ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU METAL DANS L'OXYSULFURE DE VANADIUM (V_2O_3, H_2O)

TCHANGBEDJI Gado*. OUVRARD Guy**

*Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux & Mécanique Appliquée (L.P.M.M.A.), Faculté des Sciences Université de Lomé B.P. 1515 -TOGO.
**Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux de Nantes (I.M.N.),
2, Rue de la Houssinière B.P. 32229-44322 Nantes cedex3 - FRANCE.

(Reçu le 24 - 12- 1999 - Revié le 19 - 02 - 2001)

Summary: In an attempt to know metal valence electronic configuration in vanadium oxysulfide, this compound has been analysed by magnetic susceptibility and X ray absorption spectroscopy measurements {X.A.N.E.S.(X-ray Absorption Near Edge Structure)}. Magnetic susceptibility measurements show clearly a temperature-dependent paramagnetic behaviour with a curve of χ^{-1} versus T variation which can be analysed as superimposed temperature-independent paramagnetism (χ TIP) and Curie-Weiss paramagnetism attributed to vanadium at IV oxidation state. It is known that the positions of various singularities at X-ray absorption spectroscopy edges are very sensitive to the oxidation state. The X.A.N.E.S. study show that the main vanadium K edge of the vanadium oxysulfide is found at the same position as that of VOSO₄, 5H₂O and VO₂, confirming the IV oxidation state for metal.

Keywords: vanadium, oxysulfide, magnetic susceptibility, X-ray absorption spectroscopy.

I - INTRODUCTION

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries au lithium, un nouvel oxysulfure de vanadium a été obtenu par la technique de chimie douce^[1]. La synthèse de cette phase a été réalisée en utilisant la méthode de Chianeli^[2] qui consiste en la réaction en solution entre un sel métallique et un sulfure à température ambiante pour obtenir le sulfure du métal. Pour le cas de l'oxysulfure, la réaction a lieu entre un sel contenant déjà une liaison métal-oxygène assez forte type vanadyle (sulfate ou chlorure de vanadyle) et le sulfure

de sodium dans l'eau^[3]. Une étude structurale par diffraction des rayons X et par absorption X (E.X.A.F.S.) a permis de montrer que c'est un composé amorphe ^[4].

Le travail actuel a été entrepris dans le cadre de la détermination de la strucutre électronique de la couche de valence du métal. En effet, la connaissance de cette structure permettra de mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques fondamentales du composé. Nous avons donc réalisé, sur la phase, des mesures magnétiques (succeptibilité magnétique) et d'absorption X (X.A.N.E.S.).

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide de deux techniques différentes :

 les premières mesures ont été réalisées sur une balance de Faraday type DSM5. Le principe de la mesure consiste à placer le produit à étudier dans un champ magnétique uniforme caractérisé par un gradient

 $\frac{\delta H}{\delta z}$. La masse (m) du composé est alors soumise à une force F dont l'expression est :

$$F = m\chi_g H \left(\frac{\delta H}{\delta z}\right)$$

La mesure de cette force à l'aide de la balance à compensation automatique permet d'atteindre la susceptibilité massique χ_g du composé étudié. Après correction du diamagnétisme de la nacelle contenant l'échantillon, on accède à la sceptibilité magnétique intrinsèque du composé. Le signe et l'évolution thermique de cette susceptibilité déterminent le type de magnétisme de la phase considérée.

- la deuxième technique, c'est l'utilisation d'un magnétomètre S.QU.I.D. (Sprerconducting QUantum Interference Device) dont le principe de mesure est basé sur les effets de tunnels supraconducteurs de Josephson et plus précisement sur l'interférence quantique macroscopique à longue distance. Dans le cas de cette interférence, un champ magnétique continu appliqué à un circuit supraconducteur contenant des jonctions de Josephson entraîne des effets d'interférence du supracourant maximum en fonction du champ magnétique. L'élément S.QU.I.D. détecte la variation du flux magnétique ou plutôt l'énergie correspondant à cette variation due à la présence de l'échantillon et l'électronique associée permet d'en déduire l'aimantation et donc la susceptibilité magnétique du composé testé. Sur le plan pratique, l'échantillon en poudre contenu dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre et dont la hauteur dans le tube est de 4 mm environ est fixé sur une canne de mesure, elle même reliée à un moteur permettant de déplacer l'échantillon entre les bobines supraconductrices. Celles-ci peuvent produire des champs magnétiques de 0 à 5 Testa. L'élément S.OU.I.D. qui détecte les variations du flux dans ces bobines, est relié à un système électronique.

