

Modèle de décomposition thermique des bioxydes de plomb: Rôle des protons, relation avec la structure de l'oxyde pseudocubique $\text{PbO}_{1.57}$ *

P. BOHER,† P. GARNIER, J. R. GAVARRI,‡ ET D. WEIGEL

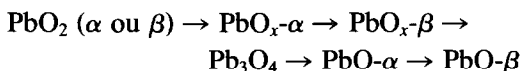
Laboratoire de Chimie Physique du Solide (UA au CNRS No 453), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry, France

Received January 24, 1984; in revised form May 10, 1984

The thermal decomposition of lead dioxides $\alpha\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2$ is explained according to a complex model; postulating the existence of $\text{Pb}_{24}\text{O}_{48}$ and $\text{Pb}_{24}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ groups in the initial dioxide, it is possible to explain the various steps of the thermal decomposition from $\text{Pb}_{24}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$ to $\beta\text{-PbO}$ in relation with the various structures of these oxides. Structural data of the pseudocubic oxide $\text{PbO}_{1.57}$ are used to justify this model; $\text{PbO}_{1.57}$ appears as a juxtaposition of $\text{Pb}_{24}\text{O}_{36}$ and $\text{Pb}_{24}\text{O}_{40}$ zones with similar structures. The influence of the grain size and the speed of heating are also explained. © 1984 Academic Press, Inc.

Introduction

De nombreuses études portant sur la décomposition thermique des bioxydes de plomb ont montré l'existence de divers oxydes intermédiaires entre le bioxyde PbO_2 et le monoxyde PbO . Le schéma général de la décomposition est le suivant (1-6):



De nombreux facteurs interviennent sur le processus de décomposition: structure du bioxyde de départ, vitesse de montée en

température, surface spécifique. Ainsi, si la surface spécifique du bioxyde est élevée (7) ou si la montée en température est rapide (8), le minium Pb_3O_4 n'apparaît pas lors de la décomposition. D'autre part, nous avons mis en évidence (9) l'influence des impuretés sur la stabilité thermique du monoxyde $\text{PbO}-\alpha$ quadratique lors de la décomposition des bioxydes.

Nous nous proposons dans cet article de définir un processus de décomposition, basé sur l'analogie qui existe entre les structures des différents oxydes de plomb. Dans ce but nous présentons d'abord une étude relative à l'oxyde $\text{PbO}_{1.57}$ ($\text{PbO}_{x-\alpha}$) qui est la première structure apparaissant lors de la décomposition. Nous allons également préciser quelle peut être l'influence des protons sur le mécanisme de décomposition, un modèle relatif à la nature et la localisation structurale des protons ayant été présenté dans un précédent article (10).

* Cette étude a été réalisée avec le concours financier de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (AFME) et de la Compagnie Européenne des accumulateurs (CEAc).

† Author to whom correspondance is to be addressed.

‡ Et Université Paris 13, Villetaneuse, 93430.

I. Résultats expérimentaux concernant les oxydes intermédiaires

I.1. Etude structure de l'oxyde pseudocubique $PbO_{x-\alpha}$ (ou $PbO_{1.57}$ ou $Pb_{24}O_{38}$)

(a) *Groupe spatial de symétrie et empilement des atomes lourds.* L'oxyde pseudocubique $PbO_{1.57}$ est un composé de structure définie qui peut être obtenu soit par décomposition du bioxyde de plomb à 330°C, soit par oxydation d'oxydes inférieurs ($PbO_{x-\beta}$ ou PbO). Lors de l'oxydation 1.57 est la valeur supérieure maximale qui peut être obtenue; le même diagramme de diffraction peut être observé dans un domaine de nonstoechiométrie important (1.50 à 1.66).¹

Bousquet et coll. (11) ont montré par diffraction des rayons X que $PbO_{1.57}$ a une maille monoclinique avec pour groupe spatial $P2_1/c$; cette maille contient 24 groupements $PbO_{1.57}$ et correspond à la formule $Pb_{24}O_{38}$ (ou $Pb_{12}O_{19}$ avec $Z = 2$). Les positions atomiques ne sont pas connues, à ce jour, avec précision.

Nous avons étudié un échantillon polycristallin obtenu par recuit à 330°C pendant 6 mois, à l'air libre, d'un bioxyde commercial $PbO_{2-\beta}$ Merck. Deux diagrammes de diffraction sur poudre ont été enregistrés par diffraction des rayons X et des neutrons et ont confirmé le groupe spatial $P2_1/c$ (12). Les paramètres déterminés par diffraction de rayons X (11), à 21°C, sont les suivants: $a = 11.5004(8) \text{ \AA}$; $b = 10.8425(20) \text{ \AA}$; $c = 7.7301(8) \text{ \AA}$; et $\beta = 91,08^\circ$, le volume de maille étant 963.72 \AA^3 .

Cette maille correspond en fait à une surstructure d'une maille cubique déformée; le passage de la maille de surstructure à la maille pseudocubique s'effectuant par la matrice indiquée dans le Tableau I.

¹ La composition traditionnellement retenue, " $PbO_{1.57}$," correspond à une mesure (résultat d'analyses); $Pb_{24}O_{38}$ correspondrait à $PbO_{1,583}$ en toute rigueur.

TABLEAU I
MAILLE CRISTALLINE DES OXYDES DE PLOMB

Composé	Structure réelle	Matrice de passage	"Sous-structure" C.F.C. déformée
$PbO_{2-\beta}$ (13)	$P4_2/mnm$ $a = 4,955$ $c = 3,383$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$a = 7,007$ $c = 3,383$
$PbO_{2-\alpha}$ (14)	$Pbcn$ $a = 4,963$ $b = 5,959$ $c = 5,481$	Identité	$a = 4,963$ $b = 5,959$ $c = 5,481$
$PbO_{1.57}$	$P2_1/c$ $a = 11,5004$ $b = 10,8425$ $c = 7,7301$ $\beta = 91,08$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$a = 5,4948$ $b = 5,4212$ $c = 5,3922$ $\beta = 89,530$
$PbO-\alpha$	$P4/nmm$ $a = 3,964$ $c = 5,008$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$a = 5,606$ $b = 5,606$ $c = 5,008$
$PbO-\beta$	$Pb2_1a$ 5,87 5,47 4,74	Identité	$a = 5,87$ $b = 5,47$ $c = 4,74$

Note. La sous structure CFC déformée est relative à l'empilement des atomes de plomb. On notera que la maille C.F.C. la plus déformée est celle de $PbO_{2-\beta}$.

