183</sup>,  $Ca_{1-3x}Bi_{2x}\square_xMoO_4$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ )<sup>184</sup> dans le cas de la substitution partielle ou  $La_2Mo_3O_{12}$  ( $La_{2/3}\square_{1/3}MoO_4$ )<sup>32,33</sup>. Dans ces structures, il y a, dans la plupart des cas, une répartition statistique des cations et des lacunes sur le site A. Pour certains composés, il y a eu une certaine organisation dans le positionnement des cations et lacunes. La présence de ces lacunes cationiques peut être source d'une conduction par cations selon leurs types et leurs capacités à être mobiles.

Il existe un troisième type de scheelites non-stœchiométriques se basant sur à la fois des lacunes cationiques sur le site A et un excès d'oxygène. Celles-ci ont alors une formulation du type  $A_{1-x}BO_{4+\delta}$ . Il s'agit donc de scheelites cumulant les deux types de défauts précédents en même temps. À ce jour, il n'y a qu'un seul composé qui présente cette non-stœchiométrie, le composé  $La_6Mo_8O_{33}$ <sup>24</sup>, qui sera présenté dans la prochaine sous-partie.

Finalement, un quatrième type de non-stœchiométrie existerait pour un excès de cations sur le site A, entraînant une formulation du type  $A_{1+x}BO_{4(+\delta)}$ . Seuls deux articles concernant deux composés mentionnent ce type de scheelite sans jamais vraiment s'intéresser à leurs structures cristallographiques. Il s'agit des composés  $Ca_{1-x}Li_{2x}WO_4$ <sup>185</sup> et  $Ca_{1+x}WO_{4+x}$ <sup>186</sup>. Dans ces composés, les ions excédentaires se placeraient en positions interstitielles dans la structure. Néanmoins, face à l'absence de vraie caractérisation cristallographique, il est difficile de véritablement statuer quant à l'existence d'une telle non-stœchiométrie.

#### 1.7.1.4. Les scheelites multiples

À partir de la structure scheelite, il est également possible de définir des structures de scheelites multiples en couches. Dans le cas d'une présence de deux cations sur la position A de la scheelite, ces composés ont une formule générale  $M^+M^{3+}(BO_4)_2$  (avec  $M^+$  un métal alcalin et  $M^{3+}$  une terre rare) pour les bicouches. Ce sont des structures dans lesquels la maille peut être décrite comme la superposition de deux mailles scheelites. La répartition entre cations A1 et A2 sur le site A de chacune des mailles scheelites peut se faire de façon statistique ou totalement ordonnée. Les règles régissant cette distribution cationique ont été définies en 1993 par Kolesov *et al.*<sup>187</sup> qui ont déterminé que deux facteurs



étaient prédominants : le ratio entre les rayons des ions  $M^+$  et  $M^{3+}$  et la charge effective portée par les ions. Ainsi, si  $r_{\text{ion}}(M^+)/r_{\text{ion}}(M^{3+}) < 1.3-1.32$ , la distribution sera statistique alors qu'elle sera ordonnée dans le cas contraire. De plus, lorsque la charge effective des cations est élevée, ils auront tendance à s'ordonner de façon à s'entourer uniquement de cations de l'autre espèce dans leur seconde sphère de coordination.

En ce qui concerne les structures en couches dues à la présence de deux cations sur le site B, de formules générales  $A_2B^1B^2O_8$  qu'on peut également écrire  $A_2(B^1O_4)(B^2O_4)$ , la possibilité d'une répartition ordonnée des cations sur le site B reste assez floue. Dans l'étude de Blasse<sup>169</sup>, où il s'intéresse aux composés  $Ln_2Me^{4+}Me^{6+}O_8$  ( $Ln = La, Gd, Y, Lu$  ;  $Me^{4+} = Si^{4+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}$  ;  $Me^{6+} = W^{6+}, Mo^{6+}$ ), il y a des résultats contradictoires selon les expériences. En effet, les études cristallographiques par diffraction des rayons X indiqueraient une répartition statistique des cations tandis que les études des propriétés de luminescence tendraient vers un ordre à longue distance du réseau cationique.

Les surstructures de mailles de type scheelite n'existent pas que pour des structures en doubles couches, mais peuvent également exister pour un nombre plus important de couches. On peut par exemple citer les composés en triples couches tels que  $Bi_3FeMo_2O_{12}$  ou  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  étudiés par Jeitschko *et al.*<sup>188</sup>. Ce composé est intéressant du fait qu'à basse température, il adopte une structure scheelite avec répartition statistique des cations sur le site B. Il s'agit d'une forme scheelite désordonnée métastable. À plus haute température, le composé s'ordonne dans une maille triple, la surstructure étant due à la mise en ordre des cations  $Mo^{6+}$  et  $Fe^{3+}$  (Mo-Mo-Fe).

### 1.7.2. Propriétés des composés de type scheelite

Les composés adoptant une structure type scheelite (ou dérivée) peuvent présenter des propriétés diverses et variées. Dans la littérature, les propriétés suivantes ont été notamment signalées : propriétés catalytique, photocatalytique, photoélectrochimique, de photoluminescence, de phosphorescence, optoélectronique, photonique, de captation et de conduction. Pour cette propriété de conduction, il est notamment question de conduction anionique grâce à des sites interstitiels ou des lacunes présents dans la structure<sup>189</sup>.

### 1.7.3. Le composé $La_2MoSiO_8$

Le composé  $La_2MoSiO_8$  n'a été étudié que par Blasse<sup>169</sup> en 1968. Il a décrit sa structure comme étant une fergusonite (donc monoclinique) avec pour paramètres de maille non conventionnels  $a = b = 5.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.89 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 90.5^\circ$ . Dans son étude, l'auteur indique également que les propriétés de luminescence du composé laissent présager d'un ordre à longue distance entre les ions  $Si^{4+}$  et  $Mo^{6+}$ , mais que la diffraction des rayons X ne montre pas. Il suppose donc qu'il doit s'agir d'une organisation

assez importante pour modifier la luminescence, mais pas suffisamment grande pour faire apparaître des raies de diffraction correspondant à une surstructure.

#### 1.7.4. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

En 1972, Brixner *et al.*<sup>32</sup> se sont intéressés aux paramètres de maille de plusieurs composés  $\text{Ln}(\text{MoO}_4)_3$  parmi lesquels le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , cité par Fournier *et al.* en 1970. Ils ont ainsi déterminé que ce dernier cristallisait dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 17.006(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.952(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.093(4) \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.44(1)^\circ$  avec  $Z = 12$  motifs par maille et le groupe d'espace  $C2/c$ . La figure 1.41 présente son diagramme de diffraction des rayons X.

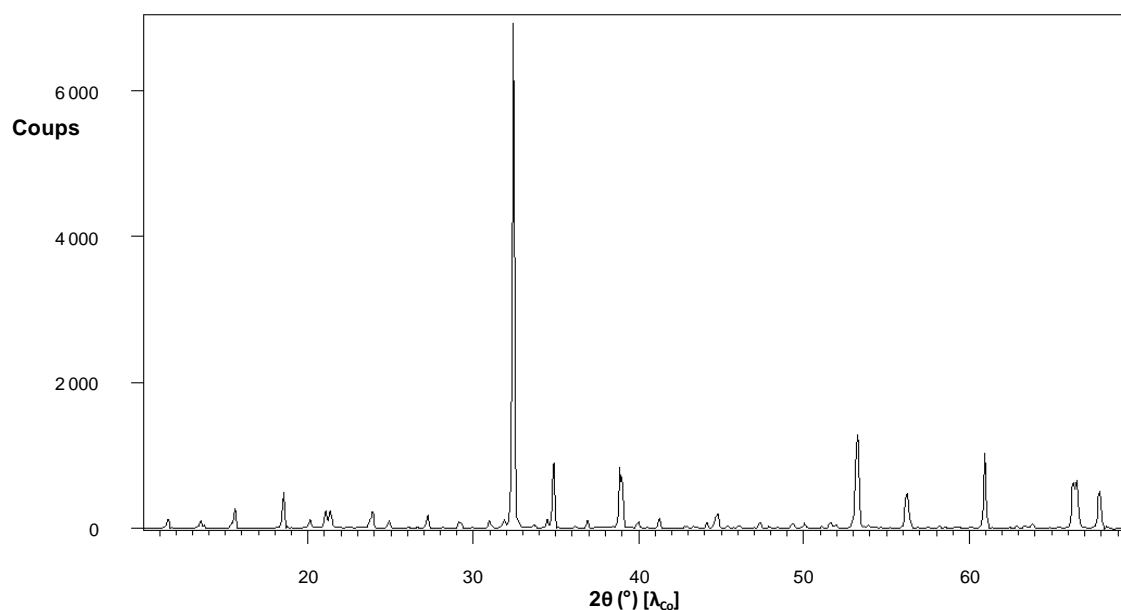


Figure 1.41. Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

L'année suivante, Jeitschko<sup>33</sup> a poursuivi l'étude structurale du composé en confirmant les précédents résultats et en déterminant sa structure complète, qui est représentée figure 1.42. Il a ainsi pu décrire ce composé comme une scheelite ordonnée avec lacunes cationiques sur le site A ( $\text{A}_{1-x}\text{BO}_4$ ), ce qu'on voit aisément en écrivant la formule sous la forme  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{MoO}_4$ .

Comme dans toute structure scheelite, les cations  $\text{La}^{3+}$  sont en coordination [8] avec des polyèdres, pour certains liés les uns aux autres par arêtes pour former des clusters de trois ou quatre polyèdres, et indépendants pour les autres. Les  $\text{Mo}^{6+}$  sont en coordination [4] tétraédrique, légèrement déformés ici, indépendants les uns des autres et liés par leurs sommets aux polyèdres du lanthane. Une des neuf sous-mailles scheelites de la structure est représentée sur la figure 1.42. On parle ici de scheelite ordonnée car les lacunes de lanthane ne sont pas distribuées de façon statistique, mais bel et bien organisées avec des positions précises dans la maille.

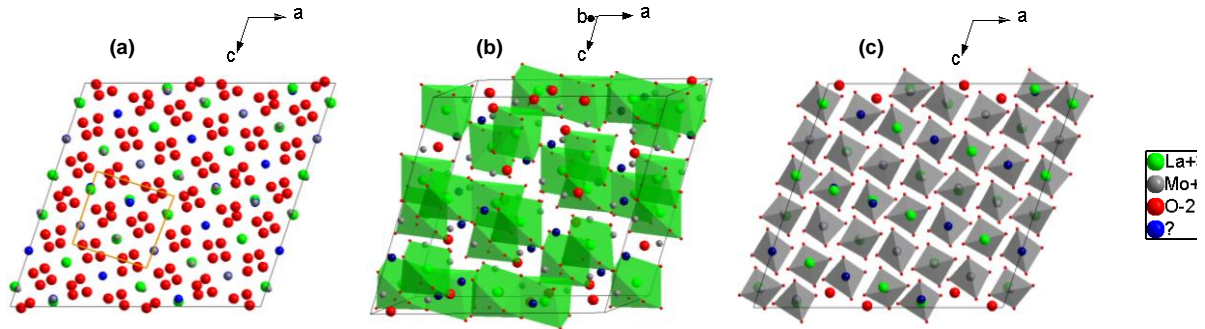


Figure 1.42. (a) Projection dans le plan (010) de la structure de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  avec en orange la maille scheelite. Arrangement des polyèdres de coordination (b) du lanthane et (c) du molybdène. Le point d'interrogation dans la légende représente les lacunes

### 1.7.5. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$

La structure du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  a été déterminée par Brizé *et al.*<sup>24</sup> en 2004. Il cristallise selon le groupe d'espace  $P2_1$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 10.7411(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9678(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7722(3) \text{ \AA}$  et  $\beta = 116.062(1)^\circ$  avec  $Z = 2$  motifs par maille. La figure 1.43 présente son diagramme de diffraction des rayons X.

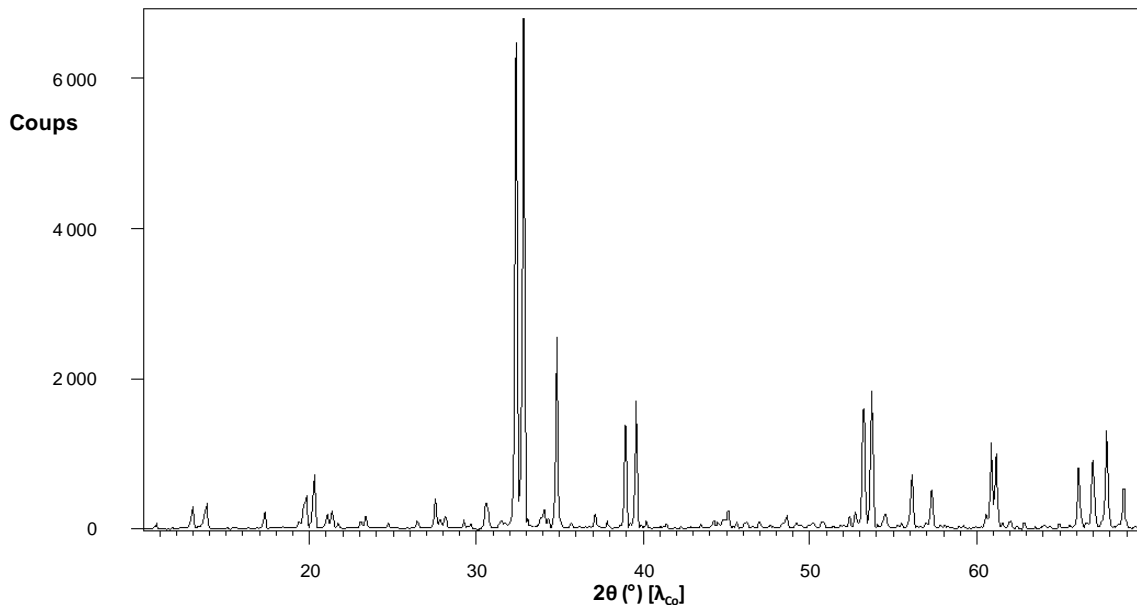


Figure 1.43. Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$

Représentée en figure 1.44, cette structure peut être définie comme la surstructure d'une scheelite non-stœchiométrique avec lacunes cationiques sur le site A et excès d'oxygène ( $\text{A}_{1-x}\text{BO}_{4+\delta}$ ), ce que l'on voit bien lorsqu'on simplifie la formule comme  $\text{La}_{3/4} \square_{1/4} \text{MoO}_{4+1/8}$ . Le lien entre les mailles monoclinique et quadratique de la scheelite se fait selon  $\vec{a}_m = 2\vec{a}_q$ ,  $\vec{b}_m = \vec{c}_q$  et  $\vec{c}_m = 2\vec{b}_q - \vec{a}_q$ . La maille scheelite est représentée sur la figure 1.44.a. Les lacunes du site A sont organisées d'une façon précise,

formant comme une pseudo-droite parallèle à l'axe de la grande diagonale de la maille monoclinique. Dans cette structure, les cations  $\text{La}^{3+}$  sont pour moitié en coordination [8] et pour moitié en coordination [9], tandis que six des huit  $\text{Mo}^{6+}$  sont en coordination [4] tétraédrique et les deux autres en coordination [5]. Cela vient de la présence du site O33 interstitiel correspondant à l'excès en oxygène. Les polyèdres du lanthane forment des chaînes indépendantes en se liant par arêtes ou sommets. En ce qui concerne les tétraèdres de  $\text{Mo}^{6+}$ , ils sont indépendants les uns des autres et partagent leurs sommets avec les polyèdres de  $\text{La}^{3+}$ . Finalement, les polyèdres des molybdènes en coordination [5] forment des clusters  $[\text{Mo}_2\text{O}_9]$  indépendants les uns des autres et dont les sommets sont partagés avec les polyèdres du lanthane.

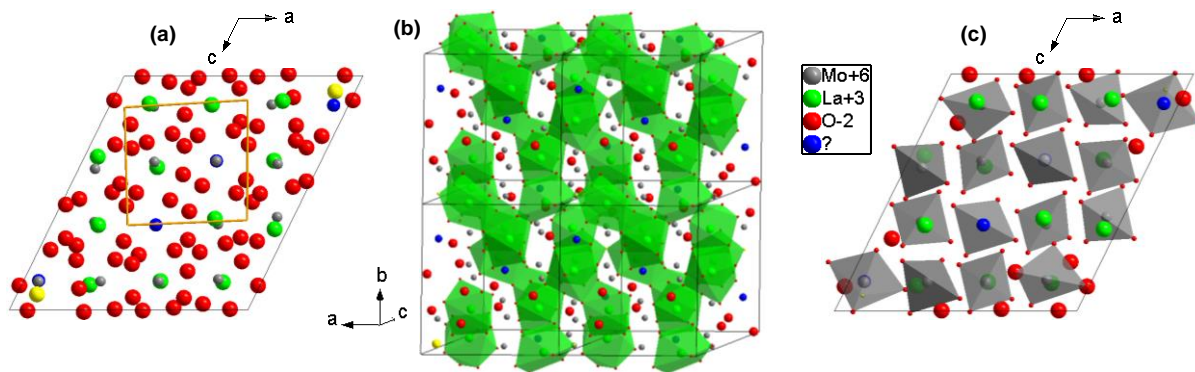


Figure 1.44. a) Projection dans le plan (010) de la structure de  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  avec en orange la maille scheelite et en jaune la position O33. Arrangement des polyèdres de coordination (b) du lanthane et (c) du molybdène. Le point d'interrogation dans la légende représente les lacunes

## 2. Les microstructures de type core-shell

Les microstructures de type core-shell (ou cœur-coquille en français) sont des structures composites dans lesquelles des composés différents s'organisent d'une façon particulière. Un matériau de cœur (le « core ») se trouve au centre de l'architecture, enrobé par un ou plusieurs matériaux qui forment la coquille (la « shell ») qui l'entoure. Il existe de nombreuses façons de préparer ces architectures et tout autant de propriétés qui en découlent. Les techniques de synthèse de core-shell selon la littérature et les propriétés de ces microstructures sont présentées par la suite. D'après Shi *et al.* dans le chapitre portant sur les nanocomposites de leur ouvrage *Nanomaterials and Devices* publié en 2015<sup>190</sup>, l'intérêt porté aux microstructures core-shell a considérablement augmenté depuis le début des années 2000. Les core-shell contenant des matériaux inorganiques peuvent être de trois types : organique-inorganique, inorganique-organique ou inorganique-inorganique. Parmi tous les types de nanomatériaux hétérostructurés (qui possèdent une structure faite de plusieurs matériaux différents), l'arrangement des core-shells les classe comme étant de dimensionnalité 0. Celle-ci correspond aux hétérostructures pouvant prendre des formes uniques et étant isolées les unes des autres<sup>191</sup>. De nombreuses informations de cette étude bibliographique sont tirées de la thèse de Wen Zhang<sup>192</sup> et des chapitres des ouvrages de Shi *et al.*<sup>190</sup> et de Prabhakar Vattikuti<sup>191</sup>.

## 2.1. Techniques de synthèse de microstructures de type core-shell

Comme il est possible de réaliser des composites de microstructures de type core-shell avec de nombreux matériaux différents que ce soit pour le cœur ou la coquille, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour les préparer. Une liste non exhaustive de ces méthodes est présentée dans cette partie.

### 2.1.1. Synthèses par réactions de polymérisation

Pour préparer des matériaux d'architecture core-shell dans lesquels la coquille est un polymère, il existe des méthodes de synthèse par réactions de polymérisation. Dans ces synthèses, les particules du cœur sont dispersées dans une solution de monomères formant le polymère qui va les enrober. Lors de la réaction, les monomères vont polymériser autour des particules du cœur pour former l'architecture recherchée<sup>193,194</sup>. Dans le but de faciliter la formation des core-shells et d'éviter la présence de particules de polymère isolées, il est possible d'utiliser des agents de couplage<sup>195</sup> ou d'incorporer des sites polymérisables, identiques au monomère en solution, à la surface des particules avant la réaction de polymérisation<sup>196</sup>. La figure 1.45 représente le schéma de synthèse de la préparation d'une structure core-shell par réactions de polymérisation avec fonctionnalisation de la particule de cœur par des monomères en première étape.

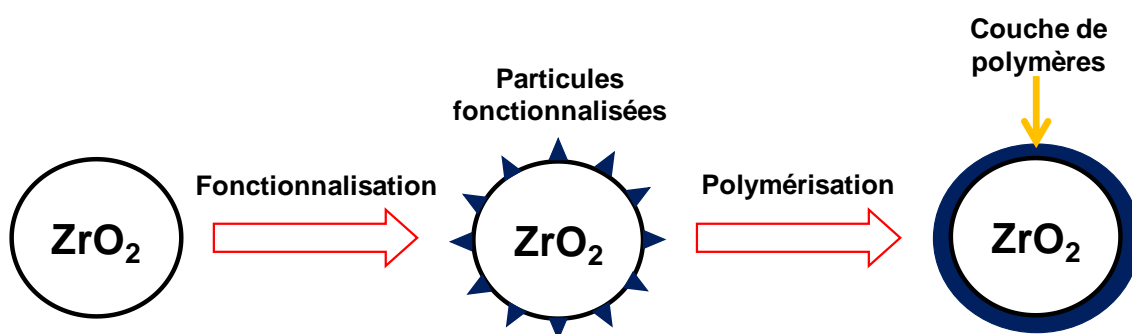


Figure 1.45. Schématisation de la préparation d'une core-shell  $ZrO_2$  – polymère par réaction de polymérisation avec fonctionnalisation du cœur préalable

### 2.1.2. Synthèses à partir d'émulsions

Plusieurs méthodes de synthèse de composites d'architecture core-shell passent par l'utilisation d'émulsions. En effet, dans ces solutions, une phase liquide 1 forme des gouttelettes dans une autre phase liquide 2 avec laquelle elle n'est pas miscible. En dissolvant les précurseurs du matériau du cœur dans la phase 1 et ceux de la coquille dans la phase 2, il est ainsi possible de préparer une core-shell. Différentes méthodes utilisant des solutions colloïdales sont décrites par la suite.

### 2.1.2.1. Synthèses en émulsion

Les synthèses en émulsion sont des méthodes de préparation d'architecture core-shell se basant simplement sur le principe expliqué précédemment. Elles peuvent ainsi former des particules core-shell tout solide<sup>197</sup>, mais également servir à préparer des particules avec un cœur liquide enrobé d'une coquille solide<sup>198,199</sup>. Celles-ci se forment lorsque les précurseurs du matériau de la coquille sont dispersés dans la phase 2 (celle à l'intérieur de laquelle se trouvent les gouttelettes) et que ceux-ci réagissent à l'interface entre les deux phases. Ils forment ainsi des coquilles entourant le liquide de la phase 1 prisonnier à l'intérieur. Ce mécanisme est représenté sur la figure 1.46.

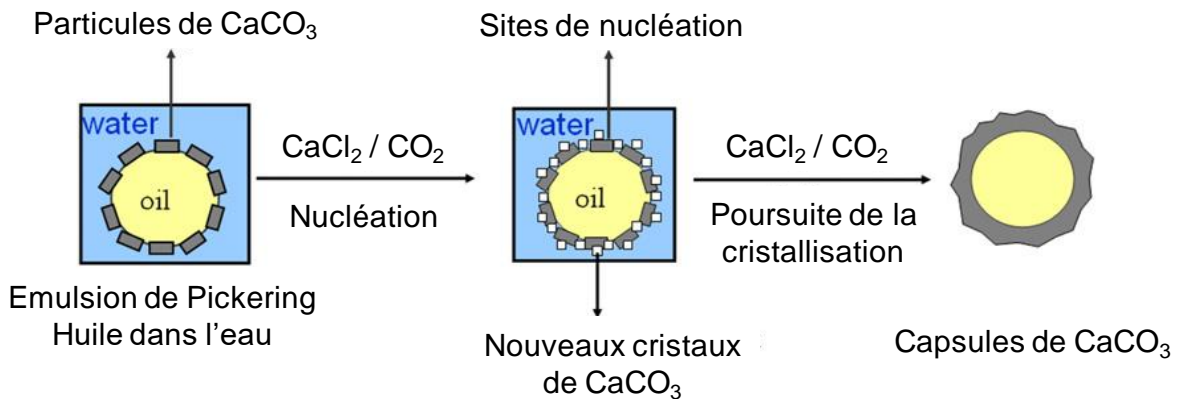


Figure 1.46. Mécanisme de formation d'une capsule creuse de calcite enrobant un liquide<sup>199</sup>

### 2.1.2.2. Synthèses en émulsion stabilisée par des tensioactifs

Les synthèses de matériaux composites d'architecture core-shell peuvent également être réalisées à partir d'émulsions stabilisées par des tensioactifs. Dans celles-ci, les phases 1 et 2 non miscibles sont séparées par des molécules amphiphiles. Les précurseurs du cœur sont placés à l'intérieur des gouttelettes tandis que ceux de la coquille sont à l'extérieur de la gouttelette, dans l'autre phase. Une fois les réactions de formation des différentes parties de la core-shell effectuées, il ne reste plus qu'à éliminer les tensioactifs pour obtenir les matériaux désirés.

La figure 1.47 représente la synthèse d'une core-shell à partir d'une émulsion stabilisée par un tensioactif. Un des principaux avantages de cette solution est la possibilité de facilement contrôler la taille des core-shell en jouant sur la taille des gouttelettes<sup>200</sup>.

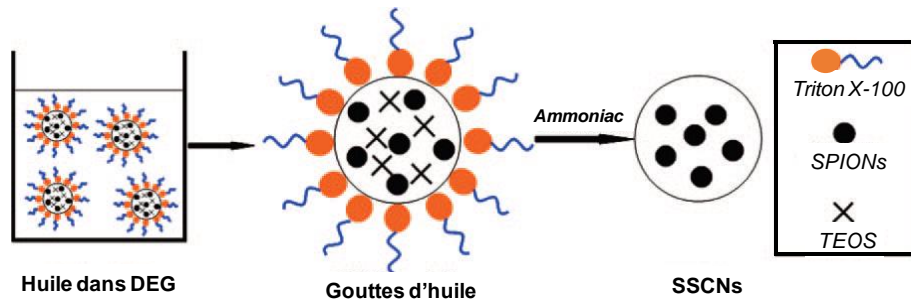


Figure 1.47. Formation d'un matériau type core-shell (SSCNs : Superparamagnetic Silica Composite Nanospheres) à partir d'une émulsion stabilisée par un tensioactif.<sup>201</sup> Le Triton X-100 est le tensioactif, les SPIONs (Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles) sont les matériaux du cœur et le TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) est le précurseur de la coquille

### 2.1.3. Synthèses par hétérocoagulation

Cette méthode, contrairement aux précédentes, se base sur l'utilisation de deux solutions contenant des particules en suspension. On se trouve donc ici en présence de dispersions. L'une contenant les particules du cœur et l'autre celles de la coquille. Pour utiliser cette méthode de synthèse, il est nécessaire que les particules des deux solutions soient chargées, les unes étant positives et les autres négatives, et de tailles complètement différentes (les plus grosses devant être les particules du cœur et les plus petites celles de la coquille).

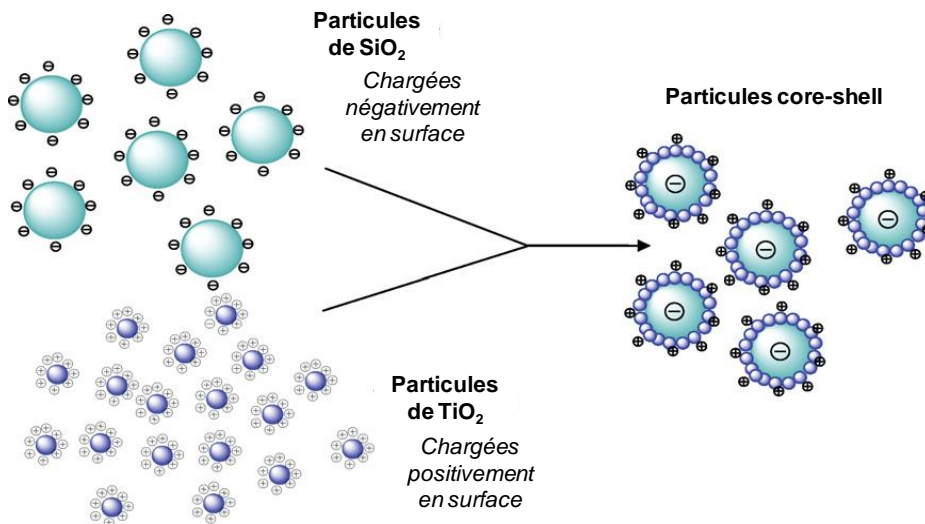


Figure 1.48. Synthèse par hétérocoagulation d'une architecture core-shell  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>202</sup>

Lors du mélange des deux solutions, les interactions électrostatiques entre les deux types de particules vont faire que les plus petites vont se déposer sur les plus grosses pour équilibrer leurs charges. Les petites particules vont ainsi recouvrir les plus grosses pour former l'architecture core-shell<sup>202-205</sup>. La figure 1.48 représente la formation d'une microstructure core-shell par hétérocoagulation.

## 2.1.4. Synthèses par dépôts de coquille sur le cœur

Il est possible de synthétiser des composites à microstructure de type core-shell en réalisant un dépôt du matériau de coquille sur le matériau du cœur. Ces dépôts pouvant être de très nombreux types différents, ils seront ici séparés en deux catégories : les dépôts sur un substrat et les dépôts en solution.

### 2.1.4.1. Synthèses par dépôts sur une surface

Lorsque les dépôts sont réalisés sur une surface servant de substrat, les composés obtenus n'ont pas entièrement des microstructures de type core-shell. En effet, la coquille est déposée sur la partie du cœur qui n'est pas en contact avec le substrat qui sert de support. Parmi tous ces types de dépôts, on peut citer des réalisations de core-shell par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD)<sup>207,208</sup>, par pulvérisation cathodique<sup>206</sup>, par électrodéposition<sup>209</sup> ou par dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition – ALD)<sup>210</sup>, entre autres. La figure 1.49 schématise la réalisation d'une core-shell sur un substrat par pulvérisation cathodique. On constate bien que les particules qui sont sur un substrat ne forment pas des core-shell intégrales, mais seulement une portion. Il est également possible d'y voir que les différentes particules sont liées les unes aux autres par le matériau formant la coquille.

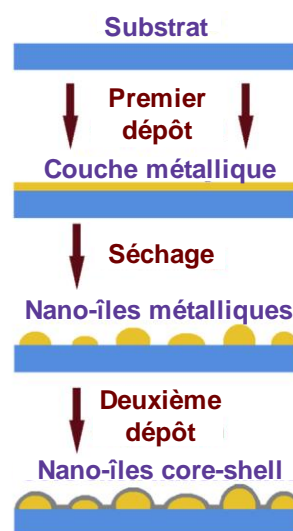


Figure 1.49. Préparation de core-shell entre deux métaux par pulvérisation cathodique sur un substrat<sup>206</sup>

### 2.1.4.2. Synthèses par dépôts en solution

Les dépôts du matériau de la coquille sur le cœur peuvent être réalisés en solution. Dans ce cas, contrairement aux techniques précédentes, il y aura formation d'un composite avec une véritable microstructure de type core-shell. En effet, les particules du cœur étant mises en solution, il est possible de réaliser le dépôt dans les trois directions de l'espace. Parmi ces techniques de dépôts en solution, on peut, par exemple, citer le dépôt chimique en solution<sup>211</sup> (le dépôt se fait simplement par ajout progressif des précurseurs de la coquille dans une solution de particules de cœur agitée vigoureusement) ou le dépôt photochimique<sup>212</sup> (les particules de cœur sont mises en suspension dans un solvant dans lequel les précurseurs sont ajoutés. Sous l'effet de la lumière, ils vont réagir et se déposer pour former les core-shells). Il est également possible de parler du dépôt sol-gel<sup>213</sup> (le matériau de coquille est préparé par voie sol-gel et les particules de cœurs sont dispersées dans le gel pour que la coquille s'y dépose) ou de la méthode par déposition-précipitation<sup>214</sup> (les particules du cœur sont



prises en solution avec un précurseur ionique de la coquille : par basification progressive de la solution le précurseur précipite sur les particules de cœur).

### 2.1.5. Synthèses par ultrasons

Il est possible de préparer des matériaux avec une microstructure de type core-shell à partir d'ultrasons. Ces méthodes sonochimiques se basent largement sur l'effet de cavitation des ultrasons. En effet, dans un liquide, les ultrasons provoquent des variations de pression, ce qui peut provoquer la formation de bulles de gaz selon le diagramme de phase en pression du liquide. Ces bulles finissent par imploser, faisant rapidement revenir le liquide à l'intérieur de la cavité. Cela provoque une énorme augmentation d'énergie (température et pression locales peuvent monter jusqu'à 5000°C et 500 atm respectivement) qui peut être utilisée pour les synthèses des core-shells. À cela s'ajoute le fait que le milieu turbulent peut faciliter le dépôt des matériaux de coquille sur les particules de cœur<sup>216</sup>. La figure 1.50 présente une synthèse d'architecture core-shell à partir d'ultrasons. Cette méthode de synthèse de core-shells est largement utilisée<sup>215,217,218</sup> et peut également être appelée MultiBubble SonoLuminescence (MBSL)<sup>219-221</sup>. Cela est dû au fait que l'effondrement des bulles formées par les ultrasons peut également provoquer l'apparition d'une émission lumineuse.

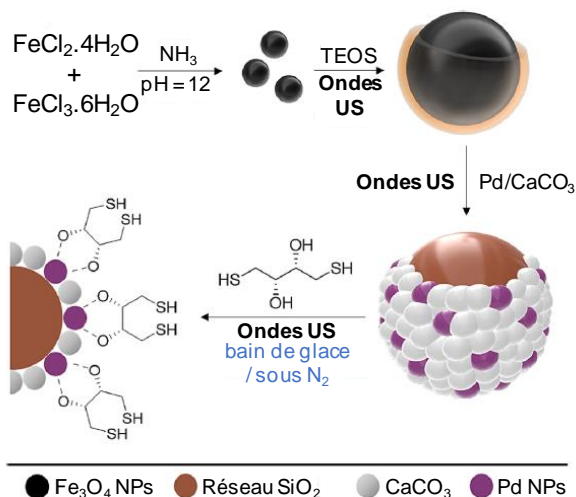


Figure 1.50. Synthèse de core-shell  $Fe_3O_4$ - $Pd/CaCO_3$ -DDT par utilisation d'ultrasons<sup>215</sup> (DDT : Dithiothréitol ; NPs : Nanoparticules)

### 2.1.6. Synthèse par la méthode de Stöber modifiée

Il existe une méthode pour préparer des matériaux composites de type core-shell avec une coquille en silice. Il s'agit de la méthode de Stöber modifiée, dérivée de la méthode du même nom permettant de préparer des particules uniformes de  $SiO_2$ .

#### 2.1.6.1. Méthode de Stöber

La méthode Stöber a été développée en 1968 par le chercheur du même nom et son équipe<sup>222</sup>. Celle-ci permet de synthétiser des billes de silice de taille contrôlable et uniforme et ne nécessite pas forcément des réactifs extrêmement purs. Cette technique se base sur le mélange d'un orthosilicate d'alkyle  $((H_3C-C_nH_{2n}-O)_4Si)$  avec de l'eau ( $H_2O$ ) et de l'ammoniaque ( $NH_3$  aqueux) dans un solvant

alcool. Suite à une agitation isotherme, la silice précipite sous forme de billes de taille donnée. La taille de celles-ci dépend du type d'orthosilicate, du solvant et des concentrations en eau et ammoniacque de la solution. L'équipe a en effet montré que, toutes les autres conditions demeurant identiques, plus la chaîne carbonée du solvant est longue, plus les particules seront grosses. En revanche, plus ces chaînes sont longues, moins la taille des particules sera uniforme et plus la réaction sera longue. Ces observations sont exactement identiques concernant la longueur de la chaîne alkyle du réactif orthosilicate. Concernant ce réactif, sa concentration n'aura aucune influence sur la taille des particules formées, mais sur leur quantité évidemment.

L'étude a montré que la présence de l'ammoniaque était indispensable puisque c'est lui qui donne la forme sphérique aux particules. En son absence, leurs formes étaient totalement irrégulières. La concentration de celui-ci a également un rôle sur la taille de ces sphères, plus la solution contient de  $\text{NH}_3$ , plus les particules formées seront grosses jusqu'à l'obtention des plus volumineuses lorsque la solution est saturée. Finalement, en ce qui concerne la concentration en eau, il a été montré que la taille des particules augmentait avec la concentration jusqu'à une concentration maximale ( $6 \text{ mol.L}^{-1}$  dans une solution d'éthanol à  $7 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{NH}_3$  avec  $0.28 \text{ mol.L}^{-1}$  de TEOS comme réactif) avant que les particules ne rétrécissent lorsque la concentration continue à augmenter. La figure 1.51 représente un exemple de l'évolution de la taille des particules de silice en fonction des concentrations en eau et ammoniacque.

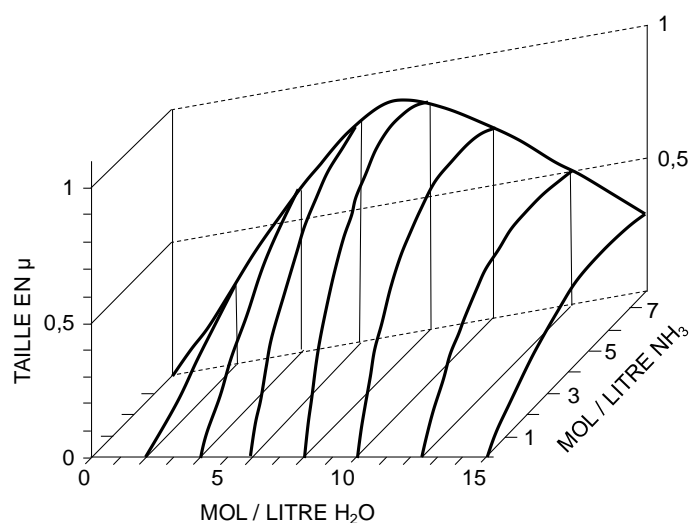


Figure 1.51. Evolution de la taille des particules de  $\text{SiO}_2$  formée en fonction des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  aqueux, ici pour la réaction à  $0.28 \text{ mol.L}^{-1}$  de TEOS dans l'éthanol<sup>222</sup>

### 2.1.6.2. Méthode de Stöber modifiée

La méthode de Stöber a été modifiée pour réaliser des composites d'architecture core-shell dans lesquels la coquille est une couche de silice. Cette modification a été réalisée, pour la première fois, par Shibata *et al.*<sup>223</sup> en 1998. Ils ont préparé des core-shell  $\text{Ag-SiO}_2$  en ajoutant du nitrate d'argent dans le solvant avec l'eau et l'ammoniacque avant d'ajouter le TEOS (qu'ils ont utilisé comme réactif

orthosilicate). Dans cette expérience, les ions  $Ag^+$  forment des complexes  $[Ag(NH_3)_2]^+$  avec l'ammoniac, auxquels peuvent se lier les fonctions hydroxydes du TEOS hydrolysé, la coquille se formant à partir de ces molécules de réactif liées aux particules du cœur. Dans le cas de cette expérience, une manipulation nécessaire à la réduction des ions  $Ag^+$  est réalisée, mais cela ne fait pas partie de la méthode de Stöber modifiée.

Cette modification de la méthode de Stöber peut être généralisée à toutes sortes de particules de cœur. Dans certains cas, la bille de silice peut se former directement autour du matériau de cœur<sup>225-227</sup>, mais dans d'autres, il faut s'assurer que le TEOS puisse s'y lier avant de former les sphères de silice, donc la coquille, autour de ces particules. Il est possible d'utiliser une molécule pour faire le lien entre la particule et le TEOS, il s'agit généralement d'un polymère comme, par exemples le polyvinylpyrrolidone (PVP)<sup>224,228,229</sup> ou le polystyrène sulfonate de sodium (PSS)<sup>230</sup>. La figure 1.52 représente la procédure de synthèse d'un composé core-shell par la méthode de Stöber modifiée avec utilisation d'une molécule pour faire la liaison entre le cœur et la coquille.

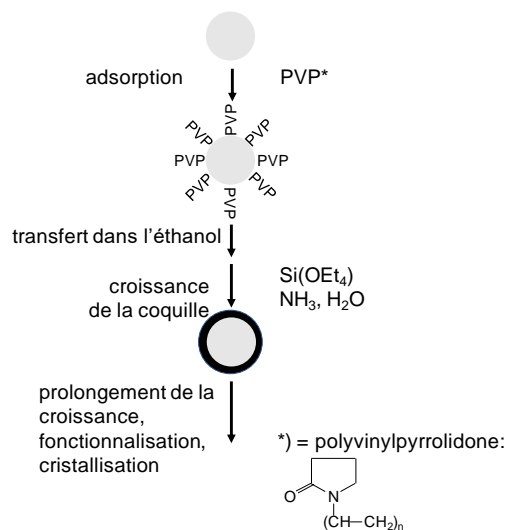


Figure 1.52. Procédure de synthèse d'une core-shell par la méthode de Stöber modifiée en utilisant le PVP comme molécule liante<sup>224</sup>

## 2.2. Propriétés des composites de microstructures de type core-shell

Le but de réaliser des matériaux composites avec une architecture de type core-shell est de modifier, d'améliorer, d'optimiser les propriétés de l'un et l'autre des matériaux les composant (celui de cœur et celui de coquille) en profitant d'une synergie liée à leur association, à leur complémentarité. Il est également à noter que cette microstructure présente des propriétés différentes des composés associés sans organisation particulière.

### 2.2.1. Stabilité des composés

La mise en forme en core-shell permet de modifier la stabilité des composés qui se trouvent au cœur de ces architectures. En effet, la présence de la coquille autour des particules de cœur va avoir un effet protecteur sur celles-ci et donc les stabiliser dans leur environnement. Cette augmentation de la stabilité peut être une protection contre la réduction, comme pour l'un des buts de cette thèse. Par exemple, des structures de type core-shell, ralentissant la cinétique de réduction de fer métallique grâce à une coquille d'alumine, ont été réalisées en 2006 par Liu *et al.*<sup>231</sup>. Comme le montre la figure 1.53, plus la quantité d'alumine est importante, donc plus la coquille est épaisse, plus la réduction des particules de fer au cœur sera lente.

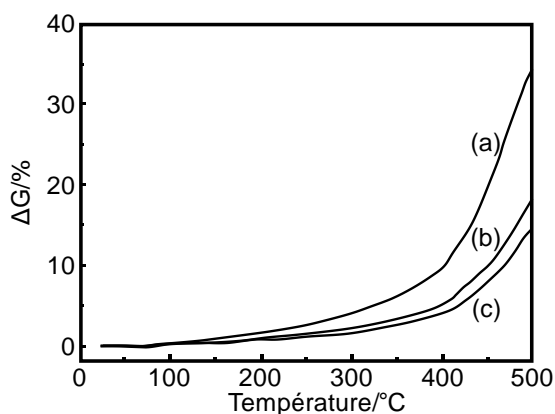


Figure 1.53. Courbes thermogravimétriques des composites de type core-shell (a)  $Fe-Al_2O_3-4$ , (b)  $Fe-Al_2O_3-20$  et (c)  $Fe-Al_2O_3-30$  (où  $Fe-Al_2O_3-X$  est un cœur  $Fe$  enrobé de  $X\%$  de  $Al_2O_3$  par rapport à la quantité de  $Fe$ )<sup>231</sup>

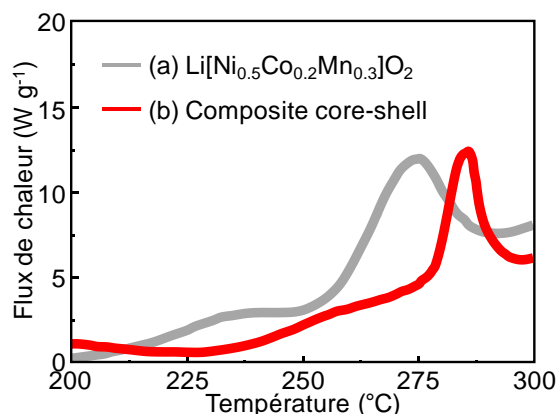


Figure 1.54. Courbes DSC du composé  $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$  (pic de décomposition à  $\sim 274.8^\circ C$ ) et du composite de type core-shell  $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2 - Li_2MnO_3$  (pic de décomposition à  $\sim 285.6^\circ C$ )<sup>213</sup>

Outre cette protection contre la réduction, d'autres types de protections ont fait l'objet de publications. Il y a ainsi des exemples de microstructures de type core-shell qui protègent contre l'oxydation du cœur<sup>232</sup>, la corrosion<sup>233</sup>, les irradiations lumineuses<sup>211,234,235</sup> ou la température<sup>213</sup>. La figure 1.54 montre un décalage d'environ  $10^\circ C$  entre la température de décomposition d'un composé et celle du composite d'architecture core-shell dans lequel il est le matériau de cœur.

## 2.2.2. Propriétés électriques

Les microstructures de type core-shell peuvent notamment influencer les propriétés électriques (conduction, permittivité, etc...) utilisées entre autres dans les matériaux d'électrodes. Il a, par exemple, été montré par Kumar *et al.*<sup>236</sup> en 2019 que le composite  $Ce_{0.8}Ca_{0.1}Gd_{0.1}O_{1.85} - Na_2CO_3$  d'architecture core-shell présente une conductivité supérieure d'environ cinq ordres de grandeur à haute température, et d'environ huit à basse température, par rapport au composé de cœur pris individuellement. L'architecture a également une influence sur l'énergie d'activation du composite qui est largement inférieure à celle du matériau de cœur pur (0.63 eV et 1.18 eV respectivement). La figure 1.55 montre les différences entre les propriétés de conduction de composés purs et de ces mêmes composés dans un matériau composite avec une coquille en carbonate de sodium.

En revanche, cette modification des propriétés électriques n'est pas forcément signe d'une amélioration, la coquille peut également diminuer certaines propriétés. C'est par exemple le cas dans l'étude de Kobayashi *et al.*<sup>237</sup> où la conductivité de  $TiON$  est très largement diminuée par la coquille de silice qui l'entoure (la résistance de la core-shell est 10 000 fois supérieure à celle du matériau de cœur seul).

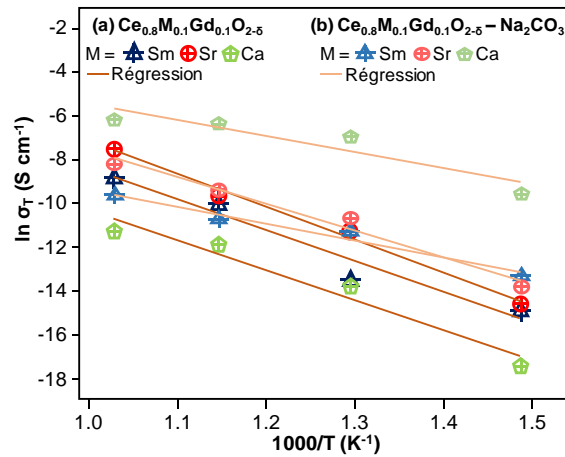


Figure 1.55. Tracés d'Arrhenius de (a) composés  $Ce_{0.8}M_{0.1}Gd_{0.1}O_{2.5}$  et (b) composites  $Ce_{0.8}M_{0.1}Gd_{0.1}O_{2.5} - Na_2CO_3$  (la microstructure core-shell n'a été vérifiée que pour  $M = Ca^{2+}$ )<sup>236</sup>

D'autres auteurs se sont intéressés aux modifications des propriétés électriques des composites de type core-shell soit inorganique-organique<sup>193,194</sup>, soit inorganique-inorganique pour des supercapacités<sup>205</sup>, ou encore des matériaux d'électrode<sup>213</sup>.

### 2.2.3. Autres propriétés

Les architectures de type core-shell influencent les propriétés physiques des matériaux qui les composent. En effet, certaines propriétés possédées par l'un, l'autre ou les deux matériaux des composites peuvent être décuplées ou, au contraire, diminuées par cette microstructuration. Outre les propriétés électriques déjà présentées, les microstructures type core-shell peuvent également avoir une influence sur d'autres propriétés physiques telles que les propriétés magnétiques ou optiques. Davantage de détails sur l'influence des architectures sur ces deux propriétés sont présentés en annexes de ce manuscrit.

Les architectures de type core-shell influencent également les propriétés chimiques des matériaux qui les composent. Il est notamment possible de parler des propriétés catalytiques ou de captages d'espèces chimiques. Ces différentes propriétés chimiques sont aussi présentées plus précisément en annexes.

## Références

- (1) Aldebert, P.; Traverse, J. P. Etude Par Diffraction Neutronique Des Structures de Haute Température de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14* (3), 303–323.
- (2) Lanthanum Oxide. American Elements, The Advanced Materials Manufacturer.
- (3) Kihlberg, L. Least Squares Refinement of the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide. *Ark. foer Kemi* **1963**, *21*, 357–364.
- (4) Parise, J. B.; McCarron III, E. M.; Von Dreele, R.; Goldstone, J. A.  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  Produced from a Novel Freeze Drying Route. *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 193–201.
- (5) Parise, J. B.; McCarron III, E. M.; Sleight, A. W. A New Modification of  $\text{ReO}_3$ -Type  $\text{MoO}_3$  and the Deuterated Intercalation Compound from Which It Is Derived:  $\text{D}_{0.99}\text{MoO}_3$ . *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22* (6), 803–811.
- (6) McCarron III, E. M.; Calabrese, J. C. The Growth and Single Crystal Structure of a High Pressure Phase of Molybdenum Trioxide:  $\text{MoO}_3$ -II. *J. Solid State Chem.* **1991**, *91* (1), 121–125.
- (7) Molybdenum Oxide. American Elements, The Advanced Materials Manufacturer.
- (8) Aasly, K.; Malvik, T.; Myrhaug, E. H. Advanced Methods to Characterize Thermal Properties of Quartz. In *11th International Ferro-Alloys Conference*; 2007.
- (9) Baur, W. H. In Search of the Crystal Structure of Low Quartz. *Zeitschrift fur Krist.* **2009**, *224* (12), 580–592.
- (10) Kihara, K. An X-Ray Study of the Temperature Dependence of the Quartz Structure. *Eur. J. Mineral.* **1990**, *2* (1), 63–78.
- (11) Kihara, K.; Matsumoto, T.; Imamura, M. High-Order Thermal-Motion Tensor Analyses of Tridymite. *Zeitschrift fur Krist.* **1986**, *177*, 39–52.
- (12) Schmahl, W. W.; Swainson, I. P.; Dove, M. T.; Graeme-Barber, A. Landau Free Energy and Order Parameter Behaviour of the  $\alpha/\beta$  Phase Transition in Cristobalite. *Zeitschrift fur Krist.* **1992**, *201*, 125–145.
- (13) Cernok, A.; Bykova, E.; Ballaran, T. B.; Liermann, H.-P.; Hanfland, M.; Dubrovinsky, L. High-Pressure Crystal Chemistry of Coesite-I and Its Transition to Coesite-II. *Zeitschrift fur Krist.* **2014**, *229* (11), 761–773.
- (14) Yamanaka, T.; Fukuda, T.; Tsuchiya, J. Bonding Character of  $\text{SiO}_2$  Stishovite under High Pressures up to 30 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **2002**, *29* (9), 633–641.
- (15) Zhang, L.; Popov, D.; Meng, Y.; Wang, J.; Ji, C.; Li, B.; Mao, H. K. In-Situ Crystal Structure Determination of Seifertite  $\text{SiO}_2$  at 129 GPa: Studying a Minor Phase near Earth's Core-Mantle Boundary. *Am. Mineral.* **2016**, *101* (1), 231–234.
- (16) Kihara, K.; Matsumoto, T.; Imamura, M. Structural Change of Orthorhombic-I Tridymite with Temperature: A Study Based on Second-Order Thermal-Vibrational Parameters. *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **1986**, *177* (1–2), 27–38.
- (17) Dera, P.; Lazarz, J. D.; Prakapenka, V. B.; Barkley, M.; Downs, R. T. New Insights into the High-Pressure Polymorphism of  $\text{SiO}_2$  Cristobalite. *Phys. Chem. Miner.* **2011**, *38* (7), 517–529.
- (18) Mieke, G.; Graetsch, H. Crystal Structure of Moganite: A New Structure Type for Silica. *Eur. J. Mineral.* **1992**, *4* (4), 693–706.
- (19) Shropshire, J.; Keat, P. P.; Vaughan, P. A. The Crystal Structure of Keatite, a New Form of Silica. *Zeitschrift fur Krist.* **1959**, *112* (1–6), 409–413.
- (20) Dioxide, S. American Elements, The Advanced Materials Manufacturer.
- (21) Fournier, J. P.; Fournier, J.; Kohlmuller, R. Etude Des Systèmes  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  et Des Phases  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *12*.
- (22) Rode, E. Y.; Lysanova, G. V.; Gokhman, L. Z. Phase Diagrams of Systems Formed by Rare Earth Oxides with Molybdenum Trioxide. *Inorg. Mater.* **1971**, *7*, 1875–1877.
- (23) Cros, B.; Kerner-Czeskleba, H. Synthèse et Caractérisation de Composés Stables à 1400°C Dans Le Système  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$ . *Rev. Chim. Minérale* **1978**, *15*, 521.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (24) Brize, V.; Georges, S.; Kodjikian, S.; Suard, E.; Goutenoire, F.  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ : A New Ordered Defect Scheelite Superstructure. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2617–2627.
- (25) van der Wolf, B.; Held, P.; Becker, P. The Lanthanum(III) Molybdate(VI)  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ . *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2009**, *65* (8), i59.
- (26) Colmont, M.; Leclercq, B.; Mentré, O.; Roussel, P. Complex Tunnel Structure of New  $\text{La}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_4)_8$ : Crystal Growth from Flux and High Structural Complexity. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27* (6), 592–594.
- (27) Ravella, U. K.; Liu, J.; Corbel, G.; Skinner, S. J.; Lacorre, P. Cationic Intermixing and Reactivity at the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3.5}$  Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte-Cathode Interface. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2182–2192.
- (28) Amsif, M.; Magrasó, A.; Marrero-López, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Canales-Vázquez, J.; Núñez, P. Mo-Substituted Lanthanum Tungstate  $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+5}$ : A Competitive Mixed Electron-Proton Conductor for Gas Separation Membrane Applications. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3868–3877.
- (29) Vu, T. D.; Krichen, F.; Barre, M.; Coste, S.; Jouanneaux, A.; Suard, E.; Fitch, A.; Goutenoire, F. Ab-Initio Structure Determination of  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  Using Powder X-Ray and Neutron Diffraction Data. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 6074–6081.
- (30) Sillen, L. G.; Lundbord, K.  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , Ein Lanthanoxymolybdat Mit Schichtenstruktur ( $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , a Lanthanum Oxy-Molybdate with a Layer Structure). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1943**, *252*, 2–8.
- (31) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Lalignant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Nature* **2000**, *404* (April), 9–11.
- (32) Brixner, L. H.; Sleight, A. W.; Lici, M. S. Cell Dimensions of the Molybdates  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 247–249.
- (33) Jeitschko, W. Crystal-Structure of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , a New Ordered Defect Scheelite Type. *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1973**, *29*, 2071–2081.
- (34) Gaur, K.; Singh, M.; Lal, H. B. Electrical Transport in Light Rare-Earth Molybdates. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3816–3822.
- (35) Dubois, F.; Goutenoire, F.; Lalignant, Y.; Suard, E.; Lacorre, P. Ab-Initio Determination of  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  Crystal Structure from X-Rays and Neutron Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 228–233.
- (36) Naruke, H. Ā.; Yamase, T. Structural Investigation of  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R= La, Nd, Sm) and Polymorphs of the  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R=rare Earth) Family. *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 407–417.
- (37) Shlyakhtina, A. V.; Savvin, S. N.; Lyskov, N. V.; Kolbanev, I. V.; Karyagina, O. K.; Chernyak, S. A.; Shcherbakova, L. G.; Núñez, P. Polymorphism in the Family of  $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12.5}$  (Ln = La, Gd-Lu; X=0, 0.5) Oxygen Ion- and Proton-Conducting Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7618–7630.
- (38) López-Vergara, A.; Poras-Vázquez, J. M.; Infantes-Molina, A.; Canales-Vázquez, J.; Cabeza, A.; Losilla, E. R.; Marrero-López, D. Effect of Preparation Conditions on the Polymorphism and Transport Properties of  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12.5}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6966–6975.
- (39) McIlvried, K. W.; McCarthy, G. J. Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid.
- (40) Alekseev et al. No Title. *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)* **1969**, *14*, 1558.
- (41) Xue, J. S.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. Polymorphs of  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ : A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Tb}_2\text{MoO}_6$ . *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 333–340.
- (42) Klevtsov, P. V.; Kharchenko, L. Y.; Klevstova, R. F. Crystallization and Polymorphism of Rare-Earth Oxymolybdates of Composition  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ . *Kristallografiya* **1975**, *20*, 571–578.
- (43) Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P. Crystal Structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chem. Mater.* **2014**, *12* (7), 2575–2580.
- (44) Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O.; Lalignant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, P. Structural and Transport Characteristics of the LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors, Based on Lanthanum

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Molybdenum Oxide  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 119–124.
- (45) Evans, I. R.; Howard, J. A. K.; Evans, J. S. O. The Crystal Structure of  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and the Structural Origin of the Oxide Ion Migration Pathway. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (5), 4074–4077.
- (46) Lacorre, P. Communications Personnelles.
- (47) Yang, J.; Gu, Z.; Wen, Z.; Yan, D. Preparation and Characterization of Solid Electrolytes  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  (A=Sm, Bi). *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 523–530.
- (48) Voronkova, V.; Kharitonova, E.; Krasilnikova, A. Phase Transition and Electrical Conductivity of Bi-Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Oxide Ion Conductors. *Phys. Status Solidi A – Appl. Mater. Sci.* **2009**, *206* (11), 2564–2568.
- (49) Liu, X.; Fan, H.; Shi, J.; Dong, G.; Li, Q. High Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes of Bismuth and Niobium Co-Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (31), 17819–17827.
- (50) Georges, S.; Goutenoire, F.; Lacorre, P.; Steil, M. C. Sintering and Electrical Conductivity in Fast Oxide Ion Conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  (R: Nd, Gd, Y). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 3619–3627.
- (51) Tsai, D.-S.; Hsieh, M.-J.; Tseng, J.-C.; Lee, H.-Y. Ionic Conductivities and Phase Transitions of Lanthanide Rare-Earth Substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 481–487.
- (52) Subramania, A.; Saradha, T.; Muzhumathi, S. Synthesis, Sinterability and Ionic Conductivity of Nanocrystalline Pr-Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Fast Oxide-Ion Conductors. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 319–324.
- (53) Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Zhou, W.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. Structural Studies on  $\text{W}^{6+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  Substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Materials. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 278–288.
- (54) Marrero-López, D.; Núñez, P.; Abril, M.; Lavín, V.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Rodríguez, V. D. Synthesis, Electrical Properties, and Optical Characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Nanocrystalline Phosphors. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *346*, 377–381.
- (55) Corbel, G.; Chevereau, E.; Kodjikian, S.; Lacorre, P. Topological Metastability and Oxide Ionic Conduction in  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (16), 6395–6404.
- (56) Jin, T.-Y.; Madhava Rao, M. V.; Cheng, C.-L.; Tsai, D.-S.; Hung, M.-H. Structural Stability and Ion Conductivity of the Dy and W Substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 367–374.
- (57) Subasri, R.; Matusch, D.; Näfe, H.; Aldinger, F. Synthesis and Characterization of  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\Delta}$ ; M= $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 129–137.
- (58) Marrero-López, D.; Pérez-Coll, D.; Ruiz-Morales, J. C.; Canales-Vázquez, J.; Martín-Sedeño, M. C.; Núñez, P. Synthesis and Transport Properties in  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  (A= $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) Series. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5219–5231.
- (59) Yoo, K. S.; Jacobson, A. J. Effects of Sr and Cr Doping on Properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Electrolytes. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4431–4434.
- (60) Gao, X.; He, T.; Shen, Y. Structures, Electrical and Thermal Expansion Properties of Sr-Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Oxide-Ion Conductors. *J. Alloys Compd.* **2008**, *464*, 461–466.
- (61) He, T.; Huang, Y.; He, Q.; Ji, Y.; Pei, L.; Liu, J.; Lu, Z. The Effects on the Structures and Properties in the Oxide-Ion Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  by Partial Substituting Ba for La. *J. Alloys Compd.* **2005**, *388*, 145–152.
- (62) Basu, S.; Devi, P. S.; Maiti, H. S. A Potential Low-Temperature Oxide-Ion Conductor:  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3486–3488.
- (63) Takai, S.; Doi, Y.; Torii, S.; Zhang, J.; Panca Putra, T. Y. S.; Miao, P.; Kamiyama, T.; Esaka, T. Structural and Electrical Properties of Pb-Substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Oxide Ion Conductors. *Solid State Ionics* **2013**, *238*, 36–43.
- (64) Tealdi, C.; Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Flor, G. Effect of Alkaline-Doping on the Properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Fast Oxygen Ion Conductor. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3553–3557.
- (65) Wang, X. P.; Cheng, Z. J.; Fang, Q. F. Influence of Potassium Doping on the Oxygen-Ion Diffusion and Ionic Conduction in the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Oxide-Ion Conductors. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 761–765.



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (66) Marrero-López, D.; Canales-Vázquez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Irvine, J. T. S.; Núñez, P. Electrical Conductivity and Redox Stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$  Materials. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4385–4395.
- (67) Corbel, G.; Lalignat, Y.; Goutenoire, F.; Suard, E.; Lacorre, P. Effect of Partial Substitution of  $\text{Mo}^{6+}$  by  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{W}^{6+}$  on the Crystal Structure of the Fast Oxide-Ion Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Chem. Mater.* **2005**, *17* (5), 4678–4684.
- (68) Georges, S.; Bohnké, O.; Goutenoire, F.; Lalignat, Y.; Fouletier, J.; Lacorre, P. Effects of Tungsten Substitution on the Transport Properties and Mechanism of Fast Oxide-Ion Conduction in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1715–1720.
- (69) Marrero-López, D.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Pérez-Coll, D.; Martín-Sedeño, M. C.; Núñez, P. Structural and Electrical Characterisation of  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  Substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Bol. la Soc. Española Ceram. y Vidr.* **2008**, *47*, 213–218.
- (70) Mhadhbi, N.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Bulou, A. Partial Substitution of  $\text{Mo}^{6+}$  by  $\text{S}^{6+}$  in the Fast Oxide Ion Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : Synthesis, Structure and Sulfur Depletion. *J. Solid State Chem.* **2012**, *190*, 246–256.
- (71) Li, C.; Wang, X. P.; Wang, J. X.; Li, D.; Zhuang, Z.; Fang, Q. F. Study on the Electrical Conductivity and Oxygen Diffusion of Oxide-Ion Conductors  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{9-\delta}$  (T = Al, Fe, Mn, Nb, V). *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 1077–1084.
- (72) Xu, J.; Zhang, M.; Xu, J. H.; Ma, G. L. Synthesis and Electrical Properties of  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_{9-\alpha}$ . *Acta Physico-Chimica Sin.* **2011**, *27* (4), 863–868.
- (73) Voronkova, V. I.; Kharitonova, E. P.; Krasil'nikova, A. E. Specific Features of Phase Transitions and the Conduction of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Oxide Ion Conducting Compound Doped with Vanadium. *Crystallogr. Reports* **2010**, *55* (2), 276–282.
- (74) Khadasheva, Z. S.; Venskovskii, N. U.; Safronenko, M. G.; Mosunov, A. V.; Politova, E. D.; Stefanovich, S. Y. Synthesis and Properties of  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$  (M = Nb, Ta) Ionic Conductors. *Inorg. Mater.* **2002**, *38* (11), 1168–1171.
- (75) Basu, S.; Devi, P. S.; Maiti, H. S. Nb-Doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : A New Material with High Ionic Conductivity. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2143–A2147.
- (76) Cao, N. P.; Sun, L. L.; Kong, D. H.; Chen, C.; Ma, G. L. Synthesis and Electrical Properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{9-\alpha}$  Ceramics as New Type of Oxide-Ion Conductor. *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 1553–1558.
- (77) Xu, R.; Pan, B.; Zhang, F.; Ma, G. L.; Qiu, L. G. Synthesis and Electrical Properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_9$  Ceramics as a New Type of Oxide-Ion Conductor. *Acta Chim. Sin.* **2006**, *64*, 2442–2446.
- (78) Li, Y. D.; Liu, J. W.; Wang, X. W.; Yin, J. L.; Xu, J. H.; Ma, G. L. Synthesis and Electrical Properties of Oxide Ion Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_9$ . *Chinese J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 1066–1070.
- (79) Borah, L. N.; Sanjay; Pandey, A. Effect of Sn-Doping at Mo-Site on the Conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Series of Compounds. *Indian J. Phys.* **2010**, *84*, 699–704.
- (80) Arulraj, A.; Goutenoire, F.; Tabellout, M.; Bohnke, O.; Lacorre, P. Synthesis and Characterization of the Anionic Conductor System  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-0.5x}$  (x=0.02-0.3). *Chem. Mater.* **2002**, *14* (3), 2492–2498.
- (81) Buvat, G.; Sellemi, H.; Ravella, U. K.; Barré, M.; Coste, S.; Corbel, G.; Lacorre, P. Reduction Kinetics of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and Phase Evolution during Reduction and Reoxidation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2522–2533.
- (82) Vega-castillo, J.; Moggi, L.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. On the Thermodynamic Stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  Oxide-Ion Conductor. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5890–5894.
- (83) Hubert, P. Studies on Rare-Earth Molybdates .2. Cubic Molybdates of Pn3n Symmetry. *Bull. la société Chim. Fr. partie I - Physicochim. des systèmes Liq. Electrochim. Catal. Génie Chim.* **1975**, *3–4*, 475–477.
- (84) Gall, P.; Gougeon, P.  $\text{La}_5\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ : A Novel Ternary Reduced Molybdenum Oxide Containing  $[\text{Mo}^{\text{IV}}]_3$  Clusters and Isolated MoV Centers. *Acta Crystallogr. Sect. C – Struct. Chem.* **2005**, *61*, 169–170.
- (85) Gall, P.; Gautier, R.; Halet, J.-F.; Gougeon, P. Synthesis, Physical Properties, and Theoretical Study of  $\text{R}_{16}\text{Mo}_{21}\text{O}_{56}$  Compounds (R = La, Ce, Pr and Nd) Containing Biocuboctahedral Mo10 Clusters and Single Mo Atoms. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4455–4461.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (86) Gall, P.; Gougeon, P. Structure of  $\text{La}_4\text{Mo}_2\text{O}_{11}$  Containing Isolated  $\text{Mo}_2\text{O}_{10}$  Cluster Units. *Acta Crystallogr. Sect. C – Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48*, 1915–1917.
- (87) Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E.; Lacorre, P. Ab Initio Determination of the Novel Perovskite-Related Structure of  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  from Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **1999**, *142* (1), 228–235.
- (88) Lu, X. C.; Zhu, J. H. Amorphous Ceramic Material as Sulfur-Tolerant Anode for SOFC. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B1053–B1057.
- (89) Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Corbel, G.; Lacorre, P.; Caneiro, A. Thermodynamic Stability, Structural and Electrical Characterization of Mixed Ionic and Electronic Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ . *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 7266–7271.
- (90) Buvat, G.; Vega-Castillo, J. E.; Ravella, U. K.; Sellemi, H.; Lacorre, P. Synthesis Kinetics, Stability and Local Order of Amorphous  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7.8}$ , a Potential SOFC Anode Material. In *THERMEC'2016, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials - Graz - Austria*; 2016.
- (91) Jacquens, J.; Farrusseng, D.; Georges, S.; Viricelle, J.-P.; Gaudillère, C.; Corbel, G.; Lacorre, P. Tests of the Use of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Based Oxides as Multipurpose SOFC Core Materials. *Fuel Cells* **2010**, *10*, 433–439.
- (92) Toropov, N. A.; Bondar, I. A. Silicates of Rare-Earth Elements. *Inorg. Anal. Chemistry* **1984**, 682–687.
- (93) Toropov, N. A.; Bondar, I. A.; Lazarev, A. N.; Smolin, Y. I. Rare Earth Silicates and Their Analogues. *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1971**.
- (94) Bondar, I. A. Rare-Earth Silicates. *Ceram. Int.* **1982**, *8* (3), 83–89.
- (95) Felsche, J. Rare Earth Silicates of the Type  $\text{RE}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ . *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 565–566.
- (96) Fukuda, K.; Iwata, T.; Champion, E. Crystal Structure of Lanthanum Oxyorthosilicate,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 300–303.
- (97) Leskelä, M.; Suikkanen, J.  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  Activated Rare Earth Oxyorthosilicates. *J. Less-Common Met.* **1985**, *112*, 71–74.
- (98) Szupryczynski, P.; Melcher, C. L.; Spurrier, M. A.; Maskarinec, M. P.; Carey, A. A.; Wojtowicz, A. J.; Drozdowski, W.; Wisniewski, D.; Nutt, R. Thermoluminescence and Scintillation Properties of Rare Earth Oxyorthosilicate Scintillators. *IEE Trans. Nucl. Sci.* **2004**, *51*, 1103–1110.
- (99) León-Reina, L.; Porras-Vázquez, J. M.; Losilla, E. R.; Moreno-Real, L.; Aranda, M. A. G. Structure and Oxide Anion Conductivity in  $\text{Ln}_2(\text{TO}_4)\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ;  $\text{T} = \text{Ge}, \text{Si}$ ). *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2501–2506.
- (100) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. Interstitial Oxygen Conduction in Lanthanum Oxy-Apatite Electrolytes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142–1149.
- (101) Iwata, T.; Béchade, E.; Fukuda, K.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Lanthanum- and Oxygen-Deficient Crystal Structures of Oxide-Ion Conducting Apatite-Type Silicates. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91* (11), 3714–3720.
- (102) Felsche, J. Rare Earth Silicates with the Apatite Structure. *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 266–275.
- (103) Nakayama, S.; Kageyama, T.; Aono, H.; Sadaokac, Y. Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$  and  $\text{Yb}$ ). *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1801–1805.
- (104) Christensen, A. N.; Hazell, R. G.; Hewat, A. W. Synthesis Crystal Growth and Structure Investigations of Rare-Earth Disilicates and Rare-Earth Oxyapatites. *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 37–43.
- (105) Sansom, J. E. H.; Richings, D.; Slater, P. R. A Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide-Ion-Conducting Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 205–210.
- (106) Okudera, H.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S.; Yoshiasa, A. Structure of Oxide Ion-Conducting Lanthanum Oxyapatite  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1473–1478.
- (107) Masubuchi, Y.; Higuchi, M.; Takeda, T.; Kikkawa, S. Oxide Ion Conduction Mechanism in  $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}$ ) from Neutron Powder Diffraction. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 263–268.
- (108) Yoshioka, H. Oxide Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates. *J. Alloys Compd.* **2006**, *412*,

- 649–652.
- (109) Iwata, T.; Fukuda, K.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Structural Change of Oxide-Ion-Conducting Lanthanum Silicate on Heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1523–1529.
- (110) Fukuda, K.; Asaka, T.; Oyabu, M.; Urushihara, D.; Berghout, A.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Thomas, P. Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity along c-Axis of Apatite-Type Lanthanum Silicate with Excess Oxide Ions. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4623–4631.
- (111) Felsche, J.; Hirgiser, W. The Polymorphs of the Rare-Earth Pyrosilicates R.E.<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [R.E. : La, Ce, Pr, Nd, Sm]. *J. Less-Common Met.* **1969**, *18*, 131–137.
- (112) Felsche, J. Polymorphism and Crystal Data of the Rare-Earth Disilicates of Type R.E.<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Less-Common Met.* **1970**, *21*, 1–14.
- (113) Greis, O.; Bossemeyer, H. G.; Greil, P.; Breidenstein, B.; Haase, A. Structural Data of the Monoclinic High-Temperature G-Form of La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from X-Ray Powder Diffraction. *Mater. Sci. Forum* **1991**, *79*, 803–808.
- (114) Amezawa, K.; Yamada, J.; Kitamura, N.; Tomii, Y.; Handa, T.; Yamamoto, N. High Temperature Protonic Conduction in Sr-Doped La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 341–347.
- (115) Tao, S. W.; Irvine, J. T. S. Synthesis and Ionic Conduction of Apatite-Type Materials. *Ionics (Kiel)*. **2000**, *6*, 389–396.
- (116) Tao, S.; Irvine, J. T. S. Preparation and Characterisation of Apatite-Type Lanthanum Silicates by a Sol-Gel Process. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1245–1258.
- (117) Gao, W.; Liao, H.; Coddet, C. Plasma Spray Synthesis of La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> as a New Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell. *J. Power Sources* **2008**, *179*, 739–744.
- (118) Jiang, S. P.; Zhang, L.; He, H. Q.; Yap, R. K.; Xiang, Y. Synthesis and Characterization of Lanthanum Silicate Apatite by Gel-Casting Route as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 972–981.
- (119) Li, B.; Liu, W.; Pan, W. Synthesis and Electrical Properties of Apatite-Type La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2196–2201.
- (120) Gao, W.; Li, W.-Y.; Liao, H.-L.; Coddet, C. Electrical Properties of Atmospheric Plasma-Sprayed La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Electrolyte Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **2011**, *20* (4), 888–891.
- (121) Kuo, Y.; Liang, Y.-Y. Assessment of Thermochemically Stable Apatite La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> as Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. *Ceram. Int.* **2012**, *38* (5), 3955–3961.
- (122) Xiang, J.; Liu, Z.-G.; Ouyang, J.-H.; Yan, F.-Y. Influence of Sintering Parameters on Microstructure and Electrical Conductivity of La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> Ceramics. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (1), 2401–2410.
- (123) Nakayama, S.; Higuchi, Y.; Sugawara, M.; Makiya, A.; Uematsu, K.; Sakamoto, M. Fabrication of c -Axis-Oriented Apatite-Type Polycrystalline La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> Ceramic and Its Anisotropic Oxide Ionic Conductivity. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (1), 1221–1224.
- (124) Ou, G.; Ren, X.; Yao, L.; Nishijima, H.; Pan, W. Enhanced Oxide-Ion Conductivity in Highly c-Axis Textured La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> Ceramic. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13817–13821.
- (125) Yin, G.; Yin, H.; Zhu, H.; Wu, X.; Zhong, L.; Sun, M.; Cong, R.; Zhang, J.; Gao, W.; Cui, Q. High-Pressure Phase Transition and Unusual Compressibility of Apatite-Type La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>. *J. Alloys Compd.* **2014**, *586*, 279–284.
- (126) Yin, G.; Yin, H.; Zhong, L.; Sun, M.; Zhang, J.-K.; Xie, X.-J.; Cong, R.; Wang, X.; Gao, W.; Cui, Q. Crystal Structure and Ionic Conductivity of Mg-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates La<sub>10</sub>Si<sub>6-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>27-x</sub> (x = 0–0.4). *Chinese Phys. B* **2014**, *23*, 048202.
- (127) Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Defect Chemistry and Oxygen Ion Migration in the Apatite-Type Materials La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> and La<sub>8</sub>Sr<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1956–1961.
- (128) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Llobet, A.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. Interstitial Oxygen in Oxygen-Stoichiometric Apatites. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2489–2498.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (129) León-Reina, L.; Porras-Vázquez, J. M.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G. Interstitial Oxide Positions in Oxygen-Excess Oxy-Apatites. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1307–1315.
- (130) Sansom, J. E. H.; Kendrick, E.; Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. A Comparison of the Effect of Rare Earth vs Si Site Doping on the Conductivities of Apatite-Type Rare Earth Silicates. *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *10*, 562–568.
- (131) Lambert, S.; Vincent, A.; Bruneton, E.; Beaudet-Savignat, S.; Guillet, F.; Minot, B.; Bouree, F. Structural Investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$  Doped Apatites-Type Lanthanum Silicates (AE = Ba, Sr and Ca) by Neutron Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2602–2608.
- (132) Yoshioka, H. Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (10), 3099–3105.
- (133) Panteix, P. J.; Julien, I.; Abélard, P.; Bernache-Assollant, D. Influence of Cationic Vacancies on the Ionic Conductivity of Oxyapatites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 821–828.
- (134) Orera, A.; Kendrick, E.; Aperley, D. C.; Orera, V. M.; Slater, P. R. Effect of Oxygen Content on the  $^{29}\text{Si}$  NMR, Raman Spectra and Oxide Ion Conductivity of the Apatite Series  $\text{La}_{8+x}\text{Sr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+x/2}$ . *Dalt. Trans.* **2008**, *39*, 5296–5301.
- (135) Bonhomme, C.; Beaudet-savignat, S.; Chartier, T.; Maître, A.; Sauvet, A.-L.; Soulestin, B. Sintering Kinetics and Oxide Ion Conduction in Sr-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ . *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1593–1598.
- (136) Hosseini, S. M.; Shvareva, T.; Navrotsky, A. Energetics of Lanthanum Silicate Apatite: Influence of Interstitial Oxygen and Cation Vacancy Concentrations in  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  and  $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-0.5x}$ . *Solid State Ionics* **2013**, *233*, 62–66.
- (137) Inoubli, A.; Kahlaoui, M.; Chefi, S.; Sobrados, I.; Madani, A.; Sanz, J.; Ben Haj Amara, A. Structural Aspects That Enhance Oxygen Mobility in  $\text{La}_{9-2x/3}\text{Mn}_{0.5}\text{RE}_x\text{O}_{0.5-x/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  with RE = Ca, Sr and Ba. *J. Alloys Compd.* **2014**, *604*, 340–345.
- (138) Kioupis, D.; Kakali, G. Structural and Electrical Characterization of Sr- and Al- Doped Apatite Type Lanthanum Silicates Prepared by the Pechini Method. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 9640–9647.
- (139) Kim, D. Y.; Lee, S. G.; Jo, S. H. Electrical Properties of Sb-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicate Materials for SOFCs. *J. Ceram. Process. Res.* **2013**, *14*, 498–501.
- (140) McFarlane, J.; Barth, S.; Swaffer, M.; Sansom, J. E. H.; Slater, P. R. Synthesis and Conductivities of the Apatite-Type Systems  $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+z}$  (M = Co, Fe, Mn) and  $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Ionics (Kiel)*. **2002**, *8*, 149–154.
- (141) Sansom, J. E. H.; Sermon, P. A.; Slater, P. R. Synthesis and Conductivities of the Ti Doped Apatite-Type Phases  $(\text{La/Ba})_{10-x}(\text{Si/Ge})_{6-y}\text{Ti}_y\text{O}_{26+z}$ . *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1765–1768.
- (142) Cao, X. G.; Jiang, S. P. Sinterability and Conductivity of Barium Doped Aluminium Lanthanum Oxyapatite  $\text{La}_{9.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$  Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells. *J. Alloys Compd.* **2012**, *523*, 127–133.
- (143) Wang, G. L.; Zhang, M. L.; Zhao, H.; Huo, L. H.; Sun, L. P.; Gao, S. Synthesis and Conducting Properties on  $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\text{O}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . *Chinese J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 881–884.
- (144) Panteix, P. J.; Béchade, E.; Julien, I.; Abélard, P.; Bernache-Assollant, D. Influence of Anionic Vacancies on the Ionic Conductivity of Silicated Rare Earth Apatites. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1223–1231.
- (145) Cao, X. G.; Jiang, S. P.; Li, Y. Y. Synthesis and Characterization of Calcium and Iron Co-Doped Lanthanum Silicate Oxyapatites by Sol-Gel Process for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 806–814.
- (146) Wu, C.; Huang, Z.; Chen, C.; Huang, J.; Cheng, Y.; Jiang, Y.; Chen, S. Improving Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicate by Nd and Zn Co-Doping. *J. Alloys Compd.* **2020**, *827*, 154331.
- (147) Yuan, W.; SHEN, R.; Li, L. Synthesis and Conductivity of Oxyapatite Ionic Conductor  $\text{La}_{10-x}\text{V}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3+x}$ . *Chinese J. Chem. Eng.* **2010**, *18* (2), 328–332.
- (148) Kinoshita, T.; Iwata, T.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P.; Yoshida, H.; Ishizawa, N.; Fukuda, K. Effect of Mg Substitution on Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1024–1032.
- (149) Najib, A.; Sansom, J. E. H.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R.; Islam, M. S. Doping Strategies to Optimise the

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Oxide Ion Conductivity in Apatite-Type Ionic Conductors. *Dalt. Trans.* **2004**, *19*, 3106–3109.
- (150) Wang, G. L.; Zhao, H.; Huo, L. H.; Gao, S. Synthesis and Conducting Properties of  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ . *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 1411–1416.
- (151) Huang, Z.; Li, B.; Liu, J. Synthesis and Impedance Spectroscopy of Ga-Doped  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  Apatite Oxide Ion Conductor. *High-Performance Ceram. VI* **2010**, *434–435*, 723–726.
- (152) Kharton, V. V.; Shaula, A. L.; Patrakeev, M. V.; Waerenborgh, J. C.; Rojas, D. P.; Vyshatko, N. P.; Tsipis, E. V.; Yaremchenko, A. A.; Marques, F. M. B. Oxygen Ionic and Electronic Transport in Apatite-Type Solid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1236–A1246.
- (153) Shaula, A. L.; Kharton, V. V.; Waerenborgh, J. C.; Rojas, D. P.; Tsipis, E. V.; Vyshatko, N. P.; Patrakeev, M. V.; Marques, F. M. B. Transport Properties and Mössbauer Spectra Fe-Substituted  $\text{La}_{10-x}(\text{Si,Al})_6\text{O}_{26}$  Apatites. *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 763–773.
- (154) Chafi, S.; Madani, A.; Boussetta, H.; Roux, C.; Hammou, A. Electrical Properties of Al-Doped Oxyapatites at Intermediate Temperature. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 464–469.
- (155) Kharlamova, T.; Pavlova, S.; Sadykov, V.; Krieger, T.; Batuev, L.; Muzykantov, V.; Uvarov, N.; Argirusis, C. Fe- and Al-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates : Structure and Property Characterization. *Solid State Ionics* **2009**, *180* (11–13), 796–799.
- (156) Zhou, J.; Ye, X. F.; Li, J. L.; Wang, S. R.; Wen, T. L. Synthesis and Characterization of Apatite-Type  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26.5-x/2}$  Electrolyte Materials and Compatible Cathode Materials. *Solid State Ionics* **2011**, *201*, 81–86.
- (157) Liao, T.; Sasaki, T.; Sun, Z. The Oxygen Migration in the Apatite-Type Lanthanum Silicate with the Cation Substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17553–17559.
- (158) Kharlamova, T.; Vodyankina, O.; Matveev, A.; Stathopoulos, V.; Ishchenko, A.; Khabibulin, D.; Sadykov, V. The Structure and Texture Genesis of Apatite-Type Lanthanum Silicates during Their Synthesis by Co-Precipitation. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (10), 13393–13408.
- (159) Tolchard, J. R.; Sansom, J. E. H.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Structural Studies of Apatite-Type Oxide Ion Conductors Doped with Cobalt. *Dalt. Trans.* **2005**, *7*, 1273–1280.
- (160) Shaula, A. L.; Kharton, V. V.; Waerenborgh, J. C.; Rojas, D. P.; Marques, F. M. B. Oxygen Ionic and Electronic Transport in Apatite Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2583–2586.
- (161) Al-Yasari, A.; Jones, A.; Orera, A.; Apperley, D. C.; Driscoll, D.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Preparation of High-Oxygen-Content Apatite Silicates through Ti-Doping : Effect of Ti-Doping on the Oxide Ion Conductivity. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5003–5008.
- (162) Yoshioka, H.; Tanase, S. Magnesium Doped Lanthanum Silicate with Apatite-Type Structure as an Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2395–2398.
- (163) Yoshioka, H.; Nojiri, Y.; Tanase, S. Ionic Conductivity and Fuel Cell Properties of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped with Mg and Containing Excess Oxide Ions. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 2165–2169.
- (164) Wang, G. L.; Zhang, M. L.; Zhao, H.; Huo, L. H.; Sun, L. P. Synthesis and Conducting Properties of  $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ . *J. Inorg. Mater.* **2006**, *21*, 1258–1262.
- (165) Kendrick, E.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Investigation of the Structural Changes on Zn Doping in the Apatite-Type Oxide Ion Conductor  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : A Combined Neutron Diffraction and Atomistic Simulation Study. *Solid State Ionics* **2007**, *177*, 3411–3416.
- (166) Xiang, J.; Liu, Z.-G.; Ouyang, J.-H.; Yan, F.-Y. Ionic Conductivity of Oxy-Apatite  $\text{La}_{10}\text{Si}_{6-x}\text{In}_x\text{O}_{27-5}$  Electrolyte Ceramics. *J. Power Sources* **2014**, *251*, 305–310.
- (167) Fernández Carrión, A. J.; Ocaña, M.; Florian, P.; García-Sevillano, J.; Cantelar, E.; Fitch, A. N.; Suchomel, M. R.; Becerro, A. I. Crystal Structure and Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  Tetragonal Phase Stabilized by Spray Pyrolysis Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20876–20886.
- (168) Christensen, A. N. Investigation by the Use of Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Data of the Geometry of the  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  Ions in the High Temperature Phases of Rare Earth Disilicates Prepared from the Melt in Crucible-Free Synthesis. *Zeitschrift fuer Krist.* **1994**, *209*, 7–13.
- (169) Blasse, G. Crystal Structure and Fluorescence of Compounds  $\text{Ln}_2\text{Me}^{4+}\text{Me}^{6+}\text{O}_8$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**,

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- 30 (8), 2091–2099.
- (170) Dickinson, R. G. The Crystal Structures of Wulfenite and Scheelite. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 85–93.
- (171) Sillen, L. G.; Nylander, A. L. On the Oxygen Positions in Tungstates and Molybdates with the Scheelite Structure. *Ark. foer Kemi, Mineral. och Geol.* **1943**, *17*, 1–27.
- (172) Birckenbach, L.; Buschendorf, F. Production and Crystal Structure of the Normal (Meta-) Silver Periodate. *Zeitschrift fur Phys. Chemie – Abteilung B – Chemie der Elem. Aufbau der Mater.* **1932**, *16*, 102–112.
- (173) David, W. I. F. The High-Temperature Parelatic Structure of  $\text{LaNbO}_4$ . *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 749–756.
- (174) Ennaciri, A.; Michel, D.; Perez y Jorba, M.; Pannetier, J. Neutron Diffraction Determination of the Structure of an Ordered Scheelite-Type:  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ . *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 793–799.
- (175) Minisini, B.; Bonnaud, P.; Wang, Q. A.; Tsobnang, F. DFT Evaluation of Thermomechanical Properties of Scheelite Type  $\text{MLiF}_4$  ( $M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ). *Comput. Mater. Sci.* **2008**, *42* (1), 156–160.
- (176) Vonschnering, H. G.; Vu, D.; Peters, K. Refinement of the Scheelite-Type Structures of  $\text{CaZnF}_4$  and  $\text{SrZnF}_4$ . *Zeitschrift fur Krist.* **1983**, *165* (1–4), 305–308.
- (177) Komkov, A. I. The Structure of Natural Fergusonite, and of a Polymorphic Modification. *Kristallografiya* **1959**, *4* (6), 836–841.
- (178) Sarin, P.; Hughes, R. W.; Lowry, D. R.; Apostolov, Z. D.; Kriven, W. M. High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates ( $\text{LnNbO}_4$ ). *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97* (10), 3307–3319.
- (179) Jian, L.; Wayman, C. M. Monoclinic-to-Tetragonal Phase Transformation in a Ceramic Rare-Earth Orthoniobate,  $\text{LaNbO}_4$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80* (3), 803–806.
- (180) Thompson, J. G.; Withers, R. L.; Brink, F. J. Modulated Structures in Oxidized Cerium Niobates. *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 122–131.
- (181) Skinner, S. J.; Brooks, I. J. E.; Munnings, C. N. Tetragonal  $\text{CeNbO}_4$  at 1073 K in Air and in Vacuo. *Acta Crystallogr. Sect. C – Cryst. Struct. Commun.* **2004**, *60*, 137–139.
- (182) Esaka, T.; Mina-ai, T.; Iwahara, H. Oxide Ion Conduction in the Solid Solution Based on the Scheelite-Type Oxide  $\text{PbWO}_4$ . *Solid State Ionics* **1992**, *52*, 319–325.
- (183) Morozov, V.; Arakcheeva, A.; Redkin, B.; Sinityn, V.; Khasanov, S.; Kudrenko, E.; Raskina, M.; Lebedev, O.; Van Tendeloo, G.  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ : A Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5313–5324.
- (184) Guo, J.; Randall, C. A.; Zhang, G.; Zhou, D.; Chen, Y.; Wang, H. Synthesis, Structure, and Characterization of a New Low-Firing Microwave Dielectric Ceramics:  $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$ . *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7364–7372.
- (185) Esaka, T.; Kamata, M.; Saito, H. Alkali Ion Conduction in the Substituted Phase Based on the Scheelite-Type Oxide. *Solid State Ionics* **1996**, *88*, 7364–7372.
- (186) Li, J.; Wang, J.; Fu, G.; Xing, C.; Yin, X.; Qiao, H.; Chen, H.; Qi, Z.; Wang, Q.; Shi, F. Crystal Structure Characteristics, Intrinsic Properties, and Vibrational Spectra of Non-Stoichiometric  $\text{Ca}_{1+x}\text{WO}_4$  Ceramics. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124*.
- (187) Kolesov, B. A.; P, K. L. Raman Study of Cation Distribution in the Scheelite-like Double Molybdates and Tungstates. *J. Struct. Chem.* **1994**, *34* (4), 534–539.
- (188) Jeitschko, W.; Sleight, A. W.; McClellan, W. R.; Weiher, J. F. A Comprehensive Study of Disordered and Ordered Scheelite-Related  $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1976**, *32*, 1163–1170.
- (189) Yang, X.; Fernández-Carrión, A. J.; Wang, J.; Porcher, F.; Fayon, F.; Allix, M.; Kuang, X. Cooperative Mechanisms of Oxygen Vacancy Stabilization and Migration in the Isolated Tetrahedral Anion Scheelite Structure. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1).