2.2 La Spectroscopie d'absorption X (X.A.N.E.S.)

L'absorption au seuil K du vanadium (5465 eV) a été réalisée en utilisant un monochromateur à deux cristaux, grâce au rayonnement synchrotron délivré par l'anneau de stockage de D.C.I. (Dispositif de Collision dans l'Igloo) au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.-Université de Paris-Sud). L'énergie du rayonnement utilisée est de 1,85 GeV avec un courant de 250mA. La gamme d'énergie accessible sur cet anneau va de 2500 à 20 000 eV. Les mesures ont été effectuées en transmission entre 5380 et 6200 eV à l'aide d'une chambre d'ionisation en mesurant les intensités des rayonnements I₀ et I respectivement avant et après l'échantillon. Cet intervalle d'énergie a été choisi afin de balayer totalement le seuil du vanadium.

La qualité d'un spectre d'absorption X dépend en grande partie de la mise en œuvre de l'échantillon. En effet, en raison du coefficient

d'absotption des rayons X par la matière, l'épaisseur de celui-ci doit être de quelques microns et ne pas présenter d'inhomogénéité. Cette épaisseur doit être également assez suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit de fond mais pas trop grande afin d'éviter une forte absorption conduisant à de faibles valeurs de l'intensité I. L'échantillon est un mélange très homogène du matériau étudié et du nitrure de bore (très peu absorbant) pour diminuer l'absorption. Il est placé dans une fente d'une plaque d'aluminium entre deux feuilles d'adhésif kapton. Pour une meilleure comparaison des phénomènes observés, les spectres du nouveau composé et ceux des composés références ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

Le X.A.N.E.S. (X-rays Absorption Near Edge Structure) concerne la partie du spectre d'absorption où l'on observe une augmentation brutale de cette absorption appelée seuil et ses environs immédiats (jusqu'à 50 eV après seuil).

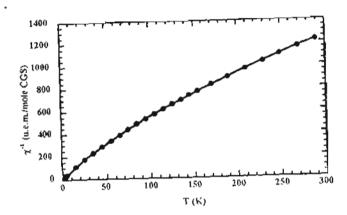
III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Les mesures magnétiques

Les mesures effectuées à l'aide des deux techniques décrites ci-dessus donnent des résultats analogues. Les valeurs de susceptibilité magnétique ont été corrigées du diamagnétisme de coeur en considérant les contributions tabulées suivantes: le vanadium (7.10-6 uem), le soufre (15.10-6 uem), l'oxygène (12.10-6 uem) et l'hydrogène (0 uem).

Le comportement magnétique global est paramagnétique mais la variation de χ^{-1} en fonction de la température (Figure 1) n'est pas linéaire. Elle présente une concavité tournée vers le bas. Une telle courbe peut être interprétée soit comme la superposition d'un paramagnétisme indépendant de la température (χ_{TIP}) et d'un paramagnétisme de Curie-Weiss, soit comme le signe d'un moment magnétique dépendant de la température.

FIGURE 1 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique expérimentale de l'oxysulfure en fonction de la température



La première approche consiste donc à écrire cette susceptibilité magnétique expérimentale sous la forme :

$$\chi_{\rm exp} = \chi_{\rm TIP} + \frac{\rm C}{\rm T - T_c}$$

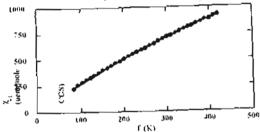
C étant la constante de Curie-Weiss et T_c la température de Curie.

Un traitement mathématique des données représentées sur la figure 1 conduit à une valeur du moment magnétique $\mu=1.09$ mB par atome. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur théorique de 1,73 μ B correspondant à un atome de vanadium en configuration électronique en d¹ (degré d'oxydation IV). A ce moment correspond un paramagnétisme indépendant de la température de l'ordre de 2,45.10-4 uem par atome de vanadium. On a déterminé la température de Curie qui est négative ($T_C = -39$ K).