L'étude des intensités du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre montre l'existence d'une "pseudo règle d'extinction": dans la maille cubique les indices hkl des raies intenses sont caractérisés par une même parité. Ce résultat nous indique que les atomes de plomb, qui contribuent de façon primordiale à l'intensité des diagrammes de diffraction X, occupent les sites d'un réseau cubique à faces centrées; on peut alors placer les 24 ($= 4 \times 6$) atomes de plomb dans la maille de surstructure. Les positions idéales des atomes de plomb sont indiquées sur la Fig. 1. Un affinement réalisé à partir des intensités de diffraction X correspondant aux raies de la sous-structure C.F.C., en introduisant uniquement les atomes dans leurs positions idéales, a conduit à un facteur résiduel R_X de 13%. Divers essais de déplacements des atomes de plomb ont montré que l'écart aux positions

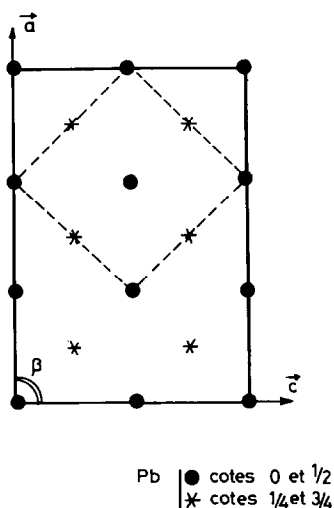


FIG. 1. Structure de l'oxyde intermédiaire $PbO_{1.57}$ (projection sur le plan (a,c)); seuls les plombs sont représentés, la position des oxygènes étant encore indéterminée.

idéales est inférieur à $0,2 \text{ \AA}$; le nombre limité des données expérimentales ne permet pas cependant de préciser ces positions. Le Tableau II rassemble une partie des intensités calculées et observées. Ces résultats incomplets montrent cependant que l'empilement des atomes de plomb dans $PbO_{1.57}$ est identique à celui observé dans les bioxydes (cubique faces centrées plus ou moins déformé).

Les positions des atomes d'oxygène n'ont pu être déterminées avec précision à cause du nombre insuffisant de données indépendantes du diagramme de diffraction de neutrons (34 groupes de raies indépendants pour 57 paramètres). D'autre part les oxygènes de la structure, situés en position générale de Wyckoff, se correspondent par groupes de 4 dans le groupe spatial $P2_1/c$; ce résultat est en contradiction avec la composition $Pb_{24}O_{38}$. Ce désaccord peut avoir plusieurs origines (voir Réf. (12)):

—Existence de lacunes d'oxygène désordonnées au sein de la structure; on pourrait alors s'attendre à une symétrie du réseau plus élevée.

—Existence de zones ordonnées, à l'échelle au moins d'une maille monoclinique, ayant des compositions en oxygène différentes et des empilements de plomb analogues; c'est à dire des mailles de composition $Pb_{24}O_{36}$ et $Pb_{24}O_{40}$ alternées mais dont la répartition reste aléatoire (sinon il y aurait surstructure).

(b) *Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et distorsion du réseau.* L'étude des largeurs à mi-hauteur des raies (hkl) des diagrammes de diffraction des rayons X montre que les pics (hkl) avec h et $l \neq 0$ sont élargis par rapport aux pics (hkl) avec $hl = 0$. Ces élargissements sont caractéristiques d'une distribution $\delta\beta$ autour de l'angle β_0 de la maille monoclinique; on sait en effet

TABLEAU II

DIFFRACTION DE RAYONS X SUR $PbO_{1.57}$: LES INTENSITÉS CALCULÉES ET LE FACTEUR R_X SONT OBTENUS EN NE TENANT COMPTE QUE DES ATOMES DE PLOMB SITUÉS DANS LES POSITIONS IDÉALES (PSEUDOCUBIQUE FACES CENTRÉES)

(hkl)		I_{obs}	I_{calc}
Monoclinique	Cubique		
022		184,5	207,4
320	111	177,0	201,0
$\bar{3}02$		49,5	53,8
040	200	57	51,9
302		44,8	52,6
004		31,5	33,6
$\bar{3}42$		76,5	67,2
600	220	38,0	32,9
342		69,8	63,0
$\bar{3}24$		36,5	32,5
$\bar{6}22$		35,5	32,4
324		33,5	32,2
062	311	35,5	31,9
360		35,5	30,7
622		33,0	31,1
044		33,5	23,20
640	222	27,5	22,4

$$R_X = 13\%$$

que l'on peut associer aux raies (*hkl*) avec *hl* ≠ 0 un élargissement tel que:

$$\delta\theta_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{h \cdot l}{\sin 2\theta_{hkl}} \frac{\lambda^2}{ac} \sin \beta_0 \delta\beta$$

La Fig. 2 représente les largeurs des raies les mieux définies et indique les élargissements propres à la distribution de δβ; l'ordre de grandeur de cette distribution est de 0.45°.

Ce dernier fait expérimental peut s'expliquer si l'on retient l'hypothèse de l'existence de zones juxtaposées à l'échelle de quelques mailles, de même groupe spatial *P*₂/*c*, mais avec des mailles différenciées par le seul angle β. Katz a d'autre part étudié la variation de l'angle β de la maille en fonction de la composition (15): β = 90,40° pour PbO_{1,57} et 91,3° pour PbO_{1,33}. La distribution δβ que nous avons observée expérimentalement pour PbO_{1,57} semble donc être une confirmation de la présence de zones de compositions différentes Pb₂₄O₃₆ et Pb₂₄O₄₀.

