

SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU MATÉRIAU KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀)

Wafa Frigui, Chiraz Falah, Habib Boughzala, Mohamed Faouzi Zid^{*}, Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 Manar 2, Tunisie

(Reçu le 2 Mai 2010, accepté le 1^{er} Octobre 2010)

RESUME : L'étude structurale du composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ montre que ce matériau forme une charpente tridimensionnelle. La structure possède des canaux de forme allongée, selon la direction [100] où logent les cations K⁺. Cette phase a été analysée qualitativement par microscopie électronique à balayage (M.E.B). Des études complémentaires par spectroscopies d'absorption infrarouge (I.R) et d'impédance complexe (I.C), ont été réalisées. **Mots-clés** : Etude structurale, Analyse M.E.B, Spectroscopie I.R et I.C.

ABSTRACT: The structural study of $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ compound shows that the material has a three dimensional framework. There are tunnels running along [100] direction where K⁺ cations are located. Complementary infrared (I.R) and complex impedance (C.I) spectroscopies studies were carried out. Analysis by scanner electronic microscope (S.E.M) was done for the state.

Key words: structural study, I.R and C.I spectroscopies, S.E.M analysis.

INTRODUCTION

La recherche de nouveaux matériaux à base d'arséniates ou de phosphates, à charpente ouverte formée d'octaèdres et de tétraèdres avec plusieurs modes de connexion et contenant des cations monovalents, suscite un grand intérêt en chimie du solide. Des travaux antérieurs ont montré que ces matériaux sont susceptibles de présenter des caractéristiques structurales pouvant induire des propriétés physiques intéressantes: conduction ionique [1,2], échange ionique [3,4], ils sont aussi utilisés comme produits d'interaction en catalyse hétérogène [5]. C'est dans ce cadre, que nous avons exploré les systèmes A-Mn-As-O (avec A=ion mono ou bivalent) qui demeurent relativement peu étudiés. Le composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$, issu de ces systèmes, a été synthétisé sous forme monocristalline par réaction à l'état solide.

PREPARATION

Le composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ a été préparé à partir de KNO_3 , $NH_4H_2AsO_4$ et $C_4H_6MnO_4.2H_2O$ pris dans le rapport molaire K : Mn : As = 1 : 1 : 3. Le mélange, finement broyé, est chauffé à 350°C pendant 12h, en vue d'éliminer NH_3 , H_2O , CO_2 . Il est ensuite porté à 450°C pendant 24h, puis la température est augmentée par paliers de 50°C jusqu'à 750°C, à ce stade le mélange réactionnel est abandonné pendant une semaine. Un refroidissement lent (5°C/h) a été appliqué jusqu'à 600°C, puis plus rapide (50°C/h) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur rose ont été séparés dans l'eau bouillante.

CARACTERISATION DU MATERIAU

1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

L'analyse des monocristaux par microscope électronique à balayage de marque Philips XL30 a été effectuée. Elle renseigne sur leur morphologie (Figure 1) et permet d'identifier la nature des éléments constitutifs de l'échantillon.

^{*} correspondant, email : faouzi.zid@fst.rnu.tn



Figure 1 : Morphologie externe des cristaux



L'analyse qualitative par microsonde d'un monocristal du composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ (Figure 2) révèle l'existence du manganèse, de l'arsenic et du potassium. Le pic correspondant à l'or provient de la métallisation de l'échantillon.

2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

L'analyse I.R est assurée par spectromètre de type Perkin Elmer. L'échantillon est préparé à partir de 2 mg du produit à analyser et de 200 mg de KBr pur et sec. Il est pastillé sous forte pression de l'ordre de 10 bars et sous vide.

Le spectre d'absorption IR est enregistré à la température ambiante (Figure 3). Le domaine de fréquence balayé s'étend de 400 à 4000 cm⁻¹. Nous nous sommes intéressés seulement au domaine 400-1200 cm⁻¹ dans lequel figurent les bandes d'absorption les plus significatives de la phase isolée.

L'attribution des bandes d'absorption correspondantes, basée sur celles rencontrées dans la littérature [6-9], est rassemblée dans le tableau I.