Nous avons mesuré la susceptibilité de la phase cristallisée VOSO₄,5H₂O qui nous a servi de point de comparaison. La figure 2 montre un comportement magnétique analogue à celui observé pour

l'oxysulfure. Cependant, le même type de traitement mathématique des données conduit à un moment de 1,61 μ B qui est en bien meilleur accord avec la valeur théorique ci-dessus pour le vanadium IV contenu dans le sulfate. Le paramagnétisme indépendant mesuré est de l'ordre de 2,94.10⁻⁴ uem par atome de vanadium. La température de Curie est cette fois ci très proche de zéro ($T_{\rm C}=$ -3 K).

FIGURE 2 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique expérimentale du sulfate de vanadium en fonction de la température



Dans les deux cas, lorsqu'on extrait la contribution du paramagnétisme indépendant de la température représentée par χ_{TIP} , on retrouve la variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fontion de la température (magnétisme de Curie-Weiss) (Figure 3). On peut donc conclure que l'allure des courbes expérimentales ci-dessus est due à la superposition des deux paramagnétismes décrits un peu plus haut.

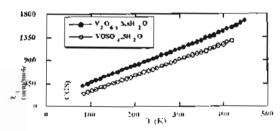


FIGURE 3: Variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique corrigée de cPIT pour V2O₃S,3H₂O et VOSO₄5H₂O

A l'analyse de ces résultats, c'est plutôt la faible valeur du moment magnétique (1,09 μΒ) qui surprend. Mais, il convient de signaler que ce type de comportement a déjà été observé dans bon nombre de dérivés du vanadium. C'est ainsi que pour la phase P0,2VS₂ ^[5] οù le vanadium est au degré IV, on observe la variation analogue de la susceptibilité magnétique expériementale avec la température conduisant à un paramagnétisme indépendant de la température égale à 2,90.10-4 uem. Pour cette phase, on obtient un moment encore plus faible que pour l'oxysulfure et qui est de 0,62 μB par atome de vanadium.

La valeur négative de la température de Curie (T_c) dans l'oxysulfure (-39 K) est le signe de la présence d'interactions antiferromagnétiques entre atomes de vanadium donc d'une relative proximité entre ces atomes. De telles interactions sont absentes dans le sulfate de vanadyle où les atomes du métal sont assez isolés les uns des autres au sein du composé. C'est pourquoi la $T_c = -3$ K est très proche de zéro.

La valeur du moment magnétique dans l'oxysulfure pouvait laisser envisager la présence simultanée du vanadium IV et du vanadium V dans le composé. Nous verrons néanmoins que les résultats de l'étude de l'absorption X au seuil K du vanadium vont à l'encontre d'une telle hypothèse qui considère l'oxysulfure comme une phase à valences mixtes.

3 2. L'absorption X au seuil K du vanadium

L'étude de la position du seuil d'absorption au seuil K d'un élément conduit à des informations dont certaines sont d'origine électronique ^[6]. En effet, l'augmentation de la charge est une conséquence de la diminution de la population électronique de la couche de valence qui s'accompagne de phénomènes intéressant tous les niveaux électroniques. Ainsi, on a, d'une part, une stabilisation des niveaux occupés liants, et en particulier des niveaux profonds et d'autre part, une déstabilisation des niveaux antiliants impliqués dans les transitions vers des états liés. Ceci a pour conséquence le déplacement de la transition vers les hautes

énergies à cause de l'augmentation de la différence énergétique de plus en plus grande entre les niveaux occupés et vides.

Sì l'on compare les spectres d'absorption au seuil K du vanadium de $AgVP_2S_6$ (le vanadium est au degré III), VO_2 (degré IV) et $V2O_5$ (degré V) (Figure 4), on constate que les positions des seuils dans les trois composés apparaissent à des énergies différentes. En accord avec les explications données dans le paragraphe précédent sur l'influence du degré d'oxydation de l'atome absorbeur (vanadium dans le cas présent), on observe le déplacement de la position du seuil vers les hautes énergies lorsque la charge formelle passe de III ($AgVP_2S_6$) à $V(V2O_5)$.

