

Stratégie de recherche de nouveaux conducteurs ioniques : reexploration du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

M. H. CHAMBRIER^a ; A. LE BAIL^c ; E. SUARD^b ; S. KODJIKIAN^c ; F. GOUTENOIRE^a

^a I.U.T. du Mans - Université du Maine - Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Ave. O. Messiaen, 72000 Le Mans

^b Institut Laue Langevin, Ave. des Martyrs, 38000 Grenoble

^c Université du Maine - Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Ave. O. Messiaen, 72000 Le Mans

francois.goutenoire@univ-lemans.fr

Section de rattachement : 33

Secteur : Matériaux

Résumé : le besoin d'amélioration des matériaux pour les systèmes piles à combustible est toujours d'actualité. Néanmoins, il faut accepter d'explorer de nouveaux systèmes afin de trouver de nouvelles familles de composés aux propriétés intéressantes. L'étude fondamentale des diagrammes de phase a fait l'objet de nombreux travaux dans les années 70, on peut citer plus particulièrement l'équipe de Yoshimura. Cependant, une fois ces diagrammes de phase établis, la résolution des structures des composés définis appartenant à ces diagrammes de phases n'aboutissent que très rarement par manque de monocristaux. Le présent travail se propose de présenter la réexploration structurale « *ab-initio* » du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ à partir de diffraction sur poudre.

Mots clé : diagramme de phase, diffraction des rayons X, des neutrons, microscopie électronique en transmission, résolution structurale « *ab-initio* » et spectroscopie d'impédance.

1. Introduction : contexte, relation structure-propriétés

La diminution des ressources naturelles pour le domaine de l'énergie, nous oblige à nous pencher sur la recherche de nouveaux conducteurs ioniques. La reexploration de diagramme de phase se justifie par le simple fait que de nombreux composés définis demeurent structurellement non résolus. Or, les relations structures-propriétés (de conduction) sont globalement connues et ont été répertoriées par A. WEST [i]

- Nombre important de porteurs de charge $\sigma = ne\mu$ avec σ la conduction, n le nombre de charge, e charge de l'électron, μ la mobilité de l'espèce mobile.
- Un nombre important de lacunes.
- Une barrière d'énergie faible entre les sites occupés et les sites vides (lacunes).
- Une structure de conduction en 3 dimensions.
- Un réseau anionique ou cationique fortement polarisable.

A partir de ces constats, il apparaît évident que pour découvrir de nouvelles familles de composés à propriétés remarquables, il est nécessaire de s'orienter vers des systèmes comme les diagrammes de phase binaires où de nombreuses structures demeurent inconnues. C'est en effet, lors de la reexploration « cristallographique » du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ que le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a vu ses propriétés de conduction par ions O^{2-} mises à jour [ii]. C'est dans cette même logique que s'inscrit notre travail. La majorité des synthèses effectuées l'ont été par voie solide-solide (Figure 1).



Figure 1 : Étapes de la synthèse par voie solide-solide

2. Présentation du diagramme de phase

Le premier travail sur le diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ est du à l'équipe de Rode en 1968 [iii]. Cependant, nous nous sommes basés sur le travail de Yoshimura *et al.* datant de 1976 [iv], la Figure 2 présente le diagramme qu'ils ont établi.

