



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : S.T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

## Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par Jean-Philippe RAPIN

**Synthèse et étude cristallographique de quelques aluminates  
et ferrites calciques hydratés de formule  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$   
avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4, \frac{1}{2} \text{CO}_3, \frac{1}{2} \text{CrO}_4$  et  $\frac{1}{2} \text{SO}_4$   
et  $\text{M} = \text{Al}$  et  $\text{Fe}$ .**

Soutenue publiquement le 3 juillet 2001 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. DRILLON	Directeur de recherche, Université de Strasbourg
Rapporteurs :	J-P. BESSE F. KUBEL	Directeur de recherche, Université de Clermont-Fd2 Professeur, Technische Universität Wien (Autriche)
Examineurs :	M. FRANÇOIS N. JOUINI J. STEINMETZ A. WALCARIUS	Maître de conférences, UHP Nancy 1 Maître de conférences, Université Paris 7 Professeur, UHP Nancy 1 Chargé de recherche, UHP Nancy 1

A Caroline.

A mes parents.

"Sciences sans conscience n'est que ruine de l'âme." (Rabelais).

## Remerciements.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1, sous la direction du Professeur Jean Steinmetz et de Michel François, Maître de conférences.

Je commencerai par remercier Michel François de m'avoir encadré tout au long de ma thèse, de m'avoir enseigné la cristallographie et de m'avoir transmis son savoir-faire. Ensuite je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Jean Steinmetz pour tous ses conseils avisés et pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience.

Je remercie également tous les membres de mon jury qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur Drillon qui a accepté de présider, Messieurs Besse et Kubel qui ont accepté d'être rapporteurs et Messieurs Jouini et Walcarius qui ont accepté d'être examinateurs.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres permanents du laboratoire et des services de micro-analyses, pour leur efficacité et leur disponibilité.

Je remercie tous les collègues thésards pour les sorties 'cafet' avec parties de baby-foot et demi-pression. Je leur souhaite à tous une bonne fin de thèse et plein de bonnes choses pour la suite.

Je ne peux oublier mes parents j'espère que vous êtes fiers de moi, grands-parents mamie et pépère Marcel, et toute ma famille ainsi que tous les habitants de Girovillers mon village natal, notamment Hervé chez qui le vin gris coule à flots, ce puissant breuvage source d'un moral en béton. Je remercie aussi tous mes copains d'ici et d'ailleurs pour les sorties du samedi soir et parfois même la semaine (avec la Cép').

Enfin, la personne sans qui je n'aurai jamais pu faire tout cela (je pense que je n'aurai pas même encore commencé), qui a su me motiver, me pousser, me tirer, je veux bien sur parler de Caroline, ma petite femme, cette thèse tu l'as vécue avec moi, c'était comme une grossesse de trois ans, suivie d'un accouchement au forceps mais grâce à toi c'est un beau bébé, merci de tout ce que tu as fait pour moi.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

## Sommaire.

## Sommaire.

Introduction générale. ....	page 2
Chapitre un : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation. ...	page 5
Description générale des phases AFm. ....	page 26
Chapitre deux : Etude de la transition structurale dans le sel de Friedel ou AFm-Cl. ....	page 29
Chapitre trois : Les autres aluminates calciques halogénés AFm-Br, AFm-(Cl <sub>1-x</sub> , Br <sub>x</sub> ) et AFm-I. ....	page 59
Chapitre quatre : Détermination voltampérométrique des iodures utilisant la capacité d'échangeurs d'ions du sel de Friedel.....	page 109
Chapitre cinq : Etude de quatre aluminates calciques. ....	page 128
Chapitre six : Les phases AFm au fer. ....	page 152
Références bibliographiques.....	page 172
Conclusion générale. ....	page 176

## Introduction générale.

## Introduction générale.

Les résultats présentés dans ce mémoire proviennent de recherches menées au Laboratoire de Chimie du Solide Minérale, de l'Université Henri Poincaré de Nancy, sous la direction de M. François et de J. Steinmetz. Le sujet développé dans ce mémoire concerne l'étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites calciques hydratés de formule  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4, \text{ClO}_4, \frac{1}{2} \text{CrO}_4, \frac{1}{2} \text{CO}_3$  et  $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ , ainsi que l'étude électrochimique de la phase de Friedel ( $\text{X}=\text{Cl}$  et  $\text{M}=\text{Al}$ ), susceptible de détecter des traces d'iodures. L'étude de ces composés, communément appelés phases AFm par les cimentiers, a été motivée par plusieurs raisons.

Ce sont tout d'abord des raisons d'ordre général. Ce travail est la continuité d'une activité cimentière menée depuis plusieurs années au laboratoire. C'est la suite logique de la thèse de G. Renaudin, soutenue en 1998, dans laquelle la synthèse par voie hydrothermale de quelques représentants de cette famille avait été mise en œuvre et leurs structures élucidées. De tels matériaux font partie par ailleurs d'une grande famille de composés dénommés Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) possédant un potentiel d'application important. En effet, les phases HDL sont, en raison de leur structures cristallographiques (feuillets rigides, chargés positivement et bâtis à partir de deux hydroxydes métalliques distincts, entre lesquels des espèces anioniques les plus diverses peuvent être insérées), et des modifications qu'ils peuvent subir (ce dernier point laisse place à l'imagination du chimiste), susceptibles d'être utilisées dans de nombreux domaines : la catalyse hétérogène, l'échange et la séparation d'espèces en solution, l'optique, le magnétisme, la conductivité ionique...etc.

Ce sont enfin des raisons plus précises. Bien que ces composés soient connus depuis fort longtemps (certains d'entre eux sont d'ailleurs des composés naturels comme l'hydrocalumite), la littérature les concernant manque singulièrement de données cristallographiques de qualité. Si leur structure moyenne est connue et peut être décrite dans les termes très simples évoqués plus haut, leurs structures exactes restent à déterminer. Ce travail a donc pour objectif premier de compléter l'étude cristallographique de ces matériaux par des données cristallographiques aussi fines que possibles. L'objectif à plus long terme dans la continuité de ce travail, est de proposer des clés pour la synthèse de nouveaux composés dans lesquels les cations divalents et trivalents des feuillets rigides seraient ordonnés.

Le mémoire a été structuré de la façon suivante :

Dans le chapitre un sont décrites les différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées. Il faut en premier lieu mentionner la synthèse hydrothermale et la diffraction des rayons X (par utilisation du rayonnement synchrotron notamment), l'analyse thermique (AED, ATG), ensuite la micro spectrométrie Raman, l'EXAFS, la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques.

Entre les chapitres un et deux, une description cristallographique générale des phases AFm, commune à tous les composés étudiés est donnée, de façon à mettre, par la suite, uniquement l'accent sur les particularités de chacune des structures étudiées.

Les chapitres deux et trois détaillent les transformations cristallographiques des phases apparentées au sel de Friedel, de composition  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{X}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  et la solution solide  $\text{X} = \text{Cl} + \text{Br}$ , en fonction de la température. En effet, toutes ces phases présentent une transition structurale à une température  $T_s$  qui dépend de la nature de l'halogénure inséré. Les résultats, obtenus notamment par diffraction du rayonnement synchrotron, permettent de comprendre l'origine de cette transition, finalement sans équivalent dans les HDL.

Le chapitre quatre montre que la phase de Friedel au chlorure, AFm-Cl, peut être utilisée dans une électrode modifiée à pâte de carbone pour détecter les ions iodures à de très faibles concentrations.

Le chapitre cinq présente une étude des propriétés cristallographiques et cristallographiques de quatre aluminates calciques : les deux premiers ont en commun l'anion  $\text{Cl}^-$  auquel est associé un deuxième anion, soit  $\text{SO}_4^{2-}$ , soit  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les deux autres aluminates étudiés contiennent dans leur interfeuillet les anions tétraédriques  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{ClO}_4^-$ .

Le chapitre six expose enfin des résultats de diffraction des rayons X (LURE), de spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et des mesures préliminaires d'EXAFS (LURE) sur le ferrite de calcium chloruré  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

## Chapitre un :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation.

<b>CHAPITRE UN : METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION.</b>	<b>7</b>
<b>I-1. Synthèse des phases AFm.</b>	<b>7</b>
I-1.1. Synthèse par mélange des poudres ( <i>MP</i> ).	7
I-1.2. Synthèse hydrothermale ( <i>SH</i> ).	8
I-1.3. Synthèse par coprécipitation ( <i>Cop</i> ).	11
<b>I-2. Techniques de caractérisation.</b>	<b>14</b>
I-2.1. Méthodes radiocristallographiques.	14
I-2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre.	14
I-2.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.	16
I-2.2. Méthodes spectroscopiques.	20
I-2.2.1. Spectroscopie Raman.	20
I-2.2.2. Spectrométrie Mössbauer.	21
I-2.2.3. Analyse EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure).	22
I-2.3. Méthodes microscopiques.	23
I-2.3.1. Microscope électronique à Balayage (MEB).	23
I-2.3.2. Microsonde électronique de Castaing.	23
I-2.3.3. Microscope optique en lumière polarisée.	23
I-2.4. Méthodes d'analyses thermiques.	24
I-2.4.1. Analyse enthalpique différentielle (AED).	24
I-2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).	24
I-2.5. Mesures magnétiques.	25

# Chapitre un : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation.

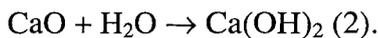
## I-1. SYNTHÈSE DES PHASES AFM.

### I-1.1. Synthèse par mélange des poudres (MP).

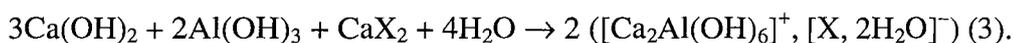
Il s'agit d'une des voies de synthèse les plus couramment citées dans la littérature pour l'obtention des aluminates calciques, [FEI51, SCH57, AHM68, ROB68, KUZ70, SCH74]. Pour synthétiser les phases AFm de type  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{X}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , où X est un anion monovalent ou un demi-anion bivalent, les réactifs de départ sont :

- La chaux, CaO issue de la calcination de la calcite à 950°C (1) :  
$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \quad (1),$$
- La bayérite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  issue d'une précipitation fraîche réalisée au laboratoire selon la méthode décrite par G. Renaudin [REN98],
- Un sel de calcium contenant l'anion  $\text{X}^-$ ,  $\text{CaX}_2$  produit commercial (Merck, Aldrich).

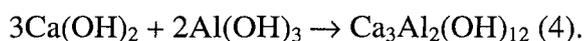
Les poudres de CaO,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{CaX}_2$  sont pesées en quantités stœchiométriques 3 / 2 / 1 et introduites sans être mélangées en boîte à gants pour être isolées du  $\text{CO}_2$  de l'air. Le taux d'hygrométrie dans l'enceinte de la boîte à gants est de l'ordre de 85%. Les produits sont ainsi laissés pendant 24 heures, période durant laquelle la chaux vive s'hydrate (2) :



Après cette période, les poudres sont mélangées avec un excès d'eau distillée bouillie (pour éliminer les carbonates), puis refroidie rapidement (trempe dans de la glace pillée). L'ensemble est alors placé sous agitation magnétique permanente ; la synthèse débute (3) :



Il est nécessaire que la température de l'ensemble soit maintenue à 25°C afin d'éviter la formation irréversible de la katoïte qui est un hydrate cubique stable (4) :



La synthèse des poudres pouvant durer plusieurs mois, il est donc indispensable de vérifier l'évolution de la réaction (3).

Remarques :

- Il est nécessaire de laisser la chaux vive s'éteindre sans la mélanger au autres réactifs (réaction 2), car cette réaction étant exothermique, la chaleur dégagée engendrerait la formation de katoïte (réaction 4),
- Il est également très important de réaliser ces expériences en boîte à gants dans laquelle circule un flux d'azote, car les aluminates calciques sont très réactifs vis-à-vis du CO<sub>2</sub> de l'air qui entraîne la formation de monocarboaluminate  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[(\text{CO}_3)_{0,5} 3\text{H}_2\text{O}]^-$ ,
- L'humidité relative de l'enceinte de synthèse joue un rôle majeur car elle influence la teneur en molécules d'eau des aluminates calciques. Il est nécessaire qu'elle soit élevée pour obtenir les produits escomptés,
- Toutes les synthèses par la méthode *MP* sont réalisées dans des bouteilles en polyéthylène (PET), car les mélanges formés sont des solutions alcalines saturées en chaux, susceptibles d'attaquer chimiquement des béchers en silice.

### **I-1.2. Synthèse hydrothermale (*SH*).**

Il s'agit de la voie de synthèse qui permet l'obtention de cristaux de taille suffisante pour des études cristallographiques par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette méthode a été utilisée pour les aluminates calciques. Le principe repose sur la mise en capsule scellée des poudres initiales avec des conditions de pression élevées (2000 bars) et des conditions de températures douces (120°C). Ces paramètres de synthèse ont été définis au cours des travaux de thèse de G. Renaudin [REN98].

La réalisation de la synthèse *SH* se passe en plusieurs étapes :

Préparation des produits de départs : comme pour la voie *MP*, les réactifs initiaux sont la chaux, la bayérite et un sel de calcium pris en quantités stœchiométriques et préparés au laboratoire.

La capsule en argent : il s'agit d'une feuille d'argent roulée et soudée. Les tubes creux résultant ont une longueur d'environ 1 m et des diamètres extérieur et intérieur de 5,25 et 5 mm respectivement ; ils sont coupés à 10 cm pour réaliser les capsules.

Soudure du fond de la capsule : cette soudure est réalisée grâce à un poste à souder à arc électrique fabriqué au laboratoire. La capsule doit être complètement étanche afin d'éviter tout problème de pollution extérieure. Pour ce faire, une extrémité de la capsule est écrasée à l'aide d'une presse afin que les rebords soient le plus intimement rapprochés. Ensuite, la soudure à arc est réalisée sous un flux d'argon, pour éviter que l'argent fondu ne réagisse avec l'oxygène pour former un oxyde poreux.

Mise en capsule des réactifs initiaux (figure I-1.a) : la capsule est ensuite remplie par les réactifs initiaux (chaux, bayérite et sel de calcium), préalablement mélangés et de l'eau distillée, bouillie et refroidie. L'eau est d'abord injectée dans la capsule, environ 800 mg, puis le mélange des poudres, soit environ 400 mg, de façon à avoir un rapport des masses solide sur liquide de 0,5. La capsule ainsi préparée est remplie aux deux tiers environ.

Soudure du capot de la capsule (figure I-1.b) : il s'agit de la même étape que pour souder le fond, avec cette fois un système de refroidissement de la capsule afin de proscrire toute élévation de température du mélange, due à l'arc électrique, qui entraînerait la formation de katoïte. Le froid est appliqué sur la capsule par un flux d'azote gazeux préalablement refroidi par un bain d'azote liquide. L'étanchéité de la capsule est vérifiée à la loupe binoculaire. Une autre méthode consisterait à mettre la capsule à l'étuve à 120°C, et à vérifier qu'elle ne perd pas de masse. Cette procédure entraînerait toutefois la formation de katoïte.

Mise en bombe (figure I-1.c) : la capsule est ensuite insérée dans une bombe hydrothermale, qui est une chambre cylindrique de métal résistant aux très hautes pressions. La capsule est mise en tenant le capot et en insérant le fond en premier. C'est à l'intérieur de cette bombe que l'on applique la pression par un fluide constitué d'un mélange d'huile et d'eau. Il est très important d'appliquer d'abord la pression avant de mettre la bombe au four, toujours pour éviter la formation de katoïte.

Mise au four (figure I-1.d) : la bombe est ensuite disposée dans un four horizontal, de façon à ce que le fond de la capsule soit au centre du four ; cette zone sera la zone chaude de la capsule. L'autre extrémité sera appelée zone froide car la longueur de la capsule (10 cm) est suffisamment grande pour créer un gradient thermique (de l'ordre de quelques degrés). Ce gradient de température est nécessaire pour la germination des cristaux et c'est dans la zone froide qu'ils se forment préférentiellement.

Conditions de synthèse : de nombreux essais ont été nécessaires pour déterminer les conditions optimales de synthèse, et il s'est avéré qu'une pression de 2000 bars et une température de 120°C semblaient les mieux adaptées. La montée en température se fait à la vitesse d'environ 1°C/min et la pression initiale appliquée est d'environ 1980 bars. A 120°C, la pression est ajustée à 2000 bars et elle est appliquée de façon isostatique. Une durée minimale de un mois est nécessaire.

Fin de synthèse : la bombe est d'abord refroidie avant d'être dépressurisée. Elle est ensuite ouverte et stockée en boîte à gants sous atmosphère d'azote et humide, ou au dessiccateur, selon la stabilité du produit formé.

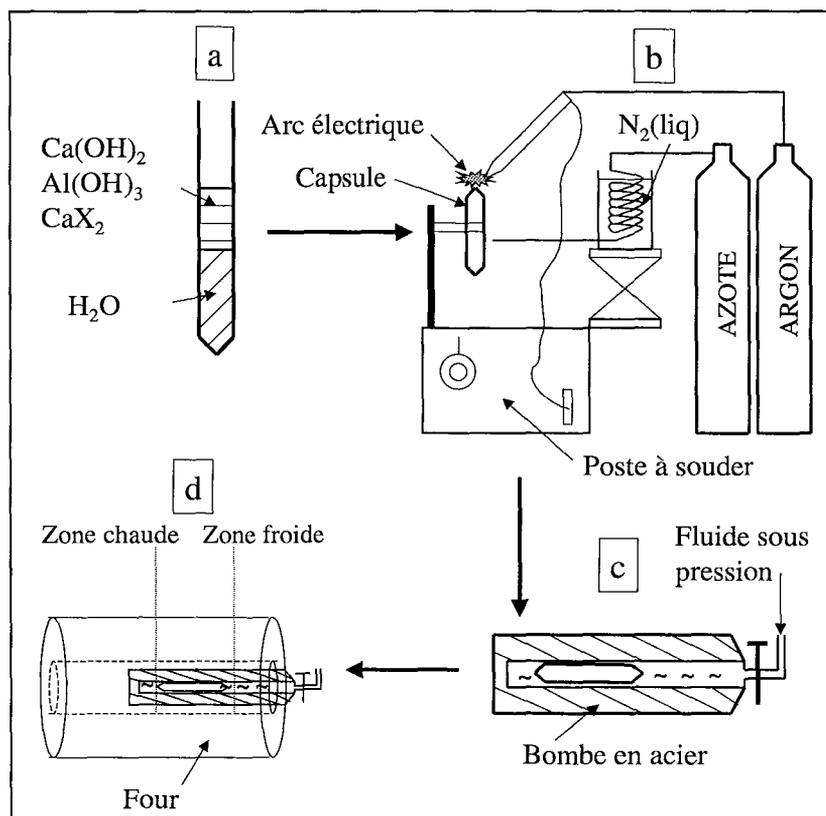


Figure I-1 : Schéma de la synthèse hydrothermale.

### **I-1.3. Synthèse par coprécipitation (Cop).**

C'est la méthode utilisée pour la synthèse des AFm au fer : les ferrites calciques. Le principe repose sur la mise en solution des cations ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans un milieu contenant le contre-anion désiré ( $\text{Cl}^-$ ), et sur l'alcalinisation du milieu par de la soude. L'augmentation du pH de la solution entraîne d'abord la précipitation du cation trivalent puis celle du cation divalent en formant alors un gel amorphe emprisonnant le contre-anion qui assure l'électroneutralité du composé. Ce gel, appelé coprécipité, est immédiatement mis en boîte à gants dans la solution et laissé « vieillir », pour qu'il termine sa formation et devienne mieux cristallisé.

Une méthode voisine, décrite par S. Myata en 1975 [MYA75], consiste à faire coprécipiter les cations dans un réacteur contenant une solution à pH constant. Ce dernier type de synthèse est très utilisé pour la formation d'hydroxyde double lamellaire contenant le zinc, le cobalt ou le magnésium comme cation divalent et le chrome, le fer ou l'aluminium comme cation trivalent [ENN2000, KHA2001, ROU99, FUD98 et BOC98]. Elle nécessite toutefois un équipement adapté.

Toutes les solutions aqueuses utilisées sont préparées avec de l'eau doublement désionisée pour s'affranchir des problèmes liés aux carbonates. Lors des premiers essais, la solution de départ utilisée est HCl 1 M. Les réactifs y sont introduits en quantité stœchiométrique (deux fois plus de calcium que d'aluminium) et sont sous la forme de sels chlorurés :  $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ . Le dosage est effectué avec NaOH 1 M.

Les dosages sont réalisées avec environ 15 ml de solution et une fois en boîte à gants, la couleur du coprécipité obtenu doit rapidement devenir d'un blanc-ôcre, comme décrit dans la littérature [KUZ70 et ROG77]. Si le gel se présente sous une couleur orange ou rouge, le coprécipité obtenu est donc pollué par des hydroxydes de fer.

Le dosage est réalisé par ajouts successifs de soude par l'intermédiaire d'un titrateur automatique de type Metrohm-Titrinet (figure I-2). Les volumes de soude ajoutés sont constants (0,5 ml). Avant chaque ajout de soude supplémentaire, la méthode utilisée requiert que le pH soit stable.

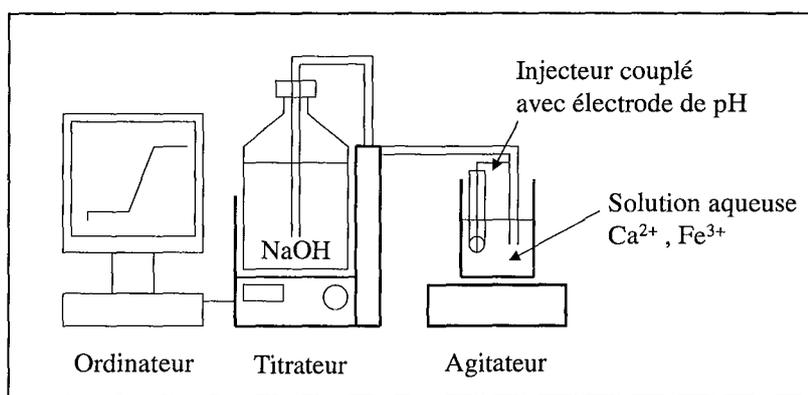


Figure I-2 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la coprécipitation.

Lors du dosage, la variation du pH de la solution en fonction du volume de soude versée montre que la réaction se déroule en deux étapes (figure I-3).

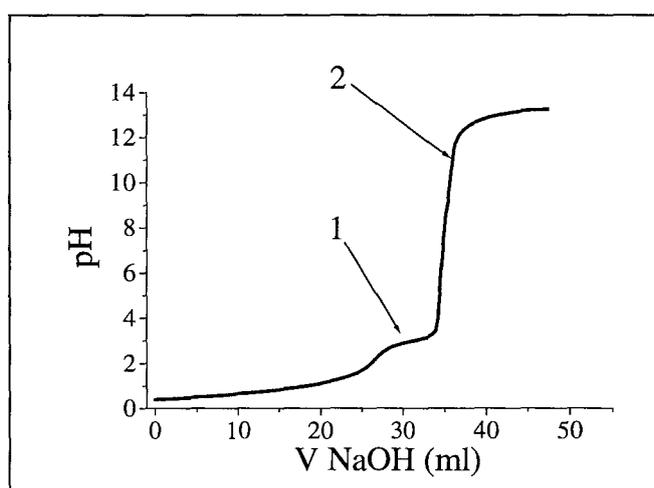


Figure I-3 : Suivi du pH lors de la coprécipitation des espèces  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

L'allure de la courbe est en accord avec les résultats de J. Boclair [BOC98], qui propose des mécanismes de coprécipitation en deux étapes, relatives à la solubilité respective des cations divalents et trivalents en fonction du pH.

En effet, les diagrammes de Pourbaix [POU63] du fer et du calcium (figure I-4) montrent l'apparition, dans le cas du fer, de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  à des pH de 3 à 4. Au cours de la réaction, la solution qui est jaune orange au départ, par suite de la présence des ions ferriques, devient rouge lors du premier saut de pH (1). Cette transformation s'explique donc par la formation d'un (oxo)-hydroxyde de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le deuxième saut de pH (2) correspond au début de la formation du coprécipité. Le calcium précipite en formant un gel avec l'hydroxyde de fer. Ce coprécipité est alors de couleur orange alors que le produit attendu doit être blanc, ce qui signifie que la réaction n'est pas terminée car elle est hors équilibre (vitesse trop rapide). Cependant il est nécessaire d'effectuer la coprécipitation rapidement pour s'affranchir des carbonates de l'air. Ensuite la solution finale est introduite en boîte à gants et mise sous agitation.

L'équation globale de la réaction peut s'écrire :

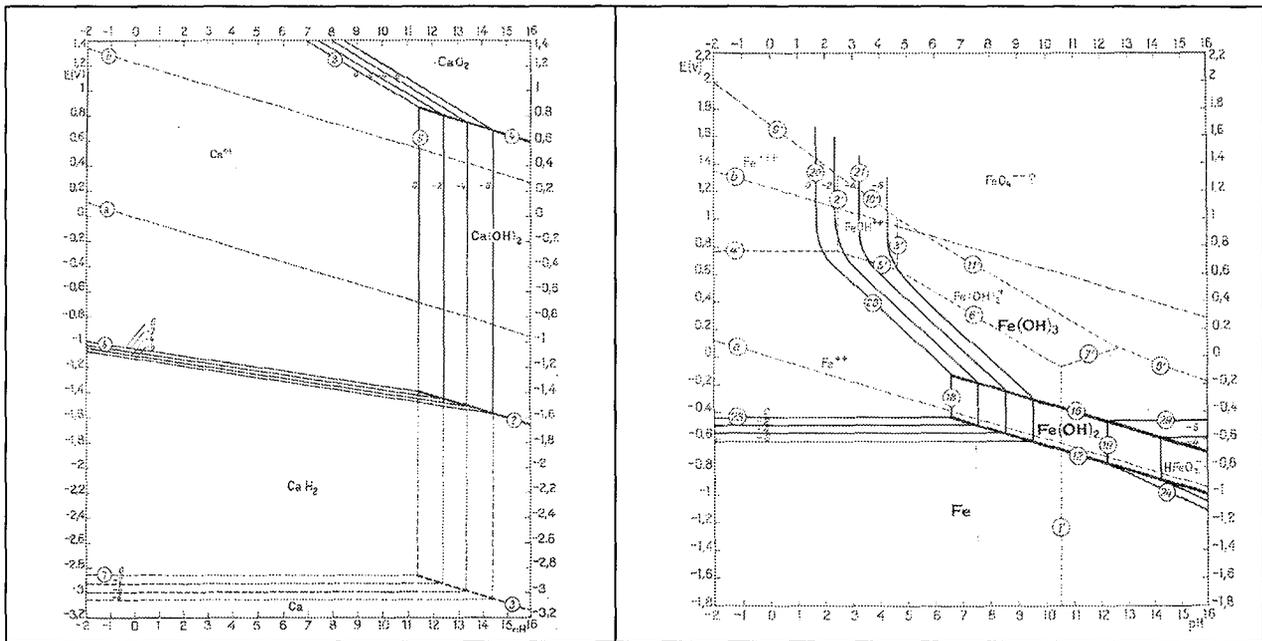


Figure I-4 : Diagrammes potentiel-pH du calcium et du fer dans l'eau à 25°C.

Un fois en boîte à gants, les gels obtenus sont « vieillis » pendant une semaine sous agitation. Ils deviennent rapidement blanc-ôcre (1 heure). Cette étape permet aux échantillons d'obtenir une cristallinité suffisante pour qu'ils soient exploités par diffraction des rayons X sur poudre. Dans ce cas, les produits sont filtrés et lavés avec NaOH 0,1 M. Le lavage avec la soude possède deux avantages ; d'une part, il permet de ne pas détruire notre composé au profit d'hydroxydes ferriques comme cela serait le cas en utilisant de l'eau et d'autre part, les rinçages successifs éliminent les traces de NaCl qui se forme lors de la coprécipitation (réaction 5).

Après cette étape de lavage, le produit obtenu est mis au dessiccateur pour être séché et rendu pulvérulent.

## **I-2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.**

### **I-2.1. Méthodes radiocristallographiques.**

#### **I-2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre.**

Cette technique a été largement utilisée pour l'identification des produits, ainsi que pour la détermination des paramètres grâce aux sources classiques à rayons X disponibles au laboratoire. De plus, la résolution structurale a également pu être menée à bien sur quelques produits, en utilisant le rayonnement synchrotron du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay sur la ligne DW22 en collaboration avec E. Elkaïm.

Le laboratoire dispose de différents instruments pour la diffraction sur poudre.

#### **Diffractomètre Huber G645 (Université de Genève).**

De géométrie Guinier par transmission asymétrique, ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur et d'une anticathode au cuivre  $K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$ . l'échantillon est placé entre deux feuilles de mylar et un vide est appliqué. La particularité de ce diffractomètre réside dans le fait de pouvoir travailler à des températures voisine de l'hélium liquide grâce au système Cryodyne 22C de cryocooler [IHR82].

#### **Diffractomètre Philips X'Pert pro.**

De géométrie Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$ , ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre, rayonnement  $K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$ . De conception récente, le Philips X'Pert permet d'avoir une bonne résolution, idéale pour la détermination des paramètres de maille. La poudre est placée directement sur un porte-échantillon tournant disposé verticalement. Ce diffractomètre permet de travailler à des températures allant de l'azote liquide à 1250°C, grâce aux chambres TTK450 et HTK1250. L'atmosphère de la chambre ainsi que la pression peuvent également être contrôlées. Le traitement des données se fait à l'aide du logiciel Diffrac-AT [CAU88] ou directement par le programme Fullprof [ROD93 et ROD98].

#### **Diffractomètre Inel CPS 120.**

Ce diffractomètre est équipé d'un détecteur courbe qui permet l'acquisition de l'ensemble du diffractogramme en même temps et d'une anticathode de cobalt, rayonnement  $K\alpha_1 =$

1,78897Å. La géométrie est cette fois de type Debye-Scherrer avec focalisation à l'infini. La mise en place rapide des échantillons et l'acquisition informatique directe, font de ce diffractomètre un outil précieux pour la reconnaissance des phases. L'utilisation d'un standard interne est recommandée, afin de corriger les décalages non linéaires systématiques en angle de Bragg. La poudre est dispersée sur une surface adhésive disposée dans le porte-échantillon, en position horizontale. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire de l'interface Diffractinel [INE89]. Elles sont ensuite traitées par Diffrac-AT [CAU88].

### La chambre de Guinier.

Les chambres utilisées au laboratoires sont équipées de radiations au cuivre ( $K\alpha_1 = 1,54056\text{Å}$ ), pour l'une et au cobalt ( $K\alpha_1 = 1,78897\text{Å}$ ), pour l'autre ; elles sont équipées de générateurs Enraf Nonius. Les chambres ont le rayon classique de  $180/\pi$  mm soit environ 57,3 mm. L'échantillon est placé sur une surface adhésive transparente car la diffraction se fait en transmission. La longueur du film utilisée est de 176 mm, pour une largeur de 35 mm. Les films réalisés sont scannés par un densitomètre optique type LS20 [JOH1980] puis traités par le programme Scanpi [MAL73]. Les phases sont ensuite identifiées par le programme Diffrac-AT [CAU88] et l'affinement des paramètres de maille est conduit par le programme UFIT [EVA92].

### Programmes informatiques pour la DRX sur poudre.

- *Diffrac-AT* [CAU88], utile pour la visualisation des diffractogrammes, permet notamment la recherche des phases présentes en faisant appel à la base de données PDF. La calibration des clichés et la recherche des pics avant traitement par UFIT constituent d'autres facilités de ce programme.
- *Scanpi* [MAL73] traite les fichiers provenant du densitomètre optique.
- *UFIT* [EVA92] réalise l'affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés. La position observée des pics de Bragg déterminés par Diffrac-AT est comparée et ajustée à la position théorique calculée par le programme. Les facteurs de confiance régissant l'affinement sont :

$$D = \Sigma \sqrt{\Delta(2\theta)} / n_{hkl}.$$

$$R = (\Sigma(2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}})^2) / (n_{hkl} - n_{\text{var}})$$

➤ *Fullprof [ROD93 et ROD98]*, programme d'analyse par la méthode Rietveld des diffractogrammes, permet l'affinement des positions atomiques. Les facteurs de confiance

sont :

$$R_p = 100 \times \left[ \frac{\sum_i |Y_{obs_i} - Y_{calc_i}|}{\sum_i |Y_{obs_i}|} \right]$$

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (Y_{obs_i})^2}}$$

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (Y_{obs_i})^2}}$$

$$R_{Bragg} = 100 \times \left[ \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|}{\sum_i |I_{obs_i}|} \right]$$

$i$  est le nombre de points du diffractogramme.

$Y_{obs}$  et  $Y_{calc}$  sont les intensités observées et calculées pour chaque point  $i$  du diffractogramme.

$N-P+C$  est le nombre de degré de liberté,  $N$  est le nombre d'observations,  $P$  le nombre de paramètres ajustés et  $C$  le nombre de contraintes.

$I_{obs}$  et  $I_{calc}$  sont les intensités intégrées observées et calculées.

### **I-2.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.**

Les poudres issues de la zone froide de la capsule sont observées à la loupe binoculaire. Les cristaux ne présentant pas de défauts optiques et ayant la « forme attendue » (hexagonale), sont isolées et nettoyées à l'aide d'huile d'immersion Merck. Ces cristaux sont ensuite délicatement collés sur des tiges en silice avec de l'araldite à prise rapide. Les tiges sont elles-mêmes collées sur des douilles en laiton (figure I-5).

Ainsi préparés, les cristaux sont soumis à des expériences de diffraction des rayons X préliminaires pour vérifier qu'ils sont monocristallins, avant d'être contraints au diffractomètre automatique à une collecte d'intensités.

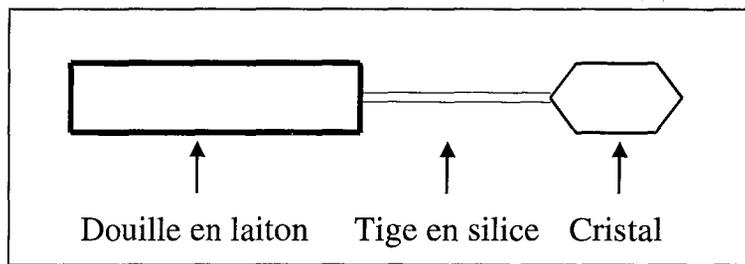


Figure I-5 : Schéma d'un cristal préparé pour des expériences de DRX.

### Méthodes préliminaires :

#### **Méthode de Laué.**

Cette technique permet de vérifier que les cristaux collés sont monocristallins. La caméra est de type Nonius-Delf avec une anticathode au cuivre. Les cristaux qui ont une forme de plaquettes, sont placés perpendiculairement au faisceau de rayons X et sont immobiles. La plaque photo, rigide elle aussi, a pour dimension  $130 \times 130$  mm et est située à 30 mm du cristal. La durée d'exposition est inversement proportionnelle à la taille du cristal et varie généralement entre 6 et 24 heures.

Si le cristal est monocristallin, les taches observées sont uniques, par contre s'il est maclé, les taches sont multiples.

#### **Méthode du cristal tournant.**

Le rayonnement provient d'un générateur équipé d'une anticathode en cobalt. Dans ce cas également, le cristal est perpendiculaire au faisceau de rayons X et il effectue en plus une oscillation de  $\pm 15^\circ$ . Le film est placé dans une chambre de diamètre classique 57,3 mm. La durée d'expérience est d'environ 12 heures.

#### **Méthode de la chambre de Weissenberg.**

Le montage est le même que pour le cristal tournant mais un mouvement de translation de la chambre est en plus appliqué, mouvement de celui de rotation du cristal. La chambre se déplace de 1 mm lorsque le cristal effectue une rotation de  $+2^\circ$ .

### Collecte d'intensités.

Le cristal est placé au centre du faisceau de rayons X. Les radiations utilisées sont principalement celle du molybdène ( $K\alpha = 0,71070\text{\AA}$ ) et de l'argent ( $K\alpha = 0,56050\text{\AA}$ ), avec un monochromateur en graphite. Les deux diffractomètres automatiques utilisés au cours de nos investigations sont de type Nonius CCD et Nonius CAD4. Ces deux appareils permettent de déterminer la maille du cristal et d'effectuer une collecte d'intensités. Ils ont cependant des « routines » différentes.

### **Diffractomètre automatique Nonius type CAD4.**

La maille est déterminée à la suite d'une recherche aléatoire de vingt-cinq réflexions dans le réseau réciproque et de leurs indexations dans plusieurs symétries avec des facteurs de mérite associés. L'utilisateur choisit l'option lui convenant le mieux et le diffractomètre effectue alors un affinement de la maille.

La collecte d'intensités est effectuée ensuite en mesurant successivement l'intensité de chaque réflexion une à une.

### **Diffractomètre automatique Nonius couplé à une caméra CCD.**

Sur ce diffractomètre, la recherche de la maille est différente. Grâce à la caméra CCD, le diffractomètre ne collecte pas des réflexions une à une mais il enregistre des images contenant plusieurs réflexions. Le temps d'exposition des images est d'environ trente secondes pendant lesquelles le cristal effectue une rotation de un degré suivant une direction du diffractomètre. Dix images sont collectées et le programme propose plusieurs indexations avec des facteurs de mérite correspondants comme dans le cas du CAD-4.

La collecte des intensités est réalisée image par image en faisant pivoter le cristal. Cette technique permet un gain de temps considérable en comparaison avec le CAD4 ; en effet une collecte ne dure guère plus de 12 heures, alors qu'elle peut durer plusieurs jours dans l'autre cas.

### **Programmes informatiques pour la DRX sur monocristal.**

➤ *DREAR [BLE87 et BLE95]* est une suite de programmes utilisés pour la réduction des intensités collectées et permettant d'obtenir les facteurs de structures :

REFPK : extraction des intensités à partir des profils de réflexions,

SCALE3 : ajustement des intensités avec les variations observées des réflexions standards, au cours de la collecte,

BGPL : programme permettant de corriger les effets de Lorentz et de polarisation,

SORTAV : programme moyennant les réflexions équivalentes.

La cohérence de cette suite de programme est définie par le facteur  $R_{int}$

$$R_{int} = \frac{\sum (I_n - \bar{I})}{\sum_n (I_n)} . \text{ Avec } n \text{ le nombre de réflexions d'intensité } I \text{ et } \bar{I} \text{ l'intensité}$$

moyenne calculée pour les réflexions équivalentes.

- *SIR* [ALT94] permet la résolution structurale par les méthodes directes. La qualité de cette résolution est définie par le paramètre R.

$$R = \frac{\sum (Fobs_n - Fcalc_n)}{\sum_n (Fobs_n)} \text{ avec } n \text{ le nombre de réflexions et } Fobs \text{ et } Fcalc \text{ les facteurs de}$$

structures observés et calculés.

- *SHELX97* [SHE97], affine les positions atomiques par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de confiance sont définis comme suit :

$$R1 = \frac{\sum (Fobs_n - Fcalc_n)}{\sum_n (Fobs_n)} .$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (Fobs_n - Fcalc_n)^2}{\sum_n w_n (Fobs_n)^2}}$$

$$\text{Goof (Goodness of fit)} = S = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (Fobs_n - Fcalc_n)^2}{(n - p)}}$$

Pour ces trois formules, n est le nombre de réflexions, p le nombre de paramètres et Fobs et Fcalc les facteurs de structure observés et calculés. Le facteur de pondération w est défini par  $w^{-1} = \sigma^2(\text{Fobs}) + (g(\text{Fobs}))^2$  où  $\sigma$  est la déviation standard de Fobs et g une fonction empirique.

## I-2.2. Méthodes spectroscopiques.

### I-2.2.1. Spectroscopie Raman.

Cette technique permet l'observation des états vibrationnels d'une molécule [DEB95] et fournit ainsi des informations concernant l'agencement des atomes et des groupements atomiques dans un composé.

La diffusion Raman résulte de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et une molécule ; lors de cette interaction, l'énergie vibrationnelle de la molécule passe d'un niveau  $\nu_i$  (initial) à un niveau  $\nu_e$  (excité), supérieur en énergie, puis redescend à un niveau  $\nu_f$  (final) (figure I-6). Trois cas de figures peuvent se présenter :

- $\nu_f = \nu_i$  , c'est le cas le plus fréquent, il s'agit de la diffusion Rayleigh.
- $\nu_f = \nu_v$  (niveau vibrationnel), c'est la diffusion Raman Stokes.
- $\nu_f = \nu_{i-1}$  , c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

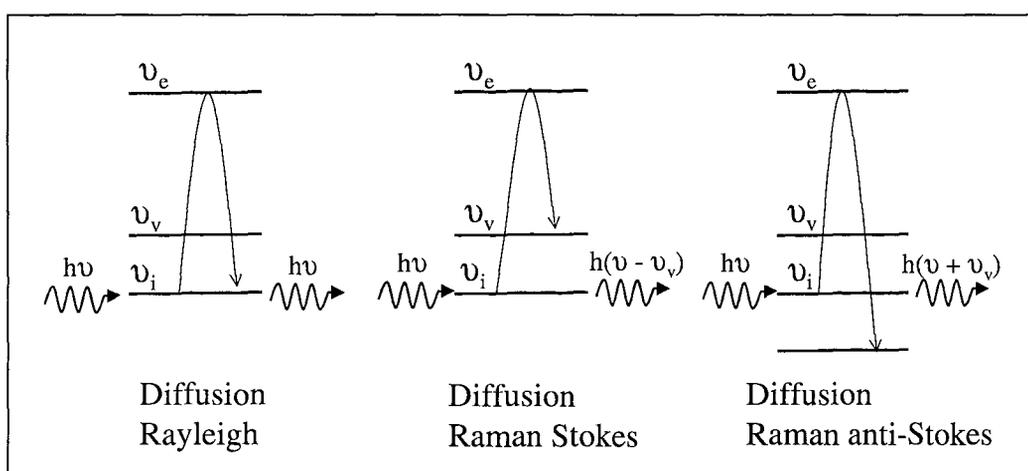


Figure I-6 : Interaction entre un photon et une molécule donnant lieu à une diffusion Rayleigh ou Raman.

L'utilisation de la spectrométrie Raman pour caractériser nos phases a fait l'objet d'une collaboration avec B. Humbert et J. Grausem de l'équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces du laboratoire LCPE de Nancy. Le spectromètre utilisé est de type Jobin-Yvon T64000.

Cette technique permet d'observer la vibration des groupements ioniques dans nos composés et notamment de ceux de l'interfeuillet. Ceci nous a été très utile afin de vérifier ou pas la présence de carbonate dans la structure. Les cristaux analysés sont ceux ayant servi à l'étude

par diffraction des rayons X sur monocristal. Ils restent collés à l'extrémité de la tige de silice, et sont montés sur une tête goniométrique. Une platine permettant de fixer la tête goniométrique a été conçue; elle permet de focaliser le faisceau laser sur le cristal. Le volume de mesure du faisceau étant faible, il est possible de focaliser le faisceau en surface ou à l'intérieur du cristal analysé.

### I-2.2.2. Spectrométrie Mössbauer.

Cette technique a été utilisée pour caractériser l'environnement local du fer dans les ferrites calciques (chapitre six). L'effet Mössbauer utilise le phénomène d'absorption résonnante de photons  $\gamma$  par un noyau. Il concerne des rayonnements  $\gamma$  d'énergie 14,4 keV pour le  $^{57}\text{Fe}$ , isotope naturel présent à un taux de 2,5% dans le fer naturel.

L'absorption d'un photon  $\gamma$  d'énergie 14,4 keV par un noyau de  $^{57}\text{Fe}$  induit des transitions nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité.

Lorsque le matériau est paramagnétique, cela se traduit par un doublet caractérisé de deux paramètres hyperfins : le déplacement isomérique ( $\delta$ ) et l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ).

- Le déplacement isomérique ou effet de taille : il est fonction de la densité de charge électronique au niveau du noyau résonnant, ce qui permet notamment de caractériser le degré d'oxydation et la coordinence de l'atome Mössbauer.

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R_{eff}^2 \left( \frac{\Delta R}{R_{eff}} \right) \times \left[ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right] \text{ en mm.s}^{-1}.$$

Avec  $\frac{\Delta R}{R_{eff}}$  représentant la variation du rayon nucléaire lorsque l'on passe de l'état fondamental à l'état excité.

Le déplacement isomérique est mesuré par rapport à une substance de référence, en l'occurrence le fer métallique.

- L'éclatement quadrupolaire ou effet de forme : il reflète la symétrie de distribution de charge électronique autour du noyau. Si cet environnement ne possède pas la symétrie

sphérique ou cubique, une contribution quadrupolaire entraîne une levée de dégénérescence en deux sous-niveaux qui engendrent un spectre à deux raies.

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \times \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \text{ en mm.s}^{-1}$$

Q est le moment quadrupolaire du noyau.

$V_{zz}$  est la composante principale du gradient de champ électrique mesuré au centre du noyau.

$\eta$  est le paramètre d'asymétrie.

Si le matériau est ordonné magnétiquement, il vient s'ajouter une interaction magnétique à l'interaction électrostatique. Le spectre Mössbauer résultant consiste en un sextuplet caractérisé par trois paramètres hyperfins : le déplacement isomérique ( $\delta$ ), le déplacement quadrupolaire ( $\varepsilon$ ) et le champ magnétique interne H.

$$\varepsilon = \pm \frac{eQV_{zz}}{4} \times \left( \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi}{2} \right) \text{ en mm.s}^{-1}$$

$\theta$  étant l'angle polaire et  $\varphi$  l'angle azimutal de la direction du champ hyperfin.

L'accès à la spectroscopie Mössbauer a fait l'objet d'une collaboration avec M. Abdelmoula et J-M. Génin de l'équipe Microbiologie et Physique du laboratoire LCPME de Nancy.

### I-2.2.3. Analyse EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure).

Cette technique utilise l'interaction des rayons X avec la matière. La source de photons provenant d'un synchrotron est utilisée pour effectuer une spectroscopie d'absorption au seuil K des atomes concernés. La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) consiste à mesurer les variations du coefficient d'absorption des rayons X dans un domaine d'énergie de quelques centaines d'électron-volts, au-delà du seuil d'ionisation d'un élément chimique. L'EXAFS est une méthode structurale et spectroscopique, sensible à la position, à la nature et au nombre d'atomes situés à proximité d'un seul élément chimique. Sa sensibilité structurale à l'ordre local et sa sélectivité chimique sont des atouts majeurs par rapport aux techniques diffractométriques traditionnelles. Les mesures ont été réalisées au LURE sur la ligne D44 en collaboration avec V. Briois.

### **I-2.3. Méthodes microscopiques.**

Concernant le MEB et la microsonde, les produits analysés subissent préalablement un enrobage à chaud dans une résine époxy, puis ils sont soigneusement polis avec des abrasifs en carbure de silicium et de la pâte diamantaire jusqu'à une granulométrie voisine de 1  $\mu\text{m}$ .

#### **I-2.3.1. Microscope électronique à Balayage (MEB).**

Les microscopes électroniques à balayage peuvent grossir les objets jusqu'à 100000 fois et offrent de plus une grande profondeur de champ [HAW96]. Dans notre cas, le MEB est très utile car il permet à la fois de vérifier la forme des cristaux synthétisés d'analyser semi-quantitativement à l'aide du détecteur EDXS (Electron Dispersive X-ray Spectroscopy) les différents éléments présents.

Les analyses sont effectuées au service commun de sondes électroniques qui dispose entre autres de deux MEB : Hitachi S2500 et Philips XL30.

#### **I-2.3.2. Microsonde électronique de Castaing.**

Les analyses réalisées à la microsonde permettent de vérifier quantitativement la teneur des différents éléments qui composent le matériau analysé. Les éléments plus légers que le sodium peuvent difficilement être dosés.

Les analyses ont été réalisées sur une microsonde de type Cameca SX50. Les mesures sont corrigées à l'aide d'un programme de correction ZAF utilisant le mode de calcul PAP [POU84].

#### **I-2.3.3. Microscope optique en lumière polarisée.**

Le microscope utilisé est de type Leitz Orthoplan-Pol, avec un objectif de grossissement 10 $\times$ , d'ouverture numérique 0,30 et un oculaire 10 $\times$ . Ce microscope est constitué d'un polariseur situé en sortie de la source de la lumière blanche, d'un microscope à

lumière transmise et d'un analyseur situé entre l'échantillon et l'oculaire. Il est possible d'adapter un appareil photo (photoautomat MPS 55) ou une caméra vidéo (Sony DXC-102P).

La microscopie en lumière polarisée nous a permis de mettre en évidence la transition structurale dans les aluminates calciques chlorés et bromés et de montrer que cette transition est du premier ordre.

Ces mesures ont fait l'objet d'une collaboration avec J-P. Rivera du département de chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève (Suisse).

#### **I-2.4. Méthodes d'analyses thermiques.**

##### **I-2.4.1. Analyse enthalpique différentielle (AED).**

L'analyse enthalpique différentielle permet d'enregistrer les différences d'énergie entre l'échantillon analysé et une référence inerte. Les deux creusets, référence et échantillon, sont analysés en même temps. Le principe de la méthode est basé sur la compensation de puissance ; lorsqu'une différence de température se produit entre la référence et l'échantillon, le système ajuste la puissance de façon à combler cette différence.

L'appareil utilisé est un système Mettler TA 4000, dont le domaine de températures se situe entre  $-200$  et  $+600^{\circ}\text{C}$ . Au cours de nos analyses, les conditions généralement utilisées sont une gamme de température comprise entre  $-60$  et  $+500^{\circ}\text{C}$  et une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute. C'est cette technique qui nous a permis de déceler la présence de la transition structurale dans les aluminates calciques halogénés.

##### **I-2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).**

L'analyse thermogravimétrique mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction d'une montée en température. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), elle-même placée sur la canne DSC, qui est reliée à la balance dans l'enceinte de la thermobalance. Les réactions se produisant sur les aluminates calciques, telles que la

déshydratation ou la déshydroxylation, se traduisent par des pertes de masses qui peuvent être exploitées de façon quantitative. Cette technique nous a été particulièrement utile pour déterminer le nombre de molécules d'eau présentes au sein de nos structures.

La thermobalance utilisée est de type Setaram TGA92, couplée avec une canne DSC type plateau. Les expériences sont réalisées entre 25 et 1000°C, à la vitesse de 1°C/minute et sous un flux d'azote préalablement desséché par P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **I-2.5. Mesures magnétiques.**

Ces expériences ont été réalisées pour vérifier les variations de la susceptibilité magnétique du ferrite de calcium chloruré (voir chap. VI). L'échantillon est monté au bout d'une canne rigide et soumis à une force horizontale de type magnétique, qui déplace la tige hors de sa position d'équilibre. L'ensemble est alors ramené à sa position initiale par un couple de rappel. L'intensité du courant nécessaire à cette force de rappel est une mesure directe de la susceptibilité magnétique de l'échantillon.

Le magnéto-susceptomètre utilisé est de type Manics DSM 8 couplé avec un électro-aimant Drusch qui fournit des champs variables de 0 à 1,7 T. Un cryostat à circulation d'hélium permet d'effectuer des mesures entre 6 et 300K.

## Description générale des phases AFm.

## Description générale des phases AFm.

Les phases AFm sont des composés à caractère bi-dimensionnel formés par l'empilement de feuillets chargés positivement entre lesquels est inséré un anion hydraté afin de satisfaire l'électroneutralité du composé.

Leur formule est la suivante :

$3\text{CaO} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et l'abréviation signifie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$ . Cette écriture exprime le fait que la structure possède un groupement  $\text{CaX}_2$  par groupement  $3\text{CaO} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , par comparaison avec une autre famille de composés notée AFt pour  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$ , possédant trois  $\text{CaX}_2$  par groupement  $3\text{CaO} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Par la suite, nous utiliserons la notation AFm-X, X étant l'anion inséré dans l'interfeuillelet.

La structure moyenne des phases AFm peut être décrite de façon très simple :

- Les feuillets principaux sont de type brucitiques, où les cations occupent des positions ordonnées. Ils ont pour formule  $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+$  avec  $\text{M} = \text{Al}$  ou  $\text{Fe}$ , et sont empilés le long de l'axe **c** (direction **c** rigoureusement perpendiculaire aux plaquettes quand la symétrie est hexagonale). Ils sont distants de  $d_0$  appelée distance interfeuillelet. Ils forment ainsi une structure lamellaire qui est la base invariante de toutes les phases AFm.
- L'espace interfeuillelet est occupé par des anions, plus ou moins hydratés, de manière à satisfaire l'électroneutralité. La composition de cette partie de la structure peut s'écrire  $[\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$  où X est soit un anion monovalent ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.), soit un « demi-anion » divalent ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  etc.).

Une représentation générale des phases AFm est donnée sur la figure a.

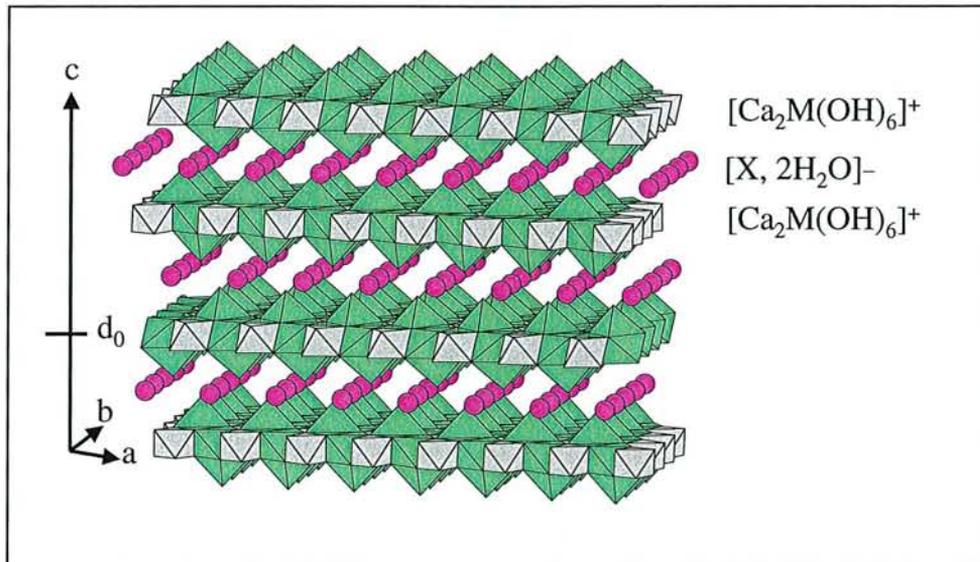


Figure a : Vue générale des phases AFm. Les polyèdres de calcium sont en vert et ceux du métal M sont en gris.