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (190) Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Chapitre 11 : Nanocomposites. In *Nanomaterials and Devices*; 2015; pp 293–315.
- (191) Prabhakar Vattikuti, S. V. Chapitre 4 : Heterostructured Nanomaterials : Latest Trends in Formation of Inorganic Heterostructures. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Advances and Key Technologies*; Elsevier Ltd., 2018; pp 89–120.
- (192) Zhang, W. Synthèse de Nanoparticules Calcite-Silice à Structure Core-Shell. Application Comme Dopant Au Frittage d'alumines Mises En Forme Par Coulage-Coagulation Pour Applications Orthopédiques, Université de Limoges, 2007.
- (193) Heydarnezhad, H. R.; Pourabbas, B. One-Step Synthesis of Conductive Ceria/Polypyrrole Nanocomposite Particles via Photo-Induced Polymerization Method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, *24*, 4378–4385.
- (194) Tabata, K.; Nohara, T.; Koseki, K.; Umemoto, K.; Sato, R.; Rodbuntum, S.; Suzuki, Y.; Shimada, R.; Asakura, S.; Arita, T.; Masuhara, A. Facile-Controlling of the Coating Amount of Poly(Acrylic Acid)-b-Polystyrene Coated on Silica Nanoparticles for Polymer Electrolyte Membrane. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, S11H01.
- (195) Ren, X. M.; Wei, Y. H.; Zhao, H.; Jiang, T.; Zhang, Q.; Shi, D. Accurately Controlling the Shell Thickness in the Core-Shell Microspheres with Single Silica Core and Poly(Butylacrylate) Rubber Shell via Emulsion Polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 575–584.
- (196) Kim, M. J.; Chae, H. S.; Choi, H. J. Core – Shell Structured Poly (Methyl Methacrylate)-Coated Zirconium Dioxide Nanoparticle and Its Dispersion Stability. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 145–150.
- (197) Sachdev, S.; Maugi, R.; Davis, S.; Doak, S. S.; Zhou, Z.; Platt, M. Droplet Factories : Synthesis and Assembly of Metal Nanoparticles on Magnetic Supports. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *569*, 204–210.
- (198) Fowler, C. E.; Khushalani, D.; Mann, S. Interfacial Synthesis of Hollow Microspheres of Mesostructured Silica. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 2028–2029.
- (199) Wang, X.; Zhou, W.; Cao, J.; Liu, W.; Zhu, S. Preparation of Core-Shell CaCO<sub>3</sub> Capsules via Pickering Emulsion Templates. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *372*, 24–31.
- (200) Leidinger, P.; Popescu, R.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. Nanoscale La(OH)<sub>3</sub> Hollow Spheres and Fine-Tuning of Its Outer Diameter and Cavity Size. *Small* **2010**, *6*, 1886–1891.
- (201) Li, L.; Choo, E. S. G.; Yi, J.; Ding, J.; Tang, X.; Xue, J. Superparamagnetic Silica Composite Nanospheres (SSCNs) with Ultrahigh Loading of Iron Oxide Nanoparticles via an Oil-in-DEG Microemulsion Route. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6292–6294.
- (202) Kamaruddin, S.; Stephan, D. The Preparation of Silica – Titania Core – Shell Particles and Their Impact as an Alternative Material to Pure Nano-Titania Photocatalysts. *Catal. Today* **2011**, *161* (1), 53–58.
- (203) Zhao, L.; Yue, W.; Ren, Y. Synthesis of Graphene-Encapsulated Mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Different Particle Size for High-Performance Lithium Storage. *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 31–38.
- (204) Dios, M.; Gonzalez, Z.; Gordo, E.; Ferrari, B. Semiconductor-Metal Core-Shell Nanostructures by Colloidal Heterocoagulation in Aqueous Medium. *Mater. Lett.* **2016**, *180*, 327–331.
- (205) Yus, J.; Bravo, Y.; Sanchez-Herencia, A. J.; Ferrari, B.; Gonzalez, Z. Electrophoretic Deposition of RGO-NiO Core-Shell Nanostructures Driven by Heterocoagulation Method with High Electrochemical Performance. *Electrochim. Acta* **2019**, *308*, 363–372.
- (206) Kvittek, O.; Havelka, V.; Vesely, M.; Reznickova, A.; Svorcik, V. Preparation of Alloyed and “Core-Shell” Au/Ag Bimetallic Nanostructures on Glass Substrate by Solid State Dewetting. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154627.
- (207) Park, T.; Leem, M.; Lee, H.; Ahn, W.; Kim, H.; Kim, J.; Lee, E.; Kim, Y.-H.; Kim, H. Synthesis of Vertical MoO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Core-Shell Structures on an Amorphous Substrate via Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27693–27699.
- (208) Liu, L.; Liao, X. W.; Jia, J. X.; Kong, H.; Fan, X. A.; Wu, Z. Y.; Wang, X. S. Temperature-Controlled Conversion from Fe-Si Particles to Integrated Fe-Si/SiO<sub>2</sub> Core-Shell Structure Particles during Fluidised Bed Chemical Vapour Deposition. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 3059–3065.
- (209) Pham, H. T.; Nguyen, T. D.; Islam, M. E.; Tran, D. Q.; Akabori, M. Enhanced Ferromagnetism of ZnO@Co/Ni Hybrid Core@shell Nanowires Grown by Electrochemical. *RCS Adv.* **2018**, *8*, 632–639.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- (210) Wang, H.; Wang, C.; Yan, H.; Yi, H.; Lu, J. Precisely-Controlled Synthesis of Au@Pd Core-Shell Bimetallic Catalyst via Atomic Layer Deposition for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Catal.* **2015**, *324*, 59–68.
- (211) Dong, X.; Zhang, X.; Yu, X.; Jiang, Z.; Liu, X.; Li, C.; Sun, Z.; Zheng, S.; Dionysiou, D. D. A Novel Rutile TiO<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> Core-Shell Pigment with Substantially Suppressed Photoactivity and Enhanced Dispersion Stability. *Powder Technol.* **2020**, *366*, 537–545.
- (212) Ma, J.; Guo, S.; Guo, X.; Ge, H. Preparation, Characterization and Antibacterial Activity of Core-Shell Cu<sub>2</sub>O@Ag Composites. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *272*, 268–272.
- (213) Yang, X.; Wang, X.; Hu, L.; Zou, G.; Su, S.; Bai, Y.; Shu, H.; Wei, Q.; Hu, B.; Ge, L.; Wang, D.; Liu, L. Layered Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Core-Shell Structured Cathode Material with Excellent Stability. *J. Power Sources* **2013**, *242*, 589–596.
- (214) Majewski, A. J.; Wood, J.; Bujalski, W. Nickel-Silica Core@shell Catalyst for Methane Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (34), 14531–14541.
- (215) Taheri-Ledari, R.; Maleki, A.; Zolfaghari, E.; Radmanesh, M.; Rabbani, H.; Salimi, A.; Fazel, R. High-Performance Sono/Nano-Catalytic System: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Pd/CaCO<sub>3</sub>-DTT Core/Shell Nanostructures, a Suitable Alternative for Traditional Reducing Agents for Antibodies. *Ultrason. - Sonochemistry* **2020**, *61* (2019), 104824.
- (216) Alizadeh, S.; Fallah, N.; Nikazar, M. An Ultrasonic Method for the Synthesis, Control and Optimization of CdS/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanocomposites. *RCS Adv.* **2019**, *9*, 4314–4324.
- (217) Nourbala-Tafti, E.; Romero, V.; Lavilla, I.; Dadfarnia, S.; Bendicho, C. In Situ Ultrasound-Assisted Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles Integrated with Ion Co-Precipitation for Multielemental Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2017**, *131*, 40–47.
- (218) Bahadur, N. M.; Chowdhury, F.; Obaidullah, M.; Hossain, M. S.; Rashid, R.; Akter, Y.; Furusawa, T.; Sato, M.; Suzuki, N. Ultrasonic-Assisted Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanocomposite Particles. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 6368789.
- (219) Kim, H. W.; Kang, K. M.; Kwak, H. Preparation of Supported Ni Catalysts with a Core/Shell Structure and Their Catalytic Tests of Partial Oxidation of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (8), 3351–3359.
- (220) Kim, H.-W.; Kang, K.-M.; Kwak, H.-Y.; Kim, J. H. Preparation of Supported Ni Catalysts on Various Metal Oxides with Core/Shell Structures and Their Tests for the Steam Reforming of Methane. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (2), 775–783.
- (221) Kang, K.-M.; Shim, I.-W.; Kwak, H.-Y. Mixed and Autothermal Reforming of Methane with Supported Ni Catalysts with a Core/Shell Structure. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *93* (1), 105–114.
- (222) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- (223) Shibata, S.; Aoki, K.; Yano, T.; Yamane, M. Preparation of Silica Microspheres Containing Ag Nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *11*, 279–287.
- (224) Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
- (225) Liu, J.; Cheng, J.; Che, R.; Xu, J.; Liu, M.; Liu, Z. Synthesis and Microwave Absorption Properties of Yolk-Shell Microspheres with Magnetic Iron Oxide Cores and Hierarchical Copper Silicate Shells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2503–2509.
- (226) Tavares, D. S.; Daniel-da-Silva, A. L.; Lopes, C. B.; Silva, N. J. O.; Amaral, V. S.; Rocha, J.; Pereira, E.; Trindade, T. Efficient Sorbents Based on Magnetite Coated with Siliceous Hybrid Shells for Removal of Mercury Ions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8134–8143.
- (227) Pang, Y.; Dou, Y.; Zhong, A.; Jiang, W.; Gu, L.; Feng, X.; Ji, W.; Au, C.-T. Nanostructured Ru-Co@SiO<sub>2</sub>: Highly Efficient yet Durable for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane with a Desirable H<sub>2</sub>/CO Ratio. *Appl. Catal. A, Gen.* **2018**, *555*, 27–35.
- (228) Pastoriza-santos, I.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Silica-Coating and Hydrophobation of CTAB-Stabilized Gold Nanorods. *Chem. Mater.* **2006**, No. 18, 2465–2467.
- (229) Zhao, D.; Wang, Z.; Xi, Y.; Zou, Q.; Li, X.; Wang, B.; Guo, X.; Liang, M.; Li, W.; Wang, M.; Cheng, Y.



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Preparation of Silica-Coated Ultrafine Diamond and Dispersion in Ceramic Matrix. *Mater. Lett.* **2013**, *113*, 134–137.
- (230) Sade, H.; Lellouche, J.-P. Preparation and Characterization of WS<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>@PANI Core-Shell Nanocomposites. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 156.
- (231) Liu, W.; Zhong, W.; Jiang, H.; Tang, N.; Wu, X.; Du, Y. Highly Stable Alumina-Coated Iron Nanocomposites Synthesized by Wet Chemistry Method. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 5170–5174.
- (232) Chen, N.; Jiang, J.-T.; Xu, C.-Y.; Yuan, Y.; Gong, Y.-X.; Zhen, L. Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub> and Co<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanospheres with Tunable Diameters for High-Performance Electromagnetic Wave Absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21933–21941.
- (233) Jovanovič, P.; Bele, M.; Sala, M.; Ruiz-Zepeda, F.; Dražić, G.; Logar, N. Z.; Hodnik, N.; Gaberšček, M. Corrosion Protection of Platinum-Based Electrocatalyst by Ruthenium Surface Decoration. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 3190–3197.
- (234) Swain, B.; Park, J. R.; Park, K.-S.; Lee, C. G. Synthesis of Cosmetic Grade TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Core-Shell Powder from Mechanically Milled TiO<sub>2</sub> Nanopowder for Commercial Mass Production. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *95*, 95–103.
- (235) Tian, Z.; Zhang, P.; Qin, P.; Sun, D.; Zhang, S.; Guo, X.; Zhao, W.; Huang, F. Novel Black BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2-x</sub> Photoanode with Enhanced Photon Absorption and Charge Separation for Efficient and Stable Solar Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901287.
- (236) Kumar, S. A.; Kuppusami, P.; Vigneshwaran, B.; Fu, Y.-P. Codoped Ceria Ce<sub>0.8</sub>M<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (M = Sm<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) and Codoped Ceria-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Nanocomposite Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 6300–6311.
- (237) Kobayashi, Y.; Iwasaki, T. Silica-Coating of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Particles and Their Electrical Conductivity. *Adv. Powder Technol.* **2016**, *27* (3), 819–824.



# Chapitre 2 :

# Techniques de synthèse et de caractérisation



## Sommaire

1. Voies de synthèse et mise en forme des échantillons .....	75
1.1. Voies de synthèse .....	75
1.1.1. Synthèse par voie solide .....	75
1.1.2. Synthèse par voie polyol .....	76
1.1.3. Synthèses par imprégnation(s) .....	78
1.1.3.1. Méthode par simple imprégnation .....	78
1.1.3.2. Méthode par double imprégnation .....	79
1.2. Mise en forme des échantillons .....	80
1.2.1. Mise en forme .....	80
1.2.2. Frittage .....	80
2. Techniques de caractérisation.....	81
2.1. Diffraction des rayons X .....	81
2.1.1. Appareillage et mesures.....	81
2.1.2. Identification de phases, affinement de profil par Pattern Matching et affinement de structure par méthode Rietveld .....	81
2.1.3. Simulation et affinement des désordres d'empilement .....	82
2.1.4. Quantification d'une phase amorphe par méthode de l'étalon interne.....	83
2.2. Analyses thermiques .....	83
2.2.1. Analyse thermodifférencielle et thermogravimétrique (ATD/ATG).....	83
2.2.2. Dilatométrie .....	84
2.3. Microscopies électroniques .....	84
2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	84
2.4. Spectroscopie d'impédance complexe .....	85
2.4.1. Appareillage et mesures.....	85
2.4.2. Affinement et exploitation des résultats.....	85
Références.....	88



Dans ce second chapitre, nous allons nous intéresser aux différentes techniques expérimentales utilisées et exploitées lors des travaux présentés dans la suite de ce manuscrit. Dans un premier temps, nous présenterons les voies de synthèses explorées et optimisées pour la préparation des échantillons. Dans un second temps, nous parlerons des différentes méthodes de caractérisation employées pour identifier et déterminer les caractéristiques et propriétés des matériaux préparés.

## 1. Voies de synthèse et mise en forme des échantillons

### 1.1. Voies de synthèse

#### 1.1.1. Synthèse par voie solide

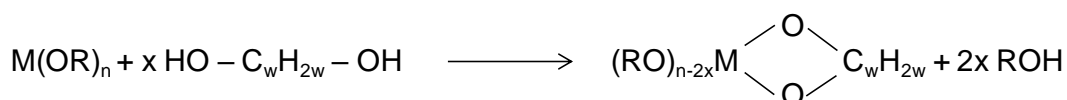
Cette méthode de synthèse très classique, usuelle pour les molydates de lanthane,<sup>1,2</sup> a été utilisée pour préparer la majeure partie des échantillons concernant l'étude du diagramme ternaire.

Dans cette voie, les réactifs utilisés sont principalement les oxydes de base des éléments étudiés : oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar, 99.99%), oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  (Alfa Aesar, 99.95%) et oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (Quartz – Prolabo), mais également l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (Alfa Aesar, 98%) à la place de la silice pour les premières synthèses. Avant toute utilisation, la poudre de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est recuite à haute température ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) pendant une nuit pour être déshydratée et décarbonatée et ainsi s'assurer de sa pureté. Une fois les réactifs prêts, ils sont pesés dans les proportions stœchiométriques sur une balance analytique (dans le cas du TEOS, son volume est mesuré à la micropipette) et broyés dans un mortier avec une faible quantité d'éthanol pour garantir une bonne homogénéité du mélange. Les synthèses ont été effectuées avec une masse totale en réactif de l'ordre de 0.5 g. Le broyage se poursuit jusqu'à évaporation totale de l'éthanol. La poudre obtenue est alors placée dans un creuset en alumine avant que l'ensemble soit mis au four pour subir un traitement thermique.

Pour les compositions impliquant l'oxyde de molybdène, le traitement thermique démarre toujours par une première étape de 12h à  $500^\circ\text{C}$  pour commencer à faire réagir  $\text{MoO}_3$  avec les autres réactifs afin d'éviter sa sublimation. En effet, celle-ci se produit normalement aux alentours de  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , ce qui entraîne un risque de perte de la stœchiométrie au cours de la réaction (perte de masse de l'ordre de 20% en 2 ou 3h à  $700^\circ\text{C}$  sous air)<sup>3</sup>. Suite à ce premier traitement thermique, l'échantillon est broyé manuellement puis subit un ou plusieurs recuits en fonction de la pureté ou de la nature des phases qui sont recherchées. Les différents traitements thermiques ont été réalisés en four à moufle.

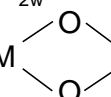
### 1.1.2. Synthèse par voie polyol

Le procédé polyol a été mis en œuvre pour la première fois par F. Fievet, J.-P. Lagier et B. Figlaz *et al.* dans les années 80<sup>4</sup>. Ce procédé, aussi appelé méthode par hydrolyse forcée en milieu polyol, est une méthode de chimie en voie liquide se basant sur l'utilisation d'un polyalcool (molécule organique présentant plusieurs groupements hydroxyles) comme solvant, les plus répandus étant les diols (tel que l'éthylène glycol (EG) HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) et les étherglycols (tel que le diéthylène glycol (DEG) HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). Ces composés ont des températures d'ébullition élevées et sont capables de dissoudre de très nombreux sels métalliques, ce qui les rend particulièrement intéressants pour la synthèse de matériaux inorganiques. Les polyols forment des complexes avec les cations métalliques issus des sels qu'ils ont dissous en agissant comme ligands bidentates. Bien que souvent solubles, ces complexes de cations métalliques peuvent dans certains cas conduire à des composés cristallisés. Dans le cas où des alcoxydes M(OR)<sub>n</sub> (où R est une chaîne alkyle) sont utilisés pour apporter les cations au mélange réactionnel, le polyol réagit avec l'alcoxyde en s'échangeant avec deux des chaînes alkyles entraînant la formation d'une espèce cyclique contenant le cation métallique (alkoxy-glycolate)<sup>5</sup> ainsi que les alcools issus des chaînes alkyles échangées. La figure 2.1 résume cette réaction.



M(OR)<sub>n</sub> : alcoxyde avec R une chaîne alkyle

HO - C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub> - OH : polyol

(RO)<sub>n-2x</sub>M  C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub> : alkoxy-glycolate

ROH : alcool issu de la chaîne R

Figure 2.1. Principe de dissolution des alcoxydes métalliques dans un solvant polyol

La formation des matériaux oxyde s'obtient suite à des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces précédemment formées. La présence d'eau est donc forcément nécessaire dans ces synthèses. Son apport peut se faire en utilisant des réactifs hydratés ou en ajoutant directement un taux défini d'eau. Néanmoins, ces étapes ne sont également possibles que si les conditions de températures le permettent (l'hydrolyse n'est pas spontanée à température ambiante). Il est donc nécessaire de chauffer le milieu réactionnel pour forcer l'hydrolyse (d'où le nom de la méthode). Du taux d'hydrolyse, défini par le rapport  $h = \frac{n_{H_2O}}{n_{M^{m+}}}$ , dépend la nature du produit obtenu en fin de réaction ainsi que sa microstructure<sup>6,7</sup>. Les réactions d'hydrolyse étant également favorisées par la présence de bases dans le milieu, la basification du milieu réactionnel peut faciliter les réactions par le procédé polyol<sup>8</sup>.

De plus, les synthèses en milieu polyol permettent de contrôler la taille des particules formées. En effet, il est possible d'obtenir des particules monocristallines nanométriques ou des particules



polycristallines de tailles micrométriques. L'obtention de l'une ou l'autre des deux possibilités dépend de la présence (ou l'absence) de molécules et ions adsorbés à la surface des particules. Dans certains cas, selon le type de particules formées, les molécules du polyol et/ou des ions présents dans le milieu réactionnel peuvent s'adsorber. Ils limitent ainsi l'agglomération des particules que ce soit par répulsions stériques (dues à la grande taille des molécules de polyol) ou par répulsions électrostatiques (dues aux charges d'ions acétate par exemple) et favorisent donc la formation de particules nanométriques. Dans d'autres cas, les particules ne permettent pas ces adsorptions et l'ajout de tensioactifs est nécessaire à l'obtention des nanoparticules.

D'autres paramètres de synthèse peuvent jouer un rôle sur la pureté, la taille et la morphologie des poudres obtenues. Parmi ceux-ci, il est possible de citer : la nature du solvant, le pH de la solution, la température et la durée du reflux<sup>9-11</sup>.

Cette méthode de synthèse par chimie douce a été utilisée pour préparer des échantillons du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>9,10</sup>, mais également les compositions difficiles ou impossibles à réaliser par voie solide.

Lors de mes travaux, le solvant utilisé a toujours été le diéthylène glycol (Alfa Aesar, 99%). Les réactifs choisis pour cette voie de synthèse sont l'acétate de lanthane sesquihydraté  $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.99%), le molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (Alfa Aesar, Mo 56.5%) et le TEOS. Ils sont ajoutés en proportions stœchiométriques dans un ballon contenant 30 mL de solvant DEG. Ces proportions sont calculées de sorte à avoir une concentration globale en cations métalliques de  $[\text{La}^{3+} + \text{Mo}^{6+} + \text{Si}^{4+}] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ . En fonction des synthèses, quelques millilitres d'acide (acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (Honeywell, p.a.) ou acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Fisher Chemical, 99%)) ou de base (ammoniac  $\text{NH}_3$  (Scharlau, solution 25%)) ont été ajoutés au mélange réactionnel. Celui-ci est porté à reflux, sous agitation, pendant 3h à 245°C, la température d'ébullition du DEG, dans un bain d'huile ou de sable. Le mélange est ensuite laissé à refroidir à température ambiante avant d'être centrifugé pour séparer le solvant du solide formé. Afin d'éliminer toute trace de solvant, le précipité obtenu subit plusieurs cycles de lavages et centrifugations successifs avec de l'éthanol. Suite au dernier lavage (lorsqu'à la fin de la centrifugation, l'éthanol reste incolore), la poudre obtenue est mise à sécher une nuit dans une étuve à 110°C.

La poudre sèche et amorphe obtenue est ensuite broyée dans un mortier avant d'être placée dans un creuset en platine pour subir un traitement thermique, fonction de la synthèse réalisée. Dans le cas de la synthèse, déjà optimisée, du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>9,10</sup>, le traitement thermique à 600°C est qualifié de rapide : le creuset rempli est placé directement dans le four déjà préchauffé à température de 600°C où il reste 10 minutes avant de subir une trempe à l'air en étant alors retiré du four. Cela permet de fortement réduire le grossissement des grains qui se produit lors de la montée en température et donc d'obtenir une poudre nanométrique. Cette méthode de synthèse est résumée dans la figure 2.2.

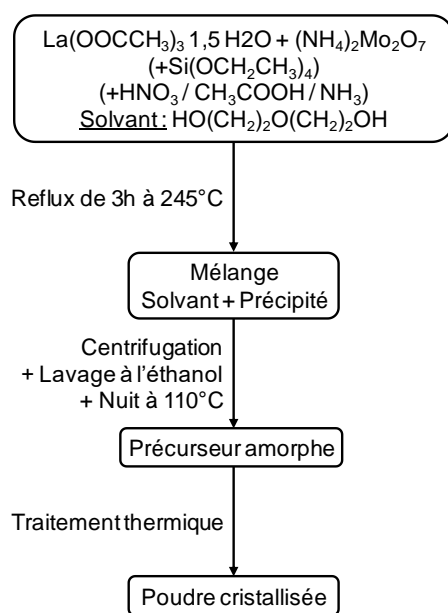


Figure 2.2. Schéma réactionnel de la synthèse polyol

### 1.1.3. Synthèses par imprégnation(s)

Ces méthodes de synthèse ont été utilisées dans la recherche de techniques permettant la réalisation des microstructures de type core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – oxyapatite. Deux procédures ont été testées, une première basée sur une simple imprégnation de poudres du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et la seconde sur une double imprégnation de poudres de ce composé.

#### 1.1.3.1. Méthode par simple imprégnation

Dans un premier temps, du TEOS est mis en solution dans un mélange d'eau, de propanol  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (Prolabo, 100%) et d'acide acétique de façon à former une solution de concentration connue en silicium. De l'oxyde de lanthane est ajouté à cette solution, en proportions stœchiométriques avec le silicium pour atteindre la formulation de l'oxyapatite désirée, avec un minimum d'acide nitrique pour favoriser sa dissolution. Cette solution est ensuite laissée à agiter pendant plusieurs heures à température ambiante.

De la poudre de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , préparée par voie solide ou polyol, est ensuite broyée manuellement avec une portion de la solution préparée précédemment dans des proportions définies ( $x\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  –  $(1-x)$ oxyapatite) comme étant celles de la microstructure recherchée et variant selon les expériences. Le mélange humide obtenu est ensuite séché à  $60^\circ\text{C}$  pendant 3h avant de subir un traitement thermique. Cette méthode est schématisée sur la figure 2.3.

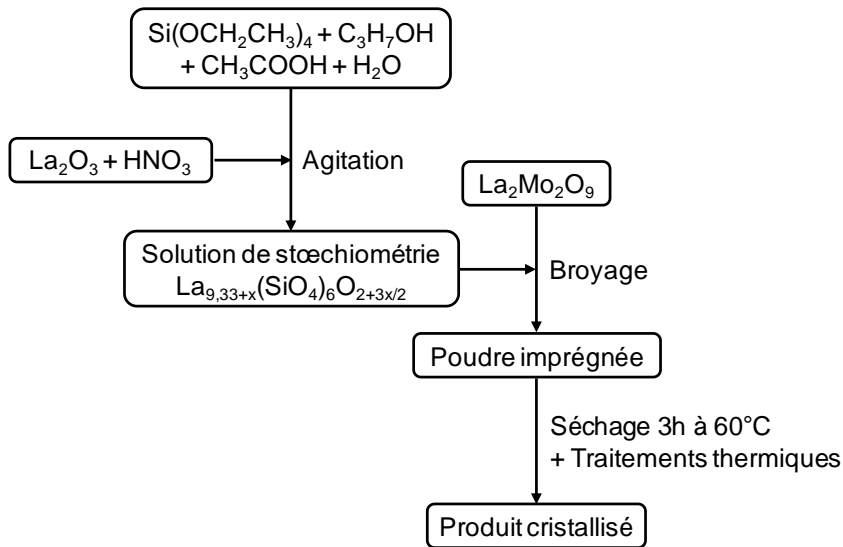


Figure 2.3. Schéma de la synthèse de core-shell par simple imprégnation

### 1.1.3.2. Méthode par double imprégnation

La première étape de cette méthode est identique à la précédente, le TEOS est mis en solution dans le propanol, l'acide acétique et l'eau. Une portion de cette solution est ensuite ajoutée directement à la poudre de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (première imprégnation) pour y apporter une quantité connue de silicium et provoquer une première réaction d'accrochage sur la surface des particules afin de favoriser les étapes ultérieures. D'autre part, de l'oxyde de lanthane, dissous à l'aide d'acide nitrique, est ajouté au reste de la solution de TEOS, avec l'aide d'acide nitrique pour le dissoudre. La quantité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ajoutée est déterminée de sorte à se trouver dans les proportions stœchiométriques correspondant à l'oxyapatite en prenant en compte la portion de silicium déjà ajoutée préalablement de la solution.

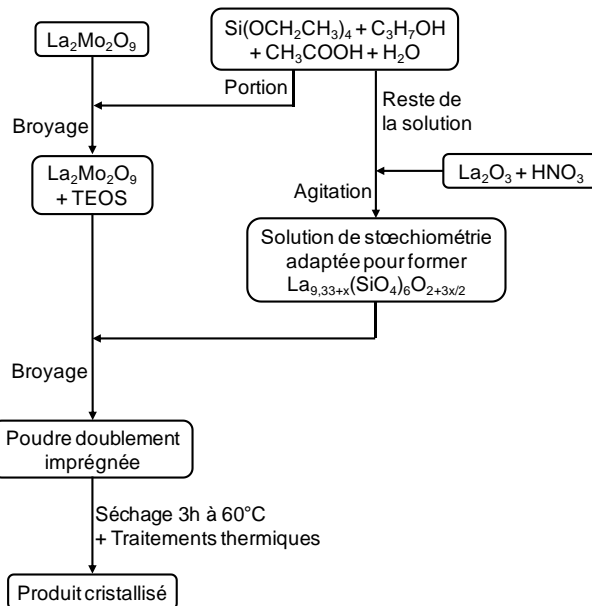


Figure 2.4. Schéma de la synthèse core-shell par double imprégnation

Après une agitation de plusieurs heures à température ambiante, une portion de cette dernière solution est broyée avec la poudre de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  préalablement imprégnée de la solution de TEOS (deuxième imprégnation). Le produit est séché pendant 3h à 60°C avant de subir des traitements thermiques. Cette méthode de synthèse est représentée dans la figure 2.4.

## 1.2. Mise en forme des échantillons

### 1.2.1. Mise en forme

Pour réaliser certaines caractérisations, détaillées dans la partie suivante, il a été nécessaire de compacter les échantillons sous forme de pastilles de diamètres variables (5 ou 8 mm). Pour ce faire, de la poudre préalablement broyée est insérée dans un moule circulaire du diamètre désiré avant d'être pressée uni-axialement (< 4000 bars). Suite à ce premier pressage, un deuxième est effectué dans une presse isostatique à 5000 bars cette fois. Celui-ci permet d'appliquer une pression uniforme sur tout le volume de la pastille et de s'assurer d'une homogénéité de compacité dans tout l'échantillon.

### 1.2.2. Frittage

Certaines mesures, notamment de conduction, nécessitent une compacité élevée des échantillons étudiés. Il a donc été nécessaire de les fritter afin de maximiser celle-ci. Classiquement, les pastilles sont traitées, en four à moufle, à hautes températures pendant une durée plus ou moins longue en fonction des composés. Ces températures sont, pour les matériaux connus, tirées de la littérature ou, pour les nouveaux composés, déterminées par dilatométrie. Cette technique sera détaillée par la suite.

La compacité des pastilles frittées correspond à la densité relative de celles-ci. Il s'agit du rapport entre la densité expérimentale (obtenue par mesures) de la pastille et sa densité calculée à partir des données cristallographiques (équivalente au cas où elle serait parfaitement compacte sans le moindre pore). Celle-ci s'exprime selon l'équation  $\tau = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{calc}}} = \frac{m}{\frac{M Z}{N_A V_{\text{maille}} V_{\text{pastille}}}}$  avec  $m$  la masse de la pastille,  $V_{\text{pastille}}$  son volume,  $M$  la masse molaire du composé,  $Z$  son nombre de motifs par maille,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $V_{\text{maille}}$  le volume de sa maille. Le résultat  $\tau$  obtenu sera un pourcentage de la densité "théorique". Il est également possible de remplacer la masse volumique calculée par la masse volumique absolue du matériau. Celle-ci peut être expérimentalement mesurée, sur un échantillon sans porosité fermée, avec un picnomètre par exemple. L'échantillon utilisé peut être une poudre constituée de particules individuelles non agrégées notamment.

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Diffraction des rayons X

#### 2.1.1. Appareillage et mesures

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur deux diffractomètres en fonction des disponibilités des appareils et de l'objectif de l'analyse. Le premier diffractomètre utilisé est un X'pert PRO de PANalytical équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator. Cet appareil, utilisé en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ , utilise une anticathode au cobalt pour fournir une radiation de longueurs d'onde  $K_{\alpha 1 \text{ Co}} = 1.788965 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha 2 \text{ Co}} = 1.792850 \text{ \AA}^{12}$ . Le second diffractomètre utilisé est un Empyrean de PANalytical équipé d'un détecteur linéaire rapide Pixel. Cet appareil, utilisé dans la même configuration que le précédent, utilise, quant à lui, une anticathode au cuivre pour fournir une radiation de longueurs d'onde  $K_{\alpha 1 \text{ Cu}} = 1.540562 \text{ \AA}$  et  $K_{\alpha 2 \text{ Cu}} = 1.544390 \text{ \AA}^{12}$ .

Les mesures de routine permettant d'observer rapidement les composés présents dans le produit analysé ont été réalisées indifféremment sur les deux appareils. Ces mesures d'une dizaine de minutes ont été enregistrées, pour le diffractomètre au cobalt, entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$  (valeurs  $2\theta$ ) avec un pas de  $0.07^\circ$  et une vitesse de comptage de  $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$  et pour le diffractomètre au cuivre entre  $5^\circ$  et  $60^\circ$  avec un pas de  $0.05^\circ$  et une vitesse de comptage de  $0.09^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ . Les mesures utilisées pour des analyses plus poussées et précises ont été réalisées sur des échantillons préparés par saupoudrage sur graisse afin de limiter au maximum les problèmes d'orientation préférentielle que l'on peut retrouver sur des échantillons lissés. Ces mesures, beaucoup plus lentes, ont été réalisées sur le diffractomètre au cuivre entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  avec un pas de  $0.01^\circ$  et un temps de comptage de  $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour améliorer le ratio signal/bruit, des mesures cycliques ont pu être réalisées durant lesquelles une mesure semi-lente est répétée plusieurs fois avant que les diffractogrammes obtenus soient additionnés.

#### 2.1.2. Identification de phases, affinement de profil par Pattern Matching et affinement de structure par méthode Rietveld

Les résultats des enregistrements des mesures par diffraction des rayons X ont été analysés de différentes façons. Les simples diagrammes de routine ont permis l'identification des phases présentes dans les échantillons. Pour ce faire, les diagrammes obtenus ont été comparés à des bases de données contenant les positions des raies de diffraction pour la très grande majorité des composés connus de la littérature. D'autres comparaisons ont été réalisées avec des diagrammes références enregistrés sur des composés précédemment préparés au laboratoire. Pour faire ces comparaisons, deux logiciels et leurs bases de données associées ont été utilisés. Il s'agit du logiciel EVA de Bruker<sup>13</sup> avec sa base de données PDF4+, et du logiciel X'Pert Highscore Plus de PANalytical<sup>14</sup> avec sa base de données ICSD.

Les diagrammes lents, permettant des analyses plus poussées, ont pu être étudiés par les méthodes de pattern matching<sup>15</sup> et Rietveld<sup>16</sup>. Ces deux méthodes permettent, à partir d'une comparaison entre le diagramme expérimental et un diagramme simulé, de déterminer plusieurs paramètres concernant les données de la mesure et la structure du composé étudié. L'affinement fait varier certains paramètres du diagramme simulé afin que celui-ci corresponde le plus exactement possible avec l'expérimental. La différence entre les deux méthodes réside dans le nombre de paramètres variant dans l'un et l'autre. Dans le cadre d'un affinement par pattern matching, les paramètres structuraux affinés concernent uniquement la maille (type de maille, groupe d'espace, paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) tandis que les données de mesures affinées correspondent au bruit de fond, au décalage de zéro ainsi qu'à la forme et l'asymétrie des raies. En ce qui concerne les affinements par méthode Rietveld, ils correspondent à un affinement de pattern matching complété d'un affinement des positions atomiques et de l'agitation thermique. Ces affinements ont pu être réalisés à l'aide de deux logiciels : X'Pert Highscore Plus et la suite de programmes FullProf<sup>17</sup>.

Pour vérifier la qualité des affinements réalisés avec l'un ou l'autre des logiciels, plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés. Ceux-ci caractérisent les plus ou moins grands écarts entre le diagramme expérimental et le diagramme simulé à partir des données cristallographiques obtenues par l'affinement. Les facteurs couramment utilisés sont le résidu de profil  $R_p$  (dépendant des différences entre intensités expérimentales et calculées), le résidu de profil pondéré  $R_{wp}$  (où les différences entre intensités sont pondérées par le poids de ces intensités les unes par rapport aux autres), le résidu de Bragg  $R_{Bragg}$  (dépendant de la différence entre les intensités intégrées selon la fonction de profil Pseudo-Voigt), le résidu attendu  $R_{exp}$  (dépendant du nombre de degrés de liberté de l'affinement) et la valeur du fit  $\chi^2$  (rapport au carré entre le résidu de profil pondéré et le résidu attendu).

### 2.1.3. Simulation et affinement des désordres d'empilement

Les structures des composés multicouches pouvant présenter des défauts d'empilement entre leurs différentes couches, il faut pouvoir simuler numériquement ces phénomènes et vérifier les concordances entre simulations et données expérimentales. Pour ce faire, le logiciel DIFFaX<sup>18</sup> peut être utilisé dans un premier temps. Celui-ci permet de modéliser les défauts d'empilement entre différentes couches d'un composé en définissant les différentes couches possibles du matériau et la probabilité de passer de l'une à l'autre. Le logiciel va ainsi fournir une longue liste de couches successives respectant la probabilité de succession définie précédemment. DIFFaX peut également fournir un diagramme de diffraction des rayons X simulé correspondant à l'empilement formé par la liste des couches qu'il a calculée. Néanmoins, une difficulté se pose dans l'utilisation du logiciel par le fait qu'il ne peut réaliser des empilements que selon l'axe  $\vec{c}$ . Cela entraîne donc la nécessité de réaliser des transpositions des paramètres de maille pour se placer dans les conditions d'utilisation du logiciel.

Suite à la simulation numérique des défauts d'empilement, il faut confronter le résultat aux données expérimentales que sont les diagrammes de diffraction des rayons X. Pour cela, il est possible

d'utiliser le logiciel FAULTS<sup>19</sup> d'affinement Rietveld des structures à défauts d'empilement. Celui-ci permet d'affiner les données simulées obtenues précédemment pour améliorer leur proximité avec les données expérimentales.

#### **2.1.4. Quantification d'une phase amorphe par méthode de l'étalon interne**

Pour quantifier le taux de phase amorphe présente dans certains échantillons, la méthode de l'étalon interne<sup>20</sup> a été utilisée. Dans cette méthode, une masse connue d'étalon interne est ajoutée à une masse connue de mélange à analyser pour respecter un pourcentage massique précis en étalon interne. Suite à une mesure lente par diffraction des rayons X du mélange, une analyse Rietveld est effectuée sur le diffractogramme obtenu en fixant comme paramètre le pourcentage massique en étalon interne. Cette analyse est effectuée grâce au logiciel X'Pert Highscore Plus. Le résultat de l'analyse donne les pourcentages massiques des différentes phases présentes dans le mélange dont la phase amorphe. Le choix de l'étalon interne ne doit pas se faire au hasard, mais doit respecter deux règles : il doit être bien cristallisé et sa micro-absorbance X ( $\mu$ ) doit être proche de celle des différentes phases (y compris l'amorphe) présentes dans le mélange à analyser.

Dans notre cas, notre échantillon contenait trois phases cristallisées :  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  ( $\mu = 2409 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ( $\mu = 2228 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  ( $\mu = 2184 \text{ cm}^{-1}$ ) et une phase amorphe :  $\text{SiO}_2$  ( $\mu = 77 \text{ cm}^{-1}$ ). Le choix de l'étalon interne s'est donc porté sur l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  ( $\mu = 2158 \text{ cm}^{-1}$ ).

## **2.2. Analyses thermiques**

### **2.2.1. Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG)**

Durant ces travaux, toutes les analyses TD/TG ont été réalisées sur un appareil Q600 SDT de Thermal Analysis Instrument. Pour ces analyses sous flux d'air, la référence utilisée était de l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  thermiquement inerte. Placés dans des creusets en platine, l'échantillon et la référence ont subi des traitements thermiques identiques variant selon les expériences réalisées. Les variables de mesure pouvant être la température cible, la vitesse de montée/descente en température ou la présence ou non de paliers isothermes par exemple. Ces mesures ont permis d'obtenir les variations en masse des échantillons en fonction de la température (dues à des pertes d'eau et de matières organiques ou à la décomposition du composé par exemple) ainsi qu'aux variations de chaleur à l'intérieur des échantillons (dues à des transitions de phases ou des changements d'état par exemple).

### **2.2.2. Dilatométrie**

Afin de déterminer les températures de frittage optimales pour obtenir des pastilles denses des composés étudiés, il a été nécessaire de réaliser des analyses dilatométriques sur ces échantillons. Pour ce faire, une pastille du composé a été placée dans un dilatomètre de construction verticale et l'évolution de son épaisseur en fonction de la température a été mesurée. En effet, par le principe même du frittage, la taille de la pastille diminue lorsqu'elle est en train de fritter. La température de frittage optimale d'un composé correspond donc à la température à laquelle la diminution de son épaisseur est la plus rapide (minimum de la dérivée de la courbe de rétractation en fonction de la température). Afin d'être dans des conditions les plus proches possibles d'un futur frittage en four, les analyses sont réalisées sous flux d'air. Ces mesures ont été réalisées sur un appareil SETSYS Evolution de SETARAM.

## **2.3. Microscopies électroniques**

### **2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Au cours de ces travaux, la microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de réaliser diverses observations de nos échantillons. Il peut s'agir, par exemple, d'observer la surface de pastilles pour vérifier la densité de celles-ci par la présence ou l'absence de pores visibles. La composition chimique des échantillons a également pu être analysée grâce la technique d'Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX). Ces analyses ont été réalisées sur un microscope JSM 6510 LV de JEOL équipé d'un détecteur EDX OXFORD. La technique utilisant un faisceau d'électrons projetés sur l'échantillon, il est nécessaire de s'assurer de sa conduction électronique afin d'évacuer les particules élémentaires. Pour ce faire, il a fallu rendre la surface conductrice par un dépôt d'or. Ces dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique dans un plasma d'argon grâce à un appareil métalliseur JFC-1300 de JEOL.

### **2.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission a permis, en mode image, d'observer et d'étudier la microstructure d'échantillons et d'obtenir des informations sur les grains les composant. Des analyses EDX ont également pu être réalisées lors de ces observations pour obtenir des informations sur la composition chimique de notre échantillon à plus petite échelle. En mode diffraction, il a été possible de réaliser des clichés de diffraction électronique des échantillons dans le réseau réciproque. Cela permet d'obtenir des informations sur leur structure cristalline. En effet, grâce à ces clichés de diffraction, on peut déterminer les paramètres de maille et les conditions d'extinction. Ces observations ont été réalisées sur un microscope JEM 2100 HR de JEOL équipé d'un détecteur EDX SM-JED 2300T.



## 2.4. Spectroscopie d'impédance complexe

### 2.4.1. Appareillage et mesures

Afin de déterminer les propriétés de conduction des matériaux étudiés, la spectroscopie d'impédance complexe a été utilisée.

Pour réaliser les mesures, les pastilles densifiées sont recouvertes d'une fine couche (~10 nm) de platine sur les surfaces planes afin d'améliorer le contact avec les électrodes de la cellule de mesure. Cette métallisation est effectuée par pulvérisation cathodique sous plasma d'argon dans un appareil Sputter Coater de Therm VG Scientific (3 minutes à 17 mA par face).

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur un appareil Solartron Instruments SI 1260 associé à une interface diélectrique 1296 dans une gamme fréquentielle de perturbation sinusoïdale appliquée allant de 1 MHz à 1 Hz. Cette variation de fréquence permet d'observer la réponse du matériau en fonction de la cinétique de perturbation et donc les différents phénomènes, contribuant à la conduction totale, de façon séparée. En effet, les différentes espèces présentes dans les solides (électrons, ions, ...) migrent dans le milieu à différentes vitesses et sont donc caractérisables de façon séparée selon la fréquence de la perturbation appliquée.

Avant d'effectuer les mesures sur les échantillons, deux analyses préalables sont nécessaires pour déterminer les conditions dans lesquelles les mesures sont réalisées. La première est la vérification de la linéarité du système étudié. Concrètement, cela consiste à s'assurer que la fonction réponse du système à la perturbation appliquée reste constante quelle que soit son amplitude. Ici, les tests de linéarité sont effectués pour des tensions fixées entre 0.1 V et 0.5 V. Bien évidemment, la tension utilisée pour la mesure doit se trouver dans la zone de linéarité. La deuxième analyse à effectuer est la vérification de la stationnarité du système. En effet, le spectromètre étant équipé d'un four pour réaliser des mesures en température, il est important de quantifier le temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Après une variation de la température, l'impédance d'un système varie pendant un certain temps avant de finir par devenir stationnaire. Le but de cette analyse est donc de déterminer le délai nécessaire à respecter avant d'effectuer une mesure après chaque variation de température. Cette analyse est réalisée en appliquant une augmentation de 50°C, des spectres d'impédance sont ensuite enregistrés en boucle pour déterminer le temps après lequel la réponse reste constante.

### 2.4.2. Affinement et exploitation des résultats

L'impédance d'un système étant un nombre complexe composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire selon la formule  $Z = Z' + i Z''$  où  $Z'$  représente la partie réelle et  $Z''$  la partie imaginaire, elle est souvent représentée dans le plan de Nyquist (tracé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle). Dans cette représentation, les résultats des mesures donnent un ou plusieurs demi-cercle(s) dont le diamètre correspond à la résistance de l'échantillon (ou portion de celui-ci). Dans le

cas où les résultats montrent deux demi-cercles, ils correspondent successivement à la résistance des grains présents dans l'échantillon et à la résistance des joints présents entre ces grains (voir figure 2.5). Aux plus basses fréquences de la mesure, un phénomène de polarisation aux électrodes peut se produire, entraînant la présence d'une droite sur la représentation dans le plan de Nyquist.

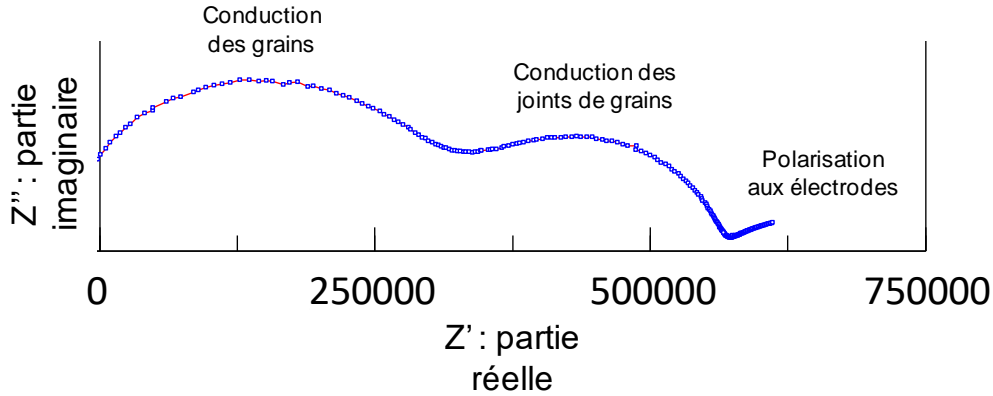


Figure 2.5. Exemple d'un tracé dans le plan de Nyquist de l'impédance d'un composé solide comportant une influence des grains et des joints de grains ainsi qu'une polarisation aux électrodes

La réponse des solides ioniques pouvant être représentée par un circuit RC (figure 2.6), il est possible d'affiner les différents paramètres physiques du circuit équivalent (résistance, capacité, ...) pour faire correspondre la réponse simulée aux données expérimentales. Ces affinements sont réalisés à l'aide du logiciel Zview<sup>21</sup>. Les affinements permettant d'obtenir les résistances des différentes parties du matériau et celles-ci étant en série, il suffit d'additionner toutes les résistances pour déterminer la résistance totale du matériau étudié. La conductivité de celui-ci peut ensuite être déduite en tenant compte de la géométrie de l'échantillon. Elle s'obtient alors en utilisant la formule  $\sigma = \frac{1}{R} * \frac{e}{S}$  avec  $\sigma$  la conductivité en S.cm<sup>-1</sup>, R la résistance en  $\Omega$ , e l'épaisseur de la pastille en cm et S la surface de la pastille en cm<sup>2</sup>.

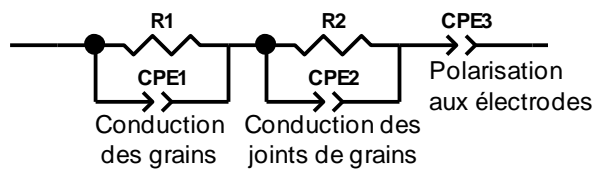


Figure 2.6. Circuit équivalent modélisant la conduction ionique d'un solide polycristallin. Une CPE (Constant Phase Element) est un condensateur prenant en compte le déphasage du circuit

L'évolution de la conductivité en fonction de la température peut être représentée grâce à un tracé d'Arrhénius ( $\log(\sigma T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ ). La loi d'Arrhénius  $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{RT}}$  soit  $\log(\sigma T) = \log(\sigma_0 T) - \frac{E_a}{1000 R \ln(10)} * \frac{1000}{T}$ , avec  $\sigma$  la conductivité en S.cm<sup>-1</sup>,  $\sigma_0$  le terme pré-exponentiel en S.cm<sup>-1</sup>, T la température

## Chapitre 2 : Techniques de synthèse et de caractérisation

en K,  $E_a$  l'énergie d'activation en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  et R la constante des gaz parfaits en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , permet de déterminer l'énergie d'activation du transport, s'il est de type activé, dans le composé étudié.

## Références

- (1) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Laligant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Nature* **2000**, *404* (April), 9–11.
- (2) Brize, V.; Georges, S.; Kodjikian, S.; Suard, E.; Goutenoire, F.  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ : A New Ordered Defect Scheelite Superstructure. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2617–2627.
- (3) Zeng, H. C.; Sheu, C. W.; Hia, H. C. Kinetic Study of Vapor-Phase Preparation of Orthorhombic Molybdenum Trioxide. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (4), 974–979.
- (4) Ammar, S.; Fiévet, F. Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles. *Nanomaterials* **2020**, *10* (6), 1217.
- (5) Taibi, M. Sels d'hydroxydes Lamellaires de Nickel et de Nickel-Cobalt: Elaboration, Caractérisation Structurale et Comportement Magnétique, Université Paris 7 - Denis Diderot, 2003.
- (6) Ammar, S.; Helfen, A.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Rosenman, I.; Villain, F.; Molinié, P.; Danot, M. Magnetic Properties of Ultrafine Cobalt Ferrite Particles Synthesized by Hydrolysis in a Polyol Medium. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (1), 186–192.
- (7) Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Villain, F. Metastable Solid Solutions in the System ZnO-CoO: Synthesis by Hydrolysis in Polyol Medium and Study of the Morphological Characteristics. *Solid State Sci.* **2001**, *3* (1–2), 31–42.
- (8) Dakhlaoui, A.; Jendoubi, M.; Smiri, L. S.; Kanaev, A.; Jouini, N. Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanoparticles with Controlled Size and Morphology. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311* (16), 3989–3996.
- (9) Sellemi, H.; Coste, S.; Ben Ali, A.; Retoux, R.; Smiri, L. S.; Lacorre, P. Synthesis of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Powders with Nanodomains Using Polyol Procedure. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 8853–8859.
- (10) Sellemi, H.; Coste, S.; Barre, M.; Retoux, R.; Ben Ali, A.; Lacorre, P. Synthesis by the Polyol Process and Ionic Conductivity of Nanostructured  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Powders. *J. Alloys Compd.* **2015**, *653*, 422–433.
- (11) Missaoui, M.; Coste, S.; Barré, M.; Rousseau, A.; Gagou, Y.; Ellouze, M.; Randrianantoandro, N. Investigation of Polyol Process for the Synthesis of Highly Pure  $\text{BiFeO}_3$  Ovoid-Like Shape Nanostructured Powders. *Nanomaterials* **2020**, *10* (1), 26.
- (12) Bearden, J. A. *X-Ray Wavelengths and X-Ray Atomic Energy Levels*; 1967; Vol. 31.
- (13) Bruker. DIFFRAC.EVA.
- (14) Almeno, N.; PANalytical. X'Pert HighScore Plus. 2004.
- (15) Le Bail, A.; Duroy, H.; L, F. J. Ab-Initio Structure Determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-Ray Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- (16) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- (17) Rodriguez-Carvajal, J. FullProf Suite.
- (18) Treacy, M. M. J.; Newsam, J. M.; Deem, M. W. A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults. *Proc. - R. Soc. London, A* **1991**, *433* (1889), 499–520.
- (19) Casas-Cabanas, M.; Reynaud, M.; Rikarte, J.; Horbach, P.; Rodríguez-Carvajal, J. FAULTS: A Program for Refinement of Structures with Extended Defects. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49* (6), 2259–2269.
- (20) Scarlett, N. V. Y.; Madsen, I. C.; Cranswick, L. M. D.; Lwin, T.; Groleau, E.; Stephenson, G.; Aylmore, M.; Agron-Olshina, N. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 2, 3, 4, Synthetic Bauxite, Natural Granodiorite and Pharmaceuticals. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 383–400.
- (21) Johnson, D.; Scribner Associates Inc. Zview Software 3.3. **2013**.

**Chapitre 3 :**  
**Réalisation de composites**  
**de type core-shell**  
 **$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – Oxyapatite**



## Sommaire

1. Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{SiO}_2$ .....	93
1.1. Synthèse et mise en forme des composés.....	93
1.1.1. Synthèses par le procédé polyol .....	93
1.1.2. Microstructure des poudres.....	94
1.1.3. Densification des poudres .....	96
1.1.4. Microstructure des pastilles.....	98
1.2. Comportement des composés en milieu réducteur.....	99
2. Synthèses de l'oxyapatite par voies liquides .....	101
2.1. Essais par le procédé polyol.....	101
2.1.1. Procédé polyol avec les paramètres de la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	101
2.1.2. Influence de l'ajout d'urée au milieu réactionnel .....	102
2.1.3. Influence de la pré-hydrolyse du TEOS .....	103
2.1.4. Influence de la température de début de traitement thermique .....	105
2.2. Essais par la voie sol-gel.....	106
2.2.1. Présentation des synthèses par voie sol-gel.....	106
2.2.2. Utilisation du protocole de synthèse de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	107
2.2.3. Influence du solvant.....	108
2.2.4. Influence de la source de lanthane .....	109
2.2.5. Influence de la concentration en cations.....	110
2.2.6. Influence du temps de vieillissement.....	111
3. Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – Oxyapatite .....	112
3.1. Synthèse par le procédé polyol .....	112
3.2. Synthèses par méthodes d'imprégnation .....	113
3.2.1. Simple imprégnation.....	113
3.2.2. Double imprégnation .....	115
3.2.3. Microstructure des poudres.....	116
3.3. Etude des propriétés de conduction .....	118
Remarque :.....	120
4. Conclusion .....	120

Références..... 122



Dans ce troisième chapitre, nous allons nous intéresser à la préparation de composés présentant une architecture de type core-shell avec un cœur en  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et une coquille en oxyapatite  $\text{La}_{\frac{28}{3}+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  ( $-\frac{13}{75} \leq x \leq \frac{4}{15}$ ). Avant d'aborder ces composés précisément, la première partie portera sur la synthèse et l'étude des propriétés de microstructures core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  –  $\text{SiO}_2$ . Dans un second temps, le développement d'une méthode de synthèse de l'oxyapatite adaptée à la réalisation de core-shell sera présenté. Finalement, dans une dernière partie, les différentes synthèses testées pour préparer les structures core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – Oxyapatite ainsi que l'étude de leurs propriétés seront détaillées.

## 1. Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{SiO}_2$

Des résultats précédents (obtenus lors de mon stage de Master 1) ont montré la possibilité d'enrober des grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par une couche de  $\text{SiO}_2$  amorphe selon une microstructure de type core-shell. Ce sont ceux-ci qui ont laissé penser qu'il serait possible de réaliser des composites avec une couche protectrice autour du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pour limiter sa réduction (notamment en présence de dihydrogène comme dans une pile à combustible par exemple). La silice étant isolante, il était évident que l'utiliser comme matériau de coquille allait fortement altérer les propriétés de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Néanmoins, ce matériau simple devait permettre une première étude de la réalisation des composites avant de s'intéresser à un matériau conducteur plus complexe pour la coquille.

### 1.1. Synthèse et mise en forme des composés

#### 1.1.1. Synthèses par le procédé polyol

L'architecture core-shell précédemment obtenue avait été préparée par le procédé polyol en ajoutant simplement du TEOS (comme source de silicium) à la synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Cette technique a donc été réutilisée dans cette étude. La synthèse a été tentée avec différentes proportions entre la silice et le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pour observer leur effet sur l'architecture finale. Les proportions molaires 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  (celle ayant permis l'obtention de la structure core-shell précédemment), 91%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 9%  $\text{SiO}_2$ , 87%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 13%  $\text{SiO}_2$ , 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$  et 33.3%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 66.6%  $\text{SiO}_2$  ont été étudiées.

Quelles que soient les proportions, les diagrammes de diffraction des rayons X des produits obtenus après un traitement thermique à 600°C des précurseurs mettent uniquement en évidence les raies correspondant au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Le traitement thermique appliqué semble donc préserver

le caractère amorphe de la silice dont la présence se traduit par l'observation d'un dôme de diffusion sur les diagrammes. La figure 3.1 présente l'un de ces diagrammes de diffraction des rayons X.

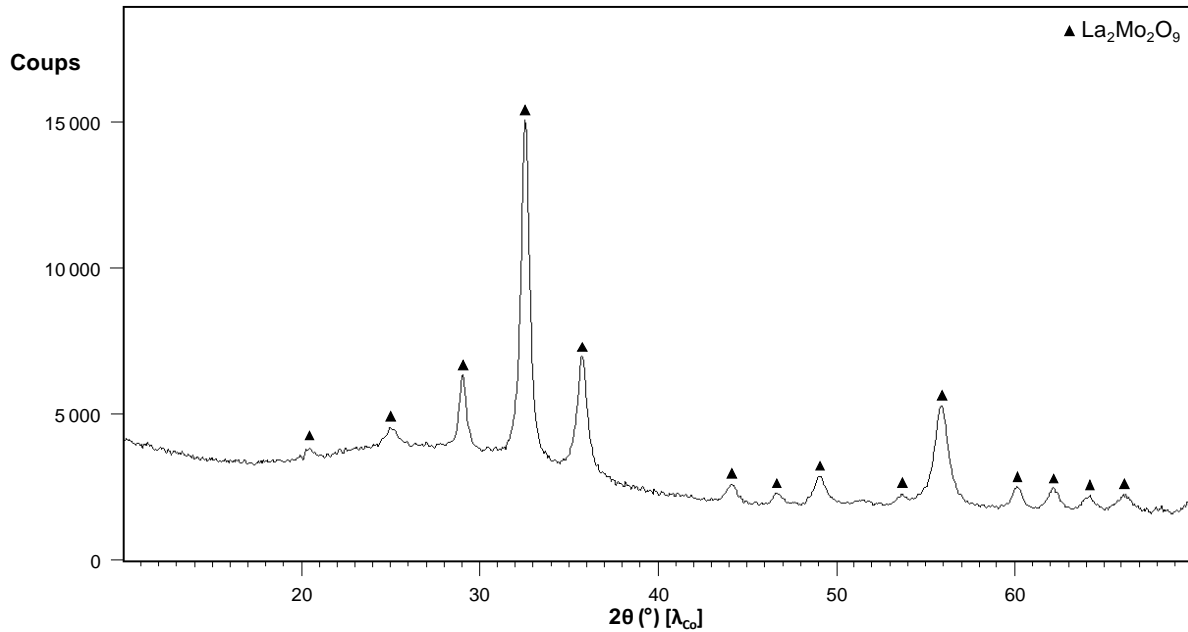


Figure 3.1. Diagramme de diffraction des rayons X du produit d'une synthèse par voie polyol d'une composition 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$  traitée thermiquement 10 minutes à  $600^\circ\text{C}$

Les analyses par diffraction des rayons X permettent de confirmer la formation des grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et d'un composé amorphe, mais elles ne sont pas suffisantes pour affirmer qu'il s'agit bien de silice et encore moins pour prouver que la microstructure de type core-shell a été obtenue. Des analyses supplémentaires par d'autres méthodes, comme la microscopie électronique en transmission par exemple, sont donc nécessaires pour vérifier l'architecture des produits obtenus.

### 1.1.2. Microstructure des poudres

La vérification de l'architecture des produits peut être réalisée grâce à la microscopie électronique en transmission (MET). En effet, l'observation des grains à l'échelle microscopique permet d'observer la présence (ou l'absence) d'une couche amorphe autour des particules cristallisées. Un couplage avec une analyse EDX peut apporter des précisions sur les différents éléments présents dans les architectures observées.

La figure 3.2 est l'image MET réalisée sur un échantillon du produit obtenu par la synthèse polyol de la composition à 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$  (poudre dont le diagramme de diffraction est représenté figure 3.1). Celle-ci montre un grain cristallisé que l'on reconnaît grâce aux rangées atomiques aisément visibles (exemples tracés en rouge). Les analyses EDX de cette partie cristallisée ont montré la présence de lanthane, molybdène et oxygène, ce qui correspond bien aux résultats obtenus par diffraction signalant la présence du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  cristallisé. L'image montre

également la présence de zones amorphes que l'on peut repérer par le fait que les rangées atomiques ne vont pas jusqu'à l'extrémité de l'objet observé. Néanmoins, ces parties amorphes ne sont ni présentes sur toute la surface du grain, ni de taille homogène. Trop petites, ces zones n'ont pas permis la réalisation d'une mesure EDX afin de vérifier leur composition. Ces observations étant semblables à celles réalisées sur plusieurs autres grains de l'échantillon, il est possible de conclure que cette synthèse par voie polyol avec cette composition n'a pas permis l'obtention de la microstructure de type core-shell recherchée.

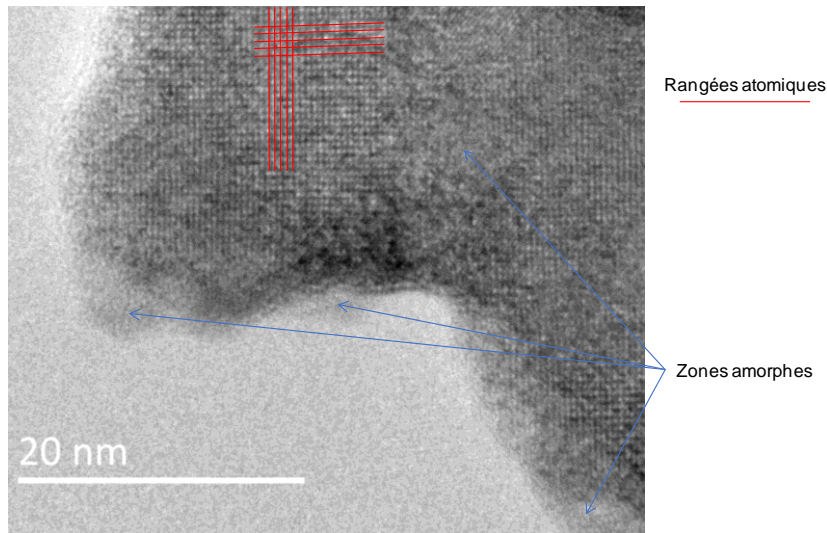


Figure 3.2. Image MET d'un objet d'une poudre de composition 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$  préparée par le procédé polyol

Pour les autres compositions testées, les résultats sont comparables avec ceux observés pour la composition 50% - 50% décrite ci-dessus. Même pour l'échantillon à 66% de silice, un recouvrement des grains n'a pas été observé.

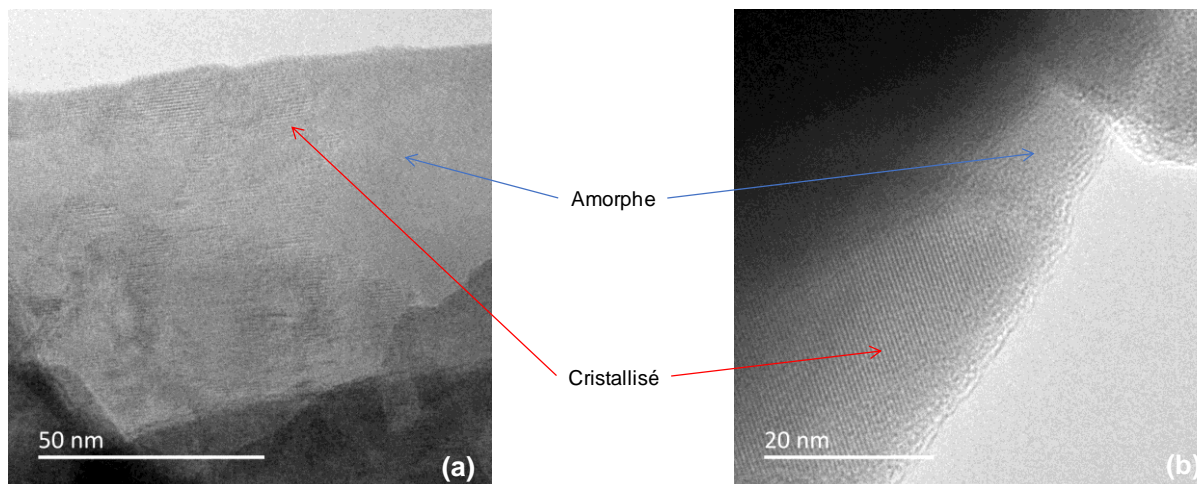


Figure 3.3. Images MET de poudres préparées par le procédé polyol à une composition 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  traitées thermiquement (a) 10min à 600°C et (b) 10h à 950°C

La figure 3.3 présente une comparaison entre la microstructure d'une poudre obtenue par procédé polyol de 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  ayant subi un traitement thermique de 10min à 600°C et la même poudre ayant subi un traitement thermique supplémentaire de 10h à 950°C. Celle-ci montre que la modification du traitement thermique n'a, apparemment, pas d'influence sur la microstructure et sur l'architecture de type core-shell attendue. Des analyses EDX, dont une est présentée figure 3.4, réalisées sur la poudre traitée à 950°C confirment bien la présence de l'ensemble des éléments de ces deux composés dans les échantillons.

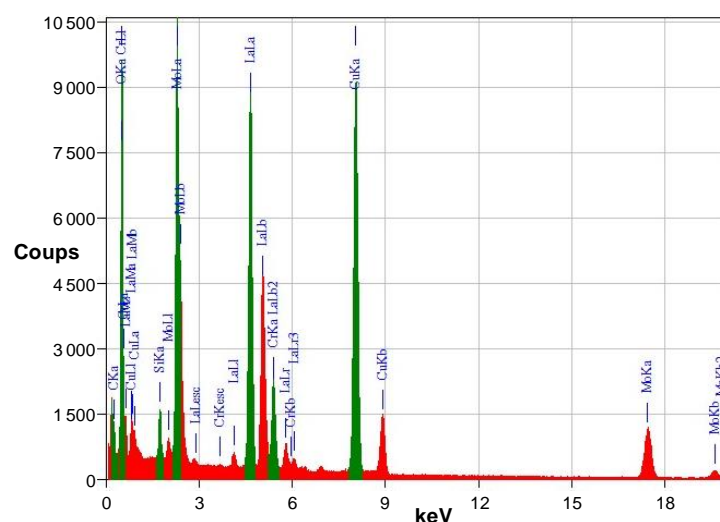


Figure 3.4. Spectre EDX de grains d'un échantillon de composition 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  traité thermiquement 10h à 950°C. Les raies vertes sont celles considérées par le logiciel pour faire sa déconvolution et déterminer les éléments présents dans le mélange. La présence de cuivre et de chrome est respectivement due à la grille portant l'échantillon et à la colonne du microscope.

Cette méthode de synthèse, malgré un résultat précédent encourageant, n'a pas permis d'obtenir une nouvelle fois des grains du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  totalement entourés de silice.

### 1.1.3. Densification des poudres

Bien que ne possédant pas l'architecture souhaitée, les poudres de certaines compositions ont été compactées sous forme de pastilles pour étudier leur comportement en milieu réducteur dans des conditions proches d'une utilisation en tant qu'électrolyte de pile à combustible. Des dilatométries ont été réalisées dans un premier temps, afin de déterminer les conditions de frittage.

La figure 3.5 représente la variation relative, en fonction de la température, de l'épaisseur d'une pastille de 91%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 9%  $\text{SiO}_2$  préparée par voie polyol (courbe bleue). Le minimum du tracé de la dérivée (courbe rouge) permet de définir la température de frittage optimale du composé. Le pic négatif est centré autour de 735°C avec un minimum vers 719°C (flèche verte). Le pic de la dérivée étant quasiment symétrique, cet échantillon est globalement homogène.

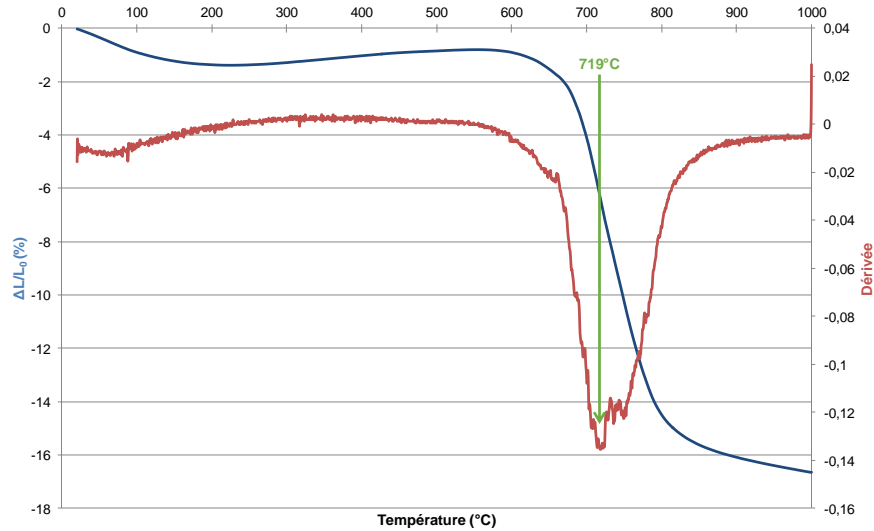


Figure 3.5. Courbe dilatométrique d'une pastille de composition 91%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 9%  $\text{SiO}_2$  ; le pourcentage de variation de l'épaisseur de la pastille est représenté par la courbe bleue ; la courbe rouge est la dérivée première de cette variation par rapport à la température. La flèche verte pointe le minimum de la dérivée.

Un comportement différent est observé pour les composés avec des taux plus importants de silice. En effet, deux régimes de frittage sont aisément distinguables sur les courbes de dilatométrie, comme le montre la figure 3.6. Celle-ci présente le comportement d'une composition de 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  avec deux minima nets de la courbe de la dérivée. On peut donc supposer que c'est la présence de la silice qui entraîne ce deuxième régime de frittage.

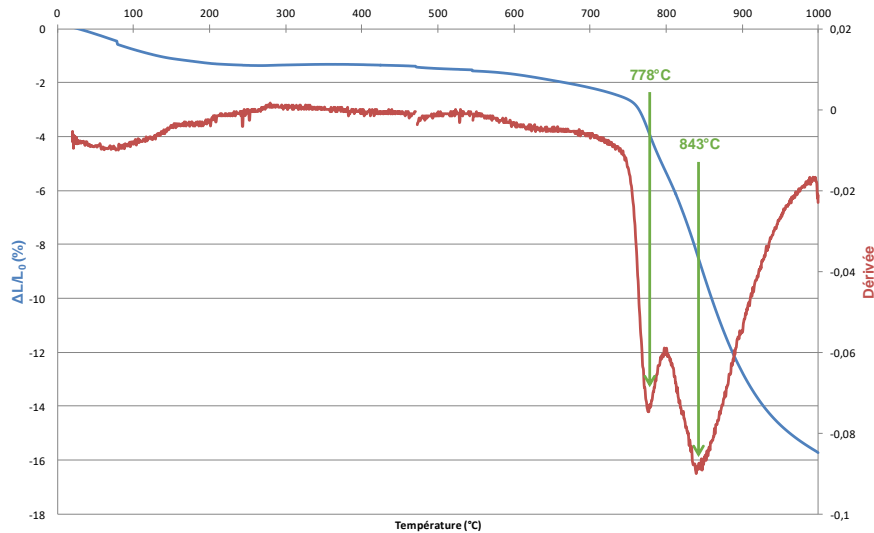


Figure 3.6. Courbe dilatométrique d'une pastille de composition 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  ; le pourcentage de variation de l'épaisseur de la pastille est représenté par la courbe bleue ; la courbe rouge est la dérivée première de cette variation par rapport à la température. Les flèches vertes pointent les minimums de la dérivée.

Les températures de frittage de 4 compositions ainsi que les pourcentages maximaux de retrait ont été déterminés et sont présentés dans le tableau 3.1. Les résultats obtenus ne suivent pas une évolution logique avec la composition des échantillons. Il n'y a pas de lien direct entre l'augmentation ou la diminution de la température optimale de frittage et l'augmentation de la quantité de silice dans le matériau. Cela est également valable pour le taux de retrait et l'écart entre les températures de frittage des deux régimes. Sur la base de ces résultats, il a été décidé que les échantillons analysés par la suite seraient frittés à une température de 875°C pour permettre le frittage de l'ensemble des poudres, quelles que soient les proportions du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et de la silice.

*Tableau 3.1. Températures de début de frittage (intersection des tangentes) et températures optimales de frittage (minimums des dérivées) pour diverses proportions en  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\text{SiO}_2$  obtenues par dilatométrie sur des poudres préparées par le procédé polyol. Dans le cas où la dérivée présente plusieurs minima, les températures de chacun sont indiquées ( $T_1$  et  $T_2$ ). La température correspondant au plus bas des deux est indiquée en italique*

% $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	% $\text{SiO}_2$	$T_{\text{début}}$ (°C)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$\Delta L/L_0$ final
91	9	~542°C	719		~-16.6%
87	13	~530°C	785	891	~-25.4%
82	18	~537°C	778	843	~-15.7%
50	50	~555°C	754	860	~- 36.6% (pastille cassée)

#### 1.1.4. Microstructure des pastilles

Afin de vérifier la qualité des frittages réalisés sur les pastilles, et ne pouvant pas calculer leur compacité étant donné la difficulté de connaître leurs masses volumiques théoriques (le pourcentage de silice n'étant pas connu avec précision puisqu'il est possible qu'il y ait eu une perte de  $\text{SiO}_2$  durant la synthèse polyol), celles-ci ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). S'agissant uniquement d'une étude préliminaire n'ayant pas conduit à la microstructure recherchée, il a été décidé de réaliser une simple observation sans prendre le temps de polir les pastilles au préalable. Les observations montrent des différences selon la composition de la poudre initiale. Concernant le composé contenant 18% de silice, quelques pores sont observables aux joints de grains et les tailles de grains sont un peu dispersées (figure 3.7.a). Avec l'échantillon à 13% en  $\text{SiO}_2$ , l'observation est rendue difficile par la présence de nombreux éclats sur la surface observée (figure 3.7.b). Néanmoins, il est tout de même possible d'observer un frittage plus efficace que dans le cas précédent, avec des grains qui ont des tailles plus proches. Enfin, pour l'échantillon contenant 9% de silice, on observe (figure 3.7.c) la présence de quelques pores et un grossissement beaucoup plus important des grains.

Il semble donc que la présence de silice, probablement aux joints de grains, permet de freiner le grossissement des grains et ainsi de réduire la présence de pores de taille assez importante.

L'observation de la surface des pastilles semble indiquer que bien que la densification des pastilles ne soit pas parfaite, elle est suffisante pour effectuer des premières mesures de propriétés physiques.

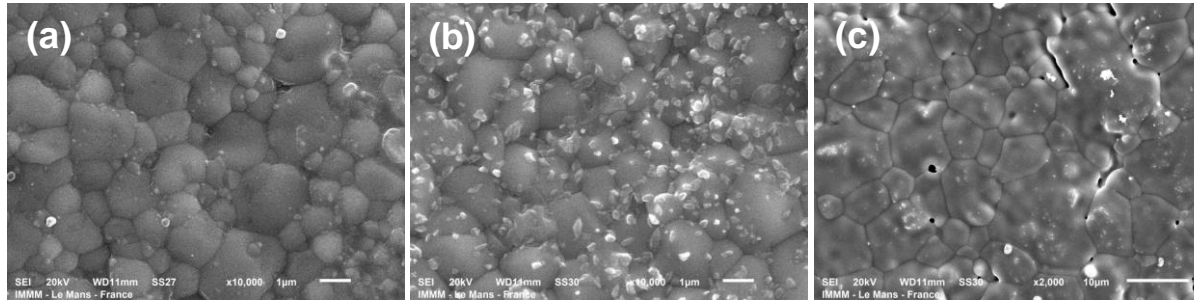


Figure 3.7. Images MEB de pastilles « frittées » par dilatométrie de compositions (a) 82%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 18%  $\text{SiO}_2$  ; (b) 87%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 13%  $\text{SiO}_2$  ; (c) 91%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 9%  $\text{SiO}_2$  (pastilles non polies)

## 1.2. Comportement des composés en milieu réducteur

Réaliser des microstructures de type core-shell a ici pour but de protéger les grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , présents au cœur des architectures, de la réduction. Bien qu'il ait été montré que les produits obtenus ne présentaient pas la microstructure souhaitée, une étude du comportement de ceux-ci en milieu réducteur a été effectuée afin de déterminer l'influence de ces quelques zones de silice amorphe, ou éventuellement celle d'un enrobage de silice qui se serait partiellement reconstitué lors du frittage. Pour ce faire, une analyse thermogravimétrique des composés a été réalisée sous un flux réducteur d'argon contenant 10% de dihydrogène ( $\text{Ar-10\%H}_2$ ) avec un débit de 6  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ . En effet, la conservation de la neutralité électrique du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  lors de la réduction partielle du molybdène nécessite une perte en oxygène, ce qui entraîne donc une diminution de sa masse. En se basant sur les résultats de l'étude sur la réduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par Buvat *et al.*<sup>1</sup>, l'analyse a été effectuée à une température de 608°C pendant 4h avec des montées et descentes en température à la vitesse de 30°C.min<sup>-1</sup>. Pour comparaison, des mesures ont été effectuées sur deux échantillons de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pur obtenus par voie polyol, l'un sous forme pulvérulente, l'autre sous forme de pastille frittée ainsi que sur une pastille d'un échantillon fritté de composition 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$  préparé par voie polyol. La figure 3.8 représente les pertes de masse des différents échantillons en fonction du temps.

En ce qui concerne les deux échantillons témoins de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pur, leur comportement est complètement différent selon leur mise en forme. Sous forme pulvérulente, après un palier de 4h à 608°C, il y a eu une réduction rapide caractérisée par une perte de 8.8% de la masse initiale, ce qui correspond à l'obtention d'un composé d'une formulation proche de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{5.6}$ . Pour l'échantillon pastillé, la réduction a une cinétique beaucoup plus lente, puisqu'après les 4h de palier, la perte de

masse n'est que de 0.08%, le composé obtenu ayant pour formulation  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.7}$ . Cette différence est tout à fait logique du fait de la différence de surface spécifique entre de la poudre et une pastille. La surface de contact avec le gaz réducteur étant beaucoup plus importante pour l'échantillon pulvérulent, il y aura une plus grande réactivité du composé.

Quant à l'échantillon de composition 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{SiO}_2$ , sous forme de pastille, suite au palier à 608°C, il a subi une perte de 1.4% de sa masse initiale, ce qui correspond à la réduction en une composition proche de 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.4}$  – 50%  $\text{SiO}_2$  (la silice n'étant pas facilement réductible, la perte de masse ne concerne que le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ). Ce résultat est assez étonnant puisqu'il laisse penser que la présence de ces quelques zones de silice amorphe entraîne une augmentation de la cinétique de réduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Néanmoins, il faut garder à l'esprit que l'architecture core-shell n'étant pas présente, ce résultat, moins encourageant qu'espéré, ne correspond pas forcément à ce qui aurait été obtenu avec la bonne microstructure. Il est également possible que les pastilles aient des taux de porosité ouverte différents en fonction des proportions de chaque composé, notamment suite à des régimes de frittage différents.

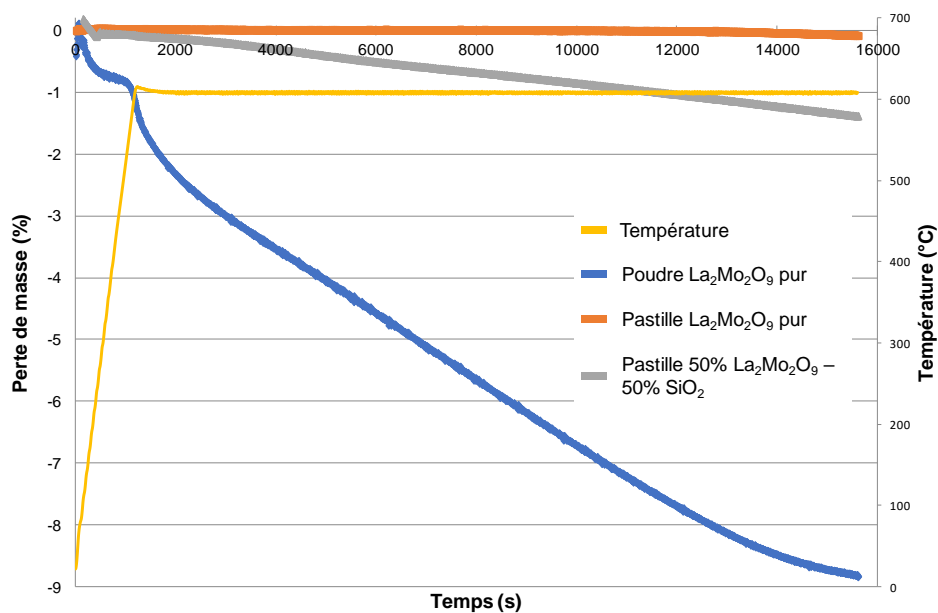


Figure 3.8. Courbes de pertes de masse des différents échantillons en fonction du temps en ATG à 608°C sous flux d'Ar-10% $\text{H}_2$  à 6L.h<sup>-1</sup> (corrigées par une mesure à blanc)

La synthèse polyol n'étant pas spécifiquement efficace pour obtenir des microstructures de type core-shell, d'autres techniques auraient pu être utilisées pour tenter de les préparer. Néanmoins, l'objectif de ce chapitre n'étant pas d'obtenir des architectures core-shell avec une coquille de silice, mais de se servir des précédents résultats obtenus avec celles-ci comme base pour la suite, elles n'ont donc pas été développées davantage.



## 2. Synthèses de l'oxyapatite par voies liquides

Avant de s'intéresser à la préparation des architectures de type core-shell, il est nécessaire d'être en mesure de synthétiser l'oxyapatite qui servira de matériau de coquille. Son obtention par synthèse en voie solide est possible, mais difficile à mettre en œuvre (1500°C pendant 4h avant trempe à l'air<sup>2</sup> ou encore 15h à 1300°C avant deux broyages planétaires de 3h chacun suivi d'un autre traitement thermique de 24h à 1300°C<sup>3</sup> selon différents articles) et n'est pas adaptée à la réalisation de microstructures de type core-shell. Il a donc été envisagé de la préparer par voie liquide et deux méthodes ont été tentées : le procédé polyol et la voie sol-gel. Les nombreux essais de préparation de ces composés ont été effectués avec l'aide d'un stagiaire de Master 2 : P. I. Dissake Kotto.

### 2.1. Essais par le procédé polyol

#### 2.1.1. Procédé polyol avec les paramètres de la synthèse de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La synthèse classique, se basant sur celle utilisée pour la préparation du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a consisté à mettre en solution dans 30 mL de DEG l'acétate de lanthane et le TEOS (dilué en premier dans le solvant avec 0.5 mL d'acide nitrique concentré pour favoriser sa réactivité) à une concentration de  $[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration légèrement supérieure à celle utilisée pour la synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  seul).

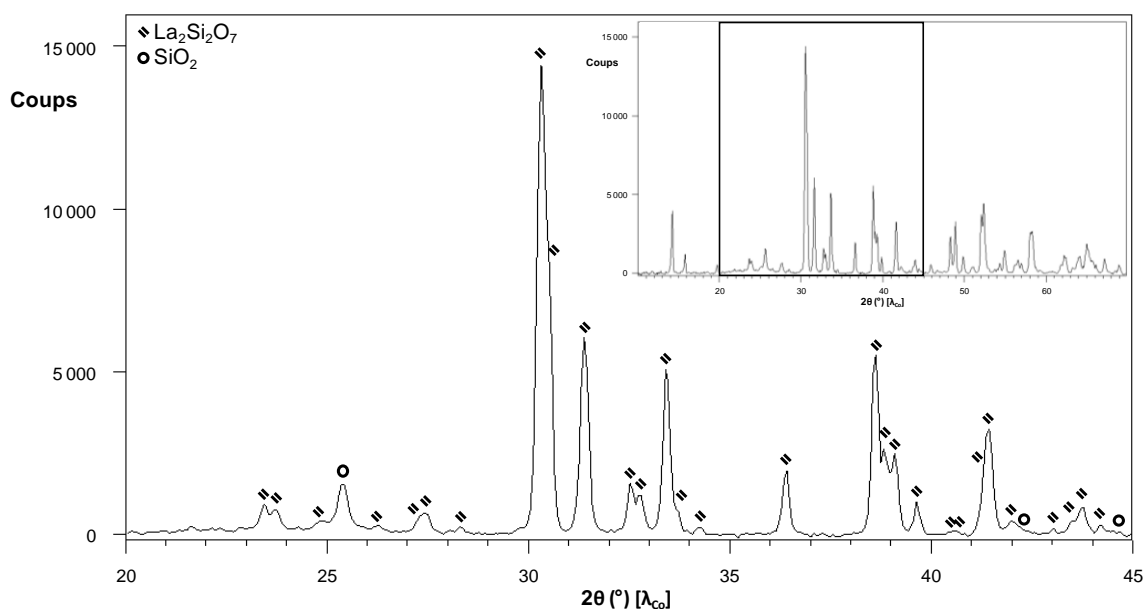


Figure 3.9. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu par le procédé polyol zoomé en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 3h à 245°C avant que le précipité formé ne soit séparé et lavé à l'éthanol par des centrifugations successives. La poudre, après un séchage d'une nuit

à 110°C, est traitée thermiquement à 1400°C pendant 12h. La figure 3.9 présente le diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu. L'identification de phases a révélé la présence du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et de silice ( $\alpha$ -cristobalite), mais pas de trace de l'oxyapatite souhaitée. Cette méthode, sans optimisation du procédé, n'est donc pas adaptée à la synthèse des composés de la solution solide d'oxyapatite. Plusieurs paramètres ont alors été modifiés pour observer leur influence sur la formation du composé désiré.

### 2.1.2. Influence de l'ajout d'urée au milieu réactionnel

La première modification tentée a été l'ajout d'urée comme base au milieu réactionnel. En effet, la formation du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  plus pauvre en lanthane que l'oxyapatite laissait penser qu'il y avait une partie des ions  $\text{La}^{3+}$  qui restaient en solution et étaient donc retirés avec le solvant au moment de la centrifugation du précipité. Afin d'améliorer la précipitation de ces cations lanthane, il peut être intéressant de basifier le mélange réactionnel, ce qui a été fait par l'ajout d'urée. La quantité d'urée a été déterminée selon le rapport  $u = \frac{n_{\text{urée}}}{n_{\text{La+Si}}}$ .

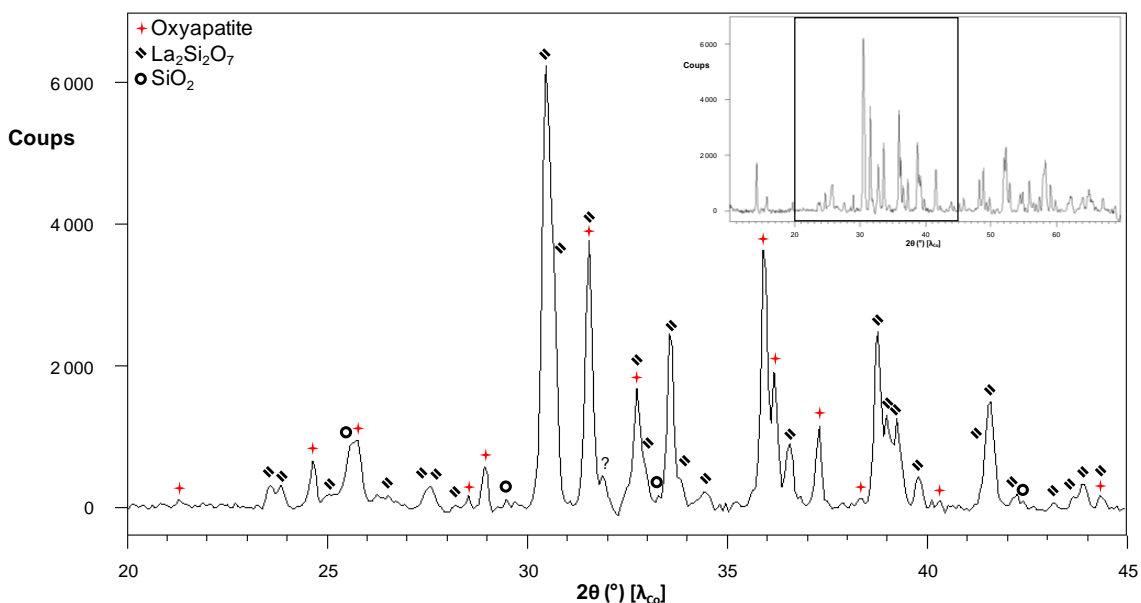


Figure 3.10. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu par le procédé polyol avec  $u = 1$  zoomé en  $2\theta$  entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

Pour une valeur de  $u = 1$ , le produit obtenu contient toujours les composés  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{SiO}_2$ , mais il y a également formation de l'oxyapatite souhaitée (diagramme de diffraction des rayons X présenté en figure 3.10). Il reste une raie non identifiée à 32° qui pourrait correspondre au composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , mais les autres raies de celui-ci étant confondues avec celles d'autres phases du diagramme, son identification n'est pas certaine. Cela montre qu'ajouter la base a bien eu un effet sur la précipitation des ions  $\text{La}^{3+}$ . En revanche, les impuretés étant toujours présentes, des essais ont été réalisés avec

des quantités supérieures d'urée dans le mélange réactionnel ( $u = 1.5$  et  $3$ ). Les résultats, présentés figure 3.11, montrent des résultats semblables pour les synthèses avec  $u = 1$  et  $3$  avec de l'oxyapatite accompagnée de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -cristobalite) comme phases secondaires, avec toujours la raie non identifiée à  $32^\circ$ . En revanche, en ce qui concerne la synthèse à  $u = 1.5$ , il n'y a quasiment plus que les deux impuretés, l'oxyapatite n'est presque plus observable.

Il est donc possible d'en conclure que l'ajout d'urée, en diverses quantités ne favorise pas forcément l'apparition de l'oxyapatite. Elle ne permet donc pas de basifier suffisamment le mélange pour favoriser la précipitation du lanthane, l'ajout d'une base alcaline (soude ou potasse) n'est cependant pas envisagée pour éviter l'insertion éventuelle de sodium dans la structure<sup>4</sup>. L'influence d'autres paramètres doit donc être analysée.

