

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE U.S.T.H.B. / ALGER
FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie physique et théorique

Par : M^{elle} BELMOKHTAR Nadia

Sujet

**ECHANGE CATIONIQUE DANS LES OXYDES
LAMELLAIRES**

Soutenu publiquement le : 18 / 06 / 2008, devant le jury composé de :

Mme C. RABIA	Professeur (USTHB)	Président
Mme R. NEDJAR	Maître de Conférences (USTHB)	Directeur de thèse
Mr. A. BOULTIF	Professeur U. M. Constantine	Examineur
Mr. A. BOUGUELIA	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr. D. MEZAOUI	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur

A la mémoire de mon père,

que dieu l'accueil dans son vaste paradis

Remerciements

La présente étude a été réalisée au laboratoire des Sciences des Matériaux de la faculté de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

Toute ma gratitude est exprimée à Madame H. REBBAH Professeur à l'U.S.T.H.B, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et m'avoir permis de mener ce travail à son terme.

Je remercie vivement Madame R. NEDJAR Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir assuré la direction de ce travail et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance pour son aide constante et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.

Je remercie Madame C. RABIA professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en présider le jury.

Je prie également Monsieur A. BOULTIF professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur A. BOUGUELIA professeur à l'U.S.T.H.B et Monsieur D. MEZAOUI maître de conférences à l'U.S.T.H.B, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé à caractériser les composés élaborés : Madame F. Z. AKIKA de l'Université de JIJEL,

Monsieur LAYACHI de la Division des Milieux Ionisés de C.D.T.A, Monsieur A. DJADOUN de la faculté des Sciences de la Terre (U.S.T.H.B) et Monsieur S. ABAIDIA de la Faculté des Sciences de l'Ingénieurs de l'Université de Boumerdès pour les analyses par diffraction des rayons X.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du Laboratoire de chimie de l'EMP pour les analyses thermogravimétriques. Toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Y. BOUCHEFFA pour m'avoir accueillie au laboratoire. Je le remercie tout particulièrement pour la grande gentillesse qu'il m'a témoignée.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis (es) ainsi que tous les membres du laboratoire pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur.

Enfin, j'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à ma mère, à mes frères, à ma soeur et à mon beau frère pour m'avoir soutenue dans tous ce que j'ai entrepris.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Techniques expérimentales

I-1- Synthèse chimique	5
I-1-1- Synthèse par voie sèche ou directe	5
I-1-2- Synthèse par voie humide ou chimie douce	5
I-2- Techniques d'analyse	6
I-2-1- Diffraction des rayons X par les poudres	6
I-2-1-1- Chambre GUINIER de WOLF	6
I-2-1-2- Diffractomètre de poudre	6
I-2-2- Analyse thermogravimétrique	8
I-2-3- Mesure de densités	8
I-2-3-1- Densité expérimentale	8
I-2-3-2- Densité théorique	10

Chapitre II : Propriétés d'échange cationique partiel dans le niobate KNb_3O_8

II-1- Rappel structural de l'oxyde KNb_3O_8	11
II-2- L'oxyde KNb_3O_8	12
II-2-1- Synthèse	12
II-2-2- Caractérisation	12
II-3- Les oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$	13
II-3-1- Synthèse	13
II-3-2- Caractérisation	13
II-3-2-1- Analyse chimique	13
II-3-2-2- Analyse par diffraction des rayons X	14
II-3-2-3- Discussion	18
II-3-2-4- Mesure densité par pycnométrie	21
II-3-2-5- Analyse Infra-rouge	23
Conclusion	25

Chapitre III : Echange ionique partiel dans l'oxyde protonique $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

III-1- Les propriétés d'échange cationique de l'oxyde KNb_3O_8	26
III-1-1- Synthèse de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	26
III-1-2- Caractérisation	26
III-2- Echange ionique dans l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	28
III-3- Etude pH-métrique de la neutralisation de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	29

III-4- Les niobates de sodium $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8.n\text{H}_2\text{O}$	32
III-4-1- Synthèse	32
III-4-2- Caractérisation	32
III-4-2-1- Analyse thermique	32
III-4-2-2- Analyse par diffraction des rayons X	36
III-4-2-3- Discussion	38
III-4-2-4- Mesure densité par pycnométrie	40
III-5- Les niobates de potassium $\text{K}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8.n\text{H}_2\text{O}$	43
III-5-1- Synthèse	43
III-5-2- Caractérisation	43
III-5-2-1- Analyse thermique	43
III-5-2-2- Analyse par diffraction des rayons X	47
III-5-2-3- Discussion	49
III-5-2-4- Mesure densité par pycnométrie	51
Conclusion	53
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	56
Annexes	59

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude des matériaux s'articule essentiellement autour de leur synthèse et de leur caractérisation dans la perspective d'optimiser leurs propriétés spécifiques éventuelles. Parmi les classes de matériaux massifs, les oxydes ternaires à structure en feuillets jouent un rôle essentiel de par leurs propriétés physiques et chimiques très variées.

Les oxydes ternaires caractérisés par une charpente octaédrique de type lamellaire sont des matériaux potentiels pour générer de nouvelles structures par chimie douce. Ces structures présentent une grande souplesse leur permettant en effet des réactions d'échange cationique et d'intercalation de molécules organiques de grande taille conduisant ainsi à de nouveaux composés.

Les oxydes $A_xM_yO_z$ (A : alcalin) et (M : Ti, Nb) de structure en feuillets forment une famille de composés très intéressante. Depuis une trentaine d'années, l'étude de leurs structures et de leurs propriétés connaissent un essor considérable. Les propriétés d'échange cationique [1-13] et d'intercalation de molécules organiques [14-23] sont les caractéristiques les plus remarquables de ces composés. Ces particularités leur permettent de générer par chimie douce des structures originales [24-27] et d'améliorer leurs propriétés chimiques.

L'intérêt des niobates, titanates et titanoniobates à structures lamellaires ne se limite pas seulement à leurs propriétés d'échange et d'intercalation. Des résultats acquis au cours de la dernière décennie ont prouvé que ces composés peuvent avoir de remarquables propriétés photocatalytiques [28-38]. Ces oxydes présentent également de nombreuses applications dans le domaine de la photoluminescence [39-42].

Par ailleurs, ces oxydes sont extrêmement étudiés pour leurs propriétés photoélectrochimiques [43-47] et adsorbants des polluants organiques en utilisant les espaces interlamellaires comme sites d'adsorption [48-50]. Dernièrement, certaines études ont montré que ces composés jouent un rôle essentiel dans l'immobilisation des protéines dans leur structure [51].

De la même façon, des phosphates de vanadium, de zirconium ou de nickel caractérisés par une charpente mixte, forment des structures en feuillets [52-54]. Ces composés ont fait la preuve de leurs propriétés d'échange cationique et d'intercalation de molécules organiques.

Les oxydes lamellaires caractérisés par une très grande souplesse structurale leur permettant d'accueillir des cations de tailles et de natures chimiques différentes, dans les espaces interfoliaires. Leur structure est constituée de couches d'octaèdres. Ces feuillets sont construits à partir de chaînes de 2x2, 3x2 ou 4x2 d'octaèdres MO_6 (M : Nb, Ti) qui ne se différencient les uns des autres que par la position relative de leurs couches.

La figure 1 représente les différents arrangements des feuillets d'oxydes de niobium et de titane.

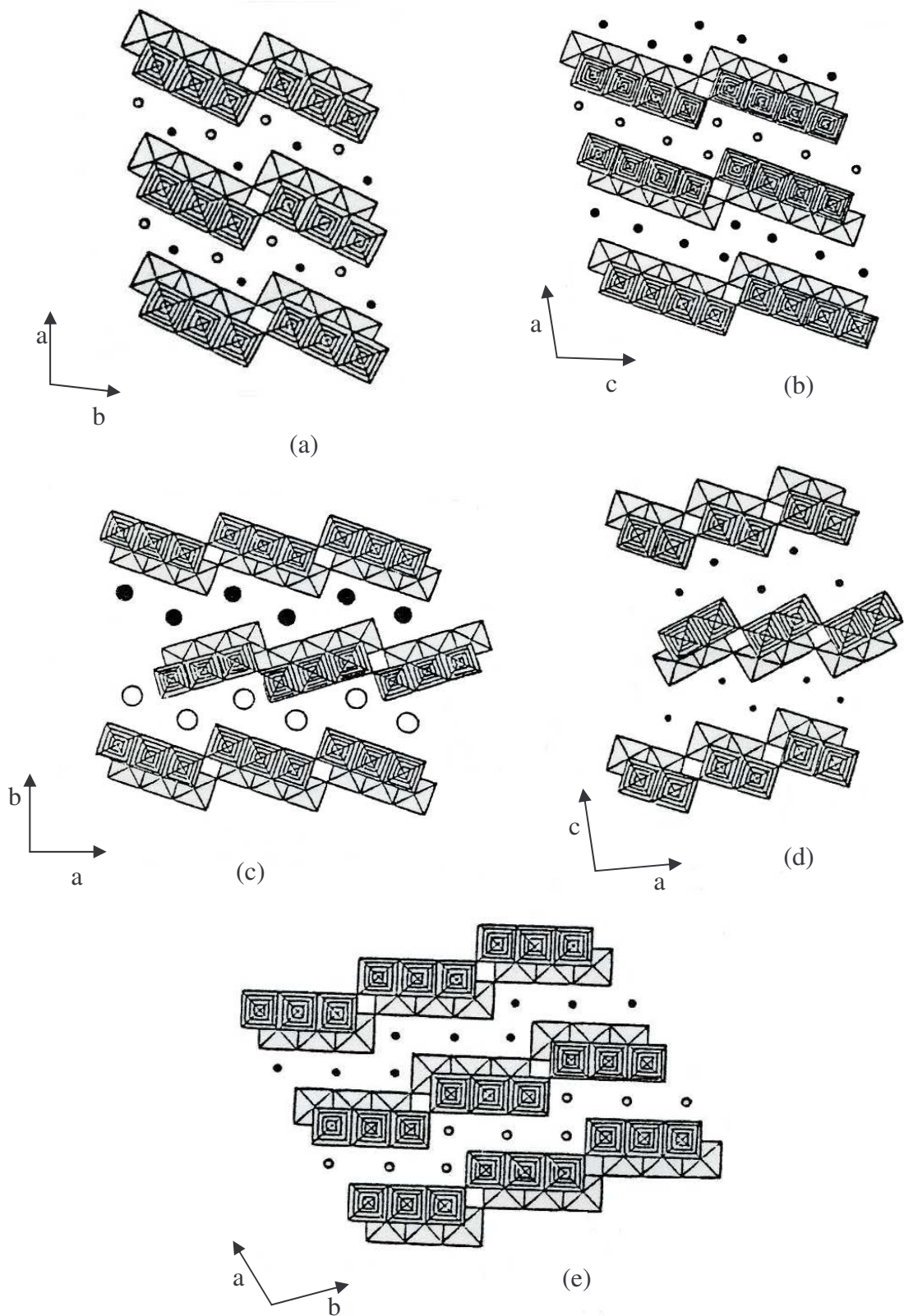


Figure 1 : Structure idéalisée des oxydes lamellaire de titane et de niobium.

(a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, (c) $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, (d) KTiNbO_5 , (e) $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$

L'objectif du présent travail, où nous nous sommes particulièrement intéressés au niobate de potassium KNb_3O_8 à structure lamellaire, est la préparation par chimie douce et la caractérisation de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés intéressantes pour leurs applications.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

Dans le chapitre I, nous exposerons la partie expérimentale dans laquelle nous parlerons de la méthodologie de préparation de nos échantillons et de la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation.

Le chapitre II est consacré à l'étude des propriétés d'échange cationique partiel de l'ion alcalin de l'oxyde KNb_3O_8 par le proton H^+ .

Le chapitre III est basé sur la synthèse et la caractérisation d'une série de niobates lamellaires de formule $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$).

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1- Synthèse chimique

Les techniques de synthèses utilisées dépendent à priori des produits de bases, dans notre cas, vu la diversité de ces derniers, nous avons essayé d'utiliser celles qui permettent de préparer notre matériau dans les conditions de synthèse les plus probables.

I-1-1- Synthèse par voie sèche ou directe

La synthèse de notre produit de base a été réalisée à l'air par réaction à l'état solide d'un mélange d'oxyde de niobium et du nitrate ou de carbonate de potassium. Les réactifs pesés en quantités stœchiométriques sont mélangés et finement broyés dans un mortier en agate. Le mélange placé dans un creuset en platine, est chauffé à 600°C pendant 2 heures puis à 900°C pendant 3 heures. Les pertes de masse sont soigneusement contrôlées durant la synthèse et correspondent bien à la décomposition du nitrate ou de carbonate de potassium.

I-1-2- Synthèse par voie humide ou chimie douce

L'étude des voies de recherche actuelles vers la synthèse de nouvelles structures ou de nouveaux matériaux est constituée par le développement de techniques de synthèses originales « chimie douce ». Ces voies de synthèses mettent en jeu l'édifice solide en milieu aqueux, via des réactions d'échange d'ions. On aboutit ainsi à des solides présentant des structures nouvelles inaccessibles par synthèse à haute température.

L'un des atouts majeurs de cette méthode de synthèse réside dans la mise en œuvre de température de synthèse relativement basse (inférieure à 300°C), tout en bénéficiant d'une réactivité optimisée des réactifs grâce au milieu liquide. D'autre part, de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être facilement modifiés et contrôlés (pH, concentration, température etc...).

I-2- Techniques d'analyse

I-2-1- Diffraction des rayons X par les poudres

La méthode des poudres consiste à étudier de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état de poudre. Cette technique est la plus utilisée pour une première étude des matériaux. Son usage très courant réside dans le fait qu'elle est une parfaite méthode d'identification non destructive des matériaux polycristallins.

I-2-1-1- Chambre GUINIER de WOLF

Tous les échantillons préparés ont été systématiquement soumis à l'analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de « GUINIER de WOLF » munie d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Les spectres obtenus nous ont permis de déterminer la nature cristallographique, de vérifier la bonne cristallisation et la pureté des composés.

I-2-1-2- Diffractomètre de poudre

L'échantillon en poudre très fine, comprimé dans un support de façon à avoir une surface plane est fixe sur le goniomètre. L'échantillon et le compteur sont animés d'un mouvement de rotation autour de l'axe du goniomètre (Fig. I.1). Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur tourne de l'angle 2θ . Dans ce mouvement de rotation piloté par un micro-ordinateur, à chaque fois que l'angle θ est égal à l'angle de Bragg pour une famille de plans réticulaires, le compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté. On récupère un spectre qui donne les variations de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction θ .

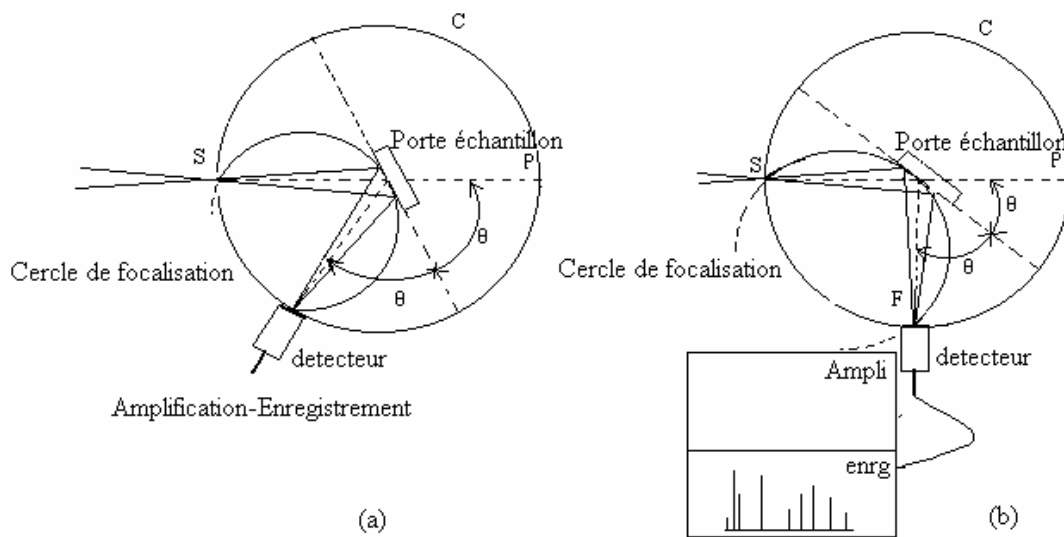


Figure I-1 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre

Les diffractogrammes de poudres obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, permet de déterminer avec précision les paramètres de maille ainsi qu'une étude structurale des différents composés.

Relation de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

λ : Longueur d'onde de la radiation incidente.

d : Distance entre plans réticulaire.

θ : Angle de diffraction.

n : Nombre de marche égal à un entier.

λ étant fixée, il est possible, en mesurant θ , de déterminer la distance entre les plans réticulaires d'un cristal.

Le diffractogramme de poudre permet d'atteindre une grande précision sur la mesure de l'angle de diffraction θ par le biais de spectres qui peuvent jouer le rôle d'empreinte digitale dans l'identification des substances. On se sert à cet effet d'un répertoire de base de données (Fichier ASTM : American Society for Testing Materials) établies pour de nombreuses substances cristallines.

Ce fichier est constamment mis à jour et chaque fiche contient toutes les informations cristallographiques ainsi que certaines propriétés physiques relatives à un composé donné.

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS (PW 1710) muni d'une anticathode en cuivre, avec une radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

I-2-2- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique des solides, complémentaire de la thermodiffraction des rayons X dans la caractérisation et l'étude du comportement en fonction de la température de tous matériaux solides subissant des modifications de comportement (déshydratation, décomposition etc....) et/ou changement de phase.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air à l'aide d'une thermobalance SETARAM MTB 10⁻⁸ sur des échantillons de 0,04g. Cette étude a été effectuée de la température ambiante jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min. L'exploitation des courbes nous renseigne sur la composition des produits de départ et sur l'évolution structurale en fonction de la température.

I-2-3- Mesure de densités

I-2-3-1- Densité expérimentale

Mesure de densité par pycnométrie

Le principe de la méthode est simple, on pèse une masse m d'un produit solide et sec, et on mesure son volume V , sa masse volumique est le rapport $\rho = m / V$

La valeur de la masse volumique en g/cm^3 est égale à la densité.

Pour déterminer le volume V on se sert :

- D'un bain-marie thermostaté à 25°C, d'un pycnomètre portant un trait de jauge et surmonté d'un thermomètre permettant le contrôle de la température, celle-ci doit être constante lors de la manipulation et égale à celle du bain-marie.

- D'un solvant volatil et inerte vis à vis du produit à étudier tel que CCl_4 que nous avons utilisé pour réaliser ces mesures qui sont effectuées en deux étapes :

1^{ère} étape

Le pycnomètre rempli de solvant, est plongé dans le bain-marie jusqu'à ce que le thermomètre indique une température de 25°C . Lorsque le niveau du liquide arrive au trait de jauge, on déclenche le chronomètre et on retire le pycnomètre du bain-marie ensuite on l'essuie. A l'aide d'une balance de précision on note la masse $m_1(t)$ du pycnomètre contenant le solvant qui se volatilise, à des intervalles de temps réguliers pendant quelques minutes.

2^{ème} étape

On pèse une masse m de produit qu'on introduit dans le pycnomètre à moitié rempli de solvant. La poudre peut enfermer des bulles d'air, pour cela un dégazage d'environ une heure est nécessaire pour une bonne précision de la mesure.

Une fois dégazé, on rajoute du solvant dans le pycnomètre et on le met dans le bain thermostaté, de la même façon que précédemment on pèse la masse $m_2(t)$. Le tracé des courbes $m_1(t)$ et $m_2(t)$ nous permet par extrapolation de déterminer les masses m_1 et m_2 au temps t égal à zéro.

