

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS β -LiMoO₂AsO₄ ET Li(MoO₂)₂O(AsO₄)

M. Hajji, M. F. Zid*

*Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis El-Manar, 2092 El-Manar II, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 30 Mai 2005, accepté le 27 Avril 2006)

RÉSUMÉ : L'objet de ce travail est l'étude de la conductivité ionique de deux composés β -LiMoO₂AsO₄ et Li(MoO₂)₂O(AsO₄). La présence des larges cavités dans le premier composé et des sites vacants dans l'espace inter couches du deuxième composé permettent d'estimer que le cation Li⁺ peut se déplacer à travers le réseau de ces oxydes. En effet, notre étude montre que le composé β -LiMoO₂AsO₄ est un conducteur faible. Par contre, le composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) appartient à la classe des bons conducteurs ioniques.

Mots clés : Composés au lithium, Structures ouvertes, Conduction ionique

ABSTRACT: The aim of this work is the ionic conductivity study of the two compounds β -LiMoO₂AsO₄ and Li(MoO₂)₂O(AsO₄). The presence of the wide cavities in the first compound and the sites vacant in the interlayer space of the second compound allow considering that the cation Li⁺ can move through the network of these oxides. Indeed, our study shows that the compound β -LiMoO₂AsO₄ is a weak ionic conductor. On the other hand, the Li(MoO₂)₂O(AsO₄) compound belongs to the class of the good ionic conductor.

Keywords: Lithium compound, Open framework, Ionic conduction

INTRODUCTION:

Les matériaux à structure ouverte, en particulier les oxydes mixtes au lithium, constituent un vaste domaine de recherche dans lequel travaille actuellement un grand nombre de laboratoires dans le monde. Bien que diverses études sur des composés à charpente covalente formée d'octaèdres et de tétraèdres aient débuté il y a plus d'une trentaine d'années, ce domaine est loin d'être entièrement exploré et fait l'objet de travaux présentant des intérêts fondamentaux que pratiques. Ces matériaux présentent des propriétés physiques intéressantes tels que la conductivité ionique [1, 2], l'échange d'ion [3] ou bien magnétique [4, 5]...

En effet, les oxydes au lithium sont de plus en plus utilisés dans les batteries qui alimentent déjà de nombreux équipements portables et intéressent chaque jour de nouveaux champs d'application.

C'est dans ce cadre, que nous avons choisi l'investigation du système Li₂O-MoO₃-As₂O₅. Nos tentatives de synthèse ont abouti à deux nouveaux matériaux. Le premier est une deuxième forme allotropique du composé LiMoO₂AsO₄ que nous avons appelée la forme β [6]. Le deuxième étant de formulation Li(MoO₂)₂O(AsO₄) [7].

L'étude structurale réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal à permis de déterminer la stoechiométrie exacte des deux matériaux.

Les données structurales complètes montrent que le composé β -LiMoO₂AsO₄ présente une structure ouverte possédant de larges canaux où logent les cations Li⁺ (Fig. 1a). Alors que, le composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) présente une structure en couches entre lesquelles résident les cations Li⁺ (Fig. 1b). Nous avons estimé que ces différentes caractéristiques sont favorables à la mobilité ionique.

Dans ce travail, nous présentons la caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X sur poudre et l'étude de la conductivité ionique de deux composés β -LiMoO₂AsO₄ et Li(MoO₂)₂O(AsO₄).