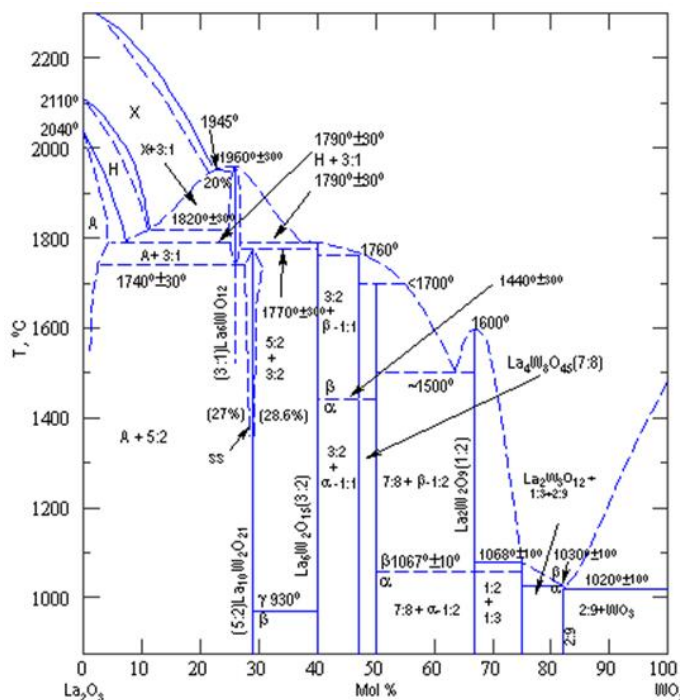


Figure 2 : Diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ établi par Yoshimura *et al.*

Par convention de lecture des formulations des composés, on lit les diagrammes de phase dans le sens $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et le pourcentage indiqué est en pourcentage molaire en oxyde de tungstène. On note l'existence de 7 composés définis :

- $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ (5:2) soit 28,7%mol. WO_3

- $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (3:2) soit 40%mol. WO_3
- La_2WO_6 (1:1) soit 50%mol. WO_3
- $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ (7:8) soit 53,3%mol. WO_3
- $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (1:2) soit 66,6%mol. WO_3
- $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (1:3) soit 75%mol. WO_3

Un composé dont le domaine d'existence est mal défini (contenant 43-47%mol. de La_2O_3).

On note aussi les 2 transitions de phase (changement d'organisation des atomes avec la température) des composés définis

- $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (3:2) (630°C forme appelée β et 950°C forme appelée γ)
- La_2WO_6 (1:1) (1440°C forme appelée β)

A l'époque, tous les travaux ont été effectués sur monocristaux. Il fallait atteindre la fusion du mélange, ce système surtout pour les faibles taux en WO_3 est particulièrement réfractaire, ce qui a été un facteur limitant aux études cristallographiques.

Ce travail aborde les composés suivant :

- $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ (5:2)
- $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (3:2) (3 formes allotropiques)
- La_2WO_6 (1:1) (2 formes allotropiques)
- $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ (7:8)

3. $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ (5:2)

Ce composé signalé pour la 1^{ère} fois par Yoshimura a donné lieu à de nombreuses confusions avec $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. Il est répertorié comme étant un pyrochlore (famille de composés) de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille étonnamment grand $a = 11,17\text{\AA}$.

4. $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (3:2)

Les travaux de Yoshimura [v] montrent que ce composé présente trois formes allotropiques : la variété γ à haute température, la variété intermédiaire β et la variété à température ambiante α .

4.1. $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (température ambiante)

Le système cristallin répertorié pour la phase α par Yoshimura [17] est orthorhombique avec des paramètres de maille $a = 25,25\text{\AA}$, $b = 11,92\text{\AA}$, $c = 17,82\text{\AA}$ et un volume de $5363,9\text{\AA}^3$. Le nombre de motifs par maille est $Z = 16$ et la masse volumique fournie est $7,14\text{ g/cm}^3$.

4.2. β -La₆W₂O₁₅ (à partir de 630°C)

4.3. γ -La₆W₂O₁₅ (à partir de 930°C).

Yoshimura [vi] a mis également en évidence une variété notée γ qui apparaît pour une température supérieure à 930°C et dont les paramètres de maille sont $a = 25.18 \text{ \AA}$, $b = 12.00 \text{ \AA}$, $c = 18.11 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Selon, Yoshimura, la symétrie de ce composé est identique à celle de la forme basse température.