Si V est le volume de solvant déplacé par le solide, on a :

$$m_1 = m_2 + \rho V - m$$

ρ : masse volumique du solvant

$$\rho_{\text{CCl}_4} = 1,59\text{g/cm}^3$$

$$V = \frac{m_1 - m_2 + m}{\rho_{\text{CCl}_4}}$$

Si d est la densité du solide

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m \rho_{\text{CCl}_4}}{m_1 - m_2 + m}$$

I-2-3-2- Densité théorique

La densité théorique est donnée par la formule :

$$d_{th} = \frac{M Z}{N V}$$

M : masse molaire du composé solide

Z : nombre de motif par maille

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille

CHAPITRE II

*PROPRIETES D'ECHANGE
CATIONIQUE PARTIEL DANS LE
NIOBATE KNb_3O_8*

II-1- Rappel structural de l'oxyde KNb_3O_8

Le composé KNb_3O_8 a été signalé par Riesman et Holtzberg [55] en 1955 dans le diagramme d'équilibre $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Nassau, Shiever et Bernstein [56] ont obtenu des monocristaux de KNb_3O_8 dont ils ont fait une étude sommaire des propriétés physiques. Dans le cadre de la recherche de nouveaux enchaînements d'octaèdres NbO_6 , M. Gaspérin [57] a résolu, sur monocristal, la structure de ce niobate.

Le niobate de potassium KNb_3O_8 cristallise dans le système orthorhombique, dans le groupe spatial *Amam*, avec comme paramètres de maille $a = 8,903 \text{ \AA}$, $b = 21,16 \text{ \AA}$, $c = 3,799 \text{ \AA}$. Une projection de la structure sur le plan 001 est donnée sur la figure II.1.

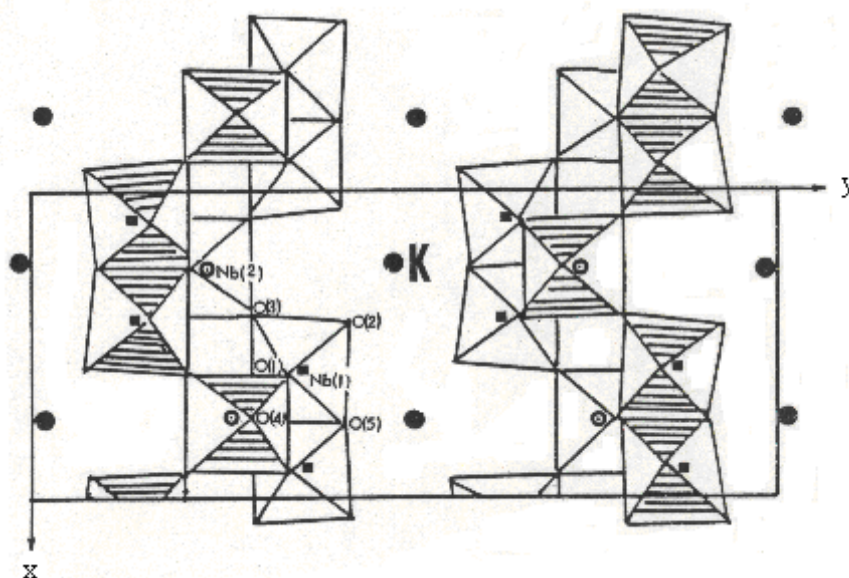


Figure II.1 : Projection de la structure de KNb_3O_8 dans le plan (001)

La structure est constituée de rubans d'octaèdres NbO_6 où alternent deux octaèdres joints par une arête et un octaèdre lié par deux sommets opposés. Au-dessus et en dessous de ce ruban dans le plan $z = 1/2$ s'imbrique un autre ruban d'octaèdres, lié au premier par les arêtes. Cet assemblage compact constitue un feuillet $(\text{Nb}_3\text{O}_8)^-$. La maille en contient deux distants de $b/2$ se déduisant l'un de l'autre par le miroir a . Les atomes de potassium sont intercalés entre les feuillets et assurent la cohésion de la structure.

II-2- L'oxyde KNb_3O_8

II-2-1- Synthèse

La réaction a été effectuée à l'air en creuset de platine, à partir du nitrate de potassium KNO_3 et d'oxyde de niobium Nb_2O_5 pris dans les proportions stoechiométriques correspondant à l'équation :



Afin d'obtenir un produit homogène, le mélange intimement broyé en mortier d'agate, est chauffé à 600°C pendant 2 heures puis à 900°C pendant 3 heures. Enfin, on vérifie que la perte de masse correspond bien à la décomposition du nitrate de potassium.

II-2-2- Caractérisation

Le diffractogramme X du produit obtenu sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée (Fig. II.2), est identique à celui de la phase KNb_3O_8 décrite par M. Gaspérin.

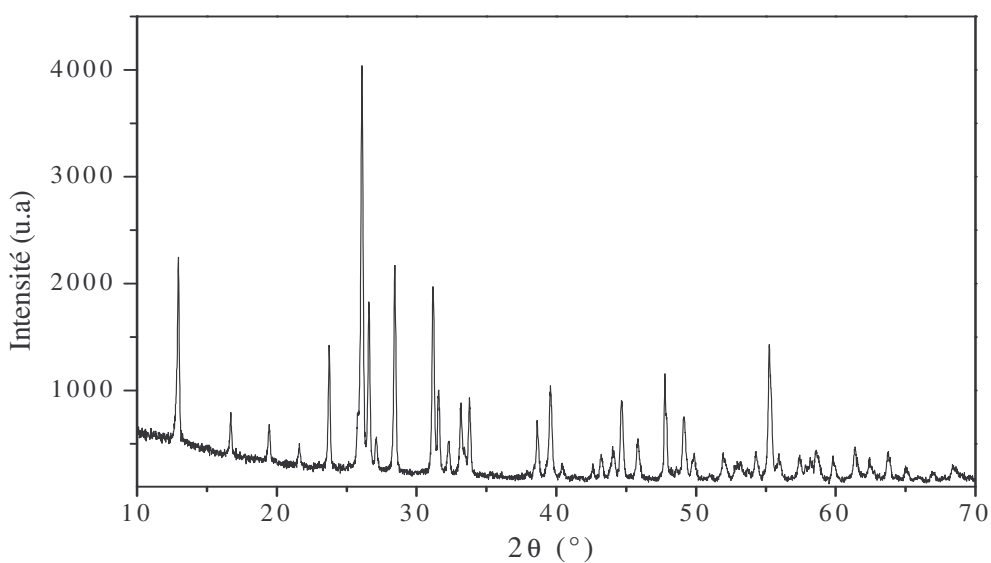


Figure II.2 : Diagramme de diffraction X de composé KNb_3O_8

II-3- Les oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$

II-3-1- Synthèse

Les composés $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ ont été préparés par action d'une solution d'acide nitrique (0,2N) sur le niobate KNb_3O_8 dans différentes proportions ($x = 0,25$; $0,5$ et $0,75$). Le contact solide-liquide est favorisé par agitation continue du mélange pendant 4 heures. Un chauffage à reflux est effectué afin de favoriser la formation des oxydes protoniques. Les produits obtenus sont filtrés, lavés à l'eau distillée et enfin séchés à température ambiante.

II-3-2- Caractérisation

II-3-2-1- Analyse chimique

Le taux d'échange a été déterminé par dosage pH-métrique des filtrats et les pertes de masse par chauffage à 900°C (*Tableau I*). Les résultats des analyses ont montré que quelque soit la valeur de x fixée au départ, les coefficients obtenus sont inférieurs à x . Les oxydes obtenus sous forme de poudre blanche ont pour formule :

- $\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$
- $\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$
- $\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$

Tableau I : Pertes de masse des composés $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$

Composé	$\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$	$\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$	$\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$
Perte au four à 900°C (%)	0.38	0.59	1.78
Δm_{th} (%)	0.37	0.92	1.5
Nombre de molécules d'eau	0.09	0.2	0.35

II-3-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

Une étude radiocristallographique a été réalisée sur les poudres obtenues à température ambiante et après traitement thermique à 400 et 600°C. Les diffractogrammes de poudre ont été soigneusement enregistrés à l'aide du diffractomètre PHILIPS (PW 1710) muni d'une anticathode en cuivre, avec une radiation $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). L'enregistrement a été effectué sur un domaine angulaire en $2\theta^\circ$ compris entre 5° et 75° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 20 secondes.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. II.3, II.4 et II.5) montre que les oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ ($x = 0,18$; $x = 0,44$ et $x = 0,7$) obtenus à température ambiante et après traitement thermique sont isotypes de l'oxyde KNb_3O_8 .

L'indexation des raies et l'affinement des paramètres de maille ont été effectués dans une maille orthorhombique dans le même groupe d'espace de l'oxyde de départ ; à l'aide du programme Celref [58].

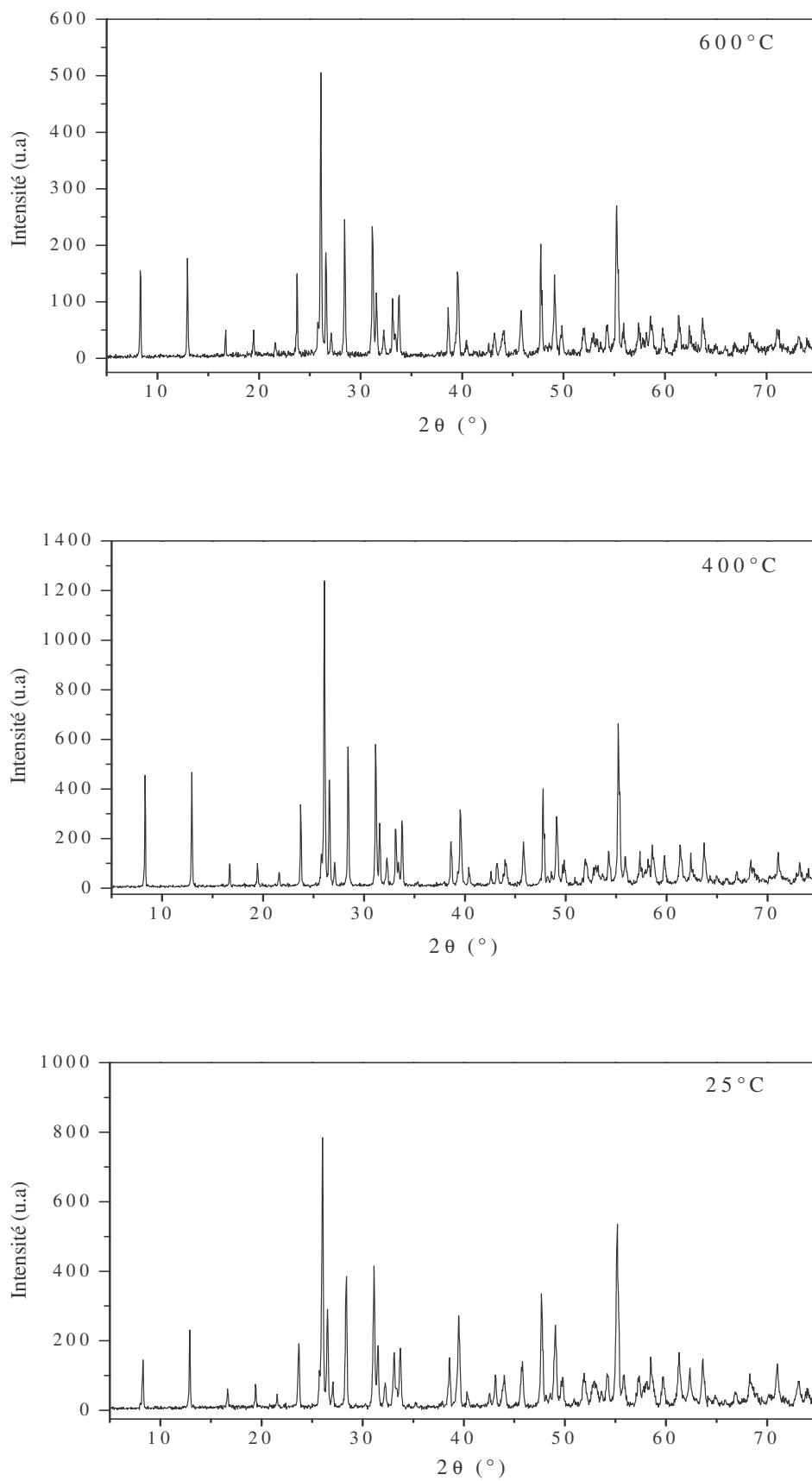


Figure II.3 : Diagrammes de diffraction X de $\text{K}_{0.82}\text{H}_{0.18}\text{Nb}_3\text{O}_8$ à différentes températures.

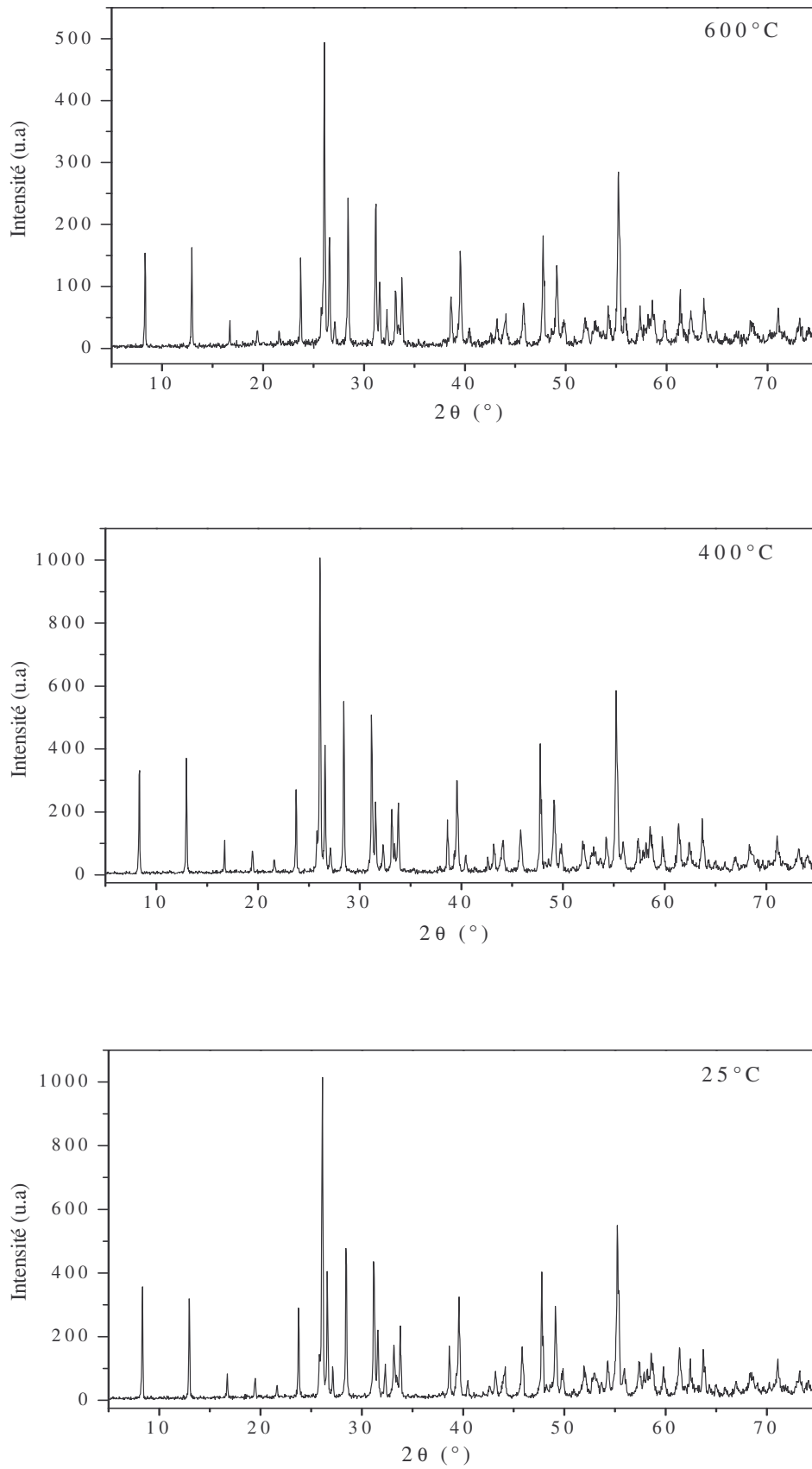


Figure II.4 : Diagrammes de diffraction X de $\text{K}_{0.56}\text{H}_{0.44}\text{Nb}_3\text{O}_8$ à différentes températures.

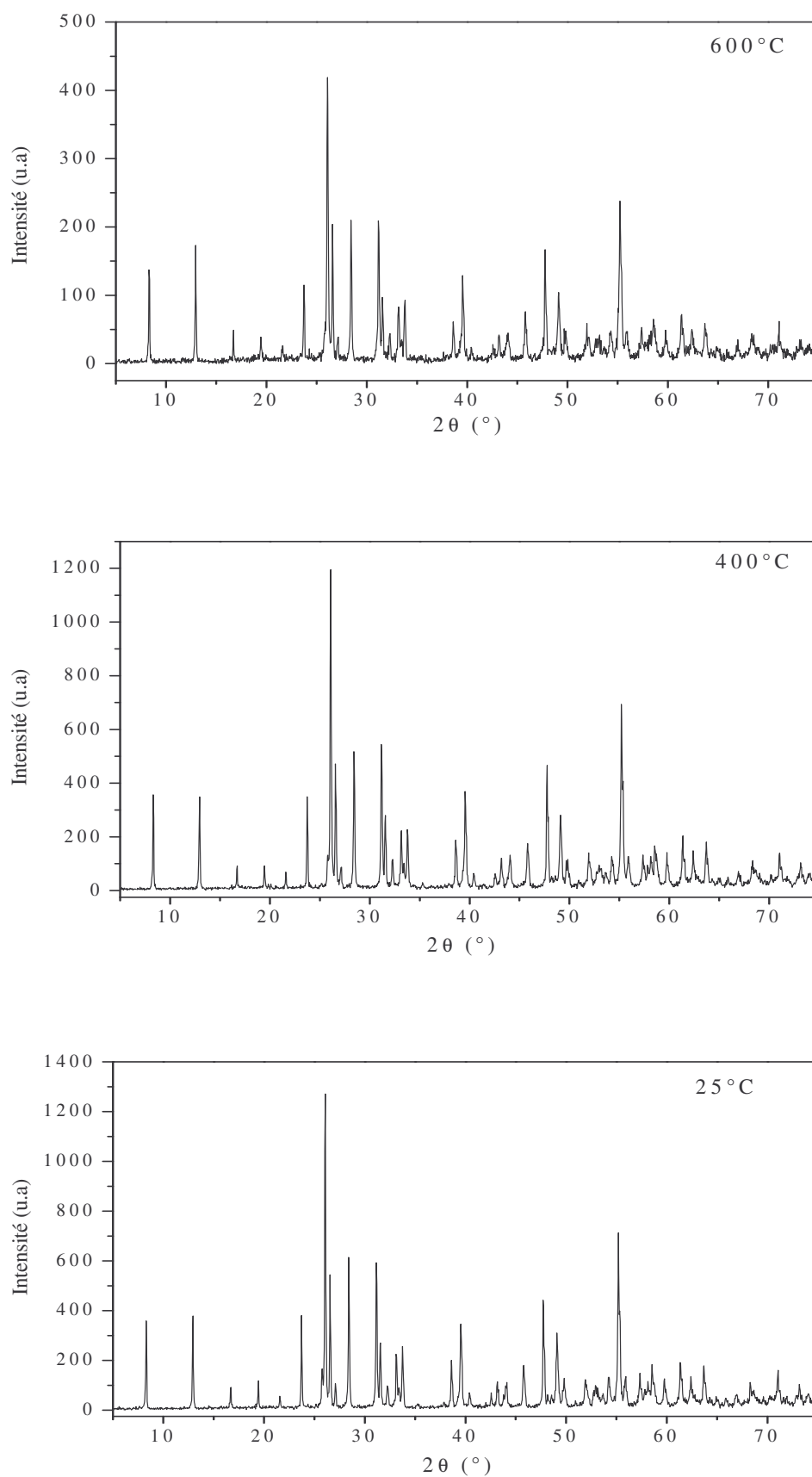


Figure II.5 : Diagrammes de diffraction X de $\text{K}_{0.3}\text{H}_{0.7}\text{Nb}_3\text{O}_8$ à différentes températures

II-3-2-3- Discussion

Les composés protoniques $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ obtenus par échange ionique se présentent sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée. Leurs spectres de rayon X sont comparables à celui de précurseur KNb_3O_8 indiquant ainsi que la structure en feuillets est conservée. Les figures II.3, II.4 et II.5 montrent que l'intensité des spectres de diffraction X évolue en fonction du taux d'échange.