Figure 3 : Spectre infrarouge du composé KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀)

Tableau I : Tentative d'attribution des bandes de vibration
des groupements MnO_6 , As_2O_7 et As_3O_{10}

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
426	$v_4(MnO_6)$
531	$v_2(MnO_6)$
600	v ₃ (MnO ₆)
462	$v_s(As_2O_7)$
886	$v_a(As_2O_7)$
794	$v_{s}(As_{3}O_{10})$
913	$v_a(As_3O_{10})$

ETUDE STRUCTURALE

1. Données cristallographiques

Un cristal de taille acceptable a été choisi pour l'étude structurale. La recherche de 25 réflexions sur un diffractomètre de type CAD-4 et de marque Enraf-Nonius, utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å), a permis de déterminer les paramètres de la maille ainsi que le système cristallin. Les données cristallographiques essentielles sont regroupées dans le tableau II.

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
	a = 5,536(2) Å b = 27,720(8) Å
Paramètres de la maille	c = 6,830(2) Å
	$\beta = 107,38(2)^{\circ}$
Paramètres de la maille affinés à θ	$11 < \theta < 15^{\circ}$
Volume (Å ³)	1000,62(1)
Ζ	2
Forme du cristal	prisme
Couleur	rose
Dimensions du cristal (mm)	0,35×0,105×0,105
ρ (g.cm ⁻³)	4,239
μ (mm ⁻¹)	15,49

Tableau II : Donnée	s cristallographiques
---------------------	-----------------------

2. La collecte des intensités

La mesure des intensités est réalisée, après affinement de la maille dans le domaine relatif au système monoclinique avec quelques réflexions équivalentes. Les conditions expérimentales de la collecte des intensités sont rassemblées dans le tableau III.

3. Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue à l'aide du programme SHELXS-97 [10] par la méthode directe. Dans la solution la plus proche proposée par le programme, seules les positions de certains atomes de manganèse et d'arsenic ont été retenues. Au moyen du programme SHELXL-97 [11], des séries d'affinements suivies de quelques Fourier-différences s'avèrent nécessaires pour localiser les positions des autres atomes restants dans la maille. Les résultats de l'affinement final, des coordonnées atomiques et les paramètres de déplacements atomiques sont présentés dans les tableaux IV et V.

Tableau III : Conditions de la collecte	e des intensités
Température	298 K
$\mathbf{T}_{\min}; \mathbf{T}_{\max}^*$	0,572;0,996
θ_{\min} - θ_{\max}	2,94 - 26,98°
h	-7→1
k	0→35
1	-8→8
2 Réflexions de référence, Ecart type	-1 1 -3 ; -2 7-2 ; 1%
Réflexions mesurées	2 881
Réflexions indépendantes	2 212
Rint	0,08

^{*} T : est appelé facteur de transmission qui chiffre la fraction d'intensité transmise par le cristal.



atomes	X	У	Z	$\mathrm{U}_{\mathrm{\acute{e}q}}(\mathrm{\AA}^2)^{(*)}$
As1	0,2263(1)	0,0233(1)	0,8033(1)	0,0028(1)
As2	-0,0309(1)	1/4	-0,0605(1)	0,0037(1)
As3	0,2708()	0,1644(1)	0,2286(1)	0,0034(1)
As4	-0,1847(1)	0,1136(1)	0,6249(1)	0,0037(1)
Mn1	0,3168(1)	0,0433(1)	0,3218(1)	0,0051(1)
Mn2	0,7161(1)	0,0985(1)	0,0997(1)	0,0051(1)
Mn3	0,3903(1)	0,1849(1)	0,7512(1)	0,0053(1)
K1	0,8017(3)	1/4	0,4122(2)	0,0151(3)
01	0,0027(7)	0,2014(1)	0,1035(5)	0,0105(7)
02	0,0157(7)	0,1577(1)	0,6262(6)	0,015(8)
03	0,3902(7)	0,0199(1)	0,6334(5)	0,0076(7)
04	0,0806(6)	-0,0281(1)	0,8260(5)	0,0072(7)
05	-0,0371(8)	0,0590(1)	0,7022(7)	0,025(1)
06	0,1846(9)	1/4	0,8125(7)	0,007(1)
07	0,3933(6)	0,0481(1)	0,0263(5)	0,0075(7)
08	0,1108(6)	0,1139(1)	0,2388(5)	0,0072(7)
09	0,6252(6)	0,0984(1)	0,3908(5)	0,0067(7)
O10	0,4512(7)	0,1637(1)	0,0706(5)	0,0083(7)
011	0,6656(9)	1/4	0,8004(7)	0,007(1)
012	0,4070(7)	0,1935(1)	0,4451(5)	0,0084(7)
013	0,6502(7)	0,1235(1)	0,7920(5)	0,0083(7)

