

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Loïc FRANCKE**
Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

PREPARATION ET CARACTERISATION D'HYDROXY- ET
D'OXYHYDROXYFLUORURES D'ALUMINIUM, DE FER OU DE CHROME.
CORRELATION ENTRE LA COMPOSITION/STRUCTURE, LA STABILITE
THERMIQUE ET LES PROPRIETES ACIDES.

Soutenue le : 16 octobre 2002

Après avis de :

MM. Marc LEBLANC, *Professeur*, Université du Maine (Le Mans-72)
Marco DATURI, *Professeur*, ISMRA (Caen-14)

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Jean ETOURNEAU, *Professeur*, ICMCB (Pessac-33)
Abel ROUSSET, *Professeur*, Université Paul Sabatier (Toulouse-31)
Marc LEBLANC, *Professeur*, Université du Maine (Le Mans-72)
Marco DATURI, *Professeur*, ISMRA (Caen-14)
Patrick MAESTRO, *CRA Rhodia* (Aubervilliers-93)
Alain DEMOURGUES, *Chargé de recherche*, ICMCB (Pessac-33)
Alain TRESSAUD, *Directeur de recherche*, ICMCB (Pessac-33)

***Président
Rapporteur
Examineurs***

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, unité propre du CNRS. J'aimerais exprimer ma reconnaissance à Monsieur Jean Etourneau pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires.

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur Jean Etourneau qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Messieurs Marc Leblanc et Marco Daturi qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les rapporteurs de ce travail, et Messieurs Abel Rousset et Patrick Maestro qui ont accepté d'y porter un regard critique. Messieurs Alain Tressaud et Alain Demourgues ont assuré la direction de ces recherches avec beaucoup d'attention et d'efficacité.

Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et ma profonde estime.

Mes sincères et profonds remerciements à Alain Tressaud d'une part pour la formidable classification de la bibliographie dans son bureau, qui m'a évité de chercher pendant des heures un article que je ne trouvais pas. D'autre part, il devrait être un modèle pour tous les prochains chefs de groupes à venir, toujours soucieux et à l'écoute des petits problèmes professionnels ou personnels de son équipe.

Alain (le D.), je ne sais pas comment te remercier de m'avoir choisi pour ce travail de thèse. Travailler avec quelqu'un d'aussi passionné que toi a vraiment été un plaisir. Et je tiens essentiellement à te dire un grand merci pour une chose..... ta capacité de faire croire aux autres qu'ils ont eu une idée géniale alors que l'idée vient de toi. J'ai passé trois années exceptionnelles avec toi, aussi bien du point de vue scientifique qu'humain.

Merci.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail : le reste du « groupe Fluor », Etienne Durand, notre assistant ingénieur, pour les expériences de fluoration, et que je n'ai pas cessé d'embêter avec sa calvitie précoce. Il est un technicien exceptionnel, râleur de temps en temps c'est vrai, mais il se donne tout entier à son travail qu'il fait avec merveille, merci Etienne, j'ai passé trois années superbes avec toi. Mon ami Ilias Belharouak, qui a travaillé en post-doc sur les oxyhydroxyfluorures de fer, et qui a passé deux années parmi nous et qui m'a bien aidé à houspiller notre bon vieil Etienne. Le surfeur

du groupe, Damien Pauwells qui va connaître dans un an les joies de la rédaction de thèse et Nicolas Viadère à qui je donne mille excuses pour avoir mangé des sandwiches et des spaghetti à la Carbonara devant lui pendant toute cette année alors qu'il était au régime !! Et enfin Hoummad le post-doc du groupe, un chercheur aux idées brillantes (et surtout efficaces !!) et un footballeur de niveau international sans aucun doute !

Dominique Denux pour les mesures thermiques, François Cansell qui m'a fait bénéficier de ses compétences, de son laboratoire et de son temps pour les expériences en fluide super-critique, Alexandre Vimont de l'ISMRA à Caen, qui a étudié tous les échantillons par spectroscopie infrarouge avec Marco Daturi, sans oublier Aline Seigneurin du CRA Rhodia qui a cru en mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à Eric Lebraud et Jean-Pierre Cazorla pour les mesures de diffraction des rayons X, Olivier Isnard pour la diffraction neutronique, Joël Villot pour les mesures de densité et sa bonne humeur journalière et Stéphane Toulin, un bibliothécaire exceptionnel !!

Enfin, et cela me paraît le plus important, je tiens à féliciter tous les étudiants et amis que j'ai rencontré pendant cette période (et bien avant également !...), pour la bonne humeur et le soutien qu'ils entretiennent et surtout les petites soirées et les tâches sur les moquettes. En particulier, Guillaume (alias « Gllm »), Mayalen (alias « Maya »), David (alias « Le Belge »), Hélène (alias « LN »), Laurence (alias « Laulotte »), Christophe (alias « Xto »), Nicolas (alias « Nico »), Vincent (alias « Vincent ») et surtout Séverine (alias « Grenouille ») et Hamid (alias « Abdelhamid »), loin du labo mais toujours près de moi.

Je tiens à remercier et à embrasser mes parents qui ont accusé les coups durs et les joies qui nous sont arrivés... Je n'ai pas vraiment l'occasion de leur dire...merci... Maman pour la tendresse qu'elle porte à ses trois enfants, qui même si je sais je n'ai pas été un fils modèle tous les jours, s'est donnée entière à nous. Elle m'a donné le goût des sciences et je tiens à lui dire un merci infini pour ce don qu'elle a de sourire même quand ça ne va pas. Papa pour ses encouragements de tous les jours, qui même si parfois nous râtons un peu parce que nous sommes aussi têtus l'un que l'autre, est toujours là pour faire face à mes inquiétudes. Derrière ses fourneaux, il cache toute sa tendresse, il est comme un gâteau à la nougatine, il semble un peu dur autour mais en fait il est tout tendre au milieu. Et finalement, je remercie mes frères et sœurs. Sabine, pour qui je sais, ce n'est pas facile tous les jours et qui fait preuve d'un courage exemplaire dans notre société qui est encore assez égoïste pour ne pas voir ses

qualités exemplaires face à une différence qui n'en est pas une. Je ne lui ai certainement pas assez dit à quel point je suis fier d'elle et combien je tiens à elle alors je lui dis aujourd'hui. Et Johann, qui, quoiqu'il en soit, sera toujours plus vieux que moi de cinq minutes. Un jumeau, c'est un deuxième soi, pourtant je sais, je ne lui arriverais jamais à la cheville. Je n'ai pas toujours été un frère exemplaire mais il m'a toujours montré le bon chemin à suivre, entre conseils et confidences. Il fait toujours tout pour faire plaisir aux autres et pense à lui ensuite. Je vous remercie tous, ma petite famille, parce que vous avez toujours été là pour moi et aucun remerciement de ma part ne sera assez grand face au bonheur que vous m'offrez...Et sans oublier ma petite Tara qui nous a quitté un peu trop vite et qui me manque énormément.

Et enfin, un remerciement tendre et passionné pour celle qui donne des couleurs à mes jours. Merci d'avoir supporté mes coups de cafard, toutes les fois où je t'ai laissé toute seule et le ballon de basket sur ton doigt..... Merci d'être là mon Isabelle, pour ton sourire et tout ce que tu me donnes.....

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.	7
 CHAPITRE 1. La liaison chimique et l'acidité intrinsèque dans les hydroxydes, oxyhydroxydes, oxy(hydroxy)fluorures et fluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents : rappels bibliographiques.	13
1. Introduction.	13
2. Les composés hydroxydes et oxyhydroxydes : état des lieux et propriétés.	13
2.1. Introduction.	13
2.2. Hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.	14
2.3. Hydroxydes et oxyhydroxydes de fer.	16
2.4. Hydroxydes et oxyhydroxydes de chrome.	17
2.5. Comparaison des hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium, de fer et de chrome trivalents.	18
3. Les oxydes : état des lieux et caractéristiques.	21
3.1. Le concept acide-base et la liaison chimique dans les oxydes.	21
3.2. Les sesquioxydes d'aluminium Al_2O_3	23
3.3. Les sesquioxydes de fer Fe_2O_3	25
3.4. Les oxydes de chrome Cr_2O_3	26
4. Les composés fluorés : état des lieux et propriétés.	26
4.1. Introduction.	27
4.2. Les diverses variétés du fluorure d'aluminium trivalent : AlF_3	28
4.3. Les diverses variétés du fluorure de fer trivalent : FeF_3	32
4.4. Les diverses variétés du fluorure de chrome trivalent : CrF_3	35

5. Les oxyfluorures.....	36
5.1. Oxyfluorures d'aluminium trivalent.....	36
5.2. L'oxyfluorure de fer trivalent.....	36
5.3. Les oxyfluorures de chrome trivalent.....	37
6. Conclusion.....	39
CHAPITRE 2. Structure et morphologie des hydroxyfluorures de type bronze de tungstène hexagonal à base de chrome, de fer et d'aluminium trivalents.	47
1. Introduction.	47
2. Synthèse des hydroxyfluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents de structure HTB.....	47
2.1. L'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB.....	47
2.2. L'hydroxyfluorure de fer de type HTB.	49
2.3. L'hydroxyfluorure de chrome de type HTB.....	49
2.4. Les hydroxyfluorures mixtes de fer et de chrome de type HTB.	50
3. Caractérisation des hydroxyfluorures.....	50
3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.	50
3.2. Dosage du fluor contenu dans les hydroxyfluorures	54
3.3. Détermination de la nature et de la localisation des groupements hydroxyles dans les hydroxyfluorures de structure HTB par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	56
3.4. Etude de la morphologie des poudres des hydroxyfluorures de structure HTB....	62
4. Discussion.	68
5. Conclusion.....	72

CHAPITRE 3. Structure et morphologie des oxyhydroxyfluorures de type hollandite à base de fer et de chrome trivalents.	77
1. Introduction.	77
2. Synthèse de l’akaganéite et des oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome trivalents de type hollandite.	77
2.1. Préparation de l’akaganéite $\text{FeO}(\text{OH})_x(\text{Cl}, \text{H}_2\text{O})$	77
2.2. L’oxyhydroxyfluorure de fer de structure de type hollandite.	78
2.3. Les oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}(\text{OH}, \text{F})_z \cdot z\text{H}_2\text{O}$	80
3. Caractérisation des oxyhydroxyfluorures.....	81
3.1. Caractérisation structurale.	81
3.1.1. Diffraction des rayons X.....	81
3.1.3. Diffraction de neutrons.....	84
3.2. Etude de la morphologie des poudres des oxyhydroxyfluorures de fer trivalent de structure de type hollandite.	98
3.3. Détermination de la nature des groupements hydroxyles dans les oxyhydroxyfluorures de fer trivalent de type hollandite et l’akaganéite.....	101
4. Discussion.	103
5. Conclusion.....	107
CHAPITRE 4. Acidité de surface et stabilité thermique des hydroxyfluorures et oxyhydroxyfluorures. Influence de la nature des cations et des groupements hydroxyles. ...	111
1. Introduction.	111
2. Etude de la stabilité thermique des hydroxyfluorures (HTB) et des oxyhydroxyfluorures (hollandite).	111

2.1. Influence de l'atmosphère de synthèse sur la stabilité thermique des fluorures de chrome.	111
2.2. Stabilité thermique sous atmosphère de HF anhydre : fluoration de l'hydroxyde de chrome hydraté.	113
2.3. Analyse thermique des hydroxyfluorures (HTB), oxyhydroxyfluorures (hollandite) et de l'akaganéite.	114
3. Etude de l'acidité de surface : protocole expérimental.	119
3.1. Principe de la méthode.	119
3.2. Protocole expérimental.	120
3.3. Résultats expérimentaux.	120
4. Discussion.	123
4.1. Rôle du cation et des groupements hydroxyyles vis-à-vis de la stabilité thermique.	123
4.2. Comparaison de l'hydroxyfluorure de fer de type HTB et de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite : stabilité thermique et acidité.	133
5. Conclusion.	137
CONCLUSION GENERALE.	143

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.

Les propriétés de surface des oxydes ont été largement étudiées, tant sur le plan fondamental que dans le cadre de nombreuses applications. On peut citer :

- dans le domaine de la biologie pour les mécanismes d'interactions de fines particules avec des systèmes organiques ;

- dans le domaine de la géologie où l'on s'intéresse au sein d'une roche « multi-composants » constituée de différents oxydes complexes, aux caractéristiques des joints de grains et de croissance à l'interface ;

- en sciences des matériaux pour les multi-matériaux tels que les dépôts de couches minces métalliques sur les oxydes, des supports de couches de polymères greffées où les phénomènes d'interface régissent les propriétés électroniques ;

- en sciences des matériaux mais du point de vue des propriétés physico-chimiques et mécaniques où l'interface gère les phénomènes de corrosion, de frottement ou encore les propriétés de lubrification ;

- en physico-chimie pour de petites particules d'oxydes en contact avec une solution où les réactions superficielles assurent la stabilité de cette suspension colloïdale ;

- enfin dans le domaine de la chimie où la connaissance des propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques de surface, gouvernées par l'environnement et la nature des cations est souvent déterminante pour des applications en catalyse hétérogène. Dans un grand nombre de réactions organiques, telles que l'alkylation ou l'acylation de groupements aromatiques, la polymérisation ou l'échange d'halogène, les catalyseurs doivent développer des propriétés acides mais aussi une surface spécifique importante et une bonne stabilité thermique. Les zéolites ou l'alumine $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par exemple présentent à la fois des surfaces importantes et un grand nombre de sites acides. Leur utilisation vient aussi de la particularité de l'oxygène qui possède la deuxième plus importante électronégativité et ainsi renforce l'acidité de Lewis autour du cation. Il est important néanmoins de rappeler que certains chlorures (tels que AlCl_3) possèdent aussi une forte acidité et sont utilisés notamment dans les réactions d'alkylation de Friedel et Crafts.

Les propriétés structurales au cœur du matériau vont conditionner ses propriétés de surface. Ainsi, la structure précise du solide mais aussi sa morphologie/texteure sont des paramètres essentiels visant à mieux appréhender les propriétés catalytiques. La configuration électronique du cation et son environnement jouent un rôle crucial dans ces propriétés. La

coordinnence et la symétrie du cation vont bien sûr influencer les propriétés acido-basiques, un environnement tétraédrique engendrant plus d'acidité qu'un site octaédrique comme on le voit dans $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de type spinelle lacunaire [1]. La nature de l'acidité de surface (Lewis ou Brønsted) du catalyseur conditionne son utilisation en catalyse hétérogène. On peut prendre les zéolites comme exemple [2,3]. Ce sont des aluminosilicates avec des quantités variables d'ions Al^{3+} et Si^{4+} en site tétraédrique contenant en plus d'autres cations métalliques et des molécules d'eau. Les zéolites peuvent se comporter comme des acides de Brønsted si des protons remplacent les cations mobiles par lavage acide. Si on chauffe ensuite la zéolite, les sites de Brønsted sont éliminés et les sites Al^{3+} se comportent comme des acides de Lewis.

L'incorporation d'un anion plus électronégatif tel que le fluor doit augmenter l'activité du catalyseur en améliorant ses propriétés acides [4]. Il permet en effet de renforcer d'une part l'acidité de Lewis en polarisant plus fortement la liaison M-F et par conséquent en augmentant la densité de charge sur les sites de Lewis ; d'autre part, par effet antagoniste, cette liaison M-F à caractère ionique va accroître la covalence des liaisons M-O(H) environnantes et rendre ainsi le proton H^+ plus labile et donc créer de l'acidité de Brønsted.

Dans le cas des fluorures et des hydroxyfluorures, de nombreuses phases ont été préparées, contenant essentiellement de l'aluminium, du fer ou du chrome trivalent.

Un grand nombre d'articles et d'ouvrages relatifs à ces composés et à leurs applications en catalyse hétérogène concernent essentiellement l'identification des processus mis en jeu lors des réactions de surface. Toutefois, on ne trouve pas ou peu de travaux relatant l'origine de la force et de la nature de l'acidité de surface dans ces composés. De plus la compétition entre fluoration et hydroxylation n'a pas été développée ainsi que son influence sur les caractéristiques acido-basiques. Une approche « chimie du solide » devrait permettre de finaliser ces résultats.

Nos recherches se sont orientées vers l'étude d'hydroxyfluorures et de nouveaux oxyhydroxyfluorures à structures ouvertes qui vont développer de la porosité. Les propriétés, fonctions de la composition chimique et de la structure cristalline, ont donc été évaluées. La formation de liaisons M-OH et M-F dans ces composés nous a également dirigés vers l'étude de la stabilité thermique de ces structures ouvertes selon la nature et la localisation des groupements hydroxyles mais également la composition chimique des hydroxy- et oxyhydroxyfluorures. L'évaluation de cette stabilité et les corrélations structure-tenue en

température sont essentielles pour mieux appréhender ces propriétés de surface.

Afin de mieux comprendre l'intérêt que représentent les fluorures minéraux et des oxyhydroxyfluorures en catalyse hétérogène, des rappels bibliographiques ont été proposés dans un premier temps sur la liaison chimique et l'acidité intrinsèque dans les hydroxydes, oxyhydroxydes, oxyhydroxyfluorures et fluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents.

Il s'agira ensuite de préparer et de déterminer la composition et la structure d'hydroxyfluorures d'aluminium, de fer et de chrome de structure de type bronze de tungstène hexagonal (HTB) selon différentes voies de synthèse. Nous discuterons alors de l'influence du mode de synthèse et de la nature des cations sur la compétition entre l'hydroxylation et la fluoration des structures de types bronze de tungstène hexagonal. Par la suite, nous présenterons la préparation et la caractérisation de nouveaux oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome à structure ouverte de type hollandite. Des études par diffraction neutronique couplées à une analyse par spectroscopie infrarouge permettront de les comparer aux hydroxyfluorures de type HTB. Finalement les propriétés acido-basiques et de stabilité thermique seront évaluées et corrélées à la composition et à la structure des matériaux.

Références bibliographiques de l'introduction générale :

- [1] O. Boese, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S Unger, *7th Eur. Conf. On Appl. of Surf. And Interf. Anal. (ECASIA 97)*, Goetegorg, Sweden, june 16-20 (1997) 189.
- [2] J.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 555.
- [3] J.A. Rabo, G.J. Gadjia, *Catal. Rev.* **31** (1989-1990) 385.
- [4] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **27(4)** (1985) 539.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1 : La liaison chimique et l'acidité intrinsèque dans les hydroxydes, oxyhydroxydes, oxyfluorures et fluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents.

CHAPITRE 1. La liaison chimique et l'acidité intrinsèque dans les hydroxydes, oxyhydroxydes, oxy(hydroxy)fluorures et fluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents : rappels bibliographiques.

1. Introduction.

L'acido-basicité d'un solide constitue un paramètre important permettant à la fois d'expliquer la réactivité de surface mais aussi la cohésion du solide. Il faut néanmoins distinguer le caractère fort/faible d'un acide/base de son caractère dur/mou.

La force intrinsèque d'un acide ou d'une base relève de la valeur d'une constante d'équilibre de réaction. Le caractère dur ou mou se rapporte à la stabilité des interactions entre les acides et les bases, liées à l'électronégativité des ions qui induisent une certaine covalence des liaisons. Il s'agit dans tous les cas de notions relatives. Ainsi, une base forte et molle (expl : SO_3^{2-}) peut déplacer une base dure et faible (F^-).

Au niveau des forces des bases : $\text{O}^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{F}^-$.

Au niveau de la dureté des bases : $\text{F}^- > \text{O}^{2-} \gg \text{OH}^-$

Au niveau de la dureté des acides : $\text{Al}^{3+} \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$

Ainsi, autour d'un même cation, la présence de différents anions tels que O^{2-} , OH^- ou F^- vont induire des variations de l'acido-basicité. Le choix des centres cationiques et anioniques va donc avoir une influence sur les caractéristiques structurales mais également la réactivité de surface des composés. Nous avons référencé dans ce chapitre les différents hydroxydes, oxyhydroxydes, oxydes, fluorures et oxyfluorures décrits dans la littérature et commenté leurs propriétés de surface afin d'introduire l'utilisation du fluor pour améliorer les propriétés acides.

2. Les composés hydroxydes et oxyhydroxydes : état des lieux et propriétés.

2.1. Introduction.

Des hydroxydes de cations trivalents peuvent être obtenus par addition de bases sur des complexes cationiques suivie ou non d'une réaction de thermohydrolyse. Pour un même élément, ces deux voies conduisent à des phases de structures différentes et les aspects

thermodynamiques mais aussi cinétiques doivent être pris en compte. Les hydroxydes obtenus sont le plus souvent des phases métastables qui évoluent vers des oxyhydroxydes plus stables thermodynamiquement. Dans ce paragraphe, nous décrirons les voies de synthèse ainsi que les structures de ces composés et sur les bases des résultats de la littérature, nous tenterons de corréler l'acidité avec les données cristallographiques.

2.2. Hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.

La stabilité des molécules d'eau autour de l'aluminium (Tableau 1.1) est intermédiaire entre celle rencontrée dans le cas du chrome et de celui du fer trivalent et permet de rendre compte de la stabilité de l'eau autour de Al^{3+} .

Cation M^{3+}	$-\Delta\text{H}$ Energie d'hydratation à 25°C ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [1]	Constante de vitesse d'échange des molécules d'eau (s^{-1}) [1]
Al^{3+}	4700	1
Fe^{3+}	4450	10^2
Cr^{3+}	4620	$3\cdot 10^{-6}$

Tableau 1.1 Enthalpies d'hydratation et constantes de vitesse d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'aluminium, du fer et du chrome [2].

L'addition de base à une solution de nitrate ou de chlorure d'aluminium aboutit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium, la bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cet hydroxyde présente une structure lamellaire formée d'une succession de plans d'octaèdres AlO_6 dans lesquels les ions Al^{3+} sont réunis entre eux au sein des feuillettes par des doubles ponts hydroxo (Figure 1.1 a). Chaque octaèdre est lié à trois autres par trois de ses arêtes. La gibbsite (Figure 1.1 b) et la bayérite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ont toutes les deux un arrangement structural à caractère bidimensionnel qui consiste en une succession de couches d'octaèdres séparés par des liaisons hydrogène. La structure de la bayérite peut se déduire de celle de la gibbsite par une rotation alternée des feuillettes autour d'un axe C_6 suivant c [3] puisque ces deux variétés présentent une symétrie hexagonale. Mais ces hydroxydes d'aluminium trivalent sont peu stables. Par exemple, le traitement thermique de la gibbsite aboutit à la formation d'alumine de type γ en passant par la boehmite en phase intermédiaire.

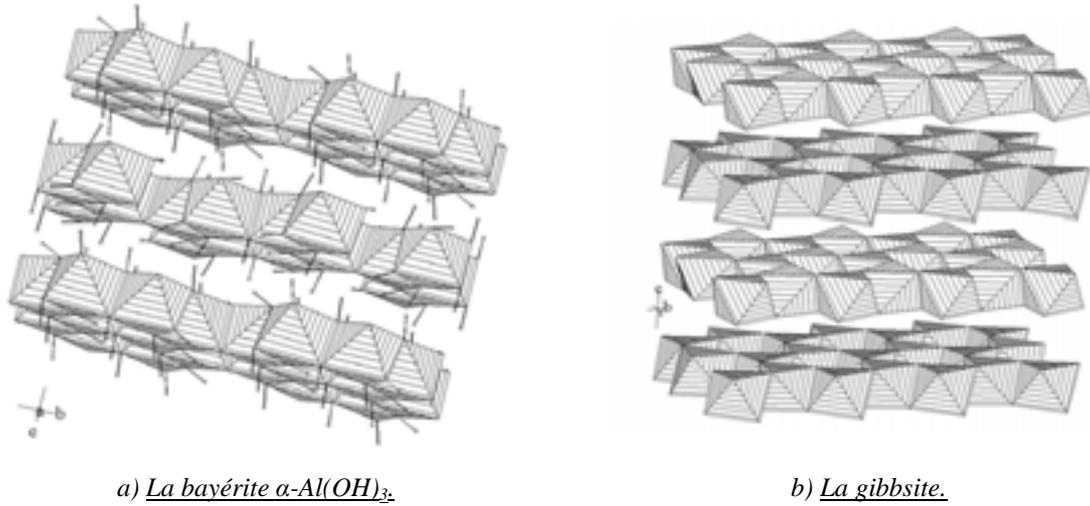


Figure 1.1 Représentation des structures de la bayérite $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ et de la gibbsite.

L'oxyhydroxyde $\gamma\text{-AlOOH}$ (la boehmite), consiste en une succession de doubles couches d'octaèdres (Figure 1.2 a). Ces doubles couches sont séparées entre elles par des liaisons hydrogène qui amènent la boehmite à présenter des plans de clivage [4]. Au sein de ces doubles couches, chaque octaèdre partage trois arêtes mais deux atomes d'oxygène sont communs à quatre octaèdres. Il y a une succession de couches de groupements hydroxyles et d'anions O^{2-} .

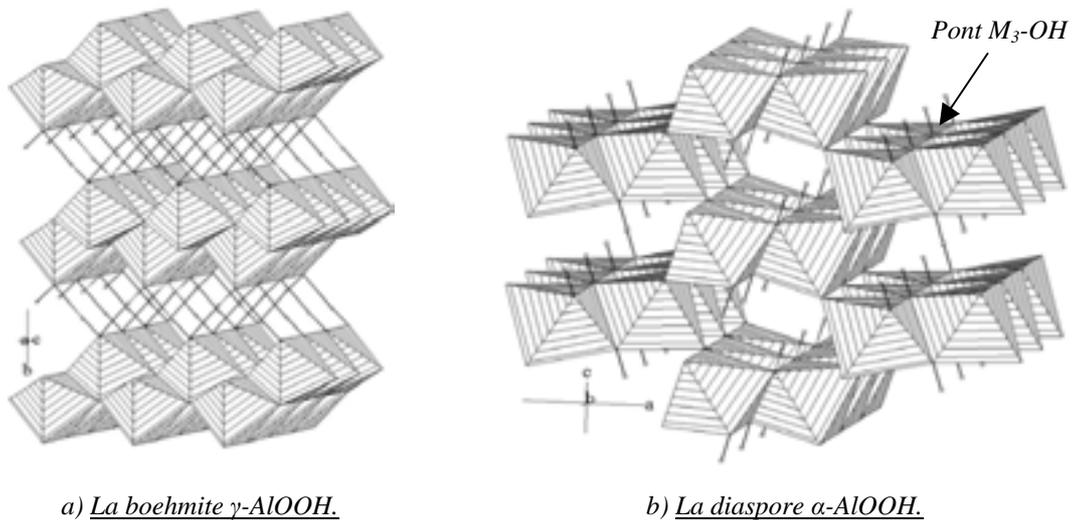


Figure 1.2 Représentation des structures de la boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$ et du diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$.

La diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$ diffère de la boehmite par l'arrangement structural des atomes d'oxygène (Figure 1.2 b). Il ne s'agit plus ici d'une structure présentant un caractère

bidimensionnel mais tridimensionnel. Les octaèdres AlO_6 liés par leurs arêtes forment des dimères Al_2O_{10} groupés par les arêtes pour donner naissance à des chaînes doubles. Ces chaînes sont liées entre elles par les sommets des octaèdres selon un réseau orthorhombique, formant ainsi une structure à canaux. Cette différence d'arrangement des atomes d'oxygène et des groupes hydroxyles au sein du réseau cristallin confère à la diaspore et à la boehmite des comportements différents vis-à-vis de la déshydratation. Un traitement thermique sur la diaspore abouti à l'alumine α , de type corindon, tandis que l'alumine γ , de type spinelle, est obtenue à partir de la boehmite.

2.3. Hydroxydes et oxyhydroxydes de fer.

L'hydroxyde de fer(III) n'existe pas. Dans le cas du fer trivalent, les molécules d'eau sont très labiles, ce qui permet d'obtenir spontanément par thermohydrolyse d'une solution aqueuse d'ions ferriques les variétés oxyhydroxydes. La goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$ isostructurale de la diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$, et l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$, sont obtenues selon des conditions expérimentales différentes. Les oxyhydroxydes de fer(III) α et β sont tous les deux constitués d'enchaînement d'octaèdres distordus (Figure 1.3) liés deux à deux par leurs arêtes, constituant des feuillets et forment ainsi des canaux dont la taille dépend du mode de connexion des octaèdres par les sommets. Cette différence de connexion permet à la forme β (Figure 1.4) de posséder des canaux de taille beaucoup plus importante renfermant une quantité variable d'ions chlorures [5,6], pouvant être échangés par d'autres ions [7,8,9].

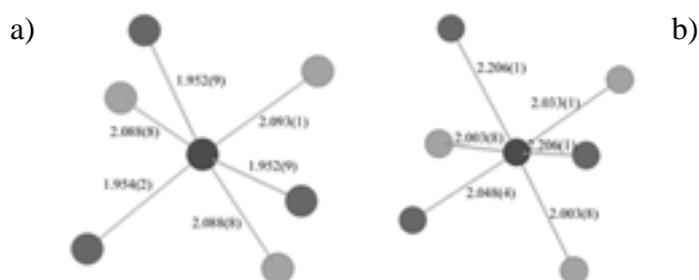


Figure 1.3 Distorsion des octaèdres dans la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (a) et dans l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ (b).

Plus couramment, la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, de structure dérivant de la boehmite, peut être simplement obtenue par oxydation d'ions ferreux en solution [10,11,12]. Dans cette

variété chaque atome de fer est situé au sein d'un octaèdre distordu d'atomes d'oxygène. A la différence de la boehmite, les atomes d'hydrogène ne sont pas localisés.

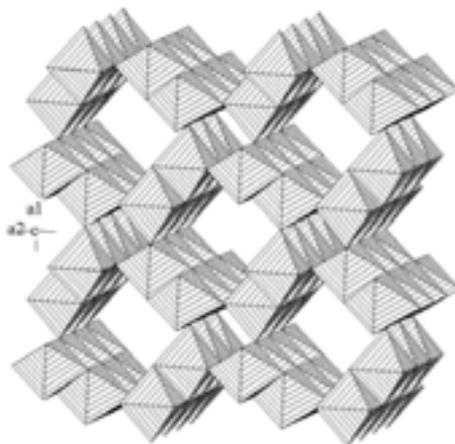


Figure 1.4 Représentation de la structure de l'akaganéité β -FeOOH.

Contrairement aux deux autres variétés α et β qui possèdent des structures tridimensionnelles, la variété γ -FeOOH cristallise en une structure à couches du fait de la réaction topotactique mise en jeu lors de sa formation [13].

Enfin, l'oxyhydroxyde de fer peut être obtenu sous hautes pressions dans sa variété ε -FeOOH qui présente la même structure de type rutile distordu que β -CrOOH.

2.4. Hydroxydes et oxyhydroxydes de chrome.

Les complexes aquo et les polycations du chrome (III) présentent une certaine inertie chimique qui ne permet pas la formation spontanée d'un hydroxyde par addition de base comme la bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$, mais l'obtention d'hydroxydes hydratés mal cristallisés à cause de la faible labilité des molécules d'eau vis-à-vis du chrome trivalent (Tableau 1.1). Ces hydroxydes se transforment rapidement par thermohydrolyse à basse température en oxyhydroxyde puis en oxyde plus ou moins hydraté par un mécanisme d'oxolation. Ces composés sont le plus souvent amorphes ou très mal cristallisés [14,15,16].

Le chauffage entre 50°C et 100°C permet de réaliser une hydrolyse homogène. Dans ces conditions, la vitesse de formation du précurseur hydrolysé $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est faible et permet de

$\chi_{OH^-}=2.68$). Ces différences expliquent le domaine de précipitation de l'hydroxyde de fer(III) à un pH très acide (pH=2) tandis que la précipitation des hydroxydes d'aluminium et de chrome trivalent a lieu pour des pH plus élevés ($5 < \text{pH} < 12$ dans le cas de Al^{III} et $6 < \text{pH} < 12$ pour le Cr^{III}) [19]. Fe^{3+} est le plus électronégatif des trois cations, donc celui qui présente le caractère acide le plus marqué, ce qui explique le domaine acide de précipitation de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dans le cas de l'aluminium ou du chrome, le caractère acide est moins marqué et une plus forte concentration en solution des ions hydroxydes OH^- est nécessaire à la précipitation des hydroxydes d'aluminium et de chrome.

Ions	Configuration électronique	Rayon ionique (Å)	$-\Delta H$ (kJ/mol à 25°C)	k (s ⁻¹)	χ (Allred Rochow)
Al^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6$	0.530	4700	1	1.47
Cr^{3+}	$3d^3$	0.615	4620	$3 \cdot 10^{-6}$	1.59
Fe^{3+}	$3d^5$	0.645	4450	10^2	1.72

Tableau 1.2 Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation, constantes d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination et électronégativité des cations métalliques [2].

Si on prend en compte l'aspect thermodynamique, les énergies d'hydratation du chrome, du fer et de l'aluminium trivalents sont comparables (Tableau 1.2). Mais d'un point de vue cinétique une nette différence est observée, expliquant la grande stabilité des complexes aquo du chrome trivalent $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ ($k=10^{-6}\text{s}^{-1}$), par rapport à ceux de l'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ ($k=1\text{s}^{-1}$), ou du fer $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ ($k=10^{+2}\text{s}^{-1}$) [1]. Ainsi la labilité très différente de l'eau de coordination de ces trois éléments entraîne des cinétiques d'olation très variables.

Les ponts $\text{M}_3\text{-OH}$ (Figure 1.2-b), présents dans les structures de types $\alpha\text{-MOOH}$ développent une acidité de Brønsted intrinsèque. Les variétés $\alpha\text{-MOOH}$ d'aluminium et de fer trivalents présentent des différences qui se manifestent en premier lieu au niveau des longueurs des liaisons (Tableau 1.3). Le cation Al^{3+} , de petite taille, polarise plus fortement l'oxygène du pont $\text{M}_3\text{-OH}$ dans la variété α de l'oxyhydroxyde. La liaison autour de l'hydroxyle dans les ponts $\text{Al}_3\text{-OH}$ revêt un caractère plus polaire et le proton devrait être par conséquent plus labile. L'acidité autour de l'aluminium devrait donc apparaître plus

importante. Les configurations électroniques $3d^5$ de Fe^{3+} et $3d^3$ de Cr^{3+} , en revanche, engagent des liaisons plus covalentes et le rôle du champ cristallin doit être pris en compte.

L'acidité intrinsèque des ponts hydroxo M_3-OH d'aluminium, de chrome et de fer trivalents a été récemment évaluée par des calculs ab-initio de structure électronique [20]. Ces calculs montrent que contrairement aux prédictions, les ponts hydroxo Fe_3-OH et Al_3-OH développent à peu près la même acidité de Brønsted intrinsèque, tandis que les ponts Cr_3-OH sont, de façon significative, bien plus acides. A notre connaissance, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des mesures d'acidité (spectre FTIR) qui nous auraient permis de conclure et ceci probablement en raison des problèmes de stabilité thermique des produits.

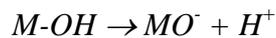
Liaisons	$\alpha-AlOOH$ [21]	$\alpha-FeOOH$ [22]
M-O	1.858(5)	1.952(9)
M-O	1.851(5)	1.955(3)
M-O	1.851(5)	1.954(3)
M-OH	1.883(2)	2.106(7)
M-OH	1.792(5)	1.886(4)
M-OH	1.792(5)	1.766(6)

Tableau 1.3 Distances inter-atomiques dans les oxyhydroxydes d'aluminium et de fer trivalents.

