

N° D'ORDRE : 1296

50376
1985
107

50376
1985
107

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOCTEUR 3ème CYCLE

Spectrochimie

par

BENDIMERAD Amina

Contribution à l'étude des dérivés
du bismuth pentavalent :

- Réactions d'échange
- Propriétés de transport

Soutenue le 11 Juillet 1985, devant la commission d'examen

MM. D. THOMAS	Président et Rapporteur
C. BREMARD	Examinateur
J.C. BOIVIN	Examinateur
G. NOWOGROCKI	Examinateur
M. WARTEL	Examinateur



DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, L'HOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIOUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. SONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. SOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EYRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Général mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIFRES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Hommage

à

Jacques TREHOUX

Des mots ne peuvent exprimer ce que je ressens à cet instant d'aboutissement d'un travail que nous avons commencé ensemble : toi, le maître et moi, l'élève.

Je garderai, éternel en moi, le souvenir de l'amitié et des chaleureux réconfort et soutien que tu n'as cessé de me témoigner durant les deux ans de travail en commun.

Je n'ose te dédier le fruit du travail que tu m'as laissé car je n'ai pu satisfaire tous les buts que tu t'es fixés.

L'enseignement et l'esprit de travail que tu m'as appris sont pour moi des richesses inestimables et des guides précieux.

Puisses-tu être en Paix.

à la mémoire de mon père

à ma mère,
pour tous les sacrifices qu'elle m'a consentis

à mon frère
à mes soeurs
pour toute l'aide matérielle et morale qu'ils n'ont cessé de me
prodiguer

Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire de Cristallochimie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur THOMAS.

Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je le remercie vivement de s'être chargé de la poursuite de ma formation malgré ses lourdes responsabilités.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Claude BREMARD, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a fait l'honneur d'examiner le mémoire et de faire partie de ce jury.

Je suis très sincèrement reconnaissante à Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L. pour ses précieux conseils et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie vivement Monsieur Guy NOWOGROCKI Professeur à l'Université de Picardie, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait de faire partie de ce jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Michel WARTEL, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Monsieur LEROY, Directeur du Laboratoire de Catalyse à l'E.N.S.C.L. et son équipe de recherche, m'ont toujours aidé dans la réalisation expérimentale de ce travail. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

J'ai sincèrement apprécié la collaboration de Madame Laurence BURYLO. Je la remercie pour l'aide efficace qu'elle m'a toujours accordée, ainsi que pour sa patience et sa gentillesse.

Je remercie particulièrement Madame Paule SONDAG, Maître-Assistante à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis pour ses nombreux conseils et pour sa précieuse participation.

Mes plus vifs remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Enfin, je remercie très sincèrement Madame Colette LAVERDISSE pour sa participation et suis très reconnaissante à Monsieur GASPARD qui a assuré avec beaucoup de soin et d'efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Propriétés d'échange des bismuthates de potassium et de sodium	
I. Introduction	3
II. Méthodes expérimentales	4
II.1. Méthodes d'analyses chimiques	4
II.2. Méthodes d'analyses physiques	6
III. Diagramme K-Bi-O	9
III.1. Domaine de concentration	9
III.2. Diagramme K-Bi-O	10
IV. Synthèse et caractérisation du bismuthate de potassium	13
IV.1. Synthèse	13
IV.2. Etude structurale de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17
IV.3. Stabilité thermique de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	25
IV.4. Conclusion	29
V. Etude de l'échange en milieu acide	30
V.1. Rappels bibliographiques	30
V.2. Echange du potassium par le proton dans la phase pyrochlore	32
V.3. Echange du potassium dans la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	34
V.4. Elimination du potassium en milieu acide dans $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	36
VI. Echange du sodium dans NaBiO_3	44
VI.1. Caractérisation de NaBiO_3	44
VI.2. Echange du sodium dans NaBiO_3 commercial	47
VI.3. Etude de la stabilité thermique du produit substitué	50
VII. Conclusion	52
Bibliographie du chapitre I	55

Chapitre II : Propriétés de transport

I. Introduction	57
II. Mise au point sur $\text{H}_2\text{O}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP)	58
III. Mise au point des mesures électriques	59
III.1. Diagramme d'impédance complexe	59
III.2. Montage expérimental	60
III.3. Expression analytique	62
III.4. Détermination de la conductivité	63
III.5. Elaboration des pastilles	63
III.6. Mesure de la conductivité ionique	64
IV. Influence de la pression de la vapeur d'eau sur le degré d'hydratation	65
V. Influence du degré d'hydratation sur l'évolution structurale en fonction de la température	66
VI. Etude de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	70
VII. Résultats des mesures de conductivité	74
VII.1. Phase $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP)	74
VII.2. Phases pyrochlores KP et HP	82
VII.3. Phases KBiO_3 et $(\text{H})\text{KBiO}_3$	86
VII.4. Phase $(\text{H})\text{NaBiO}_3$	90
VIII. Mesure du nombre de transport	95
VIII.1. Définition	95
VIII.2. Méthodes de mesure	95
VIII.3. Mise en oeuvre	96
IX. Conclusion	98
Bibliographie du chapitre II	101
Conclusion générale	103

INTRODUCTION

Les éléments du groupe V A, à l'exception de l'azote, sont susceptibles de présenter, dans leurs combinaisons, les valences III et V. La stabilité de la valence V diminue quand le numéro atomique augmente, si bien que le dernier élément du groupe, le bismuth, est essentiellement présent sous forme trivalente.

Pourtant, le degré d'oxydation +5 du bismuth est connu depuis un certain temps à travers quelques combinaisons originales : les bismuthates alcalins ou oxydes mixtes de bismuth (V) et d'alcalin. L'un de ces composés, le bismuthate de sodium, a même acquis une certaine notoriété : son pouvoir oxydant et son insolubilité élevés le font utiliser en chimie analytique et, pour cette raison, c'est un produit commercial, bien que, comme nous le verrons, sa composition soit loin d'être connue précisément.

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire sur les dérivés du bismuth, une première étude a été consacrée aux bismuthates alcalins : au cours de son travail de doctorat, Jacques TREHOUX a défini les conditions de préparation des différentes phases et plus particulièrement étudié l'une d'elles, de structure pyrochlore.

Notre étude se situe dans le prolongement de ce travail : elle est consacrée à la phase la plus riche en alcalin, communément appelée bismuthate, dont la structure particulièrement simple est caractérisée par un squelette octaédrique. La faculté d'échange de l'alcalin contenu dans les tunnels parcourant ce squelette nous a amenés à nous interroger sur une éventuelle conduction protonique dans les phases résultant d'un traitement par un acide. Cela nous a naturellement conduits à entreprendre des mesures de conductivité et de nombre de transport du proton.

Pour mener à bien cette étude, nous avons été amenés à mettre en oeuvre un certain nombre de méthodes physico-chimiques:

- Analyse chimique élémentaire, détermination de la masse volumique et du paramètre de la maille
- Analyse structurale par diffraction X
- Chromatographie des gaz émis par pyrolyse
- Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle
- Diffraction X à haute température
- Spectrométrie Infra-Rouge
- Mesure de la conductivité ionique
- Mesure du nombre de transport

Dans le cours de ce manuscrit, nous rappellerons le principe et la réalisation pratique des mesures, en insistant sur les méthodes les plus originales.

Dans les deux parties composant ce mémoire nous avons consacré la première à l'étude de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: synthèse par voie humide en milieu alcalin très oxydant, structure, stabilité thermique et échange ionique en milieu acide, ainsi que l'élimination des ions Na^+ dans NaBiO_3 commercial.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés électriques de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et des phases résultant de l'élimination de l'alcalin dans $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et NaBiO_3 commercial. Nous avons également repris l'étude des propriétés électriques des phases pyrochlores de potassium et de proton.

CHAPITRE I

***Propriétés des bismuthate
de potassium et de sodium***

I. INTRODUCTION

Le degré le plus stable du bismuth est le degré +3. Cependant, dès le XIX^e siècle, différents auteurs (1 à 6) se sont intéressés à l'obtention de composés contenant du bismuth à un état d'oxydation supérieur à 3.

ZINTL (7) est l'un des premiers à avoir vraisemblablement synthétisé un composé contenant du bismuth exclusivement pentavalent : Na_3BiO_4 , obtenu par réaction, à 600°C, sous oxygène, d'un mélange de Bi_2O_3 et Na_2O_2 .

ALOY et FREBAULT (6), en 1906, tentent de synthétiser des dérivés alcalins de bismuth, en faisant passer un courant de chlore dans une solution alcaline de potasse ou de soude concentrée, et obtiennent des sels qu'ils formulent KBiO_3 et NaBiO_3 .

Mais ce sont les travaux de SCHOLDER et STOBBE (8), en 1941, qui ont permis de mieux cerner les conditions de préparation de ces dérivés. Ces deux auteurs préparent un "bismuthate" de sodium par réaction d'une solution de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec l'hypochlorite de sodium. La variation des différents paramètres expérimentaux leur permet d'établir les conclusions suivantes :

1- La teneur en Bi(V) croît avec la concentration alcaline du milieu réactionnel en présence d'un excès d'oxydant. Elle devient maximale quand la réaction se fait à ébullition.

2- L'utilisation d'une solution de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ donne les mêmes résultats qu'une suspension de Bi_2O_3 en milieu alcalin.

Le chlore, le brome et l'ozone donnent les mêmes résultats que l'hypochlorite. En fait, quel que soit l'oxydant utilisé, il est difficile d'oxyder la totalité des ions Bi(III) et les produits obtenus sont tous déficitaires en bismuth pentavalent. En effet, le rapport Bi(V)/Bi_T varie de 90 à 70%.

Les mêmes auteurs ont préparé le bismuthate de potassium en oxydant Bi_2O_3 par le brome dans une solution de potasse (30 à 60%) à l'ébullition. L'analyse des différents éléments montre que la formule du solide rouge obtenu est de type $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x variant de 0,3 à 0,6.

Ils ont montré, et ZEMAN (9) à leur suite, que le traitement de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec une solution d'acide nitrique permet d'éliminer le potassium tout en conservant la structure du produit de départ.

TREHOUX (10), en 1981, a montré que l'apparition des différentes phases dépend de la concentration du milieu réactionnel en oxydant et en alcalin. L'identification, par rayons X, des différents produits obtenus, lui a permis de caractériser trois phases de structures différentes :

1- Une phase cubique à faces centrées de type fluorine qui existe pour $0,20 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,40$ et $\text{K}/\text{Bi}_T < 0,10$.

2- Une phase cubique à faces centrées de type pyrochlore, existant pour des rapports $0,64 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,83$ et $0,28 < \text{K}/\text{Bi}_T < 0,47$.

3- Une phase cubique centrée.

TREHOUX a consacré l'essentiel de ses travaux à l'étude de la phase pyrochlore : domaine d'existence (11), non-stoechiométrie (11), structure (12), mobilité protonique par R.M.N. (10), propriétés électriques (10), échange de l'alcalin (13).

Notre travail constitue un prolongement de celui de TREHOUX. Il porte pour l'essentiel sur la phase de symétrie cubique centrée, contenant le plus de bismuth pentavalent, que l'on peut formuler $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Dans un premier temps nous rappellerons les caractéristiques du système K-Bi-O telles qu'elles ressortent des travaux antérieurs.

II. METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Méthodes d'analyse chimique

Les phases étudiées présentent toutes divers écarts à la stoechiométrie. Aussi est-il important de mettre en oeuvre des méthodes les caractérisant le mieux possible. Les problèmes posés par l'analyse ont déjà été étudiés par TREHOUX (10) lors de l'étude de la phase pyrochlore sur laquelle nous reviendrons plus loin.

II.1.1. Dosage du bismuth total

Le dosage volumétrique du bismuth total est effectué, après réduction du bismuth pentavalent, à l'aide d'E.D.T.A. 0,1M (Merck). L'indicateur est une trituration d'orangé de xylénol dans du chlorure de potassium solide. Le virage s'effectue du rouge au jaune au point d'équivalence.

100mg de produit sont attaqués par 2cc d'acide nitrique R.P. (Prolabo) auxquels on ajoute du peroxyde d'hydrogène jusqu'à dissolution totale du produit (environ 3cc). La solution est alors complétée d'eau distillée jusqu'à pH=1 (environ 200cc) puis dosée par l'E.D.T.A. Le virage peut être apprécié à $\pm 0,01$ cc.

II.1.2. Dosage du bismuth pentavalent

Le dosage du bismuth pentavalent se fait également par voie volumétrique. 100mg de produit sont transférés dans un erlenmeyer contenant 50cc d'une solution d'iodure de potassium à 80g/l, puis attaqués par 5cc d'acide chlorhydrique R.P. (Prolabo).

L'ensemble est soumis à l'action d'un générateur d'ultra-sons qui permet, grâce à une meilleure dispersion des grains, une attaque rapide.

L'iode, généré par la réduction du bismuth pentavalent, est dosé à l'aide de thiosulfate de sodium (0,1M), de qualité Merck, à pH =1, en présence de thiodène. Malgré la forte coloration due à la formation du complexe BiI_4^- , le virage peut être apprécié à $\pm 0,01$ cc.

Un témoin est réalisé et est dosé simultanément afin de tenir compte de l'oxydation de l'iodure par l'air pendant le temps d'analyse.

II.1.3. Dosage du potassium

Le potassium est dosé par spectrométrie de flamme à l'aide d'un spectromètre SP 1900 PYE UNICAM. L'intensité d'émission de la flamme acétylène-air est mesurée à 7665 $\overset{\circ}{\text{Å}}$.

50mg de produit (ou 100mg pour les phases protonées) sont transférés dans une fiole de 500cc (ou 100cc) puis attaqués par 50cc (ou 100cc) d'acide chlorhydrique. La solution est ensuite diluée à 500cc (ou 100cc).

La détermination précise se fait par encadrement de la valeur recherchée à l'aide de solutions étalons dans un intervalle de 2 ppm.

II.1.4. Dosage de l'oxygène et de l'eau

Les teneurs en oxygène et en eau sont déterminées indirectement par pyrolyse. Une nacelle en or, contenant 200 ou 300mg de produit,

est placée dans une nacelle en verre. L'ensemble est introduit dans un four porté progressivement à 450°C (cette température sera justifiée plus loin, lors de l'étude thermique), sous courant d'azote de qualité U.

Le solide résiduel est alors pesé. La perte de masse enregistrée représente l'eau et l'oxygène provenant de la réaction d'oxydo-réduction interne, mettant en jeu les ions Bi(V) , O^{2-} et OH^- .

II.1.5. Bilan analytique

Un bilan analytique, établi à partir des résultats obtenus, permet de vérifier, pour chaque composé, l'exactitude de son analyse.

Ramenées à 100 mg de produit, ces analyses permettent de déterminer les teneurs en potassium, bismuth, oxygène et eau.

Solent x le nombre de moles de potassium

y celui du bismuth total

z celui du bismuth pentavalent

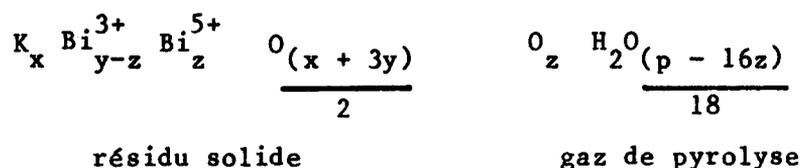
p la perte totale enregistrée lors de la pyrolyse

Le bilan analytique est alors donné par l'équation :

$$B = [x/2 M(\text{K}_2\text{O})] + y/2 M(\text{Bi}_2\text{O}_3)] + p [M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{O}_2)].$$

où M représente la masse molaire.

La formule brute correspondante peut s'écrire alors :



Les bilans analytiques sont vérifiés en général à 1%. La majeure partie de l'incertitude provient de la détermination du bismuth total (0,7%).

II.2. Méthodes d'analyses physiques

Différents essais effectués n'ayant pas permis d'obtenir de monocristaux (10), l'identification et la recherche de la structure des composés préparés sont réalisées uniquement à l'aide de méthodes utilisant des échantillons pulvérulents.

II.2.1. Identification des phases

II.2.1.1. Diagramme de diffraction X sur poudre

L'identification des phases est réalisée à l'aide d'une chambre à focalisation de GUINIER DE WOLF montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX. Le faisceau de rayons X est issu d'un tube à foyer fin à anticathode de cuivre. La radiation $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz.

Les clichés sont étalonnés à l'aide de chlorure de potassium de haute pureté. Celui-ci est mélangé par broyage à la poudre à analyser. Le mélange est étalé sur une plaquette puis irradié pendant trois heures par les rayons X.

Enfin un programme en basic, mis au point par le laboratoire sur ordinateur TRS 80 BASIC Modèle II permet, moyennant la connaissance de la symétrie de la maille, d'en affiner les paramètres.

L'exploitation des données recueillies sur chambre de diffraction X, à température variable, type GUINIER-LENNE, se fait de la même façon, en utilisant pour l'étalonnage les raies de diffraction de l'or dont est constitué le support.

II.2.1.2. Analyse thermogravimétrique (A.T.G) et thermodifférentielle (A.T.D)

Les premières analyses ont été réalisées à l'Ecole des Mines de DOUAI, à l'aide d'un thermoanalyseur NETZCH (A.T.G et A.T.D simultanées), sous courant d'azote avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$, entre 20 et 600°C .

Ces analyses ont, ensuite, été reprises et complétées récemment au laboratoire à l'aide d'un thermoanalyseur DUPONT 1090B (A.T.G et A.T.D séparées) dans les conditions suivantes : atmosphère d'hélium, vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, dans l'intervalle de température de 20 à 760°C .

II.2.1.3. Analyse par spectrométrie infra-rouge

Les analyses ont été réalisées au laboratoire de catalyse de l'ENSC de Lille, sur un spectromètre infra-rouge PERKIN ELMER 683.

La pastille est constituée d'un mélange homogène, finement broyé, de bromure de potassium KBr (environ 99 mg) préalablement desséché, et

de l'échantillon (0,5mg à 1mg).

Les mesures sont faites sous un courant d'air desséché, entre 4000 et 450cm^{-1} .

Un programme en BASIC, sur ordinateur PERKIN ELMER 3500 DATA STATION, permet de traiter le spectre enregistré en transmittance.

II-2-2- Détermination de la densité

La densité est déterminée par la méthode de BARKER (14) plus précise que la méthode pycnométrique.

Le montage utilisé (fig. I.1) est constitué de deux parties : la partie A remplie aux 2/3 de tétrachlorure de carbone CCl_4 et la partie B dans laquelle on met l'échantillon. Celui-ci est pesé (environ

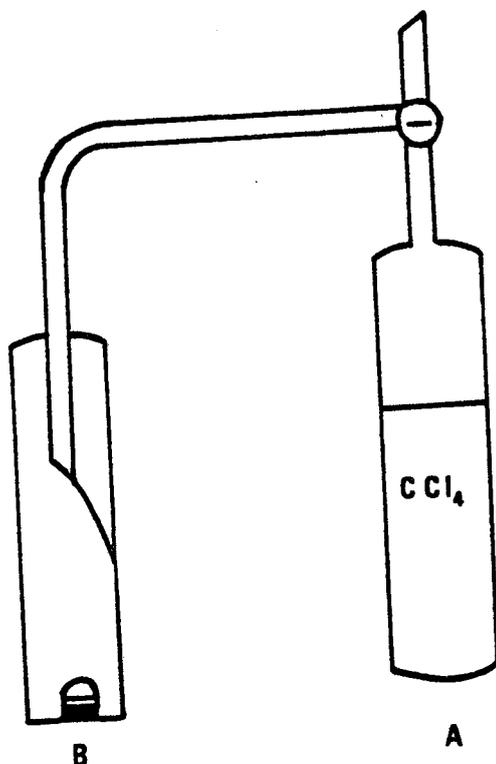


Figure I.1 : Montage pour mesure de densité

300 mg) dans un creuset en verre, préalablement étalonné, puis placé dans l'enceinte B. Celle-ci est ensuite dégazée pendant trois heures, après solidification du tétrachlorure de carbone contenu dans l'enceinte A, par immersion dans l'azote liquide. A la fin du dégazage, le tétrachlorure de carbone est distillé, sous vide statique, dans l'enceinte B. Lorsque le produit est complètement immergé, le creuset est suspendu au moyen d'un très fin fil de tungstène au plateau d'une balance. La poussée d'Archimède est alors mesurée, le creuset étant immergé dans CCl_4 . La tempé-

ture, en cours de pesée, est mesurée à l'aide d'une thermistance reliée à un lecteur de température.

La connaissance du poids de l'échantillon, de la poussée d'Archimède et de la densité de CCl_4 , permet de déterminer la densité du composé. Celle-ci est évaluée avec un écart-type de 0,02.

III. DIAGRAMME K-Bi-O

III.1. Domaines de concentration

Le diagramme K-Bi-O a été établi par TREHOUX (10,15).

Les préparations sont réalisées de la façon suivante : une solution d'hypochlorite de potassium est obtenue par barbotage, dans 100cc d'une solution de potasse à 25%, du chlore provenant de l'attaque de permanganate de potassium par une quantité variable d'acide chlorhydrique concentré ($d=1,18$). La variation de la concentration est effectuée par addition de potasse en pastille à la solution précédente qui, portée à ébullition, est additionnée de bismuth trivalent sous forme de nitrate (50cc d'une solution à 50g/l de Bi_2O_3 dans HNO_3 à 10%).

L'identification des phases aux rayons X permet de délimiter trois domaines de concentrations conduisant à des phases différentes (fig. I.2) :

- $[ClO^-] < 0,05M$ et $[OH^-] < 5M$: formation d'une phase de couleur marron et de symétrie cubique à faces centrées ayant une structure type fluorine.

- $0,20M < [ClO^-] < 0,75M$ et $[OH^-] < 5M$: formation d'une phase de couleur marron et de symétrie cubique à faces centrées avec une structure pyrochlore.

- $[ClO^-] > 0,1M$ et $[OH^-] > 5M$: formation d'une phase de couleur rouge et de symétrie cubique centrée.

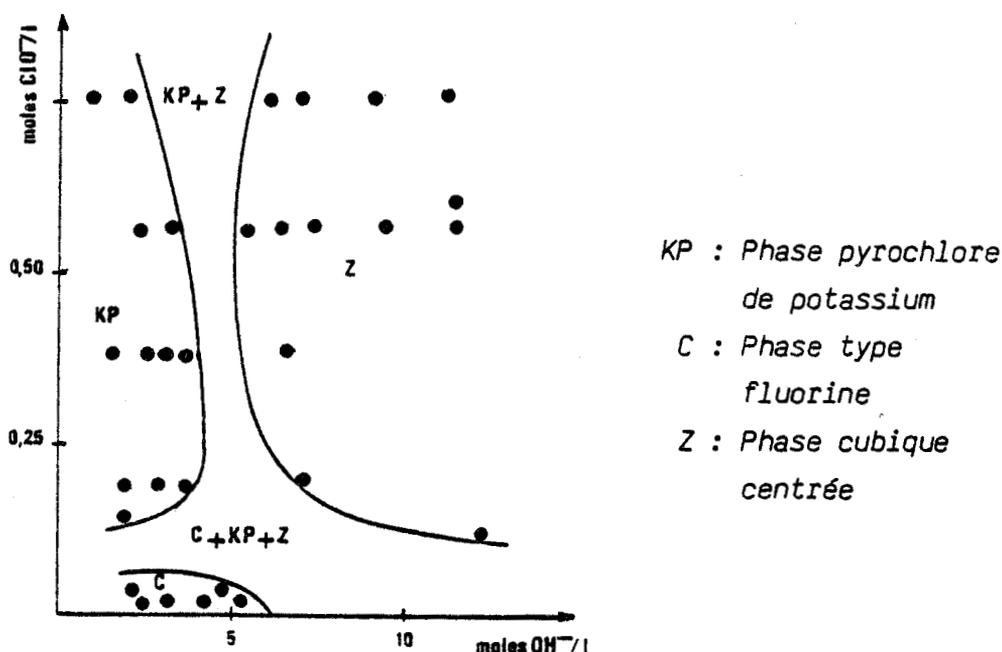


Figure I.2 : Diagramme de préparation en solution potassique

III.2. Diagramme K-Bi-O

Il est présenté sous forme d'un diagramme ternaire K_2O - Bi_2O_5 - Bi_2O_3 (fig. I.3).

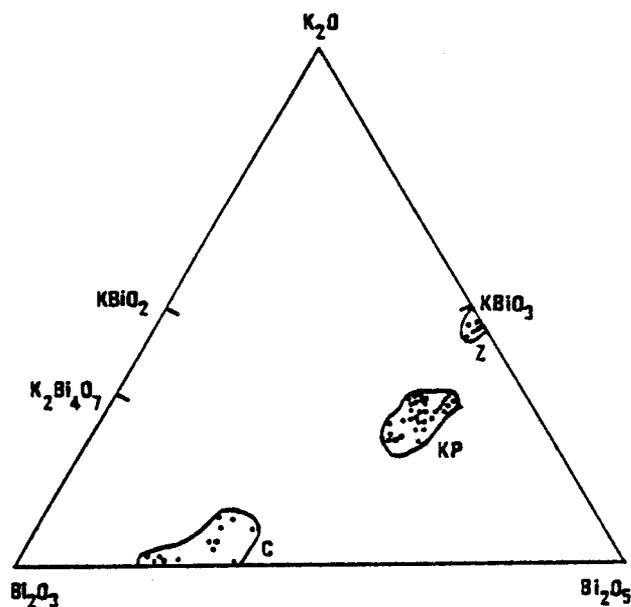


Figure I.3 : Diagramme ternaire K-Bi-O

III.2.1. Phase C.F.C. de type fluorine

Elle existe pour des rapports $Bi(V)/Bi_T$ variables de 0,20 à 0,40 et K/Bi_T inférieurs à 0,10.

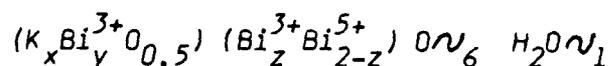
Le potassium ne semble pas nécessaire à son existence. En effet, TREHOUX (10) a montré que certains composés en sont pratiquement exempts, et de ce fait, l'étude de cette phase n'entre pas dans le cadre de notre travail.

III.2.2. Phase C.F.C. de type pyrochlore

Comme nous l'avons déjà mentionné, cette phase a été étudiée, de façon systématique, par TREHOUX (10) qui en a dégagé les caractéristiques structurales et physicochimiques. Nous nous contenterons donc de rappeler les résultats de ses travaux (10, 11, 12, 13, 15, 16).

Son domaine d'existence est caractérisé par les rapports limites: $0,28 < K/Bi_T < 0,47$ et $0,64 < Bi(V)/Bi_T < 0,83$.

Sa structure et sa formule cristallographique l'apparentent à la famille des pyrochlores $A_2B_2X_6X'$:



où x est voisin de 1,1, y de 0,4 et z peut varier de 0,15 à 0,30.

Cette formule met en évidence :

- La présence de 25% de lacunes dans les sites A de la structure pyrochlore.

- La présence d'un même élément au même degré d'oxydation dans les sites A et B.

- La présence d'un même élément à deux degrés d'oxydation différents dans les sites B.

La phase est peu stable thermiquement : TREHOUX (10,16) a montré, par analyse chromatographique des gaz de pyrolyse (Fig. I.5), que ces derniers sont constitués d'oxygène et d'eau, émis simultanément ou successivement, selon le chevauchement des réactions d'oxydo-réduction internes mettant en jeu le bismuth pentavalent d'une part, l'oxygène et/ou les groupements hydroxyle d'autre part. Le départ d'oxygène vers 300°C est aisément identifiable sur la courbe d'A.T.G. (Fig. I.4) réalisée récemment, par nos soins, à l'aide du thermoanalyseur DUPONT ($60^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$).

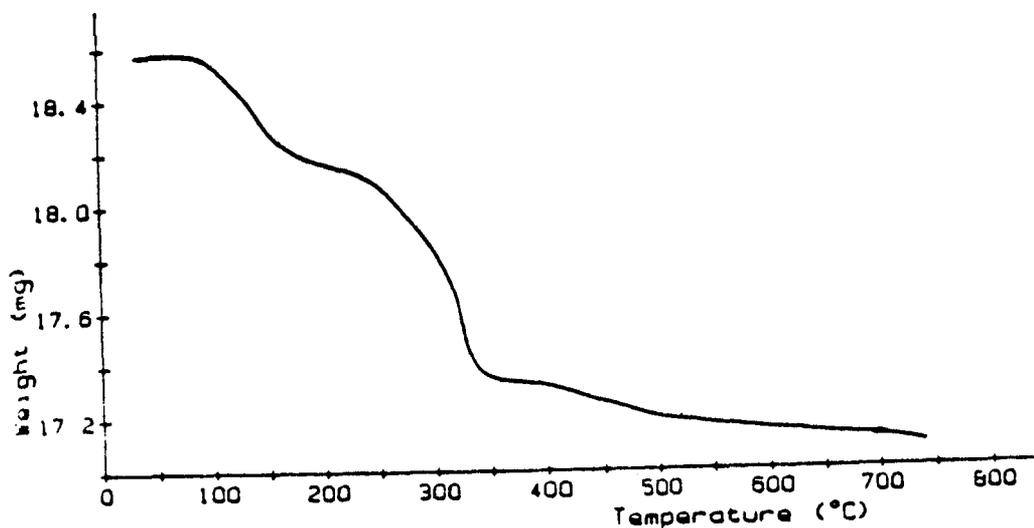


Figure I.4 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase pyrochlore de potassium

Au-delà de 300°C, une perte de masse plus modeste se manifeste, qui pourrait être due à la décomposition du peroxyde KO_2 formé à plus basse température ou à la volatilisation partielle d'oxyde de potassium K_2O .

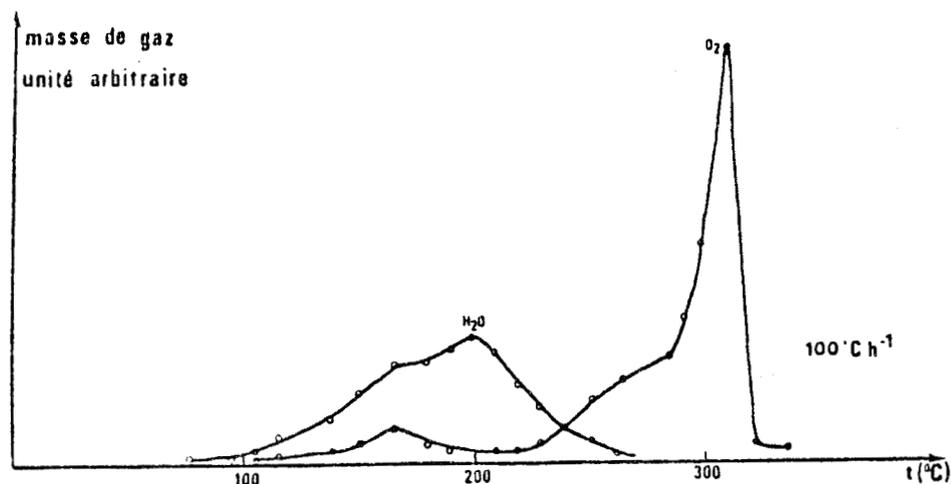


Figure 1.5 : Courbe d'analyse des gaz émis en cours de pyrolyse de la phase pyrochlore de potassium

TREHOUX (10,12) a montré également que la pyrolyse n'affecte pas le type structural qui paraît, dans ce cas précis, s'accommoder fort bien de l'apparition de nombreuses lacunes, y compris au sein du squelette anionique (Fig. I.6).

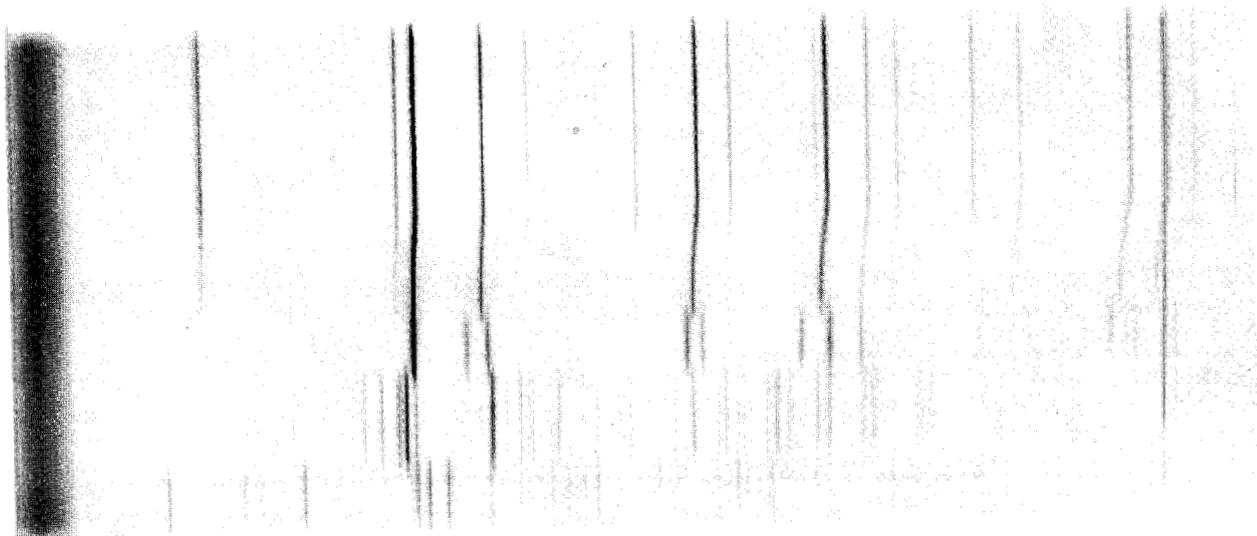


Figure I.6 : Diagramme de diffraction X à haute température de la phase pyrochlore de potassium

III.2.3. phase cubique centrée.

La composition stoechiométrique est difficilement atteinte. Les déficits en potassium et en Bi(V) peuvent atteindre respectivement 25 et 20% sans que l'on remarque une évolution du spectre X. Son examen (Fig. I.7) suggère le même type structural que KSbO_3 cubique. Comme nous le verrons cette charpente est favorable à l'existence d'une conduction ionique élevée.