1.2. Ecart à la symétrie cubique dans le domaine de stabilité des oxydes intermédiaires

Le domaine de stabilité des oxydes intermédiaires PbO_{x-α} et PbO_{x-β} est variable suivant les auteurs, cependant par recouplement des résultats de la littérature on peut l'étendre de 1,66 à 1,50 pour PbO_{x-α} et de 1,50 à 1,33 pour PbO_{x-β} (cf. Tableau III). Diverses mailles ont été proposées pour ces deux oxydes intermédiaires; nous avons vu que PbO_{x-α} est monoclinique mais qu'il possède une sous-structure de maille pseudocubique; PbO_{x-β} serait orthorhombique mais présenterait la même sous-structure pseudo-cubique Ceci a permis à Katz et Faivre de déterminer l'évolution des paramètres dans le domaine 1,33 < *x* < 1,57 (15) en partant d'un oxyde de composition

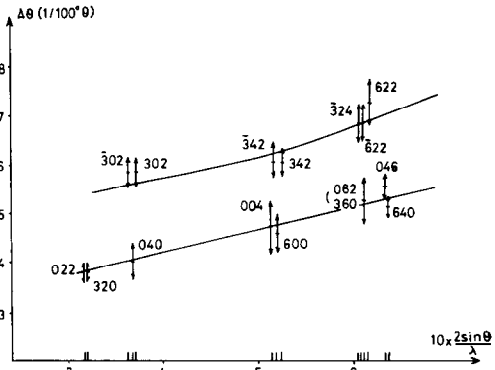


Fig. 2. Elargissement des raies de diffraction X de PbO_{1,57} (les élargissements δθ_{h_l} dus à la distribution δβ autour de l'angle β₀ sont représentés pour quelques valeurs de *hl*).

PbO_{1,50}, et à Weiss et Faivre (16) dans le même domaine, par décomposition des deux variétés de bioxyde α et β. Ces auteurs définissent la maille pseudocubique par les axes obliques **a**, **b**, **c** tels que |**a**| = |**b**| = *a* et (**a**, **b**) = γ; pour définir l'écart de cette maille à la symétrie cubique Katz introduit les paramètres différentiels ε = 1 - (*a*² sin γ/*c*²) et μ = cos γ avec la variation de *a*; la variation de volume de la maille est alors donnée au 1er ordre par δ*V* = *a*³ ε/2. La variation des paramètres *a* et ε est rappelée sur les Figs. 3a et b; la courbe en pointillé (Katz et Faivre) est obtenue par réduction puis oxydation d'un composé de formule voisine de PbO_{1,50}. La courbe d'écart à la symétrie cubique présente quatre points singuliers; deux minima correspondant approximativement aux compositions PbO_{1,33} (ou Pb₂₄O₃₂) et PbO_{1,50} (Pb₂₄O₃₆) et deux maxima de compositions PbO_{1,41} (Pb₂₄O₃₄) et PbO_{1,57} (Pb₂₄O₃₈); de plus le passage direct par décomposition (flèche pointillée) de PbO_{1,55} à PbO_{1,41} et l'impossibilité d'oxyder PbO_x à une valeur supérieure à 1,57 prouvent que les deux composés stables sont PbO_{1,41} et PbO_{1,57}. Enfin les deux courbes obtenues par décomposition de PbO_{2-α} et PbO_{2-β} sont assez dissemblables;

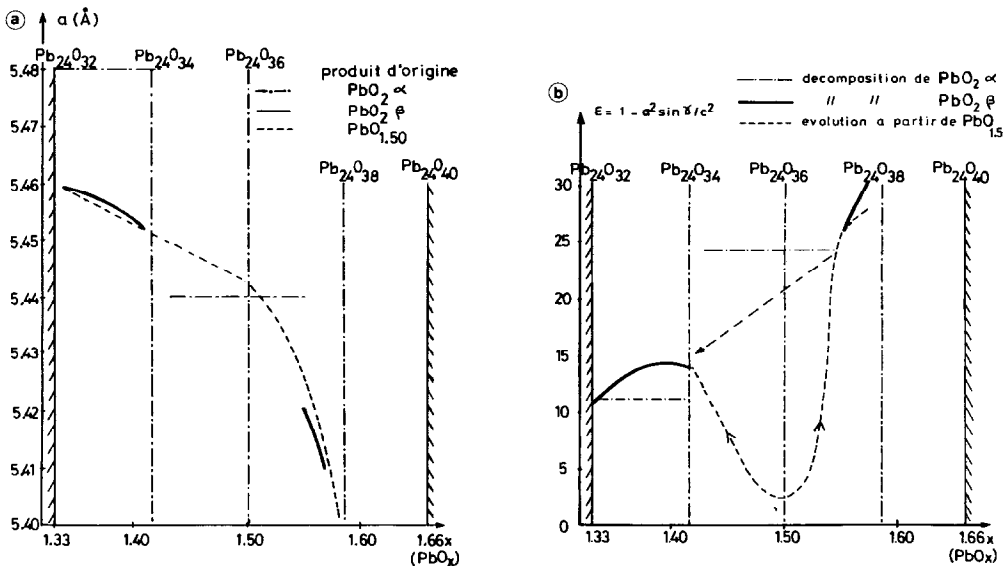


FIG. 3. Ecart à la symétrie cubique dans le domaine de stabilité des oxydes intermédiaires, d'après Katz (15) et Weiss (16): (a) variation avec x (PbO_x) du paramètre a de la maille pseudocubique; (b) variation avec x (PbO_x) du paramètre d'écart à la symétrie cubique $\epsilon = 1 - (a^2 \sin^2 \gamma / c^2)$.

alors que l'oxyde intermédiaire issu de $PbO_2\beta$ paraît connaître une adaptation de paramètres semblable au cas précédent, l'oxyde intermédiaire issu de $PbO_2\alpha$ atteint immédiatement une valeur constante des paramètres dans le domaine [1,33–1,41] puis dans [1,41–1,55]; remarquons que les valeurs singulières sont les mêmes que précédemment, à la précision des mesures près.

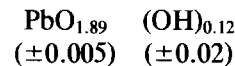
II. Modèle de décomposition thermique

II.1. Un exemple de décomposition thermique

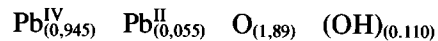
Il nous paraît utile de rappeler sur un exemple, les caractéristiques principales de la décomposition thermique des bioxydes de plomb.