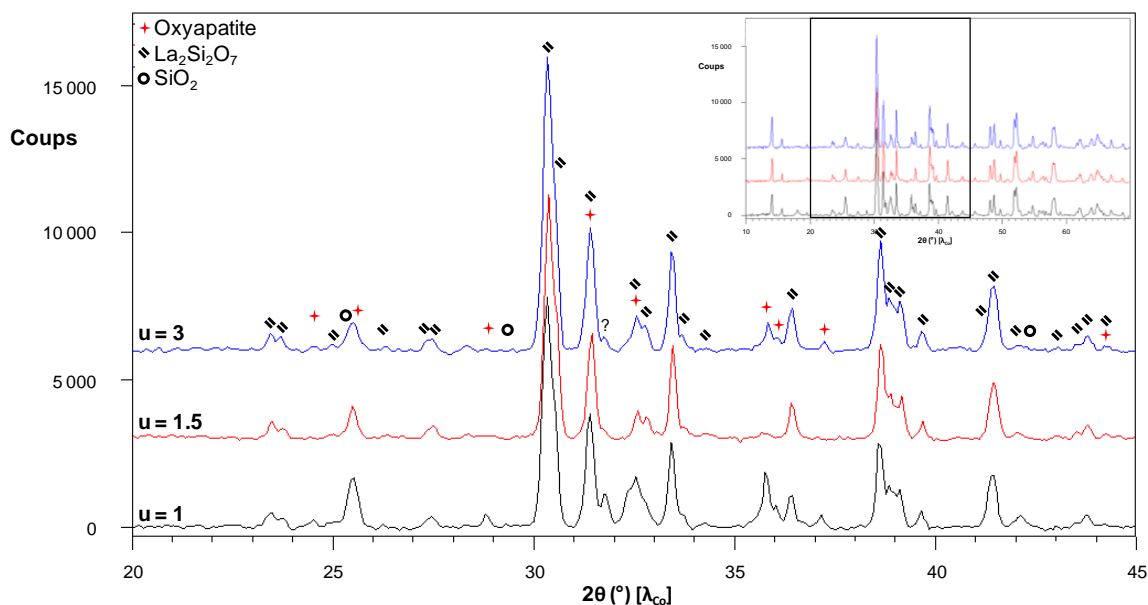


Figure 3.11. Diagrammes de diffraction des rayons X de routine des produits obtenus par le procédé polyol avec  $u = 1$  ;  $1.5$  (décalage en  $y$  de  $+3000$  coups) et  $3$  (décalage en  $y$  de  $+6000$  coups) zoomé en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart.

### 2.1.3. Influence de la pré-hydrolyse du TEOS

Les résultats précédents montrent que les ions  $\text{Si}^{4+}$  ont tendance à ne pas totalement réagir avec le lanthane. Cela s'observe par la présence de silice restante dans le produit à la fin de la réaction ainsi que par l'apparence légèrement gélifiée du milieu réactionnel suite au reflux, ce qui pourrait correspondre à la formation d'un réseau de silice, limitant ainsi la formation de liaisons Si-O-La. Il faut donc trouver un moyen de favoriser leur réactivité, potentiellement en favorisant l'hydrolyse du TEOS avant le début de la réaction. Pour ce faire, une nouvelle étape est ajoutée au début de la réaction à la place de la dilution du TEOS dans le DEG avec de l'acide nitrique. Le TEOS est dilué dans le propan-1-ol avant que de l'acide acétique (deux quantités testées) ne soit ajouté au mélange qui est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1h. Des essais ont également été réalisés avec un mélange entre acide acétique et acide nitrique. L'alcool et l'acide sont ensuite retirés par évaporation (un

chauffage à  $100^\circ\text{C}$  est suffisant) avant de reprendre la réaction classique, sous reflux, après avoir ajouté de l'acétate de lanthane et du DEG. Un essai a également été effectué en ajoutant une faible quantité d'eau lors de cette première étape.

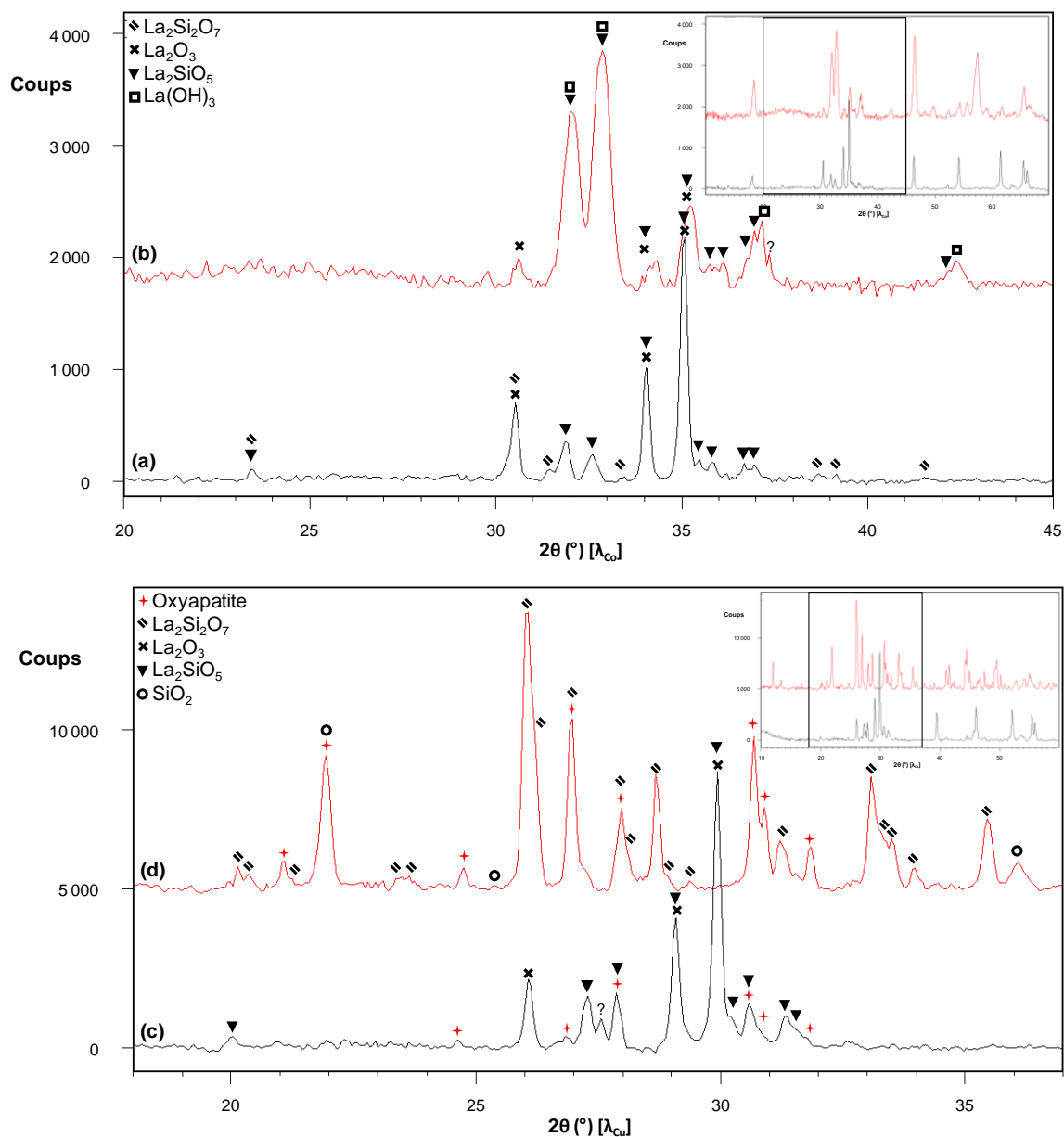


Figure 3.12. Diagrammes de diffraction des rayons X de routine des produits après ajout de (a) 9 mL d'ac. acétique, (b) 9 mL d'ac. acétique et 0.5 mL d'eau (décalage en y de +1700 coups), (c) 3 mL d'ac. acétique et 0.5 mL d'ac. nitrique, (d) 3 mL d'ac. acétique et 1 mL d'ac. nitrique (décalage en y de +5000 coups). Diagrammes (a) et (b) au cobalt zoomés entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Diagrammes (c) et (d) au cuivre zoomés entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en écart.

La figure 3.12, présentant les diagrammes de diffraction des rayons X des produits obtenus suite aux synthèses réalisées avec ces modifications, montre d'assez importantes variations entre les différents produits. Néanmoins, quel que soit le changement effectué, aucun n'a permis la formation unique de l'oxyapatite. En effet, les résultats montrent que l'ajout d'acide acétique favorise la formation

d'oxyde de lanthane (devenu en partie hydroxyde après être resté à l'air) que ce soit avec ou sans la présence d'eau (autre que celle provenant de l'acétate de lanthane sesquihydraté) lors de cette hydrolyse. Les essais précédents avec de l'acide nitrique entraînant la formation de l'oxyapatite, des synthèses ont été réalisées en divisant de moitié la quantité d'acide acétique dans le mélange et en remettant de l'acide nitrique lors de cette étape d'hydrolyse. Les résultats montrent que les produits contiennent bien de l'oxyapatite et que la quantité de celle-ci augmente avec la quantité d'acide nitrique ajouté au mélange. Les impuretés varient également avec la quantité d'acide nitrique, pour 0.5 mL il s'agit de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  alors que pour 1 mL il s'agit de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et de  $\text{SiO}_2$ . Dans le premier cas, le lanthane a davantage réagi alors que dans le second, il s'agit du silicium.

#### 2.1.4. Influence de la température de début de traitement thermique

Des travaux menés par Pons *et al.*<sup>5</sup> en 2014 ont montré que lors de la synthèse de l'oxyapatite en voie solide, l'instabilité du réactif  $\text{La}_2\text{O}_3$  favorise la formation de l'impureté  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . En effet, le  $\text{La}_2\text{O}_3$  se transforme aisément en  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$  qui elles-mêmes se décomposent, au-dessus de  $300^\circ\text{C}$ , en  $\text{LaOOH}$  et  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Or, le  $\text{LaOOH}$  réagit, à  $450^\circ\text{C}$ , avec la silice selon l'équation  $2 \text{LaOOH} + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Les réactions en milieu polyol passant par une étape d'hydrolyse, il est possible que ces phénomènes d'instabilité de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de réaction avec  $\text{SiO}_2$  se produisent. Pour les éviter, il a donc été tenté de réaliser les traitements thermiques dans des fours préchauffés à  $450^\circ\text{C}$ .

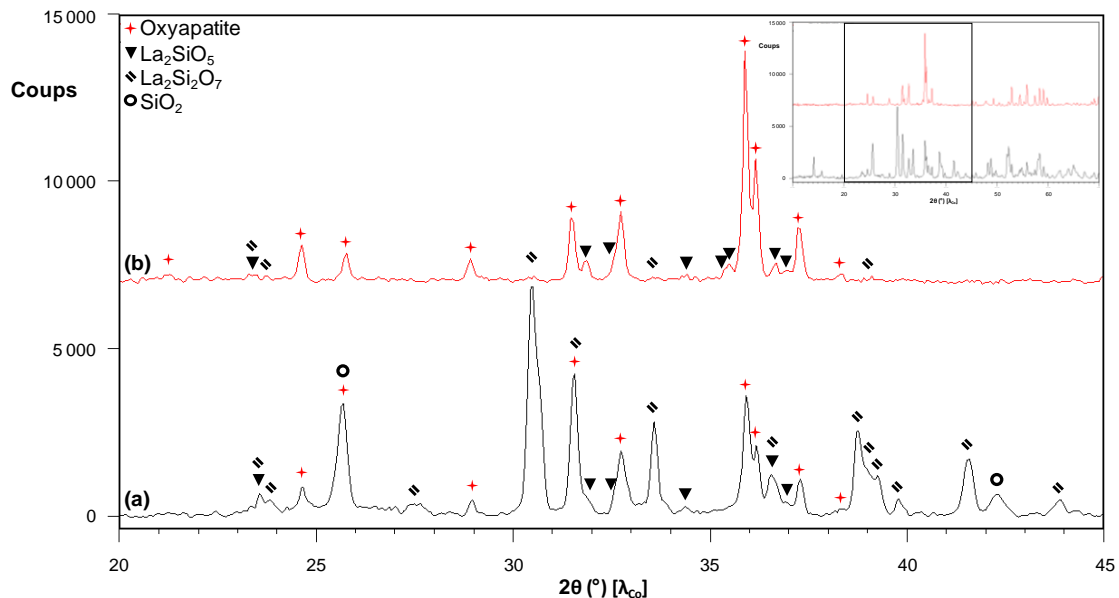


Figure 3.13. Diagrammes de diffraction des rayons X de routine de produits obtenus par le procédé polyol suivi d'un traitement thermique (a) classique ou (b) effectué dans un four préchauffé à  $450^\circ\text{C}$  zoomés en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart.

La figure 3.13 présente le diffractogramme d'une partie du même précurseur (obtenu après les lavages et le séchage) que celui présenté en figure 3.12.d (pré-hydrolyse avec 3 mL d'acide acétique

et 1 mL d'acide nitrique) mais traitée thermiquement cette fois dans un four préchauffé à 450°C. Les résultats montrent que le traitement thermique démarrant à 450°C a fortement favorisé la formation de l'oxyapatite en évitant quasi-totalement la formation du composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dans le mélange final puisque celui-ci se distingue à peine du bruit de fond. Néanmoins, il y a toujours présence d'une phase secondaire,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . Dans leur étude, Pons *et al.* identifiaient également des traces de cette même impureté, qu'ils pouvaient faire disparaître par des traitements thermiques à plus haute température. Il aurait donc pu être intéressant d'augmenter la température maximale du traitement thermique pour observer son influence. Néanmoins, les produits présentés ici avaient été traités à 1500°C et il s'agissait de la température maximale des fours alors disponibles au laboratoire. De plus, l'un des objectifs en utilisant une synthèse par voie liquide est de diminuer les températures de synthèse pour ne pas dégrader, dans la suite de cette étude, le composé du cœur  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , ce qui ne serait plus le cas en continuant d'augmenter la température de traitement thermique.

Ces synthèses et tentatives d'optimisation ont montré que le procédé polyol permet d'obtenir les composés de la solution solide d'oxyapatite. Néanmoins, l'obtenir sans trace d'impureté est bien plus compliqué et va nécessiter davantage d'optimisation par rapport aux résultats actuels. Une autre méthode de synthèse permettant éventuellement de l'obtenir plus aisément a donc été explorée.

## 2.2. Essais par la voie sol-gel

La préparation des oxyapatites a donc été tentée en utilisant la voie sol-gel. Pour ce faire, le début de l'étude s'est basé sur les résultats d'un projet tutoré d'étudiants du département chimie de l'IUT du Mans qui cherchaient à synthétiser le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  par voie sol-gel.

### 2.2.1. Présentation des synthèses par voie sol-gel

Le tableau 3.2 présente les différents paramètres modifiés lors des synthèses décrites dans cette partie 2.2 portant sur le procédé sol-gel. Dans celui-ci, sont indiqués plusieurs taux différents : le taux d'eau W et les différents taux de modificateurs R. Les détails de leurs calculs respectifs sont les suivants :

- $W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]}$
- $R_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]}$
- $R_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]}$

Tableau 3.2. Récapitulatif des paramètres des différentes synthèses par voie sol-gel présentées

	Paragaphes concernés				
	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.2.5	2.2.6
<b>[La<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0.8	0.5	0.35	0.5	0.35
<b>Source de La<sup>3+</sup></b>	Acétate de lanthane	Acétate de lanthane	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Solvant</b>	Propan-1-ol	Eau + acide acétique	Propan-1-ol	Propan-1-ol	Propan-2-ol
<b>W<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	3.8	47.7	7.1	6.8	7.1
<b>R<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub></b>	2.4	16.0	13.1	12.6	13.4
<b>R<sub>HNO<sub>3</sub></sub></b>	2.1	-	3.1	3	3.1
<b>Vieillessement</b>	12 jours	-	-	-	6 jours

### 2.2.2. Utilisation du protocole de synthèse de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La première préparation a donc été réalisée en utilisant leur mode opératoire adapté à la stœchiométrie de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Ses paramètres sont résumés dans le tableau 3.2. Dans cette synthèse, le TEOS et l'acétate de lanthane sesquihydraté ont servi de sources de silicium et lanthane respectivement tandis que le solvant utilisé était le propan-1-ol.

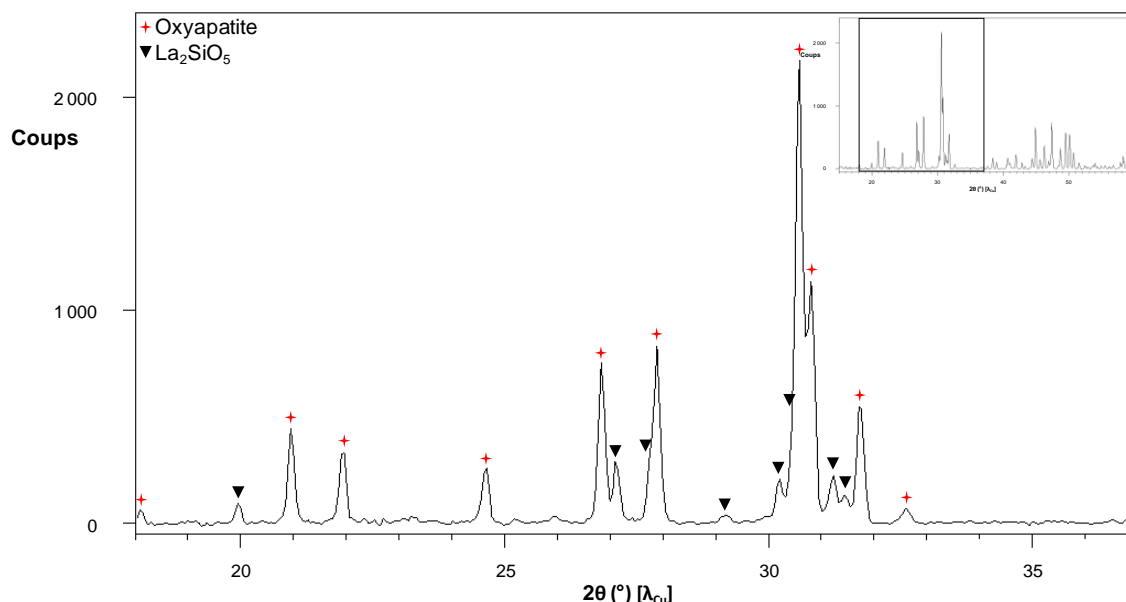


Figure 3.14. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit de la synthèse par voie sol-gel de l'oxyapatite à partir du protocole de synthèse de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  zoomé en  $2\theta$  entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ .

Le diagramme complet est présenté en encart.

Le TEOS a été dilué dans le solvant en présence d'une faible quantité d'eau, d'acide acétique et d'acide nitrique pour favoriser son hydrolyse avant que l'acétate de lanthane ne soit ajouté au mélange. Celui-ci a été laissé sous agitation jusqu'à formation d'un sol qui a ensuite été vieilli à température ambiante, dans un flacon fermé, pendant 12 jours avant d'être séché pendant 12h à 60°C. Suite à un traitement thermique de 12h à 1500°C, le produit obtenu contient de l'oxyapatite comme phase majoritaire et  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  comme phase secondaire (figure 3.14). Cela montre que la voie sol-gel peut être adaptée à la formation de l'oxyapatite puisque, sans la moindre optimisation du protocole, il y a déjà formation d'une majorité du composé recherché.

### 2.2.3. Influence du solvant

La présence du composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  dans la synthèse précédente signifie qu'une partie du silicium n'a pas cristallisé, ce qui peut-être dû à un manque de réactivité du TEOS. Afin d'améliorer celle-ci, il a été envisagé de faciliter son hydrolyse en changeant le solvant pour passer d'un milieu alcoolique à un milieu aqueux. Pour cela, une synthèse a été tentée en remplaçant le propan-1-ol par de l'eau et en ajoutant un taux important d'acide acétique ( $R_{\text{acide acétique}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]} = 16.0$ ). Le produit obtenu contient alors un mélange de quatre phases cristallisées : l'oxyapatite,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  (figure 3.15). Les paramètres précis de cet essai sont présentés dans le tableau 3.2 résumant toutes les modifications effectuées (partie 2.2.1). L'allure du diagramme laisse également penser à la présence importante d'une phase amorphe dans le mélange. Les rapports d'intensités entre les raies des différentes phases montrent que la proportion d'oxyapatite par rapport aux phases secondaires est plus faible que dans la synthèse précédente.

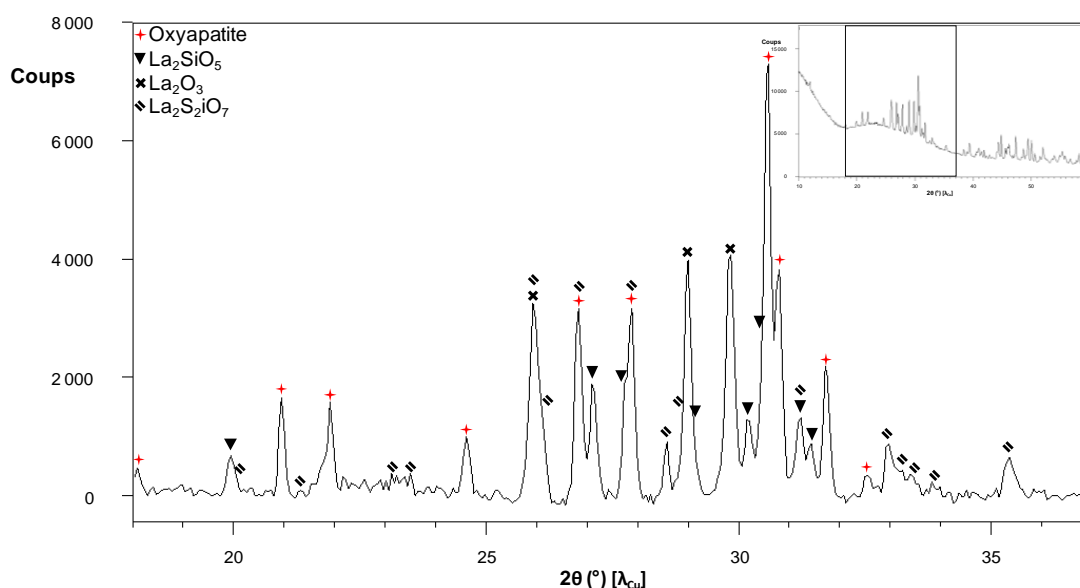


Figure 3.15. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit de la synthèse par voie sol-gel avec de l'eau comme solvant zoomé en  $2\theta$  entre 18° et 37°. Le diagramme complet est présenté en encart.



Cette synthèse permet d'infirmer l'idée initiale selon laquelle utiliser l'eau comme solvant et un fort taux d'acide acétique permettraient une synthèse plus efficace de l'oxyapatite. Pour la suite de l'étude, le solvant utilisé sera donc le propan-1-ol.

### 2.2.4. Influence de la source de lanthane

Dans leur étude en 2001, Tao *et al.*<sup>6</sup> ont préparé l'oxyapatite par le procédé sol-gel en utilisant l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissous par l'acide nitrique comme source d'ions  $\text{La}^{3+}$ . Il a donc été décidé de tenter une synthèse en remplaçant l'acétate de lanthane par l'oxyde (et l'acide nitrique nécessaire à sa dissolution) tout en suivant le protocole établi dans l'article. La seule différence avec la méthode de Tao *et al.* provenant du solvant qui est l'éthanol dans leur cas tandis qu'ici, nous avons conservé le propan-1-ol. Dans ce nouveau protocole, dont les paramètres sont présentés dans le tableau 3.2, le TEOS est dilué dans le solvant en présence d'acide acétique et très peu d'eau avant que l'oxyde de lanthane ne soit ajouté au mélange, sous agitation, avec suffisamment d'acide nitrique pour le dissoudre. Une dernière étape est ajoutée après la dissolution complète de l'oxyde de lanthane. Le sol est alors chauffé à 80°C pendant 3h, ceci menant à la formation d'un pseudo-gel. Un traitement thermique final à 1500°C permet alors d'obtenir le produit. Cette température a été choisie dans un premier temps, afin de déterminer si les paramètres choisis pour la réalisation du sol permettent d'obtenir un produit pur, la présence éventuelle de silice comme impureté étant alors très probablement observable car la silice est supposée cristallisée à cette température.

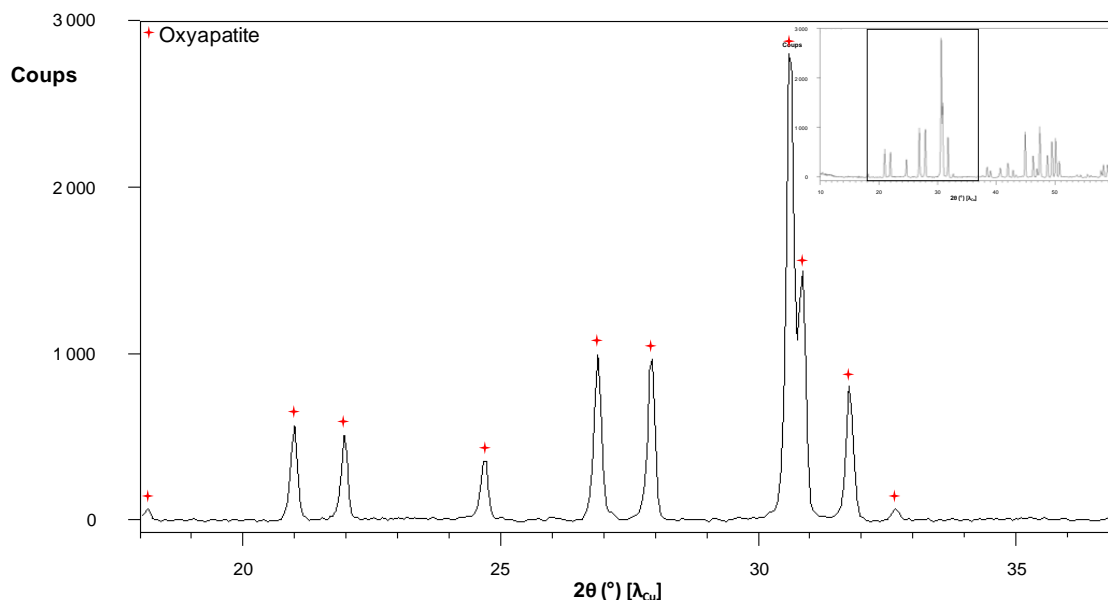


Figure 3.16. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit de la synthèse par voie sol-gel avec l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  comme source de lanthane zoomé en  $2\theta$  entre 18° et 37°. Le diagramme complet est présenté en encart.

La phase ainsi formée, dont le diagramme de diffraction est présenté figure 3.16, est de l'oxyapatite pure. La source de lanthane est donc un élément déterminant pour obtenir uniquement de l'oxyapatite.

### 2.2.5. Influence de la concentration en cations

Bien que le protocole de synthèse soit adapté à la formation de l'oxyapatite, la quantité de poudre produite par les synthèses par voie sol-gel est assez faible. Il a donc été décidé d'essayer d'augmenter la quantité d'oxyapatite obtenue en modifiant la concentration en cations dans le milieu réactionnel.

Une synthèse a ainsi été tentée en augmentant la concentration en cations  $[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]$  à  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  (la concentration utilisée dans les synthèses précédentes étant  $[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}] = 0.35 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ses paramètres sont présentés dans le tableau 3.2. Les résultats (diagrammes de diffraction des rayons X en figure 3.17) montrent que l'augmentation de la concentration cationique a un effet négatif sur la pureté du produit obtenu. En effet, le produit obtenu après la synthèse dont le mélange réactionnel contenait une plus grande concentration en ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  contient les deux impuretés classiques dans les synthèses de l'oxyapatite : les composés  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

On en déduit donc qu'en cas de trop forte concentration en cations, des phases secondaires se forment en parallèles de l'oxyapatite. Pour la suite de l'étude, il a donc été décidé de conserver une concentration égale à  $0.35 \text{ mol.L}^{-1}$  pour s'assurer de la pureté du produit désiré.

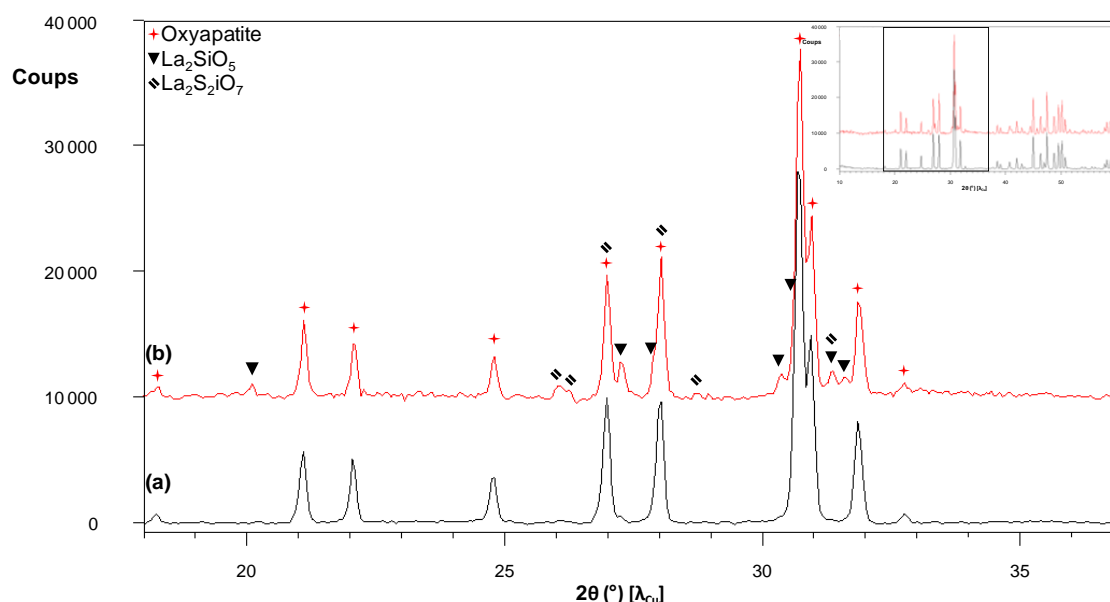


Figure 3.17. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de routine des produits obtenus par voie sol-gel avec une concentration  $[\text{La}^{3+} + \text{Si}^{4+}]$  de (a)  $0.35 \text{ mol.L}^{-1}$  et (b)  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  (décalage en y de +10 000 coups) zoomés en  $2\theta$  entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart.

### 2.2.6. Influence du temps de vieillissement

Dans les synthèses par voie sol-gel, la durée de vieillissement du sol avant le traitement thermique peut avoir une certaine influence sur le composé formé. Un essai a donc été réalisé en laissant le sol vieillir à température ambiante, dans un flacon fermé, pendant 6 jours avant d'être traité à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 12h (contrairement aux synthèses précédentes où le traitement thermique avait lieu directement après la synthèse du sol). Le tableau 3.2 contient les paramètres de cet essai. Le diagramme de diffraction des rayons X de la figure 3.18 correspond au produit formé avec vieillissement. On constate que le vieillissement du sol conduit à l'apparition d'une phase secondaire cristallisée, le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , ainsi qu'à la présence d'une phase amorphe dans le produit final.

Cet essai a ainsi montré qu'un vieillissement du sol favorisait la formation d'impuretés. Il est donc nécessaire de procéder au séchage du sol dès la formation de celui-ci.

Un protocole de synthèse étant désormais maîtrisé pour la formation d'oxyapatite, il a pu être utilisé dans la suite de l'étude afin de former les microstructures de type core-shell où l'oxyapatite doit entourer le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

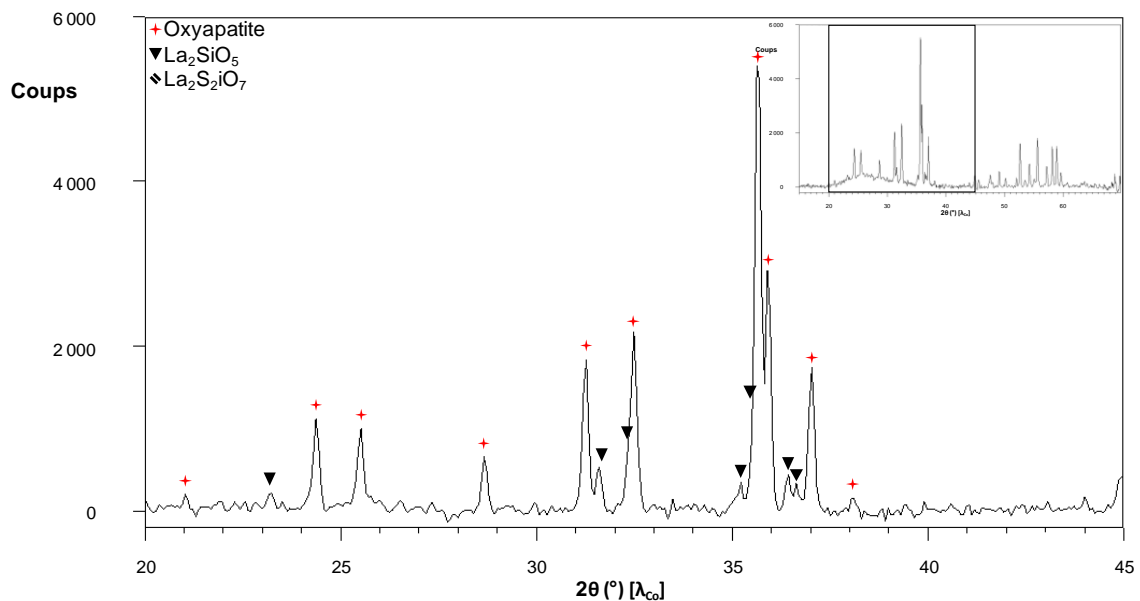


Figure 3.18. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu par synthèse sol-gel avec vieillissement du sol pendant 6 jours zoomé en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart.

### 3. Microstructures core-shell $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – Oxyapatite

Cette partie sera consacrée à la préparation de composites core-shell avec une coquille d'oxyapatite  $\text{La}_{28+3x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$  ( $-\frac{13}{75} \leq x \leq \frac{4}{15}$ ) entourant un cœur de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , qui constituent l'objectif principal de ce chapitre.

#### 3.1. Synthèse par le procédé polyol

Avant de parvenir à la préparation de l'oxyapatite et donc de l'utiliser dans la préparation des architectures core-shell, un premier essai avait été réalisé par la voie polyol en mélangeant simplement les réactifs nécessaires à la formation des deux composés. Le même protocole de synthèse que celui du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avait été suivi, tout en ajoutant en plus au mélange réactionnel les réactifs nécessaires à la préparation de l'oxyapatite dans les proportions molaires 50%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – 50%  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

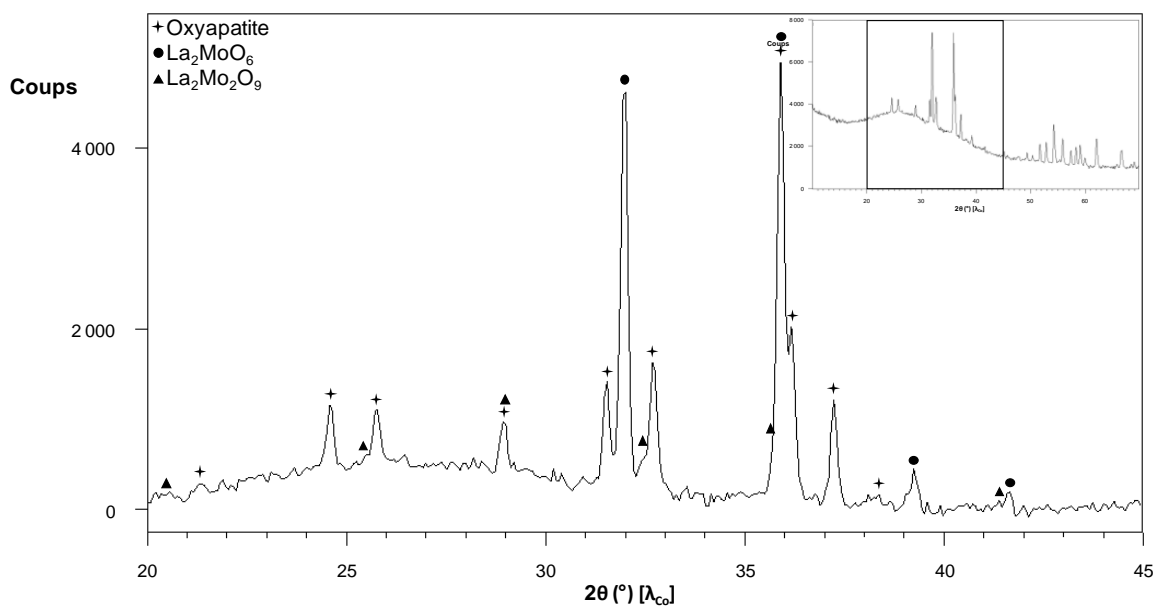


Figure 3.19. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu lors de la première tentative de synthèse par voie polyol de l'architecture core-shell zoomé en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Le produit obtenu suite au traitement thermique de 10 min à  $600^\circ\text{C}$  étant une poudre noire amorphe en très faible quantité, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur celle-ci jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  avec des vitesses de montée et descente de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La poudre finale obtenue a été analysée par diffraction des rayons X dont le diagramme est présenté en figure 3.19 (le fond diffus est dû au porte échantillon, la quantité de produit analysable étant très faible). Les deux phases attendues : le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et l'oxyapatite ont bien été identifiées, mais également une impureté : le

composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  qui semble être la phase majoritaire d'après les intensités relatives des différents pics de diffraction. Une première estimation donne pour valeurs approchées des pourcentages massiques de 68% pour  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et 32% pour  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . La quantité du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est trop faible et les recouvrements de pics trop importants pour permettre la détermination de son pourcentage.

Cette synthèse pourrait donc être un bon point de départ pour la préparation des microstructures de type core-shell, mais l'obtention, entre temps, de l'oxyapatite par la voie sol-gel a changé les méthodes de synthèses développées pour se tourner vers des méthodes dites « d'imprégnation ».

## 3.2. Synthèses par méthodes d'imprégnation

La préparation des structures de type core-shell par imprégnation se base sur le principe de faire cristalliser de l'oxyapatite autour de grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Pour ce faire, la solution préparée selon la méthode de synthèse de l'oxyapatite par voie sol-gel décrite précédemment a été utilisée en association avec de la poudre du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  préparée préalablement par le procédé polyol. Deux protocoles différents ont ainsi été développés, l'un qualifié de simple imprégnation et le second de double imprégnation. Les nombreux essais de préparation de ces composés ont été effectués avec l'aide d'une stagiaire de Master 2 : A. Larochelle.

### 3.2.1. Simple imprégnation

La méthode par simple imprégnation consiste à mélanger, par broyage manuel, de la poudre du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec du sol permettant la préparation de l'oxyapatite (suite à l'étape d'agitation après l'ajout au mélange de l'oxyde de lanthane dissout avec l'acide nitrique). Les quantités respectives de poudre et de solution sont définies par le rapport désiré entre le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et l'oxyapatite. Le mélange est ensuite séché à l'étuve avant d'être traité thermiquement à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 1h pour obtenir l'oxyapatite, celle-ci devant se former autour des grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X du produit résultant du premier essai réalisé est présenté en figure 3.20. L'identification de phases a permis de déterminer la présence des deux composés désirés : le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et l'oxyapatite, mais également d'une troisième phase, le composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , dont la proportion est néanmoins beaucoup plus faible que dans l'essai par voie polyol directe (partie 3.1). Une quantification a indiqué qu'il y avait, en masse, 60% de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 30% d'oxyapatite et 10% de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Le rapport entre les composés majoritaires est cohérent avec la préparation initiale réalisée pour un rapport massique de  $2/3 \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - 1/3 \text{oxyapatite}$ . Cette quantification ne donne toutefois qu'un ordre de grandeur car elle a été réalisée sur un diagramme de routine effectué sur la très faible quantité de produit obtenue.

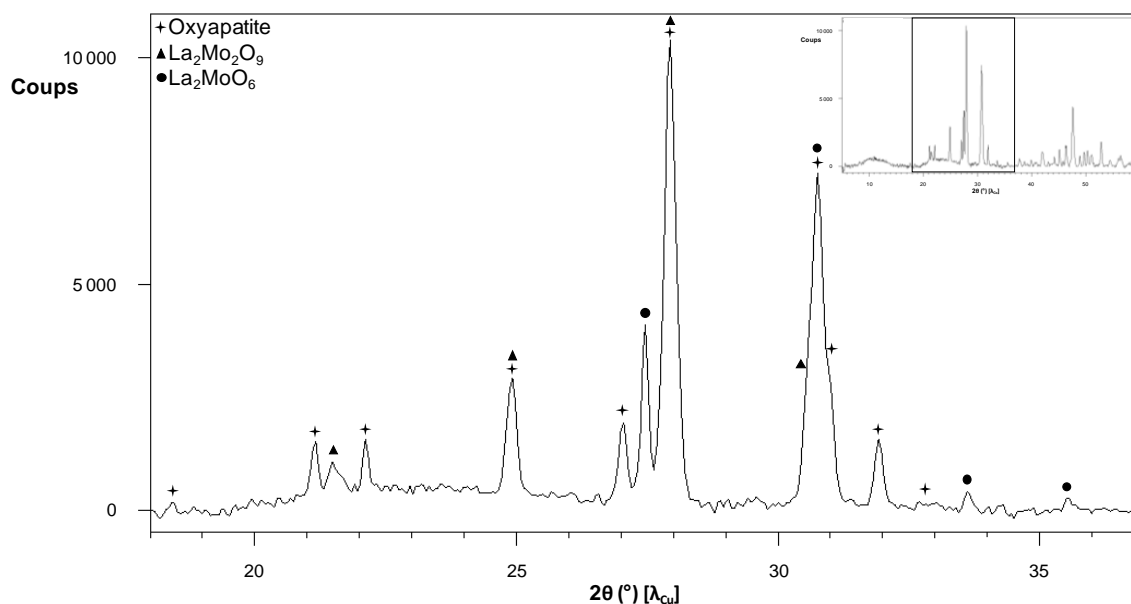


Figure 3.20. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu par la tentative de synthèse par simple imprégnation de l'architecture core-shell, zoomé en  $2\theta$  entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

D'autres synthèses ont été réalisées en suivant la même méthode pour observer la reproductibilité de celle-ci et les résultats ont été différents sans raison apparente. En effet, dans tous les cas le produit obtenu contenait bien les deux composés désirés, mais l'absence ou la présence d'impureté(s) (ainsi que leur nature) différait selon les réactions. Le tableau 3.3 résume les différents produits obtenus après les 22 synthèses réalisées.

Tableau 3.3. Phases observées suite aux 22 synthèses par simple imprégnation et occurrence

Phases présentes				Occurrence
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Oxyapatite	$\text{La}_2\text{MoO}_6$		14
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Oxyapatite	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$		3
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Oxyapatite	$\text{SiO}_2$		1
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Oxyapatite	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$	3
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Oxyapatite	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	$\text{La}_2\text{O}_3$	1

La grande majorité des synthèses (~ 64%) ont conduit au même résultat que celui décrit précédemment avec formation du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  comme impureté même si la quantité de celle-ci a varié selon les échantillons. Néanmoins, des essais ont permis d'obtenir les deux composés de façon quasi-pure avec de très faibles quantités d'impuretés. C'est notamment le cas du produit dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté en figure 3.21. Celui-ci ne contient que très peu du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  en plus des deux phases recherchées.

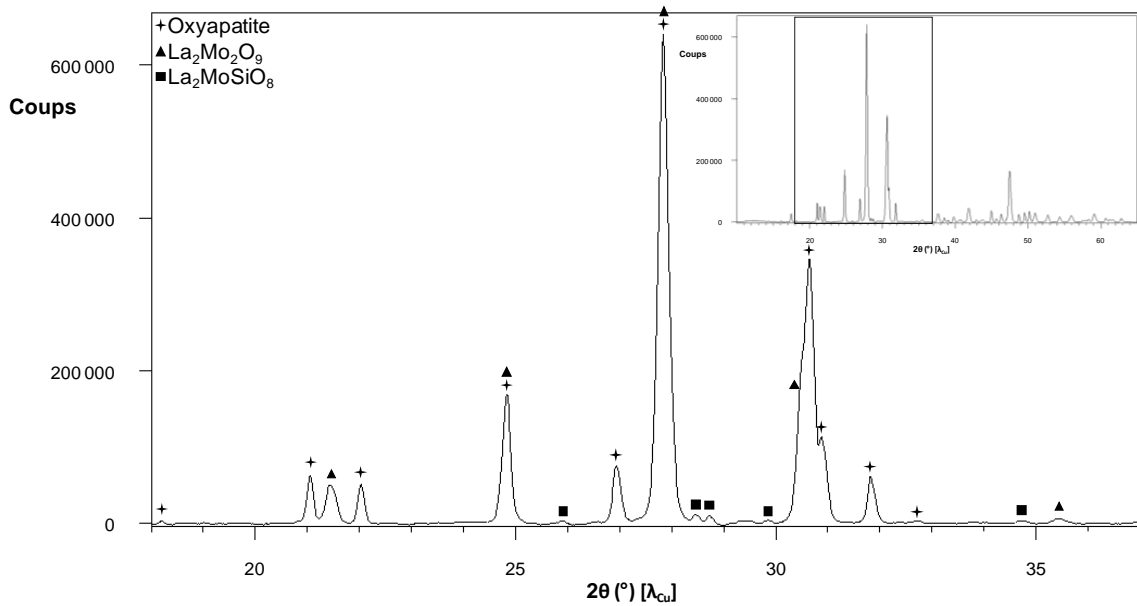


Figure 3.21. Diagramme de diffraction des rayons X lent du produit obtenu par la synthèse par simple imprégnation ayant permis l'obtention des composés quasiment purs, zoomé en  $2\theta$  entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

### 3.2.2. Double imprégnation

Dans les synthèses précédentes, l'impureté majoritairement présente étant le composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , il est possible d'en déduire que lors du traitement thermique, le lanthane du sol a tendance à réagir en partie avec le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avant de réagir avec le silicium, ce qui forme l'impureté en plus de l'oxyapatite.

Pour éviter cette formation d'impureté, une deuxième méthode de synthèse a été envisagée. Celle-ci se base sur une double imprégnation des particules de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Dans un premier temps, la poudre du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est mélangée, par broyage manuel, à une portion de la solution de TEOS dans le propanol (avant l'ajout de la source de lanthane) pour former une première couche de précurseur de silice autour des grains et ainsi limiter leur réaction avec le lanthane ajouté ultérieurement. Dans un second temps, le sol de préparation de l'oxyapatite est terminé en ajoutant le  $\text{La}_2\text{O}_3$  et l'acide nécessaire à sa dissolution au restant de solvant et de TEOS (dans des proportions stœchiométriques nécessaires pour former l'oxyapatite, en prenant en compte la portion de silicium déjà ajoutée à la poudre de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ). Dans un troisième temps, une quantité précise de ce sol est ajoutée, avec un broyage manuel, à la poudre déjà imprégnée. Suite à cette deuxième imprégnation, le mélange est séché puis subit un traitement thermique pour former l'oxyapatite.

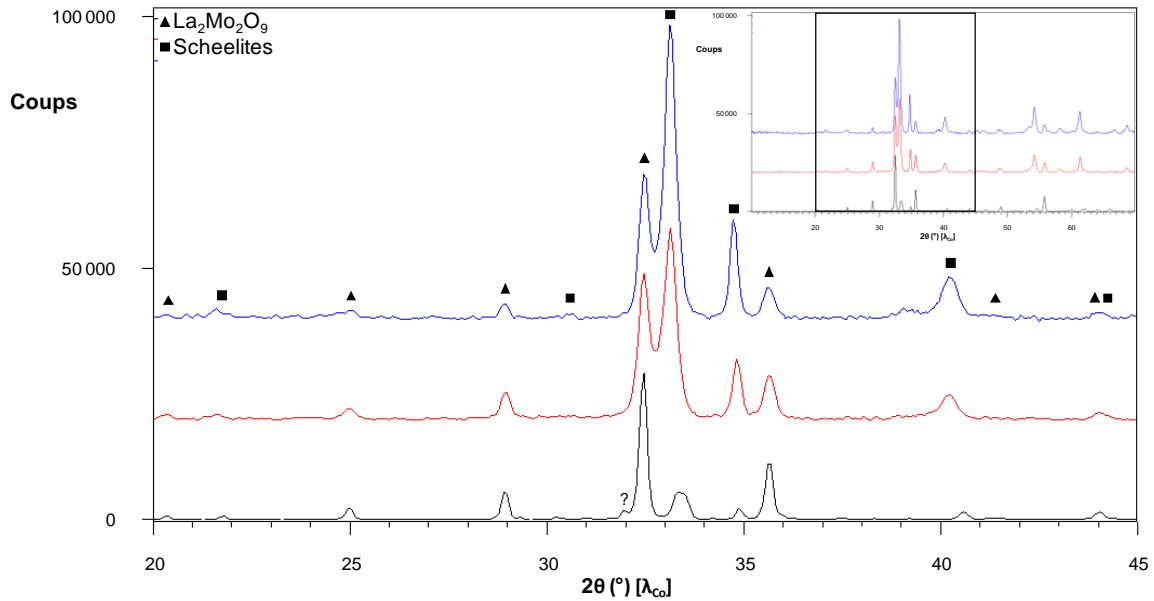


Figure 3.22. Diagrammes de diffraction des rayons X de routine des produits obtenus par synthèses par double imprégnation zoomés en  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart.

Les synthèses ainsi réalisées n'ont pas permis d'obtenir les deux composés désirés. Dans tous les cas, bien que le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  soit présent dans le produit final, il n'y a pas eu formation de l'oxyapatite. En revanche, ces synthèses se sont tout de même révélées particulièrement intéressantes en raison de la nature des phases secondaires présentes dans les produits finaux. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 3.22) des produits en question présentent des raies proches de celles de la scheelite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Il pourrait donc potentiellement s'agir d'autres scheelites dérivées du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Ces résultats sont ainsi à l'origine d'une étude qui sera présentée dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Cette méthodologie utilisant deux imprégnations successives n'est donc pas adaptée à la réalisation des architectures de type core-shell recherchées. La méthode précédente à une seule imprégnation était plus efficace. Il est à noter que dans les deux cas présentés, les volumes de solutions utilisés pour réaliser les imprégnations sont de l'ordre du millilitre. Il n'est donc pas possible aux concentrations utilisées de tenter une imprégnation en plongeant la poudre du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dans le sol intermédiaire de la synthèse sol-gel de l'oxyapatite.

### 3.2.3. Microstructure des poudres

Bien que présentant quelques traces d'impuretés, les produits obtenus par les synthèses par simple imprégnation contiennent principalement le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et l'oxyapatite. Des observations par microscopie électronique en transmission ont donc été réalisées pour vérifier si ces deux composés



s'organisaient bien selon la microstructure core-shell recherchée. Les figures 3.23 et 3.24 présentent les images de deux cristallites différents obtenues lors de ces observations.

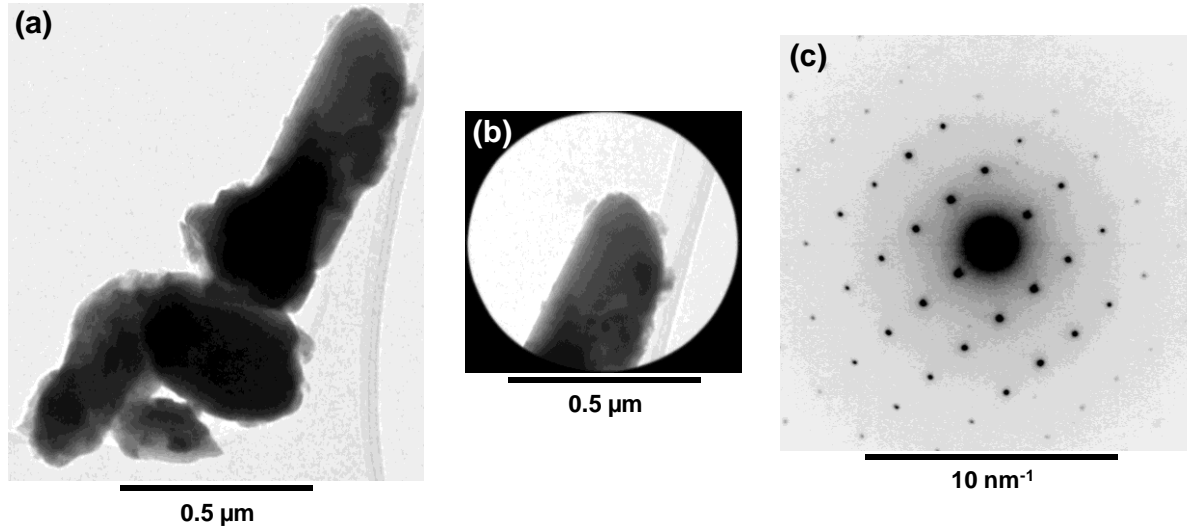


Figure 3.23. Clichés MET de grains (a) présentés en entier et (b) concentré sur l'extrémité du grain du haut pour réalisation de diffraction électronique. (c) Cliché de diffraction électronique.

La diffraction électronique réalisée sur l'extrémité du grain présenté en figure 3.23 (c) permet de constater qu'il s'agit essentiellement d'un cristallite du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . En effet, il n'y a que très peu de taches de diffraction, en plus de celles d'un plan de la variété  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  basse température (la forme  $\beta$  étant cubique, les taches de diffraction formeraient des carrés si elle était présente). Ce plan est difficilement indexable de par la maille monoclinique et le groupe d'espace ne contenant que peu de conditions d'extinctions. Il y a donc de nombreuses possibilités de plans pour chaque tâche présente sur le cliché. En revanche, ce qui est étonnant dans ce cliché est la faible densité des tâches alors que la forme  $\alpha$  possède une surstructure  $2 \times 3 \times 4$  qui devrait multiplier le nombre de tâches observées. Cela pourrait être dû à un phénomène déjà observé préalablement au laboratoire sur le composé  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  : une disparition des tâches de surstructure après exposition sous le faisceau concentré d'électrons. Les tâches supplémentaires à ce plan sont probablement dues à la matière qui est observable sur certaines zones de la surface du grain central.

Le cliché de diffraction présenté en figure 3.24, correspond principalement à une maille hexagonale dont l'indexation des plans a permis de mettre en évidence de nombreuses extinctions correspondant aux conditions de réflexions du groupe d'espace  $P6_3/m$  ( $00l : l=2n$  ;  $hkl : h-k=3n+1$  et  $h-k=3n+2$ ), soit à celles de l'oxyapatite. La rare présence de taches de faible intensité montre que ce deuxième cristallite est également peu recouvert.

La microscopie a ainsi permis de montrer que bien que les synthèses aient formé les deux composés, ceux-ci ne semblent pas disposés en microstructuration type core-shell. En effet, les produits finaux comportent à la fois des grains de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et des grains d'oxyapatite majoritairement séparés

les uns des autres. La présence de grains présentant l'architecture core-shell n'est pas exclue totalement mais elle n'a pas été mise en évidence.

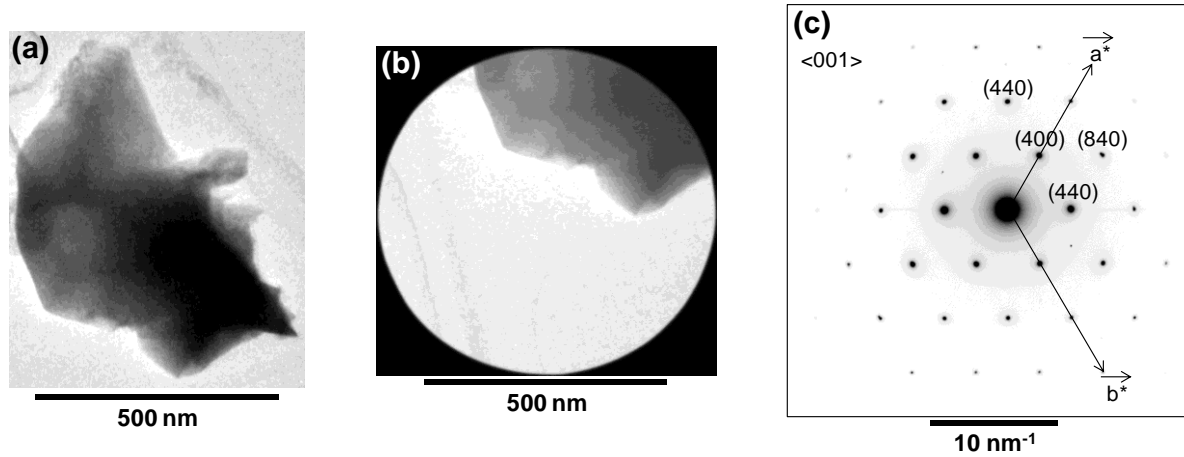


Figure 3.24. Clichés MET d'un cristallite (a) présenté en entier et (b) concentré sur une extrémité pour réalisation de diffraction électronique. (c) Cliché de diffraction électronique.

### 3.3. Etude des propriétés de conduction

Les propriétés de conduction des produits obtenus par la méthode de synthèse par simple imprégnation ont été déterminées. Une architecture core-shell n'ayant pas été obtenue, les résultats ne correspondront pas aux propriétés de tels composites. Néanmoins, cette mesure est intéressante car elle va permettre une future comparaison entre les propriétés d'un mélange simple du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et de l'oxyapatite (comme c'est le cas ici) et celles des architectures type core-shell lorsqu'elles seront réalisées.

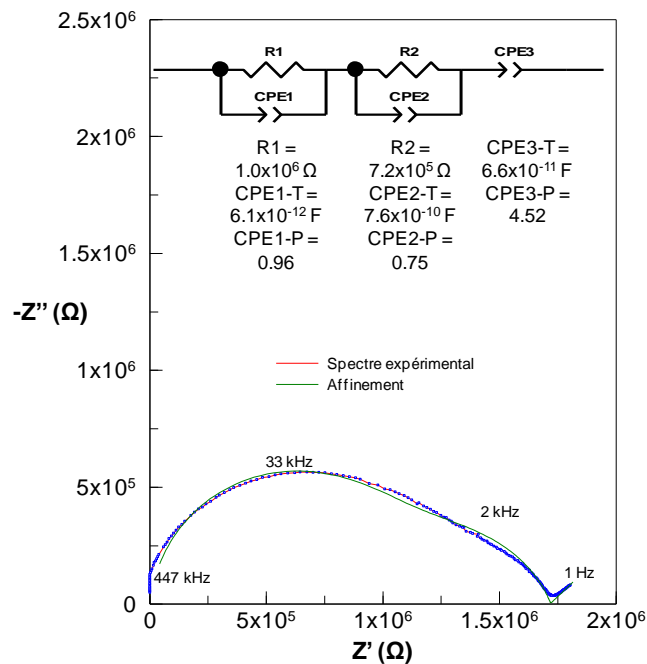


Figure 3.25. Spectre d'impédance dans le plan de Nyquist du produit de la synthèse par simple imprégnation de composition  $2/3 \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - 1/3$  Oxyapatite à  $400^\circ\text{C}$  et le résultat de son affinement selon le circuit équivalent présenté.

Cette étude des propriétés de conduction a été réalisée entre  $300^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  sous air sec dans une gamme fréquentielle allant de  $1\text{MHz}$  à  $1\text{Hz}$  sur une pastille d'une compacité estimée à  $82\%$  (la masse volumique théorique du produit ayant été estimée comme étant la moyenne pondérée par leurs pourcentages massiques des masses volumiques des composés  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ). La figure 3.25 présente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist de ce composé à la température de  $400^\circ\text{C}$ . Un affinement a été réalisé en utilisant un circuit équivalent correspondant à deux systèmes « résistance – CPE en parallèle » placés en série avec une troisième CPE. Les deux demi-cercles imbriqués du diagramme possèdent des fréquences caractéristiques assez faibles de  $33\text{ kHz}$  et  $2\text{ kHz}$ , ce qui confirme le caractère ionique de la conductivité. Pour les températures les plus élevées, il n'était plus possible d'affiner les diagrammes car ceux-ci ne possédaient plus cette forme caractéristique de demi-cercle(s). En effet, seule l'extrémité à plus basse fréquence du demi-cercle est visible avant une très forte polarisation aux électrodes. Les résistances à ces températures ont donc été déterminées en prenant l'intersection de l'axe des abscisses avec les droites de polarisation aux électrodes.

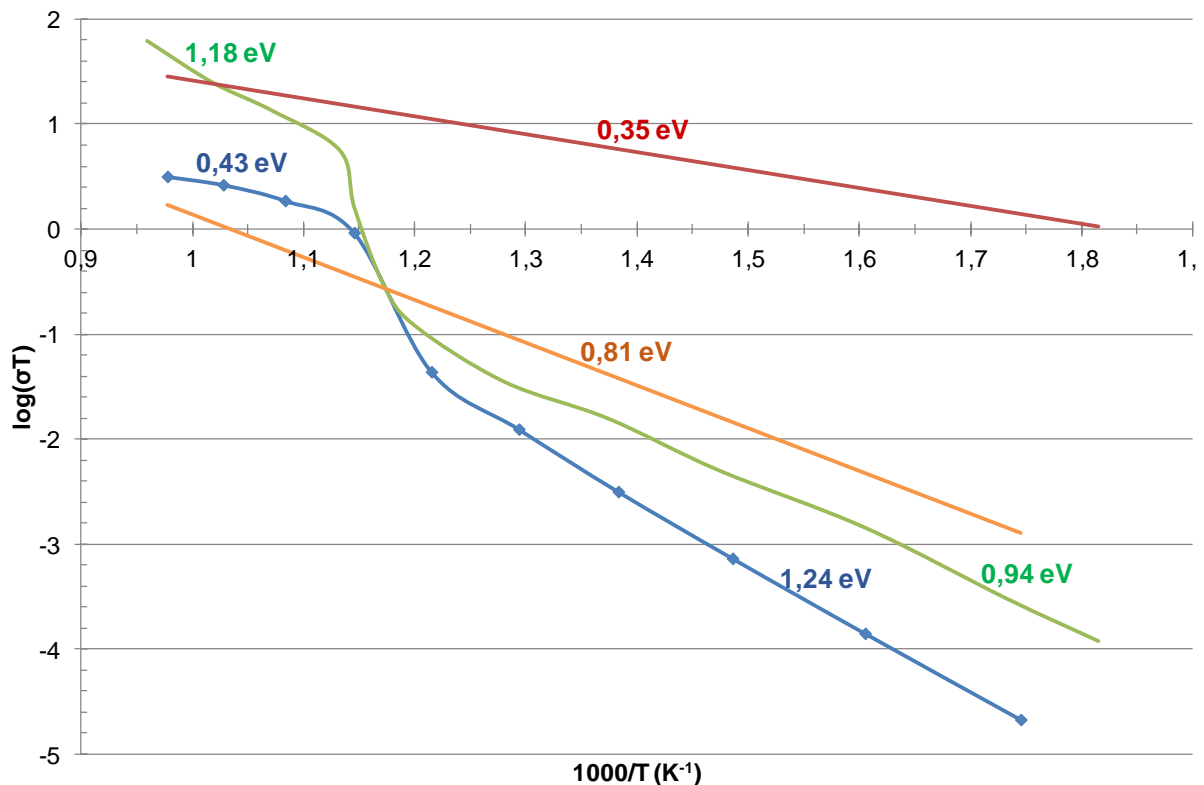


Figure 3.26. Tracés d'Arrhenius de la conductivité du produit d'une synthèse par simple imprégnation de la composition  $2/3 \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - 1/3$  Oxyapatite (courbe bleue) comparée à la conductivité du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pur préparé par la voie polyol (courbe verte) et à celles de l'oxyapatite  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  de façon tridimensionnelle<sup>7</sup> (courbe orange) et monodirectionnelle selon l'axe  $\vec{c}$ <sup>8</sup> (courbe rouge).

La figure 3.26 présente le tracé d'Arrhénius du produit obtenu par simple imprégnation ainsi que, pour comparaison, ceux des deux composés présents dans le mélange (tracé expérimental réalisé à l'IMMM pour le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et tracés déduits des études de Huang *et al.*<sup>7</sup> et de Fukuda *et al.*<sup>8</sup> pour l'oxyapatite  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ).

Il semble que la conductivité du mélange des deux phases suit globalement l'évolution de celle du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec des valeurs proches de la phase la moins conductrice du mélange à chaque température. Aux basses températures, les valeurs de conductivités du composite sont inférieures à celles des deux composés tandis qu'aux plus hautes températures, elles sont comprises entre les deux. En effet, au-dessus de la température de transition de phase du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , la conductivité du mélange lui reste inférieure tandis qu'elle est légèrement supérieure à celle de l'oxyapatite (l'écart reste toutefois inférieur à un ordre de grandeur). On constate par ailleurs que la conductivité du mélange égale celle du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  aux alentours de la température de transition de phase de ce dernier. Par comparaison, les propriétés de conduction selon le seul axe  $\vec{c}$  de l'oxyapatite sont largement supérieures à celles du mélange des deux phases.

### Remarque :

*Les synthèses n'ayant pas permis d'obtenir des composés présentant l'architecture core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – Oxyapatite, les analyses de leur comportement en milieu réducteur n'ont pas été réalisées, l'oxyapatite ne pouvant pas ou très peu protéger le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  de l'atmosphère réductrice.*

## 4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, la réalisation de deux architectures de type core-shell ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  –  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  – Oxyapatite) a été tentée.

En ce qui concerne les composites à coquille de silice amorphe, le grain de cœur n'est pas totalement enrobé par la couche amorphe, mais plutôt recouvert par endroits. Cela n'entraîne donc pas la protection contre la réduction recherchée et au contraire, la cinétique de réduction est augmentée. Des études plus poussées concernant cette réduction plus rapide devront être menées pour permettre de comprendre l'origine de ce phénomène.

Pour la réalisation d'architecture core-shell à base d'oxyapatite, plus délicate à mettre en œuvre en raison des stabilités thermiques différentes des deux matériaux, les résultats préliminaires sont plutôt encourageants. En effet, une méthode de synthèse se basant sur la simple imprégnation de particules de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par le sol précurseur de la synthèse sol-gel de l'oxyapatite permet d'obtenir les deux composés désirés. Néanmoins, cette méthode n'est pas tout à fait reproductible et ne permet pas d'aboutir à un produit sans impureté. Des modifications, peut-être même minimales, du protocole

devraient permettre son optimisation. Ces modifications devront également permettre l'enrobage des grains du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par la couche d'oxyapatite et non pas la formation d'un simple mélange de grains des deux composés, comme observé à cette étape. Il pourrait être intéressant de fonctionnaliser les grains de cœur pour que la formation de l'oxyapatite se fasse à leur surface en formant des liaisons permettant une accroche chimique sur l'ensemble de la surface des grains. Il pourra également être intéressant de tester une autre méthode de synthèse comme la méthode de Stöber modifiée qui pourrait être une bonne candidate.

Concernant les propriétés de conduction du mélange des deux composés, elles semblent rester proches du moins conducteur des deux. Il faudra déterminer si ce comportement peut être modifié dans le cas de l'obtention d'une architecture core-shell. Finalement, le comportement des composites en milieu réducteur devra être étudié afin de vérifier s'il y a bien un effet protecteur de la coquille d'oxyapatite.

## Références

- (1) Buvat, G.; Sellemi, H.; Ravella, U. K.; Barré, M.; Coste, S.; Corbel, G.; Lacorre, P. Reduction Kinetics of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and Phase Evolution during Reduction and Reoxidation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2522–2533.
- (2) Iwata, T.; Fukuda, K.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Structural Change of Oxide-Ion-Conducting Lanthanum Silicate on Heating from 295 to 1073 K. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1523–1529.
- (3) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G. Interstitial Oxygen Conduction in Lanthanum Oxy-Apatite Electrolytes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1142–1149.
- (4) Wang, S. F.; Hsu, Y. F.; Liao, Y. Le; Yang, T. T.; Jasinski, P. Effects of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{B}^{3+}$  Substitutions on the Electrical Properties of  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  Ceramics. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48* (10), 6287–6297.
- (5) Pons, A.; Jouin, J.; Béchade, E.; Julien, I.; Masson, O.; Geffroy, P. M.; Mayet, R.; Thomas, P.; Fukuda, K.; Kagomiya, I. Study of the Formation of the Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  Synthesized from a Lanthanum Oxycarbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . *Solid State Sci.* **2014**, *38*, 150–155.
- (6) Tao, S.; Irvine, J. T. S. Preparation and Characterisation of Apatite-Type Lanthanum Silicates by a Sol-Gel Process. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1245–1258.
- (7) Huang, Z.; Li, B.; Liu, J. Molten-Salt Synthesis of Oxyapatite  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  Powders as Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2010**, *207* (10), 2247–2251.
- (8) Fukuda, K.; Asaka, T.; Hamaguchi, R.; Suzuki, T.; Oka, H.; Berghout, A.; Béchade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Oxide-Ion Conductivity of Highly c-Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5474–5483.

Chapitre 4 :  
Etude du diagramme de  
phases ternaire  
 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$





## Sommaire

1. But de l'étude et méthodologie .....	127
2. Choix des réactifs .....	128
2.1. Sources de lanthane et de molybdène .....	128
2.2. Sources de silicium .....	128
2.2.1. Utilisation de l'orthosilicate de tétraéthyle .....	129
2.2.2. Utilisation de silice cristallisée .....	130
3. Exploration du diagramme ternaire .....	131
3.1. Domaine à mélanges de phases déjà connues .....	134
3.2. Domaine à phases pauvres en lanthane .....	136
3.2.1. Le point BO .....	137
3.2.2. Le point DO .....	137
3.2.3. Le point FM .....	138
3.2.4. Le point GK .....	138
3.2.5. Le point LG .....	140
3.3. Domaine incluant une nouvelle phase pauvre en silicium .....	141
4. Discussion .....	148
4.1. Réactivité des oxydes élémentaires .....	148
4.2. Limites de la diffraction des rayons X pour l'identification des phases .....	151
4.2.1. Phases riches en lanthane .....	151
4.2.2. Phases riches en molybdène .....	153
4.2.3. Orientation préférentielle .....	154
4.2.4. Multiplicité des formes de l'oxyde de base $\text{SiO}_2$ .....	157
4.3. Perte de molybdène .....	159
4.4. Les molybdates de lanthane réduits : une piste ? .....	161
5. Conclusion .....	167
Références .....	169



Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude du diagramme de phase ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ . Le but de celle-ci sera présenté dans un premier temps avant que nous abordions la question des réactifs utilisés, notamment pour la source de silicium pour laquelle un changement a été nécessaire. Les résultats de l'étude seront donnés et un diagramme de phase le plus complet possible sera représenté. En deuxième partie, une analyse de l'ensemble des problèmes rencontrés (et qui nous ont empêchés d'obtenir des phases pures), sera discutée avant une conclusion proposant des solutions pour y remédier.

## 1. But de l'étude et méthodologie

Le but de cette étude est de rechercher la présence d'éventuelles nouvelles phases dans le diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ . Pour ce faire, un maillage triangulaire de points équidistants de 5% en composition molaire a été utilisé comme base stœchiométrique des points référents pour l'exploration du diagramme. Dans celui-ci, présenté en figure 4.1, chaque point du maillage est repéré par un couple de lettres défini de la manière suivante :

- la première lettre désigne un rang parallèle à l'axe  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ , le rang le plus proche de l'axe étant A, puis B, C, D... jusqu'à R, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cet axe vers  $\text{SiO}_2$ ,
- la seconde lettre se définit de la même manière que la première, mais par rapport à l'axe  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

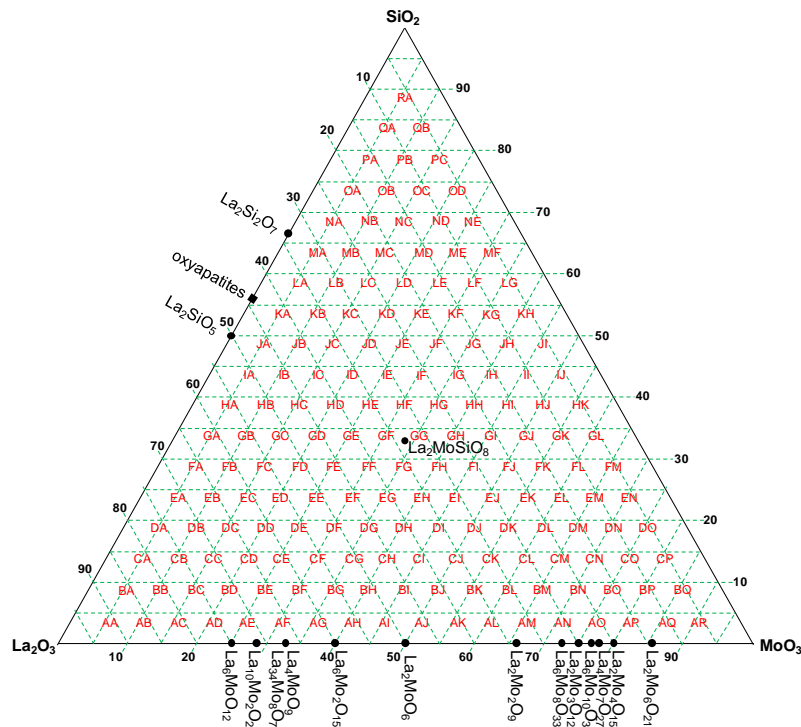


Figure 4.1. Le diagramme de phase ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  incluant les phases déjà connues, et le maillage initial utilisé pour son exploration.

Pour chaque point sélectionné, un mélange intime des oxydes élémentaires correspondant à sa stœchiométrie est chauffé à des températures de plus en plus hautes, avec refroidissement, broyage et enregistrement de diagramme de diffraction des rayons X après chaque palier thermique (généralement de 12h). Lorsque le mélange a atteint une température suffisamment élevée pour réagir, son diagramme de diffraction des rayons X montre généralement un mélange de phases déjà connues du diagramme parmi les plus proches du point (voir les formules sur figure 4.1, et les diagrammes de diffraction correspondants dans le chapitre 1). Pour quelques points sondés, des raies de diffraction supplémentaires apparaissent, ne correspondant à aucun composé répertorié du système dans la base de données de référence ICSD. Elles sont signe de la présence d'une phase inconnue dont la composition se situe dans le voisinage du point. Si l'on veut connaître la formulation exacte du composé inconnu et l'isoler pur, il est alors nécessaire de réaliser des synthèses supplémentaires proches du point initial.

Au total pour cette étude (en excluant la zone des scheelites qui sera abordée dans le chapitre 5), une soixantaine de compositions ont été testées, avec parfois plusieurs synthèses par composition.

## 2. Choix des réactifs

### 2.1. Sources de lanthane et de molybdène

Les oxydes de lanthane et de molybdène étant généralement très réactifs, comme des travaux antérieurs et les nombreuses études du laboratoire dans le système  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  l'ont montré et confirmé, ces deux réactifs ont été utilisés tout au long de l'étude du diagramme ternaire. Les deux précautions suivies pour leur usage sont un pré-recuit de l'oxyde de lanthane pendant une nuit à 1000°C avant pesage afin d'éliminer toute trace d'hydroxy-carbonate, et une première température de réaction entre oxydes autour de 500°C. En effet l'oxyde de molybdène commençant à se sublimer à basse température, il est nécessaire de l'engager dans un molybdate de lanthane plus stable afin d'éviter cette sublimation.

### 2.2. Sources de silicium

En ce qui concerne le silicium, deux réactifs différents ont été utilisés au cours de l'étude. Dans un premier temps, il s'est agit de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), avant de le remplacer dans un second temps par du  $\text{SiO}_2$  cristallisé.

### 2.2.1. Utilisation de l'orthosilicate de tétraéthyle

L'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , ou silice, est beaucoup moins réactif que l'oxyde de molybdène avec l'oxyde de lanthane, comme en témoignent les températures de préparation élevées des silicates de lanthane connus, pour obtenir des phases pures ( $1500^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5^1$ ,  $1350^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  de la solution solide d'oxyapatite<sup>2</sup> ou encore  $1600^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7^3$ ). Afin d'augmenter la réactivité, une source liquide de silicium sous forme d'alcoxyde, l'orthosilicate de tétraéthyle  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  ou plus simplement  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , communément appelé TEOS a été utilisée dans un premier temps. Une quinzaine de compositions ont ainsi été réalisées avec ce réactif (voir tableau 4.1). Le liquide était simplement broyé avec les deux oxydes solides dans les proportions (en équivalent oxyde) nécessaires à la composition recherchée.

Tableau 4.1. Compositions du diagramme ternaire préparées à partir de TEOS comme source de silicium. Celle-ci est ramenée en équivalent  $\text{SiO}_2$  (% molaire).

Points	Compositions $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{SiO}_2$ (mol%)	Températures de recuit ( $^\circ\text{C}$ )
AE	70-25-5	1200,1300,1400
AF	65-30-5	1300,1400
BD	70-20-10	1200,1300,1400
BE	65-25-10	1200,1300,1400
BF	60-30-10	1000,1100,1200,1300,1400
CC	70-15-15	1200,1300,1400
CD	65-20-15	1200,1300,1400
CE	60-25-15	1000,1100,1200,1300,1400,1460,1500
CF	55-30-15	1000,1100,1200,1300,1400,1460
DA	65-15-20	1300,1400,1500
DB	70-10-20	1300,1400,1500
DC	65-15-20	1300,1400
DD	60-20-20	1000,1100,1200,1300,1400,1460,1500
DE	55-25-20	1000,1100,1200,1300,1400
EA	70-5-25	1300,1400,1500

Néanmoins, un problème s'est posé avec l'utilisation du TEOS comme source de silicium. En effet, toutes les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les différentes synthèses présentaient un bruit de fond plus ou moins marqué pouvant laisser penser à la présence d'un composé amorphe dans le mélange. La quantité de phase amorphe a donc été quantifiée par diffraction des rayons X avec étalon interne.

Cette analyse a été réalisée sur un échantillon correspondant à la composition du point CE sur le diagramme ternaire (60%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 25%  $\text{MoO}_3$ , 15%  $\text{SiO}_2$ ). D'après l'identification de phases réalisée sur le produit obtenu après une succession de traitements thermiques (le dernier étant de 12h à  $1300^\circ\text{C}$ ), le mélange contient les composés  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Selon les modalités de choix de l'étalon interne (Cf chapitre 2, partie 2.1.4), l'oxyde d'étain (IV)  $\text{SnO}_2$  a été utilisé. Un mélange

contenant, en masse, 85% d'échantillon et 15% de  $\text{SnO}_2$  a été réalisé et analysé par diffraction des rayons X. La figure 4.2 représente l'affinement réalisé et la quantification qui en résulte ( $R_{\text{wp}} = 4.57\%$ ).

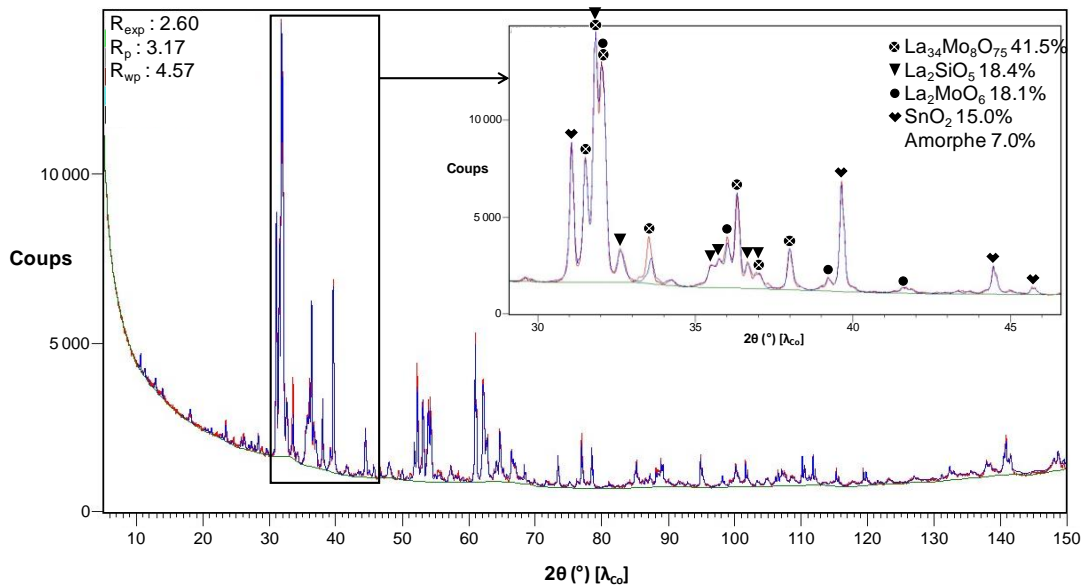


Figure 4.2. Quantification (%massique) de phase amorphe dans un mélange de composition CE avec utilisation de  $\text{SnO}_2$  comme étalon interne. Le diagramme expérimental est en rouge et le simulé en bleu.

L'analyse a ainsi montré que dans cet échantillon il y avait environ  $7 \pm 5\%$  (incertitude inhérente à l'affinement par le logiciel) massique de phase amorphe dans l'échantillon. Cela montre donc qu'il y a bien présence d'une part assez importante d'une phase amorphe dans les mélanges synthétisés à partir de TEOS. En cas d'apparition de nouvelle phase cristallisée, la présence d'une phase amorphe de composition/quantité inconnue pose problème, car elle ne permet pas de localiser la nouvelle phase dans le diagramme ternaire, et donc d'en déterminer la composition. Nous sommes donc revenus sur notre choix initial de source de silicium.

### 2.2.2. Utilisation de silice cristallisée

Malgré l'inconvénient du peu de réactivité de la silice cristallisée, le fait de partir de trois réactifs cristallisés limite le risque de présence d'un verre de silice dans les produits obtenus après les traitements thermiques. Pour vérifier cette absence de phase amorphe, une quantification a également été réalisée sur une composition préparée à partir de quartz. Il n'a pas été possible d'utiliser le produit obtenu pour le point CE comme dans le cas avec le TEOS car celui-ci contenait une phase inconnue dans les bases de données. Il était donc impossible de quantifier celle-ci et par conséquent la quantité de phase amorphe. Un autre point a donc dû être choisi, il s'agit du point BJ du diagramme ternaire (40%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 50%  $\text{MoO}_3$ , 10%  $\text{SiO}_2$ ). D'après l'identification de phases réalisée sur le produit obtenu après une succession de traitements thermiques (le dernier étant de 12h à  $1300^\circ\text{C}$ ), le mélange contient

les composés  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  et  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ . L'oxyde d'étain (IV)  $\text{SnO}_2$  a, de nouveau, été utilisé comme étalon interne. Pour cette quantification, 25% en masse d'étalon ont été utilisés lors de la mesure. L'affinement et la quantification réalisés ( $R_{\text{wp}} = 3.38\%$ ) sont montrés sur la figure 4.3. Cette analyse a prouvé que l'échantillon ne contenait pas de phase amorphe. Même si cela ne constitue pas une garantie absolue d'absence de phase vitreuse dans tout le diagramme ternaire, le quartz a été utilisé comme source de silicium lors de l'étude ultérieure.

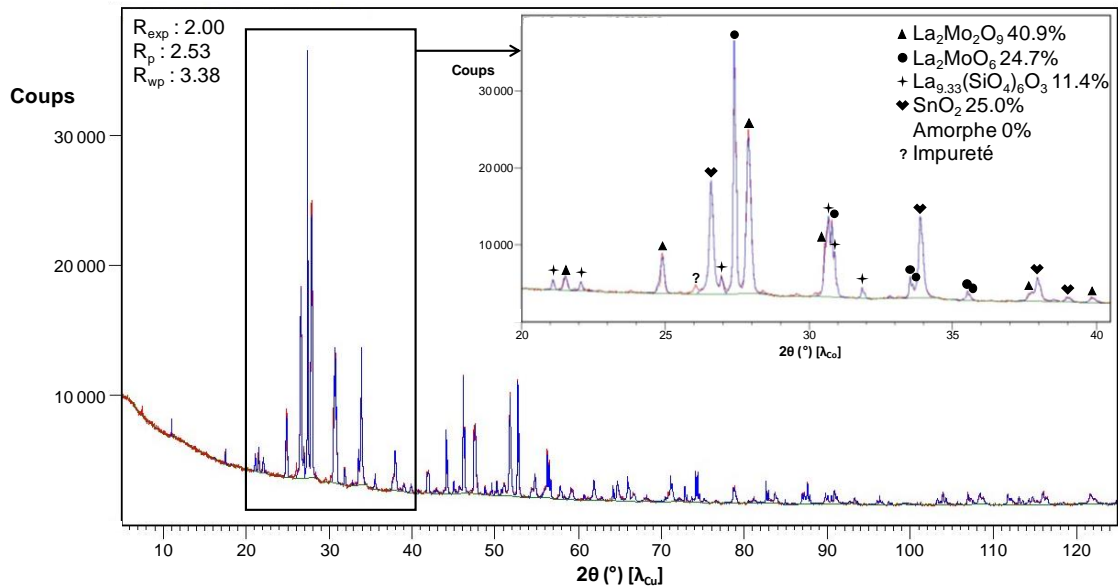


Figure 4.3. Quantification de l'amorphe dans un mélange de composition BJ avec utilisation de  $\text{SnO}_2$  comme étalon interne. La courbe rouge est le diagramme expérimental tandis que la bleue est celui simulé.

### 3. Exploration du diagramme ternaire

Le tableau 4.2 donne la liste des mélanges  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  effectués et soumis à des températures croissantes, avec refroidissement, broyage et enregistrement de diagrammes de diffraction des rayons X entre chaque température. Dans la dernière colonne du tableau figurent, pour les compositions concernées, les températures des recuits après lesquels ont été observées de nouvelles réflexions non identifiées. Ces "nouvelles phases" ont été regroupées en 3 catégories :

- O pour une phase dans une zone pauvre en silicium de type structural stable dans le domaine thermique où elle a été observée (autour de 1300 – 1400°C);
- \* pour un groupe de phases différentes dans une zone pauvre en lanthane, observées à plus basse température que la phase O et dans un domaine thermique assez large, avec des caractéristiques cristallographiques différentes ou évoluant avec la température;
- ? pour deux cas isolés qui ne seront pas évoqués dans cette partie 3, mais discutés dans la partie 4.4 de ce chapitre.

Les points ayant fait l'objet d'une synthèse sont représentés sur le diagramme ternaire de la figure 4.4, en noir si aucune nouvelle phase n'a été observée, ou en couleur dans le cas contraire.

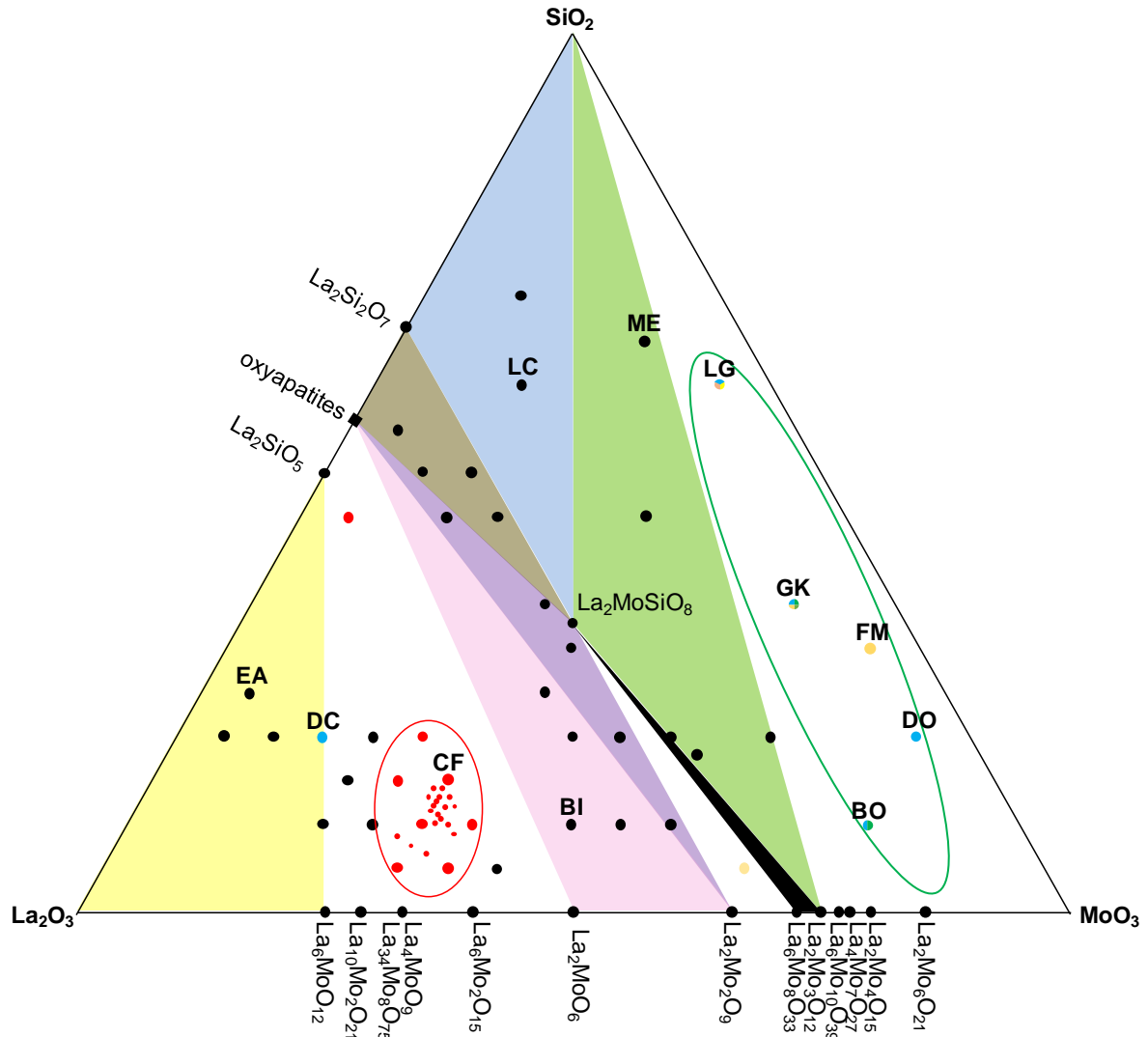


Figure 4.4. Diagramme de phase ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$ . Les points représentent les compositions effectivement préparées. Les points noirs correspondent à un mélange de phases connues correspondant aux sommets des zones triangulaires colorées auxquelles ils appartiennent. Les points de couleur à l'intérieur des ovales indiquent la présence de nouvelles phases.

Dans la suite de cette partie, sont présentés successivement les trois domaines du diagramme, d'abord celui contenant des compositions sans nouvelle phase, puis ceux des nouvelles phases pauvres en lanthane, et de la nouvelle phase pauvre en silicium.