* correspondant, e-mail : faouzi.zid@fst.rnu.tn

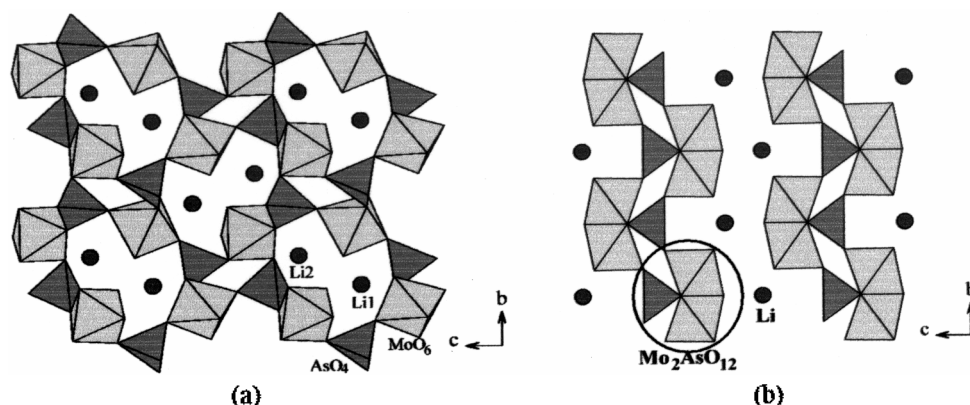


Fig. 1 : Projection des structures de deux composés selon le plan bc
(a) β -LiMoO₂AsO₄ (b) Li(MoO₂)₂O(AsO₄).

I- PARTIE EXPERIMENTALE

La caractérisation physico-chimique de deux composés nécessite la préparation d'une quantité suffisante et pure sous forme de poudre polycristalline de chaque phase. La méthode adoptée étant la réaction à l'état solide.

Cette méthode consiste à préparer les deux phases à partir de Li₂CO₃ (Fluka, 99%), (NH₄)₂Mo₄O₁₃ (Fluka, 85%) et (NH₄)H₂AsO₄ (préparé au laboratoire, PDF 01-0775). Les rapports molaires sont Li : Mo : As = 1 : 1 : 1 pour le composé β -LiMoO₂AsO₄ et Li : Mo : As = 1 : 2 : 1 pour le composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄).

Les mélanges de départ sont finement broyés puis soumis à des traitements thermiques successifs. Un premier traitement s'effectue à une température de 400°C pendant quelques heures pour éliminer les produits volatils. Après refroidissement et broyage, les mélanges sont portés à des températures de 450, 500 et 550°C. Chaque palier de température est maintenu pendant deux jours suivis d'un broyage. Les poudres obtenues sont caractérisées à chaque fois par diffraction des rayons X, afin de s'assurer de la pureté du composé désiré.

II- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'étude spectroscopique par absorption infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à transformée de Fourier dans le domaine compris entre 350-1300 cm⁻¹, domaine où apparaissent les différents modes de vibration des oxydes doubles au lithium considérés.

Les spectres IR relatifs aux composés β -LiMoO₂AsO₄ et Li(MoO₂)₂O(AsO₄) sont illustrés respectivement dans les figures 2a et 2b.

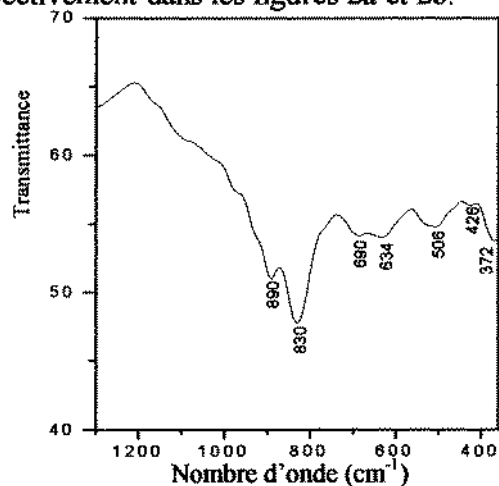


Fig. 2a : β -LiMoO₂AsO₄

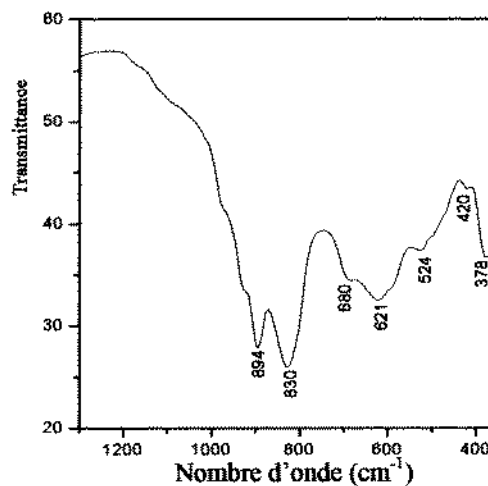


Fig. 2b : Li(MoO₂)₂O(AsO₄)

Dans le tableau I, on présentera une tentative d'attribution des différents pics en modes de vibration des groupements AsO_4 et MoO_6 . Cette attribution est basée sur celles rencontrées dans la littérature [8-9].