Dans les feuillets principaux, les atomes d'aluminium sont en site octaédrique d'atomes d'oxygène provenant des ions hydroxyles et les atomes de calcium sont en coordination sept d'atomes d'oxygène, six provenant des ions hydroxyles. Le septième coordiat est la molécule d'eau de l'interfeuillelet appelée « eau liée », par comparaison à de l'eau dite « libre », qui remplit uniquement l'espace interfeuillelet sans être directement connectée aux cations. L'environnement des atomes de calcium et d'aluminium est montré sur la figure b.

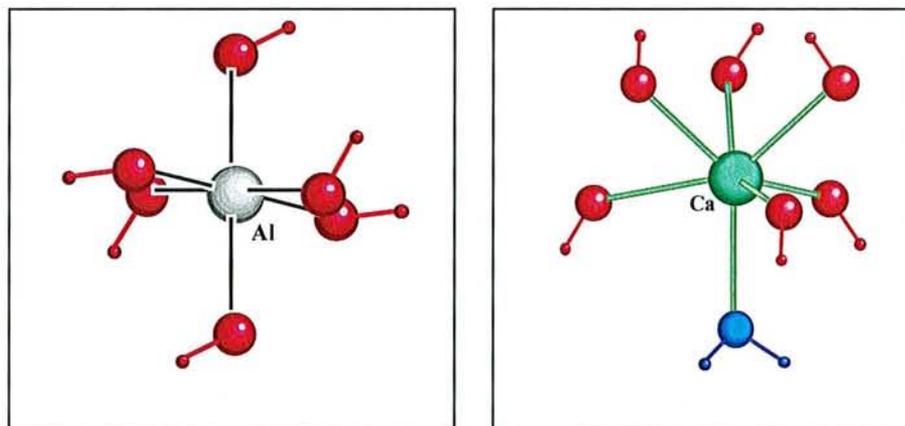


Figure b : Environnement des atomes d'aluminium et de calcium dans le feuillet principal. Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles sont en rouge et ceux des molécules d'eau en bleu.

## Chapitre deux :

Etude de la transition structurale dans le sel de Friedel  
ou AFm–Cl.

<b>CHAPITRE DEUX : ETUDE DE LA TRANSITION STRUCTURALE DANS LE SEL DE FRIEDEL OU AFM-CL.</b>	<b>31</b>
<b>II-1. Introduction.</b>	<b>31</b>
<b>II-2. Synthèse et caractérisation de la phase AFm-Cl.</b>	<b>32</b>
II-2.1. Synthèse.	32
II-2.2. Diffraction des rayons X.	33
II-2.3. Microscopie électronique.	34
II-2.4. Caractérisation par micro-spectroscopie Raman.	35
II-2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).	36
<b>II-3. Mise en évidence de la transition structurale.</b>	<b>38</b>
II-3.1. Par analyse enthalpique différentielle (AED).	38
II-3.2. Par microscopie optique.	38
<b>II-4. Etude de la transition par DRX sur poudre en fonction de la température.</b>	<b>40</b>
II-4.1. Evolution des spectres DRX.	40
II-4.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la température.	41
II-4.3. Utilisation du rayonnement synchrotron.	43
II-4.3.1. Détermination de la structure BT par les méthodes directes.	43
II-4.3.2. Affinement des modèles HT et BT par la méthode Rietveld.	44
II-4.3.3. Paramètres structuraux de la phase BT.	46
II-4.3.4. Paramètres structuraux de la phase HT.	47
<b>II-5. Changement structuraux dus à la transition.</b>	<b>49</b>
II-5.1. Description de la phase AFm-Cl.	49
II-5.2. Transformations des coordonnées atomiques.	50
II-5.3. Déplacements atomiques.	51
II-5.4. Distances interatomiques.	52
II-5.5. Origine de la transition.	54
<b>II-6. Conclusion.</b>	<b>58</b>

# Chapitre deux : Étude de la transition structurale dans le sel de Friedel ou AFm-Cl.

## II-1. INTRODUCTION.

L'aluminate calcique chloruré de formule chimique  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ou de formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  a été signalé pour la première fois par Friedel en 1897 [FRI1897] alors qu'il étudiait la réactivité de la chaux avec le chlorure d'aluminium. Il porte de ce fait le nom de « sel de Friedel ». Ce composé présente une transition structurale vers  $+35^\circ\text{C}$  d'une phase haute température (**HT**) de symétrie rhomboédrique vers une phase basse température (**BT**) de symétrie monoclinique [REN99]. La structure HT a été résolue à  $+40^\circ\text{C}$  sur monocristal, lors du travail de thèse de G. Renaudin [REN98]. La forme BT monoclinique, c'est à dire la forme stable à température ambiante, est répertoriée dans la littérature [TER87], mais les coordonnées atomiques correspondantes sont partiellement erronées et donc inutilisables pour l'étude structurale de la transition. Ce fait est apparu clairement lors de l'affinement des diffractogrammes par la méthode Rietveld.

L'objectif est de caractériser de façon précise la transition structurale intervenant dans le sel de Friedel. Pour cela, il nous a semblé nécessaire de redéterminer la structure à température ambiante de la forme dite « basse température (BT) ». Les études précédentes, notamment celles effectuées lors du travail de thèse de G. Renaudin, ont montré que les cristaux de la phase AFm-Cl étaient hautement maclés à température ambiante. Ceci est évidemment dû à l'existence de la transition structurale. Il nous a donc semblé préférable de continuer l'étude en utilisant la diffraction sur poudre en fonction de la température, et des données utilisables pour la résolution de la forme BT par les méthodes directes ont été obtenues sur synchrotron au laboratoire LURE à Orsay.

La variation des paramètres de maille en fonction de la température autour de la température de transition, les résultats de l'observation des cristaux en microscopie optique avec une lumière polarisée et les propriétés thermiques du sel de Friedel sont également reportées.

## II-2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA PHASE AFM-CL.

### II-2.1. Synthèse.

Deux voies de synthèse sont utilisées pour former ces composés : la synthèse hydrothermale (*SH*) et la synthèse par mélange des poudres (*MP*).

**Par synthèse hydrothermale (*SH*):** Les réactifs de départ sont la chaux,  $\text{Ca(OH)}_2$ , la bayérite fraîchement préparée,  $\text{Al(OH)}_3$  et le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ces trois produits sont pris en quantité stœchiométrique, respectivement 3/2/1, et intimement mélangés pendant 24 heures avant d'être mis en capsule d'argent selon le protocole décrit au chapitre I-1.2. La quantité d'eau ajoutée dans le mélange des poudres vérifie le rapport massique poudre/eau = 1/2. Les conditions de synthèse ont été les suivantes : une température de **120°C**, une pression de **2000 bars** et une durée de **60 jours**. La quantité de matière obtenue est faible (environ 400 mg), mais l'état de cristallisation est généralement meilleur qu'avec la méthode *MP*. Les produits issus de cette synthèse sont utilisés pour les études structurales.

**Par mélange des poudres (*MP*):** Les réactifs initiaux sont les mêmes que ceux utilisés précédemment. Cette synthèse est réalisée en boîte à gants sous balayage continu d'azote pour éviter de polluer les produits par le dioxyde de carbone atmosphérique. L'humidité relative est constamment maintenue à environ 85%, ce qui est nécessaire pour favoriser la formation des aluminates calciques. Des précautions sont prises, comme l'éloignement de la boîte à gants d'éventuelles sources de chaleur, de façon à éviter une élévation de température. En effet, la katoïte  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  se forme de façon irréversible vers 50°C. L'eau distillée qui est ajoutée pour constituer le mélange « poudre + eau », dans le rapport poudre/eau = 1/2, est préalablement bouillie puis refroidie afin d'éliminer le  $\text{CO}_2$  dissous. L'ensemble est maintenu durant six à huit mois sous agitation magnétique et des diffractogrammes DRX sont réalisés régulièrement afin de suivre l'évolution des produits de synthèse. L'avantage de cette méthode est de pouvoir fabriquer une grande quantité de produit (plusieurs grammes). Sa cristallinité est cependant moins bonne avec cette méthode qu'avec celle décrite précédemment. Les produits de cette synthèse sont utilisés essentiellement pour les analyses thermiques par DSC ou ATG ( voir méthodes expérimentales, chap.I-2.4).

## II-2.2. Diffraction des rayons X.

Sur les produits obtenus par synthèse hydrothermale : une fois la capsule retirée de l'autoclave, elle est découpée en cinq parties. L'extrémité de la capsule qui se trouvait au centre de l'autoclave est appelée zone chaude et l'autre extrémité zone froide. C'est dans la zone froide que se forment préférentiellement les cristaux, dont le diffractogramme d'une quantité broyée est montrée sur la figure II-1. Le cliché est complètement indexé par la fiche ASTM 19-0202.

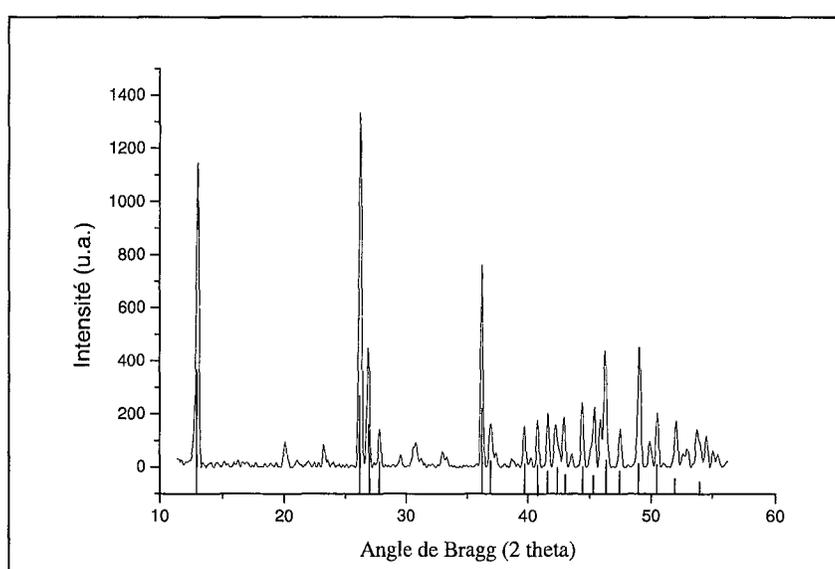


Figure II-1 : Diffractogramme de la phase AFm-Cl de la synthèse hydrothermale (SH).

Sur les produits obtenus par mélange des poudres (MP) : la figure II-2 montre l'évolution de la réaction au cours du temps. On peut remarquer que la précipitation du sel de Friedel débute rapidement. Six mois sont cependant nécessaires pour que la réaction soit complète. Au cours du temps on note la disparition des réactifs initiaux que sont la bayérite, la chaux et un composé dérivé du chlorure de calcium. Une fois la synthèse terminée, le sel de Friedel est maintenu en boîte à gants sous atmosphère inerte (azote) et humide (85% humidité).

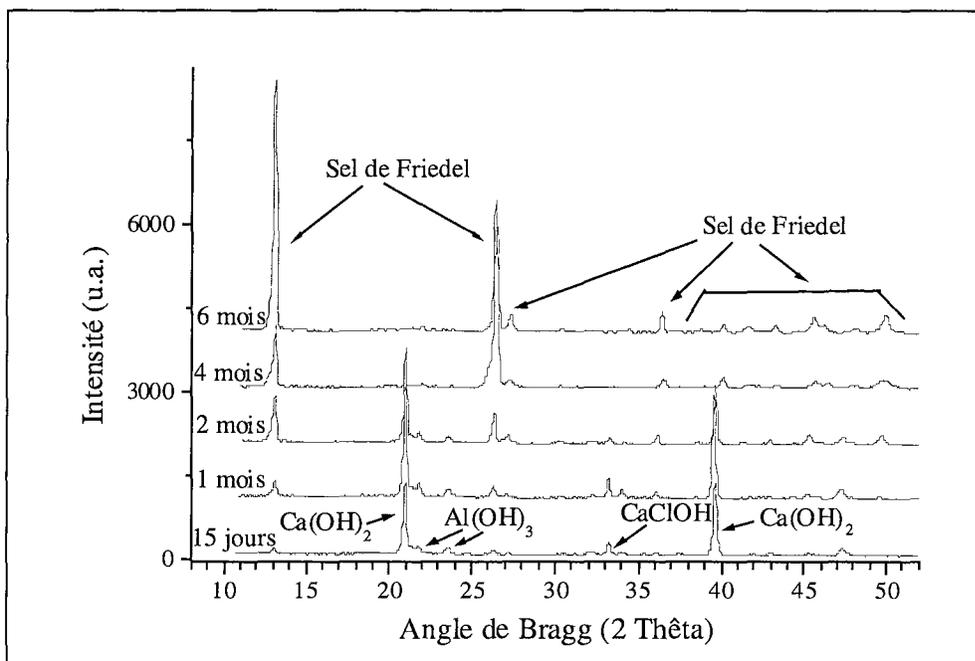
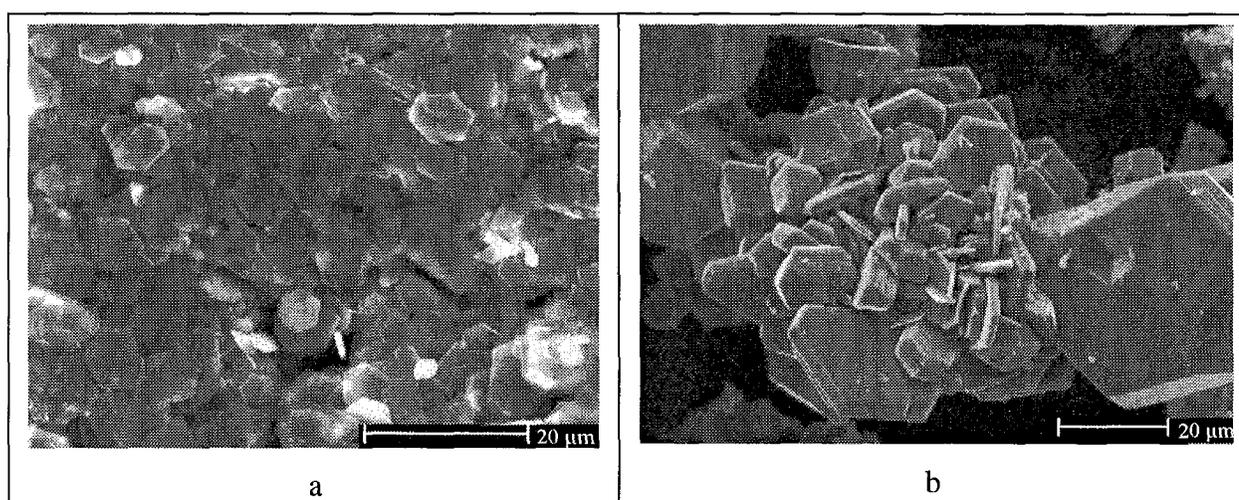


Figure II-2 : Suivi par DRX du sel de Friedel obtenu par mélanges des poudres (MP).

### II-2.3. Microscopie électronique.

Des photos MEB, prises à la même échelle, d'échantillons obtenus par les méthodes de synthèse *MP* et *SH* sont reportées sur les figure II-3a et II-3b respectivement. Dans les deux cas, les cristallites formées se présentent sous forme de plaquettes. Leur taille est inférieure à 10 µm pour celles issues du mode de synthèse *MP*, mais peuvent atteindre une centaine de microns pour celles issues de l'autre mode de synthèse *SH*.



Figures II-3 : Photographies MEB des cristaux de sel de Friedel issus des voies *MP* (a) et *SH* (b).

Le spectre EDS de l'échantillon de la figure II-4 a été mesuré sur un monocristal de la phase AFm-Cl. Il est ici montré en exemple, mais est caractéristique de la phase obtenue, soit par *MP*, soit par *SH*. Les rapports mesurés pour Ca, Al et Cl, sont peu différents de 2/1/1 et confirment la formule prévue.

Une faible pollution par les carbonates est toujours possible, mais le carbone n'est pas mesuré par EDS.

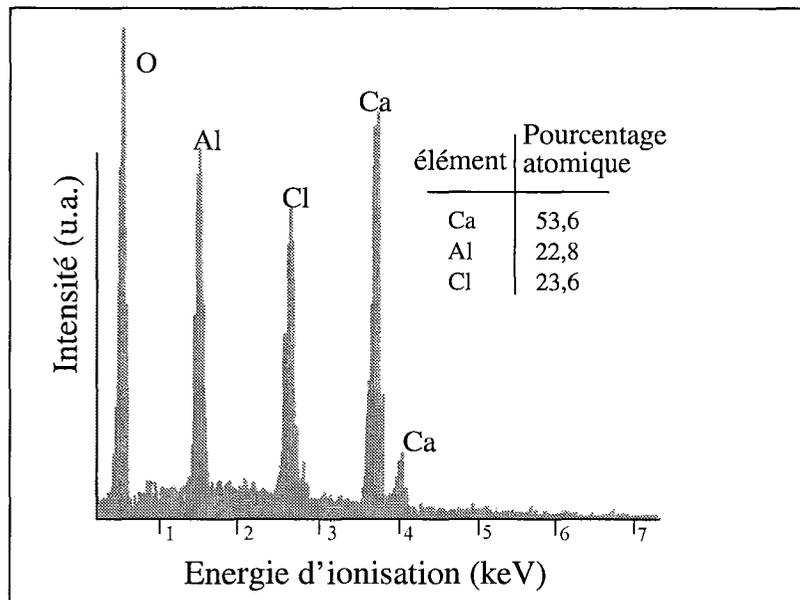
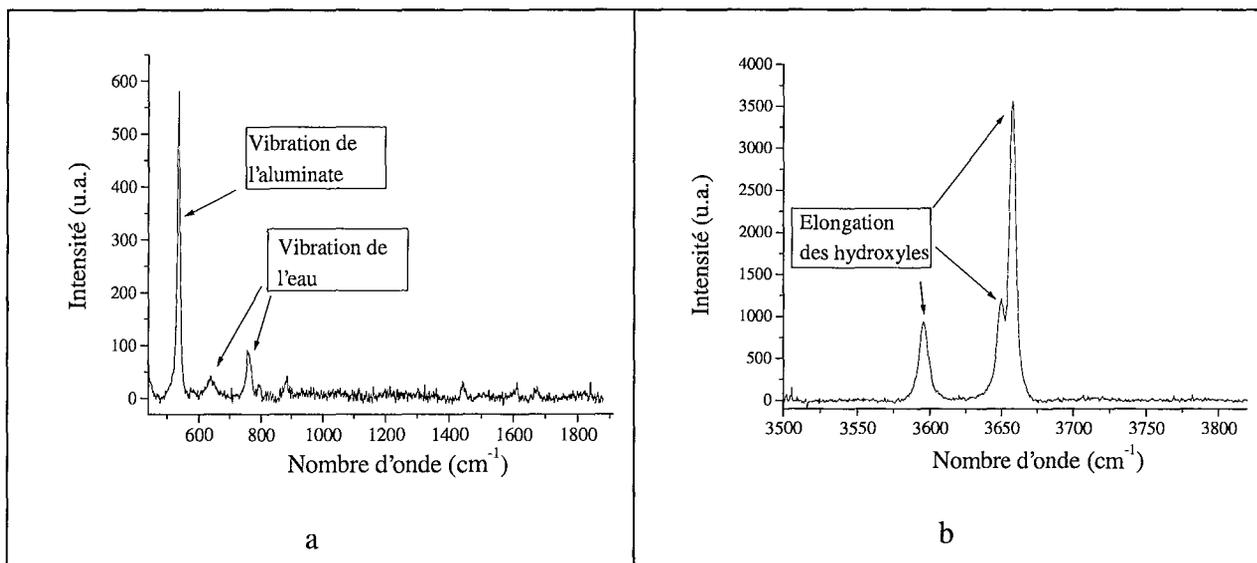


Figure II-4 : Spectre EDS des cristaux de sel de Friedel.

#### II-2.4. Caractérisation par micro-spectroscopie Raman.

Par contre les carbonates peuvent être détectés par spectroscopie Raman, car ceux-ci émettent un signal à une fréquence de  $1060\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode de vibration  $A'_1$  du groupement anionique. De plus, la micro-spectroscopie Raman (voir au chap. I-2.2.1) permet de focaliser le faisceau laser soit à l'intérieur, soit à la surface du cristal analysé. La figure II-5 montre un spectre Raman caractéristique du sel de Friedel. Le même spectre est obtenu pour des échantillons fabriqués par les deux modes de synthèse, *MP* et *SH*. Les produits ne sont donc apparemment pas pollués par les carbonates. Ce résultat est important, dans la mesure où les carbonates empêchent la transition structurale de se produire (voir après le paragraphe II-5.5).



Figures II-5 : Spectres Raman de l'AFm-Cl de 450 à 1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) ; de 3500 à 3850  $\text{cm}^{-1}$  (b).

### II-2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).

Le sel de Friedel de formule cristallochimique  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  est donc susceptible de perdre dix molécules d'eau. La figure II-6 montre la courbe ATG du sel de Friedel, ainsi que la dérivée de cette courbe, de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les pertes de masse relatives se font en plusieurs étapes comme l'indiquent clairement les pics de la courbe dérivée. Les résultats et leur interprétation sont reportés dans le Tableau II-1.

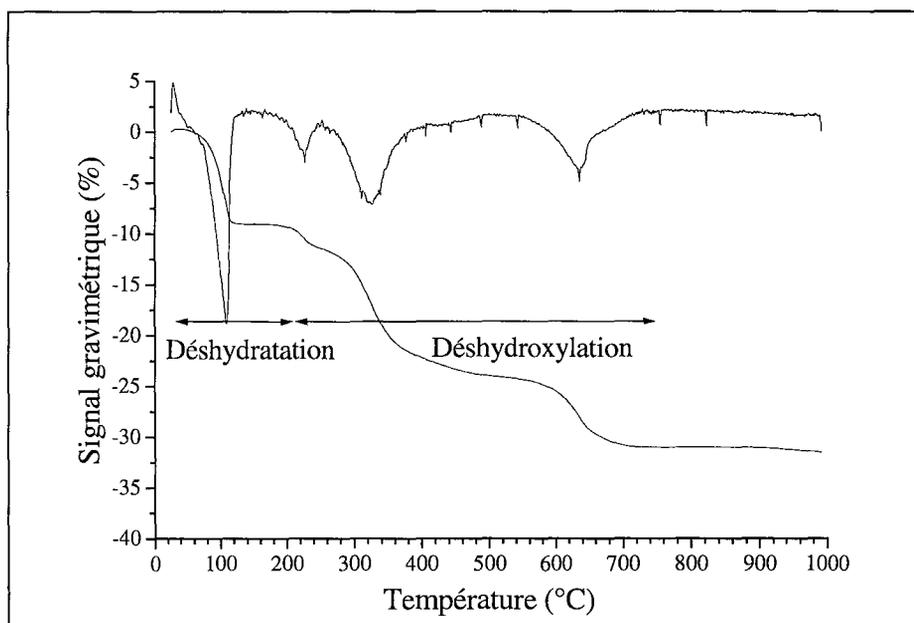


Figure II-6 : ATG du sel de Friedel.

Tableau II-1 : Résultats de l'ATG du sel de Friedel (u.f. =  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

	Température (°C)	Perte de masse	Nombre de molécules d'eau/u.f.
<b>Déshydratation</b>	25-180	9,5	3
	180-250	3,15	1
<b>Condensation des hydroxyles</b>	250-500	12,3	4
	500-750	6,5	2
<b>Total</b>	25-1000	31,5	10

Les différentes pertes de masse enregistrées s'interprètent très bien à l'aide des formules chimique  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et structurale du composé  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ . Il faut noter que la formule chimique compte deux fois le nombre d'atomes de la formule structurale. Il apparaît immédiatement que les 4 molécules d'eau perdues par u.f. chimique (soit 2 par u.f. structurale), entre 25°C et 250°C correspondent à l'eau située dans l'interfeuillet de la structure  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ . Le reste des pertes entre 250°C et 750°C est attribuable à la condensation des hydroxyles. Entre 750°C et 1000°C pratiquement aucune perte n'est enregistrée.

Le spectre DRX du produit final, donc obtenu à 1000°C, est reporté sur la figure II-7 : il est polyphasé, formé de chaux vive (CaO), de mayénite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) et d'un chloro-hydroxyde de calcium  $\text{CaClOH}$ .

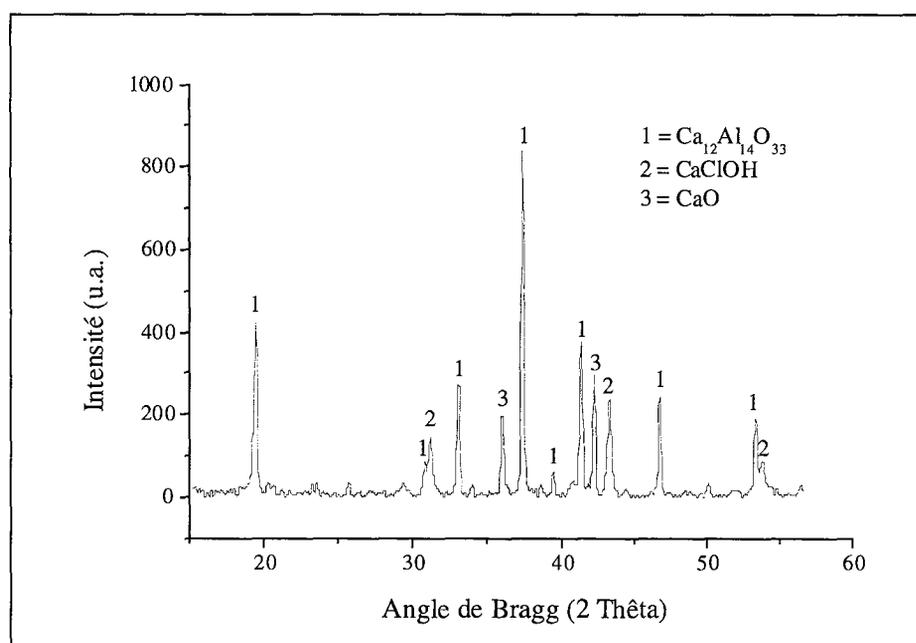


Figure II-7 : Diffractogramme de la phase AFm-Cl après ATG ( $K\alpha_1\text{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$ ).

## II-3. MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSITION STRUCTURALE.

### II-3.1. Par analyse enthalpique différentielle (AED).

La figure II-8 présente le graphe obtenu lors de l'analyse enthalpique différentielle du sel de Friedel, réalisée entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $+500^{\circ}\text{C}$  et à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

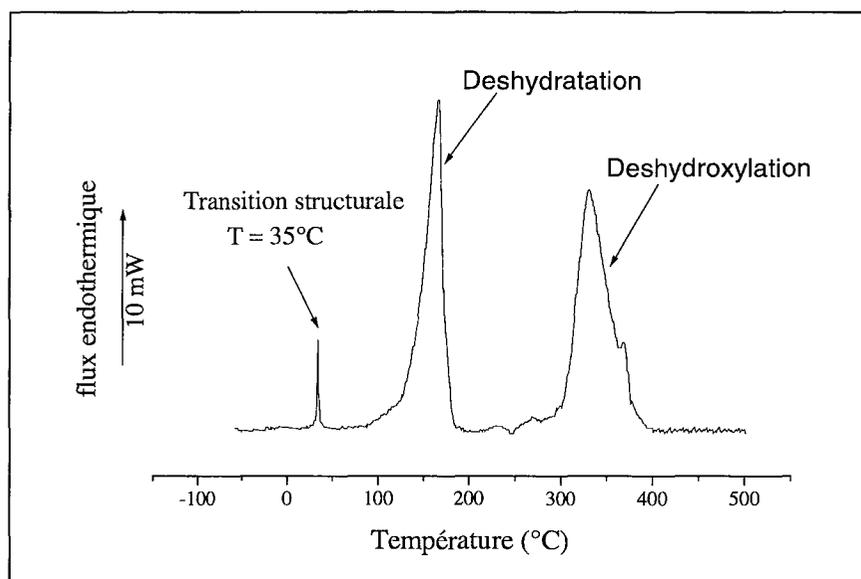


Figure II-8 : AED du sel de Friedel.

Cette analyse doit être comparée à l'ATG précédente pour expliquer les résultats. Ainsi le large pic à  $+100^{\circ}\text{C}$  est relatif à la déshydratation du produit et l'autre large pic à  $+350^{\circ}\text{C}$  est attribué au début de la déshydroxylation. La déshydratation du sel de Friedel ne présente ici qu'un seul pic contrairement aux deux observés en ATG car la vitesse de chauffe est plus grande ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  contre  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  respectivement). Nous constatons également que ce graphe présente un pic fin à  $+35^{\circ}\text{C}$  qui n'est pas relatif à une perte de masse qui aurait été observée en ATG, mais est dû à la transition structurale signalée dans l'introduction de ce chapitre. Cette transformation est également endothermique.

### II-3.2. Par microscopie optique.

Des cristaux de sel de Friedel issus de la synthèse hydrothermale ont été observés en microscopie optique à lumière polarisée à différentes températures. Les observations d'un monocristal autour de la température de transition structurale  $T_s$  de  $+35^{\circ}\text{C}$  sont reproduites

sur la figure II-9. Ces résultats avaient déjà été obtenus, lors du travail de thèse de G. Renaudin [REN98], et sont reportés ici pour une meilleure compréhension du phénomène.

En dessous de  $T_s$  le cristal est polydomaine et biréfringent. Trois types de domaines identifiables par les couleurs bleu, rouge et jaune apparaissent. L'angle de  $120^\circ$  entre ces domaines, nettement perceptible sur ces photographies, est à mettre en relation avec la symétrie rhomboédrique-hexagonale perdue en dessous de  $T_s$ . Le cristal est monoclinique avec l'axe monoclinique dans le plan de la plaquette.

Au dessus de  $T_s$  le cristal est monodomaine et transparent, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de phénomène de biréfringence. Le système est uniaxe avec l'axe optique dirigé perpendiculairement au plan de la plaquette, c'est-à-dire dirigé suivant l'axe c de la maille hexagonale. Le cristal est dans sa forme rhomboédrique.

Ces photographies illustrent aussi la remarque faite précédemment, à savoir que les cristaux à température ambiante, donc monocliniques, sont fortement maclés et par conséquent difficilement exploitables par DRX sur monocristal.

La transition est réversible et présente une légère hystérèse d'environ  $1^\circ\text{C}$ .

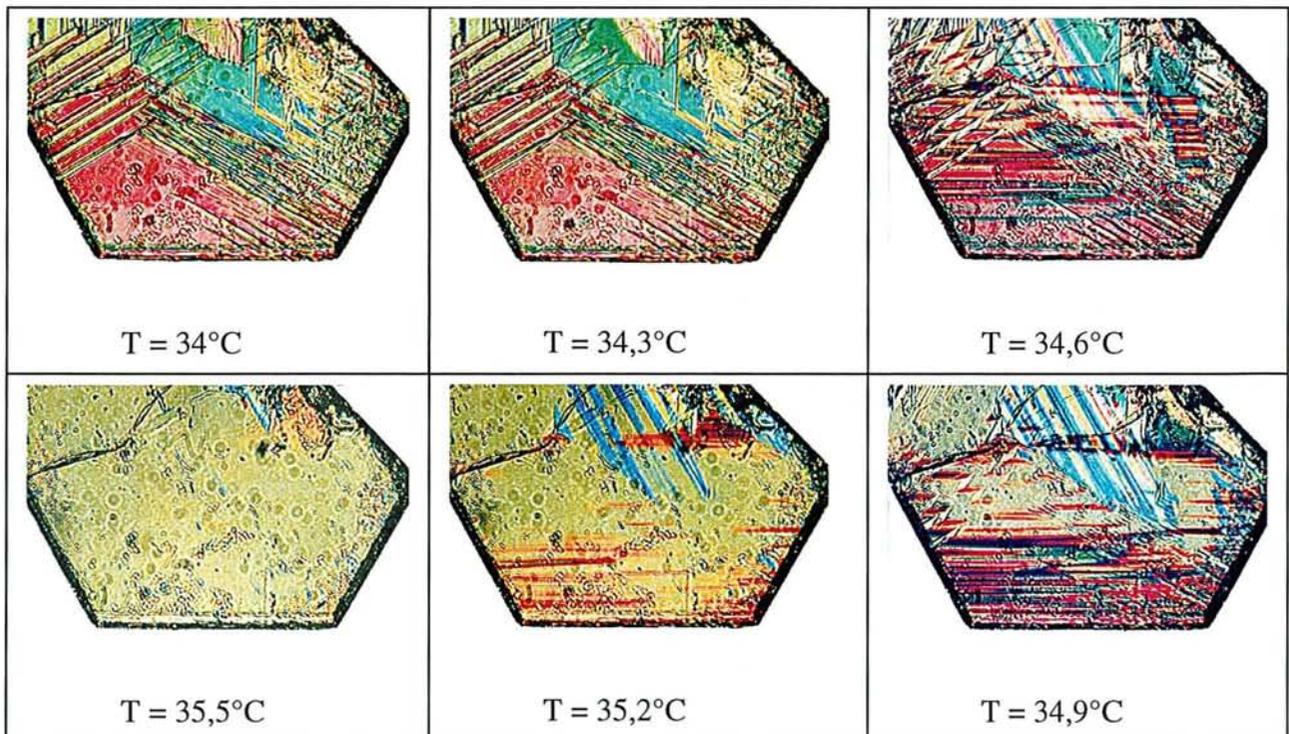


Figure II-9 : Observation au microscope optique en lumière polarisée de la transition structurale d'un cristal de sel de Friedel d'après [REN98].

## II-4. ÉTUDE DE LA TRANSITION PAR DRX SUR POUDRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

### II-4.1. Evolution des spectres DRX.

La figure II-10 montre l'évolution des spectres DRX en fonction de la température. Ces spectres, représentés dans des domaines angulaires choisis pour être significatifs des changements observés, ont été mesurés sur un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano (X-pert Pro, Philips) muni d'une chambre TTK 450 (Anton-Paar) dans un domaine de température compris entre 10 et 45°C. La poudre est placée dans la chambre et un balayage continu à l'azote est appliqué pendant 48 heures pour éviter sa carbonatation. Après les deux jours de balayage, les mesures sont réalisées sous atmosphère statique d'azote.

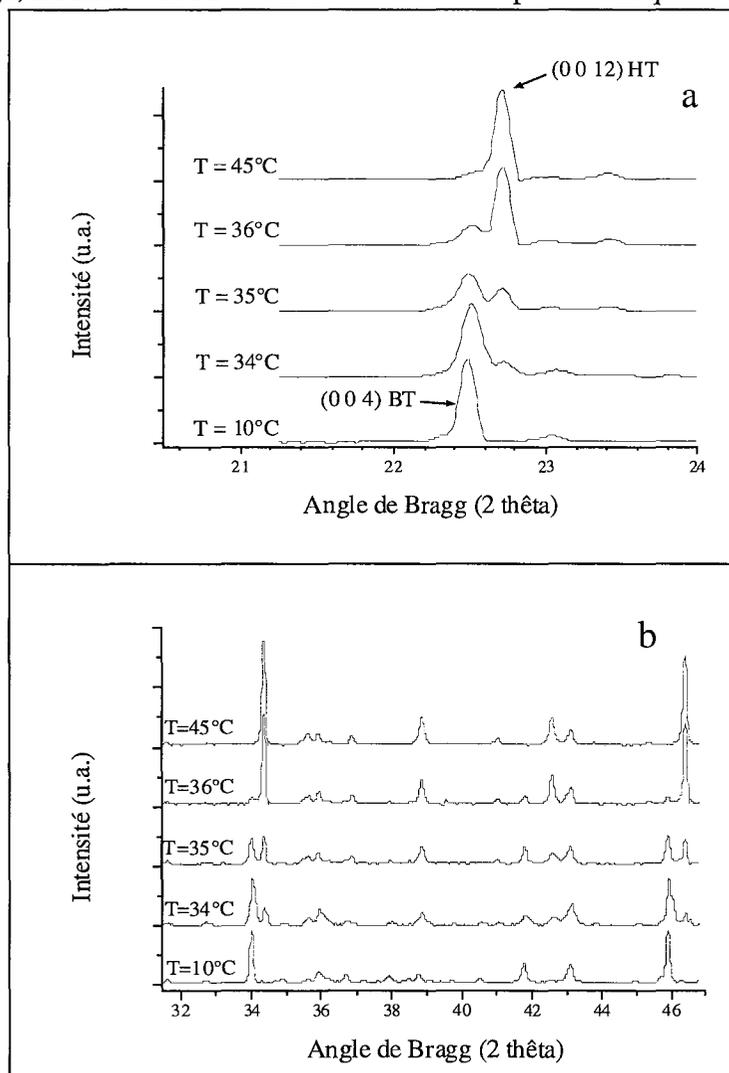


Figure II-10 : Diffractogrammes ( $K\alpha_1$  Cu) du sel de Friedel en fonction de la température, obtenus en chauffant, entre 21 et 24° 2 $\theta$  (a) et entre 32 et 47° 2 $\theta$  (b).

La première région angulaire (Figure II-10.a) montre l'évolution d'une réflexion de type  $(0\ 0\ \ell)$  ; il s'agit de la réflexion  $(0\ 0\ 4)$ , indexée dans le système monoclinique  $(C2/c)$ .

- A  $10^\circ\text{C}$  la réflexion  $(0\ 0\ 4)$  est unique ; seule la phase BT monoclinique apparaît.
- De  $34^\circ\text{C}$  à  $36^\circ\text{C}$  la réflexion  $(0\ 0\ 4)$  s'estompe progressivement pour laisser place à une autre réflexion située à sa droite, signifiant que les feuillets de la structure lamellaire se rapprochent à mesure que la température augmente. La réflexion naissante appartient à la phase rhomboédrique  $(R\bar{3}c)$ , indexée  $(0\ 0\ 12)$  dans le système hexagonal. Les deux phases rhomboédrique et monoclinique coexistent dans l'échantillon analysé, (également visible sur la fig. II-10 b).
- A  $45^\circ\text{C}$  la réflexion  $(0\ 0\ 12)$  est unique, seule la phase HT rhomboédrique est identifiée.

Le balayage retour en température a montré que l'hystérèse était très faible et ne dépassait pas  $1^\circ\text{C}$ .

#### II-4.2. Variation des paramètres de maille en fonction de la température.

Les variations des paramètres de maille monoclinique du sel de Friedel, entre  $10^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$ , sont reportées sur la figure II-11. Afin de décrire cette évolution de part et d'autre de la transition, les paramètres de la phase rhomboédrique HT de symétrie  $R\bar{3}c$  sont exprimés dans le sous-groupe monoclinique  $C2/c$ . Le changement des axes cristallographiques de la maille hexagonale HT vers la maille monoclinique BT se fait à l'aide de la matrice **S** de passage:

$$S = \begin{pmatrix} -2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Sous forme vectorielle, en prenant comme indices **m** et **h** pour définir respectivement la maille monoclinique et hexagonale, la transformation s'écrit:

$$\mathbf{a}_m = -2\mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h; \quad \mathbf{b}_m = -\mathbf{b}_h, \quad \mathbf{c}_m = \frac{2}{3}\mathbf{a}_h + \frac{1}{3}\mathbf{b}_h + \frac{1}{3}\mathbf{c}_h$$

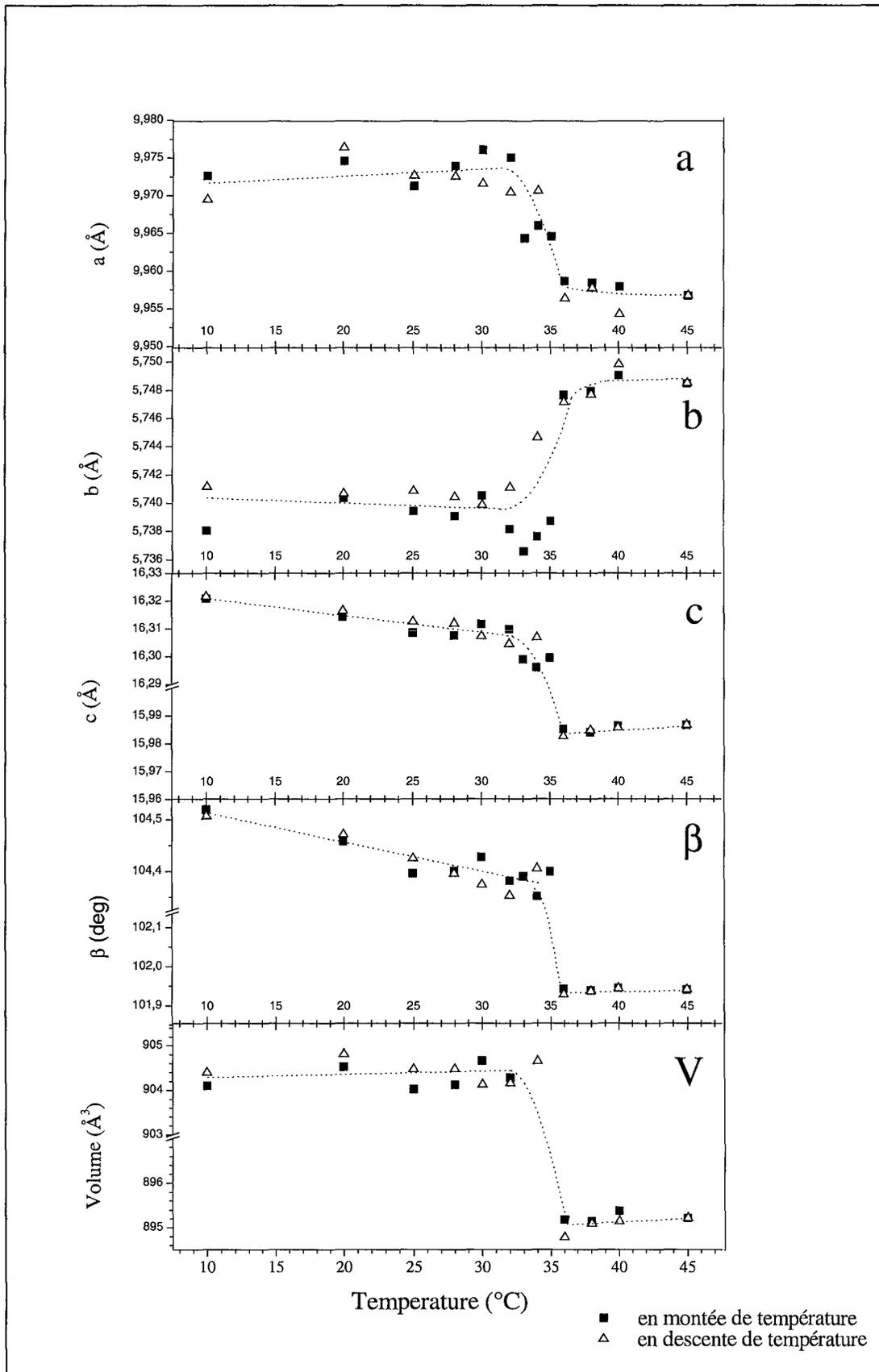


Figure II-11 : Evolution des paramètres de maille du sel de Friedel entre 10 et 45°C.

Les paramètres monocliniques **a**, **b**, **c**,  $\beta$  et le volume **V** changent de façon discontinue à **T<sub>s</sub> = 35°C** comme cela était prévisible. C'est évidemment la marque de la transition structurale qui semble donc être plutôt du premier ordre, comme l'indiquerait également la faible hystérèse observée dans les expériences précédentes. Le paramètre **b** augmente de 5,740 Å à 5,748 Å ( $\Delta b/b = + 0,2\%$ ) en passant au dessus de **T<sub>s</sub>**, alors que les autres paramètres diminuent : **a** change de 9,770 Å à 9,555 Å ( $\Delta a/a = -0,2\%$ ), **c** change de 16,305 Å à 15,98 Å ( $\Delta c/c = - 2,2\%$ ) , l'angle  $\beta$  de 104,3° à 101,9° ( $\Delta \beta/\beta = -2,4\%$ ) et le volume **V** de 904 Å<sup>3</sup> à 895 Å<sup>3</sup> ( $\Delta V/V = -1\%$ ). L'hystérèse est trop faible pour être observée dans cette expérience.

Remarque : quand le diffractogramme analysé présente les deux variétés HT et BT du sel de Friedel, comme c'est le cas à 34, 35 et 36°C, ce sont les paramètres de la phase prépondérante qui ont été reportés sur le graphique de la figure II-11.

### II-4.3. Utilisation du rayonnement synchrotron.

Les expériences ont été réalisées au LURE à Orsay, sur la ligne de diffraction DW22. Le tableau II-2 résume les conditions expérimentales utilisées lors de l'enregistrement de deux diffractogrammes, le premier étant en dessous de **T<sub>s</sub>**, et le second au dessus.

Tableau II-2 : Paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron.

Température	Longueur d'onde (Å)	Rangée angulaire (2 $\theta$ )	Temps de comptage (h)	Intervalle angulaire (deg)	Analyse Rietveld <b>R<sub>exp</sub></b> (%)
20°C	0,82111	1-75	3,1	0,010	2,7
40°C	1,06920	4-86	2,8	0,012	4,3

#### II-4.3.1. Détermination de la structure BT par les méthodes directes.

Le diffractogramme obtenu par rayonnement synchrotron à 20°C entre 1 et 75 degré 2  $\theta$  est indexé complètement dans la maille monoclinique définie précédemment avec **a** = 9,960 Å, **b** = 5,731 Å, **c** = 16,274 Å et  $\beta$  = 104,47°. La résolution structurale par les méthodes directes a été réalisée à l'aide du programme EXTRA [ALT95]. L'utilisation du groupe

spatial C2/c et des paramètres de maille cités plus haut a permis l'extraction de 1547 réflexions dont 422 indépendantes. Le facteur de reliabilité R est de 4,1%.

La résolution de la structure conduit bien à la formule structurale du sel de Friedel  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ . Le facteur de confiance des intensités de Bragg,  $R_B$ , vaut 15,2%. Cela signifie que, mis à part les atomes d'hydrogène trop légers, les sites atomiques sont correctement positionnés (Ca, Al, Cl,  $\text{O}_{\text{H1}}$ ,  $\text{O}_{\text{H2}}$ ,  $\text{O}_{\text{H3}}$  pour les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles et  $\text{O}_{\text{W}}$  pour l'oxygène des molécules d'eau).

#### II-4.3.2. Affinement des modèles HT et BT par la méthode Rietveld.

La figure II-12 représente les diffractogrammes observés (croix), calculés, et leur différence (traits continus), après affinement par la méthode Rietveld de la phase BT (fig. II-12a) et HT (fig. II-12b). La figure II-13 représente une zone plus restreinte des clichés précédents. Les modèles utilisés pour l'affinement sont d'une part celui déterminé par les méthodes directes pour la phase BT et d'autre part, celui décrit par G. Renaudin et al. [REN99] pour la phase HT.

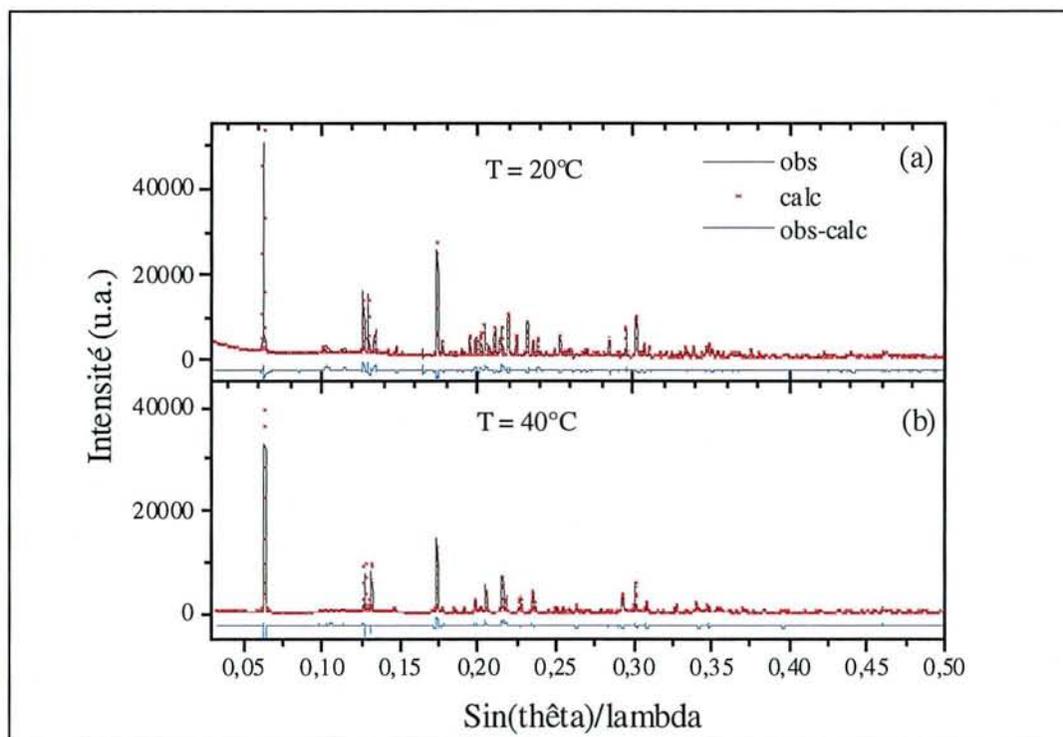


Figure II-12 : Clichés DRX observés, calculés et leurs différences ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ) pour la phase BT (a) et HT (b) du sel de Friedel.

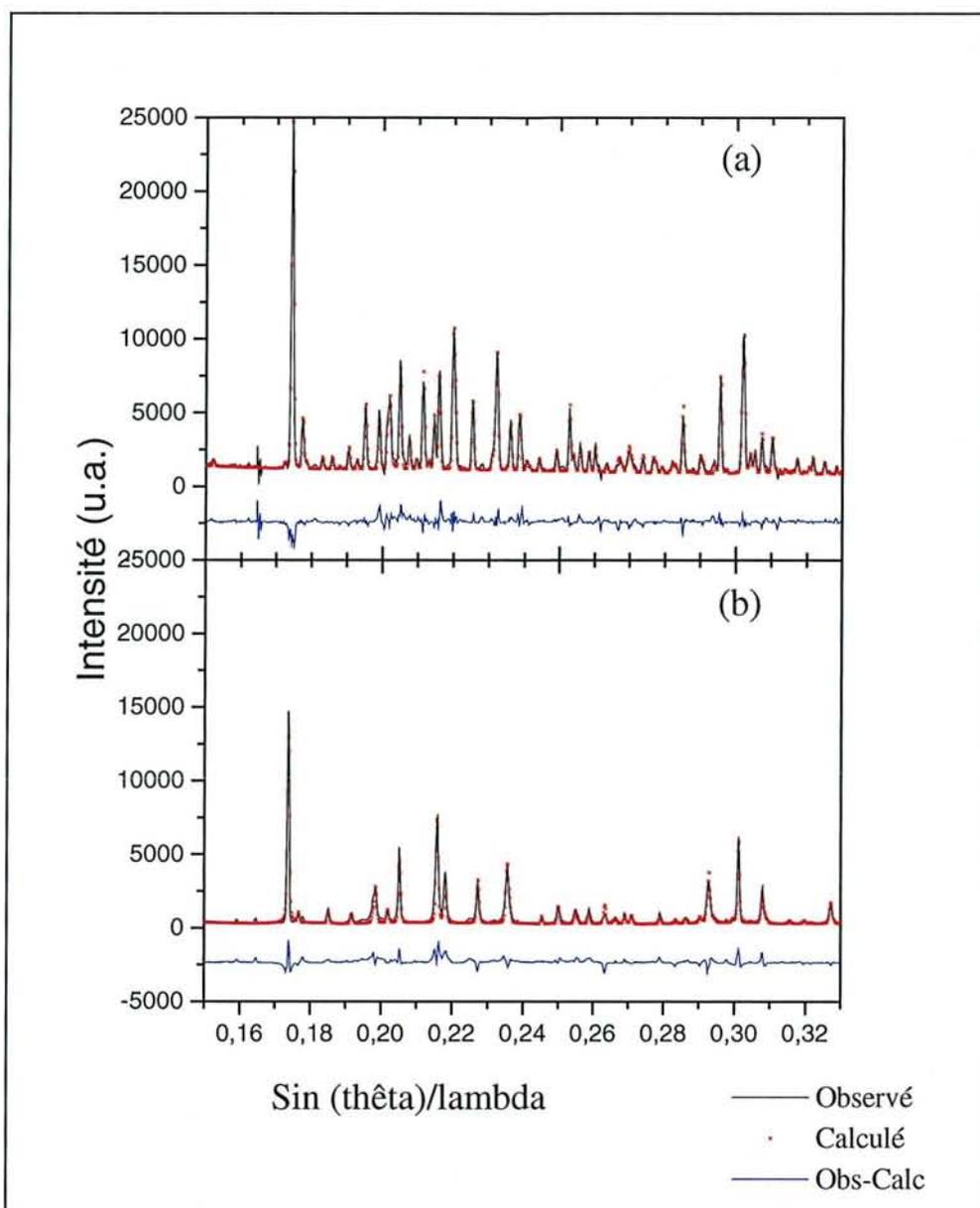


Figure II-13: Agrandissements correspondant aux diffractogrammes donnés en figure II-12, pour les phases BT (a) et HT (b) du sel de Friedel.

### II-4.3.3. Paramètres structuraux de la phase BT.

Le tableau II-3 résume les paramètres structuraux du sel de Friedel BT affinés par la méthode de Rietveld. Les données de A. Terzis et al. [TER87] sont également reportées (en caractère gras) pour comparaison.