Figure I.7 : Diffractogramme de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

IV. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU BISMUTHATE DE POTASSIUM

IV.1. Synthèse

Les conditions de formation de cette phase sont exposées dans les travaux de SCHOLDER et STOBBE (8) ; elles ont été précisées par TREHOUX (10) qui a montré l'influence du degré d'alcalinité et du caractère oxydant du milieu sur la nature des phases. Dans le cas présent, puisqu'on cherche à atteindre une oxydation totale du bismuth, il convient de se placer dans un milieu à la fois très alcalin et très oxydant.

Deux oxydants différents ont été utilisés avec succès : le chlore et le brome.

IV.1.1. Oxydation par le chlore

Le procédé a déjà été utilisé par TREHOUX (10) pour la phase pyrochlore :

Dans 100cc d'une solution de potasse ($\text{Na} < 0,002\%$) concentrée (18M), le chlore, provenant de l'oxydation de 25cc d'acide chlorhydrique R.P. par du permanganate de potassium, est admis par barbotage. Le bismuth est introduit sous forme d'une solution de nitrate de bismuth à 200g/l dans HNO_3 à 10% (ou sous forme de chlorure de bismuth BiCl_3 solide), goutte à goutte, dans le réacteur dont la température

est maintenue, pendant trois heures, avec agitation, à 110°C, sous réfrigérant à reflux. Le produit rouge obtenu ($\approx 10g$) est séparé de la phase surnageante par décantation.

IV.1.2. Oxydation par le brome.

La solution d'hypobromite est obtenue plus aisément que la solution d'hypochlorite par dissolution de brome dans de la potasse concentrée. Le reste de la réaction est mené comme précédemment.

C'est finalement ce procédé que nous avons retenu pour les nombreuses préparations que nous avons dû effectuer

Dans 200cc d'une solution de potasse ($Na < 0,002\%$) concentrée (18M), sont dissous, goutte à goutte, 20cc de brome. A la solution ainsi obtenue, on ajoute 20g de $BiCl_3$ solide. L'ensemble est maintenu pendant trois heures, sous agitation, à 110°C. La réfrigération est assurée à l'aide d'un courant d'air comprimé.

IV.1.3. Séparation et lavage.

La séparation du bismuthate de potassium solide de la solution mère par décantation ne pose pas de problème. Il en est de même à l'issue des deux premiers lavages à l'eau distillée. Par contre, comme l'avait noté TREHOUX (12) au cours de la synthèse de la phase pyrochlore, la diminution de la force ionique de la solution entraîne la mise en suspension des plus fines particules constituant le solide. Cet inconvénient est éliminé en lavant le précipité trois ou quatre fois avec une solution de KNO_3 M/10 puis une dernière fois avec une solution de KNO_3 M/100, ce qui entraîne une erreur par excès sur le potassium estimée à 0,3%.

Cependant, les produits qui ont été utilisés pour les mesures électriques ont bénéficié de lavages par l'eau distillée : l'utilisation d'une centrifugeuse performante (JOUAN G82) permettant une bonne séparation du solide. Le mode opératoire est alors le suivant :

Le solide est transféré dans un erlenmeyer contenant 100cc d'eau distillée. L'ensemble est agité pendant dix minutes puis centrifugé pendant 15 à 30 minutes, à la vitesse de 5000 tours par minute. Au troisième lavage, la séparation devenant très difficile, l'ensemble est centrifugé pendant deux heures. On récupère ainsi quasiment la totalité de la préparation sous forme d'une pâte. Cette méthode permet d'éliminer le maximum de solution de lavage et rend le séchage plus aisé.

IV.1.4. Séchage des produits

La non-stoechiométrie des phases et surtout la labilité d'une partie des molécules d'eau qu'elles contiennent, rendent cette étape très délicate à maîtriser.

- Séchage sous vide primaire (10^{-1} - 10^{-2} Torr) : compte tenu de la remarque précédente, les résultats, analysés en terme de pertes de masse par pyrolyse, ne sont pas reproductibles. Une amélioration du procédé consiste à éliminer une grande partie de l'eau d'imprégnation sous vide et de poursuivre le séchage en présence de P_4O_{10} .

- Séchage à l'air jusqu'à obtention d'une masse constante : c'est la méthode qui nous a donné le plus satisfaction au niveau de la reproductibilité des pertes de masse. Un séjour en présence de P_4O_{10} entraîne une dessiccation supplémentaire. Nous verrons en fait au chapitre II, qu'il est possible d'obtenir divers degrés d'hydratation du solide en intervenant sur le degré d'humidité relative de l'atmosphère utilisée pour le séchage des phases.

IV.1.5. Résultats et discussion

Le tableau I.1 rassemble les données concernant quelques unes des phases que nous avons analysées. Malgré les écarts enregistrés (qu'ils reflètent une évolution de composition ou qu'ils soient dus aux erreurs d'analyse), les remarques suivantes peuvent être faites.

1-La proportion du bismuth pentavalent est variable mais approche de l'unité dans la plupart des cas (rapport $Bi(V)/Bi_T \ll 0,99$).

2-Il en est de même du potassium (rapport $K/Bi_T \ll 0,99$).

3-La quantité d'eau, exprimée pour un atome de bismuth total varie de 0,4 à 1,1.

Il convient d'insister sur le fait que toutes les phases analysées présentent un spectre de diffraction X ne contenant que les raies caractéristiques de la maille cubique centrée. Comme nous le verrons, ce spectre n'évolue pratiquement pas dans les débuts de la pyrolyse, ce qui exclut la possibilité d'utiliser le critère cristallographique pour juger d'une éventuelle dégradation du bismuthate (réduction de $Bi(V)$ avec dégagement d'oxygène et/ou déshydratation). La même restriction vaut sans doute pour la stoechiométrie du potassium : la substitution du potassium en milieu acide n'entraîne pas de changement de symétrie et ne se traduit que par une diminution de paramètre qui n'est sensible que pour les taux de substitution élevés.



Phases	Réactifs	Lavage	Séchage	Bi(T) ^{***}	Bi(V) ^{**}	Bi(V)	K ^{**}	K	Perte %	Humid	H ₂ O [*]	H ₂ O ramené à 1 Bi ₁
A4	Bi(NO ₃) ₃ + Cl ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	Vide primaire 24H	3,33	3,20	0,96	2,92	0,87	8,33	99,62	1,78	0,53
A6	Bi(NO ₃) ₃ + Cl ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	Vide primaire 24H	3,26	3,18	0,97	3,23	0,99	8,27	99,43	1,765	0,54
A7	Bi(NO ₃) ₃ + Cl ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	3H Vide primaire + P ₄ O ₁₀	3,26	3,22	0,99	2,78	0,85	9,89	98,93	2,633	0,81
A8	Bi(NO ₃) ₃ + Cl ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	3H Vide primaire + P ₄ O ₁₀	3,24	3,02	0,93	2,86	0,88	10,0	98,85	2,78	0,86
A9	Bi(NO ₃) ₃ + Br ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	3H Vide primaire + P ₄ O ₁₀	3,28	3,20	0,97	3,00	0,91	7,65	97,93	1,42	0,43
A10	Bi(NO ₃) ₃ + Br ₂	KNO ₃ M/10 + KNO ₃ M/100	3H Vide primaire + P ₄ O ₁₀	3,26	2,60	0,79	3,02	0,93	9,21	99,38	2,81	0,86
A11	BiCl ₃ + Br ₂	H ₂ O	air + P ₄ O ₁₀	3,27	2,55	0,78	2,94	0,90	10,51	100,53	3,57	1,09
A12	BiCl ₃ + Br ₂	H ₂ O	air + P ₄ O ₁₀	3,28	3,10	0,94	3,21	0,98	8,45	99,986	1,94	0,59

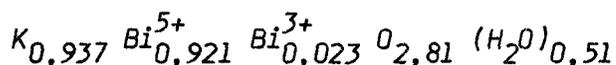
Bi(T)^{**} = Bi(V) + Bi(III)
* échelle : 10⁻³ mole/100mg de produit

Tableau I.1 : Analyse des phases KBiO₃·xH₂O

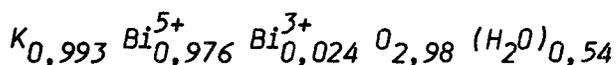
En conclusion, il est possible d'établir dans le cas de chaque préparation une formule brute qui dépend des conditions de synthèse et de stabilisation du produit.

La détermination de la formule cristallochimique nécessite la connaissance du paramètre de la maille cubique et de la masse volumique. Dans le cas de la phase A6 du tableau I.1, $a = 10,027\text{\AA}$ et $\rho = 5,73\text{gcm}^{-3}$; ces valeurs sont en bon accord avec celles proposées par JACQUELAIN (1) ($a = 10,035\text{\AA}$) et ZEMAN (9) ($a = 10,01\text{\AA}$ et $\rho = 5,72\text{gcm}^{-3}$).

En supposant que la maille contienne, comme KSbO_3 , 12 groupes formulaires, les valeurs obtenues pour A6 conduisent à la formule



Compte tenu de l'erreur introduite par la masse volumique (qui est sans doute sous estimée) il semble raisonnable de supposer que le réseau octaédrique cationique est complet : $\text{Bi}(5+) + \text{Bi}(3+) = 1$



soit une formule proche de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

IV.2. Etude structurale de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La première étude de la structure de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, réalisée à partir d'intensités estimées sur un diagramme de poudre, est attribuable à ZEMAN (9) qui, bien que le spectre ne manifeste de réflexions que lorsque la somme des indices hkl est paire, indiquant la présence d'un réseau de BRAVAIS I, suggère que cette phase est isotype de KSbO_3 décrit par SPIEGELBERG (17) dans le groupe cubique primitif $\text{Pn}\bar{3}$ (R calculé sur les intensités = 0,27).

Il faut de toute façon remarquer que la présence d'un élément lourd comme le bismuth et l'utilisation de spectres de poudre rendent problématique la mise en évidence des atomes légers. Or ce sont précisément eux, comme nous le verrons, qui distinguent, par le type de sites occupés, la structure I de la structure P.

Il faut donc surtout retenir du travail de ZEMAN la mise en évidence des caractéristiques les plus importantes de la structure de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.1. Description de la structure type KSbO_3

Des mises au point sur les différentes variétés de structures type KSbO_3 ont été faites par GOODENOUGH et coll. (18) et par WATELET et coll. (19). Elles s'appuient sur des études structurales, réalisées sur monocristal, d'antimoniates alcalins : KSbO_3 de groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ préparé à haute pression (18) ; $\text{NaSbO}_3, y\text{Na}_2\text{O}-\text{Im}\bar{3}$ ($y < 0,14$), préparé par échange de $\text{KSbO}_3-\text{Im}\bar{3}$ par immersion dans un bain de nitrate fondu (18) ; $\text{NaSbO}_3, 1/6\text{NaF}$, par le même procédé d'échange appliqué à $\text{KSbO}_3, 1/6\text{KF}$, obtenu à pression atmosphérique (18,20) ; $\text{K}_{0,1}\text{Li}_{0,9}\text{SbO}_3-\text{Pn}\bar{3}$ synthétisé par échange du précédent par LiNO_3 (21) ; $\text{K}_{0,67}\text{Na}_{0,33}\text{SbO}_3-\text{Pn}\bar{3}$ préparé par synthèse directe (22).

De l'ensemble de ces travaux, il est possible de relever les caractéristiques suivantes :

1- Dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'existence d'une charpente tridimensionnelle de formule $(\text{SbO}_3)^-$ (ou $\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$ dans la maille) résultant de la présence de paires d'octaèdres Sb_2O_{10} mettant en commun une arête ; ces arêtes sont associées dans l'espace par mise en commun des sommets n'appartenant pas à l'arête commune (Fig. I.8).

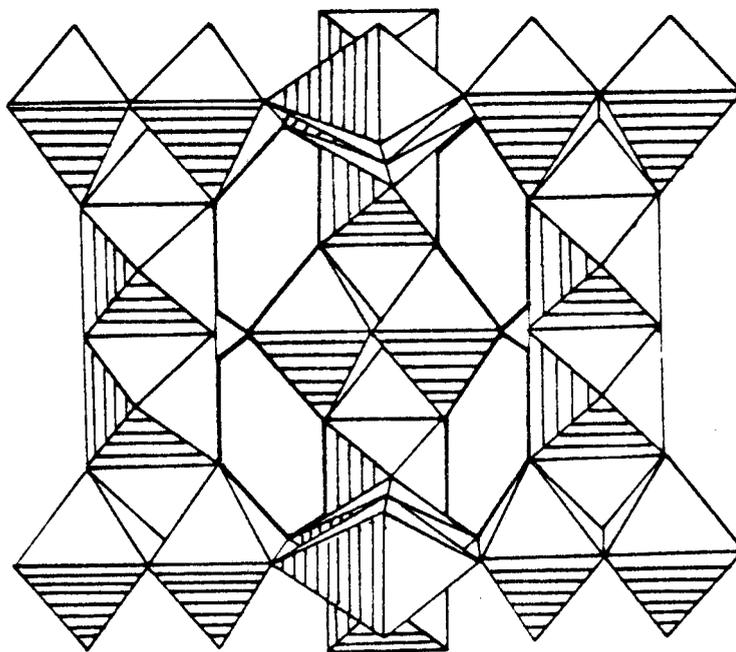
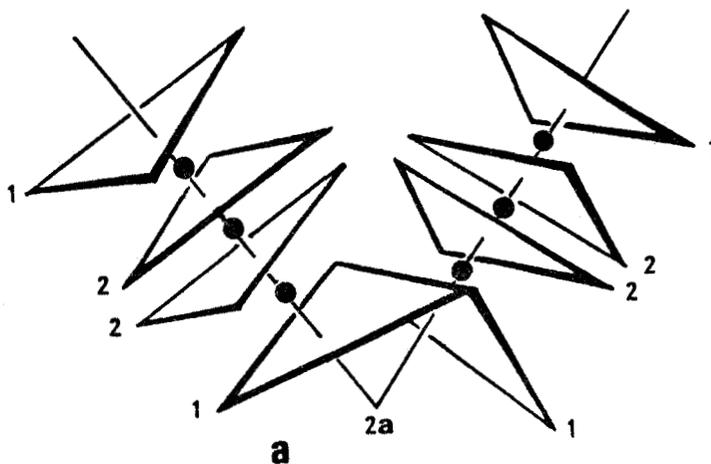


Figure I.8 : Enchaînement octaédrique tridimensionnel dans les phases du type KSbO_3 cubique

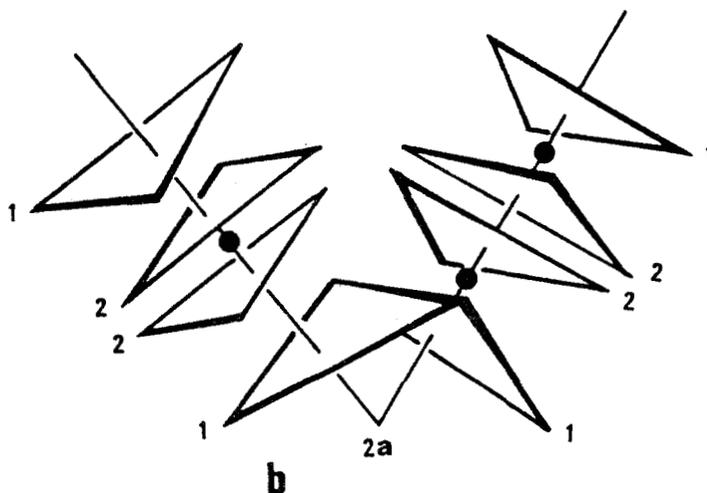
2- Toutes les cavités, déterminées par cette charpente, apparaissent situées le long des quatre axes 3 de la maille cubique. C'est l'occupation de ces cavités par les ions associés à $(SbO_3)^-$ qui détermine l'appartenance aux réseaux de BRAVAIS I ou P. En effet, les atomes d'oxygène du squelette $(SbO_3)^-$ sont disposés en triangles perpendiculaires à l'axe 3 et se succèdent le long de cet axe dans l'ordre 30(1)-30(2)-30(2)-30(1) (où 0(1) et 0(2) désignent les deux positions cristallographiques occupées par l'oxygène du sous-réseau $(SbO_3)^-$). Ces triangles constituent les faces d'octaèdres fortement aplatis selon l'axe 3 (30(1)-30(2)) ou forment des hexagones gauches (30(2)-30(2)) (Fig. I.9).

Figure I.9
Occupation des sites
octaédriques dans :

a - $KSbO_3$ - $Im\bar{3}$



b - $KSbO_3$ - $Pn\bar{3}$



La figure I.9 montre les dispositions des centres de ces cavités le long d'un axe 3. A l'origine (position 2a des groupes $Im\bar{3}$ et $Pn\bar{3}$) est située la cavité la plus volumineuse (diamètre supérieur à 4\AA) (Fig. I.10). On trouve ensuite un site 16f- $Im\bar{3}$ ou 8e- $Pn\bar{3}$ du centre d'un octaèdre irrégulier 30(1)-30(2), puis un site 8c- $Im\bar{3}$ ($1/4\ 1/4\ 1/4$) ou 4b- $Pn\bar{3}$ au centre de l'hexagone gauche 30(2)-30(2) ; et de nouveau 16f (ou 8e), 2a, 16f (ou un nouveau 8e), etc....

Dans les phases de formule $MSbO_3$ où M est un alcalin, on a observé jusqu'ici :

- 1- L'occupation totale des sites 4b et 8e du groupe $Pn\bar{3}$ (19).
- 2- L'occupation partielle et simultanée des sites 8c et 16f de $Im\bar{3}$ (19).

Les phases contenant un excès d'alcalin, soit sous forme Na_2O (18) soit sous forme NaF (18,20), appartiennent au groupe $Im\bar{3}$; les anions excédentaires (O ou F) occupent la grande cavité 2a, 12 des 14 cations sont distribués sur 16f et les deux derniers sur 8c.

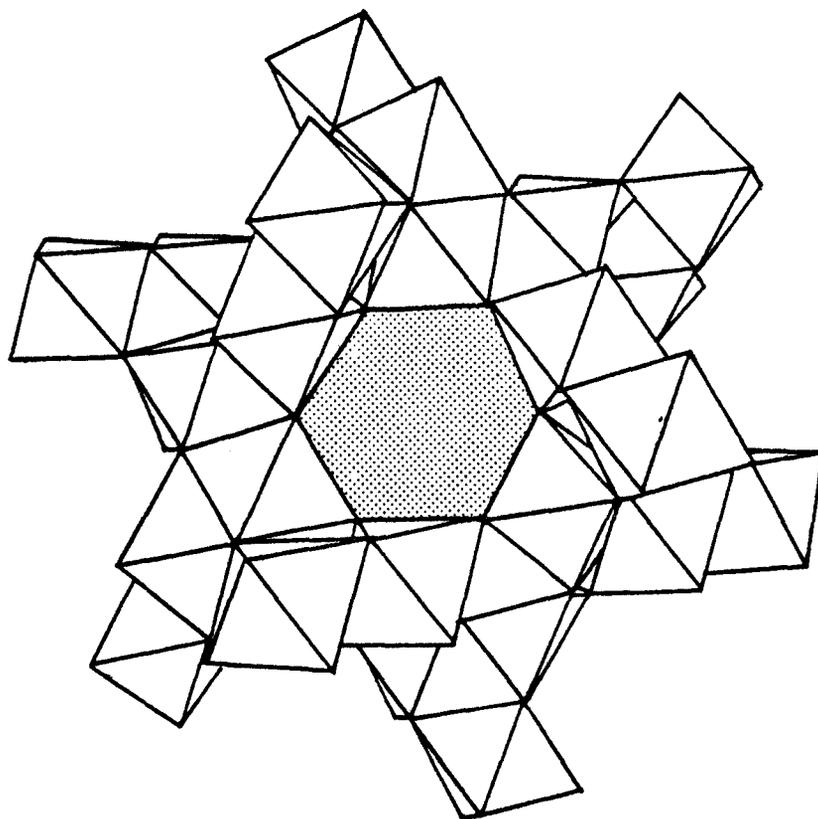


Figure I.10 : Mise en évidence des tunnels et de la cavité située en (0, 0, 0)

IV.2.2. Structure de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

L'absence de monocristaux ne permet d'envisager qu'une étude sur poudre. Compte tenu de l'évolution des techniques cristallographiques, il nous a paru intéressant de préciser le travail de ZEMAN (9) en utilisant des données quantitatives.

Les intensités du spectre de poudre ont été mesurées à l'aide d'un goniomètre SIEMENS selon le protocole décrit par TREHOUX (12).

Aucune réflexion mettant en cause la condition $h + k + l = 2n$ n'ayant été observée, l'affinement par moindres carrés portant sur les intensités (en tenant compte des multiplicités et superpositions) a été réalisé dans un premier temps dans le groupe $\text{Im}\bar{3}$:

Bi en 12e ($x, 0, 1/2$), O(1) en 12d ($x, 0, 0$) et O(2) en 24y ($0, y, z$).

Différentes répartitions de K et H_2O dans les sites 8c et 16f ont été éprouvées : les résultats sont rassemblés dans le tableau I.2. Les valeurs affinées des coordonnées atomiques s'écartent peu des valeurs choisies au départ, qui sont celles de $\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$ de GOODENOUGH et coll. (18).

On note une diminution qui pourrait être significative de l'indice R (calculé sur les intensités) de 0,10 à 0,08 lorsqu'on introduit de la matière diffractante dans les sites 8c. Mais il n'est évidemment pas possible de trouver la répartition du potassium et de l'eau dans ces deux types de sites.

Des résultats identiques sont obtenus dans l'hypothèse du groupe $\text{Pn}\bar{3}$, ce qui prouve que les données recueillies sur poudre sont impuissantes à dégager les détails d'une structure dominée par un élément lourd.

Il faudra envisager, pour aborder quantitativement la question de la structure de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, soit l'obtention de monocristaux qui pourraient être examinés par diffraction X, soit d'étudier la poudre par diffraction de neutrons sur un composé deutéré.

IV.2.3. Discussion

Une difficulté supplémentaire, dans le cas du bismuthate, provient du fait que le degré d'hydratation est variable, comme le prouvent les données analytiques figurant dans le tableau I.1.



Occup.	Occup.	x_{BI}	B	x	B	x_0	B	Y	Z	B	B	R
16 f	8c	12e	12e	16f	16f	12e	12e	24g	24g	24g	8c	
12K		0,842(1)	1,4(1)	0,156(6)	9(3)	0,364(18)	0,5(40)	0,341(8)	0,286(7)	1(2)		0,098
8K	4K	0,842	1,4	0,157	6,6	0,376	<0	0,339	0,282	1,4	3,9	0,08
8H ₂ O	4H ₂ O											
4K	8K	0,842	1,5	0,157	4,5	0,376	0,2	0,339	0,281	1,8	7,9	0,081
12H ₂ O												
12K	8H ₂ O	0,842	1,4	0,156	8,7	0,379	<0	0,335	0,291	<0	<0	0,08

Tableau I.2 : Affinement dans le groupe Im3

Distances Interatomiques :

(cas b) $BI-O_1 = 2,00 \text{ \AA}$
 $BI-O_2 = 2,18 \text{ \AA}$

$K_1-O_1 = 3,14 \text{ \AA}(x_3)$
 $K_1-O_2 = 2,72 \text{ \AA}(x_3)$
 $K_2-O_1 = 2,68 \text{ \AA}(x_3)$
 $16f - 8e = 1,62 \text{ \AA}(x_2)$

Il est cependant possible d'émettre quelques hypothèses à partir de considérations cristallographiques.

Quel que soit le groupe, I ou P, le nombre de sites occupés sur les diagonales du cube est limité par l'encombrement des atomes et les répulsions entre ions. Dans les exemples cités ci-dessus, le maximum d'occupation est obtenu pour la composition $MSbO_3,1/6MF$: seize ions, 2F et 14M, se partagent la diagonale.

Les phases $A_3M_3O_{11}$ (où $A=Bi,La$; $M=Ru,Sb$) étudiées par SLEIGHT et BOUCHARD (23) et ABRAHAM et coll. (24) offrent un exemple d'occupation plus dense puisque le site 16f est totalement occupé par 8A et 8O et le site 8c à demi-occupé par 4A (la symétrie devient alors P). L'avantage de cette distribution représentée sur la figure I.11 est d'isoler les cations A, soit par une lacune, soit par un atome d'oxygène. Il est possible d'imaginer une distribution analogue dans le cas de $KBiO_3, xH_2O$; elle est illustrée sur la figure I.12 qui donne la répartition des ions K et O le long d'une diagonale du cube $Pn3$.

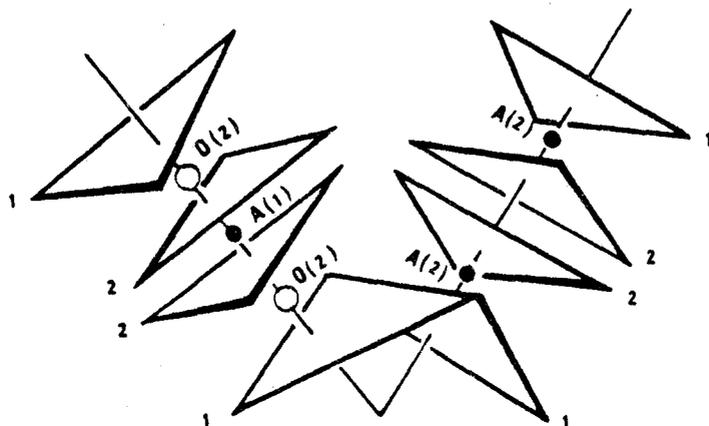


Figure. I.11 : Occupation des sites octaédriques dans les phases $A_3M_3O_{11}$

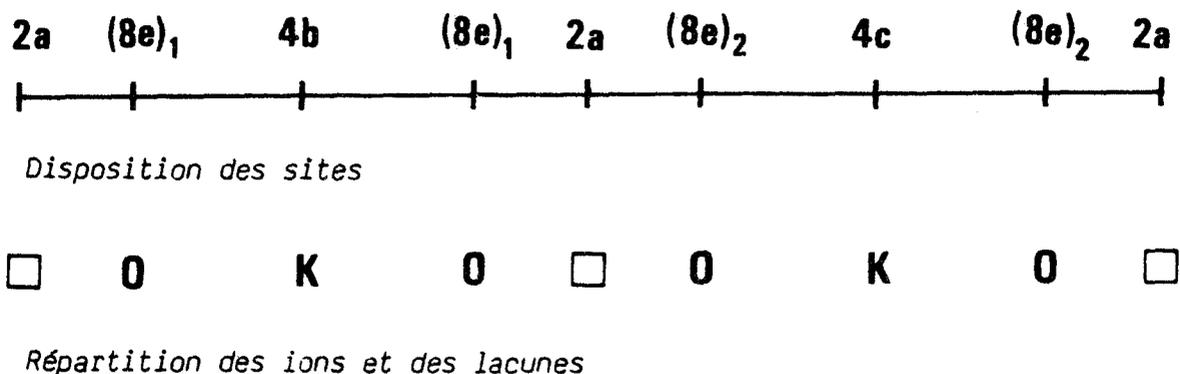


Figure. I.12 : Diagonale du cube $Pn3$

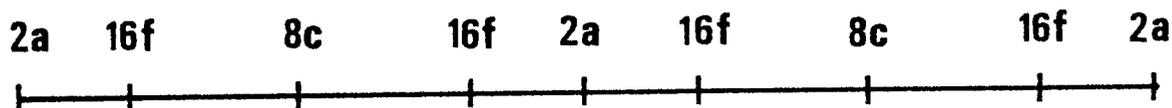
Pour peu que le paramètre variable x des positions $(8e)_1$ et $(8e)_2$ (x, x, x) soit choisi convenablement, il est possible d'optimiser les distances potassium-oxygène et potassium-potassium :

Par exemple si $x((8e)_1) = 0,095$, la distance $K(4b)-O((8e)_1)$ vaut $0,155 \times 10,03 \times 1,732 = 2,70\text{Å}$ si $x((8e)_2) = 0,56$, la distance $K(8e)_2-O(8e)_1$ vaut $(0,56-0,405) \times 10,03 \times 1,732 = 2,70\text{Å}$ et $K(8e)_2-K(8e)_2 = 0,38 \times 10,03 \times 1,732 = 6,60\text{Å}$.

Ces valeurs sont compatibles, d'une part avec les rayons ioniques de K et O (approximativement $1,35\text{Å}$ dans les deux cas), d'autre part avec une minimisation de la répulsion entre cations.

La stoechiométrie atteinte, si cette répartition est respectée, correspond à 3 K et 2 O par diagonale, c'est-à-dire à la formule $K_{12}Bi_{12}O_{36} \cdot 8H_2O$ ou $KBiO_3 \cdot 2/3H_2O$. On remarque que les analyses des échantillons (Tab. I.1) rendent plausible une telle formule. On peut même envisager une formule limite $KBiO_3 \cdot H_2O$ en supposant occupée par un atome d'oxygène la position 4c. La valeur de la distance $O(4c)-K((8e)_2)$ de $3,30\text{Å}$ impliquerait une stabilité certaine de l'eau occupant cette position, d'autant que le potentiel du site 4c (identique à celui de 4b) paraît plus favorable à la présence d'un cation. Nous verrons que le taux d'humidité relative de l'atmosphère utilisée pour "sécher" le produit (éliminer l'eau d'imprégnation) a une grande influence sur la quantité d'eau éliminée au début de la pyrolyse, il pourrait s'agir d'eau occupant les sites 4c.

Remarque : On peut envisager une description des atomes occupant les sites situés sur la diagonale du cube dans le cadre du groupe $Im\bar{3}$ (Fig. I.13).



Disposition des sites



Répartition des ions et des lacunes

Figure I.13 : Diagonale du cube $Im\bar{3}$

Les distances K-O de $2,70\text{Å}$ sont accessibles ; la distance K-K ne vaut alors que $3,3\text{Å}$ mais cela est dû au fait que le calcul néglige

ge la présence de 25% de lacunes dans les positions 16f occupées par K, ces lacunes pourraient, comme nous venons de le voir dans le groupe Pn3, être occupées par de l'eau.

IV.2.4. Conclusion

A la différence des antimoniates alcalins étudiés antérieurement, et par analogie avec les phases $A_3M_3O_{11}$, la présence simultanée de cations monovalents et de molécules d'eau permet d'envisager une occupation optimale des tunnels disponibles dans la charpente tridimensionnelle $M_{12}O_{36}$.

La confirmation de ces hypothèses passe par l'étude structurale plus fine que nous évoquons plus haut, d'autant que le degré d'"hydratation" a une influence remarquable sur la conductivité de $KBiO_3 \cdot xH_2O$ (voir Chap. II).

IV.3. Stabilité thermique de $KBiO_3 \cdot xH_2O$

Comme l'a remarqué TREHOUX (10) les composés du bismuth pentavalent préparés à basse température, par voie humide, donc contenant des protons, font preuve d'une stabilité thermique faible.

Le bismuthate étudié n'échappe pas à la règle : la figure I.14 est une reproduction de la courbe d'analyse thermique différentielle, la figure I.15 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique et la figure I.16. indique la nature des gaz émis en cours de pyrolyse.