Nous avons pour cela utilisé un échantillon de $PbO_2\alpha$ d'origine chimique, préparé par la méthode de Angstadt (4) (oxydation d'une solution d'acétate de plomb par un excès de persulfate d'ammonium en prés-

ence d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque). La quantité de protons a été dosée par thermogravimétrie (17), et la quantité d'ions Pb^{IV} par la méthode utilisant l'EDTA (18). La composition obtenue est alors:



ou si l'on admet l'absence de lacune d'oxygène:



Les courbes de thermogravimétrie et d'A.C.D. sont reportées sur la Fig. 4 avec les diverses phases définies, identifiées aux rayons X après trempe, qui apparaissent après chaque pic de décomposition. On notera pour cet échantillon l'absence du palier du minium Pb_3O_4 dans la décomposition, et par contre l'apparition d'un palier thermogravimétrique vers 520°C correspondant à une composition $PbO_{1.12}$ juste avant l'apparition de PbO .

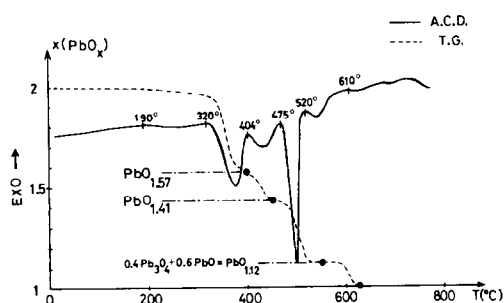


FIG. 4. Décomposition thermique de $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ chimique (étude par A.C.D. et thermogravimétrie).

II.2. Modèle de décomposition thermique des bioxydes

Avant de présenter un modèle de décomposition des bioxydes de plomb, il est important de comparer les structures des oxydes de plomb, en particulier l'empilement des atomes lourds. Nous avons vu que l'empilement des atomes de plomb des oxydes $\text{PbO}_x\text{-}\alpha$ et $\text{PbO}_x\text{-}\beta$ est pseudo-cubique à faces centrées. Le même empilement est observé dans les monoxydes $\text{PbO-}\alpha$ et $\text{PbO-}\beta$, le bioxyde $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$, et même, bien que plus déformé dans le bioxyde $\text{PbO}_2\text{-}\beta$ (cf. Tableau I). Une approche possible de la décomposition est donc de considérer cet empilement comme non perturbé et d'examiner le départ des anions.

(a) *Caractéristiques structurales des bioxydes.* La présence de protons dans les bioxydes est établie depuis longtemps. Nous avons dans un précédent article précisé la localisation et la répartition de ces protons (10):

—Les bioxydes contiennent une quantité de protons variable selon les méthodes de préparation, localisés sur les arêtes communes aux octaèdres $[\text{PbO}_6]$, groupements de base des deux structures α et β .

—Ces protons forment des "liaisons" $\text{O-H} \dots \text{O}$ susceptibles de réagir comme des ions OH^- (au cours d'un dosage chimique ou par élévation de température).

—Ces protons seraient régulièrement répar-

tis dans la structure pour les échantillons préparés par voie électrochimique (processus à cinétique lente), alors qu'au contraire ils s'agglomèreraient en zones à forte concentration (probablement au coeur des grains) dans les variétés chimiques obtenues par précipitation.

Les résultats d'analyse relatifs, d'une part à la teneur en ions tétravalents Pb^{IV} , d'autre part à la quantité de protons, montrent que les bioxydes peuvent s'écrire sous la forme $\text{Pb}_{1-x/2}^{\text{IV}}\text{Pb}_{x/2}^{\text{II}}\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x$. Ainsi la "non-stoechiométrie" des bioxydes obtenue par mesure de la teneur en ions Pb^{IV} , traduit en réalité la présence de protons dans la structure. Les domaines d'existence constatés par divers auteurs, sont rappelés dans le Tableau III. On remarquera que la teneur minimum en ions Pb^{IV} paraît être 1,83 pour les deux variétés de PbO_2 ; elle correspond probablement au maximum d'hydrogène que l'on peut introduire dans les deux structures; elle a en effet été constatée par Gillibrand (19) sur des échantillons d'origine électrochimique où les protons sont régulièrement répartis (10).

Par la suite nous considérons un oxyde $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ correspondant à la teneur maximale en protons (soit $x \sim 0,17$); l'oxyde étudié peut donc s'écrire sous la forme $\text{Pb}_{22}^{\text{IV}}\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$. En outre nous considérons le cas d'un oxyde préparé par voie chimique faisant appel à un processus de précipitation et conduisant à des protons agglomérés en zones probablement au coeur des grains (10); la taille de ces zones qui sont mal cristallisées atteindrait environ 100 Å (20) (Dans les bioxydes d'origine électrochimique, ces zones seraient de la taille de la maille, les protons étant alors répartis régulièrement dans la structure.)

Le bioxyde considéré $\text{Pb}_{24}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$, peut alors être schématisé par un mélange en proportions égales, de zones 1 parfaites, $\text{Pb}_{24}\text{O}_{48}$, sans protons, et de zones 2, $\text{Pb}_{24}\text{O}_{40}(\text{OH})_8$, fortement protonées.

(b) *Modèle de décomposition.* Nous

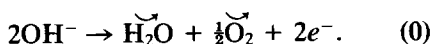
TABLEAU III
 DOMAINES D'EXISTENCE DES BIOXYDES DE PLOMB $PbO_{2-\alpha}$ ET $PbO_{2-\beta}$ ET DES OXYDES PSEUDOCUBIQUES
 $PbO_{r-\alpha}$ ET $PbO_{r-\beta}$ D'APRÈS LA LITTÉRATURE