Leurs diffractogrammes X ont été indexés (*Tableaux 1A à 3A annexe*), par isotopie, dans le système orthorhombique. Les paramètres de maille de ces phases sont regroupés dans le *tableau II*.

Tableau II : Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$
KNb_3O_8	8.903	21.160	3.799	715.684
$\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$	8.934	21.254	3.812	724.018
$\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$	8.921	21.215	3.803	719.775
$\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$	8.925	21.231	3.809	721.931

L'examen du *tableau II* montre que les paramètres a et c , qui caractérisent l'arrangement des octaèdres dans les feuillets varient très peu au cours de l'échanges. De même, le paramètre b , qui correspond à l'écartement des feuillets $(\text{Nb}_3\text{O}_8)^-$ n'est pas très influencé par la substitution partiel des ions K^+ par le proton H^+ de taille plus petite : Il croît très peu quand on passe de l'oxyde KNb_3O_8 aux oxydes protoniques $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ (Fig. II.6).

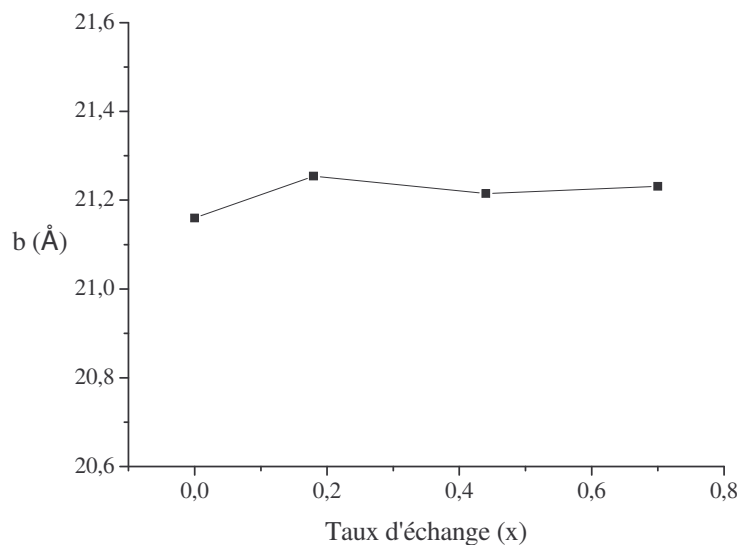


Figure II.6 : Variation du paramètre de maille b en fonction du taux d'échange.

Les spectres de rayon X des composés $\text{A}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ traités à 400° et 600°C révèlent que la structure en feuillets est conservée. L'indexation de Leurs diffractogrammes X (*tableaux 4A à 9A annexe*) a conduit aux paramètres cristallins regroupés dans les *tableaux III.1, III.2* et *III.3*.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques de l'oxyde $\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$

$\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
25°C	8.934	21.254	3.812	724.018
400°C	8.923	21.219	3.807	720.934
600°C	8.923	21.217	3.804	720.283

Tableau III.2 : Caractéristiques cristallographiques de l'oxyde $\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$

$\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$
25°C	8.921	21.215	3.803	719.775
400°C	8.921	21.216	3.802	719.625
600°C	8.923	21.229	3.808	721.477

Tableau III.3 : Caractéristiques cristallographiques de l'oxyde $\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$

$\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$
25°C	8.925	21.231	3.810	721.931
400°C	8.924	21.222	3.810	721.562
600°C	8.924	21.221	3.803	720.266

Le paramètre b caractérisant l'écartement entre les feuillets diminue lorsque la température augmente pour les oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ ($x = 0,18$ et $0,7$) (Fig. II.7). Ces observations sont en accord avec une déshydratation progressive des composés protoniques.

Par ailleurs, le paramètre b de l'oxyde $\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$ traité à 400°C est de même ordre de grandeur que la phase obtenue à température ambiante. A 600°C, on observe une augmentation de ce dernier conduisant à une simple dilatation du volume de la maille sans modification structurale (**Tableau III.2**). Dans ce cas, l'évolution de paramètre de maille b (Fig. II.7) peut être expliquée par une nouvelle répartition des atomes dans l'espace interlamellaire. Il en résulte que cette hypothèse reste à confirmer. Confirmation qui ne pourrait être apportée que grâce à une résolution structurale des différentes compositions étudiées.

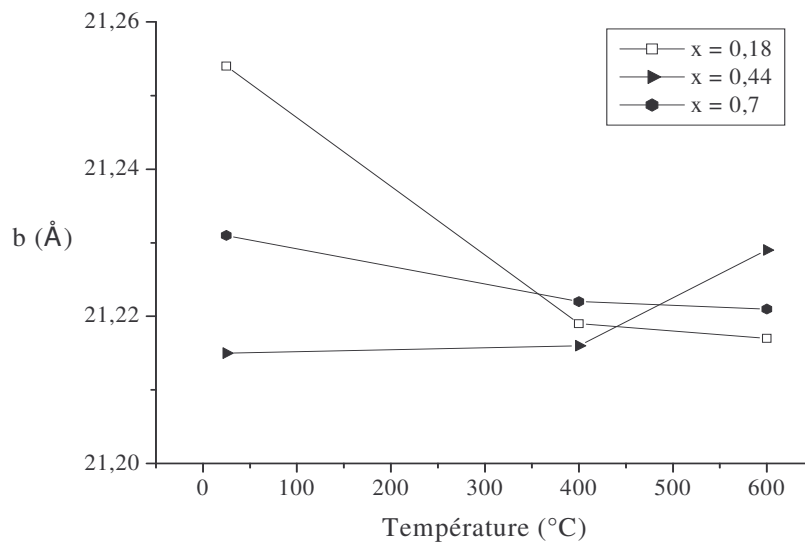


Figure II.7 : Evolution du paramètre de maille b en fonction de la température.

II-3-2-4- Mesure densité par pycnométrie

Les mesures de densité des oxydes protoniques $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ sont effectuées à 25°C dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 de masse volumique $\rho_{\text{CCl}_4} = 1,59\text{g/cm}^3$ (Voir chapitre I).

La densité de solide est donnée par la relation :

$$d = \frac{m \rho_{\text{ccl4}}}{m_1 - m_2 + m}$$

m : masse du solide

m_1 : masse du solvant pour t égal à zéro

m_2 : masse du solvant et le solide pour t égal à zéro

Les tracés $m_1 = f(t)$ (masse du pycnomètre contenant du solvant) et $m_2 = f(t)$ (masse du pycnomètre contenant le solide et le solvant) (Fig. II.8) nous permettent de déterminer m_1 et m_2 par extrapolation pour un temps t égale à zéro.

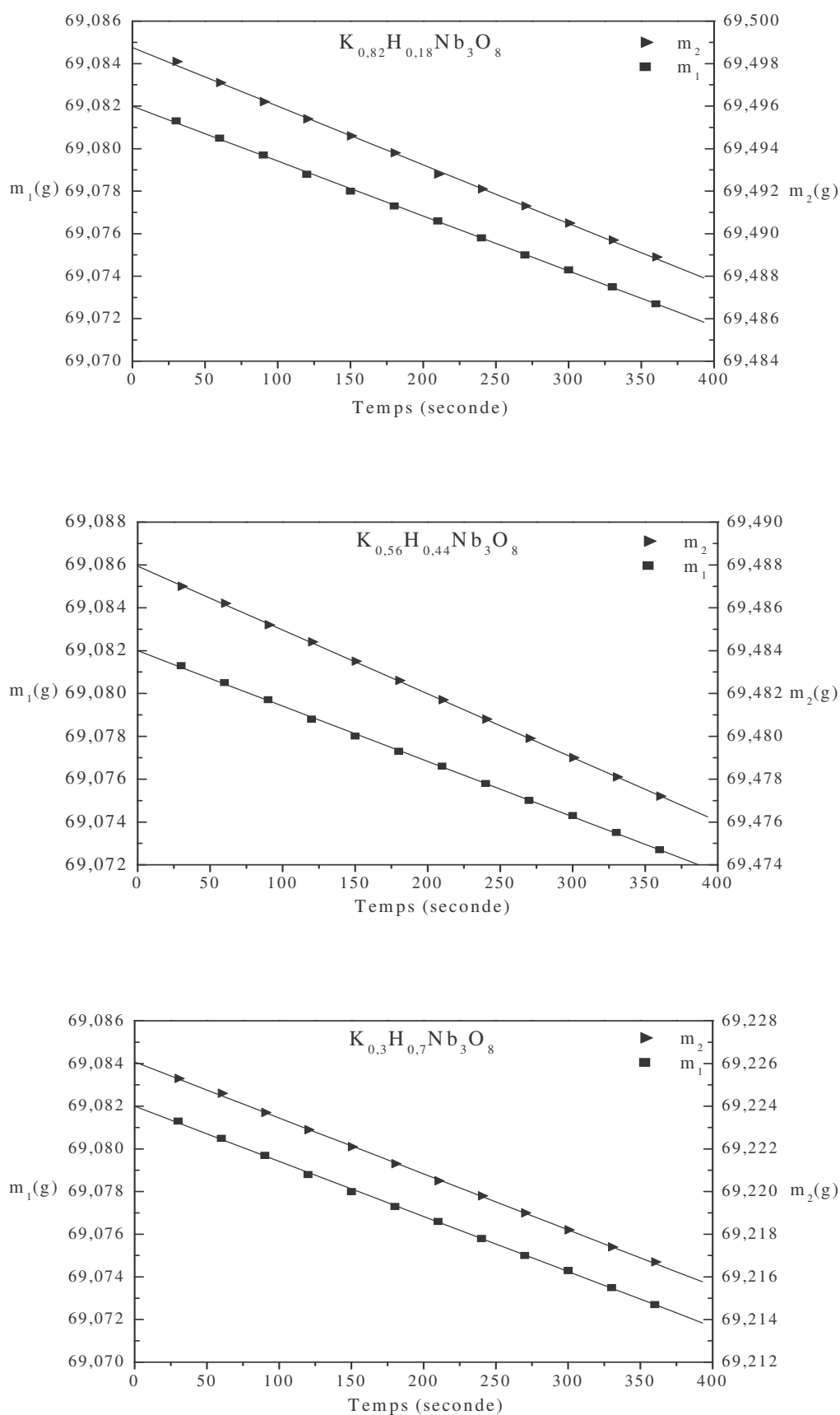


Figure II.8 : Mesure densité des phases $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$

Les densités calculées et mesurées sont données dans Le *Tableau IV*.

Tableau IV : Mesures de densité par pycnométrie

Composition	Densité calculée (d_{cal})	Densité mesurée (d_{mes})	Ecart (Δd)	$\Delta d/d$ (%)
KNb_3O_8	4.14	4.10	0.04	0.009
$\text{K}_{0,82}\text{H}_{0,18}\text{Nb}_3\text{O}_8$	4.02	3.93	0.09	0.022
$\text{K}_{0,56}\text{H}_{0,44}\text{Nb}_3\text{O}_8$	3.96	3.94	0.02	0.005
$\text{K}_{0,3}\text{H}_{0,7}\text{Nb}_3\text{O}_8$	3.85	3.83	0.02	0.005

L'examen du *Tableau IV* indique que les densités obtenues par pycnométrie sont en bon accord avec les densités calculées sur la base de quatre motifs par maille. Cet accord confirme la composition nominale des produits synthétisés.

II-3-2-5- Analyse Infra-rouge

Dans le but de confirmer l'existence de groupement OH dans les composés échangés, une étude infra-rouge a été effectuée. La technique opératoire utilisée est la suivante : les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre (Perkin-Elmer) dans la région $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de KBr à laquelle on additionne une petite quantité de la poudre à étudier. Les spectres infra-rouge des oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$ (Fig. II.9) sont caractérisés par :

- deux bandes larges dans la région 3500 et 2300 cm^{-1} .
- une bandes fines située 1600 cm^{-1} .

Ils peuvent être interprétés comme suit :

- la bande observée à 2300 cm^{-1} correspond à la fréquence de valence de groupement OH.
- La large bande située à 3500 cm^{-1} et celle à 1600 cm^{-1} liées à l'eau adsorbée sur les échantillons et / ou sur le support (KBr).

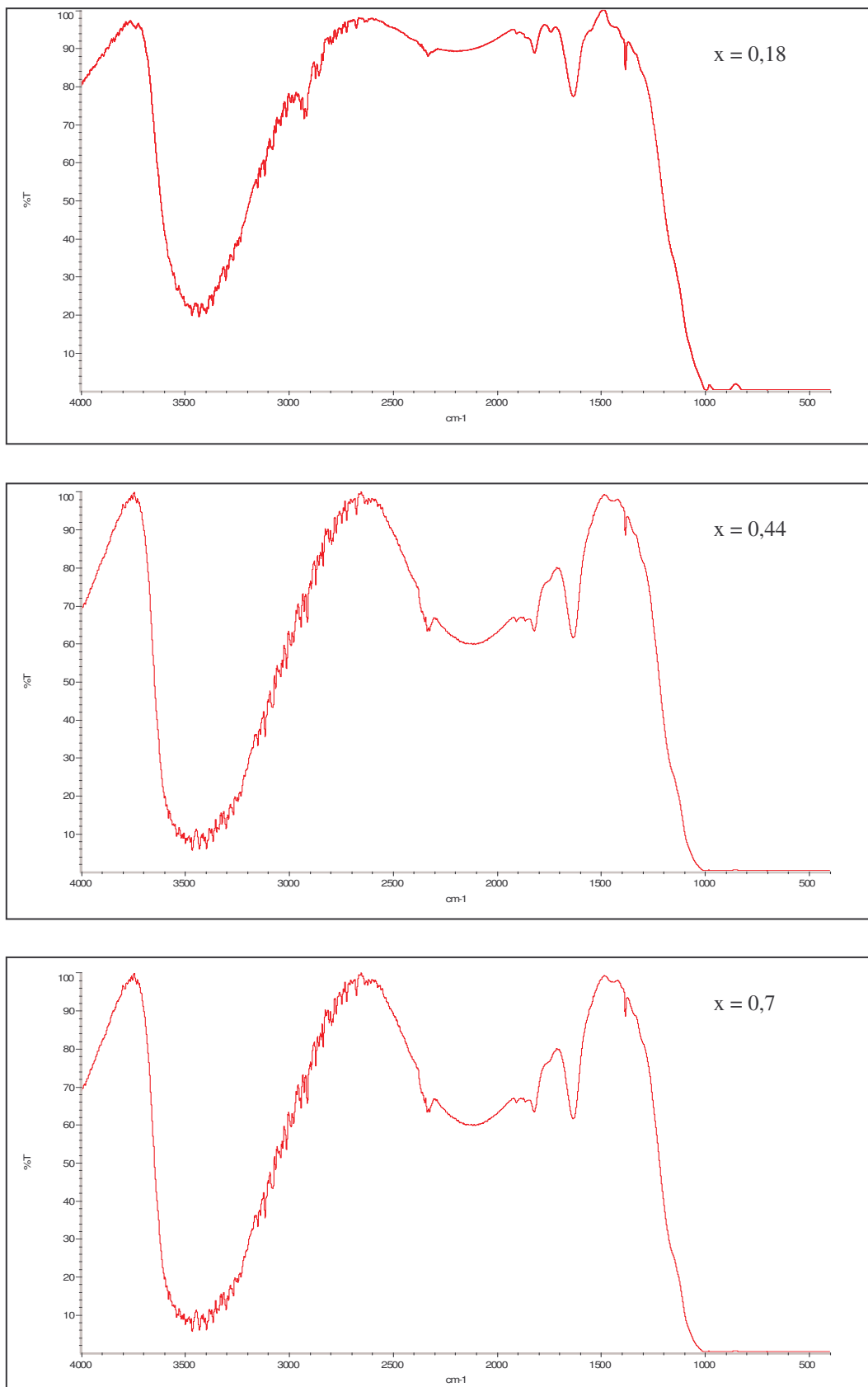


Figure II.9 : Spectre infra-rouge des oxydes $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$

Conclusion

Cette étude a permis d'isoler une série de composés protoniques isotypes de KNb_3O_8 , par réaction d'échange cationique partiel.

L'étude de la diffraction de rayons X des composés obtenus, à différentes températures, révèle que la structure en feuillets est conservée avec cependant une légère évolution de paramètre b de la maille orthorhombique. L'existence des groupements OH dans ces composés a été confirmée par une analyse infra-rouge. Une étude par diffraction neutronique sera nécessaire pour mieux comprendre la nature des liaisons O–H dans ces composés.

CHAPITRE III

*ECHANGE IONIQUE PARTIEL
DANS L'OXYDE PROTONIQUE*



III-1- Les propriétés d'échange cationique de l'oxyde KNb_3O_8

Les propriétés d'échange cationique en milieu acide de l'oxyde KNb_3O_8 ont été étudiées par R.NEDJAR [3]. Cependant, cette étape est indispensable pour la suite de notre travail.

III-1-1- Synthèse de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$

Environ 4 grammes de l'oxyde de départ KNb_3O_8 sont traités par 400 ml d'acide nitrique (7N). Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis laissé à température ambiante pendant 3 jours. Le produit solide ainsi obtenu est filtré sur creuset de porosité 4 puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du pH des eaux de lavage, le produit est séché à température ambiante. Il est ensuite soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

III-1-2- Caractérisation

L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique du potassium, effectuée simultanément sur le solide et le filtrat correspondant, permet de confirmer la totalité de l'échange. Afin de déterminer la composition de cette phase, une étude thermogravimétrique a été effectuée, permettant notamment de donner au composé obtenu la formule $H_3ONb_3O_8$.

La courbe ATG (Fig. III.1) montre une perte de masse en deux étapes : la première étape correspond à la perte d'une molécule d'eau de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$ pour donner l'oxyde HNb_3O_8 sans destruction de la structure. Cette première décomposition entre 120°C et 200°C est confirmée par un pic endothermique à 165°C sur la courbe DTG. La perte de masse observée dans la deuxième étape correspond à la décomposition du composé anhydre HNb_3O_8 . Le départ du proton est mis en évidence sur la courbe DTG par un pic endothermique à 250°C.

