

Les Bronzes Oxygènes Mixtes $M_xV_{2-y}T_yO_5$ (T = Mo, W)

I. Les Séries $Li_xV_{2-y}T_yO_5$

JACQUES DARRIET, JEAN GALY, ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux
associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, France*

Received March 15, 1971

La substitution du molybdène ou du tungstène au vanadium dans les bronzes oxygénés de vanadium et de lithium permet l'obtention des bronzes mixtes $Li_xV_{2-y}Mo_yO_5$ et $Li_xV_{2-y}W_yO_5$. Quatre phases dérivées des bronzes de vanadium correspondants ont été mises en évidence, leur domaine d'existence à 650°C a été précisé, ainsi que celui des phases $V_{2-y}Mo_yO_5$ et $V_{2-y}W_yO_5$.

Les bronzes oxygénés de vanadium de formule $M_xV_2O_5$, dans lesquels M peut être un élément d'insertion du degré d'oxydation +I, +II, ou +III, ont fait l'objet d'un important travail d'ensemble au laboratoire tant sur le plan structural que sur celui des propriétés physiques (1 à 5).

A température donnée ces phases comportent généralement un domaine d'existence; leurs structures sont constituées de réseaux $(V_2O_5)_n$ au sein desquels viennent s'insérer les ions M^{n+} . L'étude des propriétés magnétiques et électriques montre que la plupart de ces phases sont semi-conductrices; le mécanisme de conduction est étroitement lié à la structure (6 à 11).

Dans le cadre d'une étude systématique visant à moduler à volonté les propriétés électroniques de ces phases, il nous a paru intéressant de remplacer partiellement le vanadium par un élément de transition T dans le réseau $(V_2O_5)_n$.

Nous avons choisi le molybdène et le tungstène hexavalents, de taille très voisine de celle du vanadium pentavalent, et qui sont introduits par les substitutions couplées: $2V^{5+} = T^{6+} + V^{4+}$ (T = Mo, W).

Les phases mixtes obtenues se formulent: $M_x^{n+}V_{2-y}T_yO_5$.

Dans ce mémoire nous étudierons les bronzes oxygénés mixtes à insertion de lithium.

I. Représentation Graphique

A. Le Système Quaternaire

Les bronzes mixtes dont la formulation formelle est $M_xV_{2(1-y)-x}V_{x+y}^{4+}T_y^{6+}O_5$ se situent à l'intérieur

d'un diagramme spatial (Fig. 1). La base de celui-ci est un triangle équilatéral dont les sommets BCD correspondent aux compositions M_2O , $(VO_2)_2$, et $(TO_2)_2$. Les oxydes V_2O_5 et $(TO_3)_2$ occupent respectivement les points A et E sur des perpendiculaires au triangle BCD en C et D. Tout vecteur équipollent à \vec{CA} correspond à la perte de deux électrons, à \vec{DE} de quatre électrons. \vec{DE} comporte donc un module double de celui de \vec{CA} . Les phases

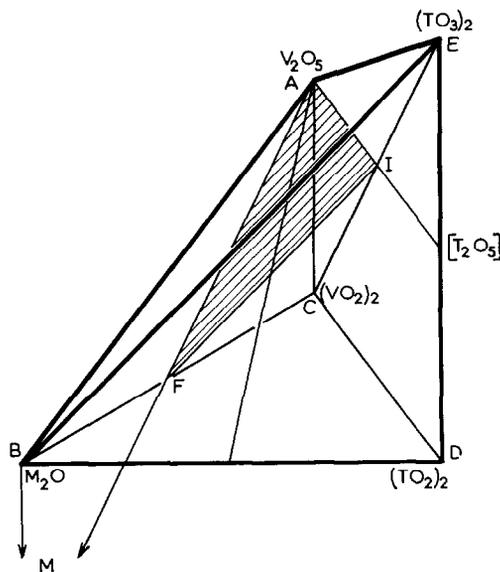


FIG. 1. Représentation spatiale.