**Tableau II-3 :** Paramètres structuraux du sel de Friedel  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  à basse température (20°C), affinés par la méthode Rietveld. En gras figurent les données de Terzis [TER87].

Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$	Occupation.
Al	4a	$\frac{3}{4}$ <b>0</b>	$\frac{3}{4}$ <b>0</b>	0 <b>0</b>	0,79(15) <b>0,81</b>	1 <b>1</b>
Ca	8f	0,5984(3) <b>0,34882(3) 2(3)</b>	0,2470(7) <b>0,00062(6)</b>	0,0377(2) <b>0,03717(2)</b>	0,76(6) <b>1,00</b>	1 <b>1</b>
Cl	4c	0 $\frac{1}{4}$	0,1717(11) <b>-0,42451(16)</b>	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	2,7(2) <b>2,61</b>	1 <b>1</b>
O <sub>H1</sub>	8f	0,6221(10) <b>0,12853(11)</b>	0,6513(15) <b>0,90438(21)</b>	0,0658(6) <b>0,93699(7)</b>	0,55(25) <b>1,12</b>	1 <b>1</b>
H <sub>1</sub>		<b>0,125(2)</b>	<b>0,945(4)</b>	<b>0,893(2)</b>		<b>1</b>
O <sub>H2</sub>	8f	0,8085(10) <b>0,52960(11)</b>	0,0301(16) <b>-0,27981(20)</b>	0,0661(6) <b>0,06193(7)</b>	0,12(21) <b>0,99</b>	1 <b>1</b>
H <sub>2</sub>		<b>0,095(2)</b>	<b>-0,275(4)</b>	<b>0,105(2)</b>		<b>1</b>
O <sub>H3</sub>	8f	0,5971(10) <b>0,84802(11)</b>	-0,0659(16) <b>0,08201(11)</b>	-0,0684(6) <b>0,93553(7)</b>	0,49(22) <b>1,12</b>	1 <b>1</b>
H <sub>3</sub>		<b>0,845(2)</b>	<b>0,789(4)</b>	<b>0,889(2)</b>		<b>1</b>
O <sub>w</sub>	8f	0,6730(10) <b>0,41979(17)</b>	0,2547(22) <b>0,00443(27)</b>	0,1994(6) <b>0,19413(10)</b>	2,3(3) <b>2,69</b>	1 <b>1</b>
H <sub>w1</sub>		<b>0,375(3)</b>	<b>0,896(5)</b>	<b>0,215(2)</b>		<b>1</b>
H <sub>w2</sub>		<b>0,503(3)</b>	<b>0,999(5)</b>	<b>0,217(2)</b>		<b>1</b>

Groupe d'espace : C2/c

$$a = 9,960(4)\text{Å}, b = 5,730(2)\text{Å}, c = 16,268(7)\text{Å}, \beta = 104,471(2)^\circ.$$

$$a = \mathbf{9,973(3)\text{Å}}, b = \mathbf{5,571(2)\text{Å}}, c = \mathbf{16,320(6)\text{Å}}, \beta = \mathbf{104,53(3)^\circ}.$$

Facteurs de confiance :  $R_p = 6,9\%$  ;  $R_{wp} = 11,1\%$  ;  $R_I = 14,0\%$ .

Nombre de paramètres de profil affinés : 11.

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 24.

Les coordonnées de A. Terzis sont décrites différemment ; l'origine de sa maille est sur le plan de glissement n, ce qui est assez original. Donc, pour comparer les deux résultats, il faut faire subir une translation de ( $\frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}$  0) aux coordonnées de Terzis. Une fois cette opération effectuée, il apparaît que les positions atomiques concordent, à l'exception des coordonnées x de O<sub>H2</sub> et y de O<sub>H3</sub>, ce qui est dû à une erreur de typographie de l'auteur (0,5296 au lieu de 0,0596 pour x O<sub>H2</sub>, et 0,08201 au lieu de 0,8201 pour y O<sub>H3</sub>).

#### II-4.3.4. Paramètres structuraux de la phase HT.

Le tableau II-4 résume les paramètres structuraux du sel de Friedel à HT affinés par la méthode de Rietveld. Les données de Renaudin et al. [REN99] sont également reportées pour comparaison (en caractère gras).

Tableau II-4 : Paramètres structuraux du sel de Friedel [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl, 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> à haute température (40°C), affinés par la méthode Rietveld. En gras figurent les données de Renaudin et al. [REN99].

Atome	Position	x	y	z	B <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]	Occupation.
Al	6b	0	0	0	0,99(17)	1
		<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,10(8)</b>	<b>1</b>
Ca	12c	2/3	1/3	0,9876(7)	0,93(7)	1
		<b>2/3</b>	<b>1/3</b>	<b>0,9873(1)</b>	<b>1,26(8)</b>	<b>1</b>
Cl	6a	0	0	¼	*	1
		<b>0</b>	<b>0</b>	¼	<b>5,29(8)</b>	<b>1</b>
O <sub>H</sub>	36f	0,0578(1)	0,3106(12)	-0,0213(1)	1,73(6)	1
		<b>0,0569(4)</b>	<b>0,3071(4)</b>	<b>-0,0213(1)</b>	<b>1,26(8)</b>	<b>1</b>
H	36f	<b>0,143(6)</b>	<b>0,335(7)</b>	<b>-0,0391(4)</b>	<b>1,58(-)</b>	<b>1</b>
O <sub>w</sub>	12c	2/3	1/3	0,9345(2)	*	1
		<b>2/3</b>	<b>1/3</b>	<b>0,9340(1)</b>	<b>4,26(8)</b>	<b>1</b>
H <sub>w</sub>	36f	<b>0,57(2)</b>	<b>0,158(2)</b>	<b>0,9261(7)</b>	<b>5,13(-)</b>	<b>2/3</b>

Facteurs de température anisotrope  $\beta_{ij} \times 10^4$  :

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cl	1068(49)	1068(49)	4,5(0,9)	0	0	42(25)
O <sub>w</sub>	381(43)	381(43)	3,8(1,1)	0	0	-5(76)

Groupe d'espace  $R\bar{3}c$        $a = 5,755(2)\text{\AA}$  et  $c = 46,97(1)\text{\AA}$ .

**$a = 5,724(2)\text{\AA}$  et  $c = 46,689(5)\text{\AA}$ .**

Facteurs de confiance :  $R_p = 11,6\%$  ;  $R_{wp} = 16,3\%$  ;  $R_I = 13,3\%$ .

Nombre de paramètres de profil affinés : 9

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 15

Le diffractogramme issu de la mesure synchrotron du sel de Friedel à 40°C est totalement indexé dans la maille rhomboédrique de paramètres  $a = 5,750 \text{\AA}$  et  $c = 46,89 \text{\AA}$ , et de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ .

L'origine de la maille est placée sur le centre  $\bar{3}$ , avec l'atome d'aluminium (Al) sur cette origine (site 6b). L'atome de chlore (Cl) a la symétrie ponctuelle  $3_2$  (site 6a), les atomes de calcium (Ca) et d'oxygène de la molécule d'eau ( $O_w$ ) sont sur l'axe ternaire (site 12c) et l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle ( $O_H$ ) se trouve en position générale (36f).

Les positions obtenues sont identiques, à quelques déviations standards près, à celles reportées par G. Renaudin et al. et provenant d'une étude sur monocristal [REN99] à 40°C.

## II-5. CHANGEMENT STRUCTURAUX DUS A LA TRANSITION.

### II-5.1. Description de la phase AFm-Cl.

Les projections des deux formes du sel de Friedel, HT et BT, montrant l'empilement des feuillets sont reportées sur la figure II-14.

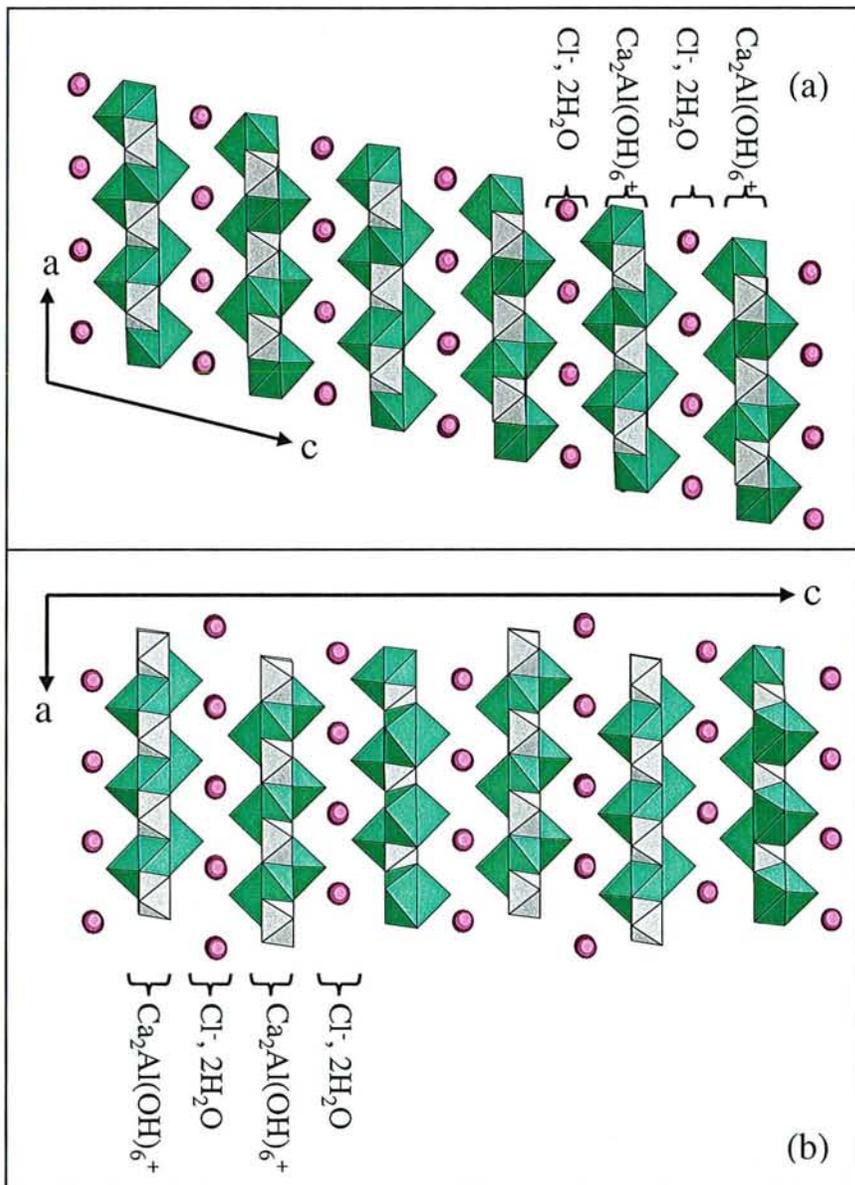


Figure II-14 a et b : Vue générale des structures basse (a) et haute (b) symétrie du sel de Friedel.

Les polyèdres d'aluminium sont en gris, ceux de calcium sont en vert et les atomes de chlore sont en rose.

➤ Dans les feuillets principaux, la constitution des feuillets principaux est celle classique des phases AFm déjà détaillée dans la description générale des phases AFm.

➤ Dans l'interfeuille, l'atome de chlore occupe complètement le site décrit par Allman pour le mono-sulfoaluminate [ALL77]. En effet le sulfate étant chargé deux fois négativement, son taux d'occupation n'est que de 50% pour respecter l'électroneutralité du produit, contrairement au chlore, monovalent, qui occupera entièrement le site. L'anion est maintenu dans l'interfeuille en établissant des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et les groupements hydroxyles des feuillets principaux (figure II-15). Il n'y a pas de molécule d'eau libre dans le sel de Friedel, contrairement au mono-carboaluminate [REN98, thèse ; FRA98] où au mono-sulfoaluminate [ALL77].

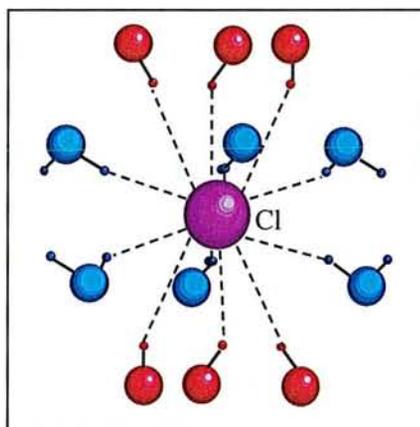


Figure II-15 : Environnement de l'atome de chlore. Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles sont en rouge et ceux des molécules d'eau en bleu.

## II-5.2. Transformations des coordonnées atomiques.

Afin de comparer les coordonnées atomiques des formes monoclinique ( $C2/c$ ) et rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ ) et de déduire les déplacements atomiques dus à la transition, les coordonnées de cette dernière ont été transformées en utilisant la matrice de passage ( $S$ ) donnée au paragraphe II-4.2. La matrice inverse ( $T$ ) est plus commodément utilisée pour cette transformation.

$$T = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Les coordonnées des atomes dans le sous-groupe C2/c (indicées **m**) à partir des coordonnées

dans le groupe R $\bar{3}c$  (indicées **h**) sont calculées selon :

$$\begin{pmatrix} x_m = -1/2 x_h + z_h \\ y_m = 1/2 x_h - y_h \\ z_m = 3z_h \end{pmatrix}$$

### II-5.3. Déplacements atomiques.

Le tableau II-5 donne les coordonnées atomiques des atomes Ca, Al, Cl et O<sub>w</sub> du sel de Friedel dans ses formes BT et HT, exprimées dans la maille monoclinique (groupe d'espace C2/c).

Tableau II-5. : Coordonnées atomiques des atomes de Ca, Al, Cl et O<sub>w</sub> du sel de Friedel à BT et HT exprimées dans le groupe C2/c.

	T < 35°C (BT)			T > 35°C (HT)		
	x	y	z	x	y	z
Al	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)
Ca	0,5984(3)	0,2470(7)	0,0377(2)	0,5958(-)	1/4(-)	0,03722(7)
Cl	0,0(-)	<b>0,1717(11)</b>	0,25(-)	0,0(-)	<b>0,25(-)</b>	0,25(-)
O <sub>w</sub>	<b>0,6730(10)</b>	0,2547(22)	0,1994(6)	<b>0,6484(-)</b>	0,25(-)	0,1965(2)

La comparaison de ces coordonnées permet de faire les remarques suivantes :

- la transition provoque essentiellement le déplacement des atomes de chlore et des molécules d'eau (voir les valeurs marquées en gras dans le tableau),
- les positions des atomes de calcium et d'aluminium sont peu affectées par la transition.

### Déplacement des molécules d'eau :

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau ( $O_w$ ) subit un déplacement de 0,25 Å ( $|0,6484-0,6730| \times |a|$ ) le long de la direction  $[1\ 0\ 0]_m$  de la maille monoclinique, qui correspond à la direction  $[2\ 1\ 0]_h$  de la maille hexagonale.

### Déplacement des atomes de chlore :

Lors de la transition HT→BT, les atomes de chlore subissent un déplacement de 0,45 Å ( $|0,25-0,1717| \times |b|$ ) le long de la direction  $[0\ 1\ 0]_m$  de la maille monoclinique, qui correspond à la direction  $[0\ 1\ 0]_h$ , si l'on se réfère à la maille hexagonale. Cela est synonyme d'un déplacement relatif des plans formés par les atomes de chlore par rapport aux feuillets principaux suffisamment important pour être visible sur la Figure II-16, sans qu'il ait été nécessaire d'exagérer le phénomène.

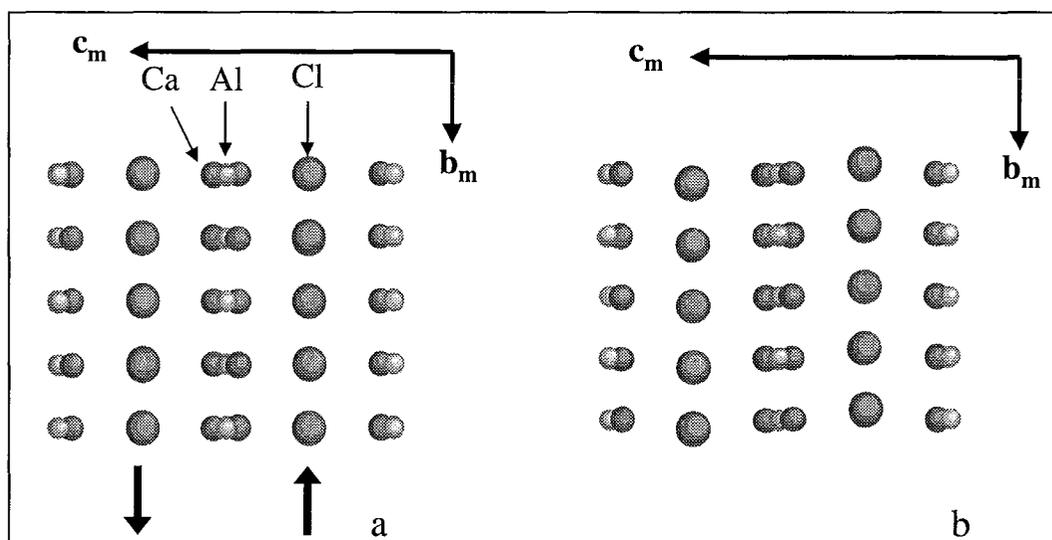


Figure II-16 : Position des atomes de chlore par rapport au feuillet principal dans la forme HT rhomboédrique (a) et BT monoclinique (b) du sel de Friedel.

### **II-5.4. Distances interatomiques.**

Dans le tableau II-6. sont indiqués les environnements des atomes de calcium, d'aluminium et de chlore par les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles et des molécules d'eau.

**Tableau II-6 :** Distances interatomiques Ca–O, Al–O et Cl–O des atome du sel de Friedel dans ses formes BT (C2/c) et HT (R-3c).

40°C (R-3c)			20°C (C2/c)		
Al	6O <sub>H</sub>	1,911(6)	Al	2O <sub>H2</sub>	1,939(4)
				2O <sub>H1</sub>	1,942(11)
				2O <sub>H3</sub>	1,956(10)
Ca	3O <sub>H</sub>	2,413(4)	Ca	O <sub>H1</sub>	2,362(10)
				O <sub>H3</sub>	2,366(14)
				O <sub>H2</sub>	2,379(14)
	3O <sub>H</sub>	2,431(5)		O <sub>H2</sub>	2,475(10)
				O <sub>H1</sub>	2,479(9)
	O <sub>w</sub>	2,517(10)		O <sub>H3</sub>	2,487(10)
				O <sub>w</sub>	2,547(10)
Cl	6O <sub>w</sub>	3,421(2)		2O <sub>w</sub>	3,173(13)
				2O <sub>w</sub>	3,190(10)
				2O <sub>w</sub>	3,940(13)
				2O <sub>H2</sub>	3,224(6)
				2O <sub>H1</sub>	3,506(11)
	6O <sub>H</sub>	3,448(4)		2O <sub>H3</sub>	3,651(5)

L'effet le plus général de la transition rhomboédrique → monoclinique est, pour des raisons évidentes de symétrie, une « levée de dégénérescence » dans la distribution des distances autour des cations métalliques et de l'anion Cl<sup>-</sup>.

➤ Les six distances identiques de 1,911(6) Å dans l'octaèdre 'AlO<sub>6</sub>' se subdivisent en trois distances différentes dont la moyenne est de 1,94 Å. L'octaèdre semble donc légèrement dilaté dans la phase monoclinique. Cette différence n'est toutefois pas très significative compte tenu des erreurs standards (indiquées entre parenthèses dans le tableau).

➤ La transition rhomboédrique → monoclinique s'accompagne donc aussi d'une « levée de dégénérescence » des distances Ca-O. Chacune des deux distances Ca-O<sub>H</sub> (entre l'atome de calcium et les atomes d'oxygène des groupements hydroxyde), de 2,413(4) Å et 2,431 (5) Å donne trois distances différentes mais proches (par exemple 2,362 Å, 2,366 Å, 2,379 Å pour la première). Dans la phase BT la différence entre ces deux « groupes » de distances est beaucoup plus importante que dans la phase HT (0,111 Å contre 0,018 Å respectivement), ce qui rend compte d'une distorsion anisotrope se produisant lors de la transition HT → BT, (voir les principaux déplacements discutés plus haut).

- La distance Ca-O<sub>w</sub> entre les atomes de calcium et la molécule d'eau, située sur l'axe 3 dans la phase rhomboédrique, augmente de façon significative de 2,517(10) Å à 2,547(10) Å. Ceci est à mettre en relation avec l'écartement des feuillets lors de la transition.
- Ce sont les distances Cl-O<sub>w</sub>, distances entre les anions de l'interfeuille et les molécules d'eau qui varient le plus significativement lors de la transition. Ce fait est discuté dans le paragraphe qui suit, car il contribue à en expliquer l'origine.

### II-5.5. Origine de la transition.

Dans la forme HT ( $R\bar{3}c$ ) l'atome de chlore est, pour des raisons de symétrie, au centre d'un antiprisme trigonal régulier formé de six molécules d'eau, comme le montrent les six distances équivalentes 3,412(2) Å indiquées dans le tableau II-6 et la figure II-17a. Chaque anion Cl<sup>-</sup> est lié par des liaisons hydrogène (représentées en traits pointillés sur le dessin) à quatre atomes d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau de l'interfeuille. Du fait du mouvement important des espèces dans l'interfeuille (voir les facteurs d'agitation thermique), les molécules d'eau sont désordonnées. Ce désordre apparaît également comme un désordre statistique avec un taux d'occupation de 2/3 des positions H<sub>w</sub> des atomes d'hydrogène. Cela signifie que chaque molécule d'eau se trouvant au centre du triangle composé de trois anions Cl<sup>-</sup> peut prendre une des trois orientations notées 1, 2 et 3 sur le dessin de la figure II-17a. L'atome de chlore établit ainsi en moyenne 4 liaisons hydrogène avec ses six plus proches voisins hydrogène (6 x 2/3).

Notons que l'analyse des données cristallographiques de la forme HT ne dit pas s'il s'agit d'un désordre statique, résultat d'une distribution aléatoire d'une maille à l'autre des orientations des molécules d'eau qui resteraient fixes dans chaque maille, ou bien d'un désordre dynamique caractérisé par une rotation des molécules d'eau autour de l'axe ternaire de la structure. Des données récentes de la littérature [KIR99 et KAL2000] et les données structurales à basse température indiquent cependant qu'il s'agit plutôt d'un désordre dynamique comme nous le verrons après.

Les déplacements des espèces de l'interfeuille pendant la transition ont été représentés par des flèches sur la figure II-17.a. Ces déplacements conduisent à la forme monoclinique représentée sur la figure II-17.b. Les molécules d'eau se rapprochent suivant la direction  $[2\ 1\ 0]_h$  de deux des trois anions chlorure formant le triangle. Par conséquent, les six distances Cl-Ow équivalentes à HT et haute symétrie ( $R\bar{3}c$ ) se subdivisent en quatre distances courtes ( $2 \times 3,173\ \text{Å}$  et  $2 \times 3,190\ \text{Å}$ ) et deux distances longues ( $2 \times 3,940\ \text{Å}$ ). A haute température, les trois liaisons hydrogène établies statistiquement entre chaque molécule d'eau avec trois anions chlorure sont remplacées, à basse température, par deux liaisons hydrogène Cl--H. Il revient au même de dire que des trois orientations possibles pour la molécule d'eau (1, 2 et 3) dans la symétrie  $R\bar{3}c$ , une seule est adoptée dans la symétrie monoclinique  $C2/c$ .

➤ Cette transition structurale qui conduit à une distorsion monoclinique est donc due au réarrangement du réseau de liaisons hydrogène à basse température, montré sur la figure II-17.

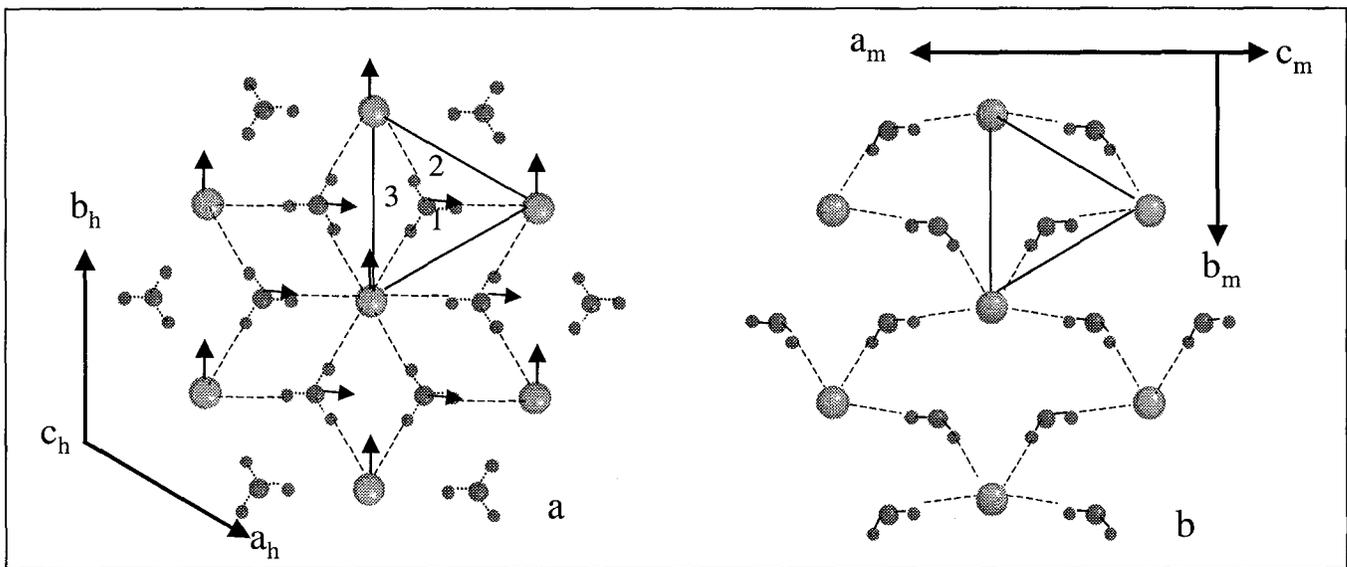


Figure II-17. : environnement de l'atome de chlore par les molécules d'eau dans l'interfeuille avant (a) et après (b) la transition structurale. Les tirets montrent les liaisons hydrogène. Les flèches indiquent le déplacement des atomes lors de la transition  $HT \rightarrow BT$ .

Un travail récent de modélisation par dynamique moléculaire (MDM) a été appliqué au sel de Friedel [KAL2000]. Cette technique a permis aux auteurs de l'article de simuler, entre autres, les paramètres de maille à différentes températures (voir le tableau II-7).

Tableau II-7 : Paramètres de maille du sel de Friedel, simulés à différentes températures, par dynamique moléculaire [KAL2000] et comparaison avec nos résultats\* par DRX.

	-100°C	0°C	100°C	200°C	300°C	20°C*	40°C*
a(Å)	10,000(2)	10,024(2)	10,035(2)	10,053(2)	10,059(2)	9,960(4)	9,968(3)
b(Å)	5,770(2)	5,784(2)	5,797(2)	5,803(2)	5,807(2)	5,732(2)	5,755(2)
c(Å)	16,28(1)	16,33(1)	16,42(1)	16,55(1)	16,72(1)	16,268(7)	16,004(4)
$\alpha$ (°)	89,90(5)	90,07(5)	90,03(5)	90,00(5)	90,16(9)	90,0	90,0
$\beta$ (°)	101,95(5)	101,84(5)	101,78(5)	101,76(5)	101,65(5)	104,471(2)	101,98(2)
$\gamma$ (°)	89,95(5)	90,01(5)	89,99(5)	89,99(5)	90,00(5)	90,0	90,0

Les auteurs concluent que leur simulation conduit à une maille proche de celle proposée par A. Terzis à température ambiante, avec notamment un angle monoclinique calculé ( $\beta = 101,84$ ) voisin de celui mesuré par Terzis ( $\beta = 104,53^\circ$ ). En fait, ces auteurs n'ont pas connaissance de la phase rhomboédrique HT ( $T_s$  supérieur à la température ambiante) dont la maille exprimée dans la symétrie monoclinique (voir le tableau II-7) est en fait parfaitement en accord avec leurs calculs. Mais il n'est pas étonnant qu'ils soient parvenus à ce résultat, c'est à dire à la simulation de la phase rhomboédrique plutôt que monoclinique, dans la mesure où ils ont contraint dans leurs calculs les anions chlorure à rester fixes en fonction de la température: *dans le texte* « the hydrogen bond virtually keep the chloride anions in a static position. ». Or, il a été vu précédemment que la distorsion monoclinique est liée aux déplacements d'espèces telles que les anions chlorure de l'interfeuillet. Ils ne pouvaient donc pas simuler la distorsion en fonction de la température. Par contre, ils ont clairement mis en évidence le désordre des molécules d'eau de l'interfeuillet, ce qui n'est pas étonnant non plus, leur calculs se reportant en réalité à la phase rhomboédrique. Les auteurs concluent qu'un désordre dynamique affecte les molécules d'eau, ce qui est en accord avec nos résultats.

Un autre travail un peu moins récent [KIR99] analyse par spectrométrie RMN du  $^{35}\text{Cl}$  l'hydrocalumite, c'est à dire le composé naturel correspondant au sel de Friedel mais pouvant contenir une proportion variable de carbonate. Une transition structurale est signalée vers  $6^\circ\text{C}$ , et l'hypothèse est faite qu'il s'agit d'une transition  $\text{C2/c} \rightarrow \text{P2/c}$ . Comme nous le verrons dans le chapitre VI, la transition décrite précédemment peut être bloquée par les carbonates. Il est aussi raisonnable d'émettre l'hypothèse que celle-ci peut être simplement abaissée. Cela pourrait donc être l'explication de la transition détectée à seulement  $6^\circ\text{C}$ . L'étude des propriétés structurales de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{1-x}, \text{CO}_3(x/2), n\text{H}_2\text{O}]^-$  à différentes températures permettrait de clarifier ce point.

## II-6. CONCLUSION.

Répertorié depuis de nombreuses années, le sel de Friedel et son parent naturel l'hydrocalumite, sont probablement à notre connaissance, les seuls hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentant une transition structurale en fonction de la température.

Nous avons montré que cette transition est du premier ordre, bien que la relation de groupe ( $R\bar{3}c$ ) de la phase HT à sous-groupe (C2/c) de la phase BT indique plutôt une transition du second ordre, correspondant à une réorganisation des liaisons hydrogène. C'est en fait ici le point le plus marquant de cette étude. Nous pensons que le sel de Friedel, désormais mieux caractérisé sur le plan cristallographique, est un sujet d'étude de choix pour l'étude de la liaison hydrogène dans les matériaux, étude toujours d'actualité. Cela tient à la nature même de ce composé, qui appartient à la vaste famille des hydroxydes lamellaires, qu'ils soient simples ou doubles. Ces composés sont formés de parties rigides, les feuillets principaux qui délimitent une partie interfoliaire qualifiable de molle, labile, voire liquide, et qui de plus, comme nous l'avons vu, peut être figée à basse température, comme l'eau en glace !

Nous verrons dans le chapitre suivant, en étudiant les phases équivalentes du sel de Friedel mais insérant cette fois-ci des halogénures plus gros ( $Br^-$  et  $I^-$ ), l'influence de l'hydratation de l'anion dans l'espace interfeuillelet sur la transition structurale.

### Chapitre trois :

Les autres aluminates calciques halogénés AFm–Br,

AFm–(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) et AFm–I.

<b>CHAPITRE TROIS : LES AUTRES ALUMINATES CALCIQUES HALOGENES AFM–BR, AFM–(CL<sub>1-x</sub>, BR<sub>x</sub>) ET AFM–I.</b>	<b>62</b>
<b>III–1. Introduction.</b>	<b>62</b>
<b>III–2. Le dibromo-aluminate (AFm–Br).</b>	<b>63</b>
III–2.1. Synthèse.	63
III–2.2. Caractérisation.	63
III–2.2.1. Par diffraction des rayons X.	63
III–2.2.2. Par microscopie électronique.	64
III–2.2.3. Par micro-spectroscopie Raman.	64
III–2.2.4. Analyse thermogravimétrique.	65
III–2.3. Détection de la transition structurale du dibromo-aluminate.	66
III–2.3.1. Par AED.	66
III–2.3.2. Par microscopie optique.	67
III–2.4. DRX sur monocristal à température ambiante.	68
III–2.4.1. Le polytype 3R.	68
III–2.4.2. Le polytype 6R.	71
III–2.4.3. Comparaison des structures cristallographiques des deux polytypes.	73
III–2.5. Etude de la transition par DRX sur poudre en fonction de la température (utilisation du rayonnement synchrotron).	76
III–2.5.1. Evolution des diffractogrammes.	76
III–2.5.2. Affinement des diffractogrammes par la méthode Rietveld.	77
III–2.5.3. Paramètres structuraux de la phase HT.	78
III–2.5.4. Paramètres structuraux de la phase BT.	80
III–2.5.5. Analyse des changement dus à la transition dans AFm-Br	81
<b>III–3. La solution solide [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>, 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>.</b>	<b>83</b>
III–3.1. Caractérisation.	83
III–3.1.1. Par diffraction des rayons X.	83
III–3.1.2. Composition obtenue par analyse à la microsonde.	84
III–3.1.3. Détection des températures de transition par AED.	85
III–3.2. Paramètres de maille à température ambiante en fonction de la composition.	86
III–3.3. Structures cristallographiques HT obtenues sur monocristal.	87
III–3.4. Diffraction des rayons X sur poudre, à haute résolution, en fonction de la température sur le composé [Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [Cl <sub>0,43</sub> Br <sub>0,57</sub> , 2H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> .	89
III–3.4.1. Analyse Rietveld.	89
III–3.4.2. Paramètres structuraux de la phase BT	90
III–3.4.3. Principales évolutions.	91

<b>III-4. Le diiodo-aluminate (AFm-I).</b>	<b>93</b>
III-4.1. Caractérisation.	93
III-4.1.1. Par diffraction des rayons X.	93
III-4.1.2. Détermination de la composition chimique par microscopie électronique.	94
III-4.1.3. Détermination du nombre de molécule d'eau par analyse thermogravimétrique.	94
III-4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.	95
III-4.3. Diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution en fonction de la température.	97
III-4.3.1. Mise en évidence d'une transition structurale.	97
III-4.3.2. Analyse Rietveld.	99
<b>III-5. : Bilan et discussion générale sur les phases AFm halogénées.</b>	<b>104</b>
III-5.1. Evolution des structures en fonction de l'halogénure à $T > T_s$ .	104
III-5.2. Evolution de la transition structurale en fonction de l'halogénure.	106

# Chapitre trois : Les autres aluminates calciques halogénés AFm-Br, AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) et AFm-I.

## III-1. INTRODUCTION.

Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude des autres phases halogénées que nous continuerons à noter AFm-X, avec X = Br, I ou AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) pour la solution solide. Notons que la phase contenant des anions fluorures, AFm-F, n'a pu être synthétisée en employant les deux méthodes de synthèse, mélange des poudres (*MP*) et synthèse hydrothermale (*SH*), décrites dans le chapitre I. Cette étude a été entreprise pour préciser les points suivants :

- Les coordonnées atomiques ; les seules données cristallographiques concernant ces phases sont leurs fiches ASTM : fiche n°42-1473 pour AFm-Br et 42-1474 /39-0624 pour AFm-I, avec tout de même l'indication, parfois ambiguë du groupe d'espace et des paramètres de maille. Après les différentes étapes de caractérisation de ces matériaux, une analyse complète des propriétés cristallographiques sur monocristal a été entreprise, ce qui a conduit à présenter pour les deux phases AFm-Br et AFm-I des données structurales complètes.
- Les transitions structurales ; les composés AFm-Br et AFm-I sont-ils aussi le siège d'une transition structurale ? Si oui, de quelle manière cette transition en fonction de l'halogénure évolue-t-elle ?
- Toujours dans le but de comprendre l'évolution des propriétés des phases AFm-X en fonction des modifications de l'interfeuillet de la structure, nous étudierons avec les mêmes techniques (ATG, AED, DRX) la solution solide AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) qui, comme nous le verrons, est une solution solide complète.

## III-2. LE DIBROMO-ALUMINATE (AFM-BR).

### III-2.1. Synthèse.

Le dibromo-aluminate de formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  ou de formule chimique  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  a été préparé par les deux méthodes de synthèse *MP* et *SH* décrites au chapitre I. Cependant, il faut noter que la méthode de synthèse *MP* s'est avérée plus longue et moins fructueuse que pour le dichloro-aluminate (AFm-Cl) puisqu'au bout de 12 mois les réactifs initiaux n'ont pas entièrement réagis.

C'est en fait la synthèse hydrothermale (*SH*) qui a permis d'obtenir dans les meilleures conditions le dibromo-aluminate (AFm-Br). Certaines préparations ont conduit à former un produit pur, mais pas systématiquement. Les réactifs initiaux ont été la chaux,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la bayérite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , et le bromure de calcium hydraté  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mélangés en respectant les rapports 3/2/1.

### III-2.2. Caractérisation.

#### III-2.2.1. Par diffraction des rayons X.

La figure III-1 présente le diffractogramme réalisé sur le produit issu de la synthèse hydrothermale. Le cliché est totalement indexé à l'aide de la fiche ASTM 42-1473. Le produit apparaît pur dans cette analyse.

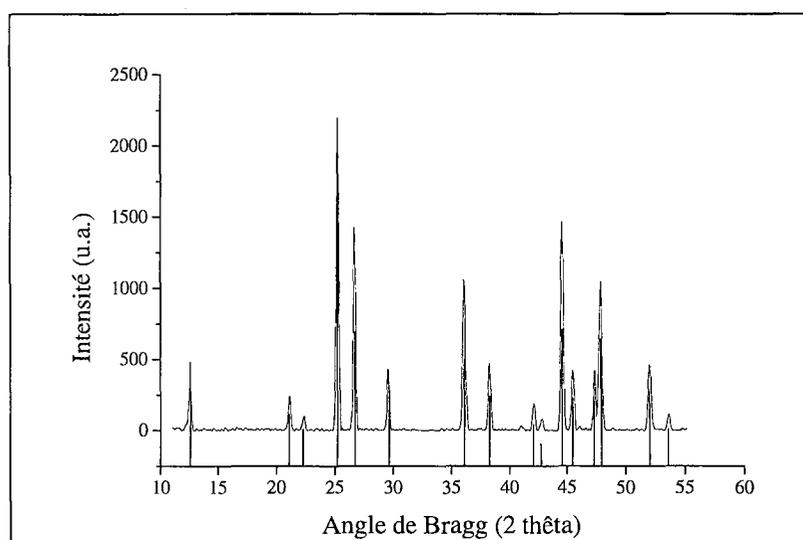


Figure III-1 : Diffractogramme du dibromo-aluminate ( $K\alpha_1 \text{ Co} = 1,7889 \text{ \AA}$ ).

### III-2.2.2. Par microscopie électronique.

Vus au microscope électronique à balayage, les cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales. La plupart ont une taille suffisante (environ 100  $\mu\text{m}$ ) pour une étude par diffraction des rayons X. Une analyse chimique semi-quantitative par EDS n'est pas envisageable pour doser le brome car son énergie d'ionisation et celle de l'aluminium sont trop proches. La composition chimique de quelques cristaux a donc été déterminée en utilisant la microsonde électronique. Cinq cristaux sont analysés, et pour chaque cristal trois points de mesure sont effectués en des endroits différents. La moyenne des trois mesures pour un cristal donne le pourcentage atomique des éléments les plus lourds : Ca = 52,4%, Al = 23,6% et Br = 24%, ce qui correspond à une proportion Ca/Al/Br très proche de 2/1/1. Les résultats sont quasi identiques d'un cristal à l'autre. L'échantillon peut être considéré comme homogène, avec une composition correspondant à celle attendue :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### III-2.2.3. Par micro-spectroscopie Raman.

Comme dans le cas de la phase AFm-Cl, cette technique est utilisée pour détecter une éventuelle pollution par les carbonates. Le spectre obtenu est présenté sur la figure III-2. La bande de vibration relative à l'élongation du carbonate à  $1060\text{ cm}^{-1}$  n'est pas observée. Cette mesure est reproductible sur tous les cristaux analysés. Ils pourront donc être utilisés pour une détermination structurale et des observations en microscopie optique à lumière polarisée.

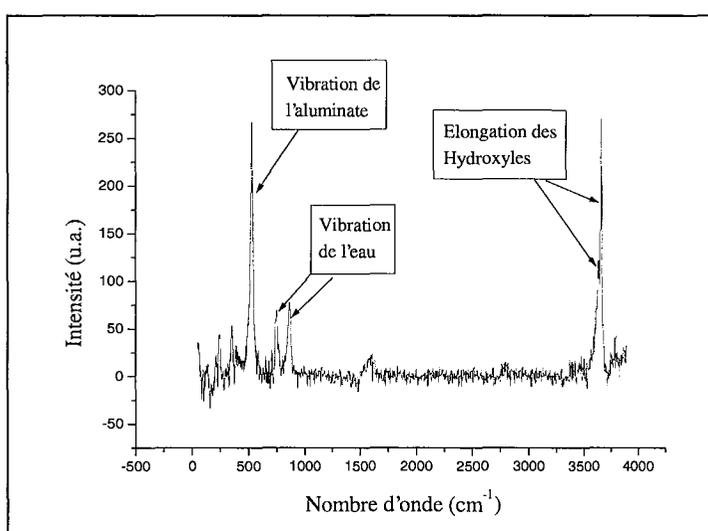


Figure III-2 : Spectre Raman de la phase AFm-Br entre 100 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### III-2.2.4. Analyse thermogravimétrique.

Pour déterminer la teneur en eau du composé, de la même façon que son homologue au chlore, le thermogramme de la figure III-3 (ATG) a été réalisé à partir de cristaux issus de la capsule. Ceux-ci ont été finement broyés avant la mesure.

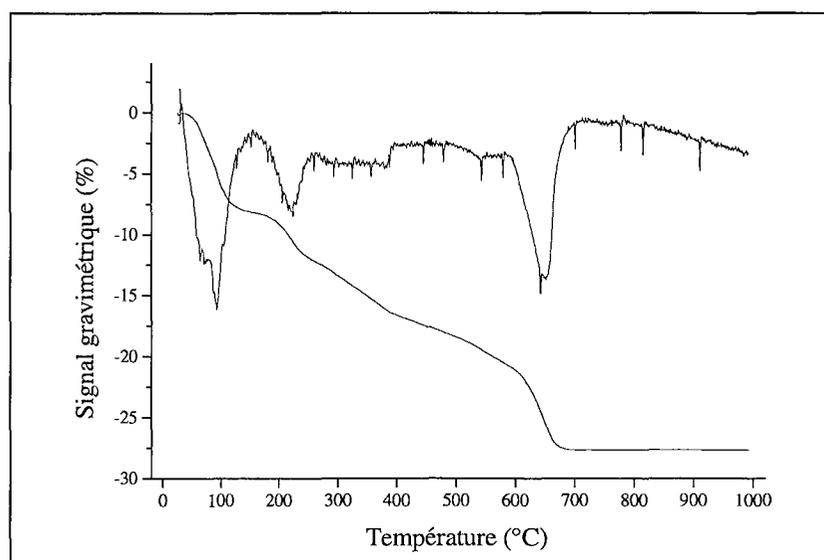


Figure III-3 : Analyse thermogravimétrique de l'aluminate calcique bromuré.

La teneur en eau  $n$ , dans l'unité formulaire  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , est reliée aux grandeurs expérimentales  $\Delta m$  (la perte de masse),  $m'$  (la masse finale du produit), et aux masses molaires de l'eau (18g) et du composé déshydraté 'hypothétique'  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2$

( $M'=470\text{g}$ ), par la relation suivante : 
$$n = \frac{\Delta m \cdot M'}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m'}$$

Les masses initiale et finale sont de 20,40 mg et 14,76 mg respectivement et le calcul de  $n$  donne une valeur très proche de 10, ce qui était attendu mais méritait d'être vérifié. Les formules chimique et structurales sont donc  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Le départ d'une molécule d'eau représente alors une perte de masse relative de 2,8 %. La perte des 10 molécules d'eau s'effectue en trois étapes. Le tableau III-1. consigne ces pertes en fonction des domaines de température ainsi que le nombre de molécules d'eau correspondant. L'allure de ce thermogramme est à comparer à celui de la phase AFm-Cl (voir la figure II-6). Ils sont relativement proches avec cependant quelques différences :

- Le départ des molécules d'eau structurale (déshydratation) se fait globalement dans la même gamme de température (entre 25°C et 240°C).
- La condensation des hydroxyles s'effectue différemment. Pour la phase AFm-Br, le phénomène est quasiment continu entre 240°C et 750°C (il y a une inflexion à 400°C sur la courbe ATG mais elle est très peu marquée), alors qu'elle s'effectue dans deux plages de température bien distinctes dans AFm-Cl.
- Le diffractogramme réalisé sur le résidu de l'ATG montre comme pour le sel de Friedel la présence de mayénite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) et de chaux vive ( $\text{CaO}$ ).

Tableau III-1 : Résultats de l'ATG de la phase AFm-Br (u.f. =  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

	Température (°C)	Perte de masse (%)	Nombre de molécules d'eau/u.f.
Déshydratation	25-180	8,3	3
	180-240	2,8	1
Condensation des Hydroxyles	240-560	8,3	3
	560-750	8,3	3
	25-1000	27,6	10

### III-2.3. Détection de la transition structurale du dibromo-aluminate.

#### III-2.3.1. Par AED.

Comme pour le sel de Friedel, le spectre obtenu par DSC sur le dibromo-aluminate (figure III-4.) présente 3 pics. Le premier à  $-45^\circ\text{C}$  est attribuable à la transition structurale qui sera caractérisée plus loin. Le deuxième à  $130^\circ\text{C}$  et le troisième à  $350^\circ\text{C}$  sont dus respectivement à la déshydratation et à la condensation des groupements hydroxyles.

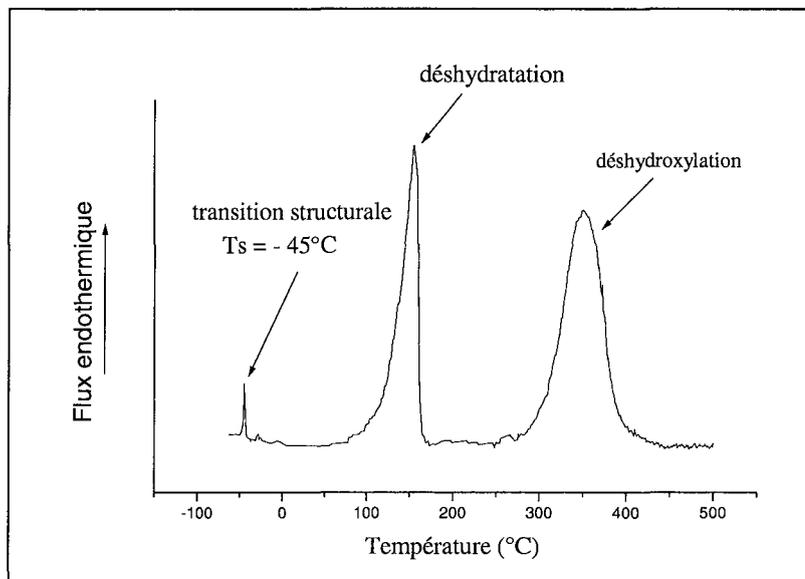


Figure III-4 : AED du dibromo-aluminate.

La transition de la phase AFm-Br ( $T_s = -45^\circ\text{C}$ ) se produit à une température nettement plus basse que pour la phase AFm-Cl ( $T_s = +35^\circ\text{C}$ ). En outre, cette transformation endothermique nécessite moins d'énergie (5,18(3) kJ/mole) que pour la phase AFm-Cl (6,06(3) kJ/mole). La température de transition,  $T_s$ , semble dépendre de l'enthalpie d'hydratation de l'halogénure comme l'indique le tableau III-2. L'étude de la phase AFm-I permettra de préciser ce point.

Tableau III-2 : Enthalpies d'hydratation de l'halogénure ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ), températures de transition ( $T_s$ ), et enthalpies de transformation ( $\Delta H_{\text{trans}}$ ) des AFm-Cl et Br.

AFm-X	$\Delta H_{\text{hyd}}$ (kJ/mole)	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{\text{trans}}$ (kJ/mole)
Cl	-372	+35	6,06(3)
Br	-338,6	-45	5,18(3)

### III-2.3.2. Par microscopie optique.

De la même façon que pour le sel de Friedel, des cristaux d'aluminate calcique bromuré ont été observés au microscope optique à lumière polarisée pour s'assurer qu'il s'agit bien d'une transition structurale. Les cristaux sont placés cette fois sur une platine refroidissante permettant de faire les observations à basse température.

La figure III-5. montre le changement de comportement optique du dibromo-aluminate en fonction de la température.

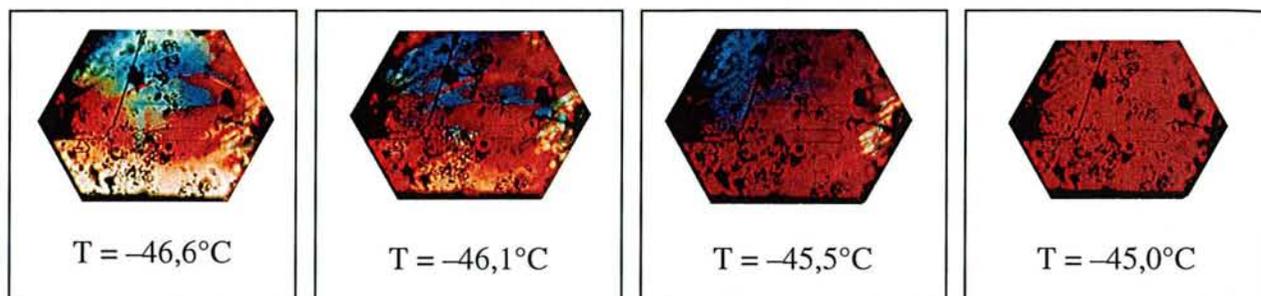


Figure III-5 : Photographies d'un cristal de dibromo-aluminate observé en lumière polarisée entre  $-46,6$  et  $-45^{\circ}\text{C}$ .

Le cristal apparaît avec une couleur rouge en dessus de la température de transition ( $-45^{\circ}\text{C}$ ), car une lame d'onde a été ajoutée à l'objectif pour mieux observer les couleurs lors de la transition structurale, le cristal étant transparent en réalité.

Une légère hystérèse de l'ordre de  $1^{\circ}\text{C}$  a été observée comme pour le sel de Friedel.

### III-2.4. DRX sur monocristal à température ambiante.

Avant d'aborder l'étude de la transition structurale par diffraction sur poudre en fonction de la température, il est tout d'abord nécessaire de déterminer les structures cristallines sur monocristal à température ambiante. Au cours de cette étude, deux polytypes, appelés 3R et 6R en raison du nombre de feuillettes définissant les périodes d'empilement, ont été mis en évidence.

#### III-2.4.1. Le polytype 3R.

##### Détermination de la maille et collecte.

Cette étude structurale a été réalisée sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (voir chapitre I). Le cristal de la phase AFm-Br analysé cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$  avec comme paramètres de maille:  $a = 5,758(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,498(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 703,40(18) \text{ \AA}^3$ .

Cette maille contient trois unités structurales  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ . La période d'empilement suivant l'axe  $c$  est donc de trois distances interfeuille de 8,166 Å. Pour cette raison, ce polytype est appelé polytype 3R. Les paramètres de la collecte et de l'affinement sont résumés dans le tableau III-3.

**Tableau III-3 : Paramètres de la collecte et de l'affinement du polytype 3R.**

Paramètres	Conformation $R\bar{3}$
Formule empirique	Al Br Ca <sub>2</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	325,13
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,56087
Groupe d'espace	$R\bar{3}$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,7580(10) c = 24,4980(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 703,40(18)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	3 / 2,303
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	2,952
F(000)	486
Forme du cristal / couleur	Hexagonale / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,210 × 0,180 × 0,040
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	1,90 < $\theta$ < 19,86
Limite des indices de Miller de la collecte	0 < h < 7 ; 0 < k < 7 ; -29 < l < 29
Nombre de réflexion collectées / Uniques	884 / 297
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	285 / 2 / 28
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	0,966
Facteur de confiance [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0214
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,0242, wR2=0,0754
Résidus (e.Å <sup>3</sup> )	0,291 et -0,281

#### Détails expérimentaux et affinement structural.

##### **Méthodes directes**

Les méthodes directes (programme SIR97), avec l'hypothèse du groupe d'espace  $R\bar{3}$ , ont permis de résoudre partiellement la structure. Les sites des atomes lourds ont pu être déterminés dans un premier temps: Al en site 3a (0 0 0) ; Ca en site 6c (2/3 1/3 z), Br en site 3b (0 0 1/2).

La positions des atomes légers, oxygène du feuillet principal (O) en site général 18f, oxygène de la molécule d'eau de l'interfeuillet (Ow) en site 6c, sont déterminés par synthèse des différences de Fourier (SDF) durant l'affinement.

## Macle

A ce stade de l'affinement, les facteurs de confiance n'ont pas convergé en dessous de 13%, ce qui est insatisfaisant compte tenu de la qualité apparente du monocristal étudié. Des résidus relativement élevés sont visibles dans les cartes de différences de densité électronique. La position des ces résidus correspond à la position d'atomes d'oxygène des groupes hydroxyles sur un site 18f. Cette position correspond à celle déterminée initialement (0,250 ; 0,308 ; 0,0406) en appliquant un plan miroir perpendiculaire à l'axe a, b ou (a+b). Il s'agit en fait d'une macle par mériédrie et la symétrie de Laué qui apparaît ( $\bar{3}m$ ) est plus élevée que la symétrie réelle ( $\bar{3}$ ). Ce genre de macle est relativement fréquent dans ces matériaux de symétrie rhomboédrique. Notons que dans le cas d'une macle par mériédrie, les réseaux réciproques des domaines sont parfaitement confondus. Il est donc dans ce cas impossible de repérer ce genre de problème par l'analyse d'un simple cliché de diffraction, obtenu sur chambre de Laué par exemple. Le cristal analysé est formé de deux domaines dont les orientations sont déduites l'une de l'autre en utilisant la matrice de transformation  $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ .