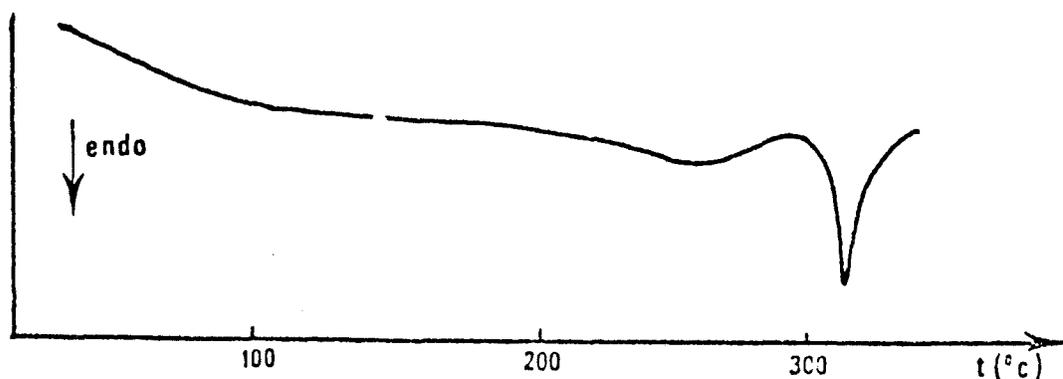


Figure I.14 : Courbe d'analyse thermique différentielle de la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$

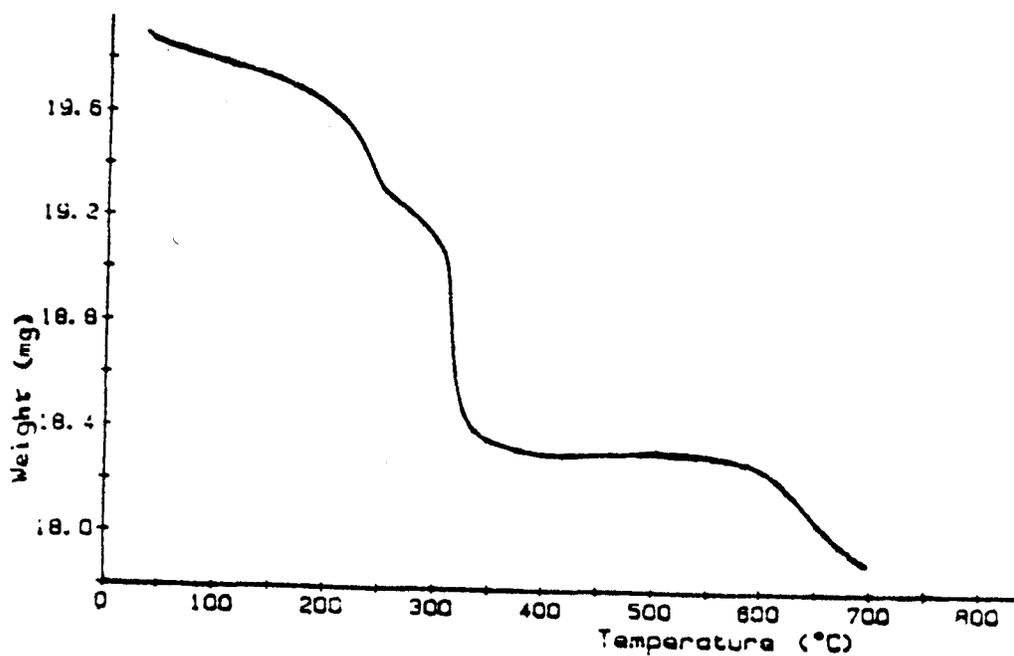


Figure I.15 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

BU
LILLE

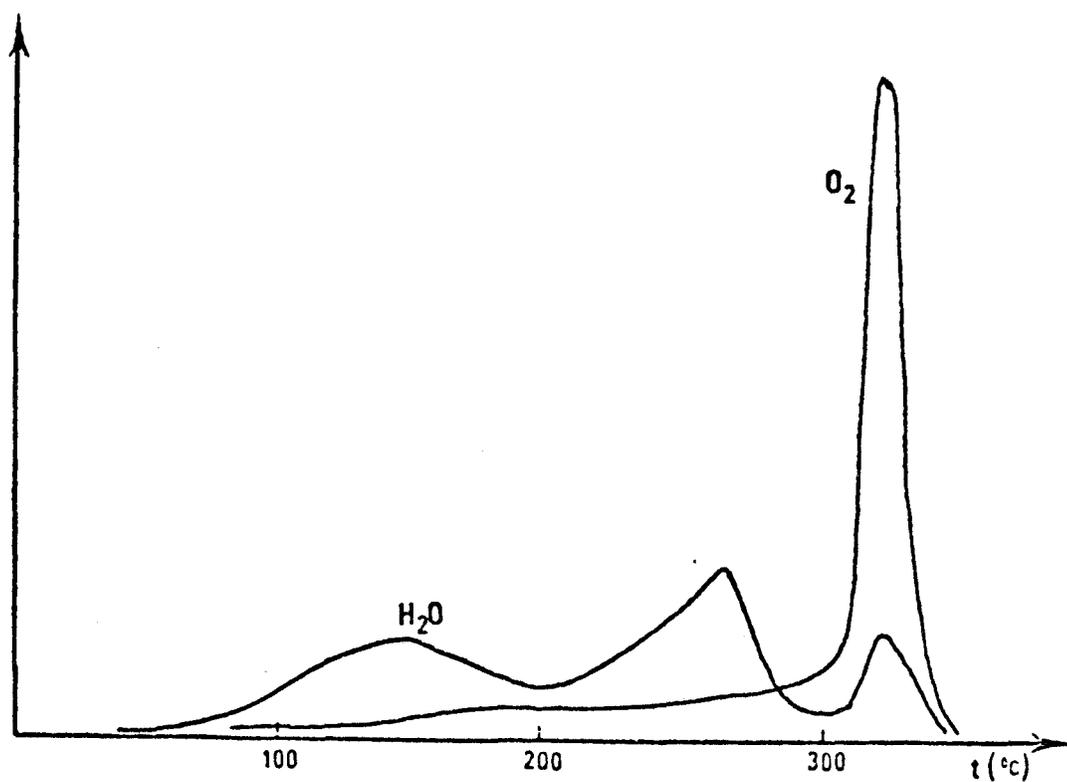


Figure I.16 : Courbe d'analyse des gaz émis en cours de pyrolyse de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La comparaison des deux dernières courbes amène à constater que la diminution de masse observée est due à un dégagement d'oxygène et de vapeur d'eau. Ces gaz sont émis simultanément, mais on remarque que la majeure partie de l'eau est éliminée avant 300°C à l'occasion de deux dégagements successifs (vers 150 et 260°C) d'intensités voisines et, qu'au contraire, le dégagement d'oxygène, continu mais peu intense avant 300°C, devient rapide à partir de cette température, alors que se manifeste simultanément, à 340°C, un troisième départ d'eau moins important que les deux précédents. Ce sont ces deux derniers phénomènes qui sont les plus visibles sur les courbes d'A.T.D (Fig. I.14) et d'A.T.G (Fig. I.15) puisqu'ils se traduisent par un accident thermique et une diminution de masse brutale, respectivement.

L'évolution structurale en fonction de la température est révélée par le diagramme de poudres reproduit sur la figure I.17 : la structure cubique est stable jusqu'à 340°C, c'est-à-dire jusqu'au dégagement d'oxygène final ; suit une zone amorphe, s'étendant sur une quarantaine de degrés, qui traduit le bouleversement structural subi à cette occasion. Une phase cristalline apparaît ensuite, qui est stable jusqu'à

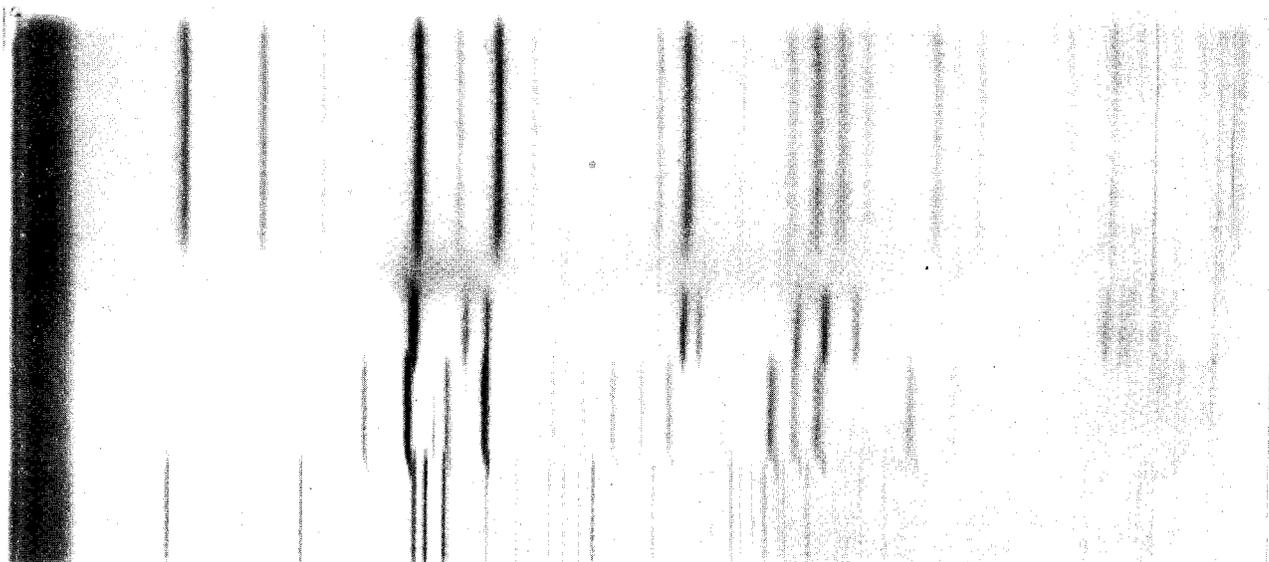


Figure I.17

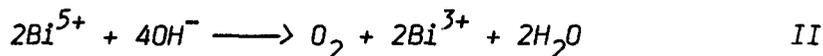
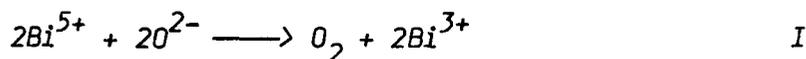
Diagramme de diffraction X en fonction de la température
de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

465°C, elle est de symétrie quadratique et est sans doute isotype de β Bi_2O_3 décrit par GATTOW et SCHUTZE (25). Cette solution solide d'oxyde de potassium dans Bi_2O_3 (qui ne contient pas nécessairement tout le potassium présent au départ, dont une partie peut avoir été expulsée sans toutefois apparaître sur le spectre) fait place à une phase de type sillénite stable de 465 à 490°C. Au-delà, nous n'avons pu identifier la ou les phases présentes : l'absence de α $\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique paraît indiquer qu'il s'agit peut-être d'un composé défini appartenant au binaire $\text{K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$.

IV.3.1. Discussion

Les résultats obtenus sont assez proches de ceux obtenus par TREHOUX et coll. (16) dans le cas de la phase pyrochlore : La pyrolyse entraîne une réduction du bismuth pentavalent en bismuth trivalent, qui se traduit par un dégagement d'oxygène.

Deux réactions sont susceptibles de rendre compte de ce phénomène, selon que l'oxydation affecte des ions O^{2-} ou des ions OH^- :



Il est raisonnable d'admettre que la deuxième réaction doit se traduire par des évolutions parallèles d'eau et d'oxygène : c'est ce qui a été observé dans le pyrochlore (16) où la réaction semble se produire très tôt, vers 160°C (Fig. I.4). Dans le cas présent, elle se produirait plutôt en fin de pyrolyse, à partir de 300°C puisqu'on observe deux maximums simultanés dans les dégagements gazeux.

Ces groupements OH appartiennent donc vraisemblablement au sous réseau $\text{Bi}_{12}\text{O}_{36}$, le déficit électrique entraîné par leur présence peut être compensé par celle du bismuth trivalent dans les sites cationiques. La proportion d'eau émise au cours du dernier dégagement indique que la quantité de protons sous la forme OH demeure modeste, mais le mode de préparation du solide en milieu fortement alcalin, rend leur présence tout à fait plausible.

Le dégagement massif d'oxygène à partir de 300°C est l'indice d'une "accélération" de la réaction I qui commence à se manifester à 150°C.

La plus grande partie de l'eau est éliminée à partir de 50°C, c'est-à-dire plus tôt que dans la phase pyrochlore (100°C, Fig. I.4) : son départ résulterait alors d'une simple déshydratation de la phase. La présence de deux maximums successifs d'intensités voisines indique que l'eau provient sans doute de deux populations différentes.

Il semble donc que la situation des protons dans le bismuthate de potassium soit assez complexe, plus que ne l'indique la formulation $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Une telle situation a été rencontrée par TREHOUX (26) au cours de l'étude de la phase pyrochlore : des résultats récents, obtenus à l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre et de la résonance magnétique nucléaire du proton, montrent que les protons se répartissent entre groupements OH appartenant au réseau oxygéné octaédrique et aux molécules d'eau appartenant à deux populations différentes.

Cette complexité s'oppose à la simplicité apparente observée sur le spectre de diffraction X en fonction de la température puisqu'on ne note aucune évolution significative de la structure, ni du point de vue paramètre de maille, ni du point de vue intensité des réflexions, jusqu'au moment où le dégagement d'oxygène devient important (300°C).

Ce comportement est en accord avec la faible proportion du bismuth pentavalent réduit avant 300°C et le départ d'eau n'appartenant pas au squelette octaédrique. Par contre, dès que celui-ci est affecté sérieusement (départ d'oxygène et d'eau provenant des groupements OH de ce squelette), la structure s'effondre et une nouvelle organisation cristalline n'apparaît que lorsque que la dégradation est terminée. c'est là aussi une différence avec la phase pyrochlore (16) où le réseau octaédrique est mis en cause beaucoup plus tôt, dès 160°C, mais sans que pour autant la structure disparaisse : on note une évolution continue (Fig. I.6) vers la phase quadratique sans passage par un stade amorphe.

IV.4. Conclusion

Les résultats que nous venons de décrire montrent qu'il est possible de préparer un bismuthate de potassium hydraté contenant du bismuth essentiellement à l'état pentavalent et de formule proche de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 0,4-0,5$). Sa structure est du type KSbO_3 cubique, c'est-à-dire, caractérisée par une charpente octaédrique traversée par des tunnels contenant le potassium et l'eau. Comme dans la structure pyrochlore, il est possible d'envisager une mobilité impor-

tante pour l'alcalin et sa substitution par d'autres ions. C'est dans cette voie qu'a été orientée la suite de notre travail, qui va faire l'objet des chapitres suivants.

V. ETUDE DE L'ECHANGE EN MILIEU ACIDE

La substitution d'un ion alcalin dans une phase a fait l'objet de nombreuses investigations car elle permet de synthétiser des phases susceptibles de manifester des propriétés de conduction protonique. Avant d'envisager les dérivés du bismuth pentavalent, nous ferons le point sur les travaux antérieurs.

V.1. Rappels bibliographiques

Certains conducteurs protoniques sont accessibles directement. C'est, par exemple, le cas de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP) (27) qui résulte de la réaction de l'acide phosphorique sur le nitrate d'uranyle. C'est le cas aussi de l'hydroxyde de zirconium $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (28), obtenu par réaction d'une solution molaire de ZrOCl_2 avec une solution d'ammoniaque concentrée, et de l'hydroxyde d'étain (28), obtenu par réaction d'une solution 2M de SnCl_4 avec une solution 2M de NH_4OH .

Une approche indirecte est également possible. C'est celle qui consiste à substituer par voie acide un élément monovalent dans une phase dont la structure paraît susceptible de permettre une bonne mobilité ionique. Cette approche a permis de préparer l'alumine β -protonée $\text{H}_3\text{O}-(\text{H}_2\text{O})_n\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ à partir de l'aluminate de sodium $11\text{Al}_2\text{O}_3-(1+x)\text{Na}_2\text{O}$ avec $0,3 < x < 1$, (29 à 34), l'hydroxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (28), et très récemment les phases $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Nb}$) (35). D'autre part, en traitant LiNbO_3 et LiTaO_3 , de structure rhomboédrique, avec des solutions d'acide nitrique 8M, à 95°C, RICE et JACKEL (36) obtiennent HNbO_3 et HTaO_3 , de structure cubique pérovskite. CHOWDRY et coll (35), arrivent par contre, à préparer HNbO_3 et HTaO_3 , de structure pyrochlore, en traitant à 25°C TiNbO_3 et TiTaO_3 , de structure pyrochlore, avec des solutions d'acide nitrique 3N.

Différents auteurs se sont intéressés à l'échange du potassium par le proton dans la phase KSbO_3 . WATELET et coll. (22) procèdent à l'échange en traitant, à température ambiante, $\text{K}_{14}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}\text{F}_2$ avec une solution d'acide sulfurique 9N et obtiennent un composé de

formule $[H_{12}(H_2O)_n]Sb_{12}O_{36}$ ($n < 1$) cristallisant dans le groupe $Im\bar{3}$.

La réaction d'échange peut, dans certains cas, s'accompagner d'une hydratation du produit final. Ainsi PIFFARD et coll. (37), par action de l'acide nitrique à 50°C sur $K_2Sb_4O_{11}$ anhydre, obtiennent l'hydrate $H_2Sb_4O_{11} \cdot nH_2O$ ($0,15 < n < 3,1$).

CHOWDRY et coll. (35) synthétisent $HSbO_3 \cdot xH_2O$ sous trois formes structurales différentes : lamellaire, cubique et pyrochlore, en traitant respectivement $KSbO_3$ ilménite, $KSbO_3$ cubique et $K_2H_2Sb_2O_7$, avec des solutions d'acide nitrique 3N, à 25°C.

Dans tous les cas où l'échange conserve la structure du produit de départ, il s'accompagne toujours d'une réduction du paramètre de maille (Tab. I.3).

composés	$a\text{\AA}$	composés	$a\text{\AA}$
$KSbO_3$ (cubique)	9,56(7)*	$HSbO_3 \cdot xH_2O$	9,52(7)*
$KSbO_3$ ($Im\bar{3}$)		$[H(H_2O)_n]_{12}Sb_{12}O_{36}$	9,497(9)*
$TlTaO_3$ (pyrochlore)	10,65(7)*	$HTaO_3$ (pyrochlore)	10,59(7)*
$TlNbO_3$ (pyrochlore)	10,67(7)*	$HNbO_3$ (pyrochlore)	10,60(7)*

* références bibliographiques

Tableau I.3

Comparaison des paramètres de maille
des composés avant et après échange

Les premiers essais d'échange sur les dérivés du bismuth ont été effectués par SCHOLDER et STOBBE (8) qui ont essayé d'éliminer l'ion alcalin contenu dans $NaBiO_3$ et $KBiO_3$ en traitant ces deux composés avec des solutions d'acide perchlorique et nitrique. Les résultats de leurs analyses chimiques, répertoriés dans le tableau I.4, montrent que quelle que soit la concentration en acide utilisée, l'élimination de l'alcalin s'accompagne toujours d'une diminution de la teneur en bismuth pentavalent.

	avant traitement	après traitement
NaBiO_3	$0,87 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,99$	$0,54 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,60$
KBiO_3	$0,91 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,99$	$0,52 < \text{Bi(V)}/\text{Bi}_T < 0,92$

Tableau I.4 : Résultats obtenus par SCHOLDER et STOBBE (8)

Dans le cas de KBiO_3 , ils arrivent cependant à maintenir un rapport $\text{Bi(V)}/\text{Bi}_T$ de 0,92 en utilisant de l'acide nitrique concentré à 98% et en opérant à -60°C pendant 20mn.

ZEMAN (9) a montré, sur des préparations de KBiO_3 traitées, à chaud, avec des solutions d'acide nitrique concentrées et lavées avec des solutions d'acide nitrique diluées puis à l'eau distillée, que l'élimination du potassium s'accompagne d'une réduction de la teneur en ions Bi(V) et d'une augmentation de celle en H_2O . En effet, d'après les résultats de ses analyses chimiques, quand le pourcentage de K_2O passe de 15,6 à 0,4, après traitement à l'acide nitrique, celui de l'eau passe de 2,3 à 5,8.

Le cliché RX du produit obtenu, après élimination des ions K^+ , est identique à celui de KBiO_3 .

Plus récemment TREHOUX (13) a éliminé la plus grande partie des ions K^+ de la phase pyrochlore de bismuth et de potassium par traitement de celle-ci à l'acide nitrique.

V.2. Echange du potassium par le proton dans la phase pyrochlore

TREHOUX (10,13) a étudié, en détail, la substitution du potassium par le proton dans la phase pyrochlore de bismuth et de potassium. Il effectue l'échange par contact de la phase pyrochlore avec une solution d'acide nitrique 6N, pendant une heure à température ambiante.

L'analyse des produits substitués et l'interprétation des résultats lui a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- 1- Le potassium est substitué par le proton.
- 2- La substitution n'est jamais totale est atteint un palier (environ 10% d'ions K^+ paraissent difficilement échangeables).

3- La substitution conserve le caractère pyrochlore aux produits obtenus (figure I.18).

Figure I.18 : Diffractomètre de la phase pyrochlore

a) avant échange

b) après échange

4- Le rapport $Bi(V)/Bi_T$, dans la phase solide, diminue (de 5 à 20% après une heure de réaction). Cette réaction étant due vraisemblablement à l'oxydation de l'eau par $Bi(V)$.

5- Le paramètre de maille du produit substitué ($a = 10,82\text{\AA}$) est inférieur à celui du produit de départ ($a = 10,965\text{\AA}$)

6- La teneur en H_2O de la phase solide croît de 3 à 4,5% environ. Cette augmentation est en accord avec l'introduction d'hydrogène dans le réseau à l'occasion de la substitution.

La phase protonée est thermiquement moins stable que la phase de départ, TREHOUX (16) a montré que les deux ont cependant des comportements voisins, comme le montre la comparaison des courbes de chromatographie des gaz émis en cours de pyrolyse (fig. I.5 et fig. I.19) : la seconde met en évidence un départ simultané d'eau et d'oxygène entre 20 et 200°C dû à la réaction d'oxydo-réduction interne mettant en jeu les ions $Bi(V)$ et OH^- d'une part, et une émission d'oxygène seul entre 200 et 300°C dû à la réaction d'oxydo-réduction interne mettant en jeu les ions $Bi(V)$ et O^{2-} .

Ces deux émissions sont confirmées par l'analyse thermogravimétrique que nous avons effectuée récemment, en effet la courbe d'A.T.G. (fig. I.20) montre deux pertes de masses importantes, la première entre 20 et 160°C, la deuxième entre 160 et 350°C. Au-delà de 350°C, une faible perte de masse se continue jusqu'à 600°C.

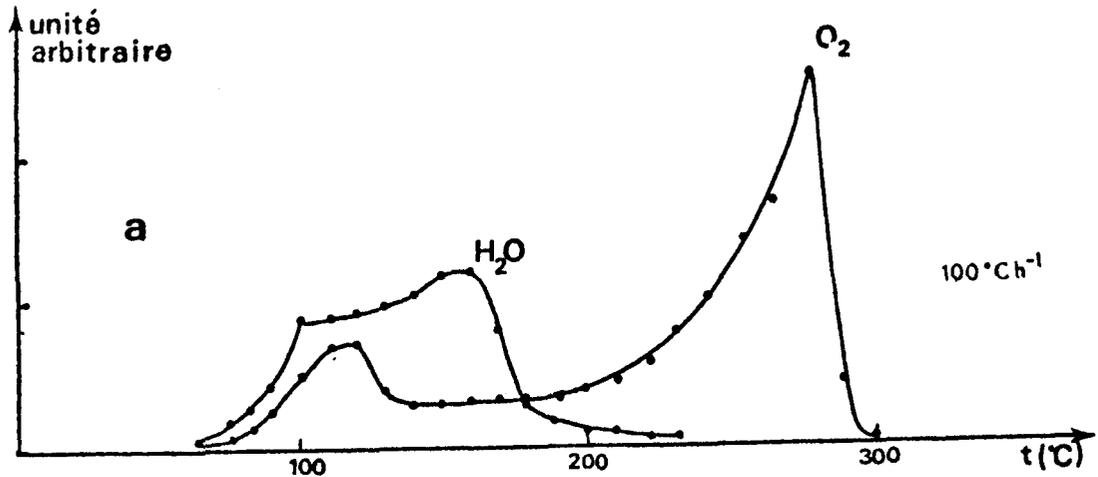


Figure I.19 : Courbe d'analyse des gaz émis en cours de pyrolyse de la phase pyrochlore protonée

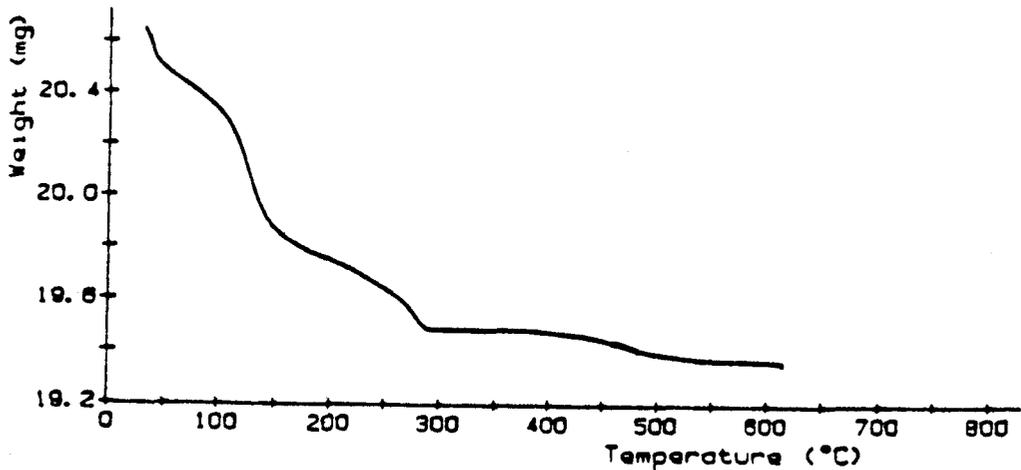


Figure I.20 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase pyrochlore protonée

La comparaison des températures de décomposition de la phase pyrochlore protonée et de la phase de départ, permet de constater que le produit substitué se décompose plus tôt que le produit de départ. En effet, la phase protonée accuse une perte de poids dès 20°C (Fig. I.20) alors que la décomposition de la phase de départ ne débute que vers 80°C (Fig. I.4).

V.3. Echange du potassium dans la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La matrice anionique $\text{Bi}_{12}\text{O}_{36}$, avec ses larges tunnels selon les axes ternaires où viennent se loger les cations monovalents et

l'eau paraît, a priori, très favorable à des réactions d'échange.

Nous avons, essayé de substituer dans un premier temps, le potassium de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par des cations monovalents tels que Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , et Ag^+ .

Dans le cas des ions Li^+ , Na^+ et NH_4^+ , l'échange s'opère en milieu acide avec le nitrate correspondant, à une concentration de 0,2M. Les phases obtenues ont toutes la même structure que la phase de départ (Tab. I.5).

Par contre, dans le cas de l'argent, une réaction en milieu acide conduit à la formation surprenante d'un mélange de deux phases : l'une de structure cubique centrée, l'autre de structure pyrochlore. L'échange est alors effectué en milieu neutre et est très rapide : le produit passe instantanément du rouge au noir. Dans ce cas, le produit final a la même structure que le produit de départ (Tab. I.5).

les résultats des analyses, répertoriés dans le tableau I.5, montrent que :

1- Dans le cas de Ag^+ , l'échange est quasiment total mais s'accompagne d'une importante réduction du bismuth pentavalent.

2- Dans le cas de NH_4^+ , Na^+ et Li^+ , l'échange est partiel et accompagné d'une réduction des ions Bi(V) moins importante que pour Ag^+ .

produit	Bi_T^*	Bi(V)^*	K^{+*}	$\frac{\text{Bi(V)}}{\text{Bi}_T}$	$\frac{\text{K}^+}{\text{Bi}_T}$	$a\text{\AA}$
A_6	3,26	3,18	3,23	0,97	0,99	10,027
Ag^+	2,88	2,22	0	0,77	0	9,87
NH_4^+	3,60	2,896	0,411	0,80	0,11	10,061
Na^+	3,39	3,26	1,343	0,96	0,396	9,977
Li^+	3,342	3,045	1,146	0,91	0,34	10,124

* échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.5 : Echange ionique dans la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

V.4. Elimination du potassium en milieu acide dans $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Les premiers travaux sur ce sujet sont dus à SCHOLDER et STOBBE (8) qui espèrent, par cette voie, avoir accès à un oxyde de bismuth pentavalent hydraté ou même à "l'acide bismuthique". Nous avons repris l'étude de la substitution en nous appuyant sur l'expérience acquise au laboratoire grâce aux travaux de TREHOUX (10,16) sur la substitution du potassium en milieu acide dans la phase pyrochlore.

V.4.1. Etude de la substitution

1g de bismuthate de potassium est mis en contact avec 50ml d'une solution d'acide nitrique à 50%. L'ensemble est soumis à l'action des ultra-sons, puis dilué à 100cc. Des prélèvements sont effectués au bout de 15 minutes puis à intervalles réguliers. Le dosage du potassium sur les échantillons montre (fig. I.21) que le premier prélèvement, contient plus de 80% du potassium présent au départ dans la phase solide. La proportion passe à 95% au bout d'une heure.

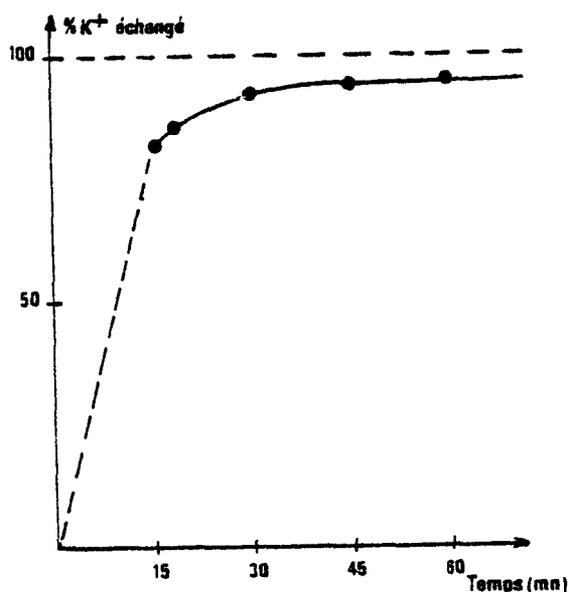


Figure I.21 : Influence du temps de réaction sur le taux de substitution

Le solide résiduel est alors séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché sous vide primaire puis en présence de P_4O_{10} . C'est une poudre microcristalline de couleur jaune orangé. Le spectre de diffraction X (Fig. I.22) montre que l'élimination du potassium n'a pas modifié la structure, au moins dans ses grands traits qui sont susceptibles d'apparaître sur le diagramme de

poudre : celui-ci traduit l'existence d'une maille cubique de paramètre plus faible que celui de la phase de départ ($a=9.85\text{\AA}$) ; la règle d'existence des réflexions ($h+k+l=2n$) indique la persistance du réseau I ; l'élargissement des raies (Fig. I.22) par rapport à $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (de 0,5 à 0,7 en 2θ) peut être l'indice d'une diminution de la taille des grains ou d'une diminution du caractère cristallin dO, par exemple, à une mise en cause partielle de la charpente tridimensionnelle.

Figure I.22 : Diffractomètre de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

a) avant échange

b) après échange

La comparaison des données analytiques (tab. I.6) d'une part, et des spectres I.R (Fig. I.23) d'autre part, avant et après élimination du potassium montre que cette charpente est peut-être affectée par la réduction d'une fraction significative du bismuth pentavalent (parfois de l'ordre de 25% ou plus).

Produits	Bi_T^*	Bi(V)^*	K^{+*}	$\frac{\text{Bi(V)}}{\text{Bi}_T}$	$\frac{\text{K}^+}{\text{Bi}_T}$
KBiO_3	3,33	3,20	2,91	0,96	0,87
HBiO_3	3,85	2,80	0,29	0,73	0,07

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau. I.6 : Analyse de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
avant et après élimination du potassium

Le phénomène a déjà été noté par SCHOLDER et STOBBE (8). Nous avons tenté à travers une série d'essais, de mener à bien l'élimina-

tion du potassium en limitant la réduction du bismuth pentavalent. Pour cela nous avons étudié l'influence de quatre paramètres expérimentaux : nature et concentration de l'acide, temps et température de réaction.

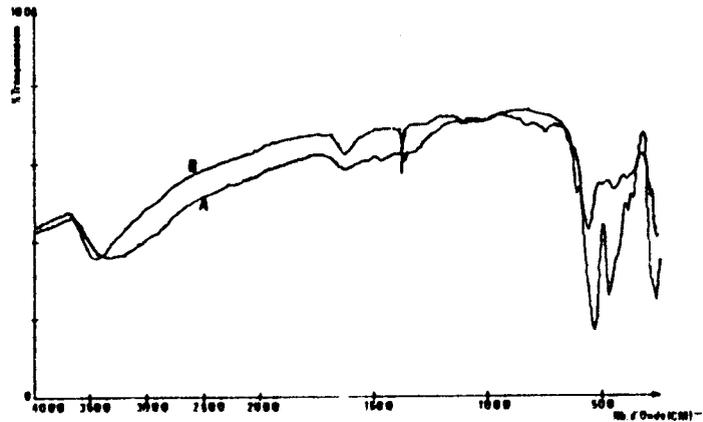


Figure I.23 : Spectre Infra-rouge de la phase $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$
 a) avant échange
 b) après échange

Le mode opératoire adopté est le suivant : un mélange de $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ et de la solution acide est agité pendant un temps déterminé, à l'issue duquel la phase solide est séparée de la phase liquide par centrifugation. Le produit est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Au départ le pH de la solution de lavage est de l'ordre de 0,7, au bout du troisième lavage sa valeur est de l'ordre de 5. Nous pouvons considérer alors, qu'au troisième lavage, tout l'acide en excès est pratiquement éliminé. A l'issue du troisième lavage, le produit est séché en le maintenant à l'air jusqu'à évaporation de toute l'eau de lavage dont il est imprégné, puis sur P_4O_{10} . Il est, enfin, conservé sur P_4O_{10} à une température voisine de 20°C .

V.4.2. Etude des paramètres expérimentaux

V.4.2.1. Choix de l'acide

Notre choix s'est porté sur trois acides différents : acide nitrique, acide sulfurique et acide perchlorique, utilisés à la concentration 6N pendant un temps de réaction de 30 minutes.

Les résultats des analyses, répertoriés dans le tableau I.7, montrent que les rapports K/Bi_T et $Bi(V)/Bi_T$ des produits échangés sont voisins, et, qu'en particulier, quel que soit l'acide, le taux de réduction du bismuth pentavalent est important, puisque voisin de 30%. Toutefois, il est possible de considérer que l'acide nitrique allie le taux de substitution le plus important à la réduction la moins importante.

30 mn	Bi_T^*	$Bi(V)^*$	K^{**}	$\frac{K^+}{Bi_T}$	$\frac{Bi(V)}{Bi_T}$
A_8	3,24	3,02	2,86	0,88	0,93
HNO_3 6N	3,71	2,59	0,2	0,05	0,70
$HClO_4$ 6N	3,72	2,51	0,23	0,06	0,67
H_2SO_4 6N	3,68	2,57	0,23	0,06	0,70

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.7 : Influence de la nature de l'acide sur le taux dans la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$

Nous avons donc, dans la suite du travail, retenu l'acide nitrique comme agent d'échange.

V.4.2.2. Choix de la concentration en acide

Les substitutions sont réalisées avec des solutions d'acide nitrique de concentrations variant de 6N à 10^{-3} N.

Nous remarquons que la couleur des produits échangés varie du jaune orange (HNO_3 6N) à l'orange (HNO_3 N) et que, plus la concentration en acide est faible et plus la séparation du solide et de la solution est difficile.

Les résultats des analyses des différentes phases sont répertoriés dans le tableau I.8a, pour les échanges limités à 30 minutes d'agitation, et dans le tableau I.8b, pour des durées d'agitation de 90 minutes.

L'évolution du rapport K/Bi_T montre (Tab. I.8) que l'échange est d'autant plus complet que l'acide est plus concentré : au bout de

30 minutes d'agitation, 17% pour un acide $10^{-3}N$ et 85% pour une concentration $6N$, d'ions potassium sont éliminés.

