HAL
open science

Une nouvelle méthode de chimie douce

Stéphane Petit

To cite this version:

Stéphane Petit. Une nouvelle méthode de chimie douce : destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote. Matériaux. Université de Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10688 . tel-00159695

HAL Id: tel-00159695

https://theses.hal.science/tel-00159695

Submitted on 3 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1597

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphane PETIT

Ingénieur ESCIL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE - SCIENCE DES MATERIAUX

UNE NOUVELLE METHODE DE CHIMIE DOUCE : DESTRUCTION DES IONS AMMONIUMS PAR LE DIOXYDE D'AZOTE

Soutenue le 29 Novembre 1996

Après avis de MM. : **G. Férey** *Rapporteurs*

M. Tournoux

Devant la commission d'examen formée de MM. :

- **M. Pouchard,** Professeur à l'Université Bordeaux I *Président*
- **J.-C. Lassègues,** Directeur de Recherche au CNRS *Rapporteur*
- **G. Férey,** Professeur à l'Université de Versailles *Examinateurs*
- **M. Tournoux,** Professeur à l'Université de Nantes
- **J. Etourneau,** Professeur à l'Université Bordeaux I
- **T. Séguélong,** Physique et Chimie du Solide, Rhône-Poulenc
- **J.-P. Doumerc,** Directeur de Recherche au CNRS
- **J.-C. Grenier,** Directeur de Recherche au CNRS

A mes parents

To Elsie and the NEISES

A Annie

A ma soeur et toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux grâce à un soutien financier de la Société RHONE-POULENC, que je tiens à remercier vivement ici.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Michel TOURNOUX, Professeur, pour avoir bien voulu consacrer son temps à juger ce travail et participer à ce jury de thèse. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Gérard FEREY, Professeur, pour avoir accepté de juger ce manuscrit et de participer au jury de cette thèse. Je le remercie également pour sa précieuse collaboration à ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean ETOURNEAU, Professeur, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer cette thèse et de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'assurance de mes respectueux sentiments. Je le remercie également pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Ma gratitude va également à Monsieur Jean-Claude LASSEGUES, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir pris sur son temps un moment afin d'évaluer ce manuscrit et de me faire part de ses suggestions. Qu'il en soit grandement remercié.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Thierry SEGUELONG, Responsable du Groupe de Physique et Chimie du Solide du Centre de Recherche Rhône-Poulenc à Aubervilliers, pour avoir suivi mon travail de thèse et accepté de juger ce manuscrit. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sympathie.

Je tiens également à remercier Messieurs Jean-Pierre DOUMERC et Jean-Claude GRENIER, Directeurs de Recherche au CNRS, pour avoir accepté d'être responsables de cette thèse et participé au jugement de ce travail. Je leur adresse également mes remerciements pour le temps qu'ils ont bien voulu accorder à la correction de ce manuscrit, ainsi que pour les nombreuses discussions sur le trioxyde de tungstène.

Je tiens enfin à remercier tout particulièrement Monsieur Michel POUCHARD, Professeur, de l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma thèse. Je lui adresse également mes respectueux remerciements pour avoir assuré la direction scientifique de ce travail avec beaucoup de compétences, d'efficacité et de gentillesse, et surtout d'avoir toujours su me donner de son temps si précieux. J'ai pu bénéficier de ses conseils, de sa disponibilité et de son expérience. Il a su aussi me communiquer sa passion pour la recherche. Qu'il trouve ici le témoignage de mon plus grand respect et de ma sympathie.

Ma gratitude va également à Madame LUTZ et Messieurs MAESTRO, GROSBOIS et DERRIEN de la Société RHONE-POULENC.

J'adresse mes sincères remerciements à L. RABARDEL, B. JOUSSEAUME, M. MENETRIER, E. SELLIER, L. FOURNES, M. LAHAYE, J-M. HEINTZ, F. WEILL et J. RAVEZ, qui ont eu la gentillesse de participer activement et efficacement à ce travail.

J'associe à ces remerciements J. VILLOT, J-P. CAZORLA et E. MARQUESTAUT qui ont toujours su trouver du temps à me consacrer, même à des heures incongrues.

Je tiens aussi à remercier D. RIOU et C. NINCLAUS, qui avec G. FEREY ont collaboré avec efficacité et gentillesse à ce travail.

Je ne peux pas oublier Alain WATTIAUX, Jean-Marc BASSAT et Martine COUTANCEAU pour leur aide précieuse et pour leur expérience dont ils m'ont fait bénéficier au cours de ces trois années, ainsi que pour leur esprit de camaraderie et de partage.

Karine DAVID et David PORNIN ont également participé à ce travail durant leur stage. Qu'ils en soient remerciés.

Je remercie aussi Françoise, Antoine, Jean-Nicolas, Bruno, Edouard et Fang pour avoir entretenu une atmosphère de bonne humeur que je n'oublierai pas.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire pour leur coopération efficace et leur esprit de camaraderie. Je ne les citerai pas pour n'en omettre aucun. Qu'ils soient toutefois persuadés de ma profonde amitié.

Page

Introduction 3

I- GENERALITES 7
I-1- Travaux antérieurs - Phases métastables et Chimie Douce 9
I-2- Choix d'une méthode de désintercalation topotactique 12
I-3- Le procédé 16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 19

II- CAS D'UNE STRUCTURE A TUNNELS : WO_3 HEXAGONAL 23
Introduction 25
II-1- Travaux antérieurs 26
II-1-1- Phases stables du trioxyde de tungstène 26
II-1-2- Phases métastables du trioxyde de tungstène 27
II-2- Bronzes hexagonaux $(NH_4)_xWO_3$ ($x \leq 0,33$) 31
II-2-1- Introduction 31
II-2-2- Préparation des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ 31
II-2-2-1- Détermination des conditions générales de préparation par ATG 32
II-2-2-2- Suivi par diffraction X des changements structuraux lors de la réaction 32
II-2-2-3- Affinement des conditions de préparation 35
II-2-3- Résultats et discussion 38
II-2-3-1- Caractérisations physico-chimiques 38
II-2-3-2- Aspect structural 40
II-2-3-3- Affinement de la structure du bronze $(NH_4)_{0,31}WO_3$ 43
II-2-4- Conclusion sur l'étude des bronzes hexagonaux $(NH_4)_xWO_3$ 49
II-3- Préparation d'un trioxyde de tungstène hexagonal : hex-WO_3 51
II-3-1- Réaction du dioxyde d'azote sur $(NH_4)_xWO_3$ ($x<0,33$) 51
II-3-2- Résultats et discussion 53
II-3-2-1- Caractérisations physico-chimiques 53
II-3-2-2- Aspect structural 61
II-3-3- Conclusion sur l'étude de WO_3 hexagonal 75
II-4- Préparation de Sn_xWO_3 hexagonal par voie organométallique 77
II-4-1- Introduction 77
II-4-2- Choix du réactif organostannique 78
II-4-3- Préparation et caractérisation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 par réaction en tube scellé 79
II-4-3-1- Préparation des bronzes 79
II-4-3-2- Caractérisations physico-chimiques 80
II-4-3-3- Aspect structural 80
II-4-3-4- Caractérisations physiques 82
II-4-4- Conclusion sur la préparation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 87
II-5- Conclusion sur l'étude des oxydes de tungstène 89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 91

III- CAS D'UNE STRUCTURE LAMELLAIRE : LES VANADYLE-VANADATES D'AMMONIUM 95
III-1- Introduction 97
III-2- Préparation et caractérisation du vanadyle-vanadate d'ammonium $(NH_4)_2V_3O_8$ 98
III-3- Analogue phosphaté $(NH_4)_2V_2PO_8$ 102
III-4- Traitement par NO_2 102
III-5- Caractérisations physico-chimiques 106
III-5-1- Vanadyle-vanadates 106
III-5-2- Dérivés phosphatés 111
III-6- Discussion 114
III-7- Conclusion 118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 119

IV- COMPOSES POUR LESQUELS LE METAL EST A SON DEGRE D'OXYDATION MAXIMAL 121
IV-1- Introduction 123
IV-2- Cas du vanadate d'ammonium NH_4VO_3 124
IV-2-1- Produit de départ 124
IV-2-2- Traitement par NO_2 126
IV-2-3- Caractérisations physico-chimiques 129
IV-2-3-1- Evolution de la couleur 129
IV-2-3-2- Etude thermogravimétrique 129
IV-2-3-3- Spectroscopie infrarouge 130
IV-2-3-4- Analyse par microsonde Castaing 130
IV-2-4- Conclusion 133
IV-3- Cas du nitrate d'ammonium et de cérium (IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 135
IV-3-1- Produit de départ 135
IV-3-2- Traitement par NO_2 137
IV-3-3- Caractérisations physico-chimiques 140
IV-3-3-1- Microsonde Castaing 140
IV-3-3-2- Spectroscopie infrarouge 141
IV-3-3-3- Etudes ATG et ATG/ATD couplée avec la spectrométrie de masse 141
IV-3-3-4- Microscopie électronique à balayage 146
IV-3-4- Etude du frittage - Dilatométrie 149
IV-3-5- Conclusion sur l'étude des composés du cérium 153
IV-4- Réaction proposée 155
IV-5- Conclusion 157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 159

V- APPLICATION DE LA METHODE A NH_4IO_3 : UNE VOIE D'ACCES A IO_3 ? 161
V-1- Introduction 163
V-2- Iodate d'ammonium NH_4IO_3 de départ 164
V-2-1- Préparation du produit 164
V-2-2- Caractérisations physico-chimiques 164
V-2-2-1- Etude thermogravimétrique 164
V-2-2-2- Microsonde Castaing 165
V-2-3- Aspect structural 165
V-3- Traitement de l'iodate d'ammonium NH_4IO_3 par NO_2 166
V-4- Résultats 166
V-4-1- Caractérisations physico-chimiques 166
V-4-2- Aspect structural 168
V-5- Conclusion 171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 173

VI- EXTENSION DE LA METHODE AU CAS DES DIAMINES ET AMMONIUMS SUBSTITUES 175
VI-1- Introduction 177
VI-2- Diamine primaire : V_2O_5-0,5 EDA 178
VI-3- Diamine tertiaire : V_2O_5-0,5 DABCO 179
VI-4- Diamine secondaire : V_2O_5-0,5 Pipérazine 182
VI-5- Conclusion sur l'attaque par NO_2 des diamines diprotonées intercalées dans les vanadyle-vanadates 186
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 187

Conclusion 189

Annexes 193

INTRODUCTION

La recherche de nouveaux matériaux performants pour des domaines aussi divers que la catalyse, le stockage de l'énergie ou la pigmentation, nous a conduit à rechercher puis à mettre en œuvre une nouvelle méthode permettant de préparer des oxydes possédant des structures ouvertes à canaux ou à feuillets.

Cette nouvelle méthode de **chimie douce**, décrite dans la première partie, fait appel à la destruction, par le dioxyde d'azote, d'ions ammoniums présents initialement dans un réseau d'oxyde à valence mixte. La désintercalation **topotactique** de ces cations volumineux est susceptible de conduire à des phases souvent métastables qui ne pourraient être obtenues à partir de composés contenant des cations de petite taille, tels que le lithium.

Après avoir indiqué les fondements de ce procédé, nous décrirons dans une deuxième partie, son application à la préparation d'une variété hexagonale métastable du trioxyde de tungstène à partir de bronzes hexagonaux de tungstène et d'ammonium. L'obtention de ces bronzes est également décrite.

Nous donnerons ensuite un exemple d'utilisation de cet oxyde hex-WO_3 en montrant comment il est possible d'insérer des ions Sn^{2+} dans les canaux monodimensionnels de la structure grâce à une méthode inédite faisant appel à des dérivés organostanniques.

Dans la troisième partie, la méthode de destruction *in situ* des ions ammoniums a également été utilisée dans le cas des vanadyle-vanadates, éventuellement phosphatés, possédant une structure lamellaire.

Nous étudierons ensuite dans la quatrième partie l'action du dioxyde d'azote sur des composés où le métal n'est pas à un degré d'oxydation mixte. Il ne pourra alors plus fournir l'électron nécessaire à la réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums. Ainsi, les cas du vanadate d'ammonium et du nitrate double d'ammonium et de cérium seront étudiés. Pour ce dernier, l'élimination totale des cations insérés provoquera l'effondrement de la structure conduisant à l'obtention d'une cérine finement divisée dont nous étudierons les propriétés.

Dans la cinquième partie, il nous a semblé intéressant d'envisager comment le procédé mis au point au cours de ce travail pourrait conduire à des composés originaux dont la préparation serait difficilement possible par d'autres méthodes. Pourrait-on alors obtenir un trioxyde d'iode IO_3 ?

Enfin, dans la dernière partie, nous avons étendu le procédé au cas de composés lamellaires contenant des ions ammoniums substitués plus volumineux afin d'engendrer des structures encore plus ouvertes.

I - GENERALITES

I-1- TRAVAUX ANTERIEURS – PHASES METASTABLES ET CHIMIE DOUCE :

Au cours des dernières décennies, un besoin croissant en nouveaux matériaux pour diverses applications dans des domaines très variés tels que les batteries ou la catalyse, a orienté les études vers la recherche de phases originales, souvent métastables, pouvant posséder des structures ouvertes à canaux ou à feuillets. Il a fallu pour cela mettre au point des méthodes de préparation dites de **Chimie Douce**, faisant intervenir des températures de réaction relativement modérées voire proches de la température ambiante. Ces méthodes ont connu un grand développement au cours de ces dernières années comme l'a montré, par exemple, le symposium tenu à Nantes en Septembre 1993 [1].

M. Figlarz [2,3] a récemment reprécisé la notion de "phase métastable obtenue par Chimie Douce" en considérant les aspects thermodynamiques et structuraux. L'auteur précise la différence trop souvent oubliée (négligence due à un abus de langage) entre les phases métastables issues de phases stables à l'équilibre thermodynamique, comme par exemple les composés en surfusion, et les phases métastables obtenues par chimie douce. Pour celles-ci, il ne s'agit plus d'une extension de la phase thermodynamiquement stable en dehors de son domaine de stabilité, mais bien d'une phase de plus haute énergie libre n'étant pas issue de la phase stable : la transition ne peut se faire que de manière irréversible, de la phase métastable vers la phase stable. Il n'y a plus égalité des deux énergies libres à la température de transition ($G_{stable} < G_{métastable}$ est vérifiée quelle que soit la température), qui est ainsi mal définie et qui dépend uniquement de facteurs cinétiques. La transition est donc irréversible et exothermique.

Une des conséquences de ceci est que les phases métastables obtenues par chimie douce ne peuvent être prédites par la thermodynamique. En revanche, il existe souvent une relation structurale entre la phase précurseur et la phase engendrée : celle-ci est formée soit par transformation non reconstructive (topotactique), comme pour les intercalations et les échanges ioniques, soit par transformation reconstructive, pour laquelle une structure nouvelle est obtenue, incluant d'ailleurs souvent des parties ou blocs de la phase précurseur.

Les procédés de chimie douce peuvent être classés en deux groupes basés :

- soit sur des réactions de type acido-basique,
- soit sur des réactions rédox de type électrochimique ou chimique.

Pour le premier groupe de réactions, on peut rappeler, par exemple, l'obtention de la forme B de l'oxyde TiO_2 à partir de l'association de blocs préformés dans le titanate $K_2Ti_4O_9$ [4], ou encore la préparation de la forme hexagonale de WO_3 par déshydratation ménagée de $WO_3,1/3H_2O$ [5]. De manière similaire, la déshydratation topotactique de nouveaux hydrates conduit à de nouvelles formes métastables dans les systèmes $(W/V)O_3$ [6-9].

Concernant les réactions électrochimiques, on peut citer les travaux récents qui ont mis en évidence l'intercalation, par électrochimie, de l'oxygène dans des matrices d'oxydes à température ambiante [10] : des phases pleinement oxydées comme $SrFeO_3$ ou $SrCoO_3$ ou encore suroxydées comme $La_2CuO_{4,10}$ (supraconducteur) ou $La_2NiO_{4,25}$ [11-13] ont ainsi pu être préparées. De même, plusieurs travaux ont montré l'intérêt de ce type de réaction pour l'intercalation d'espèces cationiques [14], notamment le lithium au sein de réseaux d'oxydes [15-17], par exemple afin de réaliser des matériaux intéressants pour accumulateurs et dispositifs électrochromes [6].

Les travaux concernant les équilibres chimiques rédox sont certainement les plus anciens et les plus développés. Initialement, ils concernaient l'intercalation et la désintercalation du lithium dans des matrices d'oxydes (tels que V_2O_5) ou de sulfures (tels que TiS_2), matériaux aptes à constituer des électrodes pour accumulateur au lithium [18]. Citons aussi l'obtention récente par cette voie d'une nouvelle variété allotropique de V_2O_5 [19,20] : le bronze LiV_2O_5 δ est préalablement préparé à température ambiante par action de l'iodure de lithium sur V_2O_5 et transformé en bronze V_2O_5 γ par recuit à 350°C. La désintercalation du lithium est ensuite réalisée grâce à un oxydant doux tel que le brome en solution dans l'acétonitrile ; la réaction est topotactique et la charpente du bronze γ est ainsi conservée dans V_2O_5 γ'. La préparation de bronzes de métaux de transition suivie de leur oxydation douce a aussi été utilisée, notamment dans le cas des bronzes de tungstène ou de molybdène [21], ou encore pour l'obtention d'une variété de TiO_2 de structure hollandite [22].

Il est intéressant pour des réactions de chimie douce, notamment des réactions de désintercalation, de faire appel entre autres à des cations présentant une bonne réactivité chimique ou facilement dégradables thermiquement. Il s'agit donc de cations polyatomiques tels que les ions NH_4^+. Parmi les systèmes à base de tungstène, molybdène ou vanadium nous intéressant plus particulièrement, figurent des composés intercalant des ions ammoniums [23] et possédant des structures ouvertes à canaux ou à feuillets. De récentes études ont aussi été menées avec des ions ammoniums substitués $N(R)_4^+$ [15,24,25], ou avec des phases constituées de couches inorganiques alternant avec des couches d'amines [26-28]. Les ions NH_4^+ ont aussi été utilisés pour l'obtention de nouveaux fluorures tels que FeF_3 [29] de structure voisine de celle des bronzes hexagonaux de tungstène [30] ou du pyrochlore.

Nous décrirons dans ce travail la mise au point d'un nouveau procédé de désintercalation, basé sur une réaction chimique rédox faisant intervenir non pas des cations de petite taille tels que Li^+ (r_{Li^+} = 0,76 Å) comme cela fut déjà beaucoup étudié, mais des cations beaucoup plus volumineux, les ions ammoniums ($r_{NH_4^+}$ = 1,48 Å), dont la désintercalation est plus difficile. Compte tenu de la taille de ces derniers, les matériaux de départ, généralement des bronzes de type $(NH_4)_xMO_n$, ont des structures cristallines sensiblement différentes de celles des composés Li_xMO_n . Nous espérons de ce fait observer la formation de variétés métastables des oxydes correspondants dont la structure pourrait être sensiblement différente et plus ouverte que celles observées jusqu'à présent.

I-2- CHOIX D'UNE METHODE DE DESINTERCALATION TOPOTACTIQUE :

Nous avons opté pour un procédé basé sur une réaction chimique rédox. Nous avons recherché une méthode permettant non pas la simple désintercalation des cations insérés, mais bien leur destruction *in situ*. Ceci exclut donc les cations monoatomiques ; en revanche l'utilisation des ions ammoniums nous a paru judicieuse : différentes possibilités de désintercalation sont connues :

- la décomposition thermique [31],
- les réactions solide/gaz (avec un oxydant gazeux tel que O_2, Cl_2, Br_2 ...) [16,29],
- les réactions en solution avec un oxydant puissant (eau oxygénée ...) [17].

Les réactions en solution ayant été largement étudiées auparavant, et le nombre d'oxydants disponibles étant limité, nous avons porté notre choix sur des réactions de type solide/gaz, présentant entre autres l'avantage d'une mise en œuvre assez aisée, et d'une élimination facile des molécules produites au cours de la réaction lorsque celles-ci sont également gazeuses.

Le réactif gazeux doit aussi être un oxydant assez puissant pour capter les électrons du réseau de l'oxyde (éventuellement à valence mixte) et donner un composé oxydé où le métal est à son degré d'oxydation maximal. Un de nos objectifs était aussi l'utilisation d'une espèce réagissant facilement (et éventuellement spécifiquement) avec les ions ammoniums éventuellement substitués (NR_4^+).

Nous avons donc pensé aux oxydes d'azote à haut degré d'oxydation, tels que N_2O_4, où l'atome N est au degré d'oxydation (+IV). Cette molécule est en fait un dimère donnant naissance à température ambiante à deux monomères NO_2 par coupure homolytique de la liaison N-N.

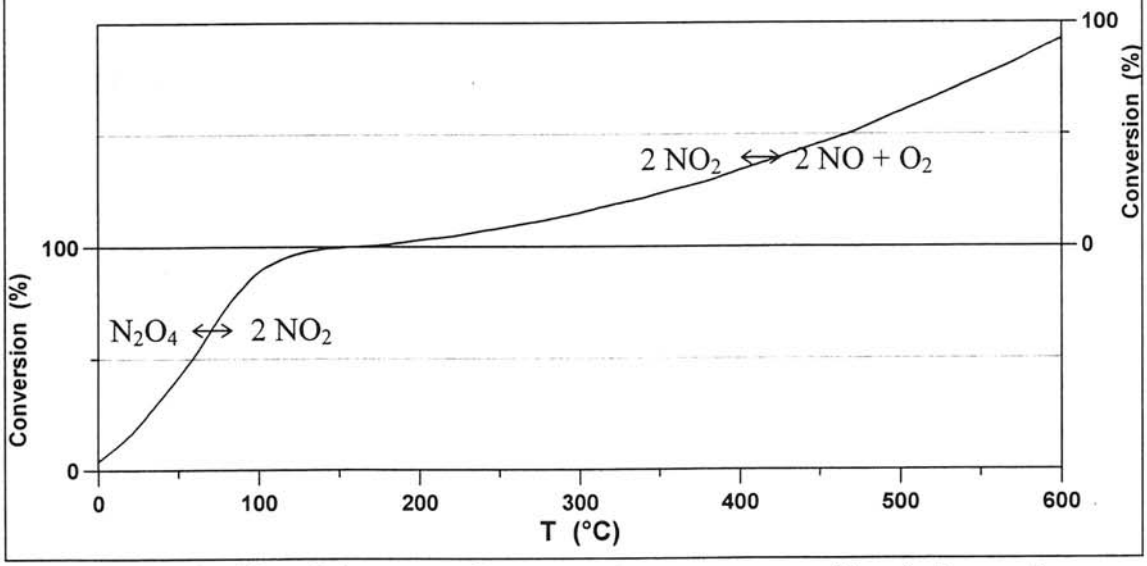
Nous pourrions alors avoir réaction d'une molécule NO_2 sur un ion NH_4^+, ce qui fournirait directement les espèces nécessaires pour la formation, sur le site réactionnel, de molécules N_2 et H_2O, selon l'équation suivante :

$$\mathbf{NO_{2(g)} + NH_4^+ + e^- \rightarrow N_2 + 2\,H_2O}$$

Cette réaction entre les molécules NO_2 et NH_4^+ pour former de l'azote et de l'eau nécessite l'apport d'un électron, qui peut provenir (en général, mais pas toujours comme nous le verrons plus loin) de l'oxydation du métal.

Il faut cependant tenir compte des équilibres chimiques entre les divers oxydes d'azote, dont l'étude a été rapportée par P. Pascal [32], et dont les résultats sont donnés à la **figure I-1**.

Figure I-1 : *Stabilité thermique* des divers oxydes d'azote selon* [32]



** : Ces équilibres de basses températures ne tiennent pas compte bien sûr du caractère globalement métastable de tous les oxydes d'azote vis-à-vis de N_2 et O_2.*

Ces équilibres devront être pris en considération lors des réactions avec NO_2 à des températures relativement élevées (~350°C et plus).

Un calcul thermodynamique préliminaire a été fait dans le cas d'un bronze de tungstène hexagonal $(NH_4)_{0,25}WO_3$. Les données sont tirées de tables [33], exceptées celles relatives à la formation du bronze lui-même, extraites de l'étude effectuée par Dickens et al [34]. Les données enthalpiques et entropiques correspondant au trioxyde de tungstène hexagonal n'étant pas connues, nous avons donc raisonné dans tous les cas par rapport à la formation de WO_3 monoclinique.

Les variations d'énergie libre sont simplement décalées de $\Delta G°_{(m\text{-}WO_3 \rightarrow h\text{-}WO_3)}$. La réaction d'oxydation par NO_2 a été comparée à la réaction d'oxydation du bronze par l'oxygène.

Les réactions envisagées sont alors les suivantes :

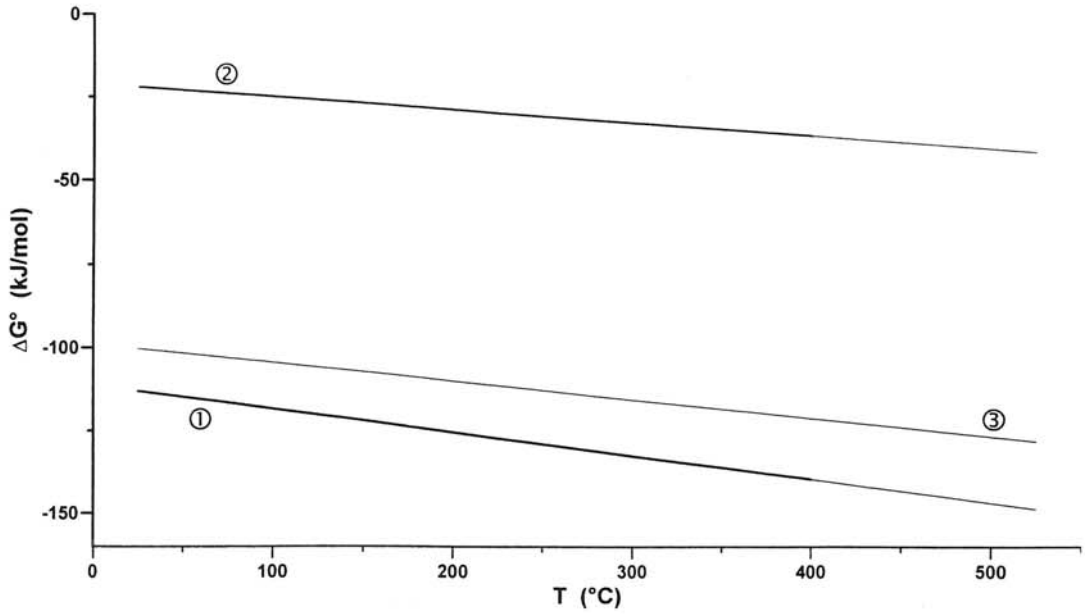
① $\mathbf{h\text{-}(NH_4)_{0,25}WO_3\ (s) + 0,25\ NO_2\ (g) = m\text{-}WO_3\ (s) + 0,5\ H_2O\ (g) + 0,25\ N_2\ (g)}$

② $\mathbf{h\text{-}(NH_4)_{0,25}WO_3\ (s) + 0,0625\ O_2\ (g) = m\text{-}WO_3\ (s) + 0,125\ H_2O\ (g) + 0,25\ NH_3\ (g)}$

Cette réaction avec l'oxygène menant à l'obtention d'ammoniac est celle effectivement observée lors de l'oxydation du bronze [34].

Les approximations usuelles ont été faites, notamment la non variation des enthalpies et entropies avec la température sur un domaine restreint (soit $\Delta C_p = 0$). La **figure I-2** permet de visualiser le résultat des calculs.

Figure I-2 : *Aspects thermodynamiques de l'oxydation d'un bronze de tungstène (Les $\Delta G°$ sont donnés à $\Delta G°_{(m\text{-}WO_3 \rightarrow h\text{-}WO_3)}$ près)*



Le domaine de température est limité vers 500°C en raison de la transformation de WO_3 hexagonal en la variété stable WO_3 monoclinique. Notons aussi que les approximations utilisées ne sont plus valables lorsque la température est trop élevée.

Nous avons aussi considéré à titre de comparaison le cas idéal de la formation d'eau et d'azote lors de la réaction avec l'oxygène, bien que cela n'ait jamais été observé expérimentalement :

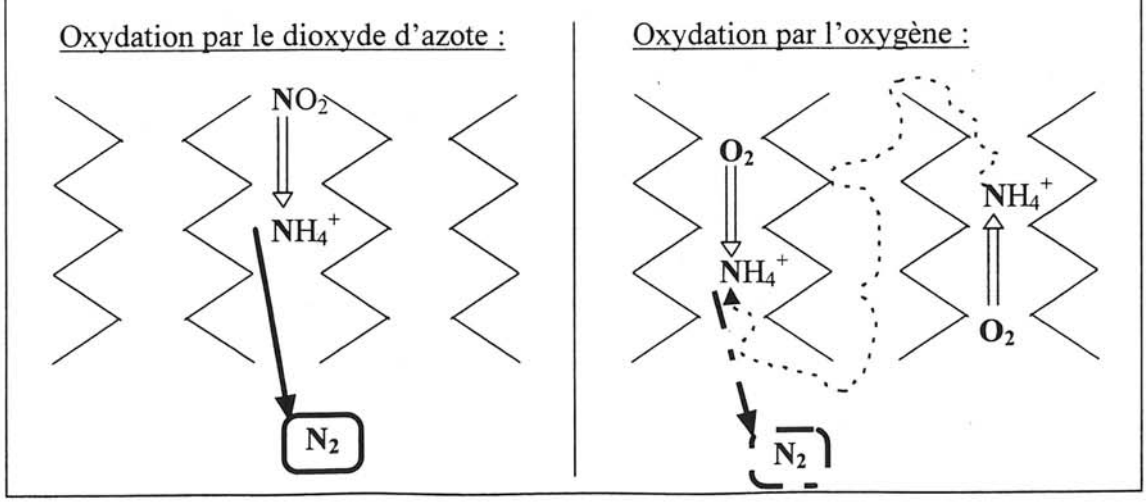
③ $\mathbf{h\text{-}(NH_4)_{0,25}WO_3\ (s) + 0,25\ O_2\ (g) = m\text{-}WO_3\ (s) + 0,5\ H_2O\ (g) + 0,125\ N_2\ (g)}$

La réaction ① envisagée avec le dioxyde d'azote est donc thermodynamiquement possible et même plus favorable que celle avec l'oxygène. Notons dans ce cas que si la réaction ② conduisant à la formation d'ammoniac semble *a priori* thermodynamiquement moins favorable que ③, elle reste tout de même la seule observée. La réflexion suivante tente de fournir une explication à ce phénomène.

La **figure I-3** schématise l'attaque des ions ammoniums au sein du réseau d'oxyde par NO_2 ou O_2. Dans le cas du dioxyde d'azote, les espèces nécessaires à la formation des molécules N_2 et H_2O sont toutes présentes sur le site réactionnel ; il n'y a donc pas de problème lié à la diffusion d'espèces au sein du matériau. Il n'en est pas de même avec l'oxygène, où la probabilité de former une molécule stable N_2 est plus faible : il y a alors un problème d'ordre diffusionnel. Cette remarque pourrait sans doute expliquer que l'on n'observe pas la formation de N_2 mais plutôt celle de NH_3 lors de la réaction avec l'oxygène.

D'autre part, l'oxydation par l'oxygène produisant H_2O et NH_3 n'est pas une réaction molécule à molécule, ce qui pourrait expliquer la très grande difficulté à oxyder par l'oxygène les bronzes de tungstène et d'ammonium à taux faibles, pour lesquels les sites contenant les ions NH_4^+ sont statistiquement plus éloignés, et conduisent donc à une probabilité de rencontre plus faible. Ces difficultés ne sont pas rencontrées avec NO_2.

Figure I-3 : *Aspects topologiques de l'oxydation d'un bronze de tungstène par NO_2 ou O_2*



I-3- LE PROCEDE : [35-37]

Il semble donc, d'après ces premières constatations, que le dioxyde d'azote NO_2 soit une espèce oxydante appropriée pour la destruction *in situ* des ions ammoniums contenus dans un réseau d'oxyde. En effet, NO_2 satisfait *a priori* à toutes les exigences requises :

- il mène à une réaction molécule à molécule avec les ions NH_4^+ insérés,
- il permet la formation, sur le site réactionnel, de molécules neutres pouvant diffuser dans le réseau et en être éliminées,
- la réaction est thermodynamiquement très favorable pour un domaine de température propre à la chimie douce,
- cette méthode est *a priori* applicable aux ions ammoniums substitués NR_4^+, dans la mesure où plusieurs molécules de NO_2 pourraient réagir simultanément ou successivement avec le même cation.

Le présent travail décrit cette nouvelle méthode et sa réalisation technique. Les premières études ont porté sur des composés déjà annoncés dans la littérature afin de montrer la faisabilité du procédé, comme nous l'avons décrit dans une publication récente [35]. Nous avons ensuite cherché à étendre cette méthode à d'autres matériaux. Le but de ces essais était de montrer la bonne réactivité du dioxyde d'azote vis-à-vis des ions ammoniums, quel que soit le réseau hôte.

Nous avons pour cela appliqué ce procédé à deux systèmes possédant des types de structure différents (par exemple à tunnels ou lamellaires), comme nous l'avons schématisé à la **figure I-4**.

La réaction envisagée nécessite l'apport d'un électron fourni par le cation métallique qui va alors s'oxyder.

Du point de vue global, la réaction peut alors s'écrire comme une réaction rédox :

$$x\,(NO_{2(g)} + NH_4^+ + e^-) \rightarrow x\,(N_2 + 2\,H_2O)$$
$$MO_n^{x-} \rightarrow MO_n + x\,e^-$$

$$(NH_4)_xMO_n + x\,NO_{2(g)} \rightarrow MO_n + x\,(N_2 + 2\,H_2O)$$

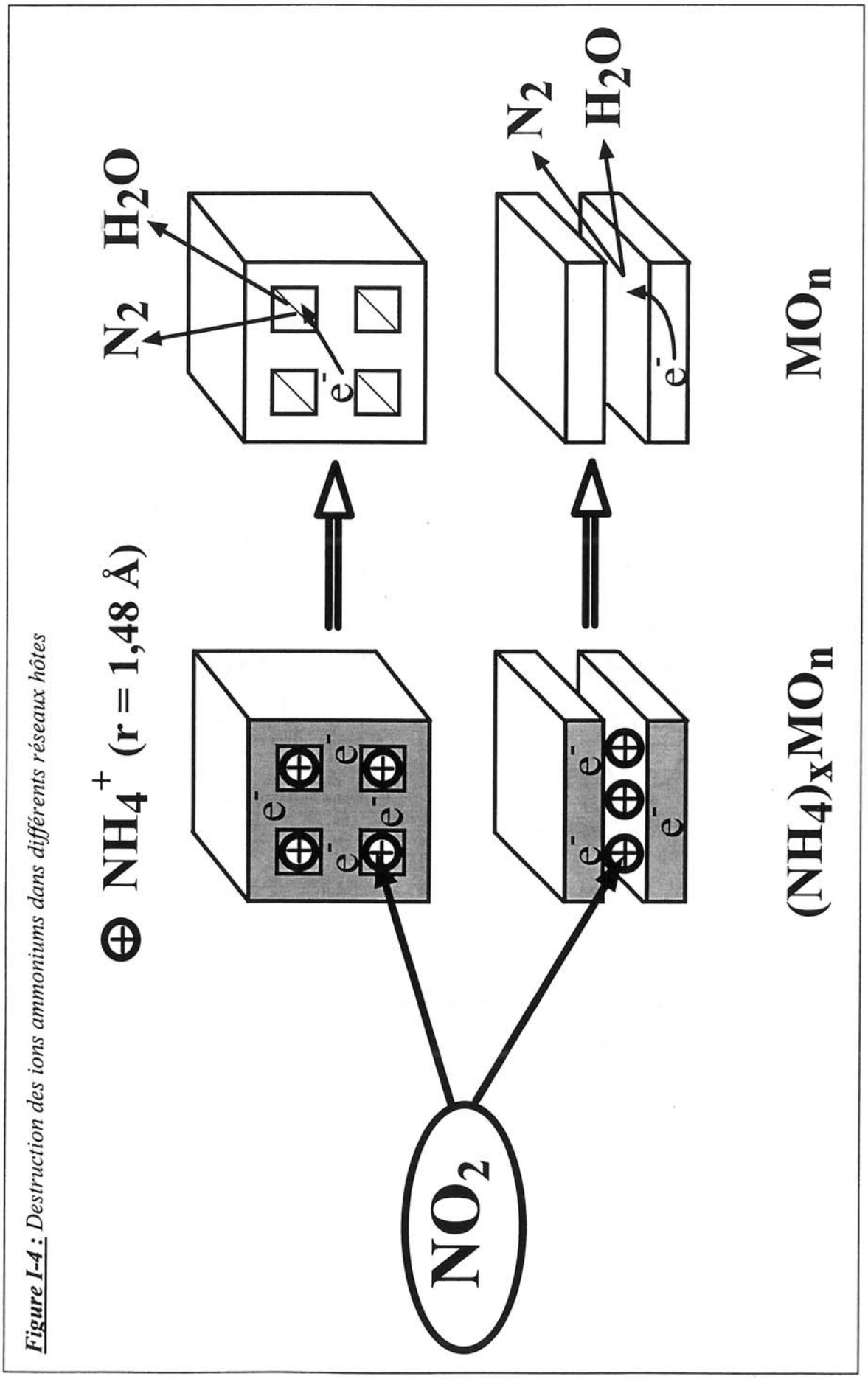
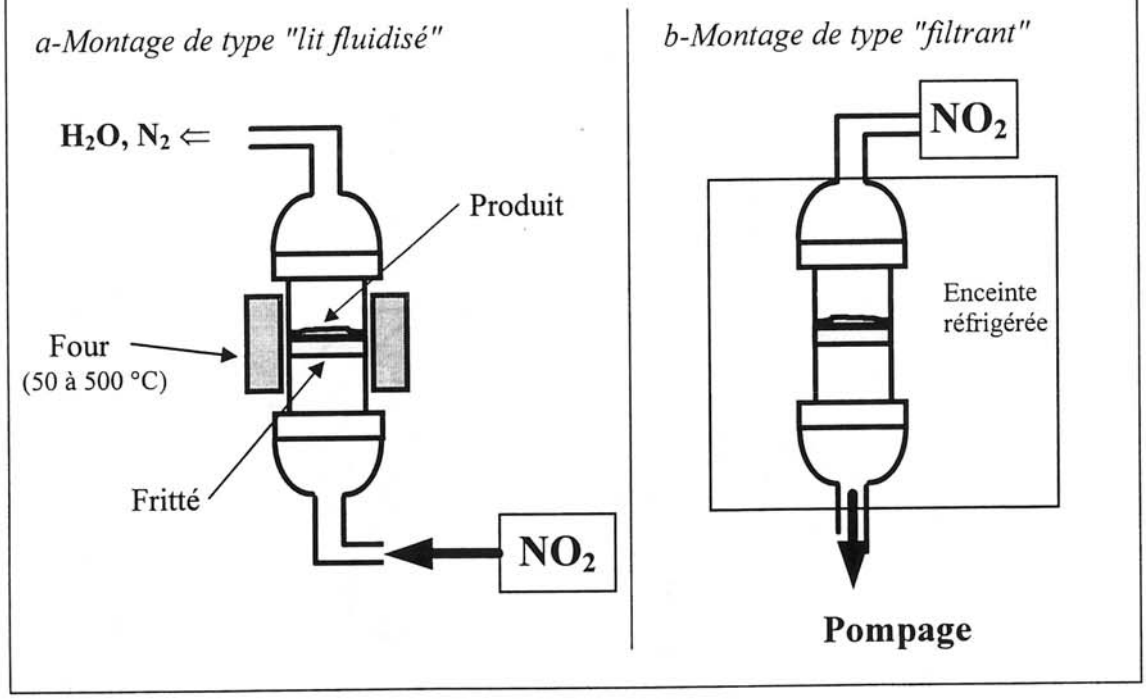


Figure I-4 : *Destruction des ions ammoniums dans différents réseaux hôtes*

Afin d'obtenir une meilleure réactivité entre le réactif gazeux et le produit à traiter sous forme pulvérulente, nous avons mis au point un montage réactionnel modulable (schématisé à la **figure I-5**) pouvant être utilisé soit avec une surpression de dioxyde d'azote (type lit fluidisé), soit sous pompage (type filtrant), pour des réactions à plus faibles températures ($T < T_{éb.(NO_2)}$).

Figure I-5 : *Montage réactionnel*



Ce procédé a fait l'objet d'un brevet déposé par la société Rhône-Poulenc [36] et étendu internationalement depuis peu [37].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - Soft chemistry routes to new materials, J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec, *Proc. Int. Symp. Nantes, Sept. 1993*, Eds. Trans. Tech. Publications, 1994.

[2] - Soft chemistry : thermodynamic and structural aspects, M. Figlarz, *Mater. Science Forum* **152-153** (1994), 55-68.

[3] - Soft chemistry : structural and thermodynamic aspects, M. Figlarz, *Soft Chemistry Routes to New Materials, International Symposium, Nantes* (1993), 57-58.

[4] - A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate $K_2Ti_8O_{17}$, R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.* **15** (1989), 1129-1133.

[5] - Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, B. Gérand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **29** (1979), 429-434.

[6] - New oxides in the WO_3-MoO_3 system, M. Figlarz, *Progress in Solid State Chem.* **19** (1989), 1-46.

[7] - Novel metal oxides prepared by ingenious synthetic routes, C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, A.K. Ganguli, A. Ramanan, L. Ganapathi, *J. Mater. Res.* **1** (1986), 280-294.

[8] - Synthesis of novel metal oxides by soft-chemistry routes, J. Gopalakrishnan, S. Uma, K. Kasthuri Rangan, N.S.P. Bhuvanesh, *Mater. Science Forum* **152-153** (1994), 175-182.

[9] - A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate $WO_3,1/3H_2O$, J. Pfeifer, C. Guifang, P. Tekula-Buxbaum, B.A. Kiss, M. Farkas-Jahnke, K. Vadasdi, *J. Solid State Chem.* **119** (1995), 90-97.

[10] - Electrochemical oxygen intercalation into oxide networks, J.-C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournès, J.-P. Chaminade, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **96** (1992), 20-30.

[11] - Preparation and characterization of fully stoichiometric $SrCoO_3$ by electrochemical oxidation, P. Bezdicka, A. Wattiaux, J.-C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619,1** (1993), 7-12.

[12] - Une nouvelle voie d'accès aux oxydes supraconducteurs : l'oxydation électrochimique de La_2CuO_4, A. Wattiaux, J.-P. Park, J.-C. Grenier, M. Pouchard, *C. R. Académie des Sciences*, **310 série II** (1990), 1047-1052.

[13] - Electrochemical preparation and structural characterization of $La_2NiO_{4+\delta}$ phases ($0\leq\delta\leq0.25$), D.J. Neild, *J. Solid State Chem.* **105** (1993), 458-468.

[14] - Intercalation chemistry, Eds. M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, Academic Press, **1982**.

[15] - Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible intercalation into its framework, J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, à paraître.

[16] - Hydrogen and alkali bronzes of hexagonal tungsten (VI) oxide, B. Schlasche, R. Schöllhorn, *Revue de Chimie Minérale* **19** (1982), 534-544.

[17] - Hexagonal tungsten trioxide and its intercalation chemistry, K.H. Cheng, A.J. Jacobson, M.S. Whittingham, *Solid State Ionics* **5** (1981), 355-358.

[18] - The lithium intercalates of transition metal dichalcogenides, M.S. Whittingham, F.R. Gamble, *Mat. Res. Bull.* **10** (1975), 363-372.

[19] - On the preparation and characterization of a new polymorph of V_2O_5 , J.-M. Cocciantelli, P. Gravereau, J.-P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **93** (1991), 497-502.

[20] - J.-M. Cocciantelli, *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1,* Novembre 1990.

[21] - Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures, P. Labbe, *Key Engineering Materials* **68** (1992), 293-339.

[22] - New hollandite oxides : $TiO_2(H)$ and $K_{0.06}TiO_2$, M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **81** (1989), 78-82.

[23] - The intercalation of ammonium in some layered oxides and related compounds, P.G. Dickens, S.J. Hibble, *Solid State Ionics* **22** (1986), 69-73.

[24] - Hydrothermal synthesis of new oxide materials using the tetramethyl ammonium ion, M.S. Whittingham, J. Li, J.D. Guo, P. Zavalij, *Mater. Science Forum* **152-153** (1994), 99-108.

[25] - Structure of an hydrated tetrapropylammonium polytungstate $H_3W_{12}O_{40}$ $[N(C_3H_7)_4]_5$. $2H_2O$, L. Seguin, B. Gérand, G. Nowogrocki, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32** (1995), 181-194.

[26] - Novel metastable structures of WO_3, MoO_3 and $W_{1-x}MoO_3$ obtained by the deintercalation of layered amine adducts, S. Ayyappan, G.N. Subbanna, C.N. Rao, *Chem. Eur. J.* **1,3** (1995), 165-170.

[27] - The structure of the intercalate $VOPO_4$, 0.5 piperazin, D. Riou, G. Férey, *Eur. J. Solid State Chem.* **31** (1994), 25-35.

[28] - Intercalated vanadyl-vanadate $(V^{IV}O)[V^{V}O_4]$. $0.5[C_3N_2H_{12}]$: hydrothermal synthesis, crystal structure and structural correlations with V_2O_5 and other vanadyl compounds, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **120** (1995), 137-145.

[29] - The pyrochlore → H.T.B. → ReO_3 successive phase transitions of FeF_3, G. Férey, J. Parmentier, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994), 697-704.

[30] - Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **7** (1953), 315-324.

[31] - Thermal decomposition of ammonium tungsten bronze, J. Blusdka, P. Bezdicka, I. Jakubec, *J. Solid State Chem.* à paraître.

[32] - Péroxyde d'azote, P. Pascal, *Encyclopédie Paul Pascal* (1956), p. 367.

[33] - The chemistry of nitrogen, K. Jones, *Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, vol. II.

[34] - Thermochemistry of ammonium tungsten bronze, $(NH_4)_{0.25}WO_3$, P.G. Dickens, D.J. Neild, *J. Solid State Chem.* **7** (1973), 474-476.

[35] - Un nouveau procédé de Chimie Douce : destruction in situ des ions ammoniums par NO_2, S. Petit, J.-P. Doumerc, J.-C. Grenier, T. Séguelong, M. Pouchard, *C.R. Académie des Sciences* **321,II b** (1995), 37-41.

[36] - Nouveau procédé de préparation d'un oxyde, notamment d'un oxyde de métal de transition, *Brevet Rhône-Poulenc Chimie n° 95 01874*, 17/02/1995.

[37] - Nouveau procédé de préparation d'un oxyde, notamment d'un oxyde de métal de transition, *Brevet International Rhône-Poulenc Chimie*, 18/06/1996.

II- CAS D'UNE STRUCTURE A TUNNELS :

WO_3 HEXAGONAL

INTRODUCTION :

Nous avons exposé précédemment les principes qui ont guidé notre choix pour proposer une méthode de destruction des ions ammoniums au sein d'un réseau d'oxyde métallique. Dans le présent chapitre, nous décrirons la mise en œuvre de la méthode pour la préparation d'un matériau déjà connu afin d'en démontrer la faisabilité et les avantages. Notre choix s'est porté sur l'oxyde WO_3 hexagonal.

A cette fin, nous avons tout d'abord étudié et affiné les conditions de préparation des bronzes hexagonaux de tungstène et d'ammonium $(NH_4)_xWO_3$. Ils ont été caractérisés chimiquement et structuralement.

Les conditions de réaction entre les ions ammoniums et le dioxyde d'azote ont alors pu être mises au point. Une comparaison avec la réaction entre l'oxygène et les ions ammoniums a permis de comparer la réactivité des deux gaz oxydants.

Nous présenterons ensuite une caractérisation détaillée de l'oxyde WO_3 hexagonal obtenu en insistant sur les similitudes ou les différences qui le distinguent des matériaux du même type obtenus antérieurement par d'autres voies.

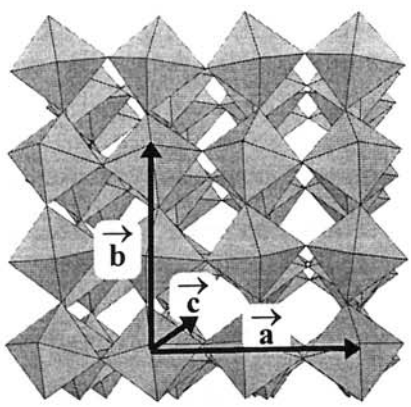
Enfin, nous montrerons comment il est possible d'insérer de l'étain dans ce composé par une réaction avec des dérivés organostanniques conduisant à des bronzes de tungstène et d'étain.

II-1- TRAVAUX ANTERIEURS :

II-1-1- Phases stables du trioxyde de tungstène :

Le trioxyde de tungstène WO_3 possède plusieurs variétés thermodynamiquement stables, dont les structures dérivent toutes du type ReO_3. Elles comportent des octaèdres WO_6 plus ou moins distordus qui possèdent des sommets communs, comme le montre la **figure II-1** dans le cas de la variété stable à température ambiante (monoclinique).

Figure II-1 : *Structure de WO_3 monoclinique*



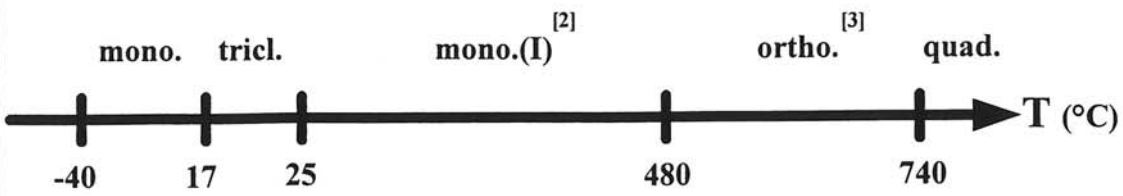
$a_{cubique} \approx 3{,}8$ Å (type ReO_3)

$a \approx b \approx c \approx 2\ a_{cubique}$

Chacune de ces phases possède un domaine de stabilité thermique bien défini, et le passage de l'une à l'autre est réversible. Ces phases ont été récemment répertoriées par L. Seguin [1] et sont rappelées à la **figure II-2**.

Les variétés nous intéressant plus particulièrement sont les phases monoclinique (I) et orthorhombique, dont le domaine d'existence couvre la gamme de température utilisée lors des réactions avec NO_2. Nous ferons désormais référence indifféremment à l'une ou à l'autre de ces deux variétés par l'appellation "WO_3 stable".

Figure II-2 : *Domaine de stabilité thermique des variétés stables de WO_3*



Parallèlement à ces variétés, existent deux phases partiellement réduites déficitaires en oxygène issues de WO_3 : $W_{20}O_{58}$ et $W_{18}O_{49}$ [4], dont nous reparlerons ultérieurement.

II-1-2- Phases métastables du trioxyde de tungstène :

Depuis la découverte par Magnéli des bronzes hexagonaux de tungstène [5], de nombreux travaux ont été entrepris en vue de préparer un trioxyde de tungstène hexagonal WO_3 et éventuellement d'y intercaler de manière réversible diverses espèces.

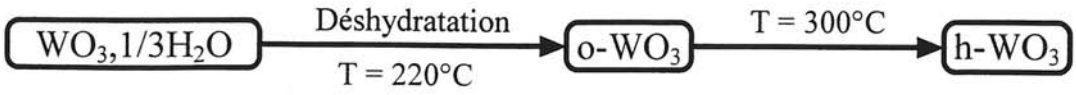
L'obtention de WO_3 hexagonal a souvent été envisagée par la désintercalation des ions ammoniums contenus dans les bronzes hexagonaux de type Magnéli $(NH_4)_xWO_3$ ($x \leq 0,33$). Plusieurs voies ont été utilisées, parmi lesquelles :

- la décomposition thermique sous argon [6],
- l'oxydation par l'oxygène suivie d'un traitement par le chlore gazeux [7],
- l'oxydation par l'eau oxygénée en solution aqueuse [8].

Mais la présence de produits azotés résiduels (NH_4^+, NH_3) montre la difficulté d'une telle désintercalation, comme l'ont souligné différents auteurs dont Bezdicka et al [6] lors d'une étude récente.