Connaissant l'orientation relative des deux domaines, la macle a pu être traitée avec le programme SHELXL (voir chap. I) La proportion affinée des deux orientations est de 0,561(5) et 0,434(5). Il a ensuite été possible de déterminer les positions des atomes d'hydrogène (H pour les groupements hydroxyle, H<sub>w</sub> pour l'hydrogène des molécules d'eau) par *SDF*. Finalement, les facteurs de confiance R1 et wR2 ont convergé de façon très satisfaisante vers 0,0242 et 0,0754, respectivement.

## Contraintes

Les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène sont contraints à varier en fonction des facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène auxquels ils sont liés, selon  $U_{\text{iso}}(\text{H})=1,2 \times U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Une contrainte de distance est également imposée telle que :  $d_{\text{H-O}} = 0,95(2) \text{ \AA}$ .

Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées et les résultats finaux sont reportés dans les tableaux III-4 et III-5.

**Tableau III-4 :** Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes des atomes du polytype 3R.

Atome	Site	x	y	z	$U_{eq}^*$	Occupation
Al	3a	0	0	0	14,1(5)	1
Ca	6c	2/3	1/3	0,02380(4)	16,1(4)	1
Br	3b	0	0	1/2	51,5(5)	1
O	18f	0,2507(4)	0,3068(4)	0,04064(9)	16,4(6)	1
H	18f	0,184(8)	0,335(7)	0,0714(10)	20(-)	1
Ow	6c	2/3	1/3	0,1244(2)	50,4(13)	1
Hw	18f	0,570(14)	0,40(2)	0,142(3)	63(-)	2/3

$U_{eq}$  est égal au tiers de la matrice  $U_{ij}$ .  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tableau III-5 :** Déplacements thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes du polytype 3R.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al	9,1(6)	9,1(6)	24(1)	4,6(3)	0,0	0,0
Ca	11,1(4)	11,1(4)	25,9(6)	5,6(2)	0,0	0,0
Br	62,9(6)	62,9(6)	28,6(6)	31,5(8)	0,0	0,0
O	14(1)	14(1)	20(9)	6,4(9)	1(9)	-2,3(9)
Ow	58(2)	58(2)	35(3)	29(1)	0,0	0,0

### III-2.4.2. Le polytype 6R.

#### Détermination de la maille et collecte.

Les cristal est monté sur un diffractomètre automatique Nonius couplé à une caméra CCD (voir chapitre I). Pour réaliser la collecte, 180 images ont été enregistrées, en effectuant un balayage suivant l'angle  $\varphi$  (rotation autour de l'axe de la tête goniométrique) avec un pas de un degré. Le temps d'exposition de chaque image est de trente secondes. Les paramètres de la collecte et de l'affinement sont indiqués dans le Tableau III.6. Ce polytype cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  avec les paramètres suivant :

$a = 5,7630(10)\text{\AA}$ ,  $c = 49,1080(10)\text{\AA}$  pour un volume  $V = 1412,5(3)\text{\AA}^3$ . Cette fois, la maille contient six unités formulaire  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , c'est le polytype 6R.

Tableau III-6 : Paramètres de la collecte et de l'affinement du polytype 6R.

Paramètres	Conformation $R\bar{3}c$
Formule empirique	Al Br Ca <sub>2</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	325,13
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,56050
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,763(1) c = 49,108(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1412,5(3)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	6 / 2,293
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	2,902
F(000)	972
Forme du cristal / couleur	Hexagonale / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,110 × 0,090 × 0,030
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	1,46 < $\theta$ < 18,56
Limite des indices de Miller de la collecte	0 < h < 6 ; -5 < k < 0 ; -53 < l < 54
Nombre de réflexion collectées / Uniques	414 / 248
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	209 / 2 / 26
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	1,128
Facteur de confiance [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0354
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,0449, wR2=0,0897
Résidus (e.Å <sup>3</sup> )	0,383 et -0,738

### Résolution de la structure et affinement.

Les méthodes directes (SIR97), en utilisant le groupe d'espace centrosymétrique  $R\bar{3}c$ , montrent que la structure est isotype de la phase AFm-Cl à haute température.

Contrairement au polytype 3R, le cristal analysé n'est pas maclé. La position des atomes légers, en particulier celle des atomes d'hydrogène, a été déterminé par *SDF*. Les contraintes imposées lors de l'affinement sont identiques à celles retenues pour le polytype 3R.

Les facteurs de confiance R1 et wR2 convergent de façon satisfaisante vers 0,0354 et 0,0897 respectivement. Les coordonnées atomiques affinées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope (SHELXL) sont reportés dans les tableaux III-7 et III-8.

Tableau III-7 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes pour les atomes du polytype 6R.

Atome	site	x	y	z	$U_{eq}^*$	Occupation
Al	6b	0	0	0	12,7(8)	1
Ca	12c	2/3	1/3	0,98810(3)	14,9(5)	1
Br	6a	0	0	1/4	51,9(6)	1
O <sub>H</sub>	36f	0,0560(6)	0,3066(6)	-0,02027(7)	15,2(8)	1
H	36f	0,130(9)	0,332(9)	-0,0370(5)	18(-)	1
O <sub>w</sub>	12c	2/3	1/3	0,93766(16)	51(2)	1
H <sub>w</sub>	36f	0,579(17)	0,416(17)	0,9298(17)	61(-)	2/3

$U_{eq}$  est égal au tiers de la matrice  $U_{ij}$ .  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Tableau III-8 : Déplacements thermique anisotropes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) pour les atomes du polytype 6R.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al	7,6(10)	7,6(10)	23(2)	3,8(5)	0.0	0.0
Ca	9,4(6)	9,4(6)	26(1)	4,7(3)	0.0	0.0
Br	61,6(8)	61,6(8)	32,3(9)	30,8(4)	0.0	0.0
O	10,7(15)	11,0(16)	23,6(18)	5,2(13)	-2(14)	0,9(15)
O <sub>w</sub>	56(3)	56(3)	40(5)	28,0(16)	0.0	0.0

### III-2.4.3. Comparaison des structures cristallographiques des deux polytypes.

#### Empilement des feuillets :

Ce qui différencie les deux polytypes, c'est bien sûr la manière dont sont empilés les feuillets, de composition  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{Br}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , le long de l'axe c. Les différences apparaissent sur la figure III-6 représentant la projection suivant [0 1 0] des deux structures.

Le polytype 3R est construit selon le mode d'empilement **ABCABC...** etc. Dans le polytype 6R, deux types de feuillets, notés **A** et **A'**, sont distingués suivant leur orientation. Ils se déduisent l'un de l'autre (sans tenir compte des translations) par une rotation de 180° autour d'un axe parallèle à c (axe 2) et passant par l'extrémité du polyèdre **CaO<sub>7</sub>** occupé par la molécule d'eau (voir la figure III-7), ou encore par un axe 2 perpendiculaire à la direction c et passant par les anions **Br<sup>-</sup>**.

Le polytype 6R est construit selon le mode d'empilement **AA'-BB'-CC'-etc....**

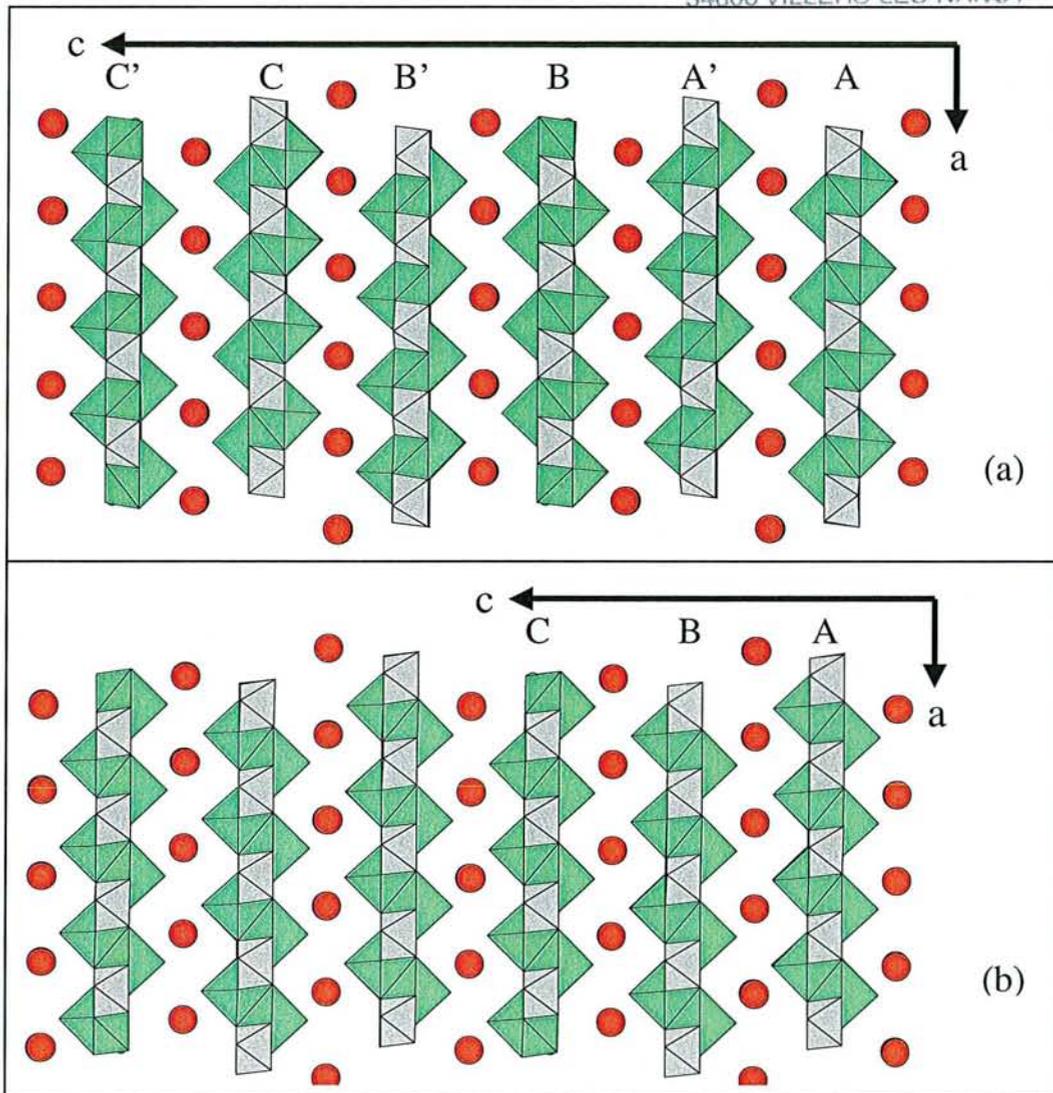


Figure III-6 : Mode d'empilement des deux polytypes 6R (a) et 3R (b) de la phase AFm-Br. Les polyèdres de calcium sont en vert, ceux d'aluminium en gris et les atomes de brome en orange.

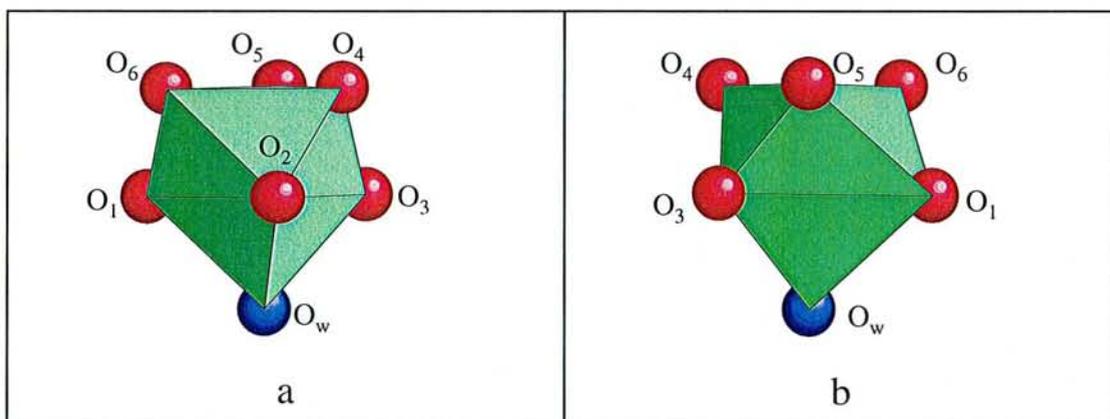


Figure III-7 : Les deux orientations du polyèdre 'CaO<sub>7</sub>' obtenu par rotation de 180° autour d'un axe parallèle à c et passant par O<sub>w</sub>.

Il est intéressant de remarquer que la distance interfeuille  $d_0$  augmente de 5,1% (de 7,78Å à 8,18Å) alors que le rayon ionique de l'anion (anions sphérique) a augmenté de 8,8% ( $r = 1,81$  Å pour  $\text{Cl}^-$  et  $r = 1,96$  Å pour  $\text{Br}^-$ ) [SHA76], lorsque l'on substitue  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Br}^-$ . Ceci semble indiquer que la taille de l'anion  $\text{Br}^-$  est mieux adapté que celle de  $\text{Cl}^-$  à la taille du site de l'interfeuille.

#### Distances interatomiques et environnements de l'anion.

Le tableau III-9 résume les principales distances interatomiques pour les deux polytypes. Un bref aperçu montre qu'il n'y a pas de différences significatives entre les deux polytypes. La principale différence, mis à part l'empilement décrit plus haut, apparaît dans la géométrie du polyèdre de coordination de l'anion  $\text{Br}^-$ . La figure III-8 montre l'environnement du brome par les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. L'environnement de  $\text{Br}^-$  par les atomes d'oxygène des molécules d'eau est identique pour les deux polytypes.

Tableau III-9 : Distances interatomiques (Å) Ca-O, Al-O, Br-O et Br-H dans AFm-Br pour les polytypes 6R et 3R, à température ambiante.

Atome	Atome	Polytype 3R (R-3)	Polytype 6R (R-3c)
Al	6O <sub>H</sub>	1,909(2)	1,910(3)
Ca	3O <sub>H</sub>	2,358(2)	2,361(3)
	3O <sub>H</sub>	2,455(2)	2,458(3)
	O <sub>w</sub>	2,465(5)	2,478(8)
Br	6H <sub>w</sub>	2,58(3)	2,55(3)
	6H	2,86(3)	2,82(3)
	6O <sub>w</sub>	3,481(2)	3,483(2)
	6O <sub>H</sub>	3,615(2)	3,624(3)

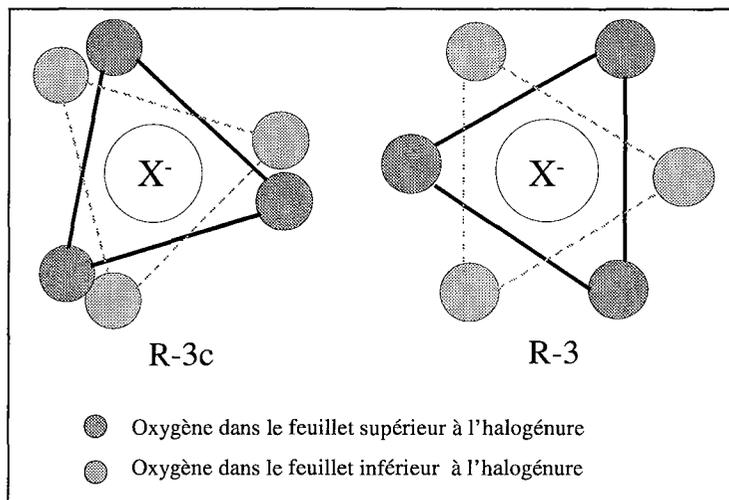


Figure III-8: Environnement de  $\text{Br}^-$  par les atomes d'oxygène des groupements hydroxyyles montrant un prisme légèrement déformé dans la symétrie  $R\bar{3}c$  (polytype 6R) et un antiprisme trigonal dans la symétrie  $R\bar{3}$  (polytype 3R).

### III-2.5. Etude de la transition par DRX sur poudre en fonction de la température (utilisation du rayonnement synchrotron).

#### III-2.5.1. Evolution des diffractogrammes.

L'étude est menée de la même manière que pour la phase AFm-Cl. Les diffractogrammes BT et HT sont mesurés par diffraction du rayonnement synchrotron sur des échantillons en poudre. L'analyse structurale est réalisée par la méthode Rietveld et les changements structuraux qui interviennent à la transition sont ensuite analysés.

Les expériences ont été réalisées au LURE à Orsay, sur la ligne de diffraction DW22. Le tableau III-10 résume les conditions expérimentales utilisées lors de l'enregistrement des deux diffractogrammes destinés à l'analyse structurale.

Tableau III-10: Paramètres expérimentaux utilisés lors de l'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron pour la phase AFm-Br.

Température	Longueur d'onde (Å)	Rangée angulaire ( $2\theta$ )	Temps de Comptage (h)	Intervalle angulaire (deg)	Analyse Rietveld $R_{\text{exp}}(\%)$
-103°C	1,06920	6,5-88,0	3,8	0,012	3,2
+25°C	1,06920	7,0-80,0	3,1	0,012	3,7

L'évolution des clichés est nettement visible sur la Figure III-9, au voisinage de la transition ( $T_s = -45^\circ\text{C}$ ).

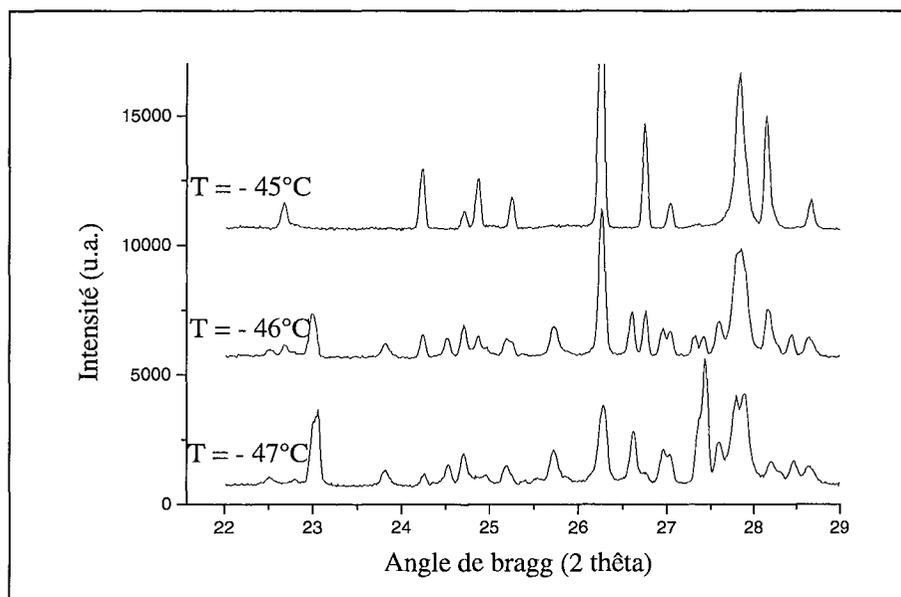


Figure III-9. : Evolution des diffractogrammes (données synchrotron) de la phase AFm-Br en fonction de la température ( $\lambda = 1,0692\text{\AA}$ ).

### III-2.5.2. Affinement des diffractogrammes par la méthode Rietveld.

La figure III-10 montre les diffractogrammes observés (croix), calculés et leur différence (traits continus), après affinement par la méthode Rietveld de la phase HT (a) et BT (b). Le composé étudié n'est pas pur malgré les précautions prises. Les impuretés identifiées sont les suivantes : la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sous forme de bayérite et de gibbsite. Leurs réflexions les plus intenses sont indiquées sur les spectres. La contribution de ces phases parasites aux spectres DRX est modélisée lors de l'affinement par le programme Fullprof qui permet le traitement de plusieurs phases. Les coordonnées initiales utilisées pour l'affinement de la phase HT sont celles obtenues sur monocristal pour le polytype 6R (voir le tableau III-7). Les coordonnées initiales utilisées pour l'affinement du modèle BT sont celles de la phase AFm-Cl ( $\text{C2/c}$ ) reportées dans le tableau II-3.

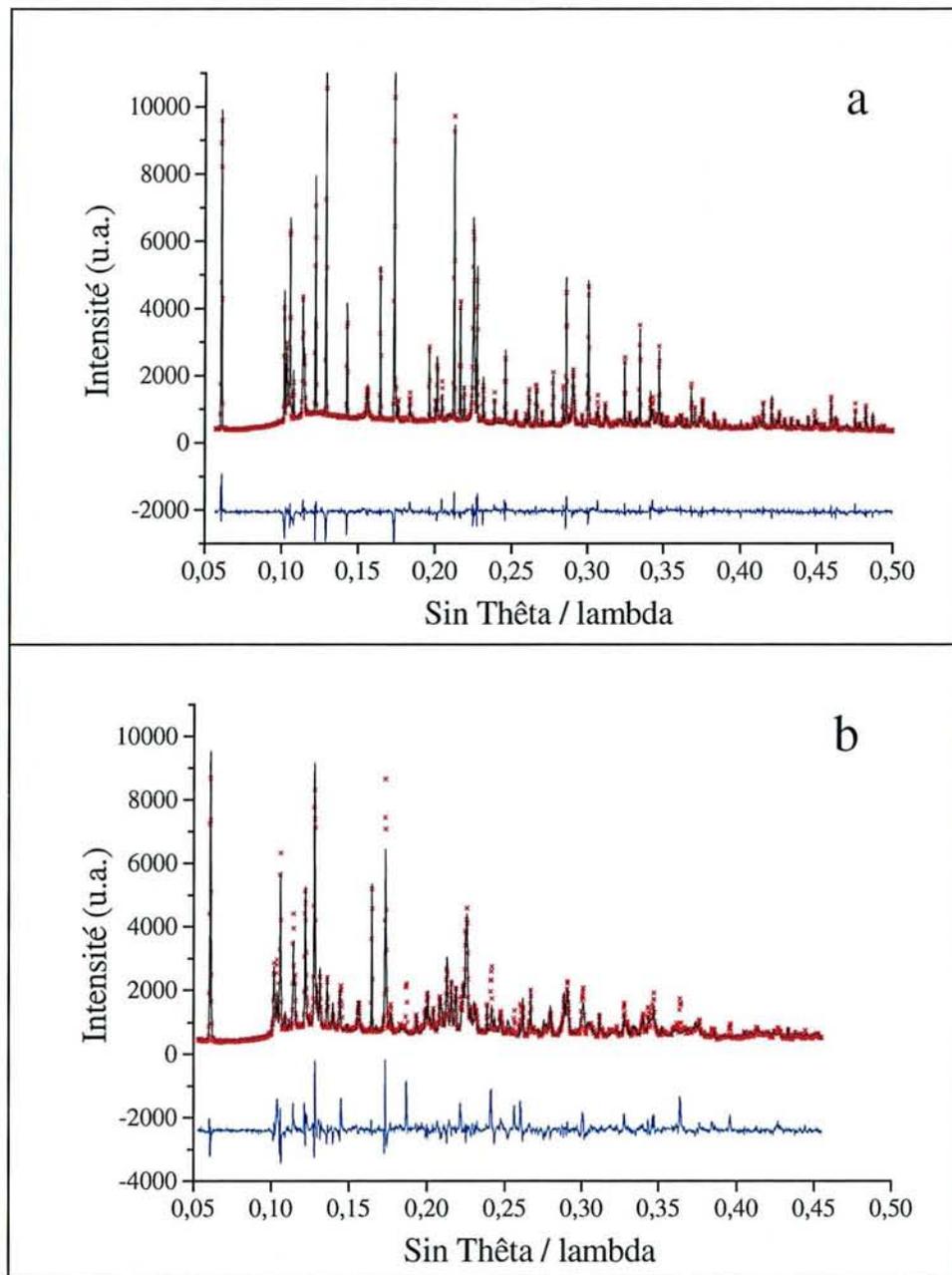


Figure III-10 : Affinements Rietveld de AFm-Br HT (a) et BT (b).

### III-2.5.3. Paramètres structuraux de la phase HT.

Le tableau III-11 résume les paramètres structuraux affinés de la phase AFm-Br à HT. L'affinement converge de façon satisfaisante ( $R_p=5,5\%$ ) malgré la présence d'impuretés. La qualité des données synchrotron a donc permis ce type d'affinement « multiphasé ». La précision aurait bien sûr été meilleure si l'échantillon avait été pur, mais elle reste malgré tout acceptable.

Tableau III-11 : Coordonnées atomiques des atomes de la phase AFm-Br à température ambiante ( $R\bar{3}c$ ) ;  $a = 5,7575(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 48,973(1) \text{ \AA}$ .

Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$
Al	6b	0	0	0	0,30(14)
Ca	12c	2/3	1/3	0,98832(5)	0,13(7)
Br	6a	0	0	1/4	4.2(1)
O <sub>H</sub>	36f	0,0557(10)	0,3079(9)	-0,02059(9)	1,8(3)
O <sub>w</sub>	12c	2/3	1/3	0,9381(2)	0,5(2)

Facteurs de confiance :  $R_p=5,5\%$  ;  $R_{wp}=8,1$  ;  $R_{II}=9,2\%$  ;  $R_{FI}=7,4\%$

Impuretés calcite, bayérite, gibbsite respectivement  $R_{I2}=8,4\%$  ;  $R_{I3}=12,5\%$  ;  $R_{I4}=12,3\%$ .

Nombre de paramètres de profil : 34,

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 15.

Ces analyses montrent que les données à HT convergent très convenablement, malgré la présence d'impuretés. La contribution des différentes phases est assez bien ajustée comme l'indiquent les différents facteurs de confiance (voir le Tableau III-11).

La présence du polytype 6R dans l'échantillon polycristallin analysé ici ne fait pas de doute comme le montre un agrandissement du spectre sur la figure III-11 où sont repérées les réflexions (1 1 3) et (1 1 9) de la surstructure 6R. Toutefois, la présence du polytype 3R dans ce même échantillon ne peut pas être écartée. La contribution du polytype 3R au spectre global ne peut pas être différenciée de celle du polytype 6R.

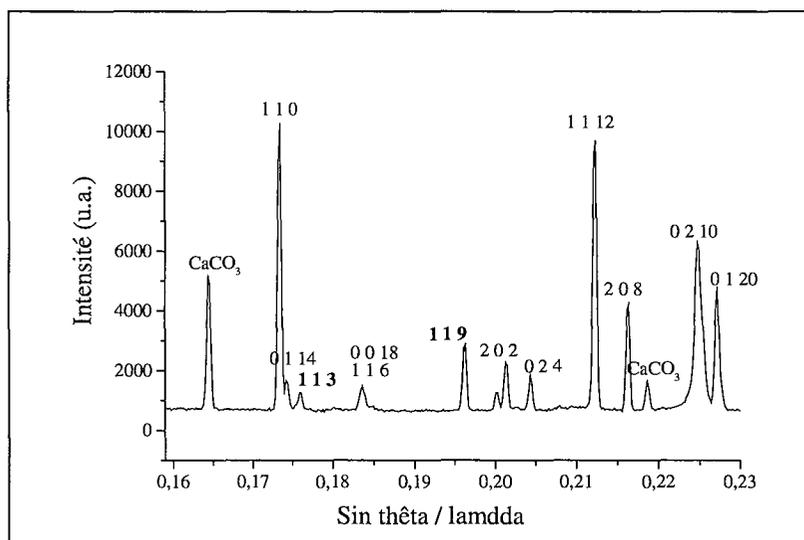


Figure III-11 : Agrandissement du diffractogramme expérimental de la phase AFm-Br à HT et indexation de quelques réflexions de structure (3R) et de surstructure en gras (6R).

### III-2.5.4. Paramètres structuraux de la phase BT.

Si l'affinement ne converge pas de façon aussi bonne que précédemment ( $R_p = 9,8\%$ ), il fournit tout de même des coordonnées atomiques satisfaisantes de la phase AFm-Br à BT, reportées dans le tableau III-12.

Tableau III-12 : Coordonnées atomiques des atomes de la phase AFm-Br à  $T = -103^\circ\text{C}$  (C2/c),  $a = 9,998(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,7425(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,856(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,68(1)^\circ$ .

Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Al	4a	0,75	0,75	0,0	0,30(14)
Ca	8f	0,593(1)	0,239(3)	0,0396(8)	0,13(7)
Br	4e	0	0,20044(9)	$\frac{1}{4}$	4,2(1)
O <sub>H1</sub>	8f	0,616(5)	0,623(9)	0,043(3)	0,5(2)
O <sub>H2</sub>	8f	0,805(4)	0,004(6)	0,060(2)	0,5(2)
O <sub>H3</sub>	8f	0,608(3)	-0,047(6)	-0,068(2)	0,5(2)
O <sub>W</sub>	8f	0,683(3)	0,258(6)	0,173(2)	0,5(2)

$R_p=9,8\%$  ;  $R_{wp}= 14,7\%$  ;  $R_{II}=16,0\%$

Nombre de paramètres de profil : 31

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 24

La précision des coordonnées atomiques de la phase BT n'est pas aussi grande que celle des coordonnées atomiques de la phase HT. Il n'est pas possible de mettre en cause la présence des impuretés car celles-ci sont convenablement modélisées dans le traitement des données obtenues à HT, et devraient donc l'être également dans le traitement des données à BT. La raison est sans doute la présence sous-jacente du polytype 3R mentionné plus haut. La transition structurale affectant ce polytype devrait conduire à une phase de symétrie  $P\bar{1}$  (seul sous-groupe possible de  $R\bar{3}$ , voir plus loin la transition de la phase AFm-I). Cela complique donc singulièrement le spectre. Les deux structures à basse température des polytypes 3R et 6R, de symétrie respective  $P\bar{1}$  et C2/c étant fortement corrélées, il est difficile de les différencier.

### III-2.5.5. Analyse des changements dus à la transition dans AFm-Br

Dans le tableau III-13 sont indiquées les distances interatomiques entre les atomes de calcium, d'aluminium et de brome et ceux d'oxygène des groupements hydroxyles et des molécules d'eau.

Tableau III-13. : Distances interatomiques Ca-O, Al-O et Br-O dans les phases AFm-Br à BT et à HT, et déduites des analyses Rietveld.

BT (C2/c)			HT (R $\bar{3}c$ )		
Al	2O <sub>H1</sub>	1,82(5)	Al	6O <sub>H</sub>	1,922(5)
	2O <sub>H2</sub>	1,79(3)			
	2O <sub>H3</sub>	1,98(3)			
Ca	O <sub>H1</sub>	2,22(5)	Ca	3O <sub>H</sub>	2,357(6)
	O <sub>H1</sub>	2,35(5)			
	O <sub>H2</sub>	2,47(4)			
	O <sub>H2</sub>	2,62(4)	3O <sub>H</sub>	2,453(4)	
	O <sub>H3</sub>	2,48(3)			
	O <sub>H3</sub>	2,43(3)			
	O <sub>w</sub>	2,22(1)	O <sub>w</sub>	2,459(10)	
Br	2O <sub>w</sub>	3,143(9)	Br	6O <sub>w</sub>	3,600(4)
	2O <sub>w</sub>	3,55(1)			
	2O <sub>w</sub>	4,05(1)			
	2O <sub>H1</sub>	3,95(5)	6O <sub>H</sub>	3,486(3)	
	2O <sub>H2</sub>	3,52(3)			
	2O <sub>H3</sub>	3,60(3)			

Les distances sont nettement moins précises pour la phase BT, pour les raisons évoquées plus haut. Certaines variations sont malgré tout significatives, notamment les distances Br-O<sub>w</sub>. En effet, dans la forme BT il existe six 'liaisons' Br-O<sub>w</sub> de même longueur (3,6 Å), qui deviennent quatre distances plus courtes (2 à 3,14 Å et 2 à 3,55 Å), et deux plus longues (4,05 Å). Un déplacement similaire a déjà été remarqué pour la phase AFm-Cl (chap. II-5.3 et II-5.4) ; il est dû aux déplacements atomiques déduits des valeurs indiquées dans le tableau III-14.

Tableau III-14.: Coordonnées atomiques des atomes de Ca, Al, Br et O<sub>w</sub> indexées en symétrie C2/c, dans la phase AFm-Br pour les formes BT et HT.

	T < -45°C (BT)			T > -45°C (HT)		
	x	y	z	x	y	z
Al	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)
Ca	0,593(1)	0,239(3)	0,0396(8)	0,5958(-)	1/4(-)	0,03722(7)
Br	0,0(-)	<b>0,20044(9)</b>	0,25(-)	0,0(-)	<b>0,25(-)</b>	0,25(-)
O <sub>w</sub>	<b>0,683(3)</b>	0,258(6)	<b>0,173(2)</b>	<b>0,6484(-)</b>	0,25(-)	<b>0,1965(2)</b>

Ces résultats doivent être comparés à ceux reportés dans le tableau II-5. Les déplacements atomiques dus à la transition concernent essentiellement les espèces de l'interfeuillet, c'est à dire O<sub>w</sub> et l'anion Br<sup>-</sup>, comme dans le cas de la phase AFm-Cl. Les déplacements se font dans les mêmes directions que pour le composé AFm-Cl mais avec des amplitudes moins grandes. Ce point est examiné en détail dans le chapitre III-5.

### III-3. LA SOLUTION SOLIDE $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ , $[\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

#### III-3.1. Caractérisation.

##### III-3.1.1. Par diffraction des rayons X.

Tous les composés de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  ont été préparés par la méthode *SH*. Après deux mois de synthèse, les capsules sont retirées des autoclaves et découpées en plusieurs parties allant de la zone chaude à la zone froide. Un diffractogramme a été réalisé sur les produits récupérés dans les zones froides. La figure III-12 présente les spectres DRX entre 24 et 38 degrés en 2  $\theta$  pour diverses valeurs de  $x$  de la solution solide AFm- $(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ .

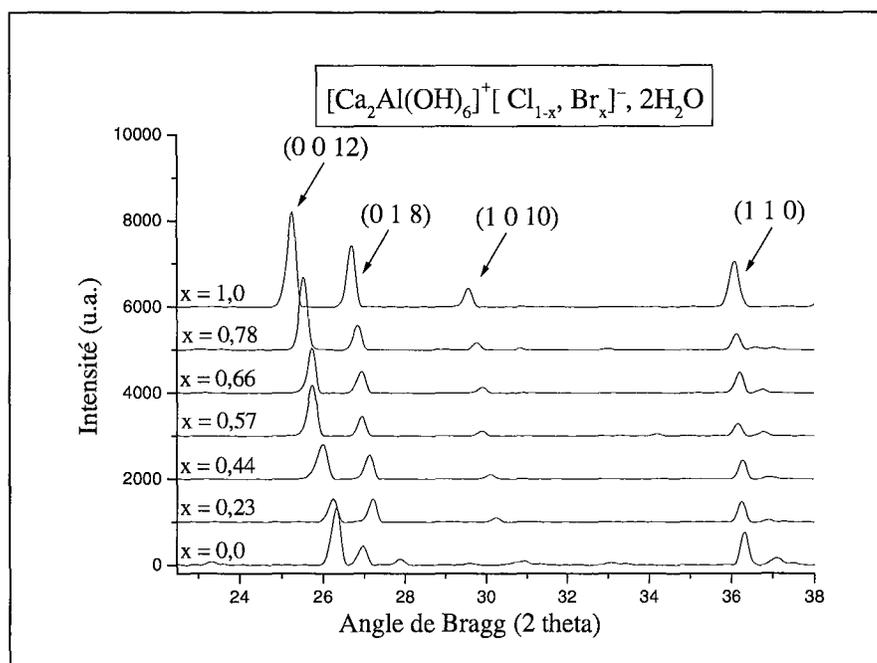


Figure III-12. : Clichés DRX des composés AFm- $(\text{Cl}_{1-x}, \text{Br}_x)$  pour différentes valeurs de  $x$  ( $K\alpha \text{ Co} = 1,7889 \text{ \AA}$ ).

Les réflexions de type  $(0\ 0\ \ell)$  sont notablement décalées vers les angles de Bragg petits lorsque l'on substitue l'atome de chlore par l'atome de brome (voir en exemple la réflexion  $0\ 0\ 12$ ). Ce constat est bien sûr lié à l'augmentation du paramètre  $c$  et de la distance interfeuille due à la substitution des anions  $\text{Cl}^-$  par  $\text{Br}^-$  plus volumineux. La réflexion  $(1\ 1\ 0)$ , dont la position dépend uniquement des paramètres hexagonaux  $a$  et  $b$ , est également décalée

vers les angles plus petits à mesure que  $x$  augmente. Ce décalage est tout de même moins important que celui signalé auparavant.

### III-3.1.2. Composition obtenue par analyse à la microsonde.

Les cristaux ont été observés par MEB ; ils se présentent sous la forme caractéristique de plaquettes hexagonales. La composition chimique est déterminée par analyse à la microsonde électronique. Pour chaque préparation de composition nominale différente, trois cristaux ont été sélectionnés et enrobés dans une résine époxy avant métallisation au carbone. Pour chaque cristal, quatre points d'analyse sont effectués. Le tableau III-15 montre la composition relative en Cl et Br (moyenne sur les quatre points de mesure) pour les différents cristaux analysés.

Tableau III-15 : Résultats des analyses à la microsonde électronique pour la solution solide AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>).

<b>Mélange 1</b>	<b>% Cl</b>	<b>% Br</b>
Composition nominale	80	20
Cristal 1	77,4	22,6
Cristal 2	77,0	23,0
Cristal 3	76,8	23,2
Moyenne	<b>77,1</b>	<b>22,9</b>
<b>Mélange 2</b>		
Composition nominale	60	40
Cristal 1	55,6	44,4
Cristal 2	56,1	43,9
Cristal 3	55,7	44,3
Moyenne	<b>55,8</b>	<b>44,2</b>
<b>Mélange 3</b>		
Composition nominale	50	50
Cristal 1	43,5	56,5
Cristal 2	43,6	56,4
Cristal 3	43,1	56,9
Moyenne	<b>43,4</b>	<b>56,6</b>
<b>Mélange 4</b>		
Composition nominale	40	60
Cristal 1	34,6	65,4
Cristal 2	33,7	66,3
Cristal 3	33,7	66,3
Moyenne	<b>34,0</b>	<b>66,0</b>

Mélange 5	% Cl	% Br
Composition nominale	20	80
Cristal 1	22,1	77,9
Cristal 2	22,5	77,5
Cristal 3	22,6	77,4
Moyenne	<b>22,4</b>	<b>77,6</b>

Les compositions mesurées sont assez proches des compositions nominales et elles sont homogènes pour les cristaux issus d'une même synthèse. La solution solide AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) existe de bout en bout.

### III-3.1.3. Détection des températures de transition par AED.

Il est raisonnable de penser que les températures de transition  $T_s$  des composés intermédiaires doivent se situer entre les deux extrêmes, c'est à dire entre  $-45^\circ\text{C}$  (AFm-Br) et  $+35^\circ\text{C}$  (AFm-Cl). Nos investigations ont donc eu lieu dans une gamme de températures correspondante. Les spectres AED sont reportés sur la figure III-13.

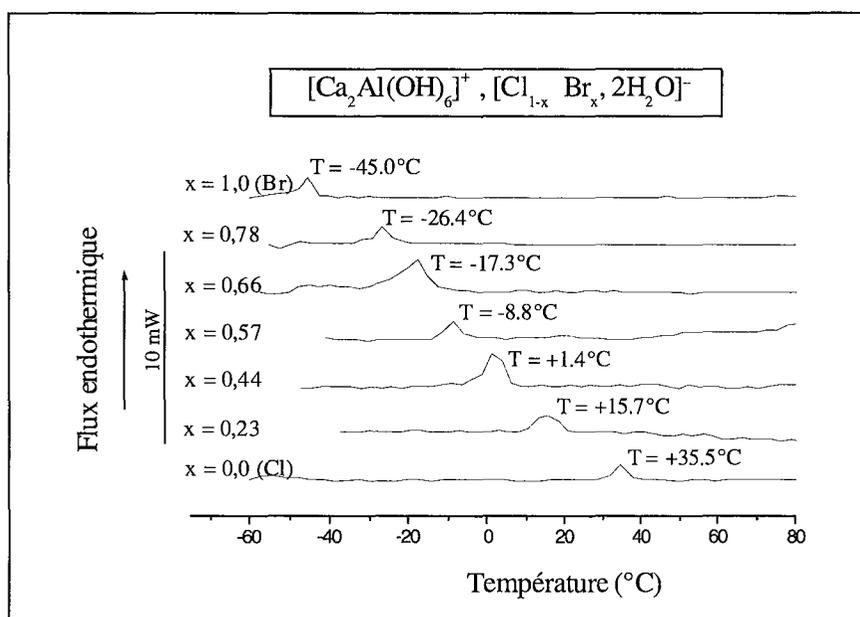


Figure III-13 : Spectres AED des phases AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) pour différentes valeurs de x.

Les résultats montrent que la transition structurale persiste dans la solution solide AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>). De plus, comme le montre le graphe de la figure III-14, la température de transition  $T_s$  varie linéairement avec x.

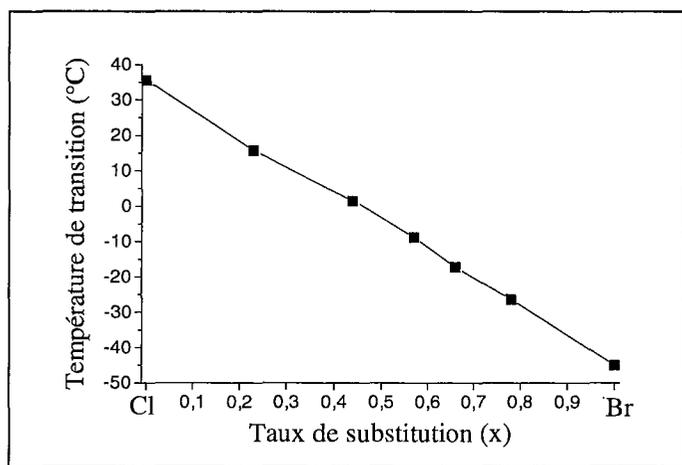


Figure III-14 : Température de transition Ts en fonction de x dans la solution solide AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>).

L'équation de la droite est la suivante :  $T_s (\text{°C}) = 35,5(7) - 80(1) x$

### III-3.2. Paramètres de maille à température ambiante en fonction de la composition.

Les paramètres de maille en fonction de x ont été mesurés par diffraction sur monocristal (Diffractomètre Nonius couplé à une caméra CCD) à température ambiante (phases HT rhomboédriques). Les résultats montrent que tous les aluminates calciques mixtes AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) analysés cristallisent dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  (voir tableau III-16).

Tableau III.16 : Paramètres de maille des phases AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) à température ambiante. Le groupe d'espace est  $R\bar{3}c$  dans tous les cas, d<sub>0</sub> représente l'espace interfeuillet.

	a (Å)	c (Å)	d <sub>0</sub> (Å)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , 2H <sub>2</sub> O *	5,724(1)	46,689(5)	7,782(5)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> <sub>0,77</sub> Br <sup>-</sup> <sub>0,23</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,751(2)	47,315(2)	7,885(2)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> <sub>0,56</sub> Br <sup>-</sup> <sub>0,44</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,758(1)	47,804(1)	7,967(1)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> <sub>0,43</sub> Br <sup>-</sup> <sub>0,57</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,753(1)	48,108(4)	8,018(4)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> <sub>0,34</sub> Br <sup>-</sup> <sub>0,66</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,762(2)	48,306(3)	8,051(2)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> <sub>0,22</sub> Br <sup>-</sup> <sub>0,78</sub> , 2H <sub>2</sub> O	5,759(1)	48,542(1)	8,090(1)
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> , 2H <sub>2</sub> O	5,763(1)	49,108(1)	8,185(1)

\*données G. Renaudin et al.

L'espace interfeuillet augmente de manière linéaire avec la valeur du taux de substitution x comme le montre la figure III-15. L'équation de la droite est :  $d_0 = 0,395(9)x + 7,780(5)$ .

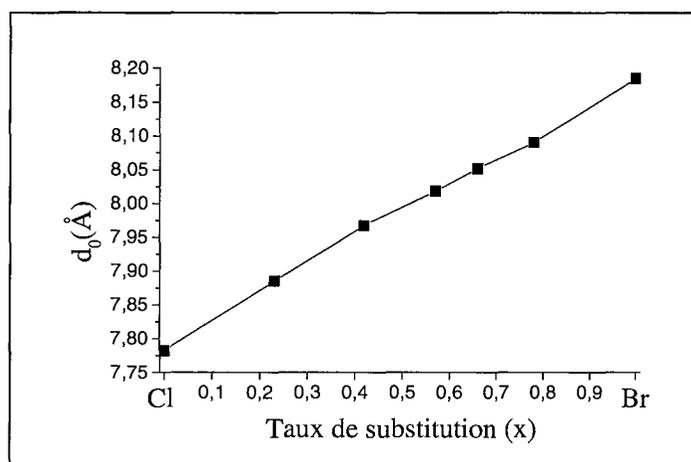


Figure III-15 : Evolution de la distance interfeuillelet en fonction du taux de substitution.

### III-3.3. Structures cristallographiques HT obtenues sur monocristal.

Tableau III-17 : Paramètres des collectes et des affinements de 2 phases AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>).

Paramètres	x = 0,57	x = 0,78
Formule empirique	AlBr <sub>0,57</sub> Ca <sub>2</sub> Cl <sub>0,43</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	AlBr <sub>0,78</sub> Ca <sub>2</sub> Cl <sub>0,22</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	308,22	314,98
Température (K)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Groupe d'espace	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}c$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,7537(4) c = 48,108(4)	a = 5,7634(4) c = 48,6686(4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1379,25(18)	1400,03(14)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	6 / 2,182	6 / 2,242
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	3,579	4,691
F(000)	915,8	947,3
Forme du cristal / couleur	Hexagonal / transparent	Hexagonal / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,200 × 0,150 × 0,040	0,200 × 0,175 × 0,030
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	2 < θ < 31,4	2 < θ < 27,85
Limite des indices de Miller de la collecte	-8 < h < 0 ; 0 < k < 8 ; 0 < l < 68	-7 < h < 0 ; 0 < k < 7 ; 0 < l < 63
Nombre de réflexion mesurées / Uniques	885 / 516	644 / 380
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	390 / 3 / 29	282 / 2 / 30
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	1,050	1,051
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0381	R1 = 0,0323
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,0585, wR2=0,0901	R1=0,0541 et wR2=0,0861
Résidus (e <sup>-</sup> .Å <sup>3</sup> )	0,554 et -0,757	0,481 et -0,428

Comme le montre le tableau III-17, les deux phases AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>) correspondant à x = 0,57 et x = 0,78 ont fait l'objet d'une étude cristallographique complète sur monocristal (diffractomètre Nonius couplé à une caméra CCD). Les facteurs de confiance R1 sont satisfaisants et convergent vers 3,81% et 3,23% pour x=0,57 et 0,78, respectivement.

Détails de l'affinement :

Les espèces présentes dans l'interfeuillet, à savoir Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>, occupent statistiquement le même site (6a). Leurs taux d'occupation ont été affinés. Ils correspondent, aux incertitudes près, aux valeurs déterminées à la microsonde électronique.

Tableau III-18 : Coordonnées atomiques des phases AFm-(Cl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>) pour x = 0,57 et x = 0,78.

Groupe d'espace (R $\bar{3}$ c).

Atome	Site	x	y	z	Occupation
Al	6b	0,0	0,0	0,0	1
		<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>1</b>
Ca	12c	2/3	1/3	0,987782(13)	1
		<b>2/3</b>	<b>1/3</b>	<b>0,98796(2)</b>	<b>1</b>
Br	6a	0	0	1/4	0,55(1)
		<b>0</b>	<b>0</b>	1/4	<b>0,77(1)</b>
Cl	6a	0	0	1/4	0,45(1)
		<b>0</b>	<b>0</b>	1/4	<b>0,23(1)</b>
O <sub>H</sub>	36f	0,0560(3)	0,3067(3)	-0,02080(4)	1
		<b>0,0559(4)</b>	<b>0,3067(4)</b>	<b>-0,02050(4)</b>	<b>1</b>
H	36f	0,123(6)	0,329(6)	-0,0386(4)	1
		<b>0,124(6)</b>	<b>0,329(6)</b>	<b>0,0386(4)</b>	<b>1</b>
O <sub>w</sub>	12c	2/3	1/3	0,93599(2)	1
		<b>2/3</b>	<b>1/3</b>	<b>0,93696(2)</b>	<b>1</b>
H <sub>w</sub>	36f	0,437(10)	0,597(12)	0,0712(13)	2/3
		<b>0,413(12)</b>	<b>0,590(12)</b>	<b>0,0736(12)</b>	<b>2/3</b>

les coordonnées atomiques figurant en clair correspondent à x = 0,57, et en gras à x = 0,78.

### III-3.4. Diffraction des rayons X sur poudre, à haute résolution, en fonction de la température sur le composé $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ , $[\text{Cl}_{0,43}\text{Br}_{0,57}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Les clichés DRX à BT et HT ont été mesurés sur un diffractomètre HUBER à haute résolution, muni d'un système de refroidissement à hélium (voir chapitre 1).

Tableau III-19 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'enregistrement des diffractogrammes de la phase AFm- $(\text{Cl}_{0,43}, \text{Br}_{0,57})$ .

Température (°C)	Longueur d'onde (Å)	Rangée angulaire (2θ)	Temps de comptage (h)	Intervalle angulaire (2θ)	Analyse Rietveld $R_{\text{exp}}(\%)$
+25	1,54056	7-100	64,6	0,020	7,7
-40	1,54056	7-100	64,6	0,020	7,7

#### III-3.4.1 Analyse Rietveld.

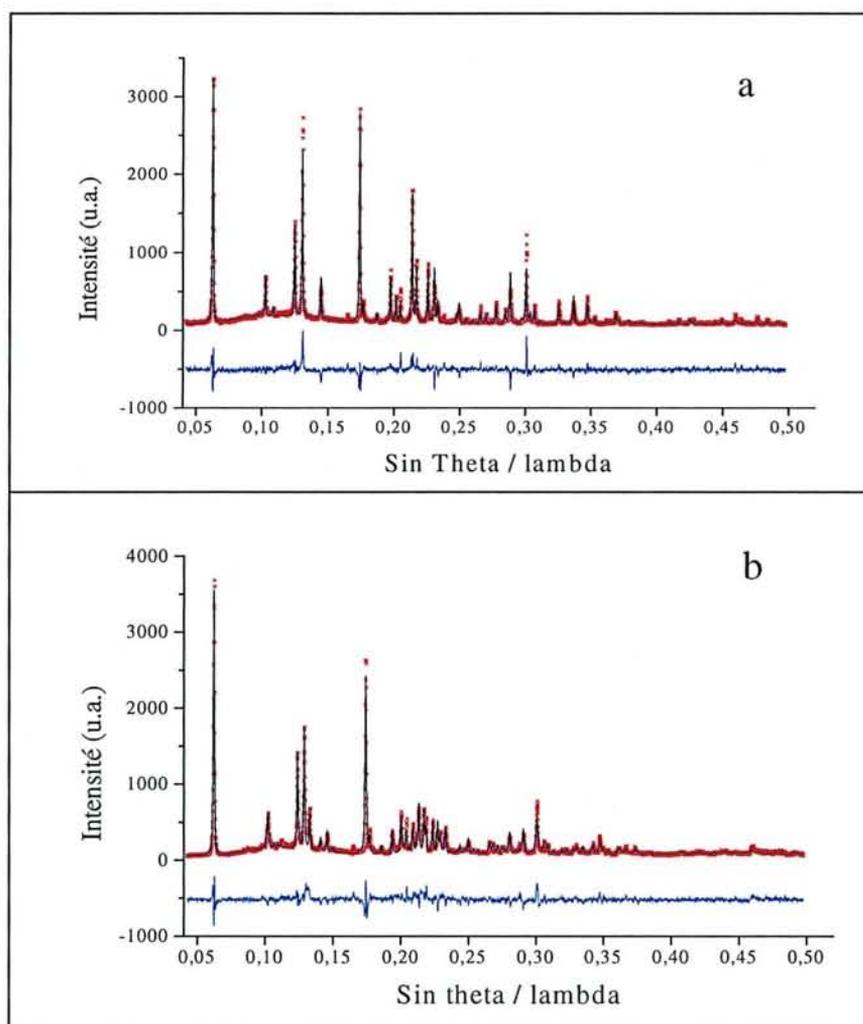


Figure III-16 : Analyse Rietveld de la phase AFm- $(\text{Cl}_{0,43}\text{Br}_{0,57})$  à 25°C (a) et -40°C (b).

La figure III-16 présente les clichés DRX observés (croix), calculés et leur différence. L'affinement des diffractogrammes converge de façon satisfaisante ( $R_p=10,9\%$ ,  $R_I=13,4\%$ ,  $R_F=9,5\%$ ). Les coordonnées atomiques affinées de la phase à température ambiante (ou HT) sont voisines de celles indiquées dans le tableau III-17 pour  $x = 0,57$  obtenues auparavant sur monocristal. Elles ne sont donc pas reportées ici. Aucune impureté n'est à signaler.

### III-3.4.2. Paramètres structuraux de la phase BT

Le tableau III-20 consigne les coordonnées atomiques de la phase BT. L'affinement est de qualité égale à celui obtenu pour la phase HT, comme le montrent les facteurs de confiance indiqués dans ce tableau.

Tableau III-20: Coordonnées atomiques de la phase AFm-Cl<sub>0,43</sub>Br<sub>0,57</sub> à T = -40°C (C2/c)

a=9,976(1) Å, b=5,7390(6) Å, c=16,649(2) Å,  $\beta=104,08(1)$ .