Mais il apparaît aussi que la réduction de $Bi(V)$ en $Bi(III)$ est proportionnelle à la concentration en acide. En fait, elle évolue dans le même sens que la substitution, mais semble, toutefois, atteindre un palier : la valeur minimale de $Bi(V)/Bi_T$ est de l'ordre de 65% (Tab. I.8a).

temps de réaction	$[H^+]$	$Bi(T)^*$	$Bi(V)^*$	K^{**}	$\frac{Bi(V)}{Bi_T}$	$\frac{K^+}{Bi_T}$	a_A°
	A_7	3,26	3,22	2,78	0,988	0,852	10,035
30 mn	$6N$	3,852	2,506	0,026	0,65	0,006	9,852
	N	4	2,668	0,292	0,667	0,073	9,896
	$10^{-1}N$	3,742	2,912	0,45	0,778	0,12	9,913
	$5 \cdot 10^{-2}N$	3,84		0,67		0,174	9,954
	$10^{-2}N$	3,251	3,031	1,338	0,932	0,41	9,994
	$10^{-3}N$	3,29	3,114	2,251	0,946	0,684	9,988
90 mn	$6N$	3,811	2,393	0	0,628	0	9,939
	N	3,806	2,364	0,04	0,621	0,011	9,858
	$10^{-1}N$	3,871	2,50	0,077	0,646	0,02	9,869
	$5 \cdot 10^{-2}N$	3,715	2,607	0,34	0,702	0,091	9,929
	$10^{-2}N$	3,642	2,775	1,292	0,762	0,355	9,983
	$10^{-3}N$	3,237	3,008	2,211	0,929	0,683	9,986

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.8

influence de la concentration en acide sur le taux d'échange dans la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$

V.4.2.3. Influence du temps de réaction

La comparaison des tableaux I.8a et I.8b montre que l'élimination du potassium est, en moyenne, plus importante lorsque la durée de contact avec l'acide augmente. Mais le taux de réduction suit la même

voie. Nous avons donc repris l'étude de la substitution en fonction du temps pour tenter de dégager des conditions optimales pour amplifier la substitution et limiter la réduction.

Le tableau I.9 rassemble les résultats des analyses effectuées sur des échantillons prélevés à différents moments, dans une phase solide en contact avec une solution d'acide nitrique concentrée (14N). L'échange est très rapide puisque 97% du potassium initialement présent sont substitués après 2 minutes de contact. Malheureusement, la réduction est aussi très rapide : 20% du bismuth pentavalent ont disparu.

Temps (mm) d'agitation	Bi_T^*	$Bi(V)^*$	K^{+*}	$\frac{Bi(V)}{Bi_T}$	$\frac{K^+}{Bi_T}$
A_8	3,24	3,02	2,86	0,932	0,883
2	3,581	2,656	0,1	0,742	0,028
12	3,867	3,027	0,035	0,783	0,009
22	3,659	2,633	0,1	0,719	0,027
32	3,627	2,654	0,037	0,732	0,01
42	3,622	2,653	0,006	0,732	0,002

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.9

Influence du temps de réaction sur le taux d'échange
dans la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$

V.4.2.4. Influence de la température de réaction

SCHOLDER et STOBBE (8) ont noté un taux de réduction plus faible en opérant à température plus basse que l'ambiante. Nous avons réalisé deux essais à -15 et à $-60^\circ C$, à l'aide d'acide nitrique R.P. ($\sim 14N$). Le tableau I.10 rassemble les résultats des analyses. La réaction de réduction a effectivement eu moins d'ampleur mais malheureusement la phase de départ, notée A_{11} , contenait déjà une quantité appréciable de $Bi(III)$ (près de 22%). On notera cependant que les produits substitués présentent des concentrations en $Bi(III)$ voisines et proches de 75%.

Température d'agitation	Temps (mm) d'agitation	Bi_T^*	$Bi(V)^*$	K^{**}	$\frac{Bi(V)}{Bi_T}$	$\frac{K^+}{Bi_T}$
-15°C	A ₁₁	3,27	2,55	2,94	0,78	0,899
	2'	3,88	2,79	0,022	0,719	0,005
-60°C	20'	3,76	2,81	0,035	0,747	0,009

* échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.10

Influence de la température de réaction sur le taux d'échange dans la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$

V.4.3. Stabilité thermique de la phase substituée

En l'absence d'analyse chromatographique, nous avons étudié la décomposition thermique de la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$ échangée (" $HBiO_3$ ") en faisant appel à l'analyse thermogravimétrique et à la diffraction X en fonction de la température.

La comparaison des courbes d'A.T.G. de " $HBiO_3$ " (Fig. I.24) et de $KBiO_3 \cdot xH_2O$ (Fig. I.15) d'une part, et des diffractogrammes de " $HBiO_3$ " (Fig. I.25) et de $KBiO_3 \cdot xH_2O$ (Fig. I.17) d'autre part, nous incite à penser que les phénomènes mis en jeu sont proches.

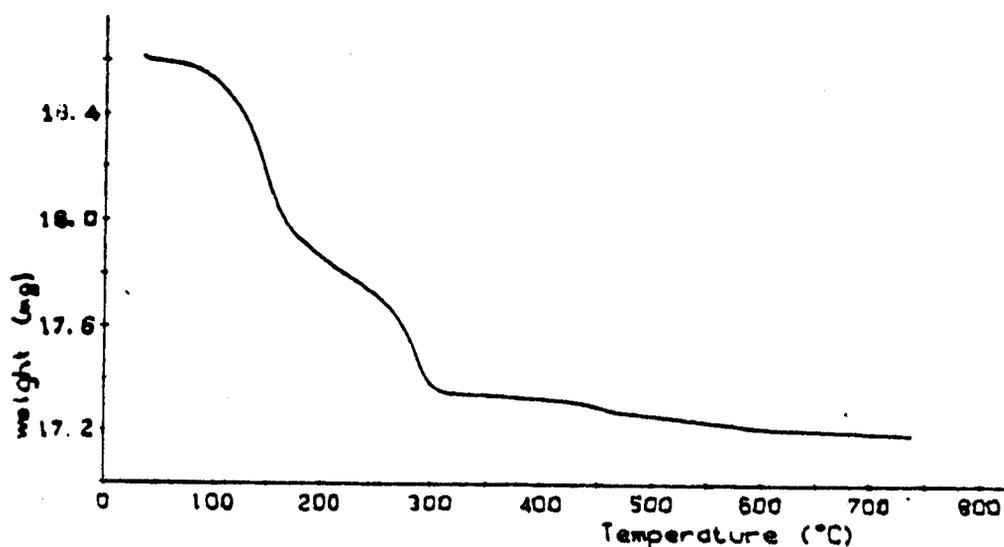


Figure I.24 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la phase $KBiO_3 \cdot xH_2O$ échangée

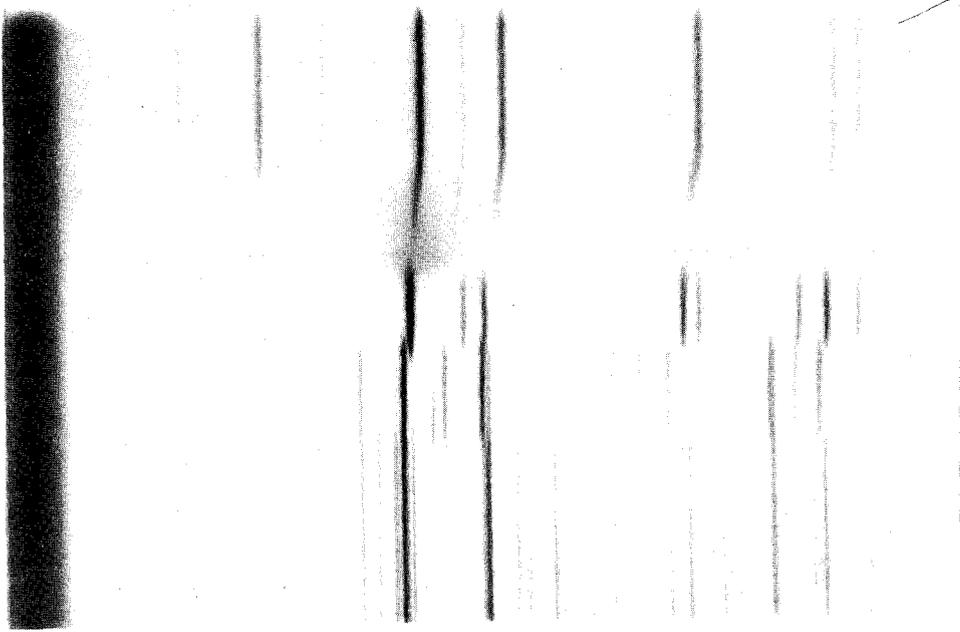


Figure I.25

Diagramme de diffraction X en fonction de la température de la phase $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ échangée

La courbe thermogravimétrique met en évidence deux pertes de masse (Fig. I.24) : la première, et la plus importante, entre 20 et 180°C, correspond à un départ de 3,7% attribué par analogie avec $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ essentiellement à une émission d'eau (Fig. I.15). La deuxième (3,17%) plus faible se manifeste entre 180 et 320°C, et est liée principalement à un départ d'oxygène. L'élimination des ions potassium s'accompagnant toujours de la réduction d'environ 20% de bismuth pentavalent, la quantité d'ions O^{2-} oxydés en O_2 diminue en conséquence. Au-delà de 320°C, une faible perte, continue, subsiste jusqu'à 700°C.

La structure de la phase substituée, comme le montre le diagramme de diffraction X en fonction de la température (Fig. I.25) reste cubique jusqu'à 320°C (largeur des raies de $0,8^\circ$ en 2θ), avec une brusque augmentation du paramètre de maille vers 255°C qui se manifeste par un déplacement des raies vers les petits angles. Ce phénomène n'est pas observé dans la phase $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ pour laquelle le paramètre de

maille ne subit pratiquement pas de variation jusqu'à 340°C (Fig. I.17). Entre 320 et 335°C, apparaît une zone floue, correspondant à une phase amorphe aux R.X, dans laquelle on peut avoir un réarrangement du système cristallin dont la symétrie devient quadratique entre 335 et 440°C. Au-delà de 440°C, apparaît un mélange de phase sillénite qui disparaît vers 600°C et de phase α -Bi₂O₃ dont les raies deviennent plus intenses vers 600°C.

VI. ECHANGE DU SODIUM DANS NaBiO₃

Afin de réaliser une étude comparative, nous avons étudié de façon similaire l'échange dans NaBiO₃.

VI.1. Caractérisation de NaBiO₃

En 1955, AURIVILLIUS (38) a synthétisé le bismuthate de sodium, en milieu aqueux, en utilisant le procédé de SCHOLDER et STOBBE (8). Il obtient un composé contenant des impuretés non identifiées, qu'il formule NaBiO₃ et dont la structure est isotype de celle de α -NaSbO₃ ilménite décrite pour la première fois par SHREWELIUS (39).

En étudiant les phases pyrochlores de K⁺ et de Na⁺, TREHOUX (10,15) a établi, sommairement, le diagramme Na-Bi-O en délimitant les domaines d'existence des phases pyrochlore et C.F.C. type fluorine, mais non celui de la phase NaBiO₃ pure.

Nous avons essayé de synthétiser NaBiO₃ en utilisant les méthodes appliquées à la synthèse de KBiO₃. Les composés obtenus sont tous des mélanges de phases : pyrochlore et NaBiO₃ ou NaBiO₃ et une phase non identifiée ou NaBiO₃ et la phase cubique faces centrées type fluorine.

Devant la difficulté d'obtenir la phase NaBiO₃ pure, nous avons effectué l'échange ionique sur le bismuthate de sodium commercialisé par Merck et qui a été décrit par AURIVILLIUS (38) comme une phase pure dont les raies s'indexent dans le système hexagonal. Cependant, un examen du cliché R.X. permet de distinguer des raies fines et des raies larges, traduisant sans doute un mélange de phases. Ce mélange est mis en évidence par un simple lavage à l'eau : un produit jaune légèrement soluble dans l'eau et un produit noir et dense. Leur séparation s'avère difficile car le produit noir est imprégné de produit jaune.

Remarque: Nous avons récemment obtenu un produit presque pur en opérant de la façon suivante : dans 100 cc d'une solution de soude à 200 g/l, sont dissous 5 cc de brome. On fait alors admettre, goutte à goutte, 15 cc d'une solution de nitrate de bismuth, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, à 200 g/l. L'ensemble est agité pendant trois heures, à 110°C , sous réfrigérant d'air comprimé. A la fin de la réaction et après séparation et décantation, le résidu solide, de couleur jaune, est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'air. Bien que présentant des raies de structures différentes, le diffractogramme du produit obtenu semble indiquer une phase plus pure que le produit commercial (trois raies du cliché de NaBiO_3 commercial ont disparu).

Malgré la probabilité de la présence de deux phases, nous avons analysé le bismuthate de sodium commercial afin de mieux cerner les conditions d'élimination du sodium.

Les résultats des analyses chimiques et la perte de masse déterminée par pyrolyse (Tab. I.11) montrent un excès en sodium de l'ordre de 5% par rapport au bismuth total dont une partie est à l'état de $\text{Bi}(\text{III})$ (24%). Il est possible que cet excès soit dû à la présence d'une deuxième phase.

Produit	Bi_T^*	$\text{Bi}(\text{V})^*$	Na^{+*}	Perte %	Bilan	$\frac{\text{Bi}(\text{V})}{\text{Bi}_T}$	$\frac{\text{Na}^+}{\text{Bi}_T}$
NaBiO_3 commercial	3,207	3,083	3,336	8,51	99,39	0,961	1,048

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.11 : Analyse de NaBiO_3 commercial

L'étude de la décomposition thermique est basée sur l'analyse thermogravimétrique et la diffraction X en fonction de la température.

La perte de masse s'effectue en trois étapes (Fig. I.26) : la première, et la plus importante, entre 50 et 85°C , correspond probablement à une déshydratation ; la deuxième entre 240 et 340°C et la troisième entre 340 et 407°C . Au-delà de 407°C , une faible perte de masse, continue, se manifeste jusque'à 620°C .

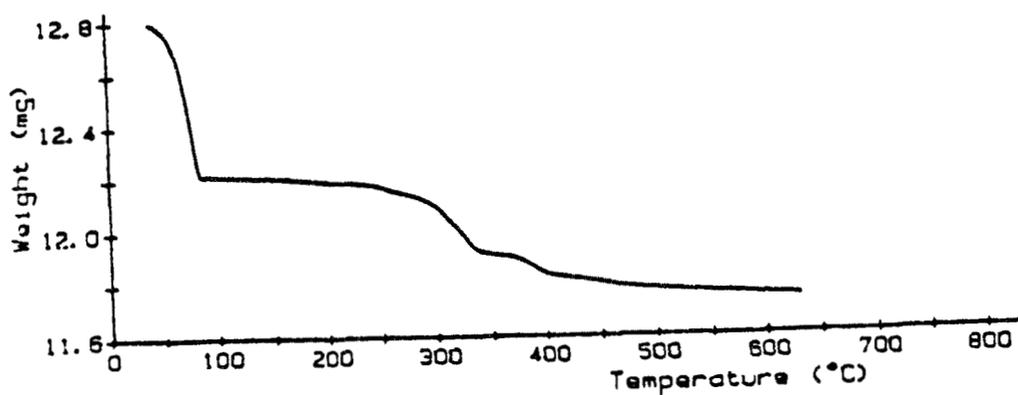


Figure I.26

Courbe d'analyse thermogravimétrique de NaBiO_3 commercial

L'examen du diagramme de diffraction X en fonction de la température (Fig. I.27) permet de constater que le mélange des phases subsiste jusqu'à 257°C.

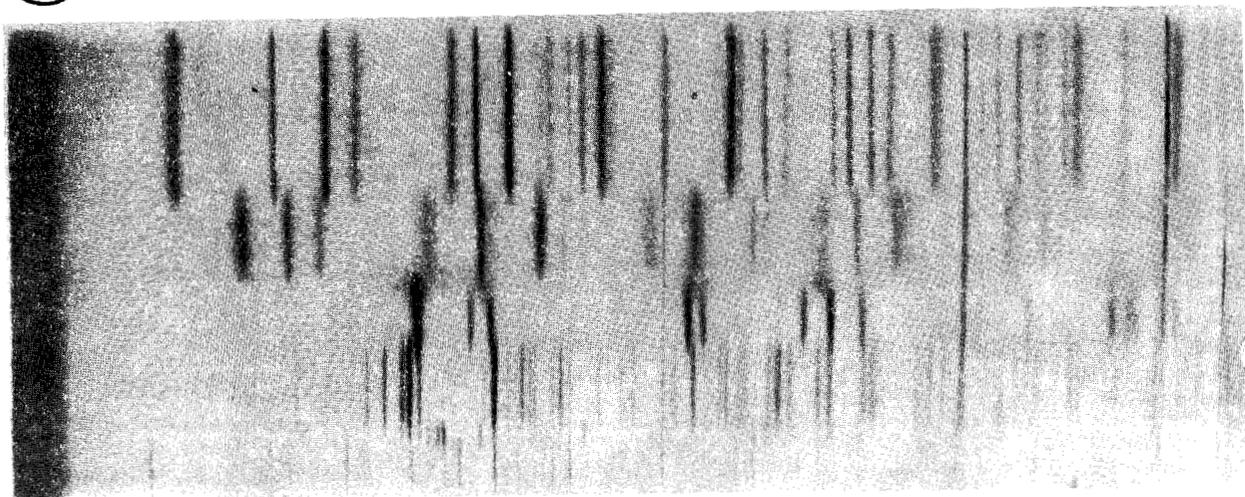


Figure I.27

*Diagramme de diffraction X à haute température
de NaBiO_3 commercial*

A cette température, les phases subissent une transformation cristalline pour donner un système monophasé de structure ilménite. A 365°C, apparaît une zone floue qui, comme dans le cas de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Fig. I.17), pourrait correspondre à une réorganisation du réseau cristallin dont la symétrie devient quadratique à 400°C. Il s'agit de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ déjà décrite par GATTOW et SCHUTZE (25) qui se transforme, à 470°C, en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

VI.2. Echange du sodium dans NaBiO_3 commercial

Nous avons étudié l'élimination de Na^+ dans NaBiO_3 commercial en nous servant de l'expérience acquise sur KBiO_3 .

Le traitement de NaBiO_3 commercial par l'acide nitrique concentré ($\sim 14 \text{ N}$) s'accompagne d'un changement immédiat de la couleur du produit qui passe du jaune au marron, suivi d'une dissolution totale.

Nous avons alors essayé d'effectuer l'échange en utilisant deux solutions, 6N et N, d'acide nitrique. Les résultats des analyses chimiques, répertoriés dans le tableau I.12, et de diffraction X (Fig. I.28) nous permettent d'établir les constatations suivantes :

1- Le contact avec la solution acide s'accompagne d'un changement de coloration, le produit de départ jaune devient marron. Ce changement est d'autant plus rapide que la solution acide est concentrée.

2- Les produits substitués sont quasiment amorphes aux rayons X (fig. I.28). Ceci traduit une perturbation du réseau structural corroborée par les spectres I.R. du produit de départ et du produit final (fig. I.29).

3- Comme dans le cas de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, l'élimination des ions sodium dans NaBiO_3 commercial s'accompagne de la réduction du bismuth pentavalent en bismuth trivalent.

4- La solution normale semble donner de meilleurs résultats (substitution et réduction) que la solution 6N.

Après 24 heures de réaction, le produit se dissout complètement dans la solution d'acide nitrique 6N.

Produit	Bi_T^*	$Bi(V)^*$	Na^{+*}	$\frac{Bi(V)}{Bi_T}$	$\frac{Na^+}{Bi_T}$
$NaBiO_3$	3.207	3.083	3.336	0.961	1.048
HNO_3 6N	3.62	2.50	0.182	0.635	0.050
HNO_3 N	3.82	2.92	0.123	0.764	0.032

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.12
Analyse des échanges effectués sur $NaBiO_3$ commercial

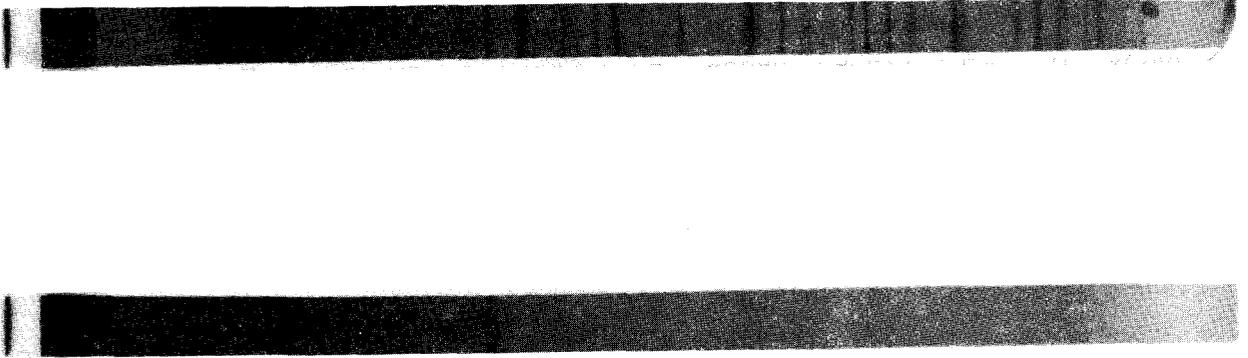


Figure I.28 : Diffractogramme de $NaBiO_3$ commercial
a) avant échange
b) après échange

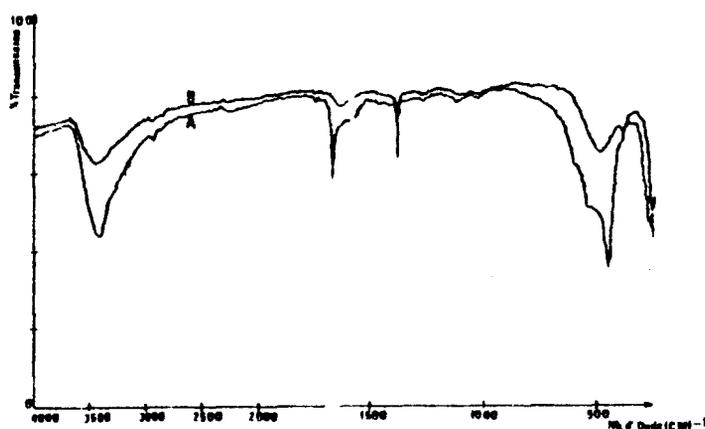


Figure I.29 : Spectre infra-rouge de NaBiO_3 commercial

a) avant échange

b) après échange

Les résultats des analyses des échanges effectués pendant 24 et 48 heures, dans une solution d'acide nitrique N (Tab. I.13), indiquent que les mêmes phénomènes observés dans le cas de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se reproduisent lors de l'élimination des ions sodium dans NaBiO_3 commercial. D'une part, le taux de réduction des ions Bi(V) en Bi(III) , exprimé en $\text{Bi(V)}/\text{Bi}_T$, atteint un palier proche de 66%, et d'autre part, le produit substitué comporte toujours dans son réseau, une quantité d'ions sodium (1,23%) non échangeables.

Produit	Temps de réaction	Bi(T)^*	Bi(V)^*	Na^{+*}	$\frac{\text{Bi(V)}}{\text{Bi(T)}}$	$\frac{\text{Na}^+}{\text{Bi(T)}}$	Perte % (A.T.G.)
NaBiO_3		3,027	3,083	3,386	0,961	1,048	8,51
HNO_3 N	1 h	3,82	2,92	0,123	0,764	0,032	8,188
	24 h	3,96	2,67	0,0817	0,674	0,0206	7,87
	48 h	3,87	2,55	0,0478	0,659	0,0123	7,23

* : échelle : 10^{-3} mole/100mg de produit

Tableau I.13 : Analyse des échanges 1, 24 et 48 heures

VI.3. Etude de la stabilité thermique du produit substitué

Nous avons étudié la décomposition thermique des produits obtenus après 1 heure, 24 et 48 heures de contact avec une solution normale d'acide nitrique.

Cette étude est réalisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique et de la diffraction X en fonction de la température.

Les courbes de thermobalance des trois composés (Fig. 31, a, b, c,) montrent une perte de masse continue entre 20 et 320°C. Cette perte varie de 7,34% pour le produit obtenu après 1 heure de contact, à 6,24% pour le produit obtenu après 48 heures de contact. Au-delà de 320°C, une faible perte, continue, se manifeste jusqu'à 650°C.

Les diagrammes de diffraction X en fonction de la température sont identiques, aussi nous nous sommes limités à reproduire sur la figure 30 celui correspondant au produit obtenu après une heure de contact.

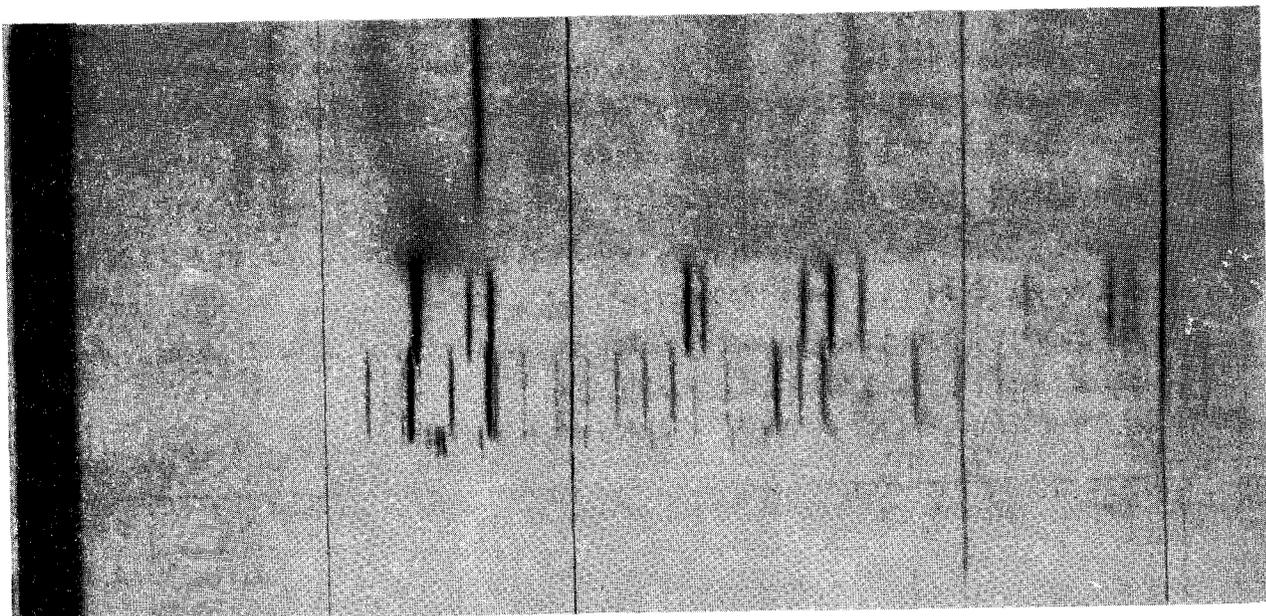


Figure I.30 : Diagramme de diffraction X à haute température de NaBiO_3 commercial échangée

Celui-ci met en évidence deux types de raies subsistant jusqu'à 270°C: trois raies de largeur voisine de $0,5^\circ$ en 2θ dont deux d'intensité moyenne et une très intense, et deux raies très diffuses et d'intensité très faible s'étalant sur environ $2,50$. Ces cinq raies coïncident avec certaines raies du cliché de NaBiO_3 commercial. Entre 270 et

370°C se manifeste la phase amorphe mise en évidence dans le cas de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Fig. I.17) ; elle évolue, à partir de 370°C et jusqu'à 490°C en une structure quadratique. Au delà de 490°C, apparaît la phase sillénite accompagnée de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

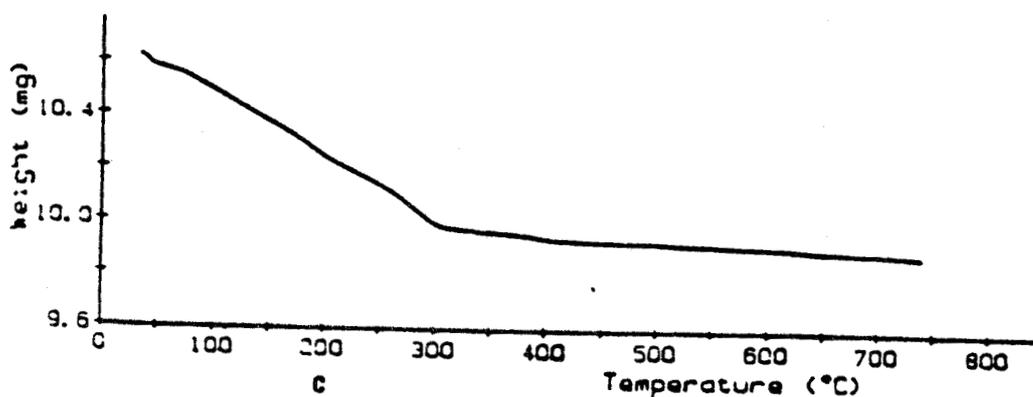
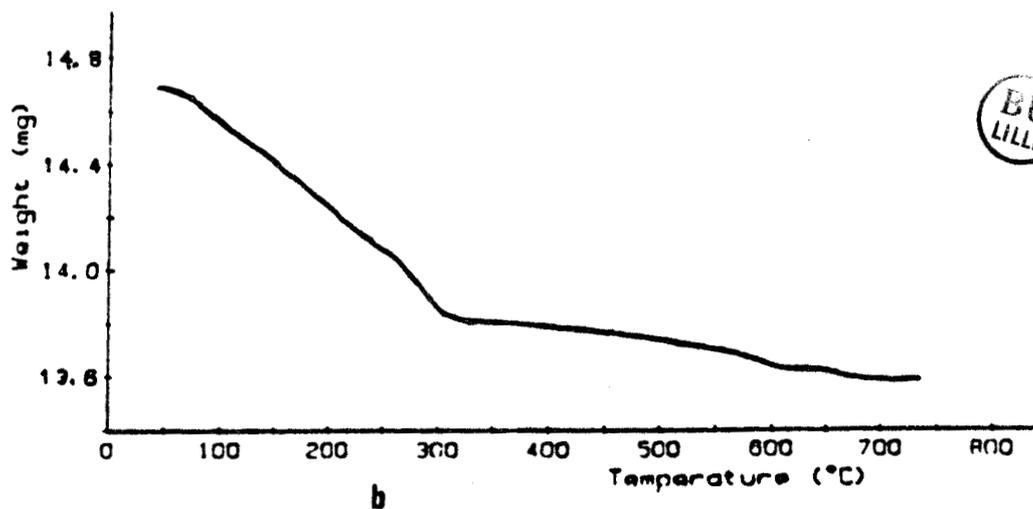
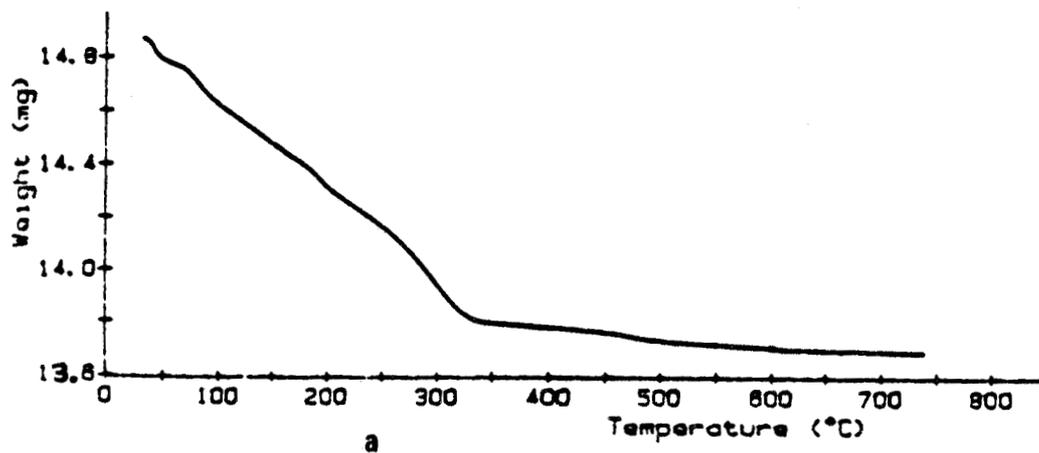


Figure I.31

Courbes d'analyse thermogravimétrique de NaBiO_3 commercial échangé
 a) 1 h de réaction b) 24 h de réaction c) 48 h de réaction

VII. CONCLUSION

Des résultats des différents essais que nous venons de décrire, on peut conclure qu'il est effectivement possible d'éliminer pratiquement la totalité du potassium de la phase cubique $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Il ne semble pas qu'une fraction significative de l'alcalin soit inexpugnable comme dans le cas de la phase pyrochlore. La question se pose alors de savoir par quoi il a été échangé. La réponse la plus simple, par analogie avec les travaux antérieurs effectués dans les mêmes conditions, consiste à envisager son remplacement par des protons provenant de la solution acide. Ces protons peuvent occuper les emplacements libérés par le potassium, sans doute sous la forme d'ions H_3O^+ , ou s'être fixés sur les atomes d'oxygène de la charpente tridimensionnelle.

Cependant la présence de bismuth trivalent, avec une concentration significative, dans le produit substitué peut être l'indice d'une substitution du potassium par le bismuth trivalent. Ce dernier proviendrait de la réduction d'une partie du solide avec passage dans la solution acide de Bi(III) qui serait alors susceptible de remplacer K dans les sites du solide restant.

Une indication précieuse est fournie par la valeur de la masse volumique expérimentale du produit substitué. Une première valeur $\rho = 6,95 \text{ g.cm}^{-3}$ a été confirmée à l'issue d'une expérience où fut mesurée simultanément la masse volumique de la phase avant substitution : KBiO_3 : $\rho = 5,59 \text{ g.cm}^{-3}$; "HBiO₃" : $\rho = 6,89 \text{ g.cm}^{-3}$.

