

Etudes électrique et Raman de borotungstates et de boromolybdates de lithium vitreux

ALAIN LEVASSEUR, MOHAMED KBALA, MARIANO SANZ,* ET MICHEL COUZI†

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., 33405 Talence Cedex, *Laboratoire de Chimie Minérale, 33405 Talence Cedex, et †Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (associé au CNRS), 33405 Talence Cedex*

Received August 3, 1982; in revised form November 16, 1982

Conductivity studies of glasses obtained from the $B_2O_3-Li_2O-Li_2MoO_4$ and $B_2O_3-Li_2O-Li_2WO_4$ systems have been carried out. The presence of the transition element in tetrahedral coordination and with two different oxidation states is discussed. A Raman spectroscopy study shows that the MoO_4 or WO_4 tetrahedra are slightly compressed by the network forming lattice.

Une étude de la conductivité des verres obtenus à partir des systèmes $B_2O_3-Li_2O-Li_2MoO_4$ et $B_2O_3-Li_2O-Li_2WO_4$ a été effectuée. L'élément de transition, en coordination tétraédrique comporte deux degrés d'oxydation dont la présence simultanée est discutée. Une analyse des matériaux par spectroscopie Raman montre que les tétraèdres MoO_4 ou WO_4 sont légèrement comprimés par le réseau formateur.

La recherche d'électrolytes solides dont l'ion mobile est le lithium, entreprise au laboratoire depuis plusieurs années a permis d'isoler des familles de matériaux cristallisés et vitreux dans les systèmes $B_2O_3-Li_2O-Li_nX$ ($n = 1, X = F, Cl, Br, I; n = 2, X = SO_4; n = 3, X = PO_4$) (1-3). Les meilleurs de ceux-ci ont une conductivité atteignant $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 300°C . Ils ont une bonne stabilité chimique et électrochimique.

Dans une nouvelle étape, il nous a semblé intéressant d'étudier des boromolybdates et des borotungstates de lithium vitreux. La présence dans un verre d'un élément de transition susceptible de comporter deux degrés d'oxydation différents, permettait d'escompter dans certaines conditions une conductivité électronique. Associée aux propriétés de conductivité ionique de ce

type de matériau, elle pouvait donner naissance à des verres conducteurs mixtes. Ceux-ci font l'objet de ce travail.

Préparation

Les verres sont obtenus par fusion à 1000°C à l'air, suivie d'une trempe, de mélanges en proportions convenables des oxydes B_2O_3 , Li_2O (que peuvent remplacer $LiOH$ ou Li_2CO_3), et de molybdate ou de tungstate de lithium. Un recuit est effectué à l'air à une température inférieure de 30°C à la température de transition T_g , de façon à éliminer les tensions internes. Nous avons vérifié qu'aucune perte par volatilisation n'avait eu lieu au cours de la fusion. Les dosages du lithium, du bore ainsi que des groupements MoO_4 ou WO_4 confirment que les verres obtenus ont une composition analogue à celle des mélanges de départ.

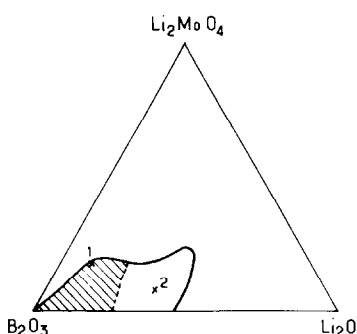


FIG 1. Domaine vitreux obtenu dans le système $B_2O_3-Li_2O-Li_2MoO_4$ (partie hachurée: verres colorés).

Les Figures 1 et 2 montrent les domaines vitreux mis en évidence dans les systèmes $B_2O_3-Li_2O-Li_2MoO_4$ et $B_2O_3-Li_2O-Li_2WO_4$. Dans les deux cas, les verres, recristallisent vers $480^\circ C$ et ont une température de transition vitreuse voisine de $450^\circ C$.

Deux types de verres ont été obtenus. Lorsque $x \leq 0,35$ (pour $y < 0,4$ environ) les verres $B_2O_3, xLi_2O, yLi_2MO_4$ ($M = Mo$ ou W) sont légèrement colorés en brun, et ce d'autant plus que la teneur en Li_2MO_4 ($M = Mo, W$) est plus importante. Lorsque les verres sont plus riches en oxyde alcalin ($x > 0,35$) cette coloration disparaît et l'on obtient des verres parfaitement transparents (Figs. 1 et 2 parties non hachurées). Les compositions sont données en moles (pour 1 mole de B_2O_3).