2.5.2. Influence des groupements hydroxyles sur l'acidité de surface.

Du fait de sa grande électronégativité, l'oxygène apporte aux sites cationiques du solide une acidité propre au sens de Lewis. Mais dans le contexte des réactions de surface, les groupements OH^- vont influencer sur cette acidité, que ce soit dans le cas des hydroxydes ou dans celui des oxyhydroxydes. Lors de l'adsorption d'un proton sur un site basique de surface, le sens du transfert de charge est inversé par rapport à un oxygène. Or l'importance du transfert électronique en surface entre le substrat et l'adsorbat caractérise la force de l'acidité et de la basicité au sens de Lewis ; la présence de groupements hydroxyles a donc une influence importante sur cette acidité de surface. Les groupements OH^- modifient l'acidité de surface en apportant de l'acidité au sens de Brønsted. Le contact du matériau avec l'air ambiant crée la formation d'une couche d'oxyde et de plusieurs couches d'hydratation. Il y a formation de

groupement hydroxyles en surface qui créent des interactions fortes avec les cations et les atomes d'oxygène de surface. Au niveau des groupements hydroxyles, la surface ne présente plus un caractère acido-basique au sens de Lewis mais peut alors capter ou céder des protons et donc présente des sites soit acides soit basiques au sens de Brønsted. Ainsi pour chaque cation, il est important de connaître à la surface la concentration en espèces chargées négativement (basiques) et chargées positivement (acides). Les réactions mises en jeu à la surface du matériau et qui vont permettre de définir le point de charge nulle (PCN), pour lequel $[MO^-]=[MOH_2^+]$, sont :



Le pH de la solution en contact avec la surface, qui correspond au point de charge nulle, nous renseigne sur l'acido-basité de surface. Une valeur de PCN élevée indique une forte basicité de surface tandis qu'un PCN proche de zéro révèle une forte acidité.

3. Les oxydes : état des lieux et caractéristiques.

3.1. Le concept acide-base et la liaison chimique dans les oxydes.

Les oxydes sont depuis longtemps utilisés dans l'industrie, essentiellement pour leurs caractéristiques principales que sont leur excellente tenue mécanique ou encore leurs bonnes stabilités thermique et chimique. Une des particularités des oxydes est de développer une forte acido-basité de surface. Plusieurs modèles phénoménologiques ont été mis en avant [23] pour relier l'acidité des composés aux caractéristiques des cations et anions mis en jeu. Ces modèles font pour la plupart appel aux paramètres suivants : la charge formelle du cation, son rayon ionique et son électronégativité, la charge effective de l'oxygène ainsi que la coordinence des sites de surface. L'acido-basité de surface peut être évaluée par le potentiel de surface qui prend en compte la charge et la coordinence de ces sites. Parks [24] a montré qu'il existait dans les oxydes une corrélation entre le PCN, la charge Q_M du cation et son rayon ionique r_M . Il a énoncé que les oxydes qui ont une charge formelle élevée sont les plus acides. Les oxydes M_2O_3 dont le cation a une charge formelle +3 et dont les valeurs de PCN sont relativement élevées $6.5 < PCN < 10.4$, présentent un caractère plus acide que les oxydes MO ($8.5 < PCN < 12.5$) ou de type M_2O ($PCN > 11.5$). Néanmoins, dans ce cas, pour une même

charge Q_M , Parks [24] a montré que la valeur du PCN augmentait avec la taille du cation, l'acidité de l'oxyde étant plus marquée pour les cations de petite taille.

Un autre paramètre permettant de quantifier l'acidité des oxydes est l'électronégativité (χ) et si l'on s'appuie sur la définition donnée par Lewis, l'acidité doit être d'autant plus élevée que l'électronégativité du cation est importante. Il faut considérer l'électronégativité χ_M de l'atome ionisé tel qu'il se présente dans l'oxyde. Cette valeur de l'électronégativité a été reliée en première approximation à celle de l'atome neutre χ_{M_0} par Tanaka et Ozaki [25] et est donnée par la relation :

$$\chi_M = \chi_{M_0}(1 + 2aQ_M)$$

avec $a = (3I_1 - I_2)/(I_2 - I_1)$, I_1 et I_2 1^{er} et 2^{nd} potentiels d'ionisation respectivement.

On observe en général une bonne corrélation entre le PCN des oxydes et l'électronégativité de leur cation. L'oxygène présente la deuxième plus grande électronégativité de tous les éléments du tableau périodique, ce qui lui ouvre un large panel de propriétés acido-basiques selon le cation mis en jeu. Duffy [26] a notamment mis en évidence la relation empirique entre la polarisabilité de l'oxygène et l'électronégativité des cations. Il en déduit ainsi une variation de l'électronégativité de l'oxygène dans cette série d'oxydes. Il met en avant la décroissance, d'une façon générale, de polarisation de l'oxygène [27] quand l'électronégativité du métal augmente, ceci se traduit par une augmentation de la covalence. Les valeurs d'électronégativité et de dureté (inverse de la polarisabilité) pour différents sesquioxides que nous avons reportées dans le tableau 1.4 montrent que cette loi n'est pas réellement vérifiée.

Oxydes	$\Delta \chi$	χ_M	χ_O	Différence d'énergie d'ionisation $I_4 - I_3 \propto$ dureté η (eV)
Al_2O_3	1.9	1.5	3.3	91.54
Cr_2O_3	1.6	1.4	3.0	18.17
Fe_2O_3	1.4	1.8	3.2	24.18

Tableau 1.4 Données relatives à l'électronégativité des oxydes M_2O_3 , d'après [26] et dureté absolue, d'après [28].

Duffy a montré [29] que l'électronégativité de l'oxygène varie largement selon la nature du cation mis en jeu et que la covalence de la liaison semble bien plus liée à la valeur de l'électronégativité de l'oxygène qu'à la différence d'électronégativité ($\chi_O - \chi_M$). Par contre, en ce qui concerne l'acido-basicité, il semble que cette notion soit plutôt liée à l'électronégativité du métal.

3.2. Les sesquioxydes d'aluminium Al_2O_3 .

3.2.1. Les variétés structurales.

La variété naturelle de l'oxyde d'aluminium est le corindon $\alpha-Al_2O_3$ (Figure 1.6 a). Il peut être formé à haute température ($>1200^\circ C$) à partir de la boehmite ou de la gibbsite. Le corindon présente une structure très dense avec une très faible surface spécifique.

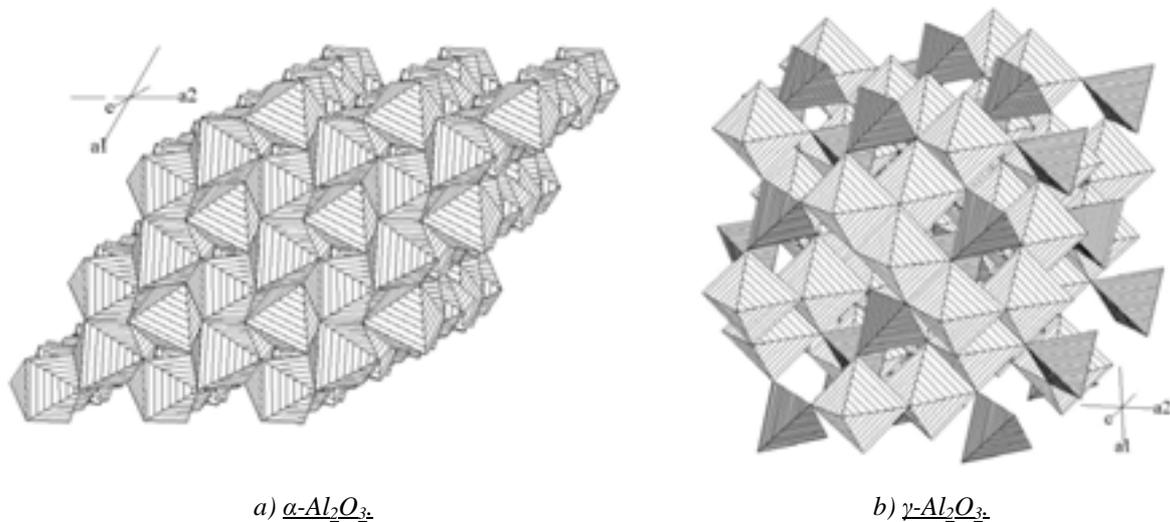


Figure 1.6 Représentation de la structure de type corindon $\alpha-Al_2O_3$ d'après [30] et spinelle $\gamma-Al_2O_3$ [31]

D'autres variétés beaucoup moins denses, dont la plus stable est la variété $\gamma-Al_2O_3$ (Figure 1.6 b), de type spinelle beaucoup plus poreuse et réactive, peuvent être préparées par traitement thermique de $Al(OH)_3$ ou $AlOOH$. A plus haute température, elles aboutissent irréversiblement au corindon $\alpha-Al_2O_3$.

La déshydratation de la diaspore α -AlOOH conduit directement à la formation du corindon α -Al₂O₃ dans lequel les atomes d'oxygène occupent un réseau h.c.p. identique. La déshydratation de la boehmite n'aboutit pas directement à γ -Al₂O₃ mais passe par la formation d'un grand nombre de phases intermédiaires dont le nombre précis et les types de structure ne sont pas encore tout à fait déterminés [32]. Plusieurs auteurs [33,34] ont mis en évidence les séquences de phases suivantes décrites dans la figure 1.7.

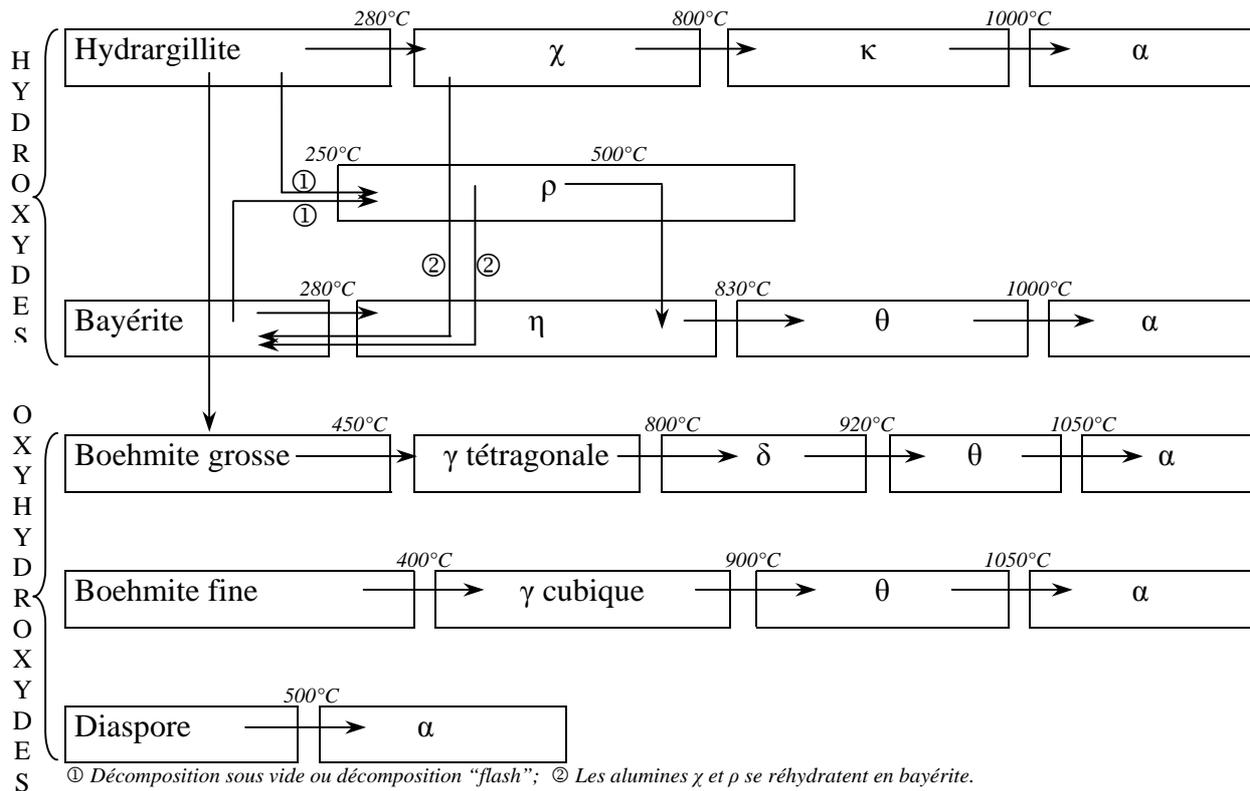


Figure 1.7 Filiation des alumines de transition.

En fait, il semble que toutes ces variétés intermédiaires présentent différents ordres des atomes d'aluminium et dérivent du réseau de type spinelle (γ -Al₂O₃) où l'aluminium occupe des sites tétraédriques et octaédriques (lacunes dans les sites octaédriques). L'oxyde d'aluminium présente donc principalement deux formes stables α et γ . Dans la structure de type corindon, les anions O²⁻ forment un réseau h.c.p. dans lequel Al³⁺ occupe les deux tiers des sites octaédriques alors que dans le réseau spinelle, les atomes d'oxygène occupent un réseau c.f.c.

3.2.2. Alumine et acidité de surface.

La surface des oxydes d'aluminium est caractérisée par des liaisons entre les ions Al^{3+} et O^{2-} et par la présence de groupements hydroxyles OH^- , sauf dans le cas d'un traitement thermique à haute température [35]. Les groupements OH^- de surface sont formés par la dissociation des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'oxyde. Ces groupements hydroxyles de surface vont influencer sur les propriétés acido-basiques de surface de l'oxyde. En effet, selon leur environnement, les groupes hydroxyles peuvent acquérir un caractère donneur ou accepteur d'électrons [36,37], comme dans le cas des hydroxydes et oxyhydroxydes.

Les variétés $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont largement utilisées en synthèse organique pour leurs propriétés catalytiques. En effet du point de vue de la catalyse, ces deux alumines possèdent une faible acidité de Brønsted provenant de groupement hydroxyles isolés en surface et une déshydroxylation partielle fait apparaître une forte acidité de Lewis au niveau des sites Al^{3+} [35]. L'acidité de surface de l'alumine a largement été étudiée, notamment par spectrométrie FTIR en utilisant l'adsorption de molécules sondes [38,39].

Des modèles d'acidité de surface ont été proposés par Peri [40,41,42] pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et par Knözinger [43] pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces modèles s'appuient sur la densité de charge locale qui dépend de l'environnement des groupements hydroxyles. Ils montrent notamment comment la réaction de déshydroxylation d'un site fort de Lewis à proximité d'un groupement OH^- permet d'augmenter son acidité par effet inductif. Ces modèles ont été repris plus récemment par Raybaud et al [44].

3.3. Les sesquioxydes de fer Fe_2O_3 .

3.3.1. Variétés structurales

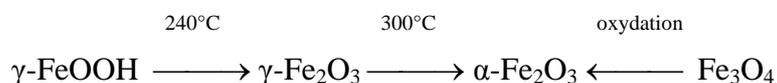
Il existe cinq formes principales de l'oxyde de fer trivalent Fe_2O_3 mais nous n'en recensons que trois.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Structure de type corindon. Elle est préparé par l'hydrolyse du chlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à haute température ou par le traitement thermique de la variété $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$: D'après Wells [6], deux phases solides différentes ont été décrites sous le

nom β -Fe₂O₃. L'une est de symétrie quadratique, obtenue par la déshydratation de β -FeOOH et l'autre de structure de type bixbyite.

γ -Fe₂O₃ : La maille unitaire est de type spinelle comme pour l'aluminium. Cette variété est préparée par dégradation thermique de γ -FeOOH ou oxydation de Fe₃O₄ :



3.3.2. L'acidité dans les oxydes de fer trivalent.

α -Fe₂O₃ est connu pour présenter à la fois des sites de Brønsted acides et des sites de Brønsted basiques [45,46]. Les sites basiques sont relativement plus nombreux que les sites acides [47]. Néanmoins, Mohamed et Abu-Zied [48] ont montré la présence de sites acides de Lewis par adsorption de pyridine. La pyridine s'adsorbe sur les sites acides de Lewis et de Brønsted et plus le site est acide, plus la bande caractéristique de la pyridine adsorbée est déplacée vers les nombres d'onde élevés. L'acidité de surface des oxydes de fer est modifiée par la présence importante de groupements hydroxyles à la surface de l'oxyde.

3.4. Les oxydes de chrome Cr₂O₃.

Il existe une seule variété de l'oxyde de chrome Cr₂O₃. Elle est isostructurale avec le corindon et peut facilement être obtenue à partir de son hydrate chauffé à 900°C-1000°C.

Ma et al. [49,50] ont étudié l'acidité de surface de l'oxyde de chrome par adsorption d'ammoniaque sur des couches de passivation de monocristaux de chrome métallique. Ils ont montré que les sites acides de Lewis ne sont pas directement accessibles à la surface de l'oxyde parce que celle-ci est recouverte par une couche d'hydroxyde. Ces groupements OH⁻ peuvent générer, comme dans les composés à base d'aluminium et de fer, des sites acides de Brønsted et modifier l'acidité de surface de l'oxyde. Cependant, lorsque les groupements hydroxyles de surface sont éliminés, la surface de l'oxyde est uniquement composée de sites acides de Lewis.

4. Les composés fluorés : état des lieux et propriétés.

4.1. Introduction.

Comme nous venons de le voir, du fait de la forte électronégativité de l'oxygène, les oxydes présentent la particularité de développer une acidité de surface importante, notamment dans le cas de l'oxyde d'aluminium γ -Al₂O₃. Mais la présence de groupements hydroxyles en surface, qui vont réduire le caractère acide, a amené un certain nombre de groupes à s'intéresser à la fluoration de cet oxyde pour renforcer son acidité. Saniger et al.[51] expliquent que d'un point de vue général les anions F⁻ interagissent avec les groupements hydroxyles et se substituent partiellement. Par ce processus, les groupements OH⁻ de surface qui subsistent se retrouvent entourés d'atomes de fluor qui créent un effet inductif sur l'hydroxyle du fait de leur forte électronégativité. Cet effet a pour conséquence la polarisation de la liaison O-H ce qui augmente ainsi son acidité intrinsèque. Scokart et Rouxhet [52] montrent que la fluoration de surface conduit à une substitution par les ions F⁻ des groupements OH⁻ qui présentent le caractère le moins acide ce qui augmente l'acidité des groupements hydroxyles restés en surface. De même que dans le cas de l'aluminium, l'activation de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ par fluoration de surface a été largement étudiée afin de renforcer son acidité [53,54,55,56,57,58,59]. Adamczyk et al. [60] ont montré que la fluoration de l'oxyde de chrome améliore l'acidité de surface par substitution de l'oxygène par le fluor à la surface. D'autre part, le fait d'ajouter du fluor en surface permet non seulement de modifier l'acidité de surface, mais aussi la nature cristalline du fluorure supporté par l'oxyde, ce qui influe sur le caractère acido-basique. Dans le cas des alumines imprégnées, jusqu'en 1965, seule la variété α -AlF₃ avait été observée en surface. Mais en 1965, Christoph et Teufer [61] revendiquent dans un brevet que d'un point de vue catalytique un dépôt de β -AlF₃ sur de l'alumine est plus actif que celui de α -AlF₃. En partant de cette observation Reitsman et Boelhouver [62] ont montré que cette amélioration des propriétés de catalyseur était due à une plus grande acidité intrinsèque créée par la formation de β -AlF₃ à la surface de l'alumine fluorée.

Puisqu'en raison de sa forte électronégativité, le fluor permet l'amélioration de l'acidité intrinsèque d'oxydes soit par échange OH⁻/F⁻, soit par substitution O²⁻/F⁻, soit par la modification des caractéristiques structurales de surface, il nous a paru important de faire le point sur les résultats obtenus sur les fluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents décrits dans la littérature. Il faut noter que dans les études qui seront présentées ci-après, la

présence et la nature des groupements hydroxyles n'ont pas été réellement discutées et les auteurs annoncent une formulation MF₃.

4.2. Les diverses variétés du fluorure d'aluminium trivalent : AlF₃.

4.2.1. Variétés structurales.

Le fluorure d'aluminium trivalent peut adopter différentes structures cristallines (Tableau 1.5). Toutes ces structures sont formées d'octaèdres liés par leurs sommets (Figure 1.8).

La forme stable de AlF₃ cristallise dans la symétrie rhomboédrique [63] comme α-FeF₃ de type ReO₃ distordu [64,65,66] avec un empilement anionique c.f.c. selon la direction [111], un anion sur quatre faisant défaut. La phase β -AlF₃ présente une structure plus ouverte de type HTB [67]. Comme la phase α, elle sera largement décrite dans le paragraphe suivant relatif aux phases FeF₃. Bentrup [68] ainsi que Herron et Farneth [69] ont préparé des structures plus complexes dérivant de la structure de type HTB.

Phase	Type structural	T _{trans} ^c (°C)	Ref.
η-AlF ₃	Pyrochlore	450	[70]
β-AlF ₃	HTB ^a	660	[67]
θ-AlF ₃	Dérive du pyrochlore	610	[68]
κ-AlF ₃	TTB ^b	640	[71]
α-AlF ₃	ReO ₃ distordu	---	

^aHTB = Bronze de tungstène hexagonal, ^bTTB = Bronze de tungstène quadratique.

^cT_{trans} = température de transition en variété α.

Tableau 1.5 Evolution thermique des variétés structurales des phases AlF₃, d'après [72].

Les phases η, β, θ et κ sont des phases métastables mais aucune d'entre elles ne peut être obtenue à partir des autres (Figure 1.9). Par contre toutes se transforment autour de 450°C-650°C en la forme la plus stable α (Tableau 1.5). Enfin, les analyses thermogravimétriques ont montré dans ces variétés l'absence de groupements hydroxyles substituant les ions fluorures.

Les variétés κ - et θ - AlF_3 présentent des analogies avec les variétés HTB (Figure 1.11-b) et pyrochlore respectivement (Figure 1.11-a). La phase η - AlF_3 , de type pyrochlore, peut être décrite comme une phase intermédiaire de la variété HTB. Elle a la même microporosité définie par des canaux adjacents reliés les uns aux autres par les sommets et sera décrite dans le paragraphe suivant concernant les composés à base de fer. Mais contrairement à la variété HTB qui présente des canaux dirigés selon l'axe c , les sommets des octaèdres ne sont pas reliés de la même manière, ce qui produit une ondulation de ces canaux le long des plans ab et introduit des tunnels dans les trois directions de l'espace. La densité de la forme η est inférieure à celles de β - AlF_3 et de α - AlF_3 .

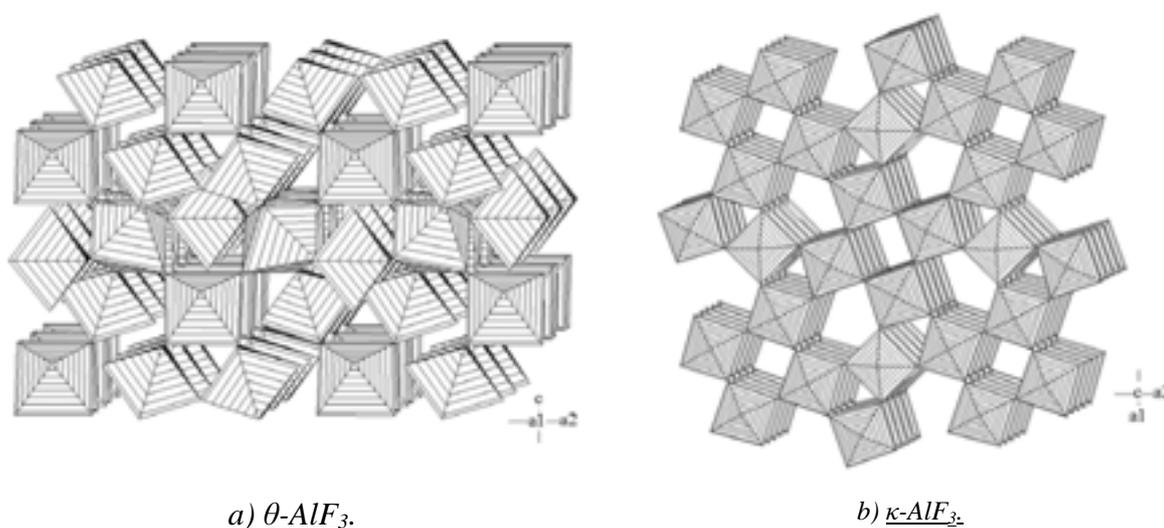


Figure 1.8 Représentation des structures θ - AlF_3 [71,73] et κ - AlF_3 [71].

Dans le cas de θ - AlF_3 , tous les octaèdres peuvent être considérés comme quasi-réguliers, les distances Al-F déviant peu les unes des autres. Mais contrairement à la structure de type HTB, θ - AlF_3 contient différents types de canaux dont la section est formée de 3, 4 ou 5 octaèdres AlF_6 . Comme dans le cas du type pyrochlore, les canaux forment un réseau et ondulent dans les trois directions de l'espace. Cette structure est en fait composée d'une succession de couches unitaires de type chiolite [Al_3F_{14}]; la structure peut être décrite comme une séquence de couches décalées les unes par rapport aux autres [73]. Enfin, κ - AlF_3 de type TTB qui dérive du réseau HTB présente également des canaux à section triangulaire, carrée ou pentagonale selon l'axe c . Les méthodes de synthèse permettant d'accéder à ces composés sont décrites dans le schéma de la figure 1.9.

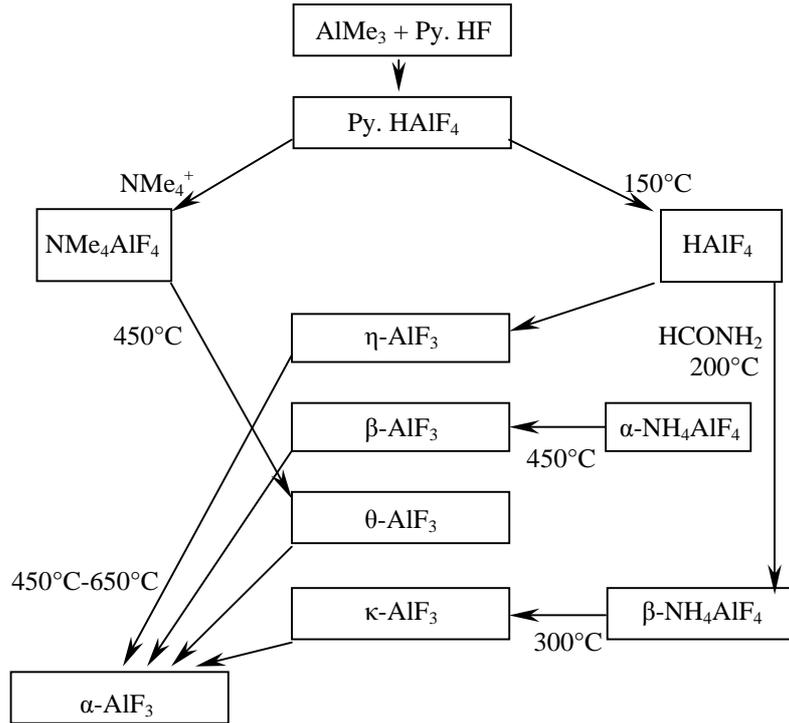


Figure 1.9 Schéma réactionnel et stabilité thermique des différentes variétés de AlF_3 , d'après [74].

4.2.2. L'acidité dans les fluorures d'aluminium trivalent.

Les spectres FTIR de l'adsorption de pyridine (la technique sera plus détaillée dans le chapitre 4) sur des poudres de $\beta-AlF_3$ et d'alumine γ ont été représentés sur la figure 1.10 [74]. On peut remarquer un déplacement de la bande caractéristique des sites acides de Lewis vers les plus grands nombres d'onde pour le composé $\beta-AlF_3$, ce qui signifie que le fluorure présente des sites de Lewis plus forts que ceux de l'oxyde d'aluminium $\gamma-Al_2O_3$.

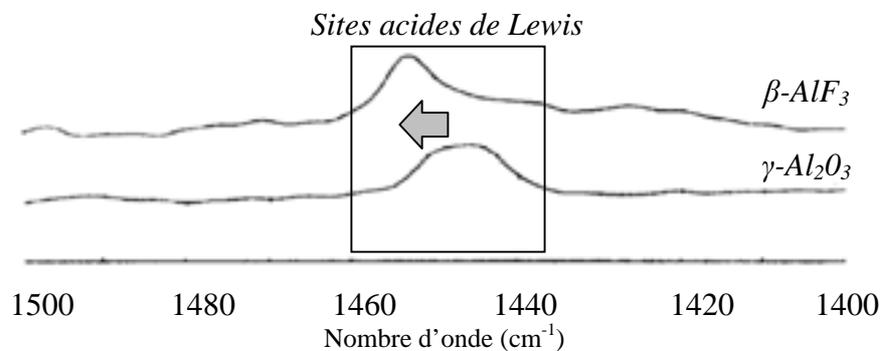
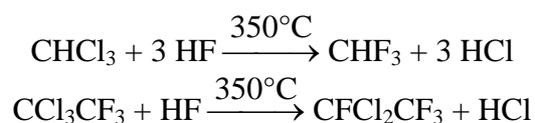


Figure 1.10 Détection des sites acides de $\beta-AlF_3$ et Al_2O_3 par spectroscopie photoacoustique de l'adsorption de pyridine, d'après [74].

Le remplacement des liaisons M-OH ou M-O par des liaisons M-F accroît la force des sites acides et cela, de toute évidence, du fait de la plus importante électronégativité du fluor.

Il faut noter que la formation d'une phase fluorée d'aluminium n'implique pas nécessairement une amélioration de la réactivité du solide du point de vue des propriétés catalytiques et que les caractéristiques structurales du fluorure d'aluminium formé (α - ou β -AlF₃) semblent aussi jouer un rôle déterminant. En effet, contrairement à la variété β -AlF₃ qui présente à sa surface une forte concentration de sites acides, la phase α -AlF₃ quant à elle, ne semble présenter aucune affinité avec la pyridine, lorsque l'on teste des molécules sondes pour évaluer son acidité de surface [75]. Cette différence d'acidité de surface selon les caractéristiques structurales des phases AlF₃ est notamment révélée lorsque ces composés sont utilisés en tant que catalyseurs dans des réactions mettant en jeu des réactions de fluoration. Herron et Farneth [69] ont ainsi montré une différence de comportement catalytique selon la nature des phases utilisées, dans la fluoration de CH₃Cl et de CCl₃CF₃ :



Composé	Surface spécifique (m ² /g)	Conversion en CHF ₃ (%)	Conversion en CCl ₂ FCF ₃ (%)
α -AlF ₃	3	2	4
β -AlF ₃	53	49	10
η -AlF ₃	58	4	12
θ -AlF ₃	64	10	11
κ -AlF ₃	19	50	45

Tableau 1.6 *Activité catalytique des diverses variétés de AlF₃ pour les réactions de fluoration de CHCl₃ ou CCl₃CF₃ avec le fluorure d'hydrogène gazeux à 350°C, d'après [69].*

Les rendements de ces réactions de fluoration sont regroupés dans le tableau 1.7 et montrent que seules les variétés de AlF₃ présentant des structures ouvertes développent une activité catalytique notable. Bien que le processus de catalyse ait lieu en surface au niveau des sites acides, ce n'est pas la surface spécifique mais la nature de l'arrangement des octaèdres

[AlF₆] qui influe le plus sur l'acidité de surface du fluorure d'aluminium. Les variétés κ -AlF₃ et β -AlF₃, bien que présentant de faibles surfaces spécifiques, présentent la meilleure activité catalytique pour la conversion en CHF₃. La variété κ -AlF₃ est très efficace pour la conversion en CCl₂FCF₃. Ces deux variétés appartiennent toutes les deux à la famille des bronzes hexagonaux et disposent de canaux selon une seule direction par opposition aux phases dérivées du pyrochlore. Ce sont ces arrangements structuraux qui semblent les plus favorables.

4.3. Les diverses variétés du fluorure de fer trivalent : FeF₃.

4.3.1. Variétés structurales.

Le fluorure de fer trivalent FeF₃ anhydre existe sous une forme amorphe et sous trois variétés cristallines différentes :

- Pyr-FeF₃ de structure pyrochlore (Figure 1.11-a),
- β -FeF₃ de structure bronze de tungstène hexagonal (Figure 1.11-b),
- α -FeF₃ de structure dérivée de ReO₃ (Figure 1.11-c).

Ces trois variétés structurales découlent en fait l'une de l'autre. B. Darriet *et al.* [76] ont montré que la structure de type pyrochlore pouvait être décrite comme une interpénétration de couches de types HTB reliées les unes aux autres par des octaèdres isolés. Plus récemment, G. Ferey et J. Pannetier [78] ont proposé un mécanisme de transformation des phases pyrochlore et HTB en phase ReO₃. La structure de type ReO₃ peut être obtenue à partir de la structure de type pyrochlore par déplacement des atomes dans les plans (001) de cette structure, aboutissant ainsi aux plans (111) de type ReO₃. Dans le cas de la transformation HTB → ReO₃, la transformation commence de la surface du cristal vers son cœur, par rotation successive des couches d'un angle de 60° et un réarrangement des octaèdres.

Bien que les phases α et β présentent toutes les deux des cations dans des octaèdres de six anions F, l'arrangement de ces octaèdres [MF₆] diffère. L'arrangement des anions dans la phase α , de symétrie rhomboédrique peut être décrit comme un empilement compact perpendiculaire à un axe ternaire. Les cations sont situés aux sommets et au centre du

rhomboédre. La phase β quant à elle adopte une symétrie orthorhombique apparentée au réseau de type HTB. Dans cette structure, l'arrangement des octaèdres $[MF_6]$ forme des canaux hexagonaux le long de l'axe c . Du fait de cette structure ouverte à canaux, la phase de type HTB présente une densité bien plus faible que la phase de type ReO_3 .

La structure pyrochlore est très similaire à la structure HTB mais elle présente l'avantage d'être plus ouverte du fait de la présence d'une légère distorsion des canaux hexagonaux qui sont situés le long des six plans diagonaux de la maille cubique [81]. Ses canaux sont donc dirigés selon trois directions de l'espace. La structure HTB possède quant à elle des canaux hexagonaux qui s'orientent parallèlement à une direction unique.

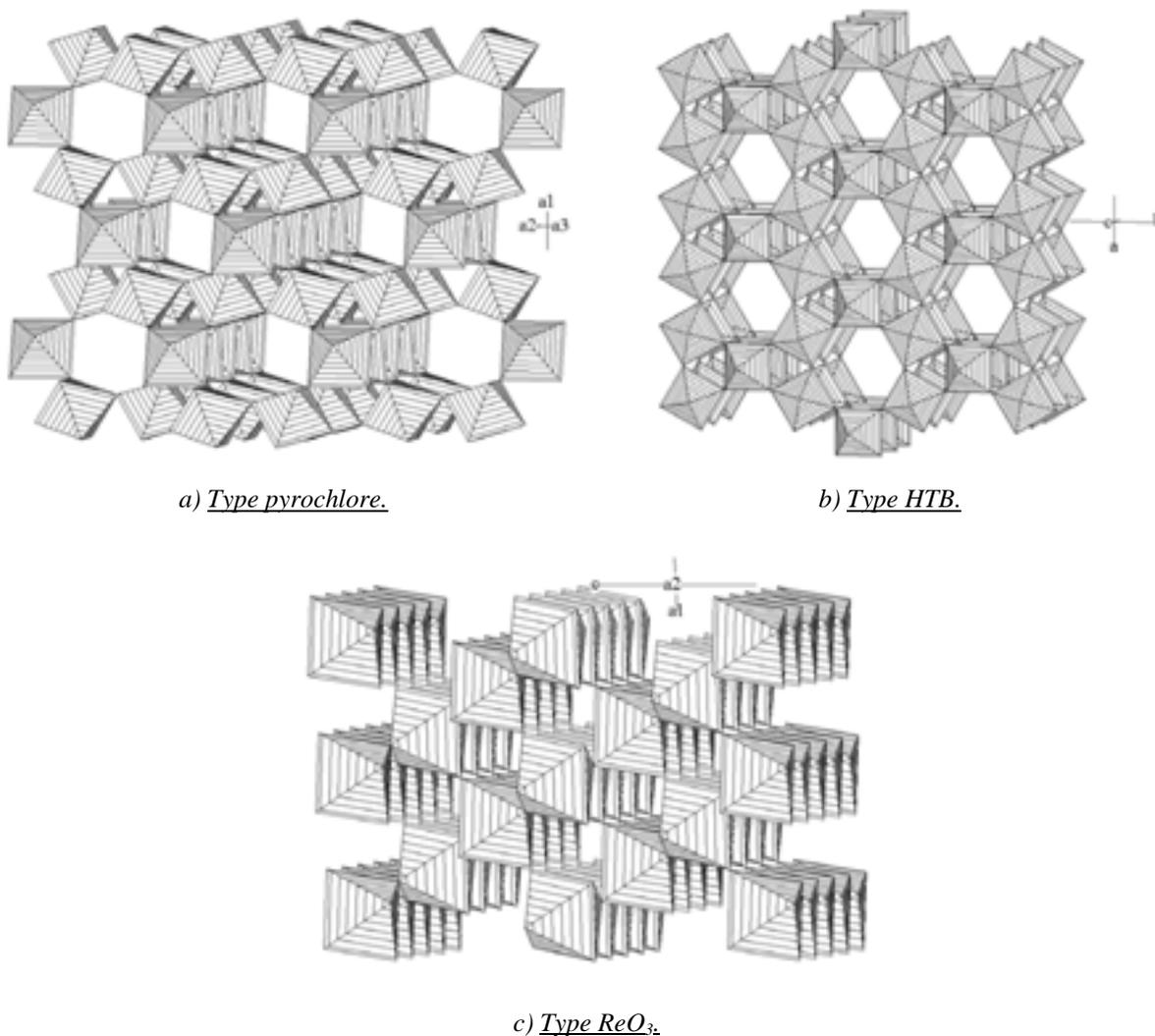


Figure 1.11 Représentation des structures de type (a) pyrochlore, (b) HTB et (c) ReO_3 .