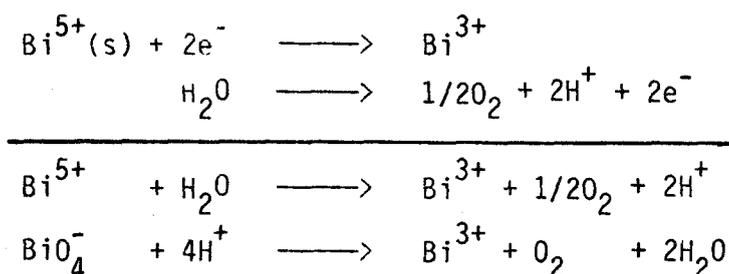
Dans l'hypothèse d'une maille cubique ($a = 10,029 \text{ \AA}$ et $a = 9,851 \text{ \AA}$ respectivement) contenant 12 groupements formulaires, les masses molaires suivantes sont calculées $M_K = 283$; $M_H = 330$. Pour $\text{KBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 314$. Si le potassium est substitué par 1 tiers de Bi(III) : $\text{Bi}_{0,33}\text{BiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 345$.

On peut évidemment avoir toutes les situations intermédiaires, c'est à dire présence simultanée de K, Bi et protons dans les sites de la charpente $\text{Bi}_{12}\text{O}_{36}$. Les analyses effectuées sur des produits fortement substitués montrent que le rapport Bi(V)/Bi₇ tend vers une limite voisine de 66%, ce qui correspond précisément à la formule proposée ci-dessus. Le même phénomène est observé après attaque acide du bismuthate de sodium du commerce.

L'hypothèse d'une substitution totale ou partielle du potassium par Bi(III) est difficile à confirmer. L'intensité des réflexions du

diagramme de poudre en sera peu affectée (0,33 Bi au maximum remplaçant 1K) si les mêmes sites sont occupés. L'élargissement des raies rend difficile une comparaison des spectres avant et après substitution.

La diminution de l'acidité de la solution risque de ne pas être significative puisque la réduction d'une partie du solide libère vraisemblablement des ions H^+ . On peut proposer le schéma suivant :



De même, la diminution de masse du solide observée à l'issue de la substitution peut être due au remplacement de K par H aussi bien qu'à la dissolution d'une partie du solide. Outre l'accord avec l'augmentation de la masse volumique, elle pourrait rendre compte de la diminution du paramètre de la maille ; la présence d'ions Bi(III) dans les tunnels tendant à "resserrer" le réseau par accroissement des attractions coulombiennes.

Le même phénomène peut-il être évoqué à propos de la substitution du potassium dans la phase pyrochlore? Vraisemblablement pas car les taux de réduction observés à l'issue de la substitution sont beaucoup plus faibles ; les masses volumiques des phases avant et après substitution sont voisines : La substitution de K par un atome plus léger est compensée par la contraction de la maille. D'autre part le réseau pyrochlore, constitué d'un squelette d'octaèdres reliés seulement par les sommets est susceptible d'accepter au centre de ces octaèdres la présence du bismuth trivalent. La preuve est donnée en cours de pyrolyse du pyrochlore : la structure se maintient tout en évoluant (dilatation de la maille, changement de distribution dans les sites). Ce n'est sans doute pas le cas de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: La diffraction X en fonction de la température nous apprend que la structure se maintient sans évolution jusqu'à sa disparition ; la pyrolyse est, à la différence du cas précédent, une réaction hétérogène qui affecte progressivement la totalité du solide.

Enfin, la quantité d'eau libérée par la pyrolyse du pyrochlore substitué est d'environ 50% supérieure à la quantité libérée par la phase de départ, en accord avec l'introduction de protons supplémentaires. Par contre, les pertes d'eau par pyrolyse sont du même ordre de grandeur dans la phase cubique centrée.

En conclusion, bien qu'aucune autre preuve que la densité ne puisse être apportée, il est vraisemblable que le produit résultant du contact de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec une solution acide contient du bismuth trivalent en lieu et place du potassium, il est possible qu'une partie de ce dernier ait été substituée par des protons. En l'absence de moyens chimiques de les mettre en évidence, il faut avoir recours à une méthode physique mettant en jeu une propriété fondée sur leur présence : par exemple la conductivité protonique, que nous étudierons par le biais de mesures de conductivité et de nombre de transport.

Nous désignerons par $(\text{H})\text{KBiO}_3$ et $(\text{H})\text{NaBiO}_3$ (ou plus simplement HK et HNa) les produits résultants de l'action d'un acide sur K ou NaBiO_3 .

BIBLIOGRAPHIE
du CHAPITRE I

- 1- JACQUELAIN, *Ann. Chim. Phys.*, 66, 113, 1837
- 2- HOFFMANN, *Liebig's Ann.*, 233, 110, 1885
- 3- ARPE, *Pogg. Annal.*, 64, 237, 1885
- 4- ANDRE, *C.R. Acad. Sci.*, 113, 860, 1891
- 5- J. ALOY et P. FREBAULT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 35(3), 396, 1906
- 6- O. RUFF, *Z. Anorg. Chem.*, 57, 220, 1908
- 7- E. ZINTL et K. SCHEINER, *Z. Anorg. Chem.*, 245, 32, 1940
- 8- R. SCHOLDER et H. STOBBE, *Z. Anorg. Chem.*, 247, 392, 1941
- 9- J. ZEMAN, *Miner. Petrog. Mitt.*, 1, 361, 1950
- 10- J. TREHOUX, *Thèse d'état, Lille, Juin 1981*
- 11- J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *Solid State Chem.*, 3, 375, 1983
- 12- J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, 21, 203, 1977
- 13- J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *Mat. Res. Bull.*, 18, 1325, 1983
- 14- W.W. BARKER, *J. Appl. Cryst.*, 5, 433, 1972
- 15- J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *Mat. res. Bull.*, 17, 1235, 1982
- 16- J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *Thermo. Chim. Acta.*, 54, 147, 1982
- 17- P. SPIEGELBERG, *Arkiv. Kemi., Tuner. Geol.*, 14A, 15, 1940
- 18- J.B. GOODENOUGH, H.Y.P. HONG et J.A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, 11, 203, 1976
- 19- J.P. BESSE, G. BAUD, H. WATELET, M. CAPESTAN et R. CHEVALIER, *Ann. Chim. Fr.*, 7, 35, 1982
- 20- H. WATELET, *Thèse d'état, Université de CLERMONT II, 1983*
- 21- H. WATELET, J.P. PICARD, J.P. BESSE, G. BAUD et R. CHEVALIER, *Solid State Ionics*, 2, 191, 1981
- 22- H. WATELET, J.P. PICARD, G. BAUD, J.P. BESSE et R. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, 16, 1131, 1981
- 23- A.W. SLEIGHT et R.J. BOUCHARD, *Inorg. Chem.*, 12, 2314, 1973
- 24- F. ABRAHAM, D. THOMAS et G. NOWOGROCKI, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, 25, 98, 1975
- 25- G. GATTOW et D. SCHUTZE, *Z. Anorg. Chem.*, 328, 44, 1964
- 26- J. TREHOUX, *travaux non publiés*
- 27- F. WEIGEL et G. HOFFMAN, *J. Less Common Metals*, 44, 99, 1976

- 28- W.A. ENGLAND, M.G. CROSS, A HAMNETT, P.J. WISEMAN and J.B. GOODENOUGH, *Solid State Ionics*, 1, 231, 1980
- 29- H. SAALFED, H. MATTHIES et S.K. DATTA, *Ber. Deutsche keram Ges.*, 45, 12, 1968
- 30- G.J. TENNENHOUSE, *U.S. Patent.* 3, 446, 1969
- 31- M.W. BREITER, G.C. FARRINGTON, W.L. ROTH et J.L. DUFFY, *Mat. Res. Bull.*, 12, 895, 1977
- 32- R. COLLONGUES, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1281, 1978
- 33- Ph. COLAMBAN, J.P. BOILOT, P. CHAGNON et G. GUILLOTEAU, *Bull. Société Chim. Franc. Ceram.*, 3, 1977
- 14- Ph. COLAMBAN, J.P. BOILOT, A. KAHN et G. LUCAZEAU, *Nouv. J. de Chimie*, Vol. 2 (1), 21, 1977
- 35- U. CHOWDRY, J.R. BARKLEY, A.D. ENGLISH et A.W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.*, 17, 917, 1982
- 36- C.E. RICE et J.L. JACKEL, *J. of Solid State. Chem.*, 41, 308 1982
- 37- H. ARRIBART, Y. PIFFARD et C. DOREMIEUX-MORIN, *Solid State Ionics*, 7, 91, 1982
- 38- B. AURIVILIUS, *Acta. Chem. Scand.* 9, 1219, 1955
- 39- N. SCHREWELIUS, *DISS. Stockholm*, 21, 1943

CHAPITRE II

Propriétés de transport

I. INTRODUCTION

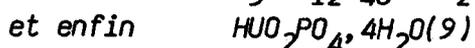
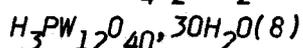
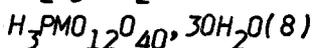
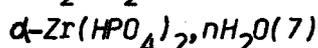
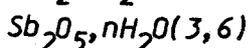
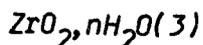
Les conducteurs protoniques, connus actuellement, sont généralement des hydrates contenant des cations dans un état de valence élevé (tel que Sb^{5+} , Bi^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} etc...).

Les récents travaux (1 à 9, 11 à 28), concernant les composés susceptibles d'être conducteurs protoniques, ont montré que le déplacement du proton à travers le réseau structural est activé par l'addition de molécules d'eau d'hydratation. En effet ALBERTI et coll. (1) ont montré que la conductivité de $Y-[Ti(PO_4)_2]H_2 \cdot 2H_2O$ diminue d'un facteur deux pour une perte de masse en H_2O inférieure à 10%. Par ailleurs SUSIC et coll. (2), en étudiant $HUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$, ont montré que la valeur de la conductivité décroît de 10^{+3} quand le produit se déshydrate en HUO_2PO_4 . L'aptitude de l'électrolyte à s'hydrater nous permet de distinguer deux types de conducteurs protoniques se différenciant par leur structure.

1- Les hydrates à charpente rigide : se caractérisent par l'existence de liaisons très solides et de polyèdres anioniques formant un réseau tridimensionnel. Ces hydrates fixent un volume bien déterminé d'eau d'hydratation imposé par les contraintes géométriques. C'est le cas des composés adoptant la structure type pyrochlore tels que : $Sb_2O_5 \cdot 3,9H_2O$ (3), et $HMO_3 \cdot xH_2O$ ($M = Sb, Ta$ et Nb) étudiés par CHOWDRY et coll. (4). C'est également le cas des composés adoptant la structure type $KSbO_3$, tel que $H(H_2O)SbO_3$ étudié par WATELET et coll. (5).

2- Les hydrates particuliers : consistent en de particules d'oxydes dans lesquels la coordination métal-métal est complétée par addition de molécules d'eau superficielles. Ces molécules d'eau occupent les espaces entre les particules formant ainsi une région de connexion "liquide" à travers le solide. Ces hydrates, du fait de l'inexistence de contraintes géométriques, s'accomodent de toute variation de la teneur en eau.

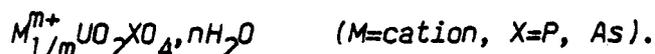
Parmi les composés appartenant à ce groupe citons :



considéré comme le meilleur conducteur protonique connu actuellement.

II. MISE AU POINT SUR $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ (HUP) :

$HUO_2PO_4 \cdot nH_2O$ appartient à la famille des composés lamellaires, de formulation générale :



décrite par BEINTEMA (10)

Des diverses études portant sur la structure (11 à 15), le degré d'hydratation (15 à 19), et les propriétés conductrices (9,12,20,21), il ressort que seul le tétrahydrate ($n=4$) tétragonal ($HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$, noté communément HUP), appartenant au groupe d'espace $P4/cnn$ possède une conductivité très élevée ($4 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ à $17^\circ C$ (9)).

La structure de cette phase, réalisée sur monocristal par MOROSIN (11), présente les caractéristiques suivantes (fig. II.1) :

1- existence d'un réseau bidimensionnel continu de liaisons hydrogène

2- chaque molécule d'eau participe à quatre liaisons hydrogène

3- la symétrie exige la présence d'un désordre statique des positions hydrogène

4- possibilité de dix liaisons hydrogène potentielles disponibles pour neuf protons

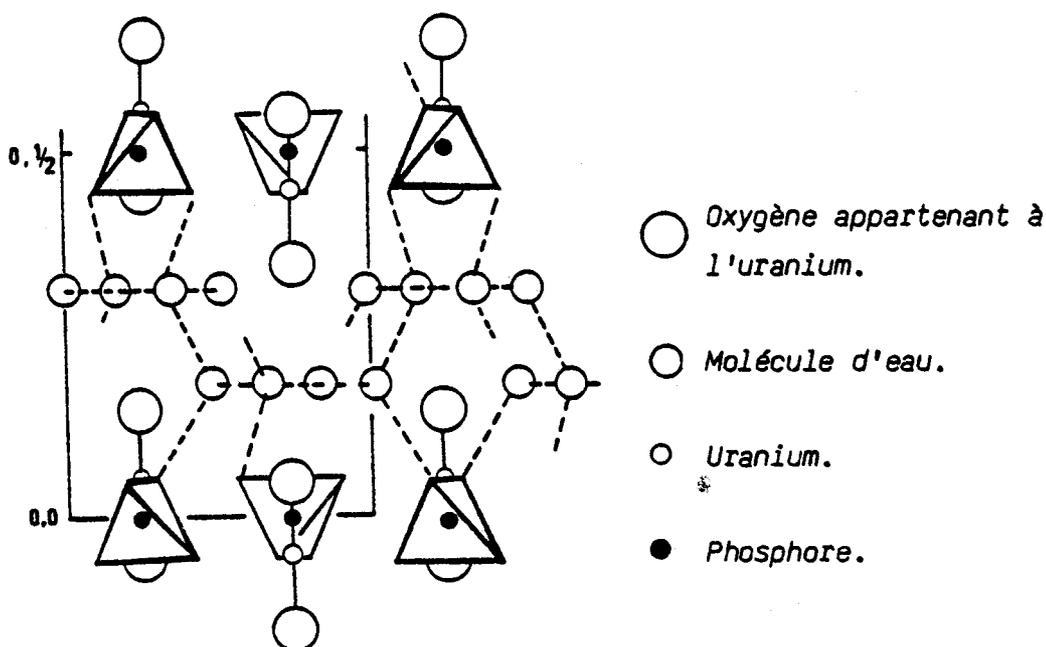


Figure II.1 : Structure de $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$

Cependant, la nature du phénomène de conduction (intrinsèque ou de surface) n'est pas très bien définie : la valeur de la conductivité semble dépendre du traitement appliqué au produit. Ceci est illustré

par les travaux de SHILTON et HOWE (9), d'une part, qui, partant d'une préparation de HUP lavée avec une solution de H_3PO_4 à pH=2 et séchée à l'air jusqu'à obtention d'un excès de 10% en poids de H_2O , trouvent la valeur $4.10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ (9) et l'expliquent par une conductivité protonique intrinsèque (9) ; et d'autre part, par les travaux de SKOU et coll. (22) qui trouvent une valeur de $8.10^{-6}(\Omega.cm)^{-1}$ en lavant HUP à l'eau distillée. Ils attribuent alors la valeur $4.10^{-3}(\Omega.cm)^{-1}$ à la solution acide (H_3PO_4 de lavage) adhérant à la surface des grains et conclurent ainsi à une conduction protonique de surface.

Initialement pris comme référence, pour mettre au point la mesure du nombre de transport (voir paragraphe VII), et devant cette ambiguïté, nous nous sommes proposés de reprendre l'étude des propriétés physiques de HUP, en parallèle avec celles des phases pyrochlore et cubique centrée des bismuthates de potassium et des phases dérivées par substitution. L'intérêt de cette étude se trouve renforcé par le fait qu'aucune mesure de conductivité n'a été faite, à notre connaissance, à l'aide de la méthode des impédances complexes : en effet, les valeurs de σ dont nous disposons proviennent soit de mesures en courant alternatif (9) réalisées sur des échantillons (monocristaux ou poudres pressées de forte compacité) en contact avec des solutions acides, soit en courant continu, avec des électrodes réversibles (noir de Pd ou de Pt) et sous atmosphère d'hydrogène pour éliminer les phénomènes de polarisation.

III. MISE AU POINT DES MESURES ELECTRIQUES

III.1. Diagramme d'impédance complexe

Les matériaux susceptibles d'être retenus comme électrolytes solides dans les piles ou les capteurs doivent être des isolants électroniques, condition nécessaire pour éviter l'autodécharge par court-circuit interne. Cependant, il peut se produire un transfert de charges, d'une électrode à l'autre, dû au mouvement des ions mobiles dans la structure cristalline, sous l'influence d'un champ électrique.

Lorsque les électrodes ne sont pas susceptibles, par leur nature, de permettre aux ions mobiles de quitter l'électrolyte solide, les phénomènes de polarisation aux interfaces prennent une grande ampleur et interdisent toute mesure à basse fréquence et en courant continu.

La méthode que nous avons utilisée pour étudier le système

Electrode/Electrolyte solide/Electrode

dérive d'une technique appliquée en électrochimie des solutions et développée par J.E. BAUERLE (23). Il s'agit de l'analyse dans le plan complexe de l'impédance ou de l'admittance. Cette méthode a l'avantage de distinguer le rôle de l'électrolyte solide de celui des électrodes et donc de s'affranchir du phénomène de polarisation des électrodes.

III.2. Montage expérimental

L'échantillon, sous forme de pastille, est placé dans la cellule de mesure (fig. II.3). Cette cellule est reliée à un système de mesure automatisé constitué d'un analyseur de réponse en fréquence (Solartron Schlumberger) lui-même commandé par un ordinateur HP85 (fig. II.2).

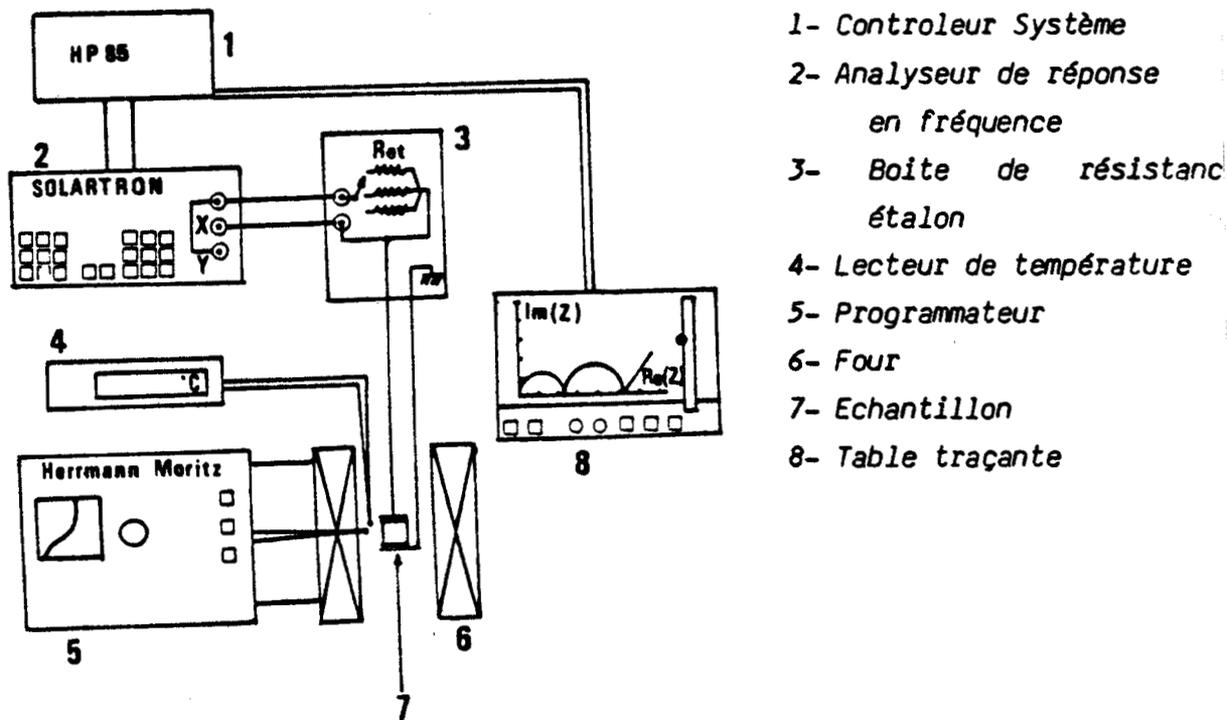
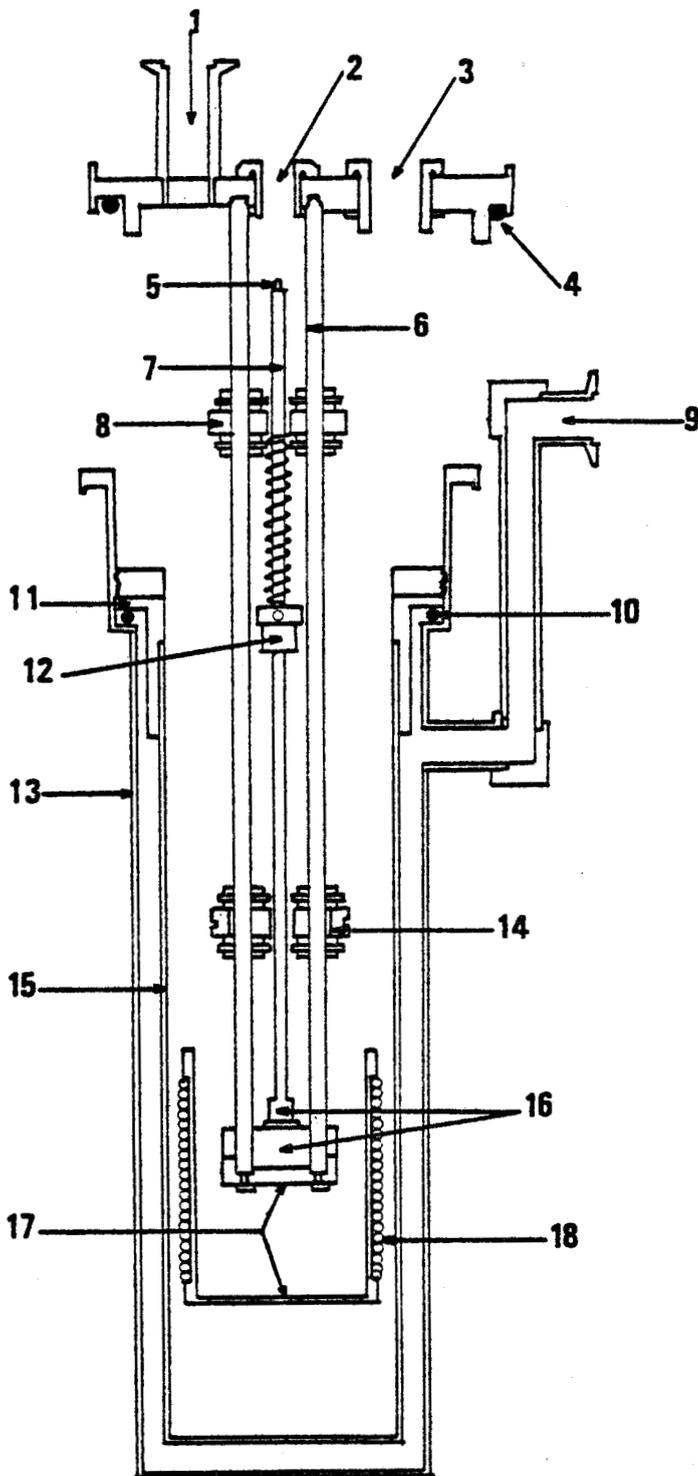


Figure II.2 : Système automatique de mesure de conductivité

Les résultats sont stockés sur bandes magnétiques et se présentent sous forme de diagramme d'impédance ou d'admittance.



- 1 - atmosphère contrôlée 2
- 2 - sortie étanche thermocouple
- 3 - connecteur étanche
- 4 - joint torique d'étanchéité
- 5 - gaine pythagoras
- 6 - armature inox
- 7 - tige coulissante
- 8 - guide de centrage inox
- 9 - atmosphère contrôlée 1
- 10 - joint torique d'étanchéité
- 11 - couronne inox
- 12 - réglage force pressante
- 13 - enceinte verre
- 14 - guide de centrage stumatite
- 15 - enceinte verre
- 16 - stumatite
- 17 - cuivre
- 18 - enroulement chauffant thermocorax ($R=27 \Omega$) alimenté sous 0 à 15 V

Figure II.3 : Cellule de mesure de conductivité

III.3. Expression analytique

L'électrolyte solide est caractérisé par une impédance complexe Z^* de module $|Z|$ et d'argument $\Phi < 0$:

$$Z^* = Z' + jZ'' = |Z| (\cos \Phi + j \sin \Phi) = |Z| e^{j\Phi} .$$

L'arc de cercle peut être représenté analytiquement par une équation analogue à celle de COLE et COLE (24) :

$$Z^* = Z + \frac{Z_0 - Z}{1 + (j\omega Z_0)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

$\zeta_0 = 1/f_0$ $f_0 = \text{fréquence de résonance}$

Expérimentalement l'équation (1) cesse d'être vérifiée pour les faibles fréquences. En effet, lorsque la fréquence tend vers zéro, Z ne tend pas vers Z_0 , car se manifeste alors la courbe relative aux phénomènes d'électrodes.

Dans les hautes fréquences, les points expérimentaux se répartissent sur l'arc de cercle (fig. II.4) caractéristique de l'échantillon et aux basses fréquences se manifeste la courbe caractéristique des phénomènes d'électrodes.

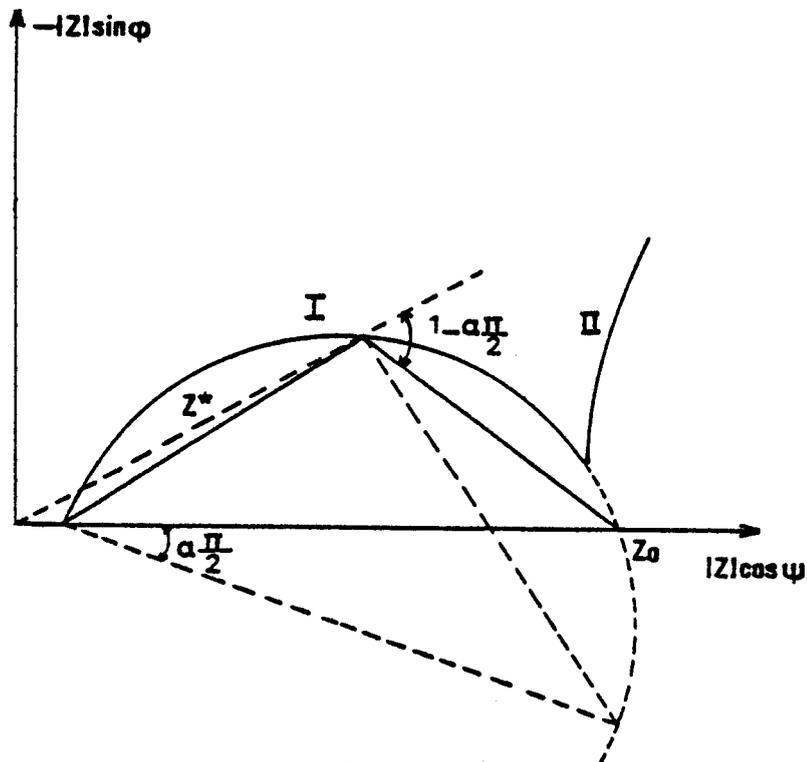


Figure II.4: diagramme d'impédance complexe d'un électrolyte solide

Dans certains cas, la mesure met en évidence deux arcs de cercle: le premier, le plus proche de l'origine, est relatif au matériau lui-même ; le deuxième est dû au phénomène de joints de grains.

III.4. Détermination de la conductivité

La résistance ohmique Z_0 de l'électrolyte solide, est déterminée par extrapolation, à fréquence nulle, de l'arc de cercle relatif au matériau lui-même, sur l'axe des réels. La conductivité vaut alors :

$$\sigma = 1/Z_0 * e/S$$

Z_0 = résistance de la pastille (ohm)

e = épaisseur de la pastille (cm)

S = surface de la pastille (cm²)

III.5. Elaboration des pastilles

Les pastilles, obtenues par pression de 1 à 2 tonnes, pendant 2 heures, du composé finement broyé, placé dans un moule, ont un diamètre de 13mm et une épaisseur de 1 à 2mm.

Les compacités sont de l'ordre de 60% dans le cas des phases pyrochlores et cubiques centrées, et de l'ordre de 95% dans le cas de $HUO_2PO_4, 4H_2O$ et de $NaBiO_3$ commercial substitué.

Ces compacités, notamment les 60%, ne peuvent être améliorées par un frittage : toute augmentation de température entraîne une déshydratation, voire une décomposition des phases étudiées.

Les premières électrodes testées sont les électrodes d'or et d'argent. Mais leur dépôt, par évaporation d'or ou d'argent métallique, nécessite l'application de vide primaire sur l'échantillon et entraîne alors une déshydratation de la surface de la pastille.

Les dépôts d'électrodes sous forme de laque (d'argent ou de graphite) ont été rejetés car la laque s'infiltré dans le coeur de la pastille et entraîne de grandes valeurs de résistance.

Dans ces différents cas, les résistances ohmiques enregistrées sont très élevées (tab. II.1). Par contre, elles sont plus faibles, quand les électrodes sont réalisées au cours du pastillage, comme suit: dans le moule, on étale une fine couche (de l'ordre de 10^{-2} mm) d'électrode, sous forme de poudre, puis la quantité de produit pesée, puis une deuxième couche d'électrode. L'ensemble est mis, pendant deux heures, sous pression de 1 à 2 tonnes, suivant le composé.

Electrodes	Dépôt	R()
Au	évaporation	235
Ag	évaporation	378,5
Ag	laque	156,28
Ag	pastillage	61,84
Pd	pastillage	6,32

Tableau II.1

Influence du mode de pastillage
sur la résistance de la phase pyrochlore de potassium

Les plus faibles résistances ohmiques sont obtenues dans le cas d'électrodes constituées par du noir de Pd ou de Pt ou par du platine en poudre. Enfin, le contact électrode-pastille est amélioré en utilisant des électrodes composites constituées du mélange, finement broyé, de 50% de noir de Pd (ou de Pt) et de 50% de produit.

III.6. Mesure de la conductivité ionique

Les mesures ont été réalisées à l'aide du système de mesure représenté sur la figure II.2, dans l'intervalle de fréquence 0,1Hz à 999KHz.

L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température est effectuée à l'aide de la cellule représentée figure II.2, qui permet de travailler de -130°C à la température ambiante.

L'expérience est menée de la façon suivante :

l'échantillon, sous forme de pastille, est placé dans la cellule (fig. II.3). Après dégazage (environ 5mn), à l'aide de vide primaire, l'intérieur de la cellule et l'espace entre les enveloppes en inox et en verre, sont balayés par un courant d'hélium. L'azote liquide est ensuite admis dans l'espace verre-inox, tout en maintenant le courant d'hélium à l'intérieur de la cellule. Après deux heures, la température, mesurée à l'aide d'un couple cuivre-constantan, se stabilise à -130°C.

Un enroulement chauffant (fig. II.3), relié à une alimentation en courant continu, permet d'augmenter la température de la cellule jusqu'à +35°C, à la vitesse moyenne de 20°C par heure.

La conductivité des composés à température ambiante est mesurée avant dégazage et refroidissement de la cellule.

IV. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE DEGRE D'HYDRATATION

Comme nous l'avons déjà mentionné, la valeur de la conductivité d'un électrolyte protonique semble dépendre de son degré d'hydratation.

Partant des études réalisées par ALBERTI et coll. (1) et par SUSIC et coll. (2), nous avons étudié l'influence de la variation de la pression de vapeur de l'eau sur la conductivité. Pour cela, nous avons choisi trois atmosphères différentes : une atmosphère déshydratante (P_4O_{10}), à 40% d'humidité relative (K_2CO_3) et à 90% d'humidité relative ($BaCl_2$), en procédant de la façon suivante :

Pour chaque composé étudié (sauf HUP qui fait l'objet du prochain paragraphe VI), nous avons pris trois parts, équivalentes en masse, et provenant de la même préparation. Après séchage à l'air, nous avons stabilisé la première en présence de P_4O_{10} , les deuxième et troisième dans une atmosphère où la pression partielle de l'eau est déterminée par une solution saturée de K_2CO_3 ou de $BaCl_2$. L'ensemble est conservé dans une enceinte thermostatée à 20°C.

Les quantités mises à stabiliser sont pesées régulièrement. Après cinq à huit semaines, les produits atteignent un poids constant à 0,1% près : nous considérons que le solide est en équilibre avec la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de 20°C.

Les pertes totales, déterminées par thermobalance, sont répertoriées dans le tableau II.2. La différence de perte de masse entre les produits sur $BaCl_2$ et les produits sur P_4O_{10} , peut varier de 1,5 à 3%. Toutes choses égales par ailleurs, cela correspond à 0,25 - 0,50 mole d'eau environ.

L'examen des courbes d'analyse thermogravimétrique montre que les différences entre les produits provenant des diverses stabilisations se manifestent essentiellement dans la première partie de la courbe d'A.T.G, sous forme d'une perte très rapide. C'est sans doute l'indice que l'eau fixée en excès est peu liée.