Tableau I : Attribution des pics en modes de vibrations des groupements AsO_4 et MoO_6 pour les deux composés $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ et $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$.

$\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$		$\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$	
Pic (Nombre d'onde cm^{-1})	Attribution	Pic (Nombre d'onde cm^{-1})	Attribution
372 m	$\nu_3(\text{MoO}_6)$	378 m	$\nu_3(\text{MoO}_6)$
426 f	$\nu_4(\text{MoO}_6)$	420 f	$\nu_4(\text{MoO}_6)$
506 m	$\nu_4(\text{AsO}_4)$	524 m	$\nu_4(\text{AsO}_4)$
634 m	$\nu_3(\text{MoO}_6)$	621 m	$\nu_3(\text{MoO}_6)$
690 m	$\nu_1(\text{MoO}_6)$	680 m	$\nu_1(\text{MoO}_6)$
830 F	$\nu_1(\text{AsO}_4)$	830 F	$\nu_1(\text{AsO}_4)$
890 F	$\nu_3(\text{AsO}_4)$	894 F	$\nu_3(\text{AsO}_4)$

Note: f: faible, m: moyen, F: fort

III- CARACTERISATION PAR DIFFRACTION RX SUR POUDRE

La diffraction des rayons X sur poudre est effectuée par un diffractomètre à deux cercles de marque PHILIPS de type PW3710 utilisant la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

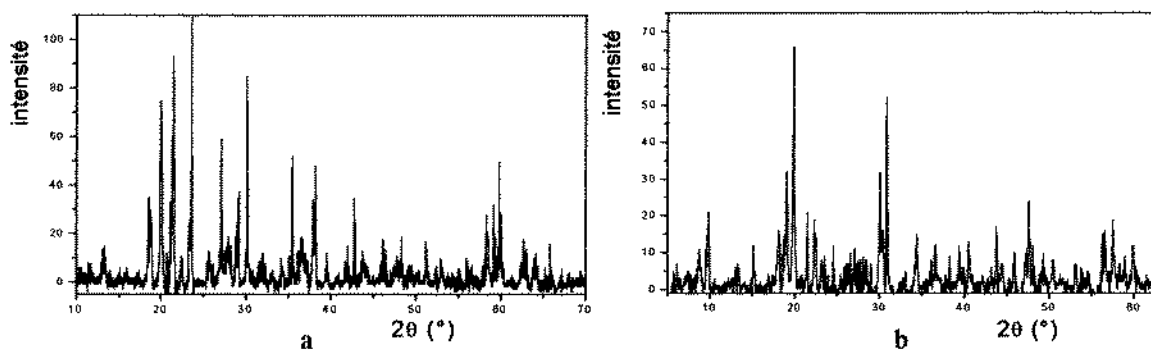


Fig. 3 : Diffractogrammes de poudres expérimentaux des échantillons préparés
 a) $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$. b) $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$.

Les diffractogrammes expérimentaux et théoriques sont déterminés respectivement à l'aide du programme Powder X [10] et du programme Powder Cell [11].

L'indexation des diffractogrammes de poudres expérimentaux est donnée dans les tableaux II et III.

Les paramètres des mailles ont été affinés, moyennant celles retrouvés à l'aide du diffractomètre à 4 cercles CAD4, par la méthode des moindres carrés utilisant le programme de calcul WinCell 1.1 [10] (Tableau IV).



