ETUDE PAR CALORIMETRIE DE DISSOLUTION D'ELECTROLYTES VITREUX DU SYSTEME $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$

A. P. Ahoussou[1,*], J. Rogez[2] et A. Koné[1]

[1]Laboratoire de Chimie-Physique, UFR-SSMT, Université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire) ; angeahoussou@hotmail.com
[2]Laboratoire TECSEN-UMR 6122-CNRS Université Paul Cézanne, 13397 Marseille Cedex 20, France

(Reçu le 22/08/2006 - Accepté après révision le 25/09/2006)

Summary: $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$ (with $0 \leq x \leq 1$) glasses have been prepared by melt quenching method and characterized through X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The glass transition temperature increases with the substitution of B_2O_3 by P_2O_5 due to the cross-linking of the network. Dissolution calorimetry at 298 K in acid solvents is used to measure the enthalpy of mixing of each composition of the glass system. The experimental data showed a strong negative departure of the enthalpy of mixing from the ideality. The thermodynamic behaviour of the present system as a sub-regular solution is discussed from the viewpoint of structural change on mixing.

Keywords: Potassium borophosphate ; dissolution calorimetry ; enthalpy of mixing.

Résumé: Des verres du système $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$ ont été obtenus par trempe à partir de l'état liquide et caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'augmentation de la température de transition vitreuse observée est le résultat d'une augmentation de liaisons covalentes dans le réseau vitreux. Les mesures d'enthalpie de mélange, réalisées par calorimétrie de dissolution à 298 K en solvant acide, donnent des valeurs fortement négatives mettant ainsi en évidence de fortes interactions entre les oxydes B_2O_3 et P_2O_5. Le modèle sous-régulier rend compte d'une manière suffisante des variations de l'enthalpie de mélange dans tout le domaine de composition.

Mots-clés : Borophosphate de potassium ; calorimétrie de dissolution ; enthalpie de mélange.

I. INTRODUCTION

Les verres d'oxydes ternaires à deux formateurs de réseau suscitent beaucoup d'intérêts en raison de leurs utilisations en tant qu'électrolytes vitreux [1-4]. Comme tout électrolyte solide, ils offrent la possibilité d'un stockage prolongé de l'énergie dans des générateurs d'énergie massique élevée pouvant fonctionner dans un domaine étendu de température. En plus, ils présentent des avantages technologiques certains tels qu'une grande facilité de mise en forme en l'absence de défauts de joints de grains que l'on rencontre dans les matériaux polycristallins.

La compétition entre formateurs est souvent à l'origine des variations non linéaires de différentes propriétés (densité, volume molaire, température de transition vitreuse, conductivité électrique)[2,5-7], généralement dans le sens opposé de l'effet d'alcalins mixtes[8]. Deux possibilités sont alors envisageables :

- Soit les environnements des formateurs dans la structure du verre sont trop différentes et on peut s'attendre à une séparation de phases. Dans ce cas, un accident thermique caractéristique d'une deuxième température de transition vitreuse devrait s'observer sur les courbes de calorimétrie différentielle à balayage.

- Soit une certaine proportion d'un formateur se substitue au second dans des enchaînements mixtes de type Si-S-Ge où le germanium et le silicium ont le même environnement tétraédrique.

Il n'y a donc pas une explication unique aux gains de conductivité que l'on peut observer dans un système ternaire à deux formateurs de réseau. Néanmoins l'approche par la théorie des électrolytes faibles peut être testée comme dans le cas des binaires formateur-modificateur[9]. Quelque soit le système étudié, cette approche suppose la connaissance de l'expression analytique de l'activité thermodynamique qui nécessite à son tour un modèle de solution. Celui-ci est suggéré par les données d'enthalpie de mélange des constituants. Malheureusement ces dernières manquent de façon cruciale dans la littérature. Le but de ce travail est de combler en partie ce manque, en particulier celui concernant le système ternaire à deux formateurs de réseau $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$. La calorimétrie est une méthode de choix qui permet d'étudier les interactions entre les constituants du matériau.