Produit	P_4O_{10} %	K_2CO_3 %	$BaCl_2$ %
$KBiO_3$	10,04	11,28	11,545
$H(K)BiO_3$	7,676	8,94	10,02
Kpyro	7,916	8,349	9,805
Hpyro	6,708	8,487	9,12
NaBiO ₃ commercial non stabilisé : 8,509%			
(H)NaBiO ₃ 1h	8,188	10,14	11,00
(H)NaBiO ₃ 24h	7,87	8,10	7,21
(H)NaBiO ₃ 48h	7,23	7,516	8,41

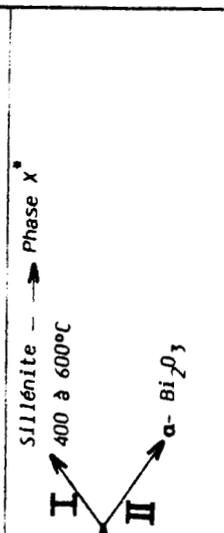
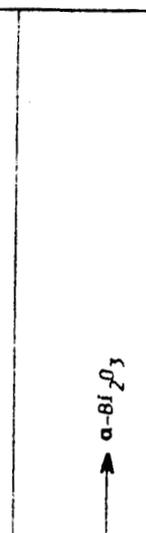
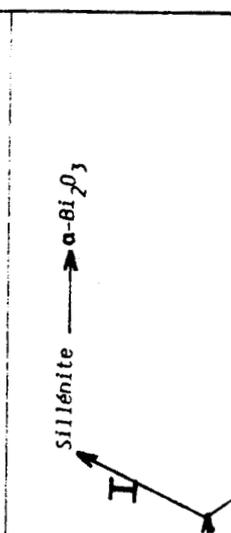
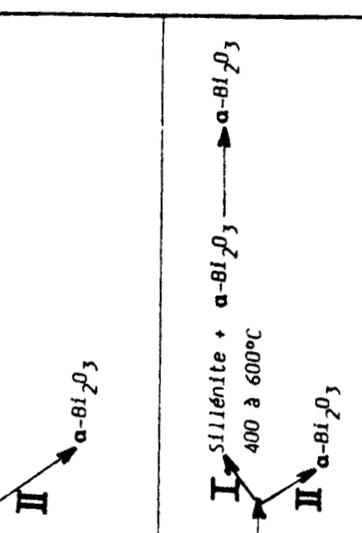
Tableau II.2

Influence de la pression partielle de la vapeur d'eau
sur le degré d'hydratation

V. INFLUENCE DU DEGRE D'HYDRATATION SUR L'EVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Le degré d'hydratation des phases étudiées (à l'exception de HUP qui fait l'objet du paragraphe VI) joue un rôle non négligeable sur la nature des phases apparaissant au cours de la décomposition thermique. En effet les diagrammes de diffraction X en fonction de la température des composés montrent que le comportement thermique des phases stabilisées en présence de la solution saturée de $BaCl_2$ diffère de celui des phases stabilisées en atmosphère desséchée par P_4O_{10} . Ceci est illustré par les diagrammes de $KBiO_3$ substitué et H pyro stabilisés en présence de P_4O_{10} et $BaCl_2$ (fig II. 5 et 6).

L'examen des clichés de diffraction X en fonction de la température permet de dresser le tableau II.3 schématisant l'évolution structurale des phases suivant le type de stabilisation.

Produits	Phases présentes entre 20 et 300°C	Phase amorphe vers 300°C	Phase quadratique entre 300 et 400°C	Evolution suivant le type de stabilisation au-delà de 400°C
$KBiO_3 \cdot xH_2O$	Structure type $KSbO_3$	oui	oui	
K pyro	Pyrochlore	non	oui	
H pyro	Pyrochlore			
$NaBiO_3$ substitué 1 heure	Structure $NaBiO_3$ commercial	oui	oui	
$KBiO_3$ substitué	Structure type $KSbO_3$			
$NaBiO_3$ 24 et 48 heures 400 à 600°C	Structure $NaBiO_3$ commercial	oui	oui	

BU LILLE

I : Stabilisation en présence de P_2O_5
 II : Stabilisation en présence de $BaCl_2$
 * : Phase X non identifiée

Tableau II.3 : Influence du degré d'hydratation sur l'évolution structurale en fonction de la température

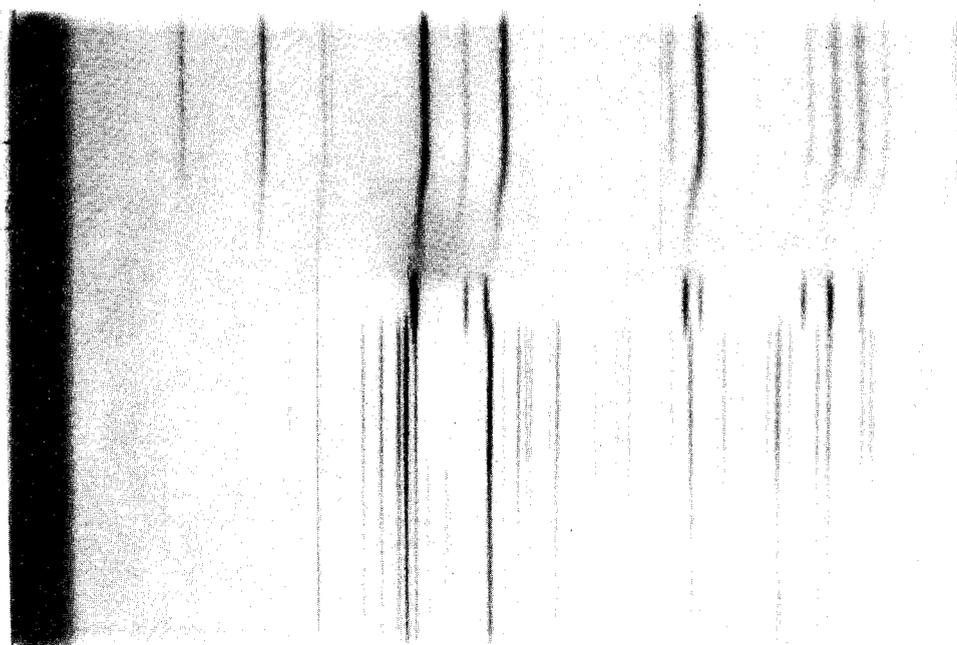
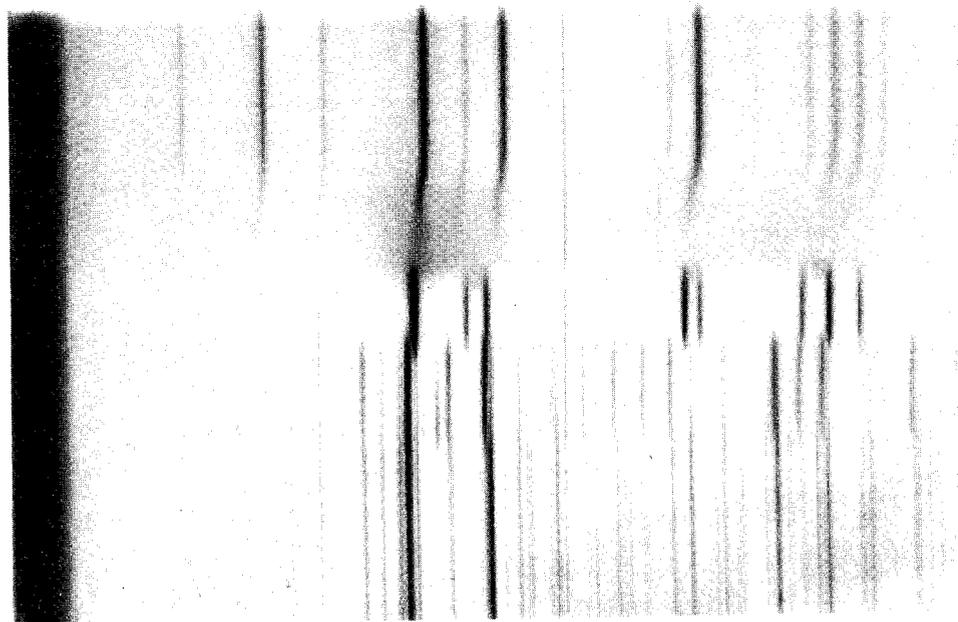


Figure II.5 : Diagramme de diffraction X à haute température
de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ échangé

- a) stabilisé en présence de P_4O_{10}
- b) stabilisé en présence de BaCl_2

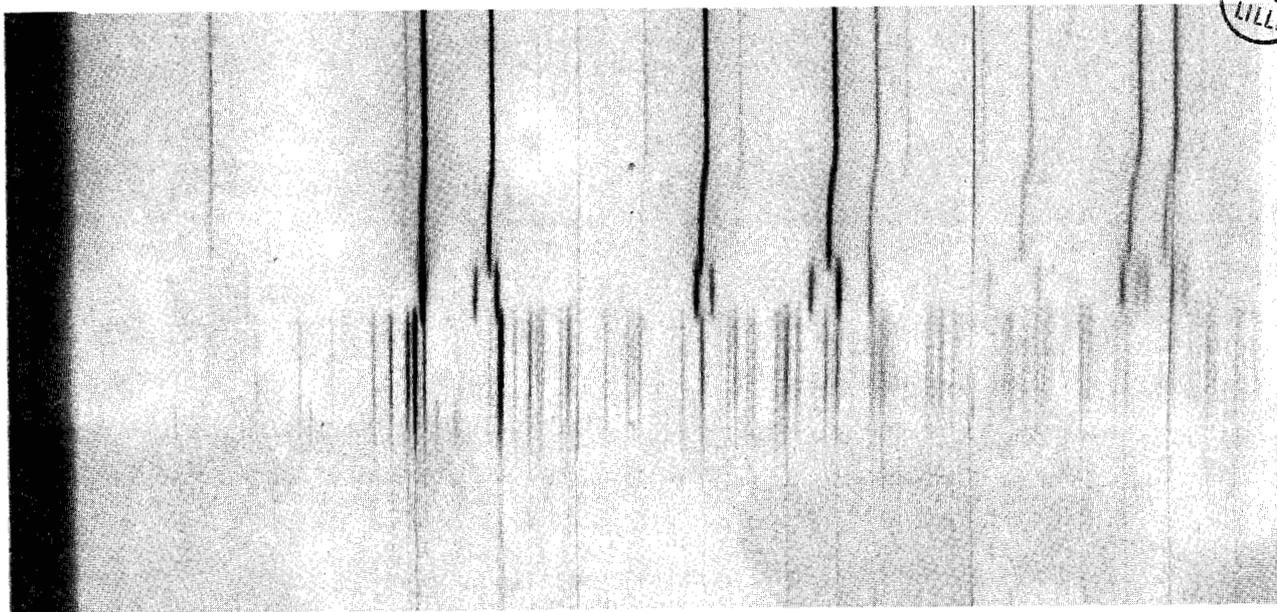
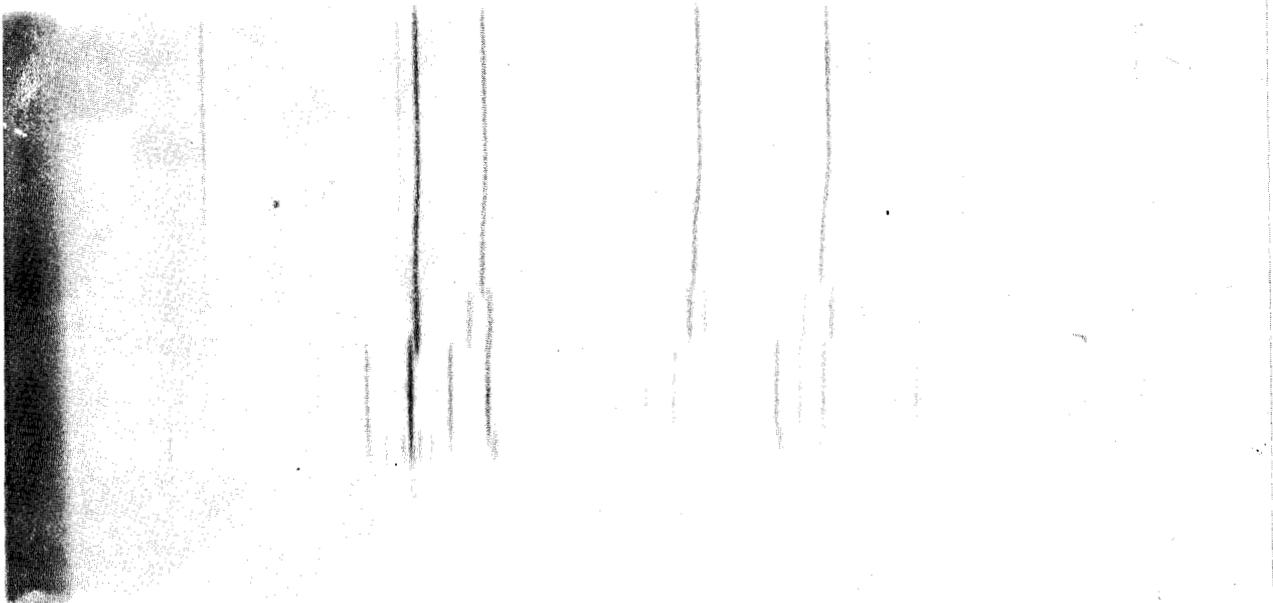


Figure II.6 : Diagramme de diffraction X à haute température
de la phase pyrochlore protonée
a) stabilisé en présence de P_4O_{10}
b) stabilisé en présence de $BaCl_2$

VI. ETUDE DE $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par précipitation dans une solution de H_3PO_4 2M, de 20g de nitrate d'uranyle, dissous dans 20cc d'eau distillée (25).

Nous avons réalisé deux préparations, une lavée avec une solution de H_3PO_4 à pH=2, l'autre lavée à l'eau distillée.

Après un séchage à l'air, les deux préparations sont divisées en trois parts équivalentes qui sont ensuite stabilisées en présence de P_4O_{10} , K_2CO_3 et BaCl_2 suivant le procédé décrit précédemment.

Le cliché de diffraction X des produits stabilisés en présence de P_4O_{10} diffère de celui des produits stabilisés en présence de K_2CO_3 ou sur BaCl_2 (fig. II.7). Il en est de même des spectres infra-rouge (fig. II.8) qui, comparés aux données bibliographiques (26 à 28), nous permettent d'identifier les différentes phases : les produits stabilisés en présence de P_4O_{10} sont des monohydrates $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et les produits stabilisés en présence de K_2CO_3 ou de BaCl_2 sont des tétrahydrates $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

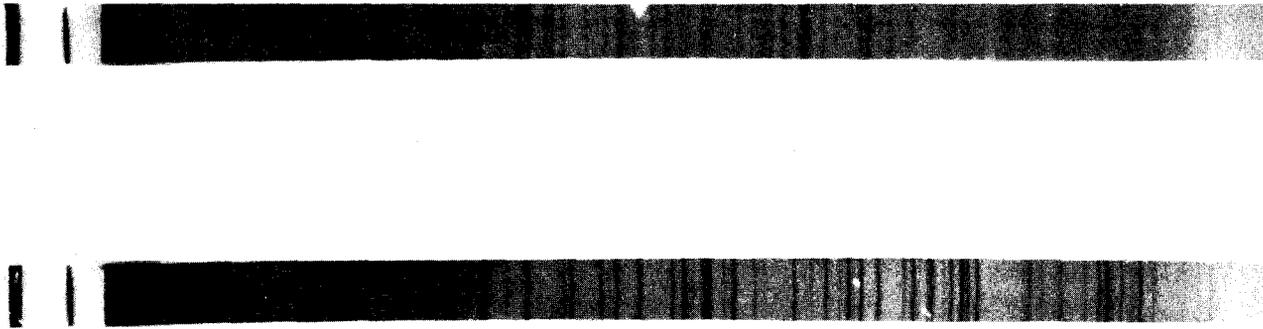


Figure II.7 : Diffractogramme des phases $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 a) stabilisée en présence de P_4O_{10}
 b) stabilisée en présence de BaCl_2

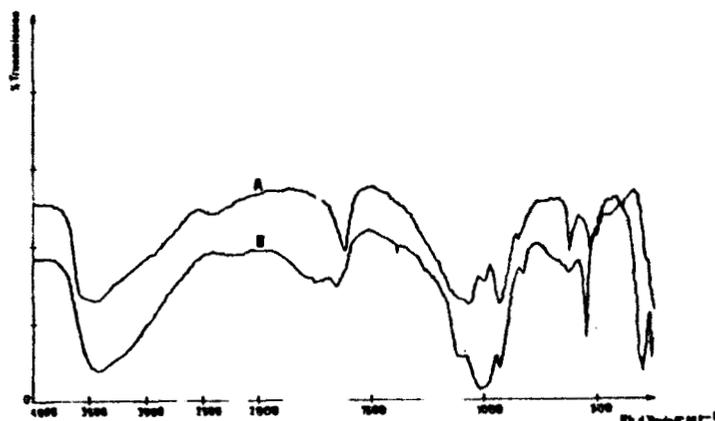


Figure II.8 : Spectres Infra-rouge des phases $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 a) stabilité en présence de P_4O_{10}
 b) stabilisé en présence de BaCl_2

L'étude de la décomposition thermique est réalisée à l'aide de la diffraction X en fonction de la température et de l'analyse thermogravimétrique.

L'examen de la courbe de thermobalance (fig. II.9) du tétrahydrate (HUP) montre une perte de masse brutale entre 54 et 80°C, correspondant au départ de 2,55 molécules d'eau par formule. Entre 80 et 270°C, la perte de masse est plus étalée et correspond au départ de 1,45 molécules d'eau par formule. Cette évolution est confirmée par le diagramme de diffraction X en fonction de la température (fig. II.10). En effet, le cliché montre que la structure du produit de départ est maintenue jusqu'à 150°C, et présente des raies intenses. Entre 150°C et 245°C les raies observées sont larges et d'intensité faible. Au-delà de 245°C, quelques raies sont conservées et voient leur intensité augmenter, alors que les autres disparaissent : ceci pourrait s'expliquer par la coexistence, entre 150 et 245°C, de deux phases : le monohydrate qui disparaît à 245°C et probablement $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{O}_{10}$ anhydre, dont les raies deviennent plus intenses au-delà de 245°C.

La courbe d'analyse thermogravimétrique du monohydrate (fig. II.11) montre une perte de masse entre 55 et 225°C, l'allure de cette perte est identique à celle observée sur la courbe d'A.T.G (fig. II.9) du tétrahydrate (HUP) entre 80 et 270°C.

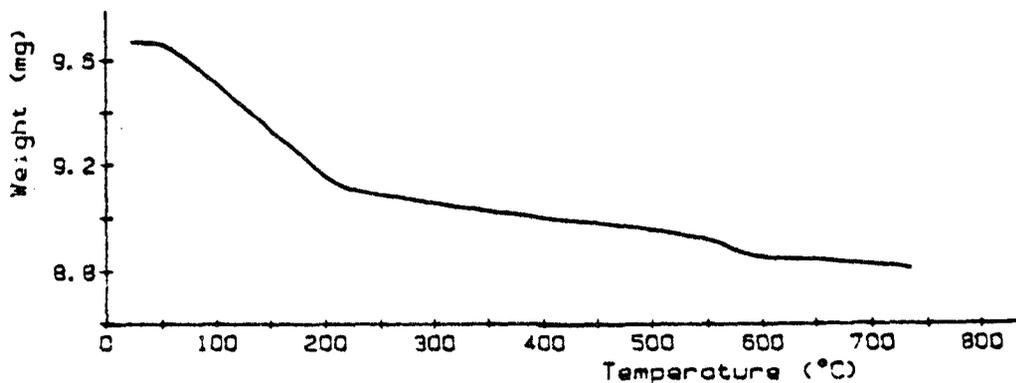


Figure II.11 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$)

Mais la perte de poids enregistrée est supérieure à celle correspondant à une molécule d'eau par formule. Ceci pourrait s'expliquer par une éventuelle hydratation lors de la manipulation du produit pour la thermobalance. Le diagramme de diffraction X en fonction de la température (Fig. II.12) de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est identique à celui de HUP (fig. II.10) entre 150 et 400°C. Ceci prouve que le produit résultant

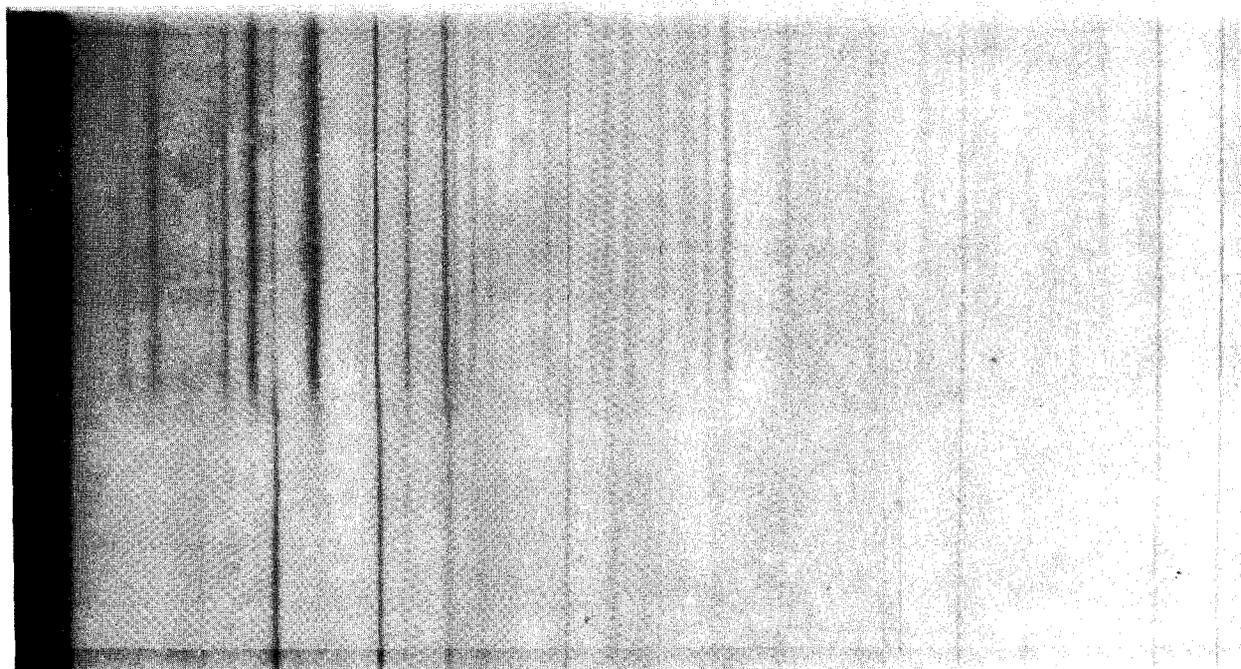


Figure II.12 : Diagramme de diffraction X à haute température de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$)

de la stabilisation en présence de P_4O_{10} est en fait un mélange de $HUO_2PO_4 \cdot nH_2O$ et de HUO_2PO_4 . En ce qui concerne le comportement thermique, nous remarquons donc que l'utilisation de procédés de lavage différents n'entraîne pas de différence entre les produits alors que la nature des phases obtenues dépend de l'humidité de l'atmosphère dans laquelle elles ont été stabilisées.

VII. RESULTATS DES MESURES DE CONDUCTIVITE

VII.1. Phase $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ (HUP)

VII.1.1. Conductivité à température ambiante

Les mesures de conductivité réalisées en courant alternatif sont enregistrées sous forme de diagramme d'impédance complexe dans le domaine de fréquence compris entre 1Hz et 999KHz.

Dans le cas de HUP stabilisé en présence des solutions saturées de $BaCl_2$ ou de K_2CO_3 , ce diagramme se présente de la manière suivante (Fig II.13.a) : Entre 1Hz et 7KHz environ, apparaît la courbe relative aux phénomènes d'électrodes. Au delà de 7KHz et jusqu'à 999KHz, se dessine une ébauche de la dispersion due à l'électrolyte.

Dans le cas du monohydrate (phase stabilisée en présence de P_4O_{10}) seul le début de la dispersion due aux phénomènes d'électrodes est visible jusqu'à 99Hz. par contre, la dispersion due au produit est plus importante et s'étale sur un demi cercle passant par l'origine (Fig. II.13.b).

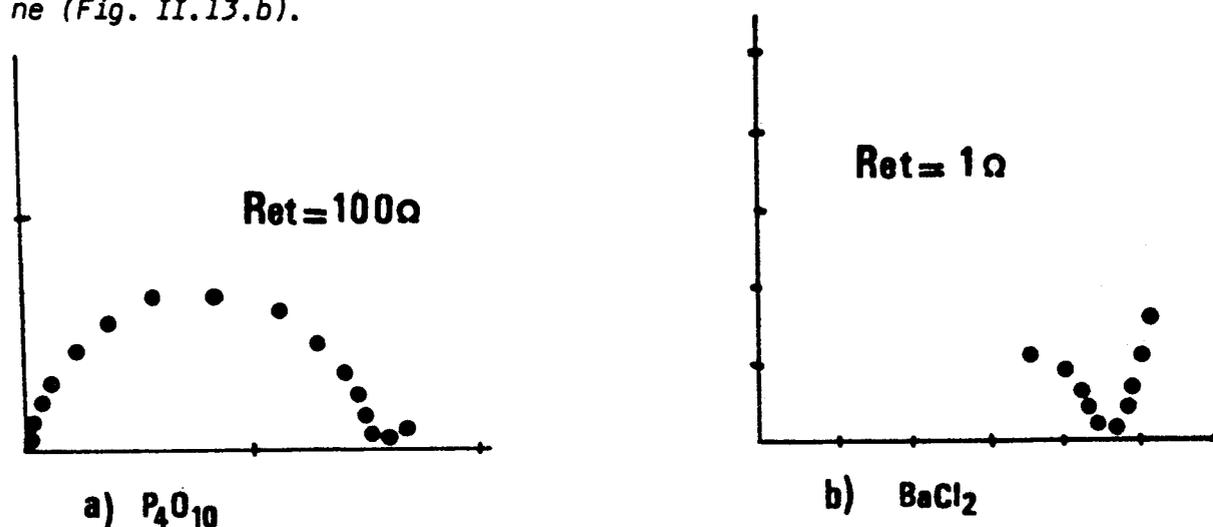
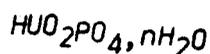


Figure II.13 : Influence du degré d'hydratation sur l'allure du diagramme d'impédance à température ambiante des phases



Pastilles	Caract. géométr. (mm)	Stabilisation	à 20°C ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Ea(eV) à 20°C
HUP(H ₂ O)	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	4.10 ⁻⁴	0,25
		K ₂ CO ₃	1,3.10 ⁻³	0,32
	ep#2 Ø=13	BaCl ₂	6,7.10 ⁻⁴	0,32
		K ₂ CO ₃	2,3.10 ⁻⁵	0,31
HUO ₂ PO ₄ ·xH ₂ O (H ₂ O)	ep#2 Ø#13	P ₄ O ₁₀	5,6.10 ⁻⁵	
HUP(H ₃ PO ₄)	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,33.10 ⁻³	0,03
		K ₂ CO ₃	1,9.10 ⁻³	0,29
	ep#2 Ø=13	BaCl ₂	3,51.10 ⁻³	0,15
		K ₂ CO ₃	8,26.10 ⁻⁶	0,32
HUO ₂ PO ₄ ·xH ₂ O (H ₃ PO ₄)	ep#2 Ø=13	P ₄ O ₁₀	7,36.10 ⁻⁷	0,98
	ep#2 Ø=13	P ₄ O ₁₀	1,1.10 ⁻⁶	0,50

Tableau II.3

Conductivité et énergie d'activation à 20°C
de HUO₂PO₄·4H₂O (HUP) et de HUO₂PO₄·xH₂O (0<x<1)

L'examen des résultats des mesures de conductivité, à température ambiante, répertoriés dans le tableau II.3, nous permet d'établir les constatations suivantes :



1- La meilleure valeur de la conductivité ($\sigma = 3,510^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) est obtenue pour HUP lavé avec la solution de H_3PO_4 à $\text{pH} = 2$ et stabilisé en présence de BaCl_2 . Cette valeur concorde avec celle trouvée par HOWE et coll (9) ($\sigma = 410^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (9)).

2- L'influence de la nature de la solution de lavage est évidente puisque la valeur de la conductivité mesurée sur HUP lavé à l'eau distillée et stabilisé en présence de BaCl_2 est égale à $6,710^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, donc inférieure à la précédente d'un facteur 10.

3- De plus, dans chacun de ces deux cas, la conductivité dépend de la nature de l'atmosphère utilisée pour la stabilisation : elle est de $10^{-4} - 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour HUP stabilisé en présence de K_2CO_3 . On peut voir là l'influence du degré d'hydratation puisque les pertes de masse diffèrent d'environ 2% ce qui représente une demi mole d'eau par formule.

La chute de la conductivité est encore plus accentuée quand HUP perd trois molécules d'eau par formule. La valeur de la conductivité est de $10^{-6} - 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour les phases stabilisées en présence de P_4O_{10} et correspondant, en grande partie, au monohydrate.

VII.1.2. Conductivité en fonction de la température

L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température est effectuée dans le domaine de température s'étendant de -130 à 35°C , dans l'intervalle de fréquence de 1Hz à 999KHz .

L'examen de la forme du diagramme d'impédance enregistré après stabilisation de la température, montre que celui-ci passe par les 5 étapes représentées figure II.14.

Le domaine d'existence, en température, de chaque étape, semble dépendre essentiellement du degré d'hydratation du produit (Tab. II.4) plus le produit est hydraté et plus tôt apparaissent les étapes d et e. Par exemple, dans le cas de HUP stabilisé en présence de BaCl_2 , ces étapes débutent à -70 et à -33°C , respectivement, alors que dans le cas de la phase stabilisée en présence de P_4O_{10} , elles n'apparaissent que vers -30 et 13°C , respectivement.

La conductivité n'est mesurable qu'à partir de l'étape c.

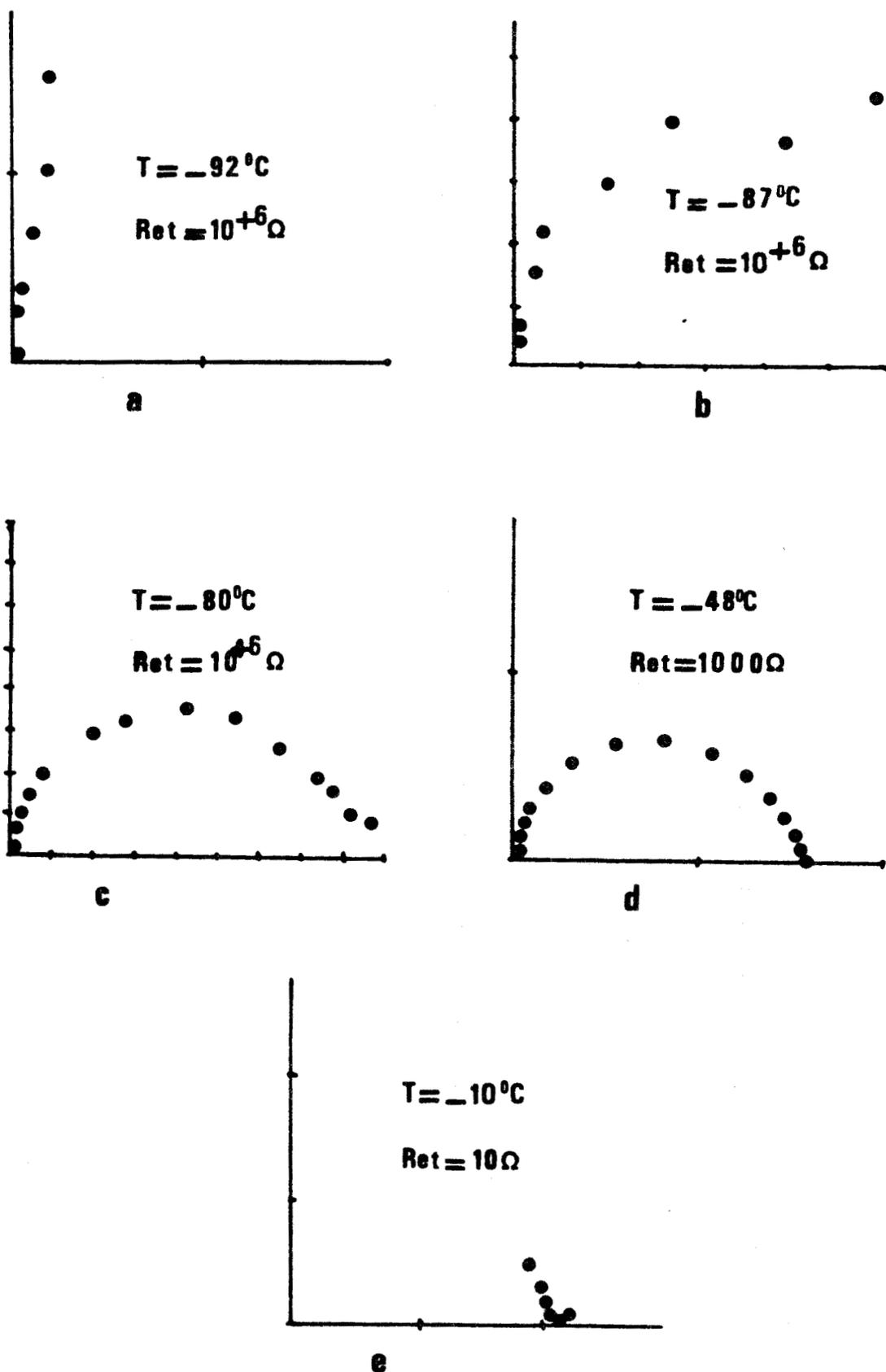


Figure II.14 : Evolution de l'allure du diagramme d'impédance complexe de $\text{H}_2\text{O}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température

HUP Etapas	BaCl ₂ Ω	K ₂ CO ₃ Ω	P ₄ O ₁₀ Ω
a	-130 à -100°C R > 10 ⁺⁶	-130 à -88°C R > 10 ⁺⁶	-130 à -71°C R > 10 ⁺⁶
b	-95 à -90°C R > 10 ⁺⁶	-88 à -78°C R > 10 ⁺⁶	-67 à -63°C R > 10 ⁺⁶
c	-86 à -75°C R # 10 ⁺⁶	-72 à -65°C R # 10 ⁺⁶	-58 à -38°C R # 10 ⁺⁶
d	-70 à -45°C 10 ⁺⁴ < R < 10 ⁺⁵	-64 à -5°C 10 ⁺³ < R < 10 ⁺⁵	-30 à 13°C 10 ⁺⁴ < R < 10 ⁺⁵
e	-33 à -35°C R < 10 ⁺²	0 à 35°C R # 10 ⁺²	13 à 35°C R # 10 ⁺³

TABLEAU II.4

Influence du degré d'hydratation sur l'évolution de l'allure du diagramme d'impédance de $\text{H}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température

Les résultats obtenus sont traités sous forme de courbes

$$\log(\sigma) = f(10^{+3}/T) (\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}, T(K)).$$

La comparaison entre les différentes courbes (Fig. II.15 et II.16) nous permet d'établir les constatations suivantes :

1- Pour un même degré d'hydratation, l'allure de la courbe diffère légèrement suivant que la phase est lavée à l'eau distillée ou avec la solution de H_3PO_4 à pH = 2.