Lors de notre travail, nous avons retenu une maille orthorhombique dont les paramètres sont les suivants : $a = 12.6862(3) \text{ \AA}$, $b = 9.2020(2) \text{ \AA}$, $c = 5.9859(2) \text{ \AA}$. Pour le groupe d'espace le n°20 Ccmm semble être le plus adapté mais comme le met en évidence la Figure 3, les modèles cationiques des groupes spatiaux Ccmm, Ccm2₁ et C222₁ sont très proches, ne facilitant pas le choix de celui-ci pour notre structure.

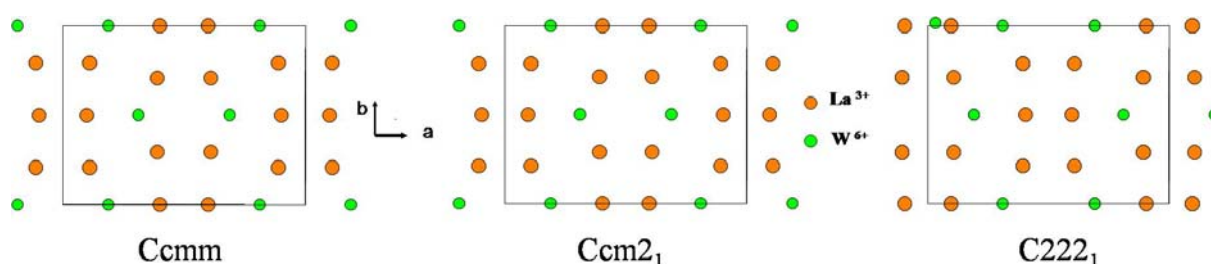


Figure 3 : Modèles cationiques possibles pour la structure γ -La₆W₂O₁₅ suivant le groupe d'espace possible

Par ailleurs, une étude structurale effectuée par Grins *et al* [vii] sur un composé de formulation approchée Bi₆Cr₂O₁₅ a abouti à une surstructure fluorine, maille orthorhombique Ccc2 avec les paramètres de maille suivants : $a = 12.30 \text{ \AA}$; $b = 19.87 \text{ \AA}$; $c = 5.88 \text{ \AA}$. On note de suite la similarité des paramètres a et c entre ces 2 composés de même formulation A₆B₂O₁₅.

5. La₂WO₆ (1:1)

Ce composé présente une transition de phase à 1440°C, cette réorganisation cristallographique s'accompagne d'une absorption d'énergie qui est mise en évidence par une analyse thermique (Figure 4) (on soumet notre échantillon et une référence à une montée en température, et l'on mesure la différence de température entre la référence et l'échantillon, lorsque l'échantillon évolue cela se traduit par un événement).

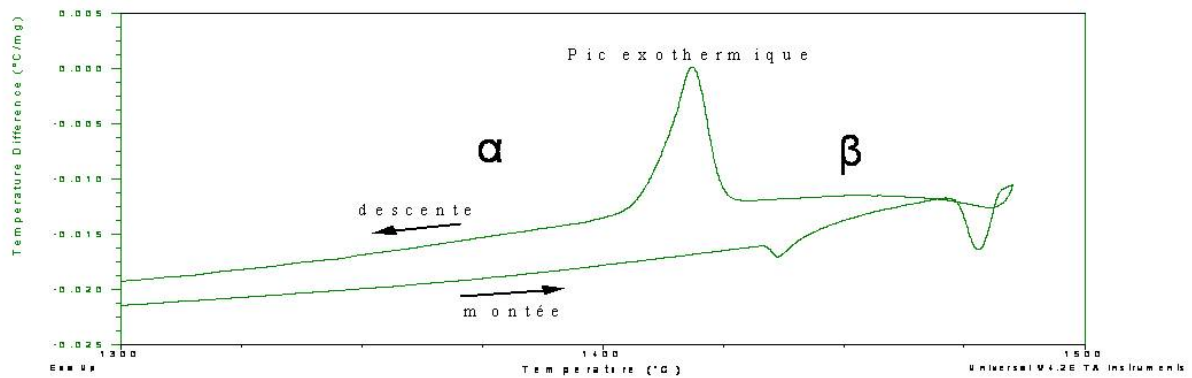


Figure 4 : Analyse thermique différentielle du composé La_2WO_6

cette partie va aborder la résolution cristallographique des 2 formes allotropiques.