Tableau II : Indexation du diffractogramme de poudre du composé β -LiMoO₂AsO₄ dans le groupe spatial P2₁.

h	k	l	2 θ_{Obs}	2 θ_{Calc}	I/I ₀	h	k	l	2 θ_{Obs}	2 θ_{Calc}	I/I ₀
0	1	1	13,45	13,45	14	-1	1	3	31,97	32,01	11
1	0	0	17,34	17,37	3	1	1	3	34,25	34,30	5
-1	0	1	18,71	18,77	39	2	0	1	36,96	36,96	11
1	0	1	19,98	20,03	69	-1	0	4	37,90	37,89	31
0	2	0	20,71	20,74	8	-1	1	4	39,35	39,38	11
-1	1	1	21,46	21,47	85	2	2	1	42,73	42,76	32
-1	0	2	23,59	23,54	100	-2	1	3	43,78	43,77	12
-1	1	2	25,77	25,78	8	-1	1	5	47,50	47,51	17
0	2	2	27,09	27,10	54	1	0	5	49,01	49,07	17
-1	0	3	30,13	30,21	78	3	2	1	59,82	59,84	39

Tableau III : Indexation du diffractogramme de poudre du composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) dans le groupe spatial Pmmn.

h	k	l	2 θ_{Obs}	2 θ_{Calc}	I/I ₀	h	k	l	2 θ_{Obs}	2 θ_{Calc}	I/I ₀
0	0	1	9,86	9,89	32	2	1	1	36,56	36,57	18
0	1	1	15,28	15,29	18	0	2	3	38,26	38,36	14
1	0	1	19,08	19,10	47	1	3	0	39,21	39,22	18
0	0	2	19,86	19,88	100	1	3	1	40,48	40,49	20
1	1	1	22,46	22,47	29	1	0	4	43,80	43,77	25
0	2	0	23,49	23,50	14	0	4	0	47,76	47,84	37
0	0	3	30,06	29,97	47	0	4	1	49,05	48,98	14
0	2	2	30,84	30,85	79	0	2	5	56,78	56,87	25
2	0	1	34,38	34,39	21	3	0	3	59,78	59,69	18

Tableau IV : Paramètres des mailles retrouvés au moyen du CAD4 et ceux affinés.

Paramètres	β -LiMoO ₂ AsO ₄ (CAD4)	Li(MoO ₂) ₂ O(AsO ₄) (CAD4)	β -LiMoO ₂ AsO ₄ (Paramètres affinés)	Li(MoO ₂) ₂ O(AsO ₄) (Paramètres affinés)
a (Å)	5,117(1)	5,435(1)	5,117(2)	5,436(2)
b (Å)	8,561(1)	7,599(1)	8,555(4)	7,592 (1)
c (Å)	10,309(1)	8,938(1)	10,309(3)	8,932 (1)
β (°)	94,63(1)	-	94,62(2)	-

IV- CONDUCTIVITE IONIQUE :

Préparation de la cellule :

L'échantillon utilisé est sous forme d'une pastille, compactée (sous 10 tonnes) sous vide à la température ambiante. Elle est ensuite soumise à un recuit à une température de 480°C pendant quelques heures. Les caractéristiques de la pastille sont rassemblées dans le tableau V :

Tableau V : Dimensions et facteurs géométriques des pastilles :

Epaisseur de la pastille e (cm)	Surface de la pastille s (cm ²)	Facteur géométrique e/s (cm ⁻¹)
0,131	1,327	0,098
0,113	1,327	0,085

Une laque d'argent de marque, Degussa Argent 200, est étalée sur les deux surfaces planes de la pastille. Les contacts électriques sont réalisés à l'aide de deux fils métalliques de résistance très faible ($\sim 1\Omega$).

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de fréquence de type Hewlett Packard 4192A. La méthode de mesure d'impédance complexe repose sur l'application d'une faible tension alternative aux bornes de l'échantillon sur une gamme de fréquences étendue. Le rapport tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . A chaque température donnée, les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées s'inscrivent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine et dont le centre est situé en dessous de l'axe des réels.