Des variétés trihydratées ont également été signalées :

- α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de symétrie hexagonale, qui peut s'écrire $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, isotype de $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dans cette structure, on trouve deux types d'octaèdres, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui décrivent une structure ordonnée dérivant de CsCl. C'est cette variété qui sera notamment utilisée par la suite comme précurseur dans nos différentes synthèses (Cf. Chapitres 3 et 4).
- β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de symétrie quadratique, qui est formé de chaînes infinies de composition $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2\text{F}_{2/2}]_n$ séparées par une molécule d'eau.

4.3.2. Stabilité relative des diverses variétés de FeF_3 .

La forme pyrochlore Pyr-FeF_3 peut être préparée par une voie de chimie douce [77], par oxydation en tube scellé d'un mélange de NH_4F , FeF_2 et FeF_3 par une solution de Br_2 dans CH_3CN à 81°C . La stabilité thermique de cette forme métastable Pyr-FeF_3 a été largement étudiée [78] de façon à prévoir le domaine d'existence de nouvelles phases. La phase pyrochlore est transformée de façon irréversible sous l'effet de la température, en une autre phase métastable de type bronze de tungstène hexagonal (HTB) : $\beta\text{-FeF}_3$ (Figure 1.12). Finalement l'augmentation de la température conduit à la forme stable de type ReO_3 , $\alpha\text{-FeF}_3$. Une forme amorphe du fluorure de fer(III) a également été mise en évidence [79].

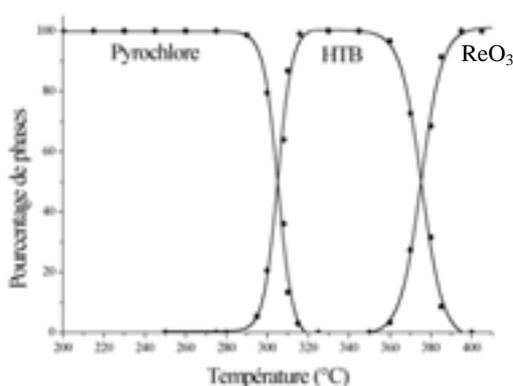


Figure 1.12 Evolution thermique de la fraction des différentes phases FeF_3 obtenue par décomposition thermique de pyr-FeF_3 , d'après [78].

Il faut noter que dans les études précédemment décrites, les auteurs ne se sont pas attachés

à déterminer la présence de groupements hydroxyles substituant les ions fluorures.

4.3.3. L'acidité dans les fluorures de fer trivalent.

Peu d'études ont été entreprises à notre connaissance sur l'acidité des fluorures de fer. Kemnitz et al. [80] ont estimé l'acidité de surface de α -FeF₃ et β -FeF₃ par spectroscopie FTIR de l'adsorption de pyridine sur ces fluorures. Étonnamment, α -FeF₃ ne présente en surface ni sites acides de Lewis, ni sites acides de Brønsted. Par contre, si β -FeF₃ ne présente lui non plus aucune trace de sites acides de Brønsted, il développe à sa surface de nombreux sites acides de Lewis.

4.4. Les diverses variétés du fluorure de chrome trivalent : CrF₃.

4.4.1. Variétés structurales.

Il existe deux principales variétés de fluorure de chrome, α -CrF₃ et β -CrF₃ respectivement de type ReO₃ et HTB [81]. La phase α -CrF₃ est obtenue par calcination de son hydrate α -CrF₃·3H₂O. La variété β quant à elle, est obtenue par dégradation thermique du fluorure d'ammonium et de chrome (NH₄)₃CrF₆ sous courant d'argon. Tout comme les phases homologues du fer et de l'aluminium, la variété β -CrF₃ est métastable et se transforme irréversiblement en la variété stable de structure de type ReO₃ [82]. Par contre la variété pyrochlore ne semble pas avoir été isolée.

4.4.2. L'acidité dans les fluorures de chrome trivalent.

Les centres acides de Lewis présents à la surface du fluorure de chrome sont plus forts que ceux présents en surface de l'oxyde de chrome, comme l'indique par mesures FTIR le déplacement vers les plus grands nombres d'onde des pics relatifs à l'adsorption de pyridine (Figure 1.13). Tout comme dans le cas des composés à base d'aluminium trivalent, la forte électronégativité du fluor entraîne une augmentation de la charge positive au niveau des cations Cr³⁺ qui est à l'origine de l'acidité de Lewis.

Alors que les fluorures de chrome, d'aluminium et de fer présentent des similarités

structurales, il n'en est pas de même pour leurs propriétés de surface. Contrairement à $\alpha\text{-AlF}_3$ qui ne développe aucune activité en catalyse acide hétérogène, $\alpha\text{-CrF}_3$ quant à lui montre une activité notable [56,83]. $\alpha\text{-CrF}_3$ présente des sites acides de Lewis plus forts que ceux observés sur $\beta\text{-AlF}_3$ (bande spectrale à des nombres d'onde plus grands). Cependant le nombre de sites acides est plus faible que pour la variété HTB du fluorure d'aluminium.

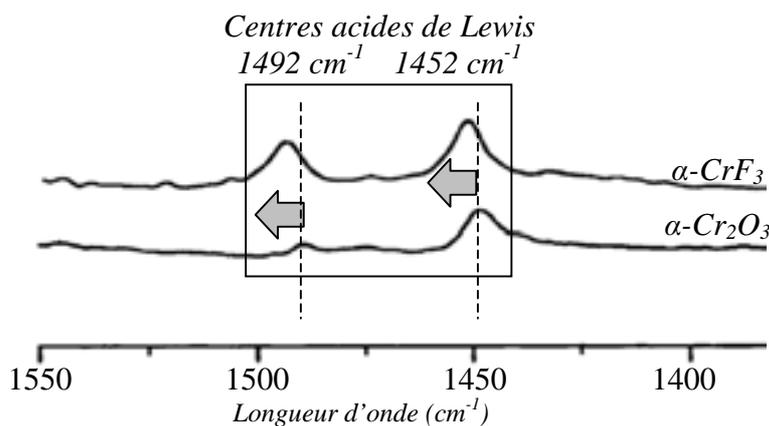


Figure 1.13 Détection des sites acides de $\alpha\text{-CrF}_3$ et $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ par spectroscopie photoacoustique de l'adsorption de pyridine, d'après [60].

5. Les oxyfluorures.

5.1. Oxyfluorures d'aluminium trivalent.

A notre connaissance, seul Kutoglu rapporte en 1992 la préparation et la caractérisation d'un oxyfluorure d'aluminium $\text{Al}_{1-x}\text{O}_x\text{F}_{1+3x}$, $x=0.089$ de structure de type rutile [84]. Dans cet oxyfluorure qui présente des lacunes d'aluminium, l'oxygène et le fluor sont distribués de façon statistique. Il est préparé à haute température (1000°C) et haute pression (voie hydrothermale) à partir d'un mélange d'oxyde d'aluminium et de PbF_2 qui est refroidi à 800°C pour permettre la cristallisation de monocristaux de l'oxyfluorure d'aluminium.

5.2. L'oxyfluorure de fer trivalent.

L'oxyfluorure de fer trivalent FeOF est le premier oxyfluorure de métal de transition trivalent de composition MOF qui ait été reporté en 1965 par Portier et al. [85]. L'oxyfluorure de fer est préparé sous sa forme rutile par réaction entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-FeF}_3$ à 1200°C suivi

d'une trempe ou à 950°C à haute pression hydrothermale. Ce composé, obtenu d'abord sous une forme polycristalline, a été synthétisé plus tard sous forme de monocristaux par Chamberland et Sleight [86,87] ainsi que par Vlasse [88] qui ont montré que FeOF cristallisait sous la forme rutil. Dans cette structure les atomes d'oxygène et de fluor se disposent statistiquement autour des atomes de Fe³⁺ pour constituer des octaèdres. Pourtant, récemment, des mesures par diffraction électronique entreprises par Brink et al. [89] ont révélé la présence d'un ordre supplémentaire entre les atomes de fluor et d'oxygène que n'avaient pas pu détecter les diffractions X ou neutronique.

A notre connaissance, aucune étude de l'acidité de surface de l'oxyfluorure de fer trivalent n'a été reportée à ce jour. Pourtant le fer trivalent présente une électronégativité plus importante que l'aluminium ou le chrome et, au sein de la structure de type rutil, il est entouré à la fois d'atomes d'oxygène et de fluor, deux éléments également très électronégatifs. FeOF devrait sans aucun doute développer une forte acidité de surface, du moins s'il est activé par un dégazage pour éviter toute présence de groupements hydroxyles en surface.

5.3. Les oxyfluorures de chrome trivalent.

Diverses compositions d'oxyfluorures de chrome trivalent ont été préparées par Adamczyk et al. [60] par réaction entre les phases solides (NH₄)₃CrF₆ et Cr₂O₃. Bien que ces phases soient très mal cristallisées une étude par XANES a montré une évolution graduelle des spectres avec le taux de fluor, pouvant ainsi laisser supposer que le fluor et l'oxygène se trouveraient statistiquement répartis autour du chrome dans une structure dérivant de Cr₂O₃. Dans la figure 1.14, nous avons également positionné les raies de diffraction de Cr₂O₃ et CrF₃ à titre de comparaison. Ces résultats sont néanmoins à prendre avec beaucoup de précaution.

Adamczyk et al. ont étudié l'acidité de surface de ces oxyfluorures par spectroscopie FTIR photoacoustique en analysant l'adsorption de la pyridine utilisée comme molécule sonde (Figure 1.15). Cette étude montre à la fois la présence de sites acides de Lewis en surface de ces oxyfluorures mais aussi de sites acides de Brønsted.

De plus, les résultats publiés par Adamczyk et al. semblent montrer que tous les produits

oxyfluorées CrO_xF_y présentent une augmentation du nombre de sites acides de Lewis en surface par rapport à l'oxyde de départ Cr_2O_3 .

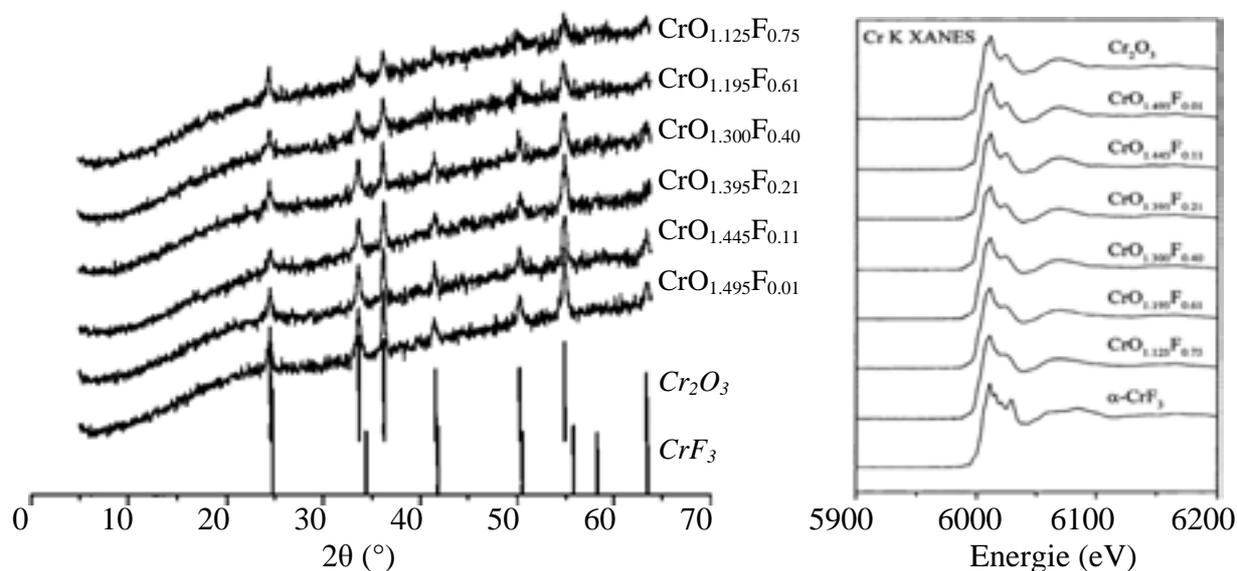


Figure 1.14 Diagrammes de diffraction X et spectres XANES au seuil K du chrome des oxyfluorures de chrome CrO_xF_y , d'après [60].

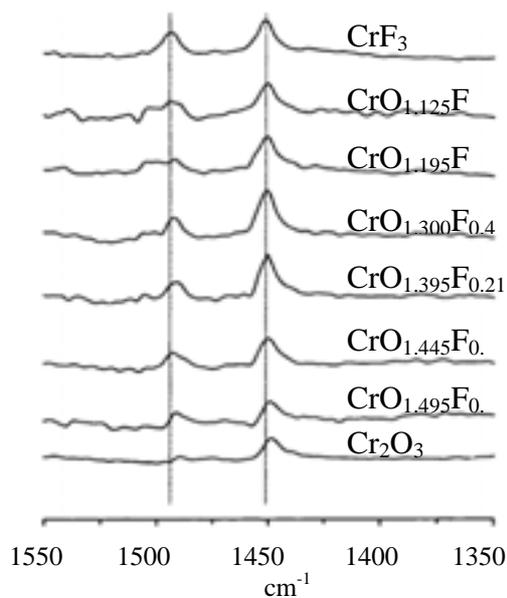


Figure 1.15 Détection des sites acides sur les oxyfluorures de chrome par spectroscopie photoacoustique de l'adsorption de pyridine ; comparaison avec CrF_3 et Cr_2O_3 d'après [60].

6. Conclusion.

Les études récentes relatives aux catalyseurs fluorés apparaissent insuffisantes à plusieurs titres. Elles mettent en effet l'accent sur le caractère acide des fluorures et leur activité vis-à-vis de diverses réactions de fluoration (CFC, HFC,...) mais l'origine chimique et structurale de ces propriétés n'est pas explicitée. Le manque de caractérisation structurale et d'analyses chimiques et thermiques réduit aussi cette compréhension. La compétition entre fluoration et hydroxylation dans les structures ouvertes et le rôle des groupements hydroxyles n'ont pas, ou très peu, été développés. Aucune analyse thermique n'a mis en évidence le rôle du fluor et des groupements hydroxyles dans la stabilité de ces composés. Enfin, les études comparatives sur le rôle du cation se sont limitées à des mesures de taux de conversion et de sélectivité de la réaction, n'abordant pas ou très peu la cristallographie de ces matériaux complexes qui doivent conditionner la plupart de leurs propriétés.

Dans les chapitres suivants nous tenterons de combler ces lacunes en nous appuyant sur nos observations et en répondant à différentes questions :

- quelle est l'origine de l'acidité dans les fluorures ?
- quelle est l'influence de la structure des fluorures sur les propriétés acido-basiques ?
- comment gérer la compétition entre hydroxylation et fluoration et quel est son rôle en ce qui concerne la stabilité thermique et l'acidité intrinsèque de ces composés ?
- et enfin, quelle est l'influence du cation mais aussi des anions sur les propriétés acides, de stabilité thermique et de morphologie/texteure de ces matériaux fluorés ?

Afin de répondre à ces questions, nous avons préparé puis caractérisé par des méthodes physico-chimiques, notamment par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) les hydroxyfluorures de type bronze de tungstène hexagonal dont les caractéristiques structurales avaient été largement décrites dans la littérature et dont les potentialités en catalyse hétérogène apparaissaient importantes.

Références bibliographiques du chapitre 1 :

- [1] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York (1958).
- [2] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* **84** (1984) 31.
- [3] J.L. Bersillo, D.W. Brown, F. Fiessinger, J.D.J. Hem, *Res. US Geol. Surv.* **6** (1978) 325.
- [4] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, L. Duong, *Spectrochem. Acta Part A* **58** (2002) 265.
- [5] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* **84** (1984) 31.
- [6] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford (1991).
- [7] R. Paterson, H. Raman, *J. Colloid Interface Sci.* **94** (1983) 60.
- [8] R. Paterson, H. Raman, *J. Colloid Interface Sci.* **97** (1984) 423.
- [9] R. Paterson, H. Raman, *J. Colloid Interface Sci.* **98** (1984) 494.
- [10] M.A. Blesa, E. Matijevic, *Adv. Colloids Interface Sci.* **29** (1989) 173.
- [11] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corr. Sci.* **14** (1974) 131.
- [12] S. Hamada, K. Kuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **49** (1976) 3695.
- [13] Y. Cudennec, A. Lecerf, *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry* **4** (2001) 885.
- [14] L. Spiccia, W. Marty, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 266.
- [15] L. Spiccia, W. Marty, R. Giovanoli, *Inorg. Chem.* **26** (1988) 2660.
- [16] L. Spiccia, W. Marty, R. Giovanoli, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1737.
- [17] C.L. Rollinson, *Chemistry of the Coordination Compounds*, Am. Chem. Soc. Master. Ser., Bailard Ed., New York, **131** (1956) 448.
- [18] A.N. Christensen, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1452.
- [19] G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 6e éd., Masson, Paris (1969).
- [20] J.R. Rustad, D.A. Dixon, A.R. Felmy, *Geochem. and Cosmochem. Acta* **10** (2000) 1675.
- [21] W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.* **11** (1958) 798.
- [22] A. Szyllula, A. Burewicz, Z. Dimitijewic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W. Wolski, *Physica Status Solidi* **26** (1968) 429.
- [23] C. Noguera, *Physique et Chimie des Surfaces d'Oxydes*, Eyrolles et CEA (Ed.) (1995).

- [24] G.A. Parks, *Chem. Rev.* **65** (1965) 177.
- [25] K. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catal.* **8** (1967) 1.
- [26] J.A. Duffy, *J. Solid State Chem.* **62** (1986) 145.
- [27] J.H. Binkks, J.A. Duffy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **81** (1985) 473.
- [28] N. Sahai, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 445.
- [29] J.A. Duffy, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2930.
- [30] X. Wang, C.R. Hubbard, K.B. Alexander, P.F. Becher, *J. Am. Ceramic Soc.* **77** (1994) 1569.
- [31] E.J.W. Verwey, *Zeit. Kristallogr., Kristallgeo., Kristallph., Kristallchem.* **91** (1935) 317.
- [32] J. Beretka, M.J. Ridge, *J. Chem. Soc. A* (1967) 2106.
- [33] H.C. Stumps, A.S. Russel, J.W. Newsome, C.M. Tucker, *Industrial and Engineering Chem.*, **42** (1950) 1398.
- [34] B.C. Lippens, J.H. De Boer, *Acta Cryst.*, **17** (1964) 1312.
- [35] T.H. Ballinger, J.T. Yates, *Langmuir* **7** (1991) 3041.
- [36] H.P. Boehm, H. Knözinger, in : J.R. Anderson, M. Boudard (Eds.) *Catal. Sci. and Tech Vol. 4*, Springer, Berlin, 1983.
- [37] K. Tanabe, H. Hattori, in : G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis vol 1*, Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [38] M.C. Kung, H.H. Kung, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **27** (1985) 425.
- [39] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* **27** (1996) 497.
- [40] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 231.
- [41] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 220.
- [42] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 211.
- [43] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17(1)** (1978) 31.
- [44] P. Raygaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, H. Toulhoat, *Journ. Catal.* **202** (2001) 236.
- [45] C.P. Benzouhanova, M.A. Al-Zihari, *Catal. Lett.* **11** (1991) 245.
- [46] S.S. Al-Shihry, S.A. Halawy, *J.Mol. Catal. A* **113** (1996) 479.
- [47] G.C. Bond, S.A. Halawy, K.M. Abd El-Salaam, E.A. Hassan, H.M. Ragih, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59** (1994) 181.
- [48] M.M. Mohamed, B.M. Abu-Zied, *Thermochimica Acta* **359** (2000) 109.

- [49] H. Ma, Y. Berthier, P. Marcus, *Applied Surface Science* **153** (1999) 40.
- [50] H. Ma, Y. Berthier, P. Marcus, *Corrosion Science* **44** (2002) 171.
- [51] J.M. Saniger, N.A. Sánchez, J.O. Flores, *J. of Fluorine Chem.* **88** (1998) 117.
- [52] P.O. Scokart, P.G. Rouxhet, *J. of Colloid Interface Sci.* **86** (1982) 96.
- [53] S. Okazaki, H. Eriguchi, *Chem. Lett.*, (1981) 891.
- [54] D. Bechadergue, M. Blanchard, P. Canesson, In : *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, M.Guisnet et al.(Eds.), Elsevier Amsterdam (1980) 9.257ff.
- [55] D.R. Coulson, P.W.J.G. Wumen, J.J. Leroy, L.E. Manzer, *J. Catal.* **140** (1983) 103.
- [56] E. Kemnitz, A. Kohne, I. Grohmann, A. Lippitz, W.E.S. Unger, *J. Catal.* **140** (1996) 270.
- [57] E. Kemnitz, D. Hass, B. Grimm, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.* **589** (1990) 228.
- [58] Y.S. Shung, H. Lee, H.D. Jeong, Y.K. Kim, H.G. Lee, H.S. Kim, S. Kim, *J. Catal.* **175** (2000) 239.
- [59] J. Kijowski, G. Webb, J.M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **27** (1985) 213.
- [60] B. Adamczyk, O. Boese, N. weiher, S.L.M. schroeder, E. Kemnitz, , *J. Fluorine Chem.* **101** (1985) 213.
- [61] F.J. Christoph, G. Teufer, *US Patent 3.178.483* (1965).
- [62] H.J. Reitsma, C. Boelhouver, *J. Catal.* **33** (1974) 39.
- [63] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J.L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel, *J. Phys. : Condens. Mater.* **2** (1990) 5663.
- [64] R. Hoppe, D. Kissel, *J. Solid State Chem.* **24** (1984) 327.
- [65] J. Ravez, A. Mogus-Milankovic, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24-2** (1985) 687.
- [66] J. Ravez, A. Mogus-Milankovic, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 311.
- [67] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. de Pape, H. Duroy, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 96.
- [68] U. Bentrup, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 51.
- [69] N. Herron, W.E. Farneth, *Adv. Mater.* **8** (1996) 959.
- [70] J.L. Fourquet, M. Rivière, A. Le Bail, M. Nygrens, J. Grins, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25** (1988) 535.
- [71] N. Herron, D.L Thorn, R.L. Harlow, G.A. Jones, J.B. Parise, J.A. Fernandez-Baca, T. Vogt, *Chem. Mater.* **7** (1995) 75.
- [72] T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud, *Advanced Inorganic Fluorides : Synthesis*,

- Characterization and Applications*, Elsevier Sciences (2000).
- [73] A. Le Bail, J.L. Fourquet, U. Bentrup, *J. Solid State Chem.* **100** (1992) 151.
- [74] E. Kemnitz, D.H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* **26** (1998) 97.
- [75] E. Kemnitz, J.M. Winfried In : *Advanced Inorganic Fluorides : Synthesis, Characterization and Applications*, T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud (Eds.), Elsevier Amsterdam (2000) 367.
- [76] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 1305.
- [77] R. de Pape, G. Férey, *Mat. Res. Bull.* **21** (1986) 971.
- [78] G. Férey, J. Pannetier, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.* **31** (1994) 697.
- [79] G. Férey, A.M. Leclerc, R. de Pape, J.P. Mariot, F. Varret, *Solid State Comm.* **29** (1979) 477.
- [80] E. Kemnitz, Y. Zhu, B. Adamczyk, *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 163.
- [81] D. Babel, A. Tressaud, *Crystal Chemistry of Fluorides* In : *Inorg. Solid Fluorides*, P. Hagemuller, Eds., Academic Press Inc. New York (1985) 77.
- [82] R. de Pape, A. Le Bail, F. Lubin, G. Férey, *Rev. Chim. Minérale* **24** (1987) 545.
- [83] A. Hess, E. Kemnitz, *J. Catal.* **149** (1994) 449.
- [84] A. Kutoglu, *Zeit. Krist.* **199** (1992) 197.
- [85] P. Hagemuller, J. Portier, J. Cadiou, R. De Pape, *Compt. Rend. Ac. Sc. Paris* **260** (1965) 4768.
- [86] B.L. Chamberland, A.W. Sleight, *Solid State Comm.* **5** (1967) 765.
- [87] B.L. Chamberland, A.W. Sleight, W.H. Cloud, *J. Solid State Chem.* **2** (1970) 49.
- [88] M. Vlasse, J.C. Massies, G. Demazeau, *J. of Solid State chem.* **8** (1973) 109.
- [89] F.J. Brink, R.L. Withers, J.G. Thompson, *J. of Solid State chem.* **155** (2000) 359.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2. Structure et morphologie des hydroxyfluorures de type bronze de tungstène hexagonal à base de chrome, de fer et d'aluminium trivalents.

1. Introduction.

Ce chapitre traite de la préparation et de la caractérisation des hydroxyfluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents de structure bronze de tungstène hexagonal (HTB). Dans un premier temps les différentes voies de synthèses ont été décrites. Par la suite, des caractérisations ont été effectuées afin d'identifier la structure des hydroxyfluorures par diffraction X. Par ailleurs, la composition a été déterminée par un dosage du taux de fluor, alors que la nature et la localisation des groupements hydroxyles ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Enfin la morphologie des poudres et la distribution granulaire ont été analysées par microscopie électronique à balayage, granulométrie laser et la surface spécifique a été déterminée par la technique BET. Finalement, la composition des hydroxyfluorures de structure HTB, la nature et la localisation des groupements hydroxyles ainsi que leur morphologie ont été discutées.

2. Synthèse des hydroxyfluorures d'aluminium, de fer et de chrome trivalents de structure HTB.

2.1. L'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB.

Deux voies de synthèse ont été envisagées dans le cas du composé à base d'aluminium afin d'évaluer l'influence du mode de synthèse et de la nature du précurseur sur les propriétés structurales, la morphologie ainsi que la texture. La stabilité thermique de l'hydroxyfluorure d'aluminium trivalent obtenu sera discutée en fonction de la voie de synthèse dans le dernier chapitre.

2.1.1. Voie 1 : dégradation thermique du fluorure d'ammonium et d'aluminium $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

Une première voie de synthèse envisagée est la décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 \cdot \delta\text{H}_2\text{O}$ sous flux d'argon à 300°C pendant 24 heures. Cette voie de préparation a

été proposée pour la première fois en 1938 par Thilo [1] mais ce n'est qu'en 1962 que Christoph et al. [2] mirent en évidence la formation d'une phase orthorhombique de type HTB par cette méthode.

Le fluorure d'ammonium de départ $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est préparé par précipitation, à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium. Le sel $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est dissout dans une grande quantité d'eau distillée. Cette solution est neutralisée par le mélange $(\text{NH}_4\text{OH}:\text{HF})=(2:1)$ à $\text{pH}=9$ qui est ajouté goutte-à-goutte, puis ajoutée en large excès pour atteindre un pH autour de 9. Il se forme un précipité blanc. On laisse « mûrir » le mélange obtenu pendant 14 heures à température ambiante. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour favoriser le départ de l'eau, puis séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit. L'hydroxyfluorure d'aluminium obtenu est de couleur blanche.

2.1.2. Voie 2 : déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère contrôlée.

L'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB peut également être obtenu par déshydratation du fluorure hydraté $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ selon la voie proposée par Le Bail et al. [3]. Le composé $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparé à partir d'une solution alcoolique de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Cette solution est utilisée afin de favoriser la précipitation du fluorure hydraté, celui-ci étant moins soluble dans l'éthanol que dans l'eau. Le nitrate d'aluminium est dissout dans une grande quantité de solution (éthanol:eau)=(7:3).

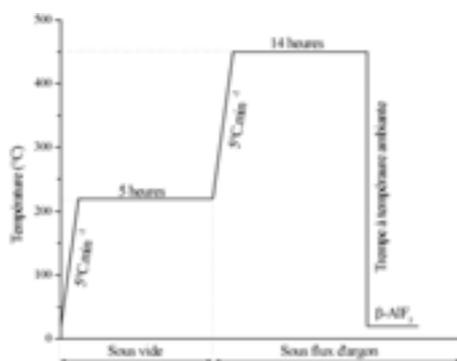


Figure 2.1 Programmation de la température et contrôle de l'atmosphère pour la synthèse de l'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB par déshydratation.

Une quantité stœchiométrique d'acide fluorhydrique est ajoutée goutte-à-goutte à la

solution de nitrate. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer un maximum d'eau, puis séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit. L'hydroxyfluorure d'aluminium obtenu est de couleur blanche.

L'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB est ensuite obtenu par déshydratation de $\alpha\text{-AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous vide à 220°C pendant 5 heures suivie par un traitement thermique à 450°C sous argon statique pendant 14 heures (Figure 2.1).

2.2. L'hydroxyfluorure de fer de type HTB.

L'hydroxyfluorure de fer de type HTB est préparé selon le modèle proposé par Menz [4], à partir du fluorure trihydraté, sous atmosphère « auto-générée » à 220°C pendant 16 heures dans une nacelle en alumine enveloppée dans une feuille de papier d'aluminium. L'hydrate de départ $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est obtenu à partir d'une solution alcoolique de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ comme décrit précédemment.

Ce type de synthèse où l'on recouvre la nacelle d'une feuille d'aluminium, introduite par Paulik et al. [5], permet de maintenir l'atmosphère générée par les gaz de décomposition des composés. En fait cette technique peut être considérée comme une méthode de décomposition quasi statique puisque la pression partielle à l'intérieur de la nacelle reste à peu près constante tout le long de la réaction. Dans notre cas, une pression partielle d'eau est maintenue tout au long du processus réactionnel. La synthèse s'effectue à l'air. L'hydroxyfluorure de fer obtenu est de couleur blanche qui vire sur le bleu-vert.

2.3. L'hydroxyfluorure de chrome de type HTB.

Du fait de la tendance des sels de chrome à former des hydroxyfluorures de type pyrochlore [6], la variété HTB à base de chrome ne peut pas être obtenue par déshydratation de $\text{CrF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3,7]. Une voie habituelle est la décomposition thermique du fluorure d'ammonium et de chrome $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6\cdot \delta\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère « auto-générée » comme précédemment décrit. Cependant, de façon à éviter la présence de tout groupement ammonium qui risquerait d'affecter l'acidité intrinsèque du composé, une autre voie a été développée. Le composé de départ $\text{Cr}(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparé par précipitation d'une solution

aqueuse de nitrate de chrome trivalent. Le sel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dissout dans une grande quantité d'eau distillée est neutralisé par une quantité stœchiométrique d'une solution aqueuse à 30% de NH_4OH à $\text{pH}=9$ ajoutée goutte-à-goutte. Le précipité vert obtenu est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer un maximum d'eau, puis séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit. L'hydroxyde de chrome hydraté $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu est ensuite placé dans une nacelle en or (stable sous HF) et déshydraté sous flux d'argon à 100°C pendant 14 heures. La fluoration a lieu sous HF anhydre à 50°C pendant 8 heures. Le composé amorphe obtenu est ensuite placé dans un tube de platine scellé et chauffé à 225°C pendant 16 heures. Après une trempe à l'air, la poudre est dégazée sous vide dynamique à 90°C pendant 4 heures. L'hydroxyfluorure de chrome obtenu est de couleur verte.

2.4. Les hydroxyfluorures mixtes de fer et de chrome de type HTB.

Tout comme l'hydroxyfluorure de fer de type HTB, les composés $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_{3-y}(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ sont obtenus selon le même mode opératoire. L'hydrate de départ $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparé par dissolution des nitrates respectifs selon différents rapports $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{Cr}^{\text{III}}$ dans une solution (éthanol:eau)=(7:3). Cependant, contrairement à la synthèse de $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le milieu réactif est chauffé à reflux à 90°C pendant 14 heures de façon à augmenter la cinétique de formation de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le domaine d'existence de la structure HTB s'étend jusqu'à $x=0.2$. Au-delà de cette composition, il y a démixtion de la phase en deux variétés HTB. L'hydroxyfluorure de chrome obtenu est de couleur verte.

3. Caractérisation des hydroxyfluorures.

3.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

3.1.1. Principe de l'analyse.

Une étude par diffraction des rayons X a été menée sur chaque échantillon afin de vérifier la pureté de tous les composés synthétisés. En effet, la phase HTB étant une variété métastable, elle peut présenter un grand nombre d'impuretés provenant soit des produits de départ ne s'étant pas totalement transformés, soit de phases plus stables

thermodynamiquement ayant pu se former lors des traitements thermiques subis par l'échantillon. Les variétés pyrochlore ou encore du type ReO_3 entrent souvent en compétition avec la formation de la variété de type HTB (voir chapitre 1). Les diffractogrammes X sont obtenus avec un diffractomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano selon les conditions d'acquisition décrites en annexe.

3.1.2. Résultats expérimentaux.

Tous les hydroxyfluorures ainsi synthétisés sont de structure de type bronze de tungstène hexagonal (HTB). Il n'apparaît aucune phase cristallisée parasite (Figure 2.2) détectable à l'échelle de la diffraction des rayons X. Si on considère les diffractogrammes X de l'hydroxyfluorure d'aluminium obtenu par les deux voies différentes, on s'aperçoit que les raies diffractées se trouvent en première approximation aux mêmes positions ce qui rend compte de paramètres de maille quasi identiques. Par contre, les pics de diffraction sont beaucoup plus larges dans le cas du produit issu de la dégradation thermique du fluorure d'ammonium et d'aluminium. Ainsi cette dernière voie de synthèse permet d'obtenir un composé probablement moins bien cristallisé avec des domaines de cohérence plus petits que ceux du composé issu de la déshydratation du fluorure hydraté $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

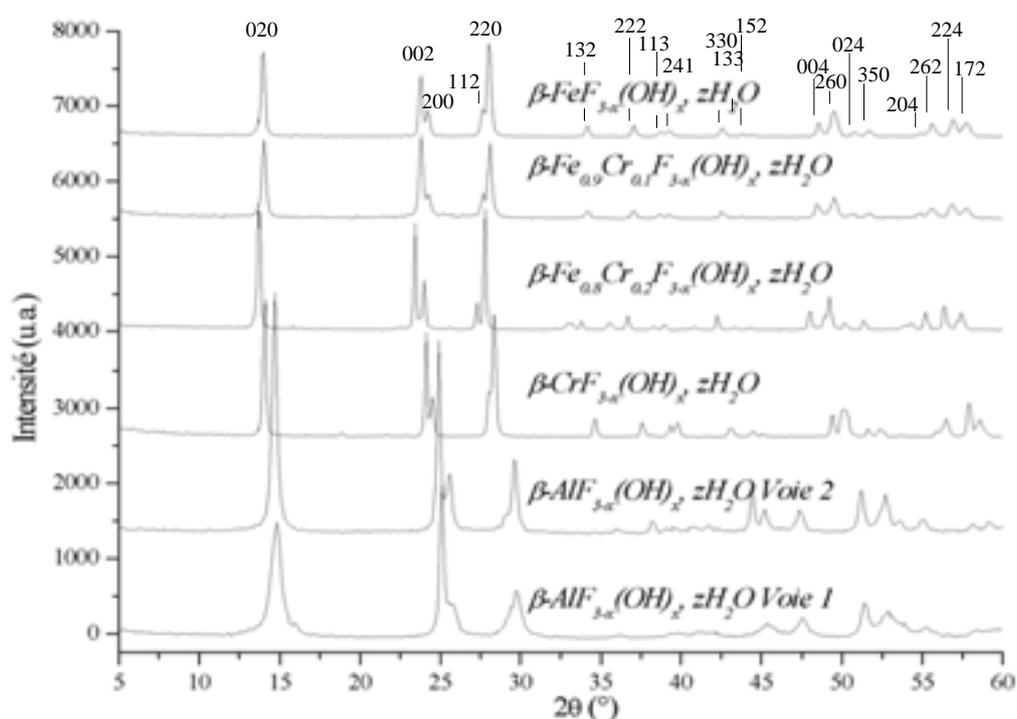


Figure 2.2 Diagrammes de diffraction X des hydroxyfluorures de structure HTB.