Atome	Position	x	y	z	$B_{iso} [Å^2]$
Al	4a	0,75	0,75	0,0	2,1(3)
Ca	8f	0,5950(6)	0,244(1)	0,0392(4)	3,2(2)
Br 57% Cl 43%	4e	0	0,1858(12)	¼	5,3(3)
O <sub>H1</sub>	8f	0,6262(12)	0,6278(10)	0,0559(8)	0,5(2)
O <sub>H2</sub>	8f	0,8102(12)	0,0142(20)	0,0630(8)	0,5(2)
O <sub>H3</sub>	8f	0,6078(10)	-0,0273(8)	-0,0642(8)	0,5(2)
O <sub>w</sub>	8f	0,677(2)	0,269(3)	0,194(1)	7,5(6)
$R_p=12,3\%$ ; $R_{wp}= 16,1\%$ ; $R_{II}=13,4\%$ , $R_F=9,2\%$					

Les problèmes de polytypie rencontrés pour la phase AFm-Br ne semblent donc pas se retrouver ici. Ce résultat est en accord avec le fait que seul le polytype 6R a été observé sur monocristal.

### III-3.4.3. Principales évolutions.

Tableau III-21 : Distances interatomiques Ca–O, Al–O et Br–O dans de la phase AFm-Cl<sub>0,43</sub>Br<sub>0,57</sub> à BT et HT, déduites des analyses Rietveld.

BT (C2/c)			HT (R-3c)		
Al	2O <sub>H1</sub>	1,855(13)	Al	6O <sub>H</sub>	1,922(5)
	2O <sub>H2</sub>	1,858(12)			
	2O <sub>H3</sub>	2,013(8)			
Ca	O <sub>H1</sub>	2,322(8)	Ca	3O <sub>H</sub>	2,357(6)
	O <sub>H1</sub>	2,494(12)			
	O <sub>H2</sub>	2,468(13)			
	O <sub>H2</sub>	2,549(15)	3O <sub>H</sub>	2,478(5)	
	O <sub>H3</sub>	2,348(12)			
	O <sub>H3</sub>	2,495(12)			
	O <sub>w</sub>	2,511(17)	O <sub>w</sub>	2,475(15)	
Br, Cl	2O <sub>w</sub>	3,165(19)	Br, Cl	6O <sub>w</sub>	3,533(5)
	2O <sub>w</sub>	3,242(20)			
	2O <sub>w</sub>	3,999(19)			
	2O <sub>H1</sub>	3,757(14)	6O <sub>H</sub>	3,450(4)	
	2O <sub>H2</sub>	3,373(12)			
	2O <sub>H3</sub>	3,598(11)			

La comparaison des distances interatomiques décrivant l'environnement des anions à HT et BT, montrent malgré l'imprécision des « données BT », une évolution comparable à celle de la phase AFm-Cl. En effet, la variation des distances (Br,Cl)-O<sub>w</sub> est significative. L'origine de ces variations apparaît également dans le tableau III-22 où sont comparées les coordonnées de la phase HT et BT exprimées dans la maille monoclinique C2/c.

La comparaison des coordonnées des phases BT et HT permet de déduire que la transition rhomboédrique → monoclinique s'accompagne dans la phase AFm-(Cl<sub>0,43</sub> Br<sub>0,57</sub>) essentiellement d'un déplacement des anions suivant la direction [0 1 0]<sub>m</sub> et de la molécule d'eau suivant [1 0 0]<sub>m</sub>, comme cela est le cas avec la phase AFm-Cl.

L'ensemble des variations dues à la transition, notamment l'amplitude de ces déplacements atomiques, sera détaillé au chapitre III-5.

Tableau III-22. : Coordonnées atomiques des atomes de Ca, Al, (Br,Cl) et O<sub>w</sub> de la phase AFm-(Cl<sub>0,43</sub>Br<sub>0,57</sub>) à BT et HT.

	T < Ts (BT)			T > Ts (HT)		
	x	y	z	x	y	z
Al	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)	0,75(-)	0,75(-)	0,0(-)
Ca	0,5950(6)	0,244(1)	0,0392(4)	0,5955(-)	¼(-)	0,03660(1)
Br,Cl	0,0(-)	<b>0,1858(12)</b>	0,25(-)	0,0(-)	<b>0,25(-)</b>	0,25(-)
O <sub>w</sub>	<b>0,677(2)</b>	0,269(3)	<b>0,194(2)</b>	<b>0,6463(2)</b>	0,25(-)	<b>0,1890(2)</b>

En gras sont indiquées les coordonnées qui ont varié le plus significativement pendant la transition.

### III-4. LE DIODO-ALUMINATE (AFM-I).

Les seules données cristallographiques concernant le composé AFm-I sont fournies par les fiches ASTM 42-1474 et 39-0624. La première fiche correspond au composé  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et la seconde au composé  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Une teneur en eau différente peut donc exister dans le composé ioduré, ce qui n'a jamais été signalé ni observé pour les autres halogénures.

#### III-4.1. Caractérisation.

##### III-4.1.1. Par diffraction des rayons X.

L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X est en relation avec la taille de l'halogénure inséré comme le montrent les diffractogrammes de la figure III-17. La phase AFm-I est celle qui présente l'écartement interfeuillet le plus important. Ceci est mis en évidence sur le diffractogramme par la position de la première réflexion (indexée (0 0 6) en symétrie  $R\bar{3}c$  ou (0 0 3) en symétrie  $R\bar{3}$ ).

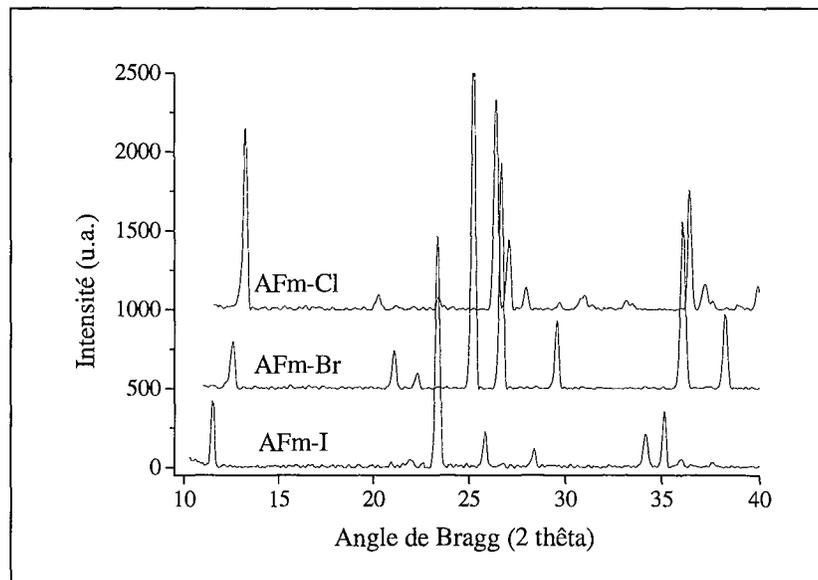


Figure III-17 : Diffractogramme de la phase AFm-I et comparaison avec ceux des phases AFm-Br et AFm-Cl.

### III-4.1.2. Détermination de la composition chimique par microscopie électronique.

Après avoir observé l'échantillon au MEB, quelques cristaux de forme hexagonale de la phase AFm-I ont été sélectionnés et analysés à la microsonde électronique. Les teneurs des éléments lourds, Ca Al et I, sont bien dans le rapport 2/1/1. Il reste cependant une incertitude sur la teneur en eau du composé.

### III-4.1.3. Détermination du nombre de molécule d'eau par analyse thermogravimétrique.

Une analyse thermogravimétrique est réalisée sur le composé  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaI}_2.n\text{H}_2\text{O}$  ; le thermogramme est reproduit sur la figure III-18

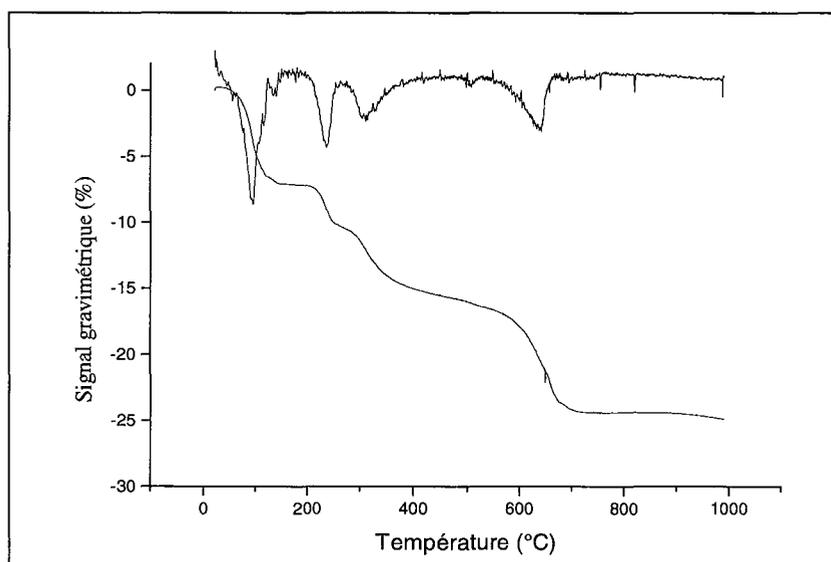


Figure III-18 : ATG de la phase AFm-I.

Le calcul de la teneur en eau  $n$ , est mené de la même manière que pour la phase AFm-Br (voir

paragraphe III-2.2.4):  $n = \frac{\Delta m.M'}{M_{\text{H}_2\text{O}}.m'}$ .

avec  $M'$ , masse molaire du produit sec  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaI}_2$ , de  $564,08 \text{ g.mol}^{-1}$

$\Delta m$  la perte de masse entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  de  $5,92 \text{ mg}$

$m'$  la masse finale qui est de  $18,18 \text{ mg}$

La teneur en eau obtenue est très proche de dix. La formule chimique du diiodo-aluminate peut donc s'écrire  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ce qui donne en formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

La perte des 10 molécules d'eau s'effectue en quatre étapes comme l'indique le nombre des pics de la dérivée. Le tableau III-23 consigne ces pertes en fonction des domaines de température ainsi que le nombre de molécules d'eau correspondant.

L'allure du thermogramme est à comparer à ceux des figures II-6 et III-3, relatives aux phases AFm-Cl et AFm-Br.

- Le départ des molécules d'eau structurale (déshydratation) se fait globalement dans la même gamme de température (entre 25°C et 280°C).
- La condensation des hydroxyles s'effectue entre 280°C et 750°C.

Tableau III-23 : Résultats de l'ATG de la phase AFm-I (u.f. =  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

	Température (°C)	Perte de masse (%)	Nombre de molécules d'eau/u.f.
Déshydratation	25-180	7,3	3
	180-280	2,3	0,9
Condensation des Hydroxyles	280-400	4,8	2
	400-580	2,5	1,1
	580-720	7,3	3
	25-1000	24,1	10

### III-4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.

L'étude structurale a été réalisée sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (voir chapitre I). La phase AFm-I cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$  avec comme paramètre de maille:

$a = 5,772(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 26,538(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 703,40(18) \text{ \AA}^3$ . Cette maille contient trois unités structurales  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ . La période d'empilement suivant l'axe  $c$  est donc de trois distances interfeuille de  $8,846 \text{ \AA}$ . Les paramètres de la collecte et de l'affinement sont résumés dans le tableau III-24.

Tableau III-24 : Paramètres de la collecte et de l'affinement d'un cristal de la phase AFm-I.

Paramètres	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [I, 2H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
Formule empirique	Al Ca <sub>2</sub> H <sub>10</sub> I O <sub>8</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	372,12
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	1,54058
Groupe d'espace	R $\bar{3}$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,772(1) c = 26,538(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	765,69(19)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	3 / 2,421
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	34,46
F(000)	540
Forme du cristal / couleur	Hexagonal / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,080 × 0,070 × 0,020
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	4 < θ < 69,7
Limite des indices de Miller de la collecte	-6 < h < 6 ; 0 < k < 7 ; 0 < l < 31
Nombre de réflexion mesurées / Uniques	1250 / 322
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	310 / 2 / 27
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	1,100
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0388
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,0396 et wR2=0,112
Résidus (e <sup>-</sup> .Å <sup>3</sup> )	0,873 et -0,962

A température ambiante, la structure est isotype de celle de AFm-Br (3R). Les coordonnées affinées par le programme SHELX97 [SHE97] ainsi que les facteurs d'agitation anisotrope sont reportés dans les tableaux III-25 et III-26.

Tableau III-25 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes équivalents des atomes de la phase AFm-I, à température ambiante.

Atome	Site	x	y	z	U <sub>eq</sub> × 10 <sup>3</sup>	Occupation
Al	3a	0,0	0,0	0,0	19,7(7)	1
Ca	6c	2/3	1/3	0,02137(6)	22,2(5)	1
I	3b	0	0	½	57,9(6)	1
O <sub>H</sub>	18f	0,2500(5)	0,3057(5)	0,03762(12)	21,7(7)	1
H	18f	0,190(11)	0,339(11)	0,0675(12)	30(-)	1
O <sub>W</sub>	6c	2/3	1/3	0,1133(3)	58,3(19)	1
H <sub>W</sub>	18f	0,651(23)	0,461(21)	0,1332(28)	70(-)	2/3

U<sub>eq</sub> est égal au tiers de la matrice U<sub>ij</sub>. U<sub>eq</sub> = 1/3 Σ<sub>i</sub>Σ<sub>j</sub> U<sub>ij</sub> a<sub>i</sub><sup>\*</sup> a<sub>j</sub><sup>\*</sup> a<sub>i</sub> a<sub>j</sub>

Tableau III-26 : Déplacements thermiques anisotropes des atomes de la phase AFm-I ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al	9,1(9)	9,1(9)	41(2)	4,5(4)	0.0	0.0
Ca	10,2(6)	10,2(6)	46(1)	5,1(3)	0.0	0.0
I	62,0(7)	62,0(7)	49,9(7)	31,0(3)	0.0	0.0
O	10,3(13)	13,9(13)	40(1)	5,5(9)	1(9)	-1,9(9)
Ow	62(3)	62(3)	50(4)	31(1)	0.0	0.0

Description de la structure :

La structure est isotype de celle de la phase AFm-Br (3R) et peut également être comparée à celle de la phase AFm-SO4 [ALL77]. Aucune polytypie n'a été mise en évidence. Les clichés DRX sur poudre ont été attentivement observés, et ils ne présentent pas les raies de la surstructure d'un éventuel polytype 6R. Les distances interatomiques les plus importantes sont indiquées dans le tableau III-27.

Tableau III-27 : Distances interatomiques principales ( $\text{\AA}$ ) dans la phase AFm-I (HT).

AFm-I		
Al	6 O <sub>H</sub>	1,909(3)
Ca	3 O <sub>H</sub>	2,369(3)
	O <sub>w</sub>	2,441(9)
	3 O <sub>H</sub>	2,454(3)
I	6 O <sub>w</sub>	3,620(3)
	6 O <sub>H</sub>	3,911(3)

**III-4.3. Diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution en fonction de la température.**

**III-4.3.1. Mise en évidence d'une transition structurale.**

L'analyse enthalpique différentielle (AED), ainsi que l'observation par microscopie optique en lumière polarisée n'ont pu être utilisées pour mettre en évidence une éventuelle transition structurale de la phase AFm-I à basse température. En effet, une simple extrapolation de la température de transition  $T_s$ , en fonction du rayon de l'halogénure, donne une valeur de  $T_s$  de  $-150^\circ\text{C}$ , température qu'il n'est pas possible d'atteindre avec les appareils utilisés.

La transition a été caractérisée par DRX sur poudre en utilisant un diffractomètre de type HUBER équipé d'un circuit à l'hélium, permettant de refroidir l'échantillon jusqu'à 10K (voir chapitre I). L'échantillon est maintenu sous vide ; pour s'assurer que cela n'influence pas l'état du composé, notamment son état d'hydratation, les clichés du composé mesurés sous vide et dans des conditions normales sont comparés et aucun changement n'est à signaler.

Divers clichés DRX enregistrés rapidement sont réalisés dans la gamme de température de 0°C à -100°C, tous les 50°C puis en abaissant la température par intervalles de 20°C.

La transition apparaît sur les spectres DRX vers -150°C. Les spectres mesurés à -130°C et à -150°C sont reportés sur la figure III-19.

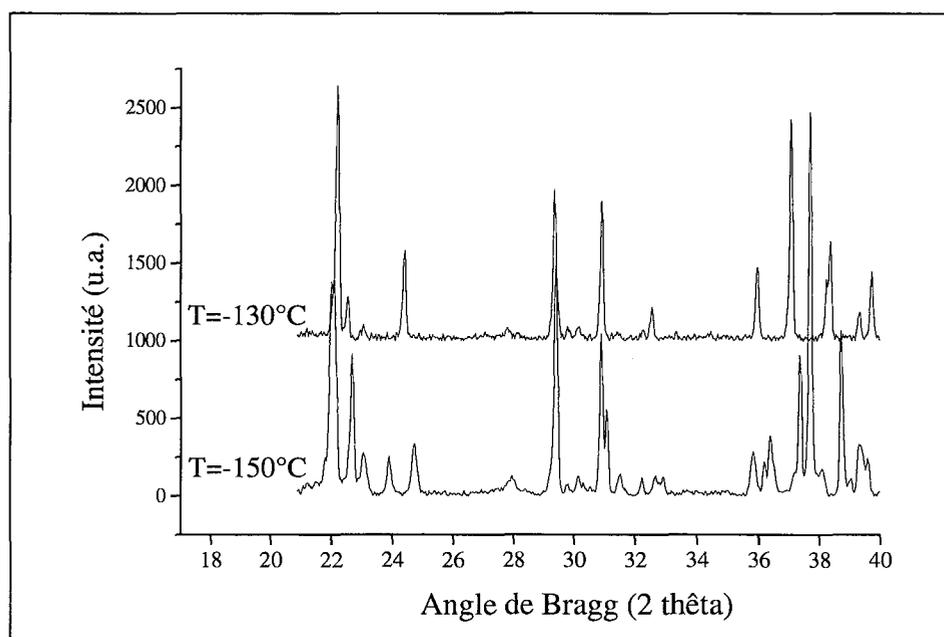


Figure III-19 : Diffractogrammes de la phase AFm-I mesurés à T = -150 et -130°C (K $\alpha$ 1Cu).

D'autres diffractogrammes mesurés à des intervalles de température de 2°C montrent des modifications à partir de -140°C. Une légère hystérèse de 1°C est également observée.

Deux clichés sont ensuite mesurés dans une large gamme angulaire, l'un à température ambiante, l'autre à -200°C. Ils sont destinés à une analyse structurale. Les conditions d'enregistrement de ces deux spectres sont indiqués dans le tableau III-28.

Tableau III-28 : Paramètres expérimentaux des diffractogrammes de la phase AFm-I.

Température	Longueur d'onde (Å)	Rangée Angulaire (2θ)	Temps de Comptage (h)	Intervalle angulaire (2θ)	Affinement Rietveld $R_{exp}$ (%)
-200°C	1,54056	8,0-100,0	106,5	0,024	7,9
25°C	1,54056	8,0-100,0	25,6	0,020	16,4

### III-4.3.2. Analyse Rietveld.

➤ Affinement de la phase haute température :

La figure III-20 montre les diffractogrammes observé (croix), calculé et leur différence (traits continus) pour la phase AFm-I étudiée à 25°C. L'affinement est assez satisfaisant ( $R_p=13\%$ ,  $R_f=13,9\%$ ). Les coordonnées atomiques affinées correspondent à celles déterminées sur monocristal (voir le tableau III-25). Elles ne sont donc pas reportées ici. Il faut signaler que l'échantillon étudié n'est pas pur ; il contient de la calcite et de la bayérite. L'absence des réflexions de surstructure les plus intenses, qui devraient apparaître pour un polytype 6R (position indiquée par une flèche sur le cliché de la figure III-20), indique que seul le polytype 3R existe pour le composé AFm-I. Cela confirme les observations faites sur plusieurs monocristaux.

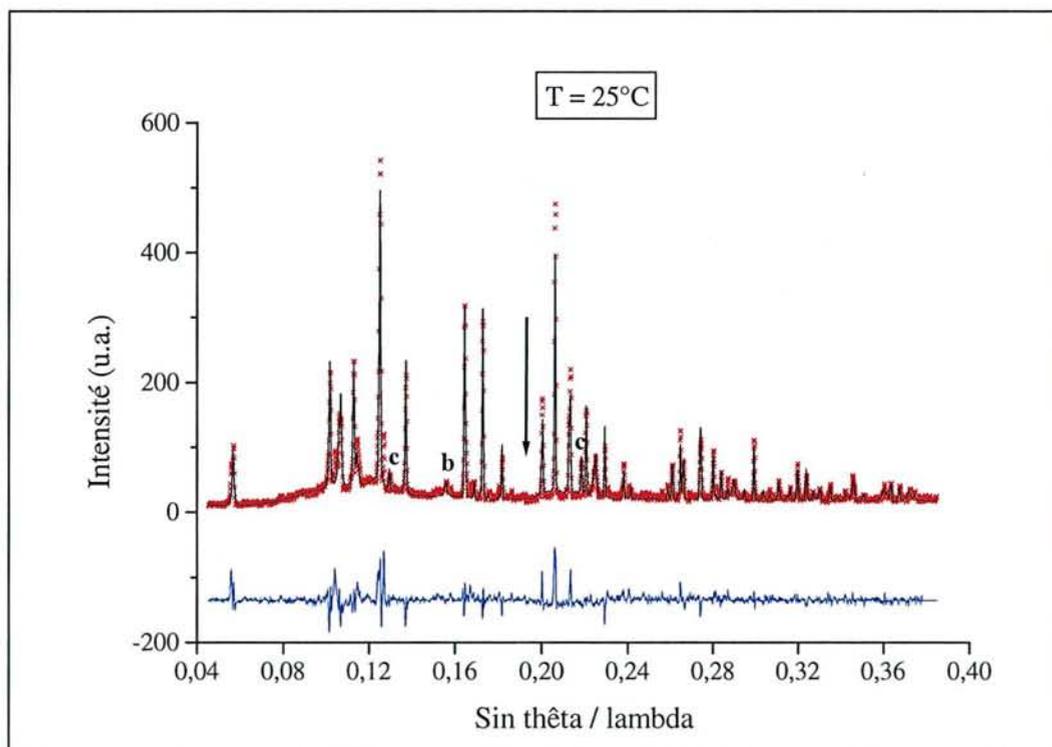


Figure III-20 : Clichés DRX observé (croix), calculé et leur différence (trait continu) pour la phase AFm-I à température ambiante. Impuretés c = calcite ; b = bayérite.

➤ Paramètres initiaux de la phase BT :

Lors des transitions structurales observées sur les phases AFm-Cl et AFm-(Cl<sub>1-x</sub>, Br<sub>x</sub>), la phase dite de HT et de symétrie  $R\bar{3}c$  se transforme en une phase dite de BT et de symétrie  $C2/c$ . Les symétries des phases HT et BT sont liées dans ce cas par la relation de groupe à sous-groupe (entre  $R\bar{3}c$  et  $C2/c$ ). Cette relation de symétrie doit toujours être vérifiée lors de transitions du second ordre, mais n'est pas exclue pour une transition du premier ordre. Il est donc logique de penser que le composé AFm-I, de symétrie  $R\bar{3}$  à HT, adopte à basse température la symétrie  $P\bar{1}$  (sous-groupe de  $R\bar{3}$ ). C'est en tout cas l'hypothèse qui a été testée dans ce qui suit. Un modèle structural de symétrie  $P\bar{1}$  peut donc être déduit du modèle HT de symétrie  $R\bar{3}$ , en appliquant à ce dernier les transformations adéquates.

Remarque : dans le cas du composé AFm-Br, l'existence des deux polytypes 3R et 6R, et la complexité du diffractogramme mesuré à BT, indiquent probablement l'apparition des deux transformations  $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$  et  $R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$ .

➤ Transformation maille hexagonale triple conventionnelle  $R\bar{3}$  ( h ) ↔ maille rhomboédrique ( r ).

La matrice de passage (S) qui doit être utilisée, transforme la maille hexagonale triple conventionnelle et définie par les axes  $\mathbf{a}_h, \mathbf{c}_h$ , en une maille rhomboédrique, de volume trois fois moindre et de paramètres  $\mathbf{a}_r$  et  $\alpha_r$ . La maille triclinique ( t ) sera déduite immédiatement de la maille rhomboédrique ( r ) par :

$$\mathbf{a}_t = \mathbf{a}_r; \mathbf{b}_t = \mathbf{b}_r; \mathbf{c}_t = \mathbf{c}_r; \alpha_t = \alpha_r; \beta_t = \alpha_r; \gamma_t = \alpha_r.$$

La matrice S vérifie:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_r \\ \mathbf{b}_r \\ \mathbf{c}_r \end{pmatrix} = (\mathbf{S}) \times \begin{pmatrix} \mathbf{a}_h \\ \mathbf{b}_h \\ \mathbf{c}_h \end{pmatrix} \text{ avec } \mathbf{S} = \begin{pmatrix} +2/3 & +1/3 & +1/3 \\ -1/3 & +1/3 & +1/3 \\ -1/3 & -2/3 & +1/3 \end{pmatrix}$$

ce qui correspond aux relations vectorielles :

$$\begin{pmatrix} a_r = +2/3a_h + 1/3b_h + 1/3c_h \\ b_r = -1/3a_h + 1/3b_h + 1/3c_h \\ c_r = -1/3a_h - 2/3b_h + 1/3c_h \end{pmatrix}$$

On peut également déduire les paramètres de la maille rhomboédrique  $\mathbf{a}_r$  et  $\alpha_r$  à partir des deux relations suivantes :

$$a_r = \frac{a_h}{3} \sqrt{\left(\frac{c_h}{a_h}\right)^2 + 3} \quad \text{et} \quad \sin(\alpha_r/2) = \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{c_h}{a_h}\right)^2 + 3}}$$

Les paramètres  $\mathbf{a}_r$  et  $\alpha_r$  ainsi calculés à partir des valeurs de  $\mathbf{a}_h$  et  $\mathbf{c}_h$  (tableau III-24) valent :

$$\mathbf{a}_r = 9,472 \text{ \AA} \text{ et } \alpha_r = 35,46^\circ.$$

Les paramètres de la maille triclinique,  $\mathbf{a}_t = \mathbf{b}_t = \mathbf{c}_t = 9,472 \text{ \AA}$  et  $\alpha_t = \beta_t = \gamma_t = 35,46^\circ$  seront donc les paramètres de maille retenus pour débiter l'affinement du spectre enregistré à  $-200^\circ\text{C}$ .

En appliquant la matrice T, matrice inverse de S, la transformation des coordonnées atomiques est immédiate:

on a donc :

$$T = \begin{pmatrix} +1 & -1 & 0 \\ 0 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_r = \mathbf{x}_h + \mathbf{z}_h ;$$

$$\mathbf{y}_r = -\mathbf{x}_h + \mathbf{y}_h + \mathbf{z}_h$$

$$\mathbf{z}_r = -\mathbf{y}_h + \mathbf{z}_h$$

Ces relations sont appliquées aux coordonnées atomiques consignées dans le tableau III.25. Les résultats sont reportés dans le tableau III-29. Ce sont les coordonnées initiales utilisées pour l'affinement de la phase AFm-I dans sa forme BT.

**Tableau III-29:** Coordonnées atomiques initiales utilisés pour l'affinement du spectre DRX de la phase AFm-I à  $-200^\circ\text{C}$  (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ).

Atome	Position	x	y	z
Al	1a	0	0	0
Ca	2i	0,6880	0,6880	0,6880
I	1h	½	½	½
O <sub>H3</sub>	2i	0,0933	-0,2681	0,2876
O <sub>H1</sub>	2i	0,2876	0,0933	-0,2681
O <sub>H2</sub>	2i	-0,2681	0,2876	0,0933
O <sub>W</sub>	2i	0,8000	0,8000	0,8000

➤ Affinement de la phase BT.

La figure III-21 montre les diffractogrammes observé (croix), calculé, ainsi que leur différence (traits continus), dans le cas de la phase AFm-I mesurée à  $-200^{\circ}\text{C}$ . L'affinement est assez satisfaisant ( $R_p=12,5\%$ ,  $R_f=14\%$ ). Il faut noter cependant l'exclusion d'une partie trop bruitée du diffractogramme pour  $\sin\theta/\lambda$  compris entre 0,205 et 0,216.

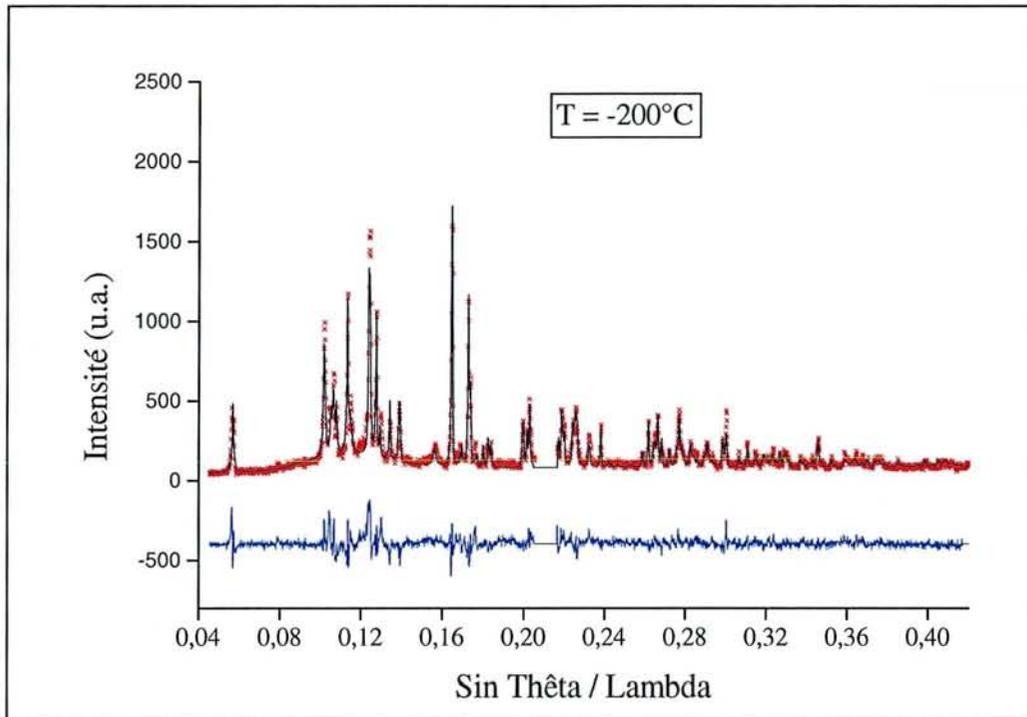


Figure III-21 : Diffractogrammes DRX observé (croix), calculé, et leur différence (trait continu) pour la phase AFm-I à basse température.

Les paramètres de la maille triclinique sont affinés avec une assez bonne précision ( $a = 9,337(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,545(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,516(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 35,180(4)^{\circ}$ ,  $\beta = 35,779(4)^{\circ}$ ,  $\gamma = 35,747(4)^{\circ}$ ) et expliquent bien l'ensemble des maxima des pics de Bragg sur le diffractogramme. C'est déjà un argument pour le modèle proposé. Il ressort de la comparaison des paramètres de maille initiaux (maille triclinique non distordue  $a_t = b_t = c_t = 9,472 \text{ \AA}$  et  $\alpha_t = \beta_t = \gamma_t = 35,46^{\circ}$ ) avec les paramètres affinés que la distorsion triclinique est de très faible amplitude. Les coordonnées atomiques affinées sont reportées dans le tableau III-30 et les distances interatomiques dans le tableau III-31.

**Tableau III-30 :** Coordonnées atomiques de la phase AFm-I à T= -200°C ( $P\bar{1}$ ) a = 9,337(1) Å, b = 9,545(1) Å, c = 9,516(1) Å,  $\alpha = 35,180(4)^\circ$ ,  $\beta = 35,779(4)^\circ$ ,  $\gamma = 35,747(4)^\circ$ .

Atome	Position	x	y	z	$B_{iso} [\text{Å}^2]$
Al	1a	0	0	0	3,8(8)
Ca	2i	0,701(2)	0,695(3)	0,688(4)	3,7(4)
I	1h	½	½	½	*
O <sub>H1</sub>	2i	0,289(3)	0,086(4)	-0,261(3)	1,5(7)
O <sub>H2</sub>	2i	-0,261(3)	0,289(3)	0,086(4)	1,5(7)
O <sub>H3</sub>	2i	0,086(4)	-0,261(3)	0,288(4)	1,5 (7)
O <sub>w</sub>	2i	0,786(5)	0,786(8)	0,747(8)	0,1(8)

$R_p = 12,5\%$  ;  $R_{wp} = 15,8\%$  ;  $R_{I1} = 15,9\%$  ,  $R_F = 12,6\%$ .  $R_{I2}(\text{calcite}) = 9,8\%$ ,  $R_{I3}(\text{bayérite}) = 15,9\%$ .

Nombre de paramètres de profils : 24

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 19

\* facteurs de température anisotropes pour les ions iodures  $\beta_{ij} \times 10^4$ .

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
I	201(49)	621(85)	612(82)	-132(69)	0	142(63)

**Tableau III-31:** Distances interatomiques Ca–O, Al–O et I–O dans la phase AFm-I à BT déduites des analyses Rietveld, et comparaison avec celles obtenues à HT.

BT ( $P\bar{1}$ )			HT ( $R\bar{3}$ )		
Al	2O <sub>H1</sub>	1,87(3)	Al	6O <sub>H</sub>	1,909(3)
	2O <sub>H2</sub>	1,93(3)			
	2O <sub>H3</sub>	1,88(3)			
Ca	O <sub>H1</sub>	2,36(2)	Ca	3O <sub>H</sub>	2,369(3)
	O <sub>H1</sub>	2,59(5)			
	O <sub>H2</sub>	2,33(2)		3O <sub>H</sub>	2,454(3)
	O <sub>H2</sub>	2,59(4)			
	O <sub>H3</sub>	2,28(2)			
	O <sub>H3</sub>	2,64(5)			
	O <sub>w</sub>	2,08(3)		O <sub>w</sub>	2,441(9)
I	2O <sub>w</sub>	3,59(4)	6O <sub>w</sub>	3,620(3)	
	2O <sub>w</sub>	3,68(6)			
	2O <sub>w</sub>	3,83(6)			
	2O <sub>H1</sub>	3,91(5)	6O <sub>H</sub>	3,911(3)	
	2O <sub>H2</sub>	3,99(5)			
	2O <sub>H3</sub>	3,89(5)			

Les distances interatomiques indiquées dans le tableau varient peu lors de la transition structurale.

### III-5. : BILAN ET DISCUSSION GENERALE SUR LES PHASES AFM HALOGENEES.

#### III-5.1. Evolution des structures en fonction de l'halogénure à T>Ts.

Le tableau III-32 récapitule quelques paramètres caractéristiques des phases AFm halogénées à HT. Les paramètres de maille dans les groupes  $R\bar{3}c$  et  $R\bar{3}$  sont exprimés dans les sous-groupes respectifs  $C2/c$  et  $P\bar{1}$ , afin de faciliter les comparaisons avec les valeurs des paramètres des composés BT reportées ensuite dans le tableau III-35.

Tableau III-32 : Rayon ionique de l'halogénure  $X^-$ , paramètres de maille des phases AFm-X et distance interfeuillelet  $d_0$  à T>Ts.

X	T(°C)	R <sub>X</sub> *(Å)	T(°C)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	d <sub>0</sub> (Å)
Cl (6R)	40	1,81	40	5,755(2)	46,97(1)	9,958	5,755(2)	16,004(4)	90	101,98(2)	90	7,782
Cl <sub>0,43</sub> Br <sub>0,57</sub> (6R)	25	1,89	25	5,753(4)	48,108(4)	9,9657	5,754	16,375	90	101,70	90	8,018
Br (6R)	25	1,96	25	5,763(1)	49,108(1)	9,9818	5,763	16,702	90	101,49	90	8,185
Br (3R)	25	1,96	25	5,758(1)	24,498(1)	8,816	8,816	8,816	38,12	38,12	38,12	8,170
I (3R)	25	2,20	25	5,772(1)	26,538(2)	9,472	9,472	9,472	35,46	35,46	35,46	8,842

\*Shannon [SHA76].

#### *Les polytypes*

L'évolution des symétries ( $R\bar{3}c$  et  $R\bar{3}$ ) ou de la polytypie (6R et 3R respectivement) en fonction de la taille de l'halogénure inséré est continue de AFm-Cl (6R) à AFm-I (3R) avec pour AFm-Br un comportement intermédiaire où les deux polytypes 6R et 3R coexistent. Cette évolution souligne l'effet de taille mais aussi celui de l'énergie d'hydratation des anions  $X^-$  qui commande l'empilement des feuillets. Des calculs de structures par dynamique moléculaire pourraient apporter des réponses plus précises sur le rôle de l'anion sphérique  $X^-$  et de l'interaction hydrogène  $H_W---X$  dans la stabilisation d'un des deux polytypes.

#### *Distance interfeuillelet*

La distance interfeuillelet  $d_0$  augmente linéairement avec le rayon de l'halogénure  $R_X$ . comme le montre la figure III-22. Il faut toutefois remarquer que de Cl à I, la distance  $d_0$  n'a augmenté que de 13,6% alors que le rayon ionique de l'halogénure a augmenté pour sa part de 21,5 % [SHA76].

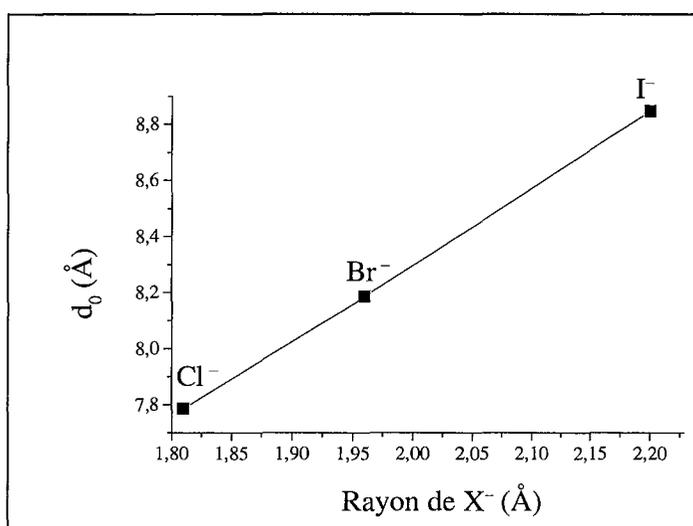


Figure III-22 : Evolution de la distance interfeuillet en fonction du rayon de l'halogénure.

### Liaisons hydrogène

- Compte tenu des remarques précédentes, il est également intéressant de suivre l'évolution de la liaison hydrogène dans la série AFm-X en fonction de l'halogénure. Les données obtenues précédemment sur monocristaux le permettent, les positions des atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles et des molécules d'eau ayant été déterminées.

Tableau III-33 : Paramètres des liaisons hydrogène dans AFm-X à HT mettant en jeu les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

O <sub>w</sub> -H <sub>w</sub> -X	Distance H <sub>w</sub> --X (Å)	Distance O <sub>w</sub> ---X (Å)	Angle O <sub>w</sub> -H <sub>w</sub> -X
Cl (R $\bar{3}c$ )	2,478(2)	3,402(2)	167(5)
Br (R $\bar{3}c$ )	2,56(3)	3,483(3)	170(7)
Br (R $\bar{3}$ )	2,58(3)	3,482(2)	164(7)
I (R $\bar{3}$ )	2,78(8)	3,620(3)	148(11)

Tableau III-34 : Paramètres des liaisons hydrogènes à HT mettant en jeu les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles.

O <sub>H</sub> -H-X	Distance H-X (Å)	Distance O <sub>H</sub> ---X (Å)	Angle O <sub>H</sub> -H-X (deg)
X = Cl (R $\bar{3}c$ )	2,644(2)	3,451(2)	144(2)
X = Br (R $\bar{3}c$ )	2,82(4)	3,624(3)	147(4)
X = Br (R $\bar{3}$ )	2,86(3)	3,615(2)	142(3)
X = I (R $\bar{3}$ )	3,10(4)	3,911(3)	148(5)

Les valeurs regroupées dans les tableaux III-33 et III-34 indiquent que la liaison hydrogène Hw---X qui fait intervenir les atomes d'hydrogène des molécules d'eau, est pour un halogénure donné, systématiquement plus courte que la liaison hydrogène H---X où les atomes d'hydrogène mis en jeu appartiennent aux groupes hydroxyles. Les liaisons Hw---X interviennent donc davantage que les liaisons H---X dans la cohésion de la structure d'un feuillet à l'autre. Il n'est pas non plus étonnant que ce soit l'organisation de ce réseau de liaisons hydrogène Hw---X qui mène aux transitions structurales observées comme cela a été schématisé sur la figure II-17 du chapitre II-5.4. Il faut également noter que la longueur de la liaison Hw---X augmente logiquement avec le rayon de l'halogénure.

La valeur de l'angle Ow-Hw-X (Ow appartient à une molécule d'eau) est plus proche de 180° (valeur attendue pour une véritable liaison hydrogène) que celle de l'angle O<sub>H</sub>-H-X (O<sub>H</sub> appartient à un groupe hydroxyle). Cela n'est pas étonnant dans la mesure où les molécules d'eau appartenant à l'interfeuillet ont plus de liberté de se mouvoir au sein de la structure que les groupes hydroxyles des feuillets rigides, et peuvent donc plus facilement optimiser la liaison hydrogène en alignant Hw avec Ow et X<sup>-</sup>.

### III-5.2. Evolution de la transition structurale en fonction de l'halogénure.

Le tableau III-35 donnent quelques paramètres caractéristiques des phases AFm halogénés à BT. Les valeurs des paramètres de maille à BT peuvent être comparés à celles du tableau III-32.

Tableau III-35 : Rayon ionique et enthalpie d'hydratation de l'halogénure X<sup>-</sup>, température de transition T<sub>s</sub>, paramètres de maille des phases AFm-X et distance interfeuillet d<sub>0</sub>, mesurés à la température T < T<sub>s</sub>.

X	T(°C)	R <sub>X</sub> <sup>-*</sup>	ΔH <sub>Hyd</sub> (kJ/mol)	T <sub>s</sub> (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α(°)	β(°)	γ(°)	d <sub>0</sub> (Å) **
Cl	20	1,81	-372	35,5	9,960(4)	5,730(2)	16,268(7)	90	104,471(2)	90	7,876
Cl <sub>0,4</sub> Br <sub>0,6</sub>	-40	1,89	-352,8	-8,8	9,976(1)	5,739(6)	16,649(2)	90	104,08(1)	90	8,074
Br	-103	1,96	-338,6	-45	9,998(1)	5,742(1)	16,856(2)	90	103,68(1)	90	8,190
Br(3R)		1,96	-338,6	-45	-	-	-	-	-	-	8,190
I(3R)	-200	2,20	-301,0	-140	9,337(1)	9,545(1)	9,516(1)	35,18(1)	35,78(1)	35,75(1)	8,842

\* : [SHA76]

\*\* : d<sub>0</sub> = c(cosβ-90)/2

- La température de transition  $T_s$  est corrélée à la taille et/ou à l'énergie d'hydratation des anions  $X^-$ . En effet, la température  $T_s$  suit une variation linéaire avec la taille et l'enthalpie d'hydratation de l'halogénure. Ce fait confirme le rôle joué par l'organisation des liaisons hydrogène  $Hw---X$  dans les transitions. La transition  $HT \rightarrow BT$  se produira d'autant plus difficilement que le réseau de liaisons hydrogène  $Hw---X$  sera rigide ou que l'énergie d'hydratation des halogénures  $X^-$  dans le composé sera négative. C'est donc pour cette raison que le composé AFm-Cl présente la température de transition la plus élevée ( $T_s = +35^\circ\text{C}$ ), et AFm-I la température de transition la plus basse ( $T_s = -140^\circ\text{C}$ ).

#### Transition $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$

En outre, les résultats montrent que la transition structurale n'a pas la même amplitude pour tous les halogénures.

Ces différences peuvent être discutées quantitativement en suivant l'évolution de la transition  $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$  dans la série des polytypes 6R de la solution solide AFm-(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>). Les variations significatives dues à la transition sont résumées dans le tableau III-36.

Tableau III-36 : Evolution de la transition structurale ( $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$ ) dans les phases AFm-X en fonction de l'halogénure X.

X	$R_{X^-}$ (Å)	$\Delta v(X)$ . $b_m$ (Å)	$\Delta x(Ow)$ . $a_m$ (Å)	$\Delta\beta/\beta$ (%)	$\Delta d_0/d_0$
Cl	1,81	0,45	-0,25	2,44	1,2
Cl <sub>0,43</sub> Br <sub>0,57</sub>	1,89	0,37	-0,31	2,34	0,7
Br	1,96	0,28	-0,34	2,16	0,2

La distorsion monoclinique, mesurée par le rapport  $\Delta\beta/\beta$ , diminue à mesure que la taille de l'anion  $X^-$  ( $R_{X^-}$ ) augmente. Elle passe de 2,44% à 2,16% entre AFm-Cl et AFm-Br. La transition  $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$  s'accompagne également d'une augmentation de la distance interfeuillelet  $d_0$ . Sa variation, indiquée dans le tableau III-36 par le rapport  $\Delta d_0/d_0$  est beaucoup plus importante dans le cas de AFm-Cl que dans celui de AFm-Br. On peut ajouter à ces résultats celui du composé AFm-I dont l'écartement interfeuillelet ( $d_0 = 8,842 \text{ \AA}$ ) ne subit aucun changement significatif dû à la transition, dans la précision de la mesure.

Le déplacement des espèces atomiques de l'interfeuillelet (voir la figure II-17) évolue également de façon continue. Le déplacement suivant  $[010]_m$  des anions  $X^-$  est le plus important pour AFm-Cl (0,45 Å) et décroît jusqu'à AFm-Br (0,28 Å). Le déplacement de la molécule d'eau dans la direction  $[100]_m$  augmente en valeur absolue de AFm-Cl (-0,25 Å) à AFm-Br (-0,34 Å). C'est donc le déplacement des espèces lourdes et encombrantes de l'interfeuillelet, les anions  $X^-$ , qui impose la distorsion de la maille.

#### Transition $R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$

Cette transition intervient dans le polytype 3R des composés AFm-Br et AFm-I. Elle est mal caractérisée dans le cas du composé AFm-Br en raison de la coexistence des deux polytypes 3R et 6R dans les échantillons polycristallins. Il sera préférable dans ce cas de l'étudier sur un monocristal en traitant le problème des macles que la transition occasionne.

Elle est en outre de très faible amplitude dans le cas du composé AFm-I. La comparaison des distances interatomiques entre les phases HT et BT (voir le tableau III-31) ne permet pas de mettre en évidence des changements significatifs, car d'une part les données ne sont pas suffisamment précises et d'autre part la distorsion est trop faible. Néanmoins, l'existence de la transition  $R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$  est clairement établie, et la distorsion triclinique mesurée par les variations angulaires  $\Delta\alpha/\alpha$ ,  $\Delta\beta/\beta$  et  $\Delta\gamma/\gamma$  (voir les tableaux III-32 et III-35) est inférieure à 1%. Une telle transition structurale  $R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$  intervient également à basse température dans des composés très différents de ceux étudiés ici, mais qu'il est tout de même intéressant de signaler. Il s'agit des phases de Chevrel de composition  $AMo_6S_8$  avec  $A = \text{Eu}$  et  $\text{Ba}$ , [KUB90].

## Chapitre quatre :

Détermination voltampérométrique des iodures utilisant  
la capacité d'échangeurs d'ions du sel de Friedel.

<b>CHAPITRE QUATRE : DETERMINATION VOLTAMPEROMETRIQUE DES IODURES UTILISANT LA CAPACITE D'ECHANGEURS D'IONS DU SEL DE FRIEDEL.</b>	<b>111</b>
<b>IV-1. Introduction.</b>	<b>111</b>
<b>IV-2. Procédure expérimentale.</b>	<b>112</b>
IV-2.1. Electrodes.	112
IV-2.2. Montage expérimental.	113
<b>IV-3. Comportement de l'iode sur EPC et EMPC.</b>	<b>115</b>
IV-3.1. En milieu non tamponné.	115
IV-3.2. En milieu tamponné pH = 4,4.	116
IV-3.3. Comportement de l'iode sur EPC et EMPC à pH 4,4.	117
<b>IV-4. Optimisation de la détection en voltampérométrie différentielle impulsionnelle (VDI).</b>	<b>118</b>
IV-4.1. Influence de la solution électrolytique.	119
IV-4.1.1. En fonction du pH.	119
IV-4.1.2. En fonction de la nature de la solution électrolytique.	120
IV-4.2. Influence de la composition de l'EMPC.	121
IV-4.3. Influence du temps de préconcentration.	122
<b>IV-5. Caractérisation analytique de l'EMPC.</b>	<b>123</b>
IV-5.1. En fonction de la concentration d'iode.	123
IV-5.2. Influence d'anions interférants.	125
IV-5.3. Essais de détection de l'iode en milieu synthétique.	126
<b>IV-6. Conclusion sur l'application du sel de Friedel.</b>	<b>127</b>

# Chapitre quatre : Détermination voltampérométrique des iodures utilisant la capacité d'échangeurs d'ions du sel de Friedel.

## IV-1. INTRODUCTION.

Le travail qui suit est issu d'une collaboration avec A. Walcarius de l'équipe de Chimie et Electrochimie Analytique, au laboratoire de Chimie Physique Pour l'Environnement de Nancy. L'idée générale est d'utiliser les capacités d'échange d'ions des phases AFm pour détecter par électrochimie l'iode présent dans une solution.

Rappel : L'iode a un rôle biologique dans le corps humain [GRE84] ; il se fixe sur la thyroïde et lorsqu'il est radioactif, entraîne des dégénérescences souvent cancéreuses. Il faut savoir que les espèces iodées peuvent se retrouver dans les déchets de l'industrie nucléaire et que de plus,  $^{129}\text{I}$  est l'un des isotopes les plus mobiles compte tenu de sa longue période de demi vie ( $t_{1/2} = 1,7 \times 10^7$  ans).

Il est donc capital de suivre les teneurs en iode (ou iodure) dans tous les lieux et domaines attenants au nucléaire (fluide de refroidissement, stockage des déchets, ...). Par ailleurs, l'iode a été également cité comme responsable des mauvaises odeurs dans l'eau potable [HAN87].

Il existe de nombreuses méthodes analytiques de dosage de l'iode sous forme  $\text{I}_2$  en milieu aqueux ; cependant la détection de l'iodure requiert des techniques plus coûteuses et plus compliquées à mettre en œuvre [REI90, SHI96, LAR97, BIC99 et HOU99] comme la chromatographie ionique. De plus, Les détecteurs doivent être capables de répondre aux différentes exigences de tous ces milieux (large domaine de pH, solutions salines,...).

Les électrodes modifiées mettant en œuvre des solides inorganiques comme les zéolithes ou les silices ont été largement étudiées durant ces quinze dernières années [FIT90, ROL90, BAR92, BAK94, ROL94, WAL96, MAC98, WAL98 et WAL99]. Mais la plupart des expériences réalisées avec des électrodes modifiées par des argiles type hydrotalcite ont souvent pour but de caractériser électrochimiquement le composé minéral lui-même, les applications purement analytiques restant rares.

Il nous a alors paru intéressant d'utiliser cette technique en utilisant un matériau capable d'échanger un anion de sa structure avec l'iodure d'une solution et de caractériser ensuite ce dernier électrochimiquement.

Le sel de Friedel semble être un bon candidat pour ce genre d'analyse. En effet, sa structure est assez voisine de celle de l'AFm-I ( $R\bar{3}c$  et  $R\bar{3}$  respectivement) et ces analyses demandent une quantité de matière importante, qu'il est possible de synthétiser facilement par voie chimie douce.

L'étude qui suit se compose de trois étapes majeures :

- La caractérisation du comportement électrochimique de  $I^-$  à l'électrode modifiée,
- La recherche des conditions optimales de détection,
- La détection d'iodure en solution par préconcentration puis détection par électrochimie.

## **IV-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE.**

### **IV-2.1. Electrodes.**

Les expériences électrochimique sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes.

- L'électrode de travail: fabriquée au laboratoire, elle est constituée d'un tube cylindrique en polyéthylène rempli d'une pâte à base de carbone graphite, de sel de Friedel et d'huile organique ; c'est l'électrode modifiée à pâte de carbone ou EMPC (figure IV-1). Un deuxième type d'électrode de travail a été utilisé pour ces analyses. Il s'agit de l'électrode à pâte de carbone simple (EPC), préparée de la même façon, mais sans ajout de sel de Friedel.

Pour fabriquer l'EMPC, le sel de Friedel (20% en masse) est d'abord mélangé manuellement au graphite (55% en masse) durant quinze minutes. Puis l'huile organique (25% en masse) est ajoutée pour assurer la cohésion. Après homogénéisation, la pâte qui possède un aspect

légèrement visqueuse est insérée dans le tube en PTFE (figure IV-1), équipé d'un piston à vis qui permet la régénération de la surface.

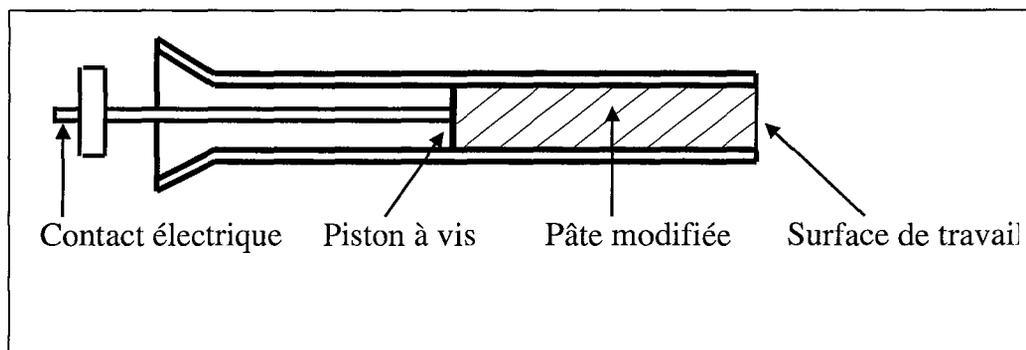


Figure IV-1 : Schéma de l'électrode de travail.

L'électrode de travail est donc l'électrode qui est le siège des réactions d'échange.