Tableau 4.2. Compositions du diagramme ternaire préparées à partir de mélanges  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  portées aux températures de recuit indiquées, et nouvelles phases observées.

Points	Compositions $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ (mol%)	Températures de recuit (°C)	Nouvelles phases(T°C)
AF	65-30-5	1300,1400,1500	O(1400)
AG	60-35-5	1300,1400,1500	O(1300-1400)
AH	55-40-5	1000,1100,1200,1300	/
AM	30-65-5	800	/
BD	70-20-10	1300,1400,1500	/
BE	65-25-10	1300,1400,1500	/
BF (x4)	60-30-10	800,1000,1100,1200,1300,1400,1500	O(1000-1400)
BG	55-35-10	1300,1400,1500	O(1300,1400)
BI	45-45-10	1000,1100,1200,1300	/
BJ	40-50-10	1000,1100,1200,1300	/
BK	35-55-10	1000,1100,1200,1300	/
BO	15-75-10	600,700,800,900	*(800),*(900)
CD	65-20-15	1300,1400,1500	/
CE	60-25-15	1300,1400,1500	O(1400)
CF	55-30-15	1300,1400,1500	O(1300,1400)
CK-DJ-DK	31.67-51.67- 16.67	800	/
DA	65-15-20	1300,1400,1500	/
DB	70-10-20	1300,1400,1500	/
DC	65-15-20	1300,1400,1500	?(1400,1500)
DD	60-20-20	1300,1400,1500	/
DE	55-25-20	1300,1400,1500	O(1400)
DH	40-40-20	1000,1100,1200,1300,1400	/
DI	35-45-20	1000,1100,1200,1300,1400	/
DJ	30-50-20	800,900,1000,1100	/
DL	20-60-20	600,700,800,900,1000	/
DO	5-75-20	600,700	*(600),*(700)
EA	70-5-25	1300,1400,1500	/
EG	40-35-25	1000,1100,1200,1300,1400	/
FG	35-35-30	1000,1100,1200,1300	/
FM	5-65-30	1000	?(1000)
GF	35-30-35	1000,1100,1200,1300,1400	/
GK	10-55-35	500,600,700,800,900,1000,1100	*(800),*(900) *(1000),*(1100)
IA	50-5-45	1000,1100,1200,1300,1400	O(1400)
IC	40-15-45	1000,1100,1200,1300,1400	/
ID	35-20-45	1400,	/
IG	30-35-45	600,700,800,900,1000,1100	/
JB	40-10-50	1000,1100,1200,1300,1400	/
JC	35-15-50	1000,1100,1200,1300,1400	/
KA	40-5-55	1400	/
LC	25-15-60	1000,1100,1200	/
LG	5-35-60	600,700,800,900,1000,1100	*(700),*(900) *(1000,1100)
ME	10-25-65	600,700,800,900,1000,1100,1200	/
NB	20-10-70	600,700,800,900,1000,1100,1200	/

### 3.1. Domaine à mélanges de phases déjà connues

Les préparations de ce domaine, le plus vaste du diagramme ternaire, sont caractérisées à basse température par des diagrammes de diffraction des rayons X présentant un mélange des produits de départ et de phases déjà connues du diagramme, signes de réactions incomplètes dues à une température de recuit trop basse et/ou un temps de recuit insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Lorsque la température de recuit est plus élevée, les oxydes élémentaires disparaissent au profit de phases binaires déjà connues. Dans la plupart des cas le mélange est triphasé, les trois phases correspondant aux sommets d'un triangle à l'intérieur duquel se situe le point représentatif de la composition. La figure 4.4 montre les diverses zones triangulaires triphasées identifiées dans le diagramme pour des températures de traitement thermique entre 1300°C et 1500°C. Il faut toutefois noter que certaines phases connues des diagrammes binaires (par exemple  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ ) ont des températures de décomposition inférieures à 1500°C, entraînant une modification thermique des zones triphasées, dont le détail ne sera pas donné ici. Par ailleurs, lorsque le point représentatif d'une composition se situe sur un côté de triangle, le mélange obtenu est biphasé plutôt que triphasé et les deux phases en questions sont celles aux extrémités du côté en question du triangle.

Les figures 4.5 à 4.8 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X de quelques points représentatifs choisis parmi les principales zones triphasées du diagramme ternaire.

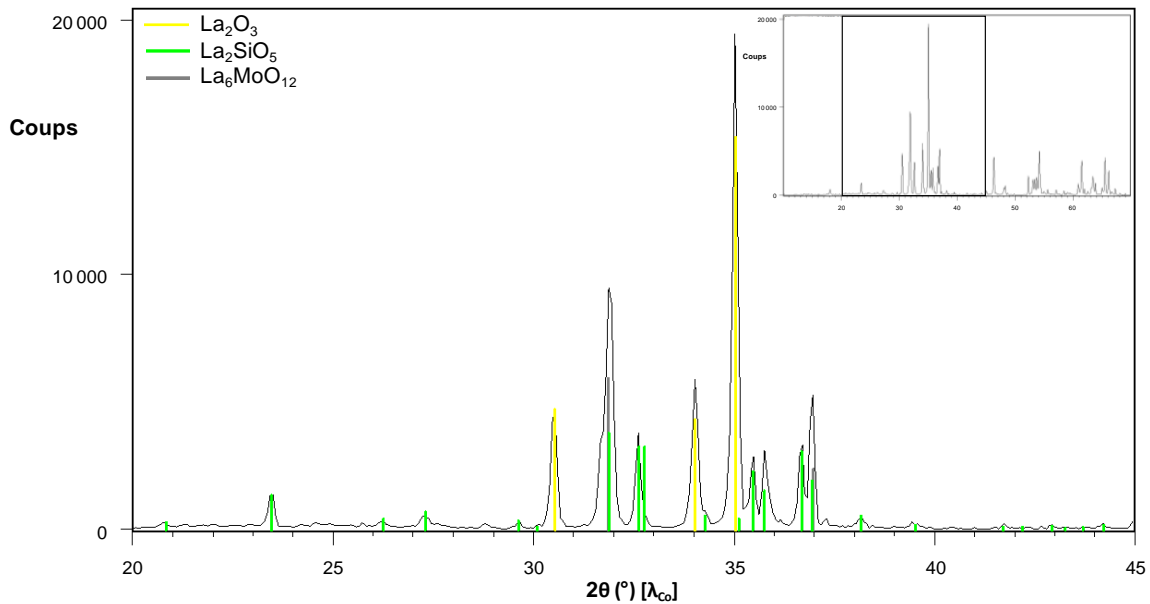


Figure 4.5. Identification de phases pour le point EA du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 1400°C sur un diagramme de routine zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

La figure 4.5 présente un point représentatif (EA) de la zone triphasée  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}_6\text{MoO}_{12} - \text{La}_2\text{SiO}_5$  (en jaune sur la figure 4.4).

La figure 4.6 présente un point représentatif (BI) de la zone triphasée  $\text{La}_2\text{MoO}_6 - \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Oxyapatite}$  (en rose sur la figure 4.4).

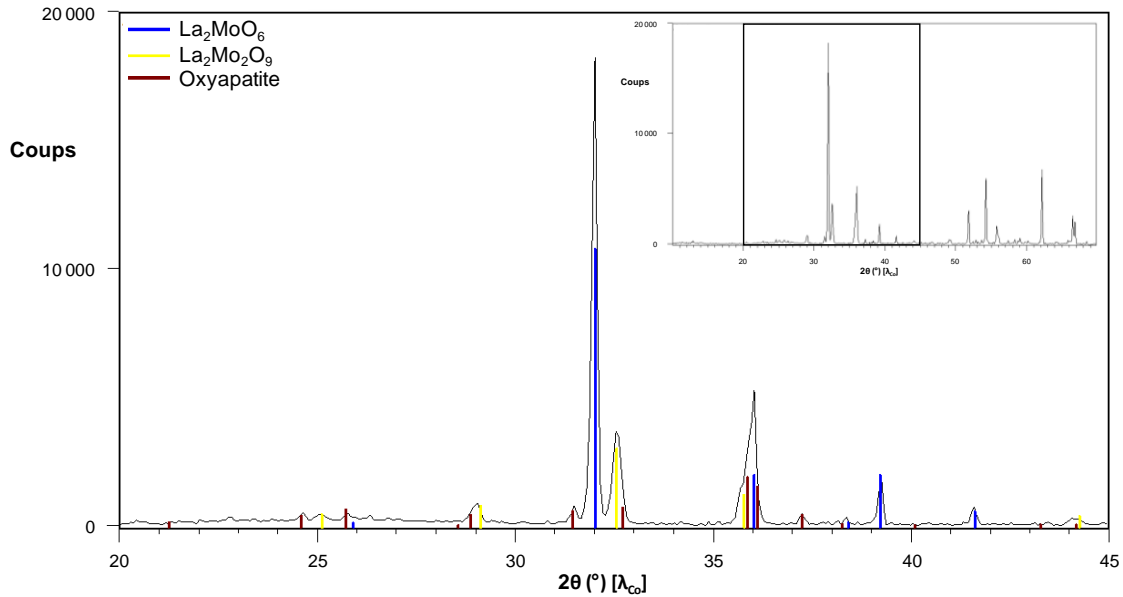


Figure 4.6. Identification de phases pour le point BI du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 1300°C sur un diagramme de routine zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

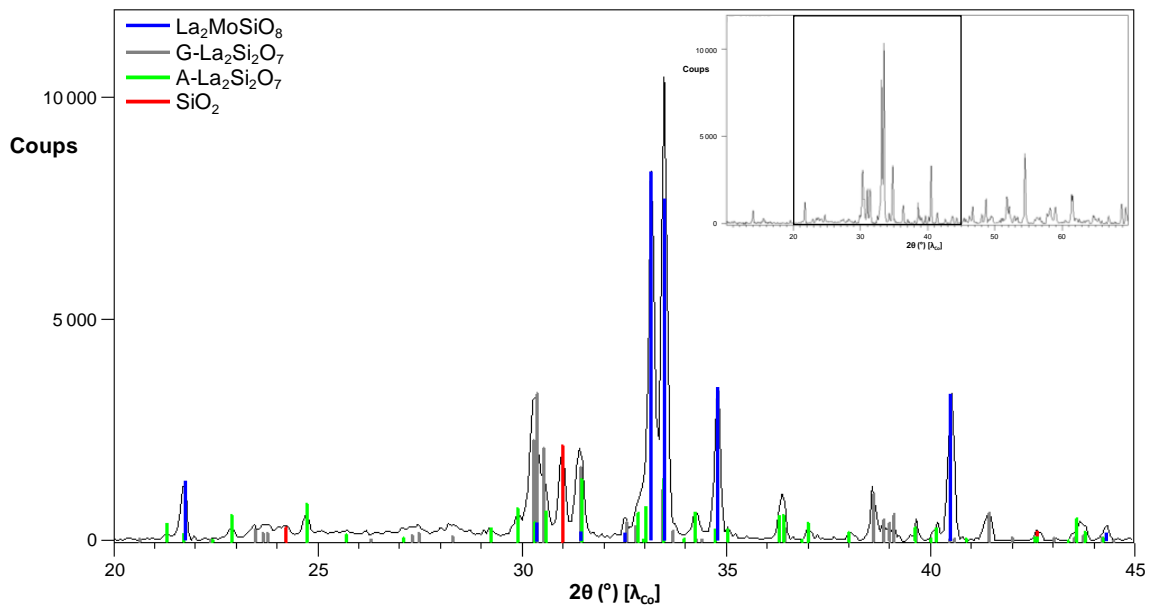


Figure 4.7. Identification de phases pour le point LC du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 1200°C sur un diagramme de routine zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

La figure 4.7 présente un point représentatif (LC) de la zone triphasée  $\text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (en bleu clair sur la figure 4.4).

La figure 4.8 présente un point représentatif (ME) de la zone triphasée  $\text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (en vert sur la figure 4.4).

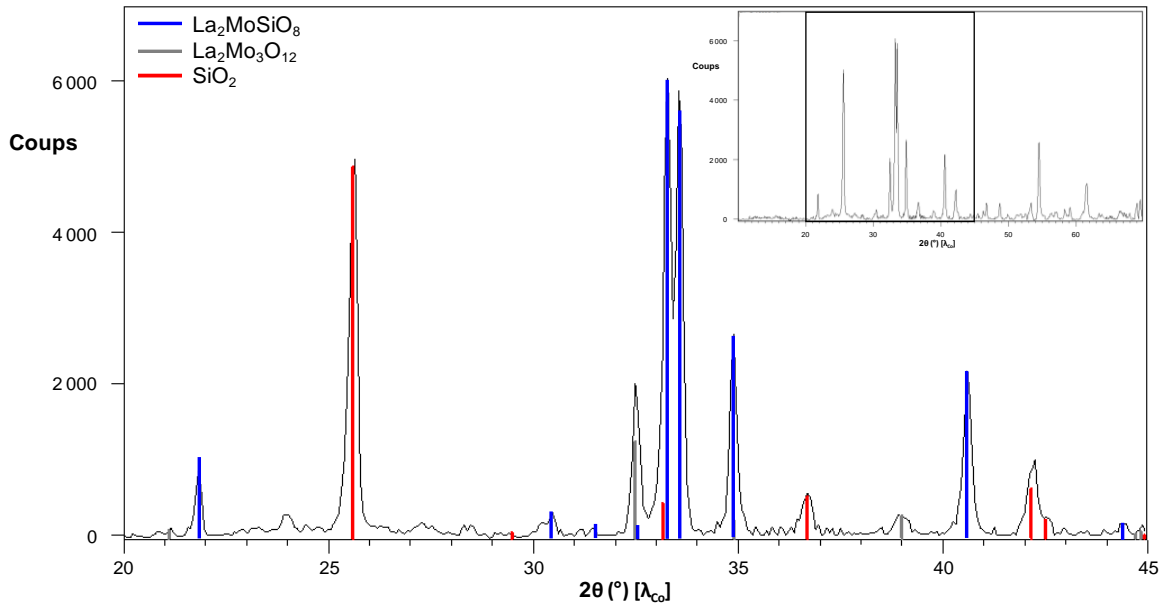


Figure 4.8. Identification de phases pour le point ME du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à  $1200^\circ\text{C}$  sur un diagramme de routine zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Après avoir passé rapidement en revue les régions du diagramme ternaire sans signe de présence de phase nouvelle, les régions où apparaissent de nouvelles réflexions ne correspondant pas à des phases connues vont être examinées de plus près. Deux domaines du diagramme seront successivement considérés, d'abord celui des compositions pauvres en lanthane, puis celui de la nouvelle phase pauvre en silicium.

### 3.2. Domaine à phases pauvres en lanthane

En raison de divers problèmes qui seront abordés dans la partie 4 de ce chapitre, et des autres travaux engagés en parallèle, cette région du diagramme de phase n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie, qui aurait nécessité la synthèse et l'analyse d'un plus grand nombre de compositions. Seuls quelques points de ce domaine ont été testés, montrant la présence de réflexions n'appartenant à aucune phase connue, parfois faibles et peu nombreuses, d'autres fois plus intenses et nombreuses, et variant avec la température. Ces compositions, majoritairement plus riches en molybdène, ont été recuites à des températures d'autant plus basses qu'elles contenaient plus de molybdène, pour éviter les problèmes de sublimation de l'oxyde  $\text{MoO}_3$ . Elles seront passées en revue une à une, en commençant par les plus riches en molybdène, puis par ordre décroissant de teneur en molybdène. Seuls les résultats bruts seront donnés ici, les problèmes rencontrés étant analysés dans la partie 4 en fin de chapitre.

### 3.2.1. Le point BO

Cette composition (15%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 75%  $\text{MoO}_3$ , 10%  $\text{SiO}_2$ ) a fait l'objet d'enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X après des traitements thermiques à 600, 700, 800 et 900°C. Après les traitements thermiques à 600 et 700°C, le mélange est constitué de phases connues : les composés  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (sous ses deux formes basse et haute température à 700°C).

Aux plus hautes températures, l'oxyde  $\text{MoO}_3$  disparaît. Après le traitement thermique à 800°C, deux réflexions supplémentaires apparaissent (voir figure 4.9, pics vers 27.5° et 29.5°), qui n'ont pas pu être attribuées à des phases connues de la littérature. Ces pics évoluent à 900°C sans qu'il ne soit possible de les attribuer non plus (certains pouvant correspondre à une forme zéolithique de la silice, ce qui est très peu probable dans ces conditions de synthèse).

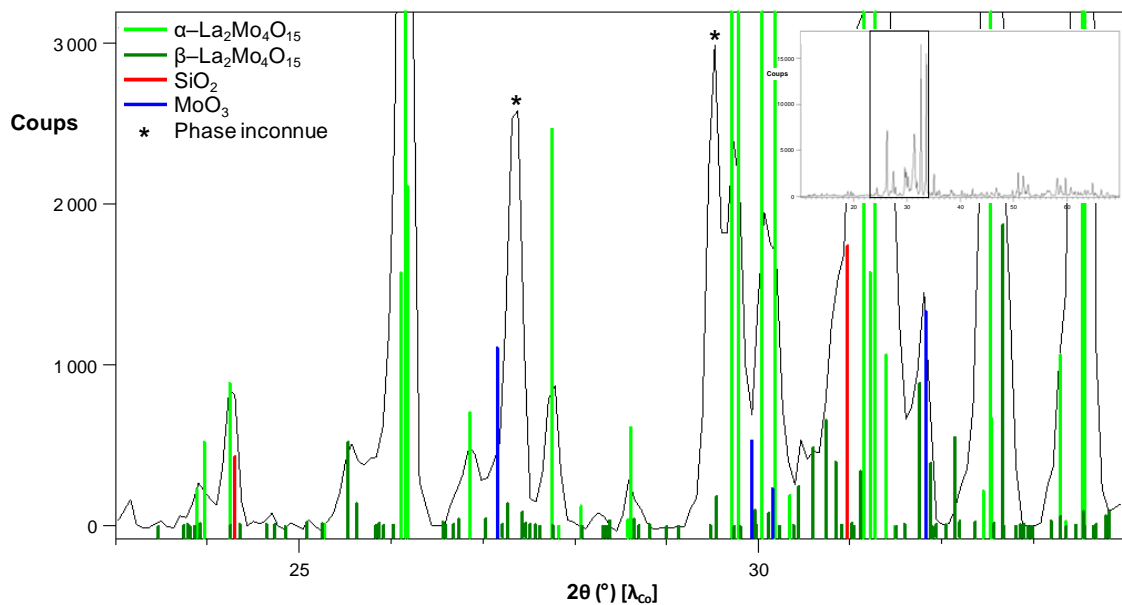


Figure 4.9. Identification de phases pour le point BO du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 800°C sur un diagramme de routine zoomé entre 23° et 34°. Les astérisques (\*) indiquent les réflexions non identifiées. Le diagramme complet est présenté en encart.

### 3.2.2. Le point DO

Cette composition (5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 75%  $\text{MoO}_3$ , 20%  $\text{SiO}_2$ ) a fait l'objet d'enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X après des traitements thermiques à 600 et 700°C.

Comme pour le point précédent, les phases largement majoritaires sont les composés  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Il est possible de voir la présence de quelques réflexions supplémentaires de faible intensité. Plus visibles sur le diagramme, présenté figure 4.10., enregistré après le traitement thermique à 700°C, ces pics vers 29,5° et 31,5° (qui pourraient aussi correspondre à ceux observés à 800°C au point BO) sont proches de ceux d'un bronze de molybdène proposé par la base de données : le composé  $\text{H}_{0.33}\text{MoO}_3$ . Il est très improbable que celui-ci soit un produit de la réaction dans ses conditions

de synthèses car celui-ci contient du molybdène réduit. La discussion de la partie 4.4 de ce chapitre reviendra sur ce point DO.

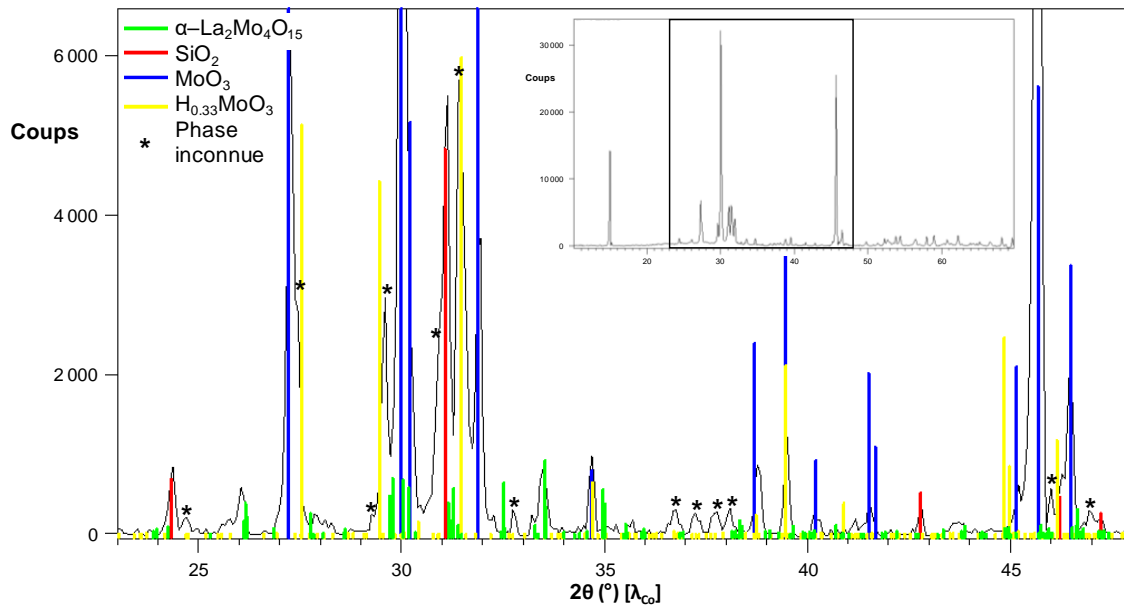


Figure 4.10. Identification de phases pour le point DO du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 700°C sur un diagramme de routine zoomé entre 23° et 48°. Les astérisques (\*) indiquent les réflexions non identifiées qui se trouvent à proximité de celles du bronze  $\text{H}_{0.33}\text{MoO}_3$ .

Le diagramme complet est présenté en encart.

### 3.2.3. Le point FM

Cette composition (5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 65%  $\text{MoO}_3$ , 30%  $\text{SiO}_2$ ) a fait l'objet d'un seul enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X après un traitement thermique à 1000°C. Celui-ci montre la présence des composés  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{MoO}_3$ . Ce point sera évoqué plus loin dans la discussion du paragraphe 4.2.3 de ce chapitre.

### 3.2.4. Le point GK

Cette composition (10%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 55%  $\text{MoO}_3$ , 35%  $\text{SiO}_2$ ) a fait l'objet d'enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X après des traitements thermiques à 500, 600, 700, 800, 900, 1000 et 1100°C.

Suite aux traitements thermiques à 500 et 600°C, il y a présence de l'oxyde de base  $\text{MoO}_3$  avec une forte orientation préférentielle, de la silice  $\text{SiO}_2$  et du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Seuls les composés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  sont encore présents à 700°C, comme si l'oxyde  $\text{MoO}_3$  excédentaire s'était sublimé.

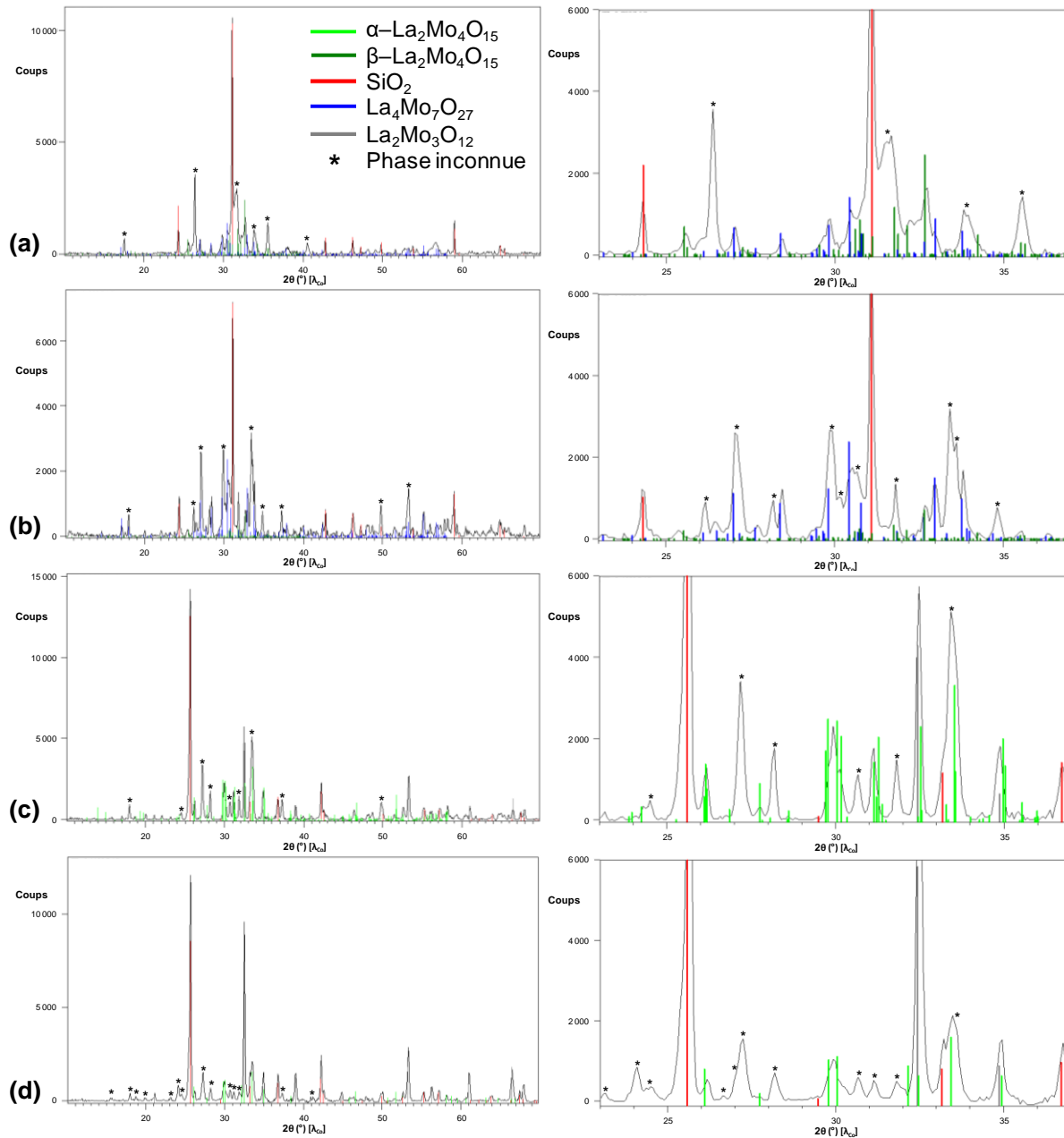


Figure 4.11. Identifications de phases pour le point GK du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C et (d) 1100°C sur des diagrammes de routine. Les diagrammes complets sont présentés sur la gauche et leurs zooms entre 23° et 37° se trouvent sur la droite. Les astérisques (\*) indiquent les réflexions non identifiées.

Aux plus hautes températures, dont les diagrammes de diffraction sont présentés dans la figure 4.11, il y a, en plus des composés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , apparition de nouvelles réflexions correspondant au composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  (à 800°C). Celles-ci prennent transitoirement le pas sur le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (à 900°C). C'est le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  qui apparaît ensuite aux températures les plus élevées (à 1000°C et 1100°C). À ces quatre températures (de 800°C à 1100°C), de nouvelles réflexions, non identifiées et évoluant selon la température, apparaissent également dans les diagrammes. Celles-ci

sont marquées par une astérisque sur la figure 4.11. Des différents molybdates de lanthane observés, il est possible de remarquer une perte progressive en molybdène lorsque la température augmente (passage de  $\text{La}_4\text{Mo}_8$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ) à  $\text{La}_4\text{Mo}_7$  ( $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ ) puis à  $\text{La}_4\text{Mo}_6$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ )). Cela est toutefois à pondérer par la présence de nouvelles phases dont la composition n'est pas connue.

### 3.2.5. Le point LG

Cette composition (5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 35%  $\text{MoO}_3$ , 60%  $\text{SiO}_2$ ) a fait l'objet d'enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X après des traitements thermiques à 600, 700, 800, 900, 1000 et 1100°C.

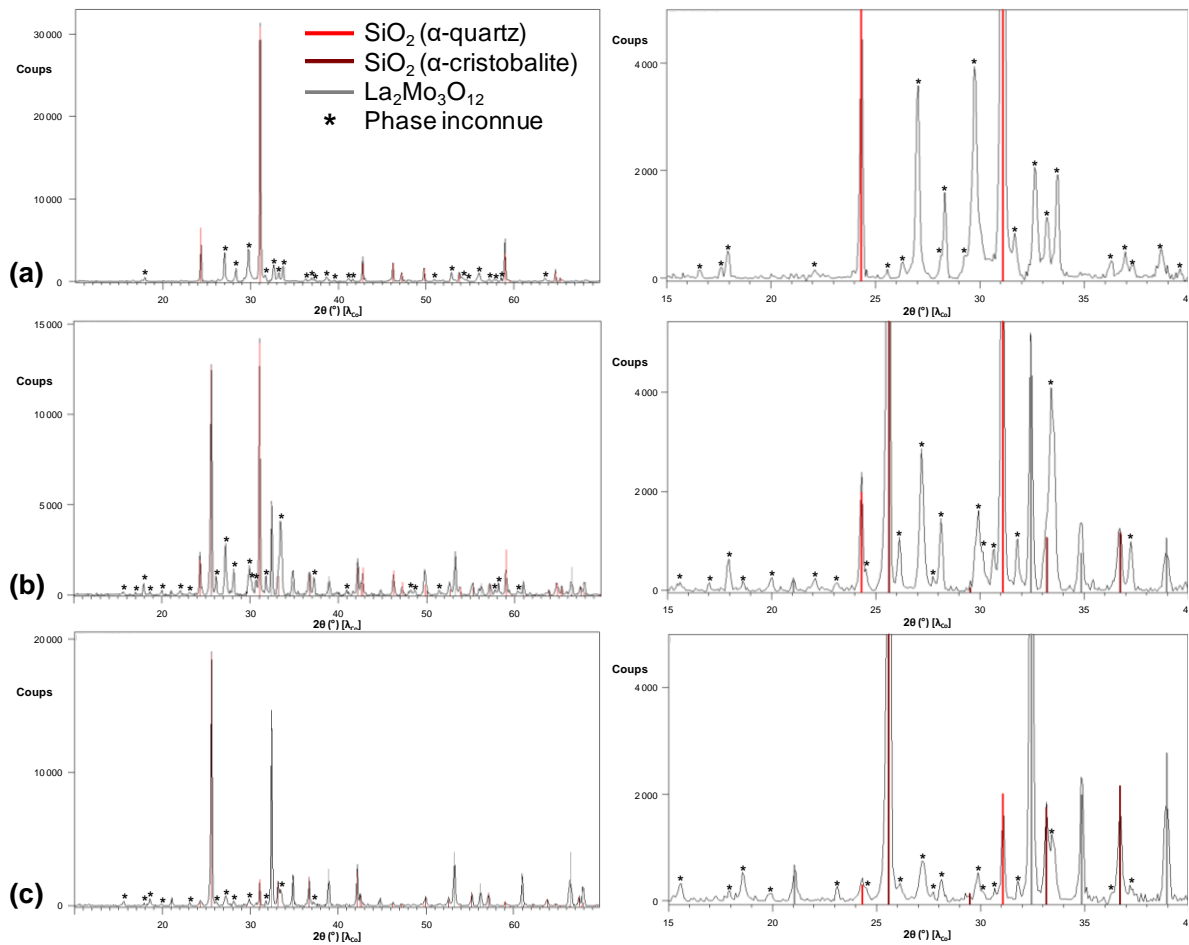


Figure 4.12. Identifications de phases pour le point LG du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à (a) 900°C, (b) 1000°C et (c) 1100°C sur des diagrammes de routine. Les diagrammes complets sont présentés sur la gauche et leurs zooms entre 15° et 40° se trouvent sur la droite. Les astérisques (\*) indiquent les réflexions non identifiées.

Suite au traitement thermique à 600°C, la préparation est un mélange des composés  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Le traitement thermique à 700°C conduit au même mélange mais le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  semble évoluer avec l'apparition de nouvelles réflexions. L'oxyde de base  $\text{MoO}_3$  disparaît



suite au recuit à  $800^\circ\text{C}$  (probablement sublimé), il reste seulement un mélange des composés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , sans réflexion supplémentaire. Suite aux recuits aux températures supérieures, dont les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés dans la figure 4.12, de nouvelles réflexions apparaissent et celles-ci évoluent avec la température. Cela a lieu d'abord en présence de quartz ( $900^\circ\text{C}$ ), puis de cristobalite et de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Comme dans le cas du point GK, la teneur en molybdène des phases identifiées tend à diminuer avec la température.

### 3.3. Domaine incluant une nouvelle phase pauvre en silicium

Plusieurs compositions dans la zone délimitée par un ovale rouge sur la figure 4.4, (aux alentours des points DE, BF, BG, AG), montrent dans leurs diagrammes de diffraction des rayons X après un traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  ou  $1400^\circ\text{C}$ , la présence de pics de diffraction supplémentaires ne correspondant pas à des phases connues du système. La figure 4.13 donne un exemple de diagramme de diffraction des rayons X enregistré dans cette zone, avec des phases secondaires connues et des réflexions supplémentaires non identifiées.

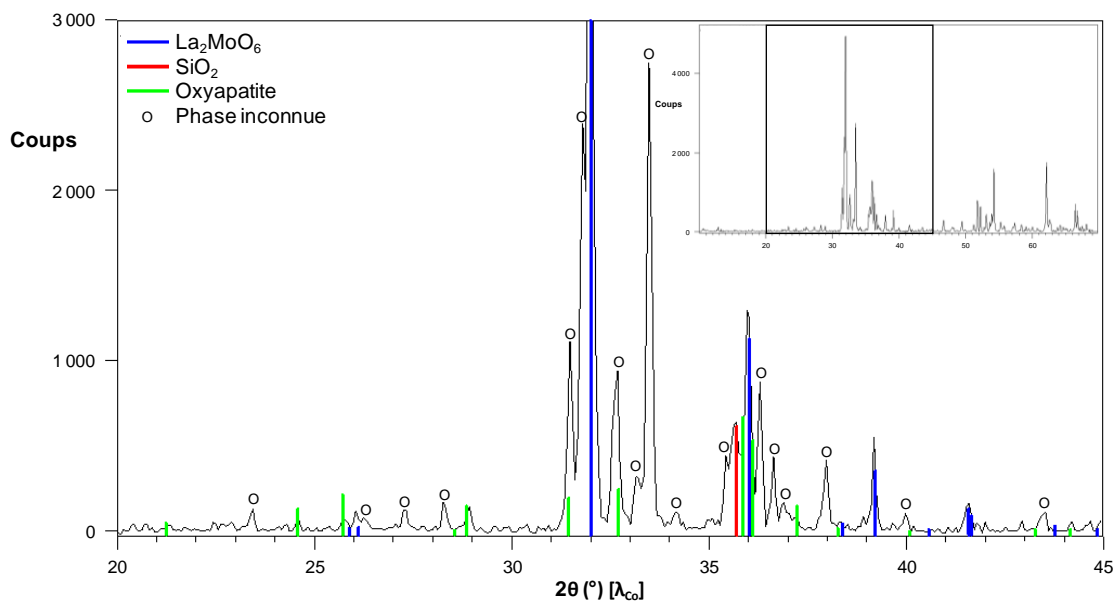


Figure 4.13. Identification de phases pour le point CF du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à  $1300^\circ\text{C}$  sur un diagramme de routine zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart. Les réflexions non identifiées sont indiquées par la lettre O.

La détermination de la composition de cette nouvelle phase, appelée O dans la suite, a été tentée au sein d'un maillage plus fin de la zone, en se guidant avec l'identification des phases connues pour effectuer de nouvelles synthèses. L'ensemble des compositions de ces nouvelles synthèses est donné dans le tableau 4.3, leurs positionnements dans le diagramme ternaire étant représentés par les petits points rouges dans la figure 4.4.

Tableau 4.3. Nouvelles compositions du diagramme ternaire préparées dans le voisinage de la nouvelle phase O.

Point	Compositions (mol%) $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{SiO}_2$	Températures de recuit (°C)	Nouvelles phases (T°C)
BE-BF-AF	63.33-28.33-8.33	1400	O(1400)
BF-AF	62.5-30-7.5	1400	O(1400)
BF-AF-AG	61.67-31.67-6.67	1400	O(1400)
BF-BG2	58.75-31.25-10	1400	O(1400)
BG1	57.5-35-7.5	1300,1400,1500	O(1300-1400)
BG2	57.5-32.5-10	1300,1400,1500	O(1300-1400)
CF1 (x4)	57.5-30-12.5	1300,1350,1400,1500	O(1300-1400)
CF2 (x2)	57-30-13	1350,1400	O(1350-1400)
CF1-2	57-29-14	1400	O(1400)
CF1-3	56-30-14	1400	O(1400)
CF1-4	56-31-13	1400	O(1400)
CF1-5	56-32-12	1400	O(1400)
CF1-6	57-31-12	1400	O(1400)
CF1-7	58-31-11	1400	O(1400)
CF1-8	58-30-12	1400	O(1400)
CF1-9	58-29-13	1400	O(1400)
CF1-BF	58.75-30-11.25	1400	/
CF1-BF-BG2	58.33-30.83-10.83	1400	O(1400)

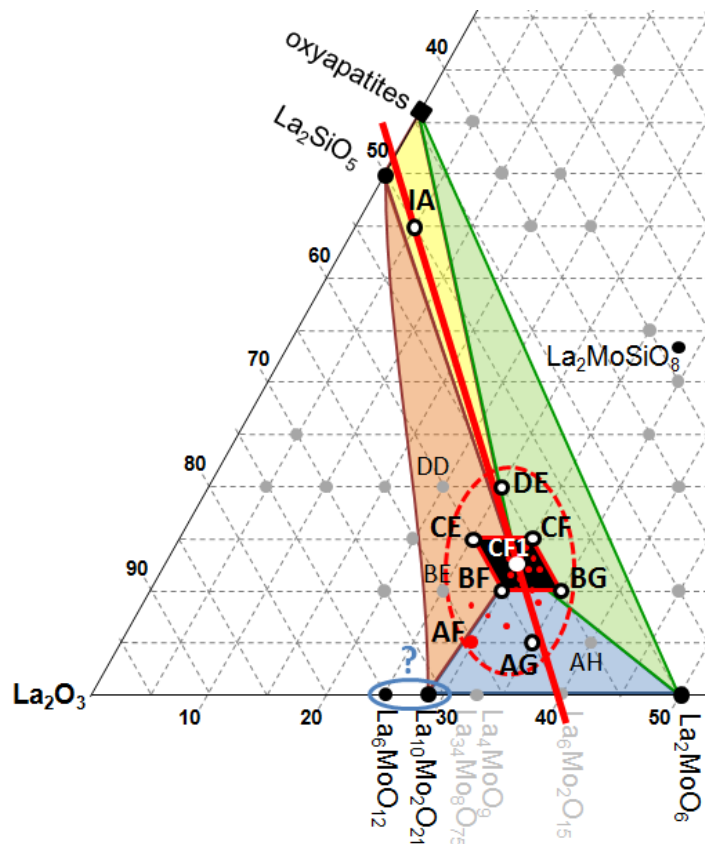


Figure 4.14. Agrandissement de la zone du diagramme ternaire où se situe la nouvelle phase O dont nous tentons d'identifier le positionnement.

Un résumé de l'étude est donné sur la figure 4.14, elle porte sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés après un traitement thermique des mélanges à 1400°C. L'analyse est centrée sur la droite rouge IA-CF1 (coupant les binaires  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  entre le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et l'oxyapatite, et  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  au voisinage de  $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ ) et sur le losange noir CE-CF-BG-BF. Cette droite passe à proximité des points DE et AG. La figure 4.15 donne les diagrammes de diffraction des rayons X des points IA, DE et CF1, point trouvé lorsque la droite rouge est parcourue de l'axe des silicates vers celui des molybdates. Le point IA montre la présence des deux phases  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  ce qui semble normal car il se trouve sur le segment joignant les 2 phases. Néanmoins, la présence de deux autres phases est plus surprenante, cela tend à montrer un état hors de l'équilibre thermodynamique avec d'autres réactions en cours. Ces deux phases sont l'oxyapatite et la nouvelle phase O détectable par ses deux pics les plus intenses indiqués par un O sur la figure 4.15.a.

Le point DE se situe plus bas sur la droite rouge, plus près du losange noir. Son diagramme de diffraction des rayons X est plus simple, laissant apparaître la phase inconnue O largement majoritaire avec deux phases minoritaires, le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et l'oxyapatite. Enfin le point CF1 au centre du losange laisse apparaître les mêmes phases, les deux silicates de lanthane étant plus minoritaires encore. Cette dernière observation semble montrer que le point représentatif de la nouvelle phase O est très proche de CF1. La figure 4.16 donne les diagrammes de diffraction des rayons X de quatre points autour du point CF1, les points aux sommets du losange CE-CF-BG-BF. Il est alors possible de remarquer que les quatre préparations contiennent des pics de la nouvelle phase O, accompagnée de phases secondaires en quantités beaucoup plus importantes que dans les points DE et CF1. Cela tendrait à montrer que le point représentatif de la nouvelle phase O serait à proximité de la droite rouge plutôt qu'à l'extérieur.

En ce qui concerne les phases secondaires des divers points considérés, en supposant la nouvelle phase O localisée au voisinage du point CF1, on note une bonne correspondance avec les régions du diagramme où elles se situent dans la figure 4.14 :

- le point DE avec le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et la solution solide d'oxyapatite au niveau de l'étroite zone jaune.
- les points BG et CF avec le composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  et la solution solide d'oxyapatite dans le triangle vert.
- le point CE avec les composés  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  dans le triangle rouge.

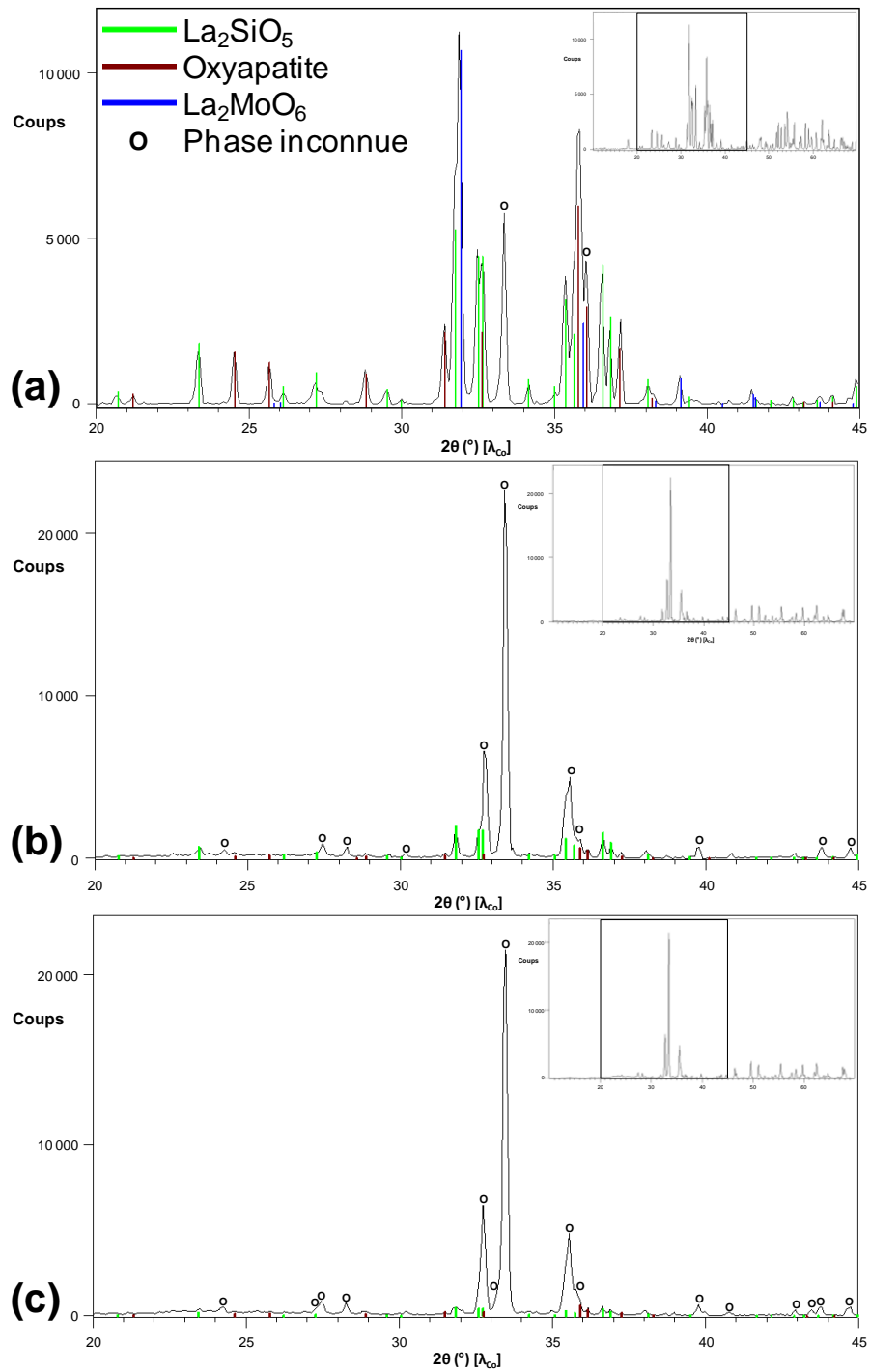


Figure 4.15. Identification de phases pour les points (a) IA, (b) DE et (c) CF1 du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à  $1400^\circ\text{C}$  sur des diagrammes de routine zoomés entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart. Les réflexions de la phase inconnue sont indiquées par la lettre O.

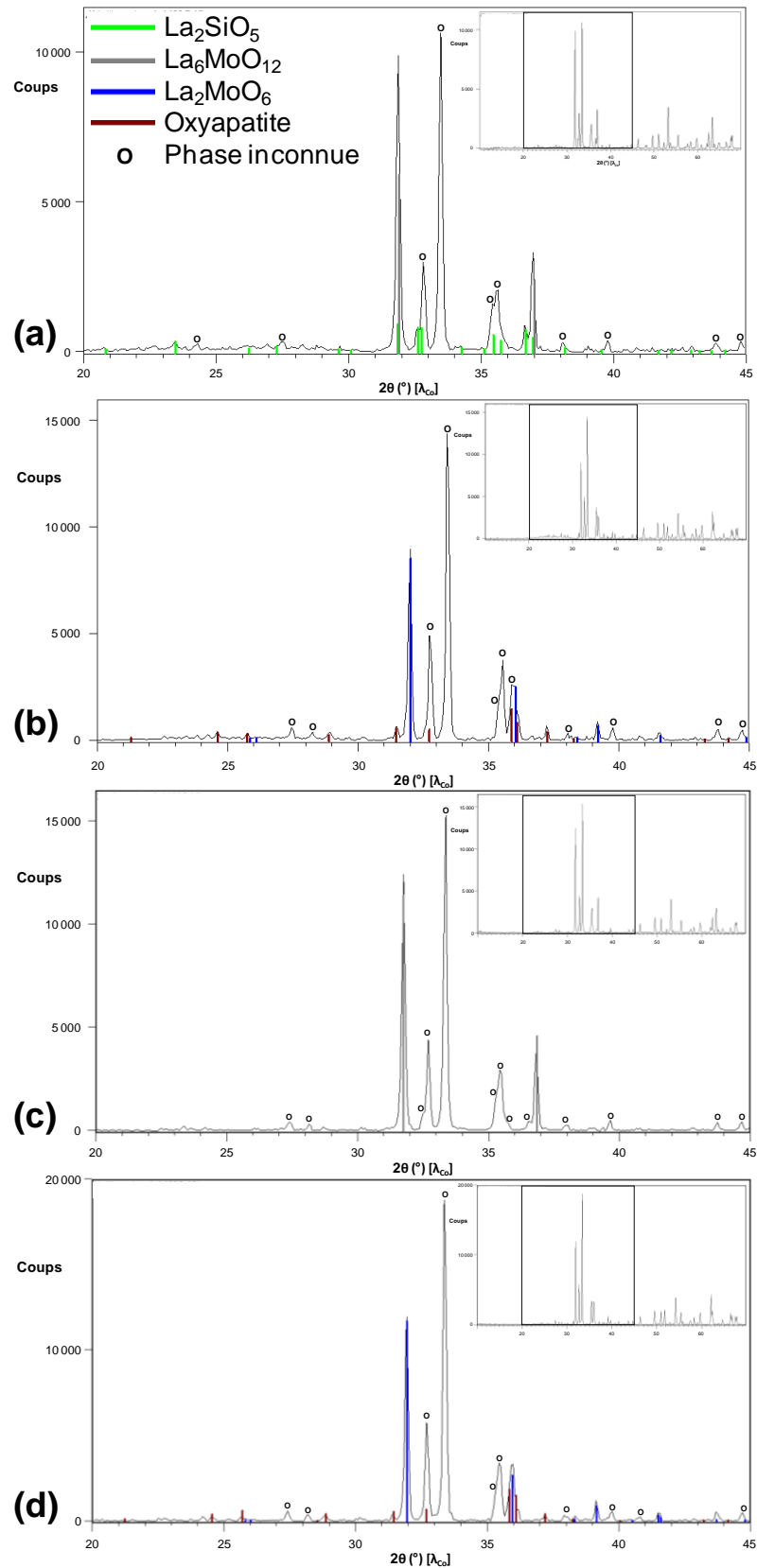


Figure 4.16. Identification de phases pour les points (a) CE, (b) CF, (c) BF et (d) BG du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 1400°C sur des diagrammes de routine zoomés entre 20° et 45°. Les diagrammes complets sont présentés en encart. Les réflexions de la phase inconnue sont indiquées par la lettre O.

Un petit problème existe avec les points AF et BF dont les diagrammes de diffraction des rayons X ne montrent, en plus de la nouvelle phase O, que la phase secondaire  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ , alors que d'après leurs positions sur le diagramme ils devraient aussi contenir un molybdate de lanthane plus riche en molybdène. Ce point sera discuté dans la quatrième partie de ce chapitre. Toutefois, il est déjà possible de noter que dans la base de données ICSD, le diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  est pratiquement identique à celui du composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ , et que les études sur ce dernier indiquent la présence de l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  comme impureté<sup>4</sup>. Les résultats obtenus ici tendraient à montrer soit que la phase secondaire n'est pas le composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  mais plutôt le composé  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  (les points AF et BF se situant pratiquement sur le segment  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21} - \text{CF1}$ ) soit qu'un peu de molybdène a été perdu au cours des recuits à haute température (sur ce dernier point, voir la partie 4).

La poursuite de l'examen des points sur la droite rouge vers le point AG révèle quelques surprises. On pouvait s'attendre, d'après la position de ce point au cœur du triangle bleu (voir figure 4.14) et de la richesse du binaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  à proximité, à la présence sur le point AG, aux côtés de la nouvelle phase O, de phases secondaires de ce binaire. Cependant, le logiciel de recherche automatique ne propose aucune de ces phases, et aucune de ces propositions n'est entièrement satisfaisante. La figure 4.17 montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à trois points sur la droite rouge: CF1 et CF1-7 (au sein du losange noir, voir encart dans figure 4.17.a), et AG. Si la présence de quelques petites réflexions de phase(s) secondaire(s) minoritaire(s) n'est pas à exclure, les réflexions principales proviennent de la nouvelle phase O. La surprise vient du fait que la position de ces pics, et en fait de la plupart des pics dans le diagramme, évolue entre CF1 et AG de manière différente selon les pics : certains se déplacent vers les plus grands angles, d'autres vers les plus faibles. Il semblerait même que certains pics du point CF1-7 soient dédoublés par rapport à leurs équivalents dans CF1 et AG, ou correspondent à leur somme (voir pics vers  $51^\circ$  et  $60^\circ$  sur la figure 4.17.c), alors que ce n'est pas le cas pour d'autres, dont la position évolue d'un point à l'autre. Cela suggère la présence d'une solution solide au niveau de l'ovale bleu sur la figure 4.17.a.

La présence d'une solution solide dans cette partie du diagramme ternaire n'est sans doute pas étrangère aux difficultés qui ont pu être rencontrées dans l'identification de ces phases. D'autres problèmes seront abordés dans la partie 4 à suivre. Au final, par manque de temps, il n'a pas été possible de résoudre l'énigme de cette nouvelle phase.

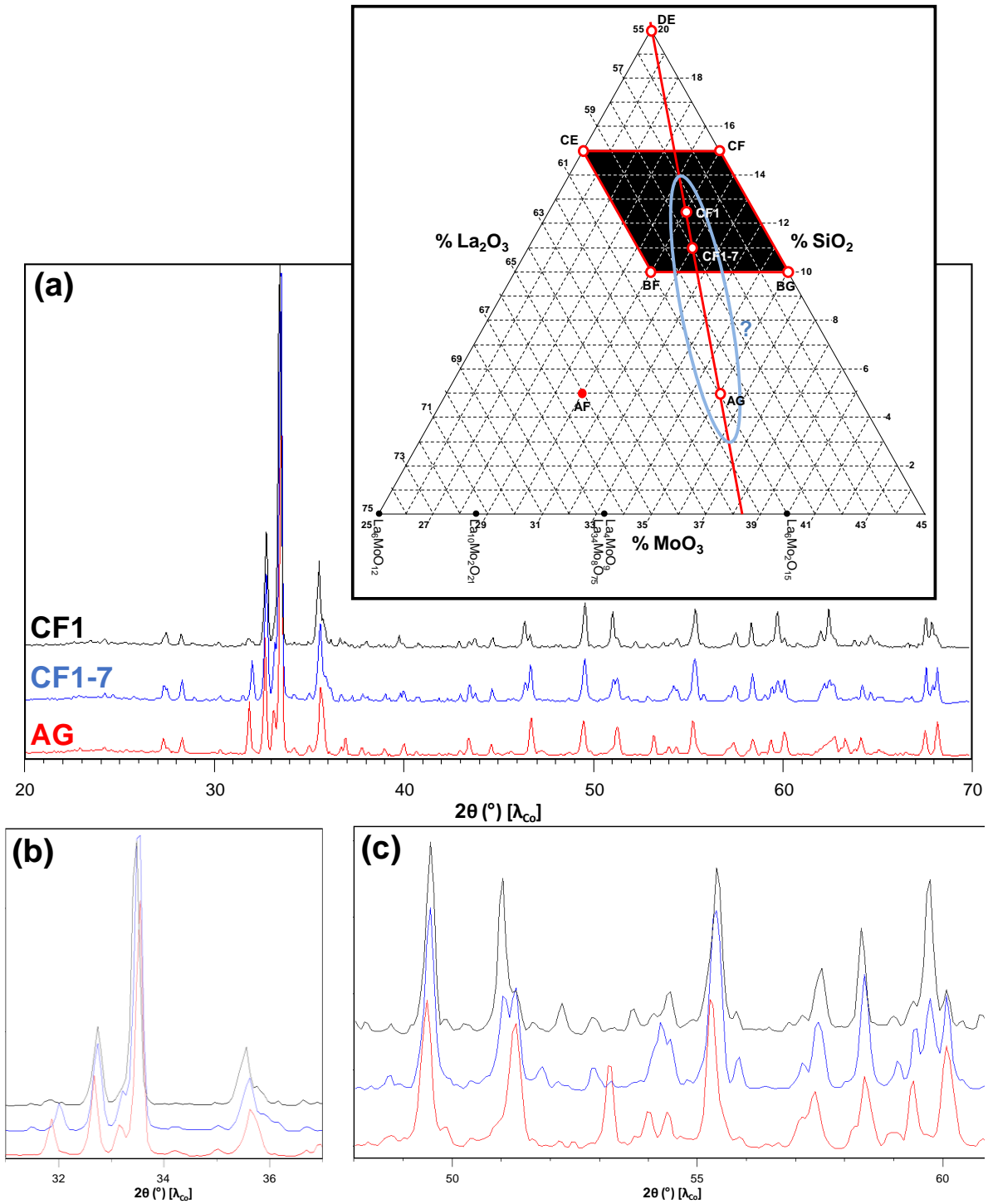


Figure 4.17. Diagrammes de diffraction des rayons X des points CF1, CF1-7 et AG de la droite DE – AG. (a) Vue d'ensemble des diagrammes avec en encart la localisation des points sur le diagramme ternaire. (b) Zoom entre 31° et 37° sur les raies les plus intenses. (c) Zoom entre 48° et 61° sur des réflexions plus faible.

## 4. Discussion

Dans cette partie, nous allons essayer d'analyser les difficultés qui ont été rencontrées dans l'identification des nouvelles phases repérées.

### 4.1. Réactivité des oxydes élémentaires

Comme indiqué précédemment, la silice est beaucoup moins réactive que l'oxyde de molybdène avec l'oxyde de lanthane. Ceci est bien visible sur la figure 4.18 montrant une représentation tridimensionnelle des deux diagrammes binaires  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ . Il est possible d'y voir l'écart considérable, bien supérieur à  $1000^\circ\text{C}$ , entre les températures de fusion des silicates de lanthane les plus riches en silicium et des molybdates de lanthane les plus riches en molybdène.

Cette grande différence de comportement entre oxydes de molybdène et oxydes de silicium vis-à-vis de l'oxyde de lanthane résulte, à une température de recuit donnée, de cinétiques de réaction considérablement différentes : l'oxyde de molybdène a tendance à diffuser (et donc à réagir) très vite, bien plus que l'oxyde de silicium. L'exemple ci-dessous, extrait du diagramme de phases étudié dans ce manuscrit, en donne un exemple. Le mélange de départ (correspondant à la stœchiométrie 20%  $\text{La}_2\text{O}_3 + 10\% \text{MoO}_3 + 70\% \text{SiO}_2$ , point NB du diagramme ternaire) a été traité thermiquement successivement à  $600, 700, 800, 900, 1000, 1100$  et  $1200^\circ\text{C}$  par paliers de 12h à chaque température. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à l'issue de chaque traitement thermique après retour à la température ambiante, a donné les mélanges suivants :

- $600^\circ\text{C} : \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
- $700^\circ\text{C} : \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{MoO}_6 + \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
- $800^\circ\text{C} : \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{MoO}_6 + \varepsilon \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \varepsilon ?$
- $900^\circ\text{C} : \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{MoO}_6 + \text{Oxyapatite}$
- $1000^\circ\text{C} : \text{Oxyapatite} + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{MoO}_6$
- $1100^\circ\text{C} : \text{t-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{MoSiO}_8 + \text{Oxyapatite}$
- $1200^\circ\text{C} : \text{m-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{t-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{La}_2\text{MoSiO}_8 + \text{SiO}_2$

Dans cet exemple relativement simple (car les phases présentes sont clairement identifiables), il est possible de voir qu'après chaque recuit le mélange a évolué, aucun mélange n'ayant la même composition qu'après le recuit précédent. Le nombre de phases présentes est quelquefois 3, le plus souvent 4 (et même une fois 5), mais jamais les mêmes. Après le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ , la première réaction identifiée est celle entre l'oxyde de molybdène et l'oxyde de lanthane, pour former le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .



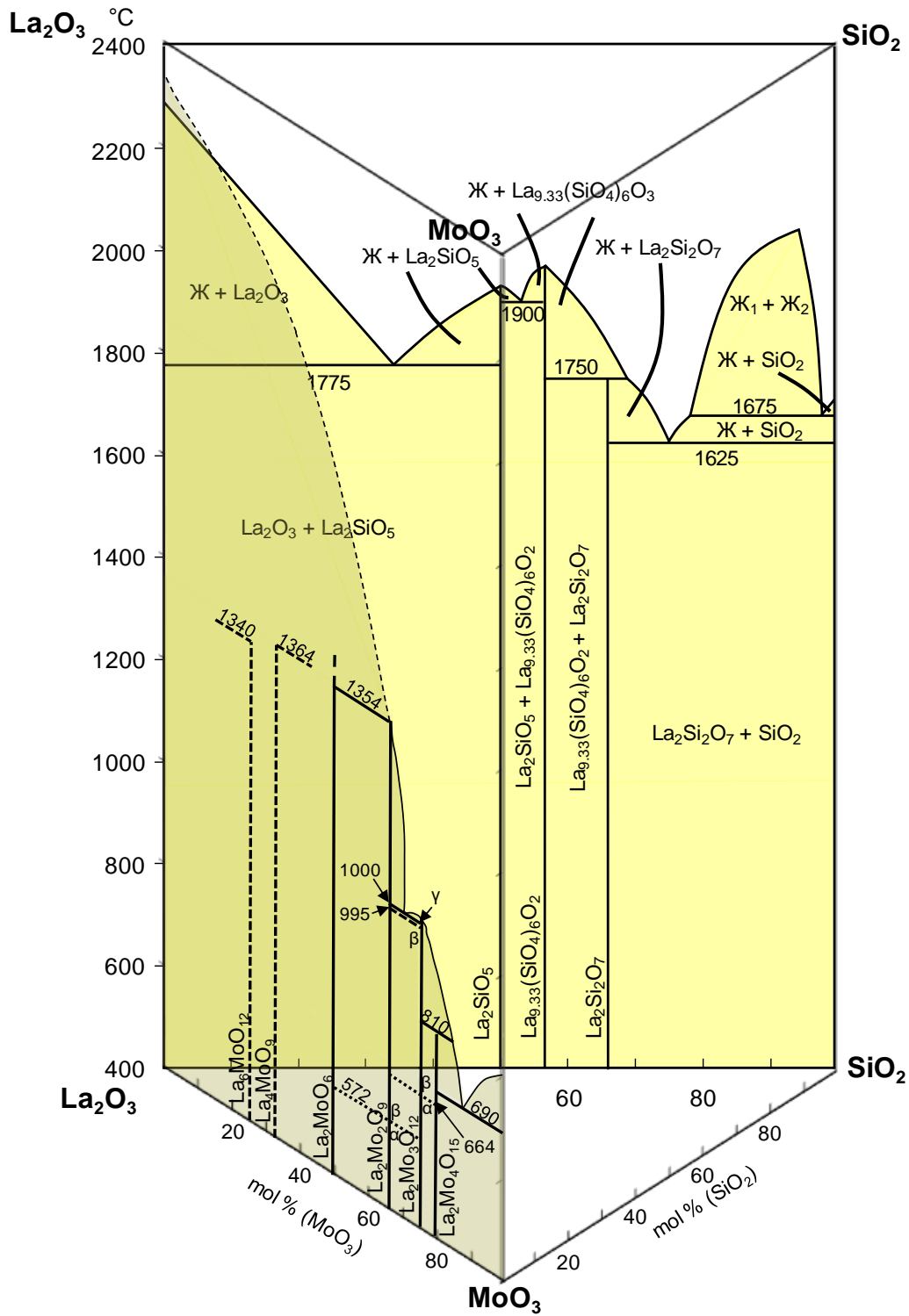


Figure 4.18. Représentation tridimensionnelle des deux diagrammes binaires  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  de Fournier et al.<sup>5</sup> et  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  de Bondar<sup>6</sup>. La courbe du liquidus entre l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  et le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  n'étant pas connue, elle est représentée approximativement (en pointillés) par extrapolation à partir de leurs températures de fusion respectives.

Il faut noter que si le produit obtenu suite au recuit à  $500^\circ\text{C}$  avait été analysé, un mélange encore différent aurait été obtenu. En effet, nous savons que la synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  passe, dès  $500^\circ\text{C}$ , par l'intermédiaire de molybdates de lanthane plus riches en molybdène comme le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Suite au traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  a réagi avec une partie de l'oxyde de base  $\text{La}_2\text{O}_3$  restant pour former le composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Après le traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  a presque disparu avec apparition d'une autre phase en faible quantité, difficilement identifiable (voir paragraphe 4.2.4). Suite au traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  a complètement disparu, et on note l'apparition d'une oxyapatite, toujours en présence des composés  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . À partir du traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ , il n'y a plus de trace de l'oxyde de base  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans le mélange, constitué d'oxyapatite, de la silice  $\text{SiO}_2$  et du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Suite au traitement thermique à  $1100^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  a disparu, et à partir de cette température plus aucun molybdate de lanthane n'est présent dans le mélange. En revanche, deux nouvelles phases apparaissent : le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (d'abord sous sa forme tétraédrique à  $1100^\circ\text{C}$ , puis en mélange avec sa forme monoclinique à  $1200^\circ\text{C}$ ) et le molybdo-silicate de lanthane  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . L'oxyapatite, toujours présente à  $1100^\circ\text{C}$ , a finalement disparu à  $1200^\circ\text{C}$ .

Dans l'exemple précédent, il est possible de remarquer que les premières réactions, à plus basses températures, ont lieu entre les oxydes de molybdène et de lanthane, conduisant successivement au composés  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , puis  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Le premier silicate de lanthane apparaît à plus haute température ( $900^\circ\text{C}$ ), sous la forme d'un composé de la solution solide d'oxyapatite, tandis qu'aucun molybdate de lanthane n'est stable au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ . Au dessus de cette température, le dernier molybdate de lanthane réagit avec la silice pour former le molybdo-silicate  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , alors que le composé  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  apparaît en faisant disparaître celui de la solution solide d'oxyapatite.

Cet exemple montre, par le grand nombre de phases présentes lors des recuits et leur succession, que l'équilibre thermodynamique a rarement été atteint, et que le refroidissement du four a figé les réactions en cours après 12h de recuit. Certaines réactions sont allées à leur terme lorsque leur cinétique était rapide, d'autres à cinétique plus lente ont été stoppées avant d'être terminées. Dans ces conditions, il est difficile d'établir un diagramme de phases même à une température donnée, et celui de la figure 4.4 doit plus être considéré comme un assemblage à diverses températures (plutôt hautes) que comme un résultat absolu dans une tranche thermique donnée.

Toutefois, ce type de situation, particulièrement présent et important dans ce diagramme ternaire, n'est pas inhabituel dans les diagrammes binaires lorsque l'un des deux composés est beaucoup plus stable que l'autre, comme dans le diagramme  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ . Dans ce dernier cas par exemple (voir figure 4.18, et figure 1.6 du chapitre 1), seuls les molybdates de lanthane riches en molybdène forment des phases solides à basses températures, tandis qu'ils fondent à hautes températures, auxquelles seuls les molybdates de lanthane plus riches en lanthane sont stables sous forme solide. Par ailleurs, dans ce binaire, certaines compositions sont à fusion congruente comme la

scheelite déficitaire  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ <sup>7</sup>, alors que d'autres ne le sont pas comme le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <sup>8</sup>. Ceci peut expliquer la disparition de certaines phases au chauffage, alors que d'autres semblent être stables au-delà de leur température de fusion. C'est notamment le cas pour le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  observé après un traitement thermique à 1200°C dans la préparation correspondant au point ME, constituée d'un mélange des composés  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , alors que ce dernier a une température de fusion de l'ordre de 1050°C<sup>5</sup>.

Par conséquent, la multiplicité des phases présentes (parfois plusieurs pour la même composition, selon la température) et leur disparition/apparition d'une température à l'autre, combinées aux autres difficultés détaillées ci-dessous, rendent particulièrement délicats l'identification et l'isolement de nouvelles phases inconnues.

## 4.2. Limites de la diffraction des rayons X pour l'identification des phases

En plus de la difficulté liée à des réactions chimiques plus ou moins complètes selon leur cinétique, à l'origine de la multiplication des phases présentes dans le produit à une température donnée, et à leur évolution thermique rapide, le diagramme binaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  est lui-même complexe et pas encore définitif. Comme présenté dans le premier chapitre, le diagramme relativement simple, établi il y a une cinquantaine d'années, a depuis été enrichi de plusieurs nouvelles phases et polymorphes. Il y a, de plus, encore probablement des possibilités pour en découvrir d'autres. Par ailleurs, il y a toujours des ambiguïtés à propos des conditions d'obtention et de stabilité de certaines phases. Dans notre laboratoire, V. Brizé, M. H. Chambrier, T. D. Vu et F. Goutenoire ont déjà élucidé quelques imprécisions de formulation avec des phases telles que les composés  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ <sup>9</sup> et  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ <sup>10</sup>, ou remarqué le peu d'informations disponibles sur d'autres, telles que les composés  $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$  et  $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ <sup>11,12</sup>. Enfin, certaines phases du binaire ont des diagrammes de diffraction des rayons X très complexes avec de nombreuses réflexions, et d'autres (voire les mêmes) peuvent présenter des phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites, le tout rendant la détection et la délimitation d'éventuelles nouvelles phases très délicate, voire impossible.

### 4.2.1. Phases riches en lanthane

Un exemple des problèmes d'obtention et de stabilité des phases est donné par les composés  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  et  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ , très proches l'un de l'autre stœchiométriquement parlant ( $\text{La}_4\text{MoO}_9 \equiv \text{La}_{32}\text{Mo}_8\text{O}_{72}$ ). En essayant de synthétiser une autre phase du diagramme binaire, le composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ , évoqué dans le premier chapitre et qui sera de nouveau abordé plus loin dans celui-ci, quelque chose de surprenant a été remarqué. Le produit  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  s'obtient en chauffant les oxydes à 1400°C, mais

avant de l'obtenir, le mélange passe par une étape intermédiaire à  $1300^\circ\text{C}$ , dont le diagramme de diffraction des rayons X est donné dans la figure 4.19.

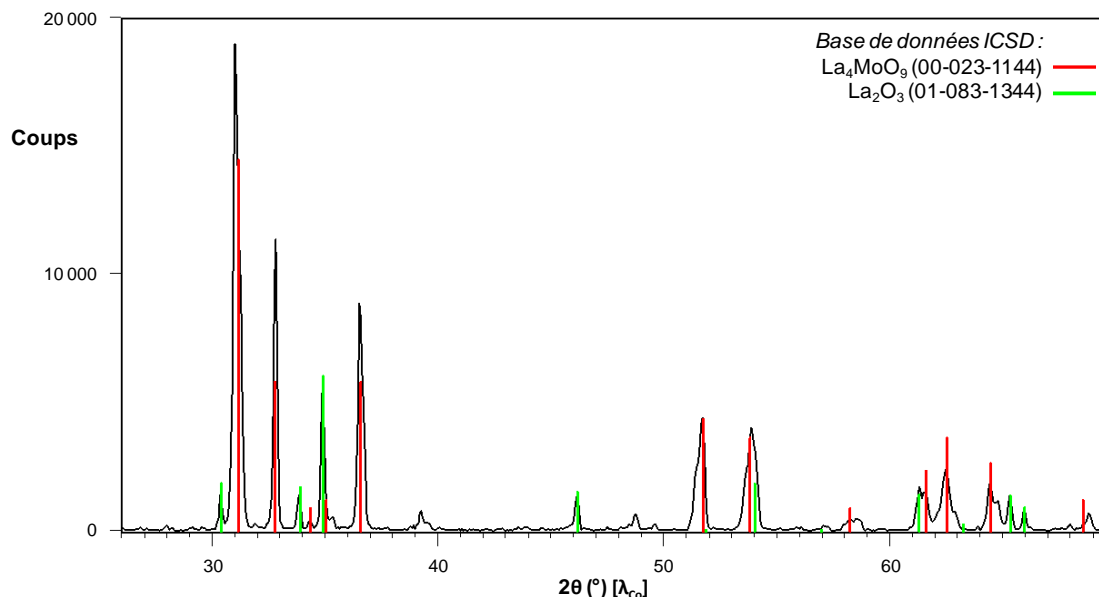


Figure 4.19. Identification de phases dans le produit d'un mélange des oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  correspondant à la stœchiométrie  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  sur un diagramme de routine.

Par recherche dans la base de données ICSD, deux phases ont clairement été identifiées : les composés  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ . La fiche du composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  (00-023-1144) correspond à l'article de Alekseev *et al.*<sup>13</sup>, qui identifie à cette formulation un composé hexagonal de paramètres  $a = b = 3.197 \text{ \AA}$  et  $c = 19.01 \text{ \AA}$ . La présence de ces deux phases dans le diagramme du composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  à  $1300^\circ\text{C}$  semble logique étant donné que, du point de vue stœchiométrique,  $\text{La}_6\text{MoO}_{12} \equiv \text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{MoO}_9$  et que les deux phases réagissent entre elles à  $1400^\circ\text{C}$  pour donner le composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ . En revanche, lorsque nous essayons de préparer le composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  à cette stœchiométrie, ce qu'avaient déjà fait T.D. Vu et F. Goutenoire, nous n'obtenons jamais à aucune température le diagramme de diffraction des rayons RX de cette phase, mais plutôt celui identifié par T.D. Vu *et al.*<sup>10</sup>, comme provenant de la phase  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  (composé monoclinique de paramètres  $a = 17.070 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.204 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.742 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109.58^\circ$ ). Même si les deux diagrammes de diffraction des rayons X ont un vague lien de parenté (voir figure 4.20), il est impossible de les confondre. De cela résulte que des traces des deux phases ont été trouvées sur des préparations différentes dans la partie riche en lanthane du diagramme ternaire.

Un autre détail à noter est que même si les deux phases ont des formulations très proches, le composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  a un rapport La:Mo légèrement supérieur au composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ . On devrait donc logiquement retrouver le composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  plutôt que la phase  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  comme produit intermédiaire de synthèse du composé  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ , or ce n'est pas le cas.

Même si cette anomalie n'est pas absolument gênante dans l'interprétation des diagrammes de diffraction des rayons X, elle limite tout de même notre capacité à bien évaluer la stœchiométrie réelle des phases étudiées dans ce système. Les points représentatifs des deux phases sur le diagramme ternaire étant très proches l'un de l'autre, il a été considéré qu'ils sont confondus en estimant alternativement l'une ou l'autre phase comme représentative du point.

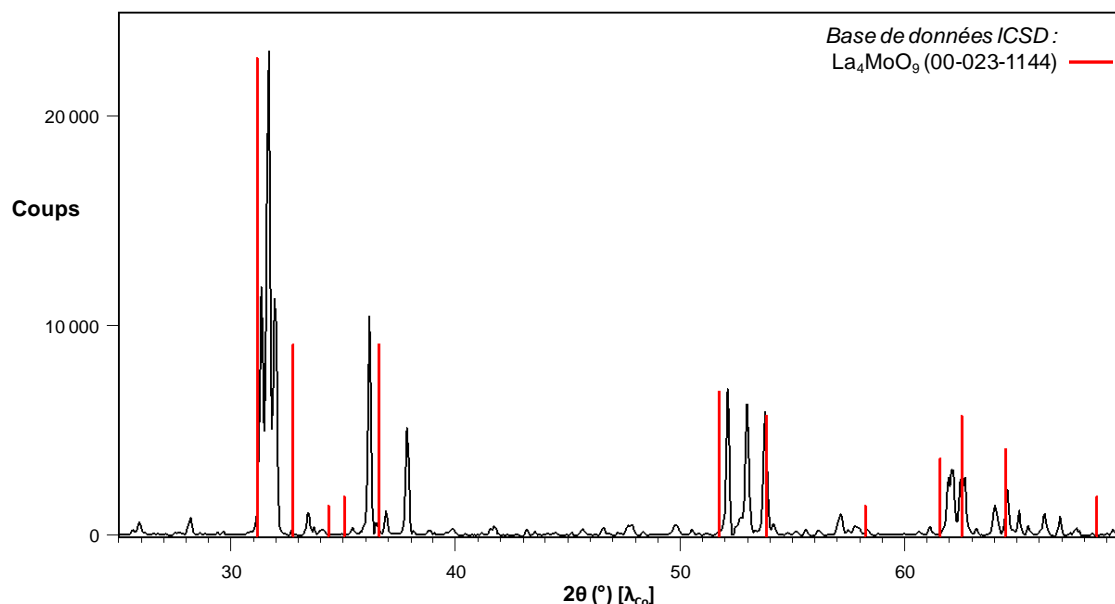


Figure 4.20. Diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange des oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  correspondant à la stœchiométrie  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  après un traitement thermique de 12h à  $1300^\circ\text{C}$  comparé aux réflexions de la phase  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  d'après la base de données ICSD.

#### 4.2.2. Phases riches en molybdène

À l'autre extrémité du diagramme ternaire, d'autres problèmes se posent du côté riche en molybdène. Dans cette partie du diagramme, la composition la plus stable aux premières températures où l'étude a commencé,  $600$  et  $700^\circ\text{C}$ , est  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Ce composé possède deux formes de basse symétrie, monocliniques, avec des paramètres de maille assez grands :  $a = 9.036 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.774 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.930 \text{ \AA}$  et  $\beta = 130.192^\circ$  pour la forme basse température  $\alpha$ , et  $a = 20.093 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.076 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.889 \text{ \AA}$  et  $\beta = 95.199^\circ$  pour la forme haute température  $\beta$ . Le nombre de réflexions est donc important, et encore plus si les deux phases sont présentes, comme après le recuit à  $700^\circ\text{C}$  pour la composition correspondant au point BO, dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 4.21. Ce point se situe dans le triangle de composition  $\text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15} - \text{MoO}_3$  à proximité du molybdate de lanthane (voir figure 4.4), donc il n'est pas surprenant que ces trois phases soient présentes dans le diagramme de diffraction des rayons X avec prédominance du molybdate de lanthane. La recherche automatique de phases les détecte bien, malgré la forêt de pics de diffraction présents. Cependant, le nombre très important de raies rend la détection d'une possible nouvelle phase irréaliste, d'autant plus que malgré le bon positionnement de l'ensemble des pics, leur intensité mesurée

ne semble pas correspondre à l'intensité calculée à partir de leur structure. La figure montre clairement que l'intensité de certaines raies est surévaluée alors que pour d'autres, elle est sous-évaluée. Il peut s'agir de la conséquence d'une distribution non aléatoire de l'orientation des cristallites dans l'échantillon analysé.

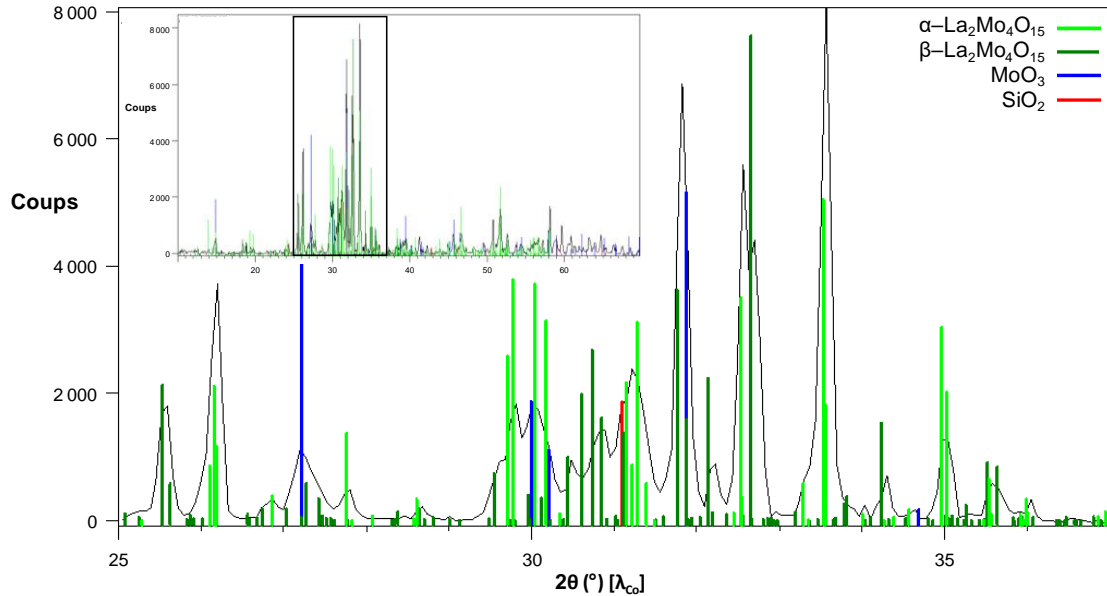


Figure 4.21. Identification de phases pour le point BO du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 700°C sur un diagramme de routine zoomé entre 25° et 37°. Le diagramme complet est présenté en encart.

### 4.2.3. Orientation préférentielle

Un exemple spectaculaire de ce phénomène d'orientation préférentielle est visible sur le diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur la même composition BO après un traitement thermique à la température inférieure de 600°C, présenté figure 4.22.

L'agrandissement montre la présence de la forme basse température du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (vert), et des oxydes de base  $\text{MoO}_3$  (bleu) et  $\text{SiO}_2$  (rouge) en faible quantité, vu le positionnement du point BO éloigné de  $\text{SiO}_2$  dans le diagramme ternaire. On remarque également à  $2\theta = 30^\circ$ , la présence d'un pic observé très intense, alors qu'aucune réflexion aussi intense n'est calculée à cette position pour les trois phases présentes. La présence d'une nouvelle phase en grande quantité pourrait donc être envisagée. Une observation du diagramme dans son ensemble, en encart sur la figure 4.22, permet de remarquer que ce pic supplémentaire très intense n'est pas le seul. En effet, deux pics presque aussi intenses sont présents vers  $2\theta = 15^\circ$  et  $2\theta = 45.5^\circ$  et ceux-ci ne correspondent à aucune réflexion intense connue dans les phases présentes. Si ces trois pics appartiennent à une nouvelle phase, celle-ci doit donc être de particulièrement haute symétrie avec un faible paramètre de maille.

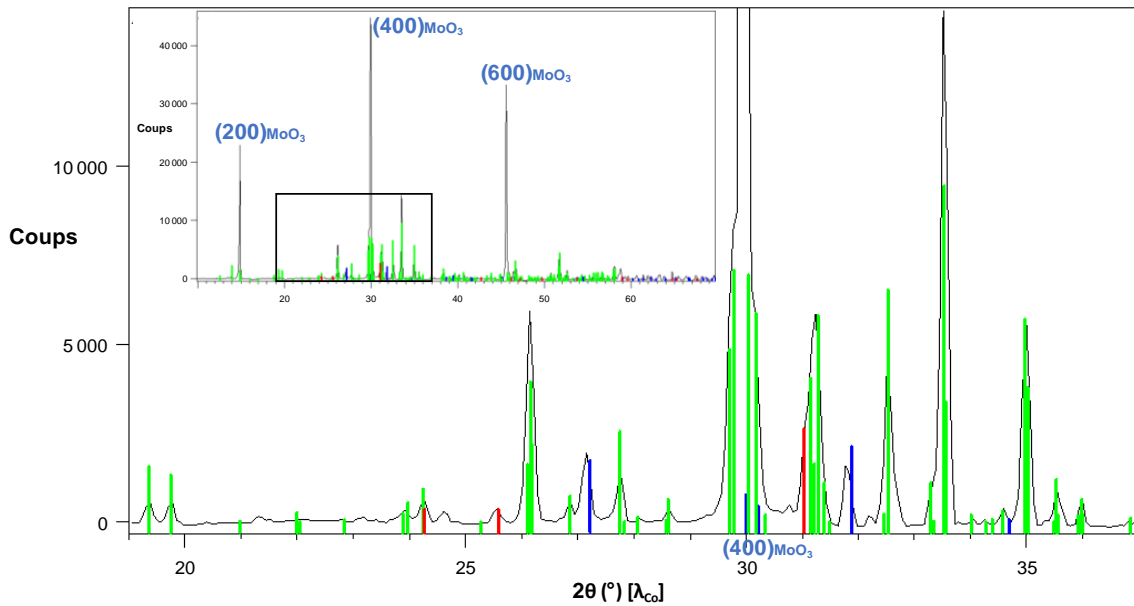


Figure 4.22. Identification de phases pour le point BO du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 600°C sur un diagramme de routine zoomé entre 19° et 37°. Le diagramme complet est présenté en encart. Les plans intenses dus à l'orientation préférentielle sont désignés par leurs indices de Miller.

Ces réflexions sont des harmoniques de la direction perpendiculaire au plan (b,c) de la structure de l'oxyde  $\text{MoO}_3$ . Or la structure de ce composé, qui est représentée sur la figure 4.23, est constituée de couches  $[\text{MoO}_3]$  perpendiculaires à l'axe  $\vec{a}$ , séparées par de faibles forces de van der Waals<sup>14,15</sup>. Il s'agit donc d'un oxyde de type lamellaire dont les particules ont certainement tendance à s'exfolier perpendiculairement à l'axe  $\vec{a}$  durant le broyage, créant des lamelles à orientation préférentielle considérable lorsque le composé est majoritaire (comme c'est le cas dans cette partie du diagramme ternaire), donc majoritairement libres de contact avec d'autres particules. Pour illustrer ce phénomène, la figure 4.24 montre deux diagrammes de diffraction des rayons X bruts enregistrés sur deux échantillons du composé  $\text{MoO}_3$  à des moments différents (l'un d'entre eux, le rouge, étant celui présenté sur la figure 1.3 du chapitre 1). Les intensités des pics correspondant aux réflexions (200), (400) et (600) sont différentes d'un diagramme à l'autre et également de celles calculées à partir de la structure (fiche ICSD 00-035-0609). Cela montre bien l'influence, sur l'orientation préférentielle, de la manière dont l'échantillon a été étalé sur la plaque support avant l'enregistrement des diagrammes de diffraction. Il est donc très probable que les trois réflexions les plus fortes du diagramme de diffraction des rayons X du point BO à 600°C, présenté figure 4.22, ne soient pas dues à une nouvelle phase, mais à l'orientation préférentielle de l'oxyde élémentaire  $\text{MoO}_3$  présent en grande quantité dans le mélange.

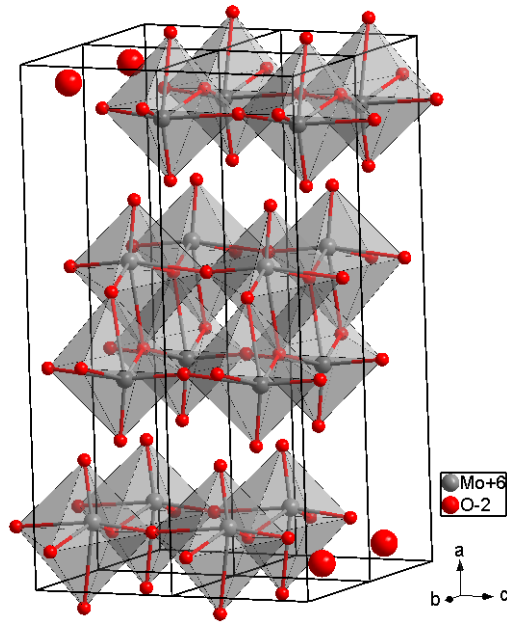


Figure 4.23. Structure de l'oxyde élémentaire  $\text{MoO}_3$  d'après Negishi et al.<sup>14</sup> montrant l'empilement de couches  $[\text{MoO}_3]$  selon la direction d'orientation préférentielle.

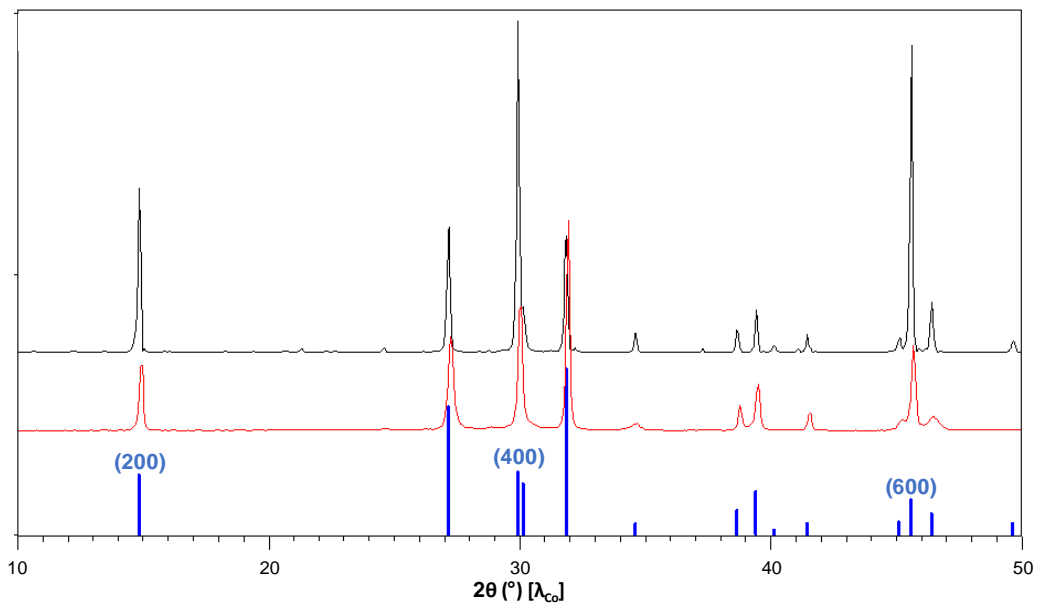


Figure 4.24. Deux diagrammes de diffraction des rayons X différents de poudres du composé  $\text{MoO}_3$  montrant l'influence de l'étalement de la poudre sur les intensités relatives des réflexions en raison d'une orientation plus ou moins marquée des cristallites. En bleu, les intensités des réflexions déduites de la structure cristalline (donc sans orientation préférentielle).

Cependant, dans d'autres cas, comme dans celui du point FM après un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  (voir partie 3.2), les intensités des pics attribués au composé  $\text{MoO}_3$  ne correspondent pas du tout à celles observées ci-dessus pour le point BO après un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  (figure 4.22).



Il est toutefois à noter qu'à  $1000^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{MoO}_3$  est en phase liquide, et donc susceptible de s'évaporer, et pour la partie restante d'enrober les particules solides de  $\text{SiO}_2$ . Cela pourrait expliquer une orientation totalement différente des grains de  $\text{MoO}_3$  par rapport à leur orientation naturelle lorsqu'ils restent solides (en dessous de  $795^\circ\text{C}$ ) et largement majoritaires (comme pour le point BO à  $600^\circ\text{C}$ ). Néanmoins, si ce n'était pas le cas, il faudrait en déduire que les réflexions en question n'appartiennent pas au composé  $\text{MoO}_3$ , mais à une nouvelle phase. Cela illustre donc une nouvelle fois les difficultés d'interprétation des résultats dans certains cas.