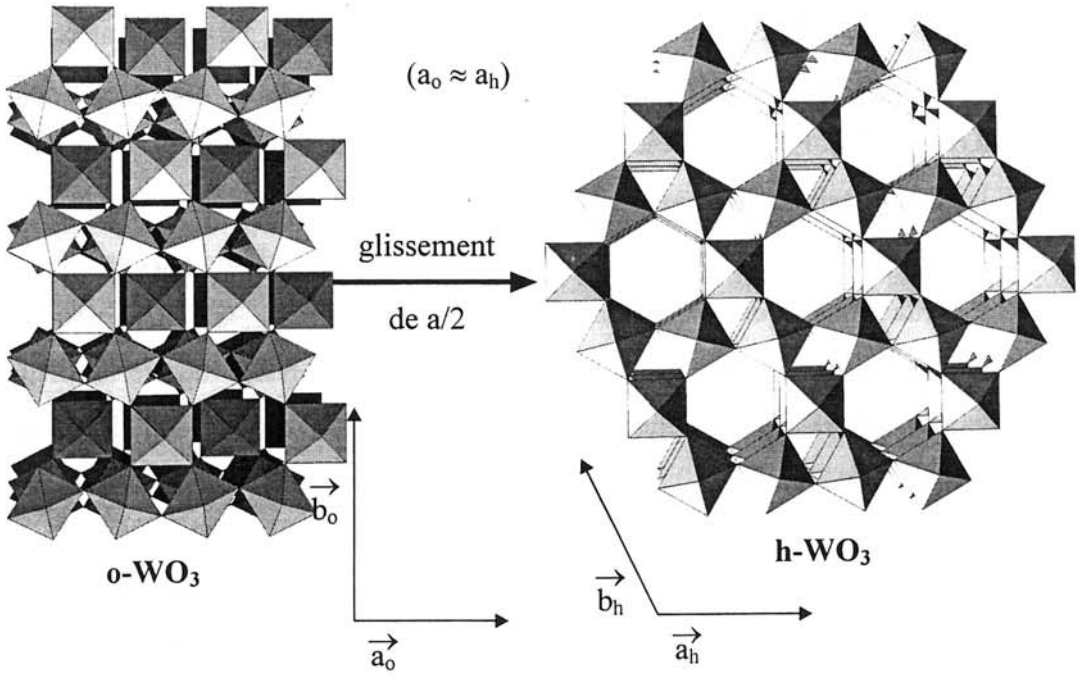
En revanche, Figlarz et al [9,10] ont réussi à obtenir un trioxyde de tungstène hexagonal [11] (noté h-WO_3) par déshydratation d'un précurseur hydraté $WO_3,1/3H_2O$ [9], via l'oxyde supermétastable WO_3 orthorhombique [1,12], noté o-WO_3 (**figure II-3**). Il ne s'agit plus dans ce cas d'une désintercalation topotactique mais d'une reconstruction du réseau par déplacement de blocs préformés.

Figure II-3 : *Obtention de h-WO_3 selon Seguin [1]*



La structure de o-WO_3 est analogue à celle de l'hydrate de départ. Elle est constituée de plans perpendiculaires à l'axe c où les octaèdres WO_6 forment un arrangement hexagonal, un plan sur deux étant décalé d'un demi paramètre (a/2). Ces plans d'octaèdres sont identiques dans la phase hexagonale, et le passage d'une phase à l'autre peut être décrit par un glissement d'un plan sur deux de a/2, comme le montre la **figure II-4**.

Figure II-4 : *Formation de h-WO_3 à partir de WO_3,1/3H_2O via o-WO_3*



Par ailleurs, Oi et al [13] ont récemment obtenu une forme hexagonale de WO_3 en partant d'un nouveau précurseur : le peroxo-polytungstate d'ammonium.

D'autres formes métastables de trioxyde de tungstène ont été mises en évidence récemment, notamment les variétés cubique [14] c-WO_3 et pyrochlore [1,15-17] p-WO_3. WO_3 cubique de type ReO_3 a été obtenu par déshydratation de WO_3,1H_2O. La transformation vers la structure stable monoclinique s'effectue vers 300°C.

La variété pyrochlore a été obtenue en deux étapes. Tout d'abord, on réalise l'échange des cations NH_4^+ d'un tungstate d'ammonium de type pyrochlore par des ions hydroniums H_3O^+. Le composé obtenu est ensuite déshydraté pour conduire au trioxyde de tungstène métastable p-WO_3.

Le **tableau II-1** réunit les caractéristiques des différentes variétés métastables de WO_3 décrites antérieurement [1].

Tableau II-1 : *Caractéristiques des différents trioxyde de tungstène métastables* [1]

	o-WO_3	h-WO_3	c-WO_3	p-WO_3
Maille	orthorhombique	hexagonale	cubique	cubique
Groupe d'espace	Fmm2	P6/mmm	Pm3m	Fd3m
a (Å)	7,359	7,298	3,88	10,2143
b (Å)	12,513	7,298	3,88	10,2143
c (Å)	7,704	7,798	3,88	10,2143
Stabilité thermique (°C)	300	400	300	400

II-2- BRONZES HEXAGONAUX $(NH_4)_xWO_3$ ($x \leq 0,33$) :

II-2-1- Introduction :

Depuis la description des bronzes hexagonaux K_xWO_3 par Magnéli [5] ($0 \leq x \leq 0,33$), un nombre important de cations a été utilisé afin d'obtenir d'autres bronzes hexagonaux. Ceux-ci ont été préparés soit directement par réaction en phase solide par décomposition de précurseurs, soit par voie hydrothermale [18], soit encore indirectement par échange ionique.

En outre, Whittingham et al [19] ont proposé une voie plus simple pour l'obtention des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ à partir du paratungstate d'ammonium pentahydraté, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41},5H_2O$. L'agent réducteur est soit l'ammoniac sec [7], soit l'hydrogène pur [20] ou dilué dans l'argon ou dans l'hélium [19,8]. Cette dernière méthode nous a semblé la plus appropriée.

Nous avons réalisé une courte étude afin de déterminer et d'optimiser les conditions de préparation des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ désirés ainsi que de corréler les paramètres cristallins des phases obtenues au taux d'insertion x des ions ammoniums dans l'oxyde [21].

II-2-2- Préparation des bronzes $(NH_4)_xWO_3$:

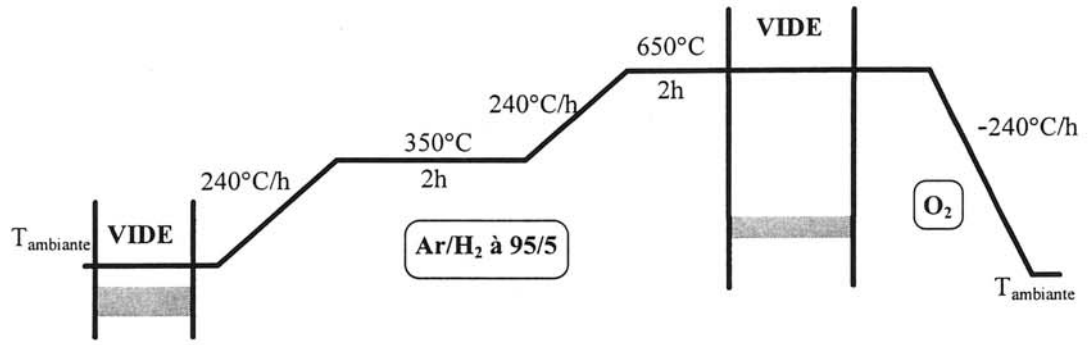
Les bronzes $(NH_4)_xWO_3$ sont préparés à partir du paratungstate d'ammonium hydraté $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41},5H_2O$, provenant de FLUKA Chimie et possédant une pureté supérieure à 99%. Les échantillons de 3 à 10 g sont placés dans une nacelle en alumine à l'intérieur d'un four. Le gaz réducteur est un mélange d'hydrogène et d'argon U généralement à 5% (Air Liquide).

II-2-2-1- Détermination des conditions générales de préparation par ATG :

Une étude ATG préliminaire sous mélange réducteur (H_2/Ar à 5 %) a permis de déterminer de manière approchée le domaine de température approprié pour l'obtention du taux d'ammonium x désiré. Cette analyse a cependant nécessité un changement d'atmosphère en fin de manipulation (introduction d'oxygène après pompage), afin d'avoir le composé défini WO_3 comme référence de masse. En effet, la réaction sous hydrogène peut mener de manière non contrôlée, à 650°C, à l'obtention de phases réduites telles que $W_{20}O_{58}$ et $W_{18}O_{49}$ (soit $WO_{2,90}$ et $WO_{2,72}$), comme l'ont montré Heideman et al [22].

La **figure II-5** résume les conditions expérimentales de cette ATG, dont le thermogramme est présenté à la **figure II-6**. Celui-ci montre que, pour obtenir un taux x compris entre 0 et 0,3 par exemple, il faut se placer entre 320 et 410°C.

Figure II-5 : *Conditions expérimentales de l'étude ATG en vue de la préparation des bronzes de tungstène et d'ammonium*



II-2-2-2- Suivi par diffraction X des changements structuraux lors de la réaction :

Une étude par diffraction X des bronzes obtenus a permis d'identifier une étape de la réduction du paratungstate d'ammonium. La réaction se fait avec un passage par un état amorphe, mis en évidence sur des échantillons traités à des températures inférieures à 320°C environ (**figure II-7**). Il faut donc opérer au-dessus de cette température pour obtenir des poudres bien cristallisées. Nous avons aussi limité la température de réaction afin d'éviter la formation d'oxydes réduits $WO_{3-\delta}$, observés pour les échantillons traités au-delà de 400°C.

Figure II-6 : *Etude de la formation des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ à partir du précurseur hydraté par ATG sous mélange réducteur*

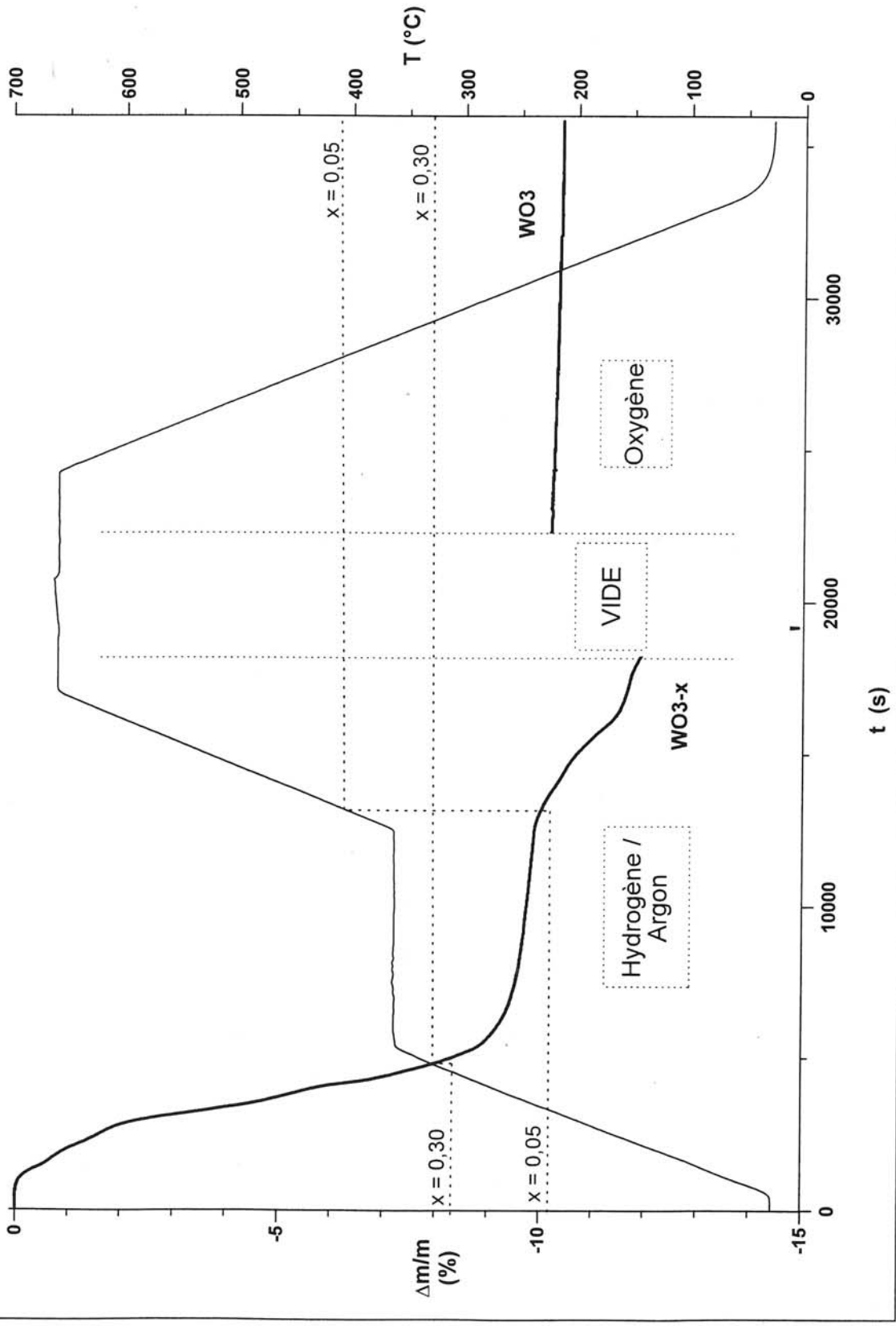
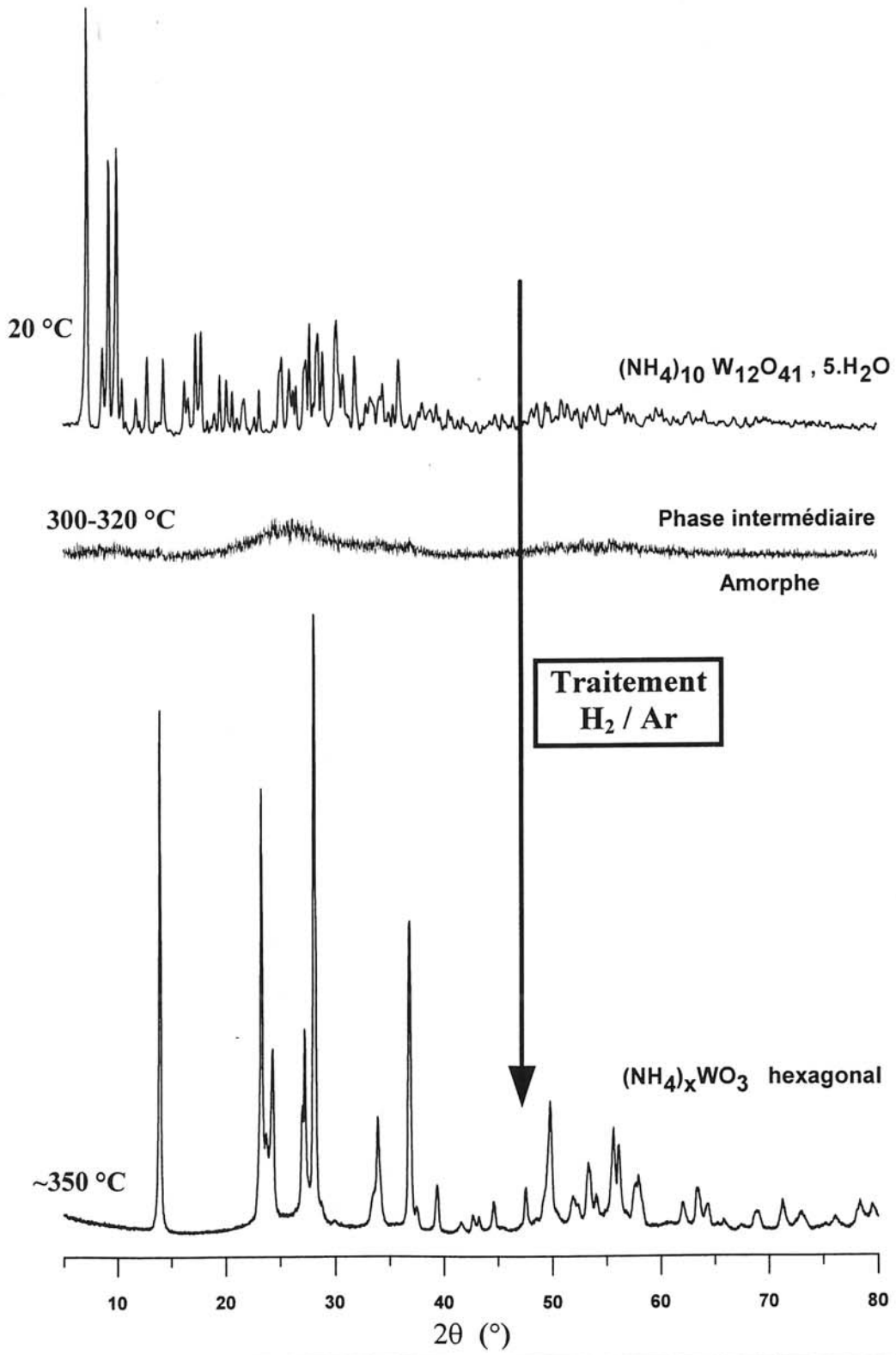


Figure II-7 : *Evolution des diffractogrammes X lors de la préparation des bronzes*



II-2-2-3- Affinement des conditions de préparation des bronzes hexagonaux de tungstène :

Afin d'affiner les conditions de préparation, nous avons fait varier les paramètres suivants au cours de la réaction :

- la température de réaction,
- la pression partielle d'hydrogène P_{H_2} (teneur du mélange),
- la durée du traitement thermique.

Les phases ainsi obtenues sont répertoriées dans le **tableau II-2**. Chaque échantillon a été caractérisé par diffraction X et dosage de l'azote selon la méthode de Kjeldahl décrite en annexe.

Il apparaît que plus la température est élevée, plus le taux x en ions ammoniums est faible. Toutefois, les valeurs de x calculées pour des températures supérieures ou égales à 400°C ne sont qu'une moyenne entre une phase partiellement réduite $WO_{3-\delta}$ mentionnée plus haut ne contenant plus d'ions NH_4^+, et un bronze de tungstène et d'ammonium. Les diffractogrammes X montrent le mélange des deux phases.

La **figure II-8** schématise l'influence de la durée de la réaction, de la teneur en hydrogène du mélange réducteur, et de la température sur les résultats. On observe ainsi, pour une température donnée, une diminution du taux d'ions ammoniums lorsque la durée de préparation augmente et que l'hydrogène est plus dilué.

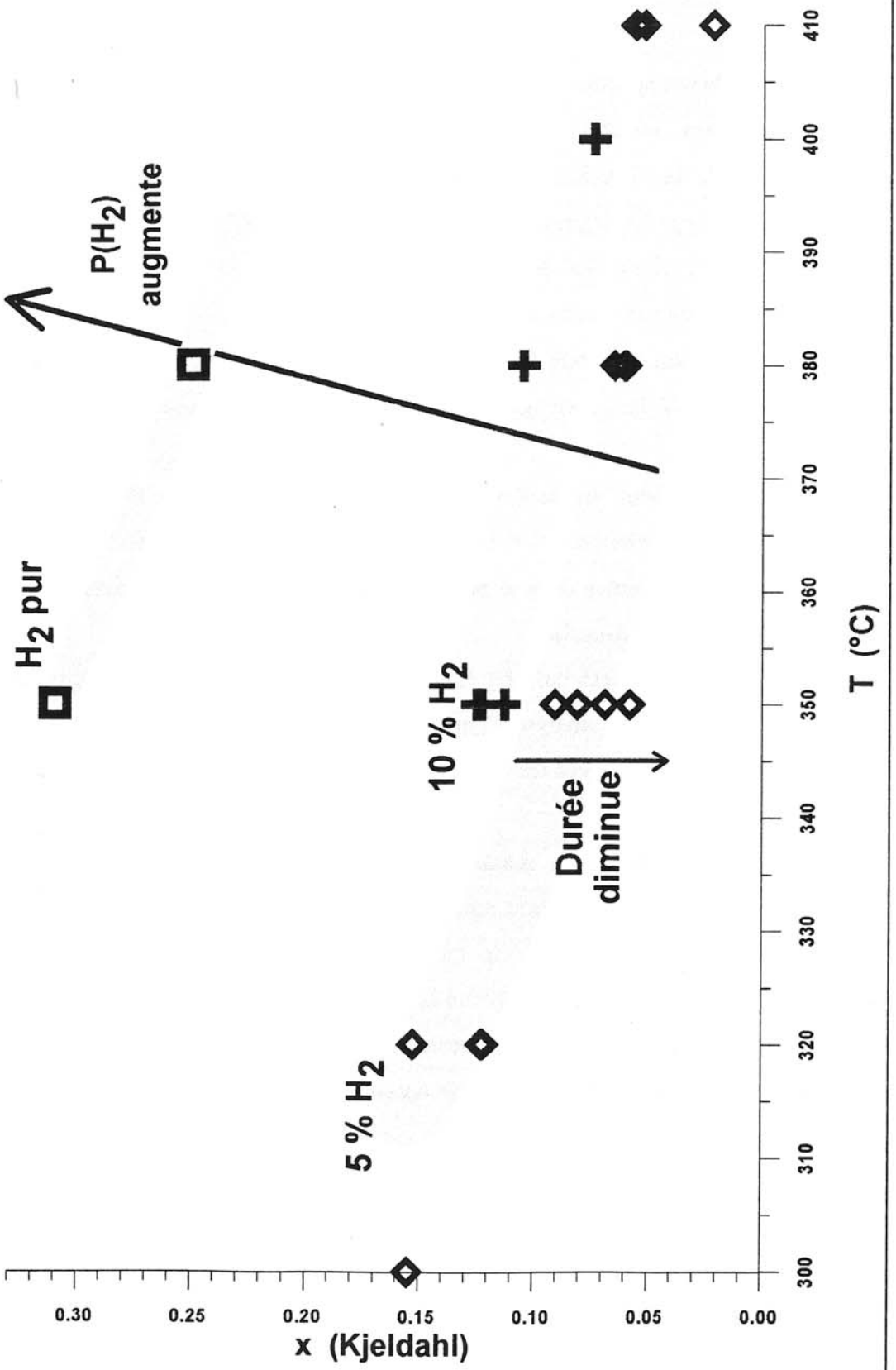
Pour l'obtention de taux x élevés, un mélange réducteur riche en hydrogène et une température peu élevée (350°C environ) sont préférables, afin de favoriser la réduction du composé de départ par rapport à sa dégradation thermique, qui entraîne une perte en espèces azotées. Pour remédier à cet inconvénient, Schlasche et Schöllhorn ont utilisé l'ammoniac comme gaz réducteur [7]. Cette méthode permet un apport continu en espèces ammoniées et conduit à des valeurs de x plus élevées.

Tableau II-2 : *Conditions de préparation de quelques bronzes $(NH_4)_xWO_3$*

Température de réaction (°C)	Durée de réaction (h)	% H_2 dans l'argon	Système cristallin*	x
350	21	100	h	0,31
380	24	100	h	0,25
350	20	10	h	0,12
350	24	10	h	0,11
380	24	10	h	0,10
400	22	10	h	0,08
320	8	5	amorphe	0,15
340	60	5	h + amorphe	0,05
350	6	5	h	0,09
350	7	5	h	0,09
350	12	5	h	0,07
350	20	5	h	0,06
370	2	5	h	0,08
380	5	5	h	0,07
380	12	5	h	0,06
410	8	5	mélange de phases**	0,02***

* : h = hexagonal.
** : Mélange d'un bronze hexagonal et de phases réduites $WO_{3-\delta}$.
*** : Valeur moyenne pour le mélange.

Figure II-8 : *Influence des paramètres de réaction sur le taux en ions ammoniums des bronzes $(NH_4)_xWO_3$*



II-2-3- Résultats et discussion :

II-2-3-1- Caractérisations physico-chimiques :

Une étude par spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les ions ammoniums présents dans les bronzes grâce à la bande d'absorption située à 1380 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation ν_4 du cation NH_4^+ (**figure II-9**). Les travaux effectués par Lassègues et al [23] sur WO_3 hexagonal permettent d'attribuer les autres bandes aux vibrations de valence ou de déformation des liaisons tungstène–oxygène dans la structure hexagonale de WO_3.

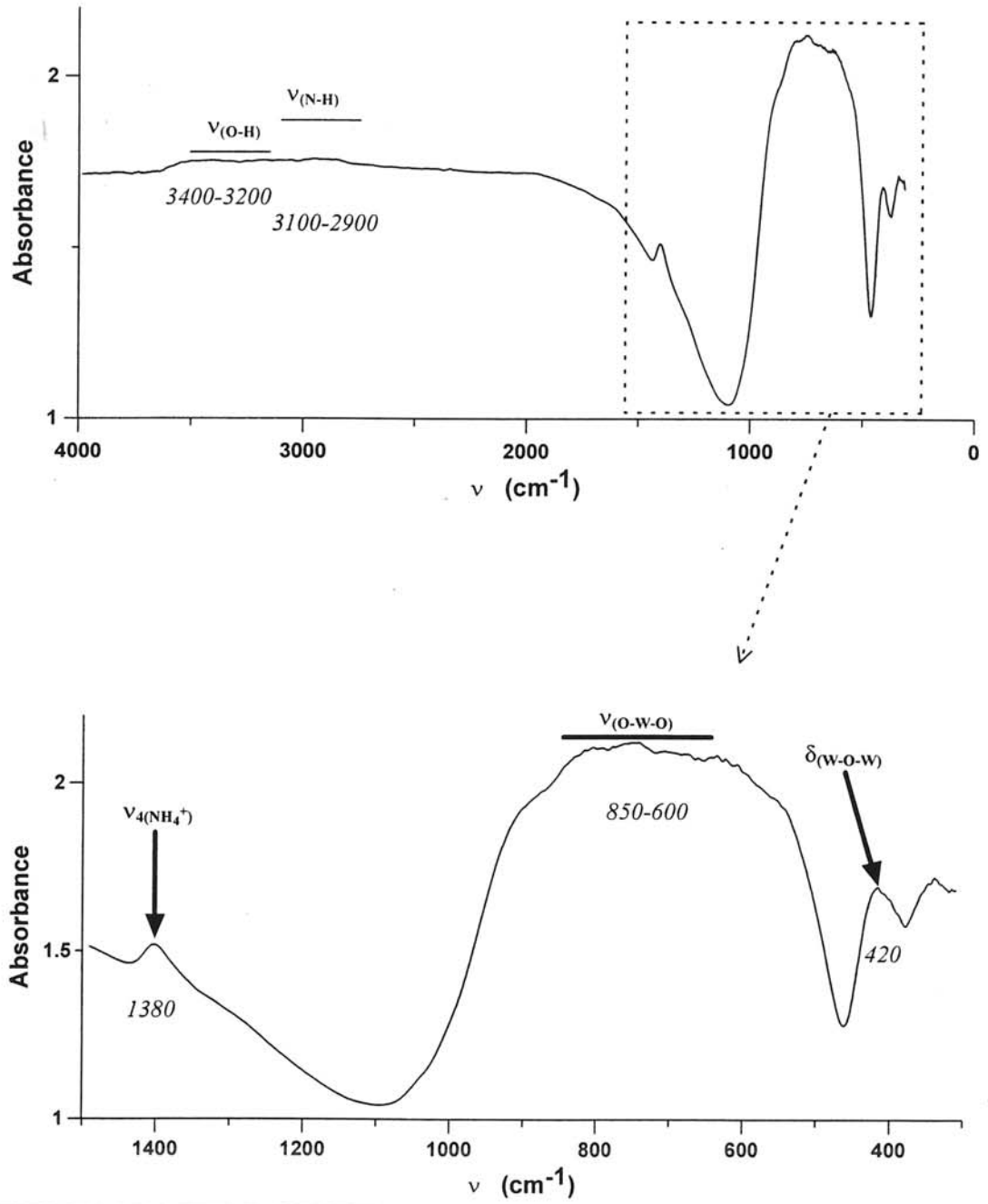
En particulier, la bande d'absorption à 420 cm^{-1} est spécifique de la vibration angulaire W—O—W dans l'arrangement hexagonal au sein d'un plan d'octaèdres.

Le taux x d'ions ammoniums contenus dans les bronzes $(NH_4)_xWO_3$ a été déterminé par dosage chimique à l'aide de la méthode de Kjeldahl détaillée en annexe. Les résultats ont été donnés dans le **tableau II-2** avec une erreur inférieure à 5% pour les échantillons étudiés ci-après.

Ces résultats ont été corroborés par ceux obtenus par ATG des bronzes sous oxygène. De même, les analyses par microsonde Castaing donnent des rapports atomiques N/W en accord avec les résultats précédents.

Nous avons obtenu un nombre important d'échantillons présentant des taux inférieurs à 0,10, alors que Whittingham et al [8] avaient annoncé la limite à 0,13. Apparemment, Bezdicka et al [6] ont très récemment et après le début de ce travail obtenu par désintercalation thermique un bronze avec un taux très faible (x = 0,06), qui semble être selon ces auteurs le taux minimum que l'on puisse atteindre par cette voie. Cette valeur est en accord avec celles obtenues au cours de ce travail.

Figure II-9 : *Spectre d'absorption infrarouge d'un bronze $(NH_4)_xWO_3$ (x=0,08)*



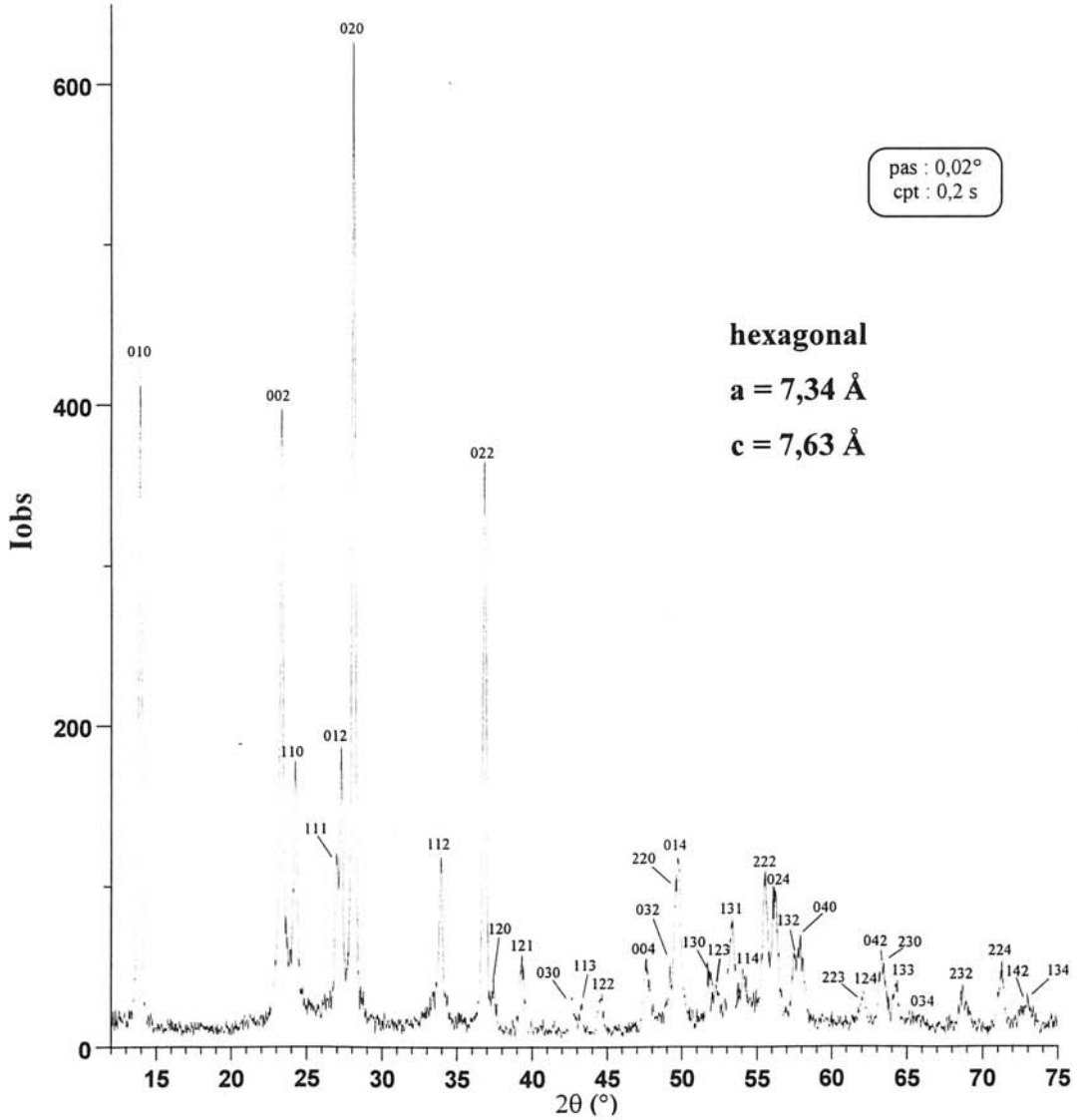
II-2-3-2- Aspect structural :

a) Diffraction X :

La diffraction des rayons X a permis de vérifier que les bronzes obtenus pour des températures comprises entre 350 et 380°C environ possèdent une structure hexagonale isotype de celle des bronzes de Magnéli, et des paramètres cristallins du même ordre de grandeur (a ≈ 7,35 Å, c ≈ 7,65 Å). Les diffractogrammes X montrent l'absence de phases réduites comme celles observées lors des réactions à plus hautes températures.

Le diffractogramme X d'un échantillon possédant un taux d'ions ammoniums relativement faible (x = 0,09) est donné à la **figure II-10**. Toutes les raies de diffraction sont indexées dans le système hexagonal.

Figure II-10 : *Diffractogramme X d'un bronze hexagonal $(NH_4)_{0,09}WO_3$*



b) Corrélation entre les paramètres de maille et le taux x d'ions ammoniums :

La **figure II-11** donne les variations des paramètres de maille **a** et **c** en fonction du taux x. Les résultats y sont comparés avec ceux extraits des travaux antérieurs [22].

Le volume de la maille hexagonale croît légèrement lorsque x diminue. Ce phénomène est opposé à l'effet stérique et, comme pour certains autres bronzes de tungstène, il est dû à un effet électrostatique plus important correspondant à une attraction des anions par le cation inséré.

Cependant cette augmentation résulte surtout de celle du paramètre **c**, alors que le paramètre **a** diminue légèrement.

Nous avons représenté à la **figure II-12** les variations du rapport a/c en fonction de x en incluant les résultats obtenus par d'autres auteurs.

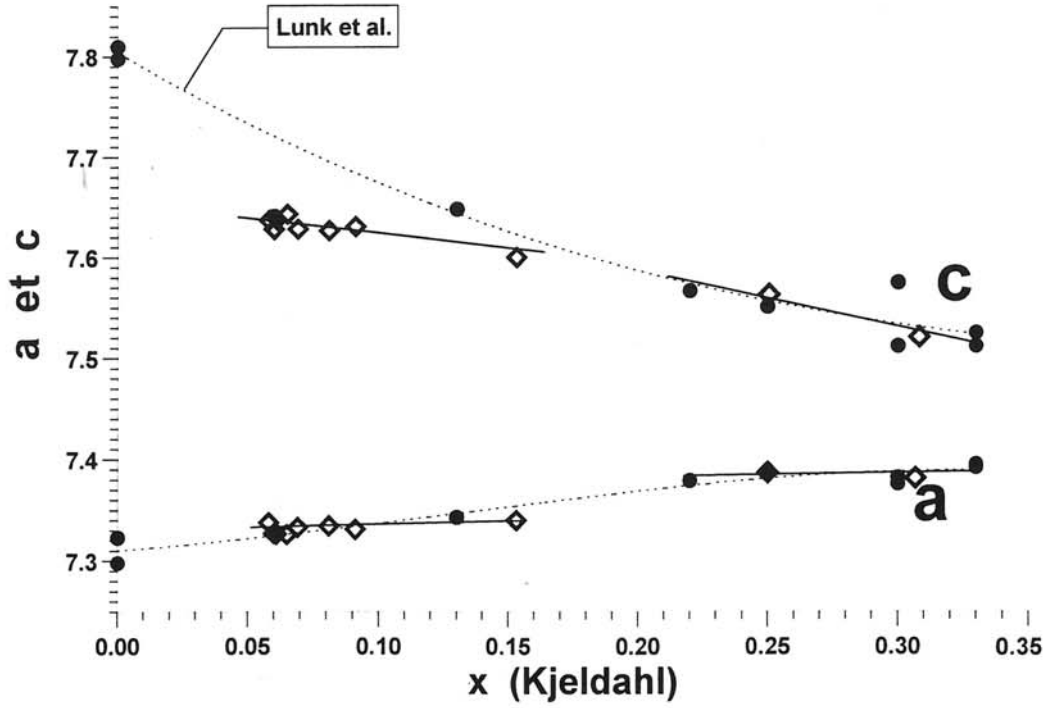
L'examen de cette figure montre un désaccord entre nos résultats et les prévisions de Lunk et al [22] pour les faibles valeurs de x. En revanche, nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés très récemment par Bezdicka et al [6].

Ils révèlent en outre une discontinuité dans les variations du rapport c/a avec x. Ce résultat peut être interprété en considérant l'existence de deux phases hexagonales dont les domaines d'existence respectifs sont $0,06 < x < 0,15$ et $0,22 < x < 0,33$.

c) Microscopie électronique (diffraction) :

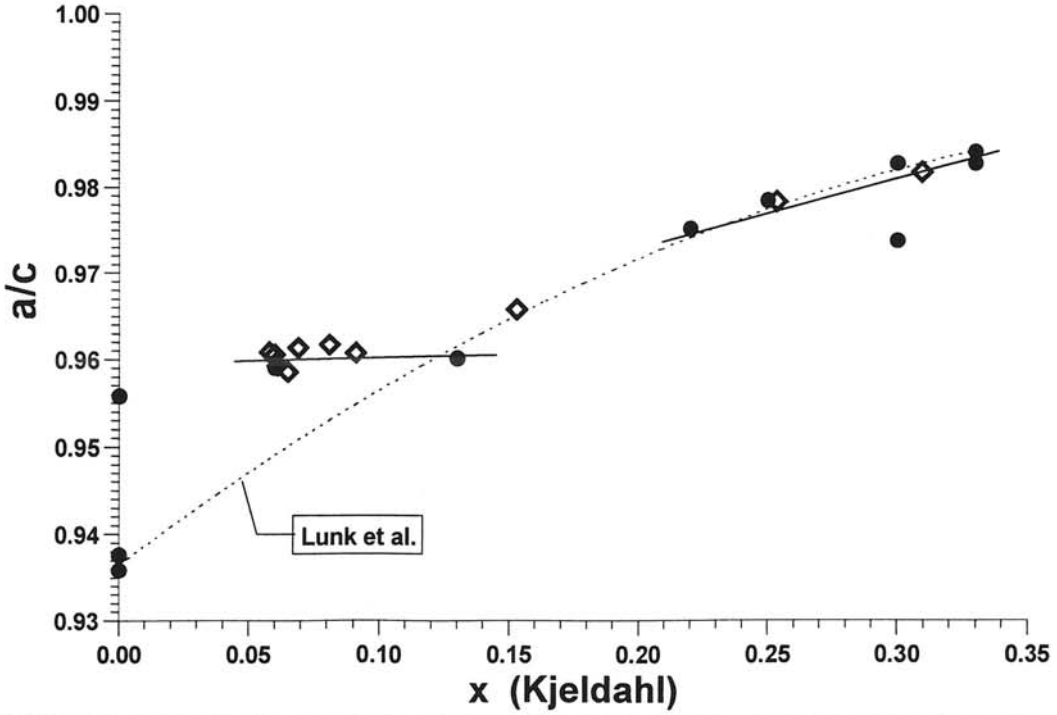
La diffraction X a été complétée par une étude en microscopie électronique qui a permis de vérifier la symétrie hexagonale et le groupe spatial $P6_3/mcm$ (d'après les règles d'extinction) déja utilisé par Magnéli [5].

Figure II-11 : *Variation des paramètres de maille avec le taux d'ions ammoniums.*



◇ : Ce travail ● : Travaux antérieurs [22]

Figure II-12 : *Variation du rapport a/c en fonction de x*



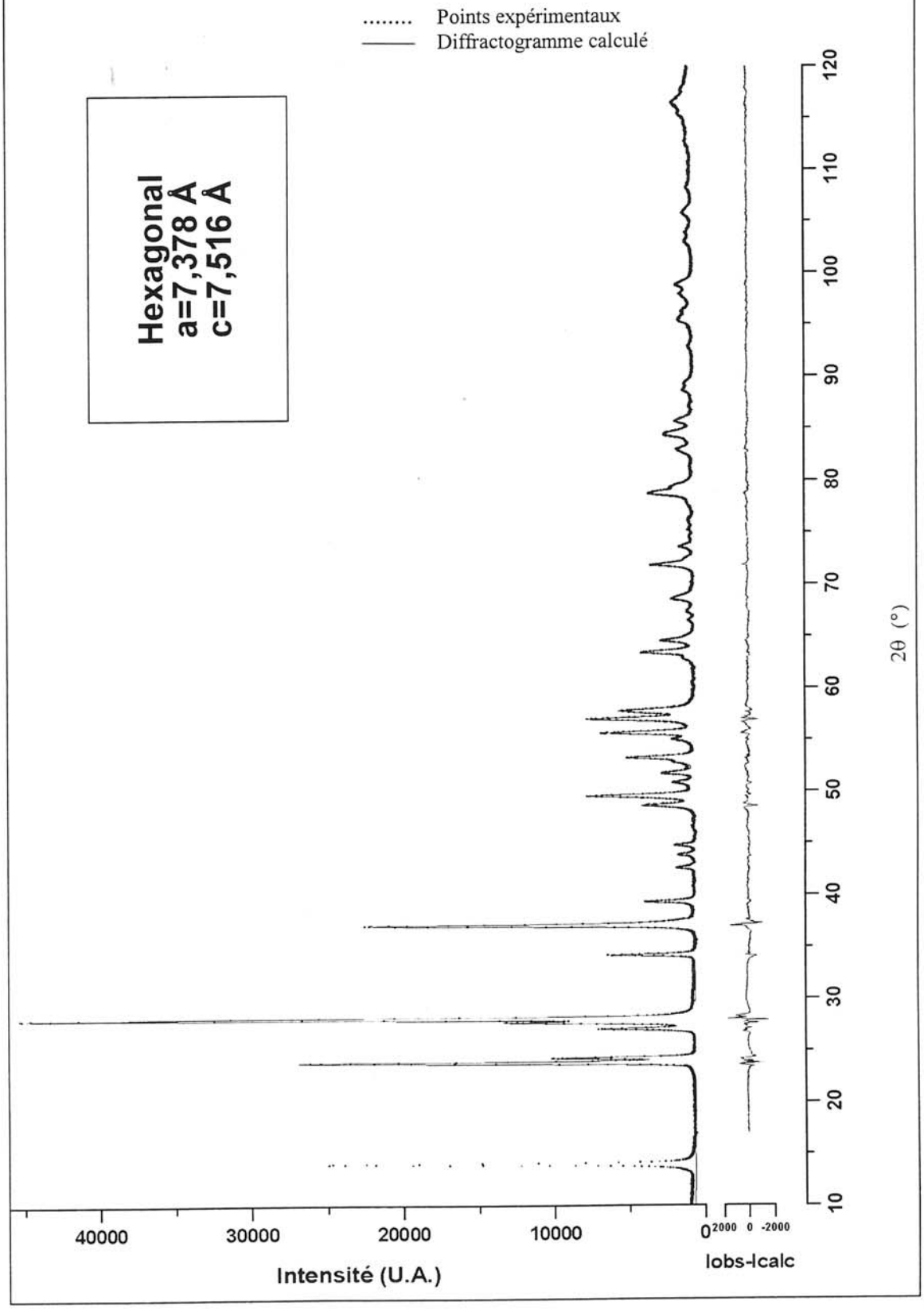
II-2-3-3- Affinement de la structure du bronze $(NH_4)_{0,31}WO_3$:

L'obtention de diffractogrammes X de bonne qualité et l'isotypie avec le bronze de Magnéli nous a permis de réaliser un affinement de la structure selon la méthode de Rietveld, en utilisant le programme Fullprof [24]. Les conditions d'acquisition sont données dans le **tableau II-3**. Les diffractogrammes expérimental et calculé sont donnés à la **figure II-13**. Cet affinement conduit à des valeurs satisfaisantes des facteurs de convergence avec les paramètres utilisés (**tableau II-3**).

Tableau II-3 : *Paramètres d'affinement de la structure du bronze $(NH_4)_{0,31}WO_3$*

Groupe d'espace	$P6_3/mcm$
Z	6
λ (Å)	1,54051
pas de mesure (° 2θ)	0,02
Domaine de mesure (° 2θ)	$10° \leq 2\theta \leq 120°$
Région exclue	$10° \leq 2\theta \leq 17°$
Nombre de réflexions	228
Nombre de paramètres structuraux	7
Nombre de paramètres de profil	11
Nombre d'atomes indépendants	4
R_F (%)	2,51
R_B (%)	3,14
R_P (%)	5,05
R_{WP} (%)	6,86
R_{exp} (%)	2,58
U	0,185
V	-0,023
W	0,0259
η	0,370
χ^2	3,16

Figure II-13 : *Diffractogrammes X expérimental et calculé pour le bronze* $(NH_4)_{0,31}WO_3$



Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le **tableau II-4**. Le cation NH_4^+ a été assimilé à un atome d'azote sphérique, le diffractogramme sur poudre ne permettant pas d'affiner les positions des atomes d'hydrogène. Ceci pourrait en partie être à l'origine de la valeur élevée du facteur d'agitation thermique du cation, alors que cette valeur est faible pour le tungstène.

La structure (**figure II-14**) peut être décrite comme un arrangement d'octaèdres WO_6 à sommets communs donnant naissance à des tunnels de sections triangulaires et hexagonales et parallèles à l'axe **c**.

Les ions NH_4^+ occupent les sites de coordinence 18 le long des canaux de section hexagonale, avec un taux d'occupation maximal de 0,33 cation par atome de tungstène.

Le paramètre **c** correspond au double de la distance séparant deux plans consécutifs d'octaèdres WO_6 : ce doublement de périodicité est dû à un déplacement alterné des atomes de tungstène par rapport à la position centrale des octaèdres, entraînant la formation d'une chaîne O1—W—O1 en zig-zag, comme le montre la **figure II-15**.

Les valeurs des angles et des distances interatomiques sont données dans le **tableau II-5**, et sur les **figures II-16** et **II-17**. Elles sont voisines de celles rapportées dans les travaux antérieurs sur des bronzes hexagonaux $K_{0,26}WO_3$ [25] ou sur WO_3 hexagonal [10,25,26].

Figure II-14 : *Structure de $(NH_4)_xWO_3$, $0,05 \leq x \leq 0,31$*

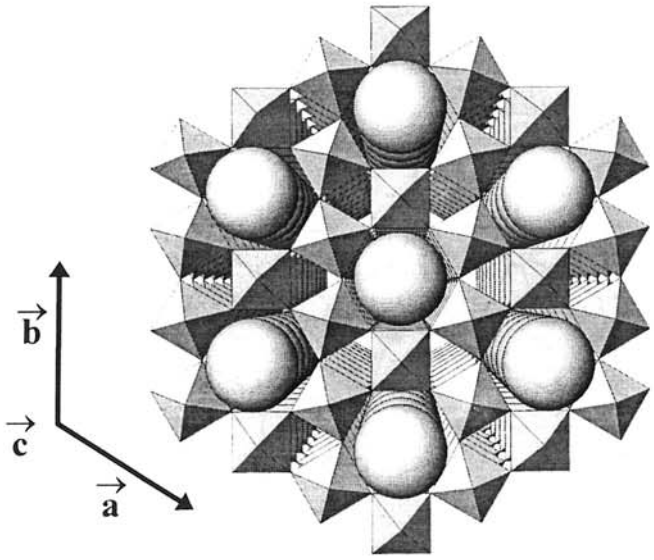


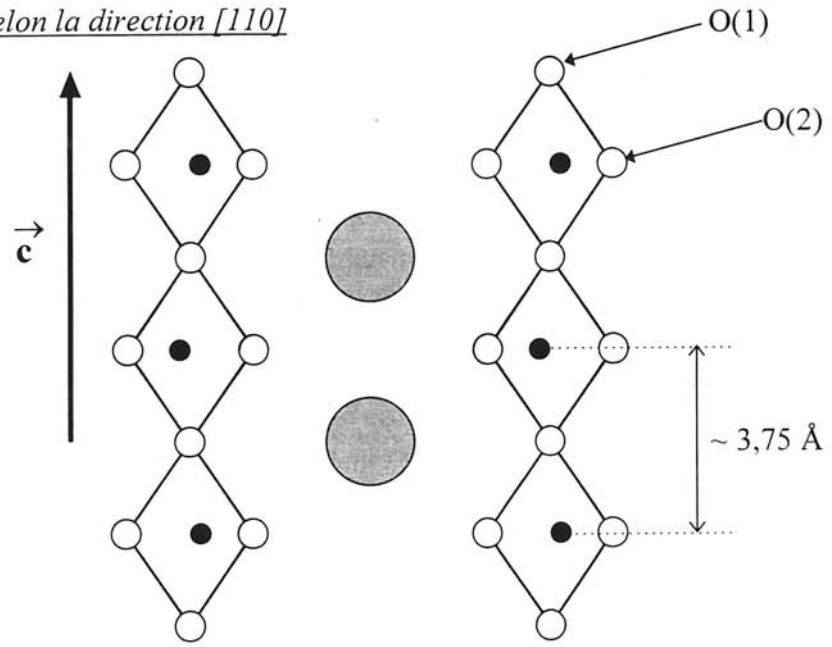
Tableau II-4 : *Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour $(NH_4)_{0,31}WO_3$*

Atome	x	y	z	Occupation	B (Å^2)
W	0,471	0	¼	1	0,12
O(1)	½	0	0	1	2,23
O(2)	0,434	0,214	¼	1	1,38
N	0	0	0	0,30	4,60

a = 7,378 Å c = 7,516 Å

Figure II-15 : *Déplacement du tungstène entraînant le doublement du paramètre* ***c***

a) Vue selon la direction [110]



b) Vue selon la direction [001]

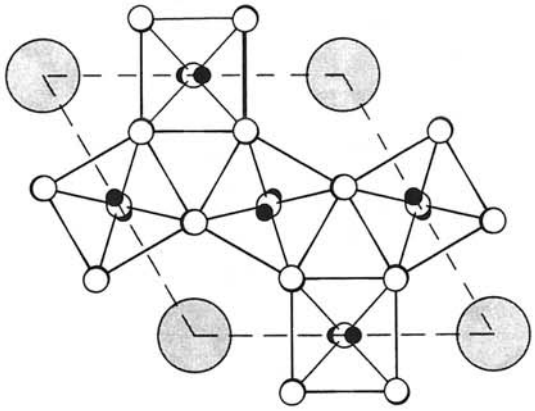


Tableau II-5 : *Angles et distances interatomiques pour $(NH_4)_{0,31}WO_3$*

Distances (Å)		Angles (°)	
W—O1	1,891	O1—W—O1	167,01
W—$O2^i$	2,065	$O2^i$—W—$O2^i$	85,91
W—$O2^j$	1,732	$O2^j$—W—$O2^j$	104,31
$O2^i$—$O2^i$	2,811	$O2^i$—W—$O2^j$	84,94
$O2^j$—$O2^j$	2,735	W—O2—W	155,06
$O2^i$—$O2^j$	2,575		
O1—$O2^i$	2,682		
O1—$O2^j$	2,651		
W—NH_4^+	3,950		
O1—NH_4^+	3,689		
O2—NH_4^+	3,350		

Figure II-16 : *Distances interatomiques au sein de l'octaèdre WO_6*

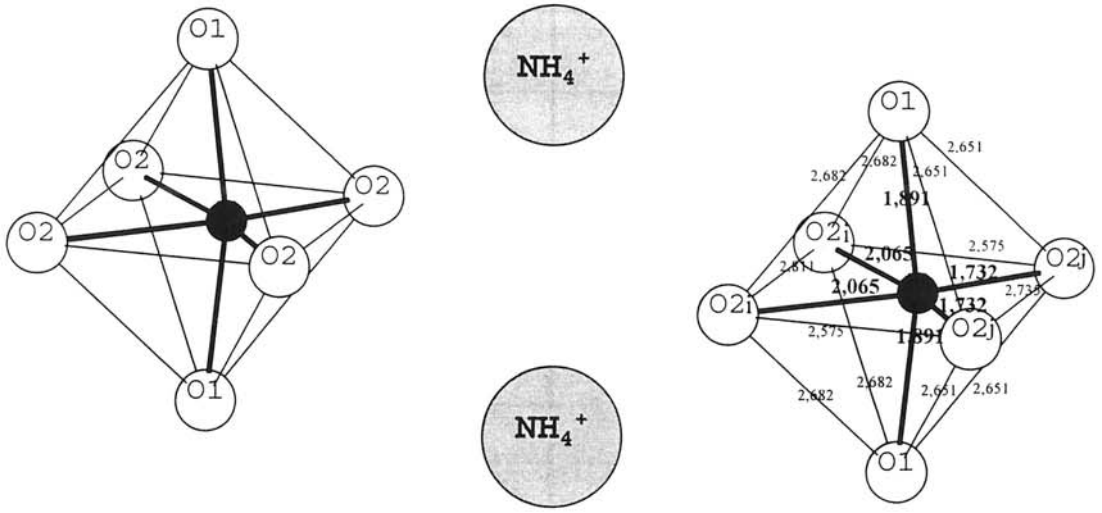
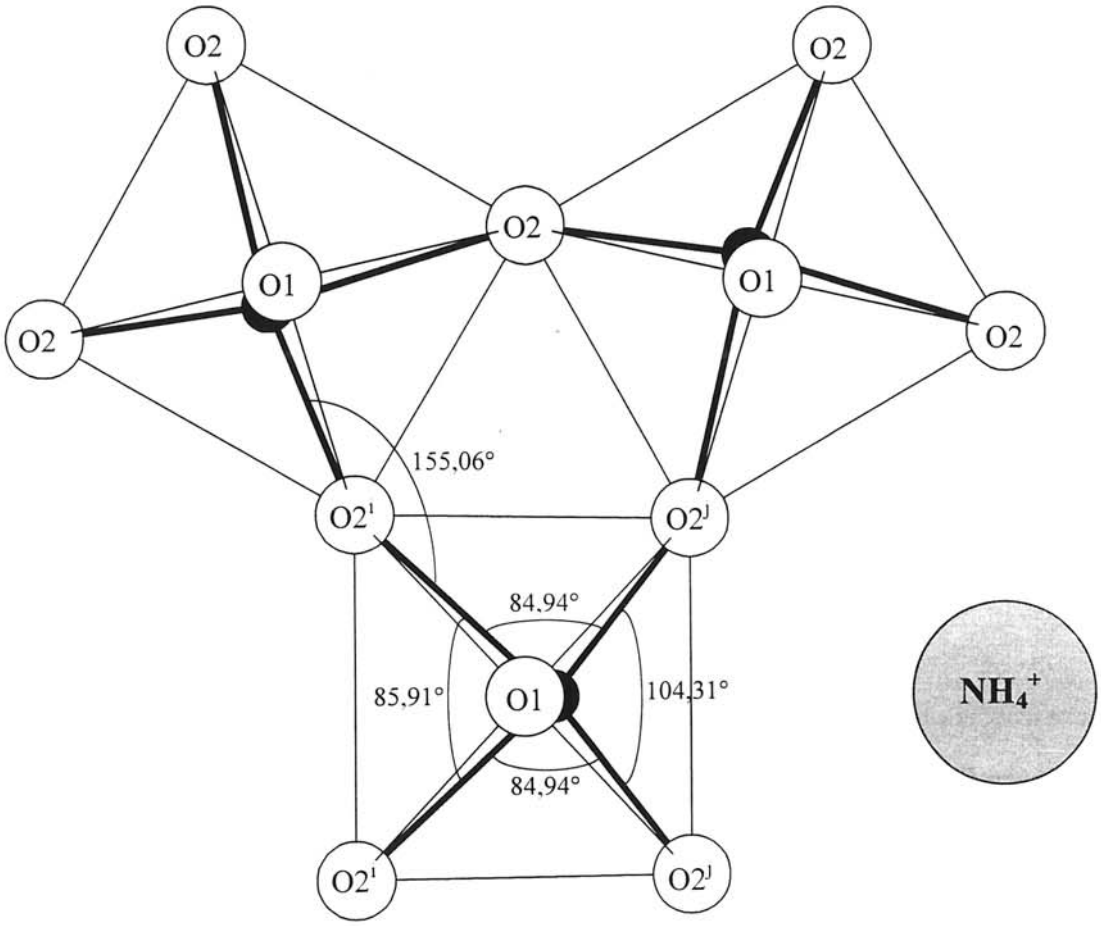


Figure II-17 : *Angles des liaisons O–W–O et W–O–W dans la structure de* $(NH_4)_{0,31}WO_3$



II-2-4- Conclusion sur l'étude des bronzes hexagonaux $(NH_4)_xWO_3$:

Afin d'obtenir des bronzes hexagonaux de tungstène et d'ammonium $(NH_4)_xWO_3$ possédant un taux x choisi, nous avons affiné la méthode de préparation déjà décrite dans la littérature et utilisant la réduction d'un hydrate de tungstène et d'ammonium approprié.