Tableau IV : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacements atomiques

(*) $U_{\acute{e}q} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^* a_i.a_j.$

Tableau V : Les résultats de l'affinement final

$\mathbf{R} \left[\mathbf{I}^2 > 2\sigma(\mathbf{I}^2)\right]$	0,0288	
$\omega \mathbf{R}_2 (\mathbf{F}^2)$	0,0771	
S	1,066	
Réflexions avec I>2σ(I)	1837	
Paramètres variables	179	
Cœfficient d'extinction	0,0006	
$\Delta \rho_{\text{max}} (e.\text{\AA}^{-3})$	0,978	
$\Delta \rho_{\min} (e. \text{\AA}^{-3})$	-1,587	



4. Structure de KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀)

L'unité structurale du composé KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀) est formée de six octaèdres MnO₆ partageant des arêtes, deux groupements diarséniate As₂O₇ et un groupement triarséniate As₃O₁₀ liés au moyen de sommets oxygène avec les octaèdres MnO₆ (Figure 4). La compensation de la charge dans la structure est assurée par l'ion potassium K⁺. Dans la charpente anionique, six octaèdres MnO₆ se lient au moyen d'arêtes pour former des rubans Mn₆O₂₆ (Figure 5). Ces derniers se connectent entre eux, toujours, par mise en commun d'arêtes pour former des couches Mn₆O₂₃ (Figure 6), disposées en «zigzag» selon les deux directions perpendiculaires [011] et [0-11]. La cohésion des couches est assurée d'une part, par la mise en commun de sommets avec le groupement diarséniate As₂O₇ et d'autre part, renforcée par partage de sommets avec les groupements triarséniate As₃O₁₀. Il en résulte une charpente tridimensionnelle (Figure 7) possédant des canaux, à section pentagonale, disposés parallèlement à la direction [100] où logent les cations K⁺.



Figure 4 : Représentation de l'unité structurale [Mn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀)]⁻



Figure 5 : Rubans formés par les octaèdres MnO₆

Les composés $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ et $RbMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ [12] sont isostructuraux. Ils ont la même charpente anionique. Cependant, une différence nette est observée dans la disposition des polyèdres dans l'unité asymétrique.

Dans le composé au rubidium, le groupement diarséniate partage deux de ses sommets oxygène avec respectivement deux octaèdres différents formant le même groupement Mn_2O_9 , par contre, dans le composé au potassium chaque groupement As_2O_7 met en commun deux de ses sommets avec deux atomes d'oxygène appartenant à deux groupements Mn_2O_9 différents.

L'examen des facteurs géométriques dans les deux composés montre que l'environnement du cation monovalent dans chaque structure est différent, on trouve le cation K^+ entouré par huit atomes d'oxygène alors que le rubidium Rb^+ dans la structure $RbMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ est entouré par six seulement.





Figure 6 : Projection des couches Mn₆O₂₃ selon b



Figure 7 : Représentation de la structure de KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀) selon a

CONDUCTIVITE IONIQUE

1. Préparation de la cellule

Le matériau, élaboré à l'état de poudre, est pastillé sous une pression de 13 tonnes. L'échantillon subit un traitement thermique : un recuit à une température de 500°C pendant 12 heures afin d'améliorer la continuité entre les grains. Les caractéristiques de cette pastille sont rassemblées dans le tableau VI.

Tableau VI : Dimensions et facteurs géométriques de la pastille

composé	Epaisseur de la pastille e (cm)	Surface de la pastille s (cm ²)	Facteur géométrique e/s (cm ⁻¹)
$KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$	0,1	1,327	0,075

La conductivité ionique de notre composé est déterminée à différentes températures par spectroscopie d'impédance complexe moyennant un analyseur d'impédance de type Hewlett-Packard 4192A. Les différentes valeurs de fréquences à température constante sont portées dans un plan complexe (Re (Z); -Im (Z)). Les points expérimentaux sont distribués suivant un arc de cercle, leurs caractéristiques les relient aux propriétés de l'échantillon. L'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses Re (Z) détermine la résistance réduite du matériau Z donc sa conductivité.