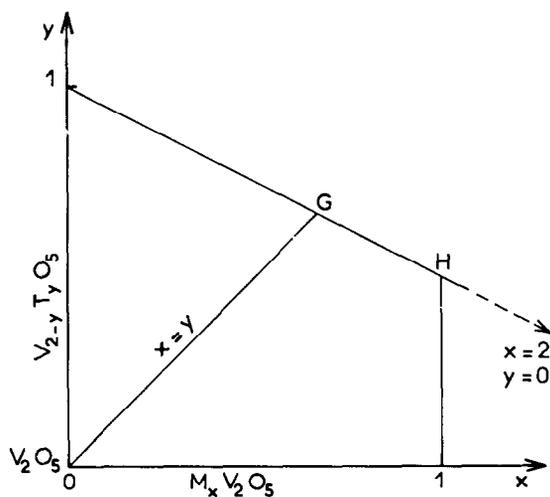


FIG. 2. Représentation des systèmes $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$.

$\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ sont portées par la bissectrice AF du triangle ABC.

Le passage de la série $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ aux séries $\text{M}_x^+\text{V}_{2(1-y)-x}^{5+}\text{V}_{x+y}^{4+}\text{T}_y^{6+}\text{O}_5$ s'effectue par substitution de $y(\text{T}^{6+} + \text{V}^{4+})$ à $2y\text{V}^{5+}$; les points représentatifs se situent donc dans le triangle délimité par le segment AF relatif à $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et le point I correspondant à la composition TVO_5 , qui est l'intersection des droites $\text{V}_2\text{O}_5 - [\text{T}_2\text{O}_5]$ et $(\text{VO}_2)_2 - (\text{TO}_3)_2$ (triangle hachuré de la Fig. 1).

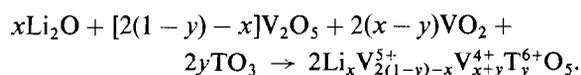
B. Représentation des Systèmes $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$

Le triangle AFI, qui nous intéresse particulièrement, est représenté à la Fig. 2. Les abscisses donnent le taux d'insertion x en élément M, les phases $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ figurent sur l'axe correspondant.

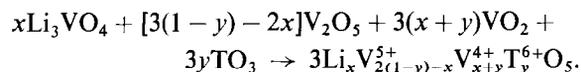
L'axe des ordonnées traduit le taux de substitution y en molybdène ou en tungstène. Il représente les systèmes $\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$.

II. Synthèse et Etude des Bronzes $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$

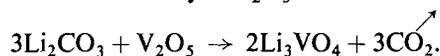
Le schéma réactionnel est théoriquement le suivant:



En fait pour la commodité des manipulations l'orthovanadate Li_3VO_4 a été utilisé de préférence à l'oxyde Li_2O qui est hygroscopique; l'équation de réaction s'écrit alors:



L'orthovanadate de lithium Li_3VO_4 s'obtient aisément à 700°C sous courant d'oxygène par action du carbonate de lithium Li_2CO_3 préalablement desséché sur l'oxyde V_2O_5 :



Toutes les préparations sont effectuées en tubes scellés d'or. Après deux traitements de 24 heures à 650°C séparés par un broyage, les produits obtenus subissent une trempe à l'eau, l'étude des spectres de diffraction X montre que la réaction est alors totale.

III. Domaines d'Existence des Bronzes Mixtes $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$

A. Le Système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

L'étude du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ a fait l'objet d'un mémoire récent (12). Quatre phases de type "bronzes de vanadium" ont été mises en évidence; leurs domaines d'existence à 650°C sont les suivants:

- $0 < x < 0.04$ phase α orthorhombique
- $0.22 \leq x \leq 0.37$ phase β monoclinique
- $0.44 \leq x \leq 0.49$ phase β' monoclinique
- $0.88 \leq x \leq 1$ phase γ orthorhombique

La structure de chacune de ces phases a été déterminée de manière précise.

B. Les Systèmes $\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$

1. La Série $\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$. Lorsque y varie de 0 à 1 l'analyse radiocristallographique permet de mettre en évidence deux phases distinctes:

- $0 < y \leq 0.63$: une solution solide dérivant de V_2O_5 ,
- $0.86 \leq y \leq 1$: une solution solide qui dérive d'une phase VMoO_5 .

Ces résultats relatifs à la première phase sont en bon accord avec ceux de Eick et Kihlberg (13). Les spectres de diffraction X ont été indexés dans le système orthorhombique par analogie avec l'anhydride vanadique (Tableau I).