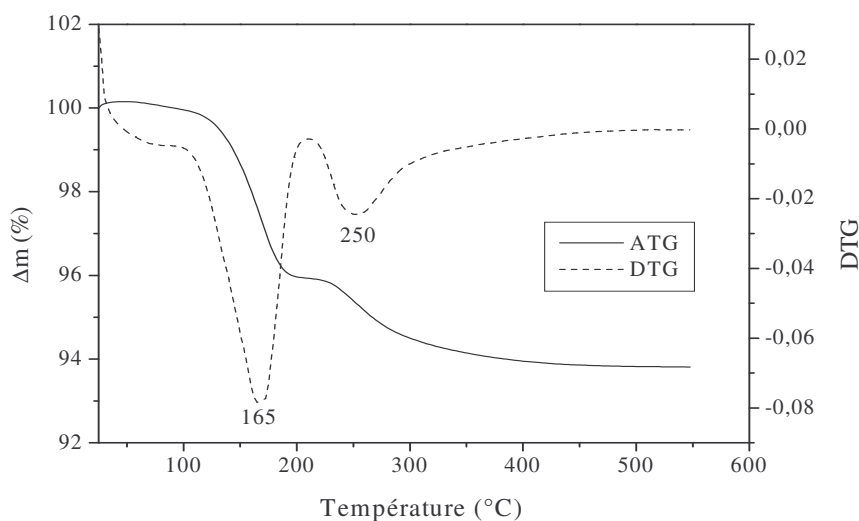


Figure III.1: Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$

L'oxyde $H_3ONb_3O_8$ se présente sous la forme d'une poudre blanche bien cristallisée ; le diffractogramme X (Fig. III.2) de ce composé a été indexé par isotypie avec l'oxyde de départ KNb_3O_8 dans une maille orthorhombique de paramètre a et c très voisins, mais de paramètre b nettement plus grand que celui de l'oxyde KNb_3O_8 . Nous avons rassemblé dans le *tableau I* les données cristallographiques de cet oxyde.

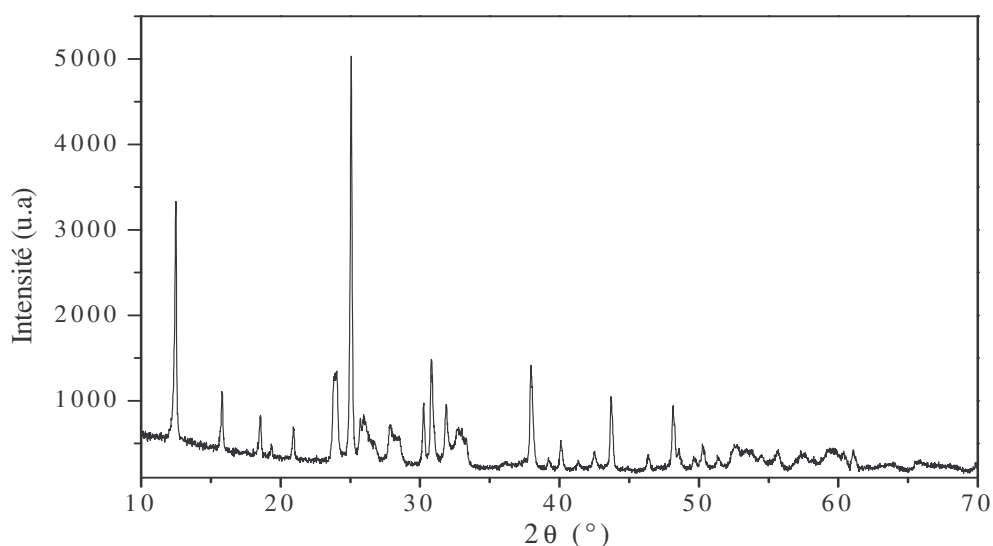


Figure III.2 : Diagramme de diffraction X de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$

Tableau I : Caractéristiques cristallographiques de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densité	
				d_{th}	d_{exp}
KNb_3O_8	8.903	21.160	3.799	4.14	4.10
$H_3ONb_3O_8$	9.173	22.470	3.743	3.67	3.69

L'évolution des paramètres de la maille de cet oxyde s'explique facilement en considérant la taille des ions insérés entre les feuillets. Les paramètres a et c qui caractérisent uniquement les feuillets $(Nb_3O_8)^-$ varient peu, quelque soit la taille du cation en insertion. En revanche le paramètre b qui correspond à l'écartement des feuillets est susceptible de variation importante. En effet, le composé $H_3ONb_3O_8$ qui correspond au remplacement du cation K^+ par un ion H_3O^+ de plus grande taille, présente un paramètre b supérieur à celui du composé KNb_3O_8 .

La réaction d'échange est totalement réversible : l'oxyde de départ peut être régénéré par action d'un sel de potassium sur l'oxyde d'hydronium $H_3ONb_3O_8$.



III-2- Echange ionique dans l'oxyde $H_3ONb_3O_8$

Il a été reporté que lors de l'échange cationique entre les protons de $H_3ONb_3O_8$ et les ions alcalins (NH_4 , Li, Na, Rb, Cs, Ag et Tl), la nature du cation à intercaler, sa basicité et la température du milieu réactionnel sont des facteurs déterminants dans les réactions d'échange cationique [59].

Les propriétés d'échange cationique de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$ ont montré la possibilité pour cette structure d'accueillir entre ces feuillets des ions et des molécules organiques de différentes tailles sans destruction de la structure ; cette souplesse structurale se traduit par un vaste domaine de variation du paramètre b , caractéristique de la distance entre les feuillets.

III-3- Etude pH-métrique de la neutralisation de $H_3ONb_3O_8$

Les réactions d'échange cationique en milieu aqueux paraissent liées à l'acidité de $H_3ONb_3O_8$; nous avons donc tenté de tracer la courbe de neutralisation de cet oxyde acide par une base forte (soude et potasse de titre voisin de $10^{-1}N$). Le milieu réactionnel étant hétérogène, chaque mesure de pH a été effectuée de la façon suivante : Après addition de la base, on agite la solution, on la laisse reposer et on effectue la mesure. Il apparaît sur la courbe obtenue avec la base (NaOH ou KOH) une montée nette de pH. Tout se passe comme si $H_3ONb_3O_8$ possédait deux acidités : une fonction acide forte et une fonction acide faible (Fig. III.3).

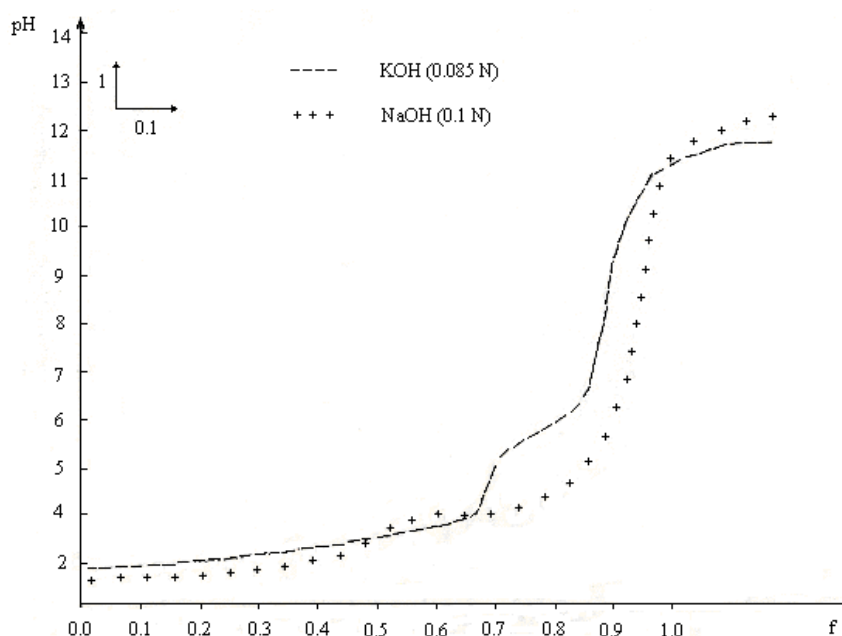


Figure III.3 : Courbe pH-métrique en fonction des fractions molaires de base ajoutée.

Nous constatons que dans ces conditions opératoires, l'échange est presque complet pour les deux bases fortes puisque le taux d'échange maximum est de 94% pour Na^+ et 88% pour K^+ . Il est à noter qu'en augmentant légèrement le temps de réaction les deux niobates $NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$ [60] et KNb_3O_8 [57] sont obtenus facilement à température ambiante avec des faibles concentrations de base. On peut donc classer cet acide niobique $H_3ONb_3O_8$ comme un excellent échangeur cationique, plus performant que les oxydes lamellaires $H_3Ti_5NbO_{14} \cdot H_2O$ [61] et $HTiNbO_5$ [62] ; ceci est en accord avec le fait déjà constaté que les oxydes ne contenant que du niobium sont de meilleurs échangeurs que les oxydes mixtes contenant titane et niobium.

L'échange du proton par l'ion sodium est très rapide ; la réaction d'échange est complètement achevée au bout de quelques minutes conduisant au niobate de sodium $NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$ [60].

La réaction d'échange $H_3ONb_3O_8 + Na^+ \xrightarrow{H_2O} NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$ est totalement réversible ; par action d'une solution d'acide sur le niobate de sodium, l'oxyde $H_3ONb_3O_8$ est régénéré.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de l'hydrate $NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$ montre sa faible stabilité; les deux pics endothermiques dont les maximums sont observés à 50 et 130°C (Fig. III.4) correspondent respectivement à la perte de 1,5 mole et 1 mole d'eau suivant la réaction:



Bien que l'hydrate $NaNb_3O_8 \cdot 1H_2O$ est instable à température ambiante, il présente un caractère zéolitique: il se réhydrate en atmosphère humide pour redonner l'hydrate $NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$. A l'opposé, la réhydratation de $NaNb_3O_8$ n'a pas été possible.

A haute température, la courbe thermodifférentielle (Fig.III.4) montre un pic exothermique correspondant à une transition structurale irréversible pour $NaNb_3O_8$ conduisant à la structure de bronze de tungstène tétragonale décrite antérieurement [63].

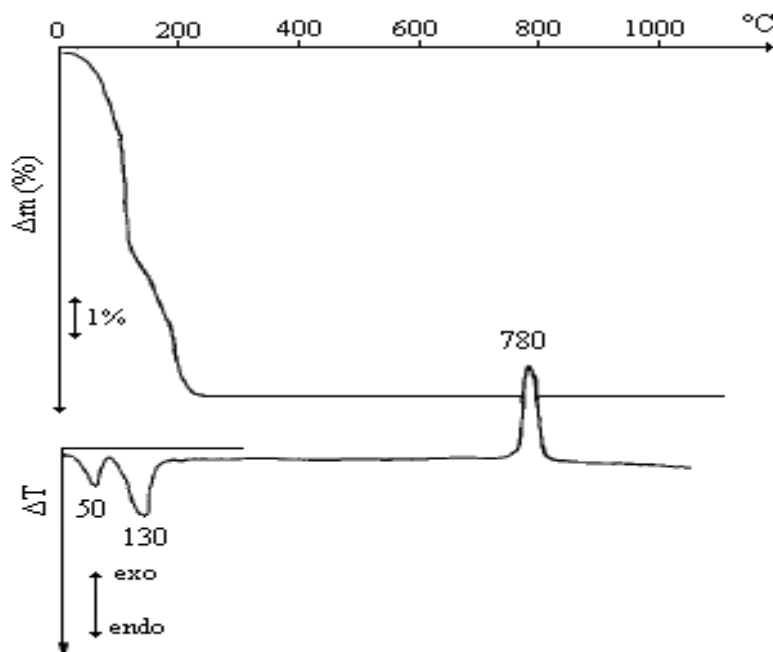


Figure III.4 : Les courbes ATG et ATD de $NaNb_3O_8 \cdot 2,5H_2O$

A la suite de ces résultats, des réactions d'échange ionique partiel de l'oxyde lamellaire $H_3ONb_3O_8$ ont été abordées. L'action d'une base forte AOH ($A = Na, K$) et d'une solution saline KNO_3 en quantité stoechiométrique sur $H_3ONb_3O_8$ conduit aux niobates $A_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$ avec $A = K, Na$ et $x = 0,25; 0,5; 0,75$.

III-4- Les niobates de sodium $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$

III-4-1- Synthèse

Les niobates $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ ont été préparés par action d'une quantité connue d'hydroxyde de sodium NaOH sur l'oxyde protonique $H_3ONb_3O_8$ ($x = 0,25 ; 0,5$ et $0,75$). Le mélange est agité pendant 2 heures puis laissé à température ambiante pendant 48 heures ; après filtration le solide ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée et ensuite séché à température ambiante. La composition de l'échangeur après réaction a été déterminée par dosage de l'acidité libérée au cours de l'échange $H^+ \rightarrow Na^+$ par une solution titrée de soude. La réversibilité de l'échange a été observée quelle que soit la valeur de x .

III-4-2- Caractérisation

III-4-2-1- Analyse thermique

Les courbes thermogravimétriques (Fig. III.5, III.6, et III.7) des composés de sodium sont similaires. La déshydratation se fait en trois étapes en accord avec les pertes de masse observées sur les thermogrammes et les pics endothermiques observées sur les courbes DTG.

- Le niobate $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,9H_2O$

Le thermogramme (Fig. III.5) montre que la perte de masse de l'oxyde $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,9H_2O$ s'effectue entre 25°C et 450°C avec un pseudo-palier vers 100°C qui correspond à l'hydrate $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8$ et un palier bien distinct entre 180 et 220°C attribué à l'anhydre $Na_{0,25}H_{0,75}Nb_3O_8$. Au-delà de 220°C, une dernière perte de masse est observée correspondant au départ de l'eau de constitution. Cette décomposition est confirmée par trois pics endothermiques, culminant à 65, 145 et 255°C. Nous pouvons donc résumer la décomposition thermique de l'oxyde $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,9H_2O$ comme suit :

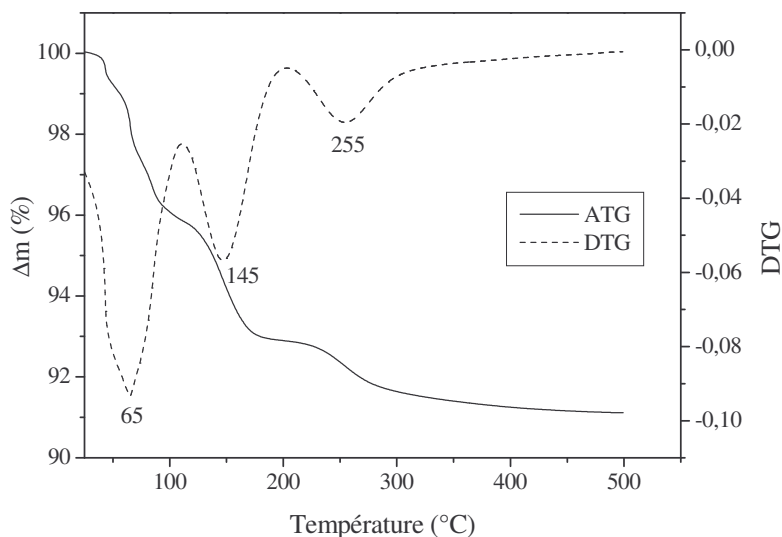
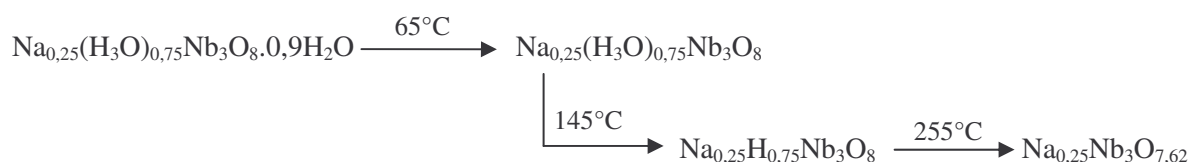


Figure III.5 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,9H_2O$

- Le niobate $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1H_2O$

La courbe ATG (Fig. III.6) montre que la déshydratation de l'oxyde $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1H_2O$ se fait en trois étapes : la première étape correspond au départ de la molécule d'eau faiblement liée, conduisant ainsi à la formation de l'hydrate $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8$ stable entre 100 et 120°C. Le départ de la molécule d'eau se traduit par un pic endothermique culminant à 70°C. Au-delà de 120°C, une autre perte de masse est observée suivie d'un palier bien distinct entre 200 et 260°C attribué à l'anhydre $Na_{0,5}H_{0,5}Nb_3O_8$. Une troisième perte de masse est observée entre 260 et 370°C qui peut être associée au départ du proton. Ces deux pertes en eau sont marquées par deux pics endothermiques sur la courbe DTG dont les maxima sont à 150° et 280°C respectivement.

La thermolyse de l'oxyde $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$ peut se résumer selon la réaction :

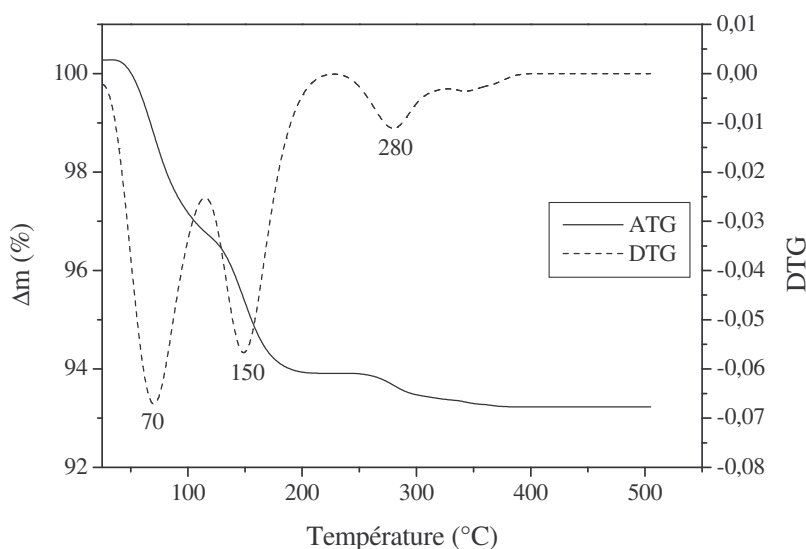
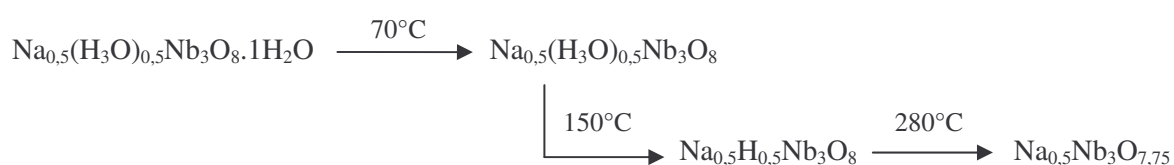


Figure III.6 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1H_2O$

- Le niobate $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,37H_2O$

La courbe A.T.G de l'oxyde $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,37H_2O$ (Fig. III.7) est différente de celle de $Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1H_2O$ montrant sensiblement l'influence du taux d'échange. En effet, l'hydrate $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,37H_2O$ n'est pas stable : il commence à perdre de l'eau à la température ambiante et sa décomposition en hydrate $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8$ s'accompagne d'un pic endothermique culminant à 80°C. L'oxyde $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8$ se décompose à partir de 100°C. Un pic endothermique, dont le maximum se situe à 150°C, correspond à la décomposition de l'ion H_3O^+ et conduit à la formation de l'oxyde $Na_{0,75}H_{0,25}Nb_3O_8$. Le départ du proton est mis en évidence sur la courbe DTG par un pic endothermique à 200°C.