Au sein de nos échantillons (échantillons polycristallins) il y a présence de grains et de joints de grains ayant des valeurs de résistance différentes. Généralement, la présence de joints de grains dans l'échantillon conduit à l'observation d'un second arc de cercle dans le diagramme $-Z'' = f(Z')$ et il est possible dans le cas des matériaux solides (notre cas) de ne pas observer de façon distincte ce second arc, il peut être masqué par un premier arc de cercle déformé, soit complètement absent du diagramme [12].

A chaque température donnée, la mesure de l'impédance complexe est réalisée dans une large gamme de fréquences comprises entre 0,01kHz et 13000 kHz.

Pour déterminer la résistance du matériau, on trace le cercle inscrit par l'arc de hautes fréquences dans les diagrammes $-Z'' = f(Z')$ (Fig. 5).

Résultats expérimentaux :

La figure 4 illustre les diagrammes d'impédance complexe traduisant la variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe ($-Z''$) en fonction de sa partie réelle (Z') à diverses températures. Ces tracés des diagrammes d'impédance montrent que les matériaux suivent la loi de Cole-Cole.

A chaque température on détermine la valeur de la conductivité σ de chaque échantillon par la relation : $\sigma = (e/s)/Z$ avec Z représentant la valeur de la résistance du matériau.

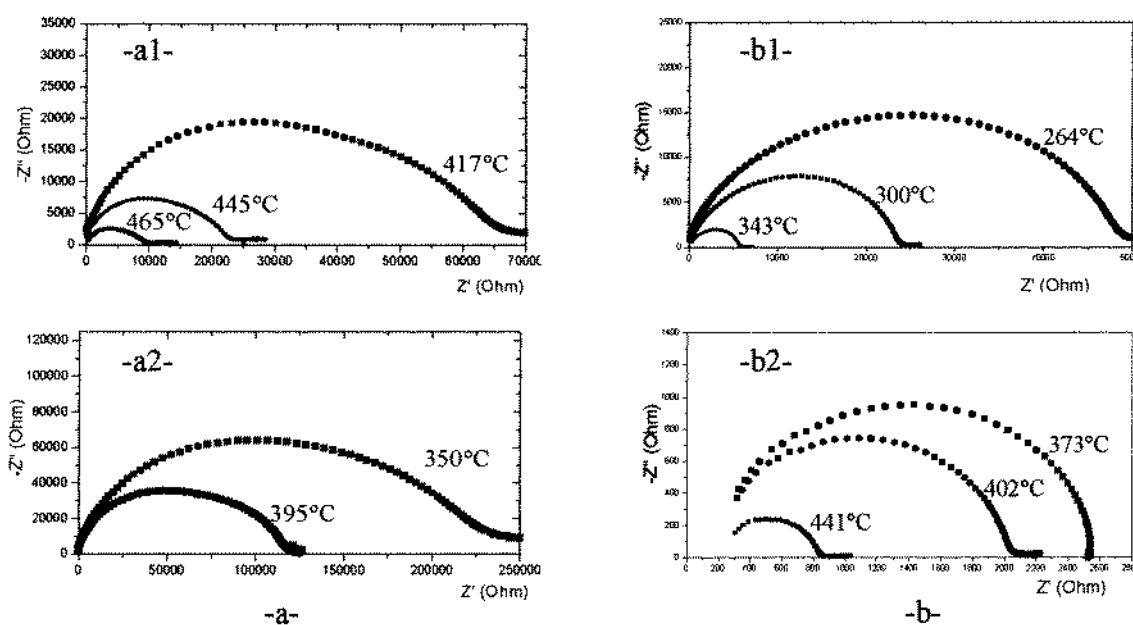


Fig. 4 : Variation de la résistance des matériaux en fonction de la température
 a) β -LiMoO₂AsO₄.
 b) Li(MoO₂)₂O(AsO₄).