II. PARTIE EXPERIMENTALE.

2.1. Synthèse.

Une série d'échantillons du système $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$ avec $0 \leq x \leq 1$, a été élaborée par voie de fusion et trempe dans des nacelles en platine. Les réactifs à savoir le di-ammonium hydrogénophosphate $(NH_4)_2HPO_4$ (PROLABO R.P), le carbonate de potassium K_2CO_3 (MERCK) et l'oxyde de bore B_2O_3 (MERCK), tous de pureté supérieure à 99,8%. Le mélange réactionnel finement broyé, a été placé dans un creuset en platine et porté progressivement à fusion jusqu'à 1000°C (± 50°C) pendant 20 minutes. Le liquide est trempé par immersion du creuset par le fond dans de l'eau à température ambiante. Un recuit a été effectué à 50°C environ en dessous de la température de transition vitreuse pendant une heure de manière à éliminer les tensions internes. Les échantillons sont conservés en atmosphère sèche dans un dessiccateur.

Ces échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X. L'appareil de mesure est un diffractomètre D5000 Siemens. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie Kα du cuivre (λ = 1,5406 Å). Dans tout le domaine de composition, les diffractogrammes présentent des halos relativement diffus traduisant l'absence de phases cristallisées.

Les températures de transition vitreuse ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC 111 – SETARAM) avec une vitesse de chauffe de 15°C/min. Le balayage en température se fait entre 30°C et 725°C. Le verre, finement broyé, est placé dans un creuset en platine et maintenu sous argon dans la cellule de mesure. Les thermogrammes ne mettent en évidence qu'une seule température de transition vitreuse. Le tableau I rassemble les valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse (Tg). Celles-ci sont reportées en figure 1 en fonction du taux de substitution x. Nous constatons d'importantes variations de la température de transition vitreuse avec le taux de substitution x. En effet la température de transition vitreuse varie de 196°C ($0.67P_2O_5\text{-}0.33K_2O$) à 414°C ($0.67B_2O_3\text{-}0.33K_2O$). Cette variation présente de plus une discontinuité au voisinage du rapport $[B_2O_3]/[P_2O_5] = 1$, c'est-à-dire lorsque la chaîne macromoléculaire est essentiellement formée d'unités BPO_4[10,11]. L'évolution de la température de transition vitreuse est comparable à celles observées dans les systèmes vitreux de borophosphate de calcium[12], de borophosphate de zinc[13] et de borophosphate de sodium[14].

Tableau I : Températures de transition vitreuse (Tg), enthalpies de dissolution à dilution infinie $\left(\Delta H_{diss}^{\infty}\right)$ et de mélange (ΔH) à 298 K des verres du système $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$.

x	Tg(°C)	$\left(\Delta H_{diss}^{\infty}\right)$ (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
0	196 ± 2	- 58,1 ± 0,7	0 ± 2,8
0,15	245 ± 2	- 55,2 ± 2,1	- 17,0 ± 3,2
0,25	290 ± 2	- 55,1 ± 1,8	- 24,7 ± 3,0
0,50	456 ± 2	- 63,6 ± 2,2	- 36,0 ± 3,0
0,75	421 ± 2	- 90,1 ± 1,8	- 30,8 ± 2,3
0,90	437 ± 2	- 117,1 ± 2,6	-16,7 ± 2,7
1	414 ± 2	- 140,7 ± 2,8	0 ± 2,8

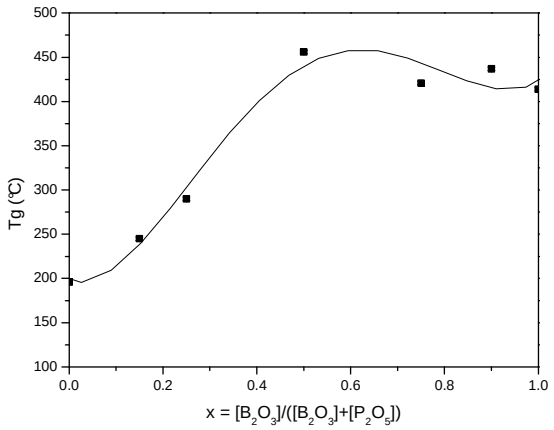

Figure 1 : Variation de la température de transition vitreuse avec le taux de substitution x.