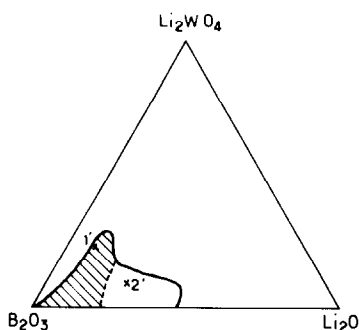
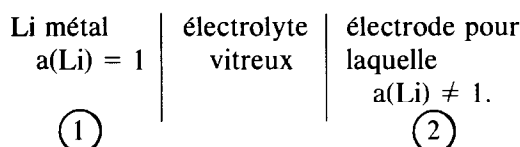


FIG. 2. Domaine vitreux obtenu dans le système $B_2O_3-Li_2O-Li_2WO_4$ (partie hachurée: verres colorés).

Mise en évidence de la conductivité mixte

La méthode de la force électromotrice décrite en détail dans un travail précédent a été utilisée (4). Elle consiste à réaliser une pile de concentration en élément mobile (lithium). La chaîne électrochimique utilisée est la suivante:



L'activité chimique du lithium dans le compartiment (2) est fixée de deux manières: d'une part grâce à un amalgame contenant une fraction molaire de lithium égale à 0,013 dont l'activité est $75,5 \cdot 10^{-18}$ à 298 K (5). La f.e.m. calculée est alors de 0,952 V; d'autre part avec une électrode constituée d'un mélange de cuivre, de chlorure de lithium et de chlorure cuivreux. L'activité du lithium est fixée grâce à l'équilibre thermodynamique suivant:



La f.e.m. calculée est de 2,75 V à 298 K.

Lorsque la f.e.m. mesurée est stable, réversible et égale à celle calculée on peut affirmer que la conductivité électronique σ_e est négligeable devant la conductivité ionique σ_i . Dans ce cas le nombre de transport ionique

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \approx 1.$$

Une f.e.m. mesurée, notablement inférieure à celle calculée est l'indication d'une conduction mixte ($t_i < 1$). Une conductivité purement électronique donnerait une f.e.m. nulle. A titre d'exemple le tableau I donne les f.e.m. calculées et mesurées à 298 K pour quelques verres.

D'une manière générale pour les verres considérés:

lorsque $x > 0,35$ la conductivité est purement ionique ($t_i \approx 1$);

TABLEAU I
f.e.m. CALCULÉES ET MESURÉES À 298 K POUR
QUELQUES VERRES À L'AIDE DE LA CHAÎNE
ÉLECTROCHIMIQUE Li-VERRE-CuCl, LiCl, Cu.

N°	Verres	f.e.m. calculées	f.e.m. mesurées
1	B ₂ O ₃ , 0,14Li ₂ O, 0,28Li ₂ MoO ₄	2,75 ± 0,02 V	1,38 V
2	B ₂ O ₃ , 0,71Li ₂ O, 0,28Li ₂ MoO ₄	2,75 ± 0,02 V	2,74 V
1'	B ₂ O ₃ , 0,14Li ₂ O, 0,36Li ₂ WO ₄	2,75 ± 0,02 V	1,48 V
2'	B ₂ O ₃ , 0,43Li ₂ O, 0,14Li ₂ WO ₄	2,75 ± 0,02 V	2,74 V

lorsque $x < 0,35$ la conductivité est mixte ($t_i < 1$).

Dans ce dernier cas la présence de molybdène ou de tungstène + V a été mise en évidence sans ambiguïté par RPE. Ce résultat peut s'expliquer par une légère perte d'oxygène lors de l'élaboration des verres.

Etude de la conductivité ionique

Seuls ont été considérés les verres transparents pour lesquels $t_i = 1$ ($x > 0,35$).

La conductivité ionique a été déterminée en courant alternatif entre 10^{-3} et 10^4 Hz par la méthode des impédances complexes. Les échantillons utilisés sont des plaquettes rectangulaires taillées dans des blocs de verre à l'aide d'outils diamantés. Des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures ont été réalisées entre 20 et 400°C.

Les courbes représentant la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue sont des droites.