En plus du cas du composé  $\text{MoO}_3$ , des phénomènes d'orientation préférentielle peuvent aussi exister pour d'autres composés dont la structure a un caractère bidimensionnel. Il est donc possible de se demander si, d'après le diagramme de diffraction des rayons X du même mélange  $100^\circ\text{C}$  au-dessus, présenté plus haut dans la figure 4.21, ce n'est pas également le cas de la ou des deux structures du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , dont les intensités de réflexions observées ne correspondent pas exactement à celles de leurs structures. Celles-ci sont beaucoup plus complexes que celle du composé  $\text{MoO}_3$ , mais comme les particules du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  proviennent de la réaction entre le molybdène de l'oxyde de base  $\text{MoO}_3$  majoritaire et les particules du second oxyde de base  $\text{La}_2\text{O}_3$  en contact, la morphologie spéciale des particules du composé  $\text{MoO}_3$  pourrait avoir influencé celles du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  en favorisant certaines directions de croissance, et donc leur orientation préférentielle.

D'une manière générale, cela montre que les limites de la diffraction des rayons X dans l'identification des phases d'un mélange complexe sont ici atteintes. Lorsque le nombre de phases présentes et/ou de réflexions observées est important, il devient très difficile d'affirmer avec certitude la présence d'une nouvelle phase. Comme nous le voyons ici, le diagramme ternaire exploré est particulièrement piégeur. Un autre de ces pièges se trouve dans la multitude de formes de l'oxyde élémentaire  $\text{SiO}_2$  identifiées dans les bases de données de diffraction des rayons X.

#### 4.2.4. Multiplicité des formes de l'oxyde de base $\text{SiO}_2$

La base de données ICSD contient, à l'entrée  $\text{SiO}_2$ , des centaines de diagrammes de diffraction des rayons X. Comme vu dans le premier chapitre, au moins une douzaine de formes cristallisées d'oxydes de silicium existent : le quartz  $\alpha$ , le quartz  $\beta$ , la tridymite  $\alpha$ , la tridymite  $\beta$ , la cristobalite  $\alpha$ , la cristobalite  $\beta$ , la keatite, la moganite, la coésite, la stishovite, la seifertite, la melanophlogite. En considérant les techniques de désaluminisation des zéolithes, il est aussi possible d'obtenir des formes de  $\text{SiO}_2$  à plus grande maille cristalline, comme la faujasite ou la silicalite. La base de données ICSD recense l'ensemble des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux des différentes formes de la silice à différentes températures et sous diverses pressions, ainsi que les diagrammes simulés sous différentes conditions par diverses techniques, dont *ab initio*. Il serait certainement possible de faire un tri drastique parmi toutes ces fiches pour ne retenir que celles correspondant à des mesures

expérimentales sur les formes stables à pression ambiante dans les domaines thermiques considérés dans cette étude. Néanmoins, lors des synthèses, ce n'était pas simplement de la poudre de silice qui était chauffée à l'air sous pression ambiante, mais un mélange de  $\text{SiO}_2$  avec des poudres d'oxydes de molybdène et de lanthane. Or ces éléments, et en particulier le molybdène, sont susceptibles de diffuser même faiblement et à basse température dans la silice et d'en stabiliser une forme dopée qui normalement ne serait pas stable sans dopage à ces conditions de température et de pression. Dans ces conditions, il semble hasardeux d'éliminer telle ou telle fiche en se basant sur l'idée que la forme correspondante du composé  $\text{SiO}_2$  ne serait pas stabilisable à pression ambiante.

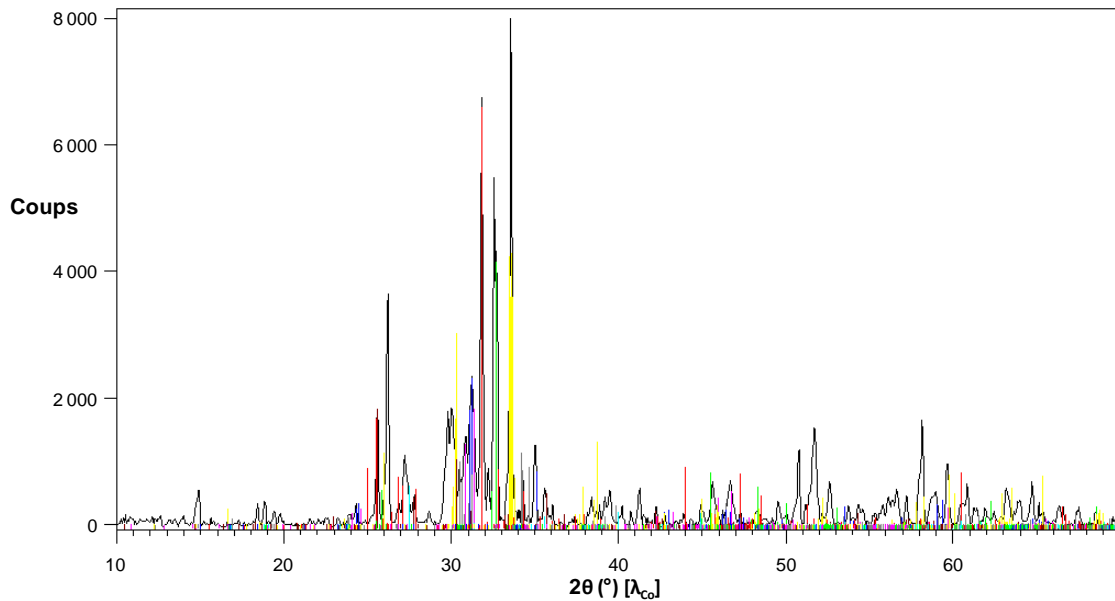


Figure 4.25. Le diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange correspondant au point BO après un recuit de 12h à 700°C « reconstitué » à partir d'un assemblage de 50 diagrammes du composé  $\text{SiO}_2$  issus de la base de données ICSD.

La figure 4.25 n'a aucun caractère scientifique, elle a juste pour objectif d'illustrer les problèmes rencontrés avec cette masse de données. Pour commencer, le diagramme de diffraction des rayons X, relativement complexe, de la figure 4.21, correspondant au point BO après un traitement thermique à 700°C, a été considéré. Sur ce diagramme, une recherche automatique de phases incluant uniquement les oxydes de silicium de la base ICSD a été lancée. Le programme a identifié plus de 300 fiches possibles, dont les 50 premières (celles qui normalement s'ajustent le mieux aux réflexions observées) ont été extraites. Celles-ci sont présentées sous la forme d'un assemblage coloré dans la figure 4.25. Un grand nombre de ces fiches permettent de reproduire correctement un certain nombre de pics de diffraction parmi les plus intenses du diagramme de diffraction. Si on ajoute une possibilité d'orientation préférentielle des cristallites (comme pour le composé  $\text{MoO}_3$  précédemment) en ajoutant une latitude supplémentaire sur l'intensité des pics, c'est tout le diagramme enregistré qui pourrait être correctement reproduit, uniquement par une sélection des diverses formes de  $\text{SiO}_2$  répertoriées dans la base de données !

Encore une fois, ce petit test n'a aucune prétention scientifique d'autant moins que le point BO est pauvre en silicium, un élément très léger par rapport au lanthane et au molybdène, et dont l'oxyde en faible quantité ne peut que générer des pics de diffraction de faible intensité. Il montre néanmoins le dilemme auquel nous devons faire face dans l'interprétation de certains pics de diffraction (en particulier pour des compositions plus riches en silicium).

### 4.3. Perte de molybdène

Comme déjà indiqué, l'oxyde de molybdène, dont la température de fusion est de  $795^\circ\text{C}$ , se sublime à l'air à relativement basse température. Ce phénomène est d'ailleurs utilisé pour faire croître des monocristaux de  $\text{MoO}_3$  par sublimation-condensation à partir de poudre<sup>16-18</sup>. Dans le cadre de ces travaux, des auteurs ont mesuré la perte de masse par sublimation d'une poudre du composé  $\text{MoO}_3$  chauffée dans un four à l'air. Le montage est représenté sur la figure 4.26.a. La poudre de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  est chauffée aux alentours de  $650^\circ\text{C}$  dans un four vertical avec une plaque de quartz positionnée à quelques centimètres au-dessus et maintenue à une température légèrement inférieure (pour que les cristaux s'y déposent) par un flux d'air pur entrant ( $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) descendant vers la poudre.

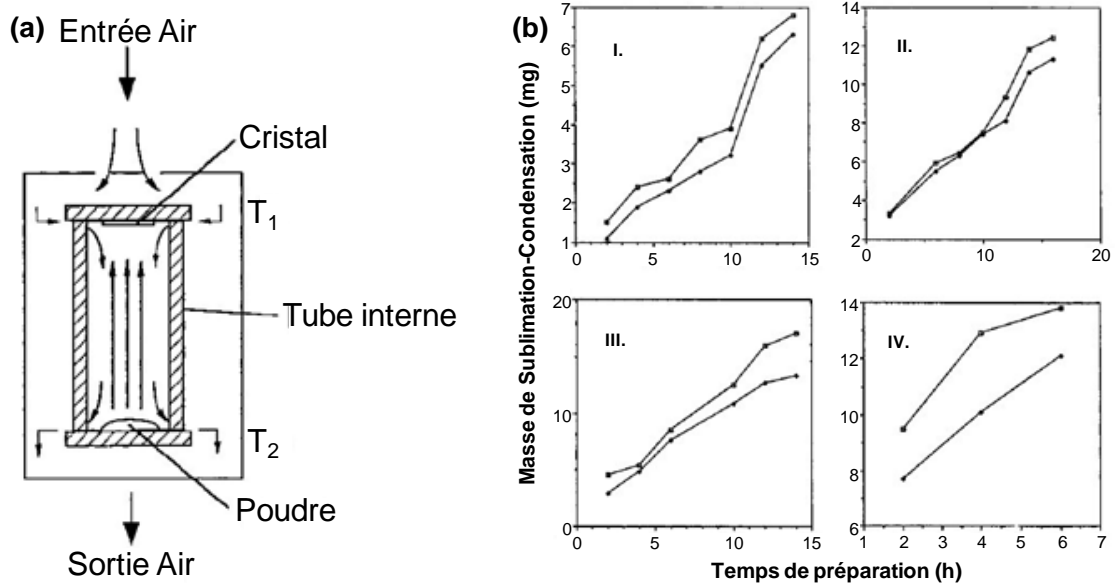


Figure 4.26. (a) Dispositif de sublimation-condensation pour la croissance cristalline de cristaux du composé  $\text{MoO}_3$  sur plaque de quartz. (b) Pertes de masse (courbe du haut) de la poudre initiale (50 mg) après traitement thermique de quelques heures dans les conditions suivantes : I -  $T_1 = 642^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 677^\circ\text{C}$ , II -  $T_1 = 650^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 684^\circ\text{C}$ , III -  $T_1 = 660^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 695^\circ\text{C}$ , IV -  $T_1 = 672^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 702^\circ\text{C}$ <sup>17</sup>.

La figure 4.26.b montre que sous la condition III ( $T_1 = 660^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 695^\circ\text{C}$ ), plus du tiers de la masse initiale de poudre de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  s'est sublimée après 15h de traitement thermique à  $660^\circ\text{C}$ . C'est pour cette raison que toutes nos préparations ont débuté par un traitement thermique de 12h à

500°C. À cette température, la diffusion du molybdène est déjà suffisante pour le faire réagir avec l'oxyde de lanthane. Par exemple la synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  s'effectue en-dessous de 600°C<sup>13,19</sup>. Cette astuce de synthèse pour éviter la sublimation du composé  $\text{MoO}_3$  n'est toutefois valable que si la quantité de lanthane est suffisante pour former le composé (voir figure 4.27). Il est également à noter que le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$  qui n'apparaît que dans le diagramme de phases de Rode *et al.*<sup>20</sup> présenté figure 4.27 (sans référence dans les bases de données de diffraction) est moins stable que le composé  $\text{MoO}_3$  vu sa température de décomposition (680°C). Quant au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , il n'est lui-même pas très stable, sa température de décomposition étant de 840°C. Pour des teneurs  $\text{MoO}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  supérieures à 4, par exemple pour les points BO, DO, FM, GK, il y a toujours un excès du composé  $\text{MoO}_3$  par rapport au molybdate de lanthane le plus riche en molybdène, et donc possibilité de sublimation dès 600°C ou 650°C si le composé  $\text{MoO}_3$  ne réagit pas. Or pour les points BO et DO par exemple, la présence de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  a été repérée sur les diagrammes de diffraction des rayons X après un traitement thermique à 700°C, voire 800°C. Pour ces préparations, cela signifie qu'il y a certainement eu sublimation partielle du composé  $\text{MoO}_3$ , et qu'à ces températures et au-delà, les compositions ne sont plus les mêmes que les compositions initiales (points décalés vers la direction opposée à l'extrémité  $\text{MoO}_3$ ).

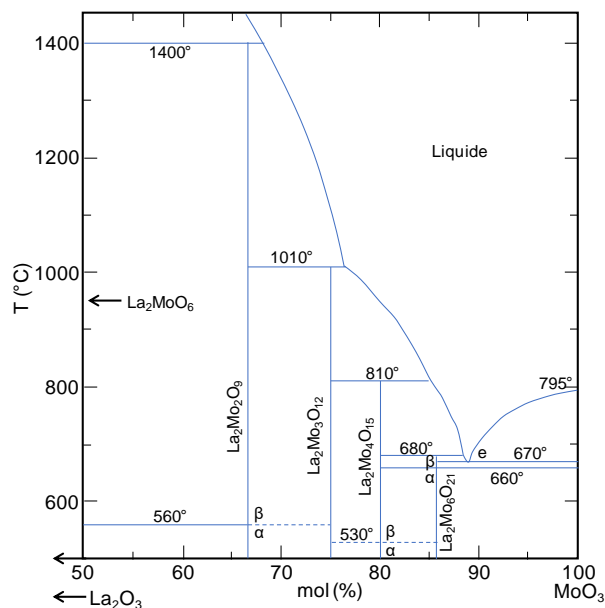


Figure 4.27. Diagramme de phases  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  dans la partie riche en molybdène d'après Rode *et al.*<sup>20</sup>.

De même, dans l'autre partie du diagramme de phases, celle plus riche en lanthane et donc où les composés sont plus stables, le risque de perte de molybdène n'est pas à exclure au-delà d'une certaine température (celles pour lesquelles nous avons identifié une nouvelle phase dans cette région du diagramme sont de l'ordre de 1300 à 1400°C). Il est possible de se demander, par exemple, si la forte similitude entre les diagrammes de diffraction des rayons X des phases identifiées comme les

composés  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  et  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  (forme cubique) dans la base de données ICSD (voir figure 4.28) ne reflète pas une imprécision de formulation due à une perte de molybdène.

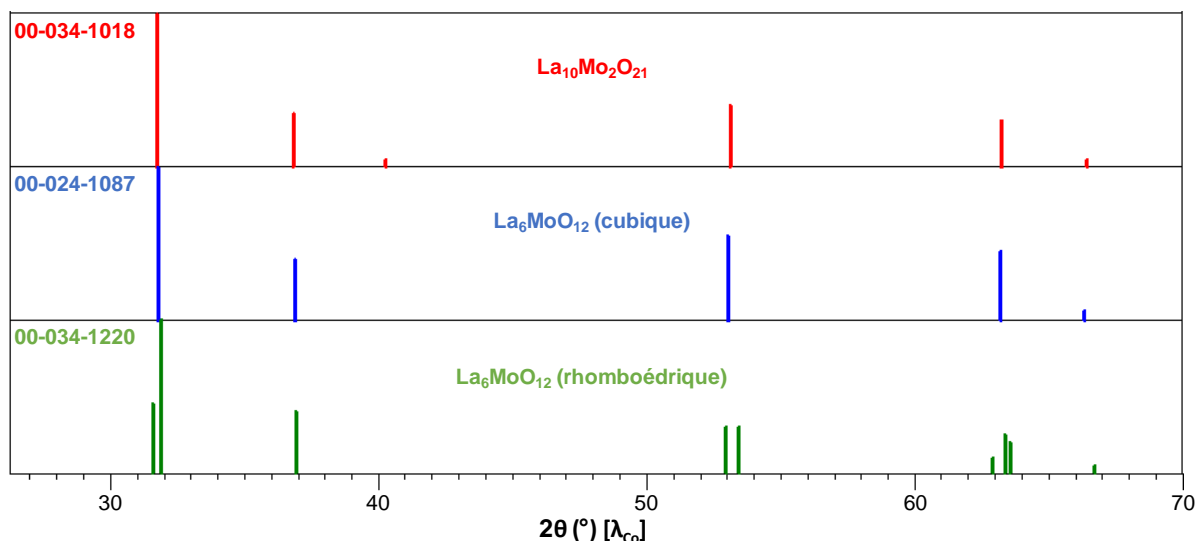


Figure 4.28. Fiches de diffraction des rayons X de la base de données ICSD pour les composés  $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  et  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ .

Comme nous en avons fait nous même l'expérience avec le petit problème de positionnement des points AF et BF (voir la partie de 3.3 avec illustration sur la figure 4.14), l'identification d'une telle phase dans nos mélanges laisse planer un doute quant à sa stœchiométrie réelle et donc sur celle de toute éventuelle nouvelle phase dans cette région du diagramme ternaire.

#### 4.4. Les molybdates de lanthane réduits : une piste ?

Au contraire des problèmes liés à la multiplicité de phases déjà existantes dans le diagramme binaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  et pour la silice, à la stabilité thermique des phases et à l'orientation préférentielle évoqués plus haut, la possibilité de présence de molybdates réduits dans nos préparations n'a jamais été envisagée. Des trois cations présents dans ces mélanges le molybdène est le plus facilement réductible, mais dans les conditions de synthèse à l'air, le molybdène (VI) est le degré d'oxydation le plus stable. Ceci est particulièrement vrai à basse température. C'est pourquoi, dans un premier temps, la présence de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  dans les phases possibles, d'après la liste générée par le programme de recherche automatique, pour quelques préparations comme celle présentée dans la figure 4.29.a (point DO après un traitement thermique de 12h à 600°C) n'a pas été considérée significative.

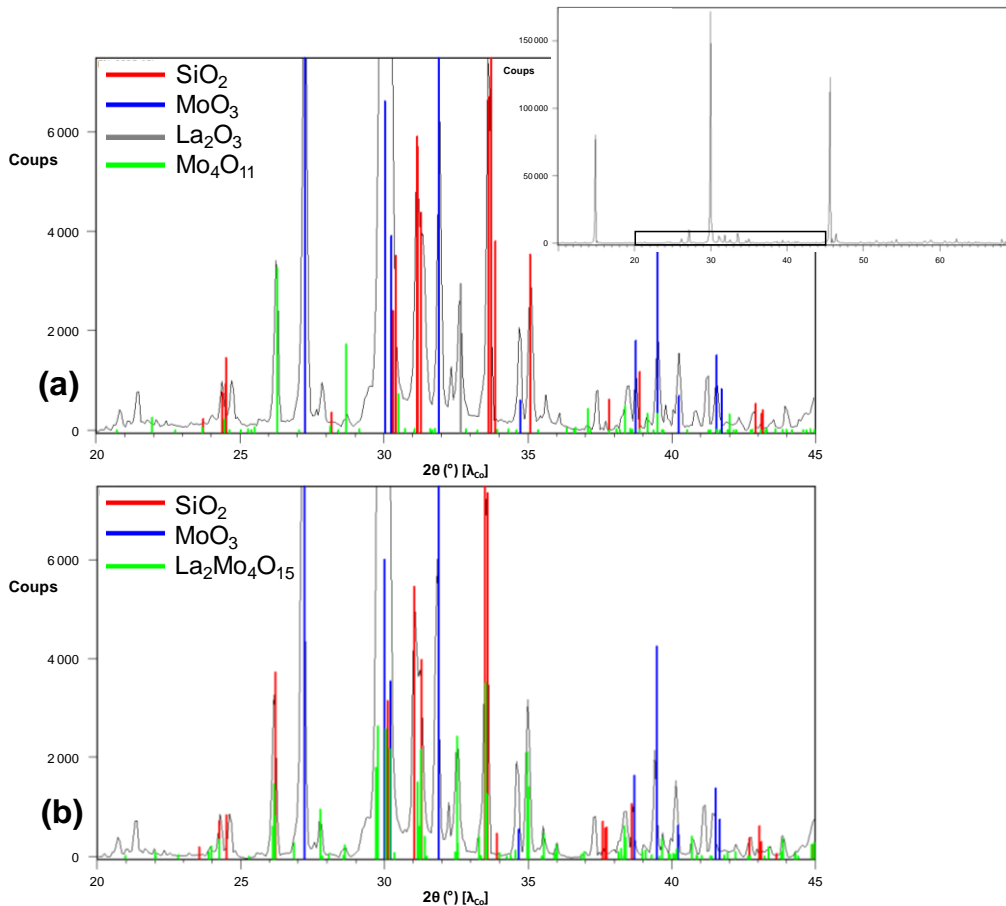


Figure 4.29. Identifications de phases pour le point DO du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 600°C sur un diagramme de routine zoomé entre 20° et 45° avec deux interprétations différentes à partir des pics de diffraction des composés (a)  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ou (b)  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Sur le diagramme du haut, les réflexions correspondant à la structure de la variété monoclinique du composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ <sup>21</sup> sont représentées en vert. Certaines d'entre elles (dont la plus forte) pourraient expliquer certains pics de diffraction du produit, mais pas toutes (il ne faut néanmoins pas oublier les potentiels problèmes d'orientation préférentielles, surtout avec l'oxyde de molybdène). Ce qui interpèle ici, ce n'est pas la possibilité d'avoir cet oxyde de molybdène réduit dans le produit, mais plutôt celle d'une substitution partielle des ions  $\text{Mo}^{6+}$  par des ions  $\text{Si}^{4+}$  dans l'oxyde de base  $\text{MoO}_3$ . Cela aurait conduit à un composé à structure et stœchiométrie similaire au composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , typiquement «  $\text{Mo}_3\text{SiO}_{11}$  » avec du molybdène hexavalent et du silicium tétravalent. En effet, s'il existait, le point représentatif de cet oxyde dans le diagramme binaire  $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  serait très proche du point DO, comme visible sur le côté droit de la figure 4.30.

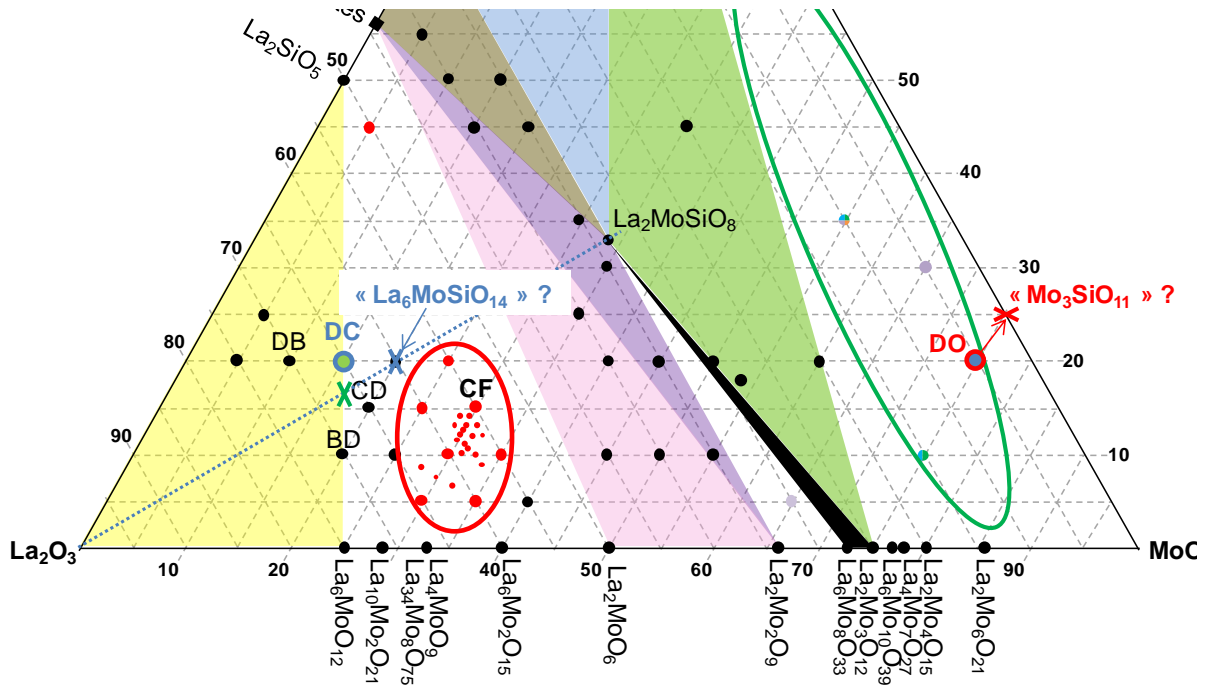


Figure 4.30. Portion pauvre en silicium du diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  montrant la position des phases hypothétiques «  $\text{Mo}_3\text{SiO}_{11}$  » et «  $\text{La}_6\text{MoSiO}_{24}$  » à proximité des points DO et DC où elles semblent avoir été détectées (le déplacement du point représentatif de la dernière vers la croix verte entre les points DC et BD impliquerait un déficit en Mo/Si et en oxygène).

Cette possible formulation serait compatible avec la structure cristalline du composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , représentée dans la figure 4.31. En effet, celle-ci est constituée d'octaèdres  $[\text{MoO}_6]$  et de tétraèdres  $[\text{MoO}_4]$  dans un rapport 3:1 (3 sites octaédriques pour 1 site tétraédrique). Si, dans cette structure, le silicium pouvait substituer partiellement le molybdène, il se positionnerait préférentiellement en site tétraédrique, ce qui correspond exactement au rapport cationique 3:1 de la formule hypothétique «  $\text{Mo}_3\text{SiO}_{11}$  ».

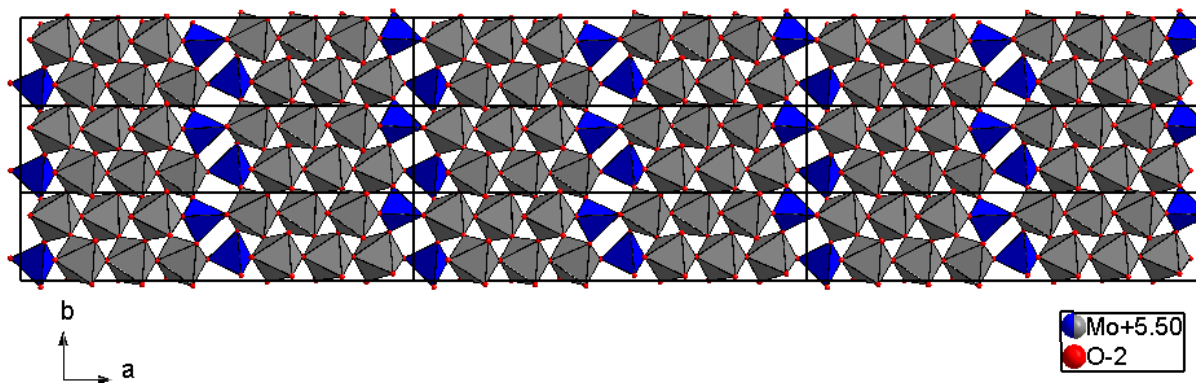


Figure 4.31. Représentation, dans le plan (001) de la structure de la variété monoclinique du composé réduit  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  selon Kihlborg<sup>21</sup> mettant en évidence les molybdènes en coordinences tétraédrique (bleu) et octaédrique (gris).

Néanmoins, un examen plus approfondi de la situation vient remettre en cause cette hypothèse :

- une autre hypothèse correspond mieux au diagramme de diffraction des rayons X, celle de la présence, à la place du composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  et de l'oxyde de lanthane, du molybdate de lanthane  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  dont les pics de diffraction recouvrent ceux des deux oxydes  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  tout en expliquant d'autres pics inexpliqués du diagramme, comme montré sur la figure 4.29.b.
- comme déjà dit précédemment, le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  est une phase stable à basse température, et il est retrouvé en grande quantité dans le même mélange lorsqu'il est recuit à  $700^\circ\text{C}$ , soit  $100^\circ\text{C}$  au-dessus, ce qui est visible sur le diagramme de diffraction des rayons X de la figure 4.21.
- l'hypothèse du composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  impliquerait une quantité importante de  $\text{SiO}_2$  pour expliquer la présence du pic rouge intense vers  $33.5^\circ$  sur la figure 4.29.a, or dans ce mélange l'oxyde de silicium est minoritaire.
- si un oxyde double existait à la stœchiométrie  $\text{Mo}_3\text{SiO}_{11}$  et pouvait être synthétisé aussi facilement à basse température, il est fort probable qu'il serait déjà connu.

Pour toutes ces raisons, nous ne pensons donc pas qu'un tel composé hypothétique " $\text{Mo}_3\text{SiO}_{11}$ " soit présent dans ce mélange.

Selon le même principe, il a été vu plus haut (figure 4.10) que la même composition correspondant au point DO, lorsque traité thermiquement  $100^\circ\text{C}$  au dessus, à  $700^\circ\text{C}$ , laisse apparaître dans son diagramme de diffraction des rayons X une phase aux raies proches de celles du bronze de molybdène  $\text{H}_{0.33}\text{MoO}_3$ . Comme précédemment, les conditions de synthèse ne sont pas susceptibles de stabiliser une telle phase. Mais, une fois de plus, nous sommes face à une coïncidence fortuite, à savoir que si l'on substitue dans cette formule l'hydrogène et le molybdène réduit par du silicium tétravalent, on obtient une proportion cationique de l'ordre de  $\text{Si}_{0.23}\text{Mo}_{0.77}$ , très proche du point DO dans le diagramme ternaire.

Les concordances précédentes semblent discutables et sans base objective vraiment solide. Cependant, une observation dans la partie plus riche en lanthane du diagramme ternaire semble plus troublante et pousserait à ne pas abandonner complètement l'idée des molybdates réduits pour trouver des molybdo-silicates de lanthane.

La préparation en question, dans la région riche en lanthane, correspond au point DC après un traitement thermique de 12h à  $1400^\circ\text{C}$ . Cette température élevée, adaptée à cette partie du diagramme, est plus favorable à une légère réduction du molybdène. Toutefois, le produit obtenu est jaune, alors que les molybdates deviennent rapidement noirs en atmosphère réductrice en raison de la valence mixte du molybdène. Même si on ne peut pas exclure une sublimation partielle du molybdène, sa réduction dans le produit, quant à elle, est très improbable.



La figure 4.32 donne le diagramme de diffraction des rayons X du produit. La présence des composés  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (traits verts) et  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  (traits bleus) y est clairement identifiée, ce qui semble logique vu la position du point DC sur le segment  $\text{La}_2\text{SiO}_5 - \text{La}_6\text{MoO}_{12}$  (voir figure 4.30). La présence d'autres pics très intenses que le programme de recherche automatique attribue au composé  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  (traits rouges, fiche ICSD 01-088-0411) est en revanche beaucoup plus surprenante. Cette fois, contrairement au composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  dans le cas précédent, toutes les réflexions de la phase  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  (y compris à plus grands angles) semblent bien présentes, légèrement décalées et avec des intensités très peu différentes. Visuellement sur le diagramme de la figure 4.32, la présence d'une phase de ce type structural semble ne faire aucun doute. Or tout comme le composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , le composé  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  est un molybdate réduit, dans ce cas avec du molybdène pentavalent<sup>22</sup>.

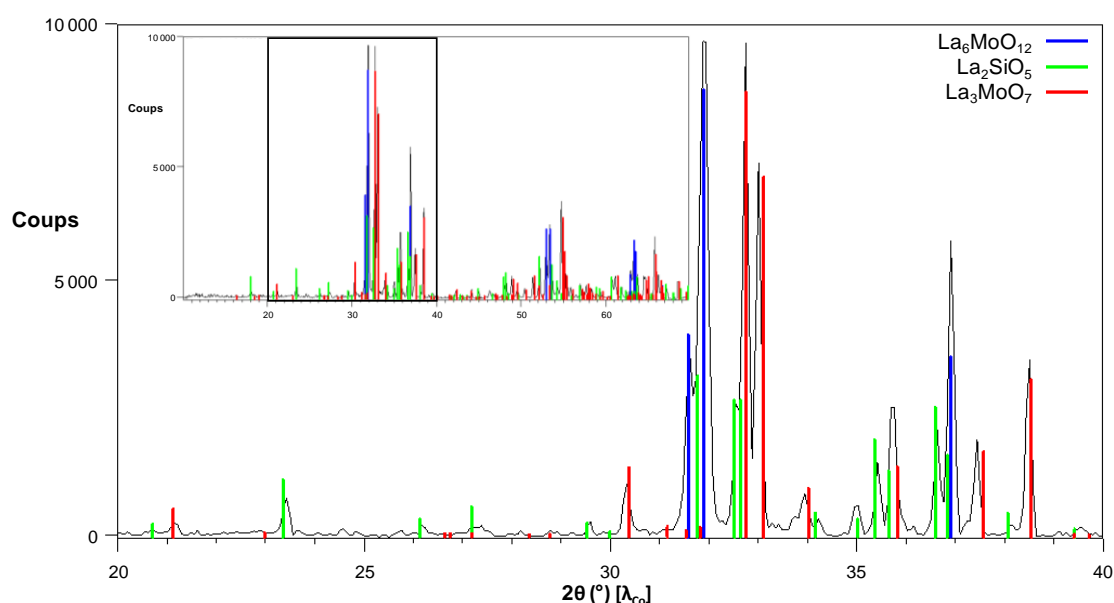
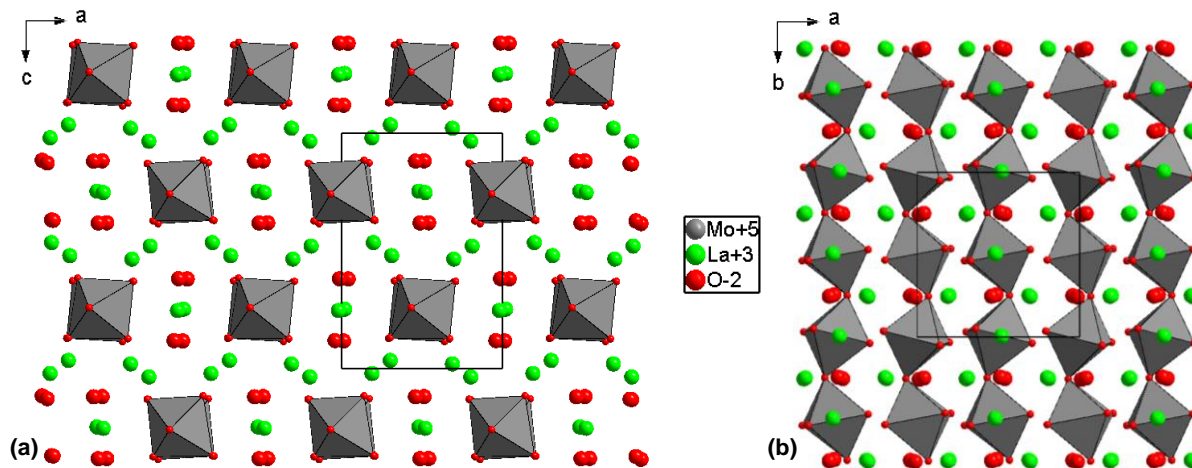


Figure 4.32. Identification de phases pour le point DC du diagramme ternaire après traitement thermique de 12h à 1400°C sur un diagramme de routine zoomé entre 20° et 40°. Le diagramme complet est présenté en encart.

Dans leur étude, Greedan *et al.*<sup>22</sup> ont obtenu le composé  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  sous forme d'aiguilles noires par un traitement thermique de 48h à 1700°C sous argon d'un mélange des oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  et de molybdène métallique Mo. La présence de ce composé dans notre préparation est exclue. En revanche, selon le même raisonnement que pour le composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , il pourrait exister un molybdo-silicate de formule et structure similaire en substituant le molybdène pentavalent par 50% de molybdène hexavalent et 50% de silicium tétravalent. Cela conduirait à la formulation hypothétique «  $\text{La}_6\text{MoSiO}_{14}$  ». Une telle composition se situe, dans le diagramme ternaire, à proximité du point DC, sur le segment  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (croix bleue sur la figure 4.30).

Pour aller plus loin, il est nécessaire de faire une digression vers des travaux réalisés au sein de l'équipe portant sur un sujet similaire. Il y a plus de 20 ans, Goutenoire *et al.*<sup>23</sup> ont découvert un

molybdate de lanthane réduit (noir), le composé  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  ( $=\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.57}$ ) obtenu par réduction partielle du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (blanc) sous hydrogène. Plus récemment, Goutenoire *et al.*<sup>24</sup> puis Lacorre et Corbel<sup>25</sup> ont réussi à réaliser un équivalent chimique de la réduction, par substitution partielle du cation hexavalent par un cation de charge inférieure comme  $\text{Ti}^{4+}$ , obtenant sous air le composé (blanc) de formulation  $\text{La}_7\text{W}_{5.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{30}$ , isostructural du composé  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ . Le principe de la substitution du molybdène hexavalent par le silicium tétravalent est ici du même type. La seule différence vient du fait que le cation  $\text{Si}^{4+}$  a une forte préférence pour la coordinence tétraédrique, ce qui n'est pas le cas du cation  $\text{Ti}^{4+}$ . Bien que le cation  $\text{Mo}^{6+}$  soit très souple au niveau de sa sphère de ligands, adoptant facilement des coordinences allant du tétraèdre à l'octaèdre fortement distordu, sa réduction entraîne une augmentation de son rayon ionique favorable à une coordinence octaédrique plus régulière. Effectivement, dans les formes réduites cristallisées du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , soit les composés  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , le molybdène est toujours en coordinence octaédrique (contrairement à ce qui se passe dans le composé  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , pourtant légèrement plus réduit que le composé  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ ). C'est également ce qui se passe dans le composé  $\text{La}_3\text{MoO}_7$ , où les octaèdres  $[\text{MoO}_6]$  se lient par sommets pour former des chaînes infinies  $[\text{MoO}_5]_\infty$ , comme montré sur la figure 4.33. La situation paraît donc moins favorable pour une substitution par le cation  $\text{Si}^{4+}$ . Cependant, contrairement au cation  $\text{Si}^{4+}$ , le cation  $\text{Mo}^{6+}$  peut accepter de très fortes distorsions de son polyèdre de coordination. Néanmoins, même dans le composé  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  avec uniquement des cations  $\text{Mo}^{5+}$ , il est à noter que les six distances Mo-O sont différentes les unes des autres, allant de 1.86 Å à 2.10 Å.



Indépendamment des questions cristallographiques précédentes, les résultats expérimentaux sont énigmatiques et difficilement compréhensibles. En effet, seul le mélange à base de silice cristallisée (mais pas celui à base de TEOS) correspondant au point DC a montré l'existence de cette phase du type  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  après des traitements thermiques de 12h à 1400°C et à 1500°C. Aucun des mélanges

correspondant aux points proches, en noir sur le diagramme ternaire de la figure 4.30 (y compris le point BD se situant sur le même segment  $\text{La}_2\text{SiO}_5 - \text{La}_6\text{MoO}_{12}$ ) n'a montré de trace de cette phase après des recuits aux mêmes températures. Encore plus surprenant, le mélange du point DD, correspondant exactement à la stœchiométrie  $\text{La}_6\text{MoSiO}_{14}$ , ne contient, lui non plus, pas la moindre trace de cette phase. Assez étrangement, la situation est comparable au cas du composé  $\text{La}_4\text{MoO}_9$  évoqué précédemment : il ne semble apparaître que lorsqu'il se trouve dans un mélange avec une ou plusieurs autres phase(s), mais pas quand on essaie de le préparer seul. Tout se passe comme si la présence d'une autre phase était nécessaire pour provoquer ou stabiliser l'apparition de cette phase « fantôme ». Cela ne va donc pas faciliter son étude.

Mis à part les cas particuliers évoqués précédemment, les molybdates de lanthane réduits pourraient peut-être, d'une manière plus générale, constituer un point de départ intéressant et une piste pour la recherche de nouveaux molybdo-silicates, selon la ligne abordée ici.

## 5. Conclusion

Le travail d'exploration du diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  n'a pas permis d'aboutir aux résultats initialement escomptés, soit identifier de nouvelles phases dans ce diagramme et en déterminer les structures et propriétés de conduction. La tâche s'est révélée plus difficile qu'espéré, malgré les indices d'existence de quelques nouveaux molybdo-silicates de lanthane. Effectivement, pour les diverses raisons que nous avons tenté d'analyser, il n'a pas été possible de déduire les formules exactes des nouvelles phases et de les isoler.

Parmi ces raisons, la forte différence de réactivité entre les couples d'oxydes élémentaires du diagramme ternaire rend difficile la détermination du domaine thermique adapté à la stabilisation des phases. Ce domaine peut varier énormément d'une région à l'autre du diagramme. D'une manière générale, soit la température est assez basse pour éviter la fusion des composés riches en molybdène, mais insuffisante pour faire réagir la silice, soit la température est trop élevée et c'est le contraire qui se produit, avec réaction de tous les réactifs mais fusion des compositions riches en molybdène et/ou possibilité de perte de la stœchiométrie initiale par sublimation d'oxyde de molybdène. Cette volatilité du molybdène à plus ou moins haute température (selon qu'il est engagé ou non dans un composé binaire), entraîne une modification de la composition des mélanges, ce qui rend difficile la détermination de la stœchiométrie des phases. Une mesure systématique et précise de la perte de masse au chauffage serait indispensable pour réduire ce problème, avec une compensation par un excès d'oxyde de molybdène correspondant dans le mélange initial.

En ce qui concerne les autres raisons, il est possible de parler de la complexité des phases connues et des problèmes d'orientation préférentielle. Ces raisons ne peuvent être maîtrisées que par une meilleure connaissance des phases. Cela peut passer par des préparations séparées afin d'étudier l'effet du broyage et du lissage ou du saupoudrage des poudres sur l'intensité mesurée des pics de diffraction.

Dans tous les cas, chaque région spécifique du diagramme ternaire qui montre des traces de la présence de nouvelles phases devrait faire l'objet d'une optimisation spécifique des conditions de synthèse, et d'une identification la plus précise possible de la nature et des morphologies des grains des phases connues dans les mélanges obtenus.

Enfin, il pourrait être intéressant d'étudier de manière plus approfondie la piste des molybdates de lanthane réduits comme aide à la synthèse de nouveaux molybdo-silicates, en effectuant une sélection préalable des structures les plus aptes à accepter une substitution  $\text{Mo}^{6+}/\text{Si}^{4+}$ . Il est notamment possible de parler du molybdate de lanthane réduit  $\text{LaMo}^{5+}\text{O}_4^{26}$  de structure scheelite. Celui-ci est intéressant puisqu'y substituer deux  $\text{Mo}^{5+}$  par un  $\text{Mo}^{6+}$  et un  $\text{Si}^{4+}$  conduit à la formulation  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  existant dans le diagramme ternaire. Ce composé de structure dérivée de la scheelite est la base de l'étude présentée dans le cinquième chapitre du manuscrit. Pour repérer les structures les plus aptes à accepter la substitution, il pourrait être intéressant d'intégrer des niobates ou des tantalates de lanthane des binaires  $\text{La}_2\text{O}_3 - (\text{Nb}/\text{Ta})_2\text{O}_5$  à ce type d'étude. En effet, les composés  $\text{La}_3\text{NbO}_7^{27}$  et  $\text{La}_3\text{MoO}_7^{22}$  sont isostructuraux par exemple.

Bien que nous n'ayons pas été capables de mener cette étude jusqu'au terme que nous nous étions fixé, nous espérons avoir contribué à une meilleure connaissance des spécificités du système exploré, et avoir présenté quelques pistes qui pourraient être utiles à de futures études.

## Références

- (1) Fukuda, K.; Iwata, T.; Champion, E. Crystal Structure of Lanthanum Oxyorthosilicate ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 300–303.
- (2) Sansom, J. E. H.; Richings, D.; Slater, P. R. A Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide-Ion-Conducting Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 205–210.
- (3) Amezawa, K.; Yamada, J.; Kitamura, N.; Tomii, Y.; Handa, T.; Yamamoto, N. High Temperature Protonic Conduction in Sr-Doped  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 341–347.
- (4) Shlyakhtina, A. V.; Savvin, S. N.; Lyskov, N. V.; Kolbanev, I. V.; Karyagina, O. K.; Chernyak, S. A.; Shcherbakova, L. G.; Núñez, P. Polymorphism in the Family of  $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-5}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd-Lu}; x=0, 0.5$ ) Oxygen Ion- and Proton-Conducting Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7618–7630.
- (5) Fournier, J. P.; Fournier, J.; Kohlmuller, R. Etude Des Systèmes  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  et Des Phases  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *12*.
- (6) Bondar, I. A. Rare-Earth Silicates. *Ceram. Int.* **1982**, *8* (3), 83–89.
- (7) Jeitschko, W. Crystal-Structure of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , a New Ordered Defect Scheelite Type. *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1973**, *29*, 2071–2081.
- (8) Voronkova, V. I.; Yanovskii, V. K.; Kharitonova, E. P. Oxygen-Conducting Crystals of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : Growth and Main Properties. *Crystallogr. Reports* **2005**, *50* (5), 874–876.
- (9) Brize, V.; Georges, S.; Kodjikian, S.; Suard, E.; Goutenoire, F.  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ : A New Ordered Defect Scheelite Superstructure. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2617–2627.
- (10) Vu, T. D.; Krichen, F.; Barre, M.; Coste, S.; Jouanneaux, A.; Suard, E.; Fitch, A.; Goutenoire, F. Ab-Initio Structure Determination of  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  Using Powder X-Ray and Neutron Diffraction Data. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 6074–6081.
- (11) Chambrier, M.-H. Analyse Structurale Au Sein Du Diagramme de Phase  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  et Exploration Des Propriétés de Conduction Ionique, 2009.
- (12) Vu, T. D. Etude Des Diagrammes de Phases Ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - (\text{W/Mo})\text{O}_3$  et Exploration Des Propriétés de Conduction Ionique, 2016.
- (13) Alekseev et al. No Title. *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)* **1969**, *14*, 1558.
- (14) Negishi, H.; Negishi, S.; Kuroiwa, Y.; Sato, N.; Aoyagi, S. Anisotropic Thermal Expansion of Layered  $\text{MoO}_3$  Crystals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69* (6), 064111.
- (15) Duwal, S.; Kim, M.; Kawaguchi, S.; Hirao, N.; Ohishi, Y.; Yoo, C.-S. Phase Transitions and Resistivity Anomaly of Layered  $\text{MoO}_3$  at High Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (39), 22632–22641.
- (16) Zeng, H. C. Vapour Phase Growth of Orthorhombic Molybdenum Trioxide Crystals at Normal Pressure of Purified Air. *J. Cryst. Growth* **1998**, *186* (3), 393–402.
- (17) Zeng, H. C.; Sheu, C. W.; Hia, H. C. Kinetic Study of Vapor-Phase Preparation of Orthorhombic Molybdenum Trioxide. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (4), 974–979.
- (18) Atuchin, V. V.; Gavrilova, T. A.; Grigorieva, T. I.; Kuratieva, N. V.; Okotrub, K. A.; Pervukhina, N. V.; Surovtsev, N. V. Sublimation Growth and Vibrational Microspectrometry of  $\alpha\text{-MoO}_3$  Single Crystals. *J. Cryst. Growth* **2011**, *318* (1), 987–990.
- (19) Dubois, F.; Goutenoire, F.; Laligant, Y.; Suard, E.; Lacorre, P. Ab-Initio Determination of  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  Crystal Structure from X-Rays and Neutron Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 228–233.
- (20) Rode, E. Y.; Lysanova, G. V.; Gokhman, L. Z. Phase Diagrams of Systems Formed by Rare Earth Oxides with Molybdenum Trioxide. *Inorg. Mater.* **1971**, *7*, 1875–1877.
- (21) Kihlberg, L. Crystal Structure Studies on Monoclinic and Orthorhombic  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . *Ark. foer Kemi* **1963**, *21* (4), 365.

Chapitre 4 : Etude du diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$

- (22) Greedan, J. E.; Raju, N. P.; Wegner, A.; Gougeon, P.; Padiou, J. A Study of the Structure and Electronic and Thermal Properties of Quasi-One-Dimensional  $\text{La}_3\text{MoO}_7$ . *J. Solid State Chem.* **1997**, *129* (2), 320–327.
- (23) Goutenoire, F.; Retoux, R.; Suard, E.; Lacorre, P. Ab Initio Determination of the Novel Perovskite-Related Structure of  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  from Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **1999**, *142* (1), 228–235.
- (24) Goutenoire, F.; Kodjikian, S.; Suard, E. Extension of the  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  Structural Type with  $\text{La}_7\text{Nb}_3\text{W}_4\text{O}_{30}$  and  $\text{La}_7\text{Ta}_3\text{W}_4\text{O}_{30}$  Compounds. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (9), 2811–2817.
- (25) Lacorre, P.; Corbel, G. Extension of the  $\text{AnBnO}_{3n+2}$  Slicing/Oxidizing Process from 2D Layered to 1D Columnar Perovskites: The  $\text{La}_7\text{W}_{7-x}\text{M}_x\text{O}_{30}$  Structural Family with Di-, Tri-, and Tetravalent Transition Metal M Substitutes to Tungsten. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (7), 4289–4299.
- (26) Tkachenko, E. A.; Fedorov, P. P. Lower Rare-Earth Molybdates. *Inorg. Mater.* **2003**, *39* (SUPPL.1), S25–S45.
- (27) Kahn-Harari, A.; Mazerolles, L.; Michel, D.; Robert, F. Structural Description of  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . *Journal of Solid State Chemistry.* 1995, pp 103–106.

# Chapitre 5 :

## Etude des composés de type scheelite du diagramme de phases ternaire





## Sommaire

1.	La fergusonite $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	175
1.1.	La forme ordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	176
1.2.	Mise au point d'une synthèse de la forme désordonnée par procédé polyol .....	177
1.2.1.	Essai dans les mêmes conditions de synthèse que pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	178
1.2.2.	Modification du traitement thermique .....	178
1.2.3.	Modification de la durée de reflux .....	180
1.2.4.	Acidification du milieu liquide .....	181
1.2.5.	Basification du milieu liquide .....	183
1.2.6.	Protocole de synthèse optimisée de la forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	183
1.3.	La forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .....	184
2.	D'autres scheelites dans le diagramme ternaire ? .....	186
2.1.	Phases présentes dans les produits de synthèses d'architectures core-shell .....	186
2.2.	Zones du diagramme ternaire explorées.....	187
2.3.	Méthodes de synthèse .....	189
2.3.1.	Essai par voie solide à partir des oxydes de base .....	189
2.3.2.	Essais par procédé polyol .....	189
2.3.3.	Essais par double imprégnation .....	191
2.3.4.	Essais par voie solide à partir des composés limites du segment.....	192
3.	Etude des scheelites molybdo-silicatées du diagramme ternaire .....	193
3.1.	Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	193
3.1.1.	Résultat des synthèses .....	193
3.1.2.	Discussion .....	199
3.2.	Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	199
3.2.1.	Vue d'ensemble du segment.....	199
3.2.2.	Solution solide $\text{La}_{2-(2x/3)}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$ avec $x \leq 0.255$ .....	202
3.2.2.1.	Observation qualitative .....	202
3.2.2.2.	Evolution des paramètres de maille .....	203
3.2.2.3.	Influence sur la surstructure et le désordre .....	207
3.2.3.	Nouvelle phase près de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	208

## Chapitre 5 : Etude des composés de type scheelite du diagramme de phase ternaire

3.2.3.1. Observation qualitative .....	208
3.2.3.2. Etude du point $x = 0.95$ .....	209
3.2.4. Propriétés de conduction.....	220
4. Bilan cristallographique des scheelites étudiées .....	222
5. Conclusion .....	224
Références.....	226

Ce cinquième et dernier chapitre va s'intéresser à l'étude d'une portion du diagramme ternaire non présentée dans le quatrième chapitre. Il s'agit de la zone triangulaire située entre les trois composés de type scheelite :  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  (représentée par un triangle noir sur la figure 4.4 du chapitre 4). L'intérêt pour cette partie du diagramme provient du type structural scheelite qui, comme indiqué dans le chapitre 1, possède des représentants connus pour être de bons conducteurs par ions oxyde, comme la fergusonite  $\text{CeNbO}_{4+x}$ <sup>1</sup> ou les scheelites  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+\frac{x}{2}}$ <sup>2</sup>. Dans ces derniers composés, l'excès d'ions oxyde est à l'origine de la conduction anionique. Parmi les trois composés scheelites du diagramme ternaire cités ci-dessus, un seul possède des oxygènes excédentaires, il s'agit de  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33} \equiv \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{32+1}$ . Malheureusement, dans ce dernier composé, oxygène excédentaire et lacunes de lanthane sont ordonnés et ne génèrent pas de conduction anionique importante. Le silicium, avec son tétraèdre de coordination très rigide, n'est pas lui non plus un élément favorable à la conduction ionique, mais le désordre potentiel occasionné par son insertion/substitution pourrait l'être. D'où l'intérêt porté à ces questions dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous aborderons le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  qui possède deux formes structurales de type scheelite (fergusonite), une ordonnée et une désordonnée, et plus particulièrement nous présenterons une méthode reproductible développée pour synthétiser sa forme désordonnée. Dans un second temps, nous nous concentrerons sur les axes binaires  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  pour essayer d'y trouver des solutions solides et de possibles organisations différentes des structures scheelites.

## 1. La fergusonite $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$

Comme indiqué dans le premier chapitre, Blasse<sup>3</sup> a été le premier auteur à rapporter, en 1968, l'existence d'une scheelite distordue monocliniquement (fergusonite) de formule  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et de paramètres de maille  $a = b = 5.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.89 \text{ \AA}$  et  $\gamma = 90.5^\circ$ . Il n'est toutefois pas parvenu à expliquer les résultats contradictoires obtenus par diffraction des rayons X et spectroscopie de fluorescence quant à un ordre possible entre molybdène et silicium.

Le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , pouvant également être écrit sous la forme  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)(\text{SiO}_4)$ , est une double scheelite avec deux cations de tailles et charges différentes ( $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ ) sur le site B de la formule générale  $\text{ABO}_4$  (voir chapitre 1 partie 1.7.1.4). Etant donné que la possibilité d'une organisation des tétraèdres dans ce type de double scheelite n'avait jamais été confirmée ou infirmée, Philippe Lacorre a engagé une étude structurale sur ce composé<sup>4</sup>, débutée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire SPCTS (IRCER) de Limoges. Il a ainsi pu mettre en évidence l'existence de deux formes scheelite distinctes de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , une forme ordonnée et une forme désordonnée.

### 1.1. La forme ordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$

Le diagramme de diffraction des rayons X (figure 5.1) de la forme ordonnée, obtenue par recuit à 1200°C, montre l'existence de raies de diffraction supplémentaires par rapport à ce qui était attendu avec la maille décrite par Blasse dans son article. Néanmoins, un simple doublement du paramètre  $a$  de celle-ci a permis de les indexer. Cela laissait présager la présence d'une organisation entre les deux types de tétraèdres du site B. La détermination structurale, entreprise par diffraction des rayons X et des neutrons, a permis de montrer que le composé cristallise selon le groupe d'espace  $P2_1/c$  avec 4 motifs  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  par maille et les paramètres  $a = 10.3236(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9647(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1653(3) \text{ \AA}$  et  $\beta = 90.737(3)^\circ$ . Cette structure, représentée figure 5.2, montre bien l'existence d'un ordre à grande distance entre les cations en sites tétraédriques.

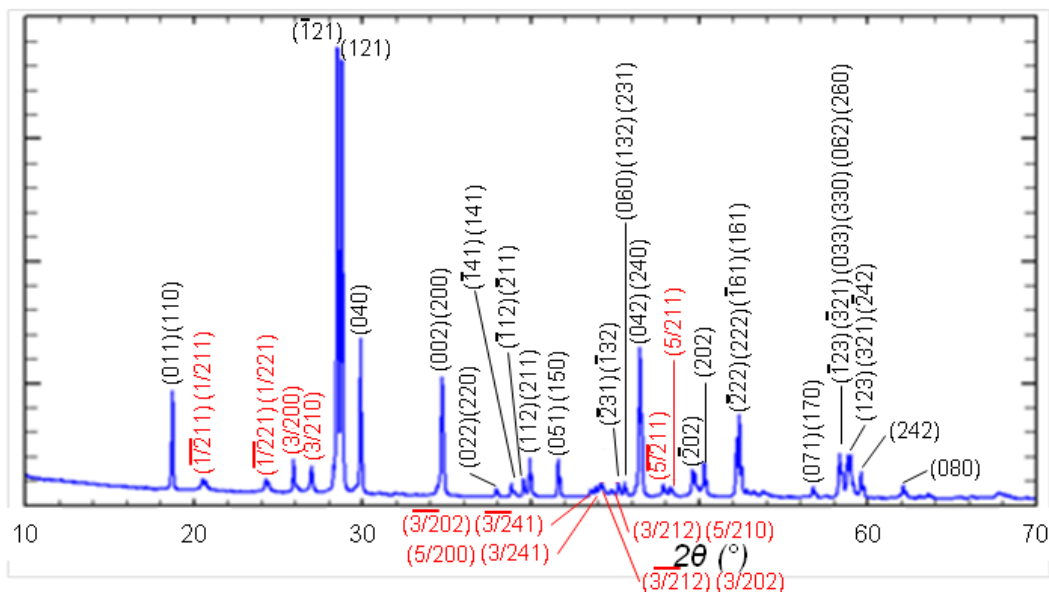


Figure 5.1. Diagramme de diffraction des rayons X de la forme ordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

*Les pics de diffraction sont indexés dans une maille fergusonite simple.*

Ce type d'organisation structurale est comparable à celui observé dans les composés de formulations  $A^1A^2B_2O_8$  qui peuvent s'organiser de la même manière selon des critères de taille et de charge concernant les cations du site A et décrits précédemment dans la partie 1.7.1.4 du chapitre 1.

La forme désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , préparée à plus basse température, présente également de petites bosses de diffraction, beaucoup plus faibles en intensité et moins nombreuses que les pics de surstructure de la forme ordonnée. Le diagramme de diffraction des rayons X de cette forme est présenté figure 5.3. Philippe Lacorre souhaitait en déterminer la structure, mais avait des problèmes de reproductibilité au niveau de la synthèse par voie solide de cette forme. J'ai entrepris cette synthèse par voie liquide, en utilisant le procédé polyol.

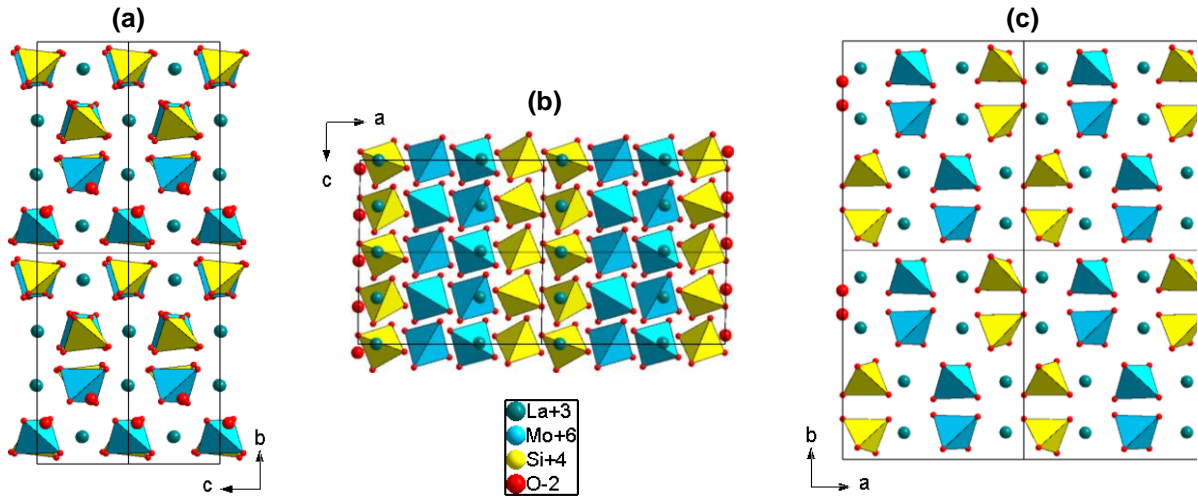


Figure 5.2. Projection dans les plans (a) (100), (b) (010) et (c) (001) de la forme ordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  sont représentés en jaune et les  $[\text{MoO}_4]$  en bleu<sup>4</sup>.

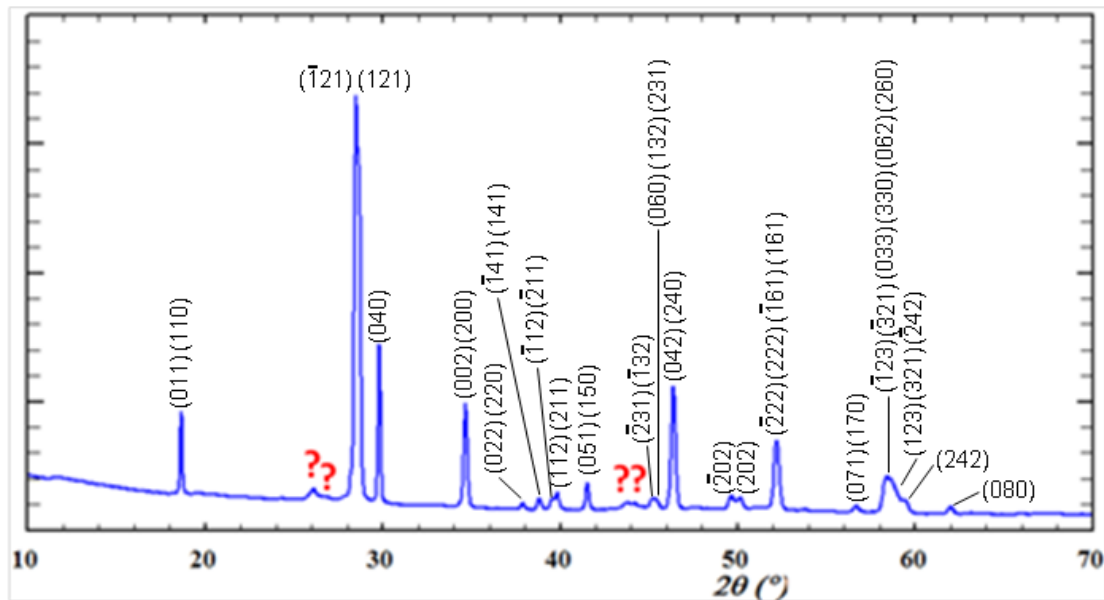


Figure 5.3. Diagramme de diffraction des rayons X de la forme désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Les pics de diffraction sont indexés dans une maille fergusonite simple.

## 1.2. Mise au point d'une synthèse de la forme désordonnée par procédé polyol

Le procédé polyol a déjà permis, au laboratoire, de synthétiser avec succès des poudres nanométriques du molybdate de lanthane  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (composé de formulation assez proche de celle de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ). Il a également été utilisé au cours de ce travail lors des tentatives d'élaboration de structures type core-shell (voir chapitre 3). C'est donc tout naturellement que nous avons essayé de l'appliquer à la synthèse de la forme désordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

### 1.2.1. Essai dans les mêmes conditions de synthèse que pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Dans un premier temps, la préparation du composé a été tentée dans des conditions identiques à celles utilisées pour obtenir le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . À savoir, une concentration totale en cations  $[\text{La}^{3+} + \text{Mo}^{6+} + \text{Si}^{4+}]$  de  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  dans 30 mL de diéthylène glycol (DEG) utilisé comme solvant. Le mélange est ainsi porté à reflux pendant 3h ( $T_{\text{eb,solvant}} = 245^\circ\text{C}$ ) avant que le précipité ne soit séparé du solvant et lavé à l'éthanol par des centrifugations successives. Le composé est alors séché à l'étuve puis traité thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 min en étant mis directement dans le four préchauffé à  $600^\circ\text{C}$  et retiré à chaud. Le diagramme de diffraction des rayons X du produit final, présenté figure 5.4, montre que le composé recherché n'a pas été obtenu et qu'il reste une grande quantité d'amorphe dans l'échantillon. Il n'est donc pas possible de préparer le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  dans des conditions exactement identiques à celles de la synthèse du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , des modifications sont nécessaires.

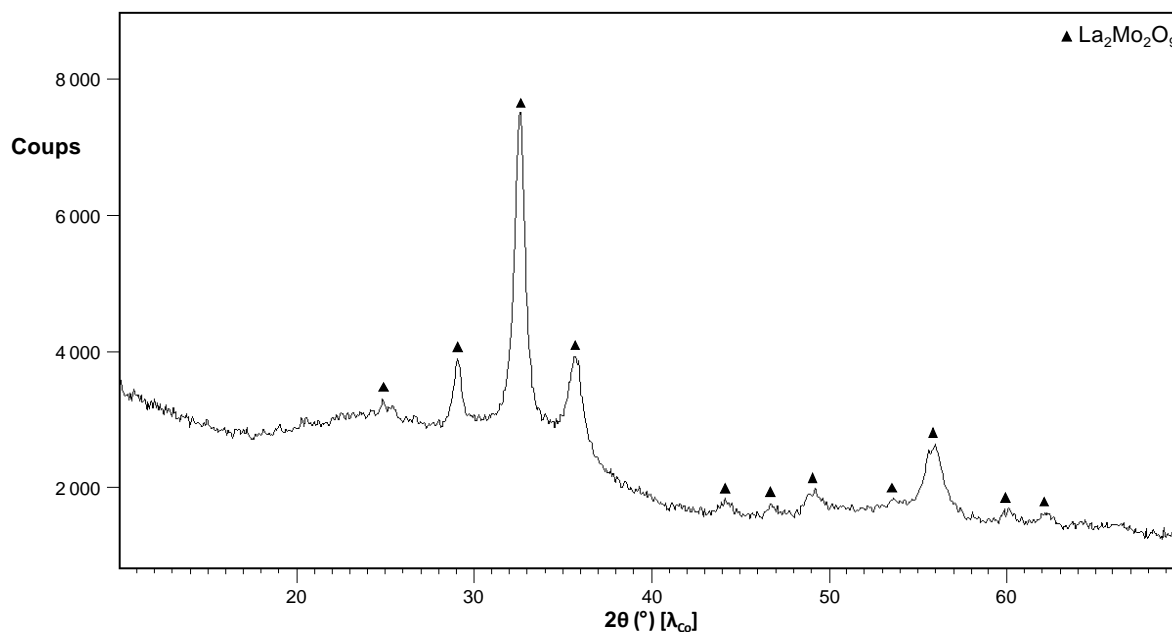


Figure 5.4. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu après la synthèse dans les conditions de celles de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec les proportions en réactifs correspondant au composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

### 1.2.2. Modification du traitement thermique

La première modification tentée a concerné le traitement thermique réalisé après lavage et séchage du précipité obtenu après reflux. Le produit obtenu à l'étape précédente a de nouveau subi des traitements thermiques successifs pour observer l'évolution des phases. Le tableau 5.1 présente les différents traitements thermiques réalisés sur le produit et les phases identifiées après chaque étape.

Tableau 5.1. Différents traitements thermiques réalisés sur le produit obtenu par voie polyol et phases identifiées dans le mélange correspondant.

Etape	Traitement thermique	Phases présentes dans le mélange			
1	10min à 600°C	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Amorphe		
2	Etape 1 puis 12h à 1000°C	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ désordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	Amorphe
3	Etape 2 puis 60h à 1000°C	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ désordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	
4	Etape 3 puis 60h à 1000°C	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ désordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	
5	Etape 2 puis 60h à 1150°C	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
6	Etape 5 puis 60h à 1150°C	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Impureté non identifiée	

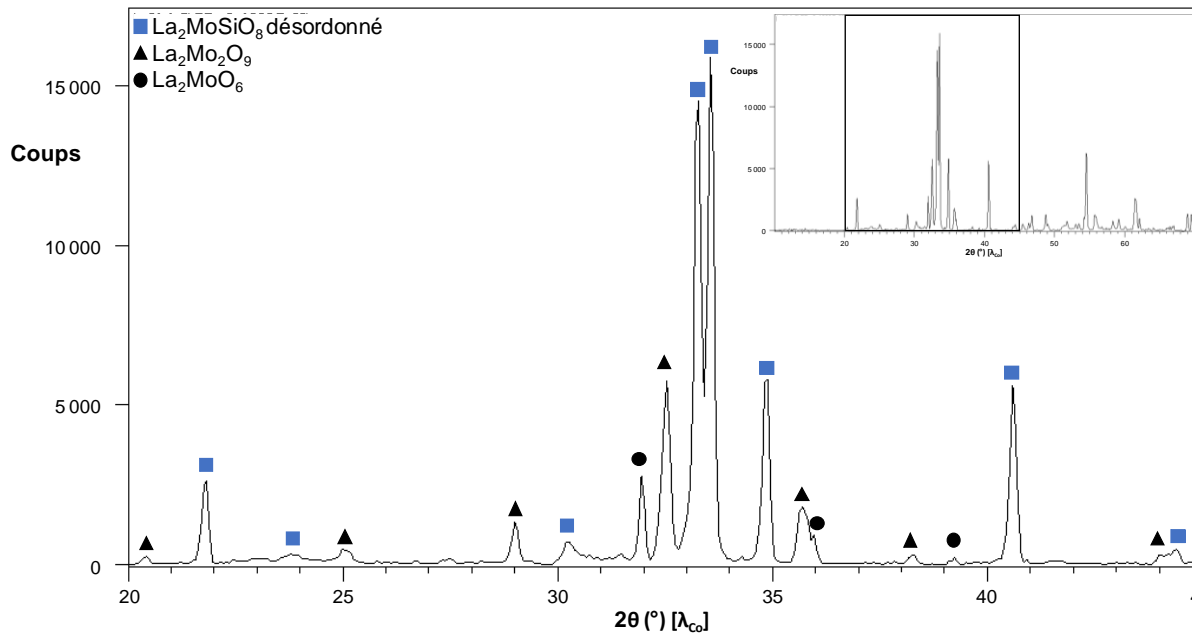


Figure 5.5. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu après traitement thermique de 60h à 1000°C, zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

Dans tous les différents cas de traitements thermiques réalisés, la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  n'est jamais obtenue seule et apparaît sous l'une ou l'autre de ses deux variétés selon la température. Ces résultats permettent d'affirmer que la forme désordonnée du composé est obtainable au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ , mais qu'à partir d'une température, au minimum de  $1150^\circ\text{C}$ , le composé s'ordonne. Les figures 5.5 et 5.6 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X des produits obtenus après un traitement de 60h à  $1000^\circ\text{C}$  et de 60h à  $1150^\circ\text{C}$ . Ces expériences montrent également que la température de traitement thermique n'est pas le seul paramètre influençant l'obtention du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  désordonné. Il a donc été nécessaire de poursuivre les modifications du protocole.

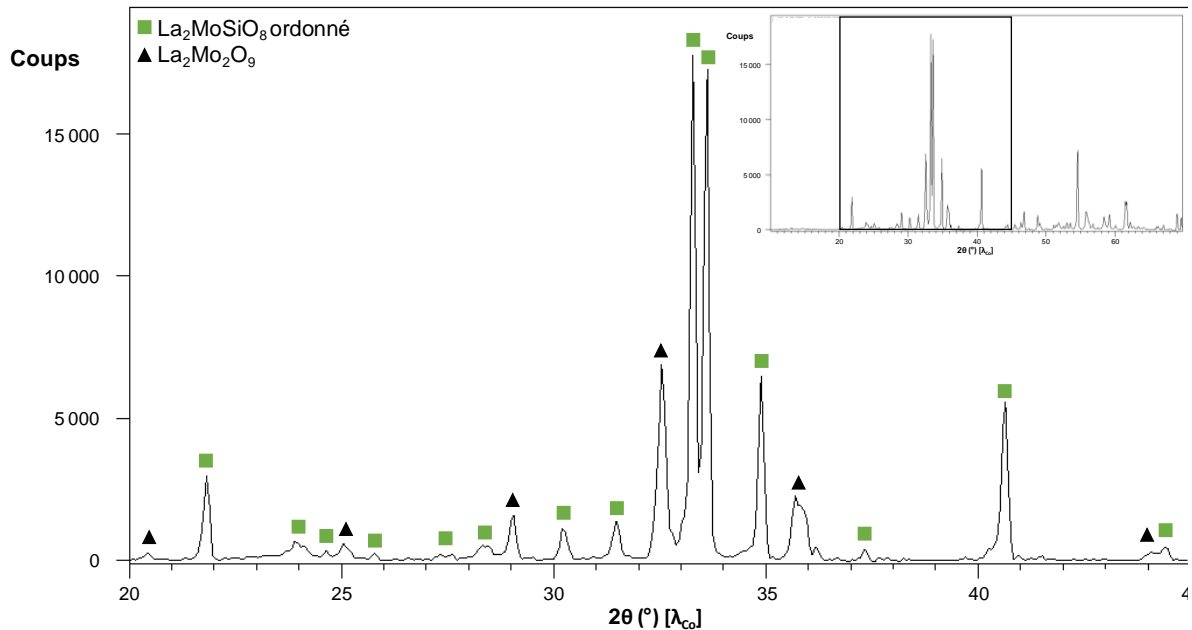


Figure 5.6. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu après traitement thermique de 60h à  $1150^\circ\text{C}$ , zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

### 1.2.3. Modification de la durée de reflux

Le second paramètre ayant été modifié est la durée du reflux pour voir si celui-ci a une influence sur la formation du composé recherché. Une synthèse a donc été réalisée en laissant les réactifs à reflux dans le solvant pendant 7h (contrairement aux 3h classiques). Cela a entraîné une différence dans la suite du procédé de préparation puisque la récupération du précipité a été particulièrement difficile. En effet, lors des étapes de lavage, la centrifugation ne permettait pas une séparation correcte du précipité et de l'éthanol.

Suite à un traitement thermique de 12h à  $1000^\circ\text{C}$  puis de 60h supplémentaires à cette même température, le diagramme de diffraction des rayons X représenté dans la figure 5.7 a montré que l'échantillon contenait des phases secondaires :  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Il s'agit exactement des mêmes phases que pour un temps de reflux plus court, donc cette durée de reflux n'a pas d'influence sur la pureté des phases obtenues.



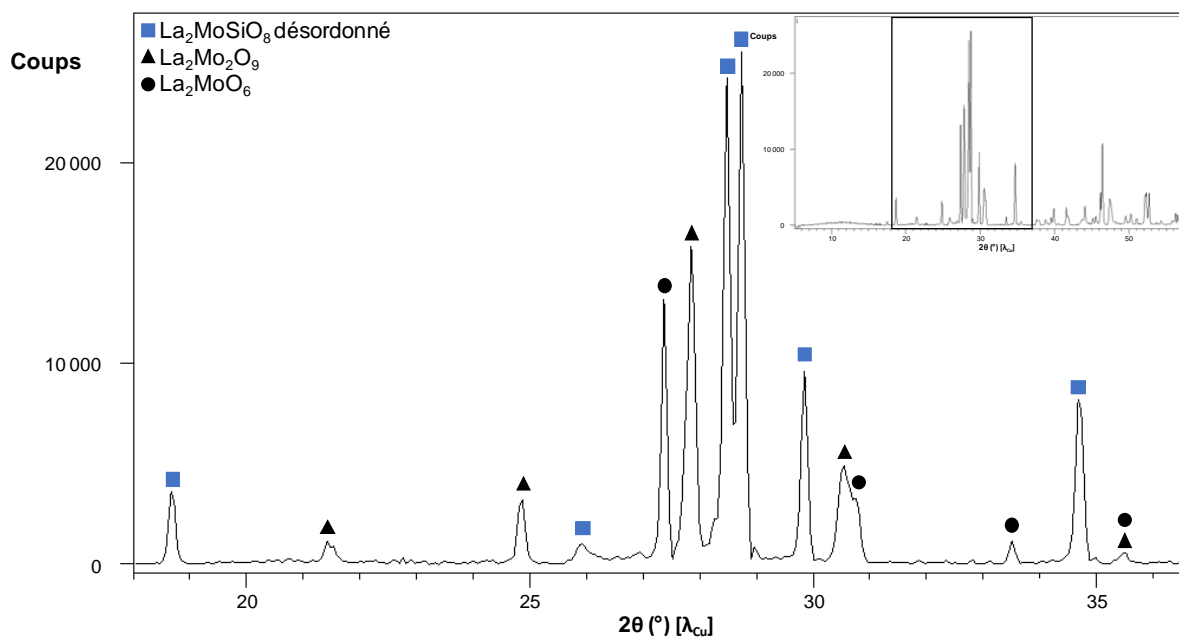


Figure 5.7. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu après 7h de reflux dans le polyol, zoomé entre 18° et 37°. Le diagramme complet est présenté en encart.

#### 1.2.4. Acidification du milieu liquide

Le pH du milieu réactionnel pouvant avoir une influence sur la réactivité et la formation du produit recherché, une acidification du mélange porté à reflux a ensuite été tentée de deux façons différentes. Dans un premier temps, 0.5 mL d'acide nitrique concentré a été ajouté au mélange réactionnel. Le produit obtenu après un traitement thermique de 12h à 1000°C, dont le diagramme de diffraction des rayons X est représenté en figure 5.8, contient la forme désordonnée du composé La<sub>2</sub>MoSiO<sub>8</sub>, mais également des phases secondaires qui sont La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Il s'agit des trois mêmes composés que pour la synthèse sans ajout d'acide. Néanmoins, une comparaison de l'intensité des raies des différentes phases montre que la quantité du composé La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> a augmenté tandis que celle de La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> a diminué.

La deuxième tentative d'acidification a été réalisée en ajoutant 1 mL d'acide nitrique concentré et 3 mL d'acide acétique glacial dans le milieu réactionnel. Il a été décidé d'ajouter de l'acide nitrique suite à des résultats d'expériences précédemment réalisées au laboratoire sur d'autres composés. De plus, le TEOS est connu pour réagir facilement en présence d'acide nitrique ou acétique (notamment en préparation sol-gel). Suite à un traitement thermique de 12h à 1000°C, le diagramme de diffraction des rayons X, représenté sur la figure 5.9, montre que le mélange contient une très petite quantité de la fergusonite La<sub>2</sub>MoSiO<sub>8</sub> ainsi que trois autres composés : La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (phase majoritaire) et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ces synthèses ont permis de montrer que l'ajout d'acide dans le milieu réactionnel avait un fort impact sur la réaction. En effet, cela joue sur le rapport entre quantité de fergusonite La<sub>2</sub>MoSiO<sub>8</sub> et

quantité de phases secondaires. Plus il y a d'acide dans le milieu, plus la quantité d'impuretés dans le produit sera importante.

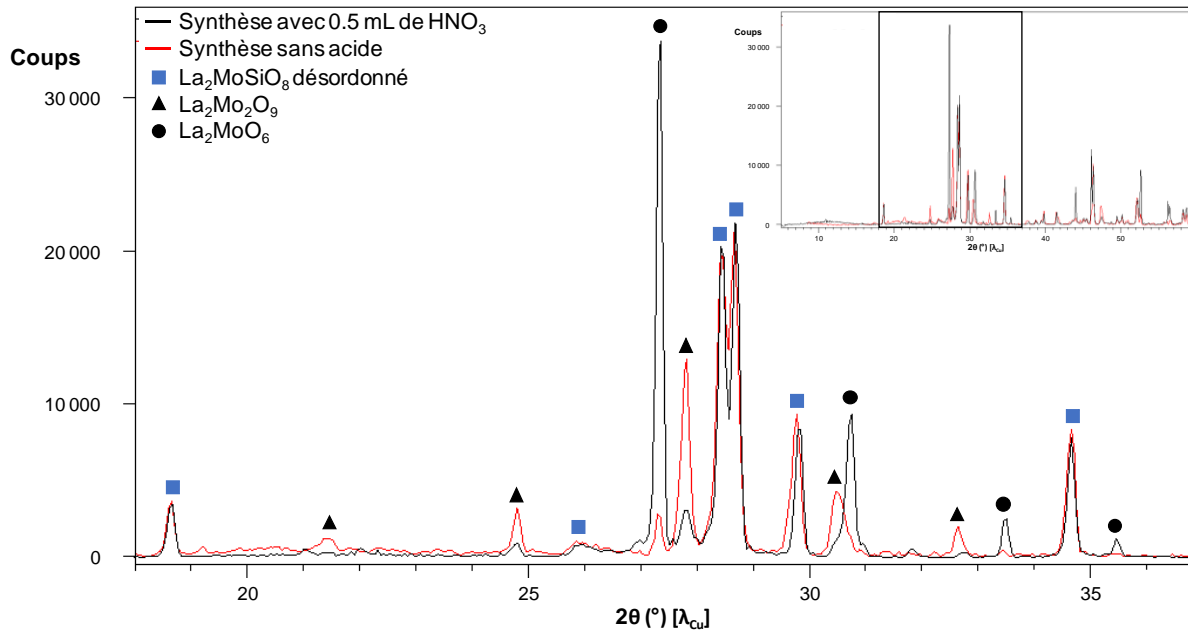


Figure 5.8. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de routine des produits obtenus après des synthèses par voie polyol avec ajout de 0.2 mL d'acide nitrique dans le milieu (noir) et sans ajout d'acide (rayons X de cobalt rapportés en angles des rayons X de cuivre) (rouge), zoomés entre 18° et 37°. Les diagrammes complets sont présentés en encart et sont normalisés sur les raies du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

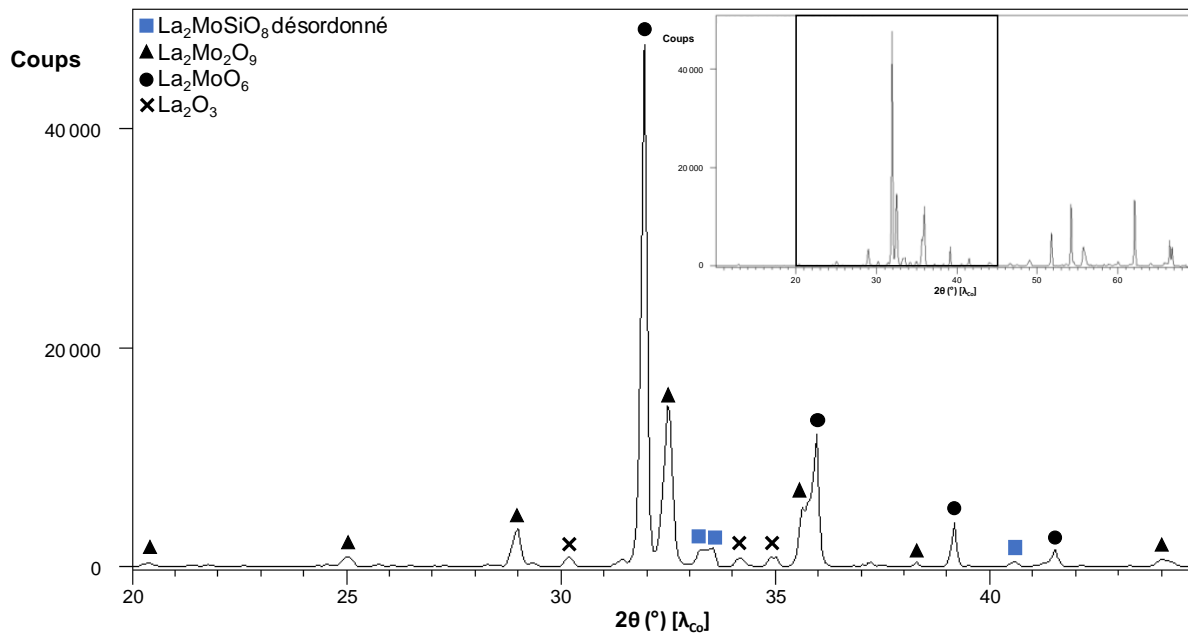


Figure 5.9. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu après synthèse par ajout de 1 mL d'acide nitrique et 3 mL d'acide acétique au milieu réactionnel, zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

### 1.2.5. Basification du milieu liquide

L'ajout d'acide n'ayant pas permis de mieux faire précipiter le silicium (sous différentes formes) mais ayant, au contraire, entraîné une diminution de la quantité du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  formé par rapport aux phases secondaires (ne contenant pas de silicium), le milieu réactionnel a été basifié. Une synthèse a donc été tentée en ajoutant 2 mL d'une solution d'ammoniaque à 25% dans le milieu réactionnel. Suite à un traitement thermique de 12h à 1000°C, le diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu (figure 5.10) montre qu'il s'agit bien de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  sous sa forme désordonnée et que le composé est pur.

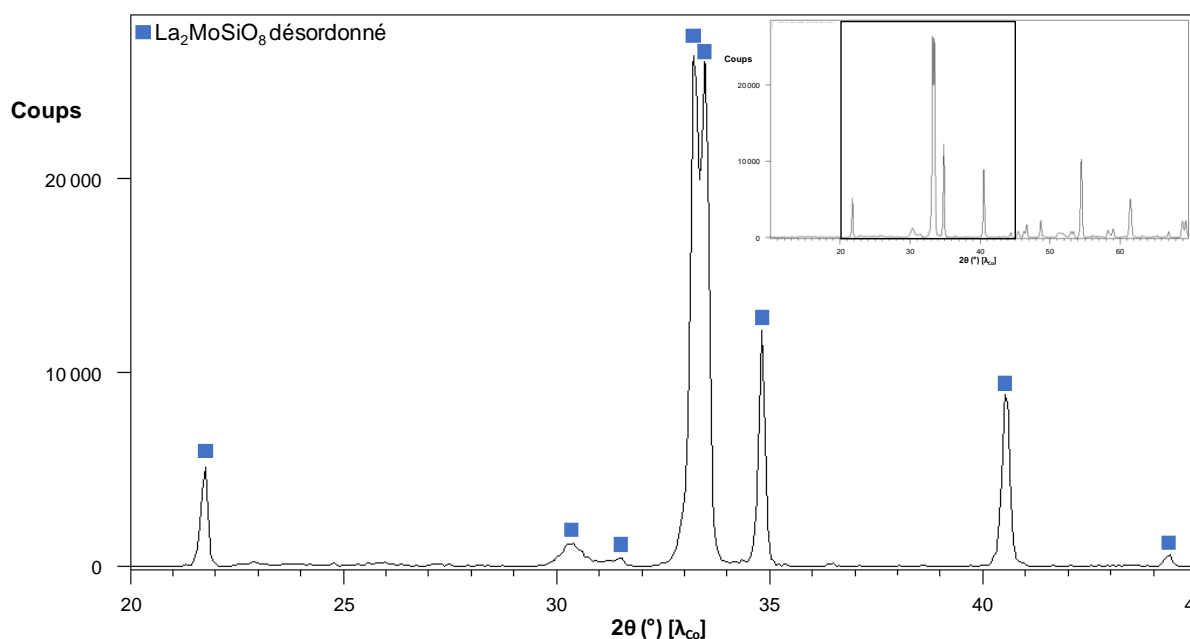


Figure 5.10. Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu par la synthèse avec ajout de 2 mL d'ammoniaque dans le mélange réactionnel, zoomé entre 20° et 45°. Le diagramme complet est présenté en encart.

### 1.2.6. Protocole de synthèse optimisée de la forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$

La synthèse de la forme désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  par le procédé polyol a donc été mise au point et optimisée jusqu'à obtenir un produit pur (notons que d'autres paramètres pourraient être modifiés pour voir leur impact sur la pureté et/ou la quantité du produit obtenu). Ce composé se prépare donc en ajoutant en solution dans le DEG les précurseurs des cations pour que ceux-ci se trouvent dans une concentration totale de  $[\text{La}^{3+} + \text{Mo}^{6+} + \text{Si}^{4+}] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution est ensuite basifiée par l'ajout de 2 mL d'ammoniaque à 25% avant d'être portée à reflux pendant 3h. Le précipité formé est séparé du solvant et lavé à l'éthanol par centrifugation avant d'être séché une nuit à l'étuve à 110°C. Finalement, un traitement thermique de 12h à 1000°C permet l'obtention le produit pur. Ce protocole de synthèse est schématisé en figure 5.11.

Des traitements thermiques supplémentaires à des températures supérieures entraînent l'organisation de la structure et donc la formation de la variété ordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

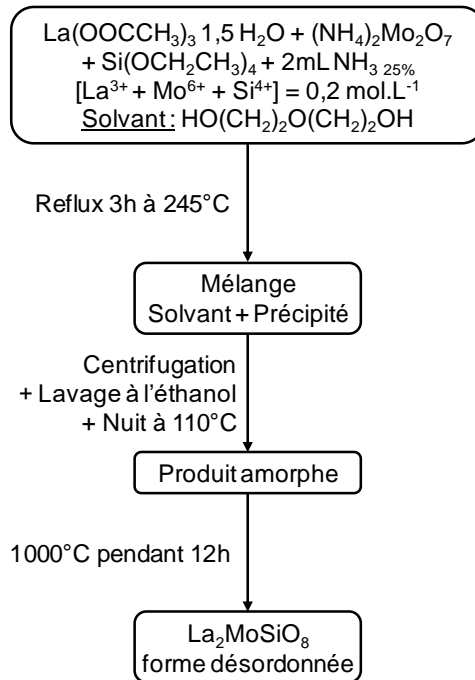


Figure 5.11. Protocole de synthèse de la forme désordonnée de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  par le procédé polyol.

### 1.3. La forme désordonnée de $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$

Le diagramme de diffraction des rayons X de la forme désordonnée diffère légèrement de la proposition de la maille de Blasse par la présence de quelques raies ou bosses de diffraction supplémentaires. Néanmoins, celles-ci sont moins nombreuses et plus faibles en intensité que dans le cas de la forme ordonnée du composé. Une occupation statistique des cations  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  sur le même site cristallographique ne peut pas expliquer la présence de ces réflexions plus ou moins diffuses. Celles-ci pouvant faire penser à des défauts d'empilement de couches, une analyse cristallographique a été menée en ce sens<sup>4</sup>. Quelques possibilités de défauts de ce type ont été testées, impliquant une conservation du sous-réseau des lanthanides de la forme ordonnée. Dans les couches considérées, un ordre bidimensionnel à longue distance du type de celui observé dans la forme ordonnée a été imposé, avec un désordre d'empilement des couches. Le meilleur résultat en termes de diagramme de diffraction des rayons X a été obtenu avec un empilement pseudo-aléatoire de 4 couches de ce type selon l'axe  $\vec{b}$ . Les couches en questions correspondent aux deux demi-mailles perpendiculaires à ce même axe  $\vec{b}$ , et à leurs équivalents translattés de  $\frac{1}{2}\vec{a}$ .