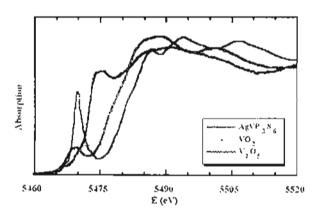


FIGURE 4: Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans $AgVP_2S_6$ VO_2 et V_2O_5 où le vanadium est respectivement au degré d'oxydation III, IV et V

Comparons maintenant les spectres d'absorption au seuil K du vanadium dans le sulfate de vanadyle et VO₂ où le métal est au degré d'oxydation IV et dans l'oxysulfure (Figure 5). On remarque que les seuils des trois spectres ont pratiquement la même position. On peut donc conclure que le taux d'occupation des orbitales de valence dans l'oxysulfure est proche de celui des deux composés de reférence. On peut en fait aller plus loin dans ce type d'étude, en dépassant le stade de la simple comparaison de spectres expérimentaux. C'est ainsi que Wong et coll. [7] ont pu, à partir de l'étude de plusieurs dérivés du vanadium, établir des variations quasi linéaires entre les positions de différentes singularités apparaisant dans les structures des seuils et le degré d'oxydation du vanadium (Figure 6). Il est difficile de faire une comparaison dans l'absolu entre des expériences menées sur des sites différents. Néammoins, on peut constater que l'on a bien un déplacement des différents pics ou seuils vers les basses énergies lorsque le degré d'oxydation du vanadium diminue. Nous avons reporté sur le diagramme de la figure 6 les valeurs obtenues pour les composés que nous avons étudiés. Les valeurs observées pour l'oxysulfure de vanadium coïncident avec celles du degré d'oxydation IV.

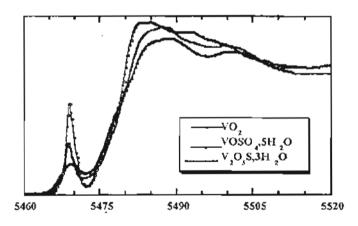


FIGURE 5: Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium dans V₂O₃S,3H₂O, VO₂ et VOSO₄5H₂O

En fonction de toutes ces constatations, Nous pouvons conclure à la seul présence du vanadium au degré d'oxydation IV dans l'oxysulfure.

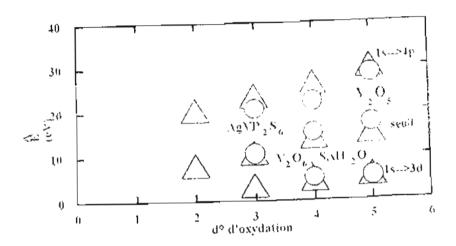


FIGURE 6: Positions des différentes singularités des structures de seuils des composés au vanadium en fonction du degré d'oxydation d'après Wong et coll [6] (triangles) et notre étude (cercles). Les singularités de l'oxysulfure apparaissent à la même position que le degré IV.

IV - CONCLUSION

Le taux de remplissage variable des orbitales d des métaux de transition avec la présence possible des électrons célibataires localisés conditionne le plus souvent les propriétés magnétiques des matériaux dans lesquels ils se trouvent. C'est donc la recherche de la structure électronique du vanadium dans l'oxysulfure qui nous a conduit à procéder aux mesures de susceptibilité magnétique du composé. Les résultats obtenus montrent un comportement paramagnétique du matériau signe de la présence des atomes de vanadium en structure d_1 (degré d'oxydation IV). Nous avons observé une forte contribution d'un paramagnétisme indépendant de la température avec comme conséquence, la modification de l'allure de la courbe expérimentale de χ^{-1} en fonction de la température. Nous avons également déterminer le moment intrinsèque ($\mu = 1,09~\mu\text{B/atome}$). La faible valeur de ce moment par rapport à la valeur théorique (1,73 μ B) pouvait laisser envisager la présence simultanée de vandium IV et de vanadium V.

Cependant, les études d'absorption X au seuil K du vanadium (X.A.N.E.S.) que nous avons réalisées sur l'oxysulsulfure et les composés de références qui lui sont proches et dont les structures électroniques du métal sont parfaitement connues ont montré que seul le vanadium IV est présent dans le composé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] TCHANGBEDJI G., ODINK D. A., OUVRARD G., J. Power Sources, (1993), 43-44, 577.
- [2] CHIANELI R. R., DINES . B., Inorg. Chem., (1978), 17, 413.
- [3] TCHANGBEDJI G., PROUZET E., OUVRARD G., Materials Sciences Forum, (1994), 152-153, 319.
- [4] OUVRARD G TCHANGBEDJI G . DENIARD P, PROUZET E , J. Power Sources, (1995), 54, 246.
- [5] OUVRARD G., BREC R., ROUXEL J., Ann. Chim., (1982), 7, 53.
- [6] CARTIER C., Thèse Université Paris-Sud, (1988).
- [7] WONG J., LYTLE F W., MESSMR R. P, MAYLOTTE D. H., Amer. Phys. Soc., (1984), 30, 5596.