La conductivité mixte ($t_i < 1$, $x \leq 0,35$) fera l'objet d'un article ultérieur. La conductivité vérifie donc la relation $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$, où σ_0 et ΔE ont leur signification habituelle.

Les figures 3 et 4 donnent la variation de la conductivité à 300°C en fonction de y . Elle est tout à fait semblable à celle observée antérieurement pour des verres comportant un halogénure ou le sulfate de lith-

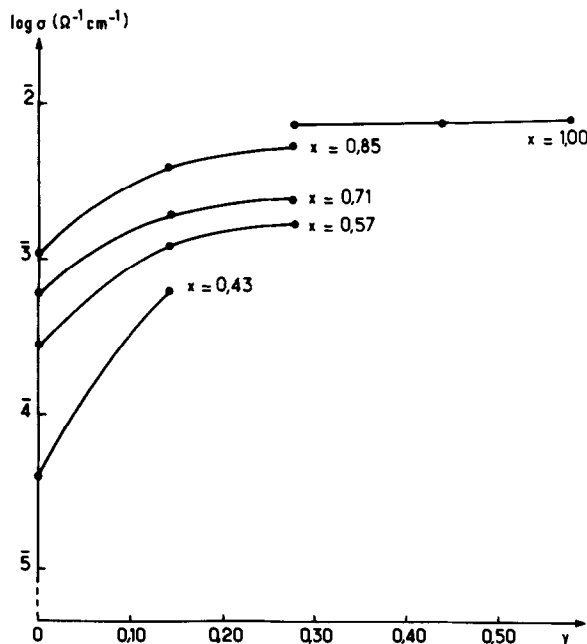


FIG. 3. Variation du logarithme de la conductivité ionique à 300°C des verres B₂O₃, xLi₂O, yLi₂MoO₄ en fonction du taux y en Li₂MoO₄ ($x > 0,35$).

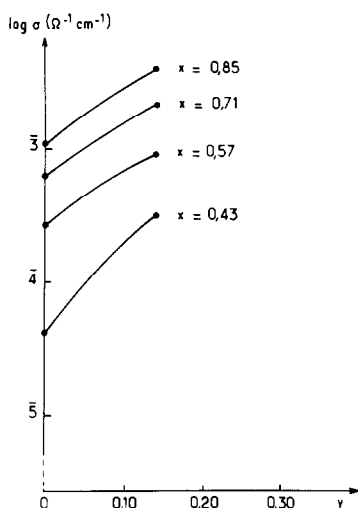


FIG. 4. Variation du logarithme de la conductivité ionique à 300°C des verres $B_2O_3, xLi_2O, yLi_2WO_4$ en fonction du taux y en Li_2WO_4 ($x > 0,35$).

ium (1-3). L'énergie d'activation est voisine de 0,60 eV.

Etude par spectroscopie Raman

1. Partie Expérimentale

Les échantillons vitreux ont été taillés en forme de parallélépipèdes de $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$

environ dont les surfaces étaient soigneusement polies avant chaque enregistrement.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre CODERG T 800 (triple monochromateur) équipé d'un laser à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS modèle 171. Nous avons utilisé la raie d'émission à 5145 Å avec une puissance incidente de 500 mW environ. La résolution est de 2 à 3 cm^{-1} selon les cas. La détection est assurée par un photomultiplicateur RCA refroidi et couplé à un système de comptage de photons.

2. Résultats et discussion

Les spectres des verres contenant des groupements MoO_4 ou WO_4 sont tout à fait semblables. Seuls seront représentés ceux relatifs aux verres du système $B_2O_3-Li_2O-Li_2WO_4$.

Les raies caractéristiques des groupements WO_4 en solution aqueuse et dans Li_2WO_4 sont reproduites à la figure 5. Les modes normaux de vibrations dans un tétraèdre sont donnés à la figure 6. Les spectres relatifs aux verres du système $B_2O_3-Li_2O$ dont l'étude détaillée a été publiée par ailleurs (6) apparaissent à la figure 7.