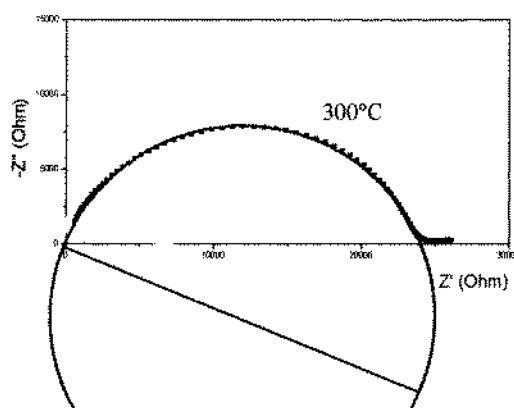


Fig. 5 : La courbe $Z'' = f(Z')$ à 300°C du composé $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$ montrant la méthode de détermination de la résistance du matériau.

Les tableaux VI et VII regroupent les valeurs de la conductivité σ respectivement du composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ et $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$ à différentes températures.

Tableau VI : Valeurs de la conductivité en fonction de la température du composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$.

T(°C)	350	395	417	445	465
$\sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$4,27 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$

Tableau VII : Valeurs de la conductivité en fonction de la température du composé $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$.

T(°C)	264	300	343	373	402	441
$\sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$0,34 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-5}$	$0,32 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$

L'inverse de la température, utilisant l'un des modèles d'Arrhenius ($\text{Ln } \sigma T = f(10^4/T)$) est représenté à la figure 6.

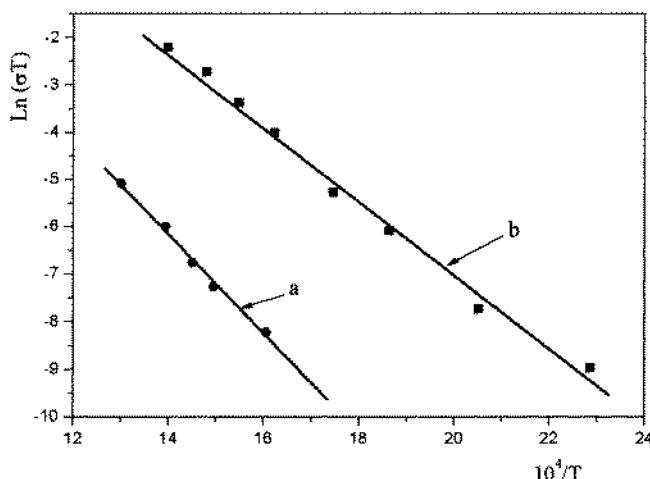


Fig. 6 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la température
(a) du composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ (b) du composé $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$

A partir de ces courbes, les valeurs de l'énergie d'activation de chaque composé sont de l'ordre de $E_a = 0,904$ pour le composé $\beta\text{-LiMoO}_2\text{AsO}_4$ et de $0,739$ eV pour $\text{Li}(\text{MoO}_2)_2\text{O}(\text{AsO}_4)$.



Discussion :

La comparaison des valeurs de l'énergie d'activation et de la conductivité ionique à celles des composés rencontrés dans la littérature et consignées dans le tableau VII, montre que dans le domaine de température considéré, le composé β -LiMoO₂AsO₄ peut être classé parmi les conducteurs ioniques faibles, par contre le composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) appartient à la classe des bons conducteurs ioniques.

Tableau VII : Classification de quelques conducteurs ioniques :