Pour cela, nous avons déterminé les conditions générales de la réaction par une étude thermogravimétrique en milieu réducteur, puis étudié l'influence des différents paramètres tels que la dilution de l'hydrogène, la température et la durée de réaction sur la teneur en ammonium du bronze obtenu.

Nous avons ainsi pu obtenir des conditions permettant de préparer des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ possédant des taux x plus faibles que ceux généralement rapportés dans la littérature.

L'étude structurale a montré que les bronzes conservaient la même structure pour les différents taux préparés. Toutefois l'évolution des paramètres de maille avec x n'est pas monotone. La structure a été affinée par la méthode de Rietveld et les résultats obtenus permettent de confirmer ainsi l'isotypie structurale de ces phases avec les bronzes de tungstène et de potassium jadis étudiés par Magnéli.

II-3- PREPARATION D'UN TRIOXYDE DE TUNGSTENE HEXAGONAL : HEX-WO_3

II-3-1- Réaction du dioxyde d'azote sur $(NH_4)_xWO_3$ ($x < 0,33$) :

Les bronzes de départ sont finement broyés et placés sur un verre fritté dans le montage décrit précédemment (**figure I-5**), en configuration "lit fluidisé". Différents essais ont été réalisés pour des températures comprises entre 20 et 450°C. La réaction peut être suivie en observant le dégagement de vapeur d'eau et la décoloration du composé qui, de bleu foncé, couleur caractéristique d'un composé contenant du tungstène à un degré d'oxydation inférieur à 6, devient jaune clair ou blanc, couleur caractéristique d'un composé où le tungstène est au degré d'oxydation (+VI).

Selon la température et la durée de la réaction, on obtient des produits partiellement ou entièrement désintercalés. L'adjonction au montage d'un système de mélange de gaz avec régulation des débits a permis de diluer le dioxyde d'azote dans un gaz neutre (argon), afin de limiter la violence de la réaction aux hautes températures et de permettre des réactions plus douces et plus longues. En général, la décoloration du bronze se produit rapidement (en quelques minutes ou dizaines de minutes), sauf si la réaction s'effectue à température très modérée ($T < 150°C$) et sous gaz très dilué. Il faut alors quelques heures pour obtenir un changement de couleur significatif.

Une fois la réaction terminée, le montage complet est purgé sous argon pendant quelques minutes afin d'éliminer le reste de gaz réactif et une partie de l'eau formée au cours de la réaction. L'ensemble constitué du produit et du fritté est alors placé sous vide primaire puis stocké sous argon sec.

Une analyse de routine par diffraction X permet de vérifier la conservation de la structure du bronze de départ. Seules les valeurs des paramètres de maille varient.

Le **tableau II-6** regroupe les conditions de préparation de quelques échantillons. Des expériences ont été réalisées sous courant d'oxygène à titre de comparaison.

Tableau II-6 : *Conditions de traitement pour quelques bronzes $(NH_4)_xWO_3$*

Ech.	$x_{initial}$	Traitement	T (°C)	Durée	Couleur
35	0,25	O_2	125	7h45	bleu foncé
125	0,12	O_2	300	7h	bleu
24	0,25	NO_2 / Ar	150	8h	jaune-vert
53	0,12	NO_2 / Ar	190-210	1h45	vert
319	0,09	NO_2 / Ar	250	3j	blanc-(vert)
31	0,10	NO_2 / Ar	250-270	2h15	blanc-jaune
126	0,25	NO_2 / Ar	270-290	3h	blanc-vert
327	0,09	NO_2 / Ar	290	1h40	blanc-(vert)
119	0,05	NO_2 / Ar	300-330	45min	blanc écru
21	0,08	NO_2 / Ar	<350>*	2h	jaune
76	0,12	NO_2	225-260	3h30	blanc écru
490	0,31	NO_2	300	37min	blanc écru

* : La brusque élévation de température non contrôlée mène à un mélange de 2 phases, l'une hexagonale, l'autre de type $WO_{3-\delta}$.

II-3-2- Résultats et discussion :

Le taux d'ions ammoniums restant après le traitement des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ par NO_2 a été suivi par spectroscopie infrarouge, et sa valeur déterminée par spectrométrie de masse, ATG et microsonde Castaing. La structure des phases obtenues a aussi été étudiée par diffraction des rayons X et diffraction électronique. Une étude calorimétrique a aussi été réalisée.

II-3-2-1- Caractérisations physico-chimiques :

La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la diminution du taux d'ions NH_4^+ lors du traitement par NO_2, mais aussi l'apparition d'eau dans les échantillons, comme le montrent les spectres donnés à la **figure II-18**.

Toutefois, les autres parties du spectre demeurent inchangées, et en particulier les bandes de vibration de valence et de déformation des liaisons W–O–W et O–W–O du réseau, qui ont été définies plus haut. Ceci confirme la conservation de la structure lors de la réaction, également observée par diffraction X.

a) Détermination du taux d'ions ammoniums restant :

Les produits ont été dosés par la méthode de Kjeldahl afin de préciser le taux d'ions NH_4^+ restant. En outre, dans les cas où ces cations étaient non détectables par le dosage chimique ou la quantité de produit insuffisante, nous avons utilisé des méthodes plus sensibles telles que la microsonde Castaing ou la spectrométrie de masse. Le **tableau II-7** donne les résultats concernant plusieurs échantillons. Comme le laissait présager la couleur, les poudres traitées sous oxygène seul n'ont pas totalement réagi (**tableau II-6**). L'échantillon 125 traité dans des conditions "limites" (300°C) présente un taux d'ions NH_4^+ de 0,06, cette valeur est en accord avec celle annoncée très récemment par Bezdicka et al [6] lors de l'étude de la dégradation thermique des bronzes $(NH_4)_xWO_3$: nous n'avons effectivement pas pu obtenir de composé possédant un taux plus faible par réaction avec l'oxygène. Ces résultats ont été confirmés par ATG.

Figure II-18 : *Evolution des bandes d'absorption infrarouge lors de la destruction des ions ammoniums dans les bronzes $(NH_4)_xWO_3$*

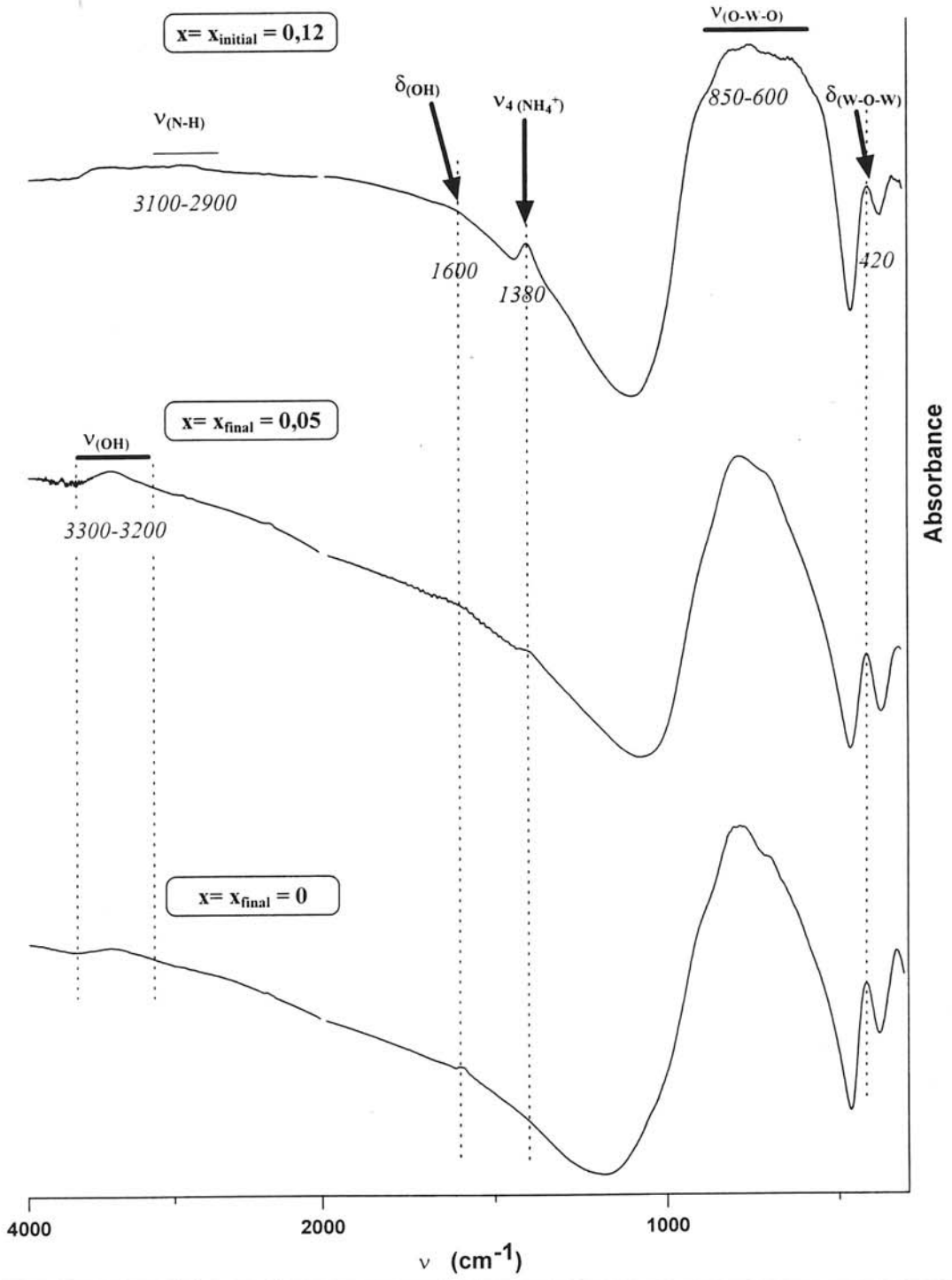


Tableau II-7 : *Teneur en ions ammoniums des poudres après traitement*

Ech.	Traitement	x_{final} (NH_4^+)	Méthodes d'analyse*
35	O_2	0,1	K, ATG
125	O_2	0,06	K, ATG
53	NO_2 / Ar	0,05	K, ATG, SM, IR
31	NO_2 / Ar	ε	K, SM
126	NO_2 / Ar	ε	K
327	NO_2 / Ar	0**	K, MC
119	NO_2 / Ar	0**	K, MC
21	NO_2 / Ar	0**	K, SM
76	NO_2	0**	K, ATG, MC, SM, IR
490	NO_2	0**	K, ATG, MC

* : K=Kjeldahl ; MC=Microsonde Castaing ; SM=Spectrométrie de masse ; IR=infrarouge.
** : Non détectable par les méthodes utilisées.

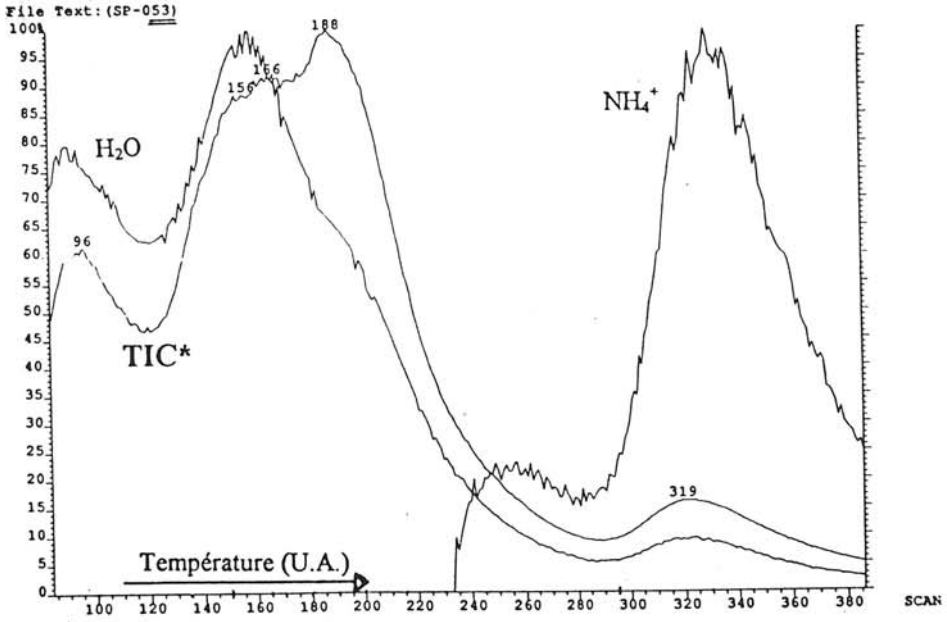
Les spectres de masse donnés à la **figure II-19** montrent l'absence de masse correspondant à NH_3 ou NH_4^+ pour des échantillons tels que le 76, c'est-à-dire traités par le dioxyde d'azote pur ou peu dilué, à une température supérieure à 280°C et pour une durée suffisante (≈1h). Dans le cas contraire, la présence d'ions ammoniums est détectée (échantillon 53).

Nous avons donc réussi dans certains cas à éliminer la totalité des ions ammoniums initialement présents.

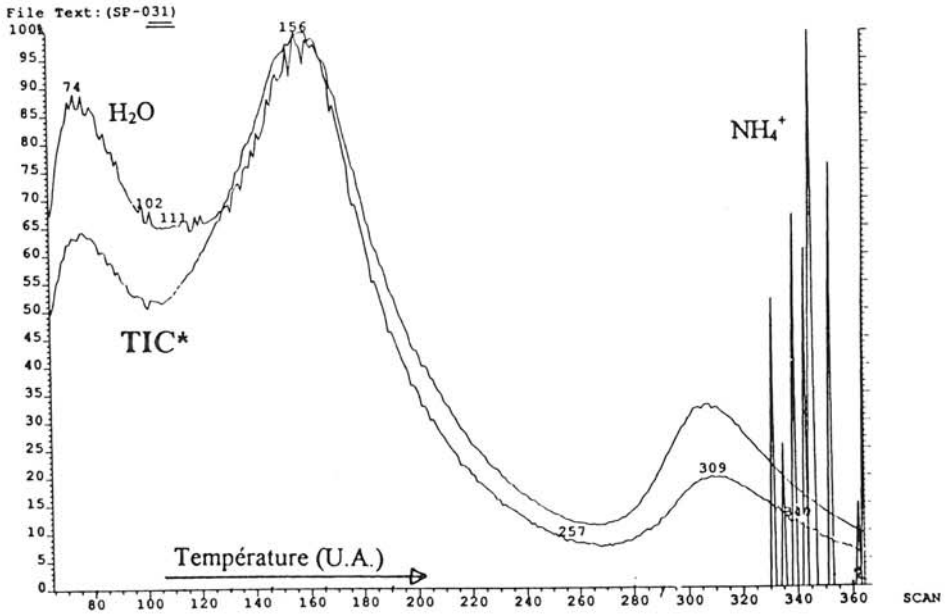
Les spectres de masse nous indiquent également, outre l'existence d'eau résiduelle, la présence pour certains échantillons d'argon en quantités non négligeables, piégé au sein des canaux de la structure. Ce gaz est détecté à la même température que l'eau (T≈300°C)!

Figure II-19 : *Courbes d'ionisation en spectrométrie de masse d'un bronze $(NH_4)_xWO_3$ pour différents degrés de traitement par NO_2*

a) Echantillon 53

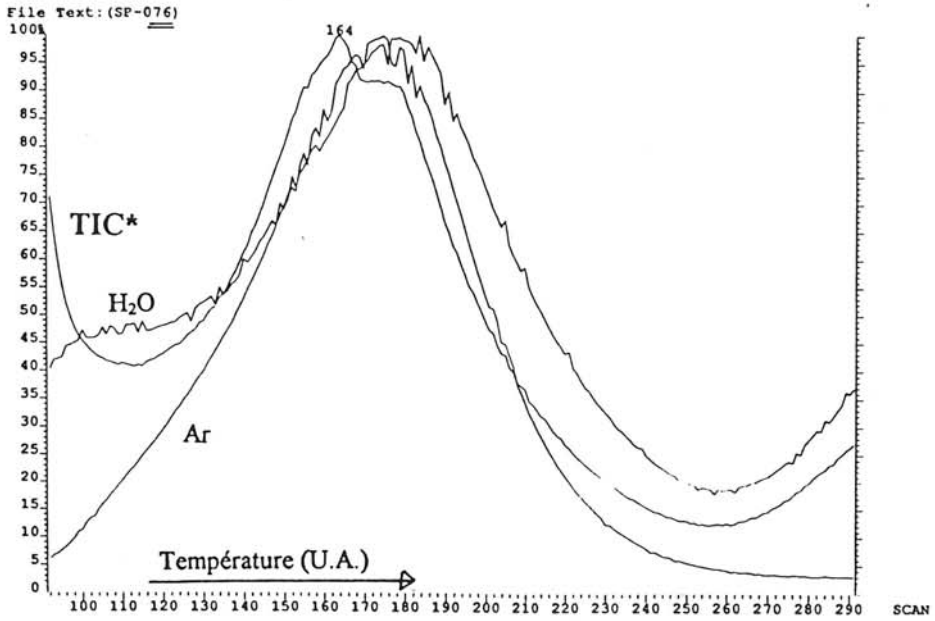


b) Echantillon 31



* : Courbe Totale d'Ionisation

c) Echantillon 76



* : Courbe Totale d'Ionisation

b) Eau contenue au sein du matériau :

L'étude infrarouge préliminaire a permis de mettre en évidence la présence d'eau résiduelle dans les produits, grâce à la bande de vibration O–H à 1600cm^{-1} (**figure II-18**).

L'étude en spectrométrie de masse a aussi confirmé ces résultats (**figure II-19**), et a montré que cette eau pouvait être faiblement ou fortement liée. L'ATG corrobore ces résultats.

Par ailleurs, une étude thermogravimétrique de produits hex-WO_3 abandonnés sous atmosphère humide pendant quelques jours nous indique une forte augmentation de la quantité d'eau faiblement liée (**figure II-20**), dont l'élimination est totale avant la température de transformation en la phase stable du trioxyde de tungstène (510°C).

Cependant, une faible perte de masse est toujours observée lors de la transformation structurale de hex-WO_3 vers m-WO_3, indiquée par un pic exothermique lors de l'étude réalisée en couplant l'ATG et l'ATD (**figure II-21**). Cette technique permet de distinguer ce phénomène du départ de l'eau d'hydratation donnant un large pic endothermique en ATD.

Figure II-20 : *ATG sous O_2 d'un échantillon de WO_3 hexagonal fortement hydraté*

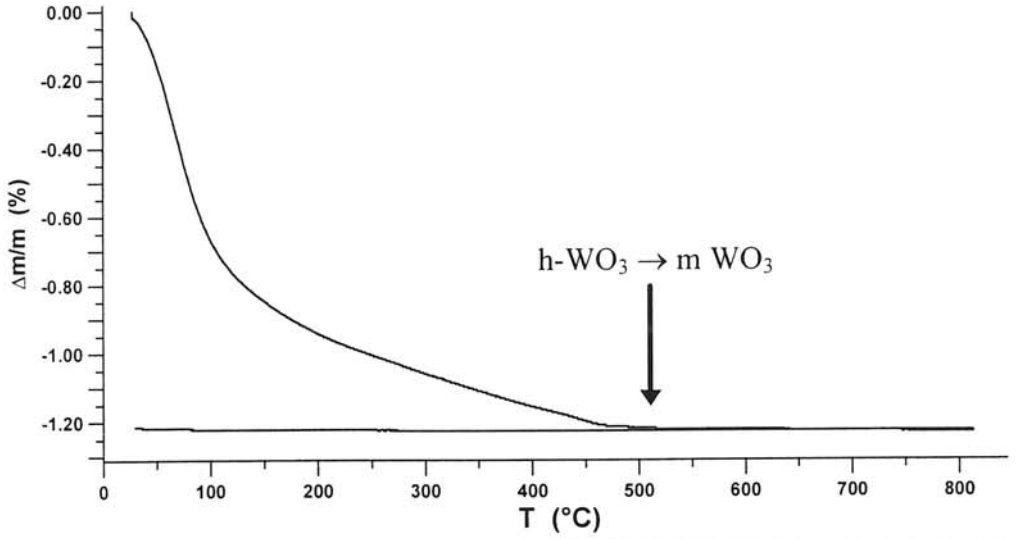
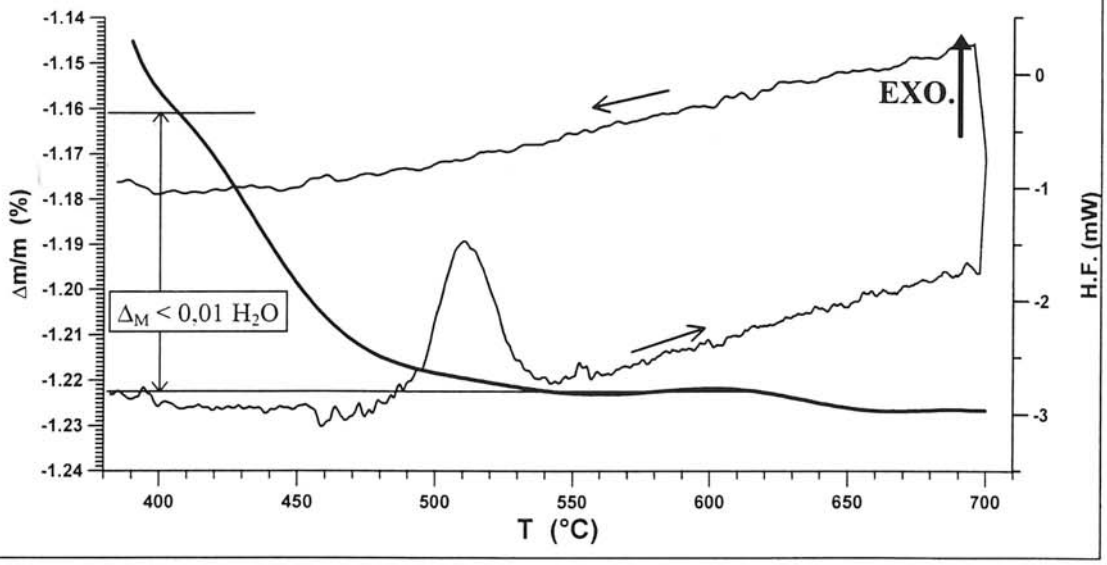


Figure II-21 : *ATG et ATD simultanées sous O_2 d'un oxyde hex-WO_3 hydraté*



Le taux approximatif d'eau fortement liée contenue dans WO_3 hexagonal, calculé au point d'inflexion de la courbe, est d'environ 0,01 molécule par atome de tungstène et semble identique pour les autres échantillons.

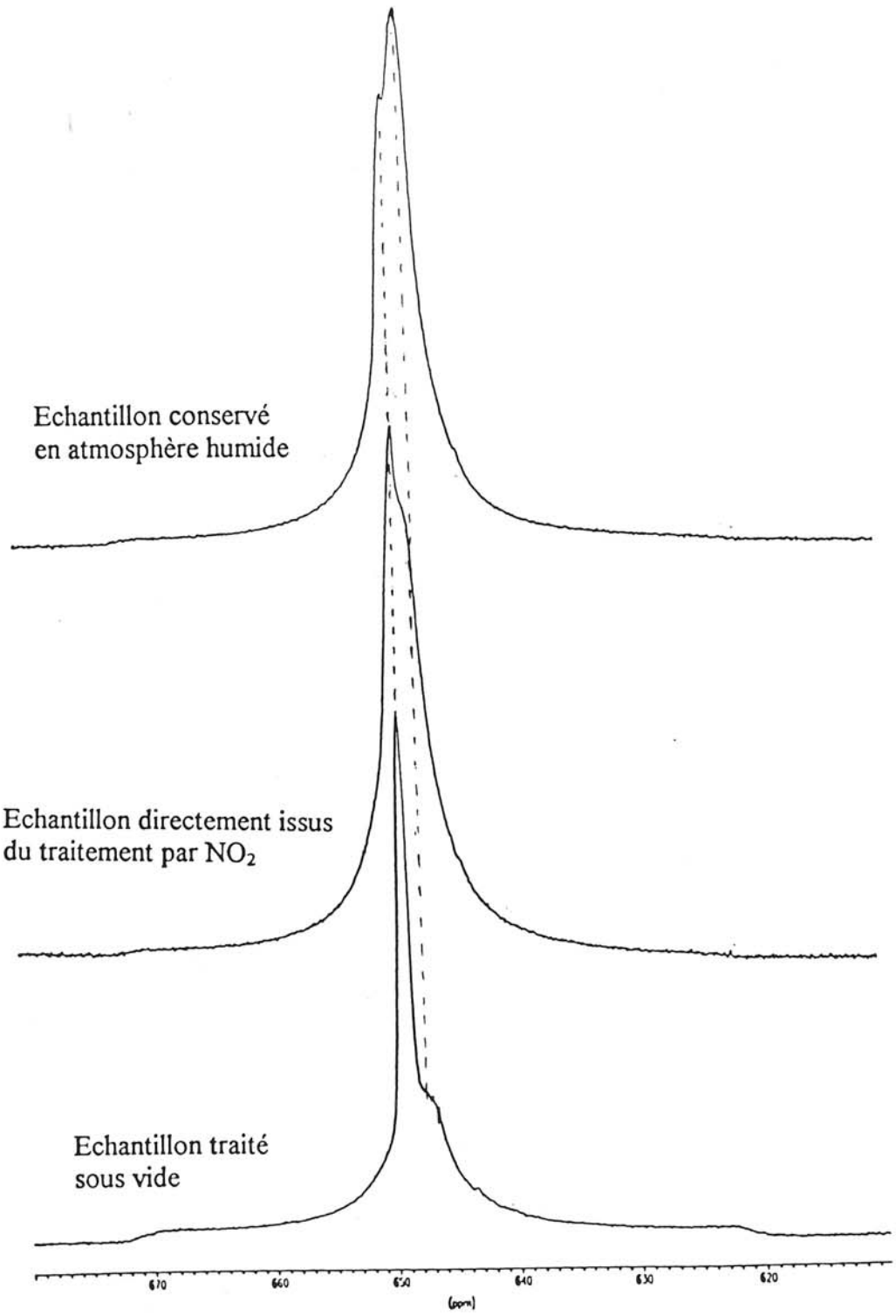
Une étude par RMN du proton a alors été entreprise afin de distinguer les diverses espèces protonées présentes dans les échantillons traités par NO_2 [11,27,28].

La RMN statique n'étant pas suffisamment sensible, l'utilisation du MAS ("Magic Angle Spinning") a été nécessaire. L'étude a été réalisée sur plusieurs échantillons issus de la même préparation, et possédant différents degrés d'hydratation : des poudres conservées sous atmosphère saturée en eau, ou directement issues du traitement par NO_2, ou placées sous vide primaire puis conservées sous atmosphère sèche.

Le signal MAS comporte deux pics, l'un relatif à l'eau fortement liée et l'autre à l'eau faiblement liée. L'intensité relative de l'un des deux pics diminue avec le degré d'hydratation du produit (voir **figure II-22**) ainsi que la quantité globale de protons contenus dans le matériau.

Ceci montre que le trioxyde de tungstène hex-WO_3 préparé par attaque du bronze $(NH_4)_xWO_3$ par le dioxyde d'azote contient de l'eau résiduelle, dont une majeure partie est faiblement liée (eau d'hydratation), mais dont une faible quantité est fortement liée, probablement dans les canaux hexagonaux de la structure.

Figure II-22 : *Spectres RMN de hex-WO_3 avec différents degrés d'hydratation*



II-3-2-2- Aspect structural :

a)- Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes X des produits obtenus par traitement des bronzes $(NH_4)_xWO_3$ par le dioxyde d'azote sont semblables à ceux des produits de départ et montrent une phase unique bien cristallisée.

Toutes les raies de diffraction sont indexées dans le système hexagonal comme le montre la **figure II-23**. Les raies de diffraction d'indice l impair, déjà visibles pour le bronze de départ, permettent de montrer le doublement du paramètre **c** par rapport à la distance entre deux plans d'octaèdres en arrangement hexagonal, comme pour les bronzes hexagonaux isotypes des phases de Magnéli [5].

Les valeurs des paramètres de maille sont données dans le **tableau II-8**. On observe une augmentation du paramètre **c** par rapport à celui des bronzes de départ, avec pour conséquence l'accroissement du volume de la maille, par suite d'un effet électrostatique décrit précédemment. La **figure II-24** permet de visualiser ces résultats, en les comparant à ceux obtenus pour les bronzes de départ.

Tableau II-8 : *Paramètres de maille pour quelques oxydes hex-WO_3*

Ech.	x_{final} (NH_4^+)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
31	ε	7,34	7,65	356,9
126	ε	7,34	7,65	356,9
327	0	7,33	7,66	356,4
119	0	7,34	7,65	356,9
76	0	7,334	7,646	356,16
490	0	7,334	7,652	356,44

Figure II-23 : *Diffractogramme X de WO_3 hexagonal et indexation des raies*

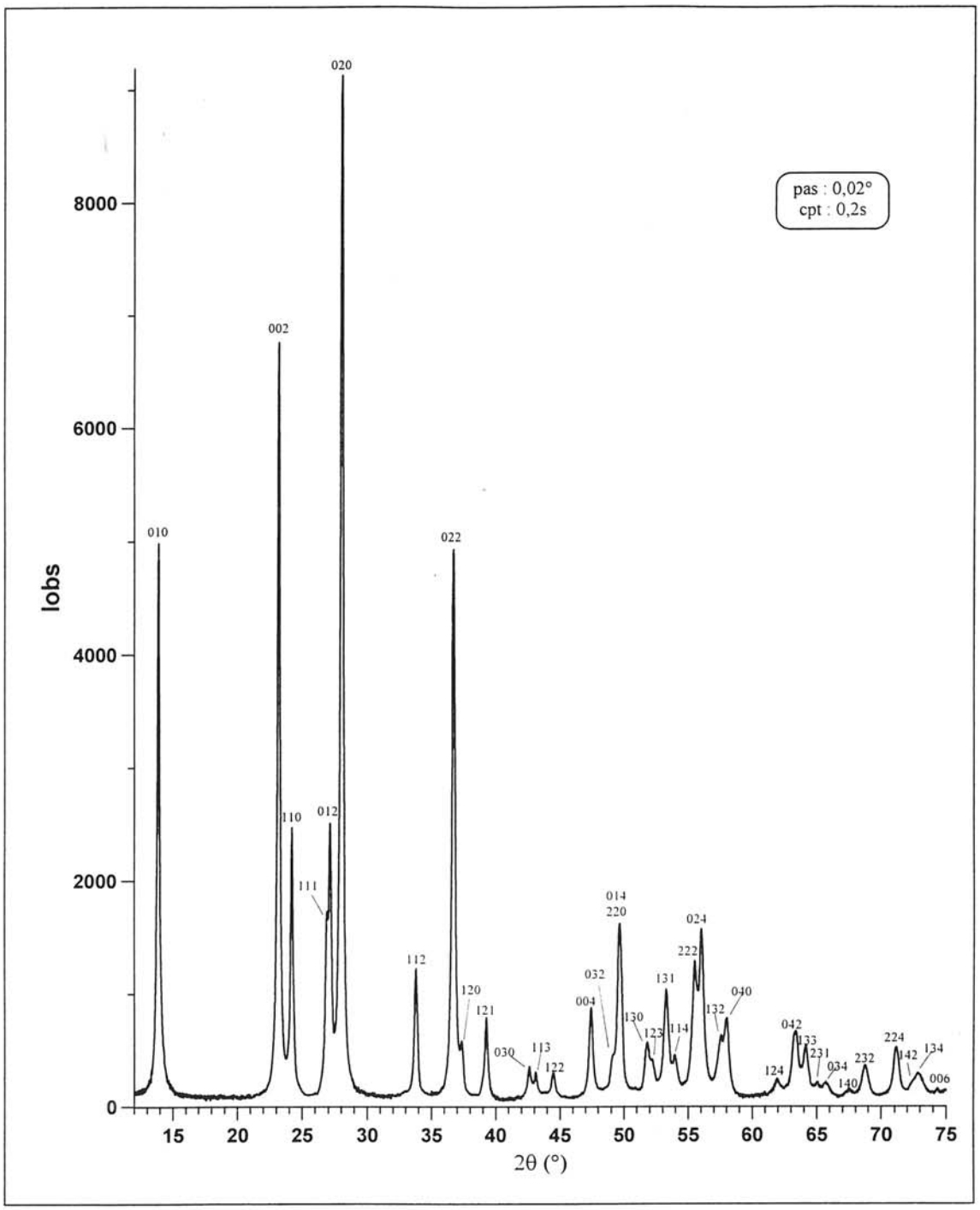
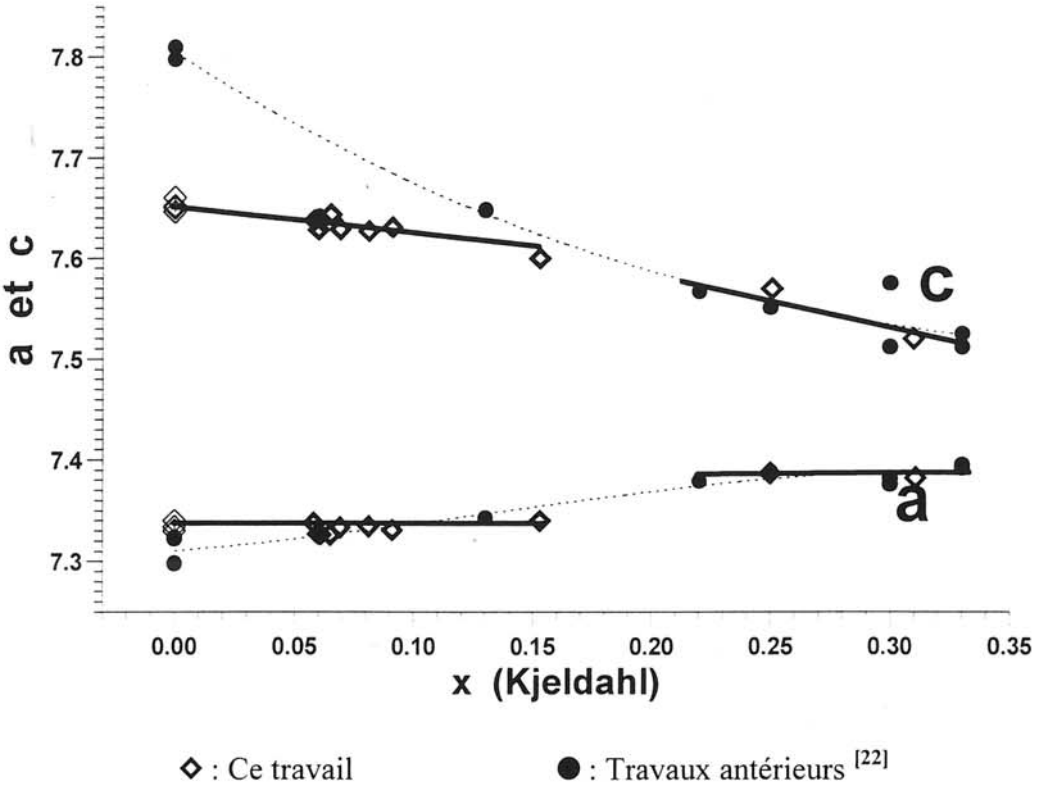


Figure II-24 : *Comparaison des paramères de maille entre les bronzes $(NH_4)_xWO_3$ de départ et les oxydes WO_3 obtenus après traitement par NO_2*



La réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums contenus dans les bronzes hexagonaux de tungstène a donc été réalisée de manière totale tout en conservant la structure du composé de départ. Seule la valeur des paramètres cristallins a été modifiée : il s'agit donc bien d'une réaction **topotactique**.

b)- Microscopie électronique :

La diffraction X a été complétée par une étude en microscopie électronique, qui a permis de vérifier la symétrie hexagonale et le groupe d'espace $P6_3/mcm$.

L'utilisation d'un goniomètre "double tilt" a rendu possible l'exploration de la totalité de l'espace réciproque.

Le cliché de diffraction du plan d'axe de zone [001]* est donné à la **figure II-25** avec son indexation. Il est perpendiculaire à l'axe **c*** autour de duquel nous avons tourné à chaque fois d'un angle φ_i afin de décrire l'espace réciproque (**figure II-26**).

Figure II-25 : *Plan d'axe de zone [0 0 1] et son indexation*

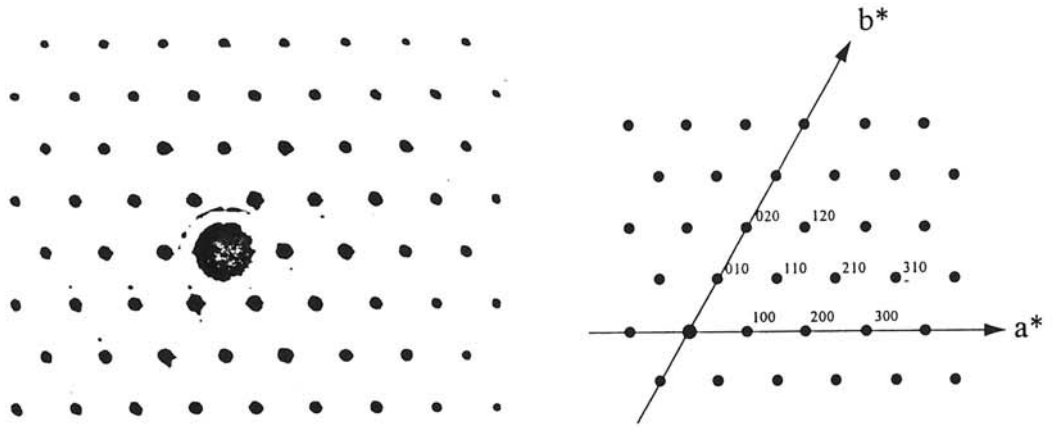
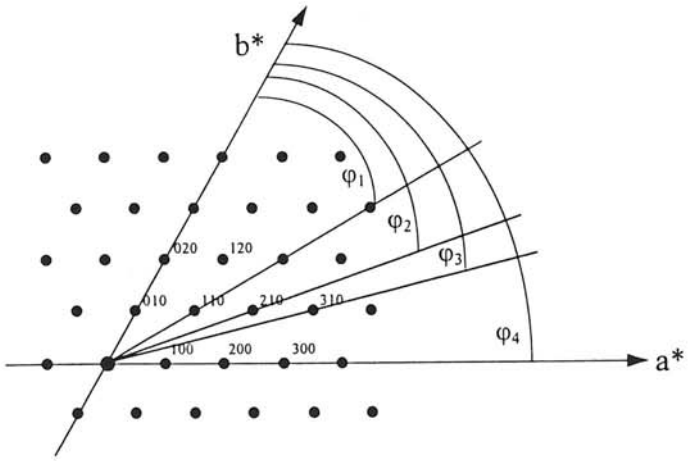


Figure II-26 : *Rotations autour de l'axe c* pour décrire l'espace réciproque*

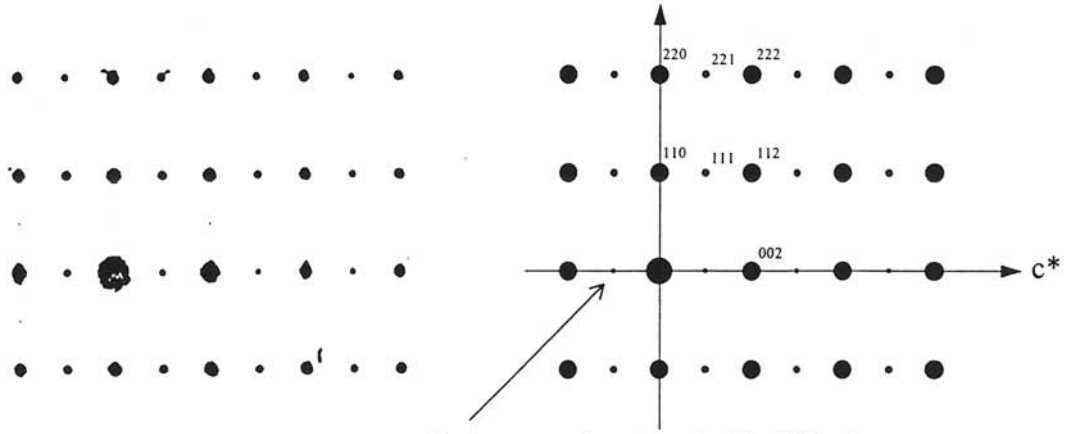


Le composé se présente sous forme de cristallites extrêmement maclés, ce qui rend le travail de microscopie délicat. De plus, un phénomène de double diffraction donnant des taches de très faible intensité (ordre 2) a été rencontré assez souvent.

Le cliché de la **figure II-27** est obtenu pour une rotation d'un angle $\varphi_1 = 30°$ autour de **c***. Les taches extrêmement faibles observées en position 00l (l impair) sont dues à la double diffraction.

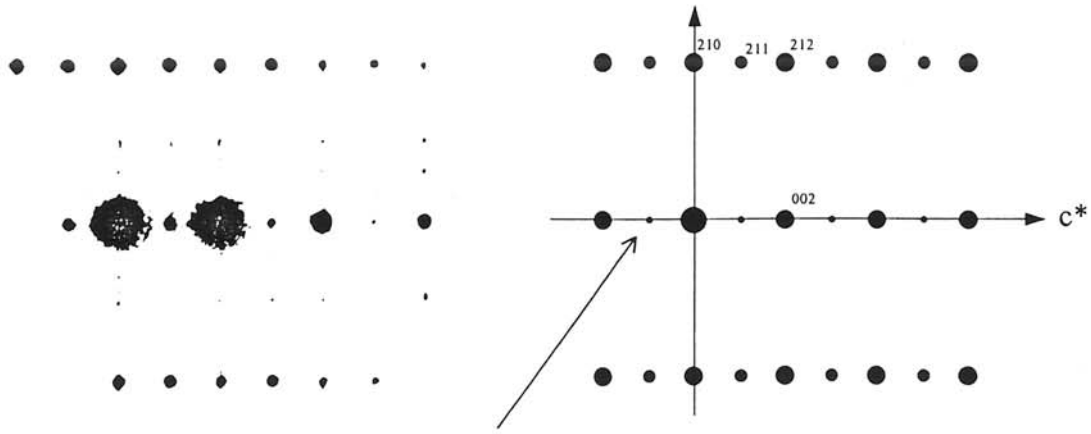
Les taches de faible intensité en hhl pour l impair montrent le doublement du paramètre **c** comme l'ont également observé d'autres auteurs [8,10].

Figure II-27 : *Plan d'axe de zone [-1 1 0] et son indexation (φ_1=30°)*



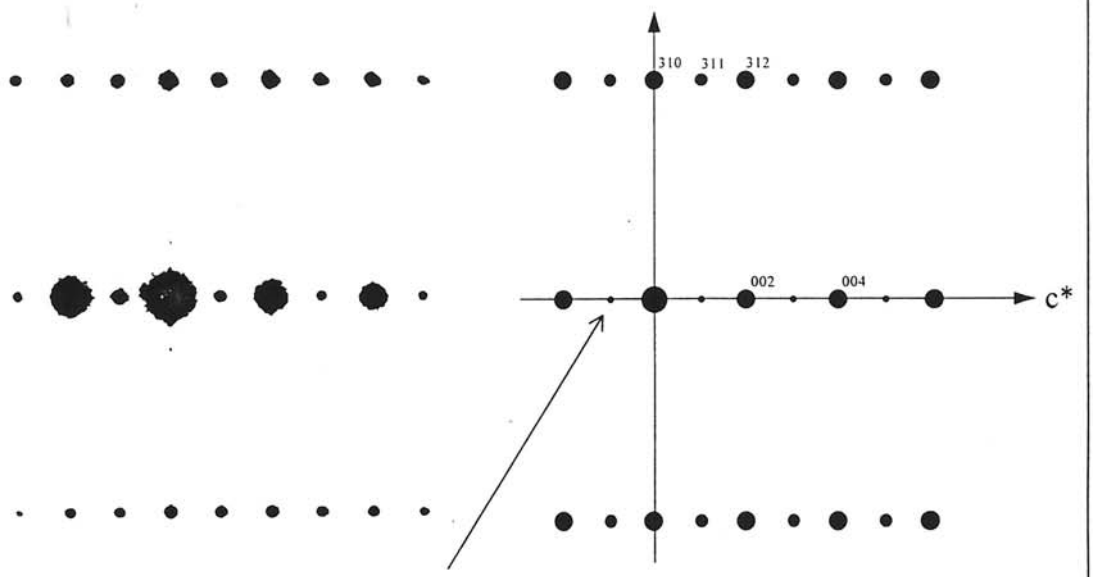
Le plan d'axe de zone [-1 2 0]* obtenu pour une rotation de 40,9° montre lui aussi le doublement du paramètre c (**figure II-28**).

Figure II-28 : *Plan d'axe de zone [-1 2 0] et son indexation (φ_2=40,9°)*



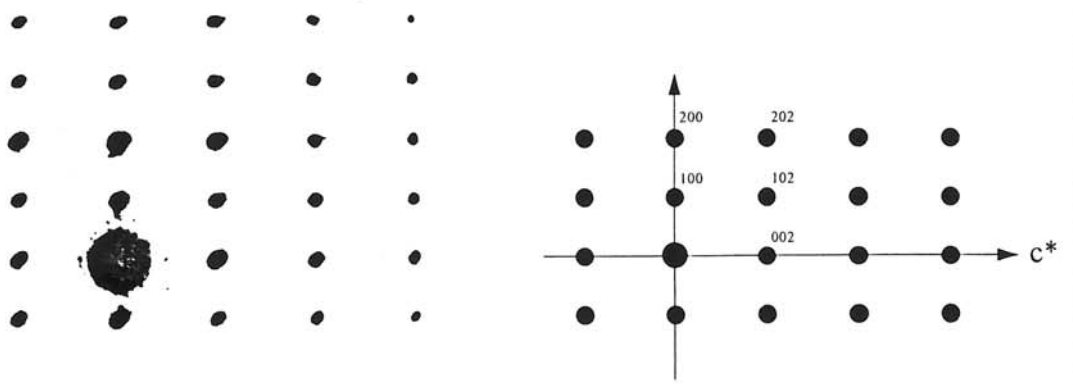
La rotation jusqu'à l'angle $\varphi_3 = 46{,}1°$ donne le plan d'axe de zone [-1 3 0]* présenté à la **figure II-29**.

Figure II-29 : *Plan d'axe de zone [-1 3 0] et son indexation (φ_3=46,1°)*



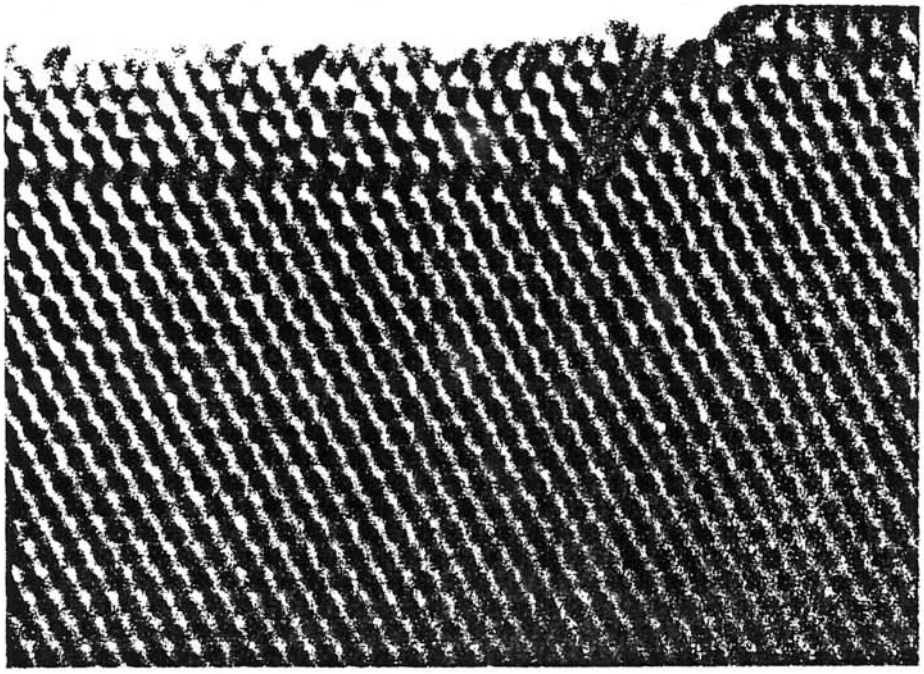
La **figure II-30** présente le cliché du plan [0 1 0]* et son indexation, obtenu pour un angle de rotation de 60°. L'ensemble du réseau réciproque est alors décrit.

Figure II-30 : *Plan d'axe de zone [0 1 0] et son indexation (φ_4=60°)*



Une image haute résolution montrant les canaux hexagonaux colinéaires à l'axe **c** est donnée à la **figure II-31**.

Figure II-31 : *Image haute résolution montrant les canaux de la structure (axe de zone [0 0 1])*



Cette étude en microscopie électronique a donc permis de confirmer la symétrie hexagonale pour l'oxyde de tungstène hex-WO_3.