3.1.3. Détermination des paramètres de maille par affinement de profil avec contrainte de maille.

3.1.3.1. Principe de l'analyse et protocole expérimental.

L'affinement des paramètres de maille de chaque hydroxyfluorure de structure HTB a été mené à l'aide du programme Rietica en utilisant la méthode d'affinement de profil avec contrainte de maille (voir annexes). Les caractéristiques de la méthode d'affinement sont résumées dans le tableau 2.1.

<u>Conditions d'acquisition:</u>		Température : 20°C
Radiation : CuK α $\lambda_1= 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2= 1.5443 \text{ \AA}$, ($\lambda_1 / \lambda_2 = 0.7998$)		
Monochromateur : graphite.		
Domaine angulaire : $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$	Pas de comptage : 0.1°	Temps de comptage : 20s
<u>Conditions d'affinement :</u>	Programme d'affinement :	Rietica (Version 1.72, 1997)
	Méthode d'affinement :	Le Bail
	Nombre de paramètres affinés :	15
	Bruit de fond :	Polynôme d'ordre 5
	Fonction de profil :	Pseudo-Voigt

Tableau 2.1 Conditions d'affinement du profil avec contrainte de maille des diffractogrammes X des hydroxyfluorures de structure HTB.

Bien que la distorsion orthorhombique ne soit pas flagrante, les affinements ont été effectués en faisant l'hypothèse structurale d'un système cristallin orthorhombique et d'un groupe d'espace Cmc m , en nous appuyant sur les résultats de la littérature [3].

3.1.3.2. Résultats de l'affinement des paramètres de maille.

Les hydroxyfluorures d'aluminium présentent les paramètres de maille les plus faibles (Tableau 2.2), ce qui s'explique facilement compte tenu de la faible taille du cation Al³⁺ en coordinence 6 si on le compare aux rayons ioniques des cations Fe³⁺ et Cr³⁺ (Tableau 2.3).

Si on compare entre eux les deux hydroxyfluorures d'aluminium de structure HTB, on

s'aperçoit que la voie de synthèse n'a pas une influence significative sur la valeur des paramètres de maille ou le volume de la maille.

Etant donnée la taille des cations Fe^{3+} et Cr^{3+} , on trouve des paramètres de maille plus important pour leur hydroxyfluorure de types HTB respectifs (Tableau 2.4).

Dans le cas de la solution solide $\beta\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{F}_3, z\text{H}_2\text{O}$, on peut considérer en première approximation que le volume de maille suit une loi de Végard, en considérant la quantité respective de fer et de chrome.

Hydroxyfluorure HTB	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å ³)
$\beta\text{-AlF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$ Voie 1	6.864(9)	12.047(1)	7.100(2)	587.10
$\beta\text{-AlF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$ Voie 2	6.873(4)	12.023(5)	7.109(1)	587.45

SG : Cmcn (63); orthorhombique.

Tableau 2.2 Paramètres de maille des hydroxyfluorures d'aluminium de structure HTB.

Cation M^{3+}	Rayon ionique (Å)
Al^{3+}	0.530
Fe^{3+}	0.645
Cr^{3+}	0.615

Tableau 2.3 Rayons ioniques des cations de fer et de chrome trivalents en environnement octaédrique [8].

Hydroxyfluorure HTB	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å ³)
$\beta\text{-FeF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$	7.413(5)	12.746(0)	7.527(1)	711.17
$\beta\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$	7.379(8)	12.754(2)	7.505(1)	706.27
$\beta\text{-CrF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$	7.255(2)	12.546(7)	7.372(7)	671.28

SG : Cmcn (63); orthorhombique.

Tableau 2.4 Paramètres de maille des hydroxyfluorures de fer et/ou de chrome de structure HTB.

3.2. Dosage du fluor contenu dans les hydroxyfluorures.

3.2.1. Protocole expérimental.

La quantité de fluor contenu dans les différents échantillons d'hydroxyfluorures de structure HTB a été déterminée selon un protocole en deux étapes. Dans un premier temps, le fluor contenu dans les hydroxyfluorures est isolé en utilisant la méthode développée par Seel [9] (voir annexe) et dans un deuxième temps, cet élément est dosé par électrode spécifique. La méthode proposée par Seel permet d'isoler le fluor contenu dans l'hydroxyfluorure et de le doser en retour. Environ 50mg de chaque échantillon sont préalablement dégazé à 300°C sous flux d'argon (température à laquelle il n'y a plus de signal FTIR de l'eau). Ce dégazage préalable permet de déterminer la proportion d'eau contenue dans l'échantillon (eau adsorbée et eau de constitution). La poudre ainsi dégazée est tout d'abord dissoute par fusion alcaline dans un mélange 500mg K_2CO_3 + 500mg Na_2CO_3 , introduits dans un creuset en platine puis chauffés à l'aide d'un bec Mecker. Le mélange est refroidi à température ambiante et se solidifie; il est ensuite dissout dans une faible quantité d'eau distillée. On place alors dans un ballon environ 1g de silice avec la solution précédemment obtenue et 20ml d'acide sulfurique concentré à 98%. Le ballon est installé sur un montage de distillation. Un flux de vapeur d'eau chauffée à 250°C barbote dans la solution contenue dans le ballon, ce qui entraîne la formation d'acide fluorosilicilique H_2SiF_6 qui est volatil à cette température. H_2SiF_6 est condensé et récupéré dans une fiole jaugée de 250ml. La réaction est considérée comme complète lorsque l'on a obtenu un peu moins de 250 ml de solution dans une fiole jaugée en sortie du condenseur. On complète le volume de solution contenue dans la fiole jaugée à 250 ml avec de l'eau distillée.

On dose ensuite le fluor contenu dans la solution aqueuse de H_2SiF_6 à l'aide d'une électrode spécifique au fluor. Pour cela, on ajoute à 50ml de la solution obtenue 5ml de TISAB III qui sert d'une part à décomplexer les ions F^- pour pouvoir les doser et d'autre part qui tamponne la solution à un pH autour de 5-6, de façon à atteindre la zone d'utilisation optimale de l'électrode. Le dosage est effectué en mesurant le potentiel entre une électrode spécifique au fluor et une électrode de référence. Cette différence de potentiel est alors comparée avec celle obtenue avec des solutions étalons. Des échantillons témoins $\alpha-AlF_3$ et $\alpha-CrF_3$ commerciaux ont également été dosés de façon à vérifier la rigueur de la méthode.

Il faut noter que l'étape préliminaire de déshydratation à 300°C permet également de déterminer la teneur en eau des hydroxyfluorures, du moins dans le cas des composés à base d'aluminium et de fer.

3.2.2. Résultats.

Seuls les hydroxyfluorures d'aluminium et de chrome ont pu être dosés en utilisant cette méthode car la fusion alcaline n'a pas permis de solubiliser les échantillons à base de fer.

Par ailleurs la déshydratation de l'hydroxyfluorure de chrome ne permet pas de déterminer la teneur en eau de l'échantillon. En effet les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse qui seront discutées dans le chapitre 4 indiquent que les départs de l'eau et du fluor se font en même temps et à basse température ($T \approx 100^\circ\text{C}$). La mesure de perte de masse ne peut donc pas nous renseigner sur la quantité d'eau contenue dans l'échantillon à base de chrome.

Le dosage a été étalonné avec comme composé de référence NH_4F (cf. annexe) et indique une très bonne reproductibilité des résultats (écart-type = 0.23 %). Le dosage des échantillons commerciaux indique un écart à la stœchiométrie MF_3 et la présence de groupements hydroxyles.

Hydroxyfluorure HTB et fluorures de référence	% massique en eau	% massique en ions F^- de l'échantillon déshydraté ^a	Composition
$\alpha\text{-AlF}_3$ commercial	≈ 0	63.55 ± 0.56 (théor. : 67.87)	$\text{AlF}_{2.8}(\text{OH})_{0.2}$
$\alpha\text{-CrF}_3$ commercial	≈ 0	49.27 ± 0.22 (théor. : 52.29)	$\text{CrF}_{2.82}(\text{OH})_{0.18}$
$\beta\text{-AlF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$ Voie 1	10.46	45.34 ± 0.20 (théor. : 67.87)	$\text{AlF}_{1.95}(\text{OH})_{1.05}, 0.53 \text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{-AlF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$ Voie 2	6.073	51.01 ± 0.24 (théor. : 67.87)	$\text{AlF}_{2.20}(\text{OH})_{0.80}, 0.29 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CrF}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$	n.d.	37.51 ± 0.17 (théor. : 52.29)	n.d.

^a déterminé par la méthode Seel [9] ; n.d. = non déterminé ;

Note : la quantité d'eau tient compte à la fois de l'eau adsorbée et de l'eau de constitution.

Tableau 2.5 Composition des hydroxyfluorures d'aluminium et de chrome de structure HTB.

Comme l'indiquent les résultats des dosages reportés dans le tableau 2.5, non seulement la

nature du cation influence la teneur en fluor dans les composés, mais également la voie de synthèse envisagée. C'est l'hydroxyfluorure d'aluminium obtenu par déshydratation du trihydrate qui révèle la plus forte teneur en fluor alors que la dégradation thermique du fluorure d'aluminium et d'ammonium conduit à un hydroxyfluorure présentant davantage de groupements hydroxyles. La forte teneur en ions OH^- provient d'une hydrolyse intervenant lors de la synthèse et due à l'eau contenue dans les précurseurs : le fluorure d'aluminium et d'ammonium de départ et le trihydrate $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Détermination de la nature et de la localisation des groupements hydroxyles dans les hydroxyfluorures de structure HTB par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.3.1. Les différents types de groupements hydroxyles et leur influence sur la stabilité des structures HTB.

Les formulations déterminées à partir des dosages ont été estimées selon l'hypothèse d'une substitution entre ions fluorures et groupements hydroxyles. La preuve de la présence de groupements hydroxyles au sein des hydroxyfluorures est apportée par une étude FTIR des échantillons. Les groupements OH^- sont en effet caractérisés en FTIR par un pic autour de $3700\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration $\nu(\text{O-H})$. La technique FTIR permet en plus de déterminer la nature de l'environnement proche du groupement hydroxyle. En effet la fréquence de vibration $\nu(\text{O-H})$ est modifiée par la nature des groupements en interaction avec OH^- et va influencer la position et la largeur du pic ou de la bande spectrale. Ainsi la présence de groupements hydroxyles ne présentant aucune interaction est révélée sur un spectre FTIR par un pic fin autour de $3600\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. Par contre, si le groupement OH^- se trouve en interaction avec d'autres OH^- ou molécules comportant des protons, le pic s'élargit et apparaît à de plus faibles nombres d'onde. Si l'ion hydroxyle ne rencontre dans son environnement immédiat ni d'autres groupements hydroxyles, ni de molécule d'eau ou d'ammoniaque ou d'un quelconque composé organique contenant des protons (Figure 2.3 a), ce groupement est alors appelé groupement hydroxyle isolé.

Les informations fournies par FTIR sont essentielles car elle permettent d'expliquer la stabilité relative de certains composés (cf. chapitre 4). En effet la structure HTB, qui présente

des canaux dans une direction de l'espace, est une structure ouverte métastable. La stabilité relative de cette structure va donc être intimement liée à la nature des ions présents à l'intérieur des canaux.

Par opposition, si le groupement OH^- se trouve en interaction avec d'autres OH^- (Figure 2.3 b) ou molécules (Figure 2.3 c) on parle alors de groupement hydroxyle lié. Une simple analyse par FTIR des hydroxyfluorures synthétisés permet donc de connaître la nature des groupements OH^- au sein du réseau.

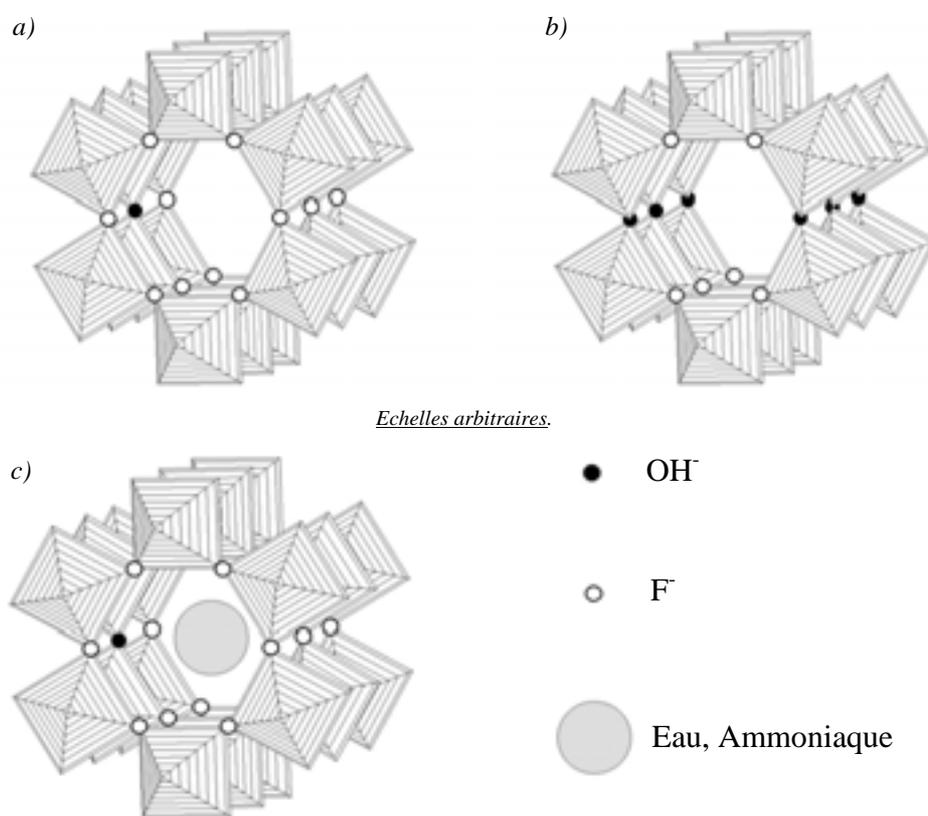


Figure 2.3 Les divers environnements possibles des groupements OH^- dans les structures à tunnel : a) Groupement OH^- isolé ; b) Groupements OH^- liés ; c) Groupement OH^- lié avec des molécules d'eau ou d'ammoniaque.

3.3.2. Protocole expérimental.

La localisation des différents groupements hydroxyles a été déterminée par une étude de l'adsorption d'une molécule sonde, la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), sur les échantillons

d'hydroxyfluorures de structure HTB. La présence d'un doublet libre d'électrons sur ces molécules leur permet de s'adsorber par liaison hydrogène au niveau des groupements hydroxyles. Les groupements hydroxyles sur lesquels l'adsorption a eu lieu ne vont plus vibrer à la même fréquence, ce qui va se traduire sur le spectre FTIR par une diminution de l'intensité du pic relatif aux groupements hydroxyles. Cette molécule sonde est de taille importante et ne peut pas pénétrer dans les canaux de la structure HTB. Une comparaison de la variation de l'intensité du pic correspondant aux groupements hydroxyles sur le spectre IR lors de l'adsorption des différentes espèces va nous renseigner sur la localisation des groupements hydroxyles.

De façon à améliorer la fiabilité des résultats, chaque échantillon est également deutéré à l'aide de trois molécules différentes, le tertiobutanol deutéré $(C_3H_9)C(OD)$, l'eau deutérée D_2O ainsi que D_2 . La molécule deutérée s'adsorbe au niveau d'un groupement hydroxyle auquel elle substitue l'atome d'hydrogène par le deutérium. Etant donné que $\nu(O-D)$ diffère de $\nu(O-H)$, il va y avoir diminution de l'intensité du pic relatif au groupements hydroxyle et apparition d'un nouveau pic correspondant à la vibration $\nu(O-D)$. Les molécules deutérées présentent des tailles différentes (Tableau 2.6) et ne vont pas deutérer les mêmes groupements OH^- selon leur accessibilité au sein de la structure. Les spectres IR des composés deutérés sont comparés aux spectres des hydroxyfluorures après dégazage afin de déterminer la localisation des groupements hydroxyles.

Molécule sonde	Volume moléculaire (nm^3)
C_3H_9N	0.146
NH_3	0.036
$(C_3H_9)C(OD)$	0.173
D_2O	0.032
D_2	0.026

Tableau 2.6 Volume des molécules sondes utilisées pour la détermination de la nature et de la localisation des groupements OH^- .

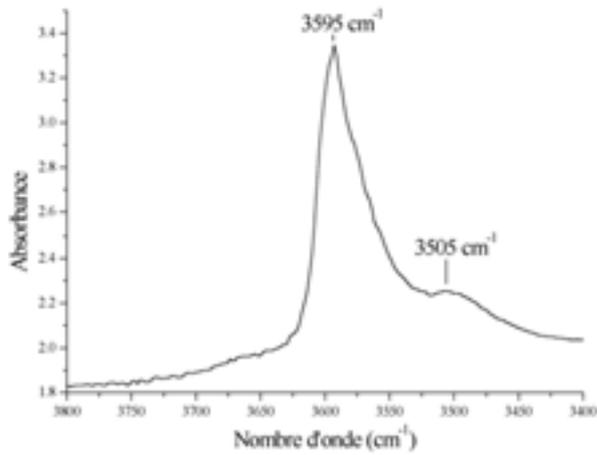
Cette étude a été menée également à différentes températures, de façon à déterminer d'une part les températures de départ de l'eau de constitution et d'autre part, si la nature et le taux de groupements hydroxyles sont modifiés lors d'un traitement thermique.

Chaque échantillon (≈ 20 mg) est préalablement pastillé puis placé dans la cellule de mesure qui est connectée à un système permettant un vide poussé (10^{-6} Torr). La procédure commence par un dégazage de 2 heures à 300°C dans le cas des composés à base d'aluminium, 200°C pour ceux contenant du fer et 100°C pour l'hydroxyfluorure de chrome, c'est à dire à une température inférieure à celle du départ de HF (déterminée lors de l'étude thermique des hydroxyfluorures) et par conséquent de leur décomposition. Le fluorure d'aluminium de type α quant à lui est dégazé à 300°C . Les spectres des échantillons dégazés, deutérés et sondés avec la pyridine sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Brücker.

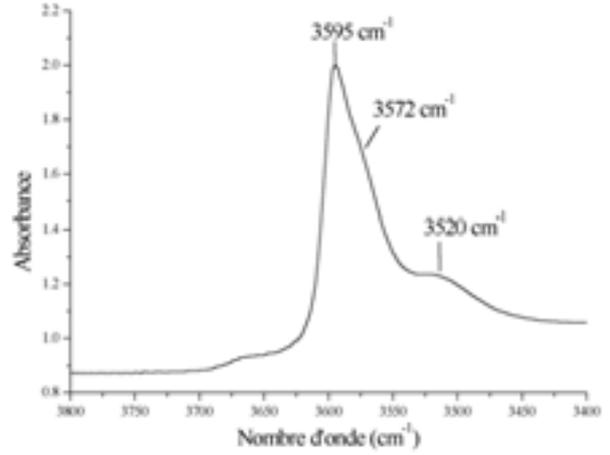
3.3.3. Résultats expérimentaux.

Différents types de groupements hydroxyles dans les hydroxyfluorures de structure HTB ont été mis en évidence par cette étude infrarouge. Après dégazage, le spectre de l'hydroxyfluorure de fer de structure HTB montre un pic intense avec un maximum bien défini à 3595 cm^{-1} ainsi qu'une bande plus large mais beaucoup moins intense centrée autour de 3505 cm^{-1} , qui sont respectivement attribués à deux types de groupements hydroxyles isolés et liés (Figure 2.4-a). La deutération par le tertiobutanol deutéré (Figure 2.5 a) ne conduit pas à une modification significative des pics attribués aux groupes OH^- , ce qui amène à penser que ces hydroxyles ne sont pas situés à la surface de l'hydroxyfluorure de fer. Cependant lorsque la deutération est réalisée avec l'eau lourde, il apparaît une diminution très importante de l'intensité des pics correspondants aux groupements OH^- isolés. Ces groupes hydroxyles, accessibles à D_2O mais pas au tertiobutanol deutéré, sont en fait localisés à l'intérieur des canaux hexagonaux.

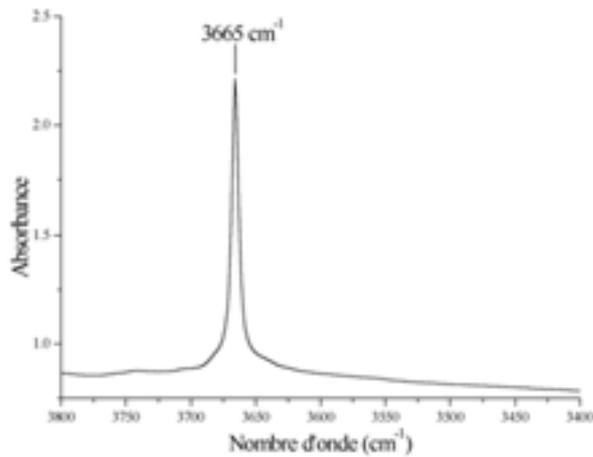
Sur le spectre FTIR de l'hydroxyfluorure de composition $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x, z\text{H}_2\text{O}$ dégazé, on distingue une bande intense avec un maximum bien défini à 3595 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 3572 cm^{-1} et d'une troisième bande plus large et d'intensité plus faible à 3520 cm^{-1} qui sont respectivement attribués à des groupements hydroxyles isolés et liés (Figure 2.4-b). La deutération par le tertiobutanol deutéré ou par D_2O (Figure 2.5 b) donne des résultats similaires à ceux de l'hydroxyfluorure de fer, ce qui implique une localisation de ces groupements hydroxyles préférentiellement à l'intérieur des canaux.



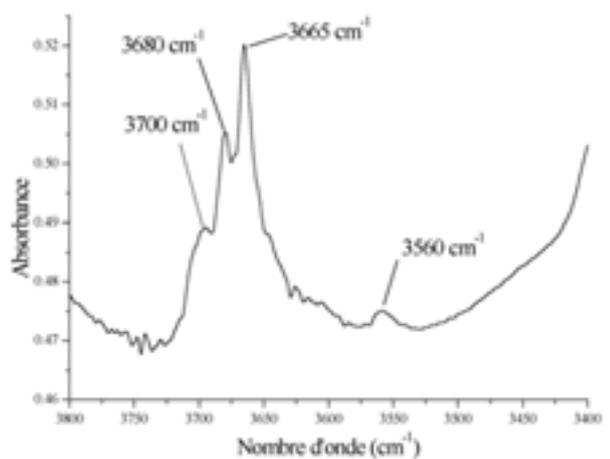
a) Hydroxyfluorure de fer.



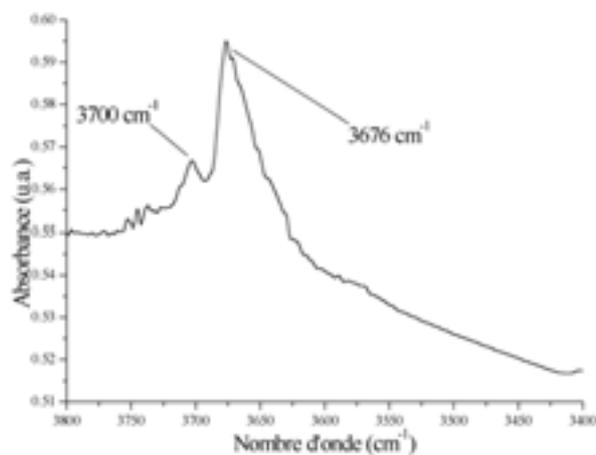
b) Hydroxyfluorure mixte de fer et de chrome.



c) Hydroxyfluorure d'aluminium voie 2.



d) Hydroxyfluorure d'aluminium voie 1.

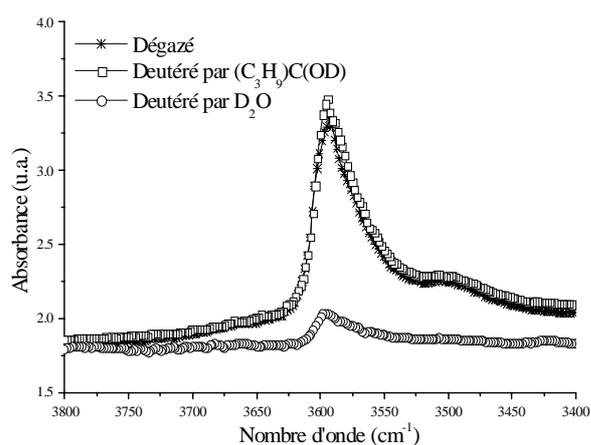


e) α -AlF₃ commercial.

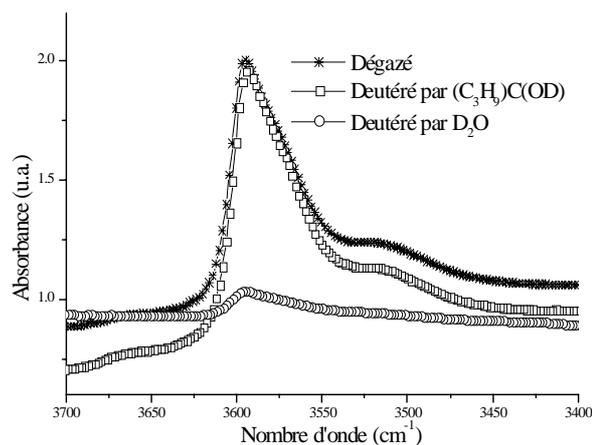
Figure 2.4 Pics FTIR relatifs aux groupements hydroxyles.

Le spectre IR de l'hydroxyfluorure d'aluminium dégazé et préparé par la voie 2 présente un pic fin et intense à 3665 cm⁻¹ correspondant à un seul type de groupements OH isolés

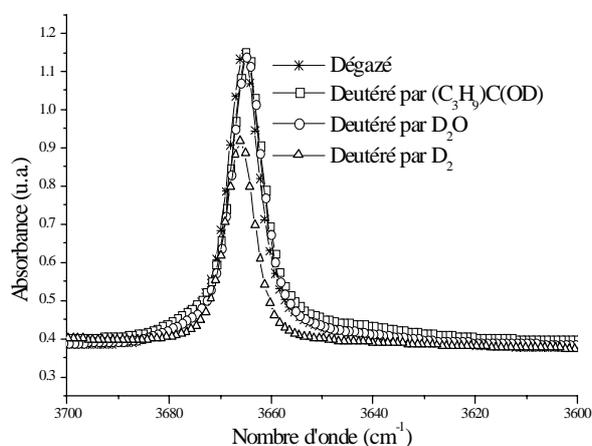
(Figure 2.4-c). Aucun hydroxyle lié n'a été détecté. Ce pic n'est affecté ni par l'addition de tertiobutanol deutéré (Figure 2.5 c) ni par celle de pyridine (Figure 2.6-a), ce qui signifie que dans ce composé, les groupements hydroxyles ne se situent pas en surface. De plus, ils ne sont pas non plus accessibles par D₂O, contrairement au composé précédent. Cependant, en utilisant la molécule D₂ de taille beaucoup plus petite comme agent deutérant, on parvient à échanger 40% des groupements hydroxyles. Cet échange relativement faible pourrait être dû à un encombrement des canaux au cours de la deutération.



a) Hydroxyfluorure de fer.



b) Hydroxyfluorure mixte de fer et de chrome.



c) Hydroxyfluorure d'aluminium.

Figure 2.5 Influence de la deutération sur les pics FTIR relatifs aux groupements hydroxyles.

Le spectre IR de l'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par dégradation thermique du fluorure d'ammonium et d'aluminium (voie 1) présente par contre un pic peu intense à 3560 cm⁻¹ attribué à des groupements hydroxyles liés et trois pics (3700 cm⁻¹, 3680 cm⁻¹ et 3665 cm⁻¹) dans la région des hydroxyles correspondant à des groupements OH⁻ isolés (Figure

2.4-d). L'adsorption de pyridine (Figure 2.6-b) n'affecte pas le pic des OH⁻ liés. Ces derniers ne se trouvent donc pas en surface du matériau. Par contre on note une diminution notable de l'intensité des deux pics aux grands nombres d'onde (3700 cm⁻¹ et 3680 cm⁻¹), qui n'apparaît d'ailleurs pas dans le composé issu de la déshydratation de AlF₃.3H₂O (voie 2, Figure 2.6-a). Ces deux types de groupements hydroxyles isolés se trouvent donc en surface du matériau. Le troisième pic (3665 cm⁻¹) n'est pas affecté par la pyridine et se trouve donc dans les canaux de la structure HTB. On retrouve les deux types de groupements hydroxyles isolés (en très faible quantité) à hauts nombres d'onde (3700 cm⁻¹ et 3676 cm⁻¹) à la surface de α-AlF₃ (Figure 2.4-e).

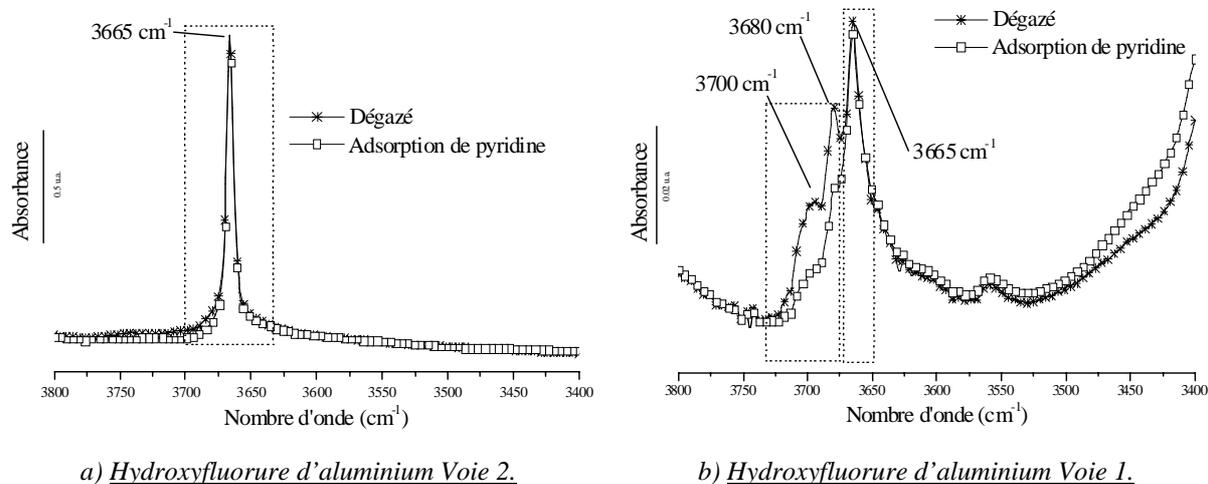


Figure 2.6 Influence de l'adsorption de pyridine sur les pics FTIR relatifs aux groupements hydroxyles.

3.4. Etude de la morphologie des poudres des hydroxyfluorures de structure HTB.

3.4.1. Principe de la caractérisation.

Tous les composés ont été caractérisés par la méthode BET afin de déterminer leur surface spécifique. Les poudres des hydroxyfluorures de structure HTB ont tout d'abord été dégazées à 100°C sous vide. L'azote a été utilisé comme gaz d'analyse. Les mesures ont été effectuées à une température de 77K.

La distribution de taille des particules a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer. Les poudres d'hydroxyfluorures ont préalablement été dispersées dans de l'eau

distillée puis placées dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes.

Les clichés de microscopie ont été réalisés à l'aide d'un microscope FX 600 avec un grossissement x10000. L'élimination des charges sur chaque échantillon est assurée par un dépôt d'or.

Les particules sont formées de plusieurs cristallites. Les domaines de cohérence de chaque poudre, définissant la taille minimale des cristallites qui vont diffracter, ont été estimés à partir des diagrammes de diffraction X. Ces domaines ont été calculés en première approximation par la méthode de Scherrer, $d = (0.9\lambda)/[\beta\cos(2\theta)]$, avec d, la taille minimale des cristallites, λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X, β , la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et 2θ la position de la raie de diffraction.

Les raies choisies sont situées aux petits angles et ne présentent pas de contributions multiples de façon à réduire l'incertitude sur les résultats (Tableau 2.7). La contribution du signal $K\alpha_2$ est soustraite de façon à ce que seule la longueur d'onde $K\alpha_1$ soit prise en compte.

Hydroxyfluorure	2θ (°)	<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>hkl</i>
β -AlF _{3-x} (OH) _x , zH ₂ O Voie 1	14.796	020	25.084	002	29.772	220
β -AlF _{3-x} (OH) _x , zH ₂ O Voie 2	14.682	020	24.898	002	29.635	220
β -FeF _{3-x} (OH) _x , zH ₂ O	14.001	020	23.723	002	24.282	220
β -Fe _{0.8} Cr _{0.2} F _{3-x} (OH) _x , zH ₂ O	13.951	020	34.116	132	42.518	330
β -CrF _{3-x} (OH) _x , zH ₂ O	14.062	020	24.480	002	34.617	132

Tableau 2.7 Choix des raies de diffraction pour le calcul des domaines de cohérence.

3.4.2. Résultats.

3.4.2.1. Surface Spécifique.

La mesure de la surface spécifique des poudres des hydroxyfluorures de structure HTB donne des valeurs différentes non seulement en fonction de la nature du cation mis en jeu mais également selon la voie de synthèse employée (Figure 2.7). Des problèmes de dégazage de l'hydroxyfluorure de chrome empêchent la mesure de sa surface spécifique.

L'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par dégradation thermique (voie 1) présente la surface spécifique la plus importante. Une réduction de la surface spécifique de l'hydroxyfluorure d'aluminium de plus de 40% est observée pour la voie déshydratation du fluorure hydraté (voie 2). L'hydroxyfluorure de fer présente une surface spécifique du même ordre de grandeur que le composé à base d'aluminium obtenu par déshydratation. Par contre, bien que la voie de synthèse soit identique, l'addition de chrome augmente de façon très significative la surface spécifique de l'hydroxyfluorure jusqu'à une valeur comparable à celle obtenue pour le composé à base d'aluminium préparé par dégradation. Ce point sera explicité par la suite.

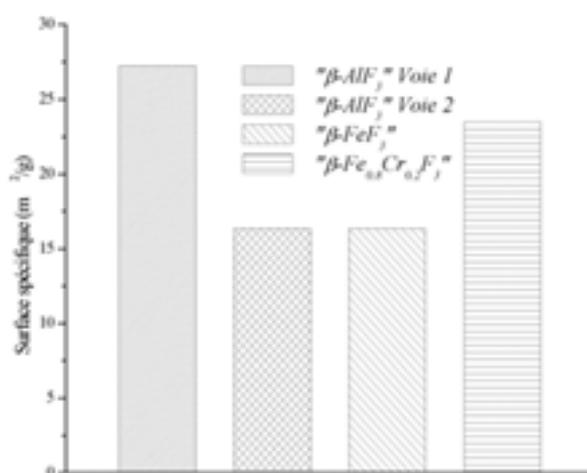


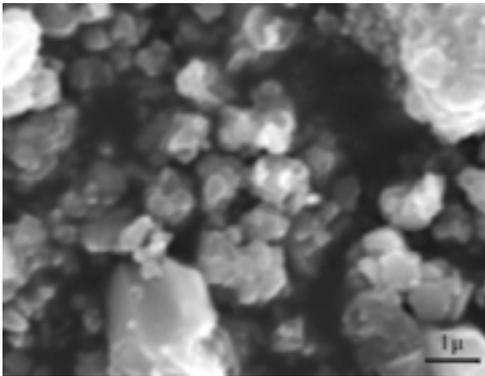
Figure 2.7 Surface spécifique des hydroxyfluorures de structure HTB.