Les pertes de masses observées au niveau des paliers permettent d'écrire la réaction suivante :

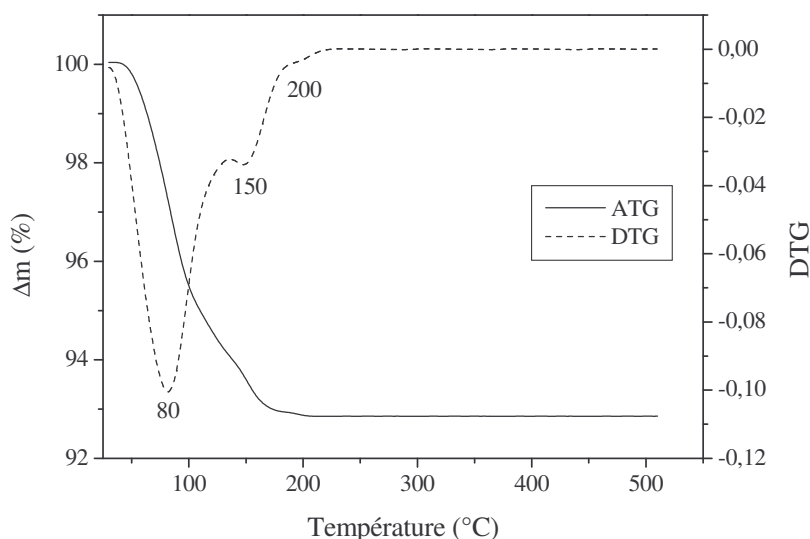
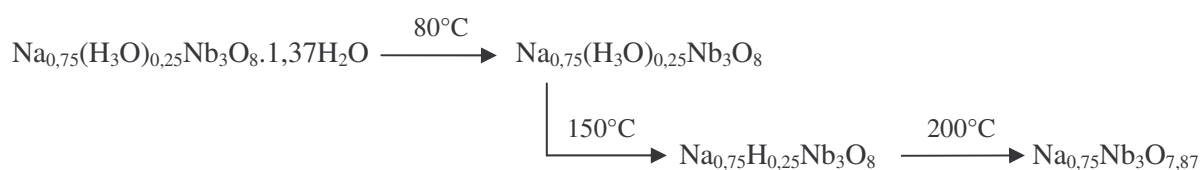


Figure III.7 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,37H_2O$

Les pertes de masses observées au cours de l'élévation de température (*Tableau II*) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Tableau II : Les pertes de masses expérimentales des oxydes



Composition	$\Delta m_{\text{exp}}(\%)$ ATG	$\Delta m_{\text{th}}(\%)$	Nombre de molécules d'eau
$Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8.0,9H_2O$	8.75	8.60	2.025
$Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8.1H_2O$	7.20	7.08	1.750
$Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8.1,37H_2O$	7.02	6.93	1.745

III-4-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

Tous les niobates $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ se présentent sous forme d'une poudre blanche qui ne semble pas bien cristallisée. Les spectres de diffraction RX de ces composés mettent en évidence la possibilité d'existence de plusieurs phases hydratées comme le montre la figure III.8. Sur les diffractogrammes X, nous observons en plus des raies de la phase stable à température ordinaire des raies d'autres phases hydratées instables à température ambiante.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X sur la poudre à 25% en sodium montre, qu'il est essentiellement composé des deux hydrates $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8.0,9H_2O$ et $Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8$.

L'analyse de diffractogramme X obtenu pour $x = 0,5$ montre la présence de deux phases hydratées: $-Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8.1H_2O$ et

$-Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8$ en très faible quantité.

Le diagramme de diffraction RX obtenu sur l'oxyde à 75% en sodium, révèle la présence de la phase $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8.1,37H_2O$ et un autre hydrate de degré supérieur moins stable.

Les pics correspondant à la raie (020) de la phase stable à température ambiante sont plus intense que ceux attribués aux hydrates $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8$ ($x = 0,25$ et $0,5$) et $Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8.nH_2O$ ($n > 1,37$).

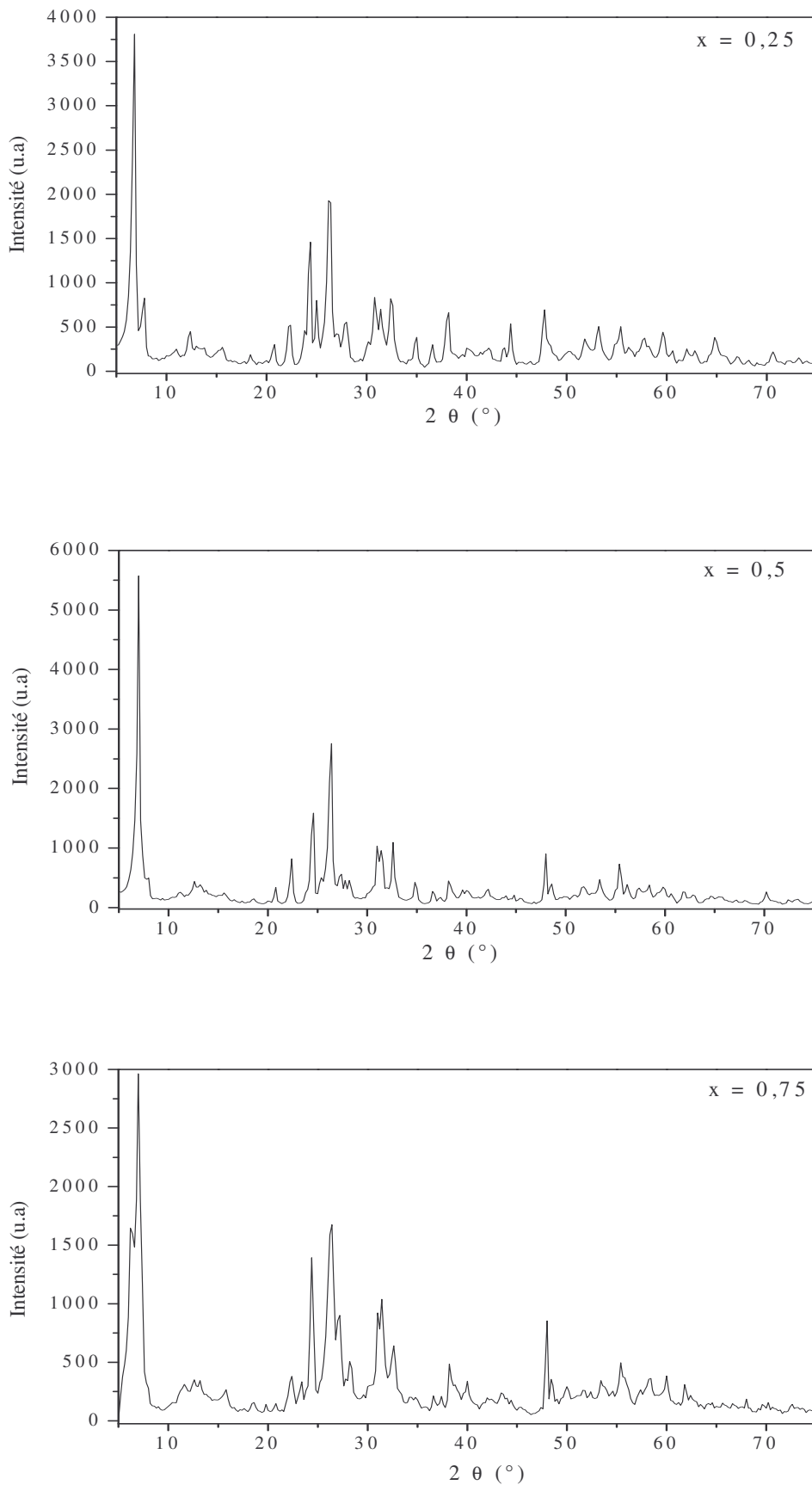


Figure III.8 : Diagrammes de diffraction X des composés $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$

Les diagrammes de diffraction X (Fig. III.8) des phases isotypes à l'oxyde KNb_3O_8 ont été indexés dans une maille orthorhombique (**Tableaux 10A à 12A annexe**). Les paramètres cristallins, déterminés à partir des spectres de diffraction et affinés à l'aide de programme adapté au laboratoire, sont donnés dans le **tableau III**.

Tableau III: Caractéristiques cristallographiques des niobates



Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
$NaNb_3O_8.2,5 H_2O$	8.970	28.840	3.790	980.45
$Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8.0,9H_2O$	9.011	25.978	3.801	889.88
$Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8.1H_2O$	9.093	25.289	3.793	872.30
$Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8.1,37H_2O$	9.019	25.229	3.792	862.81

III-4-2-3- Discussion

Il ressort des résultats du tableau (III) les points suivants :

- Les paramètres a et c sont du même ordre de grandeur lorsqu'on passe de $H_3ONb_3O_8$ aux oxydes échangés avec le sodium.
- Le paramètre b et le volume des mailles sont influencés par le taux d'échange et le degré d'hydratation des phases synthétisées. Les figures III.9 et III.10 présentent l'évolution de paramètre b et le volume en fonction du taux d'échange x . La diminution de b est très prononcée lorsque x passe de 0,25 à 0,5, elle s'atténue au delà de cette valeur. Le volume de la maille orthorhombique des oxydes à base de sodium suit la variation de b .

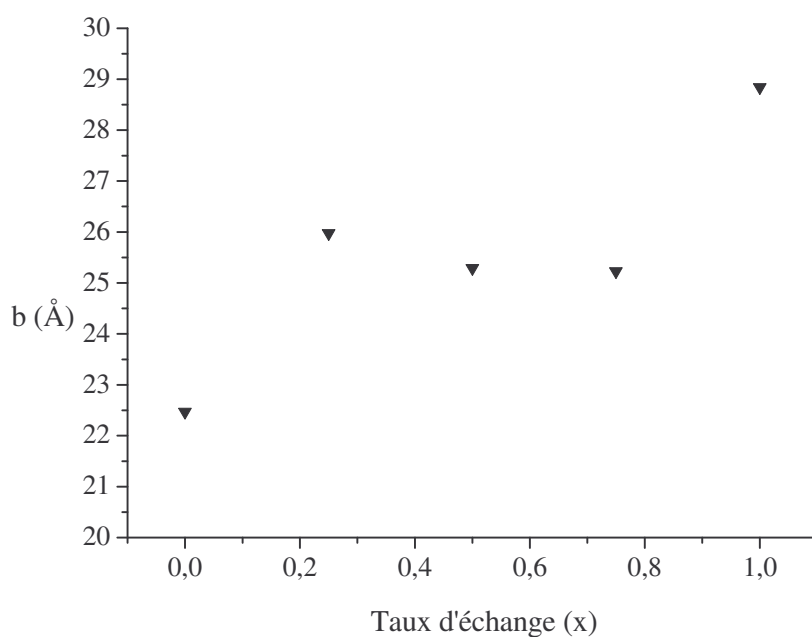


Figure III.9 : Variation du paramètre b en fonction du taux d'échange des niobates

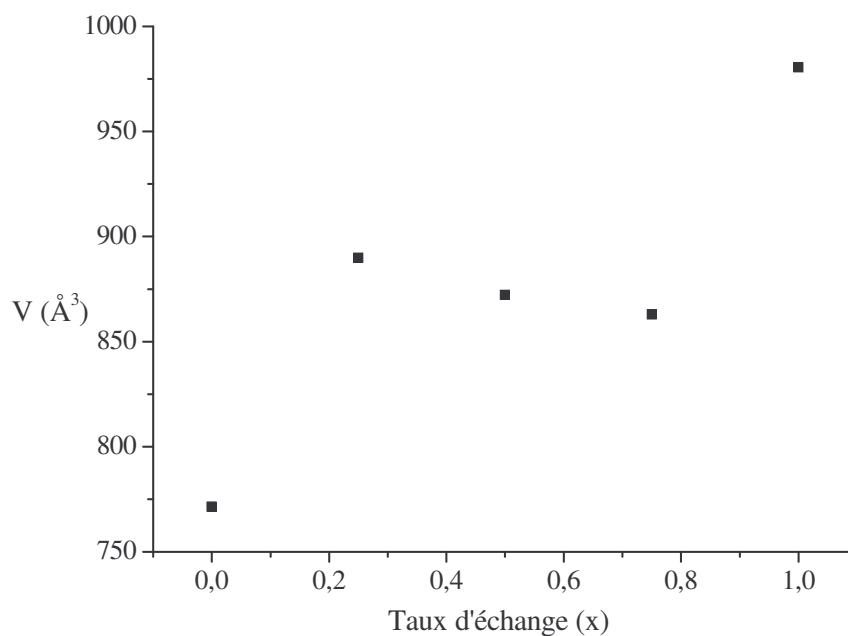


Figure III.10 : Variation du volume de maille en fonction du taux d'échange des niobates



III-4-2-4- Mesure densité par pycnométrie

Les mesures de densité sont effectuées à température ambiante. Elles nous permettent de déterminer le nombre de groupements formulaires par maille élémentaire. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone CCl_4 de masse volumique $\rho_{CCl_4} = 1,59\text{g/cm}^3$ (Voir chapitre I).

Dans le but de s'assurer de la pureté des phases synthétisées et de la reproductibilité des mesures, plusieurs essais ont été réalisés pour chaque composé.

Les tracés $m_1 = f(t)$ (masse du pycnomètre contenant du solvant) et $m_2 = f(t)$ (masse du pycnomètre contenant le solide et le solvant) (Fig. III.11) nous permettent de déterminer m_1 et m_2 par extrapolation pour un temps t égale à zéro.

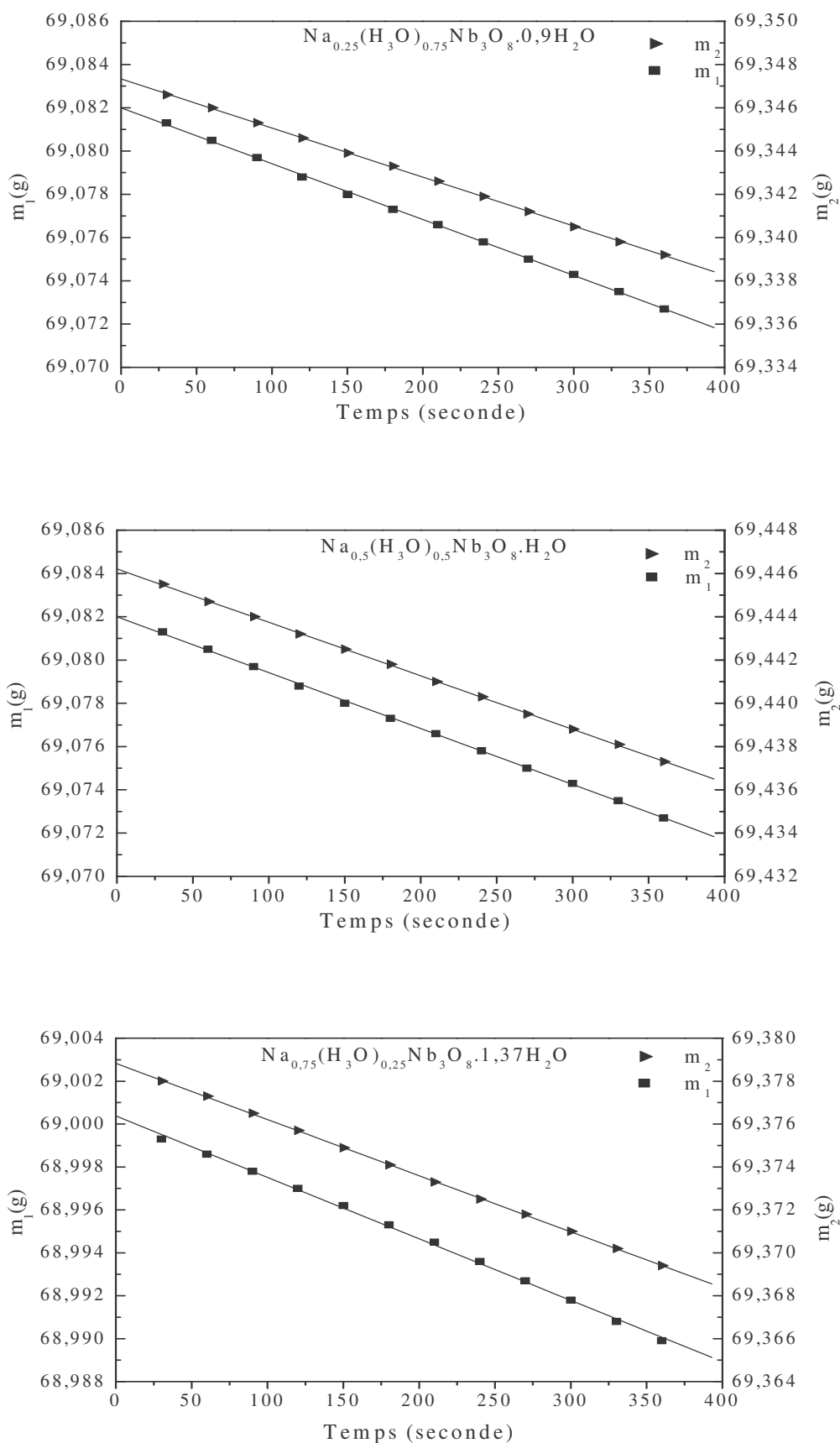


Figure III.11 : Mesure densité des phases $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$

Les densités calculées et mesurées sont rassemblées dans Le *Tableau IV*.

Tableau IV : Mesures de densité par pycnométrie

Composition	Densité calculée (d_{cal})	Densité mesurée (d_{mes})	Ecart (Δd)	$\Delta d/d$ (%)
$NaNb_3O_8 \cdot 2,5 H_2O$	3.22	3.34	0.12	0.037
$Na_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,9H_2O$	3.30	3.24	0.06	0.018
$Na_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1H_2O$	3.39	3.35	0.04	0.011
$Na_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,37H_2O$	3.49	3.51	0.02	0.006

L'examen du *Tableau IV* indique que les densités obtenues par pycnométrie sont en bon accord avec les densités calculées sur la base de quatre motifs par maille. Cet accord confirme les résultats analytiques.

III-5- Les niobates de potassium $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$

III-5-1- Synthèse

Les oxydes $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ ont été préparé par des réactions d'échange ionique en solution aqueuse en présence d'hydroxyde KOH ou de nitrate de potassium et de l'oxyde protonique $H_3ONb_3O_8$ dans différentes proportions. Les mêmes conditions opératoires indiquées précédemment pour la préparation des composés de sodium ont été appliquées à la synthèse de ces oxydes.

III-5-2- Caractérisation

III-5-2-1- Analyse thermique

Les enregistrements thermogravimétriques des composés $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ sont reproduits sur les figures III.12, III.13 et III.14. Ils mettent en évidence au cours de la déshydratation de ces phases deux étapes successives accusées par des pertes de masse et deux signaux endothermiques bien marqués sur la courbe DTG.