Les règles d'extinction conduisent à choisir le groupe d'espace $P6_3/mcm$, comme pour les bronzes de départ.

c) Affinement de la structure de hex-WO_3 selon la méthode de Rietveld :

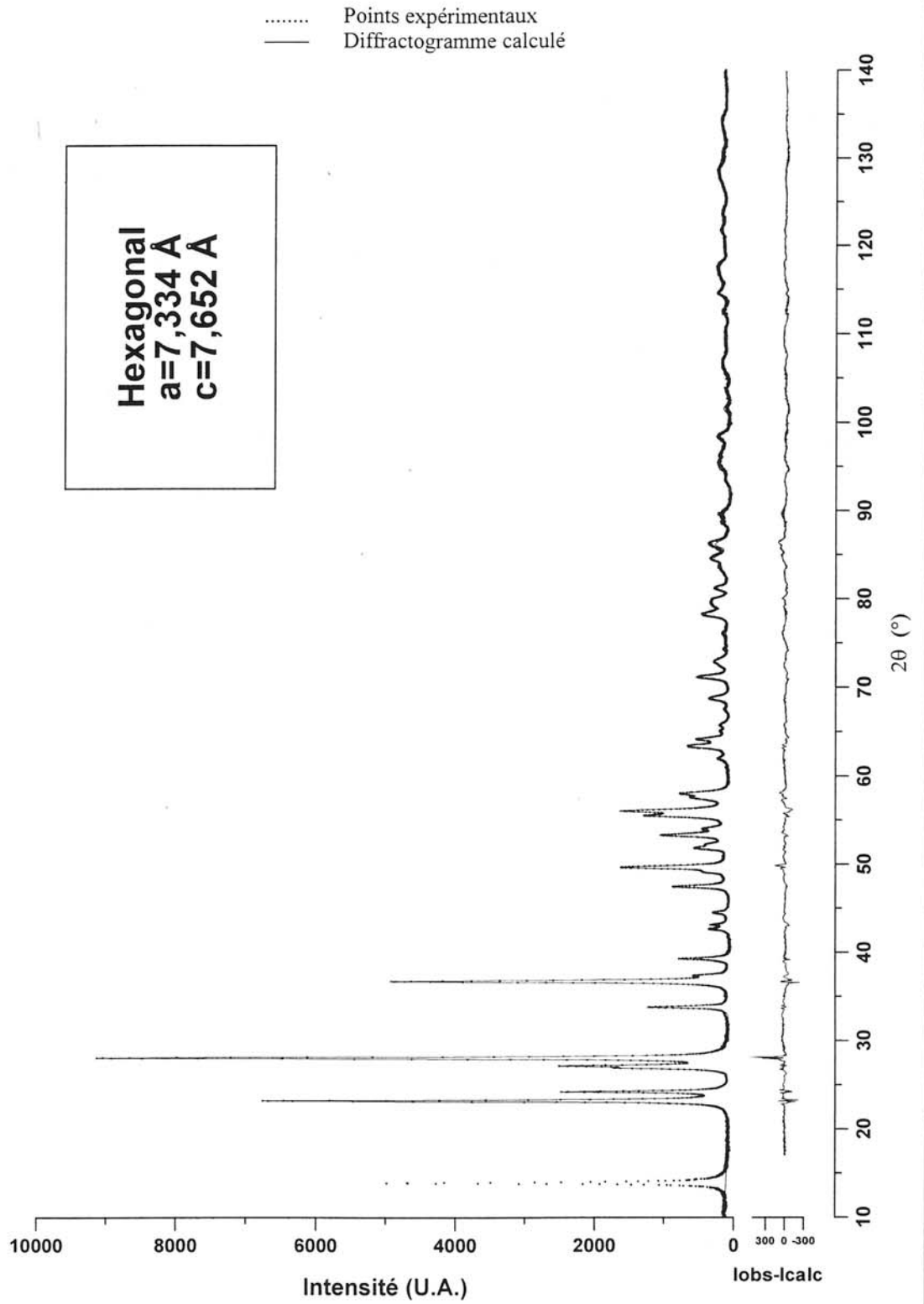
La connaissance du groupe d'espace et l'obtention de diffractogrammes X de bonne qualité nous ont permis d'affiner la structure du trioxyde de tungstène obtenu à l'aide du programme Fullprof [24].

Les résultats de l'affinement sont réunis dans le **tableau II-9**, et les diffractogrammes expérimental et calculé sont donnés à la **figure II-32**. Cet affinement conduit à d'excellents paramètres de convergence par comparaison avec les phases obtenues par d'autres auteurs [10,11,13], ce qui confirme l'excellente cristallinité des produits préparés.

Tableau II-9 : *Paramètres d'affinement de la structure de l'oxyde hex-WO_3*

Groupe d'espace	$P6_3/mcm$
Z	6
λ (Å)	1,54051
pas de mesure (° 2θ)	0,02
Domaine de mesure (° 2θ)	$10° \leq 2\theta \leq 140°$
Région exclue	$12,50° \leq 2\theta \leq 15,50°$
Nombre de réflexions	280
Nombre de paramètres structuraux	7
Nombre de paramètres de profil	11
Nombre d'atomes	4
R_F (%)	5,44
R_B (%)	6,50
R_P (%)	8,13
R_{WP} (%)	10,9
R_{exp} (%)	5,85
U	0,803
V	-0,198
W	0,199
η	0,981
χ^2	2,85

Figure II-32 : *Diffractogrammes X expérimental et calculé pour hex-WO_3*



Pour les calculs préliminaires, le taux d'eau contenue dans les canaux a été fixé à 0,01 d'après l'étude thermogravimétrique réalisée auparavant. Cette variable a été libérée en fin de calcul pour atteindre la valeur finale de 0,011.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le **tableau II-10**. La molécule d'eau a été assimilée à un noyau d'oxygène sphérique, les diffractogrammes X sur poudre ne permettant pas d'affiner les positions des atomes d'hydrogène.

La structure donnée à la **figure II-33** peut être décrite, de la même manière que le bronze $(NH_4)_xWO_3$, comme un empilement suivant l'axe c de plans d'octaèdres WO_6 à sommet commun et en arrangement hexagonal. Ces plans sont reliés entre eux par les sommets des octaèdres. Cet empilement selon l'axe c conduit à la formation des canaux triangulaires et hexagonaux rencontrés dans la structure. Quelques molécules d'eau occupent aléatoirement des sites de coordinence 18 situés entre deux plans successifs.

De même que pour les bronzes de départ, le paramètre c correspond au double de la distance entre deux plans consécutifs d'octaèdres. Ce doublement de périodicité est dû à un déplacement alterné des atomes de tungstène par rapport à la position centrale de chaque octaèdre, entraînant la formation d'une chaîne O1–W–O1 en zig-zag, comme le montre la **figure II-34**. La distorsion de l'octaèdre est légèrement plus importante que pour le bronze de départ (voir **figure II-15**).

Les angles et distances interatomiques sont donnés dans le **tableau II-11**. Les valeurs sont voisines de celles rapportées dans les travaux antérieurs sur WO_3 hexagonal [11,13]. Elles sont reportées sur les **figures II-35** et **II-36**.

Tableau II-10 : *Positions atomiques et facteur d'agitation thermique pour WO_3 hexagonal*

Atome	x	y	z	Occupation	B (Å^2)
W	0,469	0	¼	1	1,01
O1	½	0	0	1	2,21
O2	0,427	0,225	¼	2	1,68
O3 (H_2O)	0	0	0	0,011	1,51

a = 7,334 Å **c = 7,652 Å**

Figure II-33 : *Structure de WO_3 hexagonal*

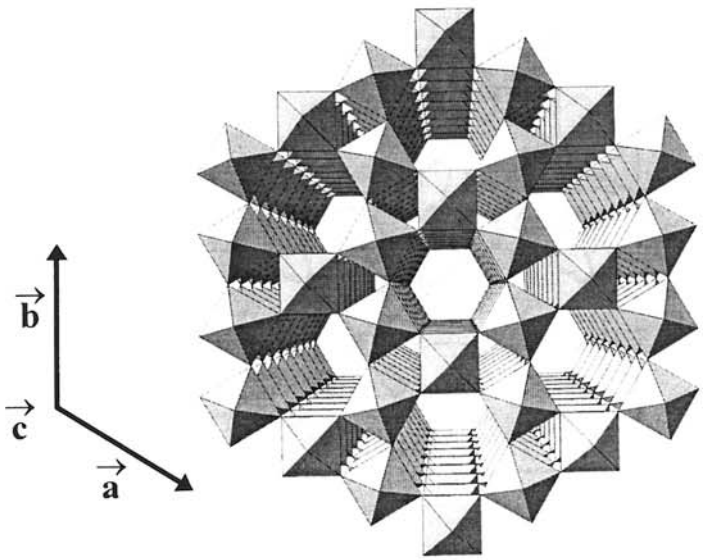
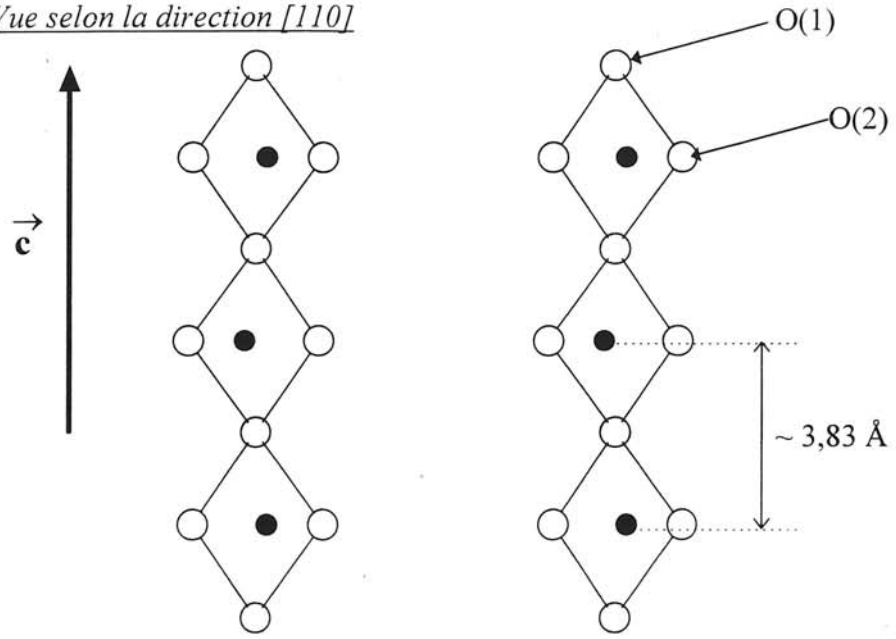


Figure II-34 : *Déplacement du tungstène entraînant le doublement du paramètre* ***c***

a) Vue selon la direction [110]



b) Vue selon la direction [001]

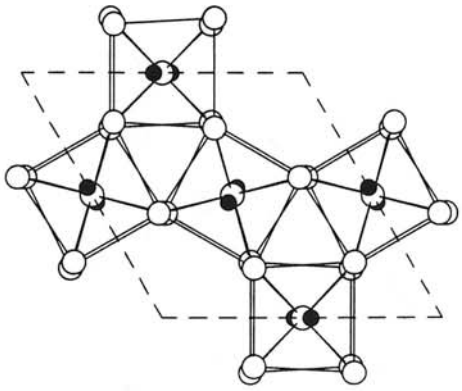


Tableau II-11 : *Angles et distances interatomiques pour WO_3 hexagonal*

Distances (Å)		Angles (°)	
W—O1	1,926	O1—W—O1	166,58
W—$O2^i$	1,972	$O2^i$—W—$O2^i$	81,07
W—$O2^j$	1,828	$O2^j$—W—$O2^j$	103,17
$O2^i$—$O2^i$	2,563	$O2^i$—W—$O2^j$	87,88
$O2^j$—$O2^j$	2,864	W—O2—W	152,12
$O2^i$—$O2^j$	2,639		
O1—$O2^i$	2,631		
O1—$O2^j$	2,750		
W—H_2O	3,938		
O1—H_2O	3,667		
O2—H_2O	3,321		

Figure II-35 : *Distances interatomiques pour WO_3 hexagonal*

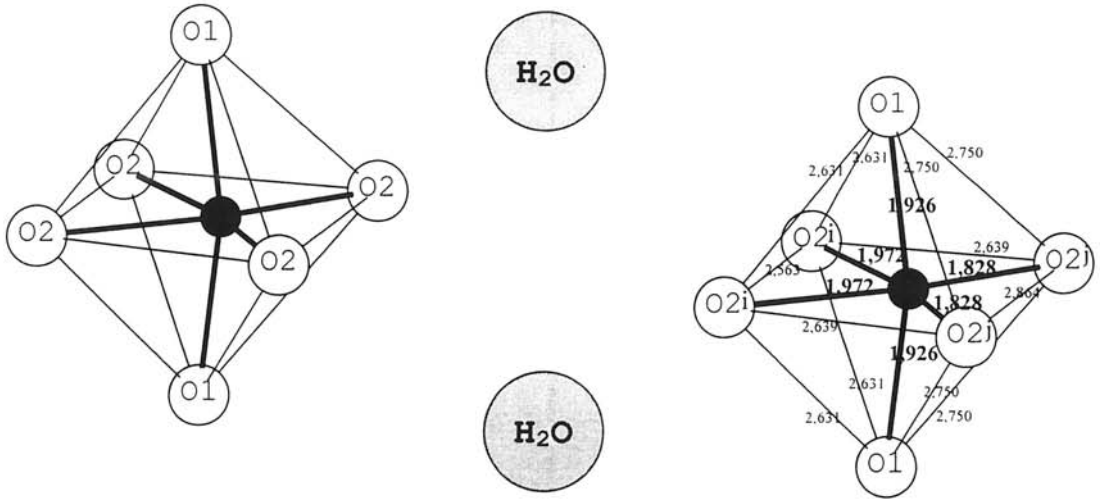
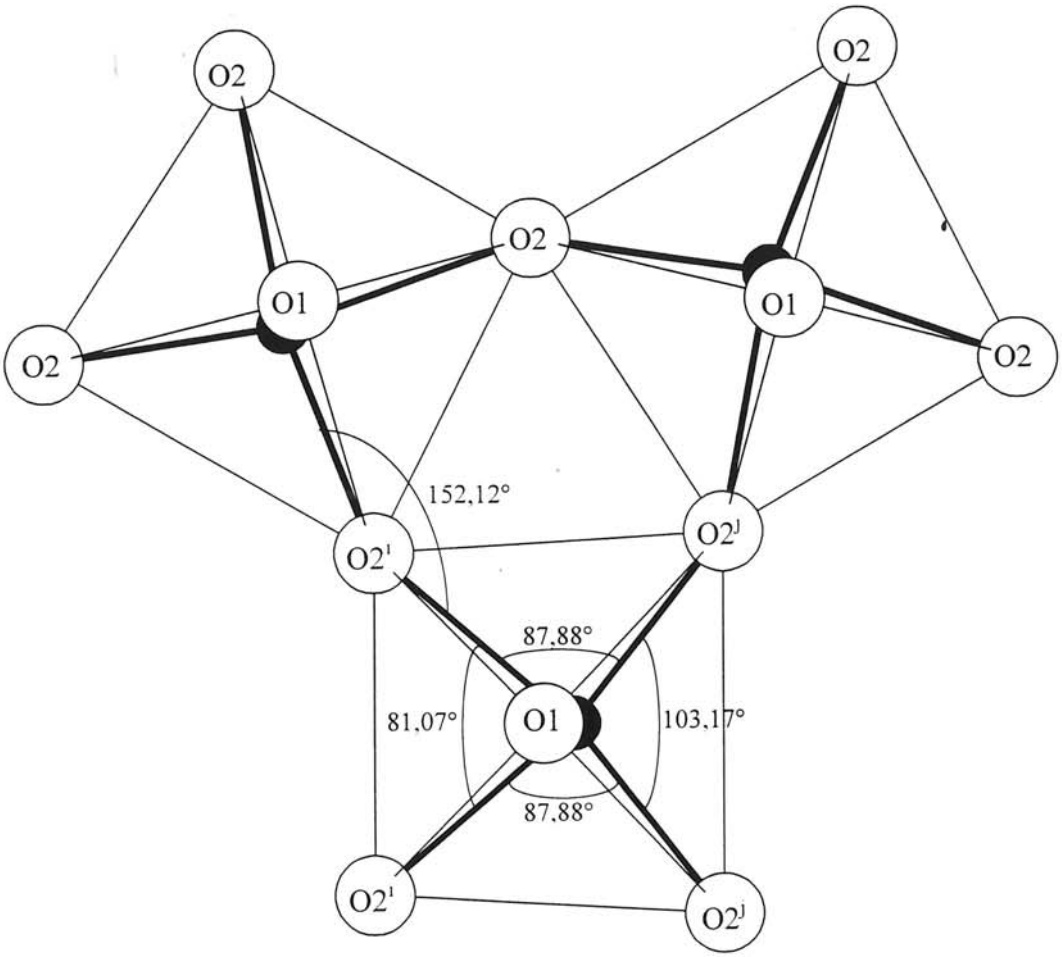


Figure II-36 : *Angles des liaisons O–W–O et W–O–W dans la structure de WO_3 hexagonal*



II-3-3- Conclusion sur l'étude de WO_3 hexagonal :

La désintercalation totale des ions ammoniums par le dioxyde d'azote a pu être obtenue selon les conditions de réaction, et ne s'accompagne pas de changement structural notable : elle est topotactique. Cette réaction mène au même composé final hex-WO_3 quel que soit le taux de cations initialement présents au sein du bronze.

L'oxyde de tungstène obtenu possède une très bonne cristallinité et est structuralement plus proche des bronzes hexagonaux de tungstène décrits par Magnéli que le trioxyde de tungstène rapporté par Figlarz et al. En effet, la réaction avec le dioxyde d'azote conserve la charpente de l'oxyde, contrairement aux méthodes où la structure du produit est obtenue par réarrangement de blocs préformés. Une des conséquences est la conservation du doublement du paramètre c par rapport à la distance entre deux couches successives d'octaèdres, observée en diffraction X pour nos échantillons, et seulement détectable par microscopie électronique pour certains oxydes h-WO_3 obtenus par d'autres méthodes.

Cette première application de la méthode de traitement des ions ammoniums par le dioxyde d'azote a donc montré tout l'intérêt de cette réaction pour mener à une désintercalation totale et topotactique de ces cations, souhaitable pour l'obtention de structures métastables.

II-4- PREPARATION DE Sn_xWO_3 HEXAGONAL PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE :

Collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique U.R.A. 35, Bordeaux (L.C.O.O.)

II-4-1- Introduction :

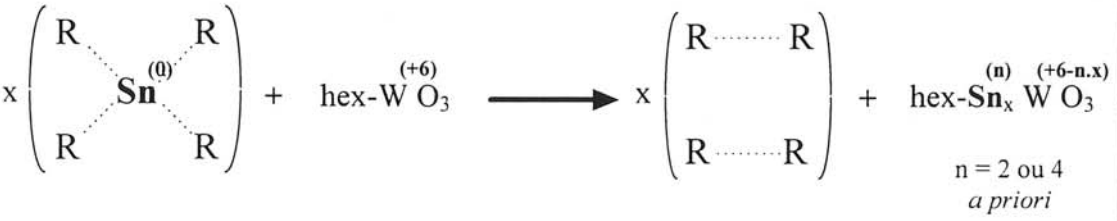
L'obtention d'un oxyde de tungstène dont la structure contient de larges canaux nous a conduit à tenter d'intercaler diverses espèces au sein de ce matériau.

L'intercalation de cations nécessite une réduction partielle simultanée du matériau. Pour cela, une des méthodes envisageables est la réduction directe par l'espèce à intercaler : c'est le cas couramment rencontré avec la préparation de bronzes de lithium à partir de composés réducteurs tels que le butyllithium.

Parmi les diverses espèces métalliques pouvant être insérées au sein de nos composés, notre choix s'est porté sur l'étain [18,29,30]. La proximité d'un laboratoire expert dans la manipulation des dérivés organostanniques et la présence au sein de l'Institut de sources d'étain pour l'effet Mössbauer pouvaient faciliter cette étude. A notre connaissance, aucun travail n'a été rapporté concernant la préparation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 ni à partir de l'oxyde hex-WO_3, ni grâce à l'utilisation de composés organostanniques.

Un des nombreux avantages des composés organométalliques est leur capacité à fournir les espèces sous forme métallique (au degré d'oxydation (0)). On peut donc avoir simultanément réduction de l'oxyde de tungstène et oxydation des atomes de l'espèce métallique en cations intercalés dans le réseau de l'oxyde. La **figure II-37** schématise cette réaction.

Figure II-37 : *Réaction d'un organostannique avec WO_3*



II-4-2- Choix du réactif organostannique :

Dans un premier temps, quelques manipulations ont permis de montrer la faisabilité de l'étude envisagée, et de choisir les composés organostanniques adéquats. Nous avons donc testé différents produits par réaction solide-liquide.

L'oxyde, préalablement réactivé sous oxygène, est introduit dans un Schlenk avec un excès de dérivé stannique (**figure II-38**). Le **tableau II-12** récapitule les différents composés testés.

Figure II-38 : *Essais en Schlenk*

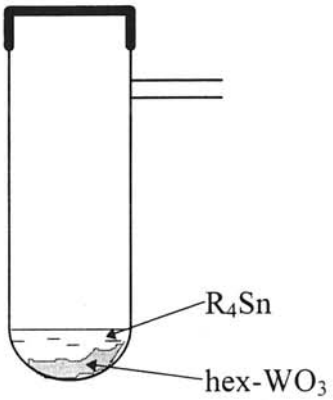


Tableau II-12 : *Divers essais*

Organostannique
Me_4Sn
Et_4Sn
Vi_4Sn*
Bu_3SnH

* Vi : vinyle

Lors du chauffage, le trioxyde de tungstène blanc vire au bleu foncé, indiquant la réduction partielle du tungstène et l'obtention d'un bronze.

Les réactions sont quelquefois violentes au delà de 350°C environ, et une forte odeur d'alcane se dégage.

Les produits sont ensuite lavés plusieurs fois avec de l'éther de pétrole (pentane et autres dérivés carbonés en C_5) afin d'éliminer les résidus carbonés, puis séchés sous vide primaire.

Les poudres obtenues possèdent la même morphologie que l'oxyde de tungstène de départ, comme l'a montré l'étude en microscopie à balayage. L'analyse spectroscopique associée confirme aussi la présence d'étain au sein du matériau.

Les diffractogrammes X montrent pour tous les échantillons la conservation de la phase hexagonale de l'oxyde de départ sans apparition de phase parasite.

Ces essais préliminaires ont permis de choisir les composés donnant les résultats les plus probants : l'hydrure de tributylétain Bu_3SnH et le tétraméthylétain Me_4Sn.

II-4-3- Préparation et caractérisation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 par réaction en tube scellé :

II-4-3-1- Préparation des bronzes :

Les réactifs sont introduits dans des tubes de Pyrex en quantités stœchiométriques pour le taux d'insertion désiré. Les tubes sont plongés dans l'azote liquide pour réduire la tension de vapeur du dérivé stannique puis pompés sous vide primaire et scellés. Ils sont ensuite placés dans un autoclave à une température généralement comprise entre 200 et 250°C pendant plusieurs jours.

A l'issu du traitement thermique, les tubes sont ouverts après avoir condensé les produits volatils dans l'azote liquide, puis les poudres sont lavées. Un net changement de couleur est observé par comparaison avec celle de l'oxyde de départ. Les poudres sont alors séchées 24 heures par pompage sous vide primaire.

Le **tableau II-13** récapitule les différentes conditions expérimentales de préparation de ces échantillons.

Tableau II-13 : *Conditions de préparation de quelques bronzes Sn_xWO_3 en tube scellé*

Echantillon	Dérivé stannique	Température de réaction	Durée de réaction	Couleur du produit
331	Me_4Sn	200°C	30 h	bleu-vert
386	Me_4Sn	220°C	10 j	bleu foncé
333	Bu_3SnH	200°C	16 h	bleu-vert
387	Bu_3SnH	220°C	10 j	bleu très foncé

II-4-3-2- Caractérisations physico-chimiques :

Le rapport Sn/W dans les matériaux obtenus a été déterminé à l'aide de la microsonde Castaing. L'ATG sous oxygène des produits obtenus a été suivie d'une analyse en diffraction X afin de déterminer les produits d'oxydation finals pour les calculs de masse. Dans notre cas, le résidu après ATG est un mélange de WO_3 dans sa phase stable monoclinique et d'oxyde d'étain (+IV) SnO_2 stable [31]. Les gains de masse observés, donnés dans le **tableau II-14**, sont en bon accord avec les résultats obtenus par microsonde.

Tableau II-14 : *Composition des bronzes Sn_xWO_3*

Ech.	Microsonde Castaing	ATG	
	Sn/W	Δm/m (%)	x
331	0,037	+0,5	0,04
386	0,062	-	-
333	0,078	-	-
387	0,190	+2,3	0,18

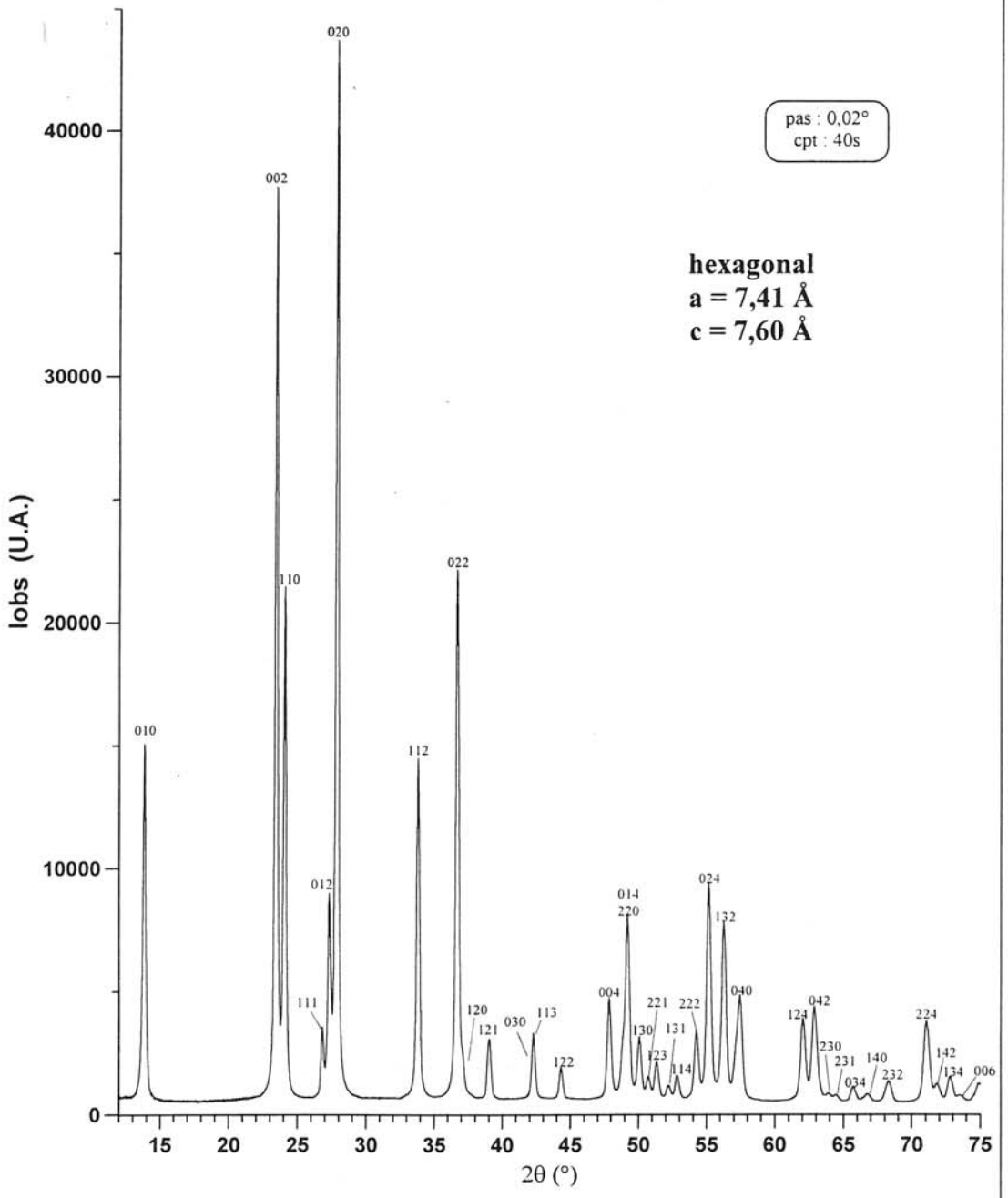
II-4-3-3- Aspect structural :

Les diffractogrammes X (**figure II-39**) révèlent pour tous les échantillons une symétrie hexagonale, et une isotypie avec les produits de départ (groupe d'espace $P6_3/mcm$). Toutefois, une étude en diffraction électronique serait nécessaire pour le confirmer. Il convient de noter que, comme on pouvait s'y attendre, l'intensité de nombreuses raies est notablement modifiée par l'intercalation de l'étain (comparer les **figures II-23** et **II-39**).

Les paramètres cristallins (a=7,41 Å et c=7,60 Å) correspondent à des valeurs proches de celles obtenues pour les bronzes d'ammonium (**figure II-24**).

L'utilisation de la voie organométallique a donc permis l'intercalation topotactique d'étain au sein du réseau de hex-WO_3, et ce jusqu'à des taux relativement importants ($x \approx 0,2$).

Figure II-39 : *Diffractogramme X de $Sn_{0,19}WO_3$*

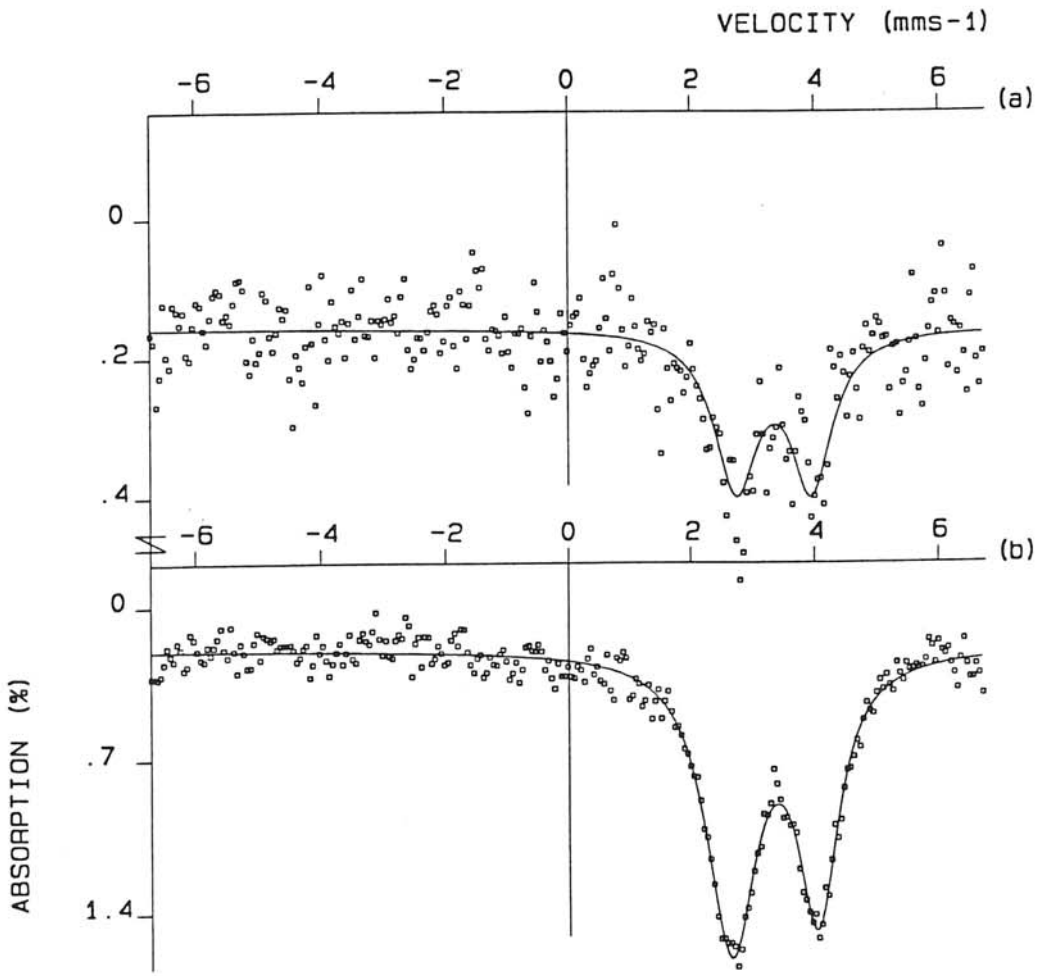


II-4-3-4- Caractérisations physiques :

a) Résonance Mössbauer :

Cette technique a été mise en œuvre pour déterminer le degré d'oxydation de l'étain ainsi que son environnement au sein du matériau, une telle étude n'ayant, à notre connaissance, jamais été réalisée à ce jour. Les spectres Mössbauer de $Sn_{0,19}WO_3$ ont donc été enregistrés à température ambiante (293 K) et à 78 K. Ceux-ci sont donnés à la **figure II-40**.

Figure II-40 : *Spectres Mössbauer de $Sn_{0,19}WO_3$ à T=293 K (a) et T=78 K (b)*



Le spectre à température ambiante montre une résonance très faible (facteur f pratiquement nul) caractérisant un noyau d'étain peu lié au réseau. L'abaissement de la température à 78 K a permis d'augmenter le facteur f et d'obtenir un spectre bien résolu, pouvant être déconvolué en un doublet quadrupolaire dissymétrique caractéristique de l'étain (II). L'affinement du spectre n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'étain métallique.

La dissymétrie du spectre traduit un effet Goldanskii-Karyagin dû à la présence de la paire électronique libre $5s^2$ sur Sn(II) qui est responsable d'une anisotropie de vibration du noyau.

Le calcul du déplacement isomérique δ à 78 K peut être corrélé au caractère ionique de la liaison étain-ligand. Ce déplacement présente une valeur élevée pour le bronze hexagonal $Sn_{0,19}WO_3$ (proche de celui observé pour α-SnF_2), indiquant un caractère très ionique pour Sn(II). Le **tableau II-15** permet de comparer les paramètres obtenus avec ceux d'autres composés. La valeur de l'éclatement quadrupolaire Δ est également proche de celle mesurée pour α-SnF_2.

Tableau II-15 : *Paramètres Mössbauer à 78 K de quelques composés*

Composé	δ* (mms^{-1})	Δ (mms^{-1})
SnO	2,70	1,33
$Sn_{0,19}WO_3$	3,38	1,41
α-SnF_2	3,51	1,60

* : Les valeurs de δ sont relatives à $BaSnO_3$.

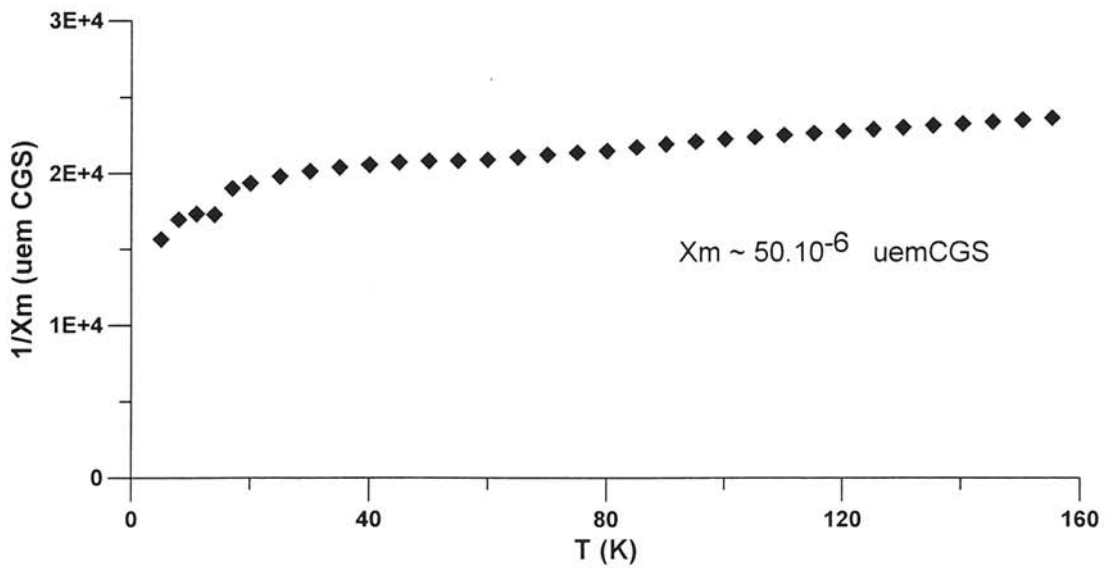
Le bronze $Sn_{0,19}WO_3$ est donc un composé où l'étain est inséré sous forme cationique Sn^{2+} le long des canaux de la structure hexagonale, et cède entièrement ses électrons au réseau hôte hex-WO_3.

b) Mesure de la susceptibilité magnétique :

Des mesures de susceptibilité magnétique χ ont été effectuées sur $Sn_{0,19}WO_3$ pour des températures variant de 5 à 160 K. Les corrections diamagnétiques ont été appliquées [32].

Les valeurs de χ restent quasi constantes avec la température et sont très faibles ($\chi_m \approx 50.10^{-6}$ uemCGS, **figure II-41**), caractérisant ainsi un paramagnétisme de Pauli. Comme beaucoup de bronzes hexagonaux de tungstène à taux d'insertion élevés [18,33-35], $Sn_{0,19}WO_3$ semble donc être un bon conducteur métallique. Ceci est en parfait accord avec le résultat précédent.

Figure II-41 : *Mesure de susceptibilité magnétique pour $Sn_{0,19}WO_3$*

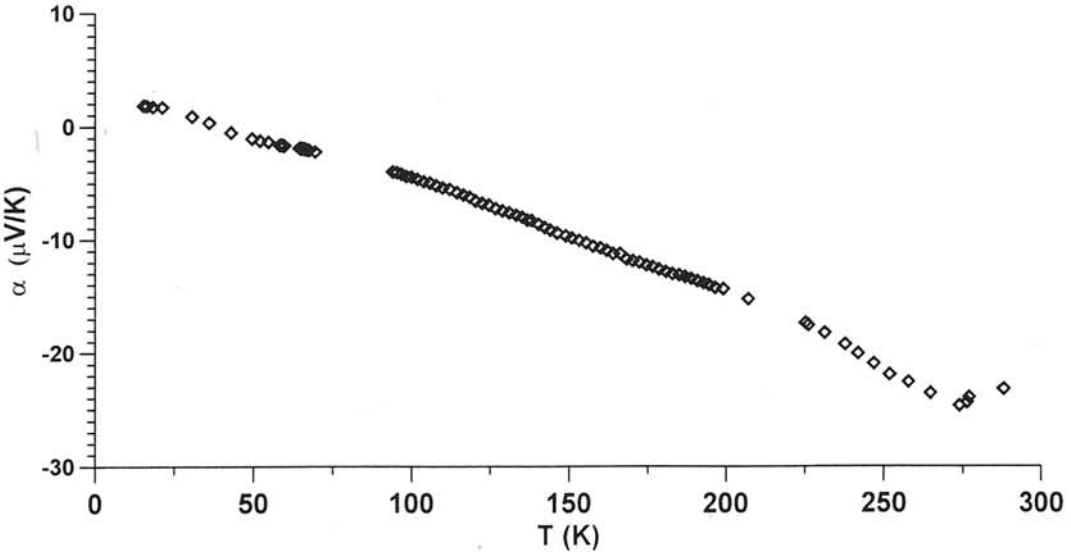


c) Mesures de conductivité et effet Seebeck :

Le pouvoir thermoélectrique α est négatif, indiquant que les porteurs sont des électrons. Sa valeur absolue croît avec la température et atteint 25 μV à 300 K **(figure II-42)**.

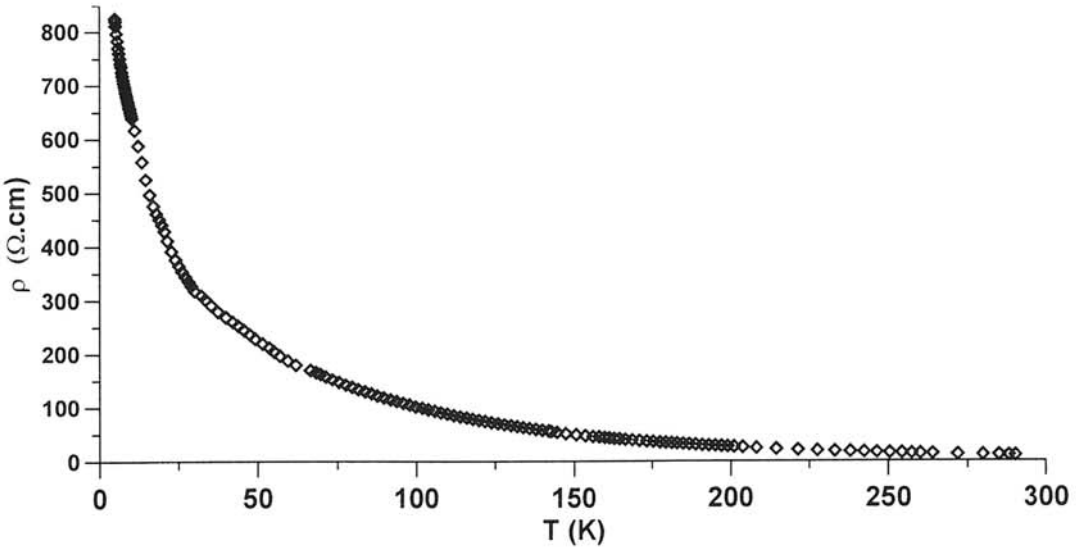
Ces résultats corroborent donc ceux obtenus en magnétisme, et confirment bien que $Sn_{0,19}WO_3$ est un conducteur métallique.

Figure II-42 : *Variation du pouvoir thermoélectrique de $Sn_{0,19}WO_3$ en fonction de la température*



Les mesures de conductivité ont été réalisées selon la méthode des quatres pointes alignées sur une pastille non frittée. Les variations de la résistivité en fonction de la température sont données à la **figure II-43**.

Figure II-43 : *Evolution thermique de la résistivité pour $Sn_{0,19}WO_3$*



Alors que l'étude de la susceptibilité magnétique et celle du coefficient Seebeck suggèrent un comportement métallique, la variation thermique et la valeur de la résistivité électrique à basse température ne sont pas celles attendues pour un métal.

En effet, la pastille n'étant pas frittée, une résistance importante apparaît aux joints de grains.

Par ailleurs, l'obtention de poudres à basse température pourrait entraîner un certain gradient de concentration en espèces intercalées. Ceci augmenterait la fluctuation aléatoire du potentiel électrostatique résultant d'une distribution aléatoire des ions Sn^{2+} et pourrait entraîner un phénomène de localisation d'Anderson.

Il sera nécessaire d'améliorer la compacité des pastilles afin d'effectuer des mesures de conductivité exploitables.

II-4-4- Conclusion sur la préparation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 :

L'intercalation d'étain au sein de la variété hexagonale du trioxyde de tungstène obtenu au cours de cette étude a été réalisée grâce à l'utilisation de dérivés organostanniques. Jusqu'à présent, seule à notre connaissance l'intercalation du lithium avait fait appel à une technique semblable.

La réaction n'a entraîné aucun changement structural notable : la réduction-intercalation est donc topotactique.

Diverses compositions ont été obtenues en fonction des dérivés stanniques utilisés et des conditions de réaction, les taux d'insertion pouvant atteindre des valeurs importantes allant jusqu'à 0,2.

La résonance Mössbauer montre que dans $Sn_{0,19}WO_3$ l'étain est exclusivement sous forme Sn(II), avec un très fort caractère ionique. Il cède donc la quasi-totalité de ses électrons au tungstène, ce qui explique les propriétés métalliques du bronze, observées grâce à l'étude magnétique et à la mesure du pouvoir thermoélectrique. Toutefois, la variation thermique de la résistivité électrique semble fortement affectée par des phénomènes de joints de grain et une certaine inhomogénéité naturelle pour des matériaux préparés par chimie douce.

Il serait désormais intéressant d'étendre cette méthode à d'autres cas, comme par exemple celui des dérivés organiques du cuivre.

II-5- CONCLUSION SUR L'ETUDE DES OXYDES DE TUNGSTENE :

L'affinement des conditions de préparation des bronzes hexagonaux $(NH_4)_xWO_3$ ($x < 0,33$) par réduction d'un hydrate de tungstène et d'ammonium approprié nous a permis d'obtenir des composés avec divers taux d'insertion en cation, notamment des taux plus faibles que ceux rapportés dans la littérature. Nos résultats confirment cependant l'existence d'une limite inférieure pour ce taux de cations insérés située autour de $x = 0,05$ environ. Une étude structurale a montré que les bronzes d'ammonium étaient isotypes des bronzes de tungstène et de potassium jadis étudiés par Magnéli.

Nous avons ensuite procédé à la destruction *in situ* des ions ammoniums contenus au sein de la structure par le dioxyde d'azote, selon la méthode décrite précédemment. Une comparaison avec la réaction similaire avec l'oxygène a montré la plus grande réactivité de NO_2 vis-à-vis des ions NH_4^+, autorisant ainsi une réaction à température plus basse donc plus favorable à l'obtention de phases métastables.

La désintercalation totale des ions ammoniums par le dioxyde d'azote ne s'accompagne pas de changement structural : la réaction est topotactique, et mène au même oxyde final hex-WO_3 quel que soit le taux de cations initialement présents au sein du bronze.

L'obtention d'un oxyde de tungstène hexagonal nous a conduit à envisager l'intercalation topotactique d'espèces nouvelles telles que l'étain. Pour celà, nous avons utilisé des composés organostanniques qui permettent une réduction partielle du tungstène simultanément à l'insertion des cations. Des bronzes Sn_xWO_3 ont ainsi été préparés, certains présentant des taux x élevés. La résonance Mössbauer nous a permis de montrer que l'étain était au degré d'oxydation (+II). L'étude des propriétés électriques révèle un comportement de type métallique.

Cette première application de la méthode de destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote a donc montré tout l'intérêt de cette réaction pour mener à une désintercalation totale et topotactique de ces cations, afin d'obtenir des structures éventuellement métastables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - L. Seguin, *Thèse de Doctorat, Université de Picardie*, Juillet 1994.

[2] - Antiparallel dipole arrangement in tungsten trioxide, R. Ueda, J. Kobayashi, *(indéterminé)*.

[3] - The orthorhombic phase of WO_3, E. Salje, *Acta Crist.* **31** (1977), 574-577.

[4] - An electron microscope study of tungsten oxides in the composition range $WO_{2.90}$-$WO_{2.72}$, R. Pickering, R.J. Tilley, *J. Solid State Chem.* **16** (1976), 247-255.

[5] - Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **7** (1953), 315-324.

[6] - Thermal decomposition of ammonium tungsten bronze, J. Blusdka, P. Bezdicka, I. Jakubec, *J. Solid State Chem.* à paraître.

[7] - Hydrogen and alkali bronzes of hexagonal tungsten (VI) oxide, B. Schlasche, R. Schöllhorn, *Revue de Chimie Minérale* **19** (1982), 534-544.

[8] - Hexagonal tungsten trioxide and its intercalation chemistry, K.H. Cheng, A.J. Jacobson, M.S. Whittingham, *Solid State Ionics* **5** (1981), 355-358.

[9] - A new tungsten trioxide hydrate, $WO_3.1/3H_2O$: preparation, characterization and crystallographic study, B. Gérand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **38** (1981), 312-320.

[10] - Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, B. Gérand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **29** (1979), 429-434.

[11] - B. Gérand, *Thèse de Doctorat, Université de Picardie*, Mai 1984.

[12] - A novel supermetastable WO_3 phase, L. Seguin, M. Figlarz, J. Pannetier, *Solid State Ionics* **63-65** (1993), 437-441.

[13] - Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible intercalation into its framework, J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, à paraître.

[14] - Two new metastable WO_3 phases with cubic ReO_3-type and orthorhombic $WO_3.1/3H_2O$-type structure, L. Seguin, B. Gérand, F. Portemer, M. Figlarz, *Soft Chemistry Routes to New Materials, International Symposium, Nantes* (1993), 217-218.

[15] - A new tungsten oxide with 3D tunnels : WO_3 with the pyrochlore-type structure, A. Coucou, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **28-30** (1988), 1762-1765.

[16] - On the lacunar structure of pyrochlore-type WO_3, A. Coucou, A. Drouiche, M. Figlarz, M. Touboul, G. Chevrier, *J. Solid State Chem.* **99** (1992), 283-289.

[17] - Une nouvelle forme de trioxyde de tungstène : les oxydes WO_3 et $WO_3.0,5H_2O$ à structure pyrochlore, R. Nedjar, M.M. Borel, M. Hervieu, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988), 91-97.

[18] - New lithium, ammonium and tin tungsten bronzes prepared hydrothermally, T.E. Gier, D.C. Pease, A.W. Sleight, T.A. Bither, *Inorg. Chem.* **7** (1968), 1646-1647.

[19] - Preparation and characterization of a hexagonal ammonium tungsten bronze phase $(NH_4)_xWO_3$, P.G. Dickens, A.C. Halliwell, D.J. Murphy, M.S. Whittingham, *Transactions of the Faraday Soc.* **67** (1971), 794-800.

[20] - Un nouveau procédé de Chimie Douce : destruction in situ des ions ammoniums par NO_2, S. Petit, J.-P. Doumerc, J.-C. Grenier, T. Séguelong, M. Pouchard, *C.R. Académie des Sciences* **321,II b** (1995), 37-41.

[21] - D. Pornin, *Rapport de stage BTS*, 1996.

[22] - What is behind tungsten blue oxides?, H.-J. Lunk, M. Salmen, D. Heideman, *Refractory Metals and Hard Materials* **12** (1994), 17-26.

[23a] - Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and WO_3,xH_2O tungsten trioxides hydrates, M.F. Daniel, B. Desbat, J.-C. Lassègues, B. Gérand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **67** (1987), 235-247.

[23b] - Infrared spectroscopic study of sputtered tungsten oxide films, J.-L. Paul, J.-C. Lassègues, *J. Solid State Chem.* **106** (1993), 357-371.

[24] - Fullprof, J. R. Carjaval, Institut Laue-Langevin.

[25] - A structural study of the hexagonal potassium tungsten bronze $K_{0.26}WO_3$, M.F. Pye, P.G. Dickens, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979), 1397-1402.

[26] - New oxides in the WO_3-MoO_3 system, M. Figlarz, *Progress in Solid State Chem.* **19** (1989), 1-46.

[27] - Ammonium ion motions in the hexagonal tungsten trioxide framework : a ^1H NMR study of $(NH_4)_xWO_3$, R.C.T. Slade, P.G. Dickens, D.A. Claridge, D.J. Murphy, T.K. Halstead, *Solid State Ionics.* **38** (1990), 201-206.

[28] - An NMR study of ionic motion in ammonium tungsten bronze, L.D. Clark, M.S. Whittingham, R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **5** (1972), 487-493.

[29] - Cubic and hexagonal tin tungsten bronzes synthesized from peroxo-polytungstic acid, X.L. Xu, J.R. Günter, *Solid State Ionics* **74** (1994), 1-3.

[30] - Crystal structure of a hexagonal tin tungsten bronze prepared by a mild reaction, X.L. Xu, H.W. Schmalle, J.R. Günter, *Solid State Ionics* **76** (1995), 221-228.

[31] - Powder Diffraction Files on CD-ROM, *J.C.P.D.S.* **41-1445**.

[32] - Tables Landolt-Börnstein, vol. 2, Springer-Verlag, (1966).

[33] - Electrical resistivity of hexagonal tungsten bronzes, A.R. Aristimuno, H.R. Shanks, G.C. Danielson, *J. Solid State Chem.* **32** (1980), 245-247.

[34] - Normal and superconducting properties of Cs_xWO_3, M.R. Skokan, W.G. Moulton, R.C. Morris, *Physical Review B* **20,9** (1979), 3670-3677.

[35] - Conduction properties of the hexagonal tungsten bronze, Rb_xWO_3, R.K. Stanley, R.C. Morris, W.G. Moulton, *Physical Review B* **20,5** (1979), 1903-1914.

III- CAS D'UNE STRUCTURE LAMELLAIRE : LES VANADYLE-VANADATES D'AMMONIUM

III-1- INTRODUCTION :

Après avoir démontré l'efficacité de la méthode de destruction des ions ammoniums sur un composé comportant une structure à tunnels, il nous a paru intéressant de l'appliquer à une structure lamellaire. Notre choix s'est porté sur une famille de composés dont la préparation et la structure sont connues depuis longtemps : il s'agit des vanadyle-vanadates d'ammoniums $(NH_4)_2V_3O_8$ constitués de feuillets dont la cohésion est maintenue par les ions ammoniums.

Des essais ont aussi été effectués sur un dérivé phosphaté du vanadyle vanadate en collaboration avec le Laboratoire des Fluorures du Mans : il s'agit de $(NH_4)_2V_2PO_8$, pour lequel un atome de vanadium (+V) sur deux est remplacé aléatoirement par un atome de phosphore (+V), et dont la structure est très proche de celle du composé non phosphaté.