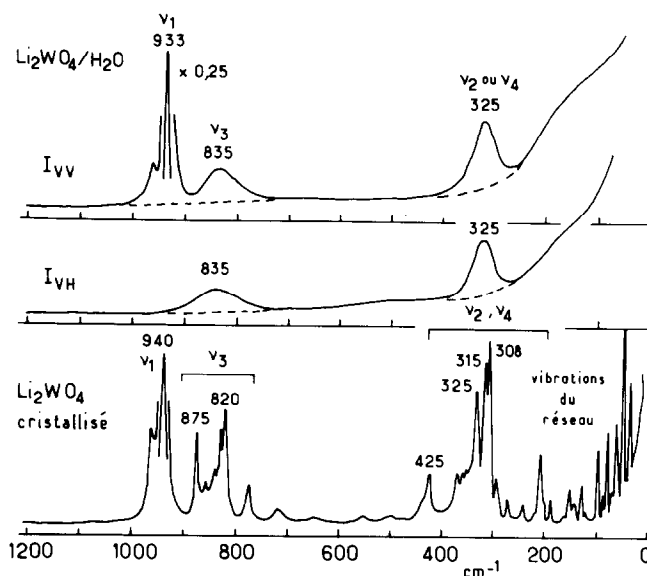


FIG. 5. Spectres de diffusion Raman de Li_2WO_4 (0,5 M) en solution aqueuse et de Li_2WO_4 cristallisé.

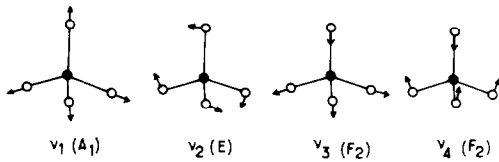


FIG. 6. Modes normaux de vibrations dans un tétraèdre.

Il faut rappeler ici que la raie à 806 cm^{-1} caractérise les vibrations de "respiration" des cycles boroxol (cycles à six chaînons ne comportant que des atomes de bore en coordinence 3). Lorsque le taux en Li_2O augmente cette raie disparaît au profit d'une autre à $770\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations de cycles di-, tri-, ou tétra-borate (comportant des atomes de bore à la fois aux coordinences 3 et 4).

D'une façon générale tous les spectres obtenus correspondent à la superposition des bandes de diffusion du verre B_2O_3 , $x\text{Li}_2\text{O}$ et de celles des anions tétraédriques WO_4^{2-} (fig. 8–12). Ces derniers sont caractérisés par quatre raies situées respectivement à $980\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ (ν_1) (très fortement

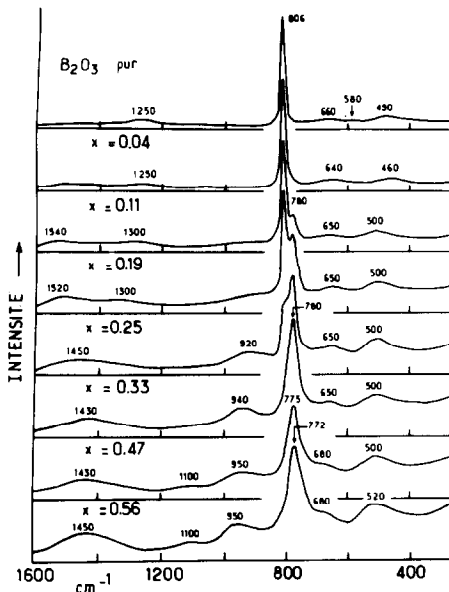


FIG. 7. Spectres de diffusion Raman des verres de composition $\text{B}_2\text{O}_3, x\text{Li}_2\text{O}$.

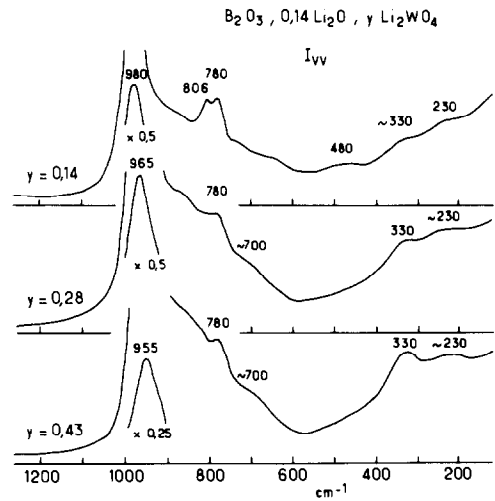


FIG. 8. Spectres de diffusion Raman polarisés (I_{VV}) des verres de composition $\text{B}_2\text{O}_3, 0,14\text{Li}_2\text{O}, y\text{Li}_2\text{WO}_4$.

polarisée) à $910\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ (ν_3) 325 cm^{-1} et 250 cm^{-1} (ν_2 et ν_4) (dépolariées). Elles correspondent bien aux quatre modes de vibrations attendus pour un édifice tétraédrique WO_4 isolé (fig. 6) et non déformé.