- Le niobate $K_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,43H_2O$

La courbe thermogravimétrique (Fig. III.12) montre une perte de masse en deux étapes : La première perte entre 80 et 180°C suivie d'un pseudo palier qui pourrait correspondre à la formation de l'anhydre $K_{0,25}H_{0,75}Nb_3O_8$. L'oxyde ainsi formé ne se décompose que très lentement de 180°C à 450°C. La perte de masse observée à cette étape peut correspondre au départ de l'eau de constitution. Cette décomposition est confirmée par les deux pics endothermiques à 120° et 235°C respectivement. En résumé, la thermolyse de cet oxyde peut être décrite par la réaction :

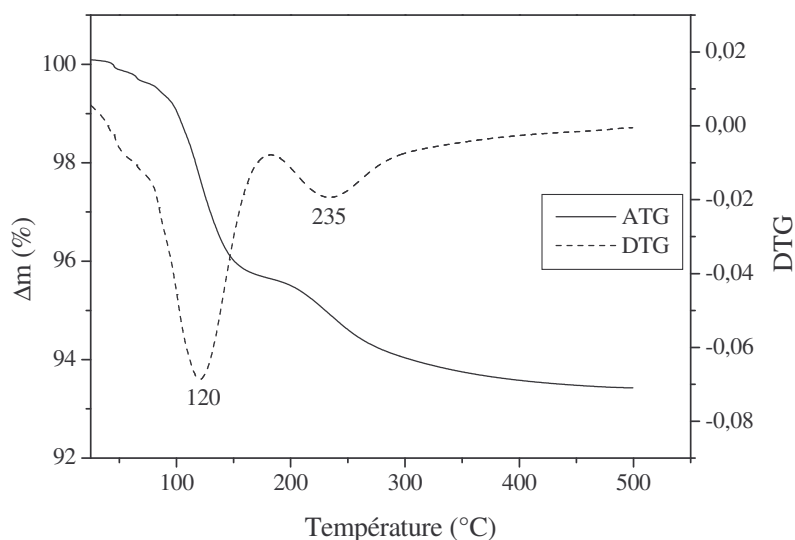


Figure III.12 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $K_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8 \cdot 0,43H_2O$

- Le niobate $K_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 0,53H_2O$

La courbe thermogravimétrique de l'oxyde $K_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 0,53H_2O$ est reproduite sur la figure III.13. La déshydratation se fait en deux étapes ; elle est confirmée sur la courbe DTG par deux pics endothermiques dont les maximums sont à 130° et 260°C. La première perte est observée à partir de 80°C suivi d'un palier entre 160 et 190°C attribué à l'oxyde anhydre $K_{0,5}H_{0,5}Nb_3O_8$. La deuxième perte de masse observée entre 190 et 370°C, correspondrait au départ du proton. Les pertes de masses observées permettent d'écrire les équations suivantes :

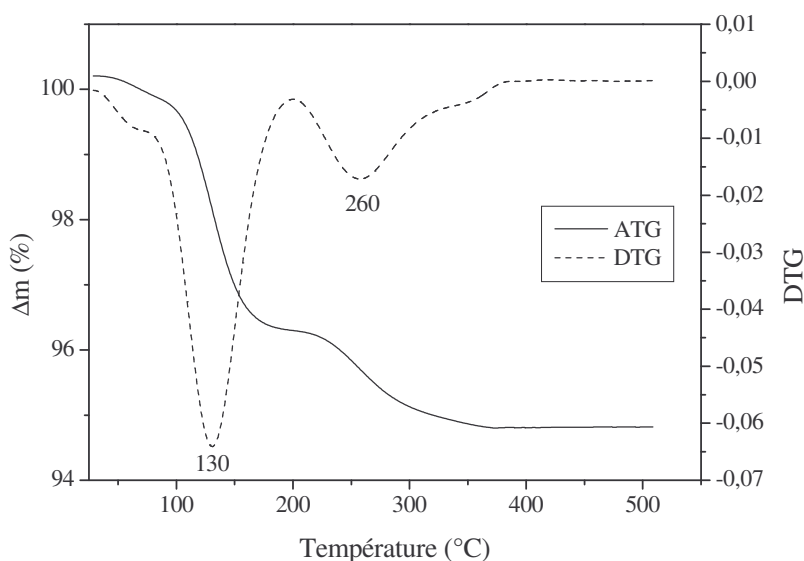


Figure III.13 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $K_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 0,53H_2O$

- Le niobate $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$

L'étude thermogravimétrique (Fig. III.14) montre que l'oxyde $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$ perd son eau en deux étapes: Une perte de masse continue de 80°C à 180°C environ est observée suivie d'un pseudo palier qui pourrait correspondre à la formation de l'oxyde $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8$. Au-delà de 180°C nous notons une perte de masse entre 180°C et 450°C qui peut être attribuée à la décomposition de l'ion H_3O^+ et au départ du proton H^+ . En effet, La déshydratation de cet oxyde est mise en évidence sur la courbe DTG par les deux pics endothermiques observés à 120 et 240°C. En résumé, la thermolyse du niobate hydraté $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$ peut être décrite de la façon suivante :

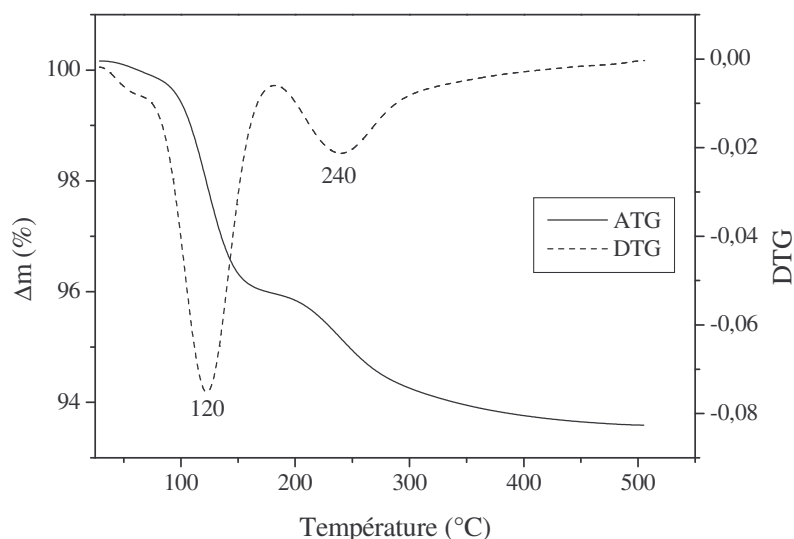


Figure III.14 : Les courbes ATG et DTG de l'oxyde $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$

Une étude de l'évolution thermique à l'aide d'une chambre haute température devrait permettre une meilleure interprétation des étapes de décomposition. En plus de l'analyse thermique par A.T.G, des chauffes à des températures de 50, 100, 140 et 300°C pendant une heure ont été réalisées afin de confirmer l'existence des différents hydrates susceptibles d'être observés en A.T.G. Les différentes pertes de masses représentées dans le *tableau V* montrent un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Tableau V : Les pertes de masses expérimentales des oxydes



Composition	$\Delta m_{\text{exp}}(\%)$ ATG	$\Delta m_{\text{th}}(\%)$	Nombre de molécules d'eau
$K_{0,25}(H_3O)_{0,75}Nb_3O_8.0,43H_2O$	6.58	6.50	1.555
$K_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8.0,53H_2O$	5.24	5.44	1.280
$K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8.1,26H_2O$	6.34	6.31	1.635

III-5-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

Les niobates $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ obtenus sous forme d'une poudre blanche ont été étudiés par diffraction de rayons X. L'analyse des diagrammes de diffraction RX (Fig. III.15) révèlent la présence d'un mélange de phases hydratées, nous observons en plus des raies des phases stables à température ambiante, des raies d'autres phases instables dont les intensités varient en fonction de l'atmosphère dans laquelle nous opérons; comme elles deviennent plus intenses:

- soit en augmentant légèrement la température pour les oxydes à 25% en potassium. Dans ce cas, nous pouvons les attribuer à des phases moins hydratées instables à température ordinaire,

- soit en atmosphère humide pour les composés à 50 et 75% en potassium, ces raies peuvent être attribuées à d'autres phases plus hydratées instables à température ambiante.

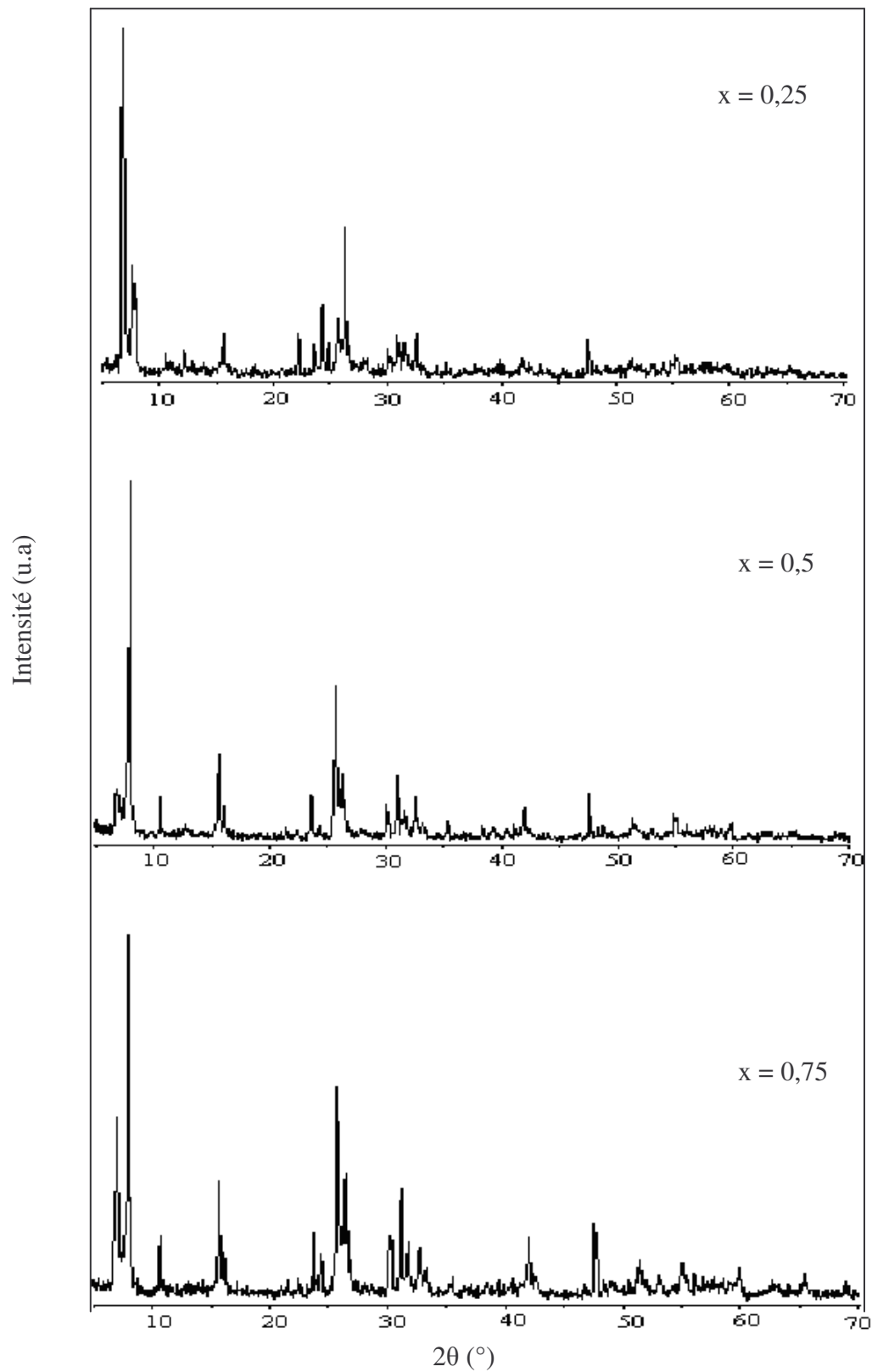


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction X des composés $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$

L'indexation des diffractogrammes X (*Tableaux 13A à 15A annexe*) des oxydes $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$ isotypes au niobate de potassium KNb_3O_8 (Fig. III.15) a conduit aux paramètres de maille donnés dans le *tableau VI*.

Tableau VI: Caractéristiques cristallographiques des niobates



Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
$K_{0.25}(H_3O)_{0.75}Nb_3O_8.0,43H_2O$	9.020	22.920	3.827	791.25
$K_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8.0,53H_2O$	9.160	22.603	3.815	789.83
$K_{0.75}(H_3O)_{0.25}Nb_3O_8.1,26H_2O$	9.163	22.283	3.810	777.98

III-5-2-3- Discussion

L'examen du *tableau VI* montre que les paramètres a et c sont pratiquement constants alors que le paramètre b décroît de façon significative quand x croît (Fig. III.16). Cette évolution était prévisible puisque b représente l'écartement des feuillets et que l'ion H_3O^+ se trouve progressivement remplacé par l'ion potassium plus petit, quand x augmente. Le volume de la maille orthorhombique diminue avec l'augmentation du taux d'échange (Fig. III. 17). Cette évolution est en accord avec les tailles relatives des ions intercalés, on observe une diminution importante du volume pour le taux d'échange $x = 0,75$. Cette dernière observation s'explique par le fait qu'une augmentation de la proportion de K s'accompagne parallèlement d'une diminution du taux des ions H_3O^+ de grandes tailles.

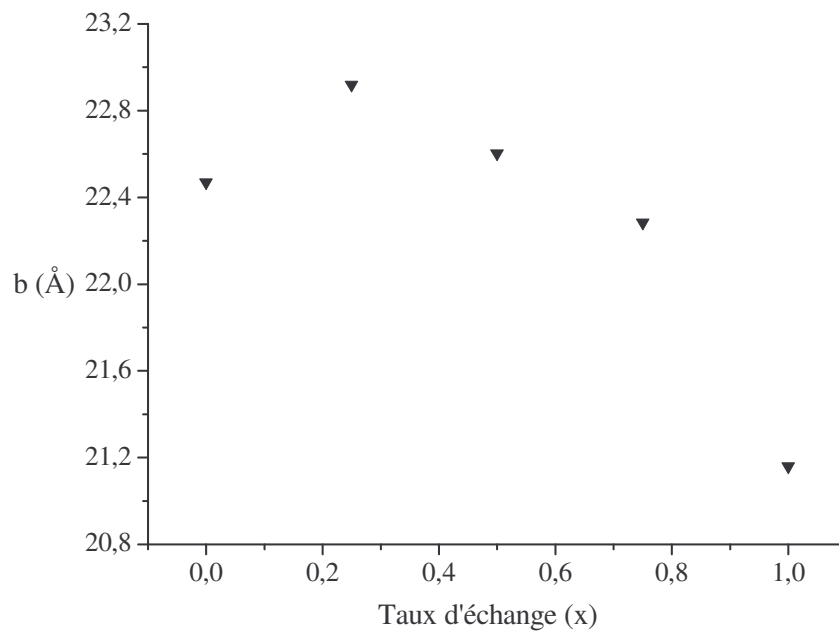


Figure III.16 : Evolution du paramètre b en fonction du taux d'échange des niobates $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$

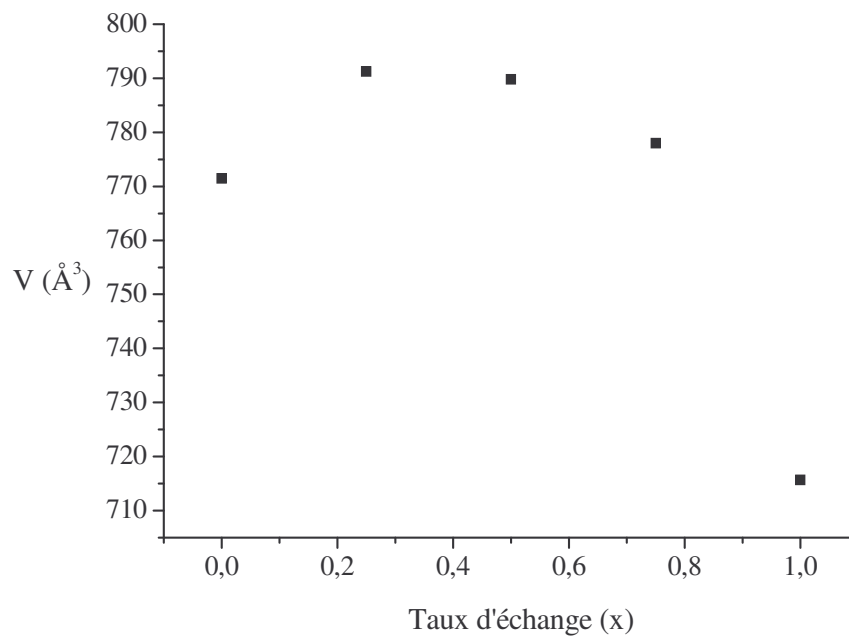


Figure III.17 : Variation du volume de maille en fonction du taux d'échange des niobates $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8.nH_2O$

III-5-2-4- Mesure densité par pycnométrie

Les mesures de densité ont été effectuées par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 (Chapitre I). La figure III.18 représente les deux masses m_1 et m_2 tracées en fonction du temps t .

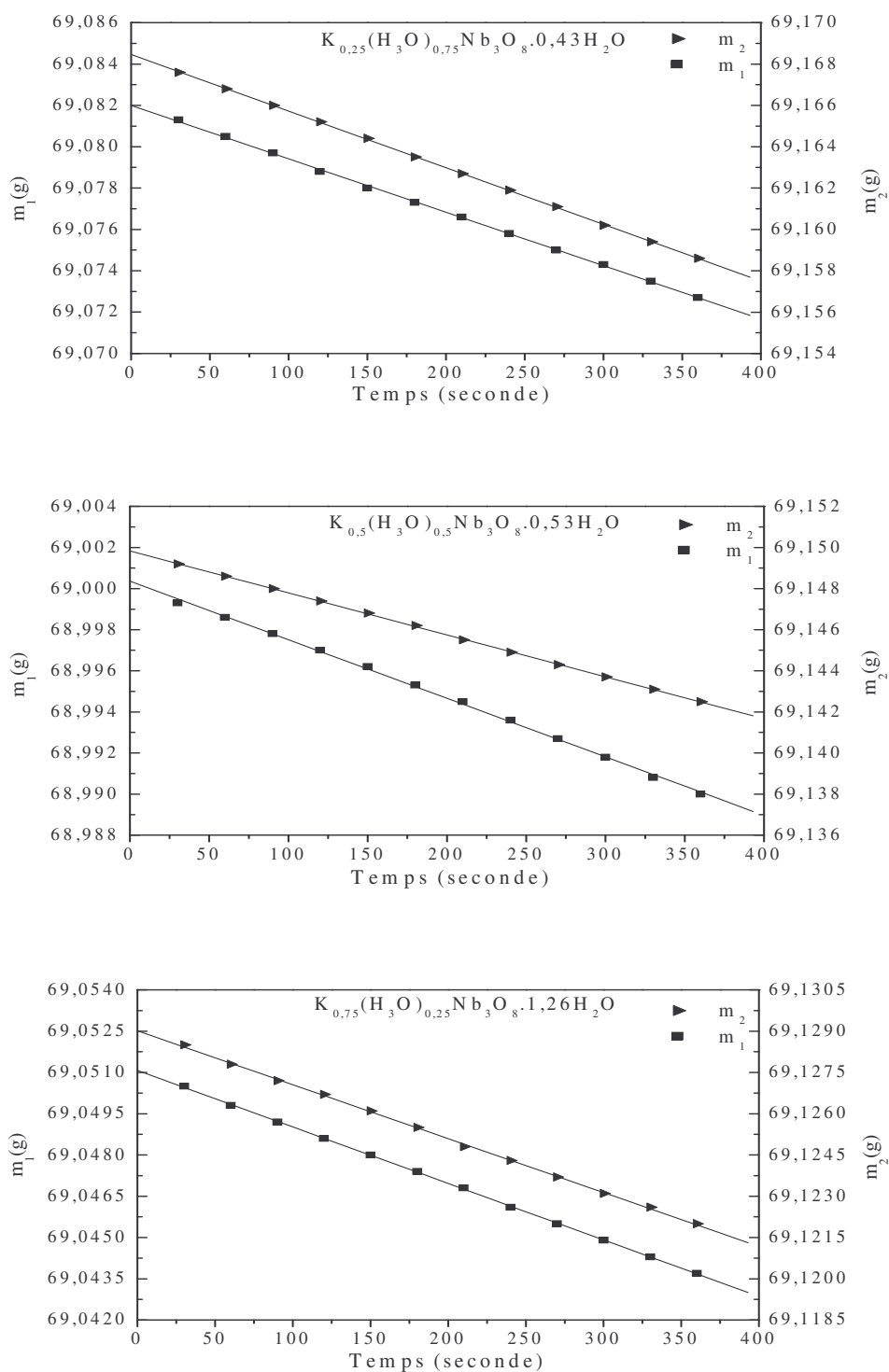


Figure III.18 : Mesure densité des phases $K_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$

Les densités mesurées par pycnométrie (*Tableau VII*) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Tableau VII : Mesures de densité par pycnométrie

Composition	Densité calculée (d_{cal})	Densité mesurée (d_{mes})	Ecart (Δd)	$\Delta d/d$ (%)
$K_{0.25}(H_3O)_{0.75}Nb_3O_8 \cdot 0,43H_2O$	3.68	3.71	0.03	0.008
$K_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0,53H_2O$	3.74	3.76	0.02	0.005
$K_{0.75}(H_3O)_{0.25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$	3.97	3.96	0.01	0.002

Conclusion

Les réactions d'échange ionique partiel dans l'oxyde protonique de structure lamellaire $H_3ONb_3O_8$ ont permis de préparer une série de composés isotypes de formule générale $A_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$ ($A = Na, K$). Les valeurs de b observées pour les composés du sodium sont très élevées comparées à celles obtenues pour les composés du potassium : elles sont en accord avec la teneur en eau plus élevée et peuvent rendre compte de l'hydratation du sodium. Pour un même élément A , le paramètre b varie progressivement avec le taux d'échange en accord avec la taille relative des ions intercalés.