Les paramètres a, b, c suivent une loi de Vegard, phénomène qu'avait déjà constaté Kihlberg. En fait l'auteur a montré sur un monocristal de composition $\text{V}_{1.40}\text{Mo}_{0.60}\text{O}_5$ que la phase comporte une légère distorsion monoclinique due à un faible déplacement des atomes de vanadium et de molybdène dans leurs polyèdres de coordinence (14).

La phase VMoO_5 a été préparée pour la première fois par Tridot, Tudo, Leman-Delcour, et Nolf

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES
 V_2O_5 , $V_{1.70}Mo_{0.30}O_5$, et $V_{1.90}W_{0.10}O_5$

	V_2O_5	$V_{1.70}Mo_{0.30}O_5$	$V_{1.90}W_{0.10}O_5$
Système	Orthorh.	Orthorh.	Orthorh.
Paramètres (Å)	$a = 11.510 \pm 0.006$ $b = 3.563 \pm 0.002$ $c = 4.369 \pm 0.002$	$a = 11.679 \pm 0.006$ $b = 3.600 \pm 0.002$ $c = 4.260 \pm 0.002$	$a = 11.575 \pm 0.006$ $b = 3.580 \pm 0.002$ $c = 4.323 \pm 0.002$
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>
$d_{obs.} (\pm 0.02)$	3.38	3.60	3.60
d_x	3.40	3.62	3.62
Z	2	2	2

(15). Sa structure analogue à celle de $MoPO_5$ a été déterminée par Eick et Kihlberg (16). Elle est formée de chaînes d'octaèdres VO_6 reliées entre elles par des tétraèdres MoO_4 .

Au Tableau II sont comparées les données cristallographiques relatives à la solution solide pour $y = 0.90$ et $y = 1$.

2. *La Série $V_{2-y}W_yO_5$* . Il existe comme pour le molybdène une solution solide de type V_2O_5 ; son domaine d'existence est cependant nettement moins important: $0 \leq y \leq 0.15$. Le spectre de poudre indexé pour $y = 0.10$ a permis de déterminer les paramètres a , b , et c de la maille correspondante (Tableau I). La variation des paramètres a , b , c , ainsi que celle du volume V de la maille en fonction de y sont représentées à la Fig. 3. Les paramètres suivent une loi de Vegard.

Aucune phase isotype de $VMoO_5$ n'a été mise en évidence. Mais une phase originale de composition

$W_{0.60}V_{2.40}O_7$ et de symétrie quadratique a été isolée dans le système $V_2O_5-WO_3-VO_2$; sa structure a fait l'objet d'une étude approfondie (17).

C. Domaines d'Existence des Phases $Li_xV_{2-y}T_yO_5$

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence des phases dérivées des bronzes oxygénés de vanadium. Les domaines d'existence sont donnés aux Figs. 4 et 5.

1. *Phase α* . La phase $Li_xV_{2-y}T_yO_5 \alpha$ résulte de l'insertion d'ions Li^+ dans le réseau de la solution solide de type V_2O_5 . Elle est délimitée par les segments qui représentent celle-ci et $Li_xV_2O_5 \alpha$. Nous avons rassemblé au Tableau III les données cristallographiques de cette phase.

2. *Phases β et β'* . A côté d'un large domaine monophasé B nous avons observé un domaine biphasé où coexistent les deux phases β et β' . Au fur et à mesure que y augmente, ce domaine se rétrécit

TABLEAU II
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES
 $VMoO_5$ et $V_{1.10}Mo_{0.90}O_5$

	$VMoO_5$	$V_{1.10}Mo_{0.90}O_5$
Système	Quadr.	Quadr.
Paramètres (Å)	$a = 6.608 \pm 0.004$ $c = 4.265 \pm 0.002$	$a = 6.608 \pm 0.004$ $c = 4.278 \pm 0.002$
Groupe spatial	<i>P4/n</i>	<i>P4/n</i>
$d_{obs.} (\pm 0.02)$	4.02	3.96
d_x	4.06	3.96
Z	2	2

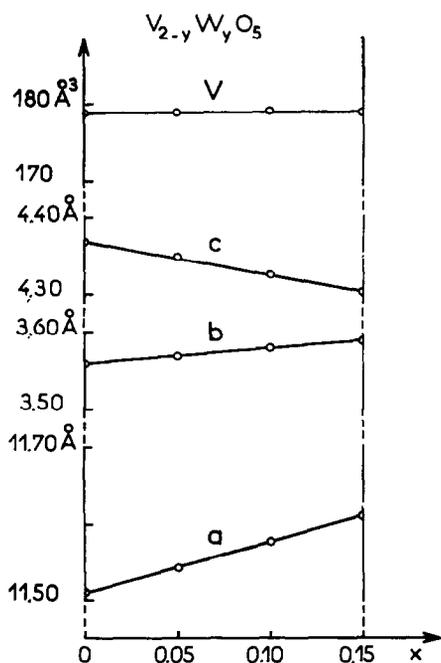


FIG. 3. Variation des paramètres de la phase $\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5$.