3.4.2.2. Microscopie électronique à balayage.

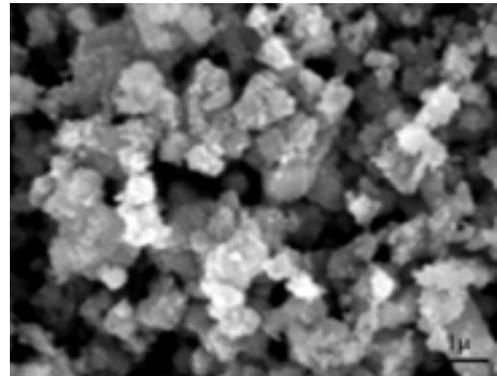
Une disparité a été mise en évidence au niveau de la morphologie de surface des différents hydroxyfluorures ainsi préparés.

L'hydroxyfluorure de chrome (Figure 2.8-a) présente la poudre la moins homogène avec des tailles de particules variables et une agglomération importante. Le composé à base de fer a des particules plus fines et beaucoup plus homogènes (Figure 2.8-b). Par contre on peut remarquer que lorsque qu'une petite partie des atomes de fer est substituée par des atomes de chrome (Figure 2.8-c), les particules sont plus fines et plus agglomérées, ce qui augmente légèrement la taille des agglomérats mais crée un volume poreux plus important entre les fines particules agglomérées. Ce sont les hydroxyfluorures d'aluminium (Figure 2.8-d et 2.8-

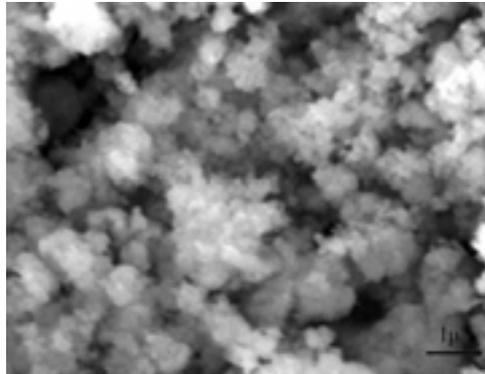
e) qui présentent les particules les plus homogènes et les moins agglomérées.



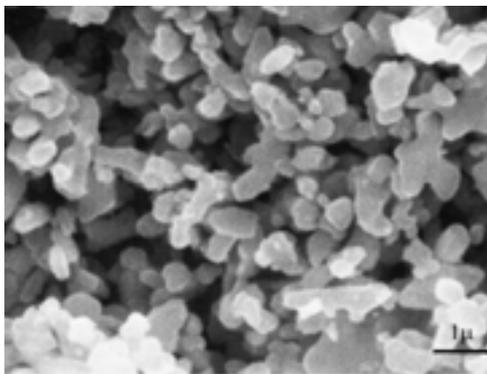
a) Hydroxyfluorure de chrome.



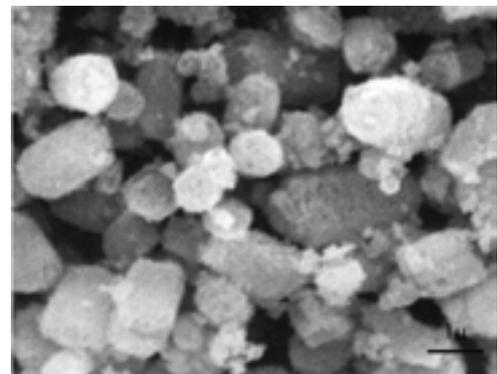
b) Hydroxyfluorure de fer.



c) Hydroxyfluorure de fer/chrome (8/2).



d) Hydroxyfluorure d'aluminium Voie 1.



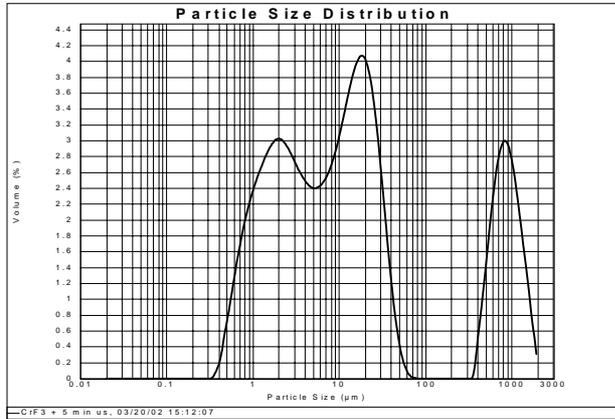
e) Hydroxyfluorure d'aluminium Voie 2.

Figure 2.8 Clichés de microscopie électronique à balayage des hydroxyfluorures de structure.

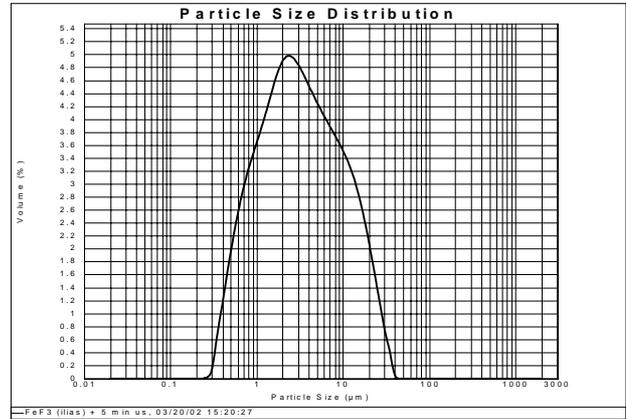
Cependant est clairement visible que l'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par dégradation thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (voie 1) présente les particules plus petites et les plus homogènes tandis que le composé à base d'aluminium préparé par déshydratation présente des particules de taille nettement plus importante.

3.4.2.3. Distribution de taille des particules.

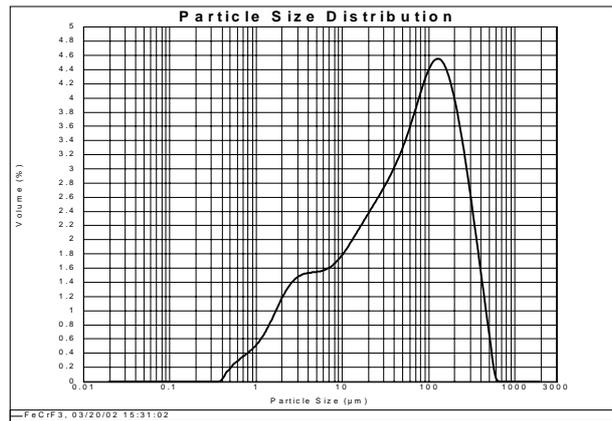
Tout comme l'ont montré les clichés de microscopie électronique à balayage, la disparité de taille des particules est confirmée par les mesures de granulométrie laser (Figure 2.9).



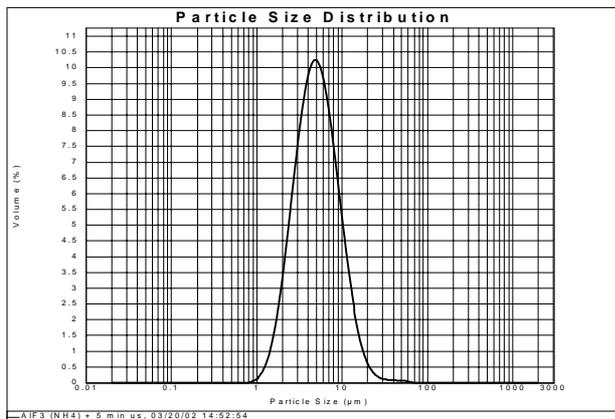
a) Hydroxyfluorure de chrome.



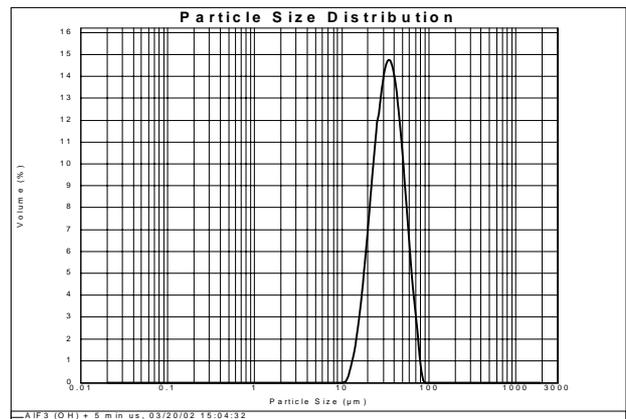
b) Hydroxyfluorure de fer.



c) Hydroxyfluorure de fer/chrome (8/2).



d) Hydroxyfluorure d'aluminium Voie 1.



e) Hydroxyfluorure d'aluminium Voie 2.

Figure 2.9 Distribution des tailles de particules des hydroxyfluorures de structure HTB déterminées par granulométrie laser.

C'est l'hydroxyfluorure de chrome qui présente la plus large distribution de taille des particules, entre 0.4 μ m et 60 μ m (Figure 2.9-a). Bien que le pic centré sur 800 μ m soit important, il s'agit probablement d'agglomérats de particules ou d'agrégats dont les forces de cohésion sont insensibles aux ultrasons. La majorité des particules de l'hydroxyfluorure de fer ont une dimension centrée autour de 2.5 μ m (Figure 2.9-b). Cependant la distribution de taille est très étendue, entre 0.3 μ m et 40 μ m. On remarque que lorsqu'une partie du fer est substitué par des atomes de chrome, le maximum de la distribution est déplacé vers les plus grandes tailles (Figure 2.9-c), ce qui indique une augmentation de la taille moyenne des particules par agglomération. Les hydroxyfluorures d'aluminium présente la distribution de taille la plus homogène. La plus grande partie des particules d'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par la voie 1 ont des tailles centrées autour de 5 μ m (Figure 2.9-d). Il existe une différence entre les deux voies de synthèse de l'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB. On obtient des agrégats de taille plus importante lorsque le composé est préparé par déshydratation, avec une taille centrée autour de 35 μ m (Figure 2.9-e).

3.4.2.4. Domaines de cohérence.

Au niveau des cristallites, la différence de taille rencontrée dans l'analyse de granulométrie se retrouve pour les domaines de cohérence déterminés par diffraction X. Toutefois, quelques différences apparaissent (Tableau 2.8) et seront commentées en fin de paragraphe. L'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB préparé par la voie 1 possède les domaines de cohérence les plus faibles avec une taille moyenne des cristallites formant des particules diffractant de l'ordre de 12.4 nm. Lorsque la voie de synthèse est modifiée (voie 2), ces cristallites sont de taille deux fois plus grande. Cette différence de taille des cristallites se traduit effectivement sur le diagramme de diffraction des rayons X par des raies plus fines.

L'hydroxyfluorure de fer qui présente une plus grande dispersion de taille d'après les résultats de granulométrie, semble avoir des domaines de cohérence plus importants que les composés à base d'aluminium.

Dans le cas de l'hydroxyfluorure de chrome, les domaines de cohérence sont les plus étendus de tous les hydroxyfluorures de structure HTB préparés. L'ajout de chrome dans le composé à base de fer conduit à un accroissement des domaines de cohérence qui a également

été observé lors de l'analyse de granulométrie.

Hydroxyfluorure	2 θ (°)	β (°)	2 θ (°)	β (°)	2 θ (°)	β (°)	Domaine de cohérence moyen (nm)
β -AlF _{3-x} (OH) _x .zH ₂ O Voie 1	14.796	0.687	25.084	0.669	29.772	0.760	12.4
Domaines de cohérence ^a (nm):	11.9		13.2		12		
β -AlF _{3-x} (OH) _x .zH ₂ O Voie 2	14.682	0.345	24.898	0.335	29.635	0.328	25.9
Domaines de cohérence ^a (nm):	23.7		26.1		27.8		
β -FeF _{3-x} (OH) _x .zH ₂ O	14.001	0.292	23.723	0.299	24.282	0.308	28.4
Domaines de cohérence ^a (nm):	28		29		28.3		
β -Fe _{0.8} Cr _{0.2} F _{3-x} (OH) _x .zH ₂ O	13.951	0.249	34.116	0.278	42.518	0.357	32.5
Domaines de cohérence ^a (nm):	32.8		34.5		30.1		
β -CrF _{3-x} (OH) _x .zH ₂ O	14.062	0.228	24.48	0.221	34.617	0.233	38.8
Domaines de cohérence ^a (nm):	35.8		39.3		41.3		

^a $d=(0.9\lambda)/(\beta \cdot \cos 2\theta)$, avec $\lambda=1.5406\text{\AA}$, β =largeur à mi-hauteur et 2θ =position du pic de diffraction.

Tableau 2.8 Domaines de cohérence des hydroxyfluorures de structure HTB déterminés à partir des diagrammes de diffraction X.

4. Discussion.

Le fait de rencontrer des groupements OH⁻ au sein de ces composés n'est pas surprenant. En effet la fluoration entre en compétition avec l'hydroxylation des cations lors de la formation de ces variétés HTB métastables. Il n'est pas étonnant également de trouver une grande quantité d'eau de constitution dans les hydroxyfluorures de chrome. En effet, comme il est fait état dans le chapitre 1, si on prend en compte l'aspect thermodynamique, les énergies d'hydratation du chrome, du fer et de l'aluminium trivalents sont comparables (Tableau 2.9). Mais d'un point de vue cinétique, la grande différence vient de la labilité de l'eau de coordination du chrome (Cr(H₂O)₆³⁺, $k=10^{-6}\text{s}^{-1}$), par rapport à l'aluminium (Al(H₂O)₆³⁺, $k=1\text{s}^{-1}$), ou encore du fer (Fe(H₂O)₆³⁺, $k=10^{+2}\text{s}^{-1}$) et entraîne des cinétiques d'olation variables. Le chrome trivalent s'hydrate alors très facilement et la vitesse de déplacement des molécules d'eau est très lente par rapport au cas du fer ou de l'aluminium trivalent. Ceci explique les problèmes rencontrés lors du dégazage de β -CrF_{3-x}(OH)_x.zH₂O et la large distribution de taille de ses particules. En effet, du fait de la présence de ces molécules

d'eau au sein des hydroxyfluorures de chrome, il y a création de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Ces liaisons cohésives conduisent à une agglomération des particules d'hydroxyfluorure de chrome qui vont se regrouper pour former de plus grosses particules ou agrégats. Il apparaît en effet une augmentation de la taille des agglomérats quand on substitue le fer par du chrome. Le fer trivalent, en raison d'une cinétique d'échange des molécules d'eau très rapide, présente très peu de molécules d'eau dans sa sphère de coordination et par conséquent, peu de liaisons hydrogène qui peuvent être formées entre les particules d'hydroxyfluorure de fer, ce qui explique leur faible taille. L'ajout de chrome augmente le nombre de molécules d'eau et il apparaît dans $\beta\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ une cohésion de fines particules par des liaisons hydrogène avec pour conséquence une augmentation de la surface spécifique par création dans ces agglomérats de volumes poreux entre fines particules agglomérées. L'augmentation de la surface spécifique peut s'expliquer par la création de ce volume poreux dans les agglomérats (méso- et micro-porosité) liée à la présence d'eau piégée dans la structure.

Il est intéressant de noter les différences observées sur l'hydroxyfluorure d'aluminium préparé selon deux voies de synthèse différentes. La modification de la morphologie peut être expliquée par les différentes températures atteintes lors des traitements thermiques dans les deux cas. En effet, la dégradation thermique du fluorure d'ammonium d'aluminium (voie 1) se fait à plus basse température (300°C) que dans le cas de la déshydratation du fluorure hydraté (450°C). Bien que les températures atteintes ne soient pas très élevées, l'écart de température selon la voie de synthèse permet d'expliquer la différence de morphologie des poudres de l'hydroxyfluorure d'aluminium. Dans le cas de la réaction de déshydratation, il n'est pas possible d'obtenir des phases pures à des températures inférieures à 450°C.

Comme l'ont montré les analyses FTIR, on note un nombre différent de groupements hydroxyles liés ou isolés selon les hydroxyfluorures. L'hydroxyfluorure de fer dégazé ne présente pas de groupements OH^- isolés à sa surface, ces derniers se situent uniquement à l'intérieur des canaux de la structure HTB. Etant donné la faible affinité du fer pour l'eau, l'hydroxylation n'est pas favorisée et il y a très peu de groupements OH^- en interaction les uns avec les autres. Néanmoins, l'hydroxyfluorure de fer de type HTB présente un seul type de groupements hydroxyles isolés en plus grande quantité par rapport aux OH^- liés. Ces deux types de groupements OH^- isolés et liés peuvent être corrélés aux deux positions des cations

Fe³⁺ rencontrées dans la maille, en (0,1/2,0) et (1/4,1/4,0). Dans ces composés les deux sites octaédriques sont plus ou moins distordus (Tableau 2.10). Ces deux sites occupent respectivement des positions à 8 et à 4 équivalents. Il est possible d'expliquer ces résultats au vue des affinements de structure proposés dans la littérature. Nous avons tenté de préciser ces résultats par diffraction neutronique mais les diagrammes obtenus restent inexploitable à cause de la trop grande quantité de protons présents.

Cation M ³⁺	Rayon ionique r en environnement octaédrique (Å)	-ΔH	
		Energie d'hydratation à 25°C (kJ.mol ⁻¹) [10]	Constante de vitesse d'échange des molécules d'eau (s ⁻¹) [11]
Al ³⁺	0.530	4700	1
Fe ³⁺	0.645	4450	10 ²
Cr ³⁺	0.615	4620	3.10 ⁻⁶

Tableau 2.9 Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation, constantes d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'aluminium, du fer et du chrome [12].

Dans le cas de l'aluminium les longueurs des liaisons sont à peu près identiques dans les deux octaèdres, autour de 1.80 Å et il est donc normal de rencontrer pour les groupements hydroxyles isolés substituant le fluor des vibrations O-H identiques, donc un seul pic FTIR. En revanche, il n'en est pas de même dans le cas du fer où les octaèdres sont plus distordus. Toutes les liaisons Fe-F ont à peu près une longueur de 1.95 Å à l'exception de deux liaisons plus courtes, de 1.916 Å. Même si cette explication n'est pas totalement suffisante, les groupements hydroxyles isolés substituant le fluor dans l'hydroxyfluorure de fer, pourraient donc présenter des modes de vibration différents associés à ces sites cationiques.

On retrouve cette tendance dans l'hydroxyfluorure de fer et de chrome qui présente deux différents groupements hydroxyles isolés et une faible quantité de groupements hydroxyles liés. La différence de nature des groupements hydroxyles isolés rencontrés dans β-Fe_{0.8}Cr_{0.2}F_{3-x}(OH)_x.zH₂O pourrait être attribuée comme dans le cas de l'hydroxyfluorure de fer exempt de chrome aux différentes positions dans la maille non seulement des cations Fe³⁺ mais également des ions Cr³⁺. L'existence d'un épaulement proche du pic à 3595cm⁻¹ dans le cas de l'hydroxyfluorure de fer et de chrome pourrait s'expliquer par la présence d'un site

enrichi en chrome pour lequel la covalence de la liaison serait réduite du fait de la différence d'électronégativité ($\chi_{Cr} < \chi_{Fe}$).

AlF ₃ HTB		FeF ₃ ·0.33 H ₂ O HTB	
Octaèdre 1 (Å)	Octaèdre 2(Å)	Octaèdre 1(Å)	Octaèdre 2(Å)
d _{Al-F} -1 = 1.796(1)	d _{Al-F} -1 = 1.797(8)	d _{Fe-F} -1 = <u>1.916(4)</u>	d _{Fe-F} -1 = 1.945(1)
d _{Al-F} -2 = 1.796(1)	d _{Al-F} -2 = 1.797(8)	d _{Fe-F} -2 = <u>1.916(4)</u>	d _{Fe-F} -2 = 1.945(1)
d _{Al-F} -3 = 1.801(5)	d _{Al-F} -3 = 1.799(6)	d _{Fe-F} -3 = 1.957(8)	d _{Fe-F} -3 = 1.948(8)
d _{Al-F} -4 = 1.801(5)	d _{Al-F} -4 = 1.799(6)	d _{Fe-F} -4 = 1.957(8)	d _{Fe-F} -4 = 1.948(8)
d _{Al-F} -5 = 1.801(5)	d _{Al-F} -5 = 1.800(8)	d _{Fe-F} -5 = 1.957(8)	d _{Fe-F} -5 = 1.955(5)
d _{Al-F} -6 = 1.801(5)	d _{Al-F} -6 = 1.800(8)	d _{Fe-F} -6 = 1.957(8)	d _{Fe-F} -6 = 1.955(5)

Tableau 2.10 Distances inter-atomiques dans les octaèdres de AlF₃ HTB, d'après [3] et de FeF₃·0.33 H₂O HTB, d'après [13].

Le cas des hydroxyfluorures d'aluminium est sensiblement différent puisqu'ils ne présentent qu'un seul type de OH⁻ isolés pour la voie déshydratation de AlF₃·3H₂O, la surface étant libre de groupements hydroxyles. Par contre ces groupements OH⁻ ne sont accessibles uniquement qu'à D₂. Les molécules de tailles plus grosses ne sondent pas ces groupements OH⁻, ce qui nous permet de penser que les canaux pourraient être bouchés par les molécules d'eau de constitution (en faible quantité) qui subsistent à 300°C (cf. chapitre 4) ou d'ammoniaque (impureté). Ces molécules doivent se situer seulement aux extrémités des canaux puisqu'il n'apparaît pas de pic FTIR de groupement hydroxyles liés.

La décomposition thermique du fluorure d'ammonium et d'aluminium conduit à un hydroxyfluorure comportant des groupements hydroxyles en proportion plus importante (OH⁻/F⁻ = 0.54) que la déshydratation du fluorure d'aluminium hydraté (OH⁻/F⁻ = 0.36). On trouve par contre trois types de OH⁻ isolés dont un, identique à ceux rencontré dans l'autre voie de synthèse, se situe à l'intérieur des canaux et deux autres types se trouvent à la surface du matériau et vibrent à de plus hauts nombres d'onde. On retrouve ces deux groupements OH⁻ isolés à la surface de AlF₃ de type α . Il s'agit de groupements hydroxyles forts qui subsistent après le dégazage.

5. Conclusion.

Nous avons montré dans ce chapitre l'influence de la nature du cation sur les caractéristiques structurales des hydroxyfluorures de type HTB. Quelque soit le cation, on note la présence plus ou moins importante de groupements hydroxyles dans les canaux des hydroxyfluorures de type HTB. La présence de ces différents types de groupements hydroxyles au sein des canaux des hydroxyfluorures de type HTB va avoir une influence primordiale sur leur caractère acide et leur stabilité thermique. Nous développerons ces points dans le chapitre 4.

La stabilité relative des molécules d'eau autour des cations Al^{3+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} , la voie de synthèse utilisée ou encore le précurseur dans le cas de l'aluminium influencent le taux et la nature des groupements hydroxyles ainsi que la morphologie de la poudre. En effet l'affinité plus ou moins importante vis-à-vis de l'eau rend compte du taux variable de groupements hydroxyles, liés ou isolés, présents dans les structures. Nous avons également montré l'effet engendré par l'ajout de chrome trivalent pour obtenir l'hydroxyfluorure mixte de fer et de chrome dont la morphologie est contrôlée par la cinétique d'échange du chrome avec l'eau.

Nous avons montré que le choix du cation influence la structure et la morphologie de l'hydroxyfluorure. Dans le chapitre suivant, nous avons modifié l'environnement autour du cation de façon à étudier son influence sur la nature et la localisation des groupements hydroxyles mais aussi de suivre l'évolution des propriétés. Pour cela un autre type de structure ouverte a été stabilisé par de voies originales. Les structures cristallines ont été caractérisées ainsi que les compositions et la nature des groupements hydroxyles.

Références bibliographiques du chapitre 2.

- [1] E. Thilo, *Naturwissenschaften* **26** (1938) 529.
- [2] F.J. Christoph, G. Teufer, *US 3.178.483* (1962).
- [3] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 96.
- [4] D.H. Menz, *J. Therm. Anal.* **38** (1992) 321.
- [5] F. Paulik, J. Paulik, *Thermochim. Acta* **100** (1986) 23.
- [6] B. Adamczyk, A. Hess, E. Kemnitz, *J. Matter. Chem.* **610** (1996) 1731.
- [7] A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S. Unger, D.-H. Menz, *J. Catal.* **148** (1994) 270.
- [8] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
- [9] F. Seel, *Angew. Chem.*, **76** (1964), 532;
- [10] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1991).
- [11] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York (1958).
- [12] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* **84** (1984) 31.
- [13] M. Leblanc, G. Férey, Y. Calage, R. de Pape, *J. of Solid State Chem.* **47** (1983) 53.

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3. Structure et morphologie des oxyhydroxyfluorures de type hollandite à base de fer et de chrome trivalents.

1. Introduction.

Ce chapitre traite de la préparation et de la caractérisation des oxyhydroxyfluorures de fer et de fer-chrome de structure hollandite. L'influence de la modification de l'environnement structural et anionique autour des cations sur la composition et la morphologie sera évaluée. Dans un premier temps deux voies de synthèse par hydrolyse classique et en milieu CO₂ supercritique sont décrites. Des caractérisations par diffraction X et neutronique ont été entreprises pour affiner la structure de type hollandite de l'oxyhydroxyde et de l'oxyhydroxyfluorure de fer. D'autre part, nous avons caractérisé la nature et la localisation des groupements hydroxyles par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Enfin la morphologie des poudres et la taille des grains ont été évaluées respectivement par microscopie électronique à balayage et par granulométrie laser. Finalement, des corrélations ont été établies entre la composition des oxyhydroxyfluorures de type hollandite, la nature et la localisation des groupements hydroxyles, leur morphologie en fonction de la voie de synthèse envisagée.

2. Synthèse de l'akaganéite et des oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome trivalents de type hollandite.

2.1. Préparation de l'akaganéite FeO(OH), x(Cl,H₂O).

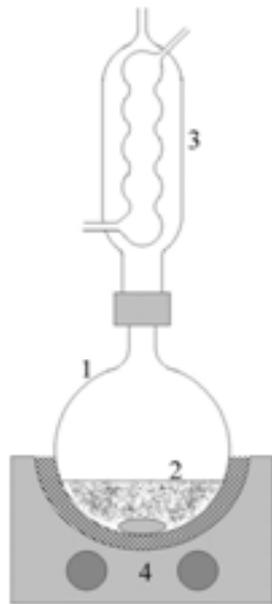
L'akaganéite FeO(OH), x(Cl,H₂O) de type hollandite est préparée par thermohydrolyse de FeCl₃ [1,2,3]. Dans un ballon 0.6g de chlorure de fer trivalent FeCl₃ sont mis en suspension dans 20ml d'eau distillée. On ajoute au mélange 5ml de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ pour favoriser la formation des oxyhydroxydes et de fer trivalent. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une nuit à 90°C. La poudre est alors filtrée et lavée à l'eau distillée puis à l'éthanol pour faciliter le départ de l'eau, puis séchée sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

2.2. L'oxyhydroxyfluorure de fer de structure de type hollandite.

Deux voies de synthèse ont été envisagées pour la préparation de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite afin d'évaluer l'influence du mode de synthèse sur les propriétés structurales, la morphologie, la taille des grains et la stabilité thermique de ce composé. De plus, la composition chimique et les positions atomiques de l'oxyhydroxyfluorure de fer, ont été comparées aux paramètres structuraux de l'akaganéite $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot x(\text{Cl}, \text{H}_2\text{O})$.

2.2.1. La voie thermohydrolyse.

La méthode de synthèse de l'akaganéite a été reconduite pour la préparation de l'oxyhydroxyfluorure de fer. Celui-ci est préparé par thermohydrolyse de $\alpha\text{-FeF}_3$ en milieu aqueux. L'oxyhydroxyfluorure de fer est obtenu en plaçant la poudre de $\alpha\text{-FeF}_3$ commercial dans un ballon en Téflon PFA contenant un mélange équimoléculaire d'eau distillée et de solution tampon à pH=9 (Figure 3.1) qui est porté à reflux à 90°C pendant une nuit. Le pH de la solution est optimisé de façon à avoir un taux de fluor important.



- 1- Ballon en PFA ;
- 2- Milieu réactionnel :
 - poudre du produit de départ,
 - eau,
 - solution tampon pH=9 ;
- 3- Réfrigérant ;
- 4- Contrôle de la chauffe et de l'agitation.

Figure 3.1 Schéma du montage pour la synthèse par hydrolyse.

La poudre obtenue est ensuite filtrée et lavée à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer un maximum d'eau, puis séchée sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

2.2.2. La voie supercritique.

L'oxyhydroxyfluorure de fer peut également être préparé par voie supercritique à partir de NH_4FeF_3 hydrolysé par une solution H_2O_2 - H_2O -éthanol en milieu CO_2 supercritique [4]. Néanmoins une autre voie de synthèse a été mise en place et a été optimisée afin de minimiser le taux d'ammonium et réduire ainsi l'acidité du matériau. Pour cela, on part du fluorure de fer $\alpha\text{-FeF}_3$. La poudre commerciale du fluorure est broyée dans un mortier en agate et placée dans un réacteur en acier inoxydable et hermétique, tapissé d'une feuille de téflon. Des billes de verre sont également introduites à l'intérieur du réacteur de façon à homogénéiser le milieu réactionnel et d'autre part éviter toute agglomération de la poudre (Figure 3.2).

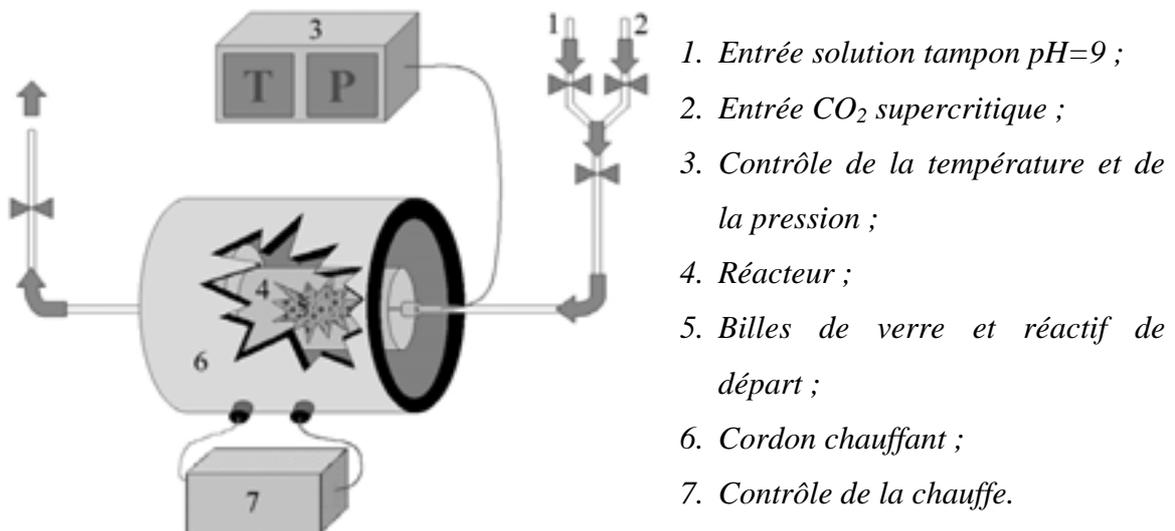


Figure 3.2 Schéma du montage pour la synthèse en milieu CO_2 supercritique.

On introduit 15ml d'une solution alcoolique tamponnée (éthanol + solution tampon pH=9) dans le réacteur dont le volume est de l'ordre de 100 ml. Du CO_2 gazeux est introduit dans l'enceinte du réacteur à température ambiante jusqu'à atteindre une pression de 50 bars. La température et la pression sont progressivement augmentées jusqu'à atteindre les conditions expérimentales supercritiques correspondant à $T=180^\circ\text{C}$ et $P=300$ bars (Figure 3.3). Ces paramètres sont choisis d'une part pour que les réactifs se trouvent dans les conditions CO_2 supercritique et d'autre part pour travailler dans des conditions hydrothermales et favoriser ainsi une meilleure cristallinité.

L'enceinte réactionnelle reste fermée (mode statique) pendant une heure puis on fait circuler pendant 20 minutes un courant du mélange alcoolique tamponné en veillant à conserver constantes les conditions $T=180^{\circ}\text{C}$ et $P=300$ bars. A l'issue de cette durée, la pression est ramenée à 110 bars et le système de chauffe stoppé de façon à refroidir progressivement le milieu réactionnel. On conserve le système fermé pendant 20 minutes puis le mélange est séché par un courant de CO_2 et ramené à pression et température ambiantes. De façon à éliminer toute trace de réactif, le produit final est ensuite lavé à l'acétone et séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

Toute la procédure est renouvelée une deuxième fois pour améliorer la pureté phasique.

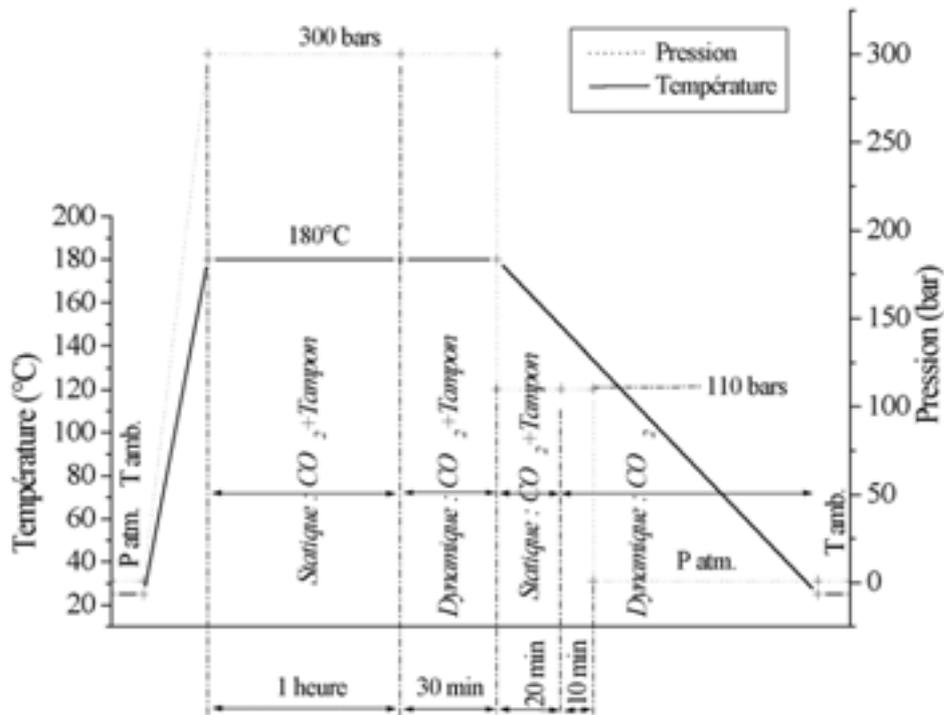


Figure 3.3 Protocole expérimental pour la synthèse de l'oxyhydroxyfluorure de fer en milieu CO_2 supercritique.

