

PREPARATION DU NOUVEAU COMPOSE $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$.
CONDUCTIVITE IONIQUE DES PHASES $\text{ANb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$,
A = NA, K, RB.

Vamoussa COULIBALY¹, Samuel OYETOLA¹, Feu Jacques ZAH-LETHO¹,
Alain VERBAERE² et Gabrielle KRA¹

¹Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Cocody - Abidjan
22 BP 582 Abidjan 22, République de Côte d'Ivoire

²Laboratoire de Chimie des Solides, Institut des Matériaux de Nantes
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03, France

(Reçu le 22/04/2003 - Accepté le 05/08/2003)

Summary: The compound $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ was prepared by a solid state reaction at 900 °C from a stoichiometric mixture of RbNO_3 , Nb_2O_5 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ or $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The results of X-ray diffraction study suggest that $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ has the same structure as $\text{KNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ (orthorhombic system, space group Cmcm , with $a = 10,532(2)$ Å, $b = 10,313(2)$ Å and $c = 10,028(2)$ Å). The TG and DTA curves of the compounds $\text{ANb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ (A = Na, K, Rb) did not reveal any phenomenon in the range 25-800°C. The ionic conductivity studied up to 550°C correspond to the activation energies 0.72 eV, 0.87 eV and 0.89 eV for Na, K, Rb respectively. The alkali metal mobility is mainly related with the cavity size within the structure.

Key-Words: Niobium arsenate - thermal behavior - ionic conductivity - Alkali metal - ion mobility

I - INTRODUCTION

Différents composés ont été mis en évidence dans les systèmes $\text{A}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{As}_2\text{O}_5$ où A est un alcalin [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8]. Pour les composés contenant l'arsenic et le niobium dans le rapport atomique As/Nb égal à 1/4, les composés connus sont $\text{KNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ [2] et $\text{NaNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ [6] ; l'étude de leur structure sur monocristal a montré

* Auteur de correspondance

des caractéristiques favorables à la mobilité ionique^[6]. Nous présentons dans cet article la préparation et la caractérisation du composé isotype $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$, ainsi que les résultats de l'étude des propriétés de conductivité ionique des phases $\text{ANb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ (A = Na, K, Rb).

I - Synthèse et caractérisation du composé $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$

J - Préparation de $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$

Obtention de $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ sous forme de poudre.

Le nouveau composé $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de RbNO_3 (produit Aldrich, pureté : 99,7%), Nb_2O_5 (produit Merck, pureté : pur) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (produit Alfa division, pureté : 99,99%) ou $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (produit Aldrich, pureté > 99,99%). Le mélange des réactifs finement broyés dans un mortier en agate est placé dans un creuset de platine et est préchauffé à l'air à 400 °C pendant 4 heures pour décomposer RbNO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. La température est ensuite portée directement à 900°C et y est maintenue pendant 24 heures. Le produit obtenu se présente sous forme de poudre blanche homogène.

Obtention de monocristaux de $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$

Des monocristaux de taille suffisante pour faire l'objet d'une étude de réseau par diffraction X ont été obtenus de la façon suivante : la synthèse a été réalisée en tube de silice, le chlorure de rubidium RbCl (produit Merck, pureté : 99,5%) étant utilisé à la place du nitrate de rubidium RbNO_3 . Le mélange des réactifs en proportions stœchiométriques finement broyé dans un mortier en agate est placé dans un tube de silice scellé par un bout et est préchauffé à l'air à 500 °C pendant 4 heures. Après ce préchauffage, l'ensemble est refroidi et l'autre extrémité du tube de silice est scellé. L'ensemble est ensuite porté directement à 1100°C et y est maintenu pendant 48 heures. Le produit obtenu se présente sous forme de cristaux translucides et en forme de bâtonnet.

2 - Caractérisations

L'analyse élémentaire a été effectuée sur plusieurs monocristaux par spectrométrie X à dispersion d'énergie, à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 5800SV. Elle confirme la présence des trois éléments chimiques Rb, Nb et As. Les proportions atomiques des éléments Rb, Nb, et As sont constantes et en plein accord avec la composition visée.