Auteur	x							
	$Pb_{24}O_{48}$ 2.0	1.9	$Pb_{24}O_{44}$ 1.8	1.7	$Pb_{24}O_{40}$ 1.6	1.5	$Pb_{24}O_{36}$ 1.4	$Pb_{24}O_{32}$ 1.3
Bystrom (3, 14)		$PbO_{2-\beta}$			$PbO_{r-\alpha}$		$PbO_{r-\beta}$	
Butler et Copp (15)		$PbO_{2-\beta}$			$PbO_{r-\alpha}$		$PbO_{r-\beta}$	
Katz (4)		$PbO_{2-\beta}$			$PbO_{r-\alpha}$		$PbO_{r-\beta}$	
Weiss (16)			$PbO_{2-\alpha}$				$PbO_{r-\alpha}$	$PbO_{r-\beta}$
Gillibrand et Halliwell (17)			$PbO_{2-\alpha}$ et $-\beta$				$PbO_{r-\alpha}$	$PbO_{r-\beta}$

avons vu que le groupe spatial de l'oxyde intermédiaire $PbO_{r-\alpha}$ ($Pb_{24}O_{38}$) était $P2_1/c$ et le fait que les oxygènes se correspondent par quatre par les opérations de symétrie, nous a suggéré la présence de zones de composition $Pb_{24}O_{36}$ et $Pb_{24}O_{40}$. Le rôle particulier de ces compositions de la forme $Pb_{24}O_{4n}$, est confirmé par le fait qu'elles correspondent à des singularités sur les courbes 3a et 3b et aux limites des domaines de composition ($Pb_{24}O_{32}$, $Pb_{24}O_{36}$, $Pb_{24}O_{40}$). Nous allons dans ce qui suit, considérer le départ des oxygènes par groupe de quatre au sein des zones 1 et des zones 2.

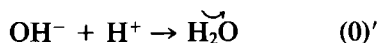
Les zones 2, $Pb_{24}^{IV}Pb_4^{II}O_{20}^{2-}(OH^-)_8$ possèdent des "liaisons" $Pb^{II}-OH$, $Pb^{IV}-O$, $Pb^{II}-O$, en coexistence. C'est la stabilité différente de ces diverses liaisons en fonction de la température qui va conditionner le processus de décomposition.

Par élévation de température, les liaisons $Pb^{II}-OH$ des zones 2, sont les premières à être dissociées; c'est le départ d'eau (21) et d'oxygène (22) qui a lieu dès 180°C selon la réaction



Le départ des protons serait ainsi le pre-

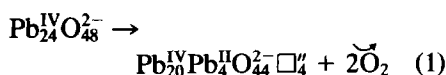
mier stade de la décomposition. Les zones 2, $Pb_{20}^{IV}Pb_4^{II}O_{20}^{2-}(OH^-)_8$ se transforment alors en $Pb_{16}^{IV}Pb_8^{II}O_{40}^{2-}$ avec de nombreuses liaisons $Pb^{II}-O$. La constatation expérimentale d'un départ d'eau et d'oxygène est très importante; elle prouve que le stade (0) s'effectue par départ d'entités OH^- et non par exemple du départ d'une entité OH^- et d'un proton H^+ qui se dessolidifierait d'un oxygène, pour donner la réaction



Nous avons donc deux lacunes \square' (dues au départ des entités OH^-) très proches l'une de l'autre, car deux entités OH^- étaient nécessaires pour assurer la présence d'un même ion Pb^{II} , et nous écrivons les zones 2 après (0) sous la forme $Pb_{16}^{IV}Pb_8^{II}O_{20}^{2-}\square'_8$.

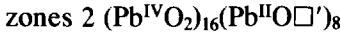
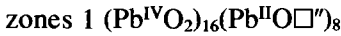
A partir de 300°C environ, certaines liaisons $Pb^{IV}-O$ se dissocient dans les deux types de zones.

(a) Dans les zones 1, on a les réactions en chaîne



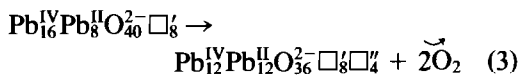
où □" représente des lacunes dues au départ d'un oxygène et donc parfaitement réparties dans la structure. Il faut noter que les lacunes créées par le départ des oxygènes sont probablement dès ce stade occupées par la paire d'électrons non liée *E* des atomes de plomb; ces paires non liées jouent en effet un rôle stéréochimique analogue à celui d'un oxygène (23) et contribuent à la stabilisation de la structure.

A ce stade, nous sommes en présence de zones 1 et 2 qui ont la même composition chimique, mais sont cependant différentes; on peut les écrire

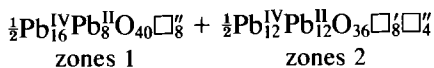


Cependant une différence essentielle apparaît; dans les zones 1, les 8 lacunes □" sont réparties régulièrement dans la structure, à raison d'une lacune □" pour 3 atomes de plomb; la structure se trouve stabilisée, chaque lacune étant occupée par une paire non liée. Contrairement à cela dans les zones 2, s'il y a également une lacune □' pour 3 atomes de plomb, les lacunes □' sont probablement associées par 2 autour d'un même atome de plomb; cela peut avoir deux conséquences: d'une part une paire non liée peut se "délocaliser" dans 2 sites, d'autre part, les lacunes étant regroupées deux par deux, leur répartition est moins homogène et certains atomes de plomb Pb^{IV} ne sont pas stabilisés par la présence d'une lacune voisine.

(b) Dans ces zones 2, le processus de décomposition se poursuit donc pour stabiliser totalement la structure selon la réaction:

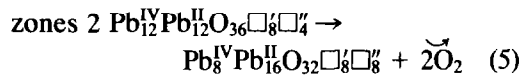
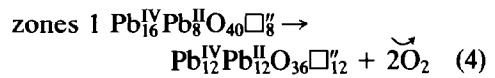


La première phase observable est alors:

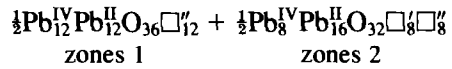


soit Pb₂₄O₃₈ ou l'oxyde intermédiaire PbO_{1,57}; on retrouve l'assemblage de zones que nous avons prévu, zones qui diffèrent par le nombre et l'arrangement des lacunes d'oxygène. La stabilité et la coexistence de ces deux structures peut se comprendre, si on remarque que les deux lacunes □' voisines des zones 2 jouent le même rôle stabilisateur qu'une lacune □" isolée.