2- L'allure de la courbe n'est pas la même pour des degrés d'hydratation différents.

Nous avons essayé de faire un parallèle entre les différentes courbes obtenues pour HUP lavé à l'eau distillée, noté HUP(H₂O), et pour HUP lavé avec la solution de H_3PO_4 à pH=2, noté HUP(H₃PO₄), en considérant chaque fois le même degré d'hydratation.

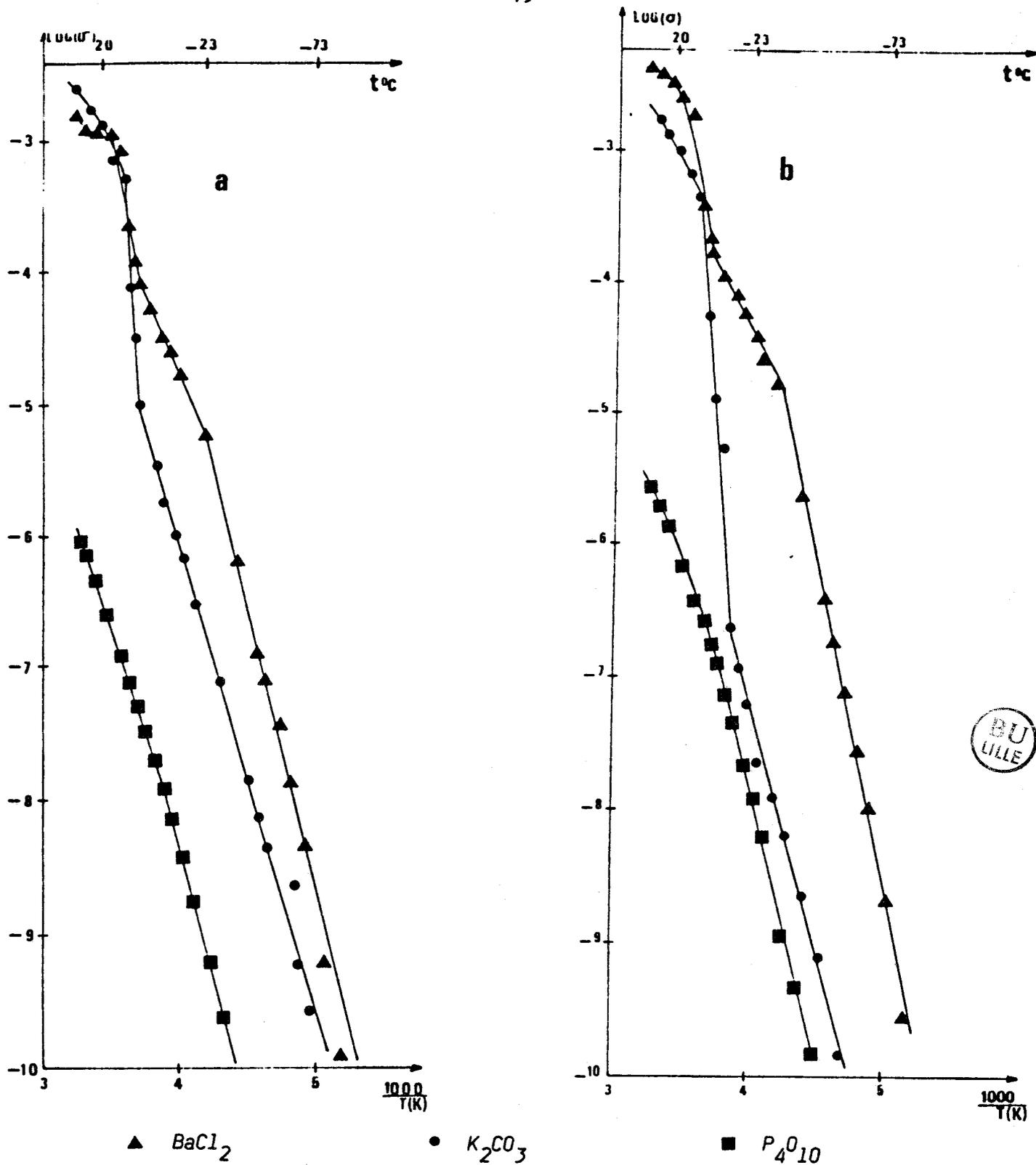


Figure II.15

Evolution de la conductivité en fonction de la température
de la phase HUP(H_3PO_4)
a) pastilles de 1mm d'épaisseur
b) pastilles de 2mm d'épaisseur

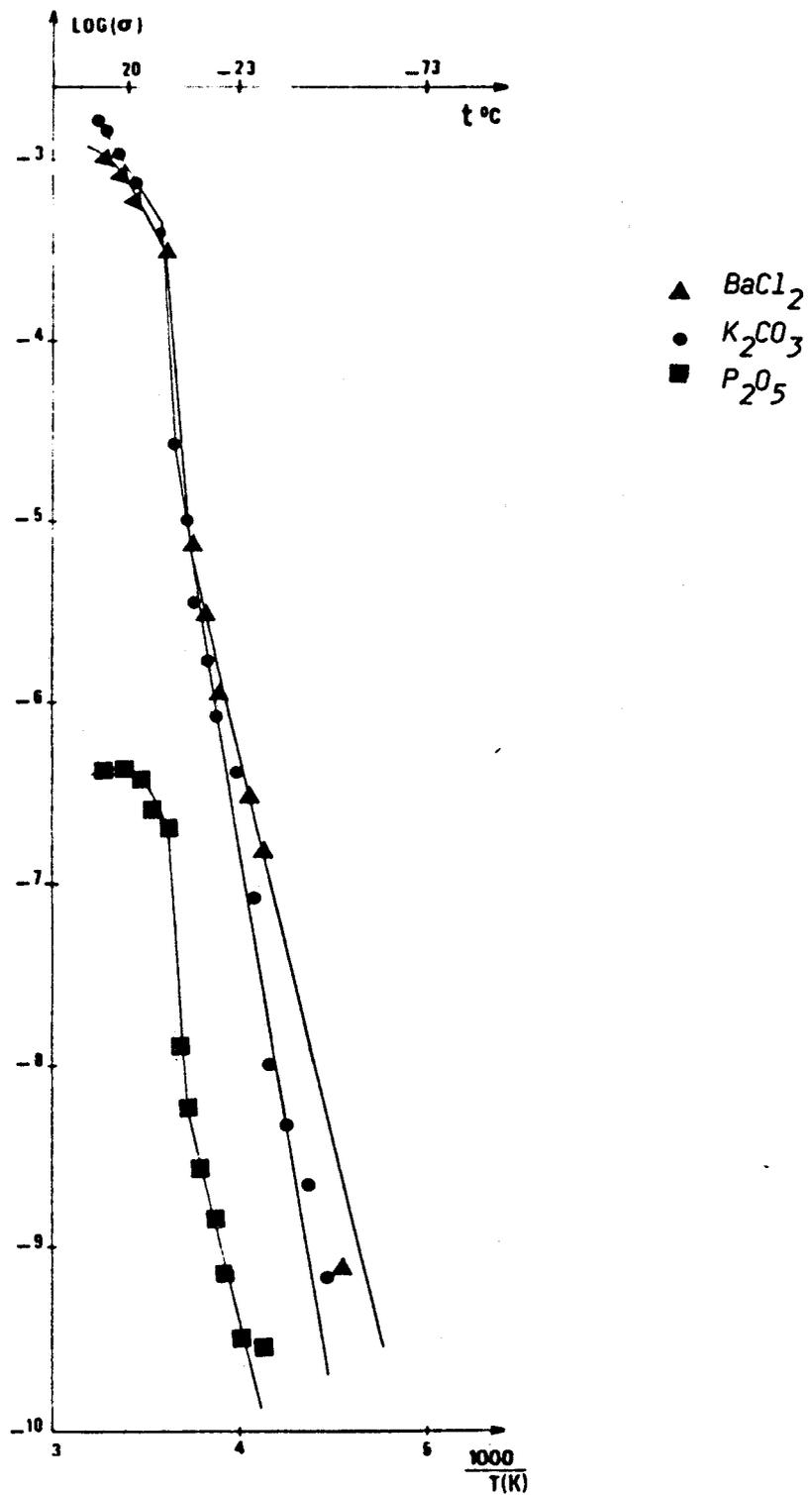


Figure II.16

Evolution de la conductivité en fonction de la température
de la phase HUP(H₂O)
pastilles de 2mm d'épaisseur

1- Dans le cas de la stabilisation en présence de la solution saturée de $BaCl_2$, HUP(H_2O) présente deux sauts de conductivité (Fig. II.16), le premier entre -40 et $-30^\circ C$ pour une pastille d'épaisseur 2,6mm et entre -50 et $-38^\circ C$ pour une pastille de 1,5mm d'épaisseur, le deuxième entre -4 et $5^\circ C$ dans le cas de 2,6mm et entre -3 et $6^\circ C$ pour 1,5mm d'épaisseur. Alors que HUP(H_3PO_4) présente un changement de pente entre -35 et $5^\circ C$ accompagné d'un saut de conductivité à $5^\circ C$ (Fig. II.15).

2- Dans le cas de HUP stabilisé en présence de la solution saturée de K_2CO_3 , HUP(H_2O) présente un saut de conductivité à $0^\circ C$ (Fig II.16), il en est de même pour HUP(H_3PO_4) dont le saut se situe à $-3^\circ C$ pour une pastille d'épaisseur 1mm environ, et à $-12^\circ C$ pour une pastille d'épaisseur 2,6mm (Fig. II.15).

VII.1.3. Interprétation et discussion

Nous avons signalé précédemment (paragraphe II) l'existence d'une controverse entre les équipes anglaise (9) et danoise (22) au sujet du caractère de la conduction protonique dans HUP.

Nos résultats mettent en évidence des différences entre les valeurs de la conductivité de HUP lavé avec une solution acide et HUP lavé à l'eau. Cependant l'écart entre les deux valeurs de conductivité enregistrées pour HUP (H_3PO_4) et HUP (H_2O) est 100 fois inférieur à celui avancé par SKOU et coll. (22), ce qui nous permet de conclure que l'influence de la nature des solutions de lavage n'est pas déterminante et que la conduction protonique est bien une propriété intrinsèque du matériau, comme l'ont affirmé SHILTON et HOWE (9).

Par contre, en évitant le recours aux solutions acides baignant les faces de l'échantillon, nous avons pu mettre en évidence l'importance du degré d'hydratation de l'échantillon : la conductivité diminue de deux ou trois ordres de grandeur lorsqu'une atmosphère "desséchante" a été utilisée pour équilibrer la pastille. Cette diminution reflète la présence d'un hydrate inférieur $HUO_2PO_4 \cdot H_2O$ éventuellement accompagné du sel anhydre HUO_2PO_4 .

Donc, à condition que les échanges soient équilibrés dans une atmosphère possédant un taux d'humidité relative d'au moins 40% (solution de K_2CO_3), HUP possède bien une conductivité très élevée qui peut atteindre la valeur de $2 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ à la température ambiante.

L'évolution de la conductivité des échantillons les plus conducteurs (BaCl_2 ou K_2CO_3), en fonction de la température, est en bon accord avec les résultats présentés par SHILTON et HOWE (9) : à $T < 273 \pm 5$ K, cette évolution est caractérisée par une forte énergie d'activation (de l'ordre de 1 eV) qui traduit, selon ces auteurs, un blocage des charges aux joints de grains, dû au gel de l'eau qu'ils contiennent. On peut noter cependant que l'allure du diagramme d'impédance ne se modifie pas sensiblement au passage de 0°C et qu'en particulier n'apparaît pas de portion de cercle qu'on pourrait attribuer aux joints de grains. Il est donc possible que ce blocage affecte également le coeur des grains. D'ailleurs, HOWE et SHILTON (12) ont ultérieurement attribué la chute de conductivité à l'existence d'une transition entre un état paraélectrique ($T > 274\text{K}$) et un état antiferroélectrique ; dans ce dernier, les liaisons hydrogène ne seraient plus disposées statistiquement mais s'ordonneraient, entraînant une diminution considérable de la mobilité des protons et une augmentation simultanée de l'énergie d'activation de la conduction.

A température supérieure à $0 \pm 5^\circ\text{C}$, nos résultats comprennent l'existence d'un phénomène de conduction mettant en jeu une énergie d'activation de l'ordre de 0,30 eV, c'est-à-dire typiquement du même ordre que l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons hydrogène dans l'eau (0,26-0,40eV).

VII.2. Phases pyrochlores : KP et HP

VII.2.1. Conductivité à température ambiante

On remarque, dans le cas de KP, l'absence de dispersion dans le domaine des fréquences 1Hz - 1MHz. L'examen des résultats (tab. II.5) permet de constater l'influence du taux d'humidité de l'atmosphère utilisée pour stabiliser l'échantillon : σ décroît quand ce taux est élevé (BaCl_2 ou K_2CO_3).

Dans le cas de HP, au contraire, on observe une dispersion en fonction de la fréquence et un moindre écart entre les valeurs de (P_4O_{10}) et ($BaCl_2$) (tab. II.5).

Pastilles	Caract. géométr. (mm)	Stabilisation	σ à 20°C ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹	Ea(eV) à 20°C	Ea(eV) de -100 à 0°C
KP	ep#1 $\emptyset=13$	BaCl ₂	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,05	$1,9 \cdot 10^{-3}$
		K ₂ CO ₃	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,04	$5,3 \cdot 10^{-3}$
		P ₄ O ₁₀	$2,67 \cdot 10^{-2}$	0,02	
	ep#2 $\emptyset=13$	BaCl ₂	$6,9 \cdot 10^{-3}$	0,03	$6,2 \cdot 10^{-3}$
		K ₂ CO ₃	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,02	$7,8 \cdot 10^{-3}$
		P ₂ O ₅	$1,97 \cdot 10^{-2}$	0,005	
HP	ep#1 $\emptyset=13$	BaCl ₂	$4,67 \cdot 10^{-5}$	0,07	$4,8 \cdot 10^{-2}$
		K ₂ CO ₃	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,009	$4,2 \cdot 10^{-2}$
		P ₄ O ₁₀	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,06	$4,15 \cdot 10^{-2}$
	ep#2 $\emptyset=13$	K ₂ CO ₃	$9,84 \cdot 10^{-3}$	0,09	$4,6 \cdot 10^{-2}$
		P ₄ O ₁₀	$9 \cdot 10^{-5}$	0,06	$4,13 \cdot 10^{-2}$

Tableau II.5

Conductivité et énergie d'activation
des phases pyrochlores de potassium (KP) et de proton(HP)

VII.2.2. Conductivité en fonction de la température

Les figures II.17 et II.18 rassemblent les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ pour les phases KP et HP, respectivement. Les tendances notées ci-dessus sont confirmées. Les énergies d'activation calculées à partir des pentes des parties linéaires sont rassemblées dans le tableau II.5.

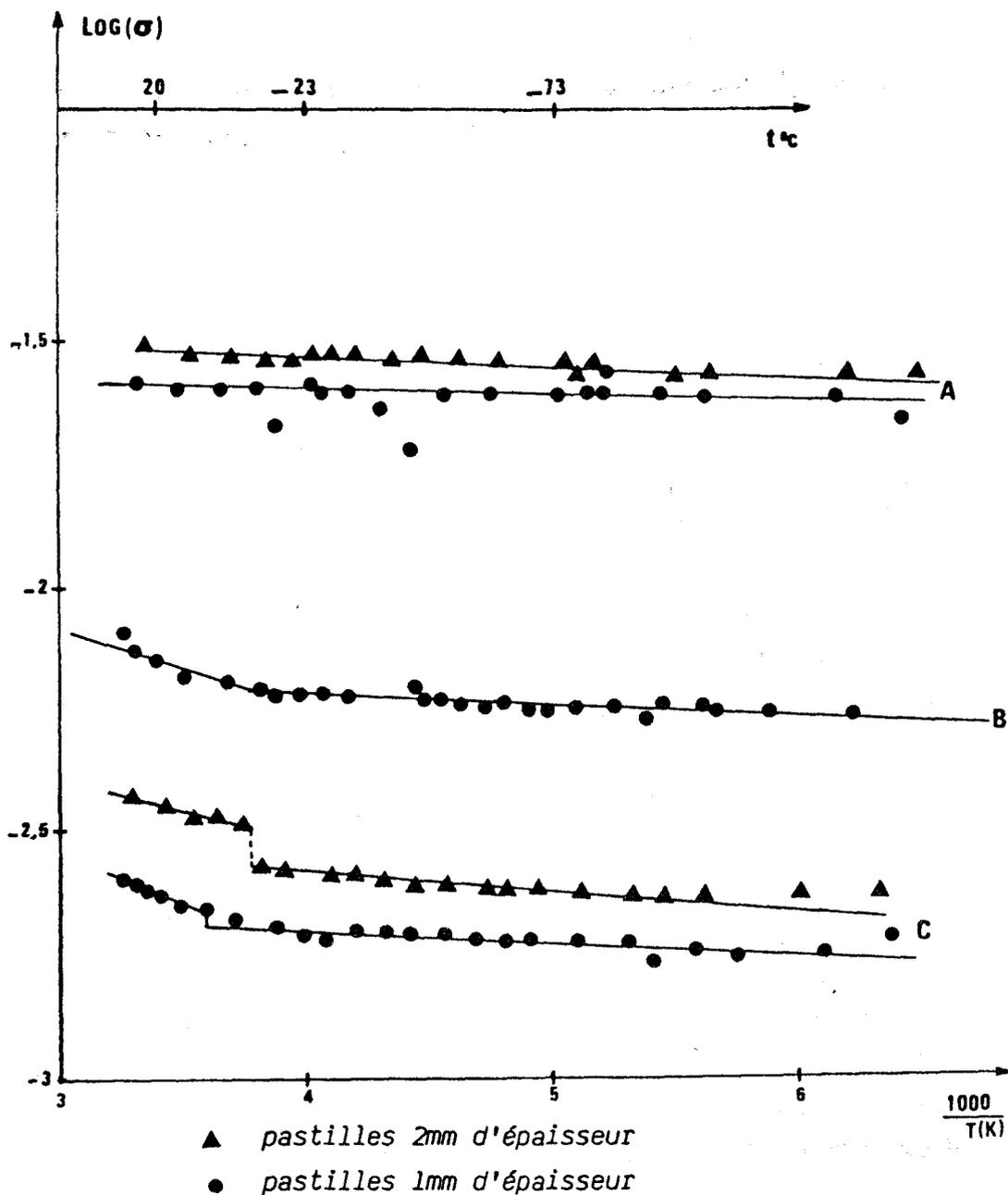


Figure II.17 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase pyrochlore de potassium

- A : P_2O_5
B : $BaCl_2$
C : K_2CO_3

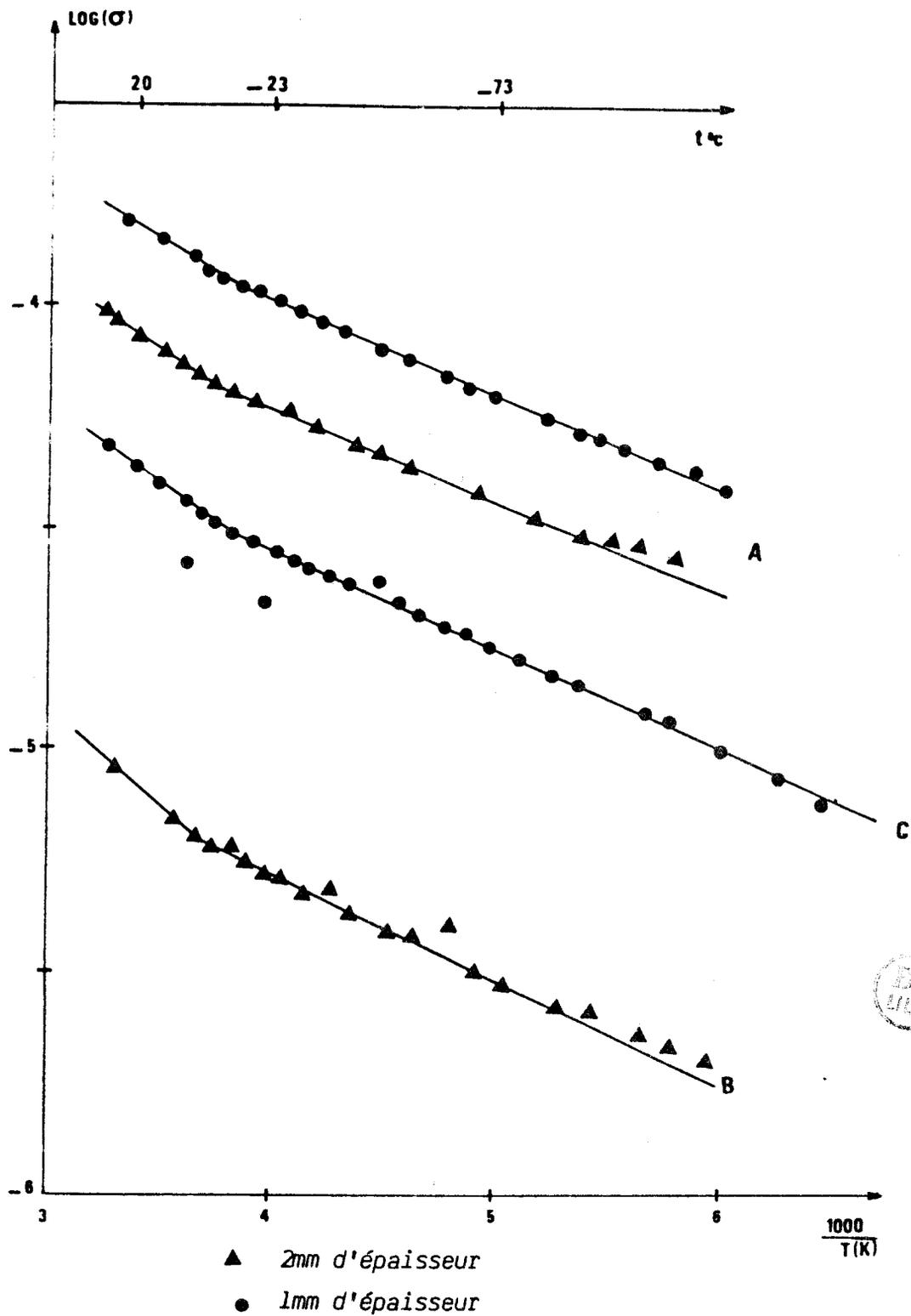


Figure II.18 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase pyrochlore protonée

A : P_2O_5
 B : $BaCl_2$
 C : K_2CO_3

VII.2.3. Discussion

Les observations rapportées ci-dessus confirment les conclusions de TREHOUX (29) à l'issue de mesures effectuées en courant continu : KP est, pour l'essentiel, un conducteur électronique. La présence d'eau non structurale, donc localisée de préférence aux joints de grain, tend à limiter les échanges électroniques au sein de la poudre compactée et diminue la conductivité. Les faibles énergies d'activation ($\approx 10^{-3}$ eV) sont en accord avec ce type de conduction. Cette dernière remarque vaut également pour HP ($E_a \approx 10^{-2}$ eV) mais l'ordre de grandeur de σ est en faveur d'une diminution de la conductivité électronique qui, par conséquent, rend plus apparente la contribution ionique. L'échelle adoptée pour représenter sur les figures II.18 et II.19 $\log \sigma$ met en évidence un changement de pente vers 0°C, sauf dans le cas de KP(P_4O_{10}), c'est-à-dire au voisinage de la température de fusion de la glace. C'est le phénomène inverse de celui observé dans le cas de HUP mais son intensité est ici beaucoup plus faible et ne bouleverse pas l'ordre de grandeur de E_a .

VII.3. Phases $KBiO_3$ et $(H)KBiO_3$

VII.3.1. Conductivité à température ambiante

Le diagramme d'impédance de ces deux phases présente une bonne dispersion attribuable à l'électrolyte, grâce à la comparaison des mesures effectuées sur des échantillons d'épaisseurs différentes. L'influence de l'atmosphère utilisée pour la stabilisation est remarquable dans le cas de $KBiO_3$:

$$\begin{aligned} (P_4O_{10}) & \# 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}, \\ (BaCl_2) & \# 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \text{ (tab. II.6)}. \end{aligned}$$

$(H)KBiO_3$ présente le même phénomène mais à un degré moindre. De plus, la meilleure valeur de σ est cent fois plus faible que la conductivité de $KBiO_3 \cdot xH_2O$ ($BaCl_2$).

Pastilles	Caract. géométr. (mm)	Stabilisation	σ à 20°C ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Ea(eV) à 20°C
KBiO ₃	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,08.10 ⁻²	0,112
		K ₂ CO ₃	5,04.10 ⁻⁴	0,34
		BaCl ₂	3,91.10 ⁻³	0,12
	ep#2 Ø=13	K ₂ CO ₃	2,23.10 ⁻³	0,53
		P ₄ O ₁₀	1,53.10 ⁻⁷	0,45
(H)KBiO ₃	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,87.10 ⁻⁵	0,28
		K ₂ CO ₃	1,65.10 ⁻⁶	0,21
	ep#2 Ø=13	BaCl ₂	3,66.10 ⁻⁵	0,29
		K ₂ CO ₃	1,84.10 ⁻⁶	0,29
		P ₄ O ₁₀	2,76.10 ⁻⁷	



Tableau II.6
Conductivité et énergie d'activation à 20°C
de KBiO₃ et (H)KBiO₃

VII.3.2. Conductivité en fonction de la température

Les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ sont représentées sur les figures II.19 et II.20. Leur allure est assez semblable à celle de courbes obtenues dans le cas de HUP : chute de la conductivité et énergie d'activation élevée à basse température. Le tableau II.7 rassemble les valeurs de σ et Ea au voisinage de la température ambiante.

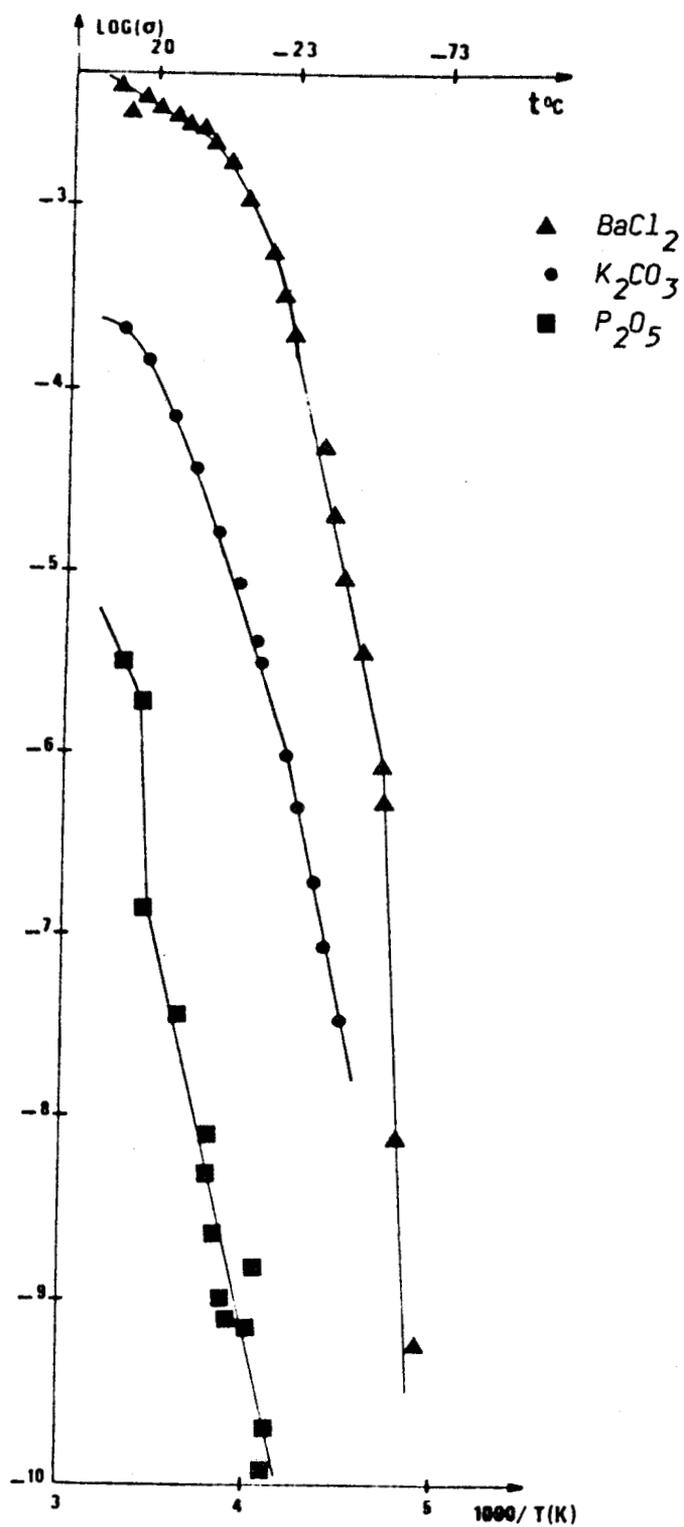
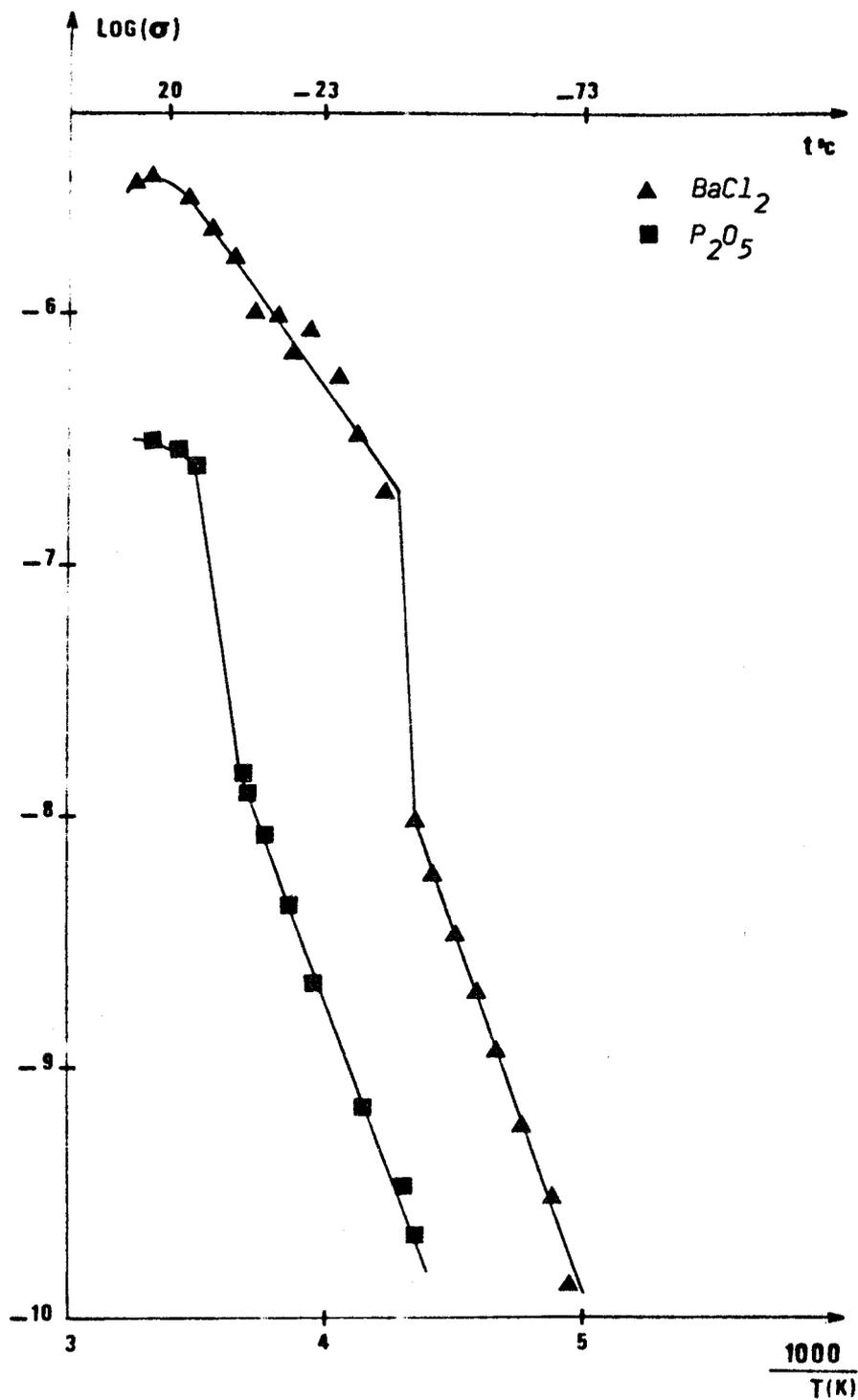


Figure II.19 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$



BU
LILLE

Figure II.20 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase $\text{KBiO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ échangée

VII.3.3. Discussion

La conductivité de $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ stabilisée dans une atmosphère d'humidité relative de 90% (BaCl_2) est très élevée. Le fait qu'elle dépend du degré d'hydratation de l'échantillon est en faveur d'une conduction de type ionique.

Pratiquement, les seules espèces susceptibles d'être mobilisées sous l'influence d'un champ électrique sont les ions potassium ou hydroxyles, d'autant plus que l'élimination des ions K^+ s'effectue très rapidement.