Pour les structures 3D à tunnels, nous avons vu précédemment que le réseau pouvait être conservé lors de la désintercalation totale des ions ammoniums. Toutefois, dans le cas d'une structure lamellaire (2D), les cations NH_4^+ jouent le rôle de pilier et maintiennent la cohésion entre les feuillets.

Nous chercherons donc, après avoir étudié les effets d'une désintercalation totale sur la structure, la possibilité de conserver la structure de départ par une oxydation ménagée.

III-2- PREPARATION ET CARACTERISATION DU VANADYLE-VANADATE D'AMMONIUM $(NH_4)_2V_3O_8$:

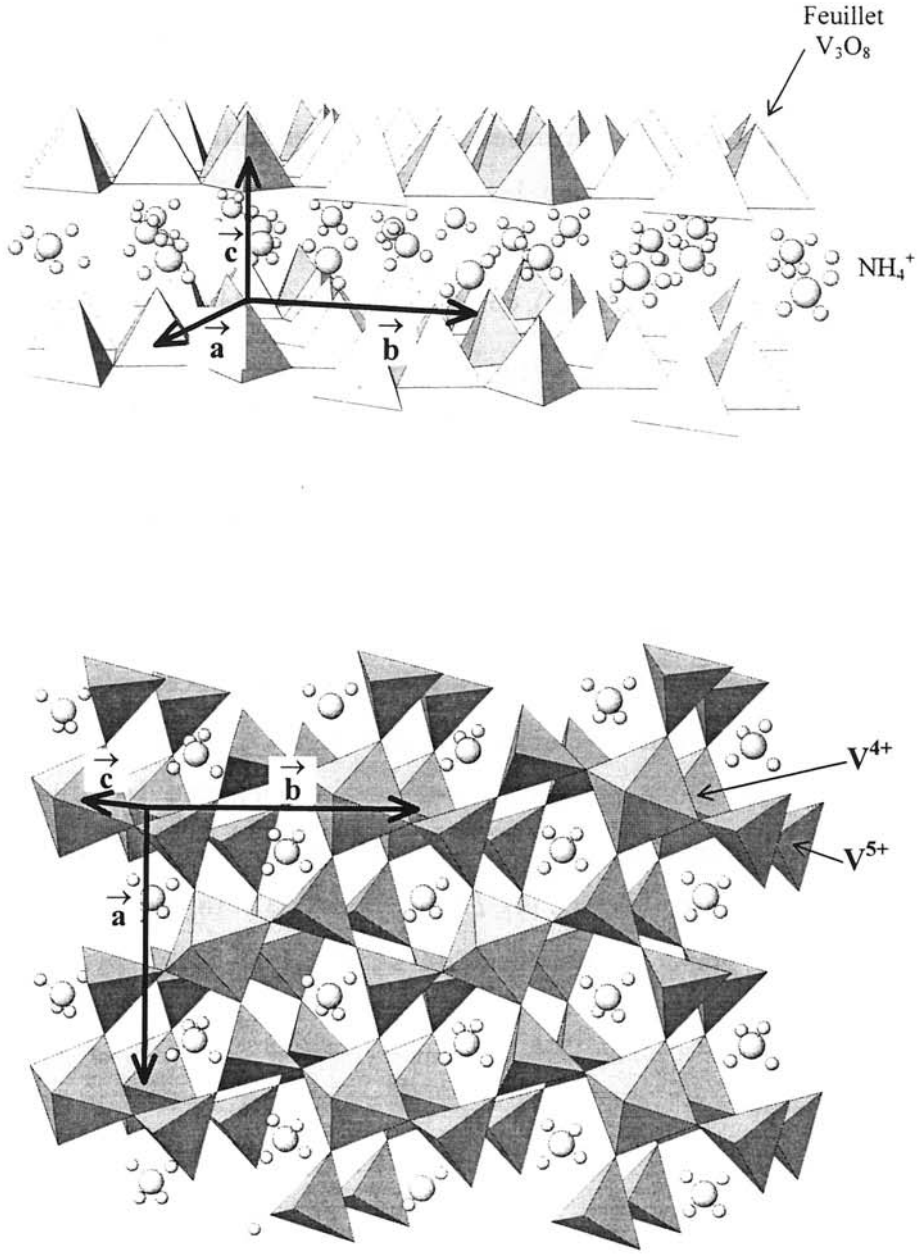
Les vanadyle-vanadates de type $K_2V_3O_8$ ont été décrits par divers auteurs [1,2]. Les conditions de préparation du composé ammonié analogue, d'abord décrit comme un "hydrate noir de vanadium" [3] ont été mises au point il y a une trentaine d'années [4].

Cette préparation fait intervenir la réduction en milieu aqueux du pentoxyde de vanadium V_2O_5 (Ventron 99,8 %) par la poudre de zinc (Prolabo 99,98 %) en présence d'un excès de chlorure d'ammonium (Fluka 99,5 %). Le mélange est chauffé au reflux sous atmosphère inerte pour éviter la formation du composé $NH_4V_3O_8$ de couleur orange, où le vanadium est exclusivement au degré d'oxydation (+V), au lieu du degré moyen (+4,66) pour les vanadyle-vanadates $A_2V_3O_8$. La durée de réaction est de 24 heures environ. Le produit est ensuite filtré sur verre fritté n° 3 et séché sous vide primaire. Le composé obtenu se présente sous forme d'une poudre noire assez fine.

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique nous indiquent la présence de la phase quadratique recherchée $(NH_4)_2V_3O_8$, et l'absence de phase parasite. Les paramètres cristallins (a = 8,88 Å, c = 5,56 Å, groupe d'espace : P4bm) sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. L'ATG et le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl corroborent la composition chimique.

La structure du vanadyle-vanadate d'ammonium $(NH_4)_2V_3O_8$ a déjà été résolue sur monocristal [5]. C'est une structure formée de feuillets "V_3O_8" dont la cohésion est maintenue par les ions NH_4^+; celle-ci est représentée à la **figure III-1**. Chaque feuillet est formé d'un enchaînement de pyramides à base carrée (VO_5) contenant les atomes V^{4+} liés par les sommets à des tétraèdres (VO_4) contenant les atomes V^{5+}.

Figure III-1 : *Structure de $(NH_4)_2V_3O_8$*



La préparation de $(NH_4)_2V_3O_8$ par réduction à l'aide de la poudre de zinc est relativement longue. Afin d'éviter la formation de $NH_4V_3O_8$ souvent observée et d'obtenir une réaction plus rapide, nous avons mis au point une méthode de préparation utilisant le borohydrure de sodium en solution aqueuse [6] .

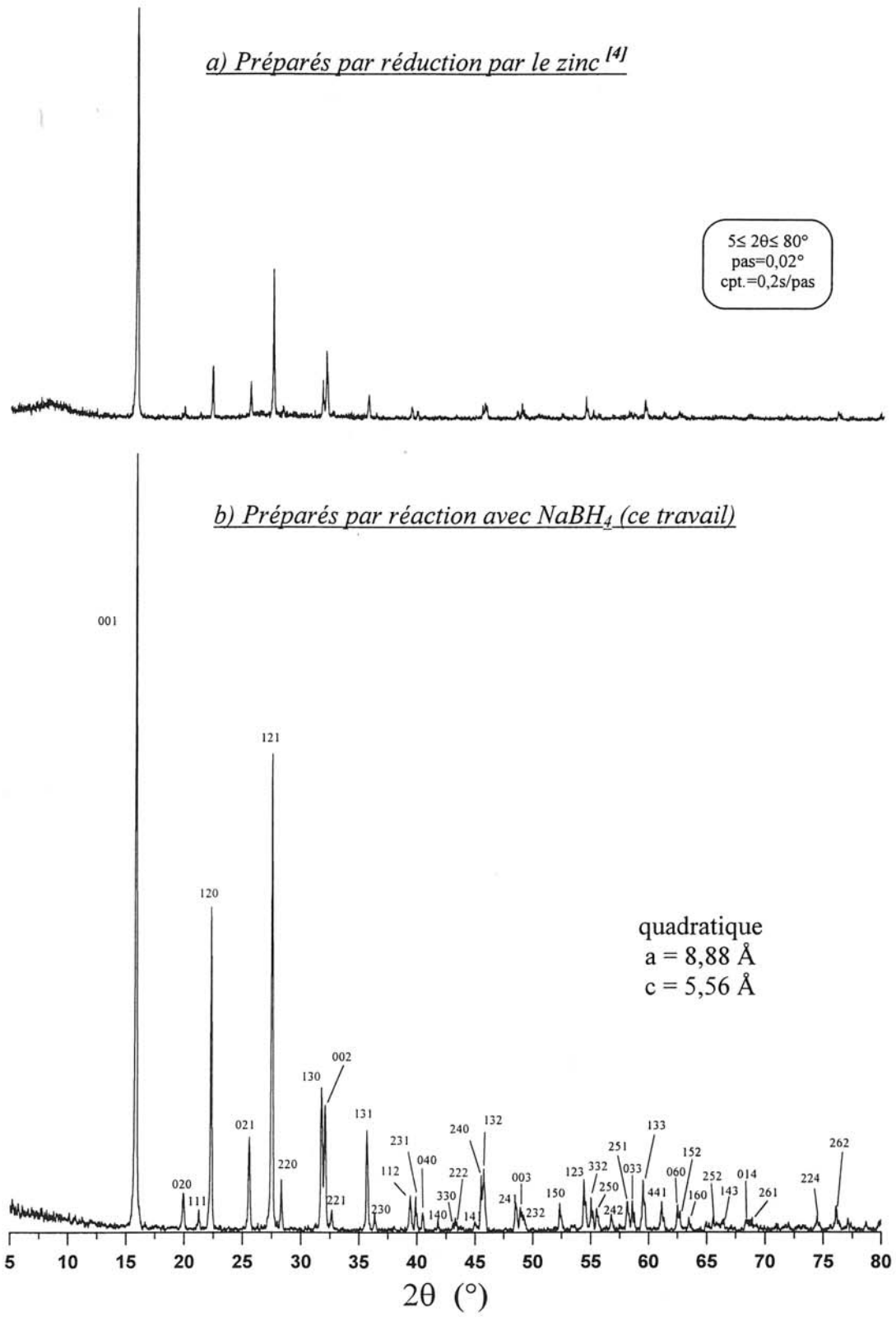
Les conditions de réaction et le montage réactionnel sont décrits en annexe. Les quantités de borohydrure de sodium (Fluka 97 %), calculées selon la réaction ci-dessous, sont préalablement mises en solution en milieu alcalin stabilisant, et sont ajoutées à la solution contenant le pentoxyde de vanadium et un excès de chlorure d'ammonium, le pH de la solution étant ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M (Carlo Erba), comme l'ont suggéré Manthiram et al [7].

$$\mathbf{12\ V_2O_5 + 16\ NH_4^+ + BH_4^- + 7\ H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 15\ H^+ + 8\ (NH_4)_2V_3O_8}$$

Cette deuxième méthode de préparation mène à des durées de réaction nettement plus courtes (environ 1 heure au lieu d'une journée), bien que la réaction soit réalisée à température ambiante plutôt qu'à 100°C. Par ailleurs, les produits ainsi préparés sont plus homogènes et plus finement divisés. Ils sont donc susceptibles d'être plus réactifs pour les réactions ultérieures. Les diffractogrammes X analogues à ceux des produits obtenus par la méthode précédente révèlent une meilleure cristallinité des poudres (**figure III-2**), et montrent l'absence d'impuretés décelables en diffraction X.

Les diverses analyses (ATG, dosage chimique et microsonde) effectuées sur les composés ainsi préparés permettent de vérifier que l'on a bien obtenu la phase recherchée.

Figure III-2 : *Diffractogrammes X des vanadyle-vanadates d'ammonium*



III-3- ANALOGUE PHOSPHATE $(NH_4)_2V_2PO_8$:

La préparation et les caractérisations structurales et chimiques d'un composé analogue à $(NH_4)_2V_3O_8$ dans lequel un atome P^{5+} a remplacé un atome V^{5+} ont été effectuées au Laboratoire des Fluorures du Mans dans l'équipe du Professeur G. Férey [8].

La structure est très proche de celle du dérivé non phosphaté : la phase est quadratique (a = 8,629 Å, c = 5,648 Å, groupe d'espace : P4), et les sites tétraédriques sont aléatoirement occupés par les atomes V^{5+} ou P^{5+} (voir **figure III-1**).

Une ATG a permis de comparer les stabilités thermiques de ces deux composés sous oxygène. L'introduction de phosphore dans ces phases stabilise la structure de manière importante, comme le montrent les températures de décomposition, 110°C pour $(NH_4)_2V_3O_8$, et 280°C pour $(NH_4)_2V_2PO_8$.

III-4- TRAITEMENT PAR NO_2 :

Les deux composés ont été soumis au traitement par NO_2 dans des conditions de réaction variables, notamment la température et la dilution du gaz réactif afin d'étudier la destruction totale ou partielle des ions ammoniums. Ces conditions de traitement sont récapitulées dans le **tableau III-1**.

Il est à noter que la réaction du dioxyde d'azote sur ces composés peut être très violente, comme par exemple dans le cas de $(NH_4)_2V_3O_8$ à 170°C, où la réaction est instantanée. De plus, celle-ci est fortement exothermique, comme le laissaient prévoir les données thermodynamiques (chapitre I), et la température, bien que mesurée *in situ* est probablement inférieure à la température atteinte réellement par l'échantillon, compte tenu de la capacité thermique de la gaine du thermocouple.

L'attaque des ions NH_4^+ par le dioxyde d'azote peut être suivie en observant l'évolution de la couleur du composé qui est corrélée simplement au degré d'oxydation moyen du vanadium. Le dégagement brusque d'importantes quantités de vapeur d'eau qui se condense sur les parties froides du montage en Pyrex est aussi un moyen simple de détecter le commencement de la réaction.

Le courant de dioxyde d'azote est remplacé par un balayage d'argon avant le refroidissement, ceci afin d'évacuer une partie de l'eau formée lors de la réaction.

La diffraction des rayons X par les poudres obtenues permet de vérifier la conservation ou non de la structure de départ.

Tableau III-1 : *Conditions de traitement des vanadyle-vanadates par NO_2*

Echantillon	Nature du gaz	Température de réaction (°C)	Durée de réaction	Diffraction X
385B / "V_3"	NO_2 dilué N_2	0 → 10*	0 h 10	Conservation de structure
82 / "V_3"	NO_2 dilué Ar	20	2 h	amorphe
130 / "V_3"	NO_2 dilué Ar	80	0 h 20	amorphe
385 / "V_3"	NO_2 pur	15 → 40	0 h 30	α-V_2O_5 mal cristallisé
384 / "V_3"	NO_2 pur	35 (→ 110)	0 h 10	α-V_2O_5
81 / "V_3"	NO_2 pur	50-120	0 h 40	α-V_2O_5
77 / "V_3"	NO_2 pur	170	1 h 15	α-V_2O_5
OCY38B / "V_2P"	NO_2 dilué O_2	30	5 h	Conservation de structure**
OCY63 / "V_2P"	NO_2 pur	60 → 150	3 h	amorphe***
NIN203 / "V_2P"	NO_2 pur	200-270	1 h	type α-V_2O_5 mal cristallisé

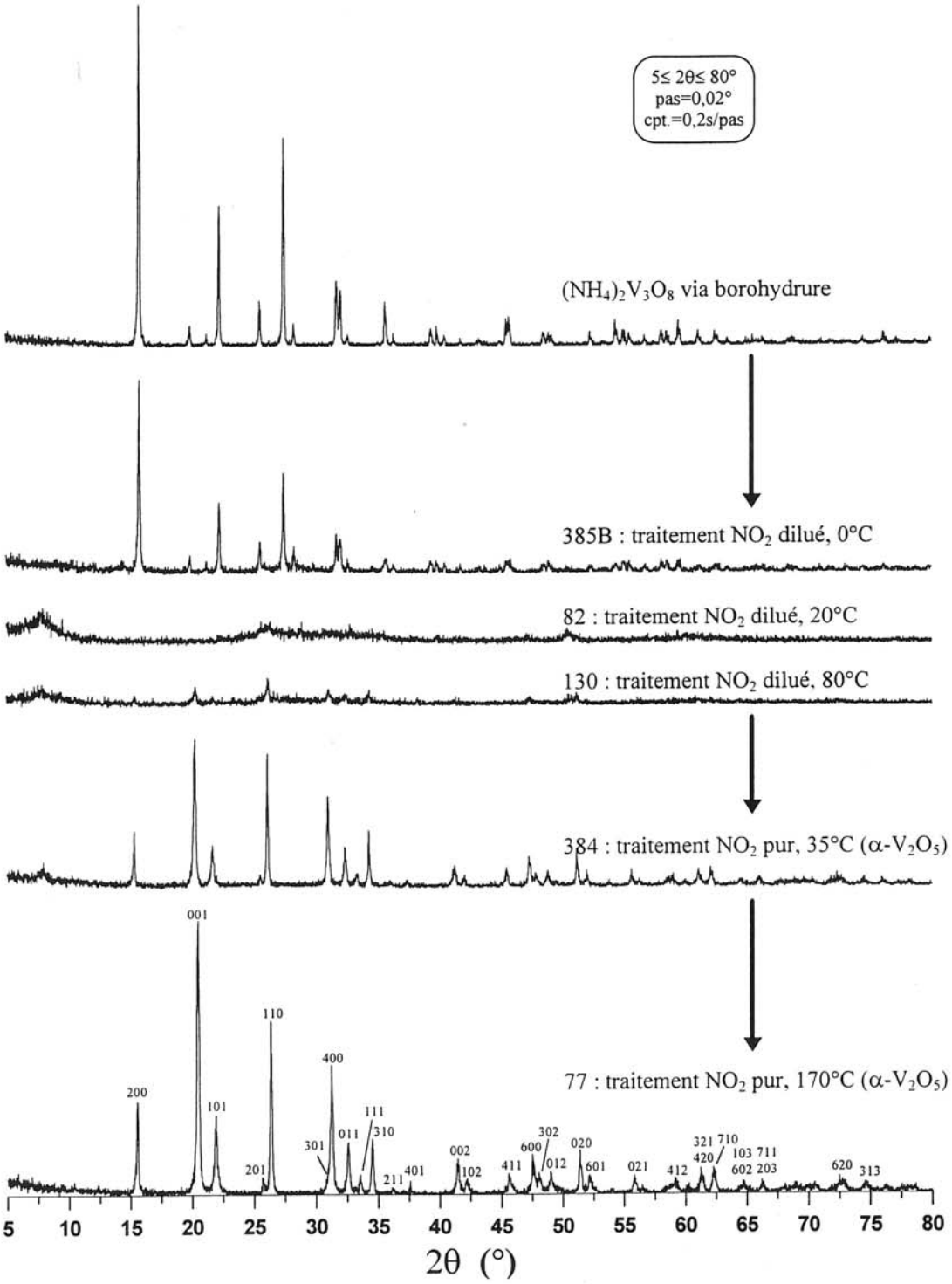
* : Montage utilisé en configuration "filtrante" (voir I), immergé dans un bain de glace (~20 l).
** : Il semblerait toutefois que l'on observe une **diminution importante** (voire une disparition) **de la raie 001**. De même que dans le cas des composés non phosphatés, le départ des ions ammoniums a une influence sur la périodicité de la structure selon l'axe c.
*** : On note seulement la présence des raies 001 et 002 du composé de départ (**figure III-4**).

Comme le montre la **figure III-3**, les composés traités aux températures les plus élevées (T > 40°C environ) par le dioxyde d'azote pur mènent à des diffractogrammes X proches de celui de la phase stable du pentoxyde de vanadium (éventuellement phosphaté).

En revanche, une réaction à plus basse température et en utilisant un réactif dilué permet d'obtenir des phases soit amorphes, soit présentant une structure identique à celle du composé de départ (**figures III-3** et **III-4**).

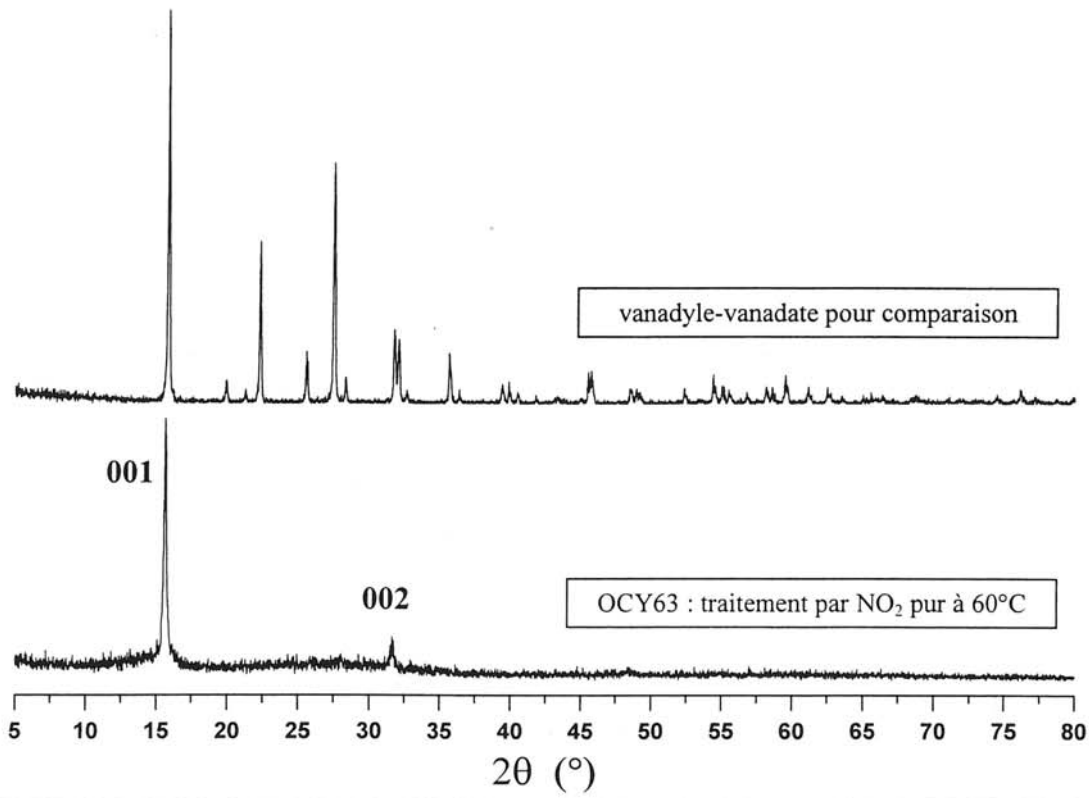
Quelques échantillons amorphes aux rayons X ont été étudiés par diffraction électronique. Les observations confirment cet état amorphe.

Figure III-3 : *Evolution des diffractogrammes X du vanadyle-vanadate traité par NO_2*



Pour le dérivé phosphaté traité à 30°C, la diffraction X montre une analogie avec la structure initiale, mais avec une diminution importante de l'intensité de la raie 001. Par ailleurs, la conservation des seules raies 001 et 002 uniquement pour l'échantillon OCY63 (**figure III-4**) montre que la périodicité selon c est conservée, mais ne l'est pas selon les directions perpendiculaires, ce qui laisse envisager l'existence d'une phase de type turbostratique.

Figure III-4 : *Diffractogrammes X de composés phosphatés traités par NO_2*



En conclusion, la réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums contenus dans les phases traitées a permis dans des conditions douces d'éliminer partiellement ces cations de manière topotactique.

Pour des températures de réaction plus importantes apparaît un désordre entre les feuillets successifs de la structure, puis une amorphisation totale, avant l'obtention de la phase stable de l'oxyde.

On note aussi une influence importante de la dilution du gaz réactif dans l'argon. En effet, les composés montrant une conservation de la structure de départ ont été obtenus seulement en utilisant du dioxyde d'azote dilué dans l'argon ou dans l'azote.

III-5- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES :

III-5-1- Vanadyle-vanadates :

Une analyse thermogravimétrique sous oxygène a été effectuée pour la plupart des produits traités par NO_2. Le composé obtenu après ATG est α-V_2O_5, caractérisé par diffraction X, et a été pris comme référence massique.

Les thermogrammes donnés à la **figure III-5** montrent la présence de deux pertes de masse. La première, notée Δm_1, est observée pour des températures inférieures à 100°C. Elle est attribuée à l'élimination d'eau d'hydratation formée au cours de la réaction avec le dioxyde d'azote. Le **tableau III-2** regroupe les résultats obtenus par ATG.

Tableau III-2 : *Etude thermogravimétrique de quelques échantillons traités par NO_2*

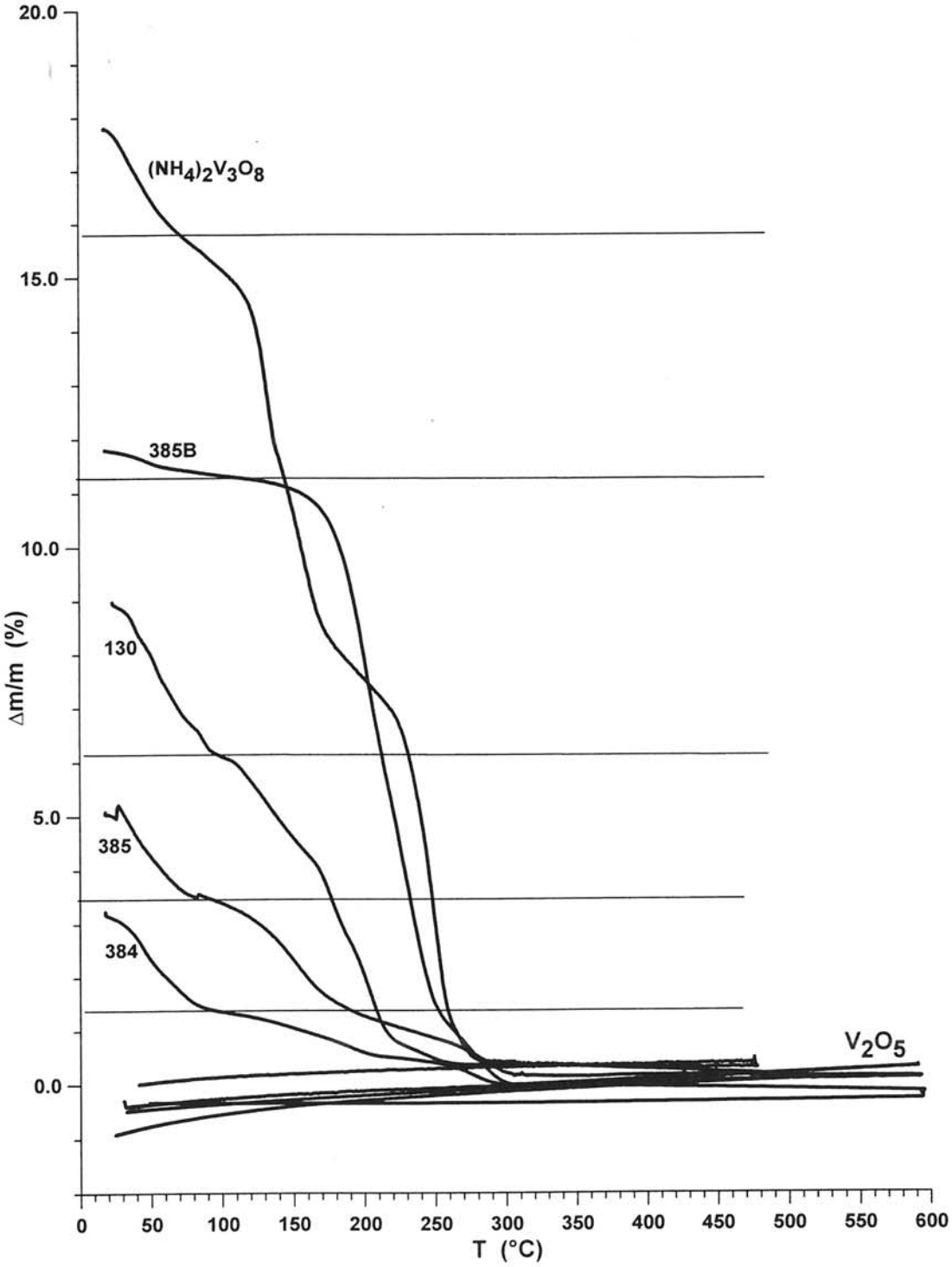
Ech.	Préparation	Pertes de masse (%)*	
		Δm_1**	Δm_2***
128	non traité	2,0	15,9
385B	0 °C / NO_2 dilué	0,5	11,3
130	80 °C / NO_2 dilué	2,8	6,2
385	15 °C / NO_2 pur	1,5	3,5
384	35 °C / NO_2 pur	1,8	1,4

* : Données par rapport à la masse finale de référence correspondant à α-V_2O_5.
** : Δm_1 est attribuée au départ d'eau d'hydratation ($T \leq 100$°C environ).
*** : Δm_2 est la perte de masse intervenant après Δm_1.

Les échantillons pour lesquels on observe une conservation de la structure du produit de départ lors de la réaction avec NO_2 (385B) présentent une perte de masse importante par rapport aux échantillons traités plus longtemps et de structure voisine de celle de α-V_2O_5, les échantillons amorphes constituant un cas intermédiaire.

L'ATG montre donc que les changements structuraux éventuels subis par le vanadyle-vanadate lors du traitement par le dioxyde d'azote sont liés au taux d'espèces restant entre les feuillets de la structure.

Figure III-5 : *Thermogrammes sous O_2 des vanadyle-vanadates traités par NO_2*



Une étude par microsonde Castaing a permis de déterminer le rapport atomique N/V des échantillons traités par le dioxyde d'azote et, par différence, le taux d'ions NH_4^+ ayant disparu par réaction avec NO_2. Ces résultats sont regroupés dans le **tableau III-3**.

Tableau III-3 : *Analyse par microsonde Castaing des vanadyle-vanadates avant et après traitement par NO_2*

Ech.	Nombre de mesures	N/V
128	30	0,68 ± 0,02*
385	44	0,00
384	35	0,00
130	50	0,00
385B	30	0,41 ± 0,03

* : Le taux théorique est N/V = 0,67

Une comparaison entre les résultats de l'étude thermique et ceux obtenus par microsonde pour l'échantillon 385B permet de vérifier le bon accord entre les deux techniques. En effet, la perte de masse en ions ammoniums (Δm_2 = 11,3 %) correspond à la formulation $(NH_4)_{1,26}V_3O_8$, avec un taux N/V = 0,42. Les résultats obtenus par microsonde nous donnent un taux N/V = 0,41 correspondant à $(NH_4)_{1,23}V_3O_8$ pour un vanadyle-vanadate partiellement désintercalé. La même remarque peut être faite à propos du vanadyle-vanadate de départ $(NH_4)_2V_3O_8$ pour lequel le taux théorique N/V = 0,67.

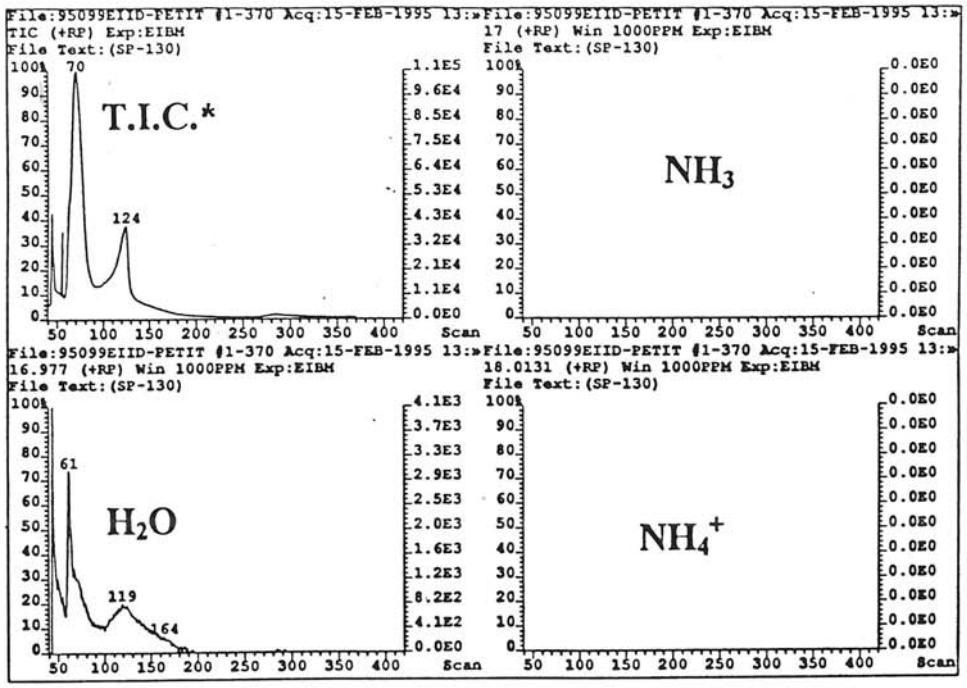
De plus, le dosage selon la méthode de Kjeldahl effectué sur les échantillons 130 et 384 ne permet pas de détecter d'ions ammoniums, confirmant ainsi les résultats obtenus par microsonde.

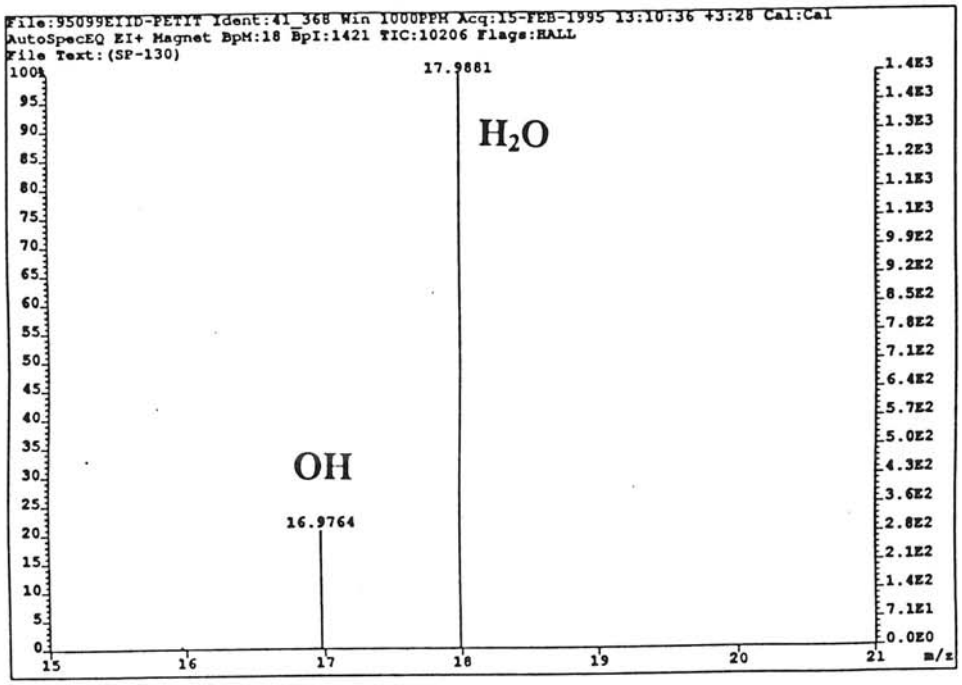
L'utilisation de la spectrométrie de masse pour quelques échantillons, et en particulier ceux amorphes, a permis de déterminer la nature des espèces présentes au sein du composé après la réaction avec le dioxyde d'azote. Le spectromètre de masse utilisé possède une haute résolution (voir annexes) lui permettant la séparation de masses très proches dans le domaine nous intéressant. Il est ainsi possible de séparer les masses de l'eau et des ions NH_4^+ (respectivement 18,015 et 18,037) et les masses du groupement OH et de l'ammoniac (respectivement 17,007 et 17,029). Les produits sont chauffés jusqu'à 650°C sous vide secondaire. Les courbes d'ionisation et le spectre sont donnés à la **figure III-6**.

Les signaux correspondants aux masses de NH_3 ou NH_4^+ sont nuls pour les deux échantillons, alors que l'on détecte une quantité importante d'eau.

On détecte cependant des traces d'oxydes d'azote en spectrométrie de masse, où la mesure débute dès l'introduction de la poudre, non dégasée au préalable. Par contre, en microsonde, le pompage sous vide est antérieur à la mesure : les molécules NO_x et N_2 sont éliminées et on ne détecte donc aucune trace d'atome N.

Figure III-6 : *Spectre de masse et courbes d'ionisation d'un échantillon amorphe (130)*





* : Courbe totale d'ionisation

III-5-2- Dérivés phosphatés :

Une étude thermogravimétrique similaire à la précédente a été effectuée dans le cas des dérivés phosphatés.

Les thermogrammes de ces produits une fois traités par NO_2 sont présentés à la **figure III-7**. Le **tableau III-4** résume les résultats obtenus par cette méthode.

Tableau III-4 : *Analyse thermogravimétrique des composés phosphatés traités par NO_2*

Ech.	Préparation	Pertes de masse (%)	
		Δm_1*	Δm_2**
$(NH_4)_2VOVPO_7$	non traité	0	16,5
OCY38B	30°C, NO_2 dilué	~20	~10
OCY63	60°C, NO_2 pur	~0	~9
NIN203	200°C, NO_2 pur	6,5	1,5

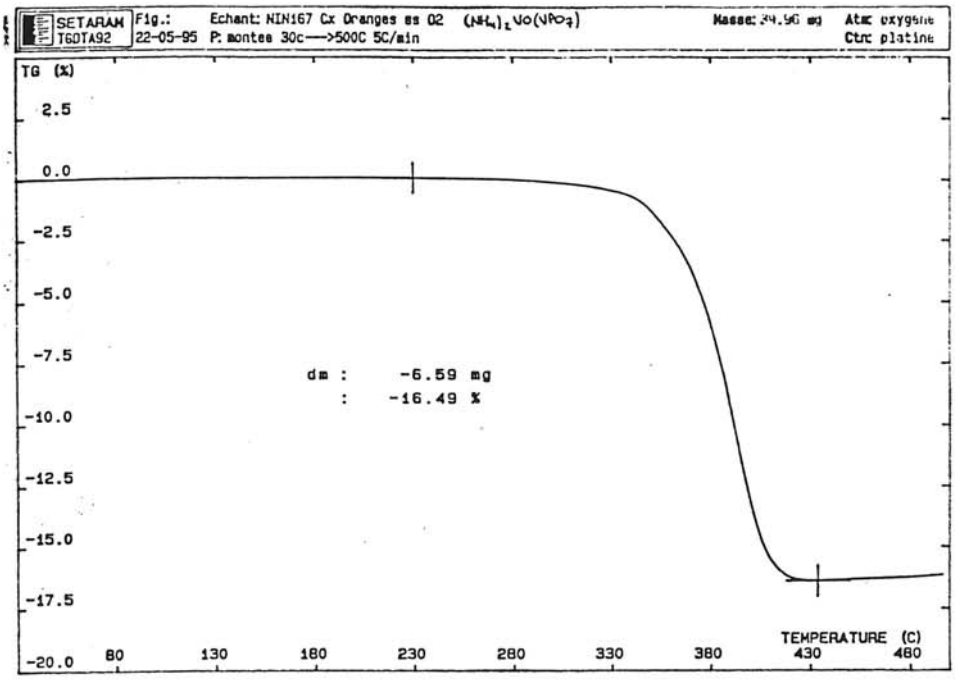
* : Δm_1 est la perte de masse observée pour des températures inférieures à celle de décomposition sous oxygène du produit de départ (280°C environ).

** : Δm_2 est la perte de masse intervenant après cette température de décomposition.

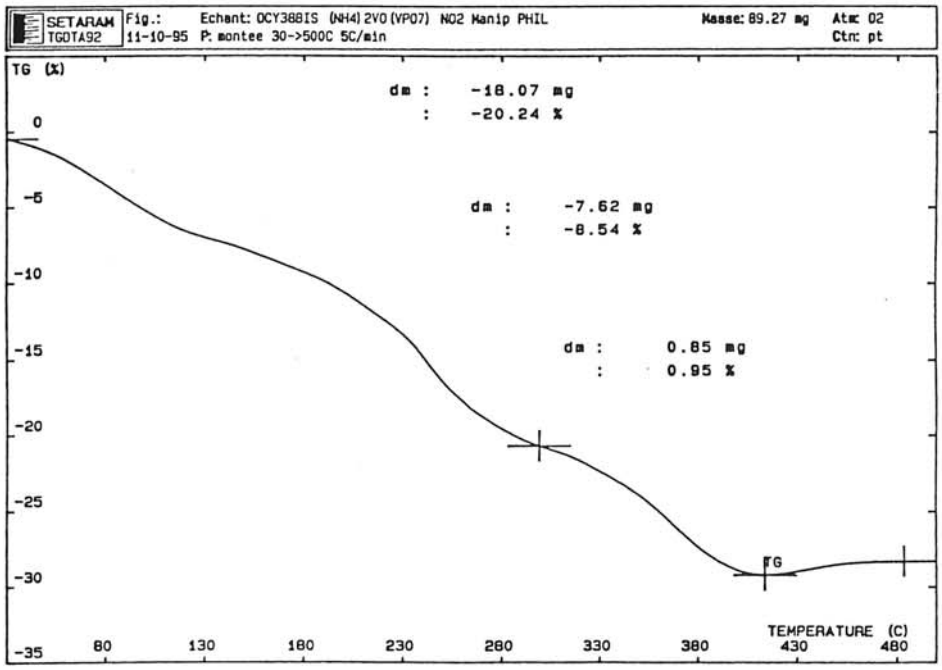
Cette étude permet de conclure que, de la même manière que pour les vanadyle-vanadates $(NH_4)_2V_3O_8$, les ions ammoniums contenus dans leurs homologues phosphatés $(NH_4)_2V_2PO_8$ sont éliminés par réaction avec le dioxyde d'azote. De même que dans le cas précédent, le taux d'ions ammoniums détruits est fonction de la température de réaction avec NO_2, mais aussi du facteur de dilution du réactif gazeux dans un gaz neutre.

Figure III-7 : *Thermogrammes sous O_2 des vanadyle-vanadates phosphatés traités par NO_2*

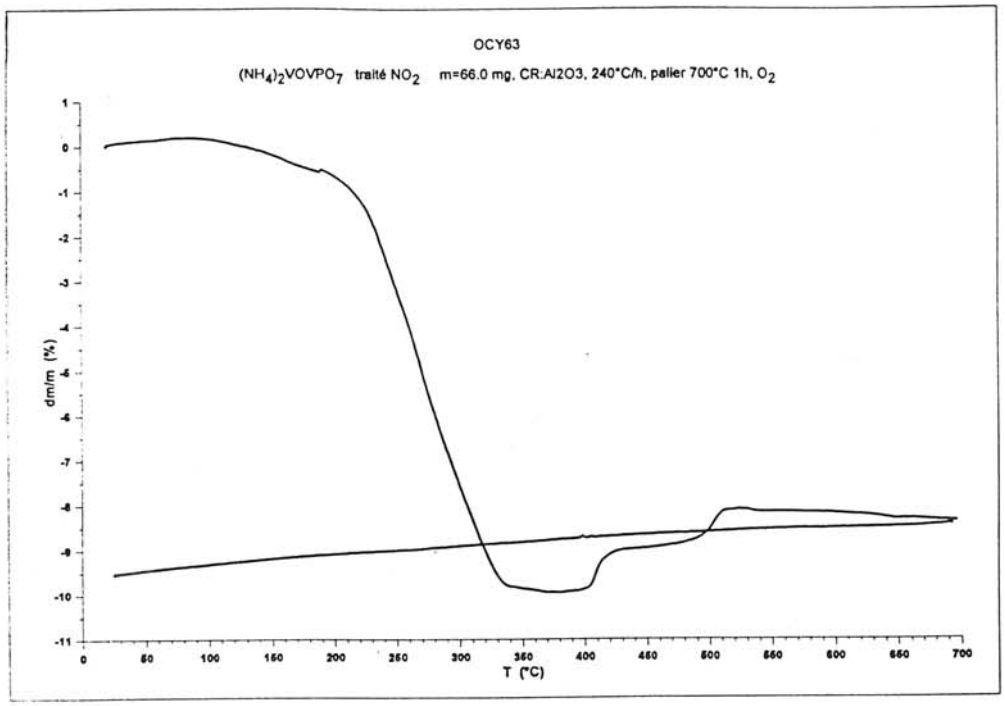
a) $(NH_4)_2V_2PO_8$



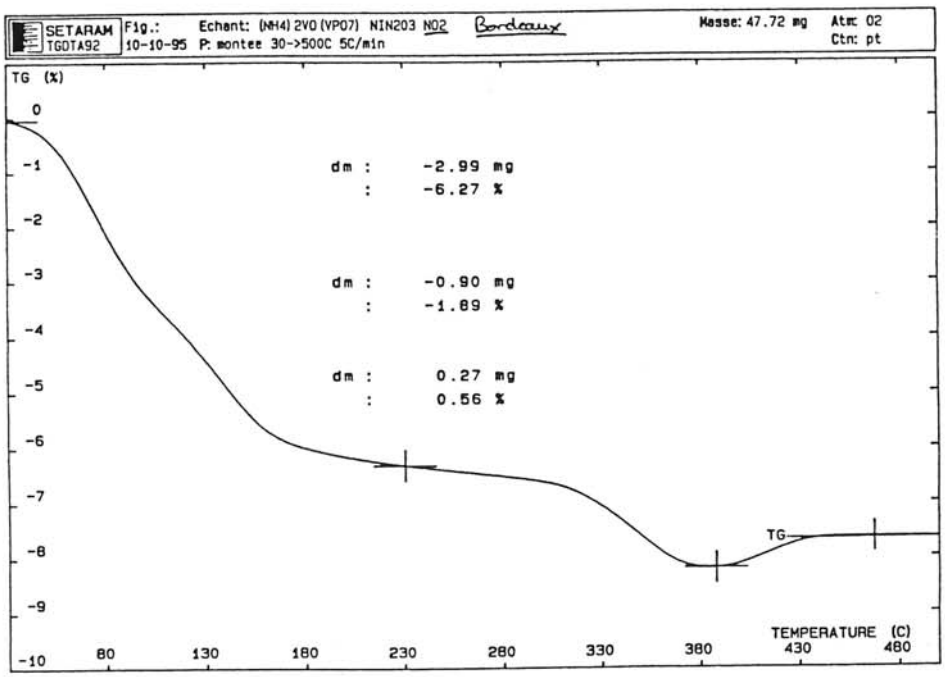
b) Traitement NO_2 dilué, 30°C



c) Traitement NO_2 pur, 60 °C



d) Traitement NO_2 pur, 200 °C



III-6- DISCUSSION :

Nous avons effectué des comparaisons entre les vanadyle-vanadates et leurs homologues phosphatés, afin de généraliser l'étude de l'action du dioxyde d'azote sur ces composés possédant des structures voisines. La **figure III-8** représente les résultats d'ATG des différents produits obtenus par traitement par NO_2 en prenant comme référence la masse du produit oxydé final stable. Nous avons reporté à titre indicatif les pertes de masse correspondant aux produits contenant encore des ions ammoniums et où le vanadium est au degré (+V) : $NH_4V_3O_8$.

Il apparaît tout d'abord une certaine similitude de comportement entre les dérivés phosphatés et non phosphatés. Pour des conditions de réaction assez douces (température modérée et NO_2 dilué), on observe en effet dans les deux cas une conservation de la structure du composé de départ liée à la présence d'ions ammoniums.

Cependant, cette observation ne peut être interprétée de manière univoque :

- ou bien le produit final est constitué d'un mélange de vanadyle-vanadate $(NH_4)_2V_3O_8$ résiduel et d'une phase amorphe, non détectable aux rayons X, exempte d'espèces ammoniées, mais partiellement hydratée, comme nous la voyons apparaître pour des conditions de traitement plus sévères (température, durée, concentration du dioxyde d'azote),
- ou bien nous sommes en présence d'une phase unique partiellement désintercalée, mais contenant toujours un nombre suffisant d'ions NH_4^+ pour assurer la stabilité du réseau. Dans cette hypothèse, les produits formés sont donc des oxydes à valence mixte (V^{4+}/V^{5+}) de la forme $(NH_4)_{2-x}V_3O_8$.

Toutefois, la première hypothèse entraînerait, pour l'échantillon 385B, la présence dans le mélange d'environ un tiers de phase amorphe, qui devrait alors être détectée en diffraction X.

Lors de la conservation de la structure, le taux d'ions NH_4^+ reste supérieur ou égal à 1 pour 3 atomes V ou P. Dans le cas des vanadyle-vanadates, cette valeur limite correspondrait donc à un tri-vanadate d'ammonium entièrement oxydé $NH_4V_3O_8$. En-deçà de ce taux d'ions ammoniums, il n'y a plus d'atome de vanadium sous forme réduite qui puisse fournir l'électron nécessaire à la réaction avec NO_2 telle qu'elle a été décrite jusqu'à présent.

Pour des conditions de réaction moins douces (température plus élevée, NO_2 pur), il y a départ total des ions NH_4^+. En effet, tous les produits amorphes ou de structure correspondant à celle de l'oxyde stable ne contiennent plus d'ions ammoniums, comme l'ont démontré les différentes analyses effectuées. En revanche, les pertes de masse quelquefois importantes sont dues à de l'eau d'hydratation présente au sein de la structure et formée lors de la réaction, ou à des groupements hydroxydes OH^- remplaçant les anions O^{2-}. De tels oxyhydroxydes cristallisés sont bien connus dans le cas du vanadium (V).

Nous n'avons pu à ce jour préparer de produit comportant un taux d'ions NH_4^+ très faible et possédant la structure du vanadyle-vanadate de départ. Ceci impliquerait une substitution partielle O^{2-}/OH^- pour garder le rapport anion/cation de la charpente à la valeur 8/3. Il faut noter tout de même que l'échantillon 385B a été obtenu dans des conditions limites d'utilisation du dioxyde d'azote (tension de vapeur de N_2O_4 à 0°C). Il sera donc difficile de se placer dans des conditions plus douces.

Par ailleurs, le comportement des phases phosphatées est similaire à celui de leurs homologues, mais dans un domaine de températures plus élevé, ce qui autorise des conditions de réactions moins draconiennes pour l'obtention des produits désirés. En effet, on peut penser que l'introduction de groupements phosphates confère une plus grande flexibilité aux couches et pourrait donc permettre de conserver leur topologie, même à taux d'ammoniums plus faible.

La **figure III-9** illustre le comportement en fonction de la température des deux phases étudiées lors du traitement par NO_2. La phase phosphatée est en effet plus stable thermiquement que son homologue, reflétant ainsi la différence de stabilité thermique déjà observée sous O_2.