La forme ordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  peut être décrite comme un arrangement en « zigzag » des deux couches originelles. En ce qui concerne la variété désordonnée, la meilleure adéquation des diagrammes de diffraction des rayons X ne correspond pas à un empilement aléatoire de 50%zig – 50%zag des couches, mais plutôt selon une probabilité de succession de type 15%zig –

85%zag, plus proche d'un empilement hypothétique régulier de type 100%zag. La figure 5.12 montre le diagramme de diffraction des rayons X simulé comparé au diagramme observé (et au diagramme de la forme ordonnée hypothétique), et la figure 5.13 une représentation de l'empilement pseudo-aléatoire de la forme désordonnée entre ceux des formes ordonnées  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et hypothétique 100%zag.

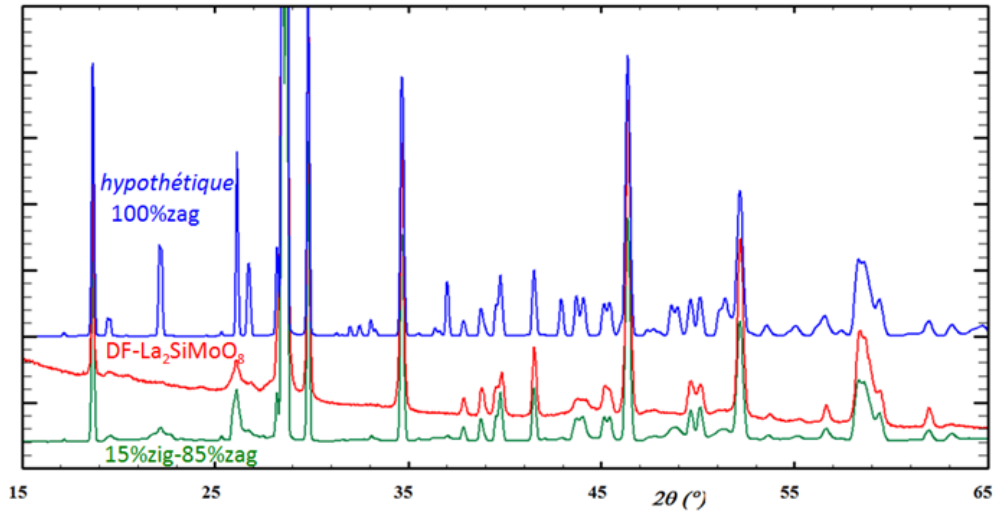


Figure 5.12. Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de la forme désordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (DF- $\text{La}_2\text{SiMoO}_8$  en rouge) et diagrammes simulés pour un modèle 15%zig – 85%zag (en vert) et un modèle 100%zag entièrement ordonné (en bleu)<sup>4</sup>.

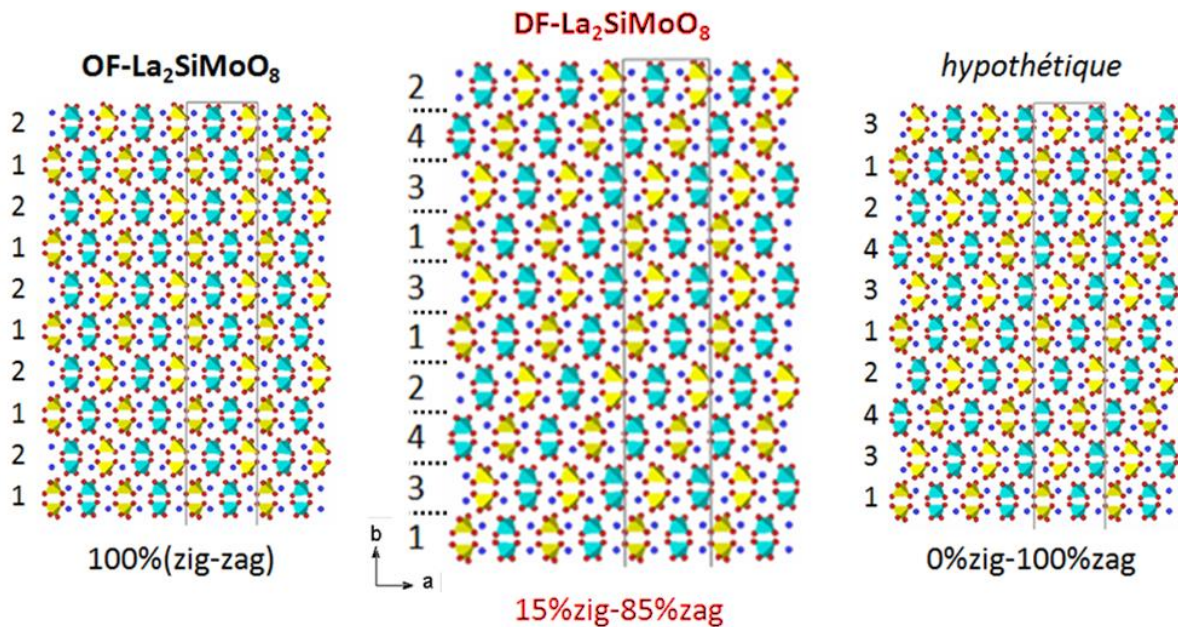


Figure 5.13. Empilements 15%zig-85%zag simulé de la structure désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{SiMoO}_8$  (DF) entre les empilements ordonné OF et hypothétique<sup>4</sup>.

## 2. D'autres scheelites dans le diagramme ternaire ?

### 2.1. Phases présentes dans les produits de synthèses d'architectures core-shell

Présentés dans le troisième chapitre, des essais de synthèse par doubles imprégnations d'architectures core-shell ont conduit à la formation de produits contenant des phases dont les pics de diffraction sont proches de ceux de la scheelite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

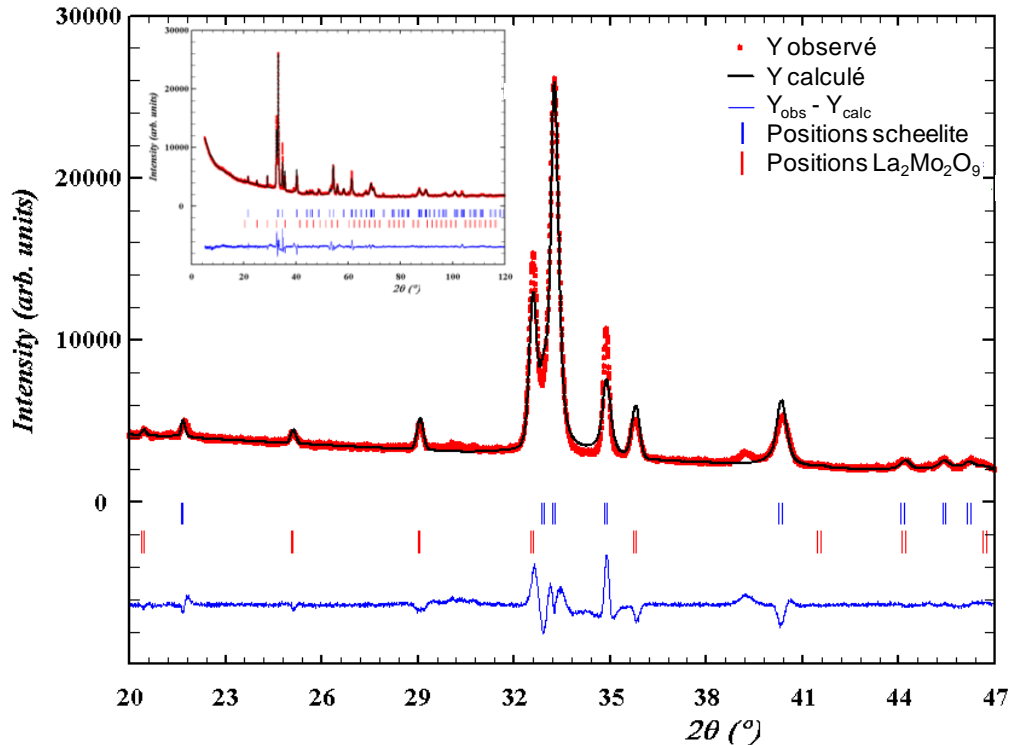


Figure 5.14. Affinement par pattern matching de la maille scheelite présente avec le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dans un produit de la synthèse d'une architecture core-shell par double imprégnation, zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$  (anticathode de Cobalt). Le diagramme complet est présenté en encart.

Ces produits ayant pour seule autre phase le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , des affinements par pattern matching des mailles des scheelites ont été réalisés. Présentés dans les figure 5.14 et 5.15, ces affinements (facteurs de reliabilité :  $R_p = 29.3$  ;  $R_{wp} = 22.7$  ;  $\chi^2 = 9.10$  pour celui de la figure 5.14 et  $R_p = 19.3$  ;  $R_{wp} = 17.3$  ;  $\chi^2 = 6.86$  pour celui de la figure 5.15) ont permis de dire qu'il s'agit de scheelites cristallisant dans la maille quadratique classique avec le groupe d'espace  $I4_1/a$ . Ces mailles ont pour paramètres  $a = 5.1999(4)$  Å et  $c = 11.971(1)$  Å dans le produit dont le diagramme de diffraction des rayons X est présenté figure 5.14 et  $a = 5.212(3)$  Å et  $c = 11.970(6)$  Å pour celui de la figure 5.15.

Ce résultat prouve qu'il existe au moins deux scheelites quadratiques à base de lanthane, molybdène et silicium, donc de natures différentes de celles déjà connues dans le système.

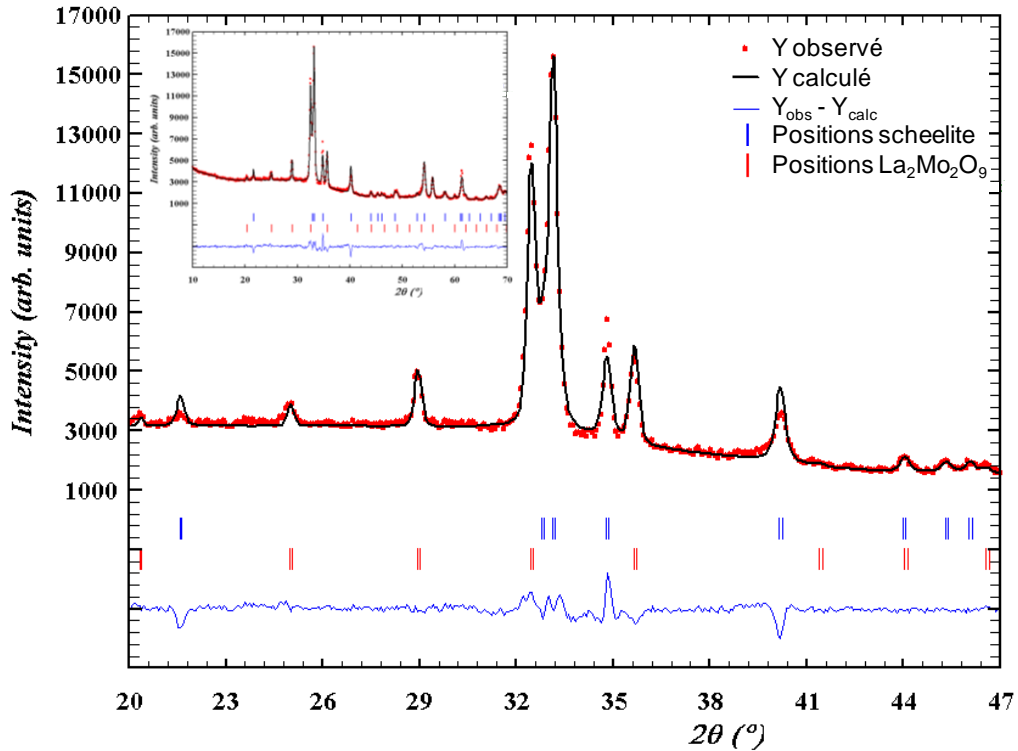


Figure 5.15. Affinement par pattern matching de la maille scheelite présente avec le composé X dans un produit de la synthèse d'une architecture core-shell par double imprégnation sur un diagramme de routine, zoomé entre 20° et 45° (anticathode au Cobalt). Le diagramme complet est présenté en encart.

## 2.2. Zones du diagramme ternaire explorées

Comme vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, la famille des scheelites est très vaste en termes de compositions et de stœchiométries. Dans le diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ , une seule composition correspond à celle d'une scheelite stœchiométrique ( $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ), et deux autres de scheelites non-stœchiométriques ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ ). C'est donc cette zone du diagramme, proche des compositions explorées dans l'étude core-shell, qui a été étudiée de manière plus approfondie. Dans cette zone, trois segments de droites correspondent aux non-stœchiométries déjà observées dans les scheelites, ils sont représentés en couleur sous les noms  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans la figure 5.16.

Ces trois segments correspondent aux formulations compositionnelles suivantes :

- $\text{La}_2\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8+x}$  avec excès d'oxygène ( $x = 0$  correspondant à  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $x = 1$  à  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) pour le segment rouge  $\alpha$ .

- $\text{La}_{2-\frac{2}{3}x}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$  avec lacunes cationiques sur le site A ( $x = 0$  correspondant à  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $x = 1$  à  $\text{La}_4\text{Mo}_2\text{O}_8$  soit  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) pour le segment vert  $\gamma$ .

-  $\text{La}_{2-x}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8+\frac{x}{2}}$  avec lacunes cationiques sur le site A et excès d'oxygène ( $x = 0$  correspondant à  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $x = 1$  à  $\text{La}_{1,5}\text{Mo}_2\text{O}_{8,25}$  soit  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ ) pour le segment vert  $\beta$ .

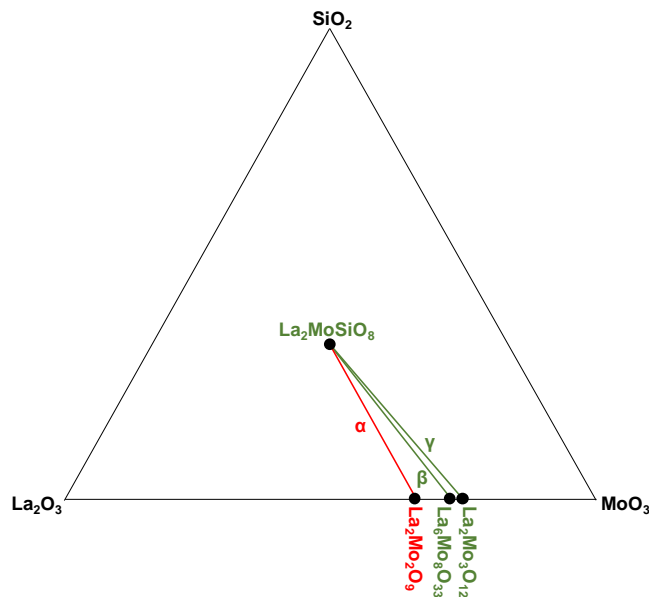


Figure 5.16. Zone du diagramme ternaire susceptible de contenir des phases de type scheelite.

Concernant le segment rouge  $\alpha$ , dans un travail personnel, P. Lacorre a mis en évidence, par synthèse en voie solide, l'existence d'un composé de composition  $x = 0.1$  de type fergusonite. Sa symétrie étant monoclinique comme celle du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , la suite de ce travail s'est concentrée sur les deux autres axes  $\beta$  et  $\gamma$ .

Sur ces axes, la synthèse est particulièrement délicate en raison des températures de décomposition/fusion des composés  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) et surtout  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) plus faibles que la température de réaction avec le silicium (de  $1000$  à  $1100^\circ\text{C}$  pour la forme désordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $1200^\circ\text{C}$  pour la forme ordonnée). Plusieurs voies de synthèse ont été tentées : voie solide à partir des trois oxydes de base, voie polyol, doubles imprégnations et voie solide à partir des composés limites des segments. Ces diverses méthodes et leurs efficacités sont présentées par la suite à partir d'exemples choisis sur le segment binaire  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , sachant que les tentatives effectuées sur le segment  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  ont conduit à des résultats du même type.



## 2.3. Méthodes de synthèse

### 2.3.1. Essai par voie solide à partir des oxydes de base

Dans un premier temps, la synthèse a été tentée en réaction à l'état solide en broyant manuellement les trois oxydes de base ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{SiO}_2$ ) ensemble avant de leur faire subir différents traitements thermiques.

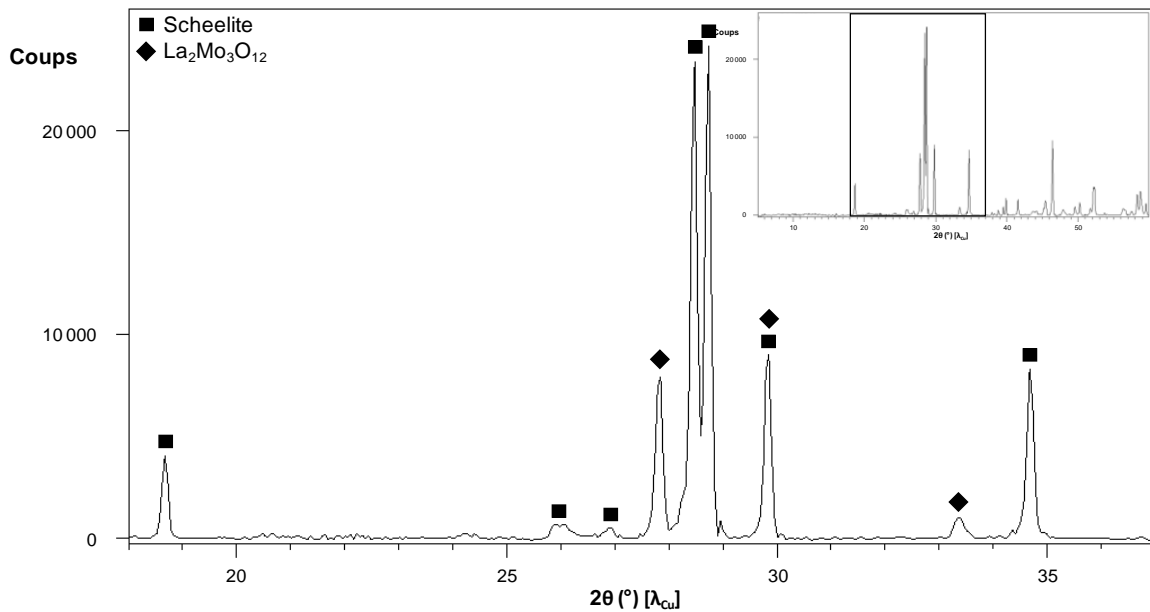


Figure 5.17. Diagramme de diffraction des rayons X de routine de la composition  $x = 0.1$  synthétisée par voie solide à partir des oxydes de base, zoomé entre  $18^\circ$  et  $37^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

La figure 5.17 présente le diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu pour la composition  $x = 0.1$  après un traitement thermique de 12h à  $1200^\circ\text{C}$ . Il a été possible d'y identifier deux phases : les composés  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Néanmoins, cette dernière peut également être une scheelite dérivée de cette dernière appartenant à la solution solide recherchée. Quoi qu'il en soit, cette méthode de synthèse ne semble pas permettre d'obtenir une scheelite pure à cette composition. Cela peut donc vouloir dire deux choses, soit il n'y a pas de solution solide sur la droite, soit la méthode de synthèse n'est pas adaptée à l'obtention du composé. D'autres méthodes de synthèses ont donc été tentées.

### 2.3.2. Essais par procédé polyol

La synthèse du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  par le procédé polyol étant déjà maîtrisée, des essais de modifications de la stœchiométrie pour correspondre à différentes compositions du segment ont été

tentés. Les compositions correspondant à  $\text{La}_{\frac{29}{15}}\text{Mo}_{1,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_8$  ( $x = 0.1$ ) et  $\text{La}_{\frac{28}{15}}\text{Mo}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_8$  ( $x = 0.2$ ) ont ainsi été préparées.

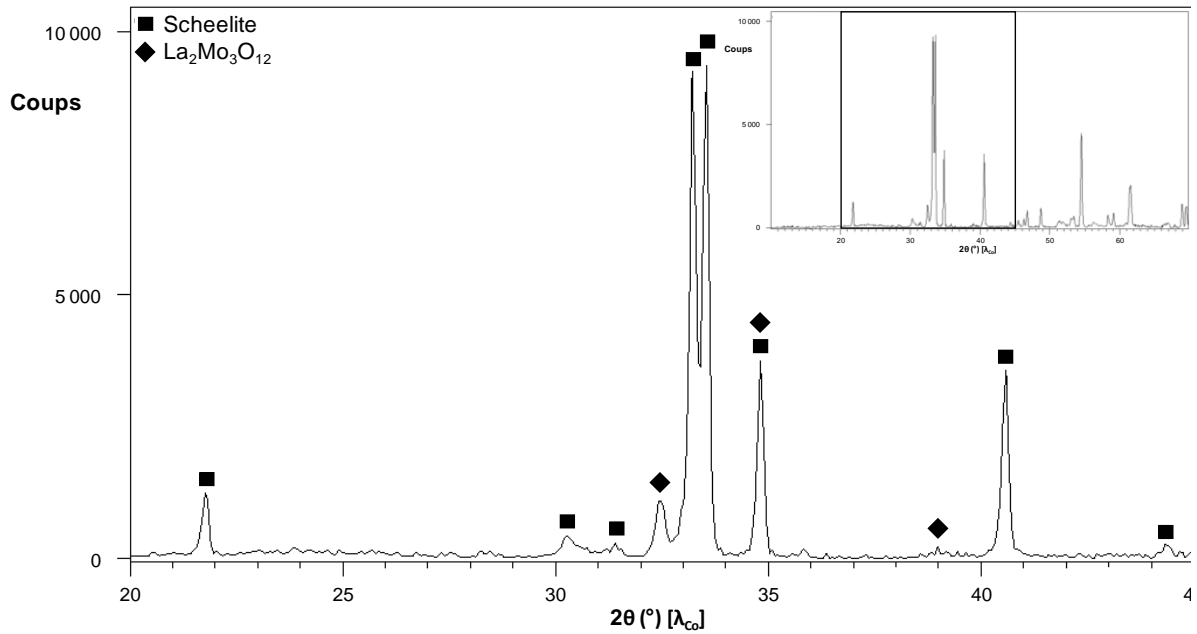


Figure 5.18. Diagramme de diffraction des rayons X de routine de la composition  $x = 0.1$  de la solution solide théorique, zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

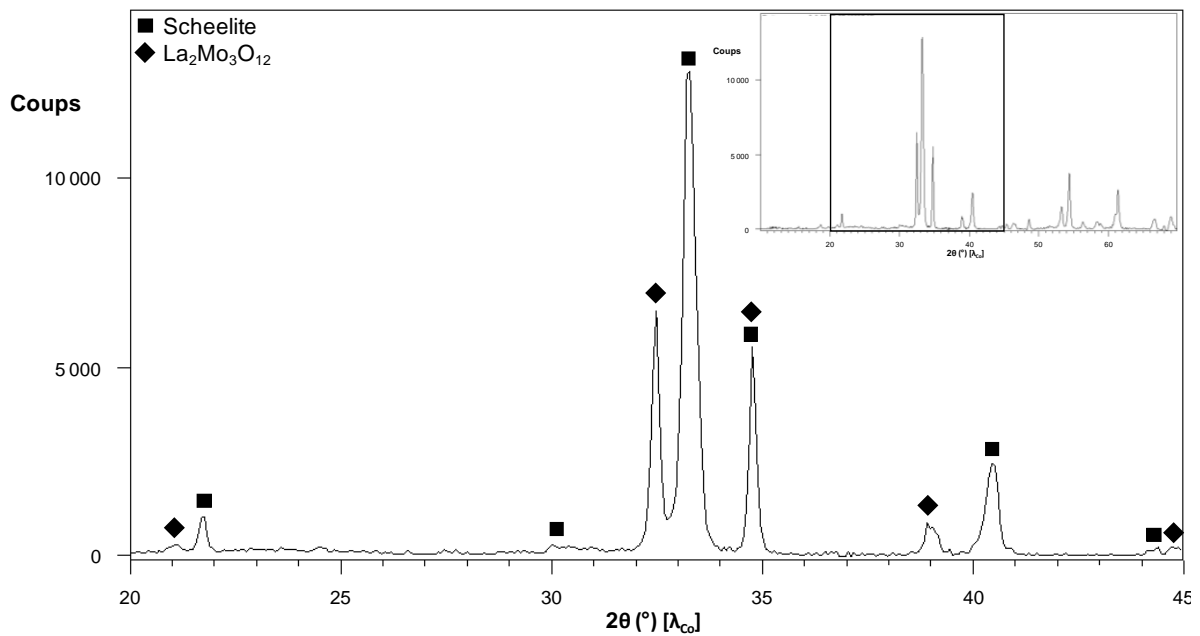


Figure 5.19. Diagramme de diffraction des rayons X de routine de la composition  $x = 0.2$  de la solution solide théorique, zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Suite aux traitements thermiques réalisés (12h à  $1000^\circ\text{C}$  puis 12h à  $1100^\circ\text{C}$ ), les produits obtenus étaient un mélange de scheelite et de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (diagrammes de diffraction des rayons X sur

les figure 5.18 et 5.19). Néanmoins, une différence notable existe entre les deux composés. En effet, le produit obtenu pour  $x = 0.2$  semble présenter une scheelite quadratique à l'inverse de la fergusonite présente pour  $x = 0.1$ . Il se passe donc bien quelque chose pour ces compositions, mais la méthode de synthèse ne semble pas adaptée à l'obtention des composés purs.

### 2.3.3. Essais par double imprégnation

Comme expliqué précédemment, les essais des synthèses de composites type core-shell par double imprégnation ont permis l'obtention d'une scheelite quadratique. Cette méthode de synthèse pourrait donc permettre d'obtenir les compositions de la solution solide si celles-ci existent.

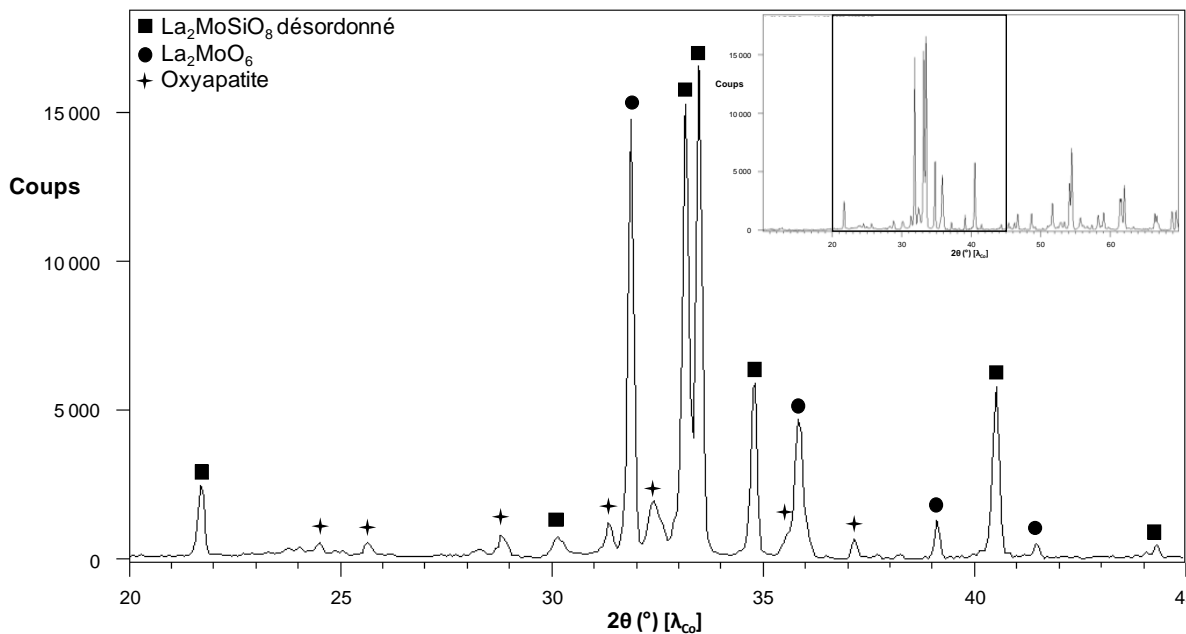


Figure 5.20. Diagramme de diffraction des rayons X de routine du produit obtenu pour un essai de synthèse par double imprégnation du  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , zoomé entre  $20^\circ$  et  $45^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart.

Avant toute chose, des essais ont été réalisés pour essayer de synthétiser le composé parent  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  par cette méthode de double imprégnation pour vérifier la compatibilité de celle-ci avec ces compositions de type scheelite. Trois tentatives de synthèse ont été effectuées avec quelques petites modifications les unes par rapport aux autres. Les résultats n'ont pas été concluants, après traitement thermique de 12h à  $1100^\circ\text{C}$ , le diagramme de diffraction du produit obtenu (figure 5.20) a permis d'identifier la présence du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , mais également du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  et de l'oxyapatite pour deux synthèses et de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  comme phases secondaires dans la troisième. Cette méthode de synthèse n'est donc pas adaptée, dans l'état, à la préparation de la scheelite. Aucune synthèse n'a donc été tentée pour obtenir les composés sur le segment binaire par double imprégnation.

### 2.3.4. Essais par voie solide à partir des composés limites du segment

Finalement, des essais ont été réalisés en faisant réagir en voie solide les deux composants parents, présents aux extrémités de la solution solide. Pour ce faire, le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  amorphe (préparé par voie polyol et simplement traité 1h30 à 700°C pour s'assurer de la combustion de tous les composants organiques) et le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques correspondant aux compositions désirées. Suite à cela, les mélanges ont subi de longs traitements thermiques à des températures comprises entre 900°C et 1000°C. Cet encadrement de températures a été choisi car les deux composés n'ont pas le même comportement thermique. En effet, la variété désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  est synthétisée à 1000°C, alors que  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  fond aux alentours de 1010°C selon le diagramme de phase de Fournier *et al.*<sup>5</sup>. Cela pose problème étant donné que pour les compositions les plus riches en  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , il y a un fort risque de fusion si le mélange ne réagit pas à 1000°C (la situation étant encore pire avec le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ ).

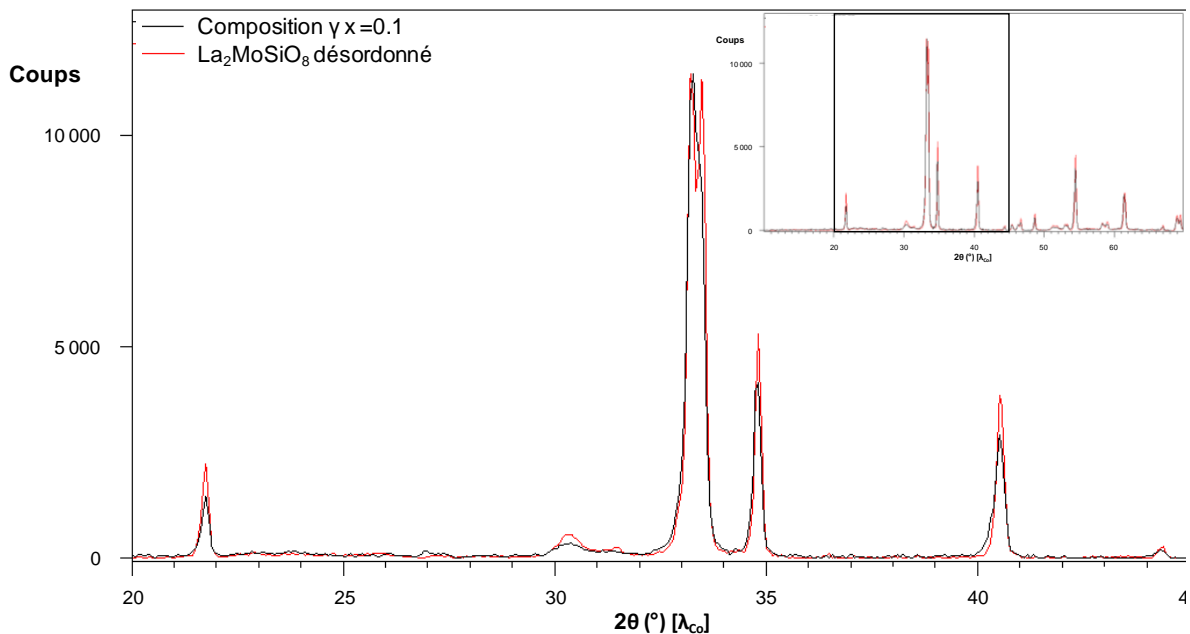


Figure 5.21. Diagramme de diffraction des rayons X de routine de la composition  $\text{La}_{1.93}\text{Mo}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8$  ( $x = 0.1$ ) de la solution solide théorique (noir) comparé à celui de la forme désordonnée de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (rouge), zoomés entre 20° et 45°. Les diagrammes complets sont présentés en encart.

Pour la composition  $x = 0.1$ , suite à des traitements thermiques de 36h à 950°C, le produit obtenu ne contenait plus de trace du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Le diagramme de diffraction des rayons X de ce produit, présenté sur la figure 5.21, ressemble à celui de la forme désordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , mais avec de légers décalages en  $2\theta$  concernant la position de certaines raies (cela se voit notamment sur les deux raies principales, entre 33° et 34°, qui sont plus rapprochées l'une de l'autre). Cela est donc cohérent avec l'hypothèse de l'existence d'une solution solide scheelite. C'est donc cette méthode de synthèse qui a été utilisée pour la suite de cette étude.

### 3. Etude des scheelites molybdo-silicatées du diagramme ternaire

#### 3.1. Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$

##### 3.1.1. Résultat des synthèses

Plusieurs synthèses de différentes compositions ont été réalisées. Celles-ci et les phases identifiées dans les produits obtenus après traitement thermique sont présentées dans le tableau 5.2. Dans ce tableau et les suivants, les phases scheelites différentes des composés  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ , ou  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , mais qui s'en rapprochent par leurs compositions ou symétrie, sont nommées Sn en adoptant la terminologie suivante : n impair si la phase est proche de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , et n pair si elle est proche de  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  (n = 2) ou  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (n = 4). Une difficulté se présente lors de l'étude de l'axe  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  car le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  se décompose entre 825°C et 850°C<sup>6</sup> en un mélange des composés  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Ceci peut poser problème selon la cinétique des réactions se produisant lors du traitement thermique.

Tableau 5.2. Compositions de la droite  $\beta$  étudiées et phases identifiées dans les produits (voir le texte pour la signification de Sn).

x (Traitement thermique)	Formule	Phases identifiées			
0.20 (925°C 12h)	$\text{La}_{1.9}\text{Mo}_{1.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{8.05}$ ( $\text{La}_{7.6}\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_{3.2}\text{O}_{32.2}$ )	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
0.25 (925°C 12h)	$\text{La}_{1.875}\text{Mo}_{1.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{8.0625}$ ( $\text{La}_{7.5}\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{O}_{32.25}$ )	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
0.50 (925°C 60h)	$\text{La}_{1.75}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{8.125}$ ( $\text{La}_7\text{Mo}_6\text{Si}_2\text{O}_{32.5}$ )	S1	S4	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	
0.75 (925°C 12h)	$\text{La}_{1.625}\text{Mo}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{8.1875}$ ( $\text{La}_{6.5}\text{Mo}_7\text{SiO}_{32.75}$ )	$\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$	S4	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	S1
0.80 (800°C 80h)	$\text{La}_{1.6}\text{Mo}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{8.2}$ ( $\text{La}_{6.4}\text{Mo}_{7.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{32.8}$ )	$\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	S1	
0.90 (750°C 12h)	$\text{La}_{1.55}\text{Mo}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{8.225}$ ( $\text{La}_{6.2}\text{Mo}_{7.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_{32.9}$ )	$\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$	S1		
0.95 (925°C 12h)	$\text{La}_{1.525}\text{Mo}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{8.2375}$ ( $\text{La}_{6.1}\text{Mo}_{7.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{32.95}$ )	$\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$	S4	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	S1

En effet, si la dissociation du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  est plus rapide que sa réaction avec le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , ce dernier va se retrouver en présence du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , soit dans la situation de l'axe binaire étudié dans la partie suivante de ce chapitre. On aurait donc potentiellement

formation d'une scheelite proche de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  appartenant à la portion aux  $x$  faibles de la solution solide  $\gamma$  avec  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  comme phase secondaire et potentiellement  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ou une phase proche S4 comme troisième phase si la stœchiométrie du mélange après dissociation sort des solutions solides S1 ou S3.

Les résultats expérimentaux montrent bien ces différents cas de figure puisqu'on retrouve des échantillons dans lesquels les identifications de phases ont mis en évidence la présence de formes proches du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (S1) et du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ , mais également celle des composés  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et proches de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (S4) dans certains cas.

Il est également à noter que la composition pour une même valeur de  $x$  et les proportions des différentes phases que contient le mélange diffèrent en fonction de la température du traitement thermique. Pour observer l'importance de ces variations, une analyse a été réalisée sur deux échantillons de la composition à  $x = 0.20$  ayant subi des traitements thermiques successifs de 12h à partir de  $700^\circ\text{C}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  pour le premier et à partir de  $925^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  pour le second. Suite à ces différents traitements thermiques, les identifications de phases, présentées dans le tableau 5.3, ont montré la présence, pour toutes les températures, d'une phase proche du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ainsi que du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Pour certaines températures ( $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ ), il y a également présence des raies du composé  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  dans les diagrammes de diffraction des rayons X.

Tableau 5.3. Phases identifiées dans les produits des différents traitements thermiques réalisés sur un échantillon de composition  $x = 0.20$ . Un signe + devant une température signifie que le traitement thermique a été réalisé successivement au précédent sur le même échantillon.

Traitement thermique	Phases identifiées			
700°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	
+ 750°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	
+ 800°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	
+ 850°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
+ 900°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
925°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
+ 1000°C 12h	S1	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
+ 1100°C 12h	S5	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$		
+ 1200°C 12h	$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ordonné	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{MoO}_6$	S4

La variation de la proportion entre la phase type scheelite et le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est présentée figure 5.22. Cette proportion est définie comme étant le rapport de l'aire de la raie à  $29^\circ$  (DRX avec anticathode au cobalt) correspondant au composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec l'aire de la (des) raie(s) à  $33.3^\circ$

correspondant à la scheelite proche du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (selon la forme de la scheelite, il peut ici s'agir d'une raie simple ou de deux raies très proches l'une de l'autre). Il est à noter que la raie sélectionnée pour le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  n'est pas la plus intense de celui-ci, cette dernière ne pouvant pas être choisie car elle se superpose à une raie de la scheelite. Les diagrammes comparés ont tous été enregistrés selon la même programmation du diffractomètre et les intensités n'ont pas été normalisées. Une claire diminution de la quantité de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est observée quand la température de traitement thermique augmente de 700°C à 900°C. Suite au traitement thermique à 925°C, la quantité du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est plus importante qu'à 900°C avant de diminuer de nouveau à 1000°C puis d'augmenter à 1100°C et 1200°C. Cela permet d'affirmer qu'un traitement thermique à très haute température (supérieure à 1000°C) ne favorise pas la formation de la solution solide.

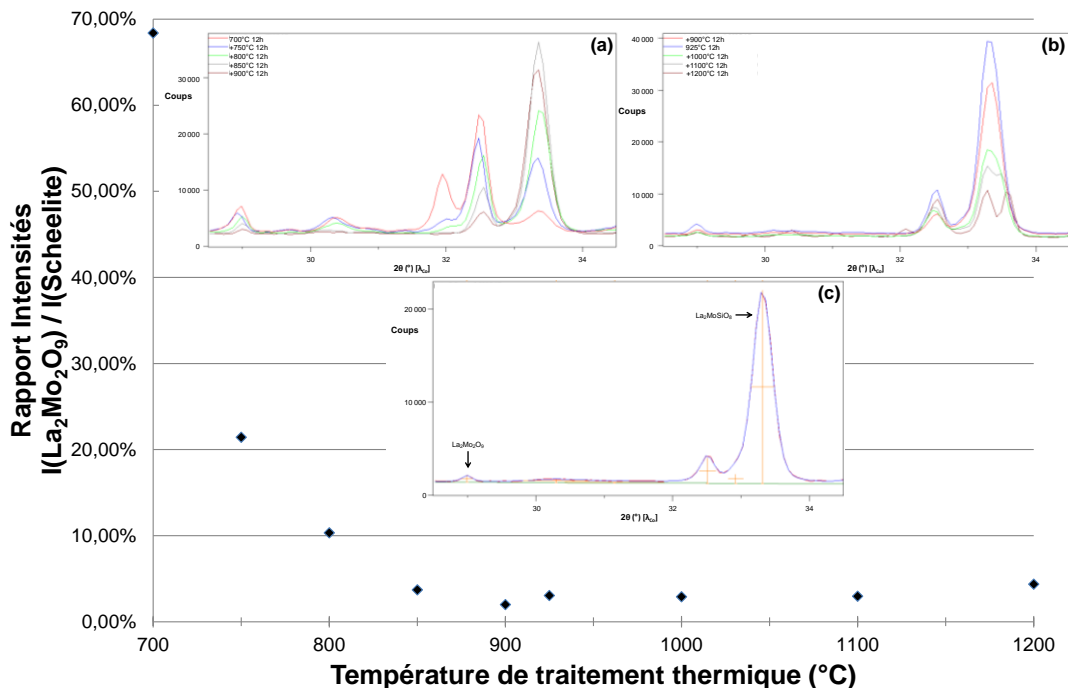


Figure 5.22. Tracé du rapport d'intensité de la raie à 29° du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  à celle à 33.3° de la scheelite en fonction de la température de traitement thermique. En encart (a), une comparaison des diagrammes entre 700°C et 900°C. En encart (b), une comparaison des diagrammes 900°C et 1200°C. En encart (c), le fit automatique du profil des raies après le traitement thermique à 900°C avec en rouge le tracé expérimental et bleu le fit.

On ne peut cependant pas affirmer que 900°C est la température idéale de traitement thermique car il est à noter que le traitement thermique à 925°C était le premier du second échantillon alors que le traitement à 900°C était le cinquième du premier échantillon (pour un total de 60h de traitements thermiques combinés). La cinétique peut donc avoir une influence sur l'évolution de la quantité de la phase secondaire. Celle-ci a donc été observée de la même façon que la température. Le tracé de l'évolution de la quantité du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  par rapport à la scheelite en fonction de la durée de traitement thermique est présenté dans la figure 5.23. Celle-ci permet de voir qu'il y a bien un effet

cinétique sur les rapports de quantité entre les différentes phases présentes dans le mélange. Plus le traitement thermique est long, moins la proportion du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  est grande. Les points semblant alignés, nous avons effectué une régression linéaire pour le vérifier.

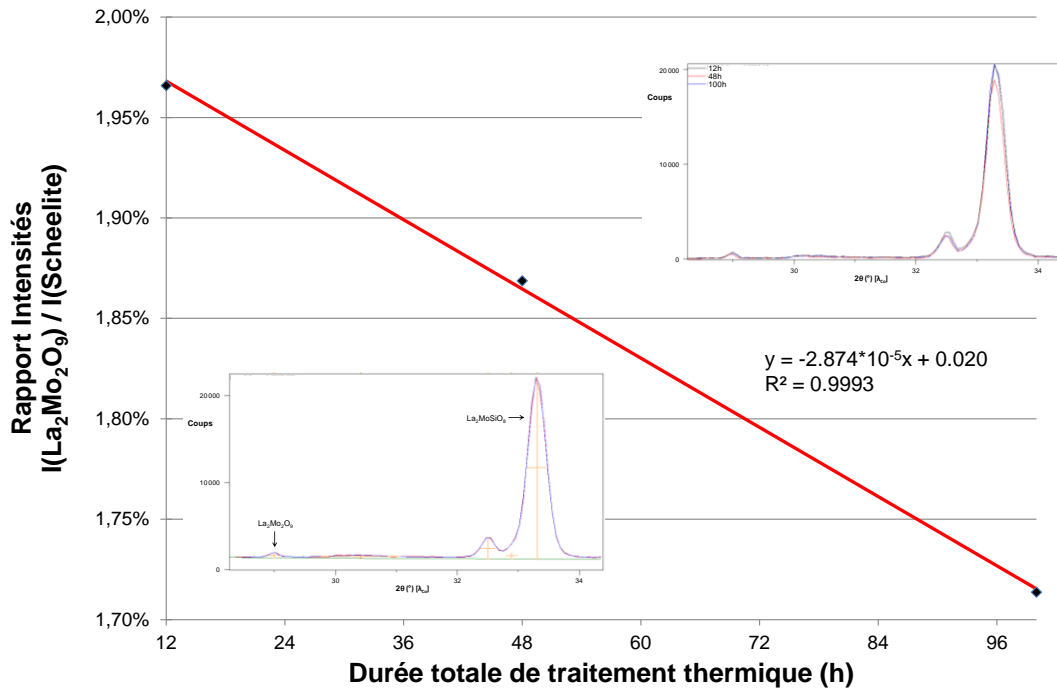


Figure 5.23. Tracé du rapport d'intensité de la raie à  $29^\circ$  du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  à celle à  $33.3^\circ$  de la scheelite en fonction de la durée totale du traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$ . La ligne rouge correspond à la régression linéaire de cette évolution. En encart en haut, une comparaison des deux raies étudiées selon la durée totale de traitement thermique. En encart en bas, le fit automatique du profil des raies pour une durée de 100h avec en rouge le tracé expérimental et bleu le fit.

Malgré l'absence de composé pur à structure scheelite quadratique ou pseudo-quadratique (à faible distorsion monoclinique), les diagrammes de diffraction des rayons X où elles apparaissent ont été utilisés pour tenter d'en déterminer les caractéristiques cristallographiques. Ce n'est pas une chose facile car la plupart des diagrammes enregistrés sont des diagrammes de routine à statistique et résolution médiocre dans un domaine angulaire réduit. Il en résulte des écart-types importants sur les paramètres de maille et souvent une indécision sur la symétrie des phases, monoclinique ou quadratique. Quand le doute persiste, les deux possibilités sont comparées. Les résultats des affinements de paramètres de maille de la plupart des compositions où une phase de type S1 a été repérée sont reportés dans le tableau 5.4. La figure 5.24 montre quelques corrélations entre certains de ces paramètres.



Tableau 5.4. Paramètres/volumes de mailles de scheelites pseudo-quadratiques et quadratiques dans le diagramme ternaire à proximité de la droite  $\beta$  déterminés par pattern matching sur des diagrammes de routine.

Composition d'origine	a (Å)	b <sub>q</sub> ou c <sub>m</sub> (Å)	c <sub>q</sub> ou b <sub>m</sub> (Å)	$\beta_m$ (°) ou 90°	V (Å <sup>3</sup> )
x = 0.2	5.173(2)	5.158(3)	11.958(5)	90.39(2)	319.03(9)
x = 0.25	5.181(2)	5.159(4)	11.961(4)	90.38(3)	319.65(9)
x = 0.5	5.194(2)	5.165(5)	11.965(5)	90.48(4)	321.0(1)
	5.194(3)	5.194(3)	11.965(7)	90	322.8(1)
x = 0.75	5.209(4)	5.175(5)	11.972(8)	90.44(7)	322.7(2)
	5.201(3)	5.201(3)	11.975(9)	90	323.9(1)
x = 0.9	5.208(4)	5.174(5)	11.980(8)	90.40(5)	322.8(2)
x = 0.95	5.21(2)	5.19(1)	11.97(2)	90.40(1)	324.1(4)

La figure 5.24.a présentant l'évolution du paramètre  $c_m$  des mailles monocliniques en fonction de leur paramètre  $a_m$  permet de voir qu'ils évoluent dans la même direction. Lorsque l'un augmente, le second augmente également. Il n'est pas possible d'en dire autant avec le grand paramètre  $b_m$  de la maille monoclinique que ce soit avec le paramètre  $a_m$  (figure 5.24.b) ou  $c_m$  (figure 5.24.c). En ce qui concerne les scheelites quadratiques potentiellement observées dans les produits des synthèses des compositions de l'axe  $\beta$  et dans les produits des synthèses d'architecture type core-shell, il n'y a pas non plus d'évolution dans le même sens pour les paramètres  $a_q$  et  $c_q$  (figure 5.24.d). Il est possible de voir, sur les figures 5.24.e et 5.24.f que le volume des mailles suit les paramètres  $a_m$  et  $c_m$  pour les mailles monocliniques et qu'il suit le paramètre  $a_q$  pour les scheelites quadratiques. En revanche, le volume n'évolue pas avec les grands paramètres  $b_m$  et  $c_q$  des mailles monoclinique et quadratique respectivement (figure 5.24.g). Finalement, la figure 5.24.h montre que la variation du volume entre les différentes mailles monocliniques ne suit pas celle de l'angle monoclinique  $\beta_m$ .

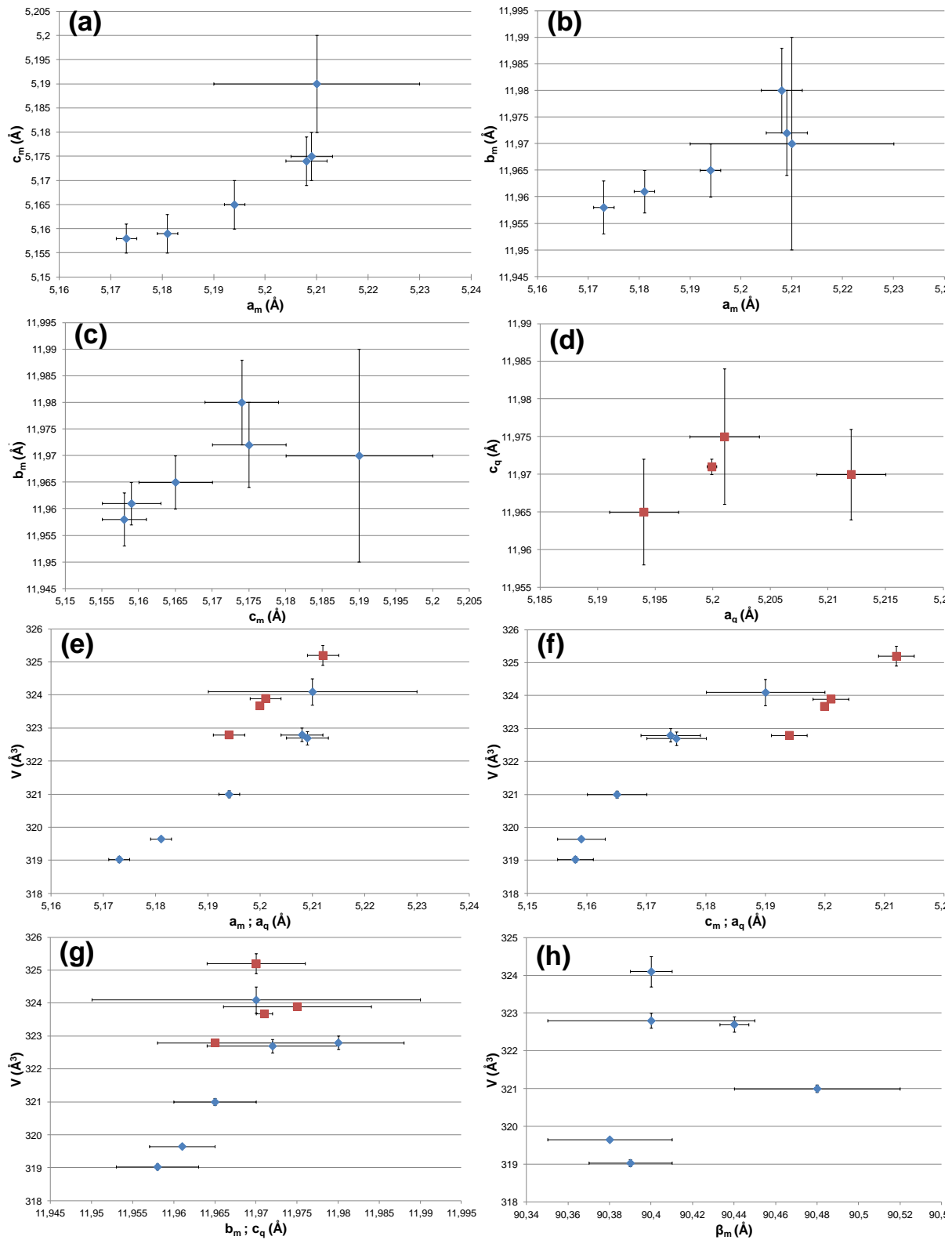


Figure 5.24. Corrélation entre paramètres/volumes de mailles pseudo-quadratiques (bleu) et quadratiques (rouge) dans le diagramme ternaire à proximité de la droite  $\beta$ .

### 3.1.2. Discussion

Une solution solide scheelite de symétrie pseudo-quadratique a été mise en évidence lors de cette étude et pour certaines synthèses core-shell. Toutefois plusieurs éléments rendent impossible une caractérisation plus précise qui aurait permis de certifier le positionnement exact de cette solution solide dans le diagramme ternaire (notamment si oui ou non elle se situe sur l'axe  $\beta$ ) :

- la présence de phases secondaires.
- des variations de composition selon la température et la durée de traitement thermique.
- des problèmes de dissociation pouvant potentiellement entraîner la formation d'une solution solide de l'axe  $\gamma$ .

L'étude à suivre sur l'axe  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  devrait donner plus d'informations sur ce dernier point. Pour le reste, la caractérisation complète de l'axe  $\beta$  va nécessiter la mise au point de méthodes de synthèse plus adaptées aux stabilités thermiques des réactifs choisis et produits obtenus.

Malgré ces difficultés, il a été possible d'obtenir un début d'informations cristallographiques sur cette solution solide. En effet, les affinements sur les diagrammes de routine ont permis de se donner une idée des paramètres de maille des composés de la solution solide. Le premier point à remarquer concerne le type de maille en lui-même puisque des mailles quadratiques et pseudo-quadratiques ont été mises en évidence. Cela prouve donc qu'il y a bien des scheelites quadratiques dans le diagramme ternaire. La distorsion monoclinique des scheelites pseudo-quadratiques est le deuxième point intéressant à noter puisqu'elles sont toutes inférieures à  $90.5^\circ$  qui est l'angle monoclinique du composé parent  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Cela peut laisser penser que la solution solide issue du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  évolue avec une diminution de l'angle  $\beta_m$  jusqu'à atteindre la valeur de  $90^\circ$  des scheelites quadratiques. Finalement, nous pouvons voir qu'il existe quelques relations entre les paramètres des différentes mailles de cette solution solide. Pour les mailles monocliniques, le volume et les paramètres  $a_m$  et  $c_m$  évoluent dans le même sens tandis que dans les mailles quadratiques, le volume augmente dans le même sens que les paramètres  $a_q$  et  $c_q$  bien que les évolutions de ces derniers ne soient pas liées l'une à l'autre.

## 3.2. Sur le segment $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

### 3.2.1. Vue d'ensemble du segment

Afin de vérifier l'existence d'une éventuelle solution solide sur cet axe, plusieurs synthèses de différentes compositions ont été réalisées. Celles-ci et les phases identifiées dans les produits obtenus après traitements thermiques sont présentées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5. Compositions de la droite  $\gamma$  étudiées et phases identifiées dans les produits (pour la signification des dénominations de phases, voir le texte en début de partie 3.1.1).

x	Formule	Phases identifiées	
0.10	$\text{La}_{1.93}\text{Mo}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8$	S3	
0.25	$\text{La}_{1.83}\text{Mo}_{1.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_8$	S3	
0.30	$\text{La}_{1.8}\text{Mo}_{1.3}\text{Si}_{0.7}\text{O}_8$	S3	S4
1/3	$\text{La}_{1.78}\text{Mo}_{1.33}\text{Si}_{0.66}\text{O}_8$	S3	S4
0.40	$\text{La}_{1.73}\text{Mo}_{1.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_8$	S3	S4
0.50	$\text{La}_{1.67}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_8$	S3	S4
0.75	$\text{La}_{1.5}\text{Mo}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_8$	S3	S4
0.90	$\text{La}_{1.4}\text{Mo}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_8$	S3	S4
0.95	$\text{La}_{1.37}\text{Mo}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_8$	S3	S4

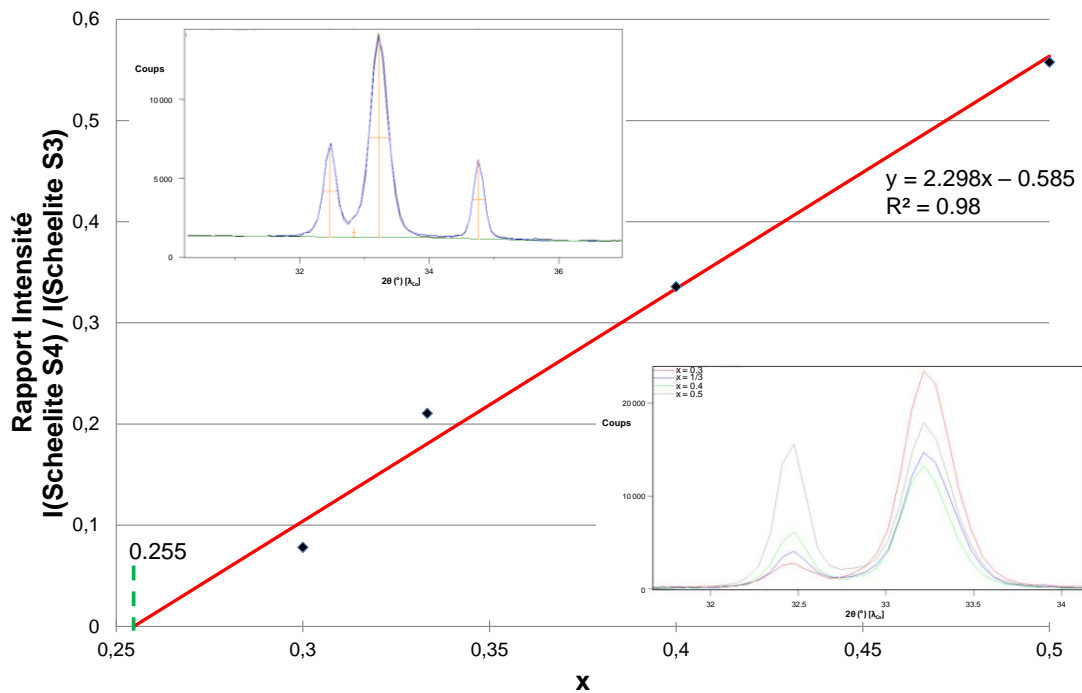


Figure 5.25. Tracé du rapport d'intensité de la raie à  $32.5^\circ$  du composé S4 sur la raie à  $33.2^\circ$  de la scheelite S3 en fonction de  $x$ . La ligne rouge correspond à la régression linéaire de cette évolution. En encart en haut, le fit automatique du profil des raies de la composition à  $x = 0.4$  avec en noir le tracé expérimental et bleu le fit. En encart en bas, une comparaison des raies étudiées selon  $x$ .

Les résultats de ces différentes synthèses permettent de définir qu'il existe une solution solide S3 pour les faibles valeurs de  $x$  partant du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ( $x = 0$ ) allant jusqu'à une valeur de  $x$  comprise entre 0.25 et 0.30. Afin de préciser la limite de cette solution solide, une extrapolation a été réalisée à partir des produits obtenus pour les compositions hors de cette solution solide. En effet, plus

la composition s'éloigne de la limite de la solution solide, plus l'intensité des pics de diffraction de la phase secondaire S4 augmente. L'évolution de cette intensité en fonction de x permet de déterminer pour quelle valeur l'intensité sera nulle. La figure 5.25 présente le tracé du rapport de l'intensité (aire) de la raie la plus forte (32.5°) du composé S4 sur l'intensité de la raie la plus intense (33.2°) de la scheelite S3 en fonction de x.

Bien que peu précise (car effectuée à partir de diagrammes de diffraction de routine), la régression linéaire (choisie car les points semblent globalement alignés) a permis de déterminer la valeur approximative de x en dessous de laquelle l'intensité de la raie la plus forte du composé S4 est nulle. Il s'agit de  $x \approx 0.255$ . Il est donc possible d'en déduire qu'il existe une solution solide  $\text{La}_{2-\frac{2x}{3}}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$  sur le segment  $\gamma$  pour  $0 \leq x \leq 0.255$ .

En ce qui concerne la portion de segment  $\gamma$  pour des plus grandes valeurs de x, à proximité du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , les diagrammes de diffraction des rayons X de la phase S4 montrent quelques différences avec celui du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  pour certaines raies. Cela signifie donc qu'il devrait y avoir une solution solide également à cette extrémité. Cependant, celle-ci serait très courte allant de  $x = 1$  à une valeur de x supérieure à  $x = 0.95$ . Afin de déterminer cette valeur, le même principe que précédemment a été utilisé. La figure 5.26 présente l'évolution du rapport de l'intensité de la raie la plus intense de S3 avec celle de S4 en fonction de la valeur de x.

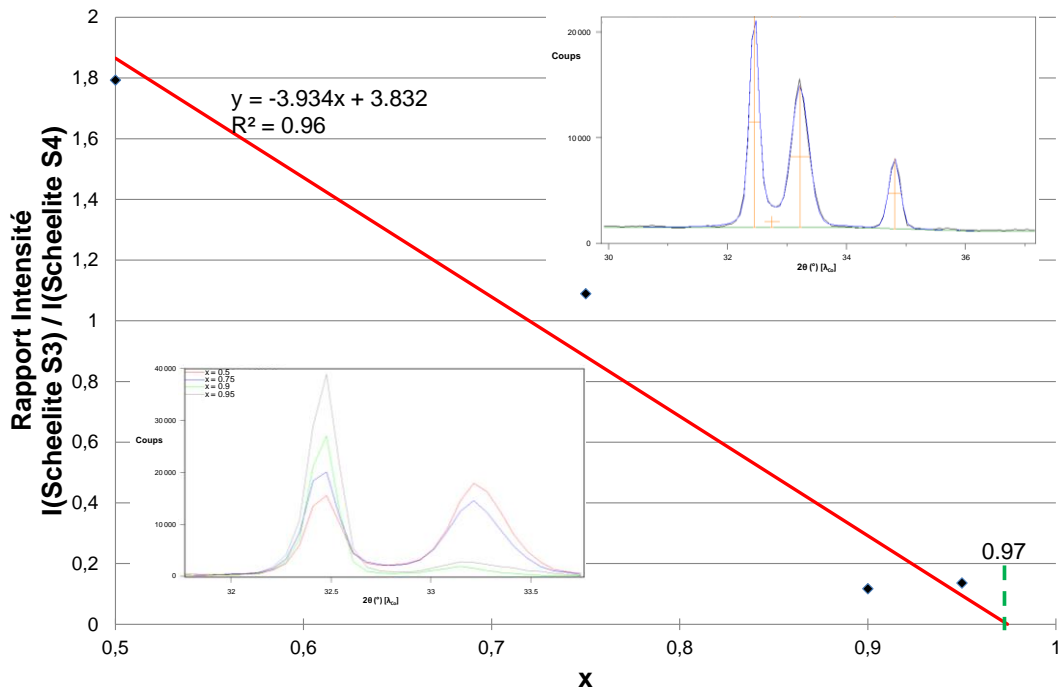


Figure 5.26. Tracé du rapport d'intensité de la raie à 33.2° de la scheelite S3 sur la raie à 32.5° de S4 en fonction de x. La ligne rouge correspond à la régression linéaire de cette évolution. En encart en haut, le fit automatique du profil des raies de la composition à  $x = 0.75$  avec en noir le tracé expérimental et bleu le fit. En encart en bas, une comparaison des deux raies étudiées selon x.

Dans le cas des grandes valeurs de  $x$ , la régression est encore moins bonne que dans le cas précédent, mais elle permet tout de même d'avoir une idée sur la solution solide à proximité de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  pour  $x$  compris entre 0.97 et 1.

Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser aux évolutions cristallographiques au sein des deux solutions solides par rapport aux structures des composés limites  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

### 3.2.2. Solution solide $\text{La}_{2-(2x/3)}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$ avec $x \leq 0.255$

Dans cette solution solide S3, les points  $x = 0.1$  et  $x = 0.25$  ont été préparés. Ils seront donc étudiés par comparaison au composé parent  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . Bien qu'hors de la solution solide, il est aussi intéressant d'examiner la composition  $x = 0.3$  puisque celle-ci est un mélange de la phase limite  $x = 0.255$  et de la phase limite S4 ( $x \approx 0.97$ ).

#### 3.2.2.1. Observation qualitative

Une simple comparaison qualitative des diagrammes de diffraction des rayons X des composés  $x = 0, 0.1, 0.25$  et  $0.3$  permet de remarquer qu'il y a une légère différence dans la position des raies entre les différents composés (voir figure 5.27). Cela se repère principalement par l'écart entre les deux pics principaux des diagrammes à environ  $28.5^\circ$ .

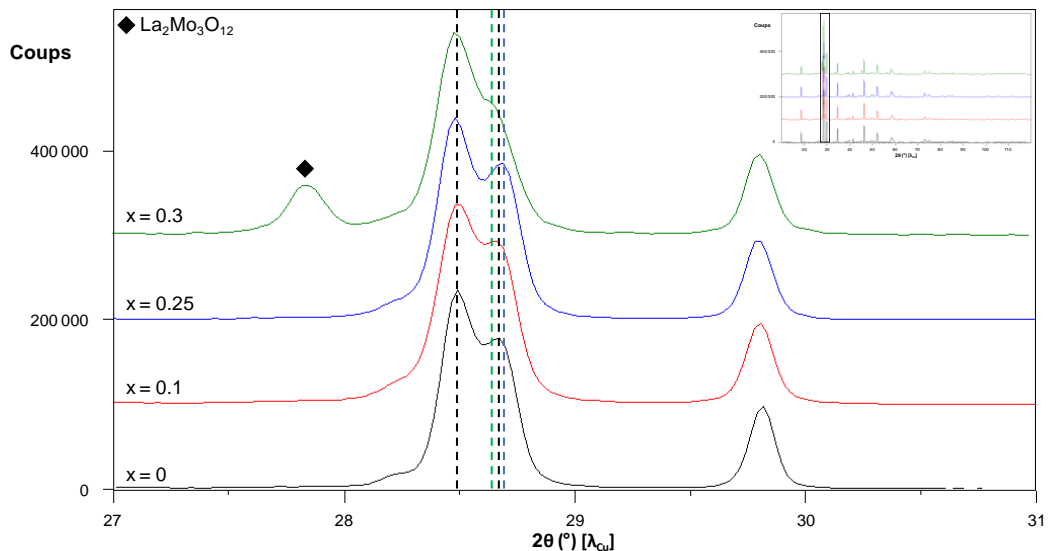


Figure 5.27. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X lents des compositions  $x = 0$  ;  $x = 0.1$ ,  $x = 0.25$  et  $x = 0.3$  du segment  $\gamma$ , zoomés entre  $27^\circ$  et  $31^\circ$ . Les diagrammes complets sont présentés en encart. Les tirets verticaux noirs correspondent aux sommets des deux raies principales du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ( $x = 0$ ) tandis que les verts et bleus correspondent respectivement aux sommets de la deuxième raie des compositions  $x = 0.25$  et  $x = 0.3$ .

Les variations de positions des raies indiquent une évolution des paramètres de maille. Ceux-ci sont déterminés par un affinement par pattern matching.

### 3.2.2.2. Evolution des paramètres de maille

Comme présentée au début de ce chapitre, la structure du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  possède une variété désordonnée que l'on retrouve ici. Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents composés de la solution solide étant proches de celui de cette forme désordonnée, sa maille servira de base à l'étude de leurs paramètres.

Cependant, la maille utilisée ici correspondra au modèle monoclinique le plus simple dans l'approximation d'une occupation statistique des ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  sur le même site cristallographique. Cela signifie que les faibles pics/bosses de diffraction, conséquences du défaut d'empilement, ne seront pas pris en compte. La figure 5.28 présente l'affinement de la maille de la forme désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  comme une fergusonite simple.

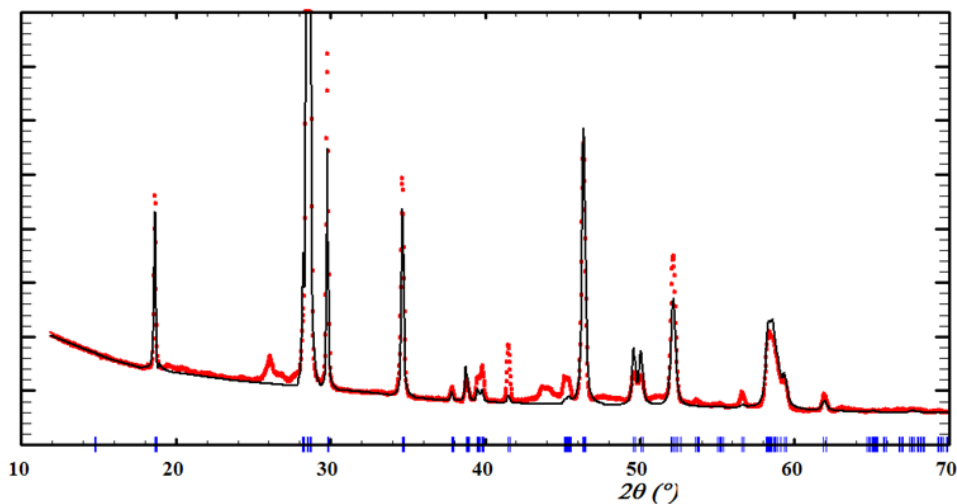


Figure 5.28. Affinement du diagramme de diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) de la forme désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  dans une maille type fergusonite simple<sup>4</sup>.

Des affinements par méthode Rietveld des différentes compositions ont donc été réalisés et ont permis d'obtenir les paramètres de leurs mailles type fergusonite simple respectives. La figure 5.29 et le tableau 5.6 présentent les résultats de ces affinements. Les zones des diagrammes correspondant aux raies et bosses dues aux défauts d'empilements n'ont pas été exclues des affinements, ce qui explique les valeurs assez élevées des facteurs de reliabilité obtenus.

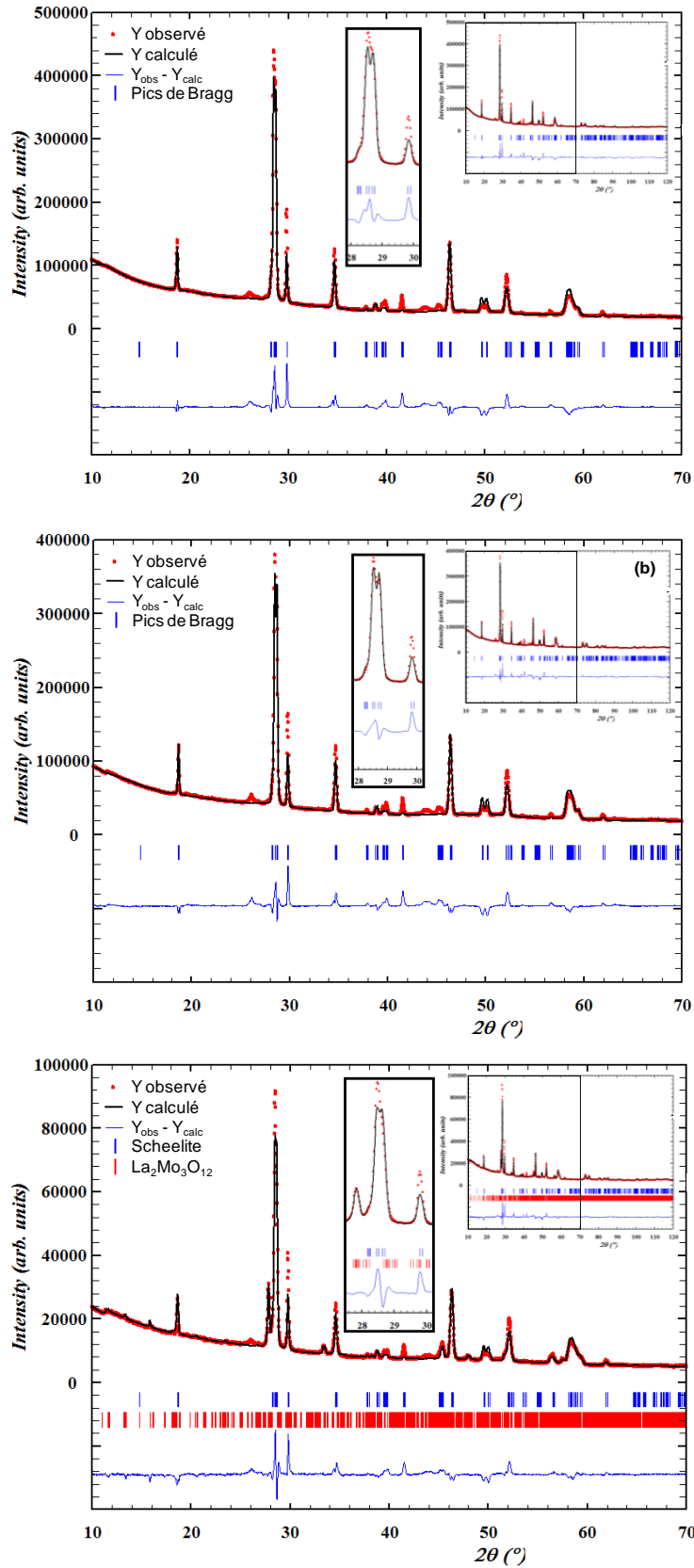


Figure 5.29. Affinements par méthode Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) des compositions  $x = 0.1$ ,  $x = 0.25$  et  $x = 0.3$  en maille fergusonite simple, zoomés entre  $10^\circ$  et  $70^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encart en haut à droite et les raies les plus intenses en encart au centre.



Tableau 5.6. Résultats des affinements par méthode Rietveld des paramètres de maille des composés de la solution solide  $La_{2-\frac{2x}{3}}Mo_{1+x}Si_{1-x}O_8$  avec  $0 \leq x \leq 0.255$ .

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Facteurs de reliabilité			
						R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	$\chi^2$
0	5.177(2)	11.984(3)	5.168(2)	90.50(1)	320.6(2)	Données de la littérature			
0.1	5.173(4)	11.973(8)	5.163(4)	90.52(1)	319.8(4)	36.5	30.0	1.98	228
0.25	5.173(3)	11.978(6)	5.164(4)	90.56(1)	320.0(4)	30.9	26.2	2.07	160
~0.255	5.187(2)	11.989(3)	5.173(2)	90.51(1)	321.7(2)	36.6	26.1	4.61	32.1

Les résultats de ces affinements permettent de déterminer les paramètres de mailles des quatre compositions étudiées (le produit obtenu pour  $x = 0.3$  contenant la phase de la composition limite  $x = 0.255$ ). Leurs évolutions en fonction de  $x$  est donnée sur la figure 5.30.

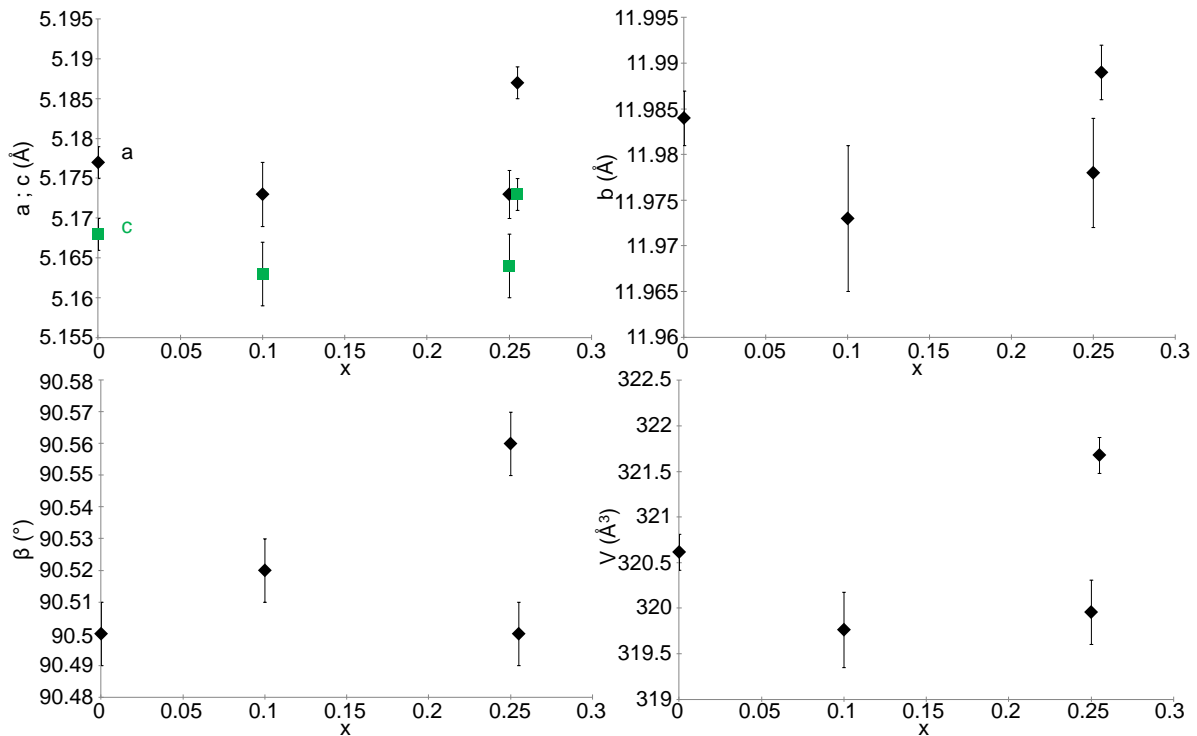


Figure 5.30. Evolution des paramètres de maille des composés de la solution solide  $La_{2-\frac{2x}{3}}Mo_{1+x}Si_{1-x}O_8$  avec  $0 \leq x \leq 0.255$ .

La variation est assez faible (de l'ordre de quelques dixièmes de picomètres) et irrégulière lorsque  $x$  augmente. Les longueurs des axes commencent par diminuer puis augmentent. Concernant l'angle monoclinique, c'est l'inverse qui se produit, il commence par augmenter assez linéairement avant de brutalement diminuer en limite de la solution solide. Quant au volume, il suit logiquement l'évolution du paramètre  $b$ , le plus grand, qui a le plus d'influence dans le calcul du volume. Cette variation de

volume ne représente, au maximum, qu'une différence de 0.3% avec celui du composé parent  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ .

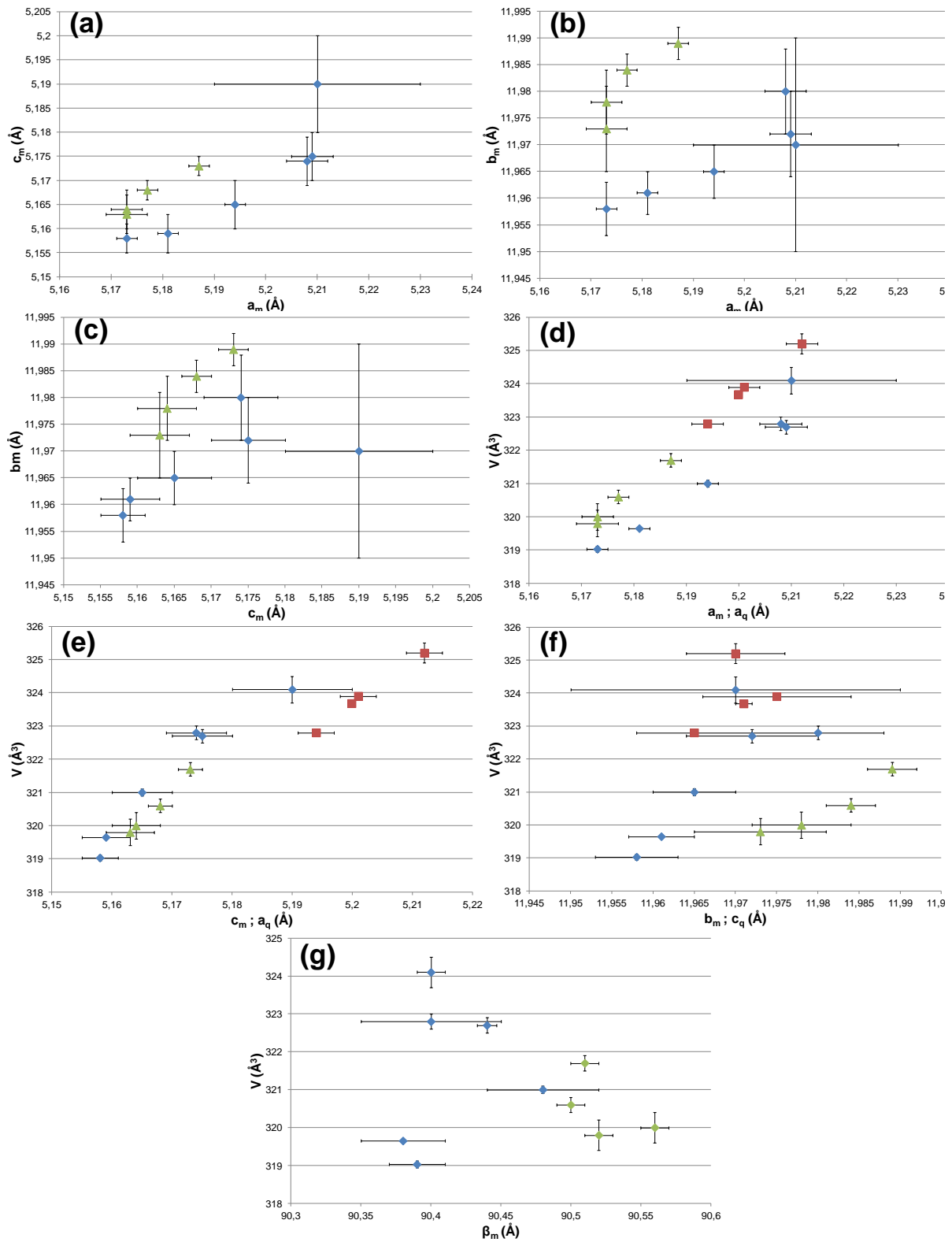


Figure 5.31. Corrélation entre paramètres/volumes des fergusonites (vert) de la solution solide du segment  $\gamma$  et des mailles pseudo-quadratiques (bleu) et quadratiques (rouge) dans le diagramme ternaire à proximité de la droite  $\beta$ .

Comme pour les scheelites étudiées dans les produits des compositions du segment  $\beta$ , les corrélations entre les différents paramètres de maille dans les fergusonites de cette solution solide ont été observées et sont présentées sur la figure 5.31 avec les corrélations observées pour les scheelites pseudo-quadratiques et quadratiques du segment  $\beta$ . Il est ainsi possible d'y voir que pour ces fergusonites, il y a beaucoup plus de corrélations que pour les mailles précédentes. En effet, les paramètres  $a_m$ ,  $b_m$  et  $c_m$  (figures 5.31.a-c) évoluent tous les trois dans le même sens. Lorsque l'un augmente, les deux autres vont également augmenter. En ce qui concerne le volume de la maille, il évolue également de la même façon que les trois paramètres précédents (figure 5.31.d-f), mais son évolution n'est pas liée à celle de l'angle monoclinique  $\beta_m$  (figure 5.31.g).

Concernant ces angles monocliniques  $\beta_m$ , il est intéressant de comparer ceux des composés de la solution solide de la droite  $\gamma$  avec ceux des scheelites pseudo-quadratiques proches de l'axe  $\beta$ . En effet, là où précédemment on a vu que l'angle  $\beta_m$  était toujours inférieur à la valeur de l'angle monoclinique de la fergusonite de base  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ( $90.5^\circ$ ) pour les scheelites pseudo-quadratiques, la solution solide du segment  $\gamma$  a des angles  $\beta_m$  toujours supérieurs à  $90.5^\circ$ . Cela prouve clairement qu'il y a deux séries de scheelites dans le diagramme ternaire :

- Une première fergusonite de formulation  $\text{La}_{2-\frac{2x}{3}}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$  avec  $0 \leq x \leq 0.255$  dont les angles monocliniques sont toujours supérieurs à  $90.5^\circ$

- Une seconde pseudo-quadratique tendant vers quadratique de formulation encore inconnue dont les angles monocliniques sont toujours inférieurs à  $90.5^\circ$  et tendent logiquement vers la valeur de  $90^\circ$  de la maille quadratique.

### 3.2.2.3. Influence sur la surstructure et le désordre

La surstructure du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  résultant de défauts d'empilement de couches dans la structure du composé, les logiciels utilisés pour étudier ces défauts (DIFFaX et FAULTS) nécessitent la définition de couches bien définies, qui sont ensuite empilées plus ou moins aléatoirement. Le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  possède une variété ordonnée qui a servi de base à la définition des couches utilisées lors de la modélisation de la structure désordonnée. La situation est plus complexe pour les composés de la solution solide.

Il serait possible de modéliser leur structure à partir des couches utilisées pour la forme désordonnée de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  en utilisant une statistique correspondant à celle de la composition étudiée. Mais la solution solide S3 n'est pas stœchiométrique en lanthane, l'élément le plus lourd de la formule. La présence de lacunes de lanthane entraîne un paramètre de désordre supplémentaire : la position des lacunes. Sont-elles plus présentes sur les couches avec du molybdène ? Sur celles avec du silicium ? Egalement réparties entre les deux ? Sur quel site du lanthane les retrouve-t-on et dans quelles proportions ? Ces différentes possibilités entraîneraient la création d'un nombre important de

couches différentes à tester et compliqueraient la simulation et l'analyse de la structure désordonnée. D'autre part la forte similitude des pics et bosses de diffraction liés au désordre pour les composés de la solution solide (voir figure 5.32) incite à penser qu'il serait extrêmement difficile de faire une discrimination entre les différents modèles.

Pour ces différentes raisons, aucune tentative de modélisation/simulation du désordre au sein de la solution solide n'a été entreprise.

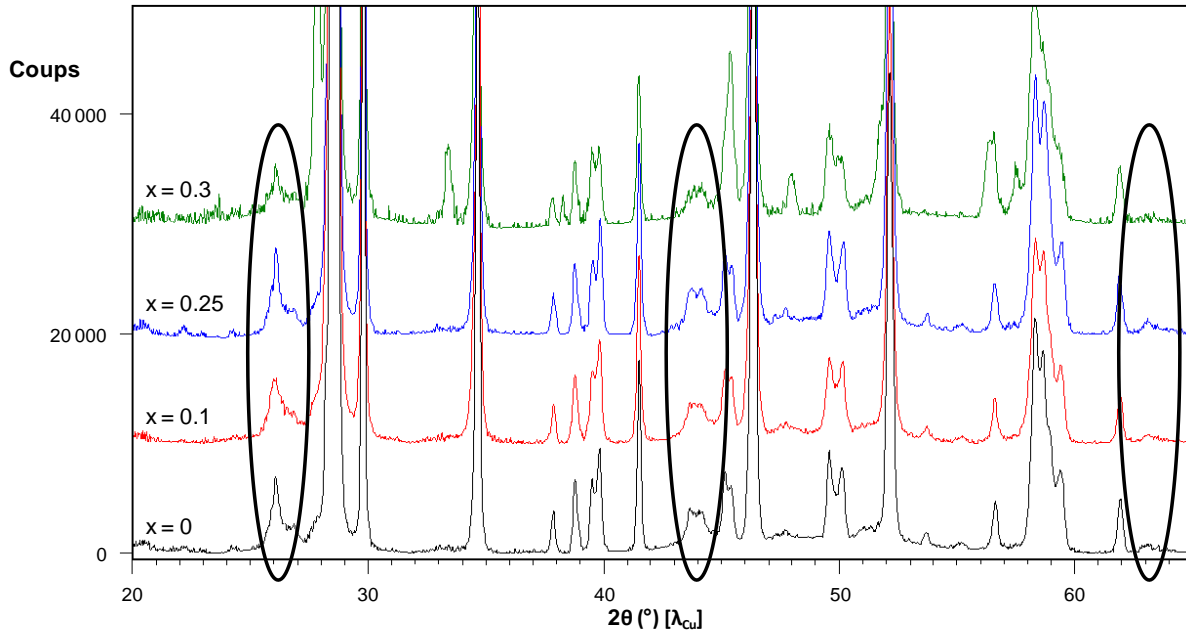


Figure 5.32. Comparaison des pics et bosses du désordre entre les compositions de la solution solide

### 3.2.3. Nouvelle phase près de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

L'extrapolation à partir des intensités des raies de diffraction des phases présentes dans le produit selon la valeur de  $x$  a permis d'émettre une hypothèse selon laquelle il existerait une courte solution solide entre le composé parent  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et la composition  $x \approx 0.97$  de la droite  $\gamma$ .

#### 3.2.3.1. Observation qualitative

Comme pour la solution solide S3, une comparaison qualitative des diagrammes de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et de la composition à  $x = 0.95$  est réalisée. Celle-ci, présentée figure 5.33, permet d'observer des différences entre les diagrammes des deux compositions. Cela est donc bien la preuve que le point à  $x = 0.95$  étudié ici n'est pas qu'un simple mélange entre une scheelite S3 et la scheelite  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , mais contient bien une phase proche, mais différente du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

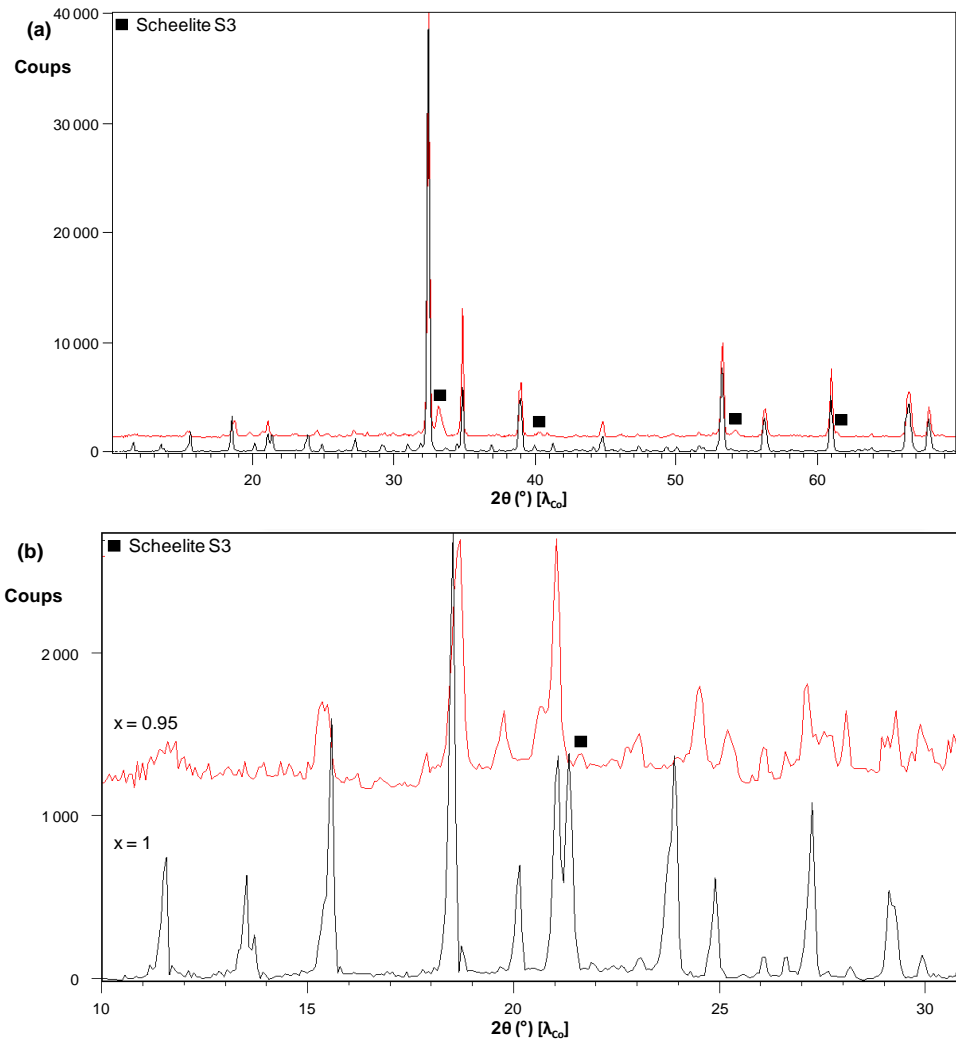


Figure 5.33. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de routine des compositions  $x = 1$  et  $x = 0.95$  de la droite  $\gamma$ . (a) Diagrammes complets et (b) zooms entre  $10^\circ$  et  $31^\circ$ .