3. *Domaine de la Phase B.* Nous avons isolé après fusion à 720°C un monocristal d'une phase de composition $\text{Li}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{Mo}_{0.30}\text{O}_5$ appartenant au

domaine B. Les paramètres déterminés sur les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis d'indexer son spectre de poudre, voisin de ceux de β et de β' , dans le système monoclinique.

Nous avons rassemblé au Tableau IV les données cristallographiques relatives aux deux phases $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5\text{B}$ ($\text{T} = \text{Mo}, \text{W}$; $x = y = 0.30$). Elles sont isotypes l'une et l'autre de la phase $\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5\beta$.

La Fig. 6 représente l'évolution des paramètres, ainsi que celle du volume de la maille élémentaire, dans le cas du molybdène et du tungstène. Les variations observées en fonction de x sont très sensibles, mais continues, elles impliquent bien la présence d'une phase unique B.

4. *Evolution du Mécanisme d'Insertion. Interprétation des Variations des Paramètres de la Maille Cristalline dans le Domaine B.* Comme nous l'avons précisé dans un précédent mémoire (12), le passage de la phase β à la phase β' au sein de la série $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ résulte de la migration des ions lithium des sites Li_1 , où ils sont entourés de sept oxygènes, vers les sites Li_3 de coordinence tétraédrique (Fig. 7). Cette évolution entraîne une nette diminution du paramètre a et de l'angle β , alors que les paramètres b et c augmentent très légèrement. Les phases β et β' sont séparées par un domaine biphasé $\beta + \beta'$.

Une évolution semblable s'effectue au sein de la phase B. Mais grâce au remplacement d'une partie

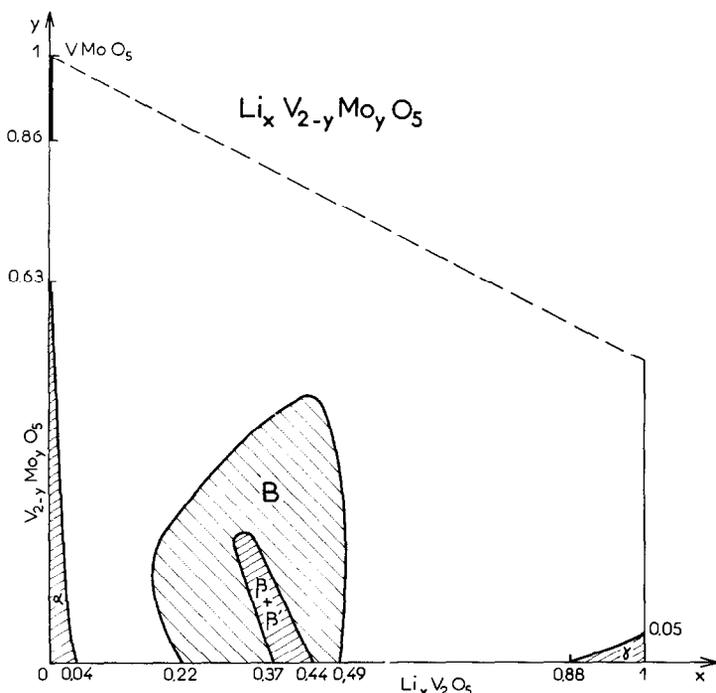
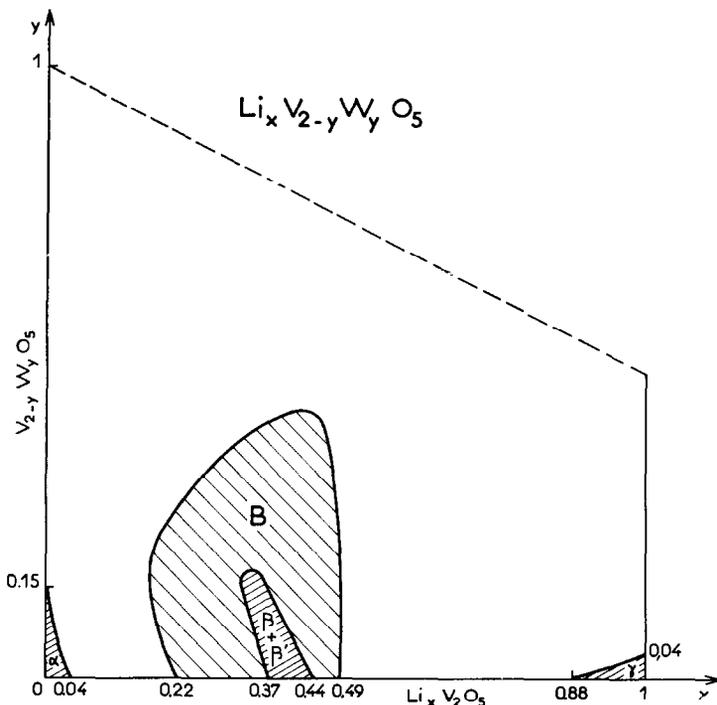