Figure III-8 : *Comparaison des résultats du traitement par NO_2 des deux types de composés*

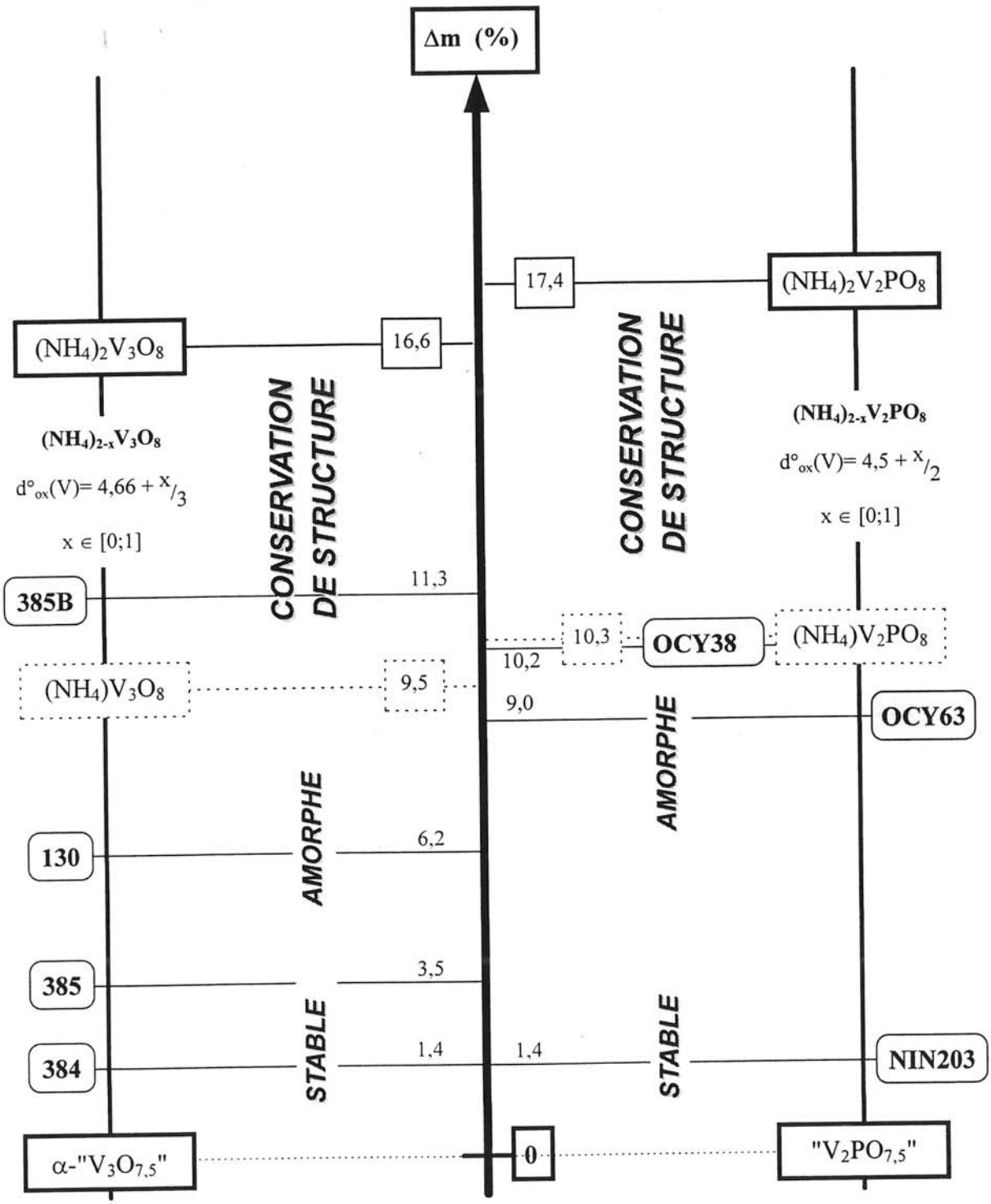
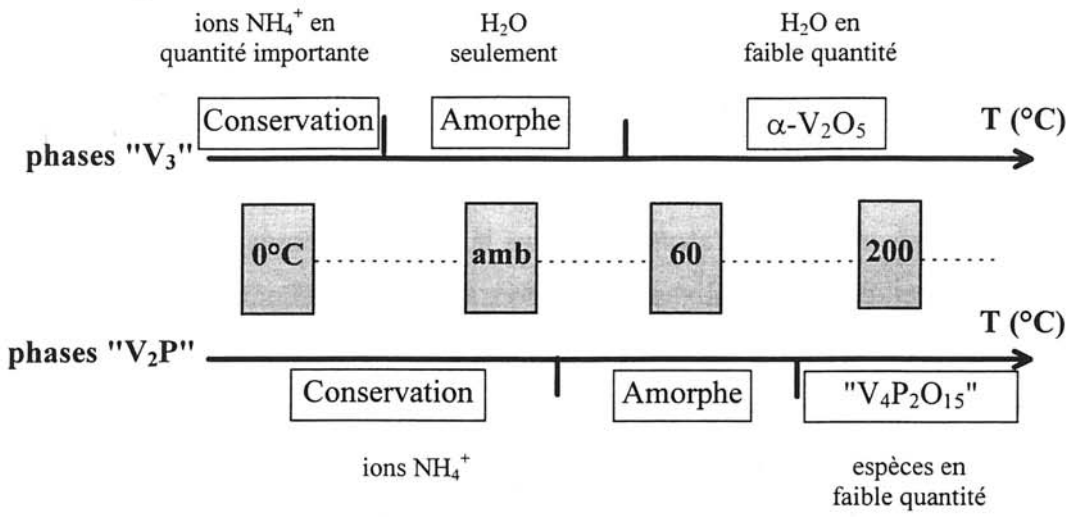


Figure III-9 : *Rappel des résultats obtenus par réaction avec NO_2*



III-7- CONCLUSION :

Cette étude démontre l'efficacité de la méthode de destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote, et ce dans le cas de composés à structure lamellaire, alors que des études comparatives menées sous oxygène ne conduisent à aucun résultat intéressant.

L'étude parallèle des deux types de composés, $(NH_4)_2V_3O_8$ et $(NH_4)_2V_2PO_8$, a conduit à des résultats similaires.

L'utilisation de dioxyde d'azote dilué à température modérée a permis l'élimination partielle des ions ammoniums qui assurent la cohésion entre les feuillets, tout en conservant la structure : la réaction est topotactique.

Cependant, des températures plus élevées et un réactif gazeux pur ont mené à l'élimination d'une partie plus importante des cations, entraînant un effondrement de la structure, ainsi privée de ses piliers. Les produits ainsi obtenus sont amorphes ou possèdent la structure de la variété stable du pentoxyde de vanadium.

La stabilité thermique des composés phosphatés de départ est sensiblement plus élevée que celle des composés analogues non phosphatés, permettant d'effectuer des réactions à des températures plus élevées sans observer de changement structural. De tels composés offrent donc des perspectives intéressantes en vue de l'obtention de phases isostructurales des vanadyle-vanadates possédant des taux de cations insérés beaucoup plus faibles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - Propriétés électriques du métavanadate de potassium, M. Pouchard, F. Théobald, J.-G. Théobald, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **98,11** (1989), 817-819.

[2] - M. Pouchard, *Thèses de l'Université de Bordeaux*, Mars 1967.

[3] - Sur l'identification d'un vanadate (IV) vanadate (V) d'ammonium de formule voisine de $(NH_4)_2V_3O_8$, J. Bernard, F. Théobald, A. Vidonne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6** (1970), 2108-2110.

[4] - Contribution à l'étude de l'hydrate noir de vanadium $V_6O_{14},6H_2O$, J. Bernard, F. Théobald, *C. R. Académie des Sciences* (1963), 4916-4919.

[5] - Crystal structure, electron paramagnetic resonance and magnetic properties of $(NH_4)_2V_3O_8$, F. Théobald, J.-G. Théobald, J.-C. Védrine, R. Clad, J. Renard, *J. Phys. Chem. Solids* **45** (1984), 581-587.

[6] - Un nouveau procédé de Chimie Douce : destruction in situ des ions ammoniums par NO_2, S. Petit, J.-P. Doumerc, J.-C. Grenier, T. Séguelong, M. Pouchard, *C.R. Académie des Sciences* **321,II b** (1995), 37-41.

[7] - A new route for the synthesis of tungsten oxide bronzes, Y.T. Zhu, A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* **110** (1994), 187-189.

[8] - Synthesis and structure determination of the discordered V^V-P compound $(NH_4)_2V^{IV}O(V^V_{2-x}P_xO_7)$, C. Ninclaus, R. Retoux, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **122** (1996), 139-142.

IV- COMPOSES POUR LESQUELS LE METAL EST A SON DEGRE D'OXYDATION MAXIMAL

IV-1- INTRODUCTION :

Les chapitres précédents étaient consacrés à la destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote dans le cas d'un matériau comportant une valence mixte du métal. Nous avions proposé une réaction dans laquelle le métal cédait un électron au cours de la réaction, et par conséquence s'oxydait à un degré supérieur :

$$x\,(\,NO_{2(g)} + NH_4^{+}{}_{(oxyde)} + e^-\,) \rightarrow x\,(\,N_{2(g)} + 2\,H_2O\,)$$

$$MO_n^{x-} \rightarrow MO_n + x\,e^-$$

Cependant, il serait intéressant de pouvoir appliquer une telle méthode à des oxydes où le métal est déjà au degré d'oxydation maximal.

Nous avons tout d'abord envisagé le cas du vanadate d'ammonium NH_4VO_3, où le vanadium est exclusivement au degré d'oxydation (+V).

Nous avons ensuite appliqué cette méthode au nitrate double d'ammonium et de cérium (IV), dont l'effondrement éventuel de la structure, en cas de désintercalation totale des cations, pourrait mener à l'obtention de poudres de cérine finement divisées, possédant de multiples applications dans les divers domaines de la chimie.

Dans ces deux cas, la première réaction entre le dioxyde d'azote et l'ion ammonium resterait valable, mais l'électron participant au processus réactionnel ne pourrait plus alors être fourni par l'oxydation du métal. Un autre type de mécanisme serait alors à envisager.

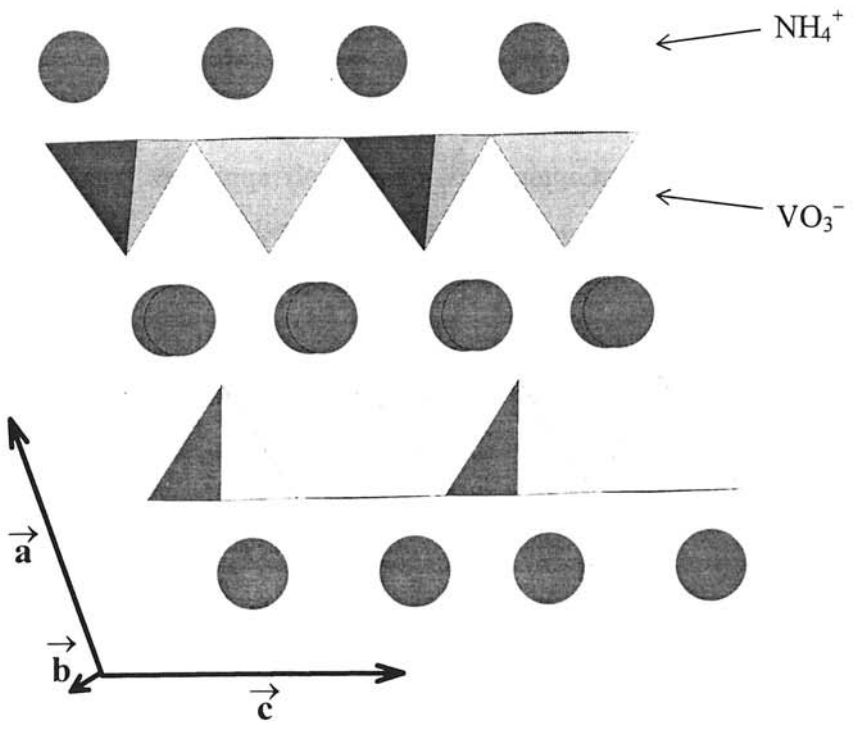
IV-2- CAS DU VANADATE D'AMMONIUM NH_4VO_3 :

IV-2-1- Produit de départ :

Le vanadate de départ NH_4VO_3 est un produit commercial (Merk "pro analysis") possédant une pureté supérieure à 99%, et cristallisant dans le système orthorhombique [1] (a = 5,827 Å ; b = 11,782 Å ; c = 4,905 Å).

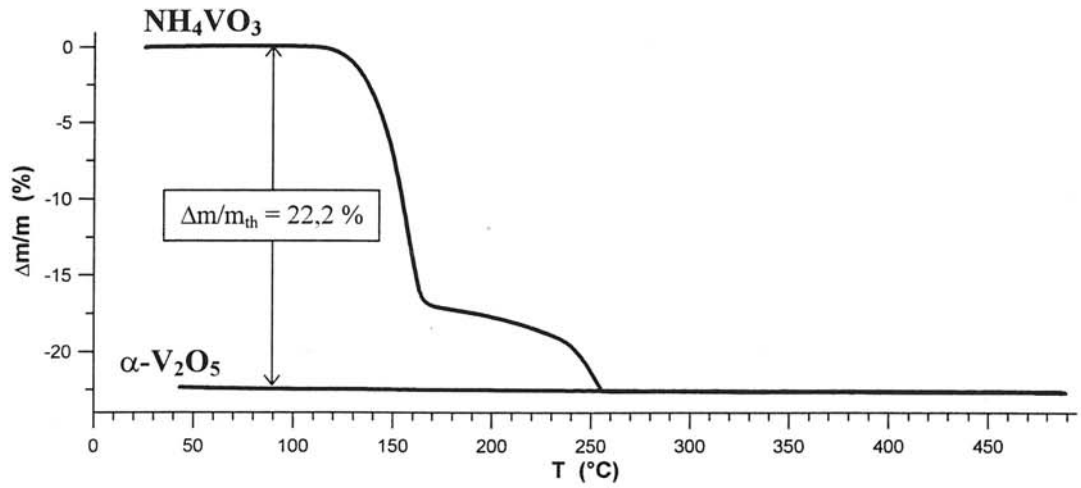
Sa structure est de type α-$NaVO_3$ [2]. Elle est constituée de chaines $(VO_3)_n$ formées par des tétraèdres VO_4 liés par leurs sommets (**figure IV-1**).

Figure IV-1 : *Structure de NH_4VO_3*



Nous avons réalisé une étude ATG sous courant d'oxygène, afin de choisir une température de traitement par NO_2 adéquate. La **figure IV-2** montre que la réaction avec l'oxygène débute vers 120°C. Nous opérerons au-dessous de cette température pour montrer la plus grande réactivité du dioxyde d'azote.

Figure IV-2 : *Etude thermogravimétrique de NH_4VO_3 sous O_2*



La décomposition du vanadate d'ammonium sous oxygène conduit à la variété stable du pentoxyde de vanadium α-V_2O_5, caractérisé par diffraction X du produit final après ATG. La perte de masse observée correspond parfaitement à la perte de masse théorique (22,2%).

IV-2-2- Traitement par NO_2 :

Le **tableau IV-1** récapitule les différentes conditions de réaction. Les échantillons ont été traités soit par le dioxyde d'azote, soit par l'oxygène afin d'effectuer des comparaisons.

L'observation d'un dégagement de vapeur d'eau et de l'évolution de la couleur du composé montre que la réaction débute dès 20°C lorsque l'on utilise le dioxyde d'azote au lieu de l'oxygène, pour lequel elle ne débute qu'à partir de 120°C environ. Ces expériences mettent bien à nouveau en évidence la plus grande réactivité de NO_2 vis-à-vis des ions ammoniums.

Tableau IV-1 : *Conditions expérimentales du traitement de NH_4VO_3 par NO_2 ou O_2*

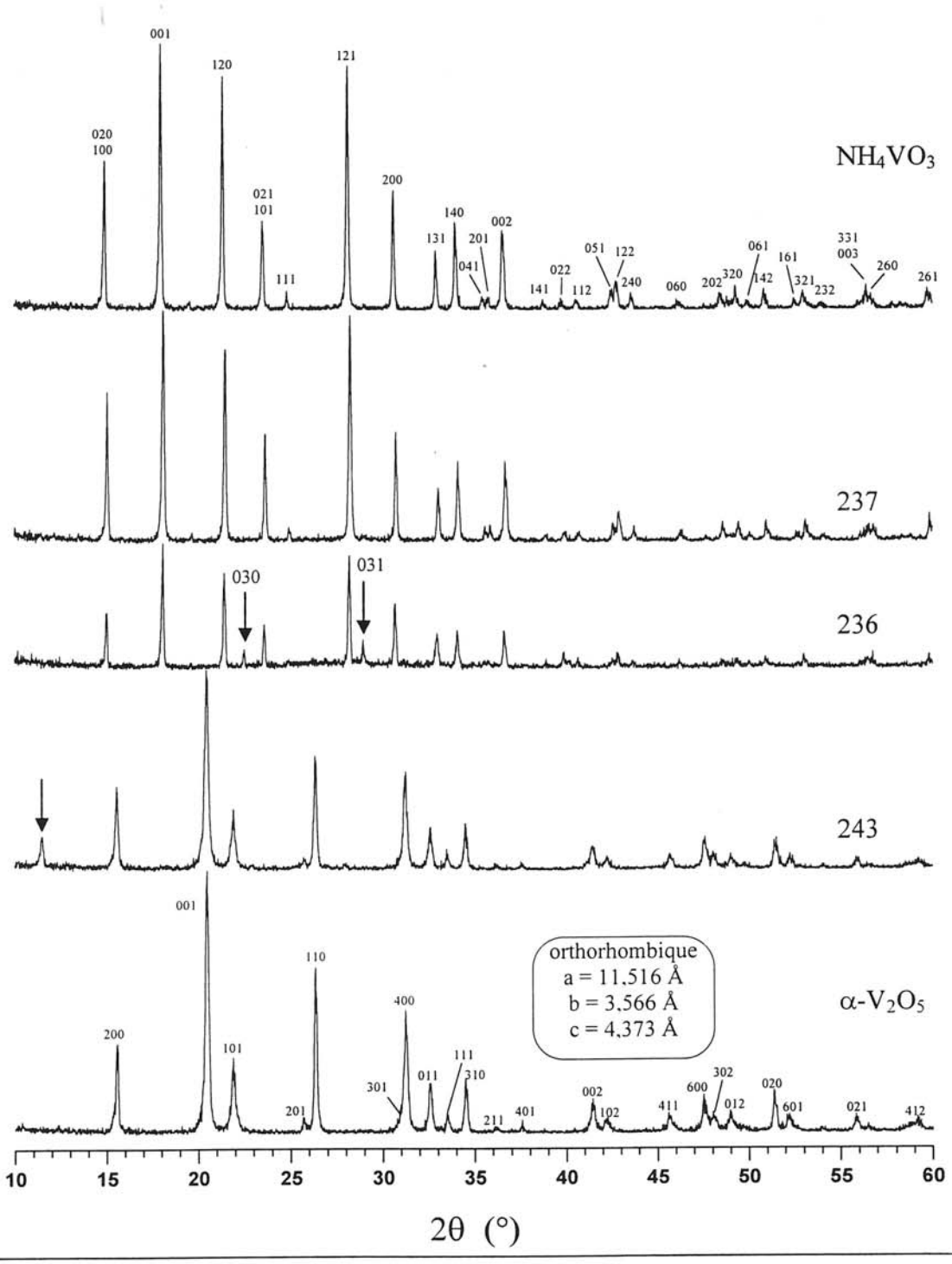
Ech.	Gaz réactif	Température (°C)	Durée	Diffraction X
237	NO_2	25 → 60	1 h 45	NH_4VO_3
236	NO_2	50	1 h	NH_4VO_3
243	NO_2	100	< 1 min	α-V_2O_5
133	NO_2	210	1 min	α-V_2O_5
491	NO_2	200	15 min	α-V_2O_5
220	O_2	100 → 230	30 min	α-V_2O_5

Les produits obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les poudres traitées par NO_2 au-dessous de 60°C ont conservé la structure du vanadate de départ NH_4VO_3, alors que les échantillons traités à de plus hautes températures conduisent à des diffractogrammes proches de celui de α-V_2O_5 (**figure IV-3**).

On note cependant sur le diffractogramme X de l'échantillon 236, la présence de deux raies absentes du diffractogramme du vanadate d'ammonium de départ. L'une possède une distance réticulaire de 3,945 Å ($2\theta = 22,52°$), et l'autre de 3,083 Å ($2\theta = 28,94°$). Ces deux distances correspondent respectivement aux raies (030) et (031) du vanadate d'ammonium, qui ne sont pas permises par les règles d'extinction du groupe d'espace Pmab (n°57) de NH_4VO_3. Le départ partiel des ions ammoniums semble donc être accompagné d'une modification de la symétrie.

Par ailleurs, la raie intense apparaissant à $2\theta = 11,22°$ (d = 7,880 Å) sur le diffractogramme X de l'échantillon 243 ne peut être indexée dans la maille orthorhombique de α-V_2O_5.

Figure IV-3 : *Diffractogrammes X de NH_4VO_3 et d'échantillons traités par NO_2*

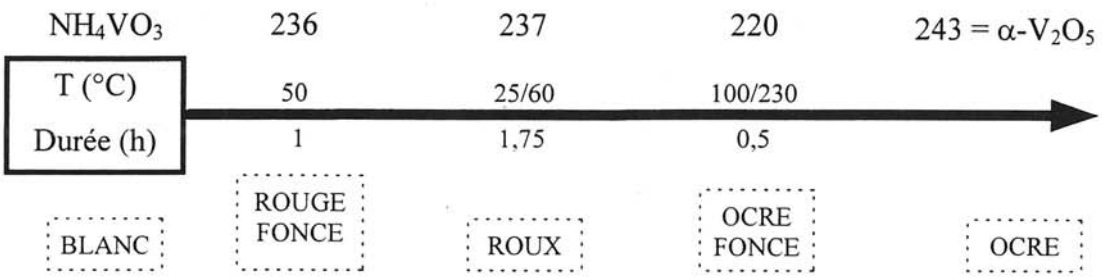


IV-2-3- Caractérisations physico-chimiques :

IV-2-3-1- Evolution de la couleur :

La **figure IV-4** représente l'évolution de la couleur des produits selon la nature du traitement.

Figure IV-4 : *Evolution de la couleur des produits en fonction de la température et de la durée du traitement*



L'évolution de la couleur avec le traitement est *a priori* très surprenante. En effet, les composés du vanadium ont en général une couleur d'autant plus sombre que l'on s'écarte du degré d'oxydation (+V). Or, dans le cas présent, le vanadium est au degré d'oxydation maximal (+V) dans le produit de départ, et rien dans les conditions de traitement ne laisse envisager sa réduction. La couleur observée pourrait être imputée à des bandes de transfert de charge (oxygène → vanadium) dont l'énergie dépend de celle des états liants π de l'oxygène et des états antiliants vides du métal. Tel est le cas du vanadate $K_3V_5O_{14}$ de couleur rouge brique.

IV-2-3-2- Etude thermogravimétrique :

L' ATG sous oxygène a permis d'étudier l'aspect quantitatif de la destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote. Les thermogrammes sont donnés à la **figure IV-5**. Le produit formé au stade ultime de la décomposition est le pentoxyde de vanadium stable α-V_2O_5 , pris comme référence massique, comme le confirme la diffraction des rayons X.

On observe une diminution très nette de la quantité d'ions NH_4^+ restant en fonction des conditions de réaction. En effet, la destruction totale de ces cations par NO_2 peut intervenir pour des températures bien inférieures à celles de décomposition sous oxygène, comme le montre la courbe de l'échantillon 243 (**figure IV-5**).

IV-2-3-3- Spectroscopie infrarouge :

Une étude de quelques échantillons a été réalisée en spectroscopie infrarouge ; les spectres sont donnés à la **figure IV-6**. Les deux massifs de bandes d'absorption situés vers 3000 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} montrent la diminution du taux d'ions ammoniums en fonction des conditions de traitement par NO_2, jusqu'à l'absence de cations NH_4^+ pour l'échantillon 243 traité à 100°C durant quelques secondes. Ceci corrobore les résultats obtenus par ATG. Cependant, les spectres obtenus pour les composés intermédiaires 236 et 237 posent un problème, car les intensités relatives des vibrations des ions ammoniums et de VO_3 ne respectent pas les variations du rapport N/V observé.

IV-2-3-4- Analyse par microsonde Castaing :

La microsonde Castaing a permis de mesurer le rapport atomique N/V et ainsi d'en déduire le taux d'ions ammoniums restant dans l'échantillon. Ces résultats sont donnés dans le **tableau IV-2**.

Tableau IV-2 : *Analyse par microsonde Castaing du vanadate d'ammonium après traitement par NO_2*

Echantillon	Nombre de mesures	N/V (atomique)
237	40	0,2 ± 0,2
236	16	0,3 ± 0,2
243	12	0,00
491	40	0,00
220	40	0,01 ± 0,01

Figure IV-5 : *ATG de divers produits obtenus après traitement par NO_2*

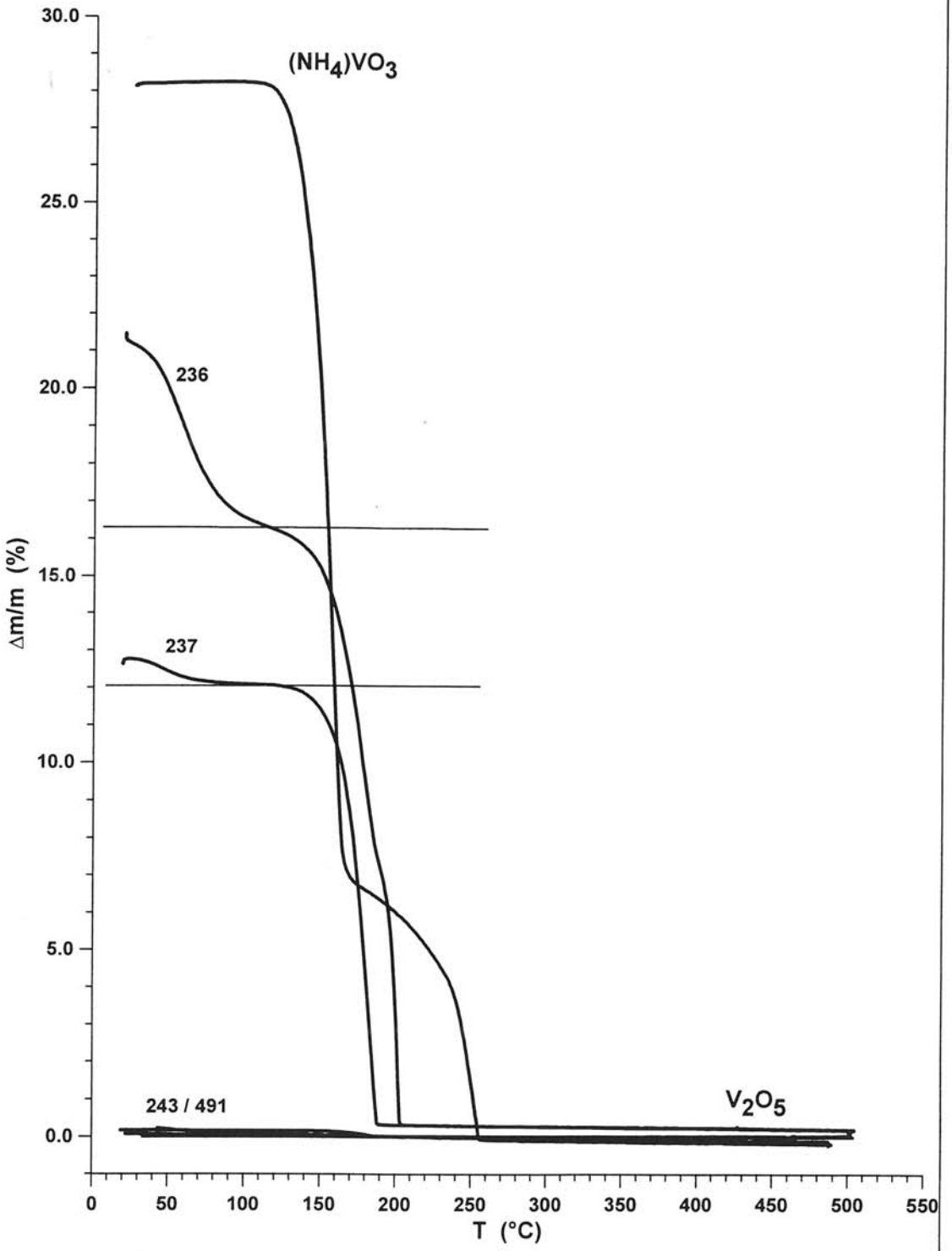
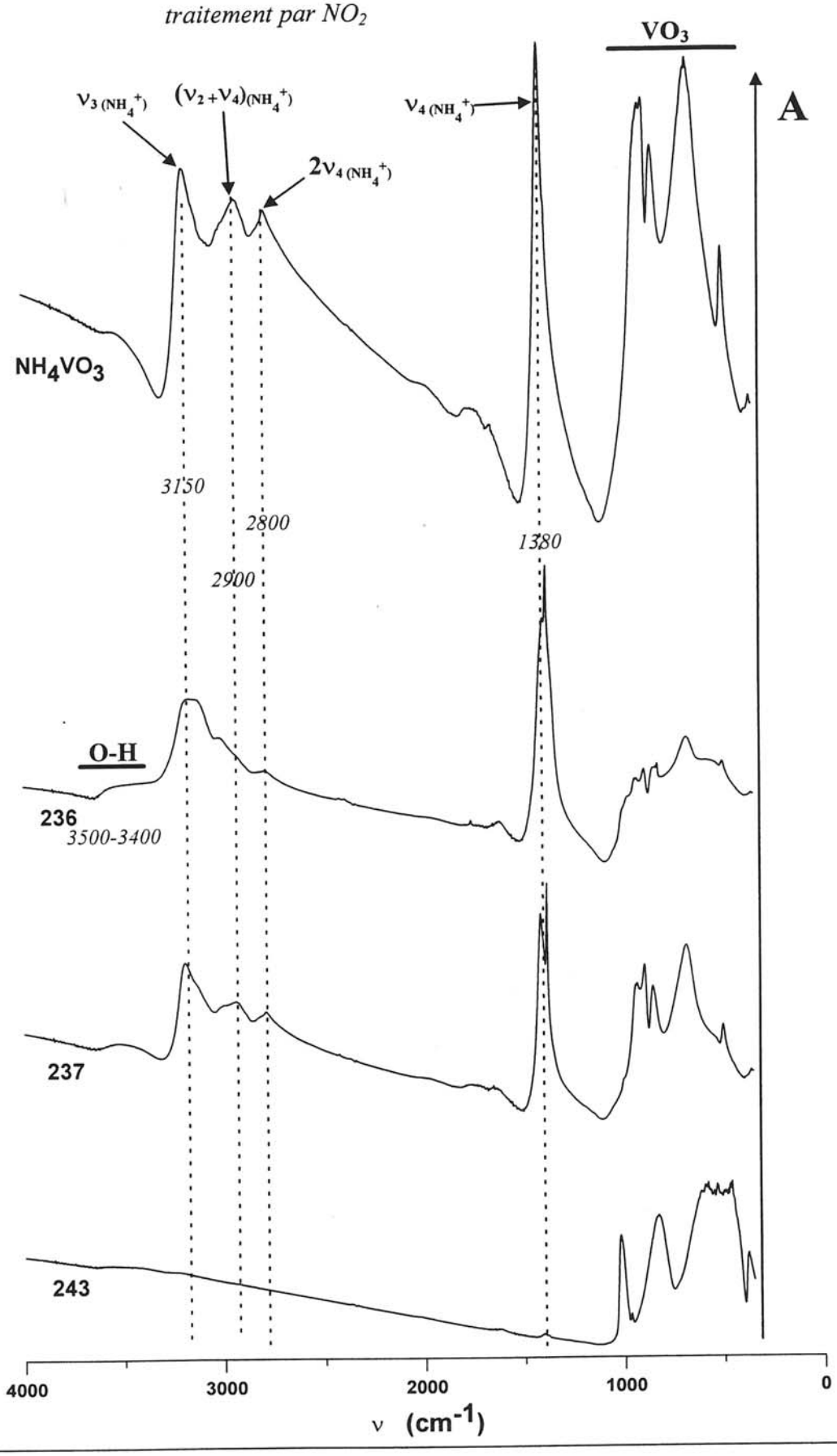


Figure IV-6 : *Spectres d'absorption infrarouge de NH_4VO_3 avant et après traitement par NO_2*



IV-2-4- Conclusion :

L'ensemble des résultats obtenus montre que la réaction des ions ammoniums avec le dioxyde d'azote peut aussi être appliquée au cas du vanadate d'ammonium NH_4VO_3, dans lequel le vanadium est présent uniquement au degré d'oxydation (+V). La réactivité de NO_2 s'est avérée bien plus importante vis-à-vis des ions NH_4^+ que ne l'est celle de l'oxygène.

Ceci semble montrer que la présence d'une valence mixte n'est pas nécessaire à la réaction. L'électron participant au processus réactionnel n'est donc plus fourni par l'oxydation du métal à un degré supérieur.

Nous serons donc amenés, après l'étude d'un autre exemple, à proposer un autre type de réaction pour ces composés.

De plus, la comparaison entre le cas du vanadyle-vanadate (chapitre III) et du vanadate d'ammonium permet de vérifier que l'absence de valence mixte mène à des réactions moins violentes avec NO_2 (pour une même température) et donc à une diminution de la réactivité.

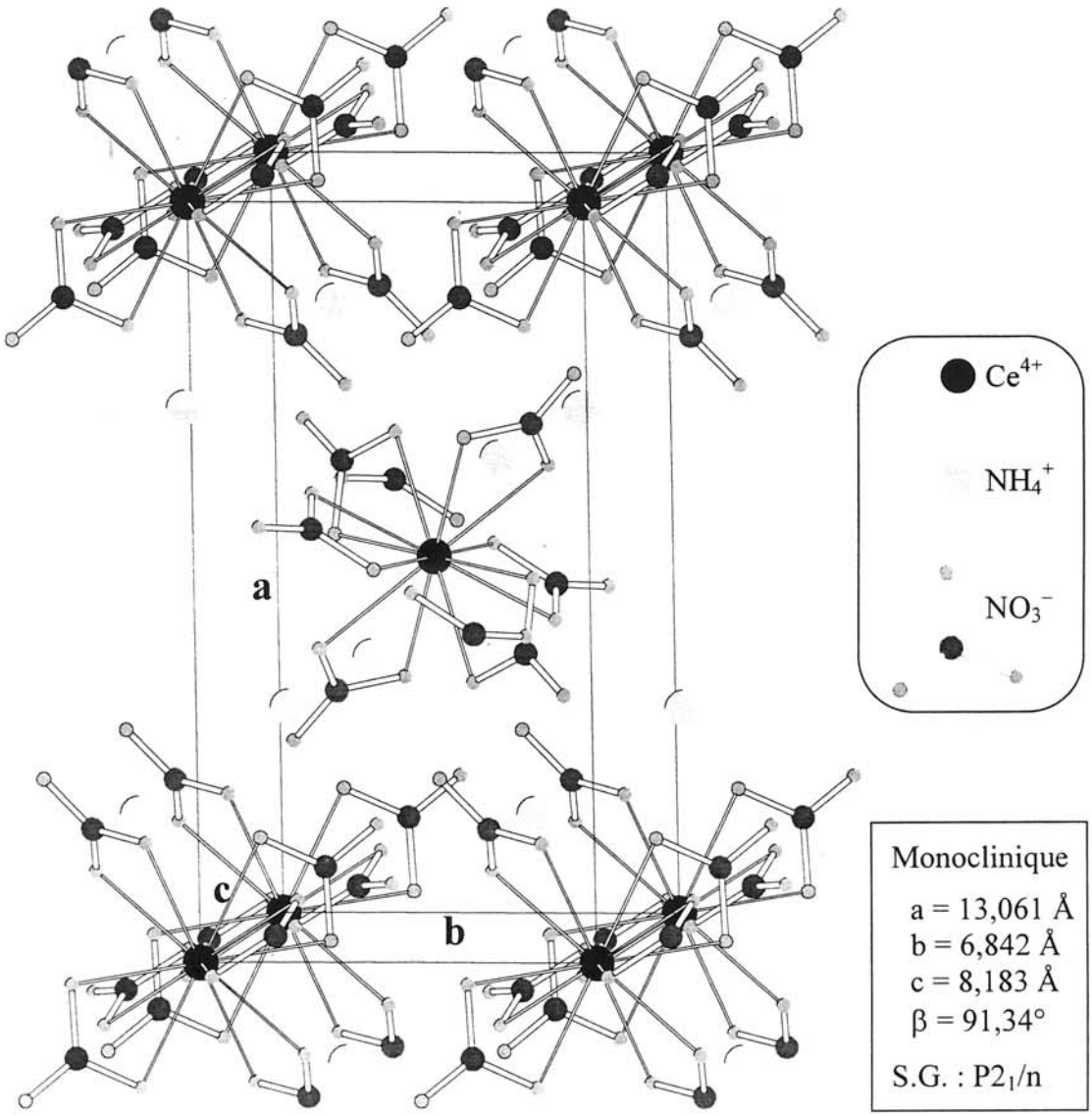
IV-3- CAS DU NITRATE D'AMMONIUM ET DE CERIUM (IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$:

IV-3-1- Produit de départ :

Nous avons vu précédemment que la méthode de destruction *in situ* des ions ammoniums par action de NO_2 pouvait être utilisée pour les composés où le métal est au degré d'oxydation maximal. Ceci nous a donc conduit à rechercher des composés de ce type contenant des ions ammoniums et pouvant conduire à des matériaux intéressants pour diverses applications. Tel est le cas de certains nitrates doubles d'ammonium et de métaux de transition ou de terres rares du type $(NH_4)_nM(NO_3)_m$. Parmi ceux-ci nous avons retenu le nitrate d'ammonium et de cérium de formule : $\mathbf{(NH_4)_2Ce(NO_3)_6}$. Ce composé est de couleur orange et contient du cérium exclusivement au degré d'oxydation (+IV). Sa structure a été déterminée par Beineke et al [3] sur monocristal. Elle est constituée d'ions ammoniums et d'anions $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ dans lesquels les groupements nitrates sont en forte interaction avec le cérium en coordinence 12 (**figure IV-7**) .

Contrairement aux cas précédents où l'on recherchait une désintercalation topotactique, il nous a semblé ici que la destruction brutale des ions ammoniums jouant un rôle dans la cohésion de la structure serait susceptible de mener à son effondrement, et donc éventuellement à l'obtention d'un produit très finement divisé.

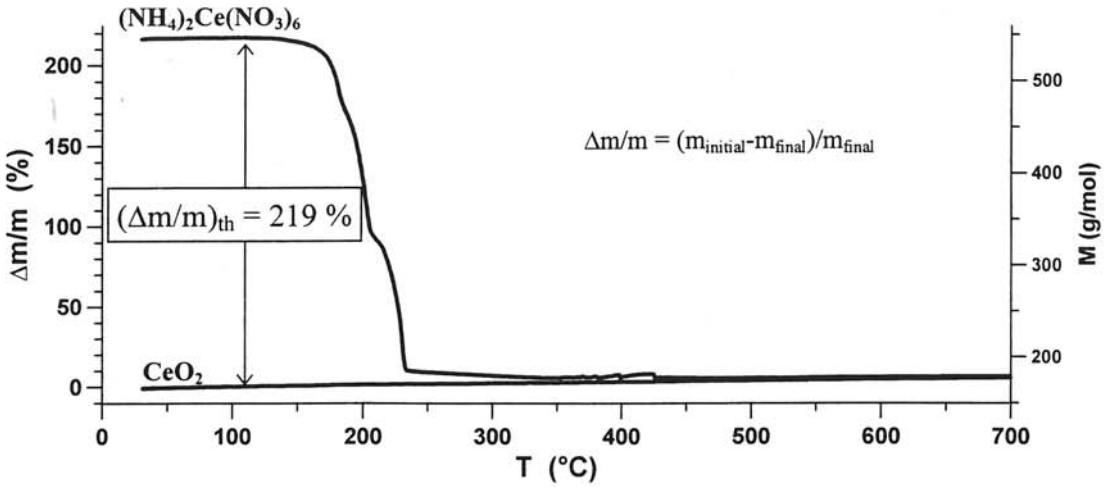
Figure IV-7 : *Structure du nitrate d'ammonium et de cérium $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$*



Le solide de départ utilisé est un nitrate ammonié de cérium fourni par Fluka Chimie dont la pureté est supérieure à 98%. Ce nitrate s'hydrate à l'air et un séchage préalable est réalisé (T~110°C, sous argon).

Une analyse thermogravimétrique a permis d'étudier sa décomposition sous oxygène et de choisir ainsi les températures adéquates pour effectuer la réaction avec NO_2. Le thermogramme correspondant est donné à la **figure IV-8**.

Figure IV-8 : *Etude thermique de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ sous oxygène*



Le nitrate de départ se décompose sous oxygène à partir de 180°C pour donner au delà de 250°C l'oxyde de cérium stable CeO_2, identifié par la diffraction X du produit final obtenu après ATG. La perte de masse théorique entre $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ de départ et la cérine prise comme référence est de 219 %. Elle correspond parfaitement à la perte de masse observée expérimentalement.

IV-3-2- Traitement par NO_2 :

Différentes réactions avec NO_2 ont été effectuées pour des températures et taux de dioxyde d'azote variables (dilution éventuelle dans l'argon). Des réactions similaires ont aussi été menées sous oxygène à titre de comparaison. Les conditions expérimentales sont consignées dans le **tableau IV-3**.

Le montage utilisé est celui décrit dans le chapitre I en configuration "lit fluidisé". La poudre déposée sur le verre fritté est séchée sous argon avant introduction du gaz réactif. En fin de manipulation, le système est purgé sous argon jusqu'à la température ambiante. L'ensemble constitué de la poudre obtenue et du fritté est placé sous vide primaire durant quelques heures puis conservé sous argon avant analyse.

Le suivi visuel de la réaction permet de constater une différence de comportement très nette selon que le gaz réactif est le dioxyde d'azote (dilué ou non) ou l'oxygène. En effet, lors de l'utilisation de O_2, on observe, au voisinage de la

température de réaction (~200°C), un changement de couleur de l'orange (produit de départ) vers le blanc (cérine) accompagné d'un dégagement de vapeurs nitreuses rousses issues de la décomposition des nitrates, immédiatement suivi d'un dégagement de vapeur d'eau, sans doute dû à l'attaque des ions ammoniums par le dioxyde d'azote produit lors de la réaction.

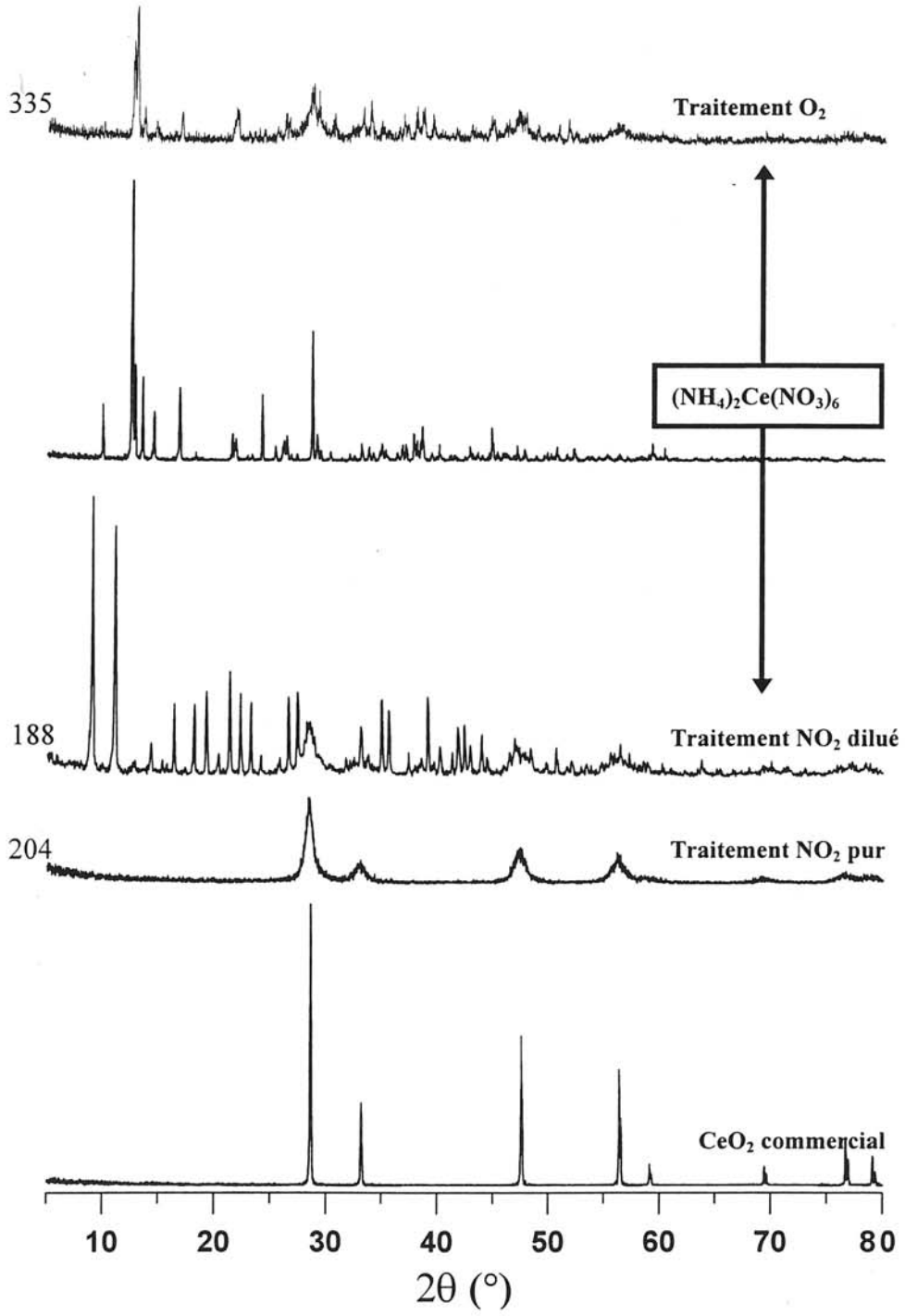
En revanche, dans le cas de l'utilisation du dioxyde d'azote, on observe avant tout un premier dégagement de vapeur d'eau vers 80°C environ. Le traitement de certains échantillons par le dioxyde d'azote très dilué a même permis de mettre en évidence un dégagement de vapeurs rousses provenant de l'échantillon, accompagnées de vapeur d'eau à partir de 180°C environ. Ceci conduit donc à songer à une attaque directe des ions NH_4^+ par NO_2, par comparaison avec la dégradation observée sous oxygène.

Tableau IV-3 : *Conditions expérimentales du traitement du nitrate de cérium et d'ammonium par NO_2 ou O_2*

Ech.	Gaz réactif	Température (°C)	Durée	Diffraction X
188	NO_2 dilué dans O_2	120	1 h 45	CeO_2 + autre phase
184	NO_2	90 → 200	3 h	-
197	NO_2 dilué dans O_2	120 → 200	4 h	-
245	NO_2 dilué dans Ar	180	24 h	CeO_2
204	NO_2*	240	~10 min	CeO_2
206	NO_2*	100	1 h 45	CeO_2
334	NO_2**	310	1 h 30	CeO_2
479	NO_2**	350	24 h	CeO_2
335	O_2	180	24 h	Réaction incomplète

* : La température est élevée sous argon puis NO_2 est introduit brusquement à gros débit.
** : Les produits sont ensuite recuits sous oxygène à 500°C.

Figure IV-9 : *Diffractogrammes X du composé de départ et des produits traités par le dioxyde d'azote*



Les diffractogrammes X des produits sont donnés à la **figure IV-9**, avec ceux du nitrate ammonié de départ et de la cérine commerciale (Rhône-Poulenc).

Les produits traités par NO_2 à température modérée pour lesquels la réaction n'est pas complète, tels que l'échantillon 188, se présentent sous la forme d'un mélange de deux phases dont l'une est la cérine et l'autre, non identifiée, pourrait être un nitrate de cérium (IV) ou (III).

Les diffractogrammes des autres produits traités à plus haute température présentent bien les raies de diffraction de l'oxyde stable CeO_2 pur, mais celles-ci sont très élargies, ce qui montre que les poudres obtenues après traitement sont très divisées, comme le précisera une étude en microscopie à balayage.

IV-3-3- Caractérisations physico-chimiques :

IV-3-3-1- Microsonde Castaing :

Les rapports N/Ce sont répertoriés dans le **tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : *Caractérisation par microsonde des échantillons après traitement*

Echantillon	Nombre de mesures	N/Ce* (atomique)
188	4	0,7
245	7	0,2
206	28	0,00
334	4	0,0
479	20	0,00

* : Pour le composé de départ, $(N/Ce)_{th} = 8$.

La méthode utilisant le dioxyde d'azote pur permet d'obtenir des composés exempts de produits azotés, la totalité des ions ammoniums ayant été détruite lors du traitement.

IV-3-3-2- Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge a permis de suivre l'évolution du taux de nitrate et d'ions ammoniums en fonction des conditions de traitement. Les bandes de vibration des ions ammoniums et des liaisons N–O des nitrates ont des valeurs proches de celles habituellement rencontrées. Les spectres d'absorption sont donnés à la **figure IV-10** et y sont comparés à ceux du nitrate ammonié de départ et de la cérine commerciale.

IV-3-3-3- Etudes ATG et ATG/ATD couplée avec la spectrométrie de masse :

Une ATG sous oxygène a été réalisée pour la plupart des produits obtenus après traitement par le dioxyde d'azote. Les thermogrammes sont donnés à la **figure IV-11**.

On observe que plus la température et la durée de réaction sous NO_2 augmentent, plus les pertes de masse sont faibles, jusqu'à devenir nulles pour les produits traités à plus de 300°C (échantillons 334 et 479).

Par ailleurs, le comportement thermique des échantillons ne présentant qu'une faible perte massique est différent de celui des autres échantillons. En effet, les échantillons 188 et 184 présentent une perte de masse importante et subite vers 200°C environ, ce comportement étant analogue à celui du composé de départ. En revanche, les échantillons 204 et 206 présentent une perte de masse progressive jusqu'à des températures élevées (600°C environ), donc de nature différente de celle observée pour le nitrate de départ.

Une étude ATG/ATD couplée avec un spectromètre de masse a été effectuée au Centre de Recherche Rhône-Poulenc à Aubervilliers, pour un échantillon partiellement traité par NO_2 (échantillon 188). Elle a permis d'attribuer la faible perte de masse observée au début du thermogramme (pour des températures inférieures à 110°C environ) à la présence d'eau d'hydratation, alors que des oxydes d'azote sont détectés lors de la seconde perte de masse, provenant de la décomposition des composés azotés restant au sein de l'échantillon. Ceci confirme donc les résultats obtenus par infrarouge et microsonde.

Figure IV-10 : *Spectres d'absorption infrarouge de divers produits avant et après traitement par NO_2 ou O_2*

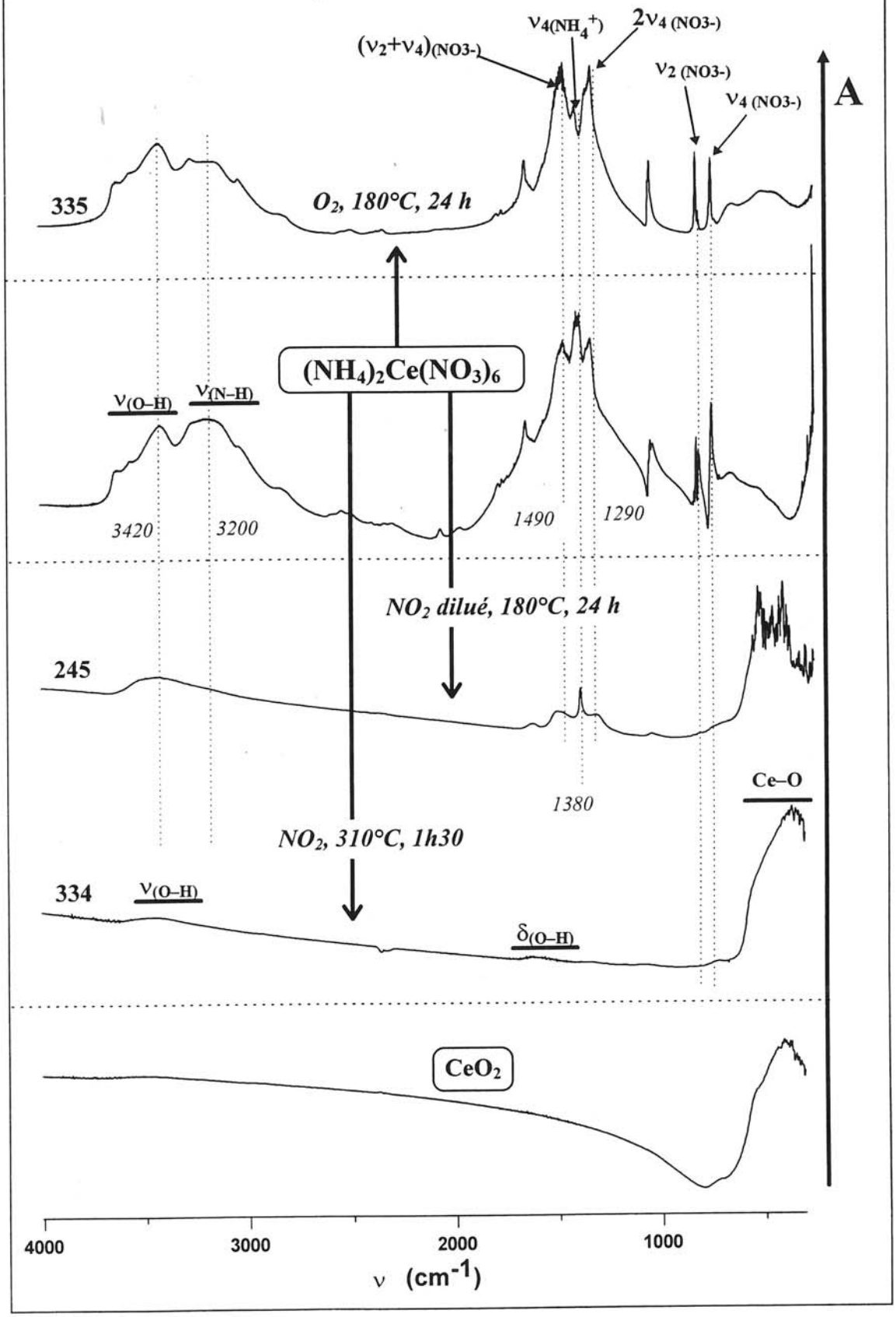
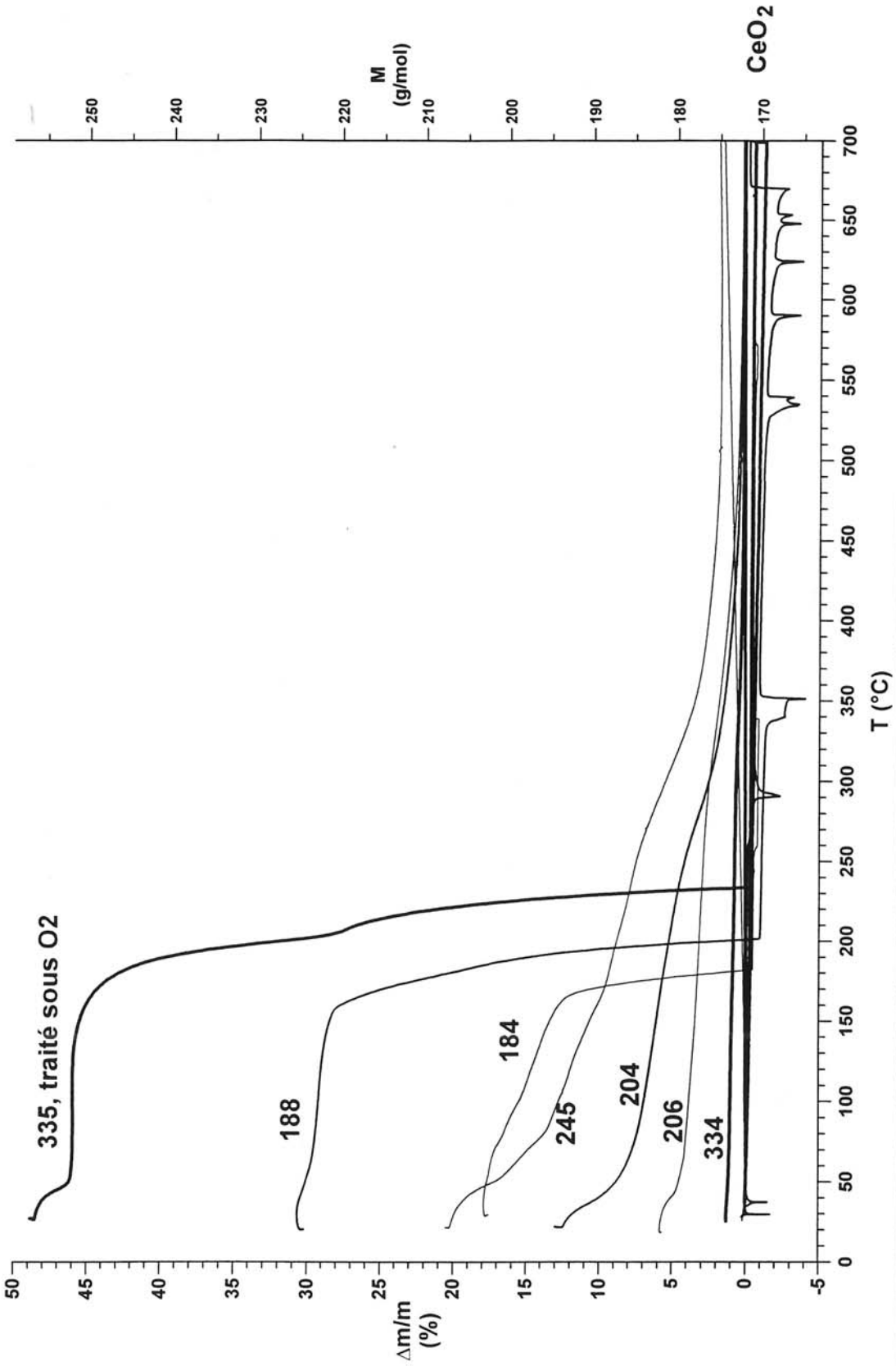


Figure IV-11 : *ATG sous oxygène des produits obtenus après traitement par NO_2 ou O_2*



Les diverses études entreprises ainsi que les observations effectuées durant les manipulations nous suggèrent deux types de décompositions bien distinctes selon que le nitrate d'ammonium et de cérium soit traité par l'oxygène ou par le dioxyde d'azote.