5.1. $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ (n°59) et présente des paramètres de maille suivant $a = 7.5196$ (1) Å, $b = 10.3523$ (1) Å, $c = 12.7989$ (2) Å.

La structure repose sur des atomes de lanthane entouré de 8 ou 9 atomes d'oxygène, quant aux atomes de tungstène ils sont entourés de 6 atomes d'oxygène. Ces polyèdres sont liés entre eux comme le met en évidence la figure suivante :

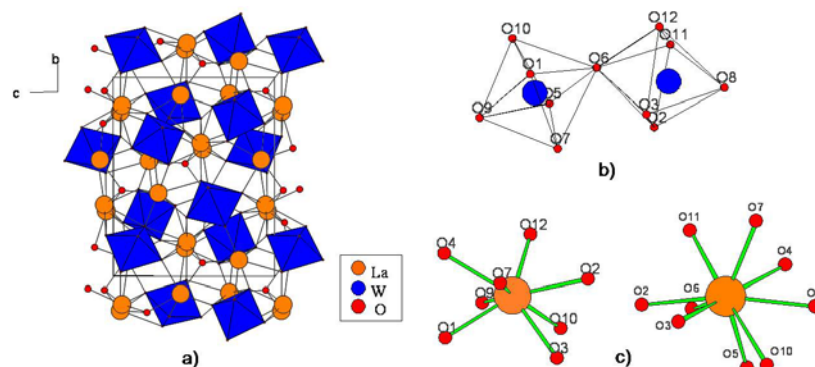


Figure 5: Projection de la structure $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ selon la direction (100) a); brique $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{10-}$ b); et polyèdres de coordination des atomes de lanthane c)

Un test de conduction ionique a été engagé, les résultats révèlent un comportement résistif de notre matériau.

5.2. $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$

Les travaux précédents présentent cette phase comme étant de symétrie quadratique avec des paramètres de maille suivant : $a = 5,51$ Å et $c = 8,88$ Å [iv]. Cependant, des différences au niveau des intensités de raies ont été notées.

6. $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ (7:8)

Ce composé a été étudié indirectement par Yanovskii *et al.* à partir de monocristaux. En effet, celui-ci la confondu avec $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ (différence de 3,3% mol. en WO_3). Il a indexé ce

composé dans une maille hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mc$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 9,04$ et $c = 6c = 33,6-33,65$ Å. On remarque une forte variation du paramètre c , en effet, ce grand paramètre provient d'un empilement de strates, or ce nombre peut varier $n = 6, 7...$ ce qui justifie cette variation, ce phénomène est connu sous le nom de polytypisme. La résolution d'une telle structure s'est révélée délicate (grande maille), elle a donc été confiée à A. Le Bail, qui a fait évoluer la formulation de ce composé vers $La_{18}W_{10}O_{57}$. Ses travaux ont confirmé la symétrie hexagonale, le groupe d'espace retenu est $P6_3/c$ (n°190) avec les paramètres de maille suivants : $a = 9.0448$ (1) Å, $c = 32.6846$ (3) Å. La structure est originale car certains atomes de tungstène adoptent une coordinence inhabituelle : prisme trigonale.

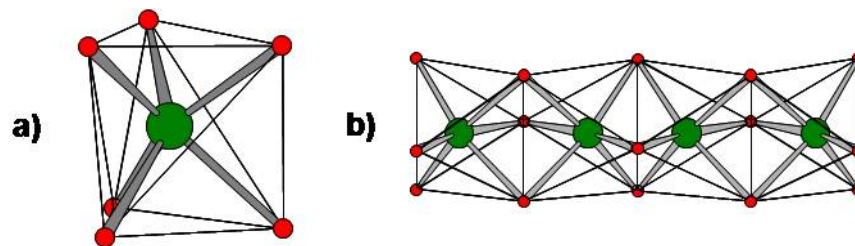


Figure 6 : Polyèdres de tungstène a) pour le W1 coordinence prisme trigonale, b) chaîne de polyèdres W6-W4-W4-W6 partageant leurs faces