La composition représentée ici étant hors des limites de la solution solide, la phase qu'elle contient est, par conséquent, la composition à  $x \approx 0.97$ .

### 3.2.3.2. Etude du point $x = 0.95$

Aucune synthèse n'ayant été effectuée à une composition intermédiaire entre  $x = 0.95$  et  $x = 1$ , le point à  $x = 0.95$  est celui qui permet d'obtenir le plus d'information sur la phase à  $x \approx 0.97$ . Il a donc été utilisé pour l'étude cristallographique réalisée. Le composé parent de cette portion du segment est la scheelite déficiente en lanthane  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 1$ ) présentée dans le chapitre 1. Sa symétrie est monoclinique de paramètres de maille  $a_m = 17.006(4)$  Å,  $b_m = 11.952(2)$  Å,  $c_m = 16.093(3)$  Å et  $\beta_m = 108.44(3)^\circ$ , correspondant à une surstructure d'une maille scheelite de base.

Un fit par pattern-matching du diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $x \approx 0.97$  a été tenté avec une maille de ce type, aboutissant à des paramètres proches  $a_m = 17.008(2) \text{ \AA}$ ,  $b_m = 11.9327(8) \text{ \AA}$ ,  $c_m = 16.072(1) \text{ \AA}$  et  $\beta_m = 108.413(6)^\circ$ . Le fit est de bonne qualité sur les réflexions intenses, mais pas à bas angle sur les réflexions plus faibles de surstructure (voir figure 5.34).

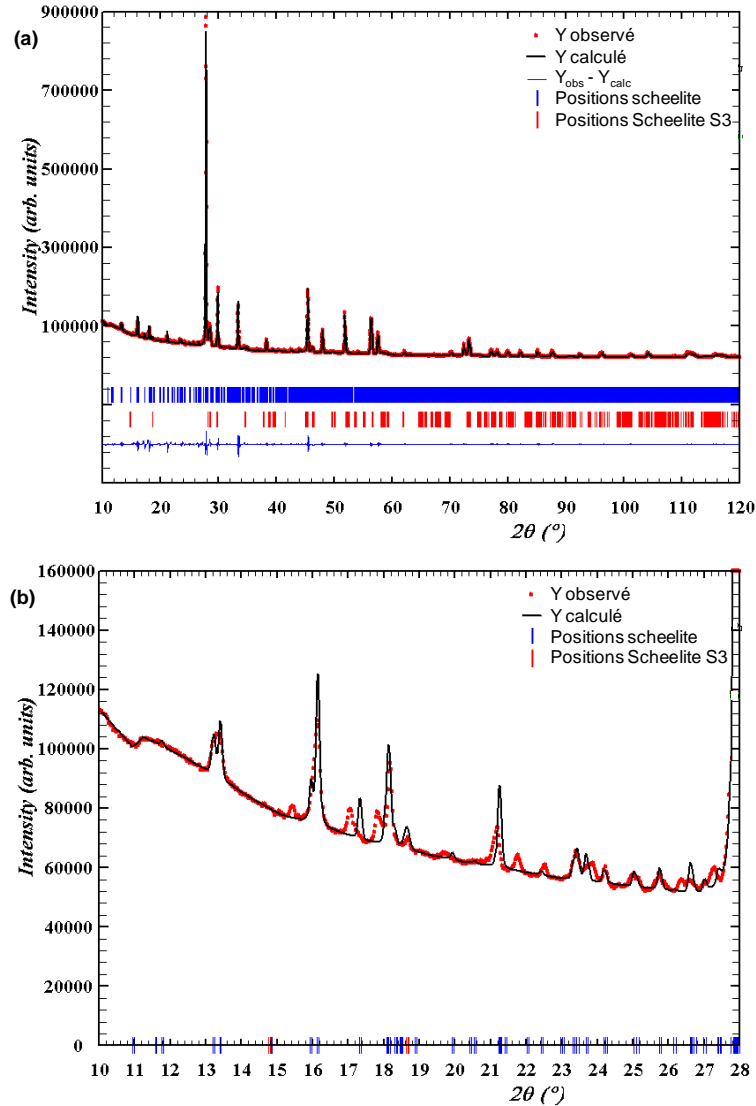


Figure 5.34. Fit par pattern-matching du diagramme de diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) de la phase  $x \approx 0.97$  dans une maille monoclinique de type  $La_2Mo_3O_{12}$ . (a) Diagramme complet et (b) zoom entre  $10^\circ$  et  $28^\circ$ .

Afin de déterminer la surstructure adoptée par la phase  $x \approx 0.97$ , la poudre a été analysée par diffraction électronique, ce qui a permis de réaliser deux reconstructions possibles de son réseau réciproque. La densité des taches de diffraction est importante, indiquant une maille de grand volume. Les reconstructions de réseau sont présentées en figures 5.35 et 5.36. Elles montrent une symétrie de structure de type orthorhombique avec des paramètres de maille de l'ordre de  $a_o \approx 24.3 \text{ \AA}$ ,  $b_o \approx 39.4 \text{ \AA}$  et  $c_o \approx 14.8 \text{ \AA}$  dans le premier cas (figure 5.35) ou de  $a_o \approx 48.5 \text{ \AA}$ ,  $b_o \approx 39.4 \text{ \AA}$  et  $c_o \approx 14.8 \text{ \AA}$  dans le

second cas (figure 5.36). Les conditions d'existence des taches de diffraction dans les deux cas sont reportées dans le tableau 5.7. Dans le cas 1, elles sont compatibles avec le groupe d'espace  $C222_1$ , tandis que dans le cas 2, plusieurs groupes d'espace peuvent être envisagés :  $Pmmm$ ,  $Pmm2$ ,  $P222$ ,  $Pba2$ ,  $Pbam$ ,  $Pbaa$  et  $Pbab$ . Dans le dernier cas, il manque des informations sur les plans  $(hk0)$  et  $(h00)$  qui sont nécessaires pour être plus précis quant au groupe d'espace.

Tableau 5.7. Conditions d'existence de diffraction pour la structure de la composition  $x \approx 0.97$  de la solution solide  $La_{2-\frac{2x}{3}}Mo_{1+x}Si_{1-x}O_8$ .

Plans	Conditions d'existence	
	Cas 1 (figure 5.35)	Cas 2 (figure 5.36)
$(hkl)$	$h + k = 2n$	$h = 2n$
$(hk0)$	Pas d'information	Pas d'information
$(h0l)$	$h = 2n$	$h = 2n$
$(0kl)$	$k = 2n$	$k = 2n$
$(h00)$	Pas d'information	Pas d'information
$(0k0)$	$k = 2n$	$k = 2n$
$(00l)$	$l = 2n$	$l = 2n$

Il est à noter que la maille de surstructure la plus grosse issue des reconstructions précédentes possède un volume considérable, de l'ordre de  $27500 \text{ \AA}^3$ , soit environ neuf fois celui de la maille monoclinique du composé  $La_2Mo_3O_{12}$ . Par ailleurs les symétries différentes semblent exclure une relation simple, sauf en supposant un rapport géométrique entre les deux. Le figure 5.37 reproduit la description de la maille monoclinique de  $La_2Mo_3O_{12}$  par Jeitschko *et al.*<sup>7</sup> en 1973. Dans le plan monoclinique  $(a_m, c_m)$  représenté, un réseau à angle droit pourrait exister entre le paramètre  $c_m$  et son triple perpendiculairement, mais aucun des paramètres de maille orthorhombique du composé  $x \approx 0.97$  ne correspond au paramètre  $c_m$  de  $La_2Mo_3O_{12}$  ( $x = 1$ ), qui est de l'ordre de  $16 \text{ \AA}$ .

En revanche, la figure 5.37 révèle une relation géométrique entre la maille monoclinique  $La_2Mo_3O_{12}$  et une sous-maille quadratique simple de scheelite. Une vérification à partir des paramètres de maille de  $La_2Mo_3O_{12}$  montre que cette relation n'est pas approchée, mais exacte dans la précision des paramètres de maille mesurés, c'est à dire au millième d'Angström et au centième de degré près, avec  $a_m = a_q \sqrt{10}$ ,  $b_m = c_q$ , et  $c_m = 3a_q$ . Par exemple,  $\beta_m = 108.44^\circ = 90 + \tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right) = 108.435^\circ$ . Cela signifie que le composé  $La_2Mo_3O_{12}$  n'est pas une fergusonite comme  $La_2MoSiO_8$  (avec une distorsion angulaire de plus de  $0.7^\circ$  par rapport à une maille quadratique), mais bien une surstructure de la maille quadratique parfaite dont la monoclinicité n'est due qu'à un ordre particulier  $La_2/lacune$  qui triple la maille selon les deux axes monocliniques ( $V_m = 9V_q$ ).

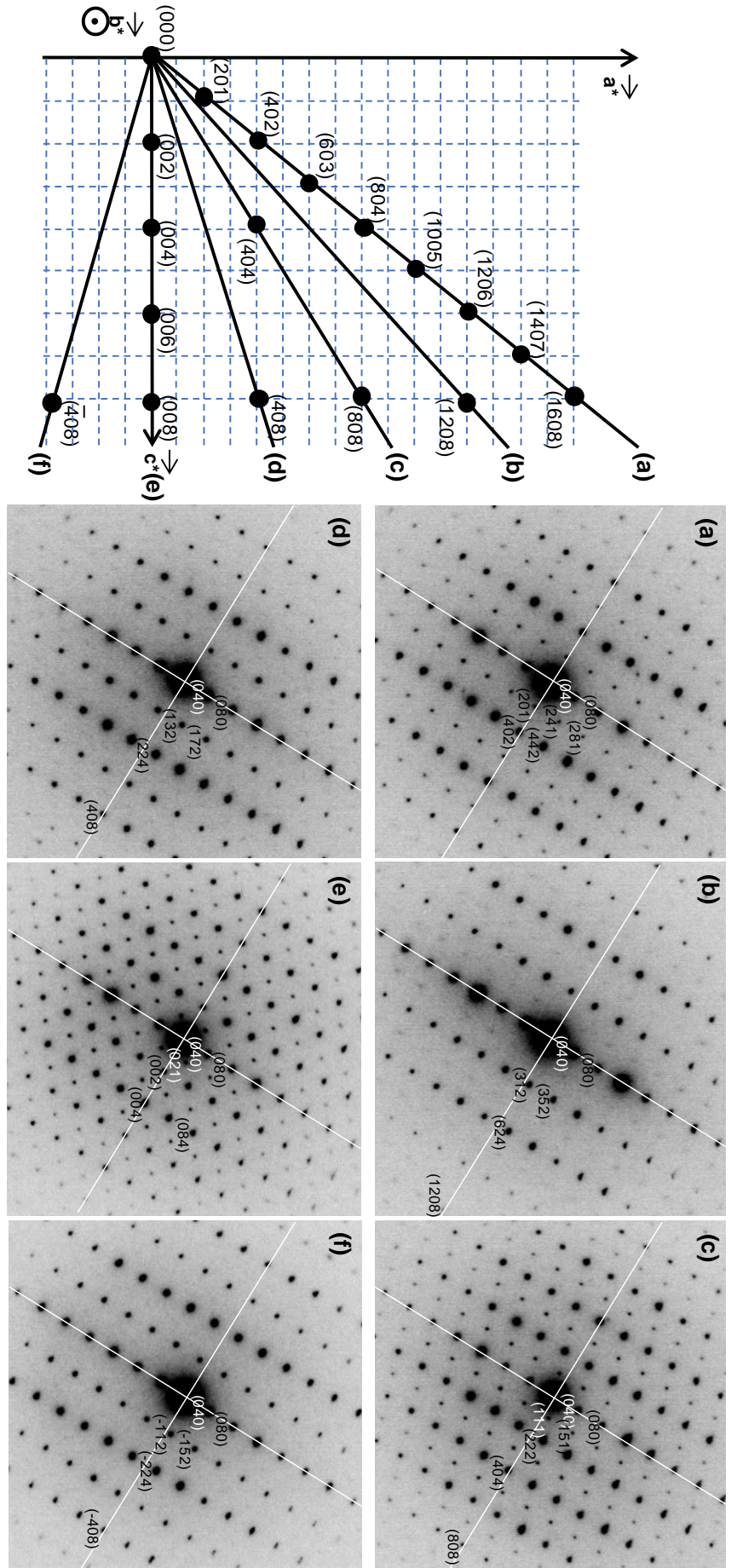


Figure 5.35. Reconstruction du réseau réciproque de la surstructure de la scheelite de composition  $x \approx 0.97$  de la solution solide  $\text{La}_{2-2x}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$

(Cas 1)





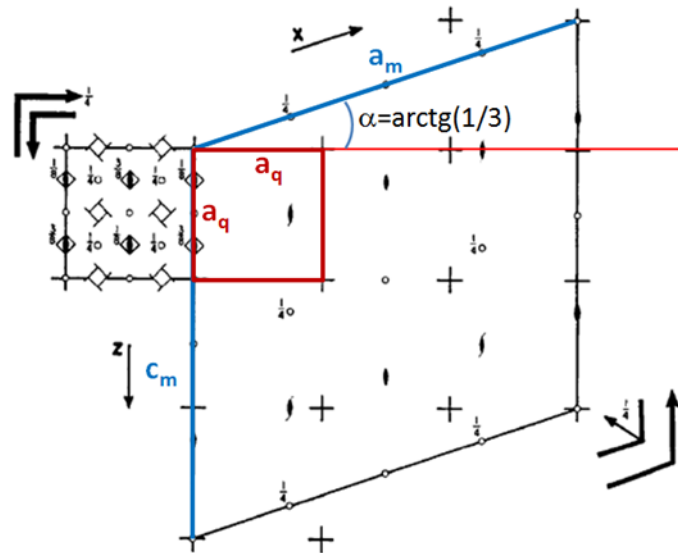


Figure 5.37. Relation entre la sous-maille quadratique scheelite (rouge, groupe d'espace  $I4_1/a$ ) et la maille de surstructure monoclinique du composé  $La_2Mo_3O_{12}$  (bleu, groupe d'espace  $C2/c$ ), adapté de l'article de Jeitschko<sup>7</sup>.

La proximité des paramètres de maille affinés en monoclinique à partir du diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $x \approx 0.97$  avec ceux de  $La_2Mo_3O_{12}$ , et la proximité compositionnelle des deux composés incitent à penser que les relations cristallographiques mises en évidence dans  $La_2Mo_3O_{12}$  peuvent aussi s'appliquer à la phase  $x \approx 0.97$ . Pour s'en assurer, un affinement en mode pattern-matching du diagramme X de la phase  $x \approx 0.97$  a été réalisé en maille quadratique simple.

La figure 5.38 présente le résultat de cet affinement ( $R_p = 28.9$ ,  $R_{wp} = 25.5$ ,  $R_{exp} = 1.92$  et  $\chi^2 = 175$ ). Elle permet de voir clairement que si les raies les moins intenses à bas angle ne sont normalement pas prises en compte par une sous-maille quadratique simple, les réflexions les plus intenses sont, elles, parfaitement bien ajustées à une maille quadratique de paramètres  $a_q = 5.3643(6)$  Å et  $c_q = 11.948(2)$  Å. On peut donc considérer que cette maille quadratique affinée constitue la sous-maille naturelle la plus adéquate comme base à la surstructure orthorhombique.

La présence d'angles à  $90^\circ$  entre les paramètres des mailles quadratique et orthorhombique facilite l'analyse de la relation cristallographique entre ces deux mailles, en tenant compte du fait que les paramètres orthorhombiques déduits de l'étude par diffraction électronique sont approximatifs. Cette analyse doit permettre d'établir, sur le modèle de la figure 5.37 pour  $La_2Mo_3O_{12}$ , la correspondance géométrique pour la phase  $x \approx 0.97$  entre les mailles orthorhombique et quadratique, à partir de laquelle des valeurs exactes de paramètres de maille orthorhombique pourront être déduits.

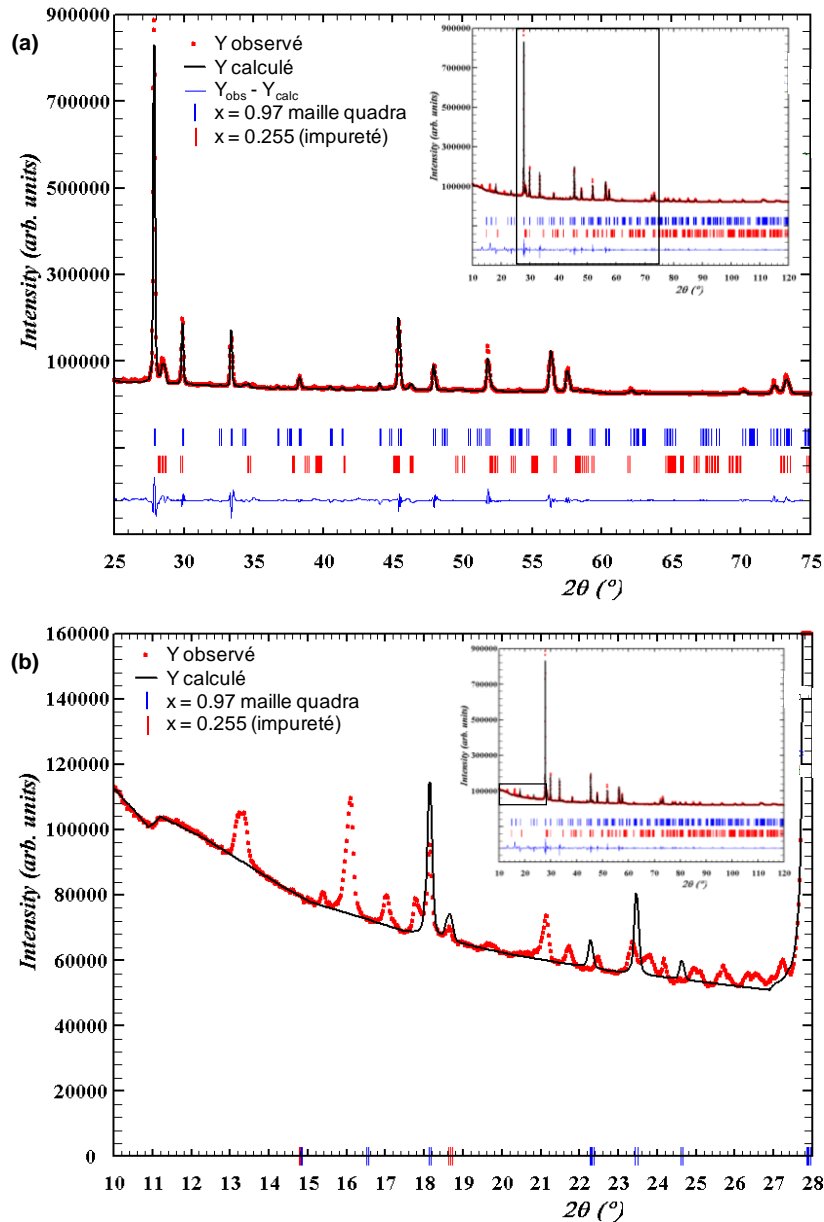


Figure 5.38. Affinement par pattern-matching du diagramme de diffraction des rayons X (ant cathode au cuivre) de la phase  $x \approx 0.97$  à partir d'une maille simple de scheelite quadratique dans le groupe d'espace  $P4$ , zoomé entre (a)  $25^\circ$  et  $75^\circ$  et entre (b)  $10^\circ$  et  $28^\circ$ . Le diagramme complet est présenté en encarts.

Une première contrainte implique que l'un des paramètres orthorhombiques doit obligatoirement être multiple du paramètre quadratique  $c_q$ . Ce dernier étant proche de  $12 \text{ \AA}$ , le seul paramètre orthorhombique satisfaisant à cette condition est le paramètre  $a_o$  autour de  $24.3$  ou  $48.5 \text{ \AA}$  selon le modèle. Les deux autres paramètres  $b_o$  et  $c_o$  doivent donc se situer dans le plan carré quadratique, comme multiples différents à  $90^\circ$  du paramètre  $a_q$ . Cela signifie que  $b_o \approx 39.4 \text{ \AA}$  et  $c_o \approx 14.8 \text{ \AA}$ , doivent être des multiples différents d'une des valeurs suivantes dérivées de  $a_q$  (voir figure 5.39) :

- $a_q = 5.3643 \text{ \AA}$
- $a_q\sqrt{2} = 7.5863 \text{ \AA}$
- $a_q\sqrt{5} = 11.9949 \text{ \AA}$
- $a_q\sqrt{10} = 16.9634 \text{ \AA}$
- $a_q\sqrt{13} = 19.3413 \text{ \AA}$

Le paramètre  $c_o \approx 14.8 \text{ \AA}$  est soit beaucoup trop grand, soit beaucoup trop petit pour être l'un des trois derniers paramètres de la liste  $a_q\sqrt{5}$ ,  $a_q\sqrt{10}$  et  $a_q\sqrt{13}$ . Il reste donc  $a_q$  et  $a_q\sqrt{2}$  comme possibilités. Lorsque l'on calcule les rapports de  $b_o$  et  $c_o$  à  $a_q$  et  $a_q\sqrt{2}$ , on trouve :

$$- \frac{b_o}{a_q} \approx 7.34 \text{ et } \frac{c_o}{a_q} \approx 2.76$$

$$- \frac{b_o}{a_q\sqrt{2}} \approx 5.19 \text{ et } \frac{c_o}{a_q\sqrt{2}} \approx 1.95$$

La solution la plus proche de nombres entiers (à moins de 3.9% contre plus de 4.8%) est la dernière, construite à partir de  $a_q\sqrt{2}$ .

On en déduit donc la relation la plus probable entre paramètres quadratiques et orthorhombiques, et la valeur exacte de ces derniers :

$$- a_o = 2c_q = 23.896 \text{ \AA} \text{ dans le cas 1, ou } 4c_q = 47.792 \text{ \AA} \text{ dans le cas 2,}$$

$$- b_o = 5a_q\sqrt{2} = 37.9315 \text{ \AA},$$

$$- c_o = 2a_q\sqrt{2} = 15.1726 \text{ \AA}.$$

Ces deux mailles (cas 1 et cas 2) ont été vérifiées par affinement pattern-matching du diagramme de diffraction des rayons X à partir des paramètres calculés ci-dessus. Les tailles des deux mailles sont tellement importantes que le diagramme est simulé à partir d'un nombre énorme de positions de Bragg. Un affinement de paramètres de maille dans ces conditions est irréaliste en raison d'une forte probabilité de dérive liée au poids considérable de l'intensité diffractée à grands angles (i.e. au-delà de  $25^\circ$ ), là justement où la densité de réflexions calculées est énorme. Les paramètres de maille ont donc été fixés aux valeurs calculées ci-dessus (déduites de l'affinement de la maille quadratique). Les affinements avaient ici pour seul but de vérifier si les grandes mailles orthorhombiques déduites de l'analyse sont compatibles ou non avec les petits pics de surstructure observés à bas angle (i.e. en dessous de  $25^\circ$ ) là où la densité de réflexions calculées est plus faible, et si possible de discriminer les deux mailles. Les figures 5.40 et 5.41 ci-dessous présentent les résultats d'affinement réalisés dans ces conditions avec les deux mailles orthorhombiques calculées.

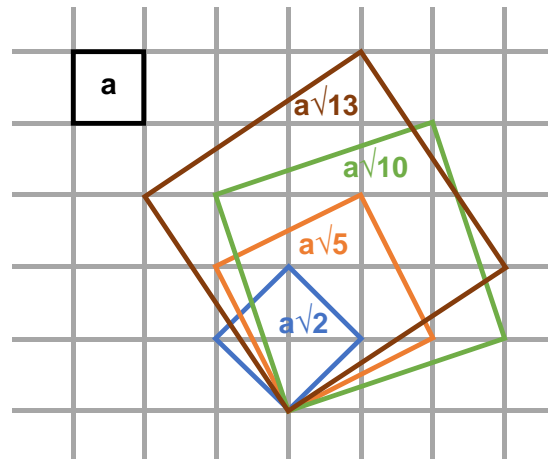


Figure 5.39. Possibilités de réseaux carrés dans le plan (a,b) de la maille quadratique

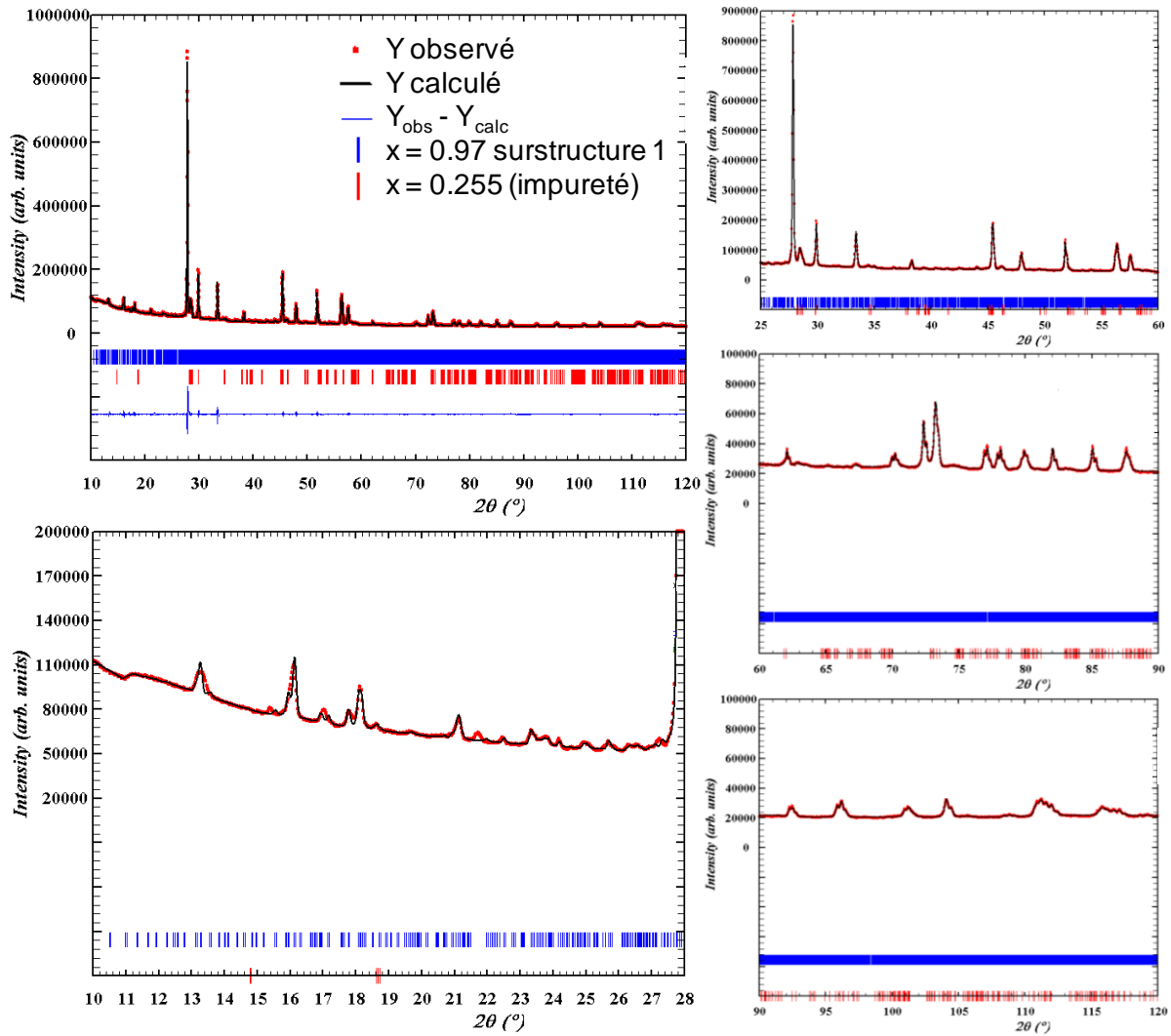


Figure 5.40. Affinement par pattern matching du diagramme de diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) de la composition à  $x \approx 0.97$  à partir de la surstructure du cas 1 dans le groupe d'espace  $C222_1$ . Le diagramme complet et différents zooms sont présentés.

Dans le cas 1, l'affinement réalisé ( $R_p = 12.4$ ,  $R_{wp} = 11.7$ ,  $R_{exp} = 1.92$  et  $\chi^2 = 37.1$ ) n'est pas tout à fait satisfaisant. À bas angles, il est possible de voir des décalages pour quelques raies entre l'expérimental et le simulé. En ce qui concerne le cas 2, l'affinement ( $R_p = 7.59$ ,  $R_{wp} = 5.51$ ,  $R_{exp} = 1.92$  et  $\chi^2 = 8.19$ ) est meilleur pour ces bas angles car toutes les positions des raies expérimentales correspondent à des positions simulées. Les résultats ci-dessus semblent exclure la petite maille orthorhombique (cas 1) qui ne rend pas bien compte de tous les pics de surstructure observés. Pour la suite de l'analyse, nous ne considérerons donc essentiellement que la grande maille orthorhombique (cas 2). En termes de volume et de dénombrement atomique de maille, le cas 1 impliquerait une division par deux de tous les chiffres.

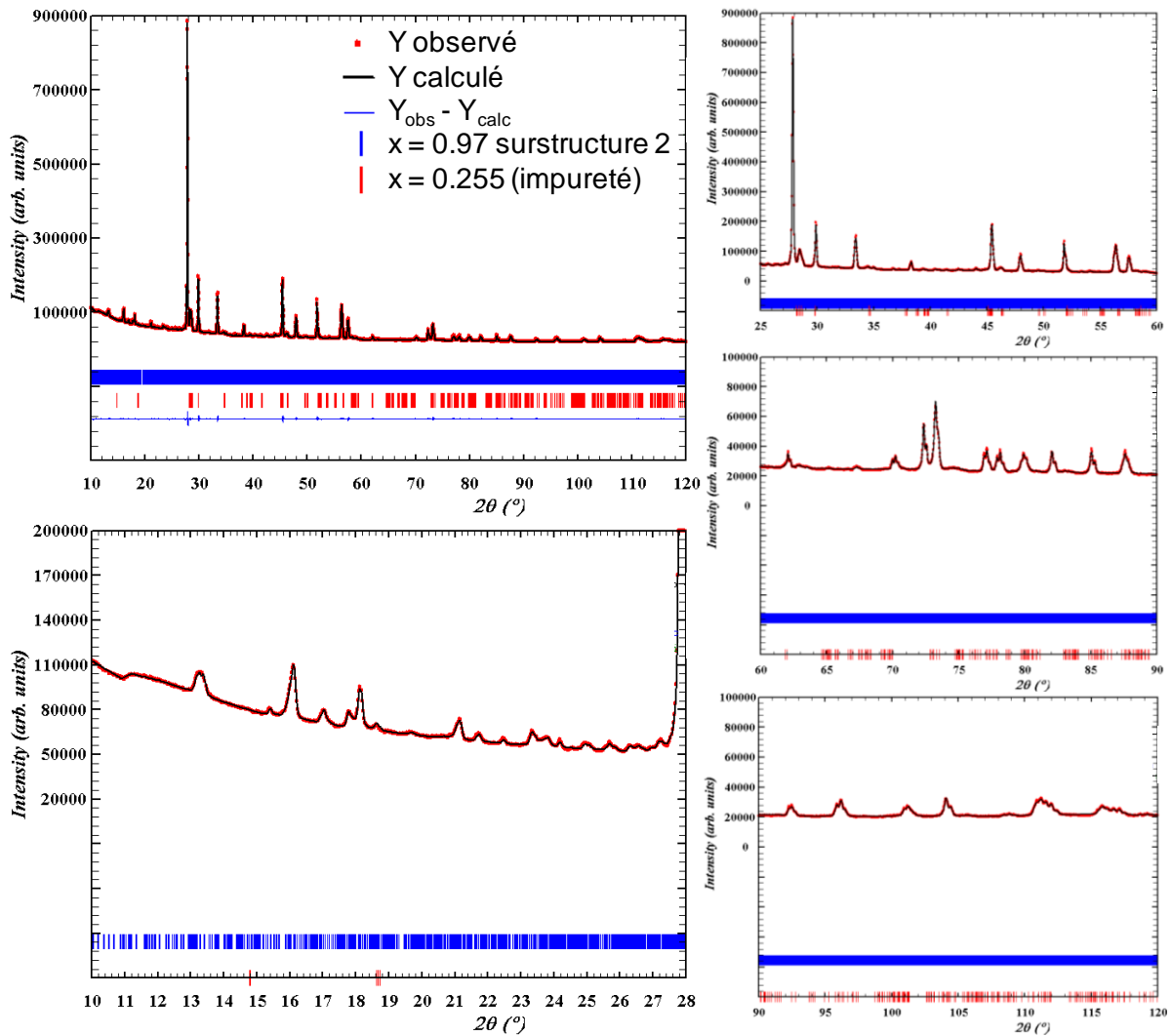


Figure 5.41. Affinement par pattern matching du diagramme de diffraction des rayons X (anticathode au cuivre) de la composition à  $x \approx 0.97$  à partir de la surstructure du cas 2 dans le groupe d'espace  $Pmmm$ . Le diagramme complet et différents zooms sont présentés.

La surstructure du composé limite  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 1$ ) correspond à 9 fois la maille de la scheelite quadratique de base. La maille du composé  $x \approx 0.97$  est bien plus grande et correspond à 80 fois la maille quadratique ( $2a_q\sqrt{2} \cdot 5a_q\sqrt{2} \cdot 4c_q = 80a_q^2c_q$ ). La figure 5.42 présente une comparaison entre les surstructures des composés à  $x = 1$  et  $x \approx 0.97$  dans le plan (a,b) d'une scheelite quadratique de base. Perpendiculairement au plan de la figure, le paramètre  $b_m$  de  $x = 1$  est le même que le paramètre  $c_q$  d'une scheelite quadratique, alors que dans  $x \approx 0.97$  le paramètre  $a_o$  est quadruplé par rapport à  $c_q$  (doublé dans le cas 1).

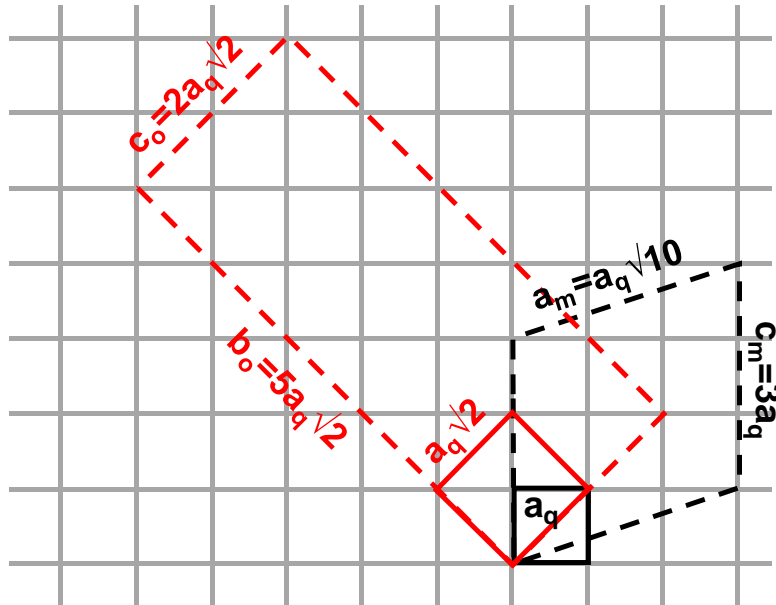


Figure 5.42. Représentation des mailles de surstructure des composés  $x = 1$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , en tirets noirs) et  $x \approx 0.97$  (en tirets rouges) par rapport à la maille scheelite quadratique de base (carré de côté  $a$ , trait noir) dans le plan  $(a,b)$  de cette scheelite quadratique.

Les composés  $x = 1$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) et  $x \approx 0.97$  sont lacunaires par rapport au site A d'une scheelite stœchiométrique  $\text{ABO}_4$  :  $\text{La}_{1-\frac{x}{3}}\square_{\frac{x}{3}}\text{Mo}_{0.5+\frac{x}{2}}\text{Si}_{0.5-\frac{x}{2}}\text{O}_4$  sur le segment  $\gamma$ , soit  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{MoO}_4$  pour  $x = 1$ . Pour le composé parent  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , Jeitschko<sup>7</sup> a montré que la position des lacunes n'était pas statistique, mais périodique, ce qui entraîne l'apparition de la surstructure décrite pour ce composé avec des positions précises pour les ions  $\text{La}^{3+}$  et les lacunes. L'existence d'une large surstructure pour le composé  $x \approx 0.97$  contenant très peu de silicium laisse penser qu'il doit en être de même pour celui-ci.

La maille quadratique d'une scheelite simple  $\text{ABO}_4$  contient 4 atomes A, 4 atomes B et 16 O. Pour obtenir la formule atomique de la grande maille orthorhombique du composé, il faut donc multiplier par  $4 \times 80 = 320$  la formule en  $\text{O}_4$  du segment, soit  $\text{La}_{320(1-\frac{x}{3})}\square_{\frac{320x}{3}}\text{Mo}_{160(1+x)}\text{Si}_{160(1-x)}\text{O}_{1280}$ . La composition  $x = 0.97$  ne correspond à aucun nombre entier d'atomes (sauf pour l'oxygène) : 216.533 La, 103.466 lacunes, 315.2 Mo et 4.8 Si. Dans cette zone du segment, une seule valeur proche de  $x$  permet d'obtenir un nombre entier d'atomes de tous types, il s'agit de  $x = 0.975$ , qui conduit à la formule  $\text{La}_{216}\square_{104}\text{Mo}_{316}\text{Si}_4\text{O}_{1280}$ . Chacun de ces nombres est un multiple de 4 (voire de 8 pour le lanthane et les lacunes), compatible avec des éléments de symétrie tels que miroir ou axe de symétrie 2 ou réseau C. Au contraire, une maille orthorhombique de volume deux fois plus petit (cas 1) aurait une formule atomique  $\text{La}_{108}\square_{52}\text{Mo}_{158}\text{Si}_2\text{O}_{640}$ . Or dans le groupe d'espace  $\text{C}22_2$ , proposé pour cette maille par la diffraction électronique, la plus faible multiplicité de site est 4 ( $4a$  ou  $4b$ ), incompatible avec une structure atomique parfaitement ordonnée, puisqu'il n'y a que 2 atomes de silicium dans la maille. Cette analyse confirme que la plus probable composition de cette nouvelle phase est  $x = 0.975$  et qu'elle cristallise de manière parfaitement ordonnée dans une grande maille orthorhombique surstructure de scheelite

quadratique de paramètres  $a_o = 4c_q$ ,  $b_o = 5a_q\sqrt{2}$ ,  $c_o = 2a_q\sqrt{2}$ , avec  $a_q = 5.3643(6)$  Å et  $c_q = 11.948(2)$  Å. Sa plus simple formulation entière est  $La_{54}Mo_{79}SiO_{320}$  et sa formule décimale exacte  $La_{1.35}Mo_{1.975}Si_{0.025}O_8$ . Cet improbable ordre à longue distance d'aussi peu de silicium semble suggérer que ce composé est un composé défini isolé plutôt que la limite d'une solution solide.

### 3.2.4. Propriétés de conduction

L'étude des propriétés de conduction sur ce segment a été réalisée uniquement sur la solution solide aux faibles valeurs de  $x$  étant donné que le composé  $x = 0.95$  contenant la phase  $x = 0.975$  n'était pas pur. Les conductivités de deux échantillons de cette solution ( $x = 0.10$  et  $x = 0.25$ ) ont été mesurées afin de les comparer à celles des deux composés de type scheelite déjà connus :  $La_2MoSiO_8$  et  $La_2Mo_3O_{12}$ . La figure 5.43 présente les tracés d'Arrhénius de ces différents composés.

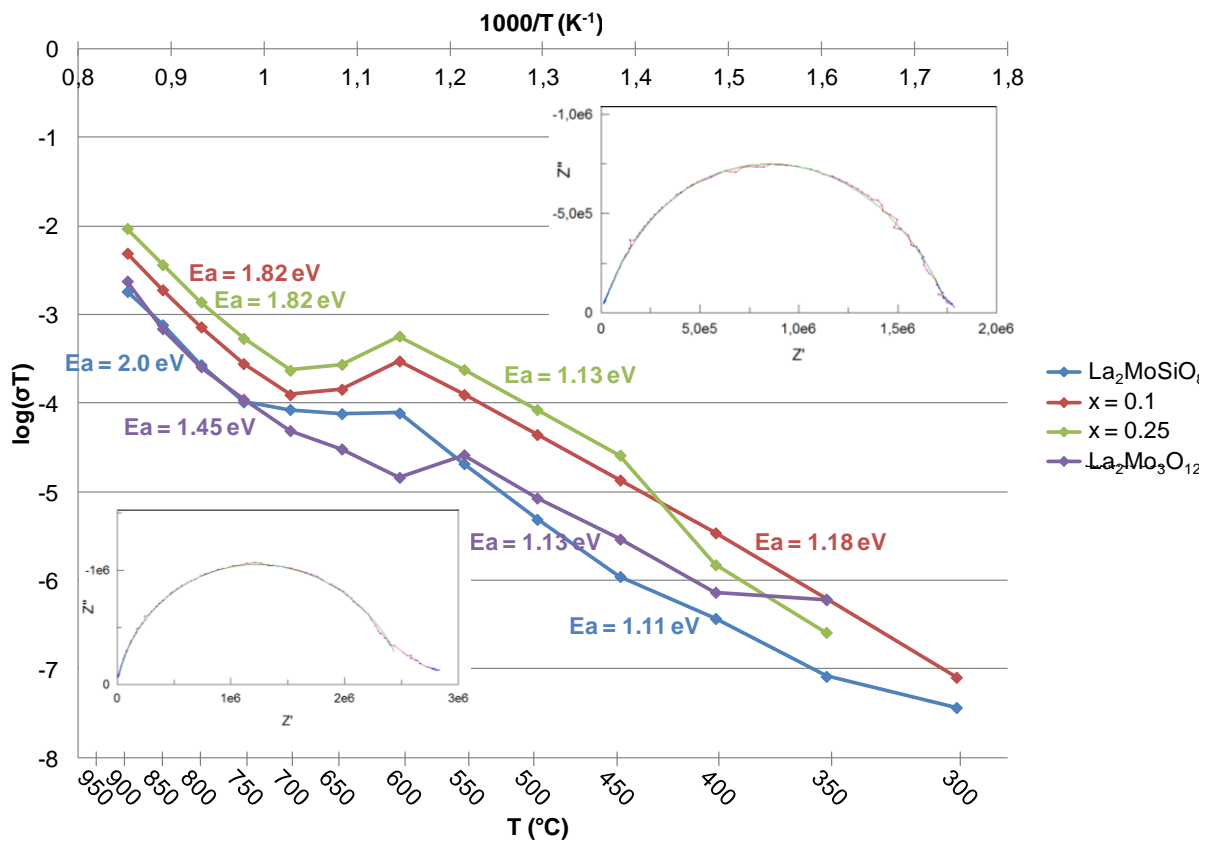


Figure 5.43. Tracés d'Arrhenius de la conductivité des compositions à  $x = 0$  ; 0.1 et 0.25 de la solution solide  $\gamma La_{2-\frac{2x}{3}}Mo_{1+x}Si_{1-x}O_8$  et du composé parent  $La_2Mo_3O_{12}$  ( $x=1$ ). Les tracés de l'impédance dans le plan de Nyquist (tracé rouge) des compositions à  $x = 0$  et  $x = 0.25$  à  $800^{\circ}C$  et l'affinement réalisé (tracé vert) sont respectivement présentés en encart en haut et en bas.

Les quatre courbes présentent des allures similaires. Dans tous les cas, il y a d'abord une augmentation de la conductivité avec la température jusqu'aux alentours de  $600^{\circ}C$ . À cette température,



on observe un « accident » dans la progression de la conductivité. Celui-ci se manifeste soit par un plateau de conductivité, soit par une chute plus ou moins importante de celle-ci. Finalement aux plus hautes températures, il y a reprise d'une augmentation plus ou moins linéaire de la conductivité avec la température. Cette deuxième augmentation est plus forte que la première comme le montrent les différentes énergies d'activation calculées. Des études complémentaires seront nécessaires pour comprendre ce phénomène.

Comme montré par le graphique et le tableau 5.8, les composés à  $x = 0.1$  et  $x = 0.25$  présentent des conductivités légèrement supérieures à celles de leurs composés parents à toutes températures. Cet écart est plus marqué aux basses températures où il est proche d'un ordre de grandeur tandis qu'il n'est que d'environ un demi-ordre de grandeur pour les températures les plus élevées. Néanmoins, malgré cette amélioration de la conductivité, celle-ci reste faible par rapport à celles des matériaux conducteurs par ions oxyde classiques. L'observation des encarts présentés dans la figure 5.43 permet de noter que les composés mesurés ne présentent pas de polarisation aux électrodes.

Tableau 5.8. Valeurs de compacités et de conductivités selon la température des points de la droite

$\gamma$

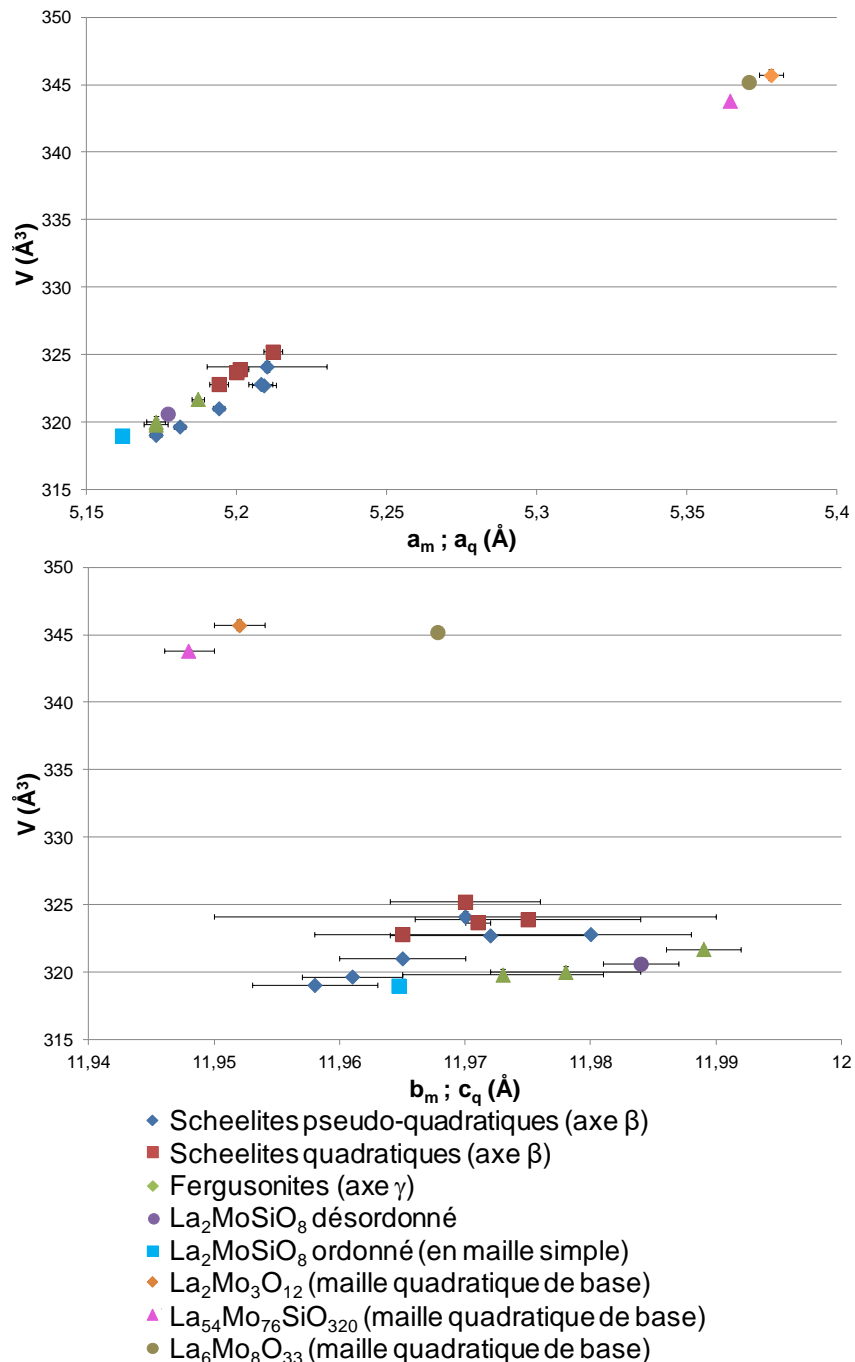
Composés	Compacités	Conductivités	
		à 400°C	à 900°C
$\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ( $x = 0$ )	77.7%	$5.5 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$	$1.55 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$
$\text{La}_{1.933}\text{Mo}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_8$ ( $x = 0.1$ )	75%	$5.09 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$	$4.19 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$
$\text{La}_{1.833}\text{Mo}_{1.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_8$ ( $x = 0.25$ )	83%	$2.22 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$	$7.97 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ( $x = 1$ )	87%	$1.09 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$	$2.03 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$

Les résultats obtenus pour les composés parents  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ne sont pas en accord avec des résultats précédemment obtenus, que ce soit au laboratoire pour le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ou dans la littérature pour le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . En effet, dans leur article, Brizé *et al.*<sup>6</sup> présentent un tracé d'Arrhenius dans lequel la conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ne possède pas cet accident et est totalement linéaire. De plus, celle-ci est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle mesurée dans cette étude du segment  $\gamma$ . La même sorte de différence est observée par rapport à des mesures réalisées sur de précédents échantillons du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . La différence provient peut-être du mode de synthèse par chimie douce des échantillons, qui favorise la présence de joints de grains plus résistifs.

Concernant la phase ordonnée  $x = 0.975$  non mesurée, on peut penser que sa conduction devrait être très proche de celle du composé voisin  $x = 1$   $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  lui-même ordonné, voire légèrement inférieure en raison de la présence d'un peu de silicium. Ce point serait à vérifier.

#### 4. Bilan cristallographique des scheelites étudiées

La figure 5.44 résume les résultats cristallographiques obtenus dans ce chapitre concernant les différentes scheelites, qu'il s'agisse de maille quadratique, pseudo-quadratique ou monoclinique (fergusonites).



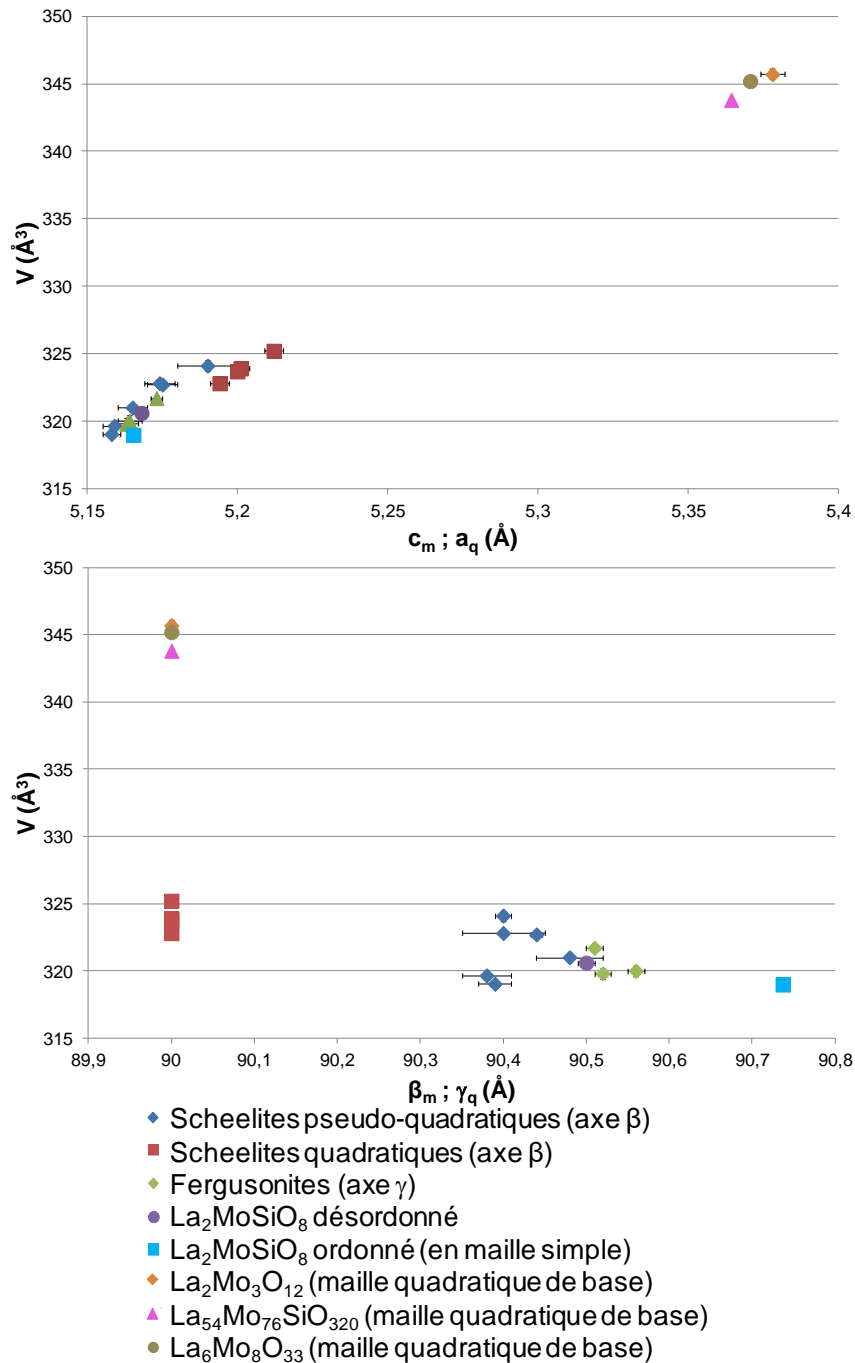


Figure 5.44. Tracés du volume des différentes scheelites étudiées dans le chapitre en fonction des paramètres de leurs mailles type scheelite. Pour la forme ordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ , il s'agit de la maille fergusonite simple en divisant le paramètre  $a$  par 2. Pour les composés  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_{54}\text{Mo}_{76}\text{SiO}_{320}$  et  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ , il s'agit des mailles quadratiques à la base des surstructures.

Ces quatre tracés permettent clairement de se rendre compte qu'il y a deux groupes de scheelites dans le diagramme ternaire. D'un côté, il y a la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  (dans ses deux formes) et ses dérivés, qu'il s'agisse d'autres fergusonites ou de scheelites quadratiques ou pseudo-quadratique avec les volumes les plus petits. De l'autre, on trouve les surstructures de mailles scheelites :

$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_{54}\text{Mo}_{76}\text{SiO}_{320}$  dont les mailles de base ont des volumes plus élevés. Quand le premier groupe présente des volumes aux alentours de  $322 \text{ \AA}^3$ , ceux du second sont proches de  $345 \text{ \AA}^3$ , soit environ 7% de plus.

Les graphiques permettent également de se rendre compte que les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  des mailles monocliniques (uniquement  $\vec{a}$  pour les mailles quadratiques) pour les composés du premier groupe sont bien inférieurs aux mêmes axes des composés du deuxième groupe. L'augmentation est d'ici environ 3%. En ce qui concerne les grands axes des mailles ( $\vec{b}$  pour les monocliniques et  $\vec{c}$  pour les quadratiques), il n'y a pas une telle différence entre les deux groupes puisque toutes les longueurs sont comprises dans un écart d'un peu moins de  $0.05 \text{ \AA}$ .

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, les composés de type scheelite du diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  ont été étudiés. Dans un premier temps, les travaux se sont portés sur le composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  afin de développer une méthode de synthèse permettant l'obtention de façon aisée de sa variété désordonnée. Suite à de nombreux essais de synthèses par différentes méthodes, un protocole expérimental a été mis en place. Celui-ci utilise le procédé polyol et nécessite absolument la basification de la solution mise à reflux.

Ce protocole n'a pas pu être étendu aux scheelites moins riches en silicium, qui ont nécessité la recherche d'autres méthodes de synthèse. C'est un protocole par voie solide à partir d'une poudre amorphe de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  obtenue par le procédé polyol qui a donné les meilleurs résultats.

L'étude de l'axe binaire entre les composés de type scheelite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  n'a toutefois pas permis d'obtenir des composés purs, principalement en raison de la faible réactivité à basse température de  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et de sa décomposition à plus haute température. Elle a néanmoins mis en évidence la présence de scheelites moins distordues que  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  allant dans le sens de l'existence, détectée lors des synthèses core-shell, de scheelites quadratiques dans le système, sans que leur positionnement exact dans le diagramme ternaire ait pu être déterminé. La suite de l'étude a montré qu'elles ne se situent pas sur l'axe binaire entre  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , où aucune scheelite quadratique n'a été identifiée. En revanche, une solution solide fergusonite, donc scheelite distordue monocliniquement, a été isolée sur le segment  $\text{La}_{2-\frac{2x}{3}}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$  pour  $0 \leq x \leq 0.255$ , de structure désordonnée très proche de celle de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ( $x = 0$ ). L'évolution des paramètres de maille à l'intérieur de la solution solide ne respecte pas la loi de Vegard, avec une distorsion monoclinique supérieure à celle de  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . L'étude des propriétés de conduction de ces composés substitués n'a pas révélé l'existence d'un bon conducteur ionique, malgré une légère amélioration des valeurs de conductivité par rapport aux deux composés parents  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  ( $x = 0$ ) et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 1$ ). À proximité de ce dernier, un composé défini de composition  $x = 0.975$  a été identifié comme surstructure de

scheelite quadratique, comparable à  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 1$ ) mais avec une symétrie différente et une maille beaucoup plus volumineuse (environ  $27\,500 \text{ \AA}^3$ ). Une analyse couplée combinant diffraction électronique avec reconstruction de réseau et diffraction des rayons X a permis d'établir la relation géométrique entre la grande maille orthorhombique et la petite maille de base quadratique, et d'en déduire qu'atomes de lanthane, molybdène, silicium, et lacunes de lanthane sont parfaitement ordonnés dans la structure de ce composé, de formulation exacte  $\text{La}_{54}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$ ,  $\text{La}_{1.35}\text{Mo}_{1.975}\text{Si}_{0.025}\text{O}_8$  ou  $\text{La}_{2.025}\text{Mo}_{2.9625}\text{Si}_{0.0375}\text{O}_{12}$ . Comme c'est également le cas dans le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 1$ ) de maille plus petite, il est probable que les deux oxydes soient des composés définis uniques plutôt que les composés limites d'une solution solide. Ce dernier point reste toutefois à vérifier. Etant donné l'énorme volume de maille équivalent à celui de 80 mailles de scheelite quadratique, la structure du composé  $x = 0.975$  semble impossible à déterminer par diffraction des rayons X sur poudre, à moins peut-être d'utiliser une radiation synchrotron pour l'enregistrement du diagramme, et les informations positionnelles d'une maille quadratique standard comme brique de base de modèle structural.

Concernant le segment  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et les scheelites quadratiques, il sera nécessaire de trouver une autre méthode de synthèse afin d'obtenir des produits purs, et d'étudier leurs structures et propriétés de conduction. Pour ces dernières, une caractérisation microstructurale serait nécessaire pour mieux comprendre l'origine des divergences avec les mesures de la littérature pour les produits connus.

## Références

- (1) Pramana, S. S.; Baikie, T.; An, T.; Tucker, M. G.; Wu, J.; Schreyer, M. K.; Wei, F.; Bayliss, R. D.; Kloc, C. L.; White, T. J.; Horsfield, A. P.; Skinner, S. J. Correlation of Local Structure and Diffusion Pathways in the Modulated Anisotropic Oxide Ion Conductor  $\text{CeNbO}_{4.25}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (4), 1273–1279.
- (2) Esaka, T.; Mina-ai, T.; Iwahara, H. Oxide Ion Conduction in the Solid Solution Based on the Scheelite-Type Oxide  $\text{PbWO}_4$ . *Solid State Ionics* **1992**, *52*, 319–325.
- (3) Blasse, G. Crystal Structure and Fluorescence of Compounds  $\text{Ln}_2\text{Me}^{4+}\text{Me}^{6+}\text{O}_8$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30* (8), 2091–2099.
- (4) Lacorre, P.; Pautonnier, A.; Coste, S.; Barré, M.; Béchade, E.; Suard, E. Cationic Order–Disorder in Double Scheelite Type Oxides: The Case Study of Fergusonite  $\text{La}_2\text{SiMoO}_8$ . *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (4), 2623–2633.
- (5) Fournier, J. P.; Fournier, J.; Kohlmüller, R. Etude Des Systèmes  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  et Des Phases  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *12*.
- (6) Brize, V.; Georges, S.; Kodjikian, S.; Suard, E.; Goutenoire, F.  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ : A New Ordered Defect Scheelite Superstructure. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2617–2627.
- (7) Jeitschko, W. Crystal-Structure of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , a New Ordered Defect Scheelite Type. *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1973**, *29*, 2071–2081.

# Conclusion et perspectives

Cette thèse avait deux objectifs principaux :

1) l'élaboration d'une architecture microstructurale de type core-shell entre deux très bons conducteurs par ions oxydes connus : le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  comme matériau de cœur, et la solution solide d'oxyapatite  $\text{La}_{\frac{28}{3}+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\frac{3x}{2}}$  avec  $-\frac{13}{75} \leq x \leq \frac{4}{15}$  en tant que « coquille », afin de protéger le matériau de cœur tout en conservant son excellente conduction.

2) l'étude du diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  dans le but de chercher de nouveaux composés potentiellement conducteurs anioniques.

Ces deux axes de recherche ont été suivis indépendamment l'un de l'autre en utilisant diverses méthodes de synthèse (principalement des réactions en voie solide ou par le procédé polyol) et de caractérisation des produits obtenus. Plusieurs résultats peuvent émerger de cette étude.

Dans un premier temps, la synthèse d'architectures de type core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{SiO}_2$  a été tentée pour mettre au point une méthode efficace d'enrobage de grains du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pouvant par la suite être adaptée à l'oxyapatite. Malheureusement, cette étude n'a pas été concluante et n'a pas permis d'obtenir l'architecture recherchée. Nous avons, de plus, constaté que la présence de silice dans l'échantillon n'a pas de véritable effet protecteur, puisqu'elle semble accélérer plutôt que ralentir la cinétique de réduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

En ce qui concerne le véritable objectif de la thèse impliquant les deux conducteurs par ions oxyde, les nombreux essais de synthèse suivant différentes méthodologies n'ont pas permis d'obtenir les microstructures de type core-shell  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Oxyapatite}$ . Néanmoins, une méthode de synthèse permettant d'obtenir les deux composés ensemble malgré leurs différences de stabilités thermiques a été mise au point. Celle-ci se base sur un procédé par imprégnation, d'une poudre préalablement obtenue du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , par le produit intermédiaire d'une synthèse par voie sol-gel de l'oxyapatite, avant un traitement thermique du mélange pour faire cristalliser l'oxyapatite sans détériorer le composé de cœur  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . La mesure des propriétés de conduction du mélange des deux phases n'a pas présenté de surprise particulière puisque la conductivité du mélange suit celle du composé le moins conducteur des deux à toutes températures.

Dans un second temps, le diagramme ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  a été exploré par synthèse en voie solide. De nouveaux composés y ont été observés, mais il n'a pas été possible de déterminer leurs compositions exactes ni de les obtenir monophasés, ce qui aurait permis d'identifier leurs structures et de caractériser leurs propriétés de conduction. Nous avons, en effet, malheureusement dû faire face à de nombreuses difficultés inhérentes au système en question et aux techniques utilisées pour son étude. La première d'entre elles provient du fait que les oxydes

élémentaires servant de base au système ont des stabilités thermiques et des cinétiques de réaction totalement différentes. Cela complique l'analyse, avec risques de perte de matière (essentiellement d'oxyde de molybdène) et donc de changement de stœchiométrie en fonction des traitements thermiques. À cela s'ajoutent des problèmes liés à l'orientation préférentielle et aux limitations de l'identification de phases par diffraction des rayons X... Malgré tout, l'étude a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur le système ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  et laisse présager de potentielles relations structurales entre de nouveaux composés dans le diagramme ternaire et des molybdates de lanthane réduits connus.

Dans un dernier temps, une portion plus étroite du diagramme ternaire, située entre les trois composés scheelites connus  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , a été considérée. L'étude récente des structures des formes ordonnée et surtout désordonnée de la fergusonite  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  a nécessité la mise au point d'un procédé reproductible de synthèse de cette dernière. En se basant sur le protocole de synthèse par chimie douce du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  de stœchiométrie proche, une méthode de synthèse par voie polyol, dont l'étape la plus importante est la basification du mélange réactionnel avant de le porter à reflux, a pu être optimisée.

Deux axes binaires entre les scheelites,  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , ont été étudiés afin de vérifier l'existence d'autres scheelites observées à l'intérieur du diagramme ternaire comme impuretés dans les synthèses d'architecture type core-shell. Si l'étude du segment  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  a été rendue difficile par l'instabilité thermique du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et n'a pas permis d'obtenir de composé pur, il a toutefois été possible d'observer la présence de scheelites pseudo-quadratiques dans les produits obtenus. Les résultats sont plus probants sur le segment  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  puisque l'existence d'une solution solide fergusonite pure de formulation  $\text{La}_{2-\frac{2x}{3}}\text{Mo}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_8$  a été mise en évidence pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 ( $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ) et environ 0.255 ( $\text{La}_{1.83}\text{Mo}_{1.255}\text{Si}_{0.745}\text{O}_8$ ), avec une structure très proche de celle de la variété désordonnée du composé  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ . La mesure des propriétés de conduction de ces composés montre qu'ils ne sont pas de bons conducteurs ioniques malgré une légère amélioration par rapport aux conductivités des composés  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$  et de  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Sur ce même axe binaire, une autre phase, probablement un composé défini unique, a été isolée à proximité de la scheelite  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Celle-ci, dont la formulation exacte a été déterminée ( $\text{La}_{54}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320} \equiv \text{La}_{2.025}\text{Mo}_{2.9625}\text{Si}_{0.0375}\text{O}_{12}$ ), est une surstructure orthorhombique déficitaire en lanthane d'une scheelite quadratique présente 80 fois dans la maille cristalline, avec très probablement des ordres La/lacune et Mo/Si parfaits. Devant le volume énorme de cette surstructure, la détermination structurale de cette phase par diffraction des rayons X sur poudre paraît difficilement réalisable.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse conduisent à des questionnements auxquels des recherches supplémentaires seront susceptibles de répondre. Concernant les architectures de type core-shell, la prochaine étape la plus évidente sera d'optimiser davantage la méthode de synthèse par imprégnation afin de ne pas se contenter de synthétiser les deux composés désirés



ensemble, mais de faire en sorte qu'ils s'organisent selon la microstructure recherchée. Le but de l'association du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et de la solution solide d'oxyapatite étant de protéger le premier de la réduction tout en conservant ses excellentes propriétés de conduction par ions oxyde, ces deux aspects devront être pris en compte et analysés dans les futurs travaux.

En ce qui concerne le diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ , il faut espérer que les difficultés identifiées et les premiers résultats rapportés dans ce mémoire constitueront une base solide pour les études futures. Un travail d'optimisation des méthodes de synthèse et des traitements thermiques avec contrôle de perte de masse en fonction de la partie du diagramme considérée sera nécessaire afin d'essayer d'obtenir les produits purs pour détermination structurale et mesures des propriétés de conduction ionique. Comme évoqué dans le chapitre 4, les molybdates de lanthane réduits pourraient être un bon point de départ pour la détermination de la formulation de nouveaux molybdo-silicates présents dans le diagramme. Des iso-structures avec des lanthanates de molybdène et/ou d'autres cations métalliques (comme le tungstène ou le niobium par exemple) pourraient également aider à la détermination des formulations exactes de nouveaux composés définis afin de les isoler. Si tel est le cas, leurs structures cristallines et propriétés de conduction par ions  $\text{O}^{2-}$  pourront être étudiées.

Finalement, concernant l'étude des scheelites du diagramme de phases, une méthode de synthèse appropriée pour le segment  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  devra être mise au point afin de vérifier si les scheelites pseudo-quadratiques et quadratiques repérées se trouvent sur celui-ci. Que ce soit le cas ou non, leurs formulations exactes et celle de la solution solide à laquelle elles appartiennent devront être déterminées avant d'entreprendre une étude structurale. Les propriétés de conduction ionique de ces scheelites devraient faire l'objet d'une attention particulière car si elles se situent sur ce segment, elles sont déficitaires en lanthane et excédentaires en oxygène, autant de caractéristiques favorables (avec le désordre associé) à l'existence de transport anionique.

Au contraire, l'obtention du composé  $\text{La}_{54}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$  pur ne devrait pas poser trop de problème, mais la probabilité d'un ordre strict sans excès d'oxygène entre lanthane et lacunes d'une part, et molybdène et silicium d'autre part n'est pas un élément favorable à une bonne conduction ionique.



# Annexes



## Sommaire

1. Compléments bibliographiques .....	235
1.1. Contexte .....	235
1.2. Etude cristallographique des composés du diagramme ternaire .....	235
1.2.1. Le composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ » .....	235
1.2.2. Le composé $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .....	237
1.2.3. Le composé $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .....	237
1.2.4. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ .....	238
1.2.5. Le composé $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ .....	239
1.2.6. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	241
1.2.6.1. Structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	241
1.2.6.2. Structure de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	242
1.2.6.3. Relation entre $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	243
1.2.7. Le composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	243
1.2.8. Le composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	244
1.2.8.1. Structure de la variété A de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	244
1.2.8.2. Structure de la variété G de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	245
1.3. Etude cristallographique d'autres dérivés des scheelites .....	246
1.3.1. La wolframite, un second dérivé monoclinique de la scheelite .....	246
1.3.2. La monazite, un troisième dérivé monoclinique de la scheelite .....	247
1.3.3. La pseudo-scheelite orthorhombique .....	248
1.4. Etude des propriétés des scheelites et dérivés .....	249
1.5. Etude des propriétés de conduction des composés du diagramme ternaire .....	249
1.5.1. Conduction du composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ » .....	249
1.5.2. Conduction du composé $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .....	250
1.5.3. Conduction du composé $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .....	250
1.5.4. Conduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	250
1.5.5. Conduction du composé $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ .....	252

## Annexes

1.5.6.	Conduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .....	252
1.5.7.	Conduction des composés $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ et $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ .....	252
1.5.8.	Conduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ .....	252
1.5.9.	Conduction du composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .....	252
1.5.10.	Conduction de la solution solide d'oxyapatite .....	253
1.5.11.	Conduction du composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .....	255
1.6.	Etude des propriétés des architectures de type core-shell .....	255
1.6.1.	Propriétés physiques.....	256
1.6.1.1.	Propriétés magnétiques.....	256
1.6.1.2.	Propriétés optiques.....	257
1.6.2.	Propriétés chimiques.....	258
1.6.2.1.	Propriétés catalytiques .....	258
1.6.2.2.	Propriétés de captage d'espèces chimiques .....	259
2.	Compacités des échantillons.....	260
	Références.....	261

## 1. Compléments bibliographiques

### 1.1. Contexte

Cette thèse ayant été préparée entre 2017 et 2020, elle s'est retrouvée interrompue pendant presque deux mois entre le 17 mars 2020 et le 11 mai 2020, les dates de début et de fin du premier confinement national en France. Cette période particulière de restriction des déplacements a entraîné la fermeture physique des universités et par conséquent, de leurs laboratoires. Ce fut donc, bien évidemment, le cas pour l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans.

Pour ne pas perdre deux mois inutilement, la rédaction de ce manuscrit a été commencée pendant ce premier confinement avec l'écriture des deux premiers chapitres portant sur l'étude bibliographique et les techniques expérimentales utilisées. Cependant, la longue durée disponible pour cette tâche a favorisé la réalisation d'une étude bibliographique conséquente qui ne pouvait pas être totalement intégrée dans le premier chapitre. Il a donc été décidé de le raccourcir en le tronquant de plusieurs éléments : l'étude cristallographique des composés du diagramme ternaire n'étant pas liés aux études structurales réalisées au cours de la thèse, la description plus ou moins détaillée des mécanismes de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et de la solution solide d'oxyapatite ainsi qu'une partie de l'étude générale des propriétés des composés d'architecture de type core-shell.

Ces recherches bibliographiques non indispensables n'en sont pas pour autant non intéressante. Il a donc été décidé, afin de ne pas les perdre, de les présenter en annexe du manuscrit dans une partie bibliographique consacrée.

### 1.2. Etude cristallographique des composés du diagramme ternaire

Dans cette partie, les structures cristallographiques des composés «  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  »,  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ ,  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ ,  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  seront présentées. Certaines informations déjà présentées dans le premier chapitre sont ici reprises pour fournir une information complète sur les phases abordées.

#### 1.2.1. Le composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ »

Fournier et Cros ont chacun proposé des paramètres pour la maille de ce composé : selon Fournier, il s'agit d'une maille cubique de paramètre 11.32 Å tandis que Cros la présente comme étant rhomboédrique en la décrivant dans une maille hexagonale de paramètres  $a = 10.5370$  Å et  $c = 9.8780$  Å.

En 2017, de l'intérêt est porté sur ce type de molybdate de lanthanide et Shlyakhtina *et al.*<sup>1</sup> montrent alors que  $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$  n'existe jamais comme un composé distinct, mais est en réalité toujours

un mélange entre un composé de type  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$  (avec  $\delta = 3x/2$  pour conserver la neutralité) et de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Leur étude sur le composé  $\text{La}_{5,5}\text{MoO}_{11,25}$  montre qu'il existe sous trois formes polymorphes : une cubique de type fluorine et deux formes rhomboédriques. Ils décrivent la maille fluorine comme étant métastable et se formant à 900°C. Les deux variétés rhomboédriques apparaissent respectivement à 1200°C et 1600°C. Cette étude a été confirmée et plus détaillée la même année par López-Vergara *et al.*<sup>2</sup>. Ils ont montré, pour toute une série de compositions ( $x=0, 0.4, 0.6$  et  $0.8$ ), qu'en réalité ce n'était pas la température de synthèse qui définissait la maille adoptée par les composés, mais la vitesse de refroidissement à l'issue du traitement thermique. Une trempe depuis les hautes températures donne la variété fluorine cubique. Un refroidissement plus lent (de l'ordre de  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) permet la formation de la première forme rhomboédrique tandis qu'un refroidissement beaucoup plus lent ( $\leq 0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entraîne l'apparition de la deuxième forme rhomboédrique. Des vitesses de refroidissement intermédiaires conduisent à un mélange des deux variétés rhomboédriques. Les auteurs ont également montré que les trois formes sont stables jusqu'à 800°C sous air ou atmosphère réductrice (5%  $\text{H}_2$ -Ar), mais qu'il était possible, à partir de n'importe quelle forme de revenir aux deux autres suite à un traitement thermique à très haute température ( $\sim 1500^\circ\text{C}$ ) suivi du refroidissement approprié. Néanmoins, il a été montré que les trois variétés de ces composés sont hygroscopiques et contiennent de l'eau jusqu'à une température de 650°C. La variété rhomboédrique obtenue par le refroidissement le plus lent est celle acceptant le plus d'eau (0.25 mole d'eau par mole de composé) tandis que l'autre forme rhomboédrique est celle en acceptant le moins (0.16 mole d'eau par mole de composé).

Seule la structure de la forme cubique fluorine a pu être étudiée en détail tandis que les mailles des formes rhomboédriques ont seulement été déterminées. Cela est dû au fait que les formes rhomboédriques présentent chacune une surstructure rendant les mailles extrêmement grandes et donc la structure particulièrement difficile à déterminer. Les paramètres des mailles de base des trois polymorphes ainsi que les surstructures des mailles rhomboédriques de la phase  $\text{La}_{5,4}\text{MoO}_{11,1}$  sont présentées dans le tableau A.1.

Tableau A.1. Paramètres de maille des polymorphes de la phase  $\text{La}_{5,4}\text{MoO}_{11,1}$ <sup>2</sup>  
(Les phases rhomboédriques sont présentées dans des mailles hexagonales).

Polymorphe	Maille	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Z
<b>Fluorine</b>	Cubique	5.6676(1)	-	182.05	4
<b>Rhomboédrique (50°C.min<sup>-1</sup>)</b>	Hexagonale	3.9914(1)	9.8715(2)	136.20	3
<b>Surstructure</b>		5a	c	3404.90	
<b>Rhomboédrique (0.5°C.min<sup>-1</sup>)</b>	Hexagonale	4.0996(1)	9.5204(2)	138.57	3
<b>Surstructure</b>		7a	c	6789.92	



### 1.2.2. Le composé $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$

L'analyse structurale du composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  par Vu *et al.*<sup>3</sup> montre qu'il cristallise dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 17.070 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.742 \text{ \AA}$  et  $\beta = 109.58^\circ$  selon le groupe d'espace C2/m. Il a été montré que cette structure était liée à la structure type fluorine, mais sans relation simple et directe entre les deux mailles. Afin de repérer cette relation, il est nécessaire d'observer la structure d'une façon bien précise pour se retrouver en projection dans le plan (132). En se basant sur cette relation avec la structure type, il a été défini que le composé était une fluorine déficiente en oxygène, avec présence de lacunes, de formule exacte  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}\square_9$ .

Cette structure présente des polyèdres de coordination bien particuliers pour les cations  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$ . Le lanthane possède trois coordinences réparties sur ses sept sites : trois coordinences [8], deux coordinences [7] et deux coordinences [6] tandis que le molybdène est uniquement en coordinence [5] (contre une coordinence [8] cubique pour la structure fluorine standard). La figure A.1 présente la projection selon (132) de la structure du composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  et le tracé de la maille fluorine à laquelle la structure est liée.

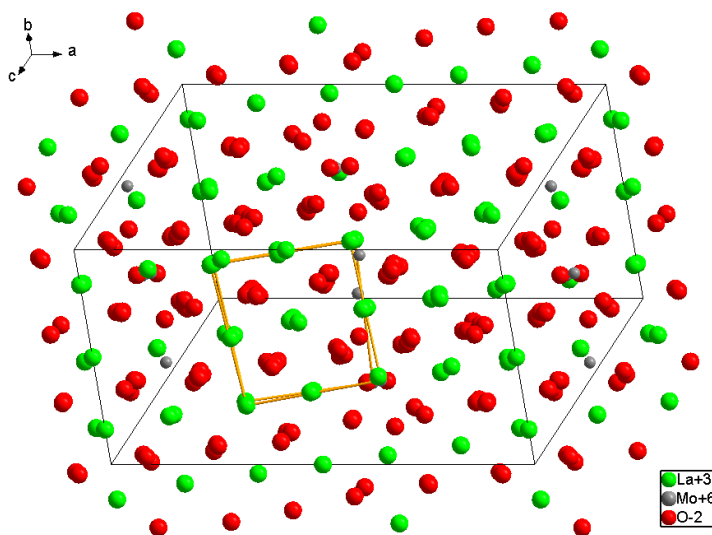


Figure A.1. Projection dans le plan (132) de la structure de  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$ .

### 1.2.3. Le composé $\text{La}_2\text{MoO}_6$

En 1995, Xue *et al.*<sup>4</sup> ont repris l'étude de la structure du composé par diffraction neutronique. Appartenant à la famille des composés  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  (avec Ln un lanthanide ou de l'yttrium),  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  cristallise dans l'un des trois polymorphes de la famille, à savoir la variété  $\gamma$  quadratique (les deux autres étant les variétés  $\alpha$  monoclinique et  $\beta$  cubique<sup>5</sup>). L'analyse a montré que le composé cristallisait dans une maille de paramètres  $a = 5.79701(3) \text{ \AA}$  et  $c = 32.0353(3) \text{ \AA}$  de groupe d'espace  $I4_1/acd$  (centrosymétrique contrairement à tout ce qui avait été énoncé dans les publications précédentes) avec  $Z = 8$  motifs par maille.

Comme dans le cas du composé  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  discuté précédemment, la structure du  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , représentée en figure A.2, peut être décrite comme une surstructure d'une maille de type fluorine. Dans ce cas, il s'agit simplement d'une maille correspondant à l'empilement de six mailles fluorines selon l'axe  $\vec{c}$ , avec  $a_q \approx a_f$  et  $c_q \approx 6a_f$  (où  $x_q$  représente les paramètres de la maille quadratique et  $x_f$  ceux de la maille fluorine). Comme dans une fluorine, les cations  $\text{La}^{3+}$  ont une coordination [8], mais le polyèdre de coordination n'est pas cubique (il y a 4 distances La-O différentes) tandis que les cations  $\text{Mo}^{6+}$  ont une coordination [4] tétraédrique. Les polyèdres s'organisent en plan parallèles au plan (001) en se liant par arêtes pour les ions  $\text{La}^{3+}$  sur deux niveaux selon l'axe  $\vec{c}$  (plans  $(\text{La}_4\text{O}_8)_\omega$ ) et séparés les uns des autres pour les  $\text{Mo}^{6+}$  (plans  $(\text{MoO}_4)_\eta$ ). Les plans doubles de lanthane sont séparés les uns des autres par les plans de molybdène auxquels ils sont liés par sommets.

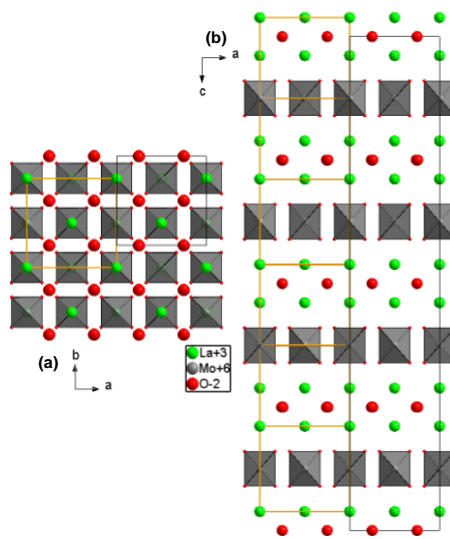


Figure A.2. Projections dans les plans (001) (a) et (010) (b) de la structure de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  (en orange, le tracé des mailles fluorines liées).

#### 1.2.4. Le composé $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$

Étudié par Colmont *et al.*<sup>6</sup> en 2017, le composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$  (ou  $\text{La}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_4)_8$  comme présenté dans l'article) a été obtenu par croissance en flux d'un monocristal. Les auteurs l'ont décrit dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 23.0800(8)$  Å,  $b = 14.7146(5)$  Å,  $c = 23.0257(7)$  Å et  $\beta = 116.54(1)^\circ$  avec  $Z = 8$  motifs par maille. Ils ont également montré que le composé cristallisait selon le groupe d'espace Cc.

Dans cette structure, représentée figure A.3.a, les cations  $\text{La}^{3+}$  se trouvent en coordination [8] (pour 9 sites) ou [9] (pour 3 sites). Ceux-ci se lient par arêtes et sommets pour former des chaînes le long de l'axe  $\vec{b}$ . Ces chaînes sont formées par intercalation de trois polyèdres de coordination [8] puis un de coordination [9] avant de nouveaux trois de coordination [8] et ainsi de suite (voir figures A.3.c et A.3.d). En ce qui concerne les cations  $\text{Mo}^{6+}$ , répartis sur 20 sites cristallographiques, ils sont tous en coordination [4] tétraédrique. Pour la plupart d'entre eux (ceux sur 16 des sites), les tétraèdres sont

isolés les uns des autres, mais en ce qui concerne les quelques cations restants (ceux des 4 sites Mo6, Mo10, Mo11 et Mo14), leurs polyèdres se lient deux à deux pour former des dimères  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  isolés les uns des autres. C'est de ces tétraèdres que vient l'autre façon d'écrire la formulation du composé :  $\text{La}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_4)_8$ . L'arrangement tridimensionnel de ces unités  $[\text{MoO}_4]$  et  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  forment trois différents types de tunnels dans la structure. Ceux-ci, représentés dans la figure A.3.b, sont alignés le long de l'axe  $\vec{b}$  et contiennent tous 4 ions  $\text{La}^{3+}$  indépendants. D'après les auteurs, c'est l'absence de symétrie à l'intérieur de ces tunnels qui est responsable du grand paramètre  $b$  de la maille.

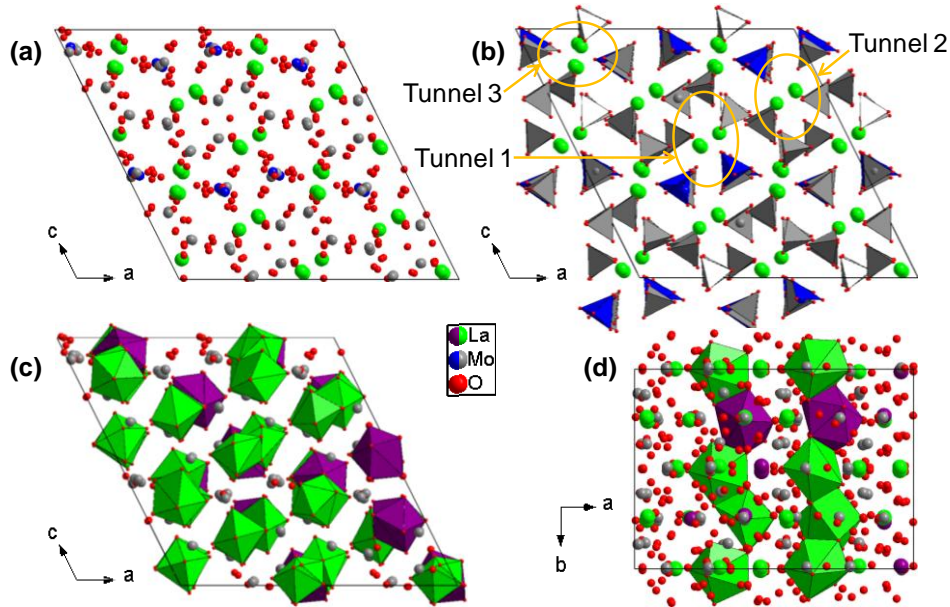


Figure A.3. Projections dans les plans (a,b,c) (010) et (d) (001) de la structure du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ . (b) Représentation des polyèdres de coordination des ions  $\text{Mo}^{6+}$  (unités  $[\text{MoO}_4]$  en gris et dimères  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  en bleu) et tunnels formés par ceux-ci. (c,d) Représentation des polyèdres de coordination des ions  $\text{La}^{3+}$  (coordinences [8] en vert et [9] en violet).

### 1.2.5. Le composé $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$

Le composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  n'a été étudié que par van der Wolf *et al.*<sup>7</sup> en 2009. Ils l'ont obtenu, sous forme de monocristal, à partir d'une fusion non stœchiométrique d'un système ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ . Ils ont ainsi montré qu'il cristallisait selon le groupe d'espace  $\text{Pca}2_1$  dans une maille orthorhombique de paramètres  $a = 14.1443(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2931(4) \text{ \AA}$  et  $c = 22.9916(13) \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$  motifs par maille.

Dans cette structure, présentée figure A.4.a, les cations  $\text{La}^{3+}$  se trouvent pour trois des quatre positions en coordinence [9] tandis que les ions de la quatrième position (La4) sont en coordinence [8] (figure A.4.b). Les polyèdres du lanthane se lient les uns aux autres par arrêtes et faces pour former des chaînes le long de l'axe  $\vec{b}$ . Ces chaînes sont isolées, mais alignées selon des plans parallèles à

(001) comme montré en figure A.4.c. Quant aux ions  $\text{Mo}^{6+}$ , ils se trouvent tous en coordinence [4] tétraédrique sauf un seul site (Mo2) dont les ions sont en coordinence [5] (figure A.4.d). La majorité des tétraèdres sont isolés les uns des autres et forment des unités  $[\text{MoO}_4]$ . Les tétraèdres de  $\text{Mo}^{6+}$  en position Mo5 et Mo7 sont liés par un sommet avec le polyèdre de coordinence [5] du site Mo2 avec ce dernier en position centrale pour former des trimères  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]$  comme montrés en figure A.4.e. Les unités tétraédriques et les trimères sont isolés les uns des autres, mais sont organisés selon des plans parallèles à (001). Les deux types de plans (chaînes des polyèdres du lanthane et unités isolées des polyèdres du molybdène) s'alternent selon l'axe  $\vec{c}$  comme montré en figure A.4.f.