2.3. Les oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}(\text{OH},\text{F}) \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Les oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}(\text{OH},\text{F}) \cdot z\text{H}_2\text{O}$ sont préparés par hydrolyse en milieu CO_2 supercritique selon les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment mais en utilisant différents précurseurs. Il est important de souligner à ce niveau de notre étude, que la voie thermohydrolyse classique ne permet pas d'accéder à la

solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}(\text{OH},\text{F}) \cdot z\text{H}_2\text{O}$, contrairement au composé ne contenant que du fer. Ce point sera explicité dans la suite de ce chapitre

Une première voie de synthèse, à partir de $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_3$, a été choisie. L'hydrate $\alpha\text{-Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est placé dans un tube de platine légèrement pincé et chauffé à 700°C pendant une nuit. La poudre de $\alpha\text{-Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_3$ subit alors trois cycles d'hydrolyse en milieu CO_2 supercritique, identiques à ceux décrits précédemment (figure 3.3). De façon à éliminer toute trace des réactifs, le produit final est ensuite lavé à l'acétone et séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

Une autre voie a été développée, par hydrolyse en milieu CO_2 supercritique de solutions solides d'hydroxyfluorure de fer et de chrome de structure HTB (cf. chapitre 2) de compositions $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Les poudres des variétés $\beta\text{-Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et $\beta\text{-Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ont subi un seul cycle d'hydrolyse en milieu CO_2 supercritique. De façon à éliminer toute trace de réactif, le produit final est ensuite lavé à l'acétone et séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

3. Caractérisation des oxyhydroxyfluorures.

3.1. Caractérisation structurale.

3.1.1. Diffraction des rayons X.

3.1.1.1. L'akaganéite et les oxyhydroxyfluorures de fer.

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, tous les oxyhydroxyfluorures de fer synthétisés adoptent une structure de type hollandite (Figure 3.4) qui adopte le groupe d'espace $I4/m$. Il en est de même pour l'oxyhydroxyde de fer (ou akaganéite). On peut tout de même noter sur les diagrammes de diffraction X des raies parasites provenant des produits de départ. Il convient de souligner que l'hydrolyse en milieu CO_2 supercritique permet d'obtenir un oxyhydroxyfluorure qui présente des raies de diffraction beaucoup plus fines et plus intenses suggérant une meilleure cristallinité du composé.

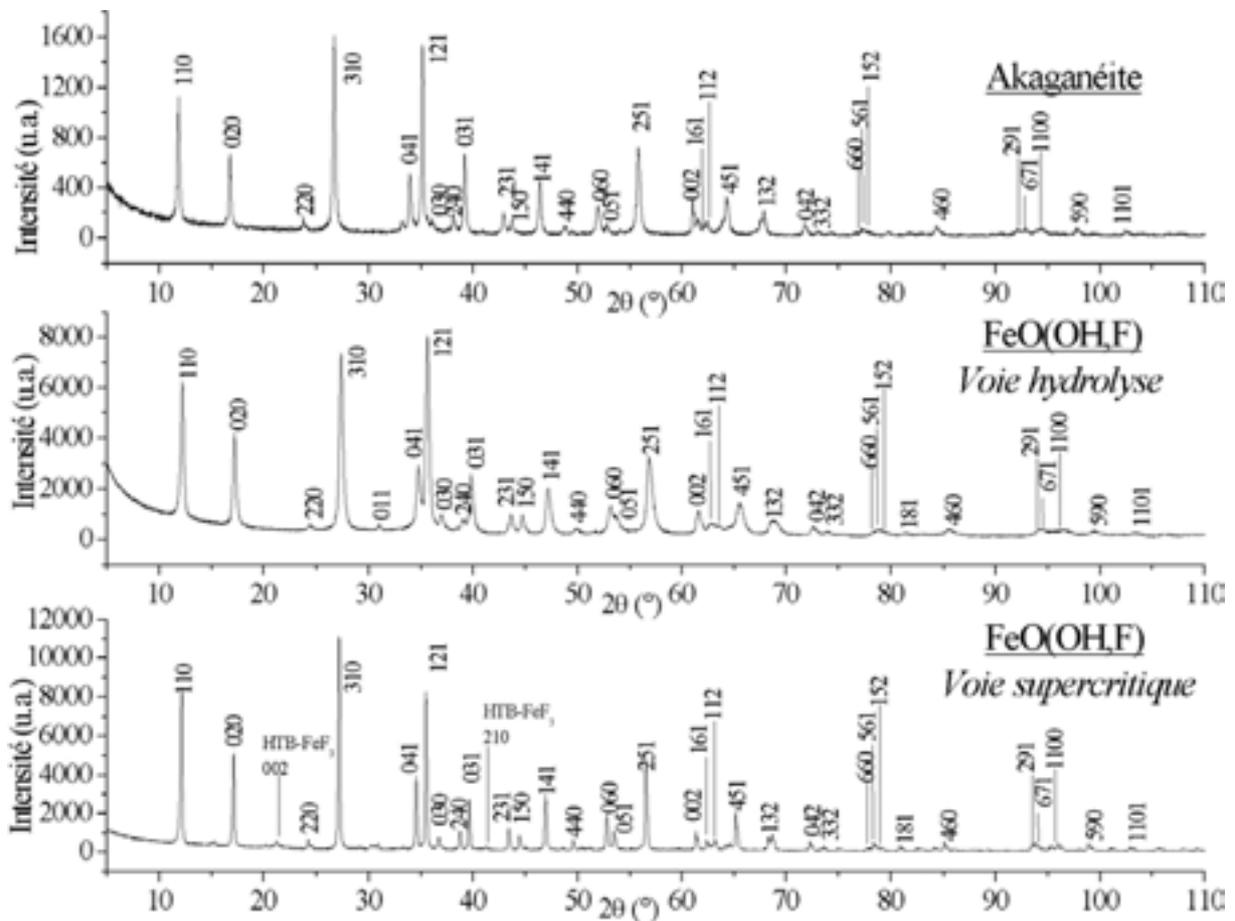


Figure 3.4 Diagrammes de diffraction X de l'akaganéite et des oxyhydroxyfluorures de fer de structure de type hollandite préparés par voie CO_2 supercritique et voie hydrolyse.

3.1.1.2. Les oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome.

La couleur verte des poudres rend compte qualitativement de l'insertion du chrome dans le composé. Une étude EXAFS aux seuils K du chrome et du fer aurait pu lever définitivement cette ambiguïté. Les oxyfluorures de fer et de chrome présentent les raies de diffraction caractéristiques de la structure de type hollandite (Figure 3.5). Néanmoins les poudres sont plutôt mal cristallisées et on peut noter des raies correspondant aux hydroxyfluorures de type HTB et/ou pyrochlore.

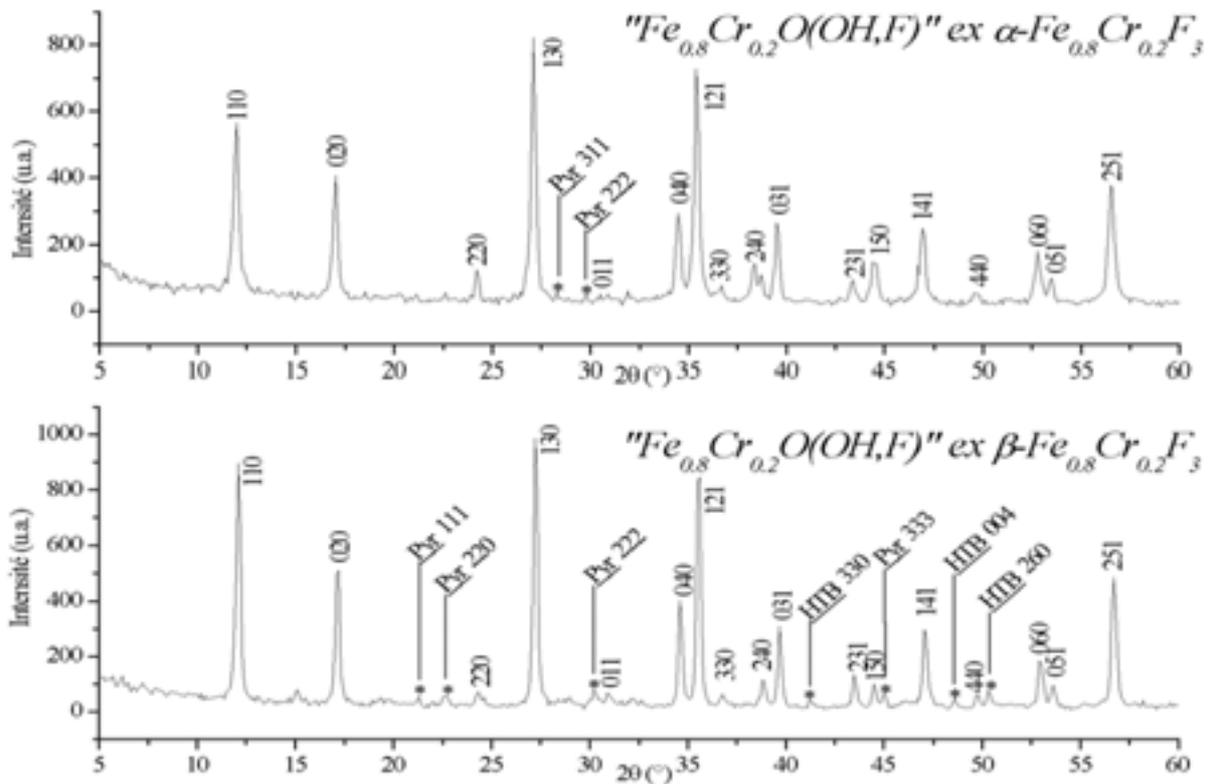


Figure 3.5 Diagrammes de diffraction des RX des composés $Fe_{0.8}Cr_{0.2}O(OH,F)$ de structure hollandite préparés par hydrolyse en milieu CO_2 supercritique.

Les paramètres de maille de ces oxyhydroxyfluorures ont été estimés par un affinement de profil avec contrainte de maille et sont résumés dans le tableau 3.1.

Oxyhydroxyfluorures	a (Å)	c (Å)
$Fe_{0.8}Cr_{0.2}O(OH,F)$ ex α - $Fe_{0.8}Cr_{0.2}F_3, 3H_2O$	10.395(7)	3.017(4)
$Fe_{0.8}Cr_{0.2}O(OH,F)$ ex β - $Fe_{0.8}Cr_{0.2}F_{3-x}(OH)_x, zH_2O$	10.392(1)	3.021(7)

Tableau 3.1 Estimation des paramètres de maille des oxyhydroxyfluorures mixtes de fer et de chrome de structure hollandite.

3.1.2. Détermination de la masse volumique des oxyhydroxyfluorures de fer de structure hollandite.

L'oxyhydroxyfluorure de fer de structure de type hollandite a été préparé selon les deux voies de synthèse précédemment décrites. Il est donc important de connaître l'influence du

mode de préparation sur les caractéristiques finales de ces composés. La masse volumique des oxyhydroxyfluorures de fer a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre selon les caractéristiques décrites dans le tableau 3.2. Les échantillons ont préalablement été dégazés à 140°C sous flux d'argon de façon à éliminer l'eau adsorbée en surface.

Liquide expérimental :	bromobenzène ($d=1.49823 \text{ g.cm}^{-3}$)
Volume du creuset :	398.33 mm^3
Masse des poids étalons :	650 mg
<hr/>	
<i>Voie hydrolyse classique:</i>	<i>Voie hydrolyse CO₂ supercritique :</i>
Température expérimentale :	21.88°C
Température expérimentale :	21.62°C
Masse de produit dégazé :	$99.914 \pm 10^{-3} \text{ mg}$
Masse de produit dégazé :	$101.749 \pm 10^{-3} \text{ mg}$
Masse volumique :	<u>3.59(5)</u> g.cm^{-3}
Masse volumique :	<u>3.45(5)</u> g.cm^{-3}
<hr/>	

Tableau 3.2 Mesure de la masse volumique de l'oxyhydroxyde de fer.

La masse volumique des oxyhydroxyfluorures de fer diffère selon la voie de synthèse. En effet, le composé préparé par voie hydrolyse classique présente une masse volumique plus élevée ($d_{\text{HYD}}=3.59 \text{ g.cm}^{-3}$) que celui issu de la voie hydrolyse en milieu CO₂ supercritique ($d_{\text{SC}}=3.45 \text{ g.cm}^{-3}$).

Ces résultats doivent être comparés à la densité théorique que l'on rencontrerait dans le cas d'une composition FeOF pour la même structure. Cette densité devrait avoisiner une valeur de 3.70 g.cm^{-3} . Pourtant quelle que soit la voie de synthèse considérée, les masses volumiques mesurées sont inférieures à cette valeur théorique. Ceci pourrait se traduire par l'existence de lacunes de fer au sein de la structures de l'oxyhydroxyfluorure. La présence de ces lacunes cationiques devrait avoir une influence sur le taux de substitution O²⁻/F⁻ et OH⁻/F⁻ dans ces composés de façon à conserver la neutralité des charges.

3.1.3. Diffraction de neutrons.

3.1.3.1. Principe de l'analyse.

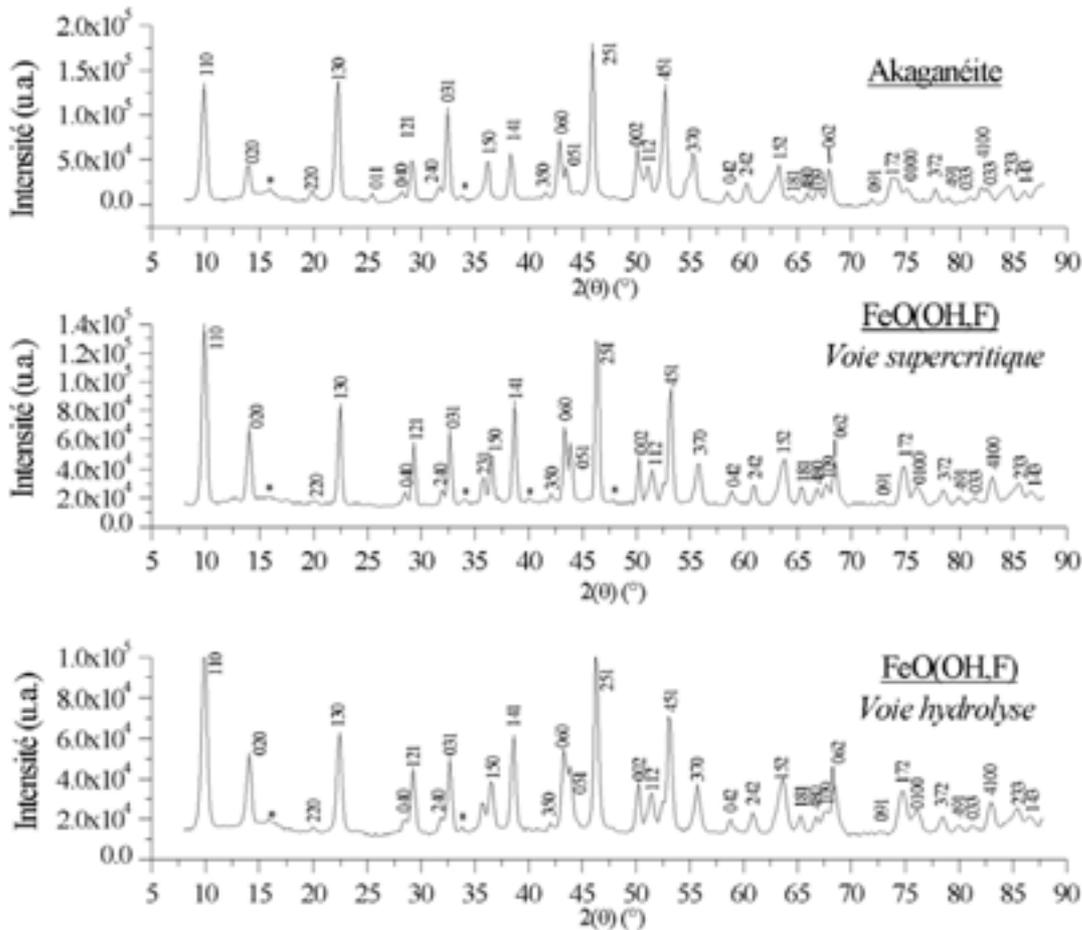
Les diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à 300K sur la station D1B

de l'Institut Laüie-Langevin. La description de la technique est donnée en annexe. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 3.3.

Température : 20°C
Radiation : $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ Monochromateur graphite.
Domaine angulaire : $9.7^\circ < 2\theta < 87.86^\circ$; Pas de comptage : 0.2° ; Temps de comptage : 20s

Tableau 3.3 Conditions expérimentales d'acquisition des diagrammes de diffraction neutronique de l'akaganéite et des oxyhydroxyfluorures de fer de type hollandite.

3.1.3.2. Résultats expérimentaux.



* : Raies non indexées et non observables aux rayons X.

Figure 3.6 Diagrammes de diffraction de neutrons de l'akaganéite et des oxyhydroxyfluorures de fer de structure hollandite préparés par voie CO_2 supercritique et voie hydrolyse.

Les diagrammes de diffraction neutronique (Figure 3.6) présentent les raies caractéristiques de la structure de type hollandite. On peut observer des raies parasites non indexées sur les diagrammes de neutrons qui n'apparaissent pas en diffraction X. De plus le fond continu demeure important à cause de la présence de molécules d'eau au sein des échantillons.

3.1.4. Détermination des positions atomiques.

3.1.4.1. Principe.

Il est important de souligner qu'aucune étude par diffraction neutronique n'avait été entreprise avant notre analyse pour déterminer les positions atomiques dans les oxyhydroxydes et les oxyhydroxyfluorures de fer de type hollandite. L'avantage d'utiliser la diffraction des neutrons par rapport à la diffraction des rayons X réside dans le fait que les neutrons interagissent avec le noyau de l'atome tandis que les rayons X interagissent avec le nuage électronique. Ces deux techniques sont donc complémentaires. Les neutrons sont notamment sensibles aux atomes d'hydrogène présents au sein du réseau cristallin. Toutefois, le fluor et l'oxygène ont à peu près la même section efficace que ce soit dans le cas des rayons X ou de la diffraction neutronique (Tableau 3.4).

Atome	RX : Z, numéro atomique.	Neutrons : b (fm)
Fe	26	9.54
Cr	24	3.63
O	8	5.80
F	9	5.74
Cl	17	9.58
H	1	-3.74

Le facteur de forme varie également avec $(\sin\theta)/\lambda$ en RX.

Tableau 3.4 Caractéristiques des éléments influençant le facteur de forme en RX et neutrons [5].

Les affinements ont été réalisés par la méthode Rietveld à l'aide du programme Rietica [6]. Les conditions d'affinement sont résumées dans le tableau 3.5.

Programme d'affinement :	Rietica (Version 1.72, 1997)
Méthode d'affinement :	Rietveld
Bruit de fond : Polynôme d'ordre 5	Fonction de profil : Pseudo-Voigt
<u>akaganéite</u> :	Nombre de paramètres affinés : 36
<u>oxyhydroxyfluorures de fer</u> :	Nombre de paramètres affinés : 33

Tableau 3.5 Conditions d'affinement des positions atomiques obtenues à partir des diagrammes de diffraction neutronique.

3.1.4.2. Résultat du calcul des positions atomiques.

a. L'akaganéite.

Le modèle structural de départ pour l'affinement des diagrammes de diffraction est basé sur les travaux de A.L. MacKay [7]. Une analyse de microscopie électronique à transmission a confirmé l'existence d'une maille quadratique et d'un mode de réseau de Bravais centré I. Les intensités des raies ont ainsi été calculées en prenant en compte le groupe d'espace I4/m. L'affinement a été conduit selon la méthode de Rietveld en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotropes. Les résultats des affinements sont résumés sur les tableaux 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9 et la figure 3.7.

Dans un premier temps le fond continu du diagramme de neutrons a été affiné à partir d'un polynôme d'ordre 5 pour un domaine angulaire compris entre 8° et 90°. Les régions angulaires 15°-18°, 23°-24° et 33°-35° ont été exclues car elles contiennent des pics d'impuretés (Figure 3.7). Ces domaines du diffractogramme ont été exclus. Ils ne contiennent aucune raie de l'oxyhydroxyfluorure à étudier. Cette étape a permis de déterminer le décalage à l'origine, le profil du fond continu. Le mode de réseau de Bravais et le groupe de Laue sont confirmés.

Dans un deuxième temps, le facteur d'échelle est affiné. Puis un atome de fer en position 8h est introduit dans la maille ainsi qu'un atome d'oxygène dans les sites 8h correspondant aux sommets des arêtes communes à deux octaèdres [FeO₆³⁻] et un autre atome d'oxygène à la position 8h qui correspond à des sommets communs à deux octaèdres non liés par une arête. Les positions de ces atomes sont affinées ($R_p=1.845$ et $R_{wp}= 3.034$). Un atome d'oxygène

associé à une molécule d'eau, est placé au centre des canaux en site 2b à la position $(0,0,1/2)$ et son taux d'occupation affiné. Ceci a pour effet de faire diminuer les facteurs de mérite ($R_p=1.598$ et $R_{wp}= 2.380$). Pour ces valeurs le site de l'eau n'est pas totalement occupé. On place ensuite deux atomes d'hydrogène en site 8h, dans l'environnement proche de chaque oxygène. Leurs positions et les taux d'occupation sont ensuite affinés, en veillant à contraindre les deux taux d'occupation de façon à ce que leur somme soit égale à 1. Il apparaît que les groupements hydroxyles sont délocalisés sur les deux sites mais de préférence sur les sites correspondant aux arêtes communes plutôt qu'aux sommets communs. Dans ces conditions d'affinement, les facteurs de mérite sont ($R_p=0.881$ et $R_{wp}= 1.218$).

Etant donné que la préparation de l'akaganéite nécessite l'utilisation de précurseurs chlorés, des atomes de chlore sont donc placés dans les mêmes sites $(0,0,1/2)$ que les atomes d'oxygène associés aux molécules d'eau et leur taux d'occupation affinés. Mais les facteurs de mérite augmentent alors légèrement ($R_p=0.907$ et $R_{wp}= 1.306$). Deux positions peuvent être possibles au centre des canaux, soit en $(0,0,1/2)$ soit en $(0,0,0)$, plus étroit. Nous avons donc essayé de placer les atomes d'oxygène associés aux molécules d'eau et les atomes de chlore successivement dans chacun de ces sites et affiné leur taux d'occupation. Les meilleurs facteurs de mérite sont obtenus lorsque les atomes d'oxygène associés aux molécules d'eau sont placés en $(0,0,1/2)$ et le chlore en $(0,0,0)$, ($R_p=0.873$ et $R_{wp}= 1.216$). L'affinement du taux d'occupation du fer ne fait pas varier celui-ci et ne permet pas de diminuer les indices de fiabilité. Les facteurs d'agitation thermique ont ensuite été affinés. L'affinement a été reconduit sur les trente six différents paramètres. Dans ces conditions, l'affinement conduit à des indices de mérite satisfaisants ($R_p=0.862$ et $R_{wp}= 1.214$). Etant donné le grand nombre d'atomes d'hydrogène au sein de cette structure et leur distribution, il n'a pas été possible d'affiner la position des atomes d'hydrogène relatifs aux molécules d'eau.

U	V	W	γ_0	AsyI	R_p	R_{wp}	χ^2
1.4000	-0.8800	0.3000	0.5873	0.0312	0.862	1.214	27.65
Symétrie : quadratique		Groupe espace : I4/m (87)		hkl : h+k+l=2n		Z=8	
Paramètres de maille : a= 10.517(5) Å et c= 3.025(9) Å							
Volume maille : 334.58(7) Å ³				Masse vol. : 3.717(2) g.cm ⁻³			

*Tableau 3.6 Caractéristiques des affinements du diffractogramme
de neutrons de l'akaganéite.*

Atomes	Site	x	y	z	B (Å ²)	n
Fe	8h	0.358(5)	0.160(7)	0	0.662(5)	1
(O/OH)-1	8h	0.158(1)	0.207(1)	0	0.7460(3)	1
H-1	8h	0.102(1)	0.139(2)	0	1.825(12)	0.818(3)
(O/OH)-2	8h	0.54(1)	0.162(9)	0	0.947(9)	1
H-2	8h	0.497(9)	0.251(8)	0	1.825(12)	0.182(7)
O(H ₂ O)	2b	0	0	½	1.4196(5)	0.250
Cl	2a	0	0	0	1.4196(5)	0.005(9)

Arêtes communes
Sommets communs

Tableau 3.7 Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique et nombre d'atomes par unité formulaire dans l'akaganéite.

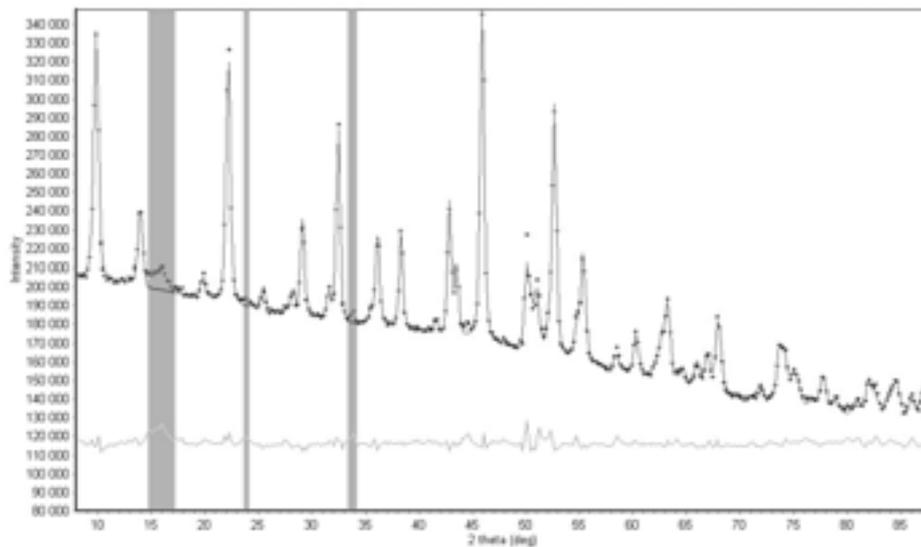


Figure 3.7 Représentation des spectres de diffraction des neutrons, expérimental (points) et calculé (ligne), de l'akaganéite.

L'akaganéite présente donc des octaèdres très distordus. L'oxyhydroxyde de fer présente de plus une grande quantité d'eau dans les canaux mais également du chlore en très faible quantité. La composition de l'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par cette voie peut s'écrire FeOOH, 0.25H₂O, εCl (ε ≈ 0.05) et dont la formule semi-développée est :



Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Fe	(O/OH)-1	2.161(9)
Fe	(O/OH)-1	2.057(7)
Fe	(O/OH)-1	2.057(7)
Fe	(O/OH)-2	1.987(4)
Fe	(O/OH)-2	1.987(4)
Fe	(O/OH)-2	1.912(2)
(O/OH)-1	H-1	0.932(8)
(O/OH)-2	H-2	1.026(9)
Fe	Cl	3.867(7)
Fe	O(H ₂ O)	4.153(1)
Fe	H-1	2.627(2)
Fe	H-2	1.749(2)

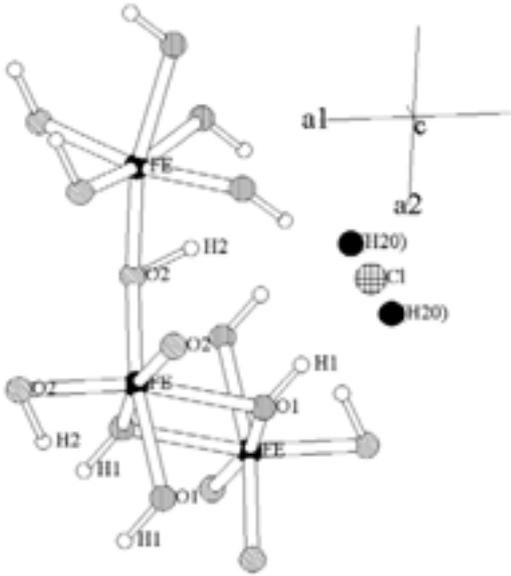


Tableau 3.8 Distances inter-atomiques dans l'akaganéite.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-1	76.413(4)	(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-1	94.311(1)
(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-1	76.413(4)	(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-1	94.311(1)
(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-2	92.140(6)	(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-1	94.658(7)
(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-2	92.140(4)	(O/OH)-1	Fe	(O/OH)-2	81.987(9)
(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-2	96.856(4)	(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-1	81.988(1)
(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-2	96.856(6)	(O/OH)-2	Fe	(O/OH)-2	99.151(8)

Tableau 3.9 Angles de liaisons dans l'akaganéite.

On peut noter que la distance Fe-H2 est un peu faible (1.749 Å). Dans la mesure où les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ne sont pas placés, la position des hydrogène H2 n'est pas optimale. En effet dans la lépidocrocite FeOOH, on rencontre des distances Fe-H plus importantes, de l'ordre de 2.553 Å [8]. Cependant si on fixe la position de l'hydrogène H2, en en limitant les distances Fe-H2 et O2-H2, on peut améliorer ces dernières. Pour cela on trace autour du fer un cercle fictif limitant une distance de 2.30 Å et autour de l'oxygène avec une distance de 1.10 Å. L'atome d'hydrogène H2 est alors placé autour du point de rencontre des deux cercles fictifs de façon à obtenir les distances Fe-H2 et O2-H2 les plus raisonnables et des facteurs de mérites satisfaisants. Ainsi si H2 est positionné en (0.549,0.251,0), on

obtient des distances Fe-H2 de 2.232 Å et 2.678 Å et des distances O2-H2 de 0.931 Å mais les facteurs de reliabilité légèrement moins satisfaisant ($R_p=0.916$ et $R_{wp}=1.273$). Ces distances se rapprochent de celles calculées par Pernet et al. [9] à partir de diffraction neutronique sur poudre d'un oxyhydroxyde de fer FeOOH haute pression, dans lequel $d(\text{Fe-H})=2.346$ Å et $d(\text{O-H})=1.435$ Å.

b. L'oxyhydroxyfluorure de fer.

La voie hydrolyse en milieu CO₂ supercritique.

La détermination structurale s'est appuyée sur les données cristallographiques de l'akaganéite FeO(OH)_z(H₂O,Cl) de type hollandite précédemment analysée. Une analyse de microscopie électronique à transmission a confirmé l'existence d'une maille quadratique et d'un mode de réseau de Bravais centré I. Les intensités des raies ont ainsi été calculées en prenant en compte le groupe d'espace I4/m. L'affinement a été conduit selon la méthode de Rietveld en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotropes. Les résultats des affinements sont résumés sur les tableaux 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13 et la figure 3.8.

Dans un premier temps le bruit de fond du diagramme de neutrons a été affiné à partir d'un polynôme d'ordre 5 pour un domaine angulaire compris entre 8° et 88°. Les régions angulaires 15°-19°, 33°-35°, 39°-41° et 47°-49° ont été exclues car elles contiennent des raies bien définies attribuées à des impuretés.

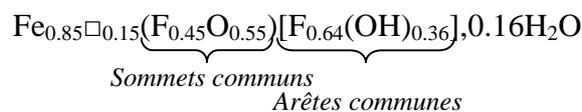
Dans un deuxième temps, l'affinement a été mené selon la même procédure que pour l'akaganéite. Mais si on suit cet ordre d'opérations, l'affinement n'aboutit pas à des facteurs de reliabilité satisfaisants. Une autre procédure a donc été mise en place.

Un atome de fer en position 8h est introduit dans la maille ainsi qu'un atome de fluor et un atome d'oxygène en position 8h. Le facteur d'échelle est tout d'abord affiné. Les positions des atomes sont ensuite affinées. Un atome d'oxygène associé à une molécule d'eau, est placé au centre des canaux en site 2a et son taux d'occupation affiné. Un atome d'hydrogène est ensuite ajouté proche de l'atome de fluor en site 8h. Sa position et son taux d'occupation sont ensuite affinés. On substitue ensuite aux atomes de fluor un nombre d'atomes d'oxygène

correspondant aux groupements hydroxyles trouvés précédemment et on fixe les positions atomiques identiques à celles des atomes de fluor. Ceci n'a pas d'influence sur l'affinement puisque le fluor et l'oxygène ont pratiquement le même facteur de diffusion en diffraction neutronique. Les taux d'occupation de ces atomes d'oxygène et d'hydrogène sont contraints à être égaux et varient de façon inverse à celui du fluor. On simule ainsi une substitution du fluor par des groupements hydroxyles. Le taux d'occupation est ensuite affiné. Des atomes d'hydrogène sont ajoutés en position 8h, proche de l'oxygène (2a) pour simuler une molécule d'eau et leur taux d'occupation lié à cet atome d'oxygène central est affiné ainsi que leurs positions atomiques. Dans ces conditions d'affinement, les facteurs de mérite demeurent insatisfaisants ($R_p=1.466$ et $R_{wp}= 2.058$). Nous rappelons que nous n'avons pas pu à ce stade affiner les positions des atomes d'hydrogène des molécules d'eau dans le cas de l'akaganéite.

Par ailleurs, les mesures de la masse volumique avaient révélé des lacunes de fer au sein de la structure cristalline. Le taux d'occupation du fer a donc été affiné. Compte tenu de ces lacunes et pour conserver l'électroneutralité, des atomes de fluor sont substitués à des atomes d'oxygène (O^{2-}) en site 8h. En effet il semblerait qu'il n'y ait pas de groupement hydroxyle à cette position, l'insertion d'atomes d'hydrogène proches de ce site a conduit à une divergence de l'affinement. Le taux d'occupation du fer est ensuite affiné et le taux de substitution F/O^{2-} modifié pour atteindre l'électroneutralité. On continue cet affinement du taux d'occupation des sites du fer et du taux de substitution F/O^{2-} jusqu'à atteindre une valeur stationnaire ($R_p=1.336$ et $R_{wp}= 1.830$). Les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes n'ont pas été affinés. Leur libération entraîne une divergence des facteurs de fiabilité. Ensuite l'affinement a été reconduit sur les trente trois différents paramètres. Dans ces conditions, les facteurs de mérite deviennent satisfaisants ($R_p=1.332$ et $R_{wp}= 1.820$).

On note une quantité importante de fluor au sein de la structure. L'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par cette voie, de composition proche de $Fe(O,OH)F, 0.16H_2O$ peut s'écrire :



U	V	W	γ_0	Asy1	R_p	R_{wp}	χ^2
0.790	-0.590	0.240	0.1969	0.0351	1.332	1.820	33.178
Symétrie : quadratique		Groupe espace : I4/m (87)		hkl : h+k+l=2n		Z=8	
Paramètres de maille : a=10.399(2) Å et c=3.011(6) Å							
Volume maille : 324.99(6)Å ³				Masse vol. : 3.523(8) g.cm ⁻³			

Tableau 3.10 Caractéristiques du diffractogramme neutrons de l'oxyhydroxyfluorure de fer trivalent obtenu par voie CO₂ supercritique.

Atomes	Site	x	y	z	B (Å ²)	n	
Fe-1	8h	0.3560(9)	0.1593(3)	0	0.8	0.85(5)	} Arêtes communes
F-1	8h	0.157(1)	0.204(2)	0	2	0.64(5)	
O-1	8h	0.157(1)	0.204(2)	0	2	0.36(5)	
H-1	8h	-0.113(7)	0.085(7)	0	2	0.36(5)	
F-2	8h	0.541(5)	0.164(7)	0	2	0.45(4)	} Sommets communs
O-2	8h	0.541(5)	0.164(7)	0	2	0.55(4)	
O-3	2a	0	0	0	2	0.15(9)	} Eau
H-2	8h	0.103(5)	0.142(6)	0	2	0.30(9)	

Tableau 3.11 Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique et nombre d'atomes par unité formulaire dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie CO₂ supercritique.

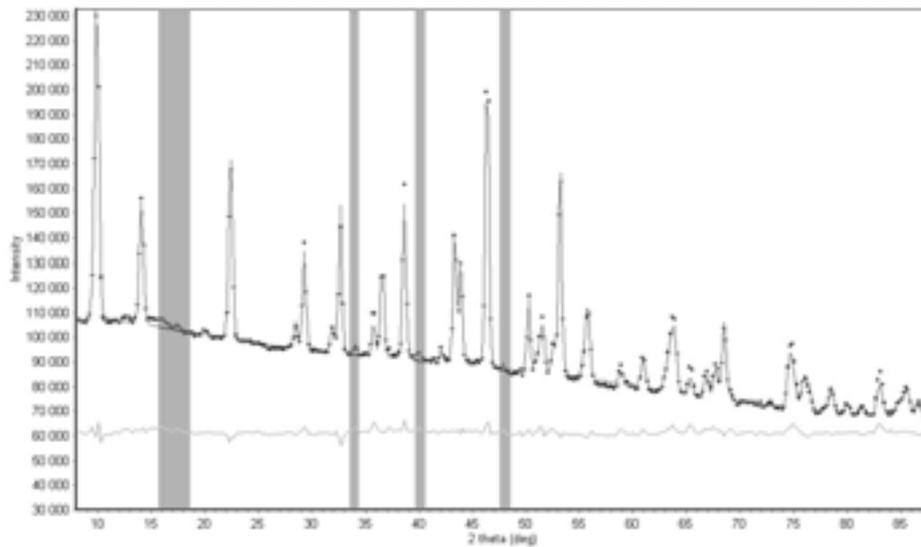


Figure 3.8 Diffractogrammes de neutrons, expérimental (points) et calculé (ligne), de l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie CO₂ supercritique.