En effet, lors de la réaction avec NO_2 pur, les ions NH_4^+ sont attaqués en priorité, alors que l'on détecte par infrarouge des ions ammoniums résiduels pour les échantillons traités sous O_2, comme le montre la comparaison des échantillons 245 et 335 traités à la même température (T = 180°C). Ceci est en accord avec le dégagement précoce de vapeur d'eau observé en cours de réaction pour les poudres traitées par NO_2.

Réaction avec l'oxygène :

Dans le cas de la réaction avec l'oxygène, le processus de décomposition du nitrate d'ammonium et de cérium ne semble pas connu. L'ATG permet cependant d'avancer une hypothèse : la perte de masse subie par le composé de départ lors du traitement sous oxygène peut se décomposer en trois parties distinctes (voir **figure IV-8**). Comme le montre la **figure IV-12**, le nitrate double de départ peut être considéré comme un mélange de NH_4NO_3 et $Ce(NO_3)_4$. $Ce(NO_3)_4$ pourrait se réduire vers 150°C en nitrate de cérium (III) $Ce(NO_3)_3$, libérant ainsi les oxydes d'azote détectés *de visu* à cette température (couleur rousse de NO_2), avec une variation de masse de 36 % par rapport à la masse finale de CeO_2, correspondant à celle observée.

Ensuite, le nitrate de cérium (III) s'oxyderait vers 180°C en cérine CeO_2, entraînant une perte de masse de 90 % selon la même échelle. Enfin, la température de 210 °C correspondant à la dernière variation est celle de la décomposition du nitrate d'ammonium NH_4NO_3, qui mènerait à la perte de masse observée.

Réaction avec le dioxyde d'azote :

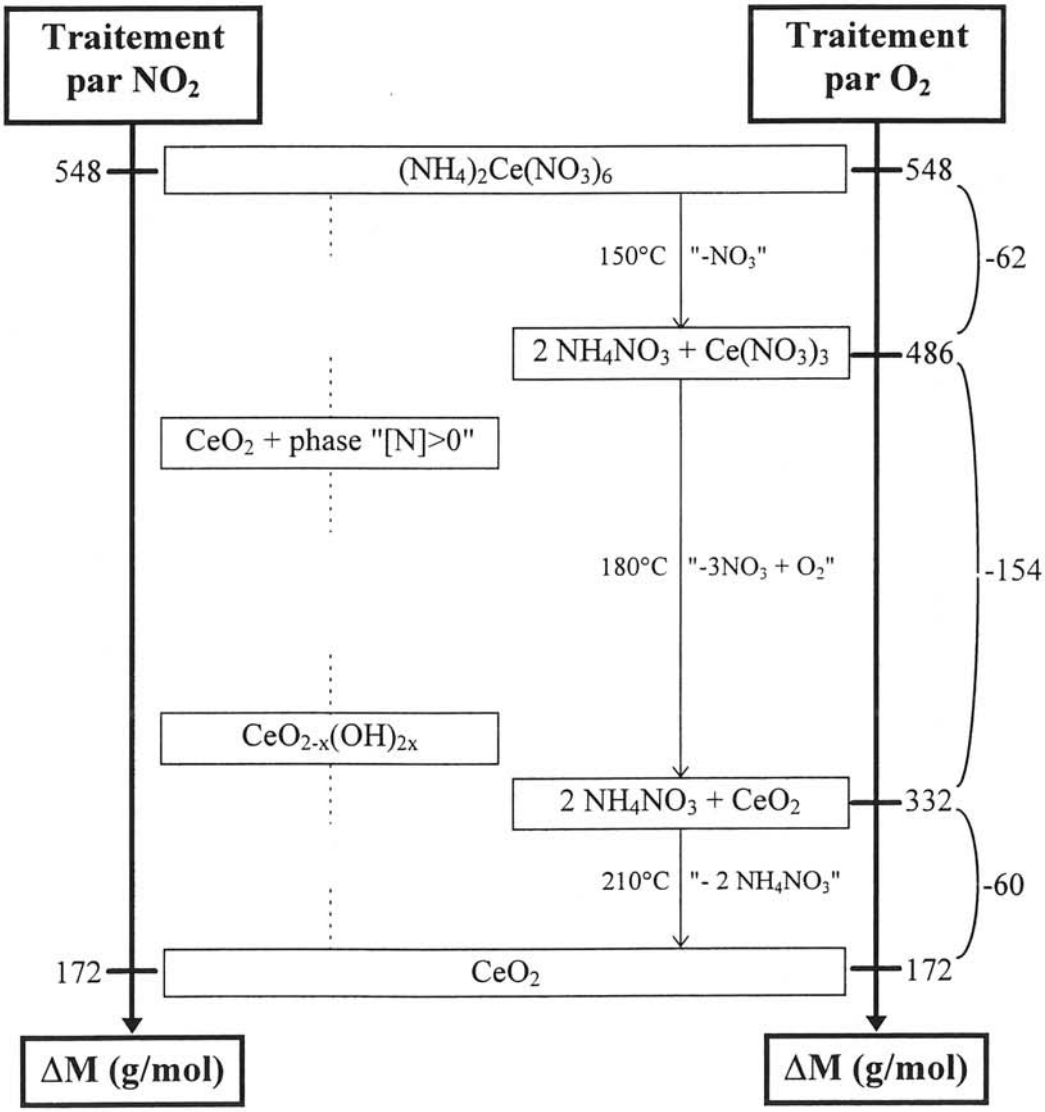
L'attaque du nitrate de cérium et d'ammonium par NO_2 ne s'effectue pas selon le même processus. En effet, la diffraction X montre que les échantillons traités dans des conditions douces comme le 188 (basse température et durée de réaction courte) mènent à un mélange de phases entre la cérine CeO_2 et au moins une autre phase.

En revanche, les échantillons traités à plus haute température ne contiennent plus d'azote, mais la perte de masse observée correspond à de l'eau. Leur diffractogramme X est identique à celui de la cérine.

Par ailleurs, la dernière perte de masse est progressive jusqu'à 600°C environ, et corrobore le dégagement de vapeur d'eau observé à partir de 180°C. Les composés formés par traitement du nitrate de départ par NO_2 pourraient alors être des oxy-hydroxydes de cérium (IV) de la forme $CeO_{2-x}(OH)_{2x}$, soit CeO_2,xH_2O, où x diminue avec la température.

Par exemple, pour l'échantillon 206, la perte de masse de 4 % correspondrait à une teneur en eau $x \approx 0,4$.

Figure IV-12 : *Processus réactionnel de la décomposition de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ lors des traitements par NO_2 et O_2*



IV-3-3-4- Microscopie électronique à balayage :

L'aspect des poudres préparées ainsi que la largeur des raies du diffractogramme X s'accordent avec une très faible dimension des particules de cérine. Nous avons donc réalisé une étude en microscopie électronique à balayage sur de nombreux échantillons. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau IV-5**.

L'aspect général des poudres diffère selon la température de préparation mais surtout selon la nature du gaz oxydant utilisé (NO_2 ou O_2). Une étude comparative a par ailleurs été effectuée avec de la cérine commerciale (Rhône-Poulenc).

Pour des conditions de traitement identiques (température et durée), la cérine obtenue par traitement du nitrate ammonié de départ avec NO_2 est constituée de particules environ 20 à 100 fois plus fines que celles issues de la même réaction avec O_2.

Nous avons aussi étudié quelques échantillons recuits sous oxygène à 900°C.

Tableau IV-5 : *Etude texturale de la cérine par microscopie à balayage*

Ech.	T* (°C)	Taille des particules** Φ (μm) ou L.l.h (μm³)	Observations	Réf. Photo (figure)
335	180 500^R	Φ = 0,3 à 0,7 0,3 à 2,5		IV-13-a
188	120 900^R	Φ = 0,05 à 0,1 40 à 80 Φ ≈ 0,2 100	particules gangue particules gangue	 IV-13-b IV-13-c
245	180	Φ = 0,1 à 0,25 L.l.h ≈ 6x3x2	particules gangue	IV-13-d
204	240	Φ = 0,06 à 0,2		
206	100	Φ = 0,1 à 0,2		
334	500^R	Φ = 0,04 à 0,08		
479	500^R	Φ = 0,05 à 0,07		
CeO_2	- 900^R	L.l.h ≈ 2x1x1 L.l.h ≈ 4x2x2		IV-13-e IV-13-f

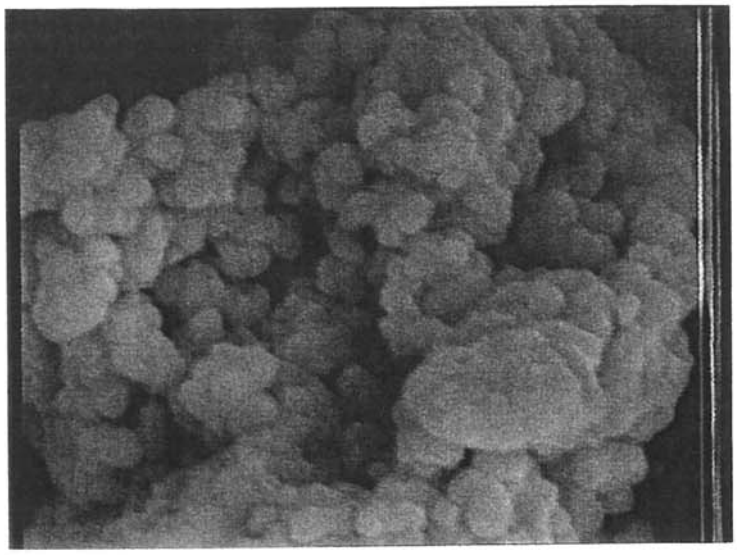
* : Température de traitement ou température de recuit $^{(R)}$ sous oxygène.

** : Φ = diamètre ; L.l.h = dimensions pour les particules pseudo-parallélépipédiques.

Figure IV-13 : *Etude en microscopie électronique à balayage de la cérine traitée par NO_2 ou O_2 et comparaison avec la cérine commerciale*

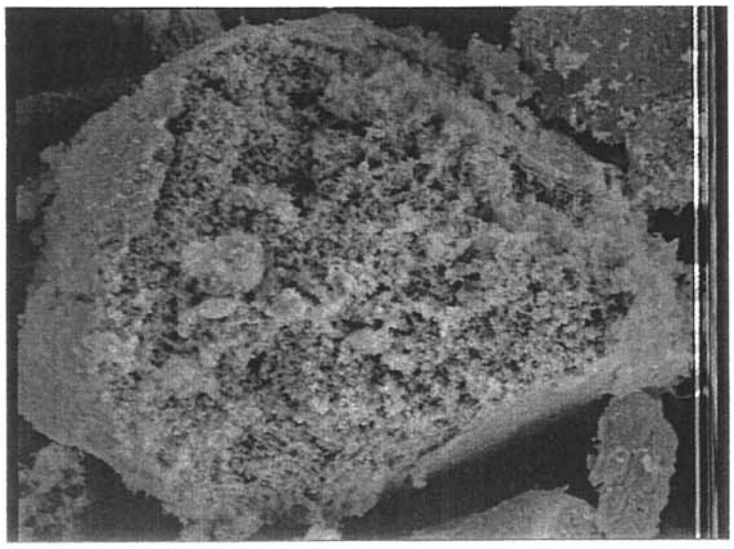
a) Traitement O_2, 180°C.

1 µm



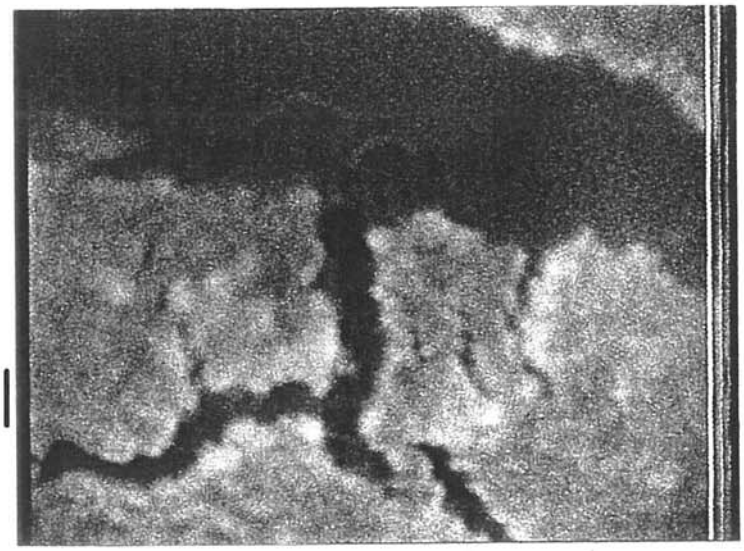
b) Traitement NO_2 dilué, 120°C, recuit 900°C.

10 µm



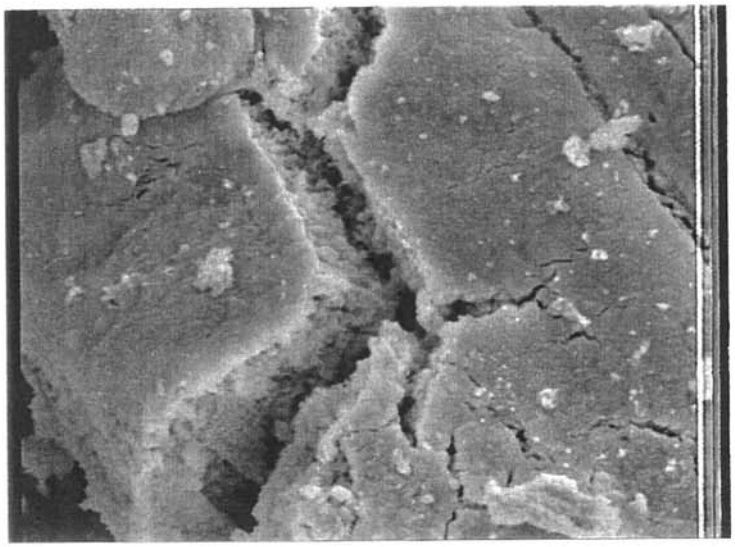
c) Traitement NO_2 dilué, 120°C, recuit 900°C.

0,2 µm



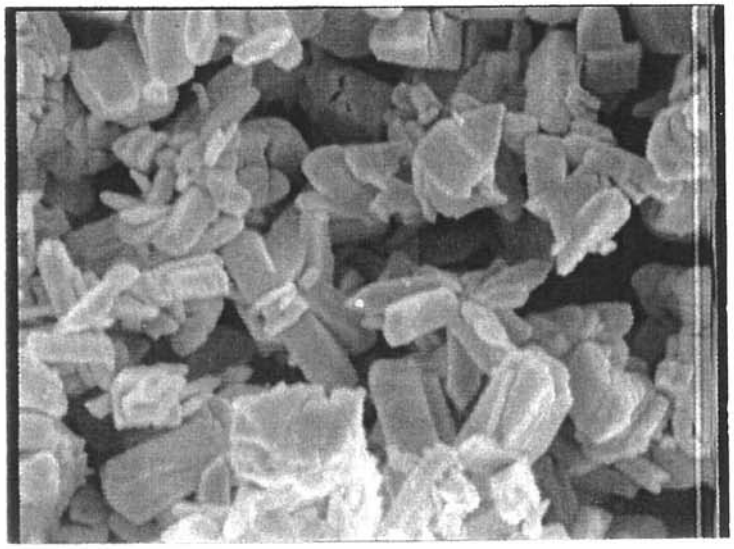
d) Traitement NO_2 dilué, 180°C.

5 µm



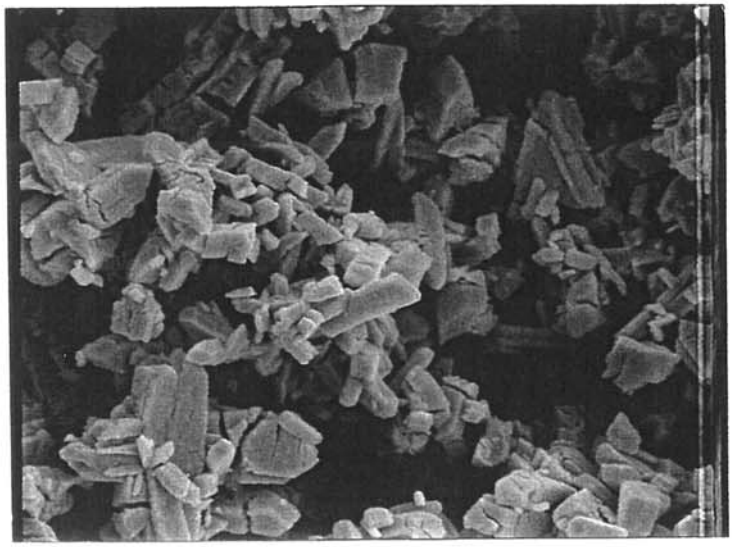
e) CeO_2 commercial.

2,5 µm



f) CeO_2 commercial, recuit 900°C

5 µm



IV-3-4- Etude du frittage - Dilatométrie :

La cérine est un composé présentant des applications multiples dans divers domaines de la chimie, que ce soit sous forme de poudre divisée ou de céramique frittée, par exemple pour les électrolytes solides pour piles à combustible.

Une étude de dilatométrie a donc été réalisée afin de quantifier l'influence de la préparation de chaque matériau sur la température et la vitesse de frittage. Des essais comparatifs ont été faits avec la cérine commerciale (Rhône-Poulenc).

Les poudres étudiées ici n'ont fait l'objet d'aucune préparation spécifique ou de mise en forme destinée à améliorer le frittage (microbroyage, ultrasons ...), comme ceux généralement utilisés [4]. Les expériences ont été menées jusqu'à 1500°C sous oxygène et sous argon, où le frittage s'est avéré plus régulier.

Les matériaux présentent une dilatation subite après le retrait minimum, couplée avec un changement de couleur de la pastille, qui passe de l'écru au gris voire au noir. Ceci pourrait être dû à une perte d'oxygène par le matériau à haute température. Il y aurait alors réduction d'une partie du cérium (IV) en cérium (III) pour obtenir CeO_{2-x}, dont la densité est plus faible que celle de CeO_2. Ce phénomène est observé même lors du frittage sous oxygène, comme le montre la **figure IV-14**. Il est donc nécessaire de déterminer d'abord la température de retrait minimum, puis de refaire une seconde expérience en se plaçant à la température adéquate pour obtenir un frittage complet.

Figure IV-14 : *Etude du retrait lors du frittage sous oxygène d'une cérine obtenue par traitement par NO_2*

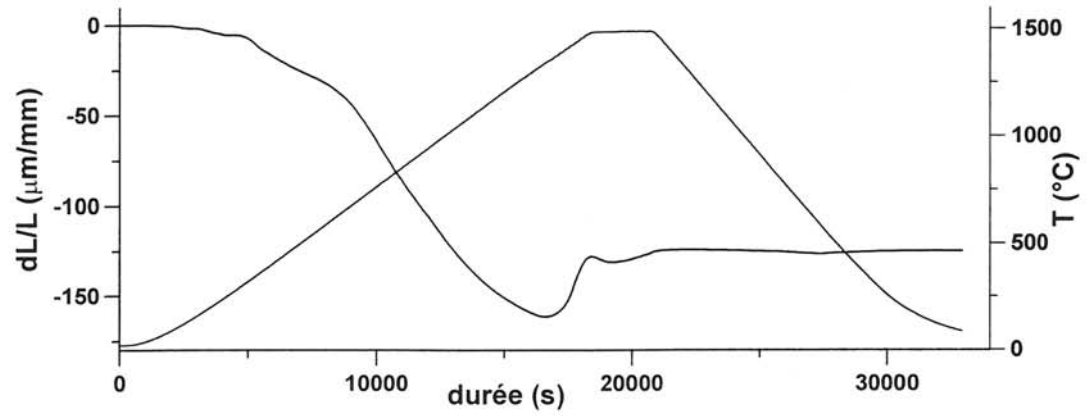
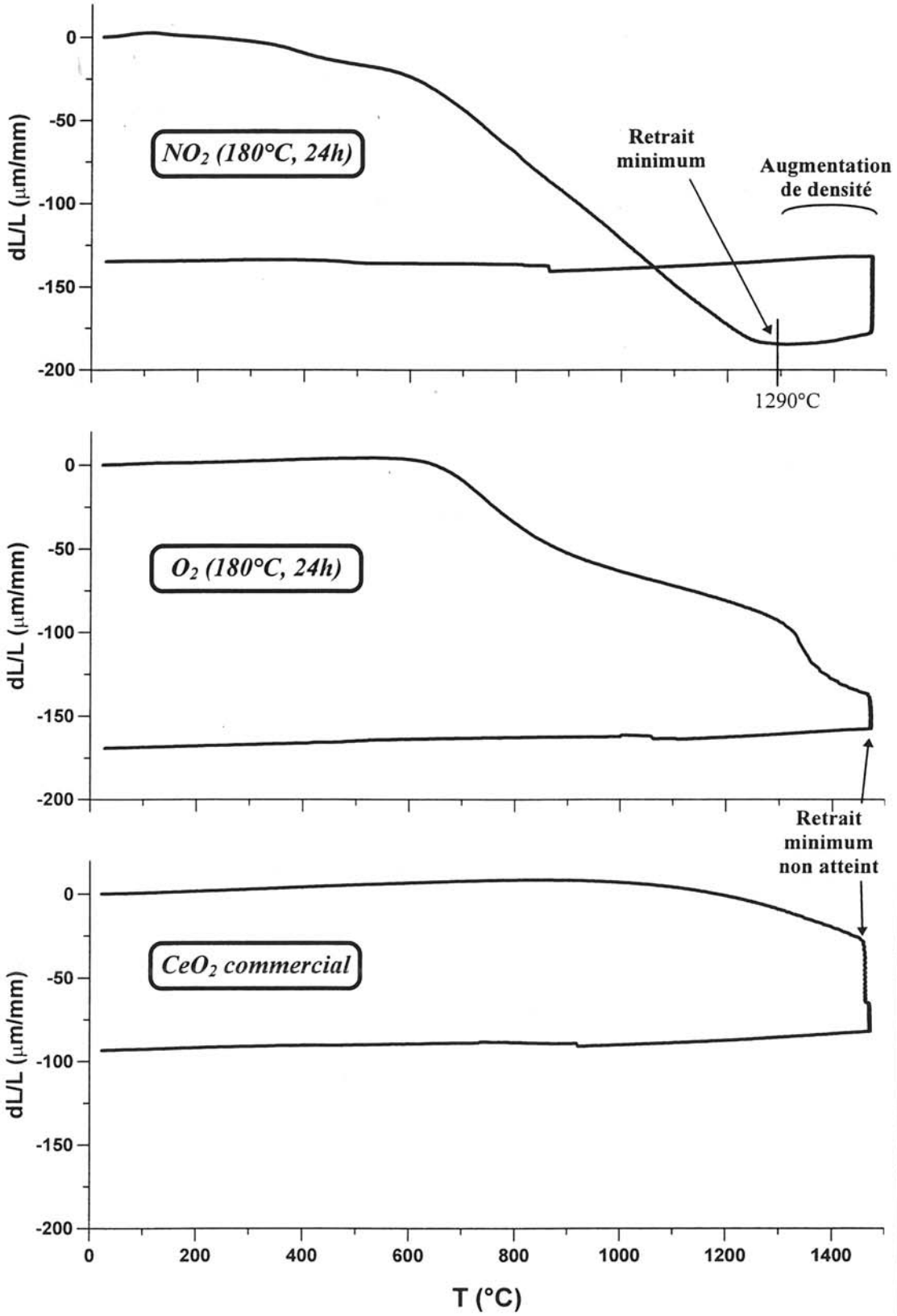


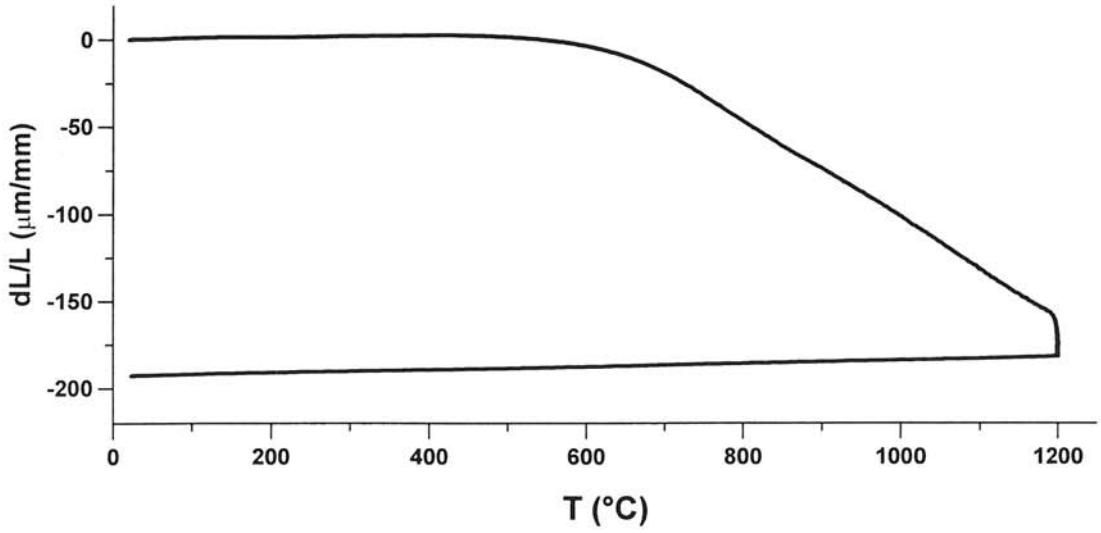
Figure IV-15 : *Etude comparative du frittage sous argon de cérines obtenues par différentes méthodes*



L'étude suivante a permis de comparer la cérine obtenue par traitement du nitrate ammonié de cérium par NO_2 ou par O_2 dans les mêmes conditions et la cérine commerciale. Les courbes de frittage données à la **figure IV-15** montrent un abaissement important de la température de frittage pour l'échantillon obtenu par la "méthode NO_2" (T ~ 1290°C) qui n'est pas atteinte à 1500°C dans les deux autres cas. On remarque aussi que le matériau obtenu par le même traitement sous oxygène fritte mieux que la cérine commerciale.

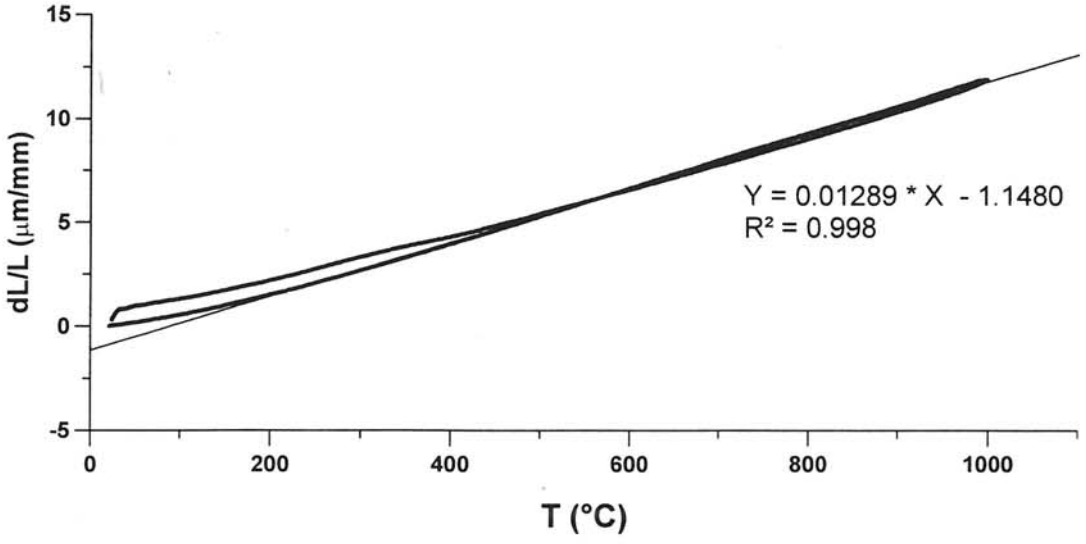
La température de frittage de l'échantillon 479 étant désormais connue, nous avons pu refaire une expérience en effectuant un palier à 1200°C afin de fritter la pastille sans observer le phénomène de perte d'oxygène décrit précédemment (**figure IV-16**).

Figure IV-16 : *Frittage de la cérine obtenue par traitement de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ par le dioxyde d'azote*



La courbe de refroidissement linéaire indique un frittage complet. Toutefois, une deuxième chauffe est nécessaire afin de déterminer le coefficient d'expansion thermique du matériau. La courbe de dilatométrie est donnée à la **figure IV-17**. La courbe d'expansion est linéaire (R = 99,8 %) et la valeur calculée pour le coefficient d'expansion (dL/L = $12{,}9.10^{-6}$ mm/mm/K) est en bon accord avec celle rapportée dans la littérature [5].

Figure IV-17 : *Courbe de deuxième chauffe et détermination du coefficient d'expansion thermique pour la cérine obtenue par traitement de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ par le dioxyde d'azote*



La cérine se présente sous la forme d'une pastille cylindrique dont on peut aisément déterminer la masse ($m \approx 300$ mg) et les dimensions. Connaissant la densité théorique de la cérine ($d_{th} = 7{,}132$), la compacité déterminée est proche de 94 %. Il s'agit cependant d'une valeur par défaut ne tenant pas compte des déformations de la pastille.

Une mesure directe de la densité par une technique mise au point au laboratoire est donc envisagée afin d'obtenir une meilleure précision.

IV-3-5- Conclusion sur l'étude des composés du cérium :

Nous avons mis en évidence une nouvelle application de la réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums. Cette réaction menée sur un nitrate double d'ammonium et de cérium conduit à relativement basse température à l'obtention de cérine sous forme de poudre finement divisée, alors que la réaction similaire avec l'oxygène mène à une morphologie et une taille de grain différentes.

La cérine obtenue par notre procédé est donc susceptible d'être fortement réactive, contrairement à la cérine commerciale.

Le matériau préparé montre un comportement thermique intéressant, notamment une température de frittage bien inférieure à celle de la cérine commerciale ou même de la cérine préparée sous oxygène. Cette température de frittage de 1190°C environ présente l'avantage notable d'être accessible avec des fours utilisant une technologie simple et abordable (températures inférieures à 1300°C environ).

L'obtention d'un tel matériau est intéressante pour diverses applications, notamment dans le domaine des céramiques ou des piles à combustible, où la cérine dopée avec d'autres éléments est utilisée comme électrolyte solide.

Rappelons ici que les échantillons n'ont fait l'objet d'aucune mise en forme préalable destinée à faciliter le frittage. Les résultats obtenus sont donc susceptibles d'être encore améliorés.

Cette étude devra être complétée par quelques analyses telles que des mesures de surface spécifique (BET) ou de masse spécifique.

IV-4- REACTION PROPOSEE :

Les différents résultats obtenus précédemment montrent que le dioxyde d'azote NO_2 réagit fortement avec les ions ammoniums sans qu'il soit nécessaire de faire appel à l'oxydation du métal pour fournir les électrons. La réaction proposée dans le cas d'une valence mixte du métal, à savoir le transfert électronique du degré (n-1) vers le degré (n) du métal, n'est alors plus envisageable ; une autre espèce doit fournir les électrons nécessaires. Nous avons envisagé la possibilité d'avoir une oxydation d'anions O^{2-} du réseau qui seraient éliminés sous forme d'oxygène gazeux O_2, tout en fournissant les électrons nécessaires à la réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums.

Dans le cas d'un composé $(NH_4)_xMO_n$ où M est un métal au degré d'oxydation maximal, la réaction proposée est alors la suivante :

$$\underline{x}\,(\,NO_{2(g)} + NH_4^{+}{}_{(oxyde)} + \underline{e^-}\,) \rightarrow x\,(\,N_{2(g)} + 2\,H_2O\,)$$

$$x/2\;O^{2-}{}_{(réseau)} \rightarrow x/4\;O_2 + \underline{x\,e^-}$$

$$\mathbf{(NH_4)_xMO_n + x\,NO_{2(g)} \rightarrow MO_{n-x/2} + x/4\;O_2 + x\,(\,N_{2(g)} + 2\,H_2O\,)}$$

Dans le cas concret de NH_4VO_3, ceci nous donne (x = 1, n = 3) :

$$NO_{2(g)} + NH_4VO_3 \rightarrow N_{2(g)} + 2\,H_2O + 0{,}5\,V_2O_5 + 0{,}25\,O_{2(g)}$$

Cette réaction suppose le passage direct du sel d'ammonium à l'oxyde. Toutefois, une réaction intermédiaire, conduisant à des composés hydroxylés $MO_n(OH)_m$ est également possible :

$$3\,NO_{2(g)} + 4\,NH_4^{+}{}_{(oxyde)} \rightarrow 7/2\,N_{2(g)} + 6\,H_2O + 4\,H^+$$

Appliquée par exemple au cas de NH_4VO_3, elle impliquerait la formation intermédiare de H^+VO_3, soit $VO_2(OH)$, avant la formation finale de V_2O_5.

IV-5- CONCLUSION :

Cette étude montre que l'attaque des ions ammoniums par le dioxyde d'azote NO_2 peut être utilisée non seulement dans le cas où le métal présente une valence mixte, comme pour les bronzes de tungstène ou les vanadyle-vanadates étudiés auparavant, mais aussi dans le cas où le métal est à son degré d'oxydation maximal. Ceci constitue donc une application nouvelle de cette méthode de destruction *in situ* des ions ammoniums et permet d'en élargir de manière importante l'intérêt. Il devient en effet possible d'envisager des essais avec les nombreux composés intercalant des espèces azotées mais ne présentant pas de degré réduit du métal.

L'exemple rencontré avec le nitrate ammonié de cérium nous a permis de constater que la méthode, lorsqu'elle est utilisée à des températures plus élevées (200°C environ) et avec le dioxyde d'azote pur, peut mener à un éclatement de la matrice de l'oxyde jusqu'à l'obtention de poudres finement divisées, pour lesquelles existent de nombreuses applications.

La réaction du dioxyde d'azote sur le nitrate ammonié de cérium nous a ainsi permis d'obtenir une cérine CeO_2 très divisée, et possédant par là même des propriétés thermiques fort intéressantes. En particulier, le matériau présente une température de frittage assez basse pour une poudre n'ayant subi aucune mise en forme préalable. Celle-ci, d'une valeur approximative de 1200°C, se situe avant la gamme des très hautes températures (supérieures à 1300°C) nécessitant l'utilisation d'un matériel beaucoup plus lourd. Cette température de frittage est aussi intéressante dans le but de réaliser des co-frittages entre la cérine et des matériaux frittant généralement à plus basse température. Ceci pourrait être utilisé dans le cas de la préparation d'électrolytes solides pour les piles à combustible à base de cérine dopée nécessitant un co-frittage entre l'électrolyte et l'électrode (cathode).

Dans le même domaine d'application, l'obtention de poudres finement divisées à partir de composés simples à préparer (de nombreux nitrates ammoniés sont d'ailleurs commercialisés) peut être *a priori* intéressante pour l'obtention d'un oxyde dopé finement divisé à partir du mélange des deux nitrates ammoniés correspondants. Ce cas pourrait concrètement s'appliquer, par exemple, pour l'électrolyte solide $(Gd)CeO_2$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - Powder Diffraction Files on CD-ROM, *J.C.P.D.S.* **9-411**.

[2] - α Form of sodium metavanadate, F. Marumo, M. Isobe, S. Iwai, Y. Kondo, *Acta Cryst.* **B30** (1974), 1628-1630.

[3] - The Crystal structure of ceric ammonium nitrate, *Inorg. Chem.* **7,4** (1968), 715-721.

[4] - J.-M. Heintz, *Thèse de l'Université de Strasbourg,* 1986.

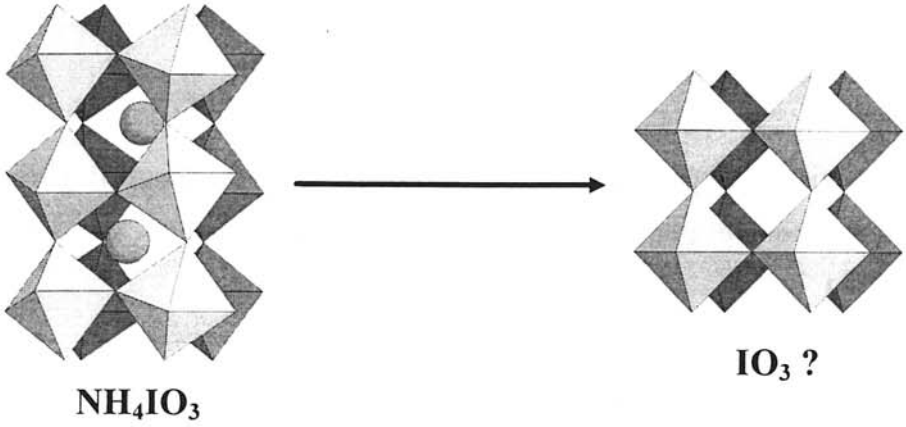
[5] - Fuel cells and their applications, K. Kordech, G. Simader, (1996), Eds. VCH.

V- APPLICATION DE LA METHODE A NH_4IO_3 : UNE VOIE D'ACCES A IO_3 ?

V-1- Introduction :

Après avoir démontré l'efficacité de la méthode de destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote sur des oxydes d'élément de transition, nous avons tenté de l'étendre à d'autres systèmes. Dans l'iodate d'ammonium NH_4IO_3, l'iode est au degré d'oxydation (+V) et pourrait s'oxyder jusqu'au degré (+VI), fournissant ainsi l'électron nécessaire au processus de l'attaque par NO_2. La réaction, décrite ci-dessous, pourrait donc mener à l'obtention d'un trioxyde d'iode IO_3 dont la structure serait éventuellement proche de celle de l'iodate d'ammonium de départ.

$$\begin{array}{c} NO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O \\ I^{(+V)}O_3^- \rightarrow I^{(+VI)}O_3 + e^- \\ \hline NO_2 + NH_4IO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + IO_3 \end{array}$$



Des travaux antérieurs ont rapporté la préparation et l'étude d'un composé I_2O_6 où l'iode est dismuté avec les degrés d'oxydation (+V) et (+VII) [1]. Ce composé est obtenu par la décomposition de H_5IO_6 dans l'acide sulfurique concentré à chaud. Kraft et Jansen [2,3] ont poursuivi ces travaux en préparant des phases pures de I_2O_6 dont ils ont déterminé la structure, où deux sites bien distincts permettent de stabiliser les deux degrés d'oxydation (+V) et (+VII).

Nous nous proposons d'utiliser la méthode de destruction des ions ammoniums pour préparer un trioxyde d'iode IO_3 où l'iode (+VI) ne serait pas dismuté dans la mesure où la réaction mentionnée ci-dessus permettrait de conserver une structure dérivée de celle de ReO_3.

V-2- Iodate d'ammonium NH_4IO_3 de départ :

V-2-1- Préparation du produit :

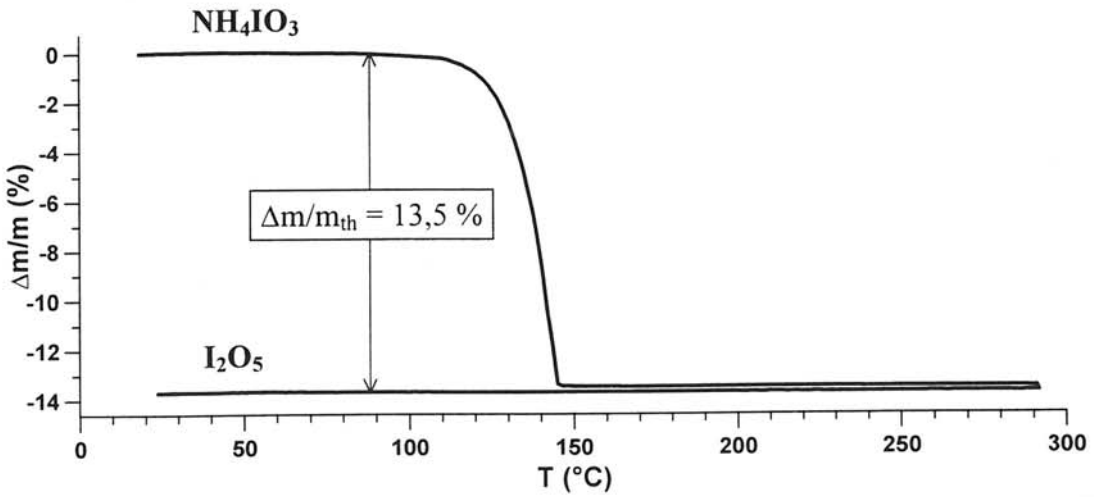
NH_4IO_3 n'étant pas un produit commercial, nous l'avons préparé selon les travaux rapportés par Crane et al [4]. L'acide iodique HIO_3 (Fluka, 99%) est neutralisé par une solution d'ammoniaque (Merk pour analyse) en léger excès. Le tout est évaporé lentement ; le précipité est ensuite lavé et filtré pour éliminer l'excès de NH_3, puis redissous et recristallisé. On obtient alors des petits cristaux relativement hygroscopiques.

V-2-2- Caractérisations physico-chimiques :

V-2-2-1- Etude thermogravimétrique :

Les cristaux obtenus ont été broyés et une analyse thermogravimétrique a permis d'étudier sa décomposition sous oxygène. Le thermogramme correspondant est donné à la **figure V-1**.

Figure V-1 : *ATG de NH_4IO_3 sous oxygène*



Le composé de départ réagit avec l'oxygène pour donner le pentoxyde d'iode I_2O_5 relativement stable. La perte de masse observée expérimentalement correspond exactement à la valeur théorique de 13,5 %.

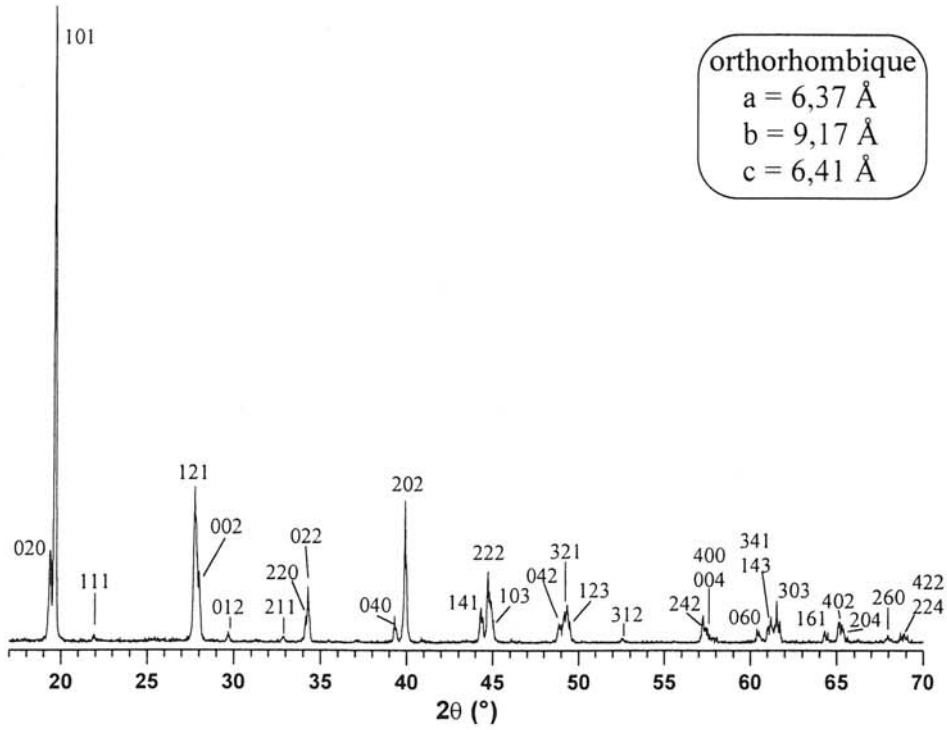
V-2-2-2- Microsonde Castaing :

L'iodate d'ammonium préparé a été analysé chimiquement à l'aide de la microsonde. Le rapport atomique N/I est égal à 1 environ comme nous le verrons ultérieurement, ce qui corrobore les résultats de l'ATG.

V-2-3- Aspect structural :

Le diffractogramme X est donné à la **figure V-2**. Il peut être indexé dans le système orthorhombique, conformément à ce qui a été rapporté antérieurement pour NH_4IO_3 [5].

Figure V-2 : *Diffractogramme X de NH_4IO_3 préparé et son indexation*



V-3- Traitement de l'iodate d'ammonium NH_4IO_3 par NO_2 :

Les conditions expérimentales sont données dans le **tableau V-1** pour les différents essais réalisés. Nous nous sommes placés en deçà de la température de décomposition sous oxygène (environ 120°C) déduite de l'ATG.

Tableau V-1 : *Conditions de traitement de l'iodate d'ammonium par NO_2*

Ech.	Température (°C)	Durée de réaction	Gaz réactif	Couleur du produit
483	38 - 43	15 h	NO_2 / Ar	blanc
485	80	14 h	NO_2	marron clair
315	75 - 80	3h20	NO_2	blanc / beige
274	100	~5 min	NO_2	blanc / marron
487	100	10 min	NO_2	marron - brun
487B*	100	10 min	NO_2	noir brillant
486	100	34 h	NO_2	marron

* : produit condensé sur la zone froide du four lors de la préparation de l'échantillon 487.

V-4- Résultats :

V-4-1- Caractérisations physico-chimiques :

La réaction chimique entre le composé étudié et KBr et la dégradation de l'iodate d'ammonium lors du pressage de la pastille ont rendu l'utilisation de la spectroscopie infrarouge impossible.

Nous avons alors utilisé la microsonde Castaing pour déterminer le rapport atomique N/I afin d'en déduire le taux d'ions ammoniums détruits lors de la réaction avec NO_2. Les résultats sont toutefois significatifs malgré une dispersion importante des mesures pour certains échantillons (cf écarts types). En effet, les produits obtenus sont

très peu stables et les analyses doivent être effectuées rapidement. Les résultats sont regroupés dans le **tableau V-2**.

Tableau V-2 : *Analyse par microsonde Castaing des produits obtenus*

Ech.	N/I (atomique)	nb de mesures	σ (écart-type)
NH_4IO_3	**1,03**	26	0,08
483	**0,11**	30	0,05
485	**0,1**	33	0,1
315	**0,04**	30	0,04
274	**0,00**	30	0,005
487B	**0,00**	30	0,00
486	**0,00**	40	0,00

V-4-2- Aspect structural :

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée pour la plupart des échantillons traités par le dioxyde d'azote (**figure V-3**).

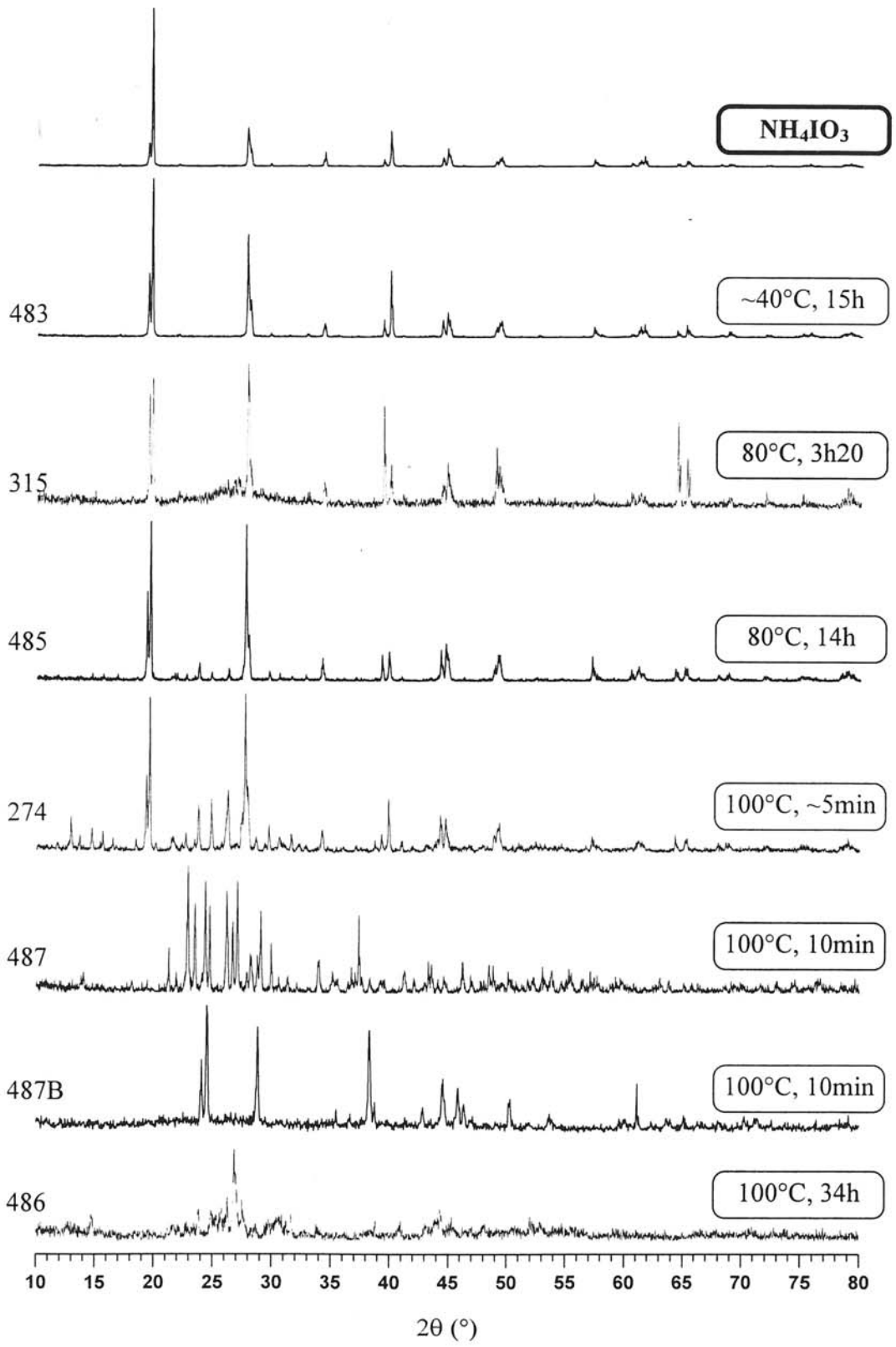
Les composés traités aux températures les plus modérées donnent des diffractogrammes ne présentant pas d'évolution notable par rapport à celui de l'iodate d'ammonium de départ. On peut donc en conclure qu'il n'y a pas de modification structurale sensible lorsque le taux d'ions ammoniums restant n'est pas trop faible, comme pour l'échantillon 483 traité à 40°C.