Une étude préliminaire sur monocristal par la méthode de Weissenberg a permis de déterminer les paramètres de maille (tableau I) puis d'indexer le diagramme de diffraction X sur poudre du composé $RbNb_4O_9AsO_4$ (tableau II). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique et les règles d'extinction observées ($h\ k\ l$, $h + k = 2n + 1$ et $h\ 0\ l$, $l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $Cmcm$, $Cmc2_1$, et $C2cm$. Elles sont donc en accord avec l'isotypie entre $RbNb_4O_9AsO_4$ et $KNb_4O_9AsO_4$.

Les paramètres radiocristallographiques du composé $RbNb_4O_9AsO_4$ affinés à partir du diffractogramme RX de poudre peuvent être comparés à ceux des composés $KNb_4O_9AsO_4$ [2] et $NaNb_4O_9AsO_4$ [6] au tableau I.

TABLEAU I : Paramètres radiocristallographiques des phases $ANb_4O_9AsO_4$ ($A = Na, K$ et Rb). L'ordre des paramètres correspond aux groupes spatiaux $Pm\bar{c}n$ (équivalent de $Pnma$, pour Na) et $Cmcm$ (pour K, Rb).

	$NaNb_4O_9AsO_4$	$KNb_4O_9AsO_4$	$RbNb_4O_9AsO_4$
a(Å)	10,3811(6)	10,477(4)	10,532(2)
b(Å)	10,4107(6)	10,312(4)	10,313(2)
c(Å)	9,9858(7)	10,006(4)	10,028(2)
V(Å ³)	1079,2(2)	1081,0	1089,1(7)

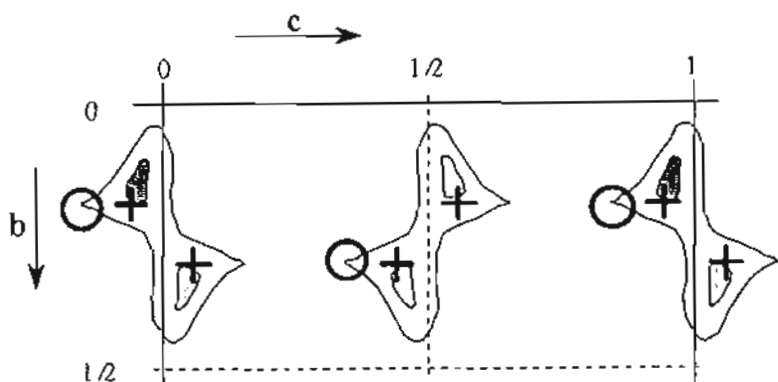
TABLEAU II : Indexation du diagramme *X* de poudre du composé $RbNb_4O_{19}AsO_4$

h	k	l	$d_{calc}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	Vl_0°	h	k	l	$d_{calc}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	Vl_0°
1	1	0	7,368	7,373	13	3	1	4	2,001	2,003	10
1	1	1	5,938	5,933	2	1	3	4	1,989	1,988	1
2	0	0	5,266	5,269	4	3	3	3	1,979	1,979	12
0	0	2	5,014	5,017	0	1	5	2	1,877	1,875	10
0	2	1	4,586	4,586	15	4	4	0	1,842	1,842	3
1	1	2	4,145	4,147	3	0	4	4	1,797	1,797	9
0	2	2	3,595	3,595	100	5	3	1	1,768	1,769	12
2	2	1	3,458	3,458	5	3	3	4	1,754	1,754	29
3	1	0	3,323	3,320	25	1	5	3	1,731	1,732	9
3	1	1	3,155	3,156	58	3	1	5	1,717	1,717	4
1	3	1	3,107	3,106	34	1	3	5	1,709	1,709	1
2	2	2	2,969	2,969	7	2	4	4	1,701	1,701	5
0	2	3	2,805	2,804	6	5	3	2	1,691	1,690	1
3	1	2	2,770	2,770	38	3	5	2	1,676	1,676	12
1	3	2	2,738	2,738	3	6	0	2	1,657	1,658	5
0	4	0	2,578	2,578	5	0	6	2	1,626	1,627	7
0	0	4	2,507	2,506	10	4	4	3	1,613	1,613	1
3	3	0	2,456	2,456	11	0	2	6	1,590	1,590	6
3	3	1	2,386	2,385	3	0	4	5	1,583	1,583	4
1	1	4	2,373	2,372	1	6	2	2	1,577	1,577	15
3	1	3	2,357	2,357	2	3	3	5	1,553	1,553	11
4	2	0	2,345	2,344	3	3	1	6	1,493	1,493	2
2	4	0	2,316	2,316	9	5	5	1	1,458	1,458	4
4	2	1	2,283	2,283	4	3	5	4	1,450	1,451	2
2	0	4	2,264	2,265	0	6	0	4	1,438	1,437	6
2	4	1	2,256	2,256	5	5	5	2	1,414	1,414	2
4	2	2	2,124	2,124	1	1	7	2	1,401	1,401	3
0	4	3	2,041	2,041	5	4	6	2	1,383	1,383	4
5	1	1	2,021	2,022	2						