2.2. Calorimétrie de dissolution.

Les mélanges vitreux à base d'oxydes ne peuvent faire l'objet de mesures calorimétriques directes qui consisteraient à dissoudre l'un des constituants solide dans le second à l'état liquide. A la température de mesure, la cinétique de réaction directe entre les composés d'oxydes constitutifs est trop lente, la mesure de l'enthalpie correspondante est alors très difficile et entachée d'une erreur importante. Nous avons alors dû recourir à la méthode de dissolution dans un solvant suivant en cela divers auteurs [15-18]. Elle consiste à mesurer séparément les chaleurs de dissolution des réactifs et du produit de la réaction dans un même solvant approprié constitué d'un mélange d'acides à température ambiante.

Le calorimètre utilisé ainsi que son mode opératoire ont été décrits par ailleurs [17,18]. Rappelons que ce calorimètre est particulièrement adapté à la mesure des enthalpies de dissolution dans l'intervalle de température 293 – 313 K. C'est un calorimètre différentiel, isotherme et rotatif. Il est constitué principalement de deux thermopiles montées en opposition incluses dans un bloc régulé isotherme. La cellule de mesure hermétique en résine fluorée permet d'effectuer des dissolutions dans la plupart des solvants aqueux acides ou basiques.

Le calorimètre est mis en œuvre dans une salle thermorégulée à (295,3 ± 0,1) K. Les dissolutions portent sur des échantillons finement divisés afin d'augmenter la cinétique de dissolution. Le bain de dissolution est constitué d'un mélange de 25 mL d'acide fluorhydrique HF (6 M) et de 25 mL d'acide nitrique HNO_3 (4 M). Avant la dissolution, le soluté et le solvant sont complètement isolés l'un de l'autre dans deux compartiments distincts afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les vapeurs d'acide et le soluté dans la période de stabilisation du calorimètre. Après établissement de l'équilibre pendant environ 4 heures, le solvant est mis en contact avec le soluté placé dans le godet par retournement de l'appareil. La première rotation déclenche la dissolution. Durant la dissolution, le signal calorimétrique proportionnel au flux thermique dégagé par la réaction, est enregistré. Pour que l'état thermique final soit identique à l'état initial (calorimètre non agité), la rotation est arrêtée dès que l'agitation n'est plus nécessaire (20 minutes avant la fin de la prise des données). L'étalonnage de l'appareil est effectué par dissolution du tris-hydroxyméthyl aminométhane (THAM) 0,37 M, substance étalon utilisée en calorimétrie de dissolution en bain acide dans 50 mL d'acide chlorhydrique 0,12 M dont l'enthalpie est connue avec précision [19].

III. RESULTATS ET DISCUSSION.

Pour chaque composition, plusieurs dissolutions de différentes masses ont été réalisées à 298 K. Les mesures d'enthalpie de dissolution correspondantes sont rassemblées dans le tableau II. Le traitement des mesures d'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration en soluté est faite suivant la méthode des moindres carrées contraints et couplés proposée par Rogez et al.[20]. Cette dernière permet de lisser l'ensemble des données d'enthalpie de dissolution en fonction de la concentration du soluté dans le solvant. Elle suppose que le mélange des solutions finales $(0.67B_2O_3\text{-}0.33K_2O)_S$ et $(0.67P_2O_5\text{-}0.33K_2O)_S$ est athermique. Elle prend en compte une variation linéaire de la pente avec la composition du soluté. Cette correction est souvent négligée dans la plupart des travaux en calorimétrie de dissolution. Quoique faible, cet effet doit être pris en compte dans le cas où une plus grande précision est souhaitée.

L'effet thermique dû au mélange des solutions des compositions limites préalablement dissous séparément dans le solvant HF(6M) + HNO_3(4M), a été également mesuré. Il est de l'ordre de (- 2,0 ± 0,8) kJ/mol. Cet effet est de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales et par conséquent il n'est pas significatif en comparaison aux valeurs d'enthalpie de dissolution.

Les valeurs d'enthalpie de dissolution à dilution infinie correspondantes sont rassemblées au tableau I. Ces valeurs dépendent du taux de substitution de B_2O_3 par P_2O_5 et sont fortement exothermiques. De ces mesures d'enthalpie de dissolution à dilution infinie, sont déduites les valeurs d'enthalpie de mélange (ΔH) à partir de l'expression :

Tableau II : Enthalpies de dissolution (ΔH_{diss}) à 298 K de $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$ dans HF (6 M) + HNO_3 (4 M).