Signalons toutefois que des glissements de fréquences importants, ou des variations d'intensité relatives de ces raies sont observés lorsque les taux x en Li_2O et y en Li_2WO_4 augmentent (Fig. 8 à 12). On note

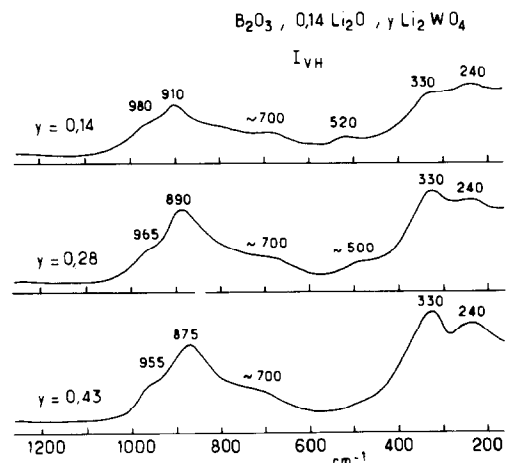


FIG. 9. Spectres de diffusion Raman dépolariés (I_{VH}) des verres de composition $\text{B}_2\text{O}_3, 0,14\text{Li}_2\text{O}, y\text{Li}_2\text{WO}_4$.

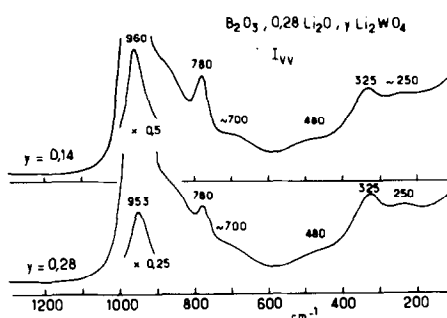


FIG. 10. Spectres de diffusion Raman polarisés (I_{VV}) des verres de composition $B_2O_3, 0,28 Li_2O, y Li_2WO_4$.

en particulier, lorsque, $0 < x \leq 0,43$, un déplacement progressif du mode ν_1 de 980 cm^{-1} ($x = 0,14$) à 953 cm^{-1} ($x = 0,43$) pour une concentration $y = 0,14$ fixée (fig. 11). Le mode ν_3 subit des variations encore plus importantes, de 910 cm^{-1} à 870 cm^{-1} (fig. 9, 12). Corrélativement on observe une diminution progressive de l'intensité de la bande à 250 cm^{-1} (ν_2 ou ν_4) jusqu'à sa dis-

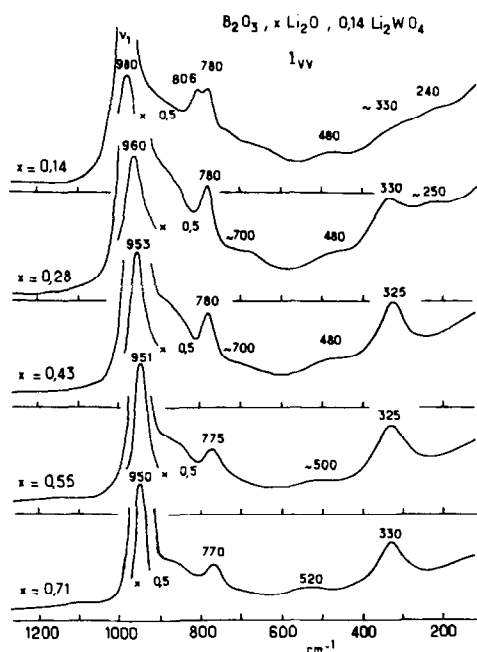


FIG. 11. Spectres de diffusion Raman polarisés (I_{VV}) des verres de composition $B_2O_3, x Li_2O, 0,14 Li_2WO_4$.