Les résultats obtenus permettent de supposer que le composé $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ est isotype du composé $\text{KNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ [2] dont le squelette anionique $[\text{Nb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4]^-$ est lui-même très peu différent de celui du composé $\text{NaNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ [6]. L'augmentation des paramètres a et c et du volume de maille dans le cas du composé $\text{RbNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ peut être attribuée à la taille de l'alcalin (pour K^+ , $r^{\text{VII}} = 1,46 \text{ \AA}$, et pour Rb^+ , $r^{\text{VII}} = 1,56 \text{ \AA}$) [9].

Remarquons que cette augmentation est très faible : ceci ne saurait surprendre, puisque la structure consiste en une charpente anionique qui doit être très rigide et qui comporte de vastes cavités. Ainsi, dans la phase au sodium, les cavités ont déjà une taille telle qu'elles peuvent presque accueillir Rb^+ au lieu de Na^+ . La figure 1, déduite de [2] et [6], montre une représentation schématique de cavités adjacentes interconnectées, où l'alcalin est réparti sur plusieurs sites partiellement occupés ; le cercle indique le site principalement occupé dans le cas de Na^+ et la croix montre le site occupé à 50 % dans le cas de K^+ . La zone grise correspond à la partie la plus vaste, celle très probablement occupée dans le cas de Rb^+ .

FIGURE 1 : Représentation schématique des cavités de la structure (voir le texte). Les axes indiqués correspondent au groupe spatial Cmcm .



La structure pouvant donner lieu à des transitions de phases, l'étude du comportement thermique des composés $\text{ANb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ ($A = \text{Na}, \text{K}$ et Rb) a été réalisée. L'étude a été effectuée à l'air, à l'aide d'un appareil couplé (ATD-TG) de marque SETARAM et de type TG-DTA 92 dans un domaine de température compris entre 20 et au moins 800°C , à la vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Aucun accident n'est observé sur les courbes d'analyse thermique, qui présentent la même allure entre 20 et 800°C (ATD et ATG) ; ainsi les composés étudiés sont stables et ne présentent pas de transition de phases dans ce domaine de température, comme l'illustre les figure 2 et 3.

FIGURE 2 : Allure des courbes d'ATD et d'ATG de la phase $\text{NaNb}_4\text{O}_9\text{AsO}_4$ (Vitesse de montée en température : $5^\circ\text{C}/\text{min}$.)