x	m (mg)	ΔH_{diss} (kJ/mol)
0	10,09	- 57,39
	6,99	- 56,75
	17,45	- 57,70
	11,29	- 57,80
	7,20	- 58,10
	9,42	- 57,90
	9,50	- 58,91
	6,51	- 59,00
	5,30	-57,92
0,15	5,66	- 52,58
	7,90	- 55,65
	5,04	- 55,47
	8,82	- 54,10
	7,04	- 58,30
	6,39	-57,50
0,25	8,11	- 54,78
	6,51	- 55,30
	6,24	- 53,14
	12,80	- 55,13
	5,89	- 58,73
	4,29	- 53,46
	5,61	- 55,77
0,50	9,13	- 64,05
	8,24	- 65,53
	3,71	- 64,00
	6,55	- 62,59
	7,57	- 60,62
	0,91	- 61,77
	6,09	- 65,49
	6,64	- 67,23
0,75	5,70	- 89,66
	3,27	- 87,02
	4,90	- 88,8
	8,55	- 88,59
	4,98	- 90,68
	3,78	- 92,18
0,90	3,45	- 116,12
	5,51	- 115,73
	5,24	- 112,99
	5,58	- 115,24
	7,91	- 117,96
	3,86	- 120,49
	6,91	- 118,65
	4,79	- 120,31
1	10,77	- 140,89
	7,06	- 138,53
	3,63	- 138,94
	5,21	- 140,37
	6,06	- 145,55

$$\Delta H = x\Delta H^{\infty}_{diss}\left(0.67B_2O_3 - 0.33K_2O\right) + (1-x)\Delta H^{\infty}_{diss}\left(0.67P_2O_5 - 0.33K_2O\right) - \Delta H^{\infty}_{diss}\left(0.67\left(xB_2O_3 - (1-x)P_2O_5\right) - 0.33K_2O\right)$$

où $\Delta H^{\infty}_{diss}(Y)$ désigne l'enthalpie de dissolution à dilution infinie du composé Y.

Les résultats d'enthalpie de mélange sont également consignés dans le tableau I. La figure 2 rend compte de l'évolution de l'enthalpie de mélange à 298 K avec le taux de substitution x. La courbe d'enthalpie de mélange présente une légère dissymétrie avec un minimum enthalpique de – 37 kJ/mol. Le caractère fortement exothermique des enthalpies de mélange indique qu'un large domaine de stabilité thermodynamique est envisageable et exclut toute tendance à la démixtion. Celle-ci est confortée par les études spectroscopiques Raman effectuées dans les systèmes B_2O_3-M_2O-M_3PO_4 (M = Li, Na)[21]. A la composition minimale d'enthalpie de mélange correspond un maximum de stabilisation résultant d'un maximum de polymérisation du réseau vitreux. Cela se traduirait énergétiquement par la réaction : B–O–B + P–O–P = 2B–O–P[22], dans laquelle les liaisons B-O-P sont relativement plus stables que le mélange des liaisons B-O-B et P-O-P. Cette idée a déjà été émise par Yun et Bray[23] pour décrire l'évolution de la structure de K_2O-B_2O_3-P_2O_5 par spectroscopie RMN. L'énergie nécessaire à la formation d'entités mixtes entre formateurs est prépondérante.

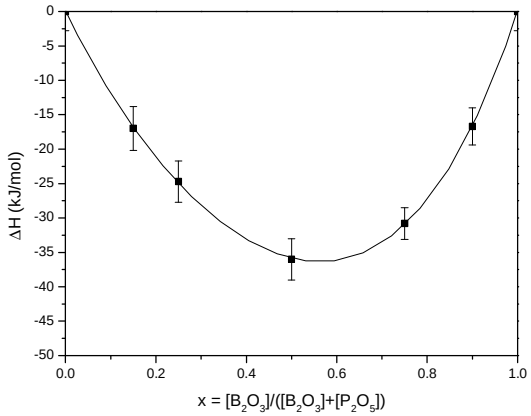

Figure 2 : Variation d'enthalpie de mélange (ΔH) à 298 K pour les verres du système $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$.

Cet ordre de grandeur de l'enthalpie de mélange a également été observée pour le système $0.5[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.5Li_2O$[17] à cette même température.

Le lissage de ces données expérimentales permet d'établir une expression de l'enthalpie de mélange semblable à celle de la solution sous régulière de Hardy[24] :

$$\Delta H = x(1-x)(-116{,}9 - 59{,}7x)$$

dans laquelle $x = \dfrac{[B_2O_3]}{[B_2O_3]+[P_2O_5]}$.