Lorsque la température de traitement augmente, il y a élimination totale des ions ammoniums, parallèlement à l'apparition d'autres phases sur le diffractogramme (cf 274). Ce mélange de phases est constitué de différents oxydes d'iode, notamment I_2O_5.

Enfin, pour des températures et durées de réaction plus élevées, on observe la disparition totale de la phase de départ (cf 487).

Notons que si l'échantillon 315 semble moins bien cristallisé que les autres produits, il donne toutefois un diffractogramme identique à celui de l'iodate d'ammonium dont il est issu.

Figure V-3 : *Diffractogrammes de NH_4IO_3 et des produits traités par NO_2*



V-5- Conclusion :

L'iodate d'ammonium NH_4IO_3 a été préparé et caractérisé. Sa stabilité thermique a été déterminée par ATG sous oxygène. Ce composé a été traité par le dioxyde d'azote NO_2 pour des températures inférieures à celle de sa décomposition sous oxygène.

Les analyses par microsonde Castaing montrent l'élimination progressive des ions NH_4^+ contenus dans l'iodate d'ammonium de départ selon les conditions du traitement, confirmant ainsi que la réactivité de NO_2 vis-à-vis des ions ammoniums est meilleure que celle de l'oxygène.

La diffraction des rayons X montre la conservation de la structure lors de l'élimination des cations, jusqu'à des taux faibles en NH_4^+ (de l'ordre de 0,1) sans toutefois pouvoir atteindre une élimination totale.

Cependant, une étude complémentaire est nécessaire afin de vérifier si des ions hydroniums H_3O^+ ne se substituent pas aux ions NH_4^+ dans les sites laissés vacants par ces derniers. Des techniques telles que ATG, spectrométrie de masse, RMN du proton ... pourraient apporter des éléments de réponse à cette question.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - Über das Jod (V, VII)-oxid J_2O_6, H. Siebert, M. Weise, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432** (1977), 136-140.

[2] - Synthesis and crystal structure of diiodine (V/VII) hexaoxide : an intermediate between a molecular and a polymer solid, T. Kraft, M. Jansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117** (1995), 6795-6796.

[3] - Syntheses and crystal structure analysis of metaperiodic acid HIO_4, triperiodic acid $H_7I_3O_{14}$ and iodine trioxide IO_3, M. Jansen, T. Kraft, *V^{th} European Conference on Solid State Chemistry, Montpellier*, (1995).

[4] - Ammonium iodate - A potentially usefull nonlinear optical material, G.R. Crane, J.G. Bergman Jr., *J. Am. Ceramic Soc.*, **52,12** (1969), 655-657.

[5] - Powder Diffraction Files on CD-ROM, *J.C.P.D.S.* **23-22**.

VI- EXTENSION DE LA METHODE AU CAS DES IONS ALKYL-AMMONIUMS

Les travaux décrits dans cette partie ont fait l'objet d'une collaboration avec le Laboratoire des Fluorures du Mans (équipe du Professeur G. Férey), où les produits de départ ont été préparés.

VI-1- INTRODUCTION :

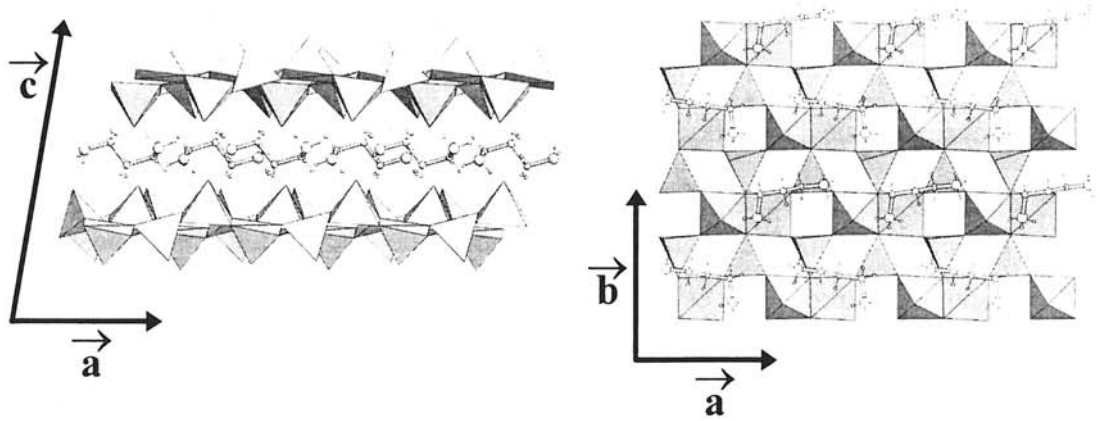
Les vanadyle-vanadates que nous allons maintenant étudier sont de la forme $(V^{IV}O)[V^{V}O_4].0,5[H_{4-n}N^{+}-(R^{i})_n-{}^{+}NH_{4-n}]$, où R^i représente des groupements alkyles. Leur structure a été décrite dans le cas de l'isopropyle diamine protonée ($R = C_3H_6$, $n = 1$) par Riou et al [1]. Cette phase cristallise dans le système monoclinique. Sa structure est lamellaire avec alternance de couches organiques et inorganiques. La couche inorganique est constituée de pyramides à base carrée contenant les ions V^{4+} et de tétraèdres contenant les ions V^{5+}. Les pyramides possèdent une arête commune deux à deux de telle façon que l'un des deux oxygènes terminaux (liaison V=O) soit au-dessus du plan équatorial et l'autre au-dessous, chacun pointant vers une couche organique.

Ces groupes de deux pyramides sont liés par les tétraèdres, de telle façon que deux sommets soient en commun avec deux groupements de pyramides (par leur extrémité) et un troisième sommet est partagé avec un oxygène appartenant à l'arête commune à deux autres pyramides. Le dernier oxygène des tétraèdres est alternativement dirigé au-dessus ou au-dessous du plan équatorial. Le tout forme une couche de composition $(V_2O_5)^-$.

La couche organique est constituée des amines protonées (donc d'ions "diammoniums") dont la chaine carbonée est située entre les couches inorganiques. Des liaisons hydrogène entre l'amine et les oxygènes terminaux des pyramides ou des tétraèdres maintiennent la cohésion entre les différents feuillets.

Cette structure est donnée à la **figure VI-1**.

Figure VI-1 : *Structure de $V_2O_5.0,5[C_3N_2H_{12}]$ selon [1]*



Contrairement aux études effectuées jusqu'à présent, les diammoniums décrits ici ne peuvent satisfaire à la réaction simple que nous avions alors proposée :

$$NO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

En effet, l'utilisation d'amines substituées entraîne la présence de chaines carbonées qui doivent être éliminées.

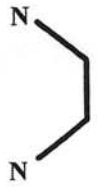
Cependant, l'électron nécessaire à l'attaque de NO_2 sur les ions ammoniums peut toujours être fourni par l'oxydation du métal puisque les composés envisagés comportent une valence mixte.

Plusieurs schémas réactionnels sont envisageables pour l'élimination des résidus carbonés. Le dioxyde d'azote étant un oxydant puissant, le dégagement d'espèces telles que le monoxyde ou le dioxyde de carbone est possible. Cependant, une étude spécifique plus détaillée serait à entreprendre, par exemple à l'aide de la spectrométrie de masse couplée au montage réactionnel.

VI-2- DIAMINE PRIMAIRE : V_2O_5-0,5 EDA :

EDA : Ethylène DiAmine (diprotonée) :

$H_3N(C_2H_4)NH_3$



La préparation du composé V_2O_5-0,5 EDA a été réalisée au Mans.

L'ATG permet de montrer que le produit de départ subit une décomposition sous oxygène très brusque à 330°C. Les réactions avec le dioxyde d'azote ont donc été effectuées à des températures bien inférieures.

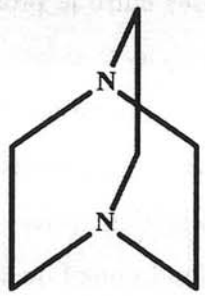
Ce précurseur a été traité par NO_2 à une température de 200°C, et un brusque dégagement de vapeur d'eau est observé dès l'introduction de NO_2. Le dioxyde d'azote est donc plus réactif vis-à-vis de l'éthylène diamine protonée que ne l'est l'oxygène. L'ATG confirme que l'ion alkyl-ammonium présent au départ a disparu presque en totalité.

L'analyse radiocristallographique montre que le produit final possède un diffractogramme X proche de celui de V_2O_5. La destruction d'une partie importante des piliers de la structure mène donc à son effondrement.

VI-3- DIAMINE TERTIAIRE : V_2O_5-0,5 DABCO :

DABCO : DiAmine BiCycloOctane (diprotonée) :

$HN(C_2H_4)_3NH$



Le composé V_2O_5-0,5 DABCO subit une décomposition sous oxygène entre 320 et 400°C.

Il a d'abord été traité par NO_2 pour une température variant entre 190 et 240°C. La réaction est à nouveau extrêmement violente, même explosive, dès l'introduction du dioxyde d'azote, et d'importantes quantités de vapeur d'eau sont dégagées.

L'ATG du produit après traitement montre la disparition quasi-totale de la diamine protonée. Le diffractogramme X du produit traité par NO_2 est caractéristique de la phase stable du pentoxyde de vanadium.

Nous avons alors traité le vanadyle-vanadate pendant 5 jours à la température de 100°C par un dioxyde d'azote dilué dans l'argon. La réaction est nettement moins violente qu'à 200°C sous NO_2 pur.

L'ATG montre que la quantité de diamine protonée ayant disparu au cours de la réaction est faible : la perte de masse due à la diamine passe de 30 % pour le produit de départ non traité à 26 % pour celui traité à 100°C. La différence (4% de la perte de masse) correspond donc à la diamine éliminée au cours du traitement. Ce taux d'élimination est alors de 13 % environ ($4/30 \approx 0,13$).

Le couplage ATG/ATD (**figure VI-2**) utilisé pour caractériser le produit issu du traitement par NO_2 nous a permis d'attribuer la première perte de masse, associée à un effet endothermique, à de l'eau formée au cours de la réaction. Cette perte est observée pour des températures inférieures à 100°C. La deuxième perte de masse observée pour des températures plus élevées est associée à un effet exothermique : il s'agit bien de la décomposition de la diamine protonée restant au sein du composé.

La diffraction des rayons X donne des diffractogrammes très proches pour le produit traité et le composé de départ. Une comparaison avec le diffractogramme de

α-V_2O_5 (**figure VI-3**) permet d'affirmer que l'échantillon traité n'est pas un mélange de phases entre le produit de départ et le pentoxyde de vanadium, qui est observé pour le vanadyle-vanadate traité à 200°C environ par NO_2 pur.

Il semble donc que la destruction d'une petite partie des molécules de diamine protonée intercalées au sein de la structure ne modifie pas celle-ci, alors qu'une élimination plus importante de ces entités jouant le rôle de pilier conduit à l'effondrement de la charpente.

Figure VI-2 : *Couplage ATG/ATD pour V_2O_5-0,5 DABCO après traitement par NO_2 / Ar à 100°C pendant 5 jours*

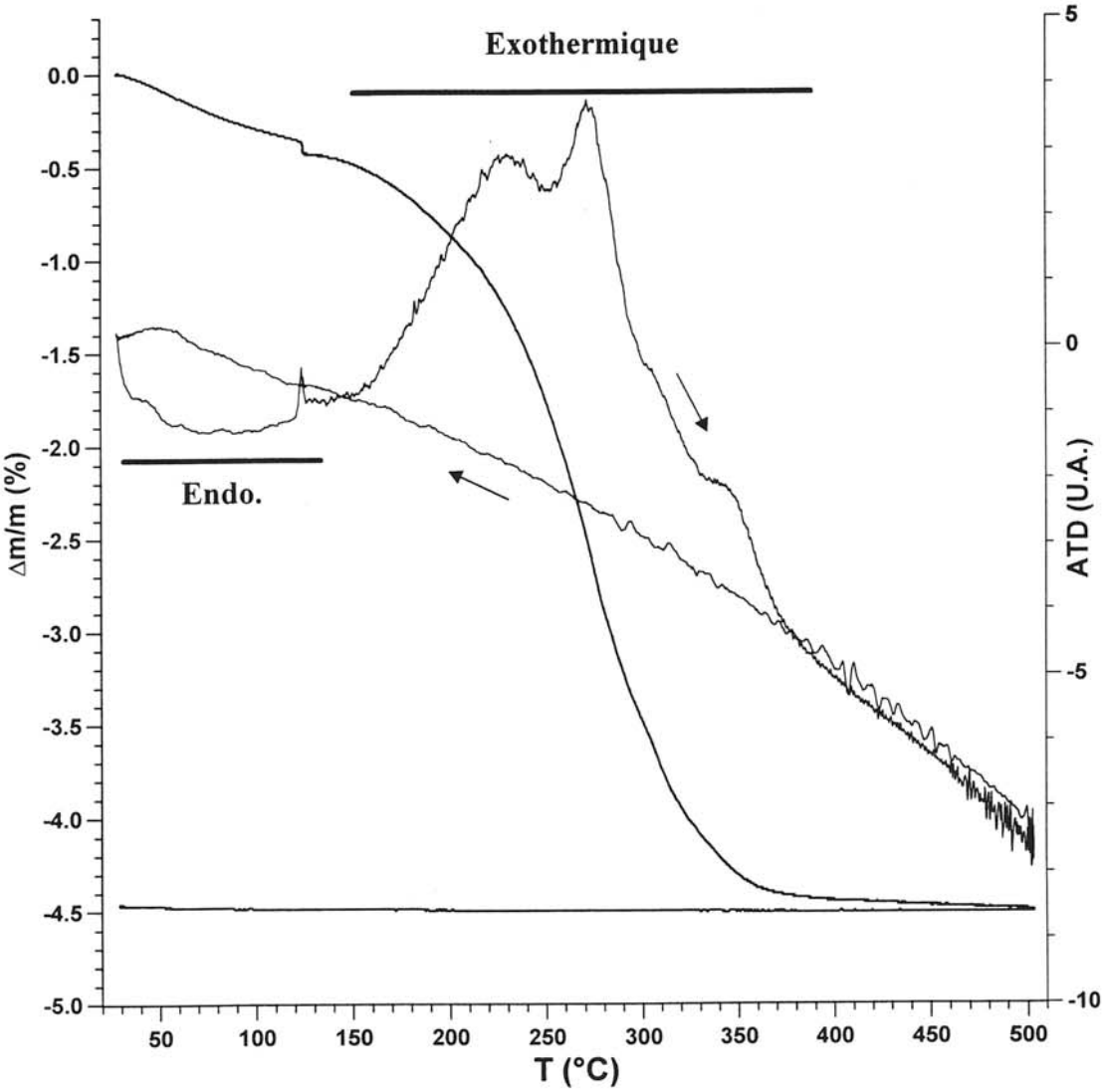
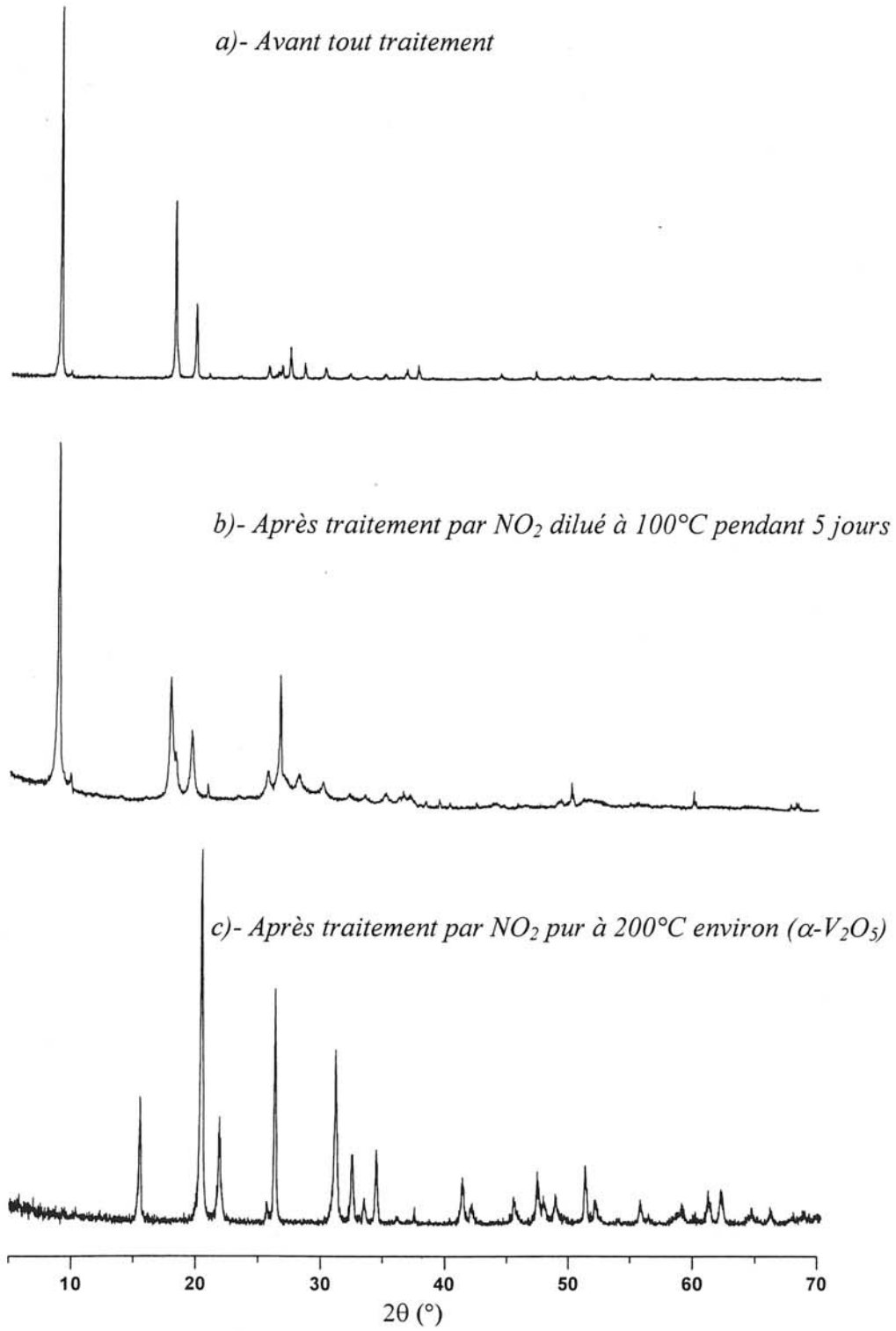


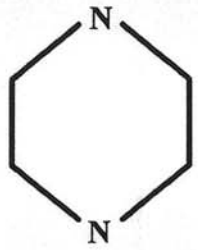
Figure VI-3 : *Diffractogrammes X pour V_2O_5-0,5 DABCO*



VI-4- DIAMINE SECONDAIRE : V_2O_5- 0,5 PIPERAZINE :

. **Pipérazine (diprotonée) :**

$H_2N(C_2H_4)_2\ NH_2$



Le composé V_2O_5-0,5 pipérazine préparé récemment par Riou et Férey [2] subit une décomposition très nette sous oxygène à la température de 320°C. La variation de masse correspondant à l'élimination de l'amine protonée est de 22 %.

Différents traitements par le dioxyde d'azote ont été effectués sur ce composé. Les conditions de traitement sont données dans le **tableau VI-1**, avec les principaux résultats d'analyse.

Tableau VI-1 : *Conditions de traitement de V_2O_5-0,5 pipérazine par NO_2 et résultats*

Ech.	Nature du gaz	Température (°C)	Durée de réaction	Δm/m* (%)	Structure
OCY42a	NO_2 pur	150-170	30 min**	0	α-V_2O_5
OCY42b	NO_2 / N_2	210-250	30 min**	~ 0	α-V_2O_5
468	NO_2 / Ar	100	5 jours	20	conservation***
484	NO_2 / Ar	180	3 jours	15	conservation***

* : Δm/m est la perte de masse relative du produit traité observée par ATG sous O_2. Elle est à comparer avec la perte de 22 % observée pour le produit de départ non traité V_2O_5-0,5 pipérazine.

** : La réaction est extrêmement violente dans le cas de NO_2 pur et assez violente sous NO_2 dilué pour les températures supérieures à 200°C.

*** : Le diffractogramme X obtenu est identique à celui du composé de départ.

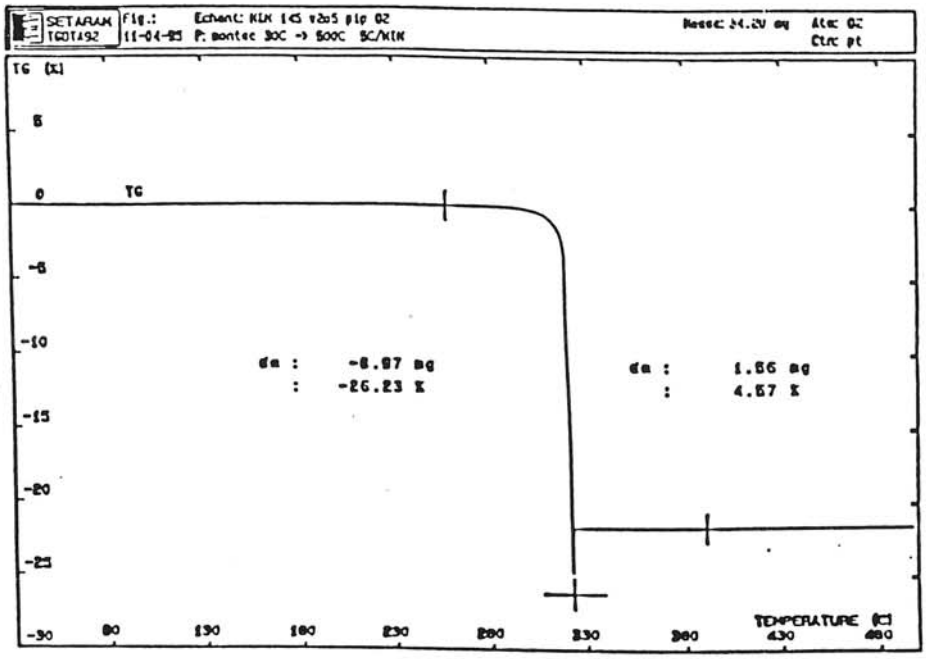
Les courbes d'ATG sous oxygène du produit de départ et de l'échantillon 484 sont données à la **figure VI-4**.

Un couplage ATG/ATD a été réalisé pour l'échantillon 468 (**figure VI-5**). La très légère variation de masse observée en deçà de 100°C est associée à une transformation endothermique et correspond à une perte d'eau adsorbée, alors que la

deuxième variation de masse est accompagnée d'un effet exothermique : il s'agit de l'élimination de l'ion ammonium restant après traitement.

Figure VI-4 : *Thermogrammes du vanadyle-vanadate intercalé (pipérazine)*

a)- Avant tout traitement



b)- Après traitement par NO_2 à 180°C pendant 3 jours

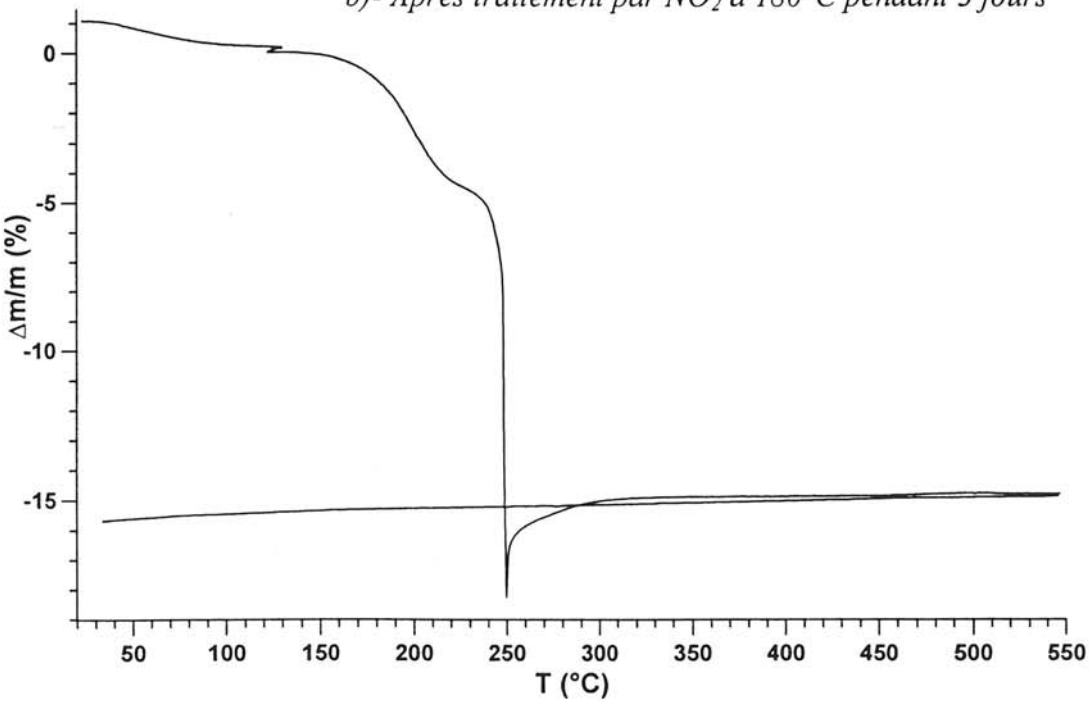
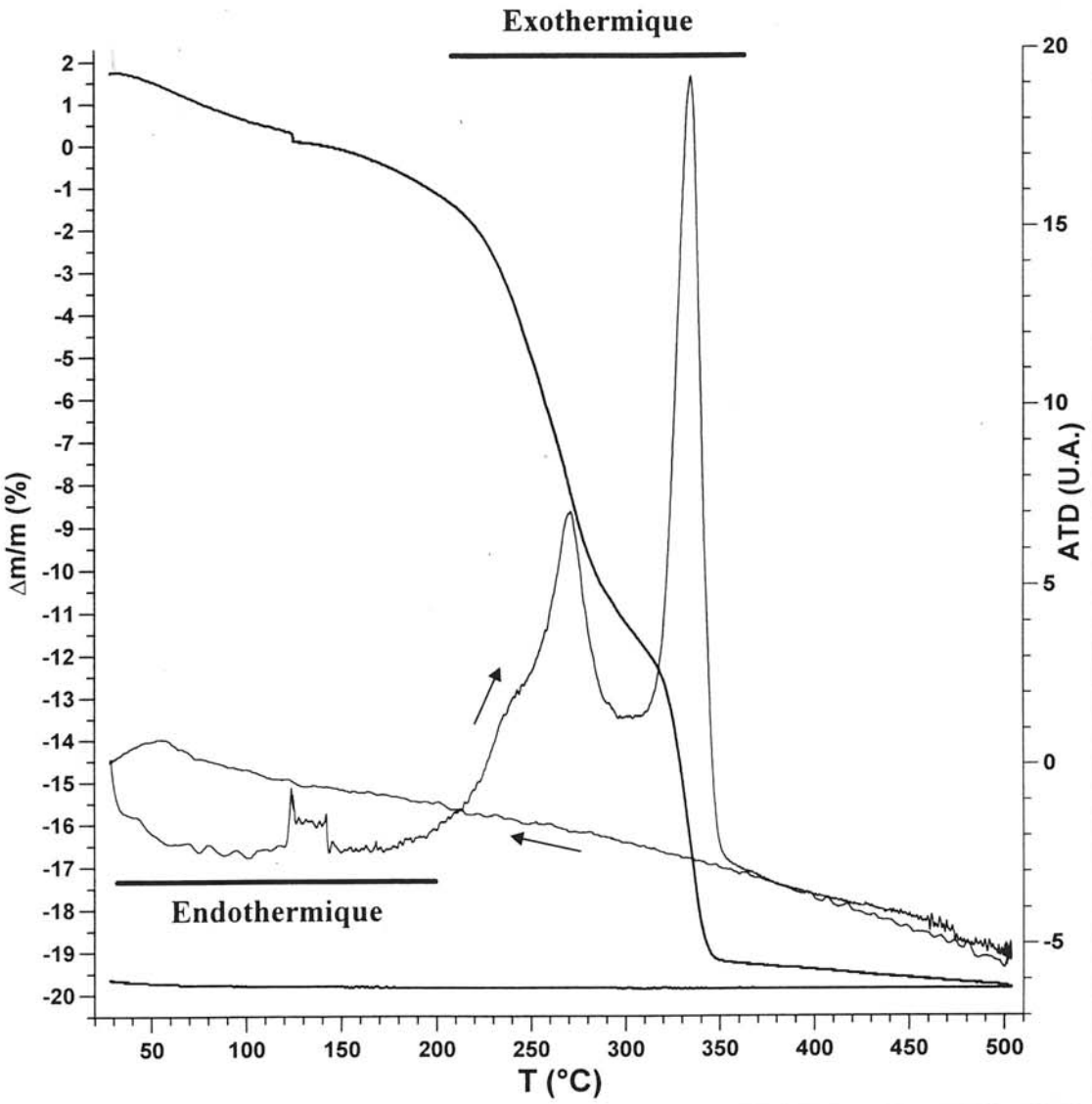
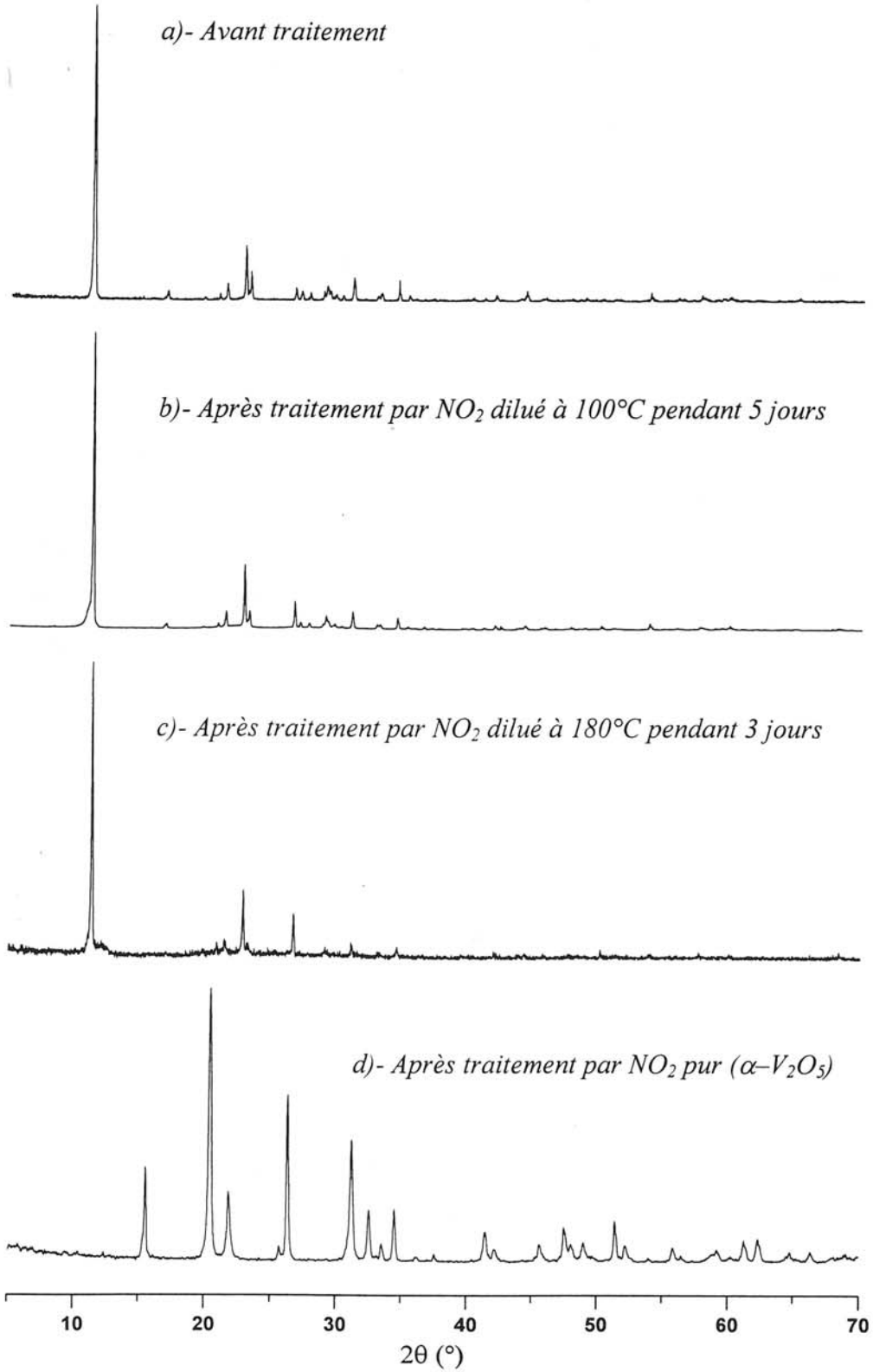


Figure VI-5 : *Couplage ATG/ATD pour V_2O_5-0,5 pipérazine après traitement par NO_2 / Argon à 100°C pendant 5 jours*



Les diffractogrammes X du composé de départ et des échantillons traités par NO_2 (468 et 484) sont donnés à la **figure VI-6**. On obseve une conservation de la structure pour les produits traités dans des conditions modérées, alors que ceux traités à des températures plus élevées ou sous dioxyde d'azote pur mènent à la forme stable du pentoxyde de vanadium.

Figure VI-6 : *Diffractogrammes X de V_2O_5-0,5 pipérazine et des produits résultant du traitement sous NO_2*



La réactivité de NO_2 vis-à-vis de la diamine secondaire protonée est donc grande, et l'utilisation du gaz pur ou de températures supérieures à 200°C environ conduit à l'élimination totale de cette diamine accompagnée d'un effrondrement de la structure pour obtenir le pentoxyde de vanadium. Des réactions à températures plus modérées et surtout la dilution du gaz réactif permettent d'éliminer progressivement une partie de l'espèce intercalée tout en conservant la structure de départ.

VI-5- CONCLUSION SUR L'ATTAQUE PAR NO_2 DES DIAMINES DIPROTONEES INTERCALEES DANS LES VANADYLE-VANADATES :

Cette étude permet de montrer la réactivité importante du dioxyde d'azote NO_2 avec les amines protonées primaires, secondaires et tertiaires. La réaction est fortement exothermique et beaucoup plus violente qu'avec l'oxygène.

Dans tous les cas, l'utilisation de dioxyde d'azote pur et de températures de réaction voisines de 200°C ou supérieures mènent à l'élimination complète des amines protonées intercalées dans le vanadyle-vanadate de départ. L'élimination totale de l'entité cationique est accompagnée d'un effondrement de la structure lamellaire dans laquelle cette entité joue le rôle de pilier. Le produit obtenu est alors le pentoxyde de vanadium α-V_2O_5.

La dilution du gaz oxydant et une température de réaction plus modérée permettent la destruction partielle des espèces intercalées sans modification de la structure du vanadyle-vanadate de départ.

Cette extension de la méthode de destruction des ions ammoniums par le dioxyde d'azote au cas des amines protonées primaires, secondaires et tertiaires ouvre de nouvelles perspectives, notamment avec les oxydes de vanadium lamellaires ou tridimensionnels étudiés actuellement au Laboratoire des Fluorures du Mans [3-5]. On peut ainsi envisager l'obtention d'oxydes possédant des structures beaucoup plus ouvertes que celles obtenues jusqu'à présent.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] - Intercalated vanadyl vanadate $(V^{IV}O)[V^{V}O_4]$. $0.5[C_3N_2H_{12}]$: hydrothermal synthesis, crystal structure, and structural correlations with V_2O_5 and other vanadyl compounds, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **120** (1995), 137-145.

[2] - The structure of the intercalate $VOPO_4$, 0.5 piperazin, D. Riou, G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994), 25-35.

[3] - Synthesis and crystal structure of a new V^{IV}/V^{V} mixed valence microporous compound $V_3P_2O_{13}(H_2O)_2$, $H_3N(CH_2)_3NH_3$, T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **111** (1994), 416-421.

[4] - Oxyfluorinated microporous compounds : synthesis and crystal structure of ULM-5, a new fluorinated gallophosphate $Ga_{16}(PO_4)_{14}(HPO_4)_2(OH)_2F_7$, $[H_3N(CH_2)_6NH_3]_4$, $6H_2O$ with 16-membered rings and both bonding and encapsulated F^-, T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **111** (1994), 403-415.

[5] - Oxyfluorinated microporous compounds : synthesis and structure determination of V_2PO_8F, *en* (ULM-7V) : the first oxyfluorovanado(V) phosphate templated by ethylenediamine, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **111** (1994), 422-426.

CONCLUSION

Ce travail décrit la mise au point d'un nouveau procédé de Chimie Douce, utilisant le dioxyde d'azote NO_2 pour éliminer des ions ammoniums contenus au sein de réseaux d'oxydes comportant ou non une valence mixte.

L'application de cette méthode aux oxydes où le métal est à un degré d'oxydation mixte permet de désintercaler aisément les ions ammoniums. Dans le cas d'une structure à tunnels, nous avons pu obtenir un trioxyde de tungstène hexagonal hex-WO_3 structuralement très proche du bronze hexagonal de tungstène et d'ammonium de départ. Cette méthode permet donc la désintercalation topotactique des cations, souhaitable pour obtenir une structure métastable à canaux ou à feuillets.

Le trioxyde de tungstène hex-WO_3 obtenu a alors été utilisé pour la préparation de bronzes hexagonaux Sn_xWO_3 selon une nouvelle méthode utilisant des composés organostanniques. L'étain est inséré sous forme ionique Sn^{2+} au sein des canaux de la structure et confère au bronze des propriétés métalliques.

La réaction entre le dioxyde d'azote et les ions ammoniums a aussi été étudiée dans le cas de composés où le métal ne comporte pas de valence mixte. La désintercalation n'est plus topotactique, mais conduit à un réarrangement structural. Nous avons ainsi pu préparer des poudres finement divisées par traitement du nitrate double d'ammonium et de cérium (IV). Ce matériau présente des caractéristiques intéressantes, comme par exemple, un abaissement de la température de frittage en dessous de 1200 °C, permettant d'envisager des applications diverses, notamment dans le domaine des piles à combustible.

La grande réactivité du dioxyde d'azote vis-à-vis des ions ammoniums permet d'effectuer des réactions à des températures proches de l'ambiante. Ceci s'avère intéressant pour les composés à faible stabilité thermique, comme par exemple l'iodate d'ammonium NH_4IO_3. Il a ainsi pu être possible de désintercaler une partie des cations sans changement structural important. Ce procédé pourrait être un moyen d'accès à un éventuel trioxyde d'iode IO_3 de type ReO_3.

Enfin, nous avons montré que ce procédé pouvait être étendu à l'élimination d'espèces plus volumineuses telles que les ions alkyl-ammoniums primaires, secondaires ou tertiaires intercalés au sein de vanadates.

ANNEXES

A - DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE :

A-1- Diffractogrammes de "routine" :

Diffractomètre	Philips PW 1710 (40kV,40mA,Cu Kα)
Domaine angulaire	$5 \leq 2\theta \leq 80°$
Pas de mesure	0,02°
Temps de comptage	0,2 s*

* : Certains composés dont Sn_xWO_3 ont été étudiés avec un temps de comptage de 10 ou 15 s.

A-2- Diffractogrammes lents pour affinement de structure :

Diffractomètre	Philips PW3040 XPert (40kV,40mA,Cu Kα)
Domaine angulaire	$5 \leq 2\theta \leq 140°$
Pas de mesure	0,02°
Temps de comptage	40 s
Préparation	Tamis 20 μm

B - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE :

La diffraction électronique a été effectuée à l'aide d'un appareil JEOL 2000FX (tension d'accélération 200kV), équipé d'un porte échantillon à double inclinaison (± 40°).

C - MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES :

Les mesures de conductivité ont été effectuées selon la méthode des quatre pointes alignées mise au point au laboratoire.

Les mesures de susceptibilité ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design type MPMS2.

D - ETUDES THERMIQUES :

D-1- ATG de "routine" :

Microbalance	Setaram MTB 10-8
Sensibilité	1 mV/mg
Limite de détection	10^{-5} g
Intervalle d'acquisition	20 s
Vitesse de chauffe	60 ou 120°C/h*
Vitesse de refroidissement	120 ou 240°C/h*
Atmosphère	O_2

* : selon les échantillons.

D-2- ATG/ATD de précision :

Microbalance	Setaram TAG 24
Limite de détection masse	10^{-6} g
Limite de détection ATD	15.10^{-6} W
Intervalle d'acquisition	20 s
Vitesse de chauffe	60 ou 120°C/h*
Vitesse de refroidissement	120°C/h
Atmosphère	O_2 ou mélange H_2/Ar à 5 %*

* : selon les échantillons.

D-3- Dilatométrie :

Dilatomètre	Netzsch 402 ED différentiel
Températures	20 - 1550°C
Limite de détection	0,01 µm
Intervalle d'acquisition	20 s
Vitesse de chauffe	300°C/h
Vitesse de refroidissement	300°C/h
Atmosphère	O_2 ou Ar*

* : selon les échantillons.

E - SPECTROMETRIE DE MASSE :

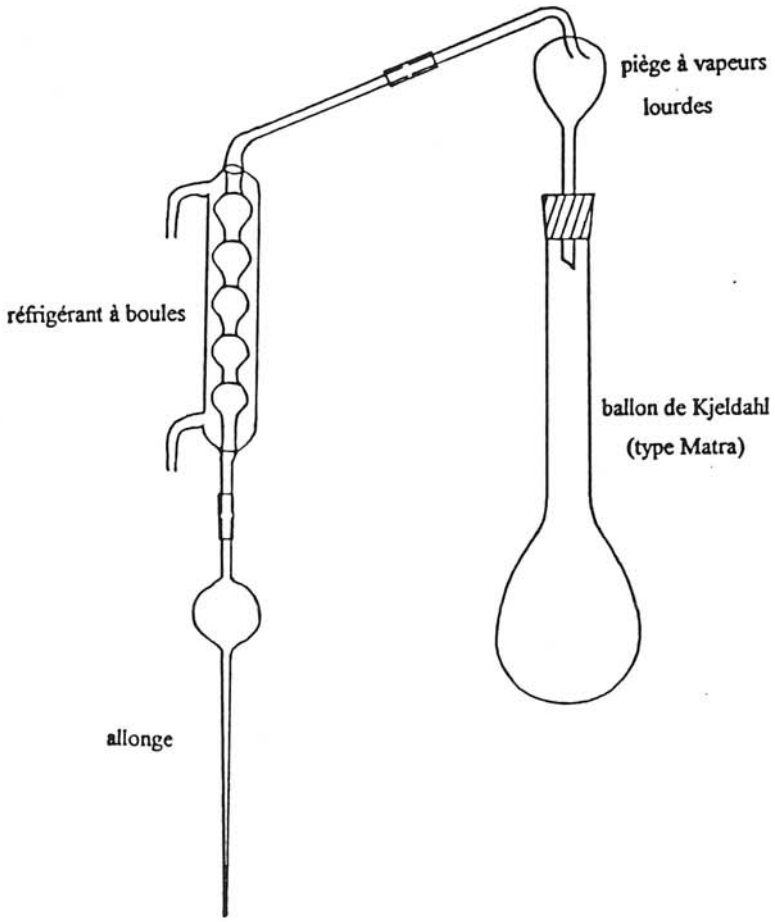
- Spectromètre hybride Fisons-Instruments AutoSpec-EQ à géométrie EBEQQ.
- Impact électronique.

F - MICROSONDE CASTAING :

Appareil	CAMECA SX100 Microanalyser
Tension d'accélération	10 kV
Intensité du courant	30 nA
Zone de balayage	30 µm

G - DOSAGE DE L'AZOTE SELON LA METHODE DE KJELDAHL :

Le produit à doser est dissous par la soude concentrée dans le ballon de type Matra. Le mélange est distillé et des vapeurs d'ammoniac sont dégagées. Elles sont recondensées puis neutralisées par une solution acide étalonnée, qui est ensuite dosée en retour. On détermine donc la quantité de produits azotés présents dans une masse connue de composé à doser. Le schéma du montage est donné ci-dessous.



H - UTILISATION DU BOROHYDRURE DE SODIUM POUR LA PREPARATION DE COMPOSES PARTIELLEMENT REDUITS :

L'ion borohydrure est un réducteur puissant utilisable en solution aqueuse. Le potentiel mis en jeu peut être calculé pour la réaction suivante :

$$\mathbf{H_3BO_{3(aq)} + 7H^+_{(aq)} + 8e^- = BH_4^-{}_{(aq)} + 3H_2O}$$

$$\Delta G°_{(298)} = 3\Delta G°_{f(298)}(H_2O) + \Delta G°_{f(298)}(BH_4^-) - \Delta G°_{f(298)}(H_3BO_3) = 88{,}81 \text{ kcal/mol}$$

avec : $\Delta G°_{f(298)}(H_2O) = -56{,}687$ kcal/mol [1]

$\Delta G°_{f(298)}(BH_4^-{}_{aq}) = 27{,}310$ kcal/mol [1]

$\Delta G°_{f(298)}(H_3BO_{3aq}) = -231{,}56$ kcal/mol [1]

d'où $$\boxed{E° = \frac{\Delta G°}{n\mathcal{F}} = -\frac{88810 \times 4{,}184}{8 \times 96487} = -0{,}481 \text{ V}}$$

Le borohydrure de sodium a été jusqu'ici très peu utilisé pour la préparation de composés à valence mixte de métaux de transition [2]. Nous avons cependant mis au point les conditions de réaction afin de préparer le vanadyle-vanadate d'ammonium $(NH_4)_2V_3O_8$ [3] et des composés A_xWO_3 de structure hexagonale à partir de hex-WO_3 (A = Na, Sr, ...).

Deux méthodes ont été utilisées :

- l'oxyde de départ est dissous dans le milieu avant la réduction et l'incorporation des cations désirés. On recristallise alors le composé ainsi formé, dont la structure est différente de celle du composé de départ (**figure a**). C'est le cas du vanadyle-vanadate d'ammonium,
- la non dissolution de l'oxyde de départ entraîne une conservation de la structure lors de l'intercalation des cations (**figure b**). C'est la méthode utilisée pour la préparation des composés du type hex-A_xWO_3.

---

[1] - Selected values of chemical thermodynamic properties, D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumann, *NBS technical note #270-3*.

[2] - A new route for the synthesis of tungsten oxide bronzes, Y.T. Zhu, A. Manthiram, *J. Solid State Chem.*, **110** (1994), 187-189.

[3] - Un nouveau procédé de Chimie Douce : destruction in situ des ions ammoniums par NO_2, S. Petit, J.-P. Doumerc, J.-C. Grenier, T. Seguelong, M. Pouchard, *C.R. Académie des Sciences* **321,II b** (1995), 37-41.

Figure a : *Réduction par $NaBH_4$ avec changement de structure*

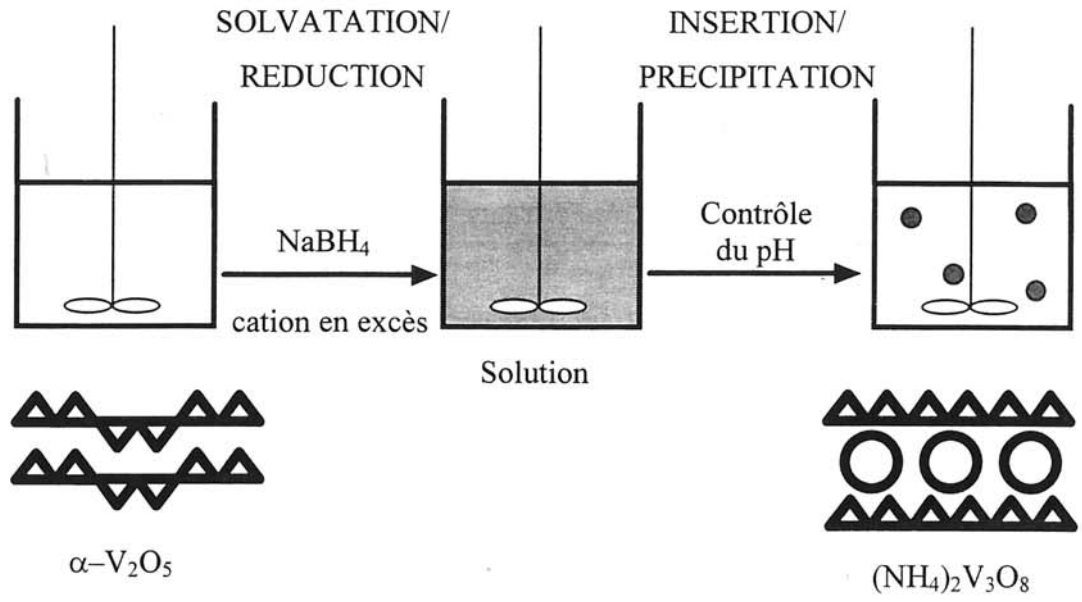
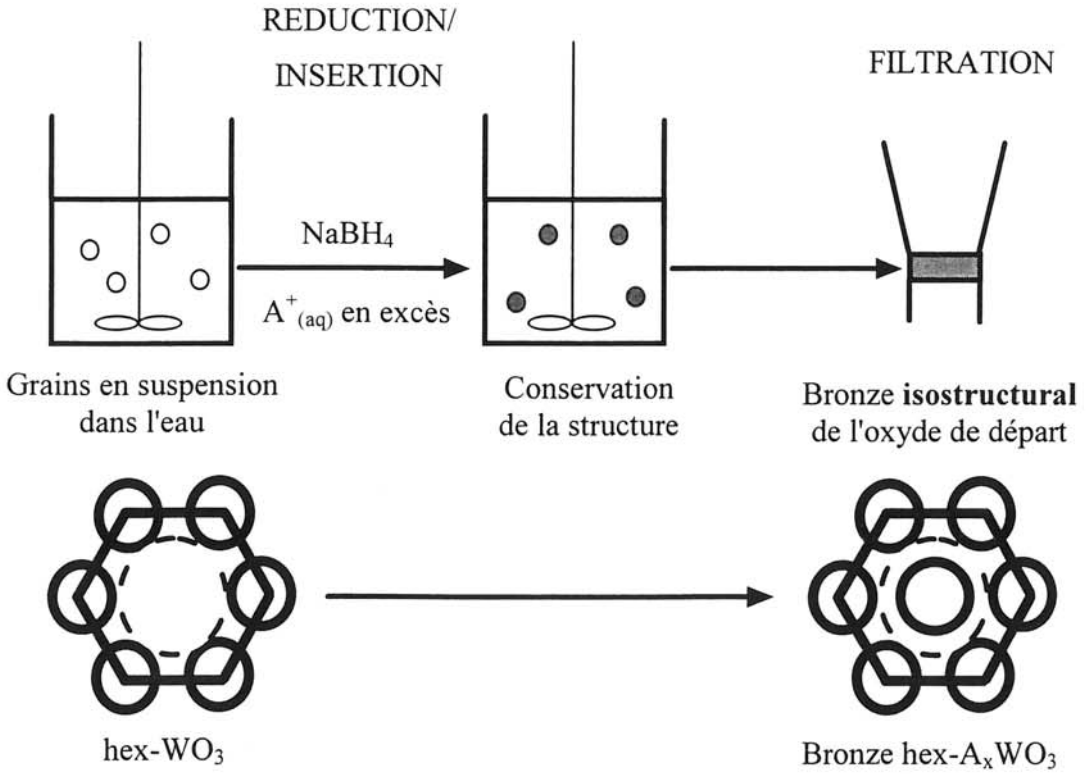


Figure b : *Réduction par $NaBH_4$ avec conservation de structure*



I - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

Appareil	Perkin Elmer Paragon 1000 FT
Pastilles KBr	Fluka pour spectroscopie IR
Résolution	1 cm^{-1}
Zone de mesure	4000 - 350 cm^{-1}
Nombre d'acquisitions	16

Les notations utilisées pour les fréquences de vibration ont été tirées de la littérature [4].

[4] - Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, K. Nakamoto, *Wiley, New-York* (1978).