L'étude de l'évolution thermique des niobates hydratés montre que pour les composés de sodium, la première étape de décomposition conduit à la formation des phases intermédiaire $Na_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8$. Ces phases sont instables à l'air humide à température ordinaire et ont tendance à absorber l'eau atmosphérique soit pour redonner les niobates de départ, soit pour former de nouveaux niobates hydratés. Cette propriété met en évidence le caractère zéolithique de ces phases. A l'élévation de la température, ces phases intermédiaires se décomposent conduisant ainsi aux niobates anhydres $Na_xH_{1-x}Nb_3O_8$, dont leur stabilité dépend du taux d'échange x .

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons mis en évidence des réactions d'échange ionique partiel de deux oxydes lamellaires KNb_3O_8 et $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$.

L'étude des propriétés d'échange cationique partiel du niobate lamellaire KNb_3O_8 a permis d'isoler des composés $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$. Les phases synthétisées se présentent sous forme d'une poudre blanche, et cristallisent dans une maille orthorhombique par isotypie avec l'oxyde de départ KNb_3O_8 . Les variations du paramètre b de la maille avec la composition ont été déterminées. Les densités mesurées par pycnométrie sont en accord avec les valeurs calculées. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre des oxydes $\text{K}_x\text{H}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$ traités à 400 et 600°C, montre leurs isotypie avec l'oxyde de départ. En effet, la structure en feuillets est conservée, l'évolution des paramètres b de la maille orthorhombique est en accord avec une déshydratation progressive des phases $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Les réactions d'échange ionique partiel réalisées à partir de l'oxyde protonique $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ conduisent aux composés $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$), $0 \leq x \leq 1$. Toutes les phases obtenues possèdent la structure en feuillets et cristallisent dans une maille orthorhombique. Les paramètres cristallins ont été déterminés et affinés. Les variations du paramètre b et le volume de la maille avec la taille et le taux d'échange ont été précisées.

L'étude du comportement thermique des nouveaux niobates ainsi obtenus a permis de mettre en évidence l'existence de nouvelles phases que l'on ne peut obtenir par synthèse directe, en raison de leurs températures de formation et de décomposition, peu élevées.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail met en relief l'intérêt de la méthode de préparation de ces phases par chimie douce. L'aspect acido-basique des réactions d'échange ionique a été mis en évidence. L'échange conduit à des phases instables à haute température. L'étude de la stabilité thermique de ces composés lamellaires hydratés conduit à la formation d'hydrates de degré moindre ainsi que des phases anhydres. Une étude par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre haute température reste nécessaire pour la caractérisation des phases obtenues au cours de la thermolyse. Une résolution structurale est envisagée pour la suite de notre travail.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1125 (1979).
- [2] H. Rebbah, G. Desgardin, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 16, 149 (1981).
- [3] R. Nedjar, M.M. Borel, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 20,1291 (1985).
- [4] J. Gopalakrishnan, V. Bhat, *Mat. Res. Bull.*, 22, 413 (1987).
- [5] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 40, 585 (1990).
- [6] K. Domen, Y.Ebina, S.Ikeda, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Maruya, *Catal. Today*, 28, 167 (1996).
- [7] R. Abe, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Micropor. Structure of Thin Film*, 5, 229 (1998)
- [8] R. Abe, S. Ikeda, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen , *Thin Solid Films*, 343,156 (1999).
- [9] L. Magalhaes Nunes, A. Gouveia de Souza, R. Fernandes de Farias, *Alloys Comps.*, 319, 94 (2001).
- [10] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, 151, 177 (2002).
- [11] M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, *Mat. Res. Bull.*, 39, 1729 (2004).
- [12] X. Guo, W. Hou, G. Bao, Q.Yan, *Solid State Ionics*, 177, 1293 (2006).
- [13] H. Hayashi, A. Ueda, Y. Hakuta, *J. Supercritical. Fluids*, Article in press (2007).
- [14] A. Grandin, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.*, 60, 366 (1985).
- [15] R. Nedjar, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.*, 71, 451 (1987).
- [16] A.J. Jacobson, J.W. Johnson, J.T. Lewandouski, *Mat. Res. Bull.*, 22, 45 (1987).
- [17] T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda, C. Kato, *Microporous Mater.*, 1, 283 (1993).
- [18] J.-H. Choy, Y.-S. Han, N.-G. Park, H. Kim, *Synthetic Metals*, 71, 2053 (1995).
- [19] R.F. de Farias, *J. Inorg. Mater.*, 3, 931 (2001).
- [20] A. Bizeto, V. R.L. Constantino, *Mat. Res. Bull.*, 39, 1811 (2004).
- [21] M.J. McKelvy, R. Sharma, A.V.G. Chizmeshya, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 67, 888 (2006).
- [22] N. Miyamoti, K. Kuroda, *J. Colloid and Interface Science*, 313, 369 (2007).

- [23] A.L. Shimguhara, M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, J. Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 295, 123 (2007).
- [24] R. Marchand, L. Brohan, M.Tournoux, Mat. Res. Bull., 15, 1129 (1980).
- [25] H. Rebbah, Thèse d'état, Caen (1981).
- [26] A. Grandin, M.M. Borel, M. Hervieu, B. Raveau, J. Solid. State Chem., 68, 374 (1987).
- [27] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, Mat. Res. Bull., 23, 497 (1988).
- [28] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, K. Maruya, K. Domen, Microporous. Mater., 9, 253 (1997).
- [29] K. Sayama, K. Yase, H. Arakawa, K. Oniski, J. Photochem. Photobiol., 114, 125 (1998).
- [30] S. Tawkaew, S. Yin, T. Sato, J. Inorg. Mater., 3, 855 (2001).
- [31] H. Kato, A. Kudo, J. Photochem. Photobiol., 145, 129 (2001).
- [32] A. Furubea, T. Shiozawaa, A. Ishikawaa, A. Wadaa, C. Hirosea, K. Domena, Chemical Physics, 285, 31 (2002).
- [33] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 166, 115 (2004).
- [34] G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, J. Chemical Engineering, 123, 59 (2006).
- [35] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V.Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, J. Catal., 244, 230 (2006).
- [36] G. Zhang, X. Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, S. Ouyang, H. Liu, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, J. Mol. Catal. A: Chem., 255, 109 (2006).
- [37] G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Tu, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, J. Alloys Comps., 427, 82 (2007).
- [38] G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Zhang, J. Physics and Chemistry of Solids, Article in press (2007).
- [39] G. Blasse, J. Solid. State Chem., 31, 127 (1980).
- [40] G. Blasse, F. van Tol, Solid State Commun., 95, 465 (1995).
- [41] A. Kudo, E. Kaneko, Micropor. Mesopor. Mater., 21, 615 (1998).
- [42] M. A. Bizeto, V.R.L. Constantino, H.F. Brito, J. Alloys Comps., 311, 159 (2000).
- [43] T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda, C. Kato, Microporous. Mater., 1, 283 (1993).
- [44] S. Ikeda, A. Tanak, K. Shinohara, M. Hara, J.N. Kondo, K. Maruya, K. Domen, Microporous Mater., 9, 253, (1997).

- [45] K. Yao, S. Nishimura, T. Ma, K. Okamoto, K. Inoue, E. Abe, H. Tateyama, A. Yamagishi, *J. Electroanalytical Chem.*, 510, 144 (2001).
- [46] M. Koinuma, H. Seki, Y. Matsumoto, *J. Electroanalytical Chem.*, 531, 81 (2002).
- [47] U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tamoto, M. Koinuma, M. Machida, K. Izawa, *J. Solid.State Chem.*, 179, 33 (2006).
- [48] Q. Wei, T. Nakato, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 84 (2006).
- [49] T. Nakato, M.Kameyama, Q. Wei, J. Haga, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Article in press (2007).
- [50] N. Miyamoto, K. Kuroda, *Colloid and Interface Science*, 313, 369 (2007).
- [51] L. Gao, Q. Wang, S. Peng, J. Shi, *Biomaterials*, 26, 5267 (2005).
- [52] T. Kanazawa, *Inorganic Phosphate Materials*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [53] M.S. Whittingham, A.J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, (1982).
- [54] J. Escobal, J. Mesa, J. Pizarro, B. Bazan, M. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.*, 179, 3768 (2006).
- [55] A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2115 (1955).
- [56] K. Nassau, J.W. Shiever, J.L. Bernstein, *Electrochem. Soc.*, 116, 348 (1969).
- [57] M. Gasperin, *Acta Cryst.*, B38, 2024 (1982)
- [58] Altermatt and Brown in *Acta Cryst.* A34, 125 (1987).
- [59] R. Nedjar, Thèse d'état, Caen (1987).
- [60] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 71, 182 (1987).
- [61] A. Grandin, M.M. Borel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 60, 366 (1985).
- [62] H. Rebbah, M. Hervieu, B. Raveau, *Ann. Chem. Sciences Mat.*, 6, 653 (1981).
- [63] Y. Bouillaud, *Bull. Soc. Chem.*, 1, 112 (1968).

ANNEXE

Indexation KNb_3O_8

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.357	10.5800	10.5800
1 2 0	12.989	6.8156	6.8121
0 4 0	16.716	5.3035	5.2900
1 4 0	19.490	4.5544	4.5478
2 0 0	19.924	4.4562	4.4515
2 2 0	21.612	4.1118	4.1031
0 1 1	23.734	3.7488	3.7392
0 6 0	25.238	3.5287	3.5267
1 1 1	25.857	3.4456	3.4475
2 4 0	26.091	3.4152	3.4060
0 3 1	26.592	3.3520	3.3447
1 6 0	27.127	3.2871	3.2788
1 3 1	28.447	3.1375	3.1310
3 2 0	31.305	2.8573	2.8574
0 5 1	31.639	2.8279	2.8270
2 6 0	32.391	2.7639	2.7643
1 5 1	33.243	2.6950	2.6944
2 3 1	33.510	2.6741	2.6740
0 8 0	33.894	2.6447	2.6450
3 4 0	34.663	2.5878	2.5882
1 8 0	35.399	2.5356	2.5355
2 5 1	37.705	2.3857	2.3864
0 7 1	38.039	2.3655	2.3654
3 1 1	38.741	2.3243	2.3245
1 7 1	39.409	2.2864	2.2861
2 8 0	39.627	2.2743	2.2739
3 6 0	39.694	2.2706	2.2707
4 0 0	40.529	2.2258	2.2258
3 3 1	40.646	2.2196	2.2198
4 2 0	41.465	2.1777	2.1781
0 10 0	42.735	2.1158	2.1160
2 7 1	43.320	2.0886	2.0888
1 10 0	43.988	2.0584	2.0587
4 4 0	44.122	2.0525	2.0516
3 5 1	44.256	2.0466	2.0469
0 9 1	45.375	1.9987	1.9992
3 8 0	45.960	1.9746	1.9746
1 9 1	46.562	1.9505	1.9506
4 1 1	47.584	1.9123	1.9126
2 10 0	47.581	1.9110	1.9111
0 0 2	47.882	1.8997	1.8995
4 6 0	48.350	1.8824	1.8822
0 2 2	48.701	1.8697	1.8696
4 3 1	49.169	1.8530	1.8530
3 7 1	49.252	1.8500	1.8497
2 4 2	55.385	1.6588	1.6590

Indexation $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.869	11.2350	11.2350
1 1 0	10.402	8.5041	8.5005
1 2 0	12.454	7.1072	7.1101
1 3 0	15.262	5.8053	5.8042
0 4 0	15.780	5.6159	5.6175
1 4 0	18.520	4.7907	4.7920
2 0 0	19.339	4.5897	4.5919
2 1 0	19.740	4.4973	4.4985
2 2 0	20.890	4.2523	4.2503
1 5 0	22.013	4.0378	4.0366
2 3 0	22.715	3.9146	3.9145
0 6 0	23.975	3.7461	3.7450
0 1 1	23.901	3.7230	3.7228
2 4 0	25.054	3.5542	3.5551
1 0 1	25.506	3.4922	3.4915
1 6 0	25.690	3.4676	3.4677
1 1 1	25.823	3.4501	3.4501
0 3 1	26.441	3.3708	3.3710
1 2 1	26.742	3.3335	3.3342
2 5 0	26.776	3.3294	3.2117
1 3 1	28.196	3.1649	3.1646
3 1 0	29.450	3.0329	3.0330
1 7 0	29.483	3.0296	3.0302
1 4 1	30.135	2.9655	2.9654
3 2 0	30.268	2.9528	2.9533
2 6 0	30.803	2.9027	2.9021
2 1 1	30.920	2.8920	2.8917
0 5 1	30.937	2.8904	2.8905
3 3 0	31.572	2.8337	2.8335
2 2 1	31.706	2.8221	2.8225
0 8 0	31.856	2.8091	2.8088
1 5 1	32.474	2.7570	2.7572
3 4 0	33.343	2.6871	2.6879
1 8 0	33.360	2.6858	2.6859
2 7 0	34.079	2.6308	2.6308
2 4 1	34.663	2.5878	2.5881
1 6 1	35.131	2.5544	2.5538
3 5 0	35.482	2.5299	2.5299
2 5 1	36.736	2.4464	2.4462
0 7 1	36.752	2.4453	2.4454
3 6 0	37.956	2.3705	2.3700
3 1 1	38.056	2.3645	2.3644
1 7 1	38.080	2.3631	2.3631
3 8 0	43.737	2.0697	2.0695
1 10 1	48.149	1.8898	1.8895

Tableau 1A : Indexation $K_{0,82}H_{0,18}Nb_3O_8$

R = 0,027

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.264	10.6988	10.6270
1 2 0	12.902	6.8614	6.8387
0 4 0	16.646	5.3259	5.3136
1 4 0	19.415	4.5719	4.5670
2 2 0	21.547	4.1241	4.1182
0 1 1	23.681	3.7570	3.7527
2 4 0	26.017	3.4248	3.4195
0 3 1	26.553	3.3568	3.3573
1 6 0	27.077	3.2931	3.2931
1 3 1	28.371	3.1457	3.1428
2 1 1	31.108	2.8749	2.8734
0 5 1	31.569	2.8340	2.8383
2 6 0	32.217	2.7784	2.7757
1 5 1	33.107	2.7058	2.7050
0 8 0	33.726	2.6575	2.6568
1 8 0	35.238	2.5469	2.5466
3 1 1	38.574	2.3339	2.3328
3 6 0	39.508	2.2809	2.2796
4 0 0	40.371	2.2341	2.2336
0 10 0	42.531	2.1255	2.1255
2 7 1	43.125	2.0976	2.0972
4 4 0	43.978	2.0589	2.0591
3 8 0	45.754	1.9830	1.9828
0 0 2	47.708	1.9062	1.9063
3 7 1	49.052	1.8571	1.8569
2 9 1	49.743	1.8329	1.8312
5 2 0	51.908	1.7615	1.7622
3 10 0	52.915	1.7303	1.7301
4 8 0	53.625	1.7090	1.7097
1 11 1	54.208	1.6920	1.6923
3 9 1	55.178	1.6646	1.6647
2 12 0	55.859	1.6459	1.6465
2 11 1	57.291	1.6081	1.6080
5 3 1	58.563	1.5762	1.5774
0 8 2	59.710	1.5486	1.5489
5 5 1	61.291	1.5124	1.5122
6 0 0	62.352	1.4892	1.4891
3 6 2	63.648	1.4619	1.4624
4 0 2	64.305	1.4486	1.4500
4 2 2	64.899	1.4367	1.4367
4 4 2	66.868	1.3992	1.3989
6 6 0	68.335	1.3727	1.3727
3 13 1	70.188	1.3409	1.3415
0 15 1	70.993	1.3276	1.3282
5 2 2	73.086	1.2946	1.2940
3 10 2	73.963	1.2815	1.2811

Tableau 2A : Indexation $K_{0,56}H_{0,44}Nb_3O_8$

R = 0,030

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.333	10.6104	10.6079
1 2 0	12.969	6.8261	6.8277
0 4 0	16.712	5.3047	5.3038
1 4 0	19.462	4.5609	4.5591
2 2 0	21.616	4.1111	4.1120
0 1 1	23.763	3.7443	3.7432
2 4 0	26.097	3.4144	3.4139
0 3 1	26.630	3.3473	3.3493
1 6 0	27.156	3.2837	3.2872
1 3 1	28.456	3.1365	3.1356
2 1 1	31.191	2.8675	2.8674
0 5 1	31.644	2.8274	2.8319
2 6 0	32.307	2.7709	2.7710
1 5 1	33.189	2.6993	2.6992
0 8 0	33.812	2.6509	2.6519
3 1 1	38.657	2.3291	2.3228
3 6 0	39.592	2.2762	2.2759
4 0 0	40.462	2.2293	2.2304
0 10 0	42.617	2.1214	2.1216
2 7 1	43.213	2.0935	2.0930
4 4 0	44.069	2.0548	2.0560
3 8 0	45.847	1.9792	1.7993
0 0 2	47.795	1.9030	1.9014
3 7 1	49.143	1.8539	1.8535
1 2 2	49.830	1.8299	1.8317
5 2 0	51.993	1.7588	1.7596
3 10 0	52.988	1.7281	1.7271
4 8 0	53.695	1.7070	1.7069
1 11 1	54.288	1.6897	1.6890
3 9 1	55.267	1.6621	1.6616
2 12 0	55.949	1.6434	1.6436
2 11 1	57.373	1.6060	1.6049
5 3 1	58.658	1.5738	1.5748
0 8 2	59.809	1.5463	1.5453
5 5 1	61.376	1.5105	1.5096
6 0 0	62.441	1.4873	1.4869
2 8 2	63.756	1.4597	1.4601
4 0 2	64.388	1.4469	1.4470
2 14 0	65.013	1.4345	1.4349
0 10 2	65.897	1.4174	1.4159
1 10 2	66.964	1.3974	1.3985
6 6 0	68.450	1.3706	1.3707
4 6 2	70.221	1.3403	1.3392
0 16 0	71.076	1.3263	1.3260
0 12 2	73.149	1.2937	1.2947
1 12 2	74.026	1.2806	1.2813