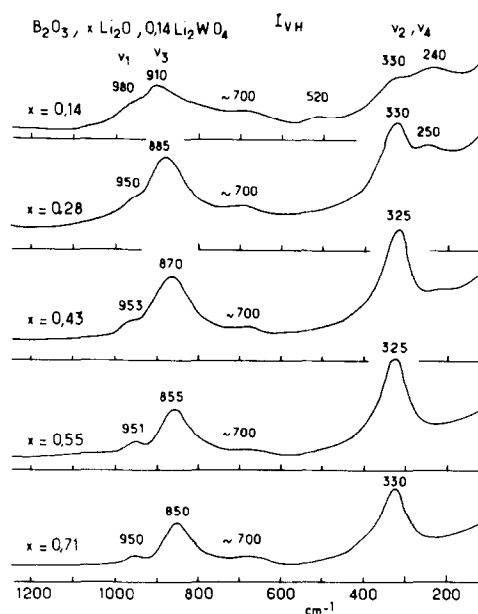


FIG. 12. Spectres de diffusion Raman dépolariés (I_{VH}) des verres de composition $B_2O_3, x Li_2O, 0,14 Li_2WO_4$.

parition totale à $x = 0,43$ (fig. 11 et 12). Lorsque $0,55 \leq x \leq 0,71$, le spectre des ions WO_4^{2-} observé dans les verres (Fig. 11, 12) est analogue à celui d'une solution aqueuse de Li_2WO_4 (7) où trois raies seulement, à 933 cm^{-1} (ν_1) 835 cm^{-1} (ν_3) et 325 cm^{-1} (ν_2 ou ν_4), peuvent être détectées (fig. 5).

Ces effets ne sauraient être expliqués par la présence de tungstène + V; l'évolution des spectres observés étant en fait indépendante de la coloration. La concentration en tungstène + V doit rester en tout état de cause très faible (inférieure à quelques %) puisque les espèces WO_4^{3-} correspondantes ne peuvent être détectées par spectroscopie Raman. En effet en raison de la présence de tungstène + V dans des édifices WO_4 on s'attendrait à observer un affaiblissement des liaisons W-O. Or c'est pour les faibles taux en Li_2O où le tungstène + V est le plus abondant, qu'une augmentation des fréquences ν_1 et ν_3 des ions WO_4^{2-} est observée (fig. 11) par rapport à celles que donne l'ion

WO_4^{2-} en solution aqueuse (fig. 5), ce qui traduit au contraire un renforcement des liaisons W–O. Il en serait de même d'une éventuelle présence de tungstène +V en quantité notable en site octaédrique: on devrait observer, outre une importante diminution de la fréquence du mode symétrique ν_1 , la présence de nouveaux modes de vibration caractérisant les liaisons entre octaèdres, donc des modifications considérables des spectres. D'autre part, il n'est pas non plus envisageable d'invoquer, comme dans le cas des phosphates (3), la possibilité d'une "réaction" des ions WO_4^{2-} avec la matrice bore–oxygène conduisant, par exemple à la création de ponts W–O–B ou encore d'ions du type $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$: comme nous l'avons signalé, les spectres observés caractérisent toujours des entités WO_4 tétraédriques isolées et le verre de base $\text{B}_2\text{O}_3, x\text{Li}_2\text{O}$.

Des considérations d'ordre stérique semblent être seules à même d'expliquer le phénomène observé.

Lorsqu'on introduit des ions WO_4^{2-} , très volumineux, dans le réseau très covalent formé en grande majorité de cycles "boroxol" ($x = 0,14$) ils sont fortement comprimés. Les vibrations ν_1 et ν_3 correspondant à des déplacements atomiques dans l'axe des liaisons (fig. 6) sont plus perturbées que les modes de déformation ν_2 et ν_4 . Cet effet de "compression" entraînent cependant l'exaltation de l'intensité de l'un de ces modes de déformation (ν_2 ou ν_4) situé à 250 cm^{-1} , invisible dans le spectre de la solution aqueuse. Lorsque x croît ($0,43 \leq x \leq 0,71$), le nombre de tétraèdres BO_4 augmente, des cassures apparaissent dans le réseau vitreux dont la covalence décroît alors fortement. Les tétraèdres WO_4 y trouvent beaucoup plus naturellement leur place et les contraintes qu'ils subissent diminuent; leur spectre est alors analogue à celui observé en solution aqueuse.