FIG. 4. Domaines d'existence dans le système $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$

FIG. 5. Domaines d'existence dans le système $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5$.

du vanadium par le molybdène ou le tungstène, qui entraînent une dilatation de la maille, le domaine biphasé devient plus étroit au fur et à mesure que y augmente pour finalement disparaître: l'évolution au lieu d'être discontinue, s'effectue alors continûment au sein du domaine unique B.

Nous avons étudié l'évolution des paramètres au sein des phases $\text{Li}_{0.25}\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$ (Fig. 8). La légère augmentation de a observée pour les faibles

valeurs de y s'explique par la dilatation de la maille due à l'introduction du molybdène. a diminue ensuite par suite de la migration de quelques ions lithium des sites Li_1 vers les sites Li_3 , ceux-ci restant cependant minoritaires. L'accélération observée pour l'évolution de l'angle β s'explique de la même manière.

Les migrations du lithium sont d'autant plus nombreuses que x est plus grand, c'est-à-dire que le

TABLEAU III

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES
 $\text{Li}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_5\alpha$, $\text{Li}_{0.04}\text{V}_{1.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_5\alpha$, $\text{Li}_{0.03}\text{V}_{1.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_5\alpha$

	$\text{Li}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_5\alpha$	$\text{Li}_{0.04}\text{V}_{1.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_5\alpha$	$\text{Li}_{0.03}\text{V}_{1.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_5\alpha$
Système	Orthorh.	Orthorh.	Orthorh.
Paramètres (Å)	$a = 11.460 \pm 0.006$ $b = 3.554 \pm 0.002$ $c = 4.368 \pm 0.002$	$a = 11.485 \pm 0.006$ $b = 3.561 \pm 0.002$ $c = 4.357 \pm 0.002$	$a = 11.531 \pm 0.006$ $b = 3.569 \pm 0.002$ $c = 4.364 \pm 0.002$
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>
$d_{\text{obs.}} (\pm 0.02)$	3.38	3.40	3.42
d_x	3.40	3.43	3.44
Z	2	2	2

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES
 $\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5\beta$, $\text{Li}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{Mo}_{0.30}\text{O}_5\text{B}$, $\text{Li}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{W}_{0.30}\text{O}_5\text{B}$