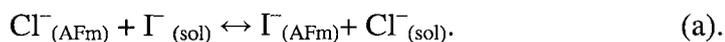
- L'électrode de référence : c'est une électrode de type Ag/AgCl (+0,218 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH), qui mesure le potentiel de l'électrode de travail. Tous les potentiels sont donnés par rapport à ENH.
- La contre-électrode : elle est en platine et son rôle est d'assurer le passage du courant, puisqu'il existe une très forte impédance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

#### **IV-2.2. Montage expérimental.**

L'étude qui suit est divisée en deux parties : la première concerne la réponse électrochimique des espèces iodées sur EPC et EMPC, et la seconde traite de l'étude de l'accumulation-détection sur électrode modifiée.

Au cours de la première partie, l'électrode de travail et les autres électrodes sont plongées dans une solution saline (NaCl 0,05 M) contenant  $I^-$  issu de la dissolution d'iodure de potassium. Le comportement électrochimique des espèces iodées est alors suivi par voltampérométrie cyclique entre 0,0 V et +1,2 V. La solution saline possède deux avantages ; c'est une solution électrolyte support et elle est représentative d'une eau marine.

Lors de la deuxième partie, l'électrode de travail est plongée pendant un temps donné dans une solution d'iodure de concentration variable ; c'est l'étape d'**accumulation** pendant laquelle l'iodure en solution se substitue au chlorure présent dans le sel de Friedel (équilibre a)



L'électrode est ensuite rincée puis plongée dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte support, NaCl 0,05 M (sans KI) et les deux autres électrodes, et subit enfin une voltampérométrie différentielle impulsionnelle (VDI). NaCl présente ici aussi le double intérêt d'être un bon conducteur et de permettre la régénération de l'électrode grâce au chlorure. La VDI est alors appliquée dans une gamme de potentiel allant de 0,0 V à +1,2 V ; c'est l'étape de **détection**. Il n'est pas nécessaire de régénérer l'électrode, car tout l'iode accumulé par le sel de Friedel est libéré en solution, (et immédiatement substitué par l'anion de l'électrolyte support,  $\text{Cl}^-$ ), et subit alors la VDI dans le volume interface-électrode (équilibre b)



Un schéma illustrant ce type d'expérience est représenté sur la figure IV-2.

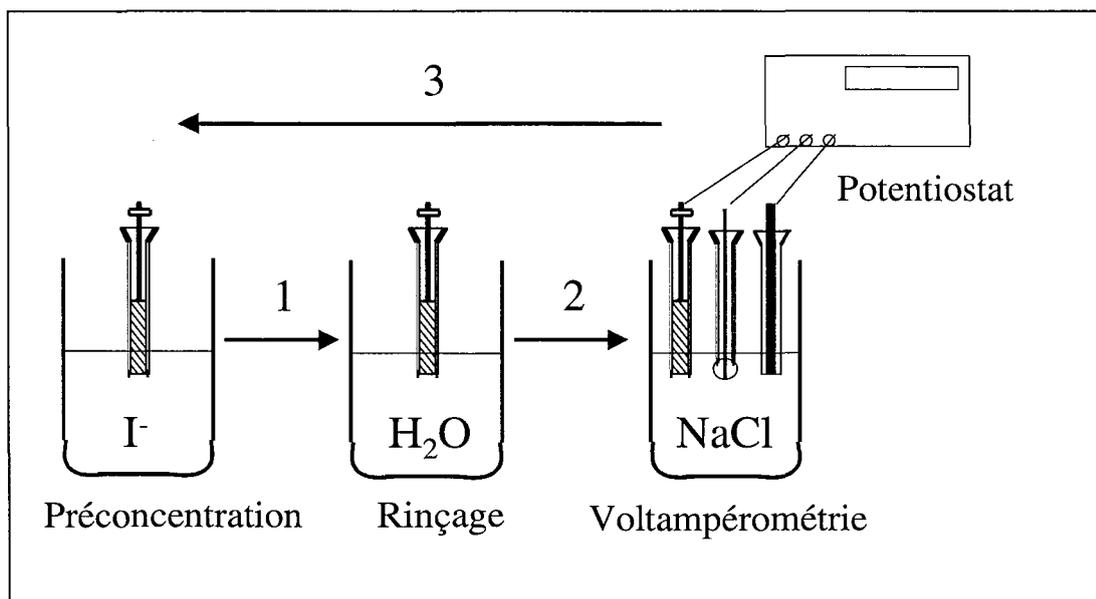


Figure IV-2 : Schéma de la méthode d'accumulation-détection avec l'EMPC.

### IV-3. COMPORTEMENT DE L'IODURE SUR EPC ET EMPC.

Les expériences préliminaires de voltampérométrie cyclique montrent des comportements électrochimiques des ions iodures différents selon que l'électrode de travail est l'EPC ou l'EMPC. Ces résultats dépendent également du pH de la solution électrolytique.

#### IV-3.1. En milieu non tamponné.

La figure IV-3 présente les voltampérogrammes obtenus sur EPC et EMPC.

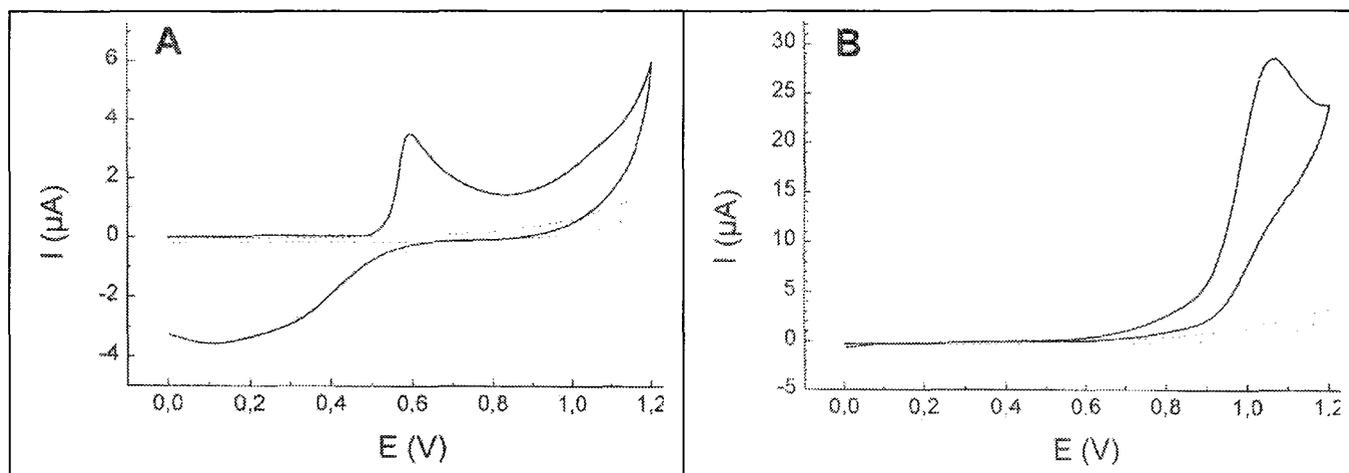
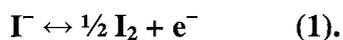


Figure IV-3 : Voltampérogrammes cycliques en milieu  $I^- 10^{-4} M$  dans une solution électrolyte NaCl 0,05M non tamponnée, en utilisant EPC (A) et EMPC (B). Balayage :  $50 mV.s^{-1}$ .

Il faut d'abord noter dans ces conditions la présence d'iode sous forme  $I_3^-$  (ou  $I_2Cl^-$ ).

➤ Sur EPC, l'iode est oxydé en iode (équation bilan 1), comme cela est mentionné dans la littérature [FAR65] à +0,59 V (figure IV-3.A).

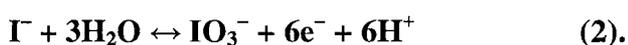


Notons que le système n'est pas électrochimiquement réversible sur EPC dans ces conditions ; ceci est dû à un effet de concentration de  $I^-$ . A  $10^{-4} M$ ,  $I_2$  formé se solubilise dans la phase liquide de la pâte de carbone, ce qui empêche sa réduction. En augmentant la concentration de l'iode, cet effet disparaît car le complexe  $I_3^-$  qui se forme ne se dissout pas ( $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$   $k_f = 10^{2,5}$ ).

➤ Sur EMPC, La présence du sel de Friedel dans l'électrode change considérablement le comportement de l'iodure ; le transfert monoélectronique qui avait lieu à +0,59 V disparaît pour laisser place à un transfert à six électrons dans le domaine anodique, vers +1,05 V (figure IV-3.B). De plus aucune réponse cathodique n'est observée. Il faut mentionner que l'expérience électrochimique est réalisée immédiatement après immersion de l'électrode, sans qu'il y ait eu donc accumulation.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que le sel de Friedel est un composé basique et qu'il provoque une augmentation locale de pH , au voisinage de l'électrode. Ces conditions favorise la formation de  $\text{IO}_3^-$ , le pH devenant supérieur au pH de dismutation de l'iode moléculaire.

L'ensemble de ces considérations mène à l'hypothèse qu'en milieu non tamponné, l'iodure est oxydé en iodate et la réaction résultante est en accord avec le transfert à six électrons observé (équation 2).



#### IV-3.2. En milieu tamponné pH = 4,4.

On réalise les mêmes expériences que précédemment en ajoutant à la solution électrolyte NaCl 0,05 M un tampon acétate qui fixe le pH global de la solution à 4,4 (figure IV-4). Dans ces conditions,  $\text{I}_2$  est stable en solution.

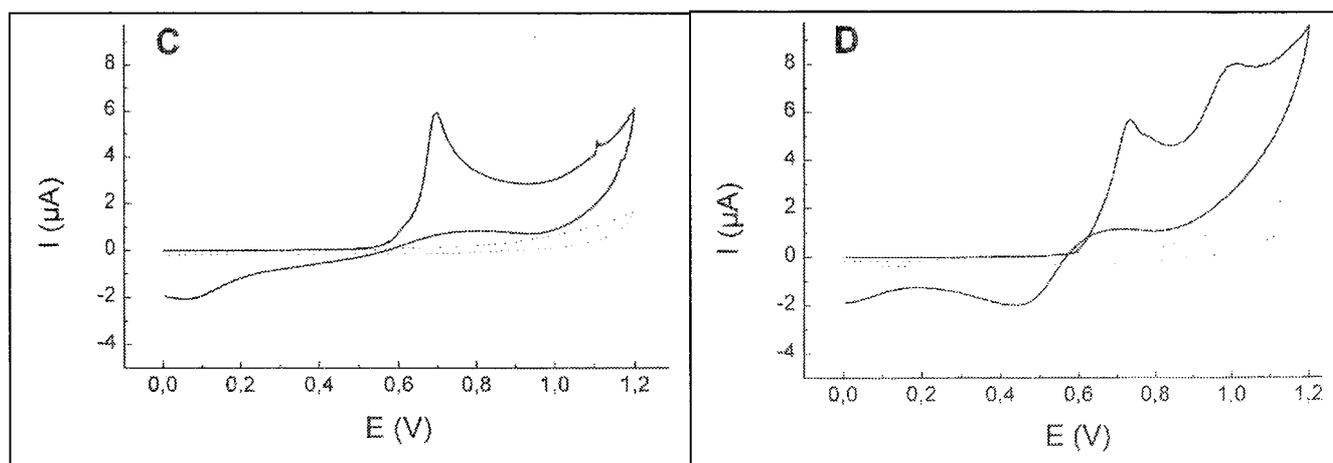
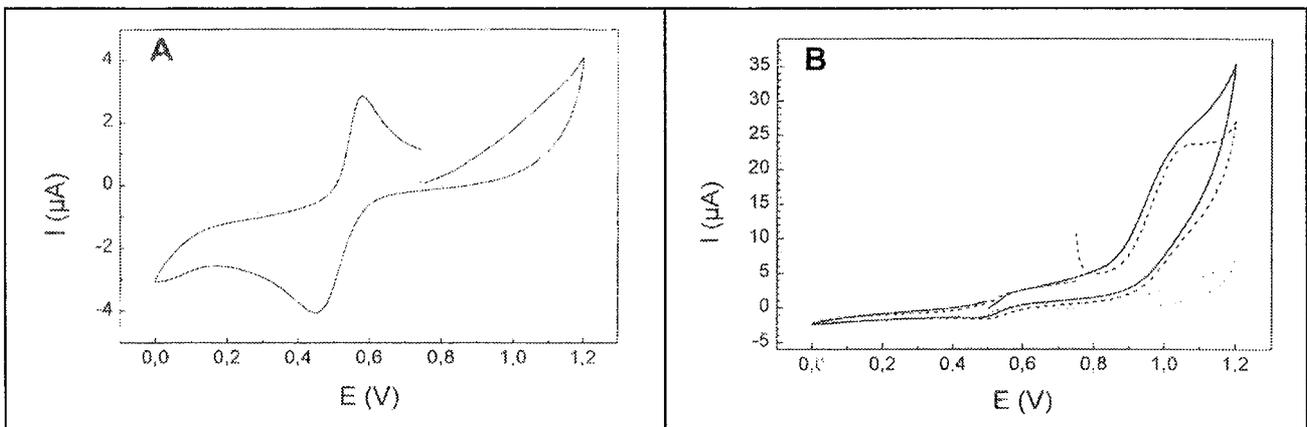


Figure IV-4 : Voltampérogrammes cycliques en milieu  $\text{I}^- 10^{-4} \text{ M}$  dans une solution électrolyte NaCl 0,05 M tamponnée à pH 4,4. Balayage  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

- Sur EPC, le transfert de charge monoélectronique sur la partie anodique se déplace de +0,59 à +0,70 V, valeur qui correspond à l'oxydation de l'iodure en iode (figure IV-4.C).
- Sur EMPC l'allure de la courbe est modifiée de façon importante ; sur la branche anodique, un premier pic monoélectronique à est observé +0,70 V avec un léger épaulement à +0,75 V, suivi d'un second à +1,00 V. Il est raisonnable de supposer que la première oxydation est due à la transformation de  $\Gamma^-$  en  $I_2$  (+0,70 V), puis que cet iode se transforme en iodate (+1,00 V), via le composé intermédiaire  $IO^-$  (+0,75 V). Cependant cette hypothèse demande à être vérifiée car le pic à +1,00 V peut être également attribué à l'oxydation directe de l'iodure en iodate.

### IV-3.3. Comportement de l'iode sur EPC et EMPC à pH 4,4.

Afin de comprendre le comportement électrochimique de  $\Gamma^-$  sur EPC et EMPC en milieu tamponné pH 4,4, il faut s'intéresser à la réponse électrochimique de  $I_2$  dans les mêmes conditions. La figure IV-5 présente les résultats obtenus avec une solution de  $I_2$   $3 \cdot 10^{-4}$  M, préparée en solubilisant  $I_2$  dans une solution NaCl 0,05 M par la formation du complexe  $I_2Cl^-$ . ( $I_2 + Cl^- \leftrightarrow I_2Cl^-$   $k_f = 10^{1,66}$  ).



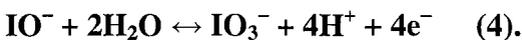
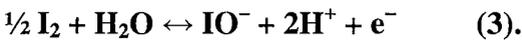
**Figure IV-5 :** Voltampérogrammes cycliques en milieu  $I_2$   $3 \cdot 10^{-4}$  M dans une solution électrolyte NaCl 0,05 M tamponné à pH 4,4 en utilisant EPC (A) et EMPC (B). Les potentiels de départs sont +0,75 V (A) et +0,50 V (B), ce sont les potentiels à courant nul. Pour comparaison la courbe B a également été réalisée avec un potentiel initial de +0,75 V (en pointillé). Balayage  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

➤ Sur EPC, I<sub>2</sub> n'est pas oxydé jusqu'à +1,2 V mais il est réduit de façon quasi réversible à +0,42 V dans un transfert monoélectronique (figure IV-5.A)

➤ Sur EMPC, sans ambiguïté, l'iode moléculaire est oxydé dans un processus irréversible à cinq électrons (figure IV-5.B) qui présente une pré-vague monoélectronique entre +0,55 V et +0,85 V et une vague à quatre électrons à +1,00 V. Aucun pic cathodique n'est observé ce qui montre la consommation complète de l'iode moléculaire lors de l'oxydation.

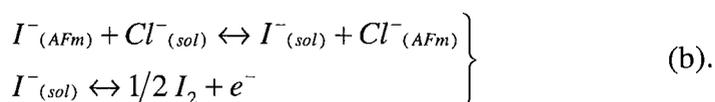
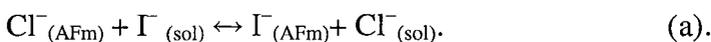
A partir de ces résultats, il est possible de définir le comportement de l'iodure en milieu NaCl 0,05 M tamponné à pH 4,4 sur l'électrode modifiée à pâte de carbone.

- 1) D'abord à +0,70 V oxydation de I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> (équation 1).
- 2) Puis l'épaule à +0,75 V traduit le passage de I<sub>2</sub> en IO<sup>-</sup> (équation 3).
- 3) Enfin à +1,0 V l'oxydation de IO<sup>-</sup> en IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (équation 4).



#### **IV-4. OPTIMISATION DE LA DETECTION EN VOLTAMPEROMETRIE DIFFERENTIELLE IMPULSIONNELLE (VDI).**

Dans cette partie on ne considère plus que l'EMPC soumise à une accumulation dans un bain d'iodure, un rinçage avec de l'eau distillée et une VDI in situ dans une cellule électrochimique chargée en chlorure. Le but de l'accumulation est de substituer le chlorure présent dans le sel de Friedel par l'iodure de la solution (équation a). Lors de l'étape de détection, l'échange inverse a lieu en premier car l'électrode est dans une solution de chlorure, puis les iodures libérés sont oxydés dans le volume interface-électrode (équation b).



Lors de l'étape de détection, on remarque l'apparition d'un pic à +0,85 V (figure IV-6.A), qui n'est pas présent lorsque l'expérience est réalisée avec EPC. Ce pic est relatif à l'oxydation de l'iodure qui s'est accumulé dans le sel de Friedel présent dans la pâte de carbone et qui est libéré dans le bain électrolytique de chlorure. La désinsertion de  $I^-$  accumulé est suffisamment rapide pour être complète ; un deuxième cycle de potentiel ne donne pas de réponse électrochimique. Plusieurs étapes de préconcentration-détection ont été réalisées avec la même électrode non régénérée et la déviation standard ne dépasse pas 4% (pour 5 étapes).

Au niveau du potentiostat, les réglages appliqués sont constants pour toutes les expériences suivantes, à savoir une amplitude de modulation de 75 mV, un temps d'amplitude de 0,05 s et une vitesse de balayage de  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### IV-4.1. Influence de la solution électrolytique.

##### IV-4.1.1. En fonction du pH.

En milieu NaCl 0,05M, la modification du pH influence relativement peu l'intensité du signal. On note cependant que pour des pH de l'ordre de 12, le signal a baissé de moitié par rapport à son intensité maximale (tableau IV-1), ce qui est en accord avec la difficulté d'oxyder l'iodure en milieu basique.

Tableau IV-1 : Effet du pH sur l'intensité du pic obtenu en VDI en milieu NaCl 0,05M après accumulation dans  $KI 3\cdot 10^{-5} \text{ M}$ , pendant 2 minutes. Le pH est ajusté par HCl ou NaOH.

pH	Courant obtenu ( $\mu\text{A}$ )
2,1	$1,2 \pm 0,5$
3,2	$1,7 \pm 0,3$
4,0	$1,9 \pm 0,2$
5,5	$1,6 \pm 0,1$
6,9	$1,5 \pm 0,1$
7,9	$1,4 \pm 0,1$
10	$1,0 \pm 0,1$
12	$0,9 \pm 0,1$

L'effet du pH est identique selon qu'il est appliqué par un tampon (figure IV-6) ou par de la soude (NaOH) ou de l'acide (HCl). Pour des pH inférieurs à 2, se pose des problèmes de reproductibilité étant donné que le sel de Friedel se décompose en milieu acide.

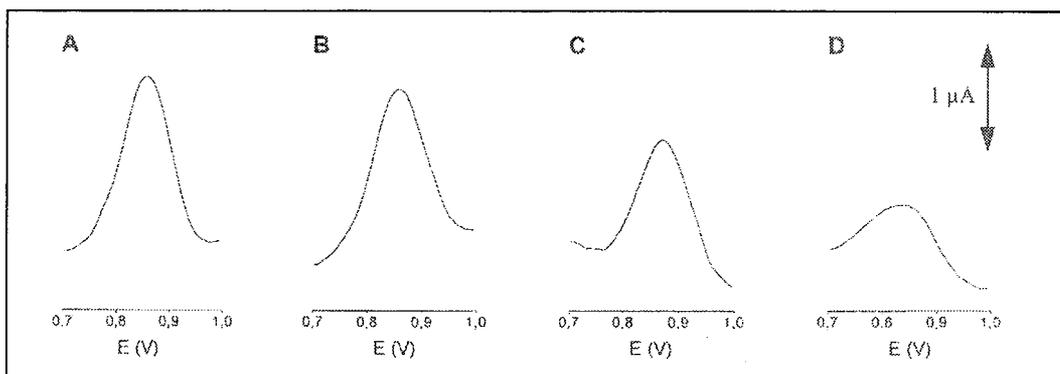


Figure IV-6 : Voltammogrammes différentiels impulsifs après accumulation dans KI  $3.10^{-5}$  pendant 2 minutes, réalisés en milieu NaCl 0,05M non tamponné (A) ; avec un tampon acétate pH 4,4 (B) ; tampon phosphate pH 7,2 (C) ; tampon ammoniacal pH 10 (D).

- En milieu NaCl 0,05M, l'utilisation de l'EMPC est possible dans une gamme de pH allant de 2 à 12.

#### IV-4.1.2. En fonction de la nature de la solution électrolytique.

L'utilisation d'électrolytes autres que le chlorure entraîne toujours une baisse du signal voltampérométrique (tableau IV-2). Cette observation indique que la désinsertion de l'iode par un anion autre que  $Cl^-$  est moins favorable.

Tableau IV-2 : Effet de l'électrolyte (sans contrôle du pH) sur l'intensité du pic obtenu en VDI après préconcentration dans KI  $3.10^{-5}$  pendant 2 minutes.

Composition	Courant obtenu ( $\mu A$ )
NaCl	$1,8 \pm 0,1$
NaBr	$0,4 \pm 0,2$
NaNO <sub>3</sub>	$1,1 \pm 0,1$
NaClO <sub>4</sub>	$1,3 \pm 0,2$
NaSO <sub>4</sub>	$1,2 \pm 0,2$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$0,2 \pm 0,2$

- La solution électrolytique la plus appropriée est celle de NaCl 0,05M non tamponnée.

#### IV-4.2. Influence de la composition de l'EMPC.

La quantité relative des trois composants de la pâte de carbone, le sel de Friedel, le carbone graphite et l'huile organique, influe directement sur la réponse de l'électrode. Le contrôle de ces différents paramètres a été effectué par VDI en milieu NaCl 0,05 M précédé d'une accumulation en milieu  $\Gamma 5,0 \times 10^{-5}$  M.

Les résultats présentés sur la figure IV.7.A montrent que l'intensité du pic obtenu atteint un maximum pour 24% en masse d'huile minérale dans la pâte. Pour des concentrations supérieures, la réponse diminue car l'huile est hydrophobe donc la surface de l'électrode n'est plus correctement en contact de la solution. Pour des concentrations inférieures, la quantité d'huile n'est plus suffisante pour donner de bonnes propriétés mécaniques à la pâte, ce qui conduit également à une diminution de l'intensité du pic.

Le graphe représenté sur la figure IV-7.B montre que l'intensité de la réponse électrochimique augmente proportionnellement avec la teneur en sel de Friedel jusqu'à 30% en masse. Ce qui signifie que logiquement, la préconcentration en iodure est liée à la quantité d'AFm dans la pâte. Cette dernière affirmation est vraie pour des concentrations en sel de Friedel supérieures à 30% mais la teneur en carbone n'est plus assez importante pour assurer la détection de tous les iodures accumulés et alors l'intensité du pic diminue.

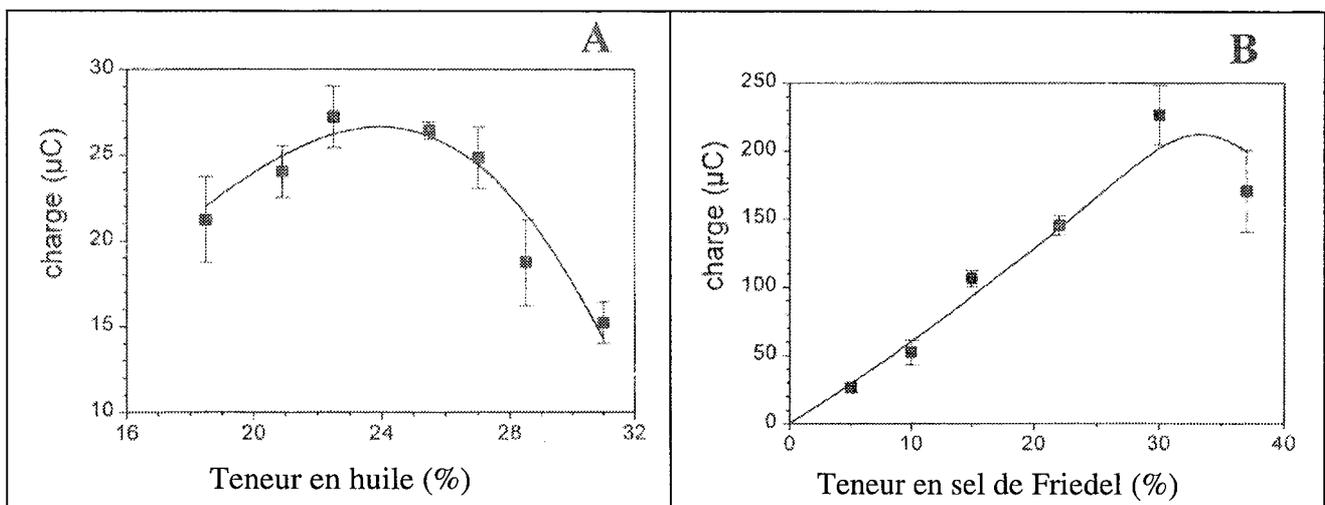


Figure IV-7 : Surface de la réponse obtenue en VDI sur EMPC après préconcentration en milieu KI  $5.10^{-5}$  M pendant 2 minutes et en fonction de la teneur en huile (A) ou 5 minutes et en fonction de la teneur en sel de Friedel (B).

➤ Les teneurs choisies pour l'EMPC sont 24% en masse d'huile organique, 20% de sel de Friedel et 56% de carbone. Elles permettent une bonne reproductibilité et une bonne détection.

#### IV-4.3. Influence du temps de préconcentration.

Un autre paramètre susceptible de faire varier la réponse électrochimique de l'EMPC concerne le temps d'accumulation dans le bain d'iodures. l'électrode modifiée utilisée ici est préparée en prenant en compte les proportions définies auparavant, en l'occurrence 20% en masse de sel de Friedel, 24% en masse d'huile organique et 56% en masse de carbone.

Trois bains différents sont testés avec des concentrations en iodures différentes :  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M (figure IV-8.a),  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M (figure IV.8.b) et  $5 \cdot 10^{-5}$  M (figure IV-8.c).

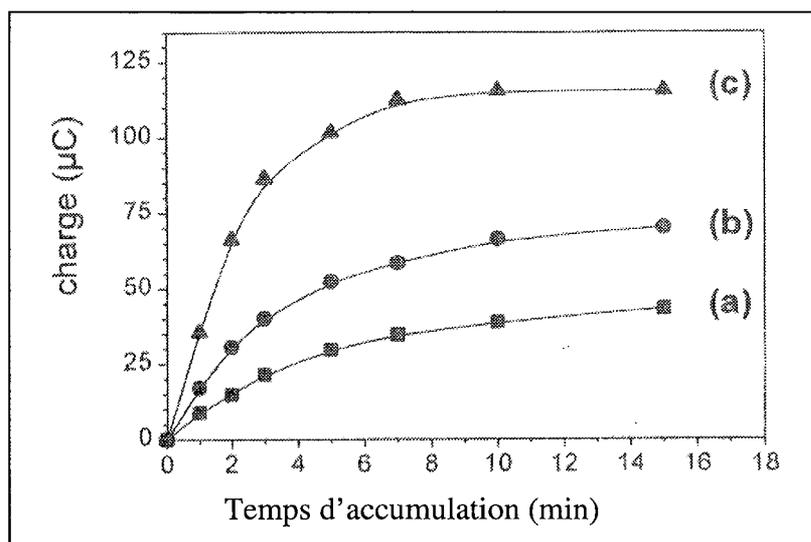


Figure IV-8 : Influence du temps de préconcentration sur la réponse électrochimique.

L'évolution de la réponse présente une partie presque linéaire entre 0 et 3 minutes d'accumulation puis les courbes tendent vers un point maximum situé vers 10 minutes. Cette observation est liée au pouvoir de substitution du sel de Friedel qui insère l'iodure au sein de sa structure aux lieu et place du chlorure, en fonction de sa capacité d'accueil. L'allure des courbes est représentative de phénomènes de diffusion au sein de l'EMPC.

➤ Quelle que soit la concentration du bain, la réponse électrochimique arrive à saturation pour un temps de préconcentration compris entre 5 et 10 minutes.

## IV-5. CARACTERISATION ANALYTIQUE DE L'EMPC.

Les conditions d'utilisation sont celles déterminées précédemment.

### IV-5.1. En fonction de la concentration d'iodure.

On étudie ici la réponse électrochimique de l'EMPC en fonction de la teneur en iodure du bain de préconcentration. Les résultats sont représentés sur la figure IV-9.

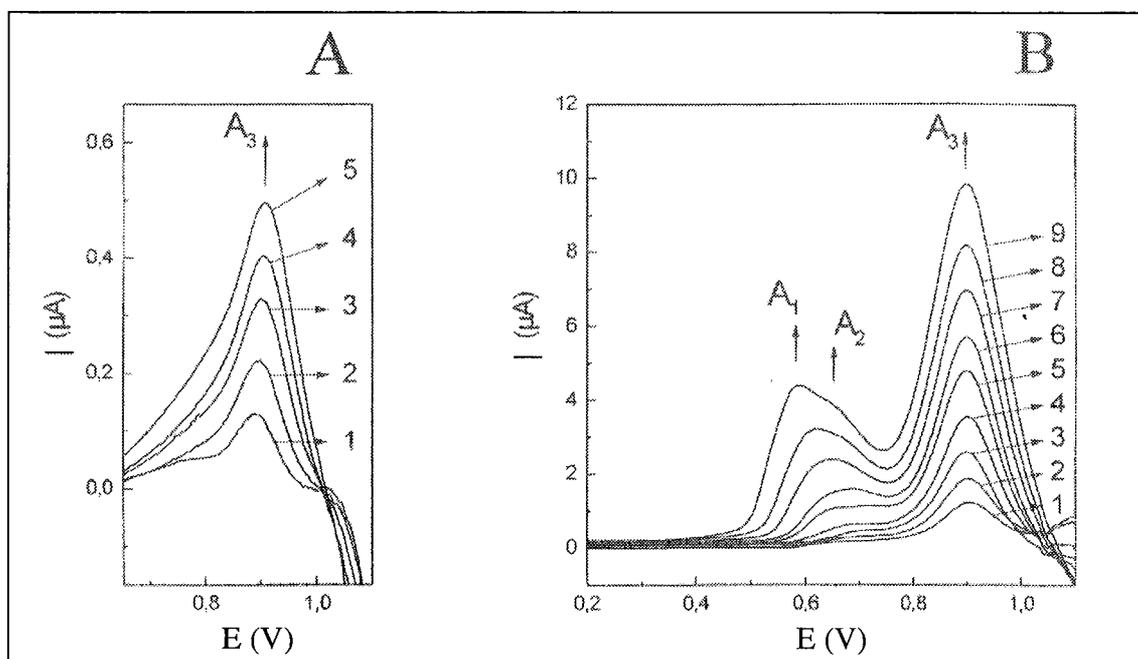


Figure IV-9 : VDI pour des concentrations d'iodure comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  M (A) et entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$  M (B). Balayage  $25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

- La limite de détection se situe vers  $6\times 10^{-8}$  M.
- A des concentrations comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  M, la réponse électrochimique se caractérise par un seul pic bien défini à  $+0,9$  V, noté  $A_3$  sur la figure IV-9.A. Il correspond à un transfert à six électrons relatifs à l'oxydation de  $\Gamma$  en  $\text{IO}_3^-$  selon l'équilibre (2).
- En augmentant les teneurs en iodure de la solution de préconcentration, deux autres pics apparaissent,  $A_1$  à  $+0,55\text{V}$  et un épaulement noté  $A_2$  entre  $+0,65$  V et  $+0,70$  V (figure IV-9.B). Conformément à l'étude en voltampérométrie cyclique, il s'agit de l'oxydation de  $\Gamma$  en  $\text{I}_2$  et de  $\text{I}_2$  en  $\text{IO}^-$  selon les équilibres (1) et (3). Le pic  $A_3$  est bien évidemment toujours

présent et il est relatif à l'oxydation simultanée de  $\text{IO}^-$  et  $\Gamma^-$  en  $\text{IO}_3^-$  d'après les équilibres (2) et (4).

L'apparition des pics  $A_1$  et  $A_2$  s'explique surtout par un effet de concentration de l'iodure ; on remarque sur la figure IV-9.A leur présence sous la forme d'un épaulement dans le pied du pic  $A_3$ . Les pics  $A_1$  et  $A_2$  peuvent aussi être dus à un abaissement local du pH aux environs de l'EMPC. Cette acidification est due à la fabrication de protons au cours de l'oxydation de l'iodure en iodate et iodite; plus il y a d'iodure accumulée, plus grand sera le nombre de protons fabriqué, donc plus bas sera le pH et l'existence des espèces  $\text{I}_2$  et  $\text{IO}^-$  sera possible. Cette remarque est vérifiée lorsque l'on réalise une VDI dans les mêmes conditions mais à pH 10 ( $\text{I}_2$  n'existe pas alors) ; seul le pic  $A_3$  est présent.

Concernant les domaines de linéarités, La figure IV-10 montrent les différentes courbes de calibration correspondantes aux teneurs en iodure testées.

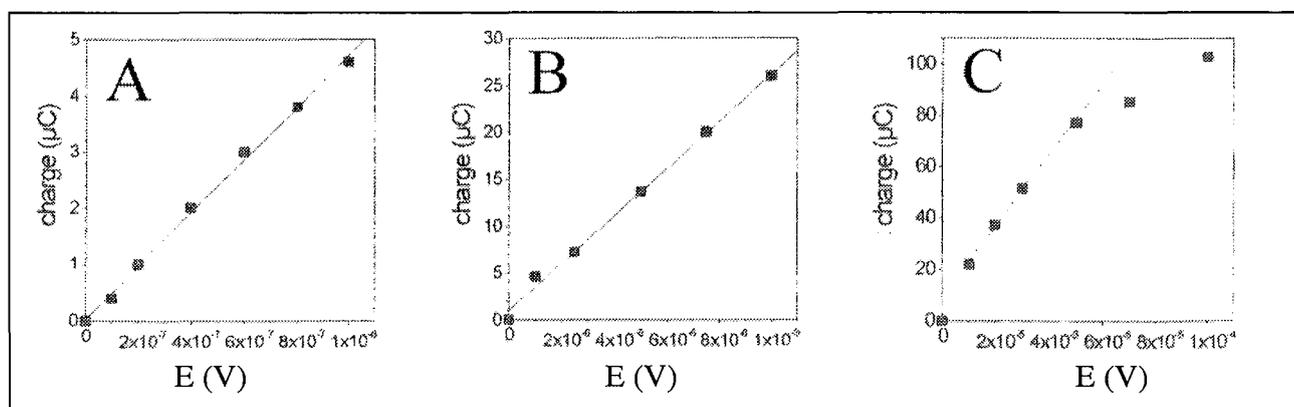


Figure IV-10 : Courbes de calibration : entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  M (A),  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$  M (B),  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  M (C).

➤ L'intégration des pics obtenus pour la réponse électrochimique donnent trois domaines de linéarité avec des coefficients un peu différents. Entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}$  M, le rapport  $\mu\text{C}/\mu\text{M}$  vaut 4,6 ; 0,999 cette valeur passe à 2,5 ; 0,998 entre  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$  M et 1,4 ; 0,999 entre  $10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-5}$  M (figure IV-10.A, B et C).

L'existence de ces différents domaines est une fois de plus à mettre en relation avec le phénomène diffusionnel des espèces  $\Gamma^-$  dans l'électrode modifiée.

#### IV-5.2. Influence d'anions interférants.

Le but est ici d'observer la modification de la réponse électrochimique lorsque l'iodure est mis en compétition avec d'autres anions lors de l'étape d'accumulation. Le bain d'iodure a une concentration de  $3.10^{-5}$  M en  $\Gamma^-$  et le temps d'accumulation est de 10 minutes. On fait varier la concentration des autres anions présents et on mesure la surface du pic obtenu (tableau IV-3).

Une diminution de la réponse en intensité est observée lorsque la concentration en anions antagonistes augmente. Cette remarque est d'autant plus valable lorsque l'anion est bivalent. Il faut cependant remarquer que la sensibilité diminue seulement d'un facteur 10 quand le rapport anions antagonistes sur anions iodures est de  $10^5$ .

Il faut noter en plus que l'ajout en excès de thiocyanate induit de trop forts courants pour pouvoir réaliser une mesure propre.

Tableau IV-3 : Effet de la présence d'anions antagonistes dans le bain d'iodure sur la réponse obtenue en VDI ( $\mu\text{C}$ ). Le temps d'accumulation est de 10 minutes dans une solution  $\Gamma^- 3.10^{-5}$  M, et la concentration en anions antagonistes augmente.

Anions	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Concentration en anions								
$1.10^{-5}$ M	112	110	110	112	108	110	108	105
$3.10^{-5}$ M	108	110	112	107	104	107	96	99
$1.10^{-4}$ M	105	104	96	100	105	92	86	75
$3.10^{-4}$ M	90	100	85	86	95	65	75	68
$1.10^{-3}$ M	73	80	74	72	88	55	48	68
$3.10^{-3}$ M	64	55	68	62	115	40	38	65
$1.10^{-2}$ M	55	44	54	57	180	32	27	62
$3.10^{-2}$ M	50	36	48	54	350	22	23	56
$1.10^{-1}$ M	39	28	36	47	-	15	18	35
$3.10^{-1}$ M	23	20	21	35	-	11	10	21

#### IV-5.3. Essais de détection de l'iodure en milieu synthétique.

Toutes les expériences précédentes ayant été réalisées dans de l'eau distillée, elles ont été alors reproduites dans des milieux synthétiques d'eau souterraine et de mer.

L'eau de mer est constituée par dissolution de 2,35 g de NaCl, 0,50 g de MgCl<sub>2</sub>, 0,39 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,11 g de CaCl<sub>2</sub>, 0,07 g de KCl, 0,02 g de NaHCO<sub>3</sub> et 0,01 g de KBr dans 100 ml d'eau bidistillée. L'eau souterraine synthétique contient 1,83 mM de Na<sup>+</sup>, 0,94 mM de Ca<sup>2+</sup>, 0,31 mM de Mg<sup>2+</sup>, 0,13 mM de K<sup>+</sup>, 2,62 mM de Cl<sup>-</sup>, 1,64 mM de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0,08 mM de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et 0,04 mM de F<sup>-</sup>.

Comme le tableau IV-3 le laissait prévoir, on note une diminution de la sensibilité de l'EMPC vis-à-vis de la détection de l'iodure.

- Les domaines de linéarité de détection de l'iodure sont obtenus pour des concentrations comprises entre  $5.10^{-7}$  et  $6.10^{-5}$  M pour dans l'eau synthétique souterraine et entre  $2.10^{-6}$  et  $1.10^{-4}$  M pour l'eau de mer synthétique.
- La limite de détection ( $3\sigma$ ) est de  $3.10^{-7}$  M et  $1.10^{-6}$  M pour l'eau souterraine et de mer respectivement, alors qu'elle était de  $6.10^{-8}$  M dans l'eau distillée.
- L'analyse d'une eau certifiée en iodure a été vérifiée avec une exactitude de 99(3)%.

#### **IV-6. CONCLUSION SUR L'APPLICATION DU SEL DE FRIEDEL.**

Cette étude présente un intérêt à plusieurs niveaux :

C'est la première fois qu'un composé minéral de type hydroxyde double lamellaire est utilisé à des fins de détection dans une électrode modifiée. De plus, le sel de Friedel permet l'oxydation de l'iodure sur l'EMPC alors que celle-ci n'est pas possible sur une électrode conventionnelle à pâte de carbone.

La méthode mise au point en collaboration avec A. Walcarius et son équipe ne nécessite pas la régénération de l'électrode entre chaque expérience. En effet le milieu électrolyte étant NaCl, les ions  $\text{Cl}^-$  reprennent leur place au sein de la structure du sel de Friedel lors de l'étape de détection voltampérométrique.

Les résultats obtenus sont très encourageants puisque la limite de détection de l'iodure en solution est du même ordre de grandeur que celle obtenue par d'autres méthodes plus coûteuses.

**Chapitre cinq :**  
**Etude de quatre aluminates calciques.**

<b>CHAPITRE CINQ : ETUDE DE QUATRE ALUMINATES CALCIQUES.</b>	<b>130</b>
<b>V-1. Introduction.</b>	<b>130</b>
<b>V-2. Les phases AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) et AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>).</b>	<b>130</b>
V-2.1. Synthèse et caractérisation.	130
V-2.1.1. Synthèse.	130
V-2.1.2. Diffraction des rayons X sur poudre.	131
V-2.1.3. Micro-spectroscopie Raman.	132
V-2.1.4. Microscopie électronique.	132
V-2.1.5. Analyse thermogravimétrique.	133
V-2.1.6. Analyse enthalpique différentielle.	135
V-2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.	135
V-2.2.1. Détermination des mailles et collectes.	135
V-2.2.2. Affinement structural.	136
V-2.2.3. Description des structures.	140
<b>V-3. Les phases AFm-CrO<sub>4</sub> et AFm-ClO<sub>4</sub>.</b>	<b>143</b>
V-3.1. Caractérisation.	143
V-3.1.1. Par diffraction des rayons X sur poudre.	143
V-3.1.2. Par microscopie électronique.	144
V-3.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.	144
V-3.2.1. Paramètres de maille et collecte.	144
V-3.2.2. Résolution structurale.	145
V-3.2.3. Description des structures.	147
<b>V-4. Conclusion.</b>	<b>151</b>

## Chapitre cinq : Etude de quatre aluminates calciques.

### V-1. INTRODUCTION.

Ce chapitre présente tout d'abord l'étude cristallographique de deux aluminates calciques, dont l'interfeuillet contient deux types d'anions,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  d'une part, et  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  d'autre part. Ensuite, une étude du même type est consacrée aux phases AFm- $\text{ClO}_4$  et AFm- $\text{CrO}_4$ . En ce qui concerne le premier type de composé, il est possible de se référer aux études de M.H. Roberts [ROB68], qui fait état d'un chloro-sulfate avec un interfeuillet de 8,4 Å et plus récemment à celle de R.J. Kirkpatrick [KIR99], qui a travaillé sur un chloro-carbonate par spectroscopie RMN.

La seule donnée cristallographique de la littérature sur l'AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ) est une valeur de l'interfeuillet de 8,4 Å [ROB68]. Les AFm- $\text{ClO}_4$  et AFm- $\text{CrO}_4$  sont uniquement cités par W. Feitknecht [FEI51], qui leur attribue un paramètre *a* d'environ 5,75 Å et des interfeuillets dont les valeurs sont respectivement de 9,2 Å et 10,0 Å.

Sur les quatre composés étudiés, seuls deux sont répertoriés dans les fiches ASTM ; il s'agit de l'AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ) dont la fiche est 19-0203 et de l'AFm- $\text{CrO}_4$ , classé sous la référence 41-0478.

### V-2. LES PHASES AFM-(CL, $\text{CO}_3$ ) ET AFM-(CL, $\text{SO}_4$ ).

#### V-2.1. Synthèse et caractérisation.

##### V-2.1.1. Synthèse.

La synthèse a été effectuée par voie hydrothermale à partir de la chaux, de la bayérite et de sels de calcium  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{CaCO}_3$ . Pour l'AFm-(Cl,  $\text{CO}_3$ ), la proportion initiale en  $\text{CaO}/\text{Al}(\text{OH})_3/\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3$  est 3/2/0,5/0,5. De la même façon, pour l'AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ), la proportion initiale en  $\text{CaO}/\text{Al}(\text{OH})_3/\text{CaCl}_2/\text{CaSO}_4$  est 3/2/0,5/0,5.

Les conditions de synthèse sont celles utilisées classiquement (2000 bars, 120°C, 60 jours).

Dans ces composés, on substitue des ions chlorures par des groupements anioniques carbonate ou sulfate. Il faut noter que le chlore est monovalent alors que les groupements carbonate et sulfate sont bivalents, ce qui signifie qu'un groupement anionique doublement chargé remplace deux ions chlorures afin de respecter l'électroneutralité du produit, laissant ainsi un site vacant.

### V-2.1.2. Diffraction des rayons X sur poudre.

La figure V-1 montre les diffractogrammes des deux produits synthétisés.

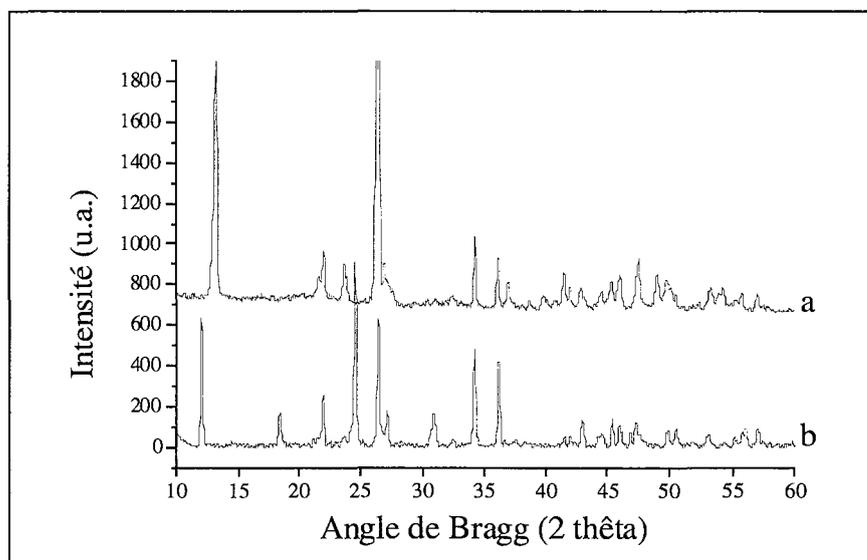


Figure V-1 : Diffractogrammes de AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) (a) et de AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) (b). ( $\lambda = K\alpha Co$ ).

Les diffractogrammes ne présentent pas les raies relatives aux réactifs de départ (CaO, Al(OH)<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> et CaSO<sub>4</sub>), ce qui signifie que si un seul composé a été formé, il est pur. De plus on note la présence de la raie caractéristique (0 0  $\ell$ ) à bas angle des phases AFm, qui est représentative de l'espace interfeuillelet  $d_0$ , à savoir 7,78 Å pour la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>), soit la même distance que pour la phase AFm-Cl et 8,4 Å pour AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>), soit une valeur intermédiaire entre celle du composé au chlore et celle du composé au sulfate.

Dans le cas de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) aucune fiche ASTM n'est en accord avec la position des pics de Bragg, tandis que la fiche 19-0203 indexe correctement la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>).

### V-2.1.3. Micro-spectroscopie Raman.

La présence du groupement carbonate dans les cristaux de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) est confirmée par spectroscopie Raman sur monocristal comme le montre la figure V-2. En effet le spectre présente une raie à 1060 cm<sup>-1</sup> relative au mode de vibration A<sub>1</sub>' du carbonate. Cette raie est présente d'une part lorsque le laser est focalisé à la surface du cristal et d'autre part en focalisant le laser à l'intérieur du cristal. Cette observation montre que le carbonate observé fait partie de la structure et n'est pas dû à une possible carbonatation de la surface du monocristal testé.

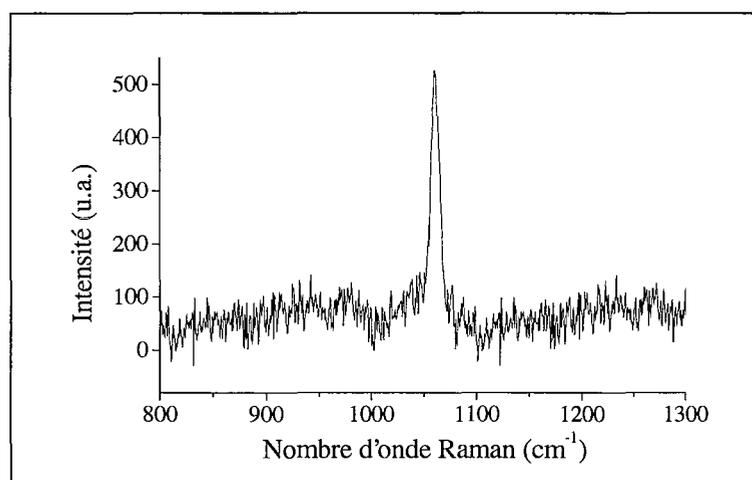


Figure V-2 : Spectre Raman de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) entre 800 et 1300 cm<sup>-1</sup>.

### V-2.1.4. Microscopie électronique.

#### MEB :

Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage. Ils montrent la présence de plaquettes hexagonales caractéristiques d'une phase AFm.

#### Microsonde :

➤ Cinq cristaux de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) ont été analysés et la composition obtenue est identique d'un cristal à l'autre avec Ca/Al/Cl = 2,0/1,01/0,52. Partant du principe d'électroneutralité, la teneur en carbonate est déterminée par calcul. Le composé étudié doit donc avoir pour formule structurale : [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl<sub>0,52</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,24</sub> nH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>.

➤ Concernant la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>), l'analyse à la microsonde électronique des cristaux donne des teneurs relatives Ca/Al/Cl/S de 2,0/0,98/0,40/0,30. Globalement, la formule structurale du composé étudié s'écrit :  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{0,4}(\text{SO}_4)_{0,3}n\text{H}_2\text{O}]^-$ .

### V-2.1.5. Analyse thermogravimétrique.

#### La phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) :

La totalité de la perte de masse au cours de cette analyse est due au départ des molécules d'eau et du dioxyde de carbone issu du carbonate de l'interfeuille. le thermogramme est reporté sur la figure V-3.

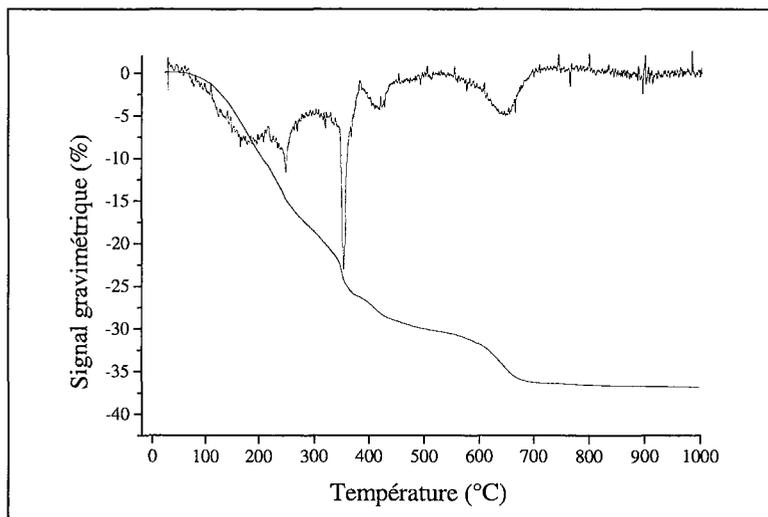


Figure V-3 : ATG de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>).

➤ On note que les étapes sont mal différenciées, car la déshydroxylation et la décarbonatation se produisent dans la même gamme de température.

➤ La perte de masse vaut  $\Delta m = 7,95$  mg.

➤ La formule chimique pour le calcul de n :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

➤ La formule mathématique utilisée pour le calcul de n donnée dans le chapitre III-2, est

$$\text{modifiée compte tenu du départ du dioxyde carbone : } n = \frac{\Delta m \cdot M'}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m'} - \frac{M_{\text{CO}_2}}{2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Avec  $\Delta m$  la perte de masse : 7,95 mg,

$M'$  la masse molaire du produit sec :  $3,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCl}_2 = 353,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$m'$  la masse finale : 13,25 mg,

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $M_{\text{CO}_2}$  les masses molaires de l'eau et du dioxyde de carbone.

Le calcul de n donne une valeur proche de 10,5. Le nombre de molécules d'eau supplémentaires est donc égal au nombre de sites de chlore non occupés.

Finalement la formule chimique de cet aluminat calcique est  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$  ce qui donne comme formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{0,5}(\text{CO}_3)_{0,25} 2,25\text{H}_2\text{O}]^-$ .

La phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) :

Le thermogramme de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) est reporté sur la figure V-4.

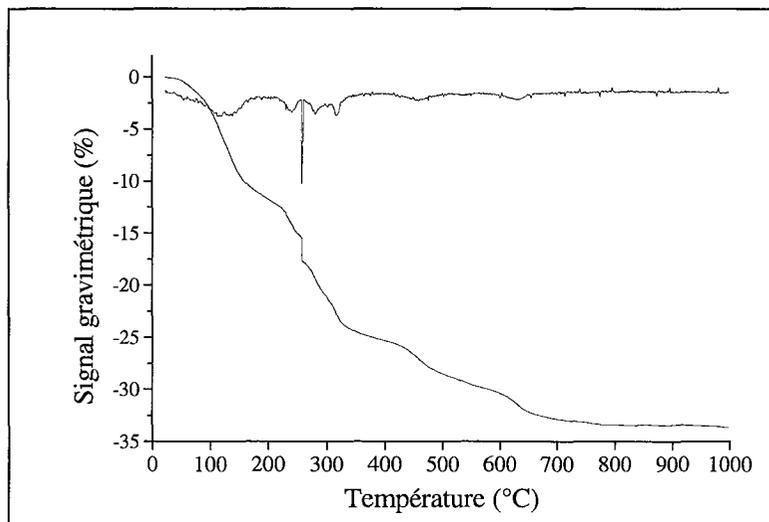


Figure V-4 : ATG de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>).