Les échantillons sont sous forme de pastilles, placées entre deux électrodes en platine (ou recouvertes sur les deux faces par une laque d'argent).

A chaque température donnée, la mesure de l'impédance complexe est réalisée dans une large gamme de fréquences comprises entre 0,01kHz et 13000 kHz.

2. Résultats expérimentaux

La figure 8 illustre les diagrammes d'impédance complexe traduisant la variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe (-Z'') en fonction de sa partie réelle (Z') à divers températures.

A chaque température, on détermine la valeur de la conductivité σ de chaque échantillon par la relation $\sigma = (e/s)/Z$.



Figure 8 (a et b) : Courbes de variation de la résistance du matériau $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ en fonction de la température

Le tableau VII regroupe les valeurs des conductivités σ du composé KMn₆(As₂O₇)₂(As₃O₁₀) à différentes températures.

Tableau VII : Valeurs de la conductivité en fonction de la température
du composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$

T(°C)	390	420	450	480	510	540	570
$\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	1,44.10-7	3,18.10-7	7,32.10-7	$1,60.10^{-6}$	$2,85.10^{-6}$	4,63.10 ⁻⁶	$6,50.10^{-6}$

Par ailleurs, la variation de la conductivité en fonction de la température est donnée par la loi d'Arrhénius : $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$. L'énergie d'activation du processus de conduction E_a est



déterminée à partir de la pente de la courbe linéaire ce qui nous a amené à représenter la courbe $\ln(\sigma T)$ en fonction de l'inverse de la température : $\ln\sigma T = \ln\sigma_0 - E_a(10^4/T)$ (Figure 9).



Figure 9 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la température

3. Corrélation structure-conductivité ionique

L'examen du tableau VII et de la figure 9 montre que le composé $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ présente, dans le domaine de température étudié des valeurs de conductivité ionique faibles égales à $1,44.10^{-7}$ à $6,50.10^{-6} \ \Omega^{-1} cm^{-1}$ et une énergie d'activation E_a moyenne de 1,11 eV. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cations K⁺ occupent des canaux de section maximale égale à 0,4834(6) nm (Figure 10), inférieure à deux fois la somme des rayons des ions, $r_0^{2-}=0,142$ nm et $r_{K}^+= 0,133$ nm d'après Shannon [13], soit $2(r_0^{2-}+r_{K}^+)=0,550$ nm. De plus ces cations occupent totalement leurs sites cristallographiques dans le groupe d'espace considéré et présentent de faibles agitations thermiques anisotropes (Tableau VIII).

Tableau VIII : Facteurs anisotropes* d'agitation thermique ($Å^2$)

Atome	U ₁₁	U_{22}	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
K	0,0167(9)	0,0180 (9)	0,0124 (8)	0,0000	0,0072 (7)	0,0000

* Le fichier CIF correspondant à la structure étudiée a été déposé à la base de données de FIZ Karlsruhe sous le numéro: **CSD 421513**.



Figure 10 : Dimensions de la section du tunnel parallèle à la direction [100] dans la structure de $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$

Dans le tableau IX, nous essayons de classer le matériau synthétisé parmi ceux rencontrés dans la bibliographie en fonction de la conductivité ionique.

			1 1			
Matériau	Domaine de T (K)	$E_a (eV)$	$\sigma \left(\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1} \right)$	Référence		
Mauvais conducteurs ioniques $(E_a > 1eV)$						
KMoO ₂ AsO ₄	663 - 843	1,23	$\sigma_{750K} = 3,91.10^{-6}$	[15]		
$K_2MoO_2As_2O_7$	652 - 851	1,232	$\sigma_{750K} = 1,80.10^{-6}$	[15]		
$Na_3Sb_3As_2O_{14}$	688 - 752	1,9	$\sigma_{688K} = 0,45.10^{-6}$	[14]		
Condu	cteurs ioniques faibl	es (E_a de	l'ordre 1eV)			
$KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$	663 - 843	1,11	$\sigma_{843K} = 6,50.10^{-6}$	Ce travail		
Conducteurs ioniques moyens $(E_a < 1eV)$						
NaFeAs ₂ O ₇	623 - 773	0,897	$\sigma_{750K} = 1,51.10^{-5}$	[17]		
RbMoO ₂ AsO ₄	685 - 781	0,795	$\sigma_{750K} = 0,81.10^{-5}$	[15]		
β-LiMoO ₂ AsO ₄	623 - 738	0,904	$\sigma_{738K} = 0,78.10^{-5}$	[16]		
	Bons conducteu	rs ionique	S			
$Rb_3Sc_2(AsO_4)_3$	300 - 600	0,530	$\sigma_{600K} = 0,64.10^{-5}$	[18]		
	Très bons conduct	eurs ioniq	ues			
$K_3Sc_2(AsO_4)_3$	300 - 600	0,56	$\sigma_{600K} = 5, 2.10^{-4}$	[18]		
$Na_3Sc_2(AsO_4)_3$	400 - 600	0,46	$\sigma_{600K} = 1,7.10^{-3}$	[19]		