IV- CONCLUSION

Des verres du système $0.67[xB_2O_3\text{-}(1\text{-}x)P_2O_5]\text{-}0.33K_2O$ ont été préparés par voie de fusion et trempe. Les analyses par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle à balayage confirment le caractère amorphe de ces échantillons.

Les énergies d'interaction entre les formateurs de réseau B_2O_3 et P_2O_5 de ce système vitreux ont été déterminées par calorimétrie de dissolution. Elles indiquent que la substitution de B_2O_3 par P_2O_5 se traduit par des enthalpies de mélange fortement négatives à 298 K mettant ainsi en évidence de fortes interactions entre ces deux formateurs de réseau.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] - P. MURALIDHARAN, M. VENKATESWARLU and N. SATYANARAYANA, *Materials Research Bulletin*, (2004) 39; 1753-1762.

[2] - S. KUMAR, P. VINATIER, A. LEVASSEUR and R.J. RAO, *J. Solid State Chem.*, (2004) 177; 1723-1737.

[3] - B.V.R. CHOWDARI and P. PRAMODA KUMARI, *J. Non-Cryst. Solids*, (1996) 197; 31-40.

[4] - D. COPPO, M.J. DUCLOT and J.L. SOUQUET, *Solid State Ionics*, (1996) 90; 111-115.

[5] - A.C. MARTIN RODRIGUES and M.J. DUCLOT, *Solid State Ionics*, (1988) 28-30; 729-731.

[6] - B.V.R. CHOWDARI, K.L. TAN, W.T. CHIA and R. GOPALKRISHNAN, *Solid State Ionics*, (1990) 40-41; 684-688.

[7] - P.S. ANANTHA and K. HARIHARAN, *Materials Chem. Phys.*, (2005) 89; 428-437.

[8] - A. KONE, J.C. REGGIANI and J.L. SOUQUET, *Solid State Ionics*, (1983) 9-10; 709-715.

[9] - D. RAVAINE and J.L. SOUQUET, *Phys. Chem. Glasses*, (1977)18; 27-31.
[10] - Y.H. YUN and P.J. BRAY, *J. Non-Cryst. Solids*, (1978) 30; 45-60.
[11] A. MAGISTRIS, G. CHIODELLI and M. VILLA, *J. Power Sources*, (1985) 14; 87-91.
[12] - N. HADJ YOUSSEF, M.S. BELKHIRIA, J.J. VIDEAU and M. BEN AMARA, *Materials Letters*, (2000) 44; 269-274.
[13] - L. KOUDELKA and P. MOSNER, *Materials Letters*, (2000) 42; 194-199.
[14] - E.T.Y. LEE and E.R.M. TAYLOR, *J. Phys. Chem. Solids*, (2005) 66; 47-51.
[15] - C. BROUSSE, J. ROGEZ, R. CASTANET and J. C. MATHIEU, *Mat. Res. Bull.*, (1982)17; 125-132.
[16] - A. KONE, J. C. REGGIANI and J.L. SOUQUET, Proceeding of the Tenth RisΦ International Symposium on Metallurgy and Materials Science, (1989).
[17] - A. P. AHOUSSOU, J. ROGEZ et A. KONE, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, (2005) 6; 29-40.
[18] - F. BENNOUR, J. ROGEZ and J. C. MATHIEU, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, (2002) 27; 107-114.
[19] - M. GANTEAUME, M. COTEN and M. DECRESSAC, *Thermochem. Acta*, (1991) 178; 81-89.
[20] - J. ROGEZ, A. GARNIER and P. KNAUTH, *J. Phys. Chem. Solids*, (2002) 63; 9-14.
[21] - A. LEVASSEUR, R. OLAZCUAGA, M. KBALA, M. ZAHIR, P. HAGENMULLER and M. COUZI, *Solid State Ionics*, (1981) 2; 205-213.
[22] - J.J. VIDEAU, J.F. DUCEL, K.S. SUH, J. SENEGAS, *J. Alloys and Compounds*, (1992) 188; 157.
[23] - Y.H. YUN and P.J. BRAY, *J. Non-cryst. Solids*, (1978) 30; 45-60.
[24] - H.K. HARDY, *Acta Met.*, (1953) 1; 202-209.