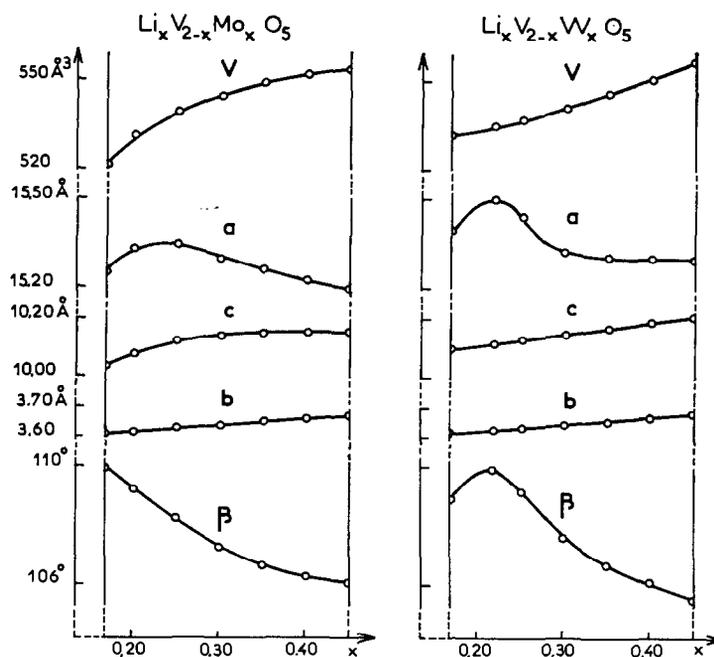
	$\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5\beta$	$\text{Li}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{Mo}_{0.30}\text{O}_5\text{B}$	$\text{Li}_{0.30}\text{V}_{1.70}\text{W}_{0.30}\text{O}_5\text{B}$
Système	Monocl.	Monocl.	Monocl.
Paramètres	$a = 15.464 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.599 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 10.068 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $\beta = 110^\circ 56' \pm 15'$	$a = 15.298 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.647 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 10.148 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $\beta = 107^\circ 43' \pm 15'$	$a = 15.340 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.653 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 10.144 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $\beta = 107^\circ 46' \pm 15'$
Groupe spatial	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
$d_{\text{obs}} (\pm 0.02)$	3.62	3.62	4.15
d_x	3.65	3.65	4.16
Z	6	6	6

nombre de sites Li_1 occupés au départ est plus important. Lorsque x est suffisamment important, une véritable démixtion apparaît dans la zone de migration: pour $x = 0.32$ nous observons un domaine biphasé lorsque $0.18 < y < 0.21$.

La Fig. 9 montre que lorsque y est constant ($y = 0.25$), le paramètre a décroît très rapidement avec x croissant, la totalité des ions Li^+ migrant vers

les sites Li_3 . A partir de $x = 0.33$ le paramètre varie moins sensiblement, le changement de site étant pratiquement terminé.

Le domaine B est donc caractérisé par la possibilité de rencontrer les ions Li^+ dans les deux types de sites. L'évolution de Li_1 vers Li_3 est favorisée par l'accroissement de y , mais comme il était à prévoir en raison de la proximité des ions situés en Li_1 , elle

FIG. 6. Variations des paramètres de $\text{Li}_x\text{V}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_5\text{B}$ ($\text{T} = \text{Mo}$ ou W) en fonction de x .

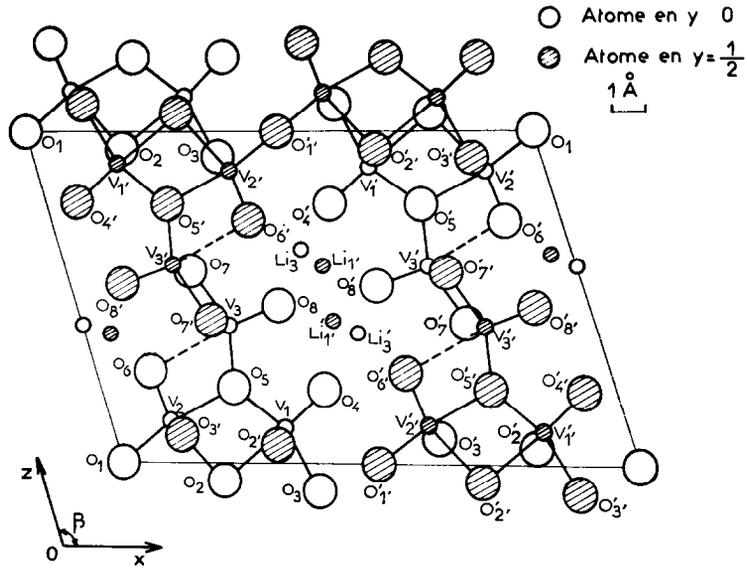


FIG. 7. Projection de la structure des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et β' sur le plan xOz .