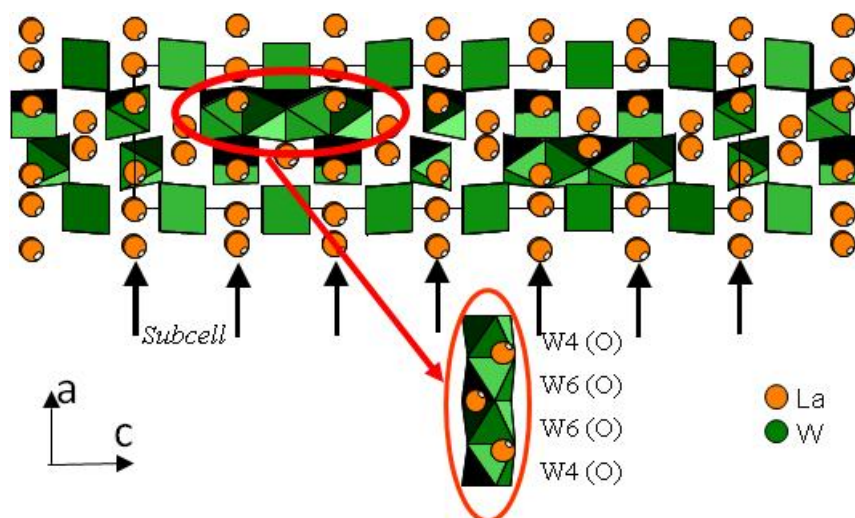


Figure 7 : Projection de la structure $La_{18}W_{10}O_{57}$ selon la direction [010] avec mise en évidence des chaînes de polyèdres de tungstène

Conclusion

La réexploration structurale du diagramme de phase $La_2O_3-WO_3$ a non seulement permis de résoudre les structures $\alpha-La_2WO_6$, $La_{18}W_{10}O_{57}$ mais a aussi permis de préciser celui-ci avec la découverte d'un nouveau composé défini à 42%mol. WO_3 et un changement de formulation du composé défini $La_{14}W_8O_{45}$ (53,3%mol. WO_3) vers $La_{18}W_{10}O_{57}$ (52,6%mol. WO_3), ce qui correspond à un changement de 0,7%mol. WO_3 . A cela s'ajoute les modèles cationiques de deux des trois formes allotropiques de $La_6W_2O_{15}$. Des mesures de conduction

ioniques ont été testées, les résultats ne sont pas intéressants pour une exploitation en tant qu'électrolyte solide.

ⁱ « Solid State Chemistry and its applications », A. WEST

ⁱⁱ P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant, *Nature* 404 (2000), 856-858.

ⁱⁱⁱ « System $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ fig. 06484 », E. Ya. Rode, G. M. Balagina, M. M. Ivanova, V. N. Karpov, *Zh. Neorg. Khim.*, **13** [5] 1451-1456 (1968); *Russ. J. Inorg. Chem. (engl. Transl.)*, **13** [13] 762-765 (1968)

^{iv} « Hight temperature phase relation in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ », M. Yoshimura ; A. Rouanet ; *Mater. Res. Bull.* , vol.11 , 151-158, (1976)

^v M.Yoshimura, *J.Am. Ceram. Soc.*, **60**, 77 (1977).

^{vi} M.Yoshimura, *J.Am. Ceram. Soc. Discussions and notes*, **60**, 1-2 (1977).

^{vii} « Structure and Ionid Conductivity of $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, a New Structure Type Containing $(\text{Bi}_{12}\text{O}_{14})^{8n+}_n$ Columns and CrO_4^{2-} Tetrahedra”, J.Grins, S. Esmailzadeh and S. Hull, *Journal of Solid State Chemistry*, **163**, 144-150 (2002).