- La perte de masse globale vaut  $\Delta m = 8,05$  mg.
- La formule chimique pour le calcul de n est :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{CaCl}_2 \cdot 0,6\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
- Cette fois la formule mathématique du chapitre III-2 s'applique car les sulfates sont

contenus dans le produit sec : 
$$n = \frac{\Delta m \cdot M'}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m'}$$

Avec  $\Delta m$  la perte de masse : 8,05 mg,

$M'$  la masse molaire du produit sec :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{CaCl}_2 \cdot 0,6\text{CaSO}_4 = 396 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$m'$  la masse finale : 16,65 mg,

$M_{\text{CO}_2}$  la masse molaire de l'eau.

La valeur de n trouvé par le calcul est de 10,6. Finalement la formule chimique de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) est  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{CaCl}_2 \cdot 0,6\text{CaSO}_4 \cdot 10,6\text{H}_2\text{O}$  correspondant donc une formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{0,4}(\text{SO}_4)_{0,3} 2,3\text{H}_2\text{O}]^-$ .

### V-2.1.6. Analyse enthalpique différentielle.

Nous n'avons pas observé de transition structurale sur aucun des deux composés étudiés ici. Comme nous en avons émis l'hypothèse précédemment, (chap. II-5.4), en analysant les données de la littérature [KIR99], la transition structurale est bloquée par l'insertion du groupement carbonate dans le sel de Friedel. Une simple extrapolation de la température de transition ( $T_s$ ) en fonction du taux de carbonate (à partir de  $T_s = +35^\circ\text{C}$  pour  $x_{\text{CO}_3} = 0$ , et  $T_s = +6^\circ\text{C}$  pour  $x_{\text{CO}_3} = 0,14$ ), situerait la température de transition à  $-17^\circ\text{C}$  pour le composé étudié  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}_{0,5}(\text{CO}_3)_{0,25} 2,25\text{H}_2\text{O}]^-$  (figure V-5). L'analyse DSC ne confirme pas cette hypothèse, car aucun pic n'a été mesuré à cette température. Il est cependant possible que la transition soit de trop faible amplitude pour être détectée par cette méthode.

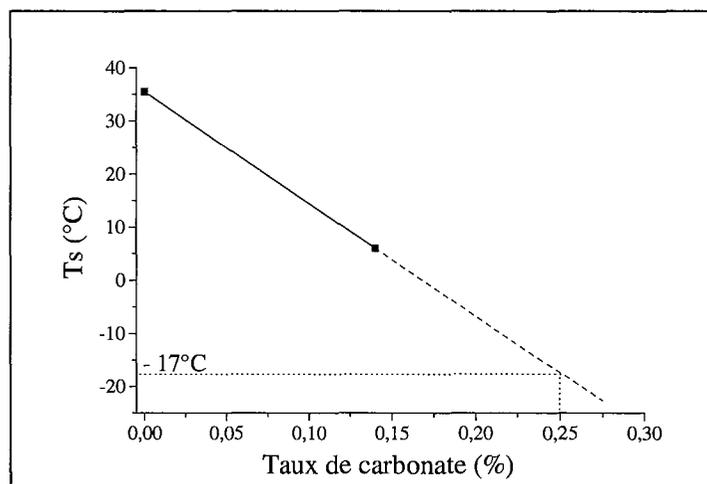


Figure V-5 : Extrapolation de  $T_s$  en fonction du taux de carbonate dans le sel de Friedel.

## V-2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.

### V-2.2.1. Détermination des mailles et collectes.

Ces études ont été réalisées sur monocristal en utilisant un diffractomètre automatique Nonius de type CAD4 pour la phase AFm-(Cl,  $\text{CO}_3$ ) et Nonius couplé à une caméra CCD pour la phase AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ). Le tableau V-1 présente les caractéristiques des collectes et des affinements.

**Tableau V-1 :** Paramètres des collectes et des affinements des phases AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) et AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>).

Paramètres	AFm-(Cl, CO <sub>3</sub> )	AFm-(Cl, SO <sub>4</sub> )
Formule empirique	Al Ca <sub>2</sub> Cl <sub>0,45</sub> C <sub>0,27</sub> H <sub>10,5</sub> O <sub>9</sub>	Al Ca <sub>2</sub> Cl <sub>0,4</sub> S <sub>0,3</sub> H <sub>10,6</sub> O <sub>9,5</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	282,45	293,62
Température (K)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073 (Mo)	0,71073 (Mo)
Groupe d'espace	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,7400(4) c = 46,7402(4)	a = 5,7500(10) c = 50,5000(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 1333,66 (13)	V = 1446,0(4)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	6 / 2,110	6 / 2,023
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1,552	1,475
F(000)	873	907
Forme du cristal / couleur	Hexagonal / transparent	Hexagonal / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,150 × 0,120 × 0,030	0,120 × 0,100 × 0,03
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	2,5 ≤ θ ≤ 25,62	3,62 ≤ θ ≤ 24,65
Limite des indices de Miller de la collecte	0 ≤ h ≤ 6; 0 ≤ k ≤ 6; 0 ≤ l ≤ 56	-6 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 6; 0 ≤ l ≤ 58
Nombre de réflexions mesurées / Uniques	511 / 283	900 / 558
Méthode d'affinement	Moindres carré sur F <sup>2</sup>	Moindres carré sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	239 / 2 / 33	433 / 11 / 82
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	1,081	1,100
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0232	R1 = 0,0547
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,0313 et wR2=0,0582	R1=0,0686 et wR2=0,1637
Résidus (e <sup>-</sup> .Å <sup>3</sup> )	0,204 et -0,290	0,99 et -1,20

La phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) étudiée cristallise dans groupe d'espace R  $\bar{3}c$ . Ce composé est de même symétrie à température ambiante que le sel de Friedel (AFm-Cl) à 40°C. Rappelons que le mono-carboaluminate (AFm-CO<sub>3</sub>) cristallise dans le groupe P1 ou P  $\bar{1}$ .

La phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) cristallise dans le même groupe d'espace R  $\bar{3}$  que le mono-sulfoaluminate (AFm-SO<sub>4</sub>) décrit par R. Allman [ALL77].

### V-2.2.2. Affinement structural.

#### Cas de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) :

➤ Les coordonnées de départ utilisées pour l'affinement sont celles du sel de Friedel dans sa forme rhomboédrique (voir tableau II-4). La position 6a est occupée de façon statistique par

l'atome de carbone C du groupement carbonate, l'atome de chlore Cl de l'anion chlorure et l'atome d'oxygène O<sub>L</sub> de la molécule d'eau libre.

➤ Contraintes appliquées lors de l'affinement :

Le taux d'occupation du site 6a par les éléments Cl, C et O<sub>L</sub> est fixé à 1 par la relation :  $x_{Cl} + x_C + x_{OL} = 1$ , avec x le taux d'occupation de chaque élément.

Pour respecter l'électronéutralité du composé,  $x_{Cl}$  et  $x_C$  sont reliés par la relation :  $x_{Cl} + 2x_C = 1$ .

Enfin la dernière contrainte est imposée au taux d'occupation de l'oxygène du groupement carbonate O<sub>CO3</sub> :  $x_{O_{CO3}} = 3 x_C$ .

➤ L'affinement converge de manière satisfaisante (R1 = 3%). Les tableaux V-2 et V-3 consignent respectivement les positions atomiques des atomes de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>), et leurs déplacements thermiques anisotropes.

Tableau V-2 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes des atomes de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>)

Atome	Site	x	y	z	Ueq (×10 <sup>3</sup> )	Occupation
Al	6b	0,0	0,0	0,0	13,8(3)	1
Ca	12c	2/3	1/3	0,98751(1)	17,1(2)	1
Cl	6a	0,0	0,0	1/4	44,5(12)	0,445(12)
O <sub>L</sub>	6a	0,0	0,0	1/4	27,7(6)	0,275(6)
C	6a	0,0	0,0	1/4	27,7(6)	0,275(6)
O <sub>CO3</sub>	18e	0,0	0,2188(15)	1/4	27,7(6)	0,275(6)
O <sub>H</sub>	36f	0,0567(3)	0,3066(3)	-0,02133(3)	17,6(4)	1
H	36f	0,133(4)	0,335(4)	-0,0394(3)	21(-)	1
O <sub>W</sub>	12c	2/3	1/3	0,93475(7)	57,4(10)	1
H <sub>W</sub>	36f	0,563(10)	0,403(12)	0,9288(13)	67(-)	2/3

La composition affinée par diffraction des rayons X correspond à la formule structurale [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl<sub>0,45</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>0,27</sub> 2,27H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, assez proche de celle déterminée par microsonde électronique et par ATG.

Tableau V-3 : Déplacements thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) pour les différents atomes de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>).

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Al	9,0(4)	9,0(4)	23,5(6)	4,5(2)	0,0	0,0
Ca	11,2(3)	11,2(3)	28,8(4)	5,6(2)	0,0	0,0
Cl	69(2)	69(2)	28(1)	34(1)	0,0	0,0
O <sub>L</sub>	69(2)	69(2)	28(1)	34(1)	0,0	0,0
C	69(2)	69(2)	28(1)	34(1)	0,0	0,0
O <sub>CO3</sub>	36(6)	38(5)	64(5)	18(3)	-7(2)	-13(4)
O <sub>H</sub>	13,5(7)	12,6(7)	24,8(6)	5,1(6)	-6(5)	-15(5)
O <sub>w</sub>	66(2)	66(2)	38(2)	33,4(8)	0,0	0,0

Cas de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) :

- La structure a été résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$ . La position des atomes lourds Ca, Al, Cl et S a été déterminée immédiatement.
- Position des cations : les atomes de calcium occupent deux sites 6c distincts, Ca1 et Ca2, de coordonnées (0 0 z) avec  $z_{Ca2} \approx z_{Ca1} + 1/2$ . L'aluminium occupe également un site 6c.
- Position des anions : les positions distinctes occupées par les atomes de chlore en site 3a (0 0 0), et les atomes de soufre en site 3b (0 0 1/2), montrent que le réseau anionique est ordonné suivant l'axe c. Il apparaît que la maille élémentaire de groupe  $R\bar{3}$  et de paramètre c = 50,50 Å est une maille à six interfeuillet ; il s'agit donc d'une structure où les anions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> occupent alternativement les positions de l'interfeuillet.
- Le groupement sulfate : les atomes OSA et OSB forment le sommet et la base du tétraèdre de soufre. Ils sont placés respectivement en site 6c (0 0 z) et 18f (x y z). Sur ces atomes, plusieurs contraintes sont appliquées. La distance S–O est fixée à 1,50(1) Å, puis une relation géométrique faisant que les atomes OSA et OSB forment un tétraèdre est imposée. Enfin les taux d'occupation de OSA et OSB sont fixés au simple et au triple du taux d'occupation du soufre.

➤ Les groupes hydroxyles : Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles occupent deux sites chacun, O<sub>H1</sub> et O<sub>H2</sub>. Ils sont en site 18f (x y z) et la somme de leur taux d'occupation est fixée à 1 de façon à satisfaire la formule chimique du composé ; l'affinement de ces deux taux d'occupation mène d'ailleurs à un partage quasi équitable de 50/50.

➤ Les atomes oxygène des molécules d'eau :

Eau liée : O<sub>W1</sub> et O<sub>W2</sub> sont placés comme à l'habitude à l'aplomb des atomes de calcium Ca1 et Ca2 tous deux occupant une position 6c.

Eau libre : O<sub>L1</sub> partage le site du chlore et O<sub>L2</sub> celui du soufre. Comme dans le cas de l'AFm-(Cl,CO<sub>3</sub>), on fixe la somme du taux d'occupation de O<sub>L1</sub> et du Cl égale à 1 et on fait de même pour les atomes O<sub>L2</sub> et S.

➤ Contraintes supplémentaires : la somme du taux d'occupation de Cl et du double de celui de S est fixée à 1 pour respecter l'électronéutralité du produit.

Tableau V-4 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents du chloro-sulfate.

Atome	Site	x	y	z	Ueq (×10 <sup>3</sup> )	Occupation
Al	6c	0,0	0,0	0,74465(4)	15,5(7)	1
Ca1	6c	0,0	0,0	0,08988(4)	18,1(6)	1
Ca2	6c	0,0	0,0	0,40013(3)	18,7(6)	1
Cl	3a	0,0	0,0	0,0	80(2)	0,88(1)
O <sub>L1</sub>	3a	0,0	0,0	0,0	80(2)	0,12(1)
S	3b	0,0	0,0	½	64(2)	0,560(6)
O <sub>L2</sub>	3b	0,0	0,0	½	64(2)	0,440(6)
O <sub>SA</sub>	6c	0,0	0,0	0,47126(18)	91(13)	0,280(3)
O <sub>SB</sub>	18f	0,194(4)	0,396(2)	0,1789(2)	61(5)	0,280(3)
O <sub>H1</sub>	18f	0,4153(12)	0,3892(9)	0,09782(9)	17,7(16)	0,498(3)
H <sub>1</sub>	18f	0,492(10)	0,492(9)	0,1133(7)	20(-)	0,498(3)
O <sub>H2</sub>	18f	0,9168(12)	0,2776(9)	0,05819(9)	19,7(16)	0,502(3)
H <sub>2</sub>	18f	0,831(9)	0,147(8)	0,0447(8)	24(-)	0,502(3)
O <sub>W1</sub>	6c	0,0	0,0	0,13879(15)	52(2)	1
H <sub>W1</sub>	18f	0,07(2)	-0,05(3)	0,1530(11)	60(-)	2/3
O <sub>W2</sub>	6c	0,0	0,0	0,35021(18)	59(2)	1
H <sub>W2</sub>	18f	0,186(14)	0,495(10)	0,0127(19)	71(-)	2/3

La composition affinée par diffraction des rayons X correspond à la formule structurale [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl<sub>0,44</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,28</sub> 2,28H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, qui est voisine de celle déterminée par microsonde électronique et par ATG.

Tableau V-5 : Déplacements thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dans le chloro-sulfate.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al	12,1(9)	12,1(9)	23,4(15)	6,0(4)	0,0	0,0
Ca1	13,1(7)	13,1(7)	28,7(11)	6,6(4)	0,0	0,0
Ca2	12,9(7)	12,9(7)	30,7(11)	6,4(3)	0,0	0,0
Cl	94(3)	94(3)	51(3)	47,2(14)	0,0	0,0
O <sub>L1</sub>	94(3)	94(3)	51(3)	47,2(14)	0,0	0,0
S	57(2)	57(2)	77(5)	18,4(12)	0,0	0,0
O <sub>L2</sub>	57(2)	57(2)	77(5)	18,4(12)	0,0	0,0
O <sub>SA</sub>	140(20)	140(20)	50(2)	71(12)	0,0	0,0
O <sub>SB</sub>	94(13)	17(7)	53(9)	16(8)	1(9)	-1(6)
O <sub>H1</sub>	19(4)	19(4)	23(3)	12(3)	1(3)	-4(3)
O <sub>H2</sub>	18(3)	16(4)	24(3)	7(3)	2(3)	-5(3)
O <sub>W1</sub>	61(3)	61(3)	35(4)	30,4(16)	0,0	0,0
O <sub>W2</sub>	67(4)	67(4)	41(5)	33,5(19)	0,0	0,0

### V-2.2.3. Description des structures.

Cas de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) : La séquence d'empilement des feuillets principaux est du même type AA'BB'CC' que celle décrite auparavant pour la phase AFm-Cl ou AFm-Br (6R), comme le montre la figure V.6.a. Chaque interfeuille est composé de chlorure et de carbonate, ce qui leur confère une charge une fois négative. Dans cet interfeuille, il existe un désordre statistique entre le chlore, la molécule d'eau et le groupement carbonate, dont les oxygènes ne coordinent plus le calcium comme c'était le cas dans la phase AFm-CO<sub>3</sub> [FRA98].

En effet, dans la structure de ce dernier, l'un des atomes d'oxygène du groupement carbonate chapeaute le calcium et forme un angle de 20° par rapport au plan des feuillets principaux. Une telle géométrie n'est pas possible dans ce cas en raison de l'encombrement stérique que cette configuration engendrerait entre les atomes d'oxygène du carbonate et les atomes de chlore. Le groupement carbonate est ici parallèle au feuillet et par conséquent non connecté aux feuillets principaux. Quelques distances interatomiques caractéristiques de la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) sont reportées dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Distances interatomiques (Å), dans la phase AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>).

AFm-(Cl, CO <sub>3</sub> )		
Al	6 O <sub>H</sub>	1,903(1)
Ca	3 O <sub>H</sub>	2,356(2)
	3 O <sub>H</sub>	2,451(1)
	O <sub>w</sub>	2,466(3)
C	3 O <sub>CO3</sub>	1,256(8)

Cas de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) : La séquence d'empilement des feuillets principaux est de type ABCABC..., comme le montre la figure V-6.b, et ressemble donc à celle obtenue pour la phase AFm-SO<sub>4</sub> déterminée par R. Allmann [ALL1977]. Cependant, la valeur du paramètre c (50,50 Å) est environ deux fois plus grande que dans le cas du mono-sulfoaluminate (26,79 Å), augmentation provoquée par la mise en ordre des anions selon la séquence AXBYCXAYBXCYAX... où X et Y sont les deux anions de la structure (Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Il est cependant à noter que compte tenu de la valeur des taux d'occupation du chlorure et du sulfate, de 0,88 et 0,56 respectivement, les interfeuillets sont soit légèrement déficitaires en charge négative (0,88<sup>-</sup> pour l'interfeuille chloré) soit légèrement excédentaires (1,12<sup>-</sup> pour l'interfeuille sulfaté) mais le cristal respecte globalement la règle l'électroneutralité. Il faut remarquer aussi que dans chacun de ces deux feuillets il existe un désordre statistique, soit entre O<sub>L1</sub> et Cl, soit entre O<sub>L2</sub> et SO<sub>4</sub>. Dans ce dernier cas, il y a un désordre supplémentaire lié à l'orientation des tétraèdres de soufre qui peuvent pointer soit vers le feuillet supérieur (up), soit vers le feuillet inférieur (down).

Tableau V-7 : Distances interatomiques (Å), dans la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>).

AFm-(Cl, SO <sub>4</sub> )		
Al	3 O <sub>H1</sub>	1,911(5)
	3 O <sub>H2</sub>	1,911(5)
Ca1	3 O <sub>H1</sub>	2,355(5)
	3 O <sub>H2</sub>	2,470(5)
	O <sub>w1</sub>	2,472(7)
Ca2	3 O <sub>H1</sub>	2,446(5)
	3 O <sub>H2</sub>	2,360(5)
	O <sub>w2</sub>	2,528(8)
S	O <sub>SA</sub>	1,454(9)
	3 O <sub>SB</sub>	1,477(7)

Les distances interatomiques les plus caractéristiques de la phase AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) sont reportées dans le tableau V-7.

L'empilement des feuillets est montré sur la figure V-6 a et b pour les phases AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>) et AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) respectivement.

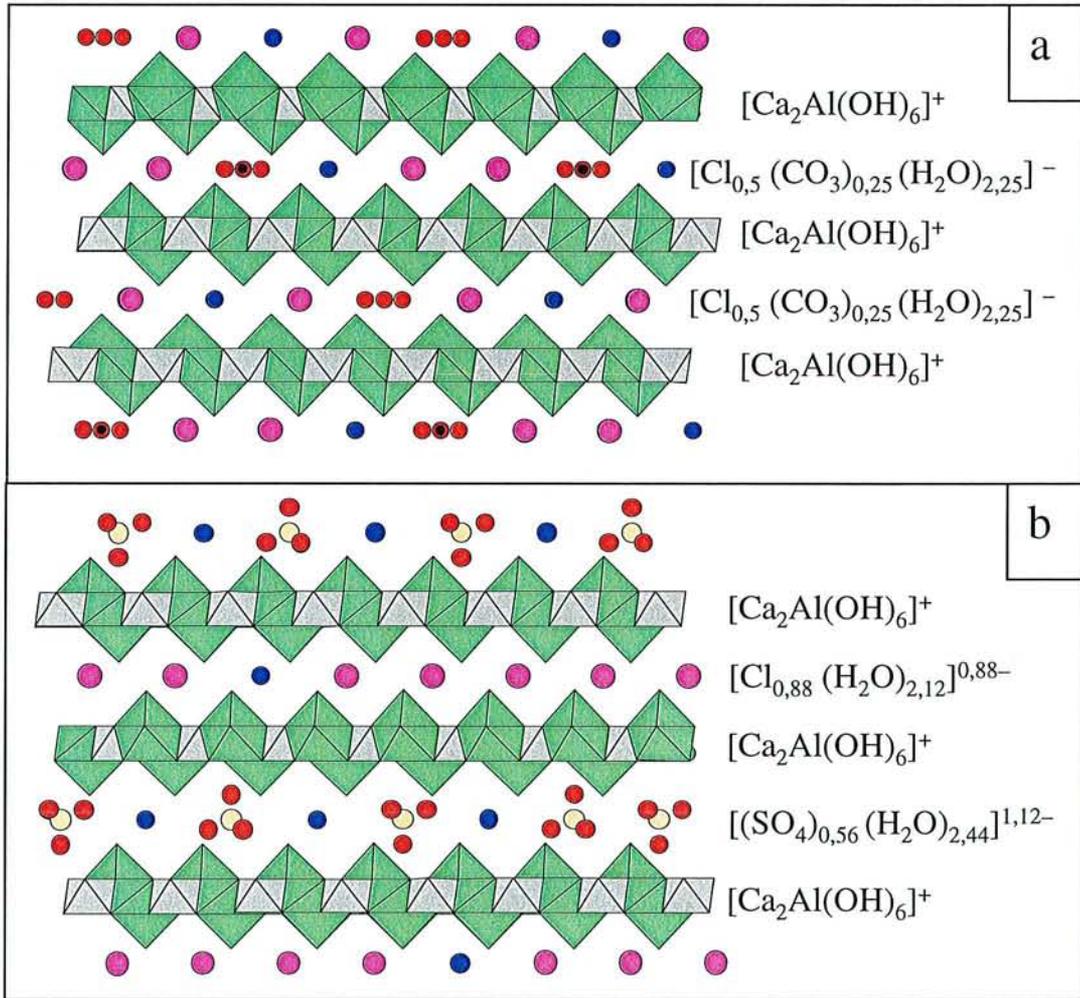


Figure V-6 : Projections le long de [1 0 0] du chloro-carbonate(a) et du chloro-sulfate (b). Dans les feuillets principaux : les polyèdres de calcium sont en vert et ceux d'aluminium en gris. Dans l'interfeuillelet : atomes en rose = Cl ; bleu = O<sub>L</sub> ; jaune = S ; noir = C ; orange = O<sub>CO3</sub> et O<sub>S</sub>.

### V-3. LES PHASES AFM-CRO<sub>4</sub> ET AFM-CLO<sub>4</sub>.

La synthèse de ces deux aluminates calciques a été réalisée par voie hydrothermale en utilisant comme produits de départ CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCrO<sub>4</sub> en proportion 3/2/1 pour l'AFm-CrO<sub>4</sub>, et CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en proportion 3/2/1 pour l'AFm-ClO<sub>4</sub>, dans les conditions habituelles (120°C, 2000bars et 60jours).

Les deux structures décrites dans ce qui suit doivent être considérées comme perfectibles en raison de la difficulté d'obtention de monocristaux de bonne qualité.

#### V-3.1. Caractérisation.

##### V-3.1.1. Par diffraction des rayons X sur poudre.

La figure V-7 présente les diffractogrammes obtenus pour les phases AFm-ClO<sub>4</sub> (a) et AFm-CrO<sub>4</sub> (b) synthétisées.

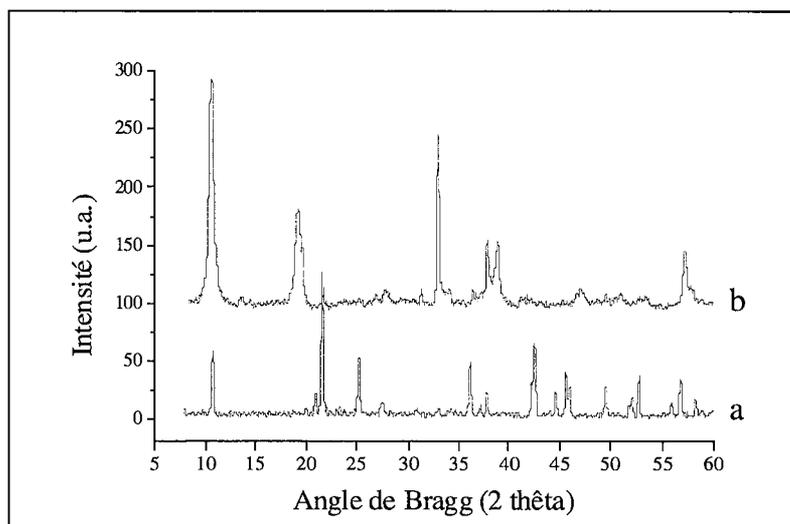


Figure V-7 : Diffractogrammes des phases AFm-ClO<sub>4</sub> (a) et AFm-CrO<sub>4</sub> (b). ( $\lambda$  K $\alpha$  Co).

Ces diffractogrammes présentent des pics de Bragg assez larges, 0,25° (2 $\theta$ ), en comparaison avec ceux obtenus habituellement, 0,15° (2 $\theta$ ). Cette remarque est notamment valable pour l'AFm-CrO<sub>4</sub> (figure V.7.b).

De plus, il faut noter la présence d'impuretés telle que la calcite (CaCO<sub>3</sub>) ou la katoïte (3CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O), ainsi que quelques traces des produits de départ. Dans ces conditions, l'analyse thermogravimétrique ainsi que la DSC sont inutiles comme moyen de caractérisation.

### V-3.1.2. Par microscopie électronique.

Les analyses effectuées par microscopie électronique confirme la présence dans les deux cas de plaquettes hexagonales ayant les compositions chimiques attendues, satisfaisant au rapport Ca/Al/Cr de 2/1/0,5 pour l'AFm-CrO<sub>4</sub> et Ca/Al/Cl de 2/1/1 pour l'AFm-ClO<sub>4</sub>. La taille des plaquettes étant de l'ordre d'une centaine de microns, une étude par diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée. Les formules structurales de ces deux composés peuvent s'écrire [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [(CrO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub> nH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> et [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [ClO<sub>4</sub>, nH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>

### V-3.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.

#### V-3.2.1. Paramètres de maille et collecte.

Les cristaux ont été montés sur un diffractomètre automatique Nonius couplé à une caméra CCD.

Tableau V-8 : Paramètres de la collecte et de l'affinement de la phase AFm-CrO<sub>4</sub> et AFm-ClO<sub>4</sub>.

Paramètres	AFm-CrO <sub>4</sub>	AFm-ClO <sub>4</sub>
Formule empirique	Al Ca <sub>2</sub> Cr <sub>0,5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>11</sub>	Al Ca <sub>2</sub> Cl H <sub>10</sub> O <sub>12</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	321,22	344,67
Température (K)	293(2)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073 (Mo)	0,71073 (Mo)
Groupe d'espace	P $\bar{3}$	R $\bar{3}$
Paramètres de maille (Å)	a = 5,750(1) c = 19,420(1)	a = 5,767(1) c = 28,651(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	V = 556,05(14)	V = 825,4(2)
Z / densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	2 / 1,811	3 / 2,080
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1,593	1,411
F(000)	310	528
Forme du cristal / couleur	Hexagonal / jaune	Hexagonal / transparent
Dimension du cristal (mm)	0,110 × 0,080 × 0,020	0,100 × 0,100 × 0,03
Rangée réticulaire de la collecte (deg)	1,05 ≤ θ ≤ 21,11	2,13 ≤ θ ≤ 27,86
Limite des indices de Miller de la collecte	-5 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 5; 0 ≤ l ≤ 19	-7 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 7; 0 ≤ l ≤ 37
Nombre de réflexion mesurées / Uniques	420 / 419	429 / 429
Méthode d'affinement	Moindres carré sur F <sup>2</sup>	Moindres carré sur F <sup>2</sup>
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	339 / 3 / 47	354 / 2 / 30
Qualité de l'affinement sur F <sup>2</sup>	2,008	3,665
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,159	R1 = 0,202
Facteur de confiance (toutes les données)	R1=0,171 et wR2=0,463	R1=0,216 et wR2=0,485

Le facteur de confiance élevé, R1, de l'affinement des phases AFm-CrO<sub>4</sub> et AFm-ClO<sub>4</sub> de 16% et 20% respectivement, rend compte de la mauvaise qualité des monocristaux. Ceci est probablement lié à un désordre de l'interfeuillet.

On note que la phase AFm-ClO<sub>4</sub> cristallise dans le groupe d'espace R $\bar{3}$ . Elle adopte donc une maille type 3R, avec un paramètre c de 28,651 Å compatible avec une distance interfeuillet de 9,55 Å, ce qui est en accord avec les paramètres donnés par Feitknecht [FEI51]. Quant à la phase AFm-CrO<sub>4</sub>, elle cristallise dans la symétrie trigonale P $\bar{3}$  et sa maille contient deux interfeuillets avec un espacement de 9,71 Å, valeur voisine des 10 Å proposés par Feitknecht [FEI51].

### V-3.2.2. Résolution structurale.

#### Cas de l'AFm-CrO<sub>4</sub> :

Les atomes lourds sont positionnés immédiatement. Les atomes d'aluminium occupent les sites 1a (0 0 0) et 1b et (0 0 ½). Les atomes de calcium occupent aussi deux sites, tous deux de type 2d (2/3 1/3 z). L'atome de chrome est placé également sur un site 2d mais avec un taux d'occupation de ½ pour respecter l'électronéutralité.

Les positions des atomes d'oxygène des hydroxyles, du groupement carbonate et des molécules d'eau sont trouvées par synthèse des différences de Fourier. Les coordonnées des différents atomes sont indiquées dans le tableau V-9.

Tableau V-9 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents de l'AFm-CrO<sub>4</sub>.

Atome	Site	x	y	z	Ueq (×10 <sup>3</sup> )	Occupation
Al1	1b	0,0	0,0	1/2	49(5)	1
Al2	1a	0,0	0,0	0,0	46(5)	1
Ca1	2d	2/3	1/3	0,4706(4)	54(4)	1
Ca2	2d	2/3	1/3	0,0287(4)	50(3)	1
O1	6g	0,6961(19)	0,751(2)	0,4482(6)	47(4)	1
O2	6g	0,056(2)	0,749(2)	0,0511(5)	42(4)	1
O <sub>w1</sub>	2d	2/3	1/3	0,3417(16)	90(9)	1
O <sub>w2</sub>	2d	2/3	1/3	0,1554(12)	102(11)	1
O <sub>L</sub>	2c	0,0	0,0	0,259(2)	67(3)	1
Cr	2d	1/3	2/3	0,2517(11)	104(10)	½
O <sub>CRB</sub>	6g	0,669(7)	0,725(13)	0,2217(16)	190(2)	½
O <sub>CRA</sub>	2d	1/3	2/3	0,3486(13)	220(3)	½

➤ Il faut noter que la structure possède une molécule d'eau libre  $O_L$  appartenant à l'interfeuillet, ne partageant pas le site du groupement chromate comme cela était le cas dans les phases AFm-(Cl,  $CO_3$ ) et AFm-(Cl,  $SO_4$ ). Cette particularité est sans doute due à la taille du groupement de l'anion chromate.

➤ Les atomes du groupement chromate Cr,  $O_{CRB}$  et  $O_{CRA}$  présentent des déplacements thermiques équivalents élevés caractéristiques d'un désordre interfoliaire important. Cette agitation ne permet pas alors d'affiner  $O_{CRB}$  et  $O_{CRA}$  de façon anisotrope (tableau V-10)

➤ La formule structurale de l'AFm- $CrO_4$  est  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ ,  $[0,5CrO_4, 3H_2O]^-$

Tableau V-10 : Déplacements thermiques anisotropes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dans l'AFm- $CrO_4$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Al1	32(5)	32(5)	85(11)	16(3)	0,0	0,0
Al2	23(5)	23(5)	93(11)	11(2)	0,0	0,0
Ca1	36(4)	36(4)	91(7)	17(2)	0,0	0,0
Ca2	32(4)	32(4)	87(6)	16(2)	0,0	0,0
O1	26(7)	25(7)	91(9)	13(6)	-1(6)	-5(6)
O2	24(7)	18(6)	91(9)	16(6)	0(6)	5(6)
$O_{w1}$	77(12)	77(12)	120(20)	39(6)	0,0	0,0
$O_{w2}$	133(17)	133(17)	39(14)	66(9)	0,0	0,0
Cr	128(13)	128(13)	200(30)	64(6)	0,0	0,0

#### Cas de l'AFm- $CrO_4$ :

La structure est isotype de celle des phases AFm- $SO_4$ , AFm-I et AFm-Br avec une maille à trois interfeuillets. Les positions des atomes lourds utilisées pour l'affinement par Shelx97 sont donc celles déterminées précédemment (tableau III-4), tandis que la position des atomes d'oxygène est déterminée par synthèse des différences de Fourier.

Les coordonnées affinées sont regroupées dans le tableau V-11

**Tableau V-11 :** Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents des atomes de la phase AFm-ClO<sub>4</sub>.

Atome	Site	x	y	z	U <sub>eq</sub> (×10 <sup>3</sup> )	Occupation
Al	3a	0,0	0,0	0,0	7(2)	1
Ca	6c	2/3	1/3	0,01975(19)	10(1)	1
Cl	3b	0,0	0,0	0,5	60(5)	1
O	18f	0,248(3)	0,305(3)	0,0358(5)	25(3)	1
O <sub>w</sub>	6c	2/3	1/3	0,1055(9)	42(7)	1
O <sub>CLB</sub>	18f	0,205(10)	0,427(7)	0,1412(14)	120(3)	½
O <sub>CLA</sub>	6c	1/3	2/3	0,1184(7)	120(5)	½

➤ Comme la phase AFm-CrO<sub>4</sub>, AFm-ClO<sub>4</sub> présente un désordre interfoliaire important, visible par l'agitation des atomes d'oxygène du groupement chlorate. L'agitation est également visible sur les autres atomes, comme le montrent les facteurs d'agitation anisotrope présentés dans le tableau V-12.

➤ La formule structurale de l'AFm-ClO<sub>4</sub> est [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [ClO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>

**Tableau V-12 :** Déplacements thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) des atomes de la phase AFm-ClO<sub>4</sub>.

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ca	51(17)	51(17)	21(3)	25(9)	0,0	0,0
O	13(6)	30(7)	31(7)	11(5)	-2(5)	2(5)
O <sub>w</sub>	47(11)	47(11)	32(15)	23(5)	0,0	0,0
Cl	62(7)	62(7)	57(10)	31(3)	0,0	0,0

### V-3.2.3. Description des structures.

#### Cas de l'AFm-CrO<sub>4</sub> : (figure V-8)

➤ Les feuillets principaux : une projection de la structure montrant l'empilement des feuillets principaux est présentée sur la figure V-8. La maille élémentaire est composée de seulement deux interfeuillets qui s'empilent selon **c** en se décalant de ½ de **a** au lieu des 1/3 habituels, ce qui explique la perte du mode de réseau R. Cet arrangement structural impose alors un doublement du nombre de sites occupés par les atomes. Ainsi, dans la maille élémentaire, un feuillet sur deux est composé uniquement d'atome de type 1 (Ca1, Al1, O1, Ow1 cf. tableau V-9) et les feuillets qui lui sont adjacents sont constitués d'atome de type 2.

➤ L'espace interfeuillelet : les groupements  $\text{CrO}_4$  d'un même interfeuillelet sont tous dirigés de la même façon, mais cette orientation est inversée d'un interfeuillelet à l'autre. Un possible désordre statistique est envisageable à la vue du taux d'occupation du groupement chromate, mais le point de vue stérique imposerait une mise en ordre ; dans un même interfeuillelet,  $\text{CrO}_4$  occuperait un site sur deux, comme cela est représenté sur la figure V-8. Néanmoins aucune raie de surstructure suivant  $\bar{a}^*$  et/ou  $\bar{b}^*$  n'a été observée.

➤ L'empilement original de la phase AFm- $\text{CrO}_4$  est donc de type AXBX'AXBX'etc... Il est induit par la taille du groupement anionique. Un arrangement classique des feuillettes avec un décalage de seulement  $1/3$  du paramètre  $a$  ne permettrait pas de placer  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En effet on constate qu'en passant du groupement  $\text{SO}_4^{2-}$  (3R) à  $\text{CrO}_4^{2-}$  (2R) la distance X-O (X = Cr et S) passe de 1,42 Å à 1,85 Å. La taille de site nécessaire va donc augmenter en conséquence et générer obligatoirement un réarrangement structural.

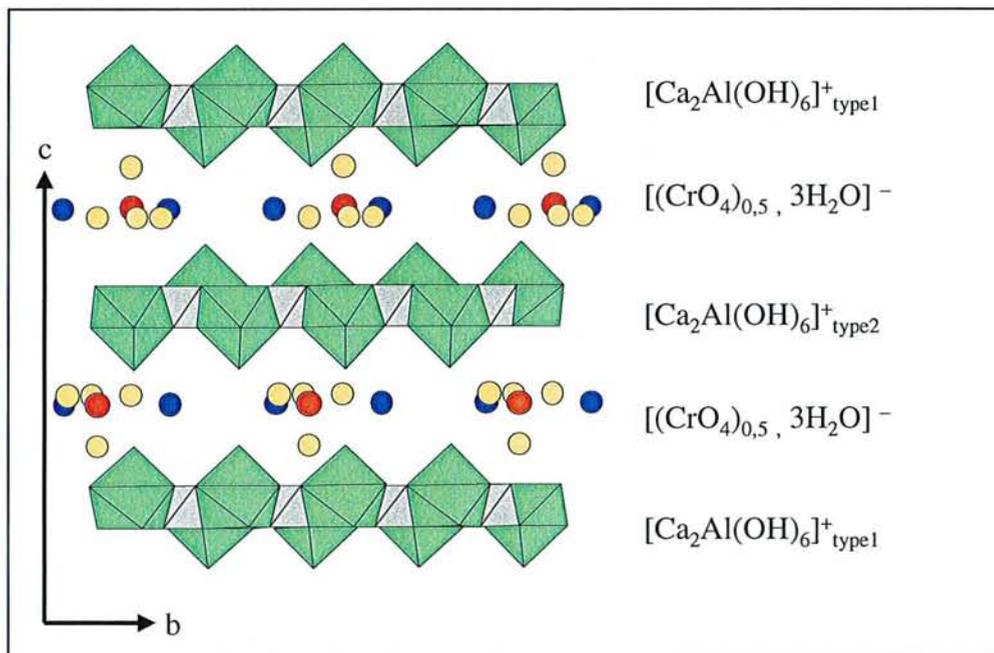


Figure V-8 : Projection le long de  $[1\ 0\ 0]$  de l'AFm- $\text{CrO}_4$ .

Les distances interatomiques les plus caractéristiques de la phase AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ) sont reportées dans le tableau V-13.

Tableau V-13 : Distances interatomiques (Å), dans la phase AFm-(CrO<sub>4</sub>).

AFm-(CrO <sub>4</sub> )		
Al1	6 O <sub>1</sub>	1,899(10)
Al2	6 O <sub>2</sub>	1,906(9)
Ca1	3 O <sub>1</sub>	2,364(12)
	3 O <sub>1</sub>	2,406(11)
	O <sub>w1</sub>	2,50(3)
Ca2	3 O <sub>2</sub>	2,358(12)
	3 O <sub>2</sub>	2,435(12)
	O <sub>w2</sub>	2,42(2)
Cr	O <sub>CrA</sub>	1,88(2)
	3 O <sub>CrB</sub>	1,87(2)

Cas de l'AFm-ClO<sub>4</sub> : (figure V-9).

- Les feuillets principaux : cet aluminat calcique dérive de la phase l'AFm-SO<sub>4</sub> décrite par Allmann [ALL77] en complétant tous les sites de l'interfeuillelet puisque le groupement perchlorate ne porte qu'une seule charge négative contre deux pour le sulfate. L'empilement des feuillets est de type ABCABC... etc.
  
- L'espace interfeuillelet : il n'existe pas de désordre statistique puisque le site est entièrement occupé par le groupement chlorate. Cependant un désordre dynamique est présent, les groupements ClO<sub>4</sub> pouvant être orientés indifféremment vers le feuillelet supérieur ou inférieur entre lesquels ils sont placés. Aucune molécule d'eau libre n'occupe l'espace interfeuillelet ce qui rapproche la description de la structure de celle faite pour la phase AFm-I à HT.
  
- L'arrangement structural de l'AFm-ClO<sub>4</sub> est voisin de l'AFm-SO<sub>4</sub> en raison de la similitude des groupements anioniques sulfate et perchlorate. En effet tous deux forment des tétraèdres avec des distances S-O de 1,42Å et Cl-O de 1,36Å. Les tailles de site sont quasiment identiques ce qui explique que l'empilement soit le même.

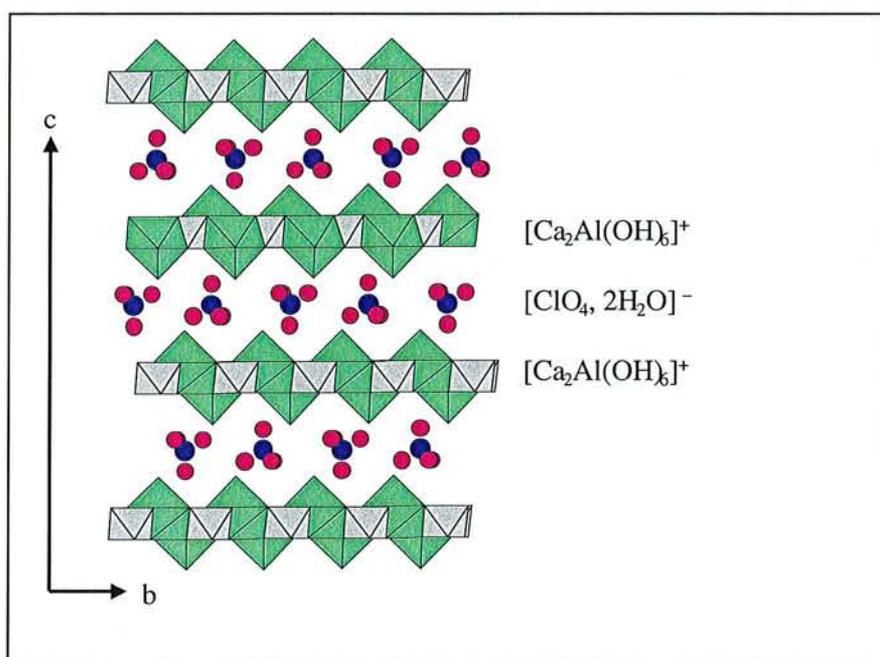


Figure V-9 : Projection sur (1 0 0) de l'AFm-perchlorate.

Les distances interatomiques les plus caractéristiques de la phase AFm-(ClO<sub>4</sub>) sont reportées dans le tableau V-14.

Tableau V-14 : Distances interatomiques (Å) dans la phase AFm-(ClO<sub>4</sub>).

AFm-(ClO <sub>4</sub> )		
Al	6 O	1,919(14)
Ca	3 O	2,381(12)
	3 O	2,468(14)
	O <sub>w</sub>	2,454(27)
Cl	O <sub>CLA</sub>	1,384(20)
	3 O <sub>CLB</sub>	1,405(20)

## V-4. CONCLUSION.

Pour conclure ce chapitre, les principales caractéristiques de chacune des quatre phases étudiées ici sont résumées dans le tableau V-15.

AFm-X	(Cl, CO <sub>3</sub> )	(Cl, SO <sub>4</sub> )	(CrO <sub>4</sub> )	(ClO <sub>4</sub> )
Formule structurale déterminée par la sonde.	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [Cl <sub>0,52</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,24</sub> nH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [Cl <sub>0,4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,3</sub> nH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	-	-
Formule structurale déterminée par DRX.	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [Cl <sub>0,44</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,28</sub> 2,28H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 1/2[Cl <sub>0,88</sub> 2,12H <sub>2</sub> O] <sup>0,88-</sup> 1/2[(SO <sub>4</sub> ) <sub>0,56</sub> 2,44H <sub>2</sub> O] <sup>1,12-</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [(CrO <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> 3H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	[Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [ClO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
Groupe d'espace.	R $\bar{3}c$	R $\bar{3}$	P $\bar{3}$	R $\bar{3}$
Paramètre c (Å)	46,74	50,50	19,42	28,65
Type d'empilement	AXA'XBXB'XCX C'XAX...	AXBYCXAYBXCYAX...	AXBXAX...	AXBXCXAX...
Nombre de feuillets Par maille.	6	6	2	3

Un résultat intéressant est la formation d'une surstructure quand les espèces insérées sont les deux anions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Par conséquent, à partir du composé ordonné AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>), il serait envisageable d'échanger sélectivement les anions Cl<sup>-</sup>, les anions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> avec deux charges négatives étant plus difficiles à déloger de l'interfeuille [NEW98], par d'autres espèces anioniques, ce qui offre ainsi la possibilité de former de nouveaux composés.

Chapitre six :  
Les phases AFm au fer.

<b>CHAPITRE SIX : LES PHASES AFM AU FER.</b>	<b>154</b>
<b>VI-1. Introduction.</b>	<b>154</b>
<b>VI-2. Etude du ferrite de calcium chloruré : <math>[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+</math>, <math>[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-</math>.</b>	<b>155</b>
VI-2.1. Synthèse par coprécipitation.	155
VI-2.1.1. Principe.	155
VI-2.1.2. Optimisation des conditions de coprécipitation.	155
VI-2.2. Caractérisation chimique.	158
VI-2.2.1. Analyse par microscopie électronique.	158
VI-2.2.2. Suivi de la cristallinité.	158
VI-2.2.3. Analyse thermogravimétrique.	159
VI-2.3. Etude synchrotron par diffraction des rayons X sur poudre.	161
VI-2.3.1. Détermination de la maille.	161
VI-2.3.2. Résolution structurale par affinement Rietveld.	162
VI-2.4. Caractérisation magnétique et Mössbauer du ferrite de calcium.	163
VI-2.4.1. Magnétisme de la phase AFm au Fer.	163
VI-2.4.2. Spectroscopie Mössbauer du ferrite de calcium.	164
VI-2.4.3. Mesures préliminaires par absorption EXAFS sur le ferrite de calcium.	166
<b>VI-3. La solution solide <math>[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+</math>, <math>[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-</math>.</b>	<b>168</b>
VI-3.1. Dosage à la microsonde.	168
VI-3.2. Diffraction des rayons X.	168
VI-3.3. Evolution des paramètres de maille par DRX.	169
<b>VI-4. Conclusion.</b>	<b>171</b>

## Chapitre six : Les phases AFm au fer.

### VI-1. INTRODUCTION.

Au cours de l'hydratation des pâtes cimentières, il se forme les phases AFm qui sont de deux types ; d'une part, les aluminates calciques étudiés au cours des chapitres précédents et d'autre part, les ferrites calciques. C'est donc tout naturellement que l'étude des dernières phases a été ensuite entreprise.

Les ferrites calciques dont la formule peut s'écrire  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$  ou  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  n'ont pas fait l'objet de nombreuses études. H-J. Kuzel en 1970 [KUZ70] a proposé des résultats concernant les ferrites calciques au chlore et au sulfate, et plus récemment M. Ecker en 1997 [ECK97] a abordé l'étude d'une phase carbonatée. Enfin D. Rogers et al. ont étudié des composés dérivés de la katoïte ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en substituant l'aluminium par le fer [ROG77].

Tous s'accordent à reconnaître que la principale difficulté consiste à obtenir des produits purs. En effet, les méthodes de synthèse utilisées pour la formation des aluminates calciques (*MP* et *SH*) semblent inadaptées dans le cas des ferrites de calcium. De notre côté, les essais par voie hydrothermale se sont révélés vains et la synthèse sur poudre à partir des hydroxydes est apparue très longue et moins efficace que pour les aluminates calciques.

L'objectif premier de ce travail est de synthétiser par coprécipitation les ferrites de calcium sous la forme chlorure :  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, n\text{H}_2\text{O}]^-$ , avec les moyens présents au laboratoire. Cette première étape nécessite donc une bonne compréhension du mécanisme et une optimisation de la synthèse.

Une fois le produit obtenu, il s'agit de le caractériser cristallographiquement par diffraction des rayons X sur poudre et pour ce faire, l'utilisation du rayonnement synchrotron a été requise.

La présence de l'élément fer au sein de la structure nous a naturellement amenés à étudier aussi le comportement magnétique de ce composé ainsi que sa réponse par spectroscopie Mössbauer. Pour une meilleure compréhension des résultats Mössbauer, une étude par la technique EXAFS a été entreprise.

Enfin, pour clore cette partie, l'évolution des propriétés du ferrite de calcium chloruré, lors de la substitution du fer par l'aluminium, a été suivie attentivement.

## **VI-2. ETUDE DU FERRITE DE CALCIUM CHLORURE : $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ , $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .**

### **VI-2.1. Synthèse par coprécipitation.**

#### **VI-2.1.1. Principe.**

Voir chapitre un.

#### **VI-2.1.2. Optimisation des conditions de coprécipitation.**

Les dosages sont réalisés avec environ 15 ml de solution et dans un premier temps le but est de trouver la concentration initiale en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{Fe}^{3+}$  qui permettra d'obtenir le meilleur résultat. Après la coprécipitation, le gel est immédiatement introduit en boîte à gants et mis sous agitation pendant 1 semaine ; sa couleur évolue. Elle pourra être alors un indicateur de pureté. En effet, le ferrite de calcium est décrit dans la littérature comme blanc [KUZ70 et ROG77] ; si cette couleur n'est pas obtenue et que le gel se présente sous une couleur orange ou rouge, le précipité obtenu peut être considéré comme étant pollué par des hydroxydes de fer (amorphes eux aussi). Le gel se formant lors de la coprécipitation étant amorphe, la diffraction des rayons X ne pourra pas nous aider pour cette étude

#### **Influence des concentrations initiales en cations :**

La méthode *Cop* est réalisée pour des concentrations initiales en  $\text{Ca}^{2+}$  comprises entre 1 et 0,01 M. Le rapport Ca/Fe est fixé à 2 et la solution initiale est constituée de HCl 1 M. Nous constatons que les couleurs des coprécipités obtenus varient en fonction de la concentration

initiale des cations (tableau VI-1) et que l'allure des courbes est elle aussi influencée par les teneurs initiales en cations (figure VI-1).

Tableau VI-1 : Couleur des coprécipités après une semaine d'agitation en boîte à gants.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
$[Ca^{2+}]_i$ (mol.l <sup>-1</sup> )	1	0,5	0,2	0,15	0,1	0,05	0,02	0,015	0,01
$[Fe^{3+}]_i$ (mol.l <sup>-1</sup> )	0,5	0,25	0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	0,007	0,005
Couleur	O-	O-	B	O+	O+	O+	R	R	R

O- : orange clair / B : blanc / O+ : orange foncé / R : rouge.

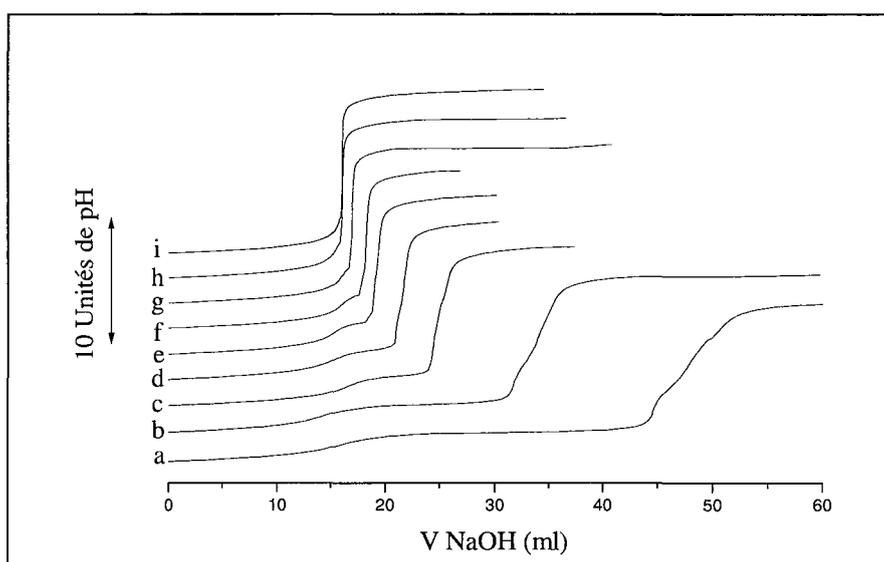


Figure VI-1 : Suivi du pH en fonction du volume de soude versé (1M) et pour différentes concentrations initiales en cations  $Ca^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

Ces résultats montrent que :

- La concentration initiale la mieux adaptée est  $[Ca^{2+}] = 0,2$  M et  $[Fe^{3+}] = 0,1$  M. En effet, le produit final est le seul de la série à présenter la couleur attendue.
- Pour des concentrations initiales supérieures à 0,2 M en calcium (1 M et 0,5 M), les courbes de dosage présentent un premier palier assez long correspondant à la précipitation de l'hydroxyde ferrique. L'ajout ultérieur de soude entraîne la lente transformation de  $Fe(OH)_3$  en ferrite de calcium, ce qui explique l'allure de la courbe. La quantité de soude ajoutée en fin de dosage reste inférieure à celle nécessaire à l'obtention de  $[Ca_2Fe(OH)_6]^+,[Cl, 2H_2O]^-$ , c'est à dire 60 ml dans le cas de la solution a (45 ml + 15 ml).

- La transformation s'achève en boîte à gants, à l'abri du  $\text{CO}_2$  de l'air, à la suite d'une agitation de 8 jours favorisant les réactions solide / solide.
- Lorsque les concentrations initiales sont inférieures à 0,2 M, elles deviennent trop faibles pour permettre la formation du ferrite de calcium.