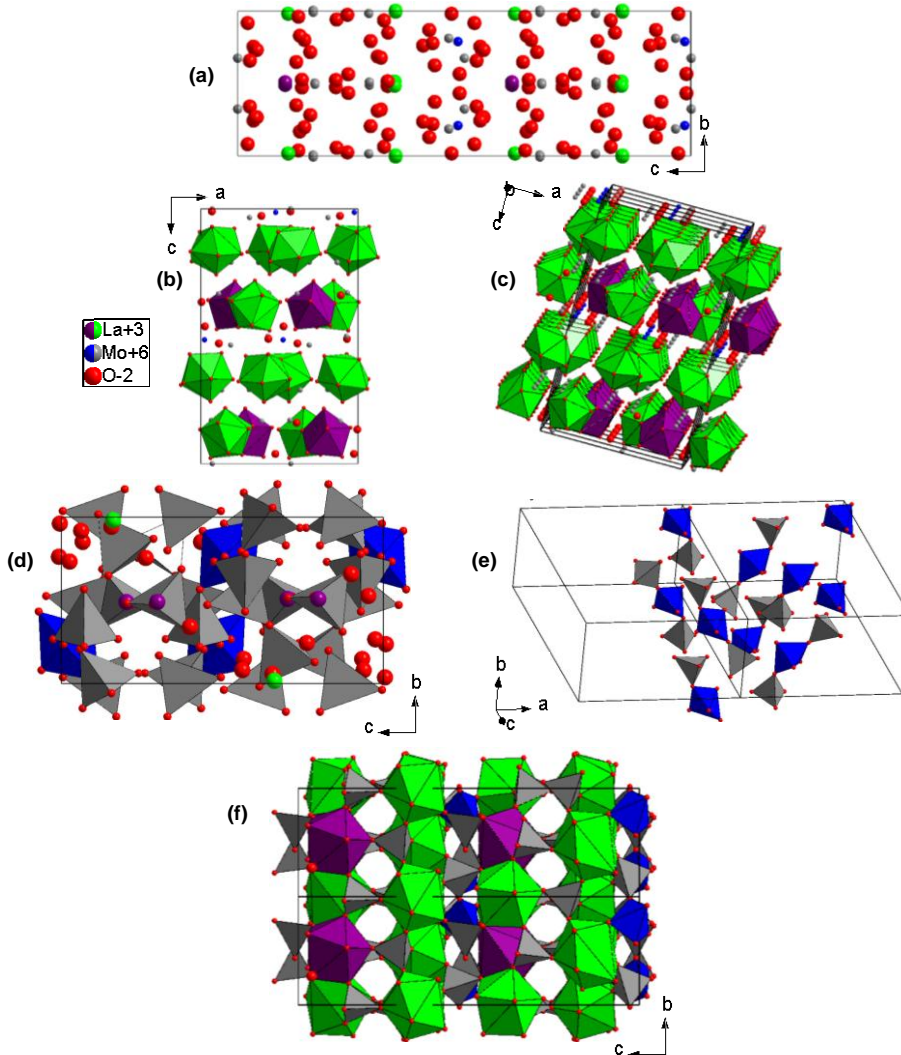


Figure A.4. (a) Projection dans le plan (100) de la structure du composé  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ . (b) Représentation des polyèdres de coordination des ions  $\text{La}^{3+}$  dans le plan (010) (coordinences [9] en vert et [8] en violet). (c) Chaînes de polyèdres de lanthane le long de l'axe  $\vec{b}$ . (d) Représentation des polyèdres de coordination des ions  $\text{Mo}^{6+}$  dans le plan (100) (tétraèdres en gris et coordinence [5] en bleu). (e) Représentation des trimères  $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]$ . (f) Alternance des plans de chaînes de polyèdres de lanthane et des plans de polyèdres du molybdène le long de l'axe  $\vec{c}$ .

## 1.2.6. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

### 1.2.6.1. Structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

Dans leur étude, Dubois *et al.*<sup>8</sup> se sont intéressés au composé synthétisé par voie solide, nommé  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  depuis la découverte de la seconde forme. Ils ont déterminé que ce composé cristallisait selon le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 9.0357(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.7737(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.6408(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 90.2491(6)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Celle-ci est représentée figure A.5.

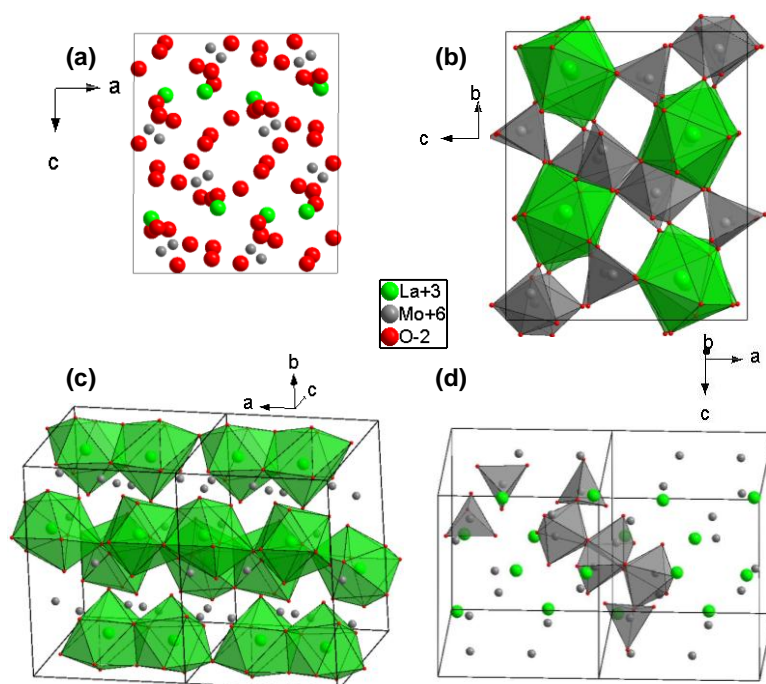


Figure A.5. Projection dans les plans (a) (010) et (b) (100) de la structure de  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  et organisation des polyèdres de coordination (c) du lanthane et (d) du molybdène dans la structure.

Dans cette structure, les cations  $\text{La}^{3+}$  sont en coordination [9] et leurs polyèdres sont liés les uns aux autres alternativement par une face triangulaire et le sommet opposé à cette face. Ils forment ainsi des chaînes de formulation  $[\text{La}_2\text{O}_{14}]_\infty$  selon l'axe  $\vec{a}$ . Les cations  $\text{Mo}^{6+}$  possèdent plusieurs coordinences différentes : coordinences [4] tétraédrique déformée (sites Mo1 et Mo2), [5] bipyramidale à base triangulaire distordue (site Mo3) et [6] octaédrique déformée (site Mo4). Les polyèdres des molybdènes des sites 1, 3 et 4 sont liés par sommets pour former des clusters  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$  à partir de deux  $\text{Mo}^{6+}$  de chaque site. Ces clusters isolés les uns des autres entourent les chaînes de lanthane avec qui ils partagent leurs sommets. Quant aux cations des sites Mo2, leurs polyèdres tétraédriques sont isolés les uns des autres et entourent également les chaînes de  $\text{La}^{3+}$  avec partage de sommets. Du fait de la stœchiométrie, il y a deux fois plus de polyèdres  $[\text{MoO}_4]$  que de clusters  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ . L'organisation des polyèdres de coordination est représentée figure A.5.

### 1.2.6.2. Structure de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

Naruke *et al.*<sup>9</sup> se sont intéressés à une seconde forme obtenue par pyrolyse d'un polyoxomolybdate de lanthane ( $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) qu'ils ont nommée  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . Ils ont déterminé que cette forme cristallisait selon le groupe d'espace  $P2_1/a$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 13.8893(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0757(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.0927(8) \text{ \AA}$  et  $\beta = 95.199(2)^\circ$  avec  $Z = 12$  motifs par maille. Cette structure est représentée figure A.6.a.

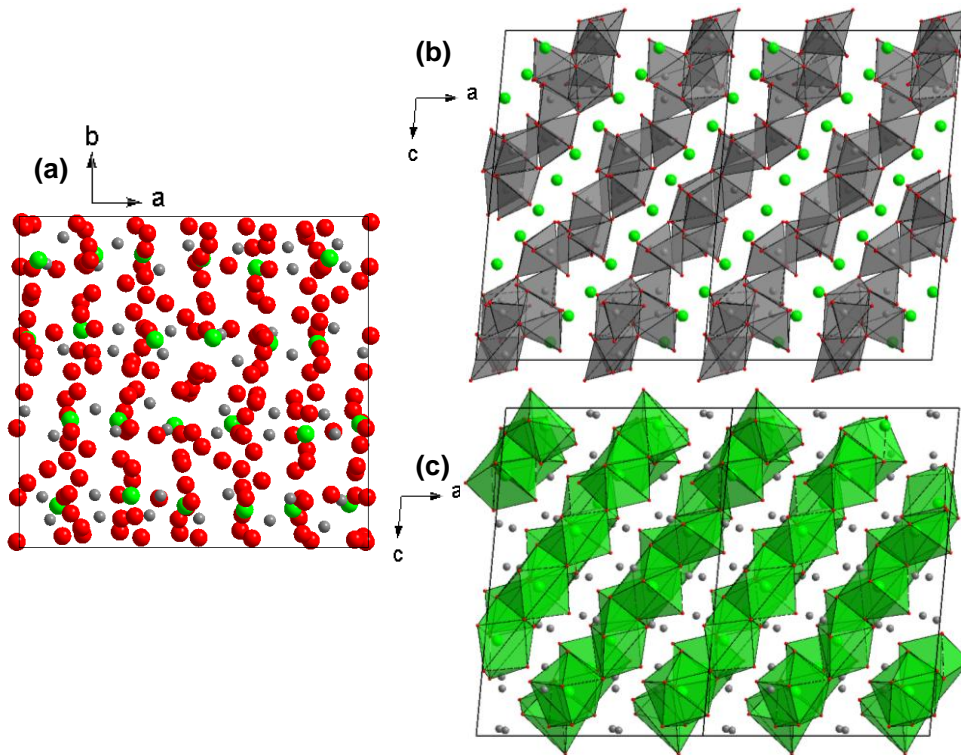


Figure A.6. (a) Projection dans le plan (001) de la structure de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  et organisation des polyèdres de coordination (b) du molybdène et (c) du lanthane dans la structure.

Dans cette structure, les cations  $\text{La}^{3+}$  sont en coordination [9] pour cinq des six sites du lanthane, le dernier (La2) étant en coordination [10]. Ces polyèdres de coordination sont liés les uns aux autres par faces triangulaires ou arêtes pour former des unités  $\{\text{La}_6\text{O}_{39}\}$  liées les unes aux autres par un oxygène supplémentaire, formant des chaînes infinies de formulation  $[\text{La}_6\text{O}_{40}]_\infty$  selon la direction  $[10\bar{1}]$ . Quant aux cations  $\text{Mo}^{6+}$ , ils se trouvent en trois coordinences différentes selon les sites : sept sites en coordination [4] tétraédrique légèrement distordue (Mo2, Mo6, Mo7, Mo9, Mo10, Mo11 et Mo12), quatre en coordination [5] bipyramidale à base triangulaire déformée (Mo1, Mo3, Mo4 et Mo8) et un en coordination [6] octaédrique très distordue (Mo5). Les polyèdres des molybdènes des sites 1, 7, 8 et 11 sont liés les uns aux autres par sommets pour former un cluster linéaire  $[\text{Mo}_4\text{O}_{15}]$ . Quant à ceux des sites 2, 3, 4 et 6, ils forment également le même genre de cluster, mais celui-ci est lié à un autre type de cluster. En effet, les polyèdres des molybdènes des sites 5, 9 et 10 forment des unités  $[\text{Mo}_3\text{O}_{12}]$ . Ces deux types de groupements s'associent et forment un cluster plus grand de

formulation  $[\text{Mo}_7\text{O}_{26}]$ . Les parties linéaires des clusters, tous isolés les uns des autres, sont, elles-aussi, alignées selon la direction  $[10\bar{1}]$ , comme les chaînes de lanthane. Finalement, les tétraèdres des molybdènes du site Mo12 sont isolés des autres polyèdres. L'organisation des polyèdres de coordination est représentée figure A.6.

### 1.2.6.3. Relation entre $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

Naruke *et al.*<sup>9</sup> se sont également intéressés à la relation structurale entre les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du composé. Ils ont ainsi pu déterminer la transition permettant de passer d'une maille à l'autre suivant les équations  $a_\alpha \approx \frac{a_\beta - c_\beta}{3}$ ,  $b_\alpha \approx b_\beta$  et  $c_\alpha \approx \frac{a_\beta + c_\beta}{2}$ . Ils ont également montré que la transformation est liée à un réarrangement des positions des anions  $\text{O}^{2-}$  tandis que les différentes positions cationiques ne varient que très peu. Cela entraîne donc une modification de l'organisation des polyèdres de coordination des cations. Ils ont proposé un mécanisme à cette transition, représenté figure A.7, qui peut être résumé, pour les polyèdres du molybdène, par l'équation  $2[\text{Mo}_4\text{O}_{15}] + 2[\text{Mo}_7\text{O}_{26}] + 2[\text{MoO}_4] \rightleftharpoons 3[\text{Mo}_6\text{O}_{22}] + 6[\text{MoO}_4]$  ( $\beta \rightleftharpoons \alpha$ ).

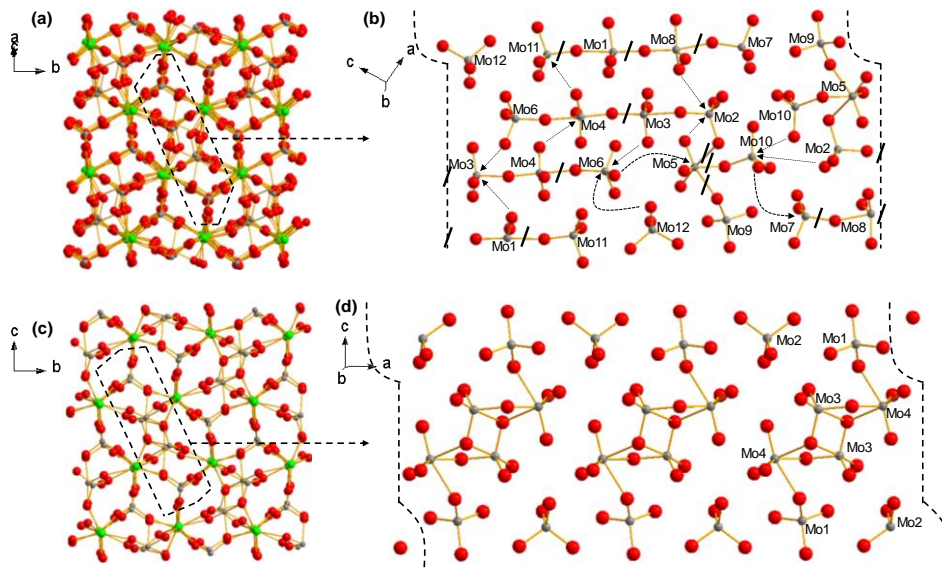


Figure A.7. (a) Projection selon  $[10\bar{1}]$  de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . (b) Groupes molybdates de l'encart et mécanisme conduisant à l'autre forme du composé, les traits épais sont des ruptures et les flèches des créations de liaisons Mo-O. (c) Projection selon (100) de  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ . (d) Groupes molybdates de l'encart<sup>9</sup>.

### 1.2.7. Le composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$

La première étude sur la structure du composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  a été réalisée par Felsche<sup>10</sup> qui a déterminé sa maille. Il a défini que celle-ci était monoclinique de paramètres  $a = 9.420(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.398(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.028(7) \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.21(6)^\circ$ .

La détermination complète de sa structure a été réalisée en 2006 par Fukuda *et al.*<sup>11</sup>. Leur analyse a conduit à des paramètres de mailles légèrement différents. En effet, ils ont annoncé que le composé cristallisait selon un groupe d'espace  $P2_1/c$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 9.3320(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5088(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0332(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.679(1)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Celle-ci est représentée figure A.8 ci-après.

Dans cette structure, les cations  $\text{La}^{3+}$  possèdent deux coordinences différentes

- La1 en coordinence [9] en polyèdres partageant des faces pour former des chaînes  $[\text{LaO}_6]_\infty$  parallèles à l'axe  $\vec{c}$ .
- La2 en coordinence [7] en polyèdres liés par arêtes pour former des plans  $[\text{LaO}_3]_\infty$  parallèles à (100). Ceux-ci se trouvent une demi-maille au-dessus des chaînes  $[\text{LaO}_6]_\infty$ , avec lesquelles ils partagent des arêtes, selon l'axe  $\vec{a}$ .

Les cations  $\text{Si}^{4+}$  sont classiquement en coordinence [4] tétraédrique, les tétraèdres étant indépendants les uns des autres, dans les cavités formées entre les deux niveaux des polyèdres de lanthane avec lesquels ils partagent des arêtes.

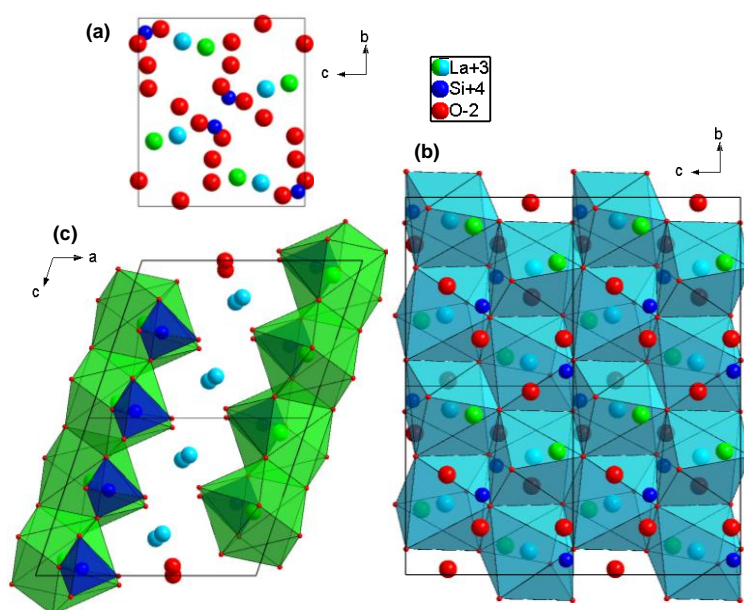


Figure A.8. (a) Projection dans le plan (100) de la structure de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (La1 en vert et La2 en bleu ciel). Organisation des polyèdres de coordination (b) des  $\text{La}^{3+}$  (site La2) et (c) des  $\text{La}^{3+}$  (site La1) et  $\text{Si}^{4+}$ .

## 1.2.8. Le composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

### 1.2.8.1. Structure de la variété A de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La structure de la variété basse température quadratique A de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a été étudiée, pour la publication la plus récente, par Fernández-Carrión *et al.*<sup>12</sup> en 2013 lorsqu'ils se sont intéressés aux



propriétés de luminescence du composé en le dopant avec de l'euporium. Ils ont ainsi décrit cette variété comme cristallisant selon le groupe d'espace  $P4_1$  dans une maille quadratique de paramètres  $a = 6.83565(1) \text{ \AA}$  et  $c = 24.84133(1) \text{ \AA}$  avec  $Z = 8$  motifs par maille. La structure est représentée figure A.9.

Dans cette structure, les cations  $\text{Si}^{4+}$  sont en coordinence [4] tétraédrique et leurs polyèdres forment des unités dimères  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  en se liant deux à deux par un sommet. Ces dimères, bien qu'isolés les uns des autres, forment quatre plans perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  qui sont les images les uns des autres par la symétrie  $4_1$  du groupe d'espace. Les cations  $\text{La}^{3+}$  sont situés de part et d'autre des plans de dimères et possèdent trois coordinences différentes en fonction des sites : coordinence [7] pour La1, [9] pour La2 et La4, et [8] pour La3. Ces polyèdres font la liaison entre les différents dimères d'un même plan et entre plans. Les plans de dimères sont représentés sur la figure A.9.

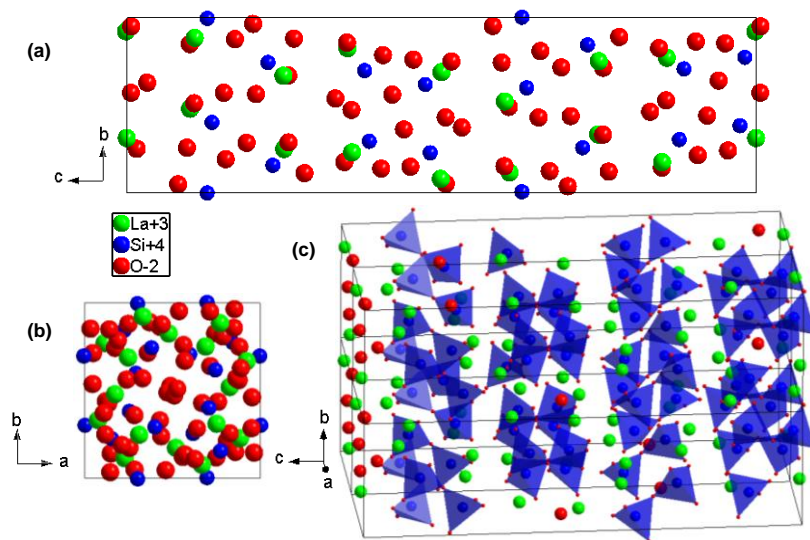


Figure A.9. Projection dans les plans (a) (100) et (b) (001) de la structure de  $A\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .  
(c) Organisation des plans de dimères de tétraèdres  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ .

### 1.2.8.2. Structure de la variété G de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La structure de la variété haute température monoclinique G de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  se forme au-dessus de  $1200^\circ\text{C}$ , mais est métastable à température ambiante. Cette structure a été étudiée, le plus récemment, par Christensen<sup>13</sup> en 1994. Il a ainsi décrit cette variété comme cristallisant selon le groupe d'espace  $P2_1/c$  dans une maille monoclinique de paramètres  $a = 5.4109(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7976(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.287(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 112.74(1)^\circ$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. La structure est présentée figure A.10.

Comme dans la variété basse température, les cations  $\text{Si}^{4+}$  sont en coordinence [4] tétraédrique et leurs polyèdres de coordination forment des dimères  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  en se liant deux à deux par l'intermédiaire d'un oxygène (du site O1). Les cations  $\text{La}^{3+}$  sont en coordinence [8] et leurs polyèdres de coordination sont chacun liés à six autres par une arête, ce qui forme un réseau

tridimensionnel. Celui-ci contient des cavités parallèles à l'axe  $\vec{a}$  dans lesquelles se trouvent les dimères isolés  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Cette organisation des polyèdres est représentée dans la figure A.10.

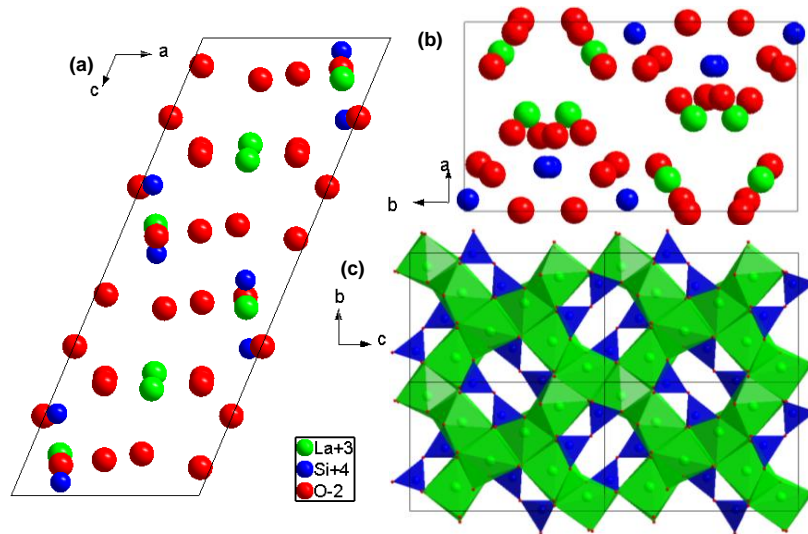


Figure A.10. Projection dans les plans (a) (010) et (b) (001) de la structure de  $G\text{-La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .  
(c) Organisation des polyèdres de coordination vue selon (100).

### 1.3. Etude cristallographique d'autres dérivés des scheelites

Dans le premier chapitre du manuscrit, la structure scheelite et quelques uns de ses dérivés ont été présentés. Ici, trois autres dérivés que l'on ne retrouve pas dans ce travail de thèse sont présentés.

#### 1.3.1. La wolframite, un second dérivé monoclinique de la scheelite

Il est également possible de rapprocher les structures de type scheelite de celles d'un autre type de structure monoclinique, les wolframites. En effet, des études ont montré qu'à haute pression ( $11 \pm 1$  GPa), le composé  $\text{CaWO}_4$  se transforme d'une structure de type scheelite à une structure de type wolframite de groupe d'espace  $P2/c$  avec  $Z=2$  motifs par maille<sup>14,15</sup>. Malgré le fait qu'il ait été prouvé par la suite que la variété haute pression de  $\text{CaWO}_4$  est en réalité une fergusonite<sup>16</sup>, les composés de type wolframite peuvent toujours être rapprochés d'une structure de type scheelite.

La structure type wolframite est tirée de celle du composé  $\text{NiWO}_4$  qui a été déterminée en 1952 par Rolland *et al.*<sup>17</sup>. Les composés de ce type, possédant eux aussi une formulation  $\text{ABX}_4$ , se différencient des scheelites et fergusonites par leurs polyèdres de coordination. En effet, dans ce cas les cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{6+}$  se trouvent tous deux en coordination [6] octaédrique. Ces octaèdres se lient par arêtes pour former des chaînes  $[\text{NiO}_4]_\infty$  et  $[\text{WO}_4]_\infty$  isolées et parallèles les unes aux autres le long de l'axe  $\vec{c}$ . La figure A.11 compare la structure type wolframite à celle type scheelite.

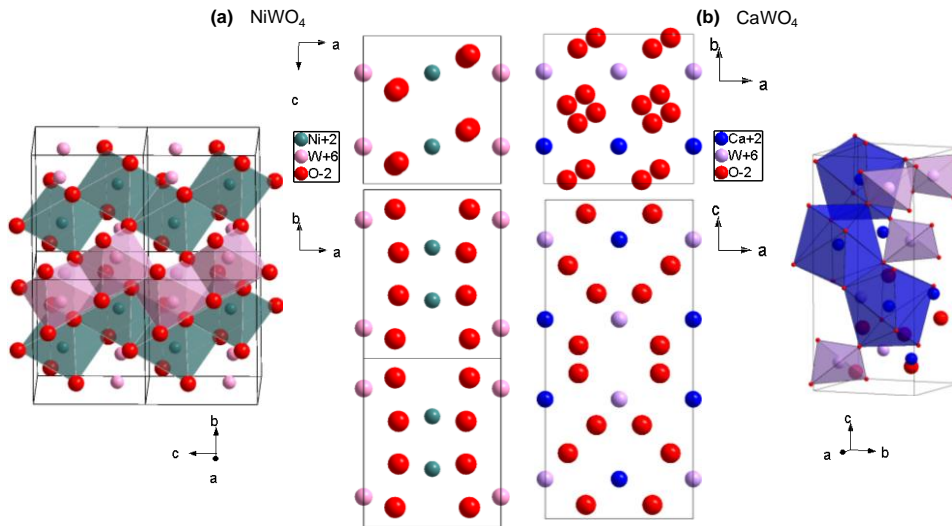


Figure A.11. Comparaison des structures (a) woframite et (b) scheelite.

### 1.3.2. La monazite, un troisième dérivé monoclinique de la scheelite

Il existe un troisième type de structure monoclinique se rapprochant des scheelites : les monazites. Cette structure a été décrite pour la première fois en 1948 par Mooney suite à une étude des phosphates de lanthanides réalisée pour le Projet Manhattan<sup>18</sup>. La structure a été étudiée à de nombreuses reprises de par les différents composés la possédant comme par exemple le composé  $\text{CePO}_4$  étudié par Beall *et al.*<sup>19</sup> en 1981. La structure de ce composé est représentée figure A.12. Dans leur revue sur la structure monazite, Clavier *et al.*<sup>20</sup> la décrivent comme de groupe d'espace  $\text{P2}_1/n$  avec  $Z = 4$  motifs par maille.

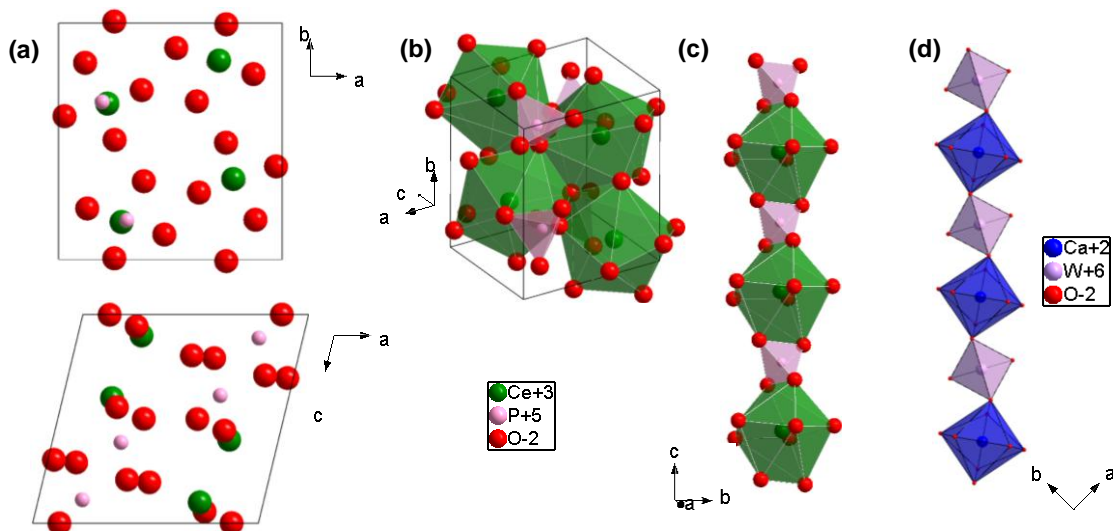


Figure A.12. (a) Structure de  $\text{CePO}_4$  (monazite) dans les plans (001) et (010) ; (b) Réseau des polyèdres de coordination des cations dans la maille. Enchaînement des polyèdres de coordination des sites A et B dans (c) la monazite et (d) la scheelite.

Dans ces composés  $ABX_4$ , les cations du site A se trouvent en coordinence [9] et ceux du site B en coordinence [4] tétraédrique. Les polyèdres  $[AX_9]$  se lient par arêtes les uns aux autres (un polyèdre est lié à six autres) pour former un réseau tridimensionnel  $[AX_4]_\infty$  le long de l'axe  $\vec{a}$ . Les tétraèdres  $[BX_4]$  sont isolés les uns des autres, mais ils sont liés aux polyèdres  $[AX_9]$  par arêtes ou sommets. Selon l'axe  $\vec{c}$ , les polyèdres des deux cations forment une chaîne en se liant par arêtes et celle-ci peut être approchée des chaînes entre les polyèdres des deux types de cations selon la direction  $[110]$  de la scheelite. La comparaison de ces chaînes est représentée figure A.12.

### 1.3.3. La pseudo-scheelite orthorhombique

Les scheelites possèdent également une forme distordue de géométrie orthorhombique appelée pseudo-scheelite. Elle a été décrite pour la première fois en 1993 par Rögner *et al.* dans leur étude du composé  $CsReO_4$  dont la forme alpha (haute température) est une scheelite<sup>21</sup> et la forme beta (basse température) une pseudo-scheelite orthorhombique<sup>22</sup>. En 2019, dans leur étude des composés perrhéates  $AReO_4$ , Chay *et al.*<sup>23</sup> se sont intéressés à la structure à température ambiante de la pseudo-scheelite orthorhombique  $CsReO_4$ . Ils ont ainsi montré que cette pseudo-scheelite cristallise dans une maille orthorhombique selon le groupe d'espace  $Pnma$  avec  $Z = 4$  motifs par maille. Dans ces composés  $ABX_4$ , les cations du site A sont en coordinence [8] et leurs polyèdres se lient par arêtes pour former des chaînes  $[AX_6]_\infty$  selon la direction  $[1\bar{1}1]$ . Ces chaînes se lient les unes aux autres par arêtes selon la direction  $\vec{a}$  et par arêtes et sommets selon la direction  $\vec{b}$  pour former un réseau tridimensionnel. Quant aux cations du site B, ils sont en coordinence [4] tétraédrique et isolés les uns des autres. Chaque sommet de ces tétraèdres est lié à un polyèdre du site A différent. La figure A.13 représente la structure du composé  $CsReO_4$  et l'arrangement de ses polyèdres de coordination.

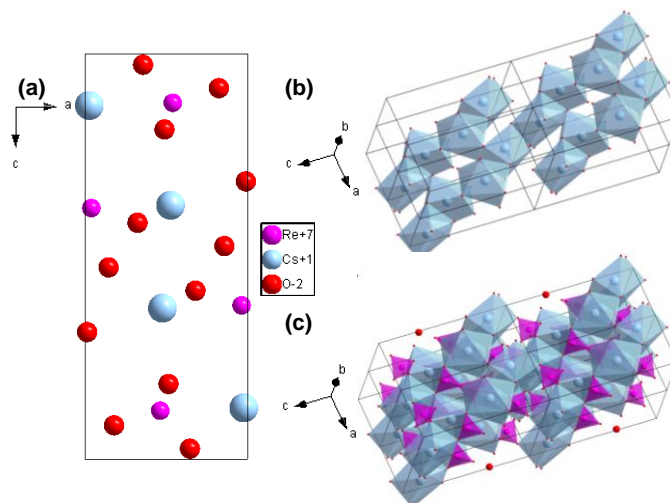


Figure A.13. (a) Structure de  $CsReO_4$  (pseudo-scheelite orthorhombique) dans le plan  $(010)$ ; (b) Chaînes  $[CsO_6]_\infty$ ; (c) Arrangement des polyèdres de coordination de la structure.

## 1.4. Etude des propriétés des scheelites et dérivés

Les composés adoptant une structure type scheelite (ou dérivée) peuvent présenter des propriétés diverses et variées. Dans la littérature, les propriétés suivantes ont été notamment signalées :

- catalytique, telle la scheelite substituée  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{WO}_4$ , catalyseur pour l'oxydation du méthane<sup>24</sup>.
- photocatalytique, telle la scheelite  $\text{BiVO}_4$  photocatalyseur de la dégradation du bis(2-chloroethoxy)methane<sup>25</sup>.
- photoélectrochimique, telle la scheelite  $\text{BaWO}_4$  utilisable comme électro-photocatalyseur pour la dégradation de l'ibuprofène<sup>26</sup>.
- de photoluminescence, telle l'émission intrinsèque de  $\text{BaWO}_4$  entre 432 et 436 nm<sup>27</sup>.
- de phosphorescence, telle la scheelite triple dopée à l'erbium et l'ytterbium  $\text{NaPbLa}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3 : x \text{Er}^{3+} ; y \text{Yb}^{3+}$  utilisable dans le photovoltaïque pour la conversion des radiations solaires<sup>28</sup>.
- optoélectronique, tels les switches de résistances sous lumière d'un composite basé sur la scheelite  $\text{BaWO}_4$ <sup>29</sup>.
- photoniques, telle la scheelite fluorée  $\text{LiYF}_4$  utilisée comme laser ultraviolet<sup>30</sup>.
- de conduction anionique grâce à des sites interstitiels ou des lacunes présents dans la structure<sup>31</sup>.
- de captation, telles les scheelites  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$  et  $\text{BaWO}_4$  sensible à NO et  $\text{NO}_2$ <sup>32</sup>.

## 1.5. Etude des propriétés de conduction des composés du diagramme ternaire

Les propriétés de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et de la solution solide d'oxyapatite ont été présentées dans le premier chapitre du manuscrit. Dans cette partie, les mécanismes proposés pour expliquer ces bonnes conductivités seront décrits. Les propriétés de conduction des autres composés des deux diagrammes binaires seront également abordées.

### 1.5.1. Conduction du composé « $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ »

Dans leurs études des phases  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ <sup>1,2</sup>, les auteurs ont également mesuré les propriétés de conduction des phases. Ils ont découvert, qu'en atmosphère neutre ou oxydante, les trois formes des composés possèdent une conductivité mixte notable. Cette conductivité mixte résulte d'une contribution de conduction électronique de type p (conduction par trous).

Concernant la contribution ionique, ils ont montré que pour des basses températures (en dessous de 800°C), la conduction est principalement protonique tandis que pour les hautes températures, c'est la conduction par ions oxydes qui prend le dessus. Bien que très proches les unes des autres, il y a de légères variations de conduction entre les trois polymorphes. À partir de 800°C, lors de la dominance de la conduction par ions O<sup>2-</sup>, c'est la forme fluorine qui possède les plus hautes valeurs de conductivité (0.78 mS.cm<sup>-1</sup> à 800°C) suivie de la forme rhomboédrique à refroidissement très lent (0.42 mS.cm<sup>-1</sup> à 800°C) et de la rhomboédrique à refroidissement intermédiaire (0.35 mS.cm<sup>-1</sup> à 800°C). En revanche, pour les basses températures à conduction protonique prédominante, la forme rhomboédrique à refroidissement lent devient la phase la plus conductrice des trois. Cela est expliqué par le fait qu'il s'agit de la forme capable de capter le plus l'humidité.

### 1.5.2. Conduction du composé La<sub>34</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>75</sub>

Après l'étude de la structure du composé, Vu *et al.* ont également brièvement étudié les propriétés de conduction du matériau. Ils ont déterminé qu'il s'agissait d'une conductivité par ions O<sup>2-</sup> notamment à haute température. En revanche, il est possible qu'à plus basse température, le porteur de charge soit différent, mais rien n'a encore été vérifié à ce sujet. Cette conduction à haute température est de l'ordre de 5.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 1000 K, ce qui est plutôt modeste. De plus, il n'est pas possible de conclure sur une conduction purement ionique du fait de l'absence de polarisation aux électrodes dans la gamme fréquentielle étudiée.

### 1.5.3. Conduction du composé La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

Les propriétés de conduction de La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> n'ont jamais été étudiées de façon précise permettant d'obtenir des valeurs chiffrées de conductivité. Il a seulement été montré que les composés Ln<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> présentaient un caractère isolant. Dans leur publication décrivant la structure du composé, Xue *et al.*<sup>4</sup> expliquent que la structure pourrait expliquer ce comportement isolant. En effet, la plupart des ions O<sup>2-</sup> appartiennent à plusieurs polyèdres de coordination différents (jusqu'à cinq pour ceux situés entre les plans de lanthane et de molybdène). De fortes interactions électrostatiques existent donc entre les anions et cations, ce qui limite par conséquent leurs capacités à se déplacer dans la structure.

### 1.5.4. Conduction du composé La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Dans le premier chapitre du manuscrit, les très bonnes propriétés de conduction du composé La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ont été présentées. Afin de les expliquer, Lacorre *et al.*<sup>33</sup> et Goutenoire *et al.*<sup>34</sup> ont proposé un nouveau modèle original. Pour le comprendre, il faut revenir à la structure du composé et comparer

celle-ci au composé haute température  $\beta$ - $\text{SnWO}_4$  découvert en 1972 par Jeitschko *et al.*<sup>35</sup>, qui adopte le même groupe d'espace et le même arrangement cationique que  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . La principale différence entre les deux composés étant la différence de stœchiométrie en ions  $\text{O}^{2-}$  due aux différents degrés d'oxydation entre le lanthane (+III) et l'étain (+II) (le molybdène et le tungstène sont de la même famille et ont donc le même degré d'oxydation +VI).

Dans ce même arrangement cationique, les ions  $\text{W}^{6+}$  sont en coordination [4] tétraédrique tandis que les ions  $\text{Sn}^{2+}$  sont eux en coordination [6] octaédrique, mais ces octaèdres sont déformés. Pour comprendre le modèle, il faut prendre en compte le doublet non liant de l'ion étain qui est la raison de la déformation des octaèdres cités précédemment. Il est ainsi possible de considérer le composé comme ayant la formule  $\text{SnWO}_4\text{E}$  ou  $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$  (où E représente le doublet non liant). Un ion  $\text{O}^{2-}$  prenant autant de place qu'un doublet non liant, il est évident que lors de la substitution de deux ions étain par deux ions lanthane, un ion oxyde viendra prendre la place d'un de ces doublets pour préserver la neutralité de la structure, laissant une lacune à la place du deuxième doublet. On peut représenter cette substitution totale par  $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 \rightarrow 2\text{La}_{\text{Sn}} + \text{O}_{\text{E}}'' + \text{V}_{\text{E}}^{\times} + 2\text{Mo}_{\text{W}}^{\times} + \text{SnO}_2 + 2\text{WO}_3$ , ce qui donne un composé de formule  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . La figure A.14 est une comparaison des deux structures. C'est cette présence de lacunes qui explique l'occupation partielle de certains sites cristallographiques de l'oxygène (O2 et O3) et la conductivité du composé. En effet, les ions  $\text{O}^{2-}$ , des sites O2 et O3, peuvent ainsi se déplacer à travers les lacunes dans les trois directions du matériau.

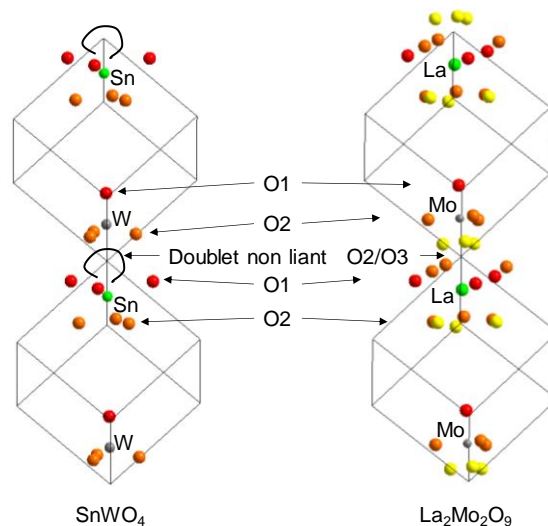


Figure A.14. Comparaison des structures de  $\text{SnWO}_4$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Suite à cette découverte et la proposition de ce nouveau modèle de conduction anionique, Philippe Lacorre<sup>36</sup> lui a donné le nom de Lone-Pair Substitution (LPS). Il le décrit comme la substitution contrôlée d'un cation possédant un doublet non liant par un autre cation, de taille similaire, avec une charge égale ou supérieure et ne possédant pas de doublet non liant. Cela va entraîner la formation de lacunes anioniques favorables à l'apparition d'une conduction anionique.

### 1.5.5. Conduction du composé $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$

Brizé *et al.*<sup>37</sup> se sont également intéressés aux propriétés de conduction du composé  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ . Ils ont ainsi montré qu'il présentait une faible conduction ionique, d'environ deux ordres de grandeurs inférieure à celle de  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et d'environ quatre ordres de grandeurs inférieure à celle de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

### 1.5.6. Conduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Les propriétés de conduction du composé  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ont été étudiées en 1993 par Gaur *et al.*<sup>38</sup> qui se sont intéressés à toute la famille de composés  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Ils ont ainsi montré que  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  était un isolant qui devenait semi-conducteur de type p (conduction par trous) à hautes températures, même si les valeurs de conductivité restent faibles. Ils ont déterminé la température à laquelle la transition entre isolant et semi-conducteur se fait comme étant de 542°C.

### 1.5.7. Conduction des composés $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ et $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$

Les propriétés de conduction des composés  $\text{La}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$  et  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  n'ont jamais, à ce jour, été étudiées.

### 1.5.8. Conduction du composé $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$

Dans leur étude de la variété  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , Dubois *et al.*<sup>8</sup> se sont intéressés à la conductivité du composé et ont conclu qu'il ne présentait aucune propriété de conduction ionique. En revanche, en ce qui concerne le composé  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , ses propriétés de conduction n'ont jamais été étudiées.

### 1.5.9. Conduction du composé $\text{La}_2\text{SiO}_5$

L'étude des propriétés de conduction du composé a été réalisée par León-Reina *et al.*<sup>39</sup> en 2008 dans un travail consacré aux composés  $\text{Ln}_2(\text{TO}_4)\text{O}$ . Ils ont démontré que dans cette famille, les composés étaient des conducteurs mixtes présentant à la fois une assez faible conduction ionique par  $\text{O}^{2-}$  et une conduction électronique de type p. Néanmoins, ils ont nuancé leurs propos concernant leurs analyses sur le composé  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  car celui-ci n'était pas pur et contenait jusqu'à 17% massique d'impureté.



### 1.5.10. Conduction de la solution solide d'oxyapatite

Comme présenté dans le premier chapitre du manuscrit, le mécanisme expliquant les propriétés de conduction des composés sur-stœchiométriques par rapport au composé parent  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  n'est pas certain et deux modèles existent. Cela vient du fait que la position O5 des ions interstitiels est incertaine. En fonction de cette position plus ou moins au centre des canaux de conduction, le mécanisme de leur déplacement serait différent.

Le premier modèle se base sur un positionnement des oxygènes interstitiels à proximité des lanthanes La2 au pourtour des canaux de conduction. En 2001, Sansom *et al.*<sup>40</sup> ont proposé un modèle de structure du composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  présentant des défauts de Frenkel ( $\text{O}_\text{O}^\times \rightarrow \text{V}_\text{O}^{2+} + \text{O}_\text{i}^\bullet$ ) dont les anions se placeraient en position interstitielle en bordure des canaux. Ils ont ainsi supposé que la bonne conduction du composé provenait de ce désordre dans la structure. En 2003, Islam *et al.*<sup>41</sup> et Tolchard *et al.*<sup>42</sup> ont réalisé une étude de ce mécanisme de conduction par des modélisations du composé stœchiométrique en se basant sur cette théorie des défauts interstitiels. Leur comparaison des énergies nécessaires à la formation de défauts sur les sites cristallographiques a montré que la position O4 était la plus favorable, ce qui confirme le phénomène de conduction à travers les canaux le long de l'axe  $\vec{c}$ . Ils ont également montré que la présence de ces oxygènes en position interstitielle entraînait un déplacement des autres positions de l'oxygène et donc une distorsion des polyèdres  $[\text{SiO}_4]$ . Finalement, ils ont déterminé que le chemin de conduction à travers les canaux ne suivait pas une trajectoire linéaire, mais sinusoïdale. Dans ce mécanisme, seuls les ions en position interstitielle interviennent et les lacunes ne jouent aucun rôle dans la conduction. Ce modèle, bien qu'à l'origine proposé pour le composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , peut être utilisé pour décrire le mécanisme de conduction des phases possédant des ions  $\text{O}^{2-}$  en position O5. Comme l'ont proposé Jones *et al.*<sup>43</sup> en 2008 dans leur étude par modélisation du composé  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ , la présence d'oxygènes en position interstitielle O5 entraîne la formation de nouveaux pseudo-polyèdres  $[\text{SiO}_5]$  tandis que les défauts des oxygènes de la position O4 sont toujours présents. Ces ions en position O5 ont ainsi la possibilité de se déplacer de façon non linéaire en restant à la périphérie des canaux d'ions O4, comme représenté sur la figure A.15.

Le second modèle se base, quant à lui, sur un positionnement des oxygènes interstitiels à l'intérieur des canaux de conduction. En 2009, Béchade *et al.*<sup>44</sup> ont simulé le chemin de conduction du composé  $\text{La}_{28/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  d'une manière différente. Leur étude présente à la fois des points communs et des différences avec le mécanisme proposé précédemment. Dans un premier temps, ils ont confirmé que les sites O4 étaient bien favorables à la formation de lacunes. En revanche, ils ont déterminé que les positions interstitielles O5 des défauts des oxygènes de la position O4 se situaient à environ 0.96 Å du centre du canal et non à sa périphérie comme dans l'autre mécanisme proposé. Cette position éloignée de la périphérie des canaux entraîne l'impossibilité de former de nouveaux polyèdres de coordination autour des siliciums qui restent tétraédriques. Ils ont également proposé un chemin de conduction passant par les sites O4 au contraire de l'étude précédente. Selon eux, le

chemin de migration périodique démarre sur un site O4, s'éloigne de l'axe du canal de conduction, passe par six positions possibles à mi-chemin entre les deux sites O4 (soit en  $z=0$  et  $z=1/2$ ) et éloignées d'environ 1 Å par rapport à l'axe central du canal avant d'arriver au site O4 suivant. Leurs positions O5 se trouvent bien entendu dans le chemin de conduction proposé. En ce qui concerne les composés sur-stœchiométriques en oxygènes, ils ont proposé un mécanisme particulier de formation de défauts complexes. En effet, selon eux, l'ajout d'un oxygène en position O5 entraîne le déplacement de l'oxygène O4 à proximité vers une autre position O5 et crée ainsi une lacune sur la position O4. La formation de ce défaut complexe peut être résumée par l'équation  $O_O^X + O^{2-} \rightarrow 2O_i'' + V_O^{\bullet\bullet}$ . Dans une étude de 2010, Liao *et al.*<sup>45</sup> ont confirmé le modèle par une nouvelle étude théorique en incluant les positions des lacunes de lanthane dans leurs calculs. En 2012, Matsunaga *et al.*<sup>46</sup> ont effectué une comparaison des énergies des deux mécanismes de conduction proposés et en ont déduit que le mécanisme proposé par Béchade *et al.* est le plus probable. Leur chemin de conduction calculé est représenté sur la figure A.16.

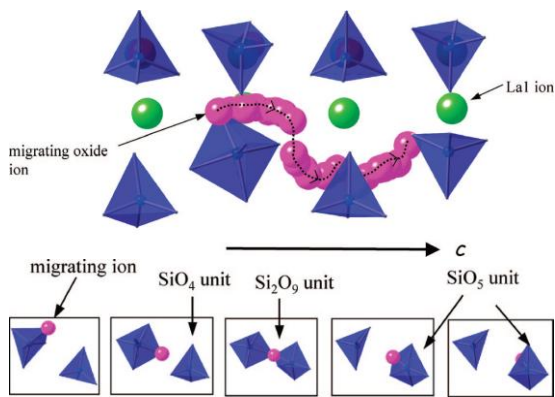


Figure A.15. Chemin de conduction sinusoidal (en rose) proposé pour les composés sur-stœchiométriques<sup>43</sup> (La1 correspond à La2 dans le modèle utilisé dans ce manuscrit).

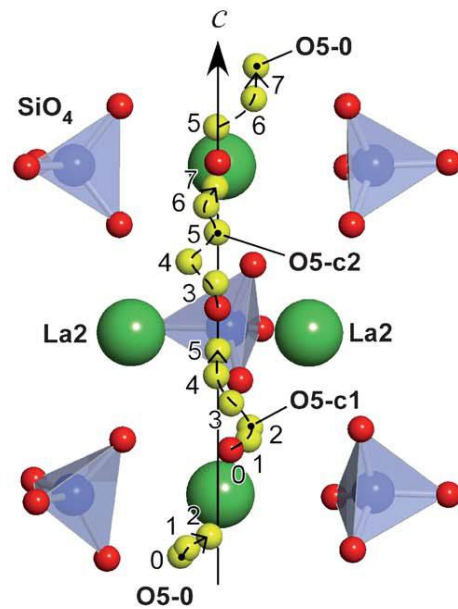


Figure A.16. Chemin de conduction (en jaune) impliquant les positions O4 et interstitielles O5<sup>46</sup> (les deux positions O5-0 sont équivalentes par la symétrie de la structure).

Dans cette étude, Matsunaga *et al.*<sup>46</sup> se sont également intéressés au mécanisme de conduction perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ . Ils ont ainsi proposé un mécanisme en trois parties utilisant les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  comme points relais dans le chemin de conduction. Dans la première partie de leur modèle, l'oxygène en position O5 se déplace en direction d'un site O3 (appartenant à un tétraèdre) pendant que celui-ci se déplace vers une position interstitielle (nommée O5-s2 dans leur modèle) entraînant la formation d'une unité  $[\text{SiO}_5]$  (comme proposée dans le modèle de Islam et Tolchard).

Dans la seconde partie de leur mécanisme, l'oxygène interstitiel se déplace directement vers une nouvelle position interstitielle (nommée O5-s1) pour former une nouvelle unité  $[\text{SiO}_4]$  autour d'un silicium adjacent. Finalement, la dernière partie de leur modèle est inverse à la première. L'oxygène interstitiel se déplace vers la position O3 pendant que l'oxygène qui s'y trouve se déplace pour terminer en position interstitielle O5 équivalente à celle de départ, ce qui reforme un tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$ . Leur mécanisme de conduction normal à l'axe  $\vec{c}$  est représenté figure A.17. Matsunaga *et al.* se sont également intéressés aux énergies d'activation des conductions selon l'orientation. Ils ont ainsi calculé que d'après leurs modèles, l'énergie d'activation était de 0.29 eV selon l'axe  $\vec{c}$  et de 0.38 eV perpendiculairement à cet axe. Cela explique l'anisotropie des propriétés de conduction mesurée sur ce composé.

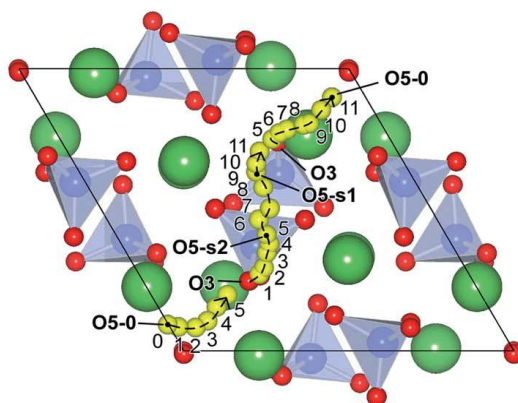


Figure A.17. Chemin de conduction (en jaune) perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ <sup>46</sup> (les deux positions O5-0 sont équivalentes par la symétrie de la structure).

### 1.5.11. Conduction du composé $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Les propriétés de conduction du composé n'ont été étudiées que par Amezawa *et al.*<sup>47</sup> en 2005. Dans leur étude, ils ne se sont intéressés qu'à la variété G, haute température. Ils ont ainsi réalisé des mesures de conductivités dans différentes atmosphères, milieu oxydant ou réducteur, sous air sec ou humide. Ils ont ainsi montré que le composé G- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  était un très mauvais conducteur dans toutes ces conditions ( $\sigma \approx 2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à 850°C sous air humide en atmosphère oxydante et  $\sigma \approx 2.5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à 850°C sous air humide en atmosphère réductrice).

## 1.6. Etude des propriétés des architectures de type core-shell

Ici, nous allons aborder plus en détails les différentes propriétés, juste citées dans le premier chapitre, des matériaux présentant une microstructure de type core-shell.

### 1.6.1. Propriétés physiques

Les architectures de type core-shell influencent les propriétés physiques des matériaux qui les composent. En effet, certaines propriétés possédées par l'un, l'autre ou les deux matériaux des composites peuvent être décuplées ou, au contraire, diminuées par cette microstructuration. Cette sous-partie va évoquer quelques possibilités de modifications de propriétés induites par des architectures de type core-shell.

#### 1.6.1.1. Propriétés magnétiques

Les microstructures type core-shell peuvent également avoir une influence sur les propriétés magnétiques des phases qui les composent. En effet, selon Shi *et al.*<sup>48</sup>, un cœur magnétique peut être enrobé dans une couche d'un matériau non magnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique, ce qui va entraîner une modification des propriétés du cœur.

Dans leur ouvrage, ils expliquent qu'une couche non-magnétique est principalement utilisée pour augmenter la stabilité du cœur magnétique (donc pour le protéger) ou pour faciliter la fonctionnalisation de surface. Comme expliqué dans la partie concernant la stabilité des composites d'architecture core-shell, Liu *et al.*<sup>50</sup> ont enrobé des particules de fer magnétiques dans une couche d'alumine non-magnétique, ce qui a servi à protéger le cœur tout en conservant les propriétés magnétiques de celui-ci. Ce genre de composites de type core-shell se retrouve dans de nombreuses autres études.<sup>51-54</sup>

Il est également question de cœurs ferromagnétiques entourés d'une coquille antiferromagnétique. Cette architecture provoque une polarisation d'échange (exchange bias)<sup>55</sup>, phénomène physique à l'interface entre un ferromagnétique et un antiferromagnétique se caractérisant par un décalage de l'hystérésis du composite vers les valeurs négatives du champ magnétique appliqué, ce qui modifie les valeurs des champs coercitifs. Cette microstructure entraîne également une meilleure stabilité thermique des composés. Un exemple de polarisation d'échange dans une microstructure

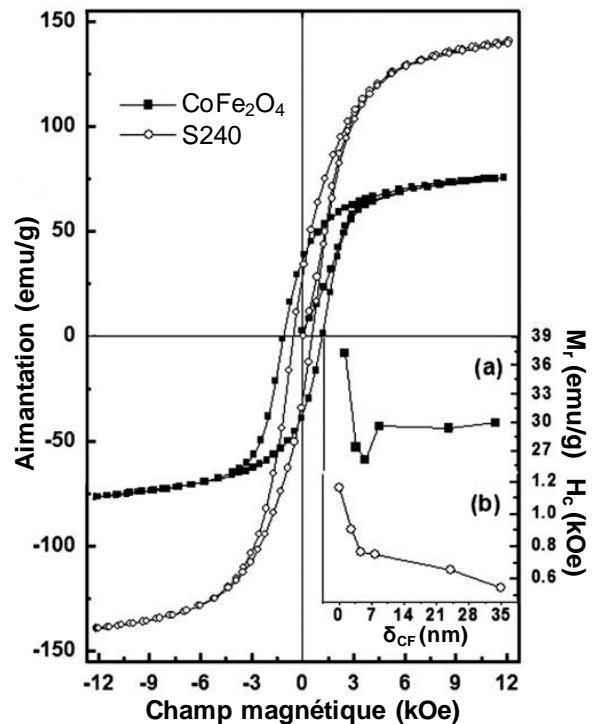


Figure A.18. Hystérésis du composé  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et du composite d'architecture core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2$  (S240). Les inserts sont l'évolution (a) de l'aimantation rémanente et (b) du champ coercitif en fonction de l'épaisseur de la coquille<sup>49</sup>.

de type core-shell a été étudiée en 2007 par Gandha *et al.*<sup>56</sup> qui se sont intéressés au composite Co/CoO (le cobalt métallique étant ferromagnétique et l'oxyde de cobalt antiferromagnétique).

Lorsque le cœur et la coquille sont des matériaux ferromagnétiques et/ou ferrimagnétiques, il peut y avoir un couplage entre les deux matériaux, entraînant une possibilité d'ajuster le magnétisme du composite. Par exemple, Soares *et al.*<sup>49</sup> se sont intéressés à des composites de type core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2$  (respectivement ferromagnétiques durs et doux). Ils ont montré l'évolution des propriétés magnétiques du composite en fonction de la proportion entre le cœur et la coquille. La figure A.18 représente cette évolution des propriétés de magnétisme. Cette étude prouve bien qu'il est possible d'ajuster le magnétisme des composés en utilisant une microstructure de type core-shell.

### 1.6.1.2. Propriétés optiques

L'architecture de type core-shell des composites peut également influencer leurs propriétés optiques par rapport à celles des composés pris individuellement avec notamment la modification des longueurs d'onde d'absorption et de luminescence. C'est, par exemple, ce qui a été montré par Li *et al.*<sup>57</sup> en 2017 lorsqu'ils se sont intéressés à la microstructure de type core-shell CdZnS-ZnSe. Le composé de cœur seul avait une luminescence dans le violet tandis que les composites voyaient, selon l'épaisseur de la coquille, la couleur de leur luminescence varier de l'orange au vert (ici l'épaisseur est de plus en plus grande). La figure A.19 montre l'influence de la quantité de sélénium (et donc de l'épaisseur de la coquille) sur les variations de couleur et des propriétés optiques des composites.

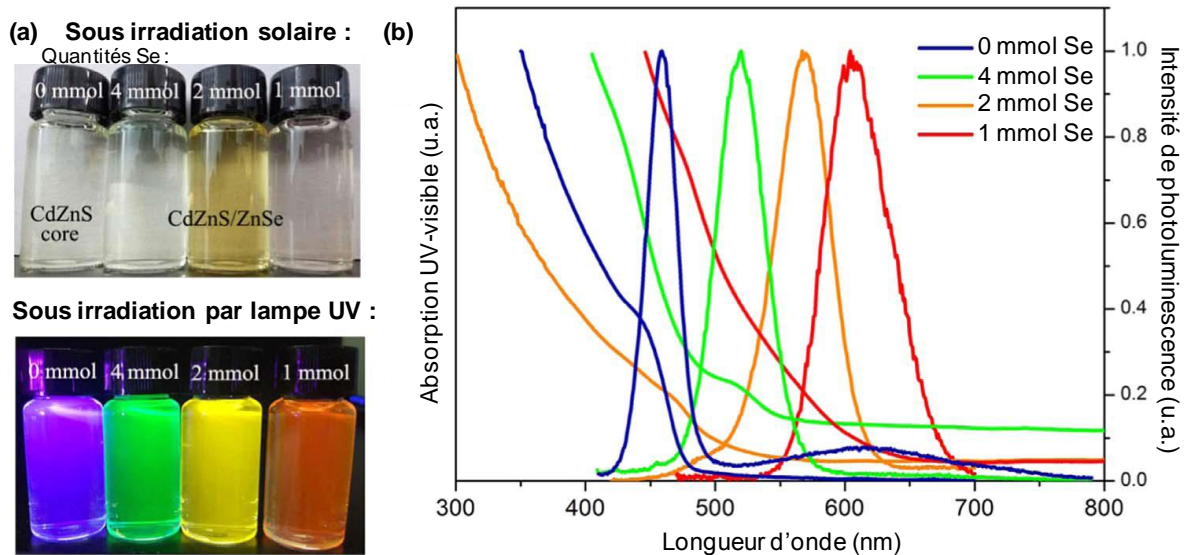


Figure A.19. (a) Photographies sous irradiations solaires et UV du composé CdZnS seul (gauche) et des composites CdZnS-ZnSe avec une coquille de moins en moins épaisse (de gauche à droite) (b) Spectres d'absorption et de photoluminescence de ces mêmes composés<sup>57</sup>.

## 1.6.2. Propriétés chimiques

Outre les propriétés physiques décrites précédemment, les architectures de type core-shell influencent également les propriétés chimiques des matériaux qui les composent. En effet, certaines propriétés possédées par l'un, l'autre ou les deux matériaux des composites peuvent être décuplées ou, au contraire, diminuées par cette microstructuration. Cette sous-partie va évoquer quelques possibilités de modifications de propriétés induites par des architectures de type core-shell.

### 1.6.2.1. Propriétés catalytiques

Les composites présentant une microstructure de type core-shell sont capables de présenter des propriétés catalytiques supérieures aux différentes phases les composant prises individuellement. On a donc un effet synergique de ces propriétés grâce à l'architecture du composite. Par exemple, en 2015, Wang *et al.*<sup>58</sup> se sont intéressés aux propriétés d'un catalyseur bimétallique de microstructure core-shell pour l'oxydation de l'alcool benzylique ( $C_7H_8O$  ; figure A.20) : Au-Pd, déposé sur un substrat de silice. La figure A.20 présente les résultats de leur étude.

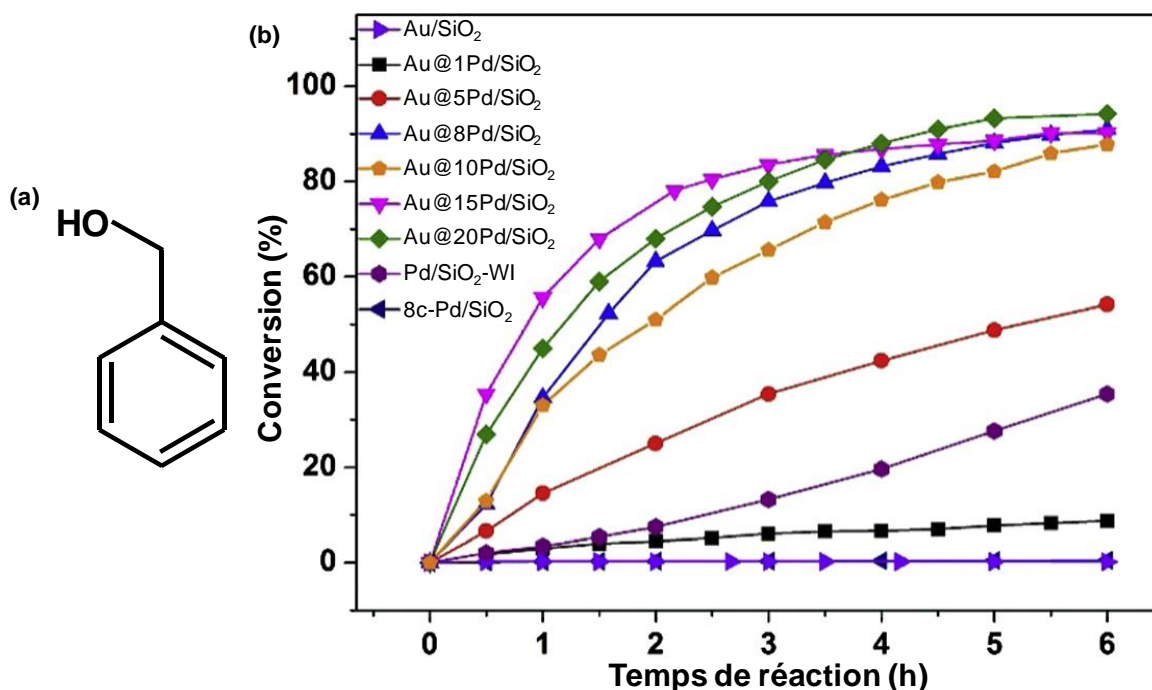


Figure A.20. (a) Molécule d'alcool benzylique (b) Taux de conversion de l'alcool benzylique en fonction du temps pour différents catalyseurs présents dans le milieu ( $Au@xPd/SiO_2$  représente un composite de microstructure core-shell avec un cœur d'or enrobé d'une coquille de palladium d'une épaisseur de  $x$  couches déposées sur un substrat de silice)<sup>58</sup>.

En mesurant le taux de conversion du réactif en fonction du temps en présence des divers composites et composés de base, les auteurs ont pu montrer que les matériaux formant la

microstructure ne présentent que peu ou pas d'effet catalytique sur la réaction. Ils ont mesuré moins de 0.5% de conversion après 6h pour des particules d'or seules déposées sur le substrat de silice (Au/SiO<sub>2</sub> sur le graphique) et pour une couche de palladium déposée sur le substrat de silice (8c-Pd/SiO<sub>2</sub> sur le graphique) et 35% de conversion après 6h pour des particules de palladium déposées sur la silice (Pd/SiO<sub>2</sub>-WI sur le graphique). En revanche, ils ont également montré qu'en présence d'un composite de microstructure core-shell, le taux de conversion du réactif augmentait fortement, ce qui prouve bien l'effet synergique que peut posséder ce type d'architectures. Finalement, il a été montré que plus l'épaisseur de la coquille de palladium est épaisse, plus la conversion est rapide.

D'autres études se sont intéressées aux propriétés catalytiques de composites d'architecture core-shell. Parmi ceux-ci, on peut citer les catalyseurs pour le reformage du méthane<sup>59-63</sup> ou des photocatalyseurs pour la dégradation de polluants<sup>64</sup> par exemple.

### 1.6.2.2. Propriétés de captage d'espèces chimiques

Une autre propriété pouvant être modifiée par les microstructures de type core-shell est celle du captage d'espèces chimiques. En effet, les composites peuvent être capables de capter plus d'espèces, ou de les capter plus rapidement que les matériaux les composant pris seuls, ou au contraire inhiber cette capacité des matériaux. Cela est bien montré dans l'étude de Sedghkerdar *et al.* réalisée en 2016<sup>65</sup>. Celle-ci s'intéresse à la capture de CO<sub>2</sub> par des composites de type core-shell avec un cœur en calcaire de Cadomin et diverses coquilles en céramiques mésoporeuses. Ils ont ainsi comparé la quantité de dioxyde de carbone pouvant être capturée par des composites avec des coquilles en alumine, cériine ou zirconium yttrique avec le matériau de cœur pris individuellement.

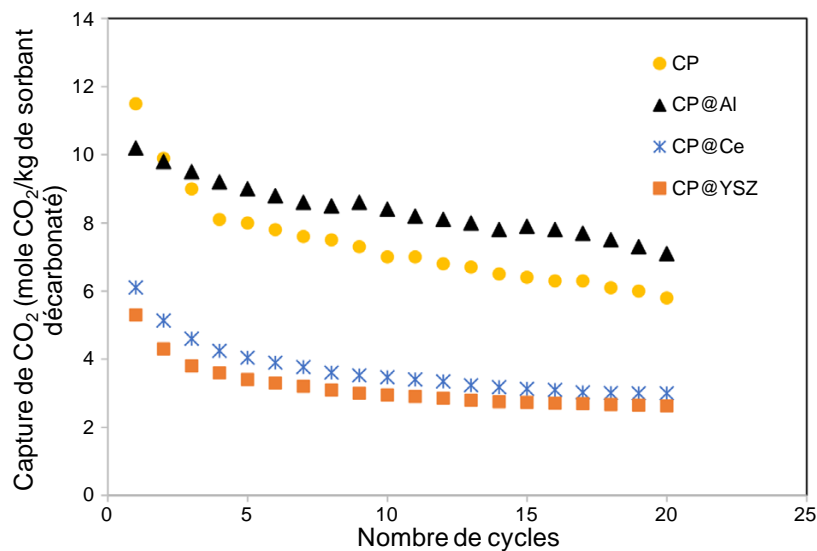


Figure A.21. Quantité de dioxyde de carbone capturé par le calcaire de Cadomin seul (CP) et par les composites à coquilles mésoporeuses en alumine (CP@Al), en cériine (CP@Ce) et en zirconium yttrique (CP@YSZ) en fonction du nombre de cycles de capture/relargage de CO<sub>2</sub> effectué<sup>65</sup>.

Dans leur étude, ils ont montré que les composites d'architecture core-shell avaient bien une influence sur la quantité de CO<sub>2</sub> pouvant être capturée. En effet, certains composites (cérine et zirconie yttrée) captent beaucoup moins de gaz que le matériau de cœur seul quel que soit le nombre de cyclage de capture/relargage du CO<sub>2</sub> (~40% de moins) tandis que le composite avec la coquille en alumine mésoporeuse est lui capable de capter plus de gaz que le calcaire seul à partir du troisième cycle de captage. Pour les deux premiers cycles, le composé de cœur seul reste celui pouvant capter le plus de gaz. La figure A.21 présente les résultats de leurs mesures.

D'autres types de capteurs d'espèces chimiques à partir de composites d'architecture core-shell ont été étudiés, comme par exemple, des captures d'ions mercure pour la dépollution de l'eau<sup>66</sup>.

## 2. Compacités des échantillons

Tableau A.2. Compacités des échantillons dont les résultats d'analyse sont présentés dans le manuscrit.

Chapitre	Figure	Echantillon	Compacité
3	3.8	La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> pur	98 %
3	3.8	50% La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> – 50% SiO <sub>2</sub>	92.3 %
3	3.26	2/3 La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> – 1/3 Oxyapatite	
5	5.43	La <sub>2</sub> MoSiO <sub>8</sub>	77.7 %
5	5.43	x = 0.1	75 %
5	5.43	x = 0.25	83 %
5	5.43	La <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	87 %



## Références

- (1) Shlyakhtina, A. V.; Savvin, S. N.; Lyskov, N. V.; Kolbanev, I. V.; Karyagina, O. K.; Chernyak, S. A.; Shcherbakova, L. G.; Núñez, P. Polymorphism in the Family of  $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-6x}$  (Ln = La, Gd-Lu; X=0, 0.5) Oxygen Ion- and Proton-Conducting Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7618–7630.
- (2) López-Vergara, A.; Poras-Vázquez, J. M.; Infantes-Molina, A.; Canales-Vázquez, J.; Cabeza, A.; Losilla, E. R.; Marrero-López, D. Effect of Preparation Conditions on the Polymorphism and Transport Properties of  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-6x}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ). *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6966–6975.
- (3) Vu, T. D.; Krichen, F.; Barre, M.; Coste, S.; Jouanneaux, A.; Suard, E.; Fitch, A.; Goutenoire, F. Ab-Initio Structure Determination of  $\text{La}_{34}\text{Mo}_8\text{O}_{75}$  Using Powder X-Ray and Neutron Diffraction Data. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 6074–6081.
- (4) Xue, J. S.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. Polymorphs of  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ : A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Tb}_2\text{MoO}_6$ . *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 333–340.
- (5) Klevtsov, P. V.; Kharchenko, L. Y.; Klevstova, R. F. Crystallization and Polymorphism of Rare-Earth Oxytantalates of Composition  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ . *Kristallografiya* **1975**, *20*, 571–578.
- (6) Colmont, M.; Leclercq, B.; Mentré, O.; Roussel, P. Complex Tunnel Structure of New  $\text{La}_6(\text{Mo}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_4)_8$ : Crystal Growth from Flux and High Structural Complexity. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27* (6), 592–594.
- (7) van der Wolf, B.; Held, P.; Becker, P. The Lanthanum(III) Molybdate(VI)  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ . *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2009**, *65* (8), i59.
- (8) Dubois, F.; Goutenoire, F.; Lalignat, Y.; Suard, E.; Lacorre, P. Ab-Initio Determination of  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  Crystal Structure from X-Rays and Neutron Powder Diffraction. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 228–233.
- (9) Naruke, H. Ā.; Yamase, T. Structural Investigation of  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R= La, Nd, Sm) and Polymorphs of the  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R=rare Earth) Family. *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 407–417.
- (10) Felsche, J. Rare Earth Silicates of the Type  $\text{RE}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ . *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 565–566.
- (11) Fukuda, K.; Iwata, T.; Champion, E. Crystal Structure of Lanthanum Oxyorthosilicate,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ . *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 300–303.
- (12) Fernández Carrión, A. J.; Ocaña, M.; Florian, P.; García-Sevillano, J.; Cantelar, E.; Fitch, A. N.; Suchomel, M. R.; Becerro, A. I. Crystal Structure and Luminescent Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped A- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  Tetragonal Phase Stabilized by Spray Pyrolysis Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20876–20886.
- (13) Christensen, A. N. Investigation by the Use of Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Data of the Geometry of the  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  Ions in the High Temperature Phases of Rare Earth Disilicates Prepared from the Melt in Crucible-Free Synthesis. *Zeitschrift fuer Krist.* **1994**, *209*, 7–13.
- (14) Christofilos, D.; Ves, S.; Kourouklis, G. A. Pressure Induced Phase Transitions in Alkaline Earth Tungstates. *Phys. Status Solidi B - Basic Res.* **1996**, *198*, 539–544.
- (15) Errandonea, D.; Somayazulu, M.; Häusermann, D. Phase Transitions and Amorphization of  $\text{CaWO}_4$  at High Pressure. *Phys. Status Solidi B - Basic Res. Basic Res.* **2003**, *235* (1), 162–169.
- (16) Errandonea, D.; Pellicer-Porres, J.; Manjón, F. J.; Segura, A.; Ferrer-Roca, C.; Kumar, R. S.; Tschauner, O.; Rodríguez-Hernández, P.; López-Solano, J.; Radescu, S.; Mujica, A.; Muñoz, A.; Aquilanti, G. High-Pressure Structural Study of the Scheelite Tungstates  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$ . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72* (17), 1–14.
- (17) Rolland, O.; Keeling, J. The Structure of  $\text{NiWO}_4$ . *Acta Crystallogr.* **1957**, *10* (3), 209–213.
- (18) Mooney, R. C. L. Crystal Structure of a Series of Rare Earth Phosphates. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16* (10), 1003.
- (19) Beall, G. W.; Boatner, L. A.; Mullica, D. F.; Milligan, W. O. The Structure of Cerium Orthophosphate, a Synthetic Analogue of Monazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (1), 101–105.
- (20) Clavier, N.; Podor, R.; Dacheux, N. Crystal Chemistry of the Monazite Structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31* (6), 941–976.

- (21) Range, K.-J.; Rögner, P.; Heyns, A. M.; Prinsloo, L. C. An X-Ray, Raman and IR Study of  $\alpha$ -CsReO<sub>4</sub>, the High-Temperature Modification of Cesium Perrhenate. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1992**, *47* (11), 1513–1520.
- (22) Rögner, P.; Range, K. The Crystal Structure of  $\beta$ -CsReO<sub>4</sub>, the Room-Temperature Modification of Cesium Perrhenate. *Zeitschrift für Naturforsch.* **1993**, *48* (5), 685–687.
- (23) Chay, C.; Avdeev, M.; Brand, H. E. A.; Injac, S.; Whittle, T. A.; Kennedy, B. J. Crystal Structures and Phase Transition Behaviour in the 5d Transition Metal Oxides AReO<sub>4</sub> (A = Ag, Na, K, Rb, Cs and Tl). *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (47), 17524–17532.
- (24) Damascena dos Passos, R. H.; Pereira de Souza, C.; Leroux, C.; Arab, M. Catalytic Properties of Sr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>: The Role of Mixed Conduction in Methane Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (33), 15918–15930.
- (25) Lu, Y. C.; Chen, C. C.; Lu, C. S. Photocatalytic Degradation of Bis(2-Chloroethoxy)Methane by a Visible Light-Driven BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (3), 1015–1024.
- (26) Sahmi, A.; Omeiri, S.; Bensadok, K.; Trari, M. Electrochemical Properties of the Scheelite BaWO<sub>4</sub> Prepared by Co-Precipitation: Application to Electro-Photocatalysis of Ibuprofen Degradation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *91* (November 2018), 108–114.
- (27) Shen, Y.; Li, W.; Li, T. Microwave-Assisted Synthesis of BaWO<sub>4</sub> Nanoparticles and Its Photoluminescence Properties. *Mater. Lett.* **2011**, *65* (19–20), 2956–2958.
- (28) Lim, C. S.; Aleksandrovsky, A. S.; Atuchin, V. V.; Molocheev, M. S.; Oreshonkov, A. S. Microwave Sol-Gel Synthesis, Microstructural and Spectroscopic Properties of Scheelite-Type Ternary Molybdate Upconversion Phosphor NaPbLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. *J. Alloys Compd.* **2020**, *826*, 152095.
- (29) Sun, B.; Liu, Y.; Zhao, W.; Wu, J.; Chen, P. Hydrothermal Preparation and White-Light-Controlled Resistive Switching Behavior of BaWO<sub>4</sub> Nanospheres. *Nano-Micro Lett.* **2015**, *7* (1), 80–85.
- (30) Semashko, V. V.; Naumov, A. K.; Nizamutdinov, A. S.; Korableva, S. L.; Marisov, M. A.; Shavel'ev, A. A. Solid-State Tunable Ultraviolet Lasers Based on Fluoride Crystals. In *XIV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications*; 2019.
- (31) Yang, X.; Fernández-Carrión, A. J.; Wang, J.; Porcher, F.; Fayon, F.; Allix, M.; Kuang, X. Cooperative Mechanisms of Oxygen Vacancy Stabilization and Migration in the Isolated Tetrahedral Anion Scheelite Structure. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1).
- (32) Tamaki, J.; Fujii, T.; Fujimori, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. Application of Metal Tungstate-Carbonate Composite to Nitrogen Oxides Sensor Operative at Elevated Temperature. *Sensors Actuators B. Chem.* **1995**, *25* (1–3), 396–399.
- (33) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Lalignant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Nature* **2000**, *404* (April), 9–11.
- (34) Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P. Crystal Structure of La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chem. Mater.* **2014**, *12* (7), 2575–2580.
- (35) Jeitschko, W.; Sleight, A. W. Synthesis, Properties and Crystal Structure of  $\beta$ -SnWO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1972**, *28*, 3174–3178.
- (36) Lacorre, P. The LPS Concept, a New Way to Look at Anionic Conductors. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 755–758.
- (37) Brize, V.; Georges, S.; Kodjikian, S.; Suard, E.; Goutenoire, F. La<sub>6</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>33</sub>: A New Ordered Defect Scheelite Superstructure. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2617–2627.
- (38) Gaur, K.; Singh, M.; Lal, H. B. Electrical Transport in Light Rare-Earth Molybdates. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 3816–3822.
- (39) León-Reina, L.; Porrás-Vázquez, J. M.; Losilla, E. R.; Moreno-Real, L.; Aranda, M. A. G. Structure and Oxide Anion Conductivity in Ln<sub>2</sub>(TO<sub>4</sub>)O (Ln = La, Nd; T = Ge, Si). *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2501–2506.
- (40) Sansom, J. E. H.; Richings, D.; Slater, P. R. A Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide-Ion-

- Conducting Apatite-Type Phases  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *Solid State Ionics* **2001**, 139, 205–210.
- (41) Islam, M. S.; Tolchard, J. R.; Slater, P. R. An Apatite for Fast Oxide Ion Conduction. *Chem. Commun.* **2003**, 13, 1486–1487.
- (42) Tolchard, J. R.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Defect Chemistry and Oxygen Ion Migration in the Apatite-Type Materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1956–1961.
- (43) Jones, A.; Slater, P. R.; Islam, M. S. Local Defect Structures and Ion Transport Mechanisms in the Oxygen-Excess Apatite  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ . *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5055–5060.
- (44) Béchade, E.; Masson, O.; Iwata, T.; Julien, I.; Fukuda, K.; Thomas, P.; Champion, E. Diffusion Path and Conduction Mechanism of Oxide Ions in Apatite-Type Lanthanum Silicates. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (10), 2508–2517.
- (45) Liao, T.; Sasaki, T.; Suehara, S.; Sun, Z. Position Preference and Diffusion Path of an Oxygen Ion Un Apatite-Type Lanthanum Silicate  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : A Density Functional Study. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3234–3242.
- (46) Matsunaga, K.; Toyoura, K. First-Principles Analysis of Oxide-Ion Conduction Mechanism in Lanthanum Silicate. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7265–7273.
- (47) Amezawa, K.; Yamada, J.; Kitamura, N.; Tomii, Y.; Handa, T.; Yamamoto, N. High Temperature Protonic Conduction in Sr-Doped  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics* **2005**, 176, 341–347.
- (48) Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Chapitre 11: Nanocomposites. In *Nanomaterials and Devices*; 2015; pp 293–315.
- (49) Soares, J. M.; Galdino, V. B.; Conceição, O. L. A.; Morales, M. A.; de Araújo, J. H.; Machado, F. L. A. Critical Dimension for Magnetic Exchange-Spring Coupled Core/Shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, 326, 81–84.
- (50) Liu, W.; Zhong, W.; Jiang, H.; Tang, N.; Wu, X.; Du, Y. Highly Stable Alumina-Coated Iron Nanocomposites Synthesized by Wet Chemistry Method. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 5170–5174.
- (51) Li, L.; Choo, E. S. G.; Yi, J.; Ding, J.; Tang, X.; Xue, J. Superparamagnetic Silica Composite Nanospheres (SSCNs) with Ultrahigh Loading of Iron Oxide Nanoparticles via an Oil-in-DEG Microemulsion Route. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6292–6294.
- (52) Li, L.; Choo, E. S. G.; Tang, X.; Ding, J.; Xue, J. A Facile One-Step Route to Synthesize Cage-like Silica Hollow Spheres Loaded with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Their Shells. *Chem. Commun.* **2009**, 8, 938–940.
- (53) Liu, L.; Liao, X. W.; Jia, J. X.; Kong, H.; Fan, X. A.; Wu, Z. Y.; Wang, X. S. Temperature-Controlled Conversion from Fe–Si Particles to Integrated Fe–Si/SiO<sub>2</sub> Core–Shell Structure Particles during Fluidised Bed Chemical Vapour Deposition. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 3059–3065.
- (54) Chen, N.; Jiang, J.-T.; Xu, C.-Y.; Yuan, Y.; Gong, Y.-X.; Zhen, L.  $\text{Co}_7\text{Fe}_3$  and  $\text{Co}_7\text{Fe}_3@\text{SiO}_2$  Nanospheres with Tunable Diameters for High-Performance Electromagnetic Wave Absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 21933–21941.
- (55) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange Bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 192, 203–232.
- (56) Gandha, K.; Chaudhary, R. P.; Mohapatra, J.; Koymen, A. R.; Liu, J. P. Giant Exchange Bias and Its Angular Dependence in Co/CoO Core-Shell Nanowire Assemblies. *Phys. Lett. A* **2017**, 381, 2092–2096.
- (57) Li, F.; You, L.; Li, H.; Gu, X.; Wei, J.; Jin, X.; Nie, C.; Zhang, Q.; Li, Q. Emission Tunable CdZnS/ZnSe Core/Shell Quantum Dots for White Light Emitting Diodes. *J. Lumin.* **2017**, 192, 867–874.
- (58) Wang, H.; Wang, C.; Yan, H.; Yi, H.; Lu, J. Precisely-Controlled Synthesis of Au@Pd Core-Shell Bimetallic Catalyst via Atomic Layer Deposition for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Catal.* **2015**, 324, 59–68.
- (59) Majewski, A. J.; Wood, J.; Bujalski, W. Nickel-Silica Core@shell Catalyst for Methane Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (34), 14531–14541.
- (60) Kim, H. W.; Kang, K. M.; Kwak, H. Preparation of Supported Ni Catalysts with a Core/Shell Structure and Their Catalytic Tests of Partial Oxidation of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (8), 3351–3359.
- (61) Kim, H.-W.; Kang, K.-M.; Kwak, H.-Y.; Kim, J. H. Preparation of Supported Ni Catalysts on Various Metal

- Oxides with Core/Shell Structures and Their Tests for the Steam Reforming of Methane. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (2), 775–783.
- (62) Kang, K.-M.; Shim, I.-W.; Kwak, H.-Y. Mixed and Autothermal Reforming of Methane with Supported Ni Catalysts with a Core/Shell Structure. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *93* (1), 105–114.
- (63) Pang, Y.; Dou, Y.; Zhong, A.; Jiang, W.; Gu, L.; Feng, X.; Ji, W.; Au, C.-T. Nanostructured Ru-Co@SiO<sub>2</sub>: Highly Efficient yet Durable for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane with a Desirable H<sub>2</sub>/CO Ratio. *Appl. Catal. A, Gen.* **2018**, *555*, 27–35.
- (64) Bahadur, N. M.; Chowdhury, F.; Obaidullah, M.; Hossain, M. S.; Rashid, R.; Akter, Y.; Furusawa, T.; Sato, M.; Suzuki, N. Ultrasonic-Assisted Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanocomposite Particles. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 6368789.
- (65) Sedghkarder, M. H.; Mahinpey, N.; Soleimansalim, A. H.; Sun, Z.; Chen, Z.; Lim, J.; Kaliaguine, S. Core-Shell Structured CaO-Based Pellets Protected by Mesoporous Ceramics Shells for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Can. J. Chem. Eng.* **2016**, *94*, 2038–2044.
- (66) Tavares, D. S.; Daniel-da-Silva, A. L.; Lopes, C. B.; Silva, N. J. O.; Amaral, V. S.; Rocha, J.; Pereira, E.; Trindade, T. Efficient Sorbents Based on Magnetite Coated with Siliceous Hybrid Shells for Removal of Mercury Ions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8134–8143.

**Titre :** Diagramme de phase ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  : exploration, réalisation d'architectures core-shell et caractérisations

**Mots clés :** Diagramme de phases ternaire ; Scheelites ; Core-shell ; Silicates de lanthane et molybdène ; Synthèse polyol ; Caractérisation structurale et microstructurale

**Résumé :** Le composé  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  et la solution solide oxyapatite  $\text{La}_{(28/3)+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+(3x/2)}$  sont des candidats intéressants pour servir d'électrolyte dans les piles à combustible de type SOFC. Néanmoins, tous deux présentent des inconvénients limitant leur possible utilisation. Le but de cette thèse était d'explorer deux solutions à ces problèmes.

La première consiste en une association des deux matériaux sous la forme d'un composite de type core-shell avec  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  comme matériau de cœur et l'oxyapatite comme coquille protectrice contre la réduction. Cet objectif est délicat en raison de domaines thermiques de stabilité et de frittage différents pour les deux matériaux. Si la réalisation de la microstructure couvrante recherchée n'a pas été couronnée de succès, il a tout de même été possible de stabiliser ensemble, à la même température, les deux matériaux quasiment purs.

Le deuxième axe de recherche porte sur l'exploration du diagramme de phases ternaire  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$  contenant les deux composés, dans l'espoir d'y trouver un nouveau conducteur anionique plus satisfaisant. Cette étude a permis de mettre en évidence des zones dans lesquelles se trouvent de nouvelles phases inconnues jusque là.

Celles-ci n'ont néanmoins pas pu être totalement isolées pures et identifiées, notamment du fait de difficultés inhérentes aux stabilités thermiques et réactivités très différentes des oxydes élémentaires. Les travaux ont toutefois permis de délimiter les zones d'intérêt et de proposer des pistes de ciblage compositionnel et d'optimisation des procédés d'obtention des nouvelles phases.

Le diagramme ternaire contenant trois composés de type scheelite,  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , la dernière partie de ce travail porte sur la prospection de la portion correspondante du diagramme. Elle a mis en évidence l'existence d'autres scheelites molybdo-silicatées de symétries quadratique et monoclinique (fergusonites). Une solution solide fergusonite déficitaire en lanthane a été isolée sur l'axe  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  et sa conductivité ionique mesurée. Une nouvelle phase de symétrie orthorhombique a été identifiée, surstructure parfaitement ordonnée de taille considérable (volume de l'ordre de  $27\,500\text{ \AA}^3$ ) d'une scheelite quadratique déficitaire en lanthane. Sa formulation exacte est  $\text{La}_{54}\square_{26}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$ .

**Title :** Ternary phase diagram  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ : exploration, realization of core-shell architectures and characterizations

**Keywords:** Ternary phase diagram ; Scheelite ; Core-shell ; Lanthanum and molybdenum silicates ; Polyol synthesis ; Structural and microstructural characterization

**Abstract:** The compound  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and the oxyapatite solid solution  $\text{La}_{(28/3)+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+(3x/2)}$  are interesting candidates for use as electrolyte in SOFC fuel cells. Nevertheless, both present drawbacks limiting their possible use. The aim of this thesis was to explore two possible workarounds to these problems.

The first one consists in a combination of both materials in the form of a core-shell composite with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  as core material and oxyapatite as protective shell against reduction. This goal is challenging due to different thermal stability and sintering conditions for the two materials. Although the realization of the desired covering microstructure was unsuccessful, it was still possible to stabilize the two almost pure materials together, at the same temperature. Nevertheless, these phases could not be totally isolated and identified, notably because of difficulties inherent to the very different thermal stabilities and reactivities of the elementary oxides.

However, the work has enabled us to delimit the areas of interest and to propose ways of targeting compositions and optimizing the processes for obtaining the new phases.

The ternary diagram containing three scheelite-type compounds,  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8$ ,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  and  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , the last part of this work concerns the prospection of the corresponding portion of the diagram. It revealed the existence of other molybdo-silicate scheelites with quadratic and monoclinic symmetries (fergusonites). A lanthanum-deficient fergusonite solid solution was isolated on the  $\text{La}_2\text{MoSiO}_8 - \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  axis, and its ionic conductivity measured. A new phase of orthorhombic symmetry has been identified, as a perfectly ordered superstructure of considerable size (volume of the order of  $27\,500\text{ \AA}^3$ ) of a lanthanum-deficient tetragonal scheelite. Its exact formulation is  $\text{La}_{54}\square_{26}\text{Mo}_{79}\text{SiO}_{320}$ .