Atome 1	Atome 2	Distance(Å)
Fe	F(OH)-1	2.119(5)
Fe	F(OH)-1	2.073(5)
Fe	F(OH)-1	2.073(5)
Fe	O(F)-11	1.953(9)
Fe	O(F)-1	1.953(9)
Fe	O(F)-1	1.923(3)
Fe-2	Fe-3	3.495(7)
Fe-1	Fe-2	3.266(4)
O(H ₂ O)	H-2	1.470(3)
F(OH)-1	H-1	0.856(9)

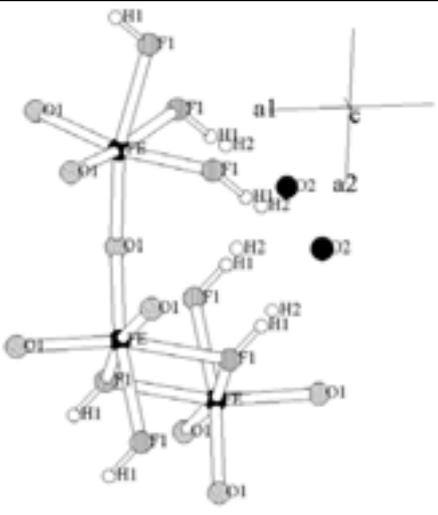


Tableau 3.12 Distances inter-atomiques dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie CO₂ supercritique.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	77.664(5)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	96.932(6)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	77.664(4)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	96.932(6)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	93.135(9)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	100.823(5)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	82.153(8)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	92.828(6)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	92.828(6)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	92.828(5)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	92.828(5)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	91.955(8)
F(OH)-1	Fe	O(F)-1	82.153(9)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	91.955(8)

Tableau 3.13 Angles des liaisons dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie CO₂ supercritique.

La quantité d'eau demeure en proportion plus faible que dans l'akaganéite $\text{Fe}[(\text{OH})_{0.18}\text{O}_{0.82}][(\text{OH})_{0.82}\text{O}_{0.18}], 0.25\text{H}_2\text{O}, \epsilon\text{Cl}$. Les octaèdres sont relativement distordus, aussi bien du point de vue des longueurs de liaisons que des angles. Néanmoins, cette distorsion est moins marquée que dans l'akaganéite. Les anions O^{2-} semblent se trouver exclusivement sur les sites correspondant aux sommets mis en commun.

La voie hydrolyse classique.

La méthode d'affinement est identique à celle utilisée pour la voie CO₂ supercritique et s'appuie sur les résultats obtenus pour cette phase. Deux domaines angulaires ont été exclus 15°-17° et 33°-35° pour les mêmes raisons évoquées précédemment. Les résultats des affinements sont résumés sur les tableaux 3.14, 3.15, 3.16 et 3.17 et sur la figure 3.9.

U	V	W	γ_0	Asyl	R _p	R _{wp}	χ^2
0.9090	-0.752	0.3693	0.5257	0.0195	1.215	1.622	24.687
Symétrie : quadratique		Groupe espace : I4/m (87)		hkl : h+k+l=2n		Z=8	
Paramètres de maille : a=10.394(5) Å et c=3.014(4) Å							
Volume maille : 325.64(9)Å ³				Masse vol. : 3.525(9) g.cm ⁻³			

Tableau 3.14 Caractéristiques du diffractogramme de neutrons de l'oxyhydroxyfluorure de fer trivalent obtenu par voie hydrolyse.

Atomes	Site	x	y	z	B (Å ²)	n	
Fe-1	8h	0.3560(9)	0.1594(7)	0	0.8	0.86(5)	} Arêtes communes
F-1	8h	0.158(1)	0.2036(8)	0	2	0.66(8)	
O-1	8h	0.158(1)	0.2036(8)	0	2	0.34(8)	
H-1	8h	-0.111(8)	0.081(6)	0	2	0.34(8)	} Sommets communs
F-2	8h	0.5412(4)	0.1629(5)	0	2	0.42(5)	
O-2	8h	0.5412(4)	0.1629(5)	0	2	0.58(5)	} Eau
O-3	2a	0	0	0	2	0.16(3)	
H-2	8h	0.1013(9)	0.1421(3)	0	2	0.32(3)	

Tableau 3.15 Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique et nombre d'atomes par unité formulaire dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie hydrolyse.

Tout comme dans le cas de l'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par voie supercritique, on observe une quantité importante de fluor au sein de la structure. La composition de l'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par cette voie peut s'écrire :



Les octaèdres sont également moins distordus que ceux de l'akaganéite. Les atomes de fluor se trouvent répartis sur l'ensemble des sommets des octaèdres. La quantité d'eau à l'intérieur des canaux est également plus faible que dans l'oxyhydroxyde de fer. Enfin, les anions O^{2-} occupent exclusivement les sommets communs des octaèdres.

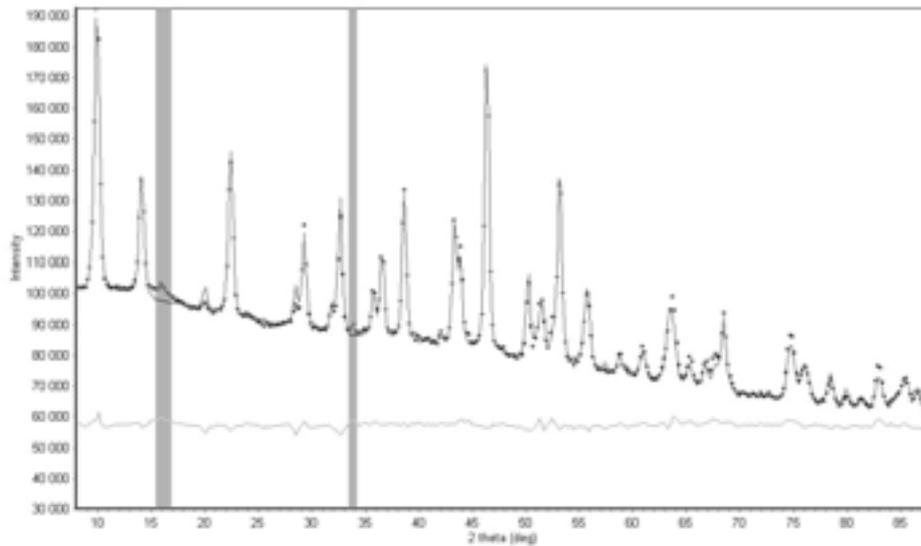


Figure 3.9 Diffractogrammes de neutrons, expérimental (points) et calculé (ligne), de l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie hydrolyse.

Atome 1	Atome 2	Distance(Å)
Fe	F(OH)-1	2.109(6)
Fe	F(OH)-1	2.077(9)
Fe	F(OH)-1	2.077(9)
Fe	O(F)-1	1.955(2)
Fe	O(F)-1	1.955(2)
Fe	O(F)-1	1.924(3)
Fe-2	Fe-3	3.558(9)
Fe-1	Fe-2	3.267(4)
O(H ₂ O)	H-2	1.457(8)
F(OH)-1	H-1	0.870(1)

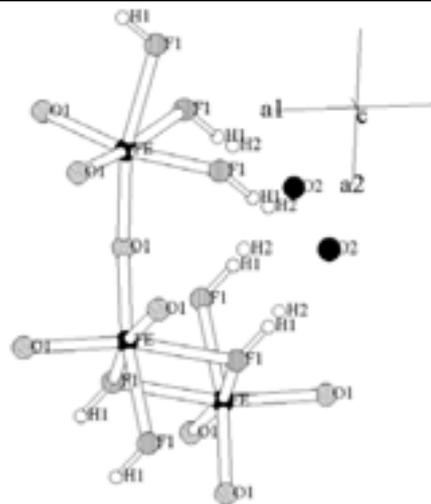


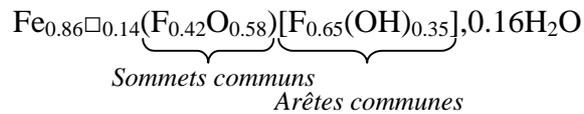
Tableau 3.16 Distances inter-atomiques dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie hydrolyse.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle(°)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	77.428(2)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	96.462(7)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	77.428(2)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	96.462(2)
F(OH)-1	Fe	F(OH)-1	92.982(5)	O(F)-1	Fe	O(F)-1	100.857(4)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	82.216(6)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	93.322(2)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	93.321(6)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	93.321(5)
O(F)-1	Fe	F(OH)-1	93.321(5)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	92.182(4)
F(OH)-1	Fe	O(F)-1	82.215(8)	F(OH)-1	Fe	O(F)-1	92.181(4)

Tableau 3.17 Angles de liaisons dans l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par voie hydrolyse.

Description de la structure.

La structure de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite a été représentée à la figure 3.10. Quelle que soit la voie de préparation envisagée, la structure de l'oxyhydroxyfluorure de fer reste quasi-identique. La formule moyenne semi-développée peut s'écrire :



La structure consiste en un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres distordus $\text{Fe}[(\text{O},\text{F})_3(\text{OH},\text{F})_3]$ suivant l'axe cristallographique c. Des lacunes de fer apparaissent et le déficit de charges positives est compensé par une substitution des anions O^{2-} par des ions fluor F. Des atomes de fluor se trouvent donc dans tous les sites anioniques de façon statistique. Toutefois, ils occupent majoritairement les sites à arêtes communes plutôt que les sommets communs des octaèdres. Il est important de noter la quantité de molécules d'eau présentes dans les canaux et notamment la bonne adéquation entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre affiné d'atomes d'hydrogène qui leur sont liés.

Contrairement à l'oxyhydroxyde de fer, les positions et les taux d'occupation des atomes d'hydrogène relatifs aux molécules d'eau ont pu être affinés dans les oxyhydroxyfluorures. Dans ces derniers, les distances Fe-OH varient moins (2.08-2.11 Å) que dans l'akaganéite (2.06-2.16 Å). Les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles et ceux des molécules d'eau sont alors facilement différenciables. Dans l'oxyhydroxyde de fer, la plus forte

concentration des groupements hydroxyles rend délicate la localisation des atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

Par ailleurs, le nombre d'atomes d'hydrogène au sein des molécules d'eau demeure voisin de 0.32-0.40. Cette valeur est proche du nombre d'atomes d'hydrogène du groupement hydroxyle OH-1, égal à 0.34-0.36. De plus, dans les canaux la distance entre les atomes d'hydrogène attribués à l'eau et ceux de l'hydroxyle, égale à 0.87 Å, est beaucoup trop courte et nous conduit à envisager la présence des molécules d'eau dans le canal en l'absence des groupements hydroxyles. Cette hypothèse est appuyée par les résultats d'affinement de l'akaganéite qui révèlent que l'eau se place préférentiellement dans le site (0,0,½) qui l'éloigne des groupements hydroxyles. Nous avons pu par ailleurs vérifier que la position restait inoccupée dans l'oxyhydroxyfluorure dans lequel l'eau se trouve en (0,0,0).

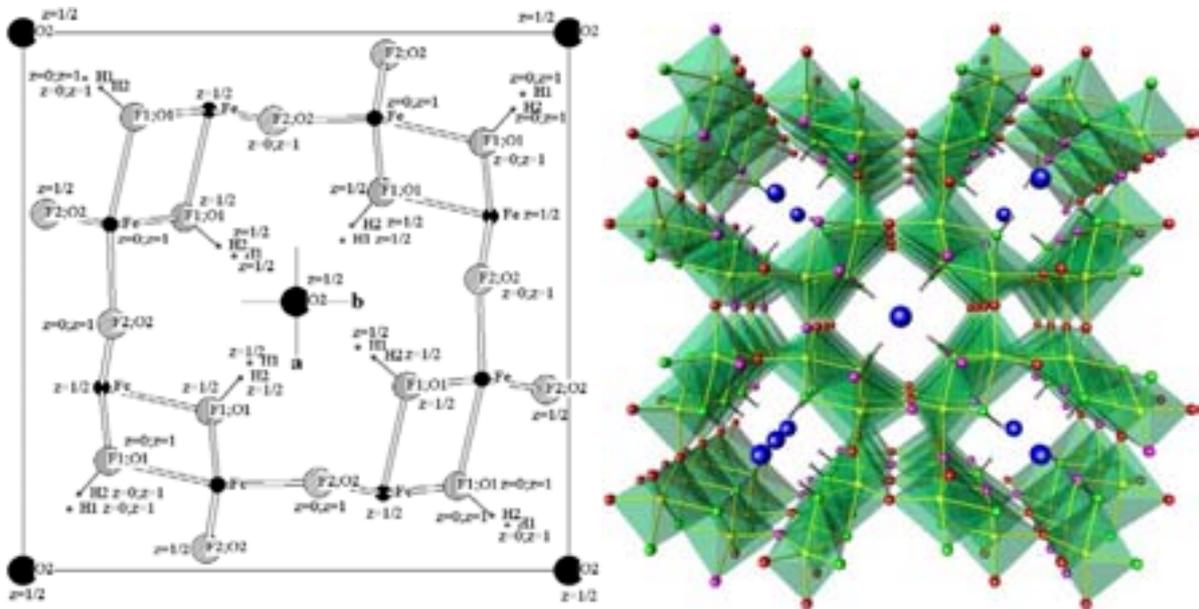


Figure 3.10 Projection sur le plan (0,0,1) et représentation de la structure affinée des oxyhydroxyfluorures de fer trivalent de structure hollandite.

3.2. Etude de la morphologie des poudres des oxyhydroxyfluorures de fer trivalent de structure de type hollandite.

3.2.1. Principe.

Les diffractogrammes X présentent des raies fines et intenses pour l'oxyhydroxyfluorure

de fer de type hollandite préparé par la voie supercritique. Le produit préparé par la voie hydrolyse est au contraire caractérisée par des raies plus larges. Une telle différence peut rendre compte d'un domaine de cohérence plus important des cristallites dans les poudres préparées par voie supercritique. Une étude par microscopie électronique à balayage a donc été menée afin de comparer la morphologie et la texture de la poudre d'oxyhydroxyfluorure de fer selon la voie de synthèse utilisée. La distribution de taille des particules a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer. Les poudres ont préalablement été dispersées dans de l'eau distillée puis placées dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes.

3.2.2. Résultats expérimentaux.

3.2.2.1. Microscopie électronique à balayage.

L'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par hydrolyse présente une poudre mal cristallisée et des amas de petits grains (Figure 3.11). L'hydrolyse en milieu CO₂ supercritique permet au contraire d'obtenir des particules fines et très bien cristallisées. On distingue la forme aciculaire de certains grains. e plus, si on considère l'hydroxyfluorure de fer et de chrome, on remarque une nette différence de morphologie selon le précurseur utilisé (Figure 3.12). Si on part d'un hydroxyfluorure de structure HTB, la poudre de l'hydroxyfluorure de fer et de chrome obtenu présente des grains beaucoup plus fins. Au contraire, l'utilisation d'un précurseur de type α aboutit à des tailles de grains plus importantes

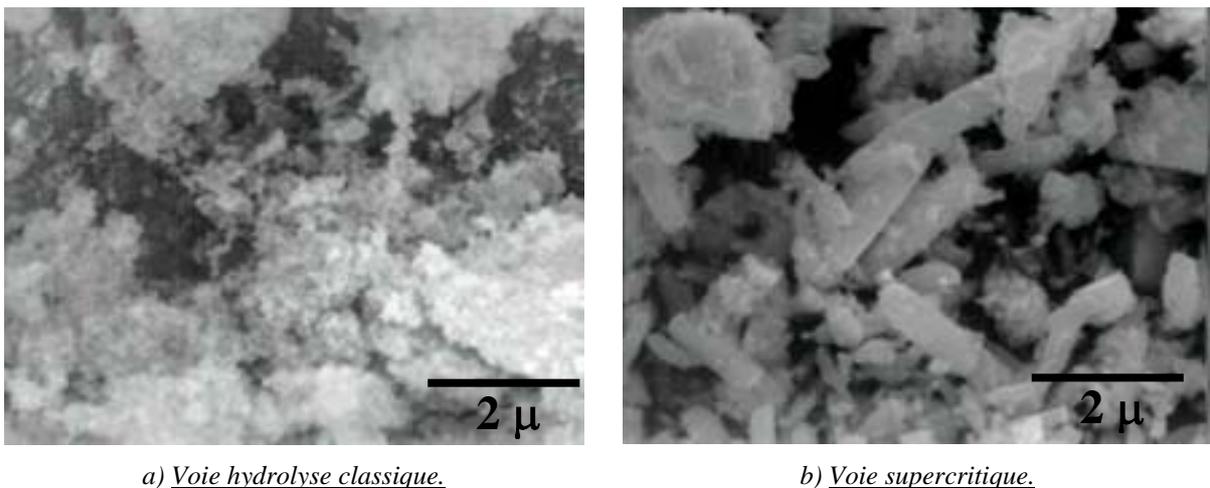
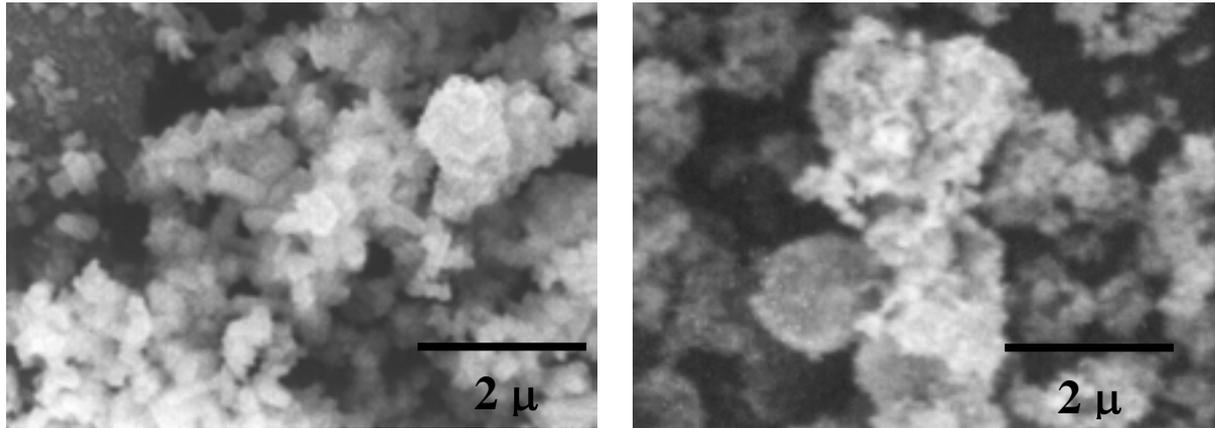


Figure 3.11 Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres des oxyhydroxyfluorures de fer.

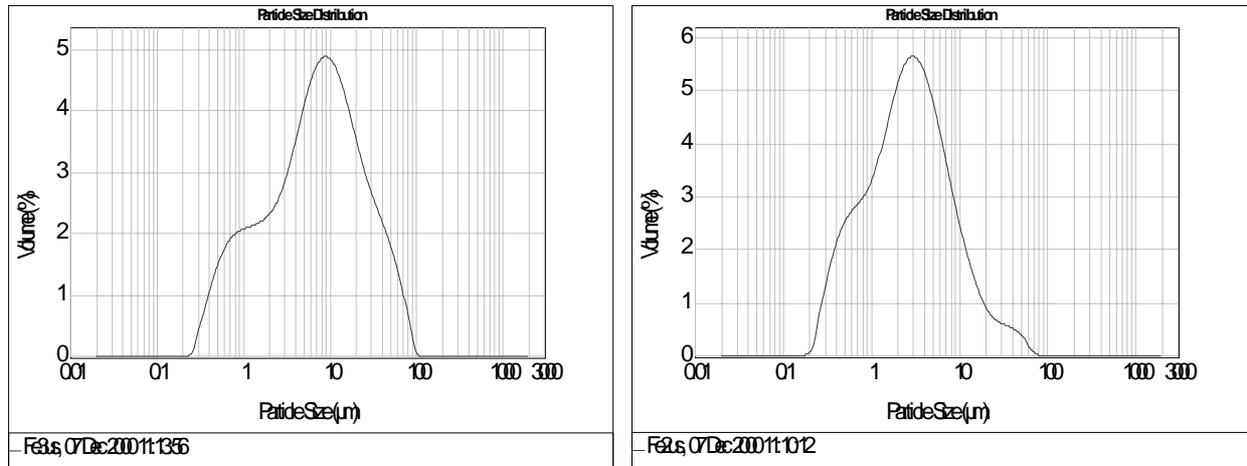


a) A partir de $\beta\text{-Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

b) A partir de $\alpha\text{-Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{F}_{3-x}(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Figure 3.12 Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres des oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome trivalents « $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}(\text{OH},\text{F})$ » de structure de type hollandite.

3.2.2.2. Distribution de taille des particules.



a) Voie hydrolyse classique.

b) Voie supercritique.

Figure 3.13 Distribution des tailles de particules déterminées par granulométrie laser des oxyhydroxyfluorures de structure hollandite.

Compte tenu des clichés de microscopie électronique obtenus sur les poudres des oxyhydroxyfluorures de fer, nous avons analysé la distribution de taille des particules pour vérifier les différences observées. Les deux voies de synthèse de l'oxyhydroxyfluorure de fer produisent des poudres qui présentent à peu près la même largeur de distribution de taille, entre 0.3 μm et 100 μm pour la voie hydrolyse (Figure 3.13-a) et entre 0.2 μm et 80 μm pour la

voie CO₂ supercritique (Figure 3.13-b). Néanmoins, cette analyse révèle des particules plus mono-disperses en moyenne de plus petite taille lorsque l'hydrolyse est effectuée en milieu CO₂ supercritique (autour de 3µm) par rapport à la voie hydrolyse classique (autour de 10µm).

3.3. Détermination de la nature des groupements hydroxyyles dans les oxyhydroxyfluorures de fer trivalent de type hollandite et l'akaganéite.

3.3.1. Principe de l'analyse.

L'affinement de la structure de l'oxyhydroxyfluorure de type hollandite a révélé la présence de groupements hydroxyyles. Il est important de connaître la nature des groupements au sein de la structure, de façon à savoir s'il s'agit de groupements OH⁻ isolés ou liés. Pour cela la même étude que celle menée sur les hydroxyfluorures de type HTB a été entreprise (cf. Chapitre 2), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Chaque échantillon (20 mg) a préalablement été pastillé puis placé dans la cellule de mesure qui est connectée à un système permettant un vide poussé (10⁻⁶ Torr). La procédure commence par un dégazage de 2 heures à 140°C. Les spectres des échantillons dégazés sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Brücker. Certaines poudres étant plus difficiles à pastiller que d'autres, les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse (DRS) ou en transmission comme dans le cas des hydroxyfluorures de type HTB (cf. Chapitre 2).

3.3.2. Résultats expérimentaux.

L'akaganéite présente un pic fin et intense à 3597 cm⁻¹ caractéristique d'un type de groupements hydroxyyles isolés (Figure 3.14). On observe également un pic large qui s'étale autour de 3178 cm⁻¹ ainsi qu'un autre pic large mais moins intense autour de 3411 cm⁻¹. Ces deux pics sont attribués à deux types de groupements OH⁻ liés.

Le spectre FTIR (mesuré en transmission) de l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé en milieu CO₂ supercritique présente un pic large et intense à 3198 cm⁻¹ ainsi qu'un autre pic

large mais moins intense à 3482 cm^{-1} , qui sont attribués à deux types de groupements OH⁻ liés. On note l'absence totale de bande fine relative à des groupements hydroxyles isolés.

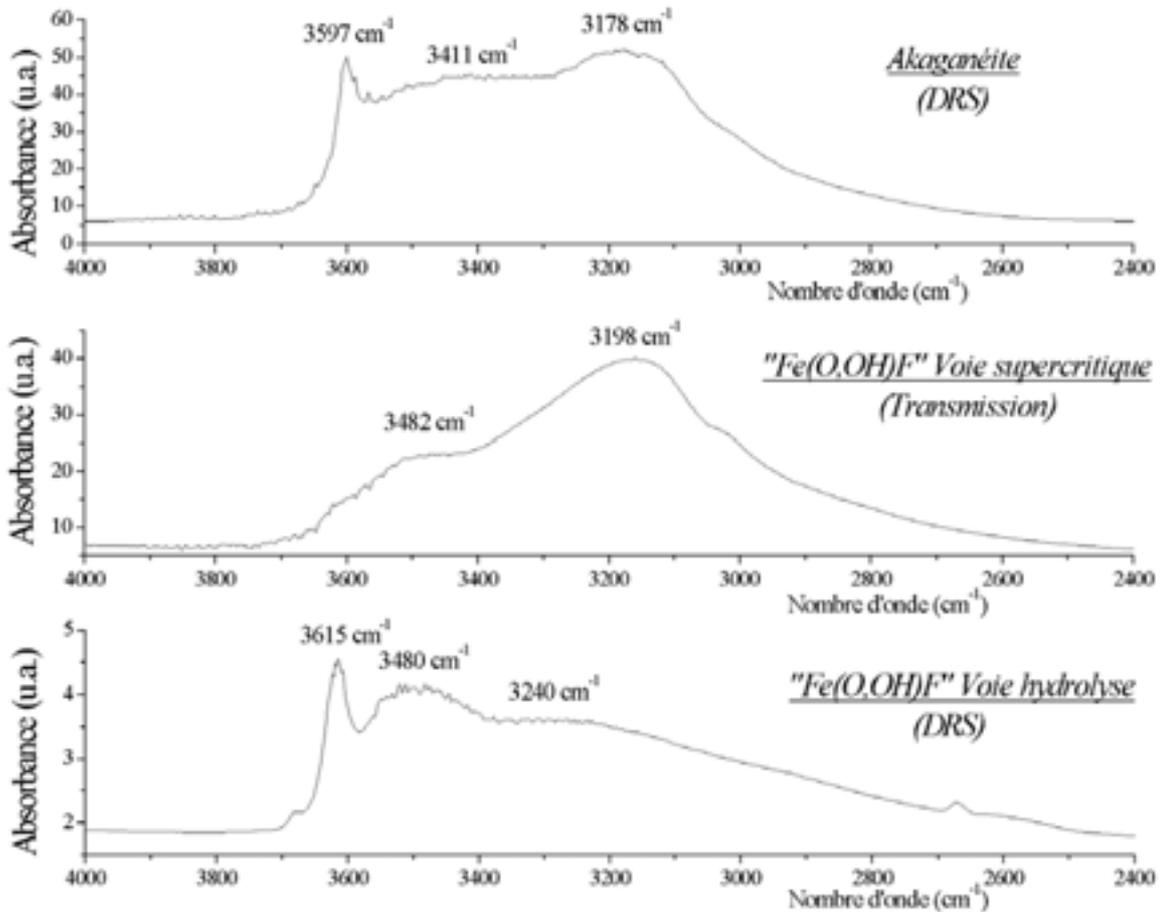


Figure 3.14 Pics FTIR relatifs aux groupements hydroxyles dans l'akaganéite et les oxyhydroxyfluorures de fer.

Au contraire le spectre FTIR de l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par la voie hydrolyse présente un pic fin et intense à 3615 cm^{-1} attribué à un type de groupements hydroxyles isolés ainsi que deux bandes larges à 3480 cm^{-1} et 3240 cm^{-1} qui sont attribuées à deux types de groupements OH⁻ liés.

Nous rappelons que dans l'hydroxyfluorure de fer de type HTB, un pic fin vers 3596 cm^{-1} et un autre beaucoup moins intense vers 3500 cm^{-1} avaient été détectés et attribués respectivement à des groupements hydroxyles isolés et liés.

4. Discussion.

L'hydrolyse en milieu CO₂ supercritique permet d'obtenir des poudres d'oxyhydroxyfluorure de fer mieux cristallisées et des tailles de grains plus faibles que la voie hydrolyse classique. Ceci peut être facilement expliqué par les caractéristiques de la voie de synthèse mise en place. Le milieu CO₂ supercritique permet en effet une meilleure diffusion des espèces autour des éléments de transition et une bonne élimination de l'eau. La réactivité est donc favorisée puisque l'échange des espèces se fait plus facilement. De plus la synthèse de ces phases métastables se fait à haute pression (300 bars) et haute température (180°C). On peut donc considérer que ces conditions hydrothermales améliorent la cristallisation des oxyhydroxyfluorures.

Quelle que soit la voie d'hydrolyse envisagée, l'hydrolyse du composé fluoré de départ n'est pas totale et les oxyhydroxyfluorures de fer présentent à peu près le même taux important de fluor. En effet, bien que d'un point de vue thermodynamique, le cation Fe³⁺ présente une certaine affinité pour les molécules d'eau (Tableau 3.18), la cinétique rapide d'échange des molécules d'eau défavorise la réaction d'hydrolyse.

Cation	-ΔH Energie d'hydratation à 25°C (kJ.mol ⁻¹) [10]	Constante de vitesse d'échange des molécules d'eau (s ⁻¹) [11]
Fe ³⁺	4450	10 ²
Cr ³⁺	4620	3.10 ⁻⁶

Tableau 3.18 Enthalpies d'hydratation, constantes d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination du fer et du chrome [12].

Pourtant l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par la voie supercritique ne présente pas de groupements hydroxyles isolés, contrairement à celui préparé par la voie hydrolyse classique. Le milieu supercritique permet une meilleure diffusivité des espèces, il y a donc une meilleure homogénéisation du milieu qui ne favorise pas la présence de groupements hydroxyles isolés.

L'affinement structural de l'akaganéite a mis en évidence deux types de groupements hydroxyles. Les premiers occupent en minorité par rapport aux anions O²⁻ ([O²⁻]/[OH]≈4) les positions des octaèdres où ces derniers sont liés par les sommets. Ils engendrent ainsi les

distances Fe-OH(O²⁻) les plus courtes (1.99-1.91Å) du fait de la présence d'un fort taux de O²⁻. Les seconds groupements hydroxyles occupent majoritairement les arêtes communes des octaèdres ([OH⁻]/[O²⁻] \approx 4) avec les distances Fe-OH(O²⁻) les plus longues (2.06-2.16Å). Les ion hydroxyle de premier type, qui partagent des sommets, sont donc en interaction avec une large quantité d'hydroxyles sur les arêtes alors que les seconds groupements, associés aux arêtes communes, sont plutôt en interaction avec des anions O²⁻ aux sommets des octaèdres. Ces deux environnements autour des atomes de fer corroborent les résultats de spectroscopie Mössbauer de Mirambet et al. [13] et Wattiaux et al. [14] qui ont mis en évidence deux types d'environnements pour les atomes de fer dans l'akaganéite. Ainsi, si l'occupation des sites cristallographiques au niveau des arêtes communes et des sommets communs entraîne une distribution qui va suivre une loi de type binomiale, on a pu mettre en avant deux environnement privilégiés autour du fer, un premier riche en groupements hydroxyles et un second riche en ions O²⁻.

L'ion O²⁻ est plus basique que le groupement hydroxyle. L'interaction (O²⁻-OH⁻) perturbe donc plus la liaison O-H du groupement hydroxyle que l'interaction (OH⁻-OH⁻). Compte tenu des nombres d'onde de vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles liés rencontrés dans l'akaganéite, on peut donc attribuer la bande vers 3400 cm⁻¹ aux groupements hydroxyles liés situés sur les sommets communs des octaèdres et donc en forte interaction avec les autres groupements hydroxyles. La bande vers 3200 cm⁻¹ quant à elle est attribuée aux ions OH⁻ qui partagent des arêtes communes et donc en interaction avec des anions O²⁻. De plus ces résultats sont cohérents avec les longueurs de liaisons Fe-O(OH) dans l'akaganéite, à savoir que les distances les plus courtes correspondent à la bande qui se situe aux nombres d'onde les plus élevés. Par ailleurs, la bande caractéristique de groupements hydroxyles isolés à 3597 cm⁻¹ ne peut être attribuée qu'à des groupements hydroxyles aux sommets des octaèdres, puisqu'un tel pic a été observé à un nombre d'onde identique dans l'hydroxyfluorure de fer de type HTB (cf. Chapitre 2) qui ne comporte que des octaèdres à sommets communs.

Dans le cas des oxyhydroxyfluorures de fer, les mesures FTIR révèlent la présence de deux types de groupements hydroxyles liés pour la voie supercritique. Pour la voie hydrolyse classique, on note en plus la présence d'un pic fin autour de 3615 cm⁻¹ attribué à des groupements OH⁻ isolés. L'affinement structural a permis de montrer la présence d'un type de

groupements hydroxyles substituant les ions F^- . Ces anions (F^-/OH^-) sont situés sur les arêtes mises en commun. Par contre, l'autre position anionique (F^-/O^{2-}) qui correspond aux sommets mis en communs ne semble pas être occupée par des anions hydroxyles. Mais compte tenu de la nature des groupements hydroxyles de l'akaganéite, et du fait que le fluor et l'oxygène ont le même facteur de diffusion en diffraction neutronique, il est raisonnable de penser qu'il y a également des groupements hydroxyles en faible quantité aux sommets des octaèdres. Pour la voie supercritique, la présence d'une bande large et intense autour de 3200 cm^{-1} est attribuée aux groupements OH^- majoritaires situés sur les arêtes communes, en interaction avec les anions O^{2-} et F^- , tous deux très électronégatifs. L'autre bande, autour de 3480 cm^{-1} peut-être alors due à quelques hydroxyles présents aux sommets des octaèdres majoritairement occupés par des anions O^{2-} ou F^- et donc en interaction avec des groupements hydroxyles situés sur les arêtes. Dans le cas du composé obtenu par voie hydrolyse classique, le pic fin à 3615 cm^{-1} attribuable à des groupements OH^- isolés, probablement aux sommets des octaèdres, apparaît à des nombres d'onde supérieurs à celui observé dans l'akaganéite. Cette différence est simplement due à la présence autour des groupements hydroxyles des anions O^{2-} et F^- qui vont partager des arêtes et des sommets et vont stabiliser ces groupements OH^- (Figure 3.15).

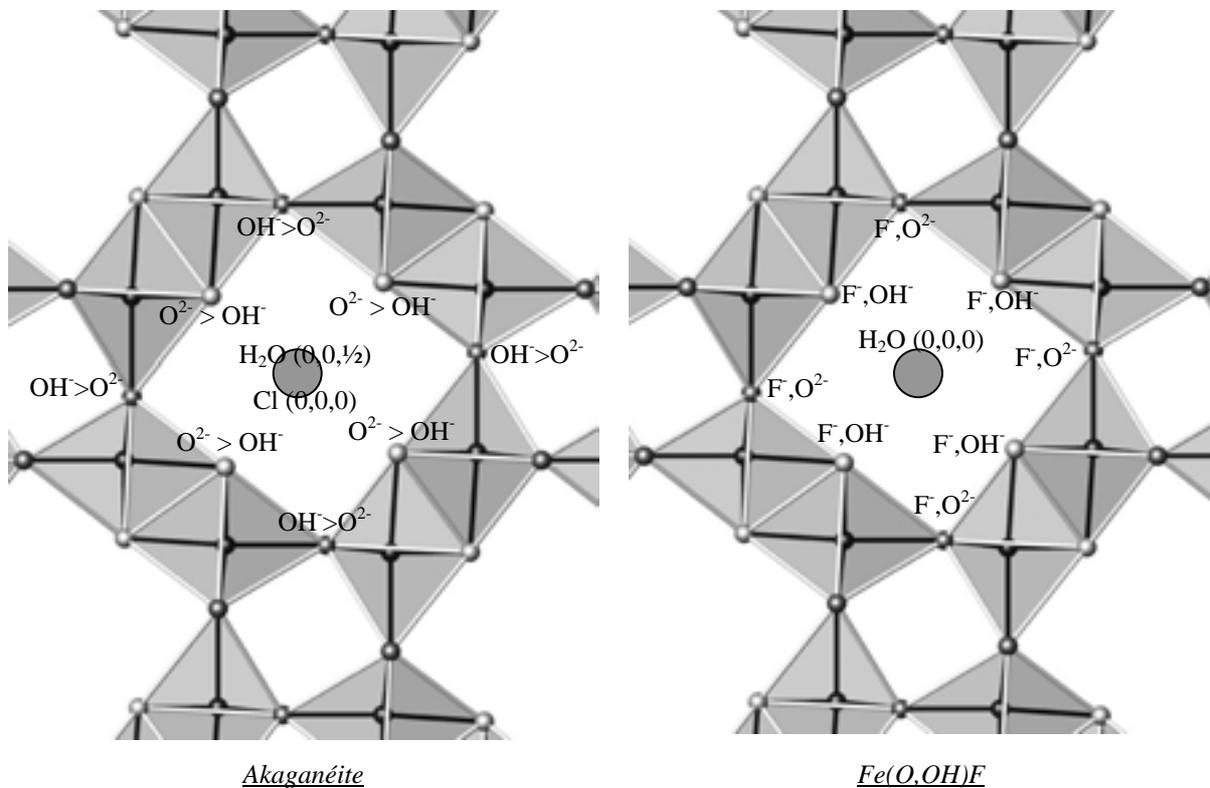


Figure 3.15 Représentation de la distribution des atomes dans l'akaganéite et l'oxyhydroxyfluorure de type hollandite.