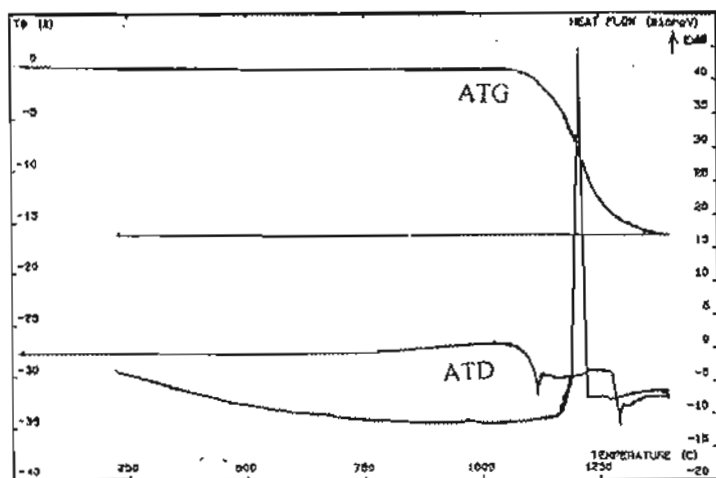
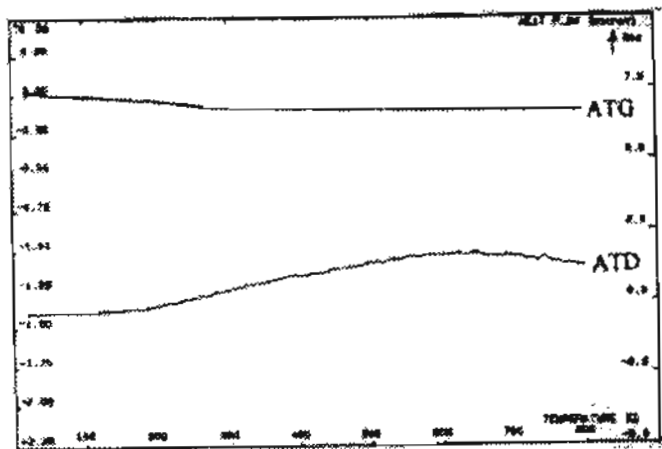


FIGURE 3 : Allure des courbes d'ATD et d'ATG des phases $ANb_4O_9AsO_4$
(A = K et Rb)

Cas du composé $RbNb_4O_9AsO_4$ (Vitesse de montée en température : $5^\circ C/min.$.)



II - CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES PHASES $ANb_4O_9AsO_4$ (A = Na, K, Rb)

1 - Technique expérimentale

Les mesures de conductivité ionique des composés $ANb_4O_9AsO_4$ (A = Na, K et Rb) ont été réalisées par la méthode des impédances complexes sur des pastilles de 8 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur, obtenues par compactage sous pression des échantillons réduits en poudre puis métallisées par dépôt d'or. Les mesures ont été effectuées entre 250 et 550°C à l'aide d'un impédance-mètre Hewlett-Packard 4192 A délivrant un courant alternatif dont la fréquence peut varier entre 5 Hz et 13 MHz sous une tension choisie de 50 mV. La reproductibilité des résultats a été vérifiée en effectuant plusieurs cycles de montée et descente en température.

2 - Résultats et discussions

Les diagrammes d'impédance obtenus sont caractéristiques de conducteur ionique. Ces mesures donnent à chaque température et pour chaque composé des arcs de cercle à hautes fréquences qui permettent de déterminer la résistance R. L'exploitation des divers diagrammes pour chaque composé conduit à l'obtention des courbes $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ de la figure 4.

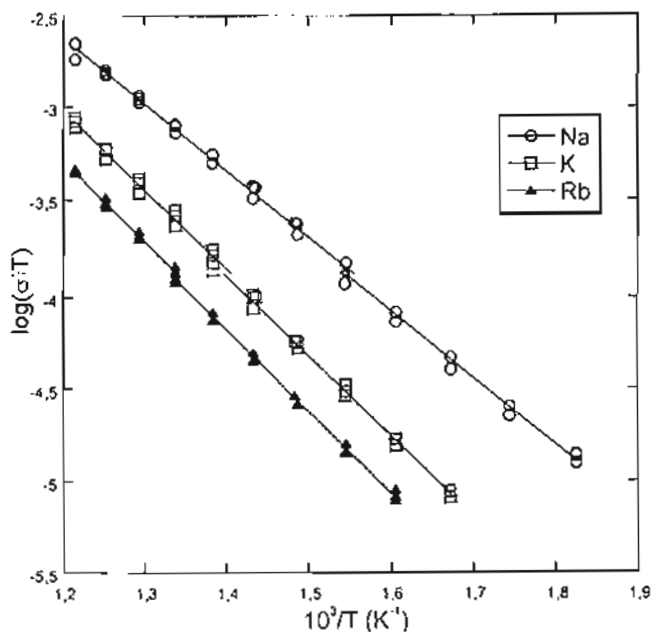
Les différentes énergies d'activation déduites des courbes de la figure 4 sont rassemblées au tableau III.