Tableau IX : Energie d'activation (E_a) et conductivité ionique (σ) de quelques arséniates
rencontrés dans la littérature

La classification des composés cités ci-dessus est basée, en particulier, sur les facteurs favorables à la mobilité ioniques suivants:

 \checkmark Le caractère ouvert de la charpente.

- ✓ Le taux d'occupation des sites (occupation partielle).
- \checkmark La taille des cations.

Ce pendant, les dimensions des canaux dans les charpentes anioniques restent les facteurs responsables de l'augmentation de la conductivité et de l'abaissement de l'énergie d'activation.

CONCLUSION

Cette étude a mis en évidence l'existence d'un nouveau matériau $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ à structure caractérisée par une charpente ouverte délimitant un seul type de canaux dans lesquels sont logés les cations K^+ .

Les mesures de la conductivité ionique de $KMn_6(As_2O_7)_2(As_3O_{10})$ en fonction de la température montrent que ce matériau peut être placé dans la famille de conducteurs ioniques faibles.

REFERENCES

[1] C. Masquelier, F. D'Yvoire, G. Collin, J. Solid state Chem., 1995, 118, 33-42.

[2] Y. Piffard, A. Lachgar, M. Tournoux, J. Solid State Chem., 1985, 58, 253-256.

- [3] S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, Eur. J. Solid State Inog Chem., 1988, 25, 259-278.
- [4] A. Haddad, T. Jouini, M. Ghedira, Acta Cryst., 1988, C60,1155-1157
- [5] K. Goubitz, P. Cakova, K. Melanova, W. Molleman, H. Schenk, Acta Cryst., 2001, B57, 178-183.
- [6] M. F. Zid, A. Driss, T. Jouini, J. of solide state chem., 1997, 133, 386-390
- [7] J. Hauck, A. Fadini, Z. Natuforsch., 1970, 25b, 422-427.

[8] K. Nakamuto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3 th ed., wiley-Inter-Science, new york, **1978**.



- [9] A. Driss, Thèse de Doctorat d'Etat es-Science physique, Faculté des Sciences de Tunis, 1993.
- [10] G. M. Sheldrick, **1997**. "SHELXS-97". Program for the refinement of crystal structure. University of Göttingen, Federal Republic of Germany, **1997**.
- [11] G. M. Sheldrick, **1997**. "SHELXL-97". Program for the refinement of crystal structure. University of Göttingen, Federal Republic of Germany, **1997**.
- [12] B. Ayed, A. H. Abbdallah, A. Hadded, Acta Cryst., 2004, E60, i52-i54.
- [13] R. D. Shannon, Acta Cryst., 1976, A32, 751-764.
- [14] A. Haddad, Thèse de spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, 1987.
- [15] M. F. Zid, Thèse de Doctorat d'État es-Science physique, Faculté des Sciences de Tunis, 2000.
- [16] M. Hajji, M. F. Zid, A. Driss, T. Jouini, Acta Cryst., 2004, C60, 76-78.
- [17] N. Ouerfelli, M. F. Zid, A. Guesmi, T. Jouini, A. M. Touati, J. Soc. Chim., Tunisie, 2004, 6, 85-97.
- [18] J. M. Winand, P. Tarte, C. R. Acad. Sci. Paris, Series II, 1988, t307, 1857-1862.
- [19] J. M. Wimand, P. Tarte, C. R. Acad. Sci. Paris, Series II, 1990, 87, 83-84.