L'influence du degré d'hydratation conduit à penser que la conduction est d'origine extrinsèque et due pour l'essentiel aux échanges intergranulaires. Pourtant, TENNAKONE (30) a récemment montré que la conductivité du ferrocyanure de potassium hydraté, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est due à la mobilité du potassium; la valeur élevée de σ a pour origine une diminution des interactions du cation mobile avec le squelette, diminution due à l'effet d'écran des molécules d'eau.

Nous pourrions invoquer, dans le cas du bismuthate, le même phénomène puisque les tunnels où est susceptible de se déplacer le potassium contiennent également des molécules d'eau. Une confirmation indirecte est apportée par la phase $(\text{H})\text{KBiO}_3$: l'élimination du potassium provoque une chute de deux ordres de grandeur de σ (tab. II.6) sauf, évidemment, dans le cas d'une stabilisation en présence de P_4O_{10} .

VII.4. Phase $(\text{H})\text{NaBiO}_3$

La phase de départ étant vraisemblablement un mélange, le produit substitué peut difficilement être caractérisé par analyse chimique. Aussi avons nous adopté une démarche empirique : mesure de la conductivité sur des échantillons ayant subi des substitutions de durées différentes (1 h, 24 et 48 h par une solution HNO_3 normale) puis stabilisés comme précédemment.

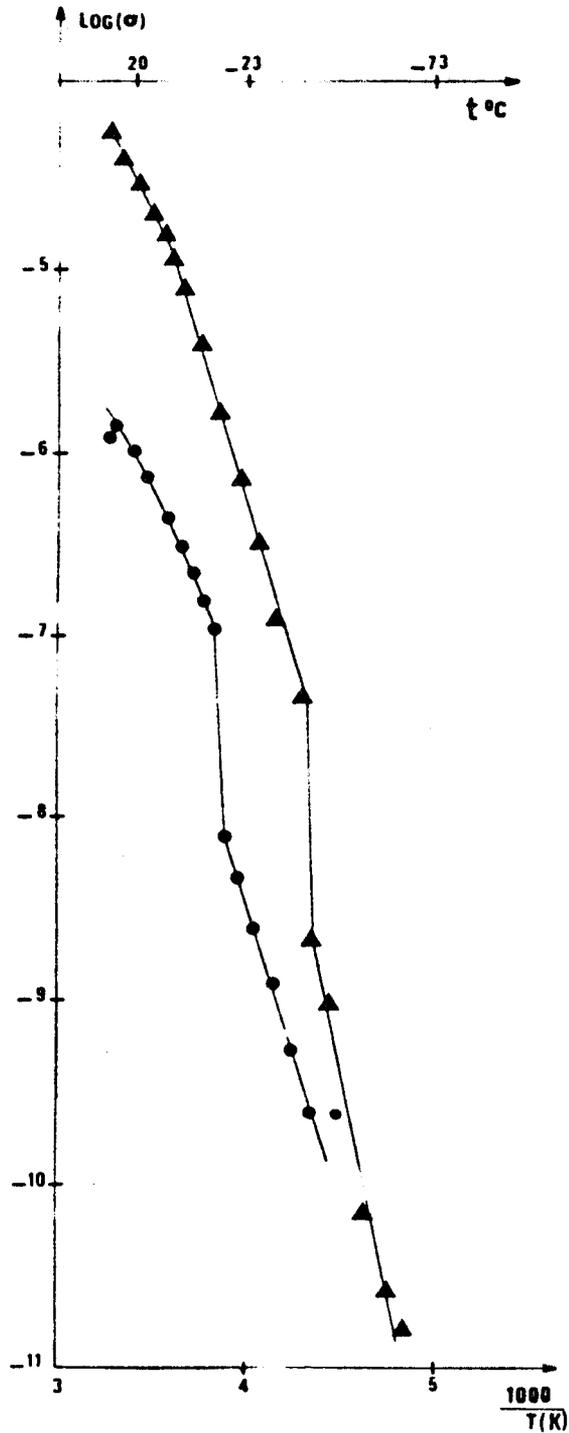
Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.7. Le comportement apparaît proche de celui de $(\text{H})\text{KBiO}_3$: valeur de σ faible et dépendant du degré d'hydratation de l'échantillon.

Les figures II.21, II.22 et II.23 représentent les variations de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$. Ici aussi, l'allure des courbes est analogue à ce que nous avons rencontré auparavant.

Pastilles	Caract. géométr. (mm)	Stabilisation	σ à 20°C ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Ea (eV) à 20°C
(H)NaBiO ₃ 1 heure	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,62.10 ⁻³	0,32
		K ₂ CO ₃	1,9.10 ⁻⁵	0,52
	ep#2 Ø=13	BaCl ₂	5,7.10 ⁻⁵	0,36
		K ₂ CO ₃	2,23.10 ⁻³	0,53
		P ₄ O ₁₀	3,3.10 ⁻⁸	-0,2
	(H)NaBiO ₃ 24 heures	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,87.10 ⁻⁵
K ₂ CO ₃			1,65.10 ⁻⁶	0,21
P ₄ O ₁₀			3,27.10 ⁻⁷	0,50
ep#1 Ø=13		BaCl ₂	8,17.10 ⁻⁵	0,33
		K ₂ CO ₃	4,80.10 ⁻⁶	0,49
		P ₄ O ₁₀	1,32.10 ⁻⁷	0,41
(H)NaBiO ₃ 48 heures	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	1,17.10 ⁻⁴	0,20
		K ₂ CO ₃	3,59.10 ⁻⁶	0,55
		P ₄ O ₁₀	2,44.10 ⁻⁷	0,50
	ep#1 Ø=13	BaCl ₂	9,39.10 ⁻³	0,25
		K ₂ CO ₃	2,86.10 ⁻⁶	0,44
		P ₄ O ₁₀	1,08.10 ⁻⁸	0,53

Tableau II.7

Conductivité et énergie d'activation à 20°C
de la phase (H)NaBiO₃, après 1h, 24 et 48 heures de réaction



▲ BaCl_2

● K_2CO_3

■ P_4O_{10}

Figure II.21 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase $(\text{H})\text{NaBiO}_3$ 1 heure

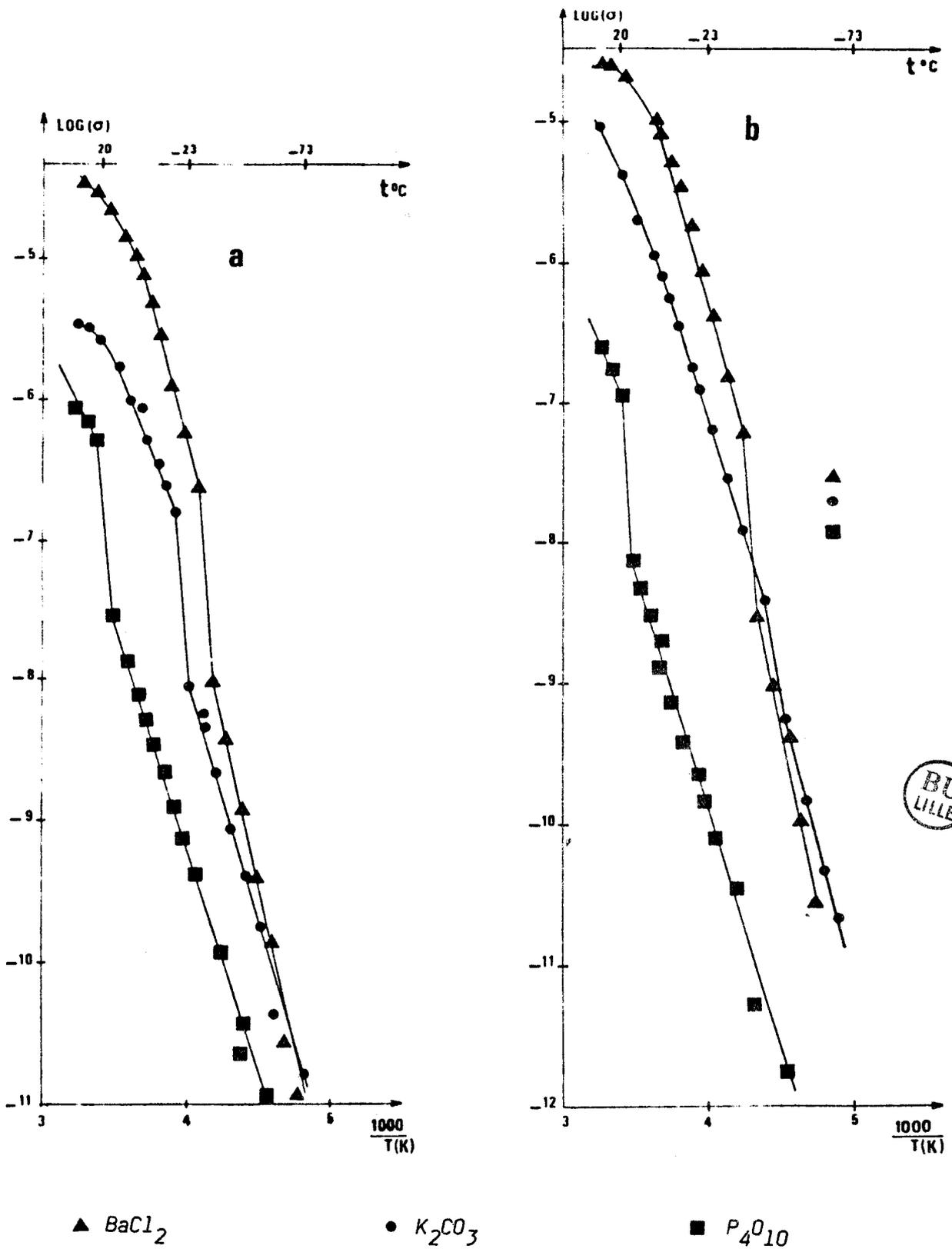


Figure II.22 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase $(H)NaBiO_3$ 24 heures
 a) Pastilles de 1 mm d'épaisseur b) Pastilles de 2 mm d'épaisseur

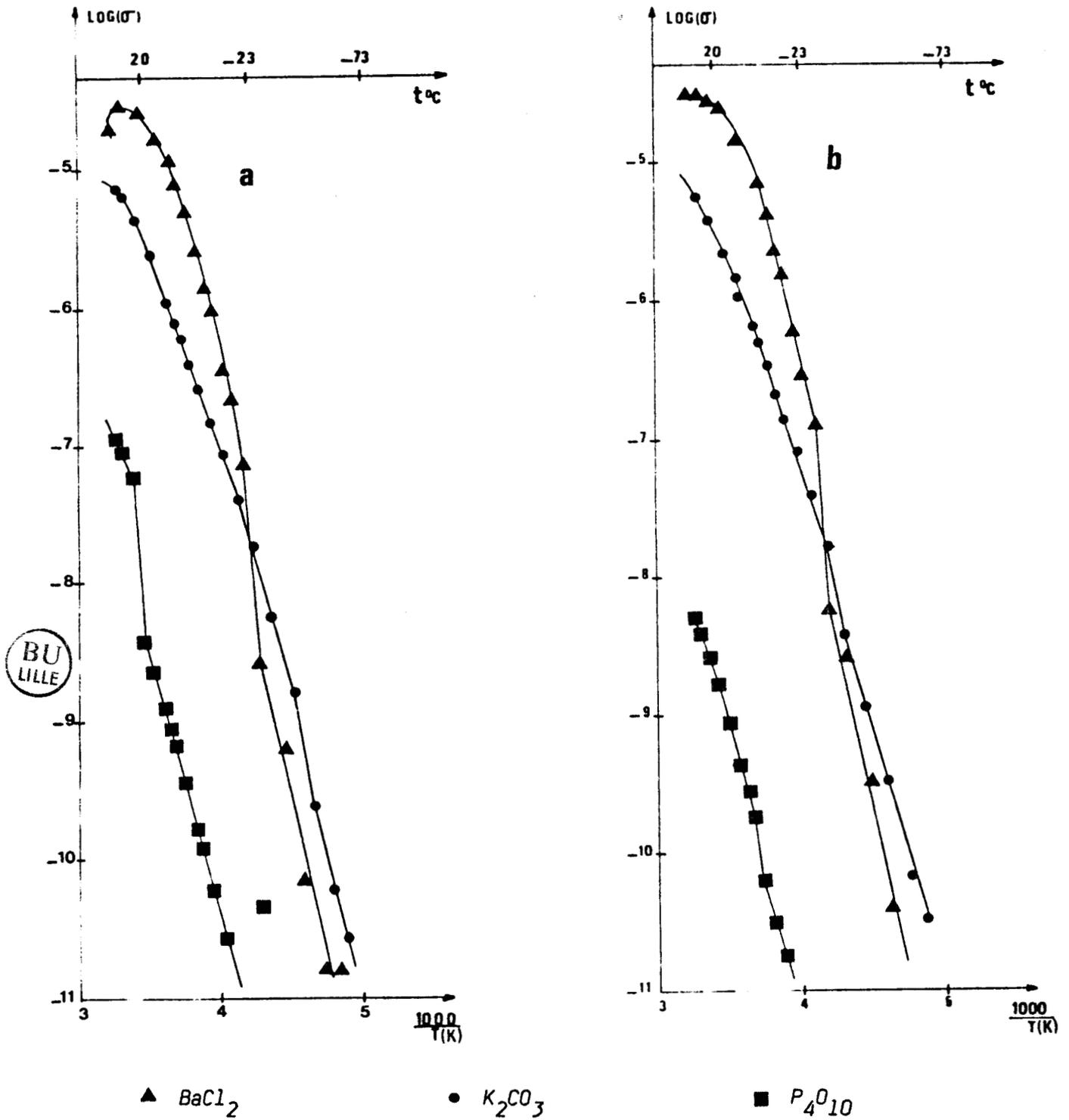


Figure II.23 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de la phase $(H)NaBiO_3$ 48 heures
 a) Pastilles de 1 mm d'épaisseur b) Pastilles de 2 mm d'épaisseur

En résumé, les phases résultant de l'élimination de l'alcalin dans un bismuthate par action d'un acide possèdent des conductivités qui, dans les meilleures conditions (taux d'hydratation suffisant) sont de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} .cm⁻¹) à température ambiante, soit 10 à 100 fois plus faible que celle de HUP. De plus, rien ne prouve que le phénomène de conduction fasse appel au proton. Nous avons tenté d'éclaircir ce point en réalisant des mesures de nombre de transport.

VIII. MESURES DU NOMBRE DE TRANSPORT

VIII.1. Définition

Le nombre de transport t_i^j d'une espèce ionique j est défini par la relation :

$$t_i^j = \sigma_i^j / (\sum \sigma_i + \sigma_e)$$

où σ_i^j est la conductivité de l'espèce j , $\sum \sigma_i$ la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques et σ_e la conductivité de type électronique.

Le conducteur ionique idéal est tel qu'une seule espèce est mobile et la contribution électronique est négligeable devant σ_j . C'est le cas de la plupart des électrolytes utilisés couramment (ZrO₂-CaO, RbAg₄I₅,...)

VIII.2. Méthodes de mesure

La mesure du nombre de transport est toujours délicate et doit être choisie en fonction de la nature de l'espèce mobile et du matériau.

On peut distinguer trois types de méthode. Les deux premières sont fondées sur des mesures de conductivité : elles supposent la détermination préalable de la conductivité totale σ_t , par la méthode des impédances complexes par exemple.

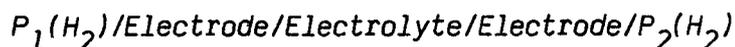
La première méthode repose sur l'utilisation d'électrodes perméables à l'espèce ionique j et bloquant le courant électronique : elle permet d'apprécier σ_i^j , d'où $t_i^j = \sigma_i^j / \sigma_t$. La difficulté d'utilisation de cette technique réside essentiellement dans le choix d'électrodes répondant aux critères ci-dessus. HEBB (31) mesure la conductivité due à l'argent dans Ag₂S à l'aide de la chaîne

suivante : $Ag/Ag_2S/AgI/Ag$ où les électrodes d'argent sont source et récepteur d'ions Ag et où l'iodure d'argent interdit le passage des électrons. DUDLEY et STEELE (32) ont utilisé un montage à quatre pointes inspiré des mesures de conductivité électronique par la méthode de LAPLUME (33) : les électrodes ioniques sont constituées de gallate ou d'aluminate de potassium, perméables à cet ion et isolantes d'un point de vue électronique.

La seconde méthode est une mesure de la contribution électronique

e^- , d'où l'on déduit, si le matériau ne contient qu'une espèce ionique mobile : $t_i = (\sigma_i - \sigma_e) / \sigma_i$. La méthode de polarisation (34) utilise des électrodes perméables au courant électronique et bloquant les ions. La plupart des électrodes métalliques conviennent (évidemment à l'exception de celles constituées du métal correspondant à l'espèce mobile) sauf dans les cas de l'oxygène ou de l'hydrogène. On a alors recours à la méthode de la pile de concentration constituée de deux électrodes réversibles vis-à-vis de O_2 ou H_2 séparées par l'électrolyte conducteur de O^{2-} ou H^+ . Les électrodes sont placées dans des atmosphères où règnent des pressions partielles d'oxygène ou d'hydrogène différentes ;

Par exemple :



Si l'électrolyte est un conducteur purement ionique, la force électromotrice délivrée par cette pile est donnée par la loi de NERNST:

$$E_{th} = \frac{RT}{2F} \log \frac{P_2(H_2)}{P_1(H_2)}$$

Toute contribution électronique tend, par le biais d'un court-circuit interne, à diminuer la force électromotrice délivrée E_{obs} . Le nombre de transport du proton est donné par le rapport E_{obs}/E_{th} .

VIII.3. Mise en oeuvre

Les concentrations en H_2 des atmosphères baignant les électrodes sont généralement obtenues grâce à des mélanges gazeux hydrogène-gaz inerte de composition connue.

Les électrodes sont des métaux connus pour leur propriété d'adsorption de l'hydrogène : platine ou palladium très divisés ou noir de Pd ou Pt. Pour faciliter le contact à l'interface électrode-électrolyte, des électrodes composites sont avantageusement utilisées :

elles sont constituées d'un mélange de poudre métallique et d'électrolyte.

Pour assurer l'étanchéité de chaque compartiment, le composé doit pouvoir être comprimé facilement et fournir des échantillons de forte compacité sans avoir recours au frittage en raison des risques de décomposition de la plupart des conducteurs protoniques.

VIII.3.1. Réalisation

La cellule que nous avons utilisée est représentée sur la figure II.24. L'échantillon est une pastille de 13mm de diamètre, pressée à température ambiante sous une pression de 1 ou 2 tonnes/cm² suivant le composé pendant 2 heures. Les constituants de la pastille (mélange électrode-électrolyte, électrolyte, mélange) sont introduits successivement et avec précaution dans le moule. Le mélange qui a donné satisfaction dans les essais témoins effectuée avec HUP est constitué de 50% de noir de Pd (ou noir de Pt) et 50% d'électrolyte.

Deux tubes de pyrex de 12mm de diamètre sont collés de part et d'autre de la pastille au moyen d'une résine époxy (ARALDITE). Les courants gazeux (hydrogène pur et mélange (H₂+N₂) à 10% en H₂) sont acheminés au niveau des faces au moyen d'aiguilles creuses. Les débits sont contrôlés par des débitmètres. La température est maintenue constante et égale à 20°C. Un système de vannes permet d'inverser les deux courants gazeux;

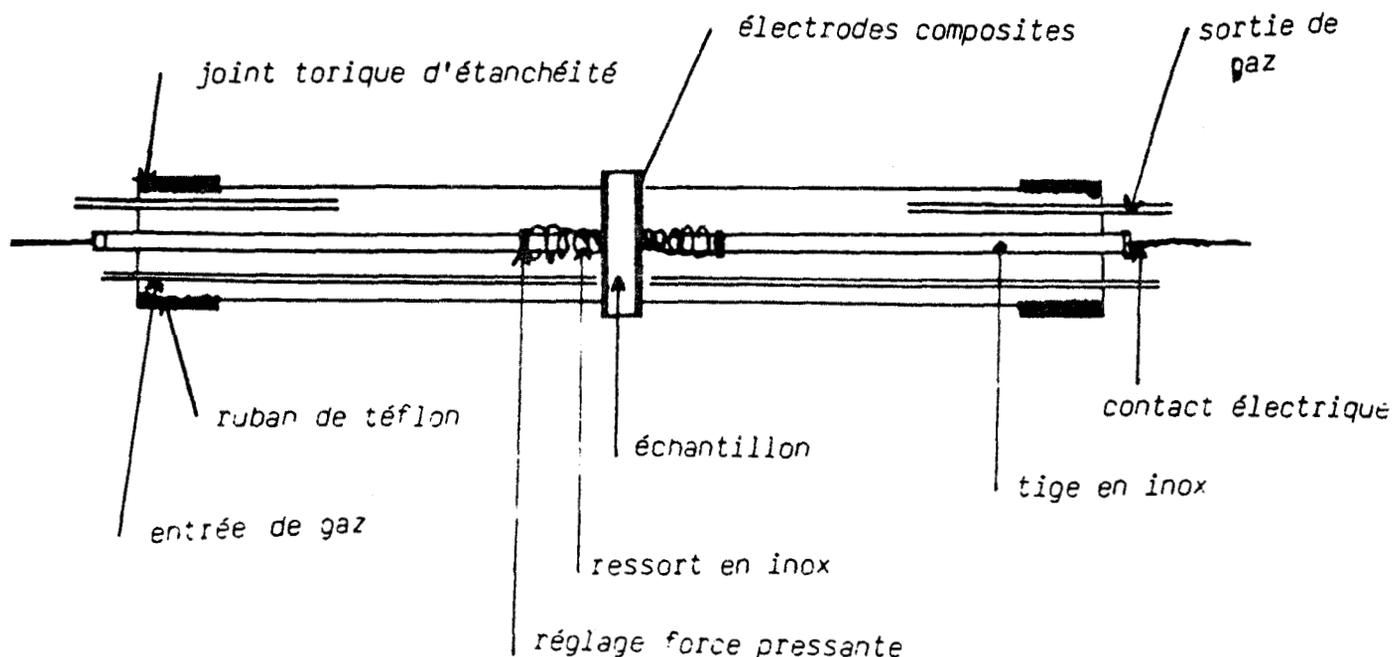


Figure II.24 : Cellule de mesure de nombre de transport

Remarque: seules ont été étudiées les phases stabilisées dans une atmosphère humide (BaCl_2).

VIII.3.2. Résultats

-HUP : La pile suivante a été utilisée :

Noir de Pd 50%-HUP 50% / HUP / Noir de Pd 50%-HUP 50%.

La tension "à vide" est mesurée en appliquant sur les deux faces une atmosphère constituée d'hydrogène pur. Après un temps de l'ordre de 1 heure nécessaire pour "charger" les électrodes en hydrogène (en fait, synthétiser un hydrure de palladium), la tension se stabilise à $0 \pm 2\text{mV}$. La mise en place d'une dissymétrie sous forme d'une atmosphère constituée d'un mélange $\text{H}_2(10\%)-\text{N}_2(90\%)$ fait apparaître une différence de potentiel de $28 \pm 2\text{mV}$. L'inversion des courants gazeux entraîne celle de la tension qui prend la valeur $27 \pm 1\text{mV}$ au bout de dix minutes.

- KBiO_3 : Aucune valeur reproductible ne peut être obtenue dans les expériences utilisant une pile de type décrit précédemment. On ne note aucune sensibilité à une inversion des courants gazeux;

-"H pyrochlore" : Une force électromotrice de l'ordre de 20mV apparaît dans la configuration dissymétrique. L'inversion des courants gazeux entraîne sa diminution à une valeur de l'ordre de 5mV

-(H)K et (H) NaBiO_3 . Les résultats sont contradictoires. Certaines expériences fournissent des valeurs de t_i proches de 1 ; d'autres des valeurs très faibles (0,3) ou aberrantes ($t_i > 1$).

IX. CONCLUSION

Dans le cas d'un conducteur protonique pur, la méthode que nous avons utilisé est bien appropriée à la mise en évidence du déplacement du proton. En effet la reproductibilité des résultats obtenus dans le cas de HUP confirme, d'une part, sa conductivité protonique et justifie, d'autre part, le choix de la méthode employée.

Dans le cas des trois dernières phases citées, nos résultats n'éclairent malheureusement pas la question de la nature exacte des produits résultant de l'élimination de l'alcalin en solution acide. On

peut cependant voir dans la sensibilité de ces phases aux différences de concentration en hydrogène un indice en faveur d'une mobilité du proton. Cette impression est renforcée par le comportement de KBiO_3 dont tous les éléments en notre possession conduisent à penser qu'il est conducteur par ions potassium.



BIBLIOGRAPHIE
du CHAPITRE II

- 1- G. ALBERTI, M. BRACARDI and M. CASIOLA, *Solid State Ionics*, 7, 243, 1982
- 2- M.V. SUSIC and D.M. MINIC, *Solid State Ionics*, 6, 327, 1982
- 3- W.A. ENGLAND, M.G. CROSS, A. HAMNETT, P.J. WISEMAN and J.B. GOODENOUGH, *Solid State Ionics*, 1, 231, 1980
- 4- U. CHOWDRY, J.R. BARKLEY, A.D. ENGLISH and A.W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.*, 17, 917, 1982
- 5- H. WATELET, J.P. PICARD, G. BAUD, J.P. BESSE and R. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, 16, 1131, 1981
- 6- D.J. DZIMITROWICZ, J.B. GOODENOUGH and P.J. WISEMAN, *Mat. Res. Bull.*, 17, 971, 1982
- 7- R.P. HAMLIN, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 746, 1962
- 8- O. NAKAMURA, T. KODAKA, I. OGINO, Y. MYAKE, *Japanese Patent* 76(106), 683, 1976
- 9- M.G. SHILTON and A.T. HOWE, *Mat. Res. Bull.*, 12, 701, 1977
- 10- J. BEINTEMA, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas et Belgique*, 57, 155, 1938
- 11- B. MOROSIN, *Physics Letters*, 65(A), 53, 1978
- 12- A.T. HOWE and M.G. SHILTON, *Journal of Solid State Chem.*, 28, 345, 1979
- 13- V. ROSS, *Amer. Mineral.*, 40, 917, 1955
- 14- M. ROSS and H.T. EVANS, *Amer. Mineral.*, 49, 1578, 1964
- 15- V.A. WEISS, K. HARTL and V. HOFMANN, *Z. Naturforsch.*, B12, 668, 1957
- 16- F. WEIGEL and G. HOFFMAN, *J. Less-Common Metals*, 44, 99, 1976
- 17- L.K. KOBETS, M.V. NIKANOVISH, L.S. GOROSHKO, G.G. NOVITSKII, V.V. SIKORSKII, and B.S. UMREIKO, *Zh. Neorg. Khim.* 20, 599, 1975; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20, 334, 1975
- 18- L.V. KOBETS, T.A. KOLEVICH, L.P. SAVCHENKO, and D.S. UMREIKO, *Koord. Khim.*, 1(4), 499, 1975
- 19- A.T. HOWE and M.G. SHILTON, *J. of Solid state Chem.*, 31, 393, 1980
- 20- P.E. CHILDS, T.K. HALSTEAD, A.T. HOWE and M.G. SHILTON, *Mat. Res Bull.*, 13, 609, 1978
- 21- A.T. HOWE and M.G. SHILTON, *J. Of Solid State Chem.*, 34, 149, 1980

- 22- E. SKOU, I.G.K. ANDERSEN, K.E. SIMONSEN, and E.K. ANDERSEN, *Solid State Ionics* 9 et 10, 1041, 1983
- 23- J.E. BAVERLE, *J. Phys. Chem Solids*, 30, 2657, 1969
- 24- K.S. COLE et R.M. COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 341, 1941
- 25- J.S. LUNDSGAARD, E.K. ANDERSEN, E. SKOU, J. MALLING, *Solid State prot. Cond. (II)*, 253, 1983
- 26- M.G. SHILTON and A.T. HOWE, *J. Of Solid State Chem.*, 34, 137 7, 1980
- 27- M.V. NIKANOVICH, G.G. NOVIISKII, L.V. KOBETS, T.A. KOLEVICH, V.V. SIKORSKII, and D.S. UMREIKO, *Koord. KHIM.2*, 253, 1976 ; *Coord. Chem. (Russian)* 2, 192, 1976
- 28- M. PHAM THI, G. VELASCO, Ph COLAMBAND, A. NOVAK, *Solid State, Ionics* 9 et 10, 1055, 1983
- 29- J. TREHOUX, *Thèse d'état, Lille, Juin 1981*
- 30- K. TENNAKONE, *Solid State Ionics*, 14, 51, 1984
- 31- M.H. HEBB, *J. of Chem. Phys.*, 20 (1), 185, 1952
- 32- G. DUDLEY et B.C.H. STEELE, *J. Solid. State Chem.*, 21, 1, 1977
- 33- J. LAPLUME, *L'onde Electrique*, 335, 113, 1955
- 34- J.W. PATTERSON, E.C. BOGREN and R.A. RAPP, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 752, 1967

CONCLUSION

L'étude, dans le diagramme K-Bi-O, des propriétés physicochimiques de la phase cubique centrée $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nous a amené à mieux cerner les conditions expérimentales de préparation de cette phase, en milieu aqueux très oxydant. Nous avons retenu la synthèse par la solution d'hypobromite, obtenue plus aisément que la solution d'hypochlorite, par dissolution du brome dans de la potasse concentrée.

L'étude structurale, par diffraction X, montre qu'il n'y a pas d'espoir, par cette méthode, de lever l'ambiguïté sur le groupe d'espace ($\text{Im}\bar{3}$ ou $\text{Pn}\bar{3}$), en raison de la prépondérance du pouvoir diffractant du bismuth vis à vis des autres éléments.

Lors de la pyrolyse, le composé est le siège de trois réactions successives ou simultanées : une déshydratation et deux réactions d'oxydo-réduction internes mettant en jeu les ions Bi(V), les ions O^{2-} et/ou les ions OH^- .

Nous avons montré, également, qu'il est possible d'éliminer pratiquement tout le potassium de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en milieu acide très concentré sans modifier la structure du produit de départ. Cependant, l'hypothèse de son remplacement par des protons provenant de la solution acide est remise en question par la valeur de la densité du produit échangé, supérieure à celle du produit de départ.

L'analyse chimique du produit échangé montre que l'élimination des ions potassium s'accompagne de la réduction d'une partie des ions Bi(V). Enfin, le produit obtenu est moins stable thermiquement que la phase de départ.

Nous avons étudié plus sommairement l'élimination du sodium dans NaBiO_3 commercial. L'étude de la phase échangée montre que les phénomènes mis en jeu (réduction de Bi, stabilité thermique) sont proches de ceux de la phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ échangée.

Nous avons montré, d'autre part, que le degré d'hydratation et l'évolution structurale en fonction de la température des phases $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, " $(\text{H})\text{KBiO}_3$ " et " $(\text{H})\text{NaBiO}_3$ " dépendent de la pression partielle de vapeur d'eau de l'atmosphère utilisée pour les amener à poids constant.

L'étude des propriétés électriques, par mesure de la conductivité ionique et du nombre de transport, nous a amené à reprendre l'étude de $\text{HfO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP) et nous a permis de confirmer que cette phase possède bien une conductivité protonique intrinsèque.

Nous avons confirmé la conductivité électronique de la phase pyrochlore de potassium suggérée par J. TREHOUX. La phase pyrochlore protonée présente, par contre, une conductivité électronique plus faible que, par conséquent, rend plus apparente la contribution ionique.

Les phases résultant de l'élimination de l'alcalin dans $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et NaBiO_3 commercial possèdent des conductivités qui, dans les meilleures conditions, sont de l'ordre de $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. La mesure du nombre de transport n'a pas permis de mettre en évidence une contribution protonique nette.

La phase $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ présente, par contre, une conductivité de $10^{-2} - 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ quand elle est stabilisée en atmosphère humide. Son comportement au cours des mesures de nombre de transport et sa synthèse en milieu fortement basique excluant la présence éventuelle de protons nous portent à penser à une mobilité des ions K^+ à travers le réseau. Si cette hypothèse était exacte, $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ constituerait un des meilleurs conducteurs par ion potassium à température ambiante connu à ce jour. Malheureusement, la présence d'eau ôte beaucoup d'intérêt à cette phase de ce point de vue. Il pourrait être intéressant de vérifier à l'avenir, à l'aide de mesures de conductivité sur KBiO_3 anhydre préparé sous haute pression, si la présence d'eau est indispensable à la manifestation de hautes performances électriques.

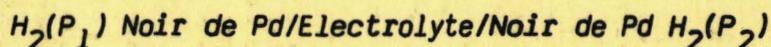
A l'issue de ce travail, une question demeure sans réponse; quelle est la nature du bismuthate après traitement par un acide? De fortes présomptions existent pour qu'une partie, voire la totalité du potassium soit remplacée par du bismuth trivalent. L'hypothèse ne peut vraisemblablement pas être vérifiée par la voie la plus directe: l'analyse structurale par diffraction de rayons X ou de neutrons, en raison de la proximité des facteurs ou des longueurs de diffusion et sans doute aussi de la médiocre qualité cristallographique des phases.



Le bismuthate (V) de potassium est préparé sous forme pulvérulente par oxydation en milieu alcalin concentré d'une solution de sel de bismuth (III). L'ensemble des résultats analytiques conduisent à lui attribuer la formule $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ($x \approx 0,5$ à 1).

L'élimination du potassium par mise en contact avec une solution acide a été étudiée. La phase obtenue conserve le même type structural. Une partie au moins du potassium semble avoir été substituée par du bismuth trivalent.

Les propriétés de transport du bismuthate (V) et du produit substitué ont été étudiées par mesures de la conductivité par la méthode des impédances complexes et du nombre de transport de l'hydrogène au moyen d'une pile de concentration :



L'influence du degré d'hydratation sur la valeur de la conductivité a été examinée : en particulier, le bismuthate (V) de potassium se révèle très conducteur ($\sigma \approx 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à 20°C) lorsqu'il est stabilisé dans une atmosphère humide.

Mots clés

- Bismuth pentavalent
- Echange en milieu acide
- Conductivité protonique
- Nombre de transport de l'hydrogène