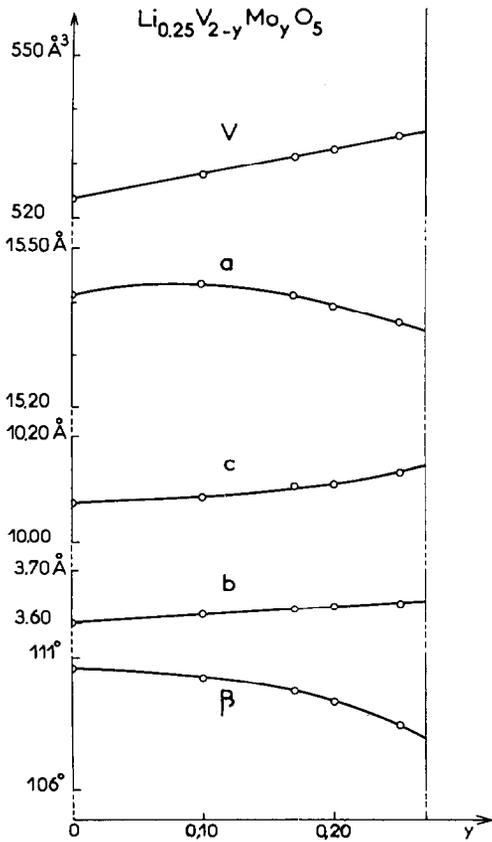


FIG. 8. Variation des paramètres de la phase $\text{Li}_{0.25}\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta$ en fonction de y .

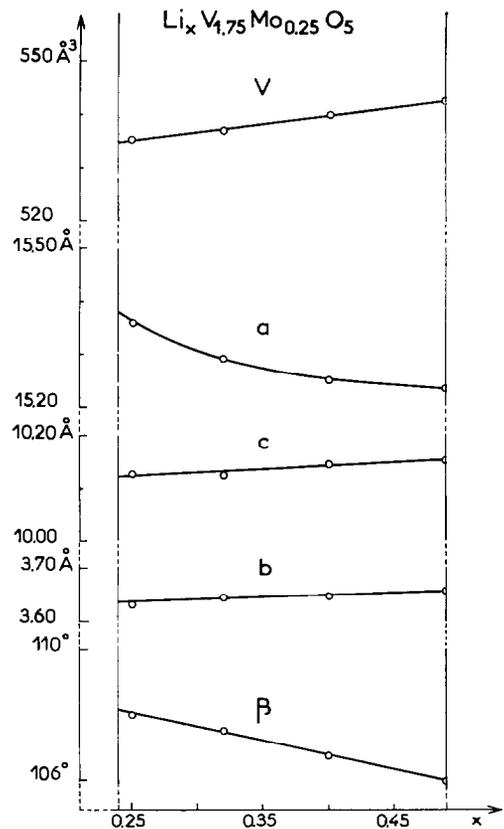


FIG. 9. Variation des paramètres de la phase $\text{Li}_x\text{V}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_5\beta$ en fonction de x .

dépend essentiellement du nombre d'ions lithium présents: leur multiplication la favorise très sensiblement.

5. *Phase γ* . Nous avons observé un petit domaine pour la phase γ . Nous constatons que pour $x = 1$ le taux de substitution est maximum ($y = 0.05$ dans le cas du molybdène et $y = 0.04$ dans le cas du tungstène).

Bibliographie

1. J. GALY, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux (1966).
2. M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux (1967).
3. A. CASALOT, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux (1968).
4. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD ET A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.* **1**, 45 (1966).
5. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD ET A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.* **1**, 95 (1966).
6. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1341 (1969).
7. P. HAGENMULLER, "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids," p. 91. North Holland, Amsterdam, 1970.
8. P. HAGENMULLER, "Progress in Solid State Chemistry," Vol. 5. Pergamon, London, 1970.
9. A. CASALOT, D. LAVAUD, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **2**, 544 (1970).
10. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 349 (1970).
11. J. B. GOODENOUGH, "Progress in Solid State Chemistry," Vol. 5. Pergamon, London, 1970).
12. J. GALY, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Minér.*, en cours de parution.
13. H. A. EICK ET L. KIHNBORG, *Nature* **211**, 515 (1966).
14. L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2495 (1967).
15. G. TRIDOT, J. TUDO, G. LEMAN-DELCOUR, ET M. NOLE, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 3410 (1965).
16. H. A. EICK ET L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **20**, 722 (1966).
17. J. DARRIET ET J. GALY, à paraître.