A plus haute température (de l'ordre de 350°C), la décomposition se poursuit de façon analogue dans les 2 zones.



on observe alors la phase pseudocubique PbO_{1,41}(Pb₂₄O₃₄) qui n'est autre que la juxtaposition de zones telles que



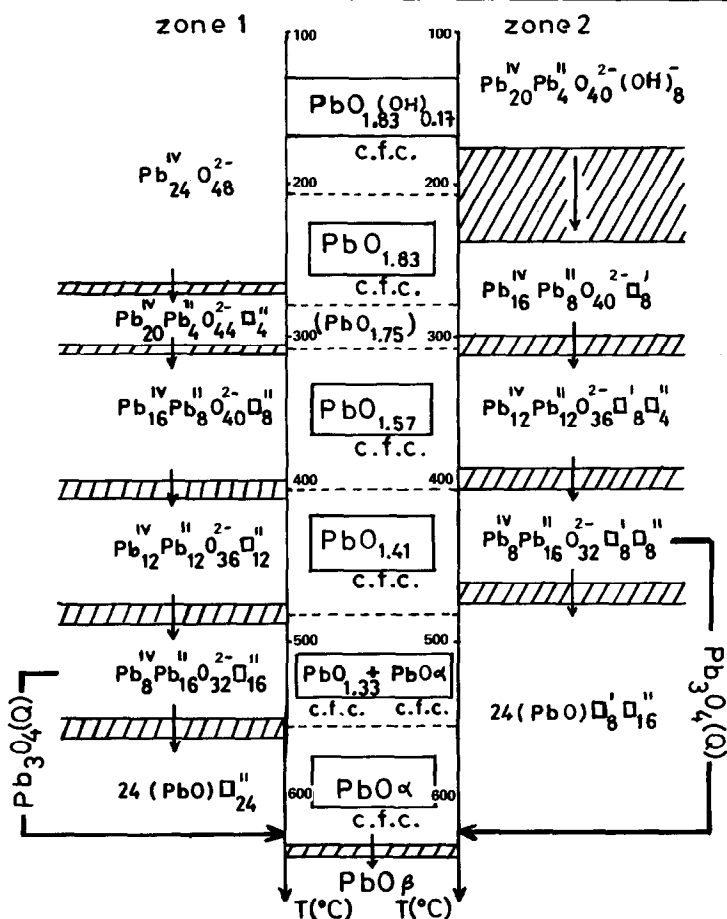
soit un mélange de zones de composition Pb₂₄O₃₆ et Pb₂₄O₃₂. On remarquera que les zones 2 ont déjà la composition du minium Pb₃O₄ mais encore l'empilement C.F.C. de départ.

Enfin au-dessus de 500°C, toutes les liaisons Pb^{IV}-O sont détruites pour donner le monoxyde Pb₂₄O₂₄ ou PbO. L'ensemble des étapes de ce processus de décomposition est représenté sur le Tableau IV. Remarquons que le minium Pb₃O₄ n'apparaît pas dans ce processus "normal."

(c) *Evolution structurale au cours de la décomposition.* Il y a donc un processus "normal" de décomposition thermique où Pb₃O₄ quadratique n'apparaît pas, et un autre processus "anormal" où la phase Pb₃O₄ (Q) peut être stabilisée. A ces deux processus sont associées des évolutions structurales différentes.

Les phases définies qui interviennent dans le processus "normal" sont: PbO_{2-α}, PbO_{1,57}, PbO_{1,41}, et PbO-α. Les empile-

TABLEAU IV
SCHÉMATISATION DU PROCESSUS DE DÉCOMPOSITION DE $\text{Pb}_{24}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$.



Note. Les températures données ont une valeur indicative. (\square' et \square'' représentent des lacunes dues au départ d'ions OH^- et O^{2-} .)

ments de plomb de leurs structures forment un réseau C.F.C. déformé. Les trois structures de $\text{PbO}_{2-\alpha}$, $\text{PbO}_{1.57}$, et $\text{PbO}-\alpha$ sont représentées sur les Figs. 5a, b, c avec les mailles pseudocubiques associées (en trait plein) et les mailles usuelles (en pointillé); les paramètres des deux mailles ainsi que la matrice de passage de l'une à l'autre sont rappelés sur le Tableau I. Pratiquement les structures de tous ces oxydes ne se différencient que par le nombre et l'arrangement des atomes d'oxygène; dans $\text{PbO}_{2-\alpha}$

et $\text{PbO}_{2-\beta}$ ces atomes ont une répartition tridimensionnelle quasi isotrope (24, 25); dans $\text{PbO}-\alpha$, par contre ils s'ordonnent bidimensionnellement pour donner une disposition plane des paires d'électrons non liées (26). Le passage des bioxydes aux monoxydes s'effectue par départ des atomes d'oxygène situés dans des plans, les paires non liées des atomes de plomb venant occuper l'espace libre; un tel modèle avait déjà été ébauché précédemment (2).