TABLEAU III : Energies d'activation pour les composés $ANb_4O_9AsO_4$ ($A = Na, K$ et Rb)

Na	K	Rb
0,72 eV	0,87 eV	0,89 eV

Une diminution de la conductivité avec augmentation de l'énergie d'activation est observée du sodium au potassium et au rubidium (figure 4). En d'autres termes, plus le rayon du cation croît plus la conductivité baisse.

FIGURE 4 : Variation de $\log(\sigma T)$ en fonction de $(10^3/T)$ des phases $ANb_4O_9AsO_4$ ($A = Na, K, Rb$)



Une évolution contraire a été observée dans l'étude réalisée par Shouhua Feng M. et Greenblatt M. sur les phases $M_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$ ($M = NH_4^+, Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) [10] et Pagnoux C. sur les composés $A_3Sb_3O_6(Si_2O_7)$ où $A = K, Rb$ et Cs [11].

Selon ces auteurs, la conductivité au sein de leurs composés augmente avec la taille du cation mobile du fait que l'attraction coulombienne entre cation mobile et charpente anionique décroît quand la taille du cation augmente (pour des charpentes anioniques identiques).

Pour les composés $ANb_4O_9AsO_4$ ($A = Na, K$ et Rb), la baisse de la conductivité lorsque la taille du cation mobile augmente montre la prédominance des problèmes géométriques de diffusion des ions

(dimensions comparées des ions et des chemins de diffusion) sur les interactions électrostatiques.

CONCLUSION

L'investigation menée au sein des systèmes $A_2O - Nb_2O_5 - As_2O_5$ a permis de mettre en évidence en plus des phases de $KNb_4O_9AsO_4$ et de $NaNb_4O_9AsO_4$, le composé $RbNb_4O_9AsO_4$. L'étude en diffraction X de $RbNb_4O_9AsO_4$ a montré une isotypie avec la phase $KNb_4O_9AsO_4$. Les mesures de conductivité ont montré l'influence prédominante de la dimension des cavités sur la mobilité de l'alcalin.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - ZID M. F., JOUINI T., JOUINI N., OMEZINNE M., *J. Solid State Chem.* (1988) 74, 337
- [2] - HADDAD A., JOUINI T., PIFFARD Y., JOUINI N., *J. Solid State Chem.* (1988) 77, 293
- [3] - ZID M. F., T. JOUINI, JOUINI N., OMEZINNE M., *J. Solid State Chem.* (1989) 82, 14
- [4] - ZID M. F. ET JOUINI T., *C.R.Acad.Sci.Sér 2, Méc. Phys. Chim. Sci. Univrres Sci. Terre* (1992) 315(1), 59
- [5] - HARRISON W. A. T., LIANG C. S., NENOFF T. M. et STUCKY G. D., *J. Solid State Chem.* (1994) 113, 367
- [6] - BESTAOUI N., VERBAERE, A PIFFARD Y., COULIBALY V. et ZAHLETHO J., *J. Solid State Inorg.Chem.* (1998) 35, 473
- [7] - HIZAOUI K., JOUINI N., DRISS A. et JOUINI T., *Acta. Cryst.* (1999) C55, 1972
- [8] - HIZAOUI K., JOUINI N. et JOUINI T., *J. Solid State Chem.* (1999) 144(1), 53

[9] - SHANNON R.D., *Acta Crystallogr.* (1976), A32 751

[10] - SHOUHUA FENG M. and GREENBLATT M., *Chem. Mater.*(1992)
4(2), 462

[11] - PAGNOUX C, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes,
1993.