En accord avec cette interprétation, signalons que de tels effets n'ont pu être

détectés avec les ions SO_4^{2-} (2) beaucoup plus petits et plus rigides que les édifices WO_4 . Les distances soufre–oxygène (1,49 Å) sont en effet du même ordre de grandeur que les distances bore–oxygène (1,48 Å) dans un tétraèdre BO_4 et bien inférieures aux distances tungstène–oxygène (1,80 Å).

Discussion

Comme précédemment indiqué, la présence du molybdène ou du tungstène +V dans les verres colorés (à faible teneur en Li_2O) a pu être démontrée sans ambiguïté par RPE et sans que les spectres obtenus puissent permettre de déterminer le type de coordinence de ces cations. Dans les verres transparents en revanche, l'absence du signal RPE indique que l'élément de transition est entièrement au degré +VI.

La présence du molybdène ou du tungstène +V en coordinence tétraédrique pour de faibles teneurs en oxyde alcalin peut s'expliquer par des considérations sur liaison chimique.

Le recouvrement des orbitales de deux atomes donne naissance à deux orbitales moléculaires. Le caractère covalent est d'autant plus grand que le recouvrement des orbitales atomiques est plus important et que la différence d'énergie entre les orbitales des deux atomes (lorsqu'ils sont de nature différente) est plus faible. Dans les oxydes des éléments de transition, l'accroissement du degré d'oxydation entraîne une diminution de l'énergie des orbitales cationiques par rapport à celle des anions. Ce facteur, joint à la diminution de la taille de l'ion, favorise le passage à une coordinence tétraédrique. Aux degrés 2+, 3+, 4+, les ions de transition 3d présentent le plus souvent une coordinence octaédrique en raison d'une plus grande stabilité due au champ des ligandes. Dans les vanadates, les chromates V ou VI les manganates V, VI ou VII en revanche, la coordinence est le plus souvent tétraédrique; c'est aussi le

cas généralement des tungstates et des molybdates +VI.

Dans les oxydes doubles $A_xM_yO_z$, le caractère covalent de la liaison formée par l'oxygène avec un élément M est fortement influencé par la nature du second élément. Le caractère covalent est renforcé si l'élément A est très électropositif, et ce d'autant plus que le nombre de cations A est plus élevé (8).

Il est raisonnable de penser qu'il en est de même pour nos verres. La présence des atomes de lithium qui accroît la charge négative des atomes d'oxygène renforce la covalence des liaisons Mo-O ou W-O, donc favorise le degré VI (absence d'électron d sur le niveau antiliant de l'orbitale moléculaire correspondante). En revanche, lorsqu'il y a peu de lithium, la liaison, qui est alors moins covalente, permet la présence d'un électron d sur le niveau antiliant et favorise ainsi l'apparition du degré +V.

L'étude par spectroscopie Raman a cependant montré qu'il n'était présent qu'en faible quantité. La compression des tétraèdres MO_4 tend à renforcer les liaisons M-O et s'oppose ainsi au phénomène précédent en est vraisemblablement la cause, de même qu'elle semble impliquer la présence

de molybdène ou de tungstène + V en coordination tétraédrique.

Remerciements

Nous remercions René Berger pour les mesures RPE, Claude Fouassier pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec lui et la Commission des Communautés Européennes pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.

Bibliographie

1. A. LEVASSEUR, J. C. BRETHOUS, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **14**, 921 (1979).
2. A. LEVASSEUR, M. KBALA, J. C. BRETHOUS, J. M. RÉAU, M. COUZI, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Comm.* **32**, 839 (1979).
3. A. LEVASSEUR, R. OLAZCUAGA, M. KBALA, M. ZAHIR, M. COUZI, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Ionics* **2**, 205 (1981).
4. J. C. BRETHOUS ET A. LEVASSEUR, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).
5. R. HULTGREN, L. R. ORR, ET K. K. KELLEY, "Selected values of thermodynamic properties of metal alloys," Wiley, New York (1963, rev. 1970).
6. M. IRION, M. COUZI, A. LEVASSEUR, J. M. RÉAU ET J. C. BRETHOUS, *J. Solid State Chem.* **31**, 285 (1980).
7. N. WEINSTOCK, H. SCHULZE ET A. MÜLLER, *J. Chem. Phys.* **59**, 5063 (1973).
8. C. FOUASSIER, Chemical and physical aspects of catalytic oxidation, *CNRS* **271** (1979).