Dans la phase $\text{Pb}_3\text{O}_4(Q)$ qui n'apparaît pas

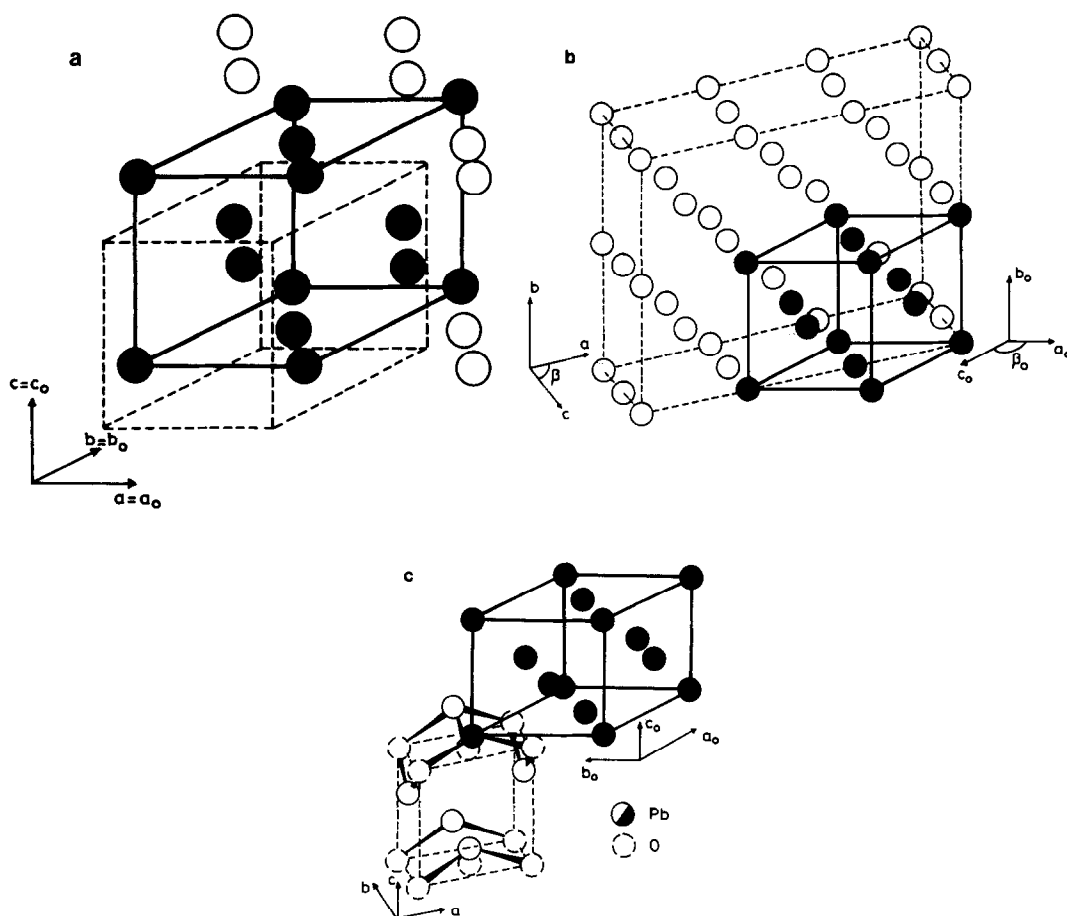


FIG. 5. Réseaux C.F.C. déformés des 3 structures connues. (a) $\text{PbO}_{2-\alpha}$. (b) $\text{PbO}_{1,57}$. (c) $\text{PbO}-\alpha$. Les mailles pseudocubiques sont représentées en traits pleins, et les mailles usuelles en pointillés.

dans le processus "normal" de décomposition, les paires d'électrons non liées des ions Pb^{II} se disposent le long de tunnels (27). De plus l'empilement des plombs de Pb_3O_4 (Q) est différent de celui des autres oxydes. L'apparition de cette phase se traduit donc par un réarrangement structural important et une enthalpie de formation élevée constatée en A.C.D. Cette différence structurale de l'oxyde Pb_3O_4 (Q) se traduit aussi par un volume molaire anormal comparé aux autres volumes molaires des oxydes de plomb. La Fig. 6 montre que le volume molaire correspondant au motif PbO_x diminue très légèrement lorsque x dé-

croît de 2 (bioxyde) à 1 (monoxyde); cette diminution n'est que très faible à cause du rôle stéréochimique de la paire d'électrons non liée qui occupe le volume libéré par l'atome d'oxygène. Il est intéressant de noter que pour les oxydes pseudocubiques, au contraire, on observe une augmentation du volume quand x diminue; cela est lié au fait que l'apparition de paires non liées supplémentaires, dans une structure donnée, quand x décrit l'intervalle [1,57–1,33], provoque une légère expansion de cette structure perpendiculairement au plan des paires non liées.

On remarque que le volume associé à la

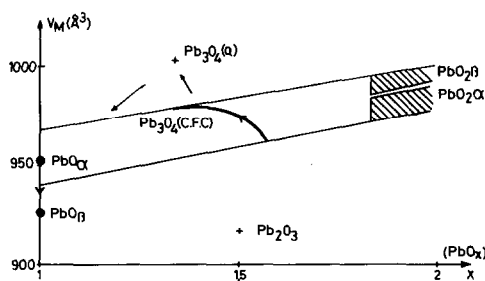


FIG. 6. Volumes molaires des oxydes de plomb rapportés à 24 groupements PbO_x en fonction de x . On remarquera la variation continue de volume pour les oxydes intermédiaires entre 1,33 et 1,57 (données de Katz (15)).

structure quadratique du minium Pb_3O_4 est nettement supérieur à celui des autres oxydes. A l'opposé, la structure de l'oxyde Pb_2O_3 est plus dense et ne peut être obtenue que sous haute pression (28). Cela explique que Pb_2O_3 n'intervient pas lors de la décomposition et que Pb_3O_4 n'apparaît que dans des circonstances particulières. Le réarrangement structural nécessaire à la transformation:

$Pb_{1,33}$ pseudocubique $\rightarrow Pb_3O_4$ quadratique

ne peut avoir lieu que si le processus est lent, soit parce que les grains sont gros (le centre des grains se décompose alors plus lentement), soit parce que la montée en température est lente. La taille des grains ne devrait par contre pas avoir d'influence sur la coexistence des zones 1 et 2; en effet celle-ci est toujours bien supérieure (de l'ordre de 300 Å de diamètre pour une surface spécifique très élevée de l'ordre de 18 m^2/g), à la taille maximum des zones protonées qui ont été observées au M.E.B. dans $PbO_{2-\alpha}$ chimique (de l'ordre de 100 Å (20)).

III. Conclusion

L'étude structurale des oxydes de plomb fait apparaître deux caractéristiques importantes:

—L'empilement pseudocubique à faces

centrées des atomes lourds des oxydes intermédiaires $PbO_{1,57}(Pb_{24}O_{38})$ et $Pb_{1,41}(Pb_{24}O_{34})$ est identique à celui des bioxydes et des monoxydes.

—Les diagrammes de diffraction de neutrons montrent que le groupe spatial de $Pb_{24}O_{38}$ est $P2_1/c$, et que par conséquent les oxygènes situés en positions générales de Wyckoff, se correspondent par quatre; résultat contradictoire avec la formule $Pb_{24}O_{38}$.

Ces deux observations nous ont conduit à décrire un modèle de décomposition conservant l'empilement des plombs, et dans lequel les oxygènes quittent la structure par groupes de quatre.

D'autre part les analyses chimiques montrent que les bioxydes peuvent se mettre sous la forme $PbO_{2-x}(OH)_x$, la quantité et la répartition des protons dépendant des conditions de formation du bioxyde. Notre modèle a donc pris en compte l'existence de ces protons. Nous avons considéré un échantillon d'origine chimique de formule $Pb_{24}O_{44}(OH)_4$ ou $PbO_{1,83}(OH)_{0,17}$, ce qui correspond à la teneur maximale en protons constatée dans la structure; les protons seraient répartis en zones riches (formule limite $Pb_{24}O_{40}(OH)_8$) juxtaposées à des zones sans protons $Pb_{24}O_{48}$. La différence de rigidité des liaisons, le départ des protons sous la forme d'eau et d'oxygène, le rôle des paires non liées d'électrons des plombs qui stabilisent la structure, montrent qu'un nombre plus important de lacunes d'oxygène doit être nécessaire pour stabiliser la structure lorsque le pourcentage de protons présents est élevé.