Matériau	T (K)	E _a (eV)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Conducteurs ioniques faibles (E _a < 1 eV)			
(►) β -LiMoO ₂ AsO ₄ [6]	623-738	0,904	$\sigma_{738\text{K}} = 7,84 \cdot 10^{-6}$
NaFeAs ₂ O ₇ [13]	690-982	0,918	$\sigma_{983\text{K}} = 5,22 \cdot 10^{-6}$
NaMoO ₂ AsO ₄ [14]	623-773	0,897	$\sigma_{750\text{K}} = 1,50 \cdot 10^{-5}$
Conducteurs ioniques moyens			
Rb ₃ Sc ₂ (AsO ₄) ₃ [15]	300-600	0,530	$\sigma_{600\text{K}} = 6,40 \cdot 10^{-6}$
RbMoO ₂ AsO ₄ [16]	685-781	0,795	$\sigma_{750\text{K}} = 0,81 \cdot 10^{-5}$
Bons conducteurs ioniques			
(►) Li(MoO ₂) ₂ O(AsO ₄) [7]	613-713	0,739	$\sigma_{713\text{K}} = 3,08 \cdot 10^{-4}$
Na ₃ Sc ₂ (AsO ₄) ₃ [17]	400-600	0,460	$\sigma_{600\text{K}} = 1,70 \cdot 10^{-3}$
K ₃ Sc ₂ (AsO ₄) ₃ [18]	300-600	0,570	$\sigma_{600\text{K}} = 5,20 \cdot 10^{-4}$

(►) Ce travail

Interprétation structurale de la conductivité ionique

Le composé β -LiMoO₂AsO₄ présente une faible valeur de conductivité ionique, que l'on peut attribuer à des facteurs structuraux. En effet, les positions excentrées des atomes de lithium dans les tunnels et formation des liaisons Li-O égales à la somme des rayons ioniques conduisent à des fenêtres de sortie des polyèdres LiO₅ assez étroites. De plus, les cations Li⁺ occupent totalement leurs sites dans la structure. Ces facteurs structuraux sont considérés défavorables à la conductivité ionique de ce matériau.

Les données provenant de l'étude structurale du composé Li(MoO₂)₂O(AsO₄) montrent que les cations Li⁺ se situent dans les espaces inter-couches. De plus, on distingue entre les couches, de larges cavités non occupées. Les cations Li⁺ situés à proximité peuvent utiliser ces sites vacants pour se déplacer.

En effet, l'augmentation de la température par conséquent des facteurs d'agitation thermique et l'existence des sites interstitiels adjacents à ceux occupés par les ions Li⁺, sont favorables à une bonne mobilité ionique. Ces facteurs classent ce matériau comme étant un bon conducteur ionique et confirment les résultats obtenus.

RÉFÉRENCES :

- [1] Y. F. Yao & J. T. J. Kummer, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 2453-2461.
- [2] H. Y. P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, 173-179.
- [3] M. P. Crosnier, C. Pagnoux, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard & M. Tournoux, *Eur. J. Solid State Chem.*, **1991**, 28, 971-981.
- [4] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gérardin & B. Ouladdiaf, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 164, 71-80.
- [5] A. Leclair, H. Chahboun, D. Groult & B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 65, 168-177.
- [6] M. Hajji, M. F. Zid, A. Driss & T. Jouini, *Acta Cryst.*, **2004**, C60, i76-i78.



- [7] M. Hajji, M. F. Zid & T. Jouini, *Acta Cryst.*, **2005**, C61, i57-i58.
- [8] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, 273, 225-231.
- [9] J. Hauck & A. Fadini, *Z. Naturforsch.*, **1970**, 25b, 422-428.
- [10] C. Dong, Institute of physics, Chinese Academy of Sciences P. O. Box 603, Beijing 100080
- [11] W. Kraus & G. Nolze, Federal Institute for Material Research and Testing, Berlin, Germany, **1999**.
- [12] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems", John Wiley and sons (1987).
- [13] N. Ouerfelli, M. F. Zid, T. Jouini & A. M. Touati, *J. Soc. Chim. de Tunisie*, **2004**, 6, 85-97.
- [14] M. F. Zid, A. Driss & T. Jouini, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 386-390.
- [15] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, W. Clegg & S. J. Teat, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 139, 299-303.
- [16] M. F. Zid & T. Jouini, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 843-845.
- [17] W. T. A. Harrison & M. L. F. Phillips, *Acta Cryst.*, **2001**, C57, 2-3.
- [18] J. M. Winand & P. Tarte, *C. R. Acad. Sci. Paris Séries II*, **1988**, 307, 1857-1862.