#### Influence du pH de la solution de départ :

Pour constater l'importance de ce paramètre,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont coprécipités avec des concentrations respectives de 0,2 M et 0,1 M. La solution titrante est NaOH 1 M et nous faisons varier la concentration initiale de HCl : a = 0 M ; b = 0,001 M ; c = 0,01 M ; d = 0,1 M et e = 1 M.

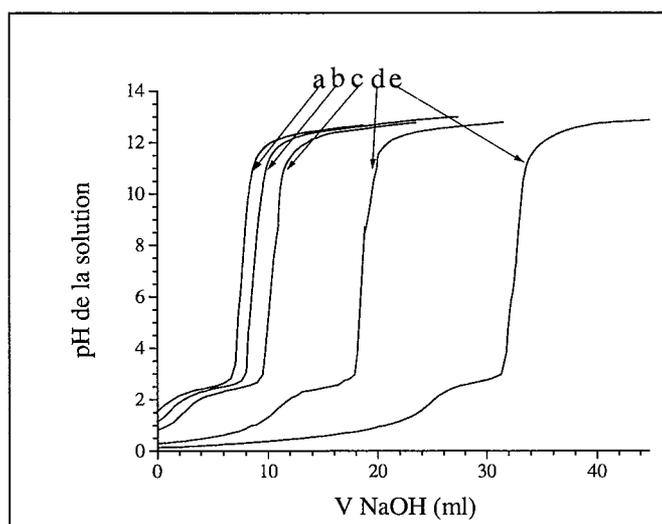


Figure VI-2 : Evolution du pH lors de la coprécipitation, en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

Toutes les coprécipitations ont conduit à l'obtention du produit recherché, de couleur blanc-ôcre. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser la synthèse du ferrite de calcium dans HCl, puisque le pH de la solution est suffisamment faible par suite de la présence de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### Conditions optimales de coprécipitation:

- Solution de départ : eau désionisée,
- Concentration des cations :  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$ .

## VI-2.2. Caractérisation chimique.

### VI-2.2.1. Analyse par microscopie électronique.

Les analyses au MEB et à la microsonde confirment que les poudres obtenues à l'issue de 4 préparations contiennent du calcium, du fer et du chlore dans un rapport proche de 2/1/1 (tableau VI-2). Cette synthèse donne donc des résultats reproductibles.

Tableau VI-2 : Analyse à la microsonde électronique de 4 copréciétés.

	Ca (% atomique)	Fe (% atomique)	Cl (% atomique)
Poudre 1	2,00(3)	1,02(2)	1,08(2)
Poudre 2	2,00(2)	1,03(2)	1,10(1)
Poudre 3	2,00(3)	1,01(2)	1,09(2)
Poudre 4	2,00(3)	0,99(2)	1,09(2)

L'excès de chlore noté dans chaque cas, par rapport au taux attendu, est dû aux traces de NaCl qui polluent nos échantillons malgré les lavages successifs.

### VI-2.2.2. Suivi de la cristallinité.

La figure VI-3 présente des diffractogrammes réalisés sur des copréciétés, après 2, 5 et 10 jours d'agitation en boîte à gants.

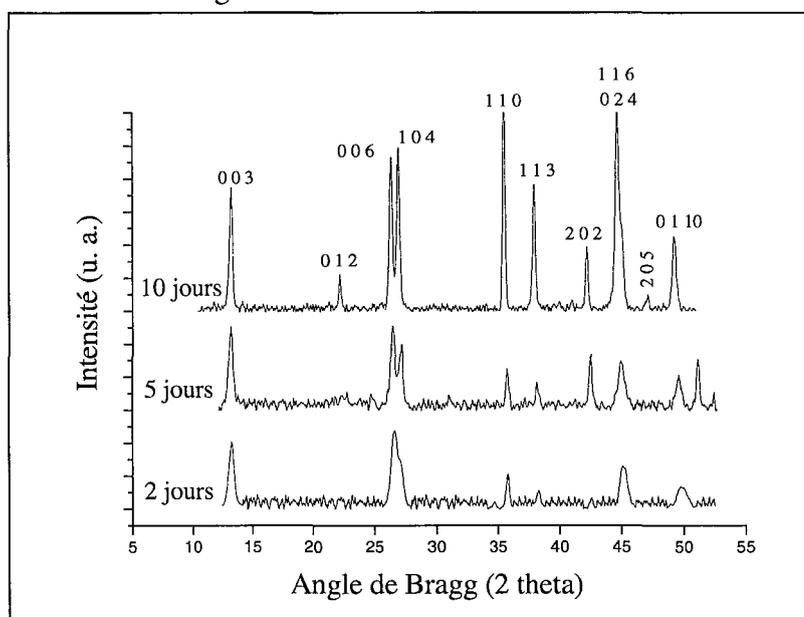


Figure VI-3 : Diffractogrammes réalisés sur les copréciétés après 2, 5 et 10 jours d'agitation; ils sont indexés dans le groupe  $R\bar{3}$ .

Si le gel précipitant lors de la synthèse est amorphe, il devient ensuite rapidement cristallin (figure VI-3). Les clichés sont réalisés à l'aide du diffractomètre INEL CPS 120 ( $\lambda = 1,7889\text{\AA}$ ), et sur des poudres issues de coprécipités mis sous agitation en boîte à gants pendant des temps variables.

Après 2 jours, le diffractogramme présente des raies assez larges, traduisant une cristallinité faible et une taille de grains nanométrique. La largeur à mi-hauteur des raies est de l'ordre de 0,4 degré 2  $\theta$ .

Après 5 jours, les réflexions ont augmenté d'intensité et leur largeur a diminué. Cette meilleure définition est notamment observée sur le doublet constitué des raies (0 0 6) et (1 0 4), qui se recouvraient à 2 jours.

Après 10 jours, le diffractogramme présente un aspect stable. La cristallinité est relativement correcte avec des largeurs de raies à mi-hauteur de l'ordre de 0,25 degré 2  $\theta$ . NaCl est observé sur le cliché, mais les raies qui le caractérisent ont des intensités faibles, le reste du cliché étant entièrement indexé à l'aide de la fiche ASTM 44-0445 correspondant au ferrite de calcium chloruré.

### VI-2.2.3. Analyse thermogravimétrique.

La figure VI-4 présente le thermogramme du ferrite de calcium chloruré.

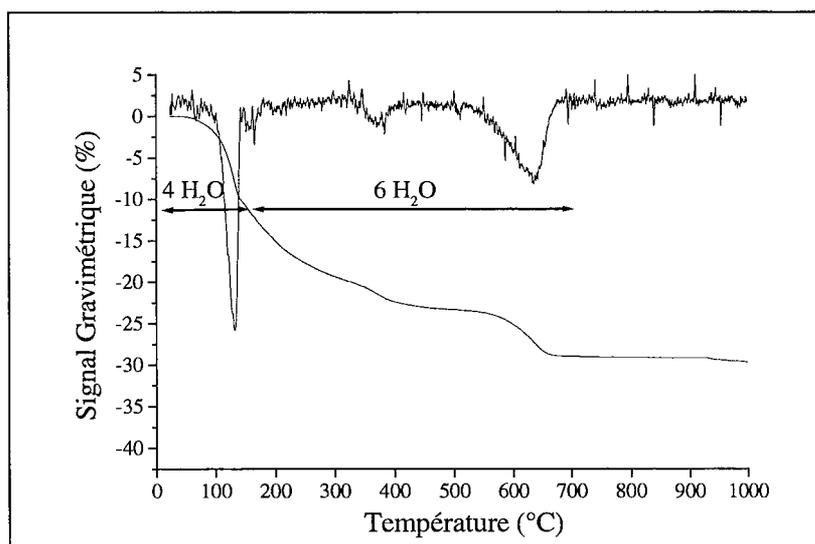


Figure VI-4 : Analyse thermogravimétrique du ferrite de calcium.

Le produit formé par coprécipitation peut s'écrire sous la forme  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+[\text{Cl}, n\text{H}_2\text{O}]^-$  ou  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Pour déterminer n, le nombre de molécule d'eau présentes, une ATG a été réalisée. Par analogie avec le sel de Friedel, il y a de fortes chances pour que le ferrite de calcium chloruré possède 10 molécules d'eau, cependant il se peut aussi que la synthèse par coprécipitation génère un excès d'eau.

La masse initiale de produit est de  $m = 22,76$  mg et le pourcentage de masse perdue vaut 28,8%, soit une perte de masse  $\Delta m$  de 6,55 mg. Le calcul de n peut s'effectuer en utilisant la formule déduite au chapitre III-2 pour la phase AFm-Br :

$$n = \frac{\Delta m \cdot M'}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m'}$$

Avec :  $\Delta m$  la perte de masse : 6,55 mg,

$M'$  la masse molaire du produit sec :  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 = 439 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$m'$  la masse finale : 16,21 mg,

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  la masse molaire de l'eau.

Cette perte de masse correspond à un nombre de molécules d'eau de 9,85 et nous pouvons conclure que le ferrite de calcium synthétisé possède 10 molécules d'eau. La présence de NaCl en impureté peut expliquer le léger sous-dosage de la quantité d'eau.

Les formules chimique et structurale de la phase AFm chlorurée au fer sont respectivement  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , et  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , et la coprécipitation n'entraîne donc pas d'excès de molécules d'eau au sein de la structure.

Comme pour le sel de Friedel et les autres aluminates calciques, la déshydratation du ferrite de calcium chloruré peut être scindée en deux étapes.

- Entre 0 et 175°C, il y a perte de 4 H<sub>2</sub>O relatives aux molécules d'eau de l'interfeuille
- Entre 175 et 700°C, il y a perte de 6 H<sub>2</sub>O relatives à la déshydroxylation des cations.
- Entre 700 et 1000°C, il n'est noté aucune perte de masse.

## VI-2.3. Etude synchrotron par diffraction des rayons X sur poudre.

### VI-2.3.1. Détermination de la maille.

Devant la faible cristallinité des poudres issues des coprécipités et l'incapacité d'obtenir le moindre monocristal exploitable, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour la diffraction des rayons X sur poudre nous a paru bien adaptée pour l'étude cristallographique de cette phase AFm au Fer.

L'échantillon est placé en tube de Lindeman, afin de l'isoler de l'air. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 1,1966 \text{ \AA}$  ; le cliché obtenu est présenté sur la figure VI-5.

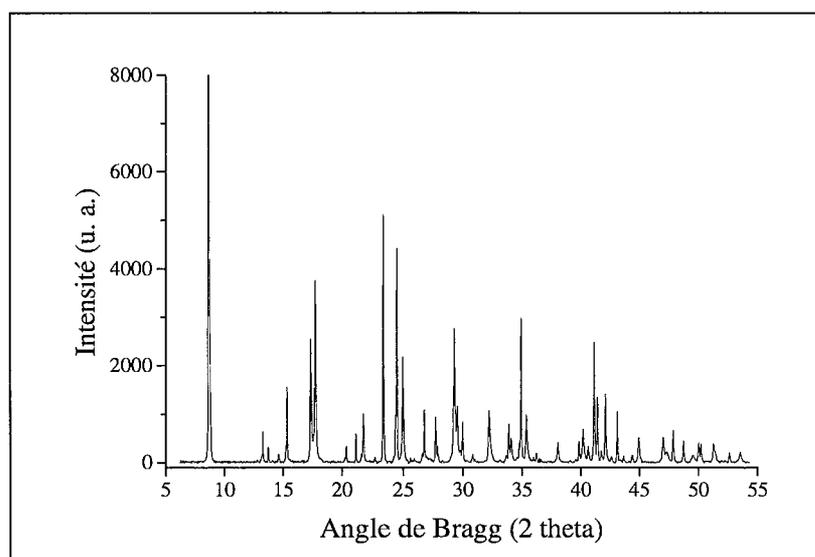


Figure VI-5 : Diffractogramme du ferrite de calcium, réalisé par rayonnement synchrotron.

Le diffractogramme réalisé présente des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 0,08 degré 2 thêta, soit environ trois fois plus faibles que celles obtenues dans le meilleur des cas au laboratoire. De plus, le rapport de l'intensité du signal sur le bruit de fond est aussi largement amélioré.

La maille a été affinée par le programme UFIT et en premier lieu dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , par analogie avec le sel de Friedel. Un examen attentif du spectre montre qu'il n'y a pas de réflexions de surstructure correspondant au polytype 6R. La maille est donc finalement indexée dans le groupe  $R\bar{3}$ .

Les paramètres ainsi déterminés par UFIT sont :

$$\begin{aligned}
 a &= 5,9000(3) \text{ \AA} \\
 c &= 23,740(6) \text{ \AA} & D &= 1,19\% \\
 V &= 1431,3(3) \text{ \AA}^3 & R &= 1,49\%
 \end{aligned}$$

Concernant ces valeurs, on remarque l'augmentation du paramètre **a** lorsque l'on passe du sel de Friedel au ferrite de calcium (de 5,75 à 5,90 Å). Cette variation est directement liée à l'augmentation de taille du cation trivalent dans ces phases AFm. En effet, en coordination 6, Al<sup>3+</sup> a une taille de 0,67 Å alors que celle de Fe<sup>3+</sup> vaut 0,78 Å (d'après Shannon [SHA76]).

La distance interfeuillelet **d<sub>0</sub>** subit elle aussi une augmentation en passant de 7,82 Å (**c** / 6) pour le sel de Friedel à 7,91 Å (**c** / 3) pour le ferrite de calcium. Ce changement est dû à la seule variation de l'épaisseur des feuillets, car l'espace interfeuillelet est le même dans les deux cas (Cl<sup>-</sup>).

### VI-2.3.2. Résolution structurale par affinement Rietveld.

Le tableau VI-3 et la figure VI-6 présentent les résultats de l'affinement Rietveld sur le diffractogramme de la figure VI-5. Le groupe d'espace utilisé pour cet affinement est R $\bar{3}$  et les positions atomiques initiales sont celles de la phase AFm-I à HT (voir tableau III-25).

Tableau VI-3 : Affinement de [Ca<sub>2</sub>Fe(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [Cl, 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> par le programme Fullprof dans le groupe R $\bar{3}$ .

Atome	Position	x	y	z	B <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]	Occupation
Fe	6b	0	0	0	-0,54(14)	1
Ca	12c	2/3	1/3	0,02615(15)	0,4(2)	1
Cl	6a	0	0	1/2	27(1)	1
O <sub>H</sub>	36f	0,268(2)	0,320(2)	0,0412(5)	3,5(4)	1
O <sub>w</sub>	12c	2/3	1/3	0,93444(0)	3,2(6)	1

Facteurs de mérite : R<sub>p</sub> = 17,2% ; R<sub>wp</sub> = 24,4% ; R<sub>exp</sub> = 5,79 ; R<sub>1</sub> = 23,0%.

Nombres de paramètres de profils : 15.

Nombre de paramètres dépendant de l'intensité : 12.

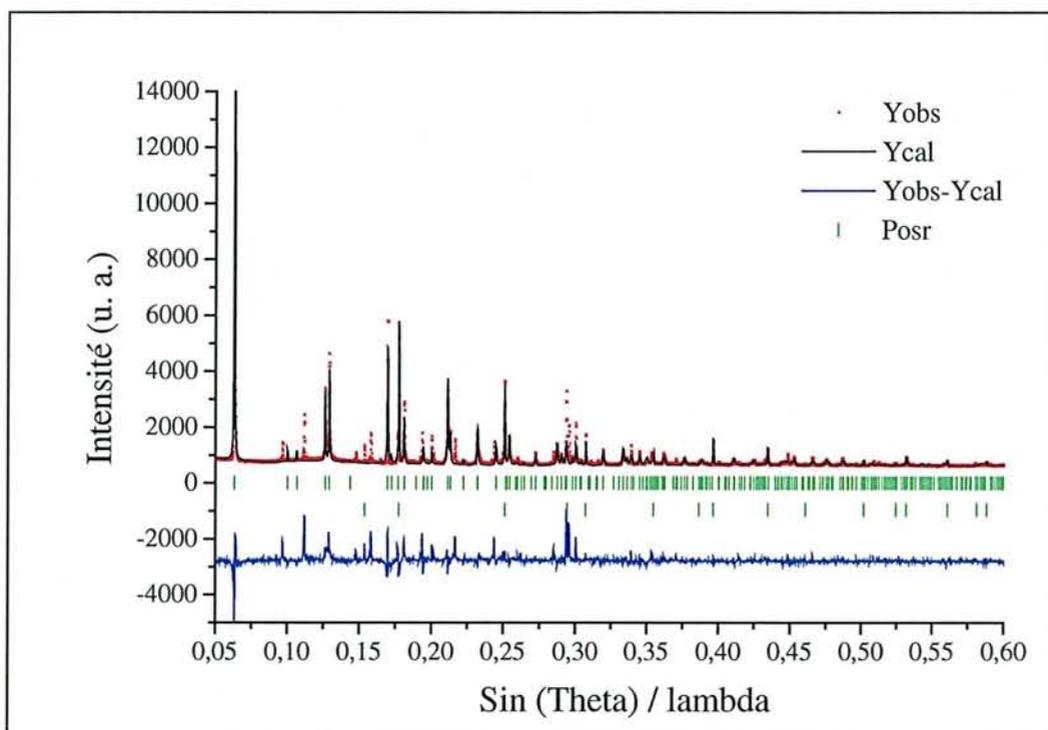


Figure VI-6 : Affinement Rietveld par Fullprof du ferrite de calcium chloruré.

Deux phases sont affinées, la phase AFm et le chlorure de sodium présent sous forme d'impureté. Les résultats montrent que le modèle d'un polytype 3R de groupe d'espace  $R\bar{3}$ , convient globalement au ferrite de calcium chloruré. Toutefois, dans le détail, nous constatons que l'atome de fer présente un facteur d'agitation  $B_{iso}$  négatif. D'autre part, la différence  $Y_{obs} - Y_{calc}$  reste élevée.

Comme aucune autre impureté que NaCl n'a pu être mise en évidence, le modèle du ferrite de calcium chloruré doit être mieux défini.

Notons enfin qu'un affinement dans le groupe  $R\bar{3}c$  n'a pas permis d'améliorer les résultats.

## VI-2.4. Caractérisation magnétique et Mössbauer du ferrite de calcium.

### VI-2.4.1. Magnétisme de la phase AFm au fer.

La substitution de l'aluminium par le fer étant susceptible de conférer des propriétés magnétiques au ferrite de calcium, l'évolution de la susceptibilité magnétique du produit a été suivie en fonction de la température jusqu'à 6 K. Les résultats sont reportés sur la figure VI-7.

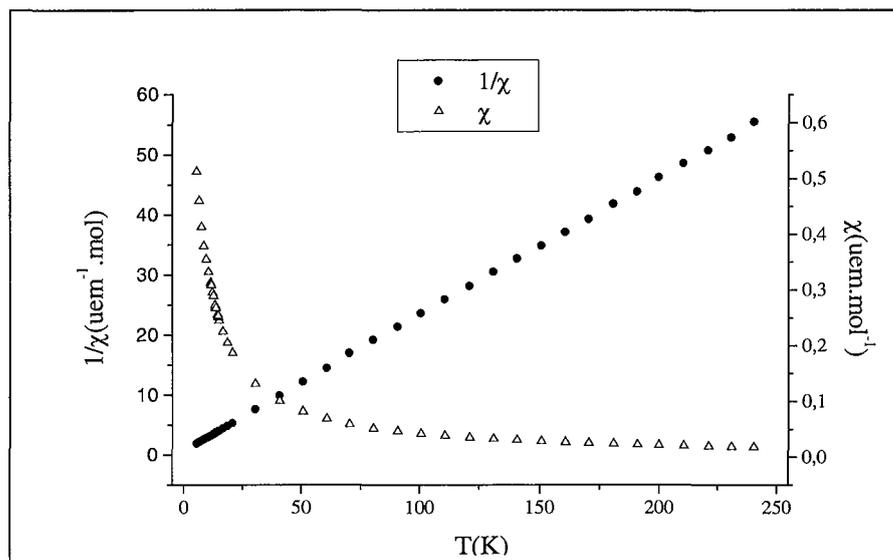


Figure VI-7: Evolution de  $\chi$  et  $1/\chi$  en fonction de la température pour le composé  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Au dessus de 6K, le comportement du matériau est décrit par la loi de Curie-Weiss, relative à un composé paramagnétique. L'inverse de la pente de la droite  $1/\chi = f(T)$  donne la valeur de la constante de Curie :  $C = 4,398$ .

A partir de cette valeur, le moment effectif calculé vaut :  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = 5,93 \mu_{\text{b}}$ , et est en accord avec la valeur théorique attendu pour un ion  $d^5$  haut spin ( $\sqrt{35}$ ).

La valeur extrapolée de la droite  $1/\chi=f(T)$  ( $\theta_p = -5\text{K}$ ) montre qu'un ordre antiferromagnétique pourrait s'établir à très basse température.

#### VI-2.4.2. Spectroscopie Mössbauer du ferrite de calcium.

Une étude par spectroscopie Mössbauer, entreprise en collaboration avec M. Abdelmoula et J-M. Génin de l'équipe Microbiologie et Physique du laboratoire LCPME, a permis de mieux caractériser l'environnement local de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Les enregistrements ont été réalisés à 12K. Le spectre est montré sur la figure VI-8. Il se présente sous la forme d'un doublet dont la déconvolution nécessite de considérer deux composantes C1 et C2 distinctes. Les paramètres hyperfins de ces deux composantes sont indiquées dans le tableau VI-4.

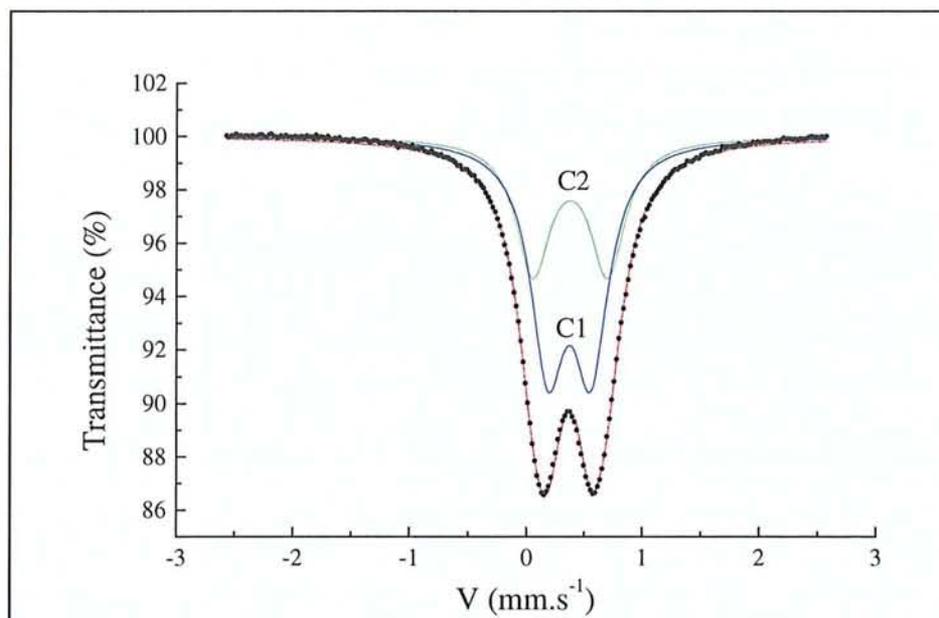


Figure VI-8 : Spectre Mössbauer à 12 K de  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Tableau VI-4 : Paramètres Mössbauer à 12K du ferrite de calcium chloruré.

Composante	$\delta$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Lambda$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	%
C1	0,48	0,37	0,36	62
C2	0,49	0,64	0,36	38

Il est nécessaire de réaliser la déconvolution avec deux composantes, sans quoi la largeur de raie à mi-hauteur serait trop élevée. Les deux composantes du doublet présentent le même déplacement isomérique  $\delta$  de  $0,48 \text{ mm.s}^{-1}$  ainsi que des largeurs de raie à mi-hauteur identiques de  $0,36 \text{ mm.s}^{-1}$ . Elles sont caractéristiques du cation  $\text{Fe}^{3+}$  dans une coordination octaédrique [EYM94]. Par contre, C1 et C2 présentent des éclatements quadrupolaires distincts,  $0,37$  et  $0,64 \text{ mm.s}^{-1}$  ce qui tendrait à prouver qu'il y a deux sites de fer avec des environnements légèrement différents, et incompatibles avec le groupe d'espace  $R\bar{3}$  offrant un seul site au fer.

Pour essayer d'interpréter ces résultats, Il est intéressant de noter que l'espace interfeuillet du ferrite de calcium possède comme formule structurale  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  soit un rapport  $\text{O}_w/\text{Cl}$  de  $2/1$ . Or le rapport des composantes C1/C2 a une valeur proche de  $2/1$ .

Ces remarques conduisent à poser la question suivante :

Est-il possible que l'interfeuillelet s'arrange de façon à donner deux sphères de voisins différentes pour  $\text{Fe}^{3+}$  dont l'une serait constituée par les atomes de chlore et l'autre par les atomes d'oxygène des molécules d'eau?

La mauvaise convergence de l'analyse Rietveld et les résultats Mössbauer indiquent que le modèle structural proposé ne répond pas à nos interrogations. C'est pourquoi afin de mieux caractériser l'environnement des cations, et notamment celui de  $\text{Fe}^{3+}$ , une étude par spectroscopie d'absorption EXAFS est en cours de réalisation au LURE à Orsay. Les mesures préliminaires sont données dans le paragraphe suivant.

#### VI-2.4.3. Mesures préliminaires par absorption EXAFS sur le ferrite de calcium.

Ces mesures ont été réalisées sur la ligne D44 au LURE, en collaboration avec V. Briois. Le spectre d'absorption au seuil K du fer de l'aluminate calcique chloruré est reporté sur la figure VI-9. Le temps d'acquisition est de 25 minutes.

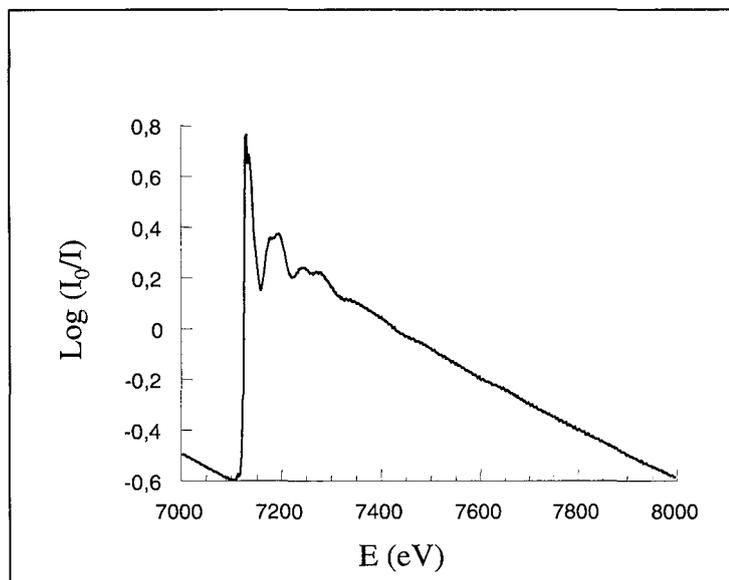


Figure VI-9 : Spectre d'absorption au seuil K du fer de  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Il résulte de cette étude que la première sphère de coordination Fe-O dans cet échantillon ne semble pas être décrite de façon satisfaisante avec une seule distance, ce qui confirmerait les résultats Mössbauer. Cependant, il faut toutefois noter que les analyses ont été effectuées à température ambiante. Il est donc important de reproduire ces expériences à basse température pour s'affranchir de l'agitation thermique.

Le signal EXAFS extrait et sa transformée de Fourier sont reportés sur les figures VI-10.a et VI-10.b.

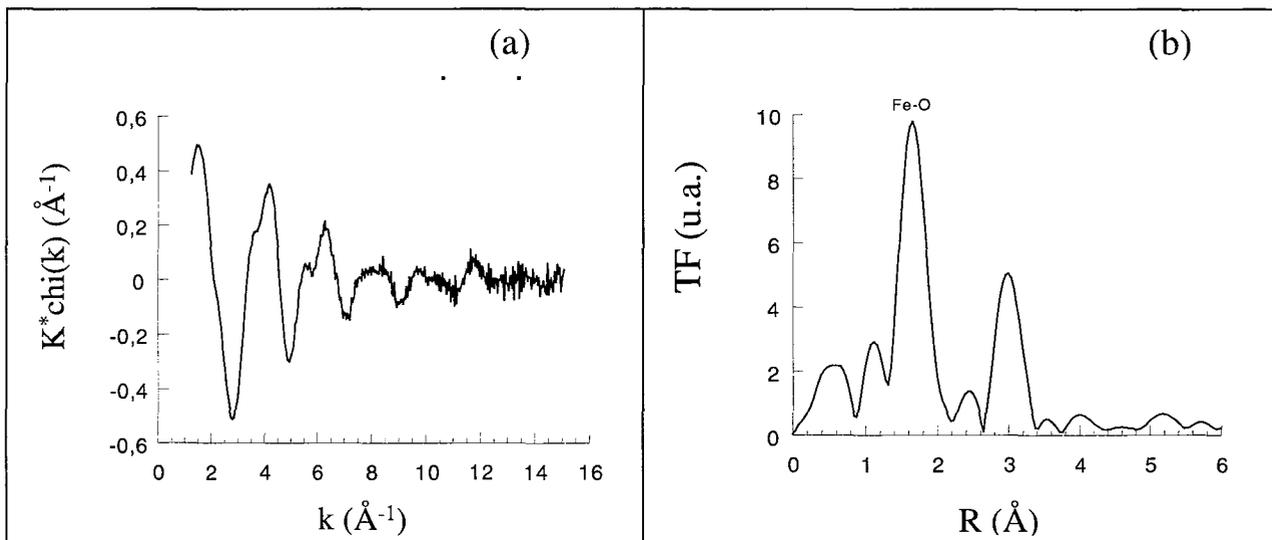


Figure VI-10 : Spectre EXAFS (a) et transformée de Fourier (b) de  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

La transformée de Fourier se caractérise par deux pics, le premier est dû à la première sphère de coordination en oxygène, le second aux cations seconds voisins.

Le facteur d'accord de l'affinement avec une seule distance Fe-O est :  $R1 = 2,023$ . Cette valeur n'est pas entièrement satisfaisante et pourrait signifier deux environnements différents Fe-O. Pour poursuivre plus loin nos investigations, des mesures sur des composés modèles sont nécessaires afin de caractériser l'environnement du fer en site octaédrique non déformé. Ces mesures font l'objet d'un projet en collaboration avec V. Briois.

### VI-3. LA SOLUTION SOLIDE $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ , $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Pour montrer l'existence de la solution solide, les phases AFm de composition  $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9$  et  $1,0$  ont été synthétisées par coprécipitation avec les conditions déterminées précédemment. Les sels de départ sont toujours  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$ .

#### **VI-3.1. Dosage à la microsonde.**

Le tableau VI-5 présente les pourcentages atomiques de Fe et Al déterminés à la microsonde, et comparés aux pourcentages théoriques.

Tableau VI-5 : Résultats des analyses à la microsonde pour les différentes solution solides.

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
%Al <sub>attendu</sub>	90,0	80,0	70,0	60,0	50,0	40,0	30,0	20,0	10,0	0,0
%Al <sub>obs</sub>	89,8	80,2	70,3	59,9	49,7	40,5	30,2	21,0	9,7	0,0
%Fe <sub>attendu</sub>	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
%Fe <sub>obs</sub>	10,2	19,8	29,7	40,1	50,3	59,5	69,8	79,0	90,3	100

Si les échantillons paraissent homogènes et de composition proches de celles attendues, il reste à les étudier par diffraction des rayons X.

#### **VI-3.2. Diffraction des rayons X.**

Les échantillons analysés précédemment à la microsonde sont contrôlés par DRX sur poudre. Les diffractogrammes sont présentés sur la figure VI-11.

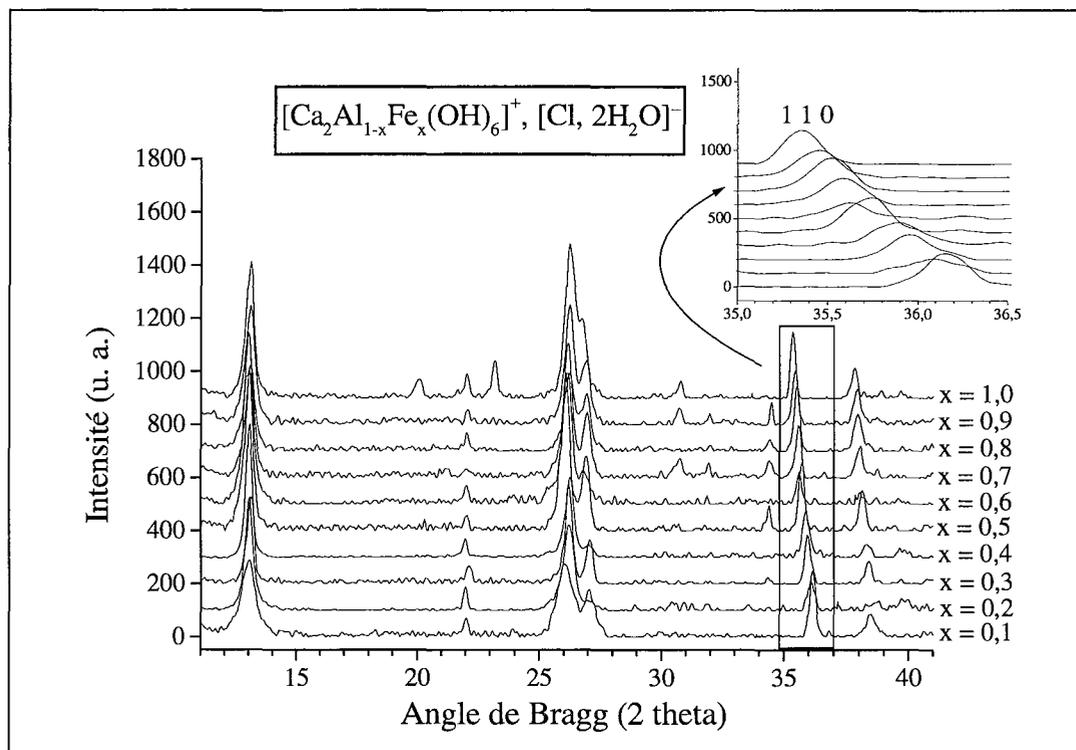


Figure VI-11 : Diffractogrammes des composés de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $0 < x \leq 1$ . ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ).

Chaque diffractogramme présente les raies caractéristiques des phases AFm, notamment la raie  $(0\ 0\ \ell)$  à bas angle. Il est d'ailleurs possible d'indexer ces réflexions par le programme UFIT dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$ .

De plus, on remarque une évolution constante des diffractogrammes, en particulier de la réflexion  $(1\ 1\ 0)$ , ce qui tend à montrer qu'il s'agit d'une solution solide.

- La solution solide existe quasiment de bout en bout dans les composés de type  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ .

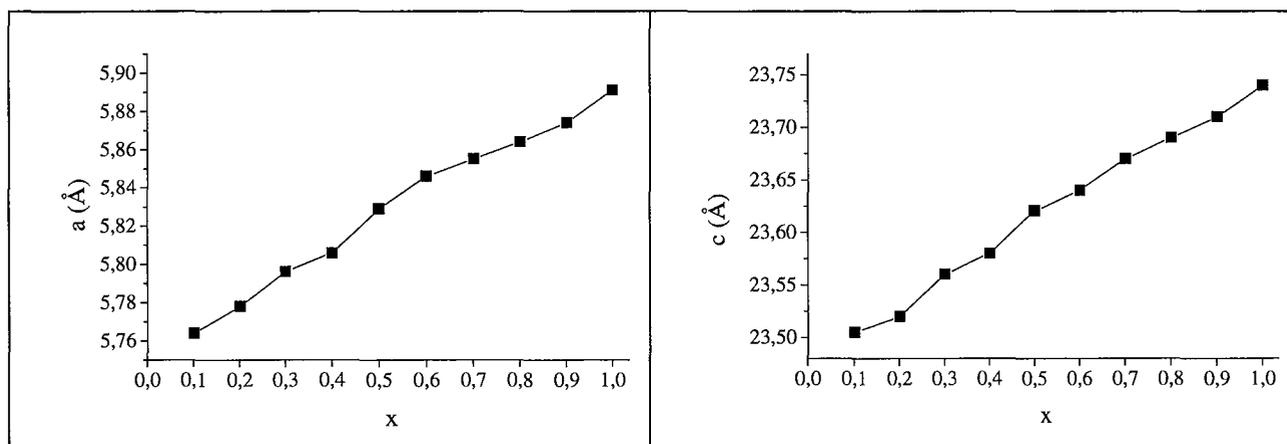
### VI-3.3. Evolution des paramètres de maille par DRX.

Les tailles des atomes de fer et d'aluminium étant différentes, les paramètres de maille de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  doivent évoluer de façon significative. Les affinements par UFIT sont réalisés dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$  car aucune raie de surstructure n'a été observée. La réflexion  $(1\ 1\ 9)$  dans  $R\bar{3}c$  est calculée comme la plus

intense des réflexions de surstructure et n'apparaît pas. Les résultats des affinements sont consignés dans le tableau VI-6.

**Tableau VI-6 :** Paramètres de maille et facteurs de corrélation obtenus par UFIT des composés de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $0 < x \leq 1$ .

x	a (Å)	c (Å)	D (%)	R (%)
0,1	5,764(2)	23,505(1)	2,26	3,58
0,2	5,778(1)	23,52(2)	2,95	6,68
0,3	5,796(4)	23,56(3)	2,34	3,70
0,4	5,806(3)	23,58(1)	2,77	4,01
0,5	5,829(7)	23,62(3)	2,35	4,03
0,6	5,848(6)	23,64(2)	3,17	6,54
0,7	5,855(3)	23,67(1)	2,88	5,01
0,8	5,864(6)	23,69(1)	2,90	4,89
0,9	5,874(2)	23,71(2)	3,05	6,12
1,0	5,891(7)	23,74(2)	2,75	5,11



**Figure VI-12 :** Evolution des paramètres a et c dans la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  avec  $0 < x \leq 1$ .

Les affinements effectués par le programme UFIT portent sur les réflexions les mieux définies des diffractogrammes enregistrés, soit sur une quinzaine de raies environ. Les facteurs de corrélation montrent que les indexations sont en bon accord avec la maille rhomboédrique  $R\bar{3}$ .

La variation des paramètres de maille est proportionnelle au taux de substitution selon les équations :

paramètre c =  $23,47 + 0,266 \cdot x$  (Å).

paramètre a =  $5,753 + 0,140 \cdot x$  (Å).

## VI-4. CONCLUSION.

L'étude des ferrites de calcium hydratées a montré que la substitution de l'aluminium par le fer occasionne probablement, en dehors d'une dilatation de la maille consécutive à la taille supérieure du cation  $\text{Fe}^{3+}$ , des changements structuraux, non soupçonnés jusqu'à présent.

Les spectres DRX obtenus à haute résolution révèlent que:

- la phase  $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+$ ,  $[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  adopte le polytype 3R et non 6R comme son homologue à l'aluminium,
- la symétrie à température ambiante est en moyenne rhombohédrique alors que la phase à l'aluminium est nettement monoclinique à cette température. Notons aussi qu'aucune transition structurale n'a été détectée.

La spectrométrie Mössbauer indique l'existence de deux sites cristallographiques pour le fer, alors que l'aluminium est situé sur un seul site de symétrie ponctuelle  $\bar{3}$  dans sa forme HT. La faiblesse des modèles structuraux classiques qui ont été testés, avec un seul site pour Fe, confirme cette hypothèse.

Malgré ces difficultés, il est cependant possible d'avancer que la « structure moyenne » de la phase AFm-Cl au fer est la même que celle de la phase AFm-I à température ambiante. La « structure exacte » reste à préciser.

Bien sûr, différents modèles structuraux ont été testés et construits notamment en tenant compte du fait que le produit étudié pouvait être contaminé par les carbonates. Nous avons même considéré qu'ils pourraient être ordonnés dans l'espace interfeuille et donner lieu à des surstructures générant deux sites cristallographiques pour le cation  $\text{Fe}^{3+}$ . Cela n'a pas permis d'améliorer sensiblement l'affinement.

Mais il se peut également que des méthodes de synthèse différentes conduisent à l'obtention de produits différents. En effet, les phases AFm-Cl au fer et à l'aluminium n'ont pas été fabriquées par la même méthode. Ces structures à feuillets présentent facilement des défauts d'empilement dont la formation dépend peut-être des voies et conditions de synthèse.

L'analyse par l'EXAFS de cette ferrite hydratée et chlorurée ainsi que celle de la solution solide  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+[\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$  est programmée et pourrait apporter de nouveaux éléments de réponse.

## Références bibliographiques.

## Références bibliographiques.

- AHM68** Ahmed S.J., Dent Glasser L.S. et Taylor H.F.W., '*Crystals structures and reactions of C<sub>4</sub>AH<sub>12</sub> and derivated basic salts*', 5<sup>th</sup> Int. Symp. On the Cement, supp. Paper II-77, Tokyo, (1968).
- ALL77** Allmann R., '*Neues Jahrb. Mineral. Monatsh*', 136, (1977).
- ALT94** Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacobozzo C., Guagliardi A. et Polidori G., Programme SIR92, '*J. Appl. Cryst.*', (1994).
- ALT95** Altomare A., Burla M.C., Cascarano G., Giacobozzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G. et Polidori G., '*J. Appl. Cryst.*', 28, 842, (1995).
- ARC98** del Arco M., Malet P., Trujillano R. et Rives V., '*Chem. Mater.*', 11, 624, (1998)
- BAK94** Baker M.D. et Senaratne C., in '*The Electrochemistry of Novel materials*', ed. Lipkoowski et Ross, New-York, ch. VII, 339, (1994).
- BAR92** Bard A.J. et mallouk T.E., in '*Molecular Design of Electrode Surfaces*', ed. Murray, New-York, ch. VI, 271, (1994).
- BIC99** Bichsel Y. et Von Gunten U., '*Anal. Chem.*', 71, 34, (1999).
- BOC98** Boclair J. et Braterman P., '*Chem. Mater.*', 10, 2050, (1998).
- CAU88** Caussin P., Nusinovici J. et Beard D.W. '*Adv. X-Rays Analy.*', 31, 423, (1988).
- DEB95** Debontride H. et Verchère D., '*La revue de Métallurgie*', mai, 645, (1995).
- ECK97** Ecker M. et Pöllmann H., '*Synthesis and characterisation of CO<sub>3</sub>-containing Ca-Al-Fe-hydrates*' 10<sup>eme</sup> Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii032, (1997).
- ENN2000** Ennadi A., Legrouri A., DeRoy A. et Besse JP., '*J. Mater. Chem.*', 10, 2337, (2000).
- EVA92** Evain M., '*Programme UFIT, version 1.3*', Institut des matériaux de Nantes, Nantes, France, (1992).
- EYM94** Eymerie J-P. et Teillet J., '*Techniques de l'ingénieur, traité analyse chimique et caractérisation : Spectrométrie Mössbauer*', P2600, (1994).
- FAR65** Farsang G., '*Acta Chim. Hung.*', 45, 163, (1965).
- FEI51** Feitknecht W. et Busr H.W., '*Helv. Chim. Acta.*', 34, 128, (1951).
- FIT90** Fitch A., '*Clays Clay Miner.*', 38, 391, (1990).
- FUD98** Fuda K., Shindo O. et Matsunaga T., '*Chem. Soc. Jap.*', 71, 299, (1998).
- FRA98** François M., Renaudin G. et Evrard O., '*Cem. Concr. Res.*', 54, 1214, (1998).
- FRI1897** Friedel, '*Bull. Soc. Franç. Min.*', 19, 122, (1897).

- GRE84** Greenwood N.N. et Earnshaw A., '*Chemistry of the elements*', Pergamon, Oxford, (1984).
- HAN87** Hansson R.C., Henderson M.J., Jack P. et Taylor R.D., '*Water res.*', 21, 1265, (1987).
- HAW96** Hawkes P., '*Electrons et microscopes vers la nanoscience. Croisée des sciences*', Edition CNRS, (1996).
- HOU99** Hou X., Dalgaard H., Rietz B., Jacobsen U., Nielsen S.P. et Aakrog A., '*Anal. Chem.*', 71, 2745, (1999).
- IHR82** Ihringer J., 'An automated low-temperature Guinier X-ray diffractometer and camera', *J. Appl. Crystallogr.* 15, 1-4, (1982).
- JOH80** Johansson K.E., '*J. Phys. E. : Sci. Instrum.*', 13, 1289, (1980).
- KAL2000** Kalinichev A., Kirkpatrick R.J. et Cygan R.T., '*American Min.*', 85, 1046, (2000).
- KHA2001** Khassin A. et al., '*J. Mol. Cat.*', 168, 193, (2001).
- KIR99** Kirkpatrick J., Ping Y., Xiaoqiang H. et Yeongkyoo K., '*American Min.*', 84, 1186, (1999).
- KUZ70** Kuzel H.J., '*Neues Jahr Miner. Monats*', 363, (1970).
- KUB90** Kubel F. et Yvon K., '*Acta Crystallogr.*' C46, 181, (1990).
- LAG98** Laget V., Hornick C., Rabu P. et Drillon M., '*J. Mater. Chem.*', 9, 169, (1999).
- LAR97** Larsen E.H. et Ludwigsen M.B., '*J. Anal. At. Spectrom.*', 12, 435, (1997).
- LIV98** Livage C., Egger C., Nogues M. et Férey G., '*J. Mater. Chem.*', 8, 2743, (1998)
- MAC98** Macha S.M. et Fitch A., '*Mikrochim Acta*', 129, 149, (1998).
- MAL73** Malmros G. et Werner P.E., '*Acta Chem. Scand.*', 27, 493, (1973).
- MYA75** Myata S., '*Clays and clays Minerals*', 23, 369, (1975).
- NEW98** Newman S. P. et Jones W., '*New J. Chem.*', 105-115, (1998).
- POU63** Pourbaix M., '*Atlas d'équilibres électrochimiques*', ed. Gauthier-Villars, (1963).
- POU84** Pouchou J-L. et Pichoir F., '*Recherche Aérospatiale*', 3, 13, (1984).
- POU2000** Poul L., Jouini N. et Fiévet F. '*Chem. Mat.*', 12, 3123, (2000)
- REI90** Reifenhauer C. et Heumann k.g., '*Fresenius J. Anal. Chem.*', 336, 559, (1990).
- REN98** Renaudin G., Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy1, 1998.
- REN99** Renaudin G., Kubel K., Rivera J.P. et François M., '*Cem. Concr. Res.*', 29, 1937, (1999).

- ROB68** Roberts M.H., '*J. Appl. Chem.*', 10, 543, (1957).
- ROD93** Rodriguez-Carvajal J., Programme Fullprof, '*Physica B*', 192, 55, (1993).
- ROG77** Rogers D.E. et Aldridge L.P., '*Cem. Concr. Res.*', 7, 399, (1977).
- ROL90** Rolison D.R., '*Chem. Rev.*', 90, 867, (1990).
- ROL94** Rolison D.R., '*Stud. Surf. Sci. Catal.*', 85, 543, (1994).
- ROU2000** Roussel H., Briois V., Elkaim E., de Roy A. et Besse J.P., '*J. Phys. Chem.B*', 104, 5915, (2000)
- ROU99** Roussel H., thèse, université Blaise Pascal Aubiere, (1999).
- SCH57** Schippa G. et Turriziani R., '*La Ricerca Sci.*', 27(12), 2654, (1957).
- SCH74** Scheller T. et Kuel H-J., '*Studies on dicalcium aluminate hydrates*', 6<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cem., supp. Paper II, (1974).
- SHA76** Shannon R.D., '*Acta Cryst.*', A32, 751, (1976).
- SHE97** Sheldrick G.M., '*SHELX97*', Université de Göttingen, Allemagne, (1997).
- SHI96** Shin H.S. Oh-ShinY.S., Kim J.H. et Ryu J.K., '*J. Chromatogr. A*', 732, 327, (1996).
- TER87** Terzis A., Philippakis S., Kuzel H.J. et Burzlaff H., '*Zeit. Kryst.*', 181, 29, (1987).
- WAL96** Walcarius A., '*Electroanalysis*', 8, 971, (1996).
- WAL98** Walcarius A., '*Electroanalysis*', 10, 1217, (1998).
- WAL99** Walcarius A., '*Anal. Chim. Acta*', 384, 1, (1999).

## Conclusion générale.

## Conclusion générale.

Les résultats présentés dans ce mémoire concernent les phases AFm, ayant comme cations trivalents l'aluminium (chapitre II à V) et le fer, ce dernier étant seul ou bien associé à l'aluminium (chapitre VI). Les phases AFm aluminates monohalogénés, avec  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , et mixtes, où  $X = \text{Cl} + \text{Br}$ , sont caractérisées par une transition structurale dont la température  $T_s$  est étroitement liée à l'énergie d'hydratation de l'anion intercalé dans l'espace interfeuillet, donc à sa taille. Les températures varient de  $+35^\circ\text{C}$ , pour le composé chloruré à  $-150^\circ\text{C}$ , dans le cas de la phase iodurée. La transition structurale a été particulièrement bien observée par analyse enthalpique différentielle et en microscopie optique en lumière polarisée.

Alors que les variétés basse température (BT) ont fait l'objet d'une étude de diffraction des rayons X sur poudre (rayonnement synchrotron), les phases dites « hautes températures » (HT) et de haute symétrie, préparées sous forme de monocristaux, ont pu bénéficier d'un affinement précis (AFm-X où  $X = \text{Br}, \text{I}, \text{Br/Cl}$ ). La phase AFm-Br se caractérise par ailleurs par deux polytypes, (3R) de symétrie  $R\bar{3}$  et (6R) de symétrie  $R\bar{3}c$ , alors que les homologues à l'iode et au chlorure n'en possède qu'un, 3R et 6R respectivement.

L'origine de la transition HT→BT provient d'une mise en ordre du réseau de liaisons hydrogène qui provoque une distorsion monoclinique (transition  $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$ ) pour les polytypes 6R et une distorsion triclinique (transition  $R\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$ ) pour les polytypes 3R. L'amplitude des distorsions diminue lorsque la taille des anions halogénures insérés augmente.

D'autres aluminates mixtes ont été cristallisés et étudiés par diffraction des rayons X : l'anion commun est le chlorure et le deuxième anion intercalé est soit le sulfate, soit le carbonate. Il convient de noter que dans ce dernier cas, l'incorporation des carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  bloque la transformation structurale et que seule une distribution aléatoire des anions est observée.

Un travail sur les phases AFm-(ClO<sub>4</sub>) et AFm-(CrO<sub>4</sub>) complète ce chapitre cristallographique. Ces phases sont moins bien cristallisées.

Le composé  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , encore appelé sel de Friedel, offre d'autre part la possibilité, grâce à une réaction d'échange dans son espace interfeuillet (i),  $\text{Cl}^-_i + \Gamma_s \Leftrightarrow \Gamma_i +$



## Summary.

This work deals with the synthesis and the crystallographic study of some calcium aluminate and calcium ferrite with structural formulae  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+ [\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$ , commonly named "AFm phases" by the cement workers. These compounds belong to the layered double hydroxide (LDH) family and are composed by the stacking of positively charged main layers, and negatively charged interlayers.

During this study, it was shown that the structural transition of the AFm-Cl phase (so called Friedel's salt), is due to an ordering of the hydrogen bonds network. Moreover this transition evolves with the nature of the inserted anion (Cl, Br or I) and is directly related to the hydration enthalpy of the haloid.

The crystallographic structures of halogenated phase, and those with two anions, AFm-(Cl, Br), AFm-(Cl,  $\text{CO}_3$ ), AFm-(Cl,  $\text{SO}_4$ ) and that with tetrahedral anion AFm-( $\text{CrO}_4$ ) are given.

An application of Friedel's salt like iodide sensor by voltammetric detection is detailed, it permit us to detect iodide concentration around  $10^{-8}\text{M}$  in aqueous media.

Finally, calcium ferrite study has shown that a solid solution between aluminium and iron exists. However the substitute of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Fe}^{3+}$  gives some structural modifications, which are clearly emphasised by Mössbauer spectrometry and EXAFS.

## Key-words.

AFm phases, Layered double hydroxides, Friedel's salt, Hydrogen bonds, Structural transition, X-ray diffraction, Crystallography, Voltammetry.

## Résumé.

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et l'étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites de calcium hydratés de formule structurale  $[\text{Ca}_2\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]^+ [\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$ , encore appelés « phase AFm » par les cimentiers. Ces composés appartiennent à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et sont formés par l'empilement de feuillets rigides chargés positivement, entre lesquels diverses espèces anioniques peuvent être insérées.

Au cours de cette étude, il a été montré que la transition structurale de la phase AFm-Cl (appelée sel de Friedel), a pour origine une organisation du réseau de liaisons hydrogène. De plus, l'évolution de cette transition en fonction de l'halogénure inséré (Cl, Br ou I) est directement reliée à l'énergie d'hydratation de ceux-ci.

En plus de la structure des composés AFm halogénés, celles des phases suivantes contenant deux anions, AFm-(Cl, Br), AFm-(Cl, CO<sub>3</sub>), AFm-(Cl, SO<sub>4</sub>) et celle contenant les anions tétraédriques, AFm-(CrO<sub>4</sub>) sont données.

Une application du sel de Friedel en tant que détecteur d'iodures en solution par voltampérométrie a été réalisée, elle permet de déceler des concentrations d'iodures de l'ordre de  $10^{-8}\text{M}$ .

Enfin, l'étude des ferrites de calcium a montré qu'une solution solide entre l'aluminium et le fer existe. Cependant la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$  engendre des perturbations structurales, qui ont été mises en évidence par spectrométrie Mössbauer et EXAFS.

## Mots clés.

Phase AFm, hydroxydes doubles lamellaires, sel de Friedel, liaisons hydrogène, transition structurale, Diffraction des rayons X, cristallographie, voltampérométrie.