Ce schéma permet d'envisager la coexistence de zones plus ou moins étendues de compositions différentes lors de la décomposition; pour $PbO_{1,57}$, deux types de zones $Pb_{24}O_{36}$ et $Pb_{24}O_{40}$, compatibles avec le groupe spatial $P2_1/c$ coexistent et la composition moyenne observée est effectivement $Pb_{24}O_{38}$ ou $PbO_{1,57}$ si les deux types de zones ont la même extension. La stabilité

des deux zones est équivalente car nous avons le même nombre d'ions Pb^{II} stabilisateurs dans chaque zone; les ions Pb^{II} qui préexistent avant le départ d'eau et d'oxygène sont entourés de deux lacunes \square'' et ne participent vraisemblablement pas à la stabilité de la structure. Il est bien évident que nous avons pratiquement:

—Des zones 1 et 2 de volumes différents selon la quantité de protons.

—Des zones qui peuvent être de tailles variables (voire limitées à une maille) selon la répartition des protons.

Ce fait peut expliquer l'étendue du domaine de composition des solutions solides PbO_x - α et PbO_x - β .

De même la structure du bioxyde de départ joue un rôle; l'empilement de PbO_2 - β est assez différent de la structure de base C.F.C. (cf. Tableau I), et il n'est pas étonnant que l'on connaisse des adaptations de paramètres au cours de la décomposition (cf. Figs. 3a et b), alors que ce n'est pas le cas pour la structure de PbO_2 - α .

D'autre part, en comparant les volumes par atome de plomb, des divers oxydes, et les empilements de ces atomes de plomb, nous avons expliqué que la formation du minium Pb_3O_4 (Q) nécessite un réarrangement structural important et n'a donc lieu que lors d'un processus lent. Cela a pour conséquence que, lorsque l'échantillon étudié présente une surface spécifique variable selon les grains, nous observons un mélange de monoxyde PbO - α et de minium Pb_3O_4 sur le palier thermogravimétrique de la Fig. 4; les petits grains donnent directement PbO - α , alors que le coeur des gros grains à le temps de se transformer en minium. Cette interprétation semble clonc corroborer celle des auteurs (29) qui relie texture et non-stoechiométrie dans PbO_2 - β .²

² Ces auteurs mettent en évidence la présence d' "ions" Pb^{2+} au sein de couches minces, d'épaisseur inférieure à 500 Å.

Tous ces paramètres, présence et répartition des protons, méthode de préparation, surface spécifique, permettent de comprendre la variété des résultats obtenus dans la littérature. Il serait maintenant intéressant de définir l'influence d'éléments additionnels, en particulier de cations métalliques, sur la stabilité et les conditions de décomposition du bioxyde.

Remerciements

Nous tenons à remercier Louis Abello qui a réalisé les enregistrements thermogravimétriques à l'Université Paris XIII.

Références

1. A. BYSTROM, *Ark. Kemi Mineral. Geol. A* **20**, 11 (1945); **A** **25**, 13 (1947).
2. J. S. ANDERSON ET M. STERNS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 272 (1959).
3. G. BUTLER ET J. L. COPP, *J. Chem. Soc.* 725 (1956).
4. R. T. ANGSTADT, C. J. VENUTO, ET P. RUETCHI, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 177 (1962).
5. E. M. OTTO, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 6, 525 (1966).
6. W. B. WHITE ET R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 242 (1964).
7. D. FOUQUE, P. FOUILLOUX, P. BUSSIÈRE, D. WEIGEL, ET M. PRETTRE, *J. Chim. Phys.* **10**, 1088 (1965).
8. V. V. ALEKSANDROV ET V. V. BOLDYREV, *J. Therm. Anal.* **13**, 205 (1978).
9. P. BOHER ET P. GARNIER, *J. Solid State Chem.*, accepté pour publication (1984).
10. P. BOHER, P. GARNIER, ET J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **52**, 146 (1984).
11. J. BOUSQUET, J. M. BLANCHARD, ET B. F. MENTZEN, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 332 (1971).
12. J. R. GAVARRI, Thèse 3ème cycle, Paris, (1973).
13. J. LECIEJEWICZ ET I. PADLO, *Naturwissenschaften* **49**, 373 (1962).
14. R. WEISS, Thèse Nancy, 1959.
15. T. KATZ ET R. FAIVRE, *Bull. Soc. Chim. D* 124 (1949).
16. R. WEISS ET R. FAIVRE, *C.R. Acad. Sci.* 2513 (1957).
17. Expérience réalisée au C.S.P. Université Paris

- Nord en collaboration avec L. Abello (Lab. Chimie Physique du Solide) 93430 Villetaneuse.
18. T. KATZ, *Ann. Chim.* **5**, 12 (1950).
 19. M. I. GILLIBRAND ET B. HALLIWELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1143 (1972).
 20. P. T. MOSELEY, J. L. HUTCHINSON, ET M. BOURKE, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 876 (1982).
 21. J. A. DUISMANN ET W. F. GIAUQUE, *J. Phys. Chem.* **72**, 562 (1968).
 22. J. BOUSQUET, J. M. BLANCHARD, J. C. REMEY, ET G. PERACHON, *C.R. Acad. Sci.* **241**, 1726 (1969).
 23. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. ASTROM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
 24. J. HILL, *Mater. Res. Bull.* **17**, 769 (1982).
 25. A. SANTORO, P. ANTONIO, ET S. M. CAULDER, *J. Electrochem. Soc.* **7**, 1451 (1983).
 26. J. LECIEJEWICZ, *Acta Crystallogr.* **14**, 66 (1961).
 27. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **13**, 252 (1975).
 28. J. BOUVAIST ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr. Sect. A* **26**, 501 (1970).
 29. K. D. NAEGELE ET W. J. PLIETH, *Electrochim. Acta* **25**, 241 (1980).