Tableau 3A : Indexation $K_{0,3}H_{0,7}Nb_3O_8$

R = 0,023

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.264	10.6988	10.6270
1 2 0	12.902	6.8614	6.8387
0 4 0	16.646	5.3259	5.3136
1 4 0	19.415	4.5719	4.5670
2 2 0	21.547	4.1241	4.1182
0 1 1	23.681	3.7570	3.7527
2 4 0	26.017	3.4248	3.4195
0 3 1	26.553	3.3568	3.3573
1 6 0	27.077	3.2931	3.2931
1 3 1	28.371	3.1457	3.1428
2 1 1	31.108	2.8749	2.8734
0 5 1	31.569	2.8340	2.8383
2 6 0	32.217	2.7784	2.7757
1 5 1	33.107	2.7058	2.7050
0 8 0	33.726	2.6575	2.6568
1 8 0	35.238	2.5469	2.5466
3 1 1	38.574	2.3339	2.3328
3 6 0	39.508	2.2809	2.2796
4 0 0	40.371	2.2341	2.2336
0 10 0	42.531	2.1255	2.1255
2 7 1	43.125	2.0976	2.0972
4 4 0	43.978	2.0589	2.0591
3 8 0	45.754	1.9830	1.9828
0 0 2	47.708	1.9062	1.9063
3 7 1	49.052	1.8571	1.8569
2 9 1	49.743	1.8329	1.8312
5 2 0	51.908	1.7615	1.7622
3 10 0	52.915	1.7303	1.7301
4 8 0	53.625	1.7090	1.7097
1 11 1	54.208	1.6920	1.6923
3 9 1	55.178	1.6646	1.6647
2 12 0	55.859	1.6459	1.6465
2 11 1	57.291	1.6081	1.6080
5 3 1	58.563	1.5762	1.5774
0 8 2	59.710	1.5486	1.5489
5 5 1	61.291	1.5124	1.5122
6 0 0	62.352	1.4892	1.4891
3 6 2	63.648	1.4619	1.4624
4 0 2	64.305	1.4486	1.4500
4 2 2	64.899	1.4367	1.4367
4 4 2	66.868	1.3992	1.3989
6 6 0	68.335	1.3727	1.3727
3 13 1	70.188	1.3409	1.3415
0 15 1	70.993	1.3276	1.3282
5 2 2	73.086	1.2946	1.2940
3 10 2	73.963	1.2815	1.2811

Tableau 4A : Indexation $K_{0,82}H_{0,18}Nb_3O_8$ (traité à 400°C)

R = 0.029

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.312	10.6372	1.6091
1 2 0	12.951	6.8355	1.8292
0 4 0	16.692	5.3110	5.3447
1 4 0	19.456	4.5623	4.5600
2 2 0	21.595	4.1128	4.1128
0 1 1	23.744	3.7472	3.7477
2 4 0	26.080	3.4166	3.4146
0 3 1	26.611	3.3497	3.3526
1 6 0	27.134	3.2863	3.2878
1 3 1	28.438	3.1385	3.1384
2 1 1	31.164	2.8699	2.8686
0 5 1	31.626	2.8290	2.8341
2 6 0	32.275	2.7736	2.7715
1 5 1	33.176	2.7003	2.7011
0 8 0	33.795	2.6522	2.6525
3 1 1	38.643	2.3299	2.3298
3 6 0	39.582	2.2768	2.2764
4 0 0	40.431	2.2309	2.2308
0 10 0	42.590	2.1227	2.1219
2 7 1	43.208	2.0938	2.0941
4 4 0	44.040	2.0564	2.0564
3 8 0	45.828	1.9796	1.9796
0 0 2	47.779	1.9038	1.9038
3 7 1	49.121	1.8543	1.8543
2 9 1	49.830	1.8299	1.8285
5 2 0	51.989	1.7589	1.7599
2 2 2	52.989	1.7280	1.7276
1 11 1	54.285	1.6897	1.6897
2 4 0	55.251	1.6628	1.6628
2 12 0	55.938	1.6437	1.6439
2 11 1	57.359	1.6063	1.6055
3 2 2	58.115	1.5872	1.5854
5 3 1	58.648	1.5741	1.5753
0 8 2	59.792	1.5467	1.5466
5 5 1	61.374	1.5105	1.5102
6 0 0	62.423	1.4877	1.4872
3 6 2	63.737	1.4601	1.4604
4 4 2	66.948	1.3977	1.3970
3 8 2	68.389	1.3717	1.3722
0 16 0	71.073	1.3263	1.3262
5 2 2	73.203	1.2929	1.2923
1 12 2	74.001	1.2809	1.2822
2 15 1	74.666	1.2712	1.2711

Tableau 5A : Indexation $K_{0,56}H_{0,44}Nb_3O_8$ (traité à 400 °C)

R = 0,028

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.325	10.6206	10.6079
1 2 0	12.962	6.8298	6.8277
0 4 0	16.708	5.3060	5.3041
1 4 0	19.453	4.5630	4.5591
2 2 0	21.610	4.1122	4.1118
0 1 1	23.748	3.7466	3.7426
2 4 0	26.089	3.4155	3.4138
0 3 1	26.620	3.3485	3.3488
1 6 0	27.148	3.2846	3.2872
1 3 1	28.442	3.1380	3.1352
2 1 1	31.181	2.8684	2.8670
0 5 1	31.639	2.8279	2.8316
2 6 0	32.303	2.7712	2.7710
1 5 1	33.182	2.6998	2.6989
0 8 0	33.807	2.6513	2.6521
3 1 1	38.654	2.3293	2.2382
3 6 0	39.590	2.2764	2.2759
4 0 0	40.438	2.2306	2.2302
0 10 0	42.607	2.1219	2.1217
2 7 1	43.216	2.0934	2.0929
4 4 0	44.058	2.0553	2.0559
3 8 0	45.84	1.9795	2.9792
0 0 2	47.789	1.9032	1.9011
3 7 1	49.135	1.8542	1.8534
1 2 2	49.824	1.8301	1.8314
5 2 0	52.004	1.7584	1.7595
4 8 0	53.691	1.7071	1.7069
1 11 1	54.289	1.6897	1.6890
3 9 1	55.255	1.6624	1.6616
2 12 0	55.946	1.6435	1.6436
2 11 1	57.380	1.6058	1.6049
5 3 1	58.641	1.5742	1.5746
0 8 2	59.817	1.5461	1.4551
5 5 1	61.386	1.5103	1.5095
6 0 0	62.433	1.4874	1.4868
2 8 2	63.727	1.4603	1.4600
4 0 2	64.358	1.4475	1.4468
2 14 0	64.976	1.4352	1.4349
1 10 2	66.937	1.3979	1.3983
6 6 0	68.463	1.3704	1.3706
0 16 0	71.082	1.3262	1.3260
0 12 2	73.184	1.2932	1.2947
1 12 2	74.034	1.2805	1.2812
2 15 1	74.704	1.2706	1.2707

Tableau 6A : Indexation $K_{0,3}H_{0,7}Nb_3O_8$ (traité à 400°C)

R = 0.027

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.315	10.6333	10.6117
1 2 0	12.946	6.8382	6.8298
0 4 0	16.701	5.3082	5.3057
1 4 0	19.456	4.5623	4.5605
2 2 0	21.595	4.1150	4.1131
0 1 1	23.742	3.7475	3.7500
2 4 0	26.082	3.4165	3.4150
0 3 1	26.613	3.3494	3.3544
1 6 0	27.139	3.2857	3.2883
1 3 1	28.431	3.1392	3.1399
2 1 1	31.171	2.8693	2.8708
0 5 1	31.625	2.8291	2.8353
2 6 0	32.285	2.7727	2.7718
1 5 1	33.172	2.7006	2.7022
0 8 0	33.798	2.6520	2.6528
3 1 1	38.636	2.3303	2.3305
3 6 0	39.574	2.2772	2.2766
4 0 0	40.437	2.2306	2.2310
0 10 0	42.472	2.1236	2.1223
2 7 1	43.194	2.0944	2.0947
4 4 0	44.039	2.0562	2.0566
3 8 0	45.831	1.9798	1.9799
0 0 2	47.782	1.9035	1.9050
3 7 1	49.120	1.8547	1.8547
2 9 1	49.815	1.8304	1.8289
5 2 0	51.983	1.7591	1.7601
2 2 2	52.962	1.7289	1.7286
4 8 0	53.677	1.7075	1.7074
1 11 1	54.284	1.6898	1.6901
3 9 1	55.246	1.6627	1.6626
2 12 0	55.937	1.6438	1.6441
2 11 1	57.376	1.6059	1.6059
3 2 2	58.120	1.5871	1.5862
5 3 1	58.655	1.5739	1.5756
0 8 0	59.801	1.5465	1.5473
5 5 1	61.379	1.5104	1.5104
6 0 0	62.413	1.4879	1.4873
3 6 2	63.730	1.4603	1.4610
2 14 0	65.006	1.4346	1.4353
0 10 2	65.859	1.4181	1.4176
4 4 2	66.956	1.3975	1.3975
3 8 2	68.366	1.3721	1.3727
4 6 2	70.195	1.3408	1.3406
0 15 1	71.082	1.3262	1.3263
5 2 2	73.176	1.2933	1.2927
3 10 2	74.006	1.2809	1.2797

Tableau 7A : Indexation $K_{0,82}H_{0,18}Nb_3O_8$ (traité à 600°C)

R = 0.03

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.314	10.6346	10.6079
1 2 0	12.959	6.8313	6.8287
0 4 0	16.707	5.3063	5.3041
1 4 0	19.468	4.5595	4.5595
2 2 0	21.616	4.1111	4.1128
0 1 1	23.747	3.7468	3.7447
2 4 0	26.086	3.4159	3.4144
0 3 1	26.621	3.3484	3.3504
1 6 0	27.139	3.2857	3.2875
1 3 1	28.442	2.1380	3.1366
2 1 1	31.180	2.8684	2.8684
0 5 1	31.637	2.8280	2.8327
2 6 0	32.294	2.7720	2.7713
1 5 1	33.198	2.6986	2.6999
0 8 0	33.793	2.6524	2.6521
3 1 1	38.653	2.3293	2.3291
3 6 0	39.587	2.2765	2.2763
4 0 0	40.434	2.2308	2.2309
0 10 0	42.601	2.1222	2.1217
2 7 1	43.208	2.0938	2.0935
4 4 0	44.059	2.0553	2.0564
3 8 0	45.822	1.9802	1.9795
0 0 2	47.794	1.9030	1.9022
3 7 1	49.127	1.8545	1.8539
1 2 2	49.820	1.8303	1.8324
5 2 0	51.998	1.7586	1.7600
1 11 1	54.291	1.6996	1.6892
3 9 1	55.255	1.6624	1.6619
2 12 0	55.937	1.6438	1.6437
2 11 1	57.395	1.6054	1.6051
5 3 1	58.638	1.5743	1.5752
0 8 2	59.797	1.5465	1.5457
5 5 1	61.379	1.5104	1.5100
6 0 0	62.446	1.4872	1.4872
3 6 2	63.742	1.4600	1.4596
2 14 0	64.991	1.4349	1.4350
0 10 2	65.965	1.4161	1.4163
1 10 2	66.893	1.3987	1.3988
3 8 2	68.382	1.3718	1.3716
0 16 0	71.091	1.3261	1.3261
5 2 2	73.192	1.2931	1.2918
1 12 2	74.046	1.2803	1.2816
4 8 2	74.700	1.2707	1.2705

Tableau 8A : Indexation $K_{0,56}H_{0,44}Nb_3O_8$ (traité à 600°C)

R = 0,028

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	8.313	10.6359	10.6142
1 2 0	12.947	6.8376	6.8303
0 4 0	16.704	5.3072	5.3072
1 4 0	19.453	4.5630	4.5614
2 2 0	21.606	4.1129	4.1129
0 1 1	23.736	3.7485	3.7489
2 4 0	26.072	3.4177	3.4151
0 3 1	26.612	3.3495	3.3537
1 6 0	27.142	3.2853	3.2891
1 3 1	28.430	3.1393	3.1393
2 1 1	31.155	2.8707	2.8702
0 5 1	31.617	2.8298	2.8352
2 6 0	32.288	2.7725	2.7722
1 5 1	33.161	2.7015	2.7020
0 8 0	33.777	2.6536	2.6537
3 1 1	38.650	2.3295	2.3300
3 6 0	39.569	2.2775	2.2767
4 0 0	40.437	2.2306	2.2307
0 10 0	42.556	2.1243	2.1229
2 7 1	43.192	2.0945	2.0947
4 4 0	44.010	2.0574	2.0565
3 8 0	45.817	1.9804	1.9801
0 0 2	47.770	1.9039	1.9044
3 7 1	49.124	1.8546	1.8547
2 9 1	49.834	1.8298	1.8291
5 2 0	51.984	1.7591	1.7599
2 2 2	52.971	1.7286	1.7281
4 8 0	53.700	1.7068	1.7076
1 11 1	54.258	1.6906	1.6904
3 9 1	55.247	1.6626	1.6628
2 12 0	55.921	1.6442	1.6445
2 11 1	57.355	1.6064	1.6061
5 3 1	58.654	1.5739	1.5754
0 8 2	59.793	1.5466	1.5472
5 5 1	61.356	1.5109	1.5103
6 0 0	62.406	1.4880	1.4871
3 6 2	63.717	1.4605	1.4607
4 0 2	64.353	1.4476	1.4484
2 14 0	64.934	1.4361	1.4357
0 10 2	65.840	1.4185	1.4176
6 6 0	68.422	1.3711	1.3710
4 6 2	70.193	1.3408	1.3404
0 15 1	71.055	1.3266	1.3267
5 2 2	73.149	1.2937	1.2925
3 10 2	74.042	1.2803	1.2797

Tableau 9A : Indexation $K_{0,3}H_{0,7}Nb_3O_8$ (traité à 600°C)

R = 0.024

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	3.822	10.6104	10.6104
1 2 0	12.953	6.8298	6.8298
0 4 0	16.715	5.3054	5.3054
1 4 0	19.458	4.5602	4.5602
2 2 0	21.609	4.1131	4.1131
0 1 1	23.741	3.7436	3.7436
2 4 0	26.083	3.4148	3.4148
0 3 1	26.619	3.3498	3.3498
1 6 0	27.140	3.2881	3.2881
1 3 1	28.441	3.1361	3.1361
2 1 1	31.178	2.8679	2.8679
0 5 1	31.644	2.8324	2.8324
2 6 0	32.280	2.7717	2.7717
1 5 1	33.176	2.6997	2.6997
0 8 0	33.796	2.6526	2.6526
3 1 1	38.633	2.3289	2.3289
3 6 0	39.570	2.2766	2.2766
4 0 0	40.448	2.2310	2.2310
0 10 0	42.600	2.1221	2.1221
2 7 1	43.180	2.0935	2.0935
4 4 0	44.046	2.0566	2.0566
3 8 0	45.813	1.9798	1.9798
0 0 2	47.786	1.9016	1.9016
3 7 1	49.127	1.8539	1.8539
1 2 2	49.819	1.8320	1.8320
5 2 0	52.001	1.7601	1.7601
1 11 1	54.305	1.6894	1.6894
3 9 1	55.254	1.6624	1.6620
2 12 0	55.927	1.6440	1.6440
2 11 1	57.366	1.6062	1.6053
5 3 1	58.607	1.5751	1.5752
0 8 2	59.797	1.5465	1.5455
5 5 1	61.383	1.5103	1.5100
6 0 0	62.409	1.4880	1.4874
2 8 2	63.739	1.4601	1.4604
2 14 0	64.977	1.4352	1.4352
1 10 2	66.941	1.3978	1.3987
3 8 2	68.404	1.3714	1.3715
0 16 0	71.083	1.3262	1.3263
5 2 2	73.252	1.2922	1.2917

Tableau 10A : Indexation $\text{Na}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$

R = 0.047

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	6.803	12.9929	12.9872
2 2 0	20.797	4.2711	4.2563
1 5 1	30.801	2.9029	2.9038
2 3 1	32.490	2.7557	2.7542
3 3 1	39.597	2.2760	2.2738
4 0 0	40.004	2.2537	2.25326
3 5 1	42.198	2.1415	2.1460
0 0 2	47.797	1.9029	1.9004
3 2 2	57.809	1.5949	1.5937
1 15 1	59.600	1.5512	1.5523
2 16 0	60.602	1.5279	1.5273
4 11 1	61.998	1.4968	1.4980
5 10 0	62.813	1.4794	1.4806
3 8 2	64.804	1.4386	1.4395
6 1 1	67.103	1.3948	1.3946
2 18 0	68.201	1.3750	1.3743
2 12 2	69.009	1.3609	1.3613

Tableau 11A : Indexation $\text{Na}_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

R = 0.049

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.000	12.6277	12.6439
2 2 0	20.801	4.2703	4.2778
0 8 0	28.203	3.1641	3.1608
1 5 1	31.000	2.8847	2.8783
2 3 1	32.602	2.7465	2.7526
3 6 0	36.608	2.4546	2.4605
3 1 1	38.200	2.3559	2.3573
4 0 0	39.603	2.2756	2.2729
3 5 1	42.117	2.1459	2.1443
2 9 1	44.797	2.0331	2.0220
3 10 0	46.802	1.9410	1.9416
0 0 2	47.998	1.8954	1.8964
0 2 2	48.592	1.8736	1.8754
4 7 1	53.401	1.7157	1.7157
5 1 1	56.200	1.6367	1.6362
5 3 1	57.295	1.6080	1.6095
0 16 0	58.400	1.5802	1.5804
4 12 0	59.799	1.5465	1.5453
2 10 2	64.713	1.4404	1.4391
1 12 2	67.159	1.3931	1.3930

Tableau 12A : Indexation $\text{Na}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1,37\text{H}_2\text{O}$

R = 0.038

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.007	12.6151	12.6133
1 6 0	23.402	3.8012	3.8105
2 1 1	31.008	2.8840	2.8829
2 3 1	32.604	2.7463	2.7431
0 9 1	40.006	2.2536	2.2539
1 11 1	47.401	2.9179	1.9174
0 0 2	47.997	1.8954	1.8957
2 0 2	52.398	1.7461	1.7476
4 10 0	54.593	1.6810	1.6809
5 6 0	55.407	1.6582	1.6574
6 0 0	61.807	1.5010	1.5029
2 16 0	62.397	1.4882	1.4883
4 2 2	64.597	1.4427	1.4414
6 3 1	68.002	1.3786	1.3783
6 8 0	69.197	1.3576	1.3567

Tableau 13A : Indexation $\text{K}_{0,25}(\text{H}_3\text{O})_{0,75}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0,43\text{H}_2\text{O}$

R = 0.037

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.699	11.4737	11.4604
0 4 0	15.502	5.7115	5.7299
0 1 1	23.533	3.7774	3.7747
2 1 1	30.866	2.8947	2.8947
3 1 1	39.901	2.2576	2.2587
0 0 2	47.600	1.9088	1.9100
0 2 2	48.190	1.8868	1.8873
1 4 2	51.388	1.7767	1.7793
5 4 0	53.232	1.7194	1.7209
1 8 2	58.850	1.5679	1.5670
4 9 1	59.789	1.5455	1.5447
2 8 1	61.809	1.4998	1.5006
4 14 0	71.060	1.3255	1.3249
4 10 2	77.504	1.2306	1.2308

Tableau 14A : Indexation $K_{0,5}(H_3O)_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 0,53H_2O$

R = 0.042

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.821	11.2950	11.3022
0 6 0	23.554	3.7741	3.7671
0 3 1	26.250	3.3923	3.4035
0 8 0	31.611	2.8281	2.8254
1 8 0	33.148	2.7004	2.6999
4 0 0	39.263	2.2928	2.2900
0 0 2	47.594	1.9091	1.9074
4 8 0	51.357	1.7777	1.7790
3 9 1	52.936	1.7283	1.7290
4 9 1	59.743	1.5466	1.5468

Tableau 15A : Indexation $K_{0,75}(H_3O)_{0,25}Nb_3O_8 \cdot 1,26H_2O$

R = 0.045

h k l	2θ_{obs}	d_{obs}	d_{cal}
0 2 0	7.923	11.1498	11.1414
0 1 1	23.624	3.7630	3.7555
1 6 0	25.804	3.4499	3.4420
0 3 1	26.357	3.3787	3.3901
3 2 0	30.271	2.9502	2.9457
4 0 0	39.305	2.2904	2.2908
0 0 2	47.721	1.9043	1.9051
0 12 0	48.450	1.8773	1.8778
0 4 2	49.079	1.8547	1.8569
2 12 0	50.571	1.8034	1.8026
2 11 1	53.116	1.7229	1.7210
4 10 0	55.077	1.6661	1.6662
3 11 1	57.727	1.5957	1.5973
2 12 2	59.883	1.5433	1.5435

R: facteur de reliabilité.