Il est enfin important de remarquer que la substitution des ions OH^- par les ions F^- conduit à une réduction importante du paramètre de maille a de la structure hollandite. Ceci se traduit par la diminution de la taille et de la distorsion de l'octaèdre du fer trivalent. De plus, la stabilisation des ions fluorures autour des cations Fe^{3+} , ainsi que l'occupation statistique des anions O^{2-} et F^- de tailles comparables, entraînent une perturbation dans la distribution des charges et la création de lacunes de fer.

Pour les oxyhydroxyfluorures de type hollandite de fer et de chrome, leur préparation n'est pas possible par la voie hydrolyse classique. Seule l'hydrolyse en milieu CO_2 supercritique permet d'aboutir à la structure de type hollandite. Les propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques modifient en effet les caractéristiques du milieu réactionnel telles que la densité, la viscosité et la diffusivité du milieu et influencent directement la réactivité. La forte stabilité des molécules d'eau et des groupements hydroxyles, inhérente à la présence de Cr^{3+} diminue la réactivité de ces fluorures hydratés et hydroxyfluorures de type HTB correspondants (cf. Chapitre 2). De plus, elle renforce la liaison $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{F}$ et de ce fait, empêche ou réduit la formation d'oxyhydroxyfluorure. Par voie supercritique, selon le précurseur utilisé, les durées de réaction et les caractéristiques finales de l'oxyhydroxyfluorure sont différentes. La poudre est plus fine et mieux cristallisée si le produit de départ est un hydroxyfluorure de type HTB tandis que la réaction est plus longue et la taille des grains est plus importante si le précurseur est un fluorure de type α . La durée de réaction s'explique facilement par une considération de diffusion des espèces et de réarrangement structural (Figure 3.16). En effet la structure de type HTB présente tout comme la structure de type hollandite des canaux selon une seule direction, contrairement à la phase α qui présente une structure plus compacte.

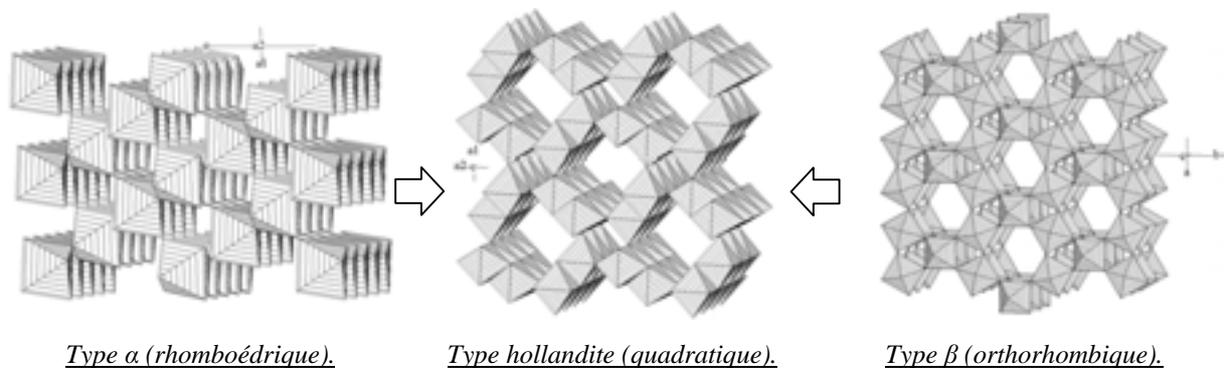


Figure 3.16 Schémas des structures mises en jeu lors de l'hydrolyse.

La phase HTB doit donc subir moins de réarrangements structuraux que la phase α , ce qui permet d'expliquer également le nombre de cycles d'hydrolyse nécessaires plus important si on part de la phase α plutôt que de la phase β . La création des ponts oxo et hydroxo conduisant à la structure des oxyhydroxyfluorures apparaît plus favorable à partir de la structure de type HTB qu'à partir de la structure α -rhomboédrique.

5. Conclusion.

Nous avons montré dans ce chapitre que la préparation d'oxyhydroxyfluorures de fer de structure hollandite est possible du fait de la cinétique rapide d'échange des molécules d'eau autour du cation Fe^{3+} qui permet de ne pas avoir une hydrolyse complète du fluorure de départ et de conserver une quantité importante de fluor au sein de la structure. Nous avons montré que les molécules d'eau qui se trouvent dans les canaux semblent se placer préférentiellement au niveau des atomes de fluor, loin des groupements hydroxyles.

Le choix de la voie de synthèse (hydrolyse classique ou voie CO_2 supercritique) est un paramètre clef qui va influencer les caractéristiques de composition (nature des groupements hydroxyles) et de morphologie de l'oxyhydroxyfluorure final. Le choix supercritique permet en effet une meilleure cristallinité et c'est la seule méthode pour préparer un composé mixte à base de fer et de chrome.

Le choix du précurseur est également important puisque le temps de réaction est plus long si on part d'une structure plus dense (forme α) plutôt que d'une structure HTB qui présente déjà, comme la hollandite, des canaux dans une seule direction de l'espace.

Nous avons vu que d'un point de vue structural, la hollandite diffère du réseau de type HTB par des octaèdres liés non seulement par les sommets mais également par les arêtes. Dans le prochain chapitre, les caractérisations de ces oxyhydroxyfluorures de type hollandite vont nous permettre de discuter des propriétés acides et de stabilité thermique, non seulement par rapport à la nature du cation mais également selon son environnement anionique

Références bibliographiques du chapitre 3 :

- [1] J.M. Combes, A. Manseau, G. Calas, J.Y. Bottero, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 583.
- [2] R. Söderquist, S. Jansson, *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1417.
- [3] G. Biedermann, J.T. Chow, *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1376.
- [4] F. Cansell, B. Chevalier, A. Demourgues, J. Etourneau, C. Even, Y. Garrabos, V. Pessey, S. Petit, A. Tressaud, F. Weil, *J. Mater. Chem.* **9** (1999),67.
- [5] *International Tables for Crystallography Vol. C, Math., Phys. And Chem. Tables*, A.J.C. Wilson Ed., Kluwer Academic Publishers (1992).
- [6] Rietica for 95/98/NT, version 1.72, copyright B.A. Hunter.
- [7] A.L. MacKay, *Miner. Mag. and Journ. of the Miner. Soc.* **32** (1960) 545.
- [8] A.N. Christensen, M.S. Lehmann, P. Convert, *Acta Chemica Scandinavica A*, (1982) 303.
- [9] M. Pernet, J.C. Joubert, C. Berthet-Colominas, *Solid State Communications*, **17** (1975) 1505.
- [10] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1991).
- [11] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York (1958).
- [12] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* **84** (1984) 31.
- [13] F. Mirambet, B. Chevalier, L. Fournés, A. Wattiaux, *Sauvegarde d'éléments en fer du patrimoine technique et industriel : traitements de déchloruration*, Colloque Nat. Conserv. Patr. Tech. Et Ind., Centre Hist. Minier, Douais (France), 6-8 mars (2002).
- [14] A. Wattiaux, L. Fournés, F. Mirambet, B. Chevalier, B. Darriet, C. Degrigny, J. Etourneau, *Etude par spectroscopie Mössbauer de l'akaganéite β -FeOOH : application à la corrosion des objets archéologiques*, GFSM'2000, Versailles (France) 25-26 mai (2000).

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4. Acidité de surface et stabilité thermique des hydroxyfluorures et oxyhydroxyfluorures. Influence de la nature des cations et des groupements hydroxyyles.

1. Introduction.

Les études de la composition et de la structure des hydroxyfluorures de type HTB et des oxyhydroxyfluorures de type hollandite ont mis en évidence deux types de groupements hydroxyyles au sein de ces structures ouvertes. Nous avons notamment montré l'influence de la nature du cation et de la voie de synthèse sur le type et le taux d'ions OH. Ce chapitre traite de la stabilité thermique de ces composés à structure ouverte et de leur acidité, l'objectif étant de corréler ces propriétés avec la composition chimique et le type structural. Pour cela des analyses thermogravimétriques couplées à une étude par spectrométrie de masse ont été effectuées ainsi que de nouvelles synthèses pour appuyer ces résultats. Enfin, des mesures d'acidité par adsorption de molécules sondes et des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées à l'ISMRA (Caen) en collaboration avec A. Vimont et M. Daturi.

2. Etude de la stabilité thermique des hydroxyfluorures (HTB) et des oxyhydroxyfluorures (hollandite).

2.1. Influence de l'atmosphère de synthèse sur la stabilité thermique des fluorures de chrome.

2.1.1. Décomposition du fluorure hydraté sous atmosphère auto-générée.

2.1.1.1. Protocole expérimental.

Les hydroxyfluorures de chrome sont préparés à partir du fluorure hydraté, sous atmosphère « auto-générée ». Le composé $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de départ est préparé à partir d'une solution alcoolique de nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Cette solution est utilisée afin de favoriser la précipitation du fluorure hydraté, celui-ci étant moins soluble dans l'éthanol que dans l'eau. Le nitrate de chrome est dissout dans une grande quantité de solution (éthanol:eau)=(7:3). Une quantité stœchiométrique d'acide fluorhydrique est ajoutée goutte-à-

goutte à la solution de nitrate. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer un maximum d'eau, puis séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit.

Le fluorure de chrome hydraté a été placé dans un réacteur en nickel passivé à différentes températures (250°C, 300°C, 350°C, 375°C et 425°C) pendant 24 heures afin de suivre les étapes de sa cristallisation. Chaque échantillon est caractérisé par diffraction X.

2.1.2. Résultats expérimentaux.

Si les deux phases HTB et pyrochlore sont présentes sur les spectres, on note une proportion différente de chacune des phases selon la température (Figure 4.1). Ainsi, si à basse température le composé est très mal cristallisé, à 300°C, la forme pyrochlore est largement majoritaire par rapport à la phase HTB. A partir de cette température, la variété pyrochlore évolue vers la forme HTB jusqu'à 425°C.

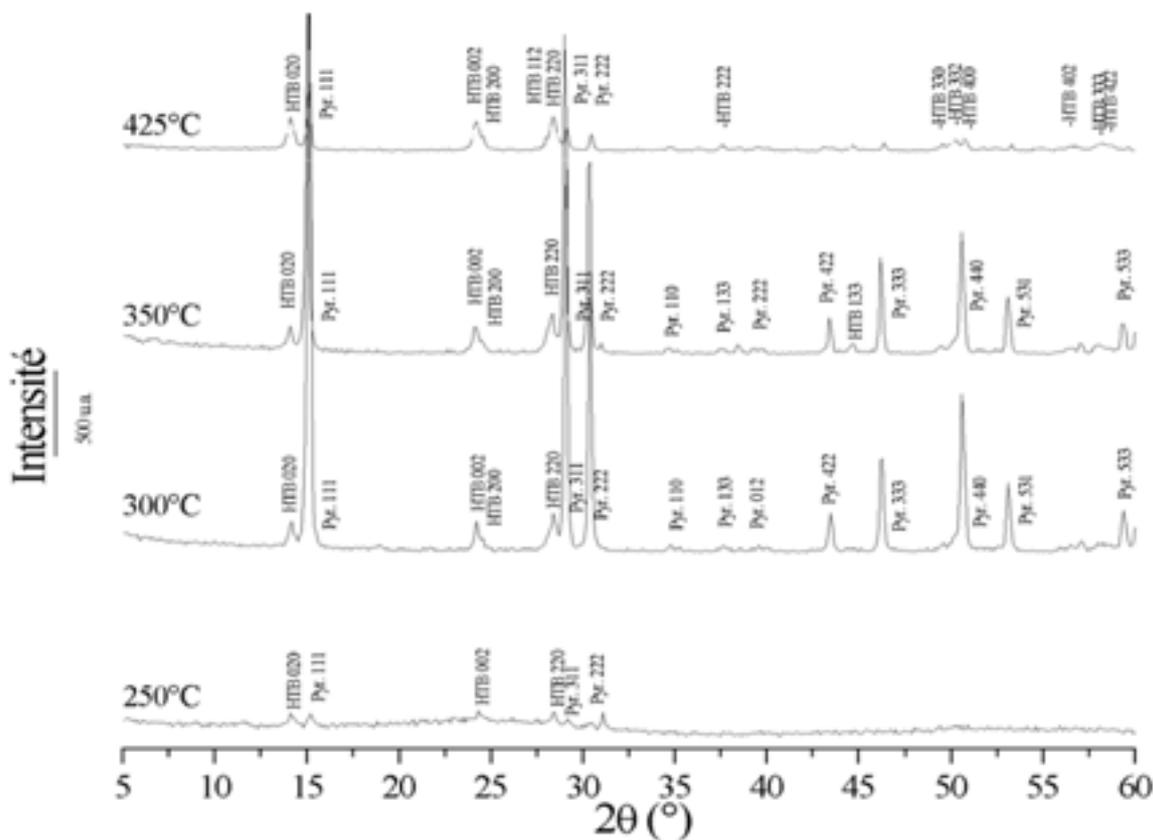


Figure 4.1 Diffractogrammes X du fluorure de chrome hydraté chauffé sous atmosphère auto-générée à diverses températures.

2.2. Stabilité thermique sous atmosphère de HF anhydre : fluoration de l'hydroxyde de chrome hydraté.

2.2.1. Protocole expérimental.

L'hydroxyde de chrome hydraté est préparé par neutralisation d'une solution de nitrate de chrome avec de l'ammoniaque. Le sel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dissout dans une grande quantité d'eau distillée est neutralisé par une quantité stœchiométrique d'une solution aqueuse à 30% de NH_4OH à $\text{pH}=9$ ajoutée goutte-à-goutte. Le précipité vert obtenu est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer un maximum d'eau, puis séché sur bain de sable à 90°C pendant une nuit. L'hydroxyde de chrome hydraté $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu est ensuite placé dans une nacelle en or (stable sous HF) et déshydraté sous flux d'argon à 100°C pendant 14 heures. La perte de masse qui en découle rend compte du départ de trois moles d'eau. Le solide obtenu est amorphe, contrairement aux composés homologues à base de fer ou d'aluminium. L'hydroxyde de chrome amorphe a été placé dans une nacelle en or sous HF anhydre à différentes températures (50°C , 150°C , 300°C , 400°C , 500°C et 600°C) pendant 24 heures afin de suivre les étapes de sa cristallisation. Chaque échantillon est caractérisé par diffraction des rayons X.

2.2.2. Résultats expérimentaux.

La modification structurale des fluorures de fer ou d'aluminium sous atmosphère d'argon et en fonction de la température a déjà été étudiée dans la littérature [1]. Notre étude de la déshydratation de $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère auto-générée décrite dans le paragraphe précédent se rapproche de ces résultats. Pourtant les mesures de diffraction X que nous avons réalisées sur l'hydroxyfluorure de chrome préparé sous atmosphère HF anhydre révèlent une séquence de transitions structurales différentes (Figure 4.2). Bien que les phases soient très mal cristallisées, une pression partielle de HF conduit à la formation de la variété HTB à basse température. Lorsque la température s'élève, vers 400°C , apparaissent alors les raies de diffraction attribuables à la structure pyrochlore. Finalement, à haute température, c'est la structure de type ReO_3 qui est stabilisée. On peut noter que la séquence de transformation allotropique pyrochlore \leftrightarrow HTB est alors inversée par rapport à l'évolution du produit sous atmosphère auto-générée.

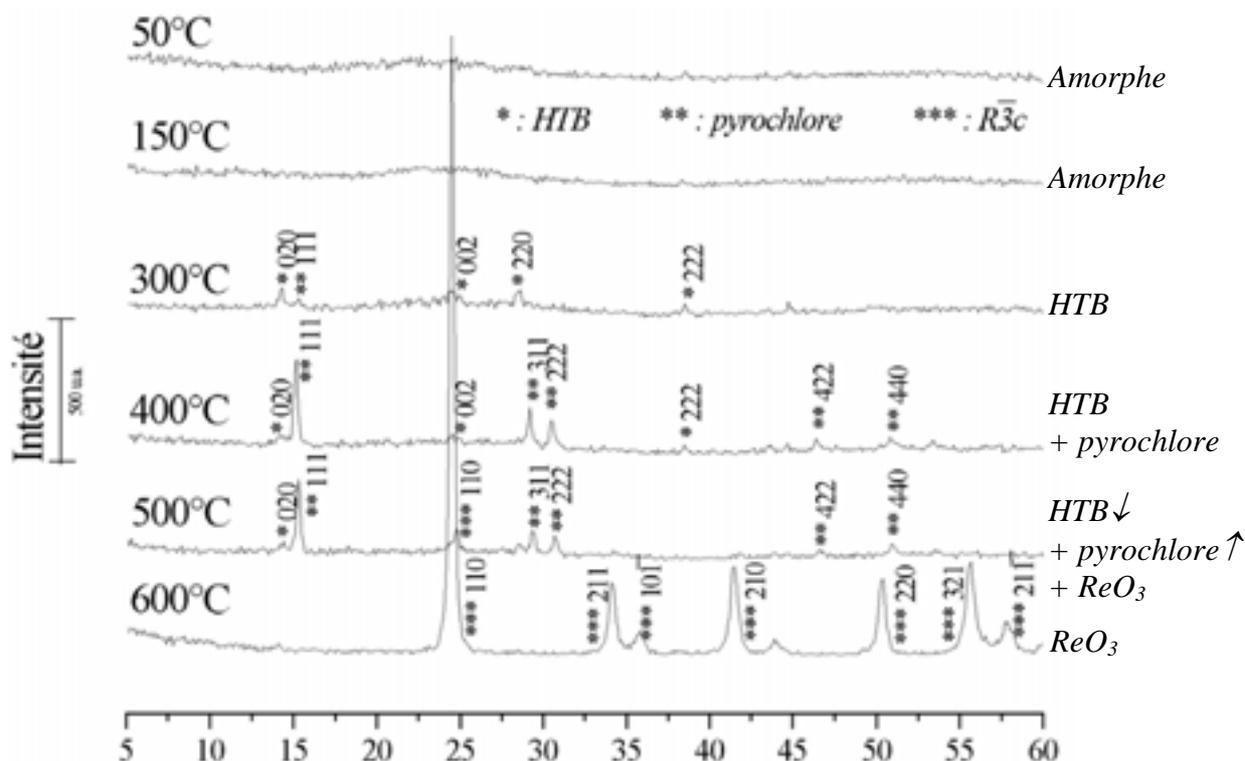


Figure 4.2 Diffractogrammes X des hydroxyfluorures de chrome chauffés sous atmosphère de HF anhydre à diverses températures.

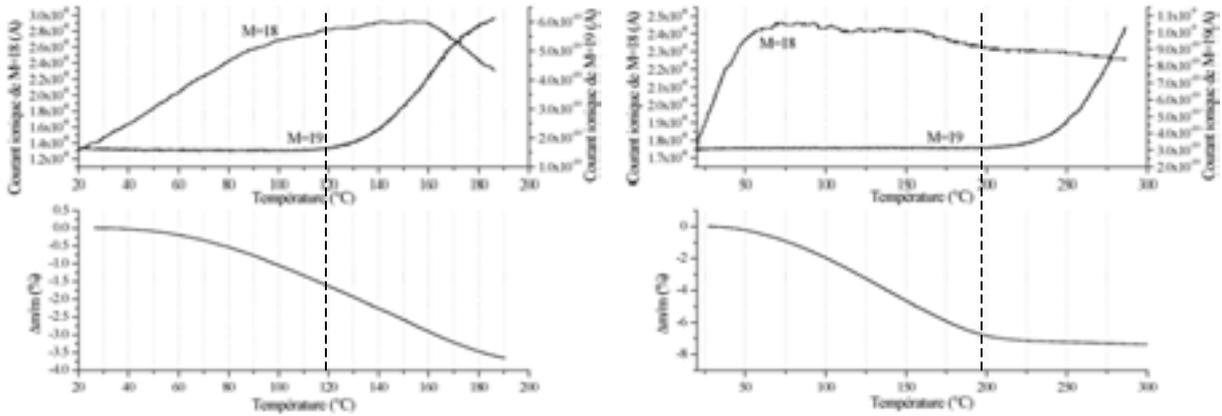
2.3. Analyse thermique des hydroxyfluorures (HTB), oxyhydroxyfluorures (hollandite) et de l'akaganéite.

2.3.1. Protocole expérimental.

La stabilité thermique de ces composés a été étudiée par thermogravimétrie couplée à une analyse par spectrométrie de masse. Chaque échantillon est chauffé sous atmosphère inerte d'argon à la vitesse de 1°C/min. La perte de masse des échantillons est déterminée à l'aide d'une balance thermogravimétrique Setaram TAG 24. La détection des espèces libérées lors du chauffage est faite à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire Balzers ThermoStar calibré pour les masses $M=19$ correspondant au radical F^\bullet issu du départ de HF et $M=18$ correspondant au départ de H_2O . Les mesures ont été réalisées par D. Denux à L'ICMCB.

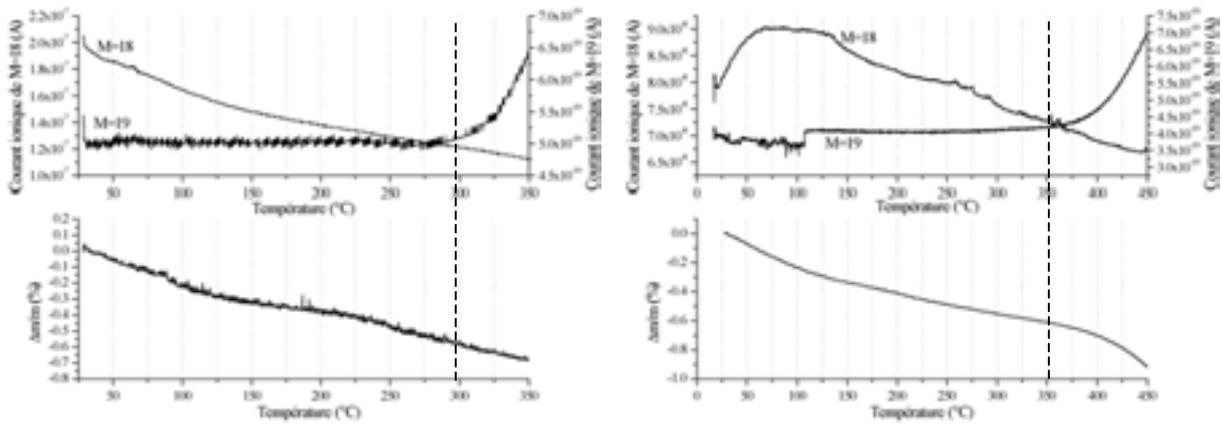
2.3.2. Résultats expérimentaux.

a. Les hydroxyfluorures de structure HTB.



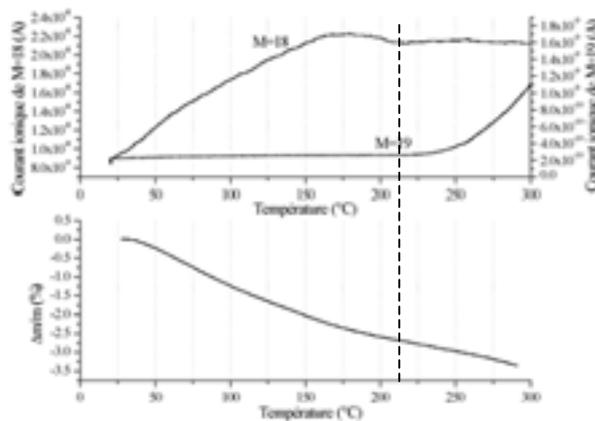
a) Hydroxyfluorure de chrome.

b) Hydroxyfluorure de fer.



c) Hydroxyfluorure d'aluminium
(dégradation thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$).

d) Hydroxyfluorure d'aluminium
(déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).



e) Hydroxyfluorure de fer-chrome.

Figure 4.3 Stabilité thermique des hydroxyfluorures.
Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

Comme le montrent les résultats de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (Figure 4.3), la stabilité thermique des hydroxyfluorures de structure HTB, basée sur le départ de HF, est différente selon la voie de synthèse utilisée. L'hydroxyfluorure de chrome présente la plus faible stabilité, ce composé se dégradant à partir de 120°C (Figure 4.3-a). L'hydroxyfluorure de fer se décompose à 200°C (Figure 4.3-b). Cette stabilité s'accroît jusqu'à 300°C pour $\beta\text{-AlF}_{3-x}(\text{OH})_x\cdot z\text{H}_2\text{O}$ préparé par dégradation thermique du fluorure d'ammonium et d'aluminium (Figure 4.3-c). Pour le même hydroxyfluorure d'aluminium obtenu par déshydratation de $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, elle atteint 360°C (Figure 4.3-d). La substitution d'une faible quantité de fer par du chrome trivalent permet d'améliorer la stabilité thermique des hydroxyfluorures à base de fer jusqu'à 220°C (Figure 4.3-e). Enfin, il est important de noter que le départ d'eau ($M=18$) est quasi continu suivant tout le spectre.

b. L'akaganéite.

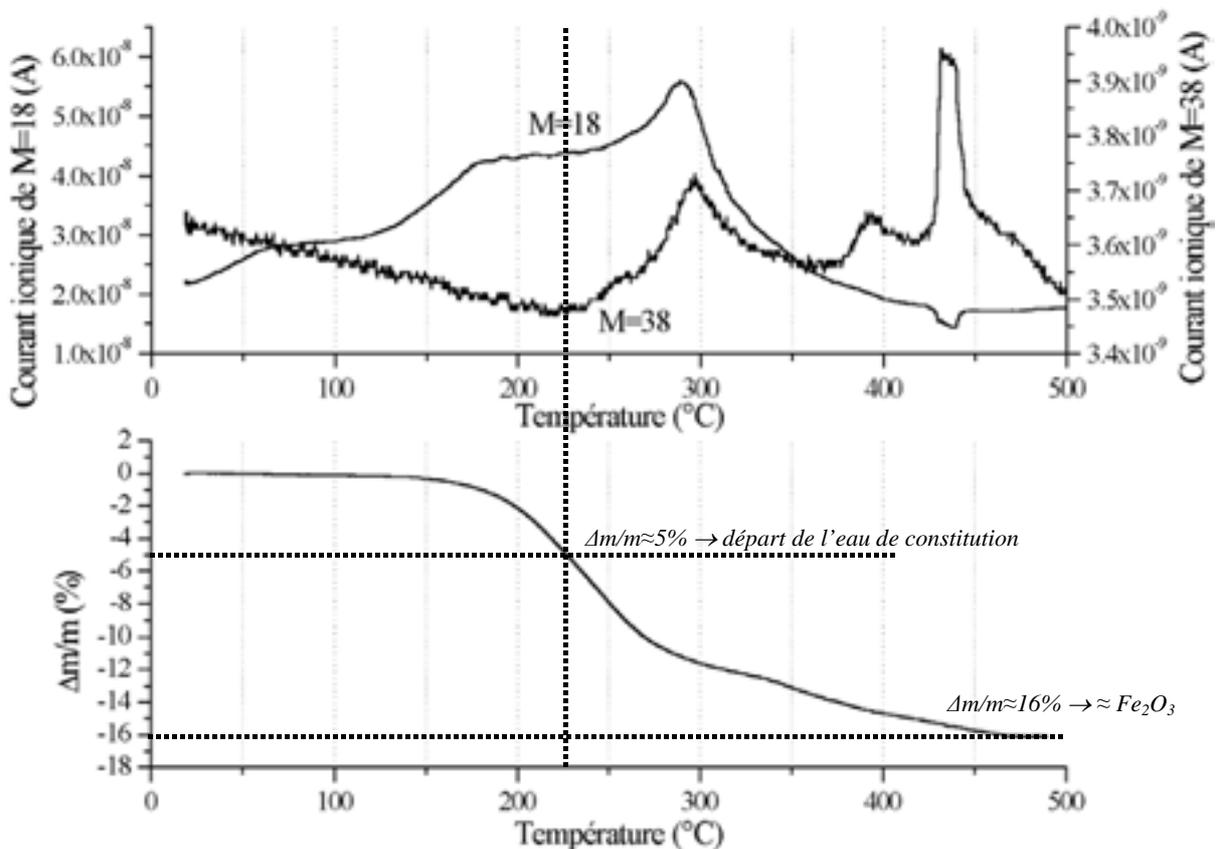


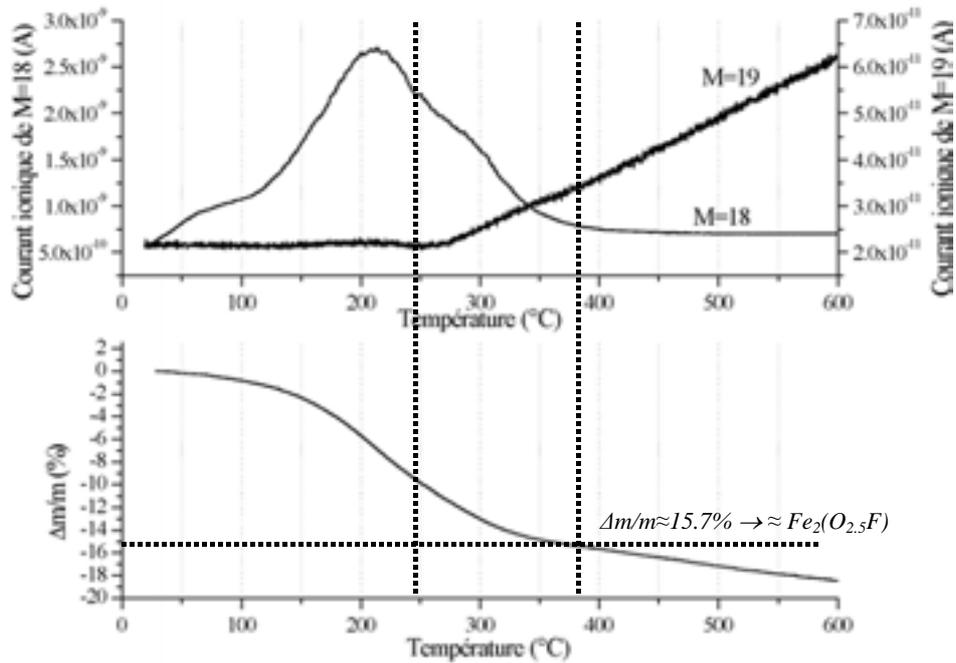
Figure 4.4 Stabilité thermique de l'akaganéite. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

On observe dans l'akaganéite $\text{FeOOH}, 0,25\text{H}_2\text{O}$, deux principaux départs d'eau successifs (Figure 4.4). Le premier apparaît vers 150°C et s'étale jusqu'à 225°C ($\Delta m/m \approx 5\%$). Un nouveau départ a lieu à partir de cette température jusqu'à 500°C . Il s'accompagne également d'un départ de chlore avec des maxima autour de 300°C , 400°C et 440°C ($\Delta m/m \approx 16\%$). L'échantillon ainsi dégradé correspond à l'hématite Fe_2O_3 . Il faut remarquer que la première quantité d'eau ($\Delta m/m \approx 5\%$) détectée entre 150°C et 225°C est en parfait accord avec l'affinement du diagramme de diffraction neutronique ($\text{FeOOH}, 0,25\text{H}_2\text{O}$) et correspond à l'eau piégée dans les canaux. L'autre départ d'eau est associé aux groupements hydroxyyles. La perte totale théorique conduisant à la formation de l'hématite Fe_2O_3 serait de l'ordre de 15% ($\Delta m/m \text{ exp.} \approx 16\%$).

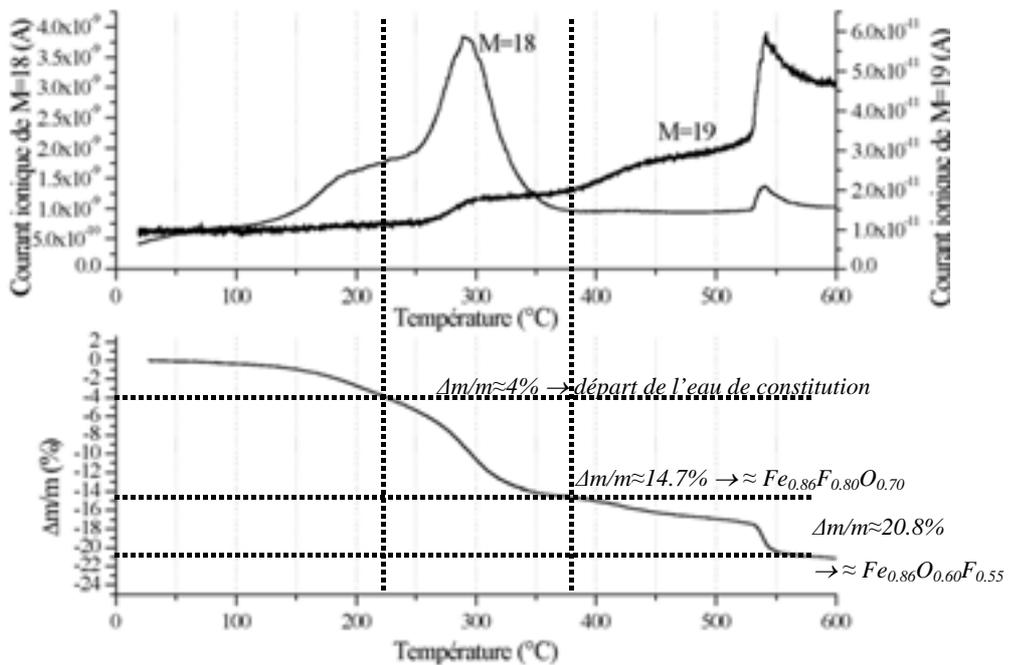
c. Les oxyhydroxyfluorures de structure de type hollandite.

La stabilité thermique de l'oxyhydroxyfluorure de fer est quasi-indépendante de la voie de synthèse envisagée (Figures 4.5) : le composé ne perd du fluor qu'à une température de 250°C pour la voie supercritique (Figures 4.5-b) et autour de 260°C pour la voie hydrolyse classique (Figures 4.5-a). Néanmoins, alors que le départ de HF se fait de façon continue pour la voie hydrolyse, on note trois départs bien distincts de HF pour l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par la voie supercritique et une perte de masse finale bien plus importante.

Dans le cas de la voie supercritique, un premier départ correspondant aux 0.16 moles d'eau de constitution apparaît vers 150°C et s'étale jusqu'à 225°C ($\Delta m/m \approx 4\%$). Un nouveau départ a lieu à partir de cette température jusqu'à 380°C . La perte totale est de l'ordre de 15% . Elle conduirait alors au composé oxyfluoré de composition $\text{Fe}_{0,86}\text{F}_{0,80}\text{O}_{0,70}$ qui pourrait s'apparenter à une hypothétique variété hématite sous stœchiométrique en fer. Une perte de masse supplémentaire intervient à plus haute température pour le composé issu de la voie supercritique. La perte totale pourrait correspondre à une incertaine composition $\text{Fe}_{0,86}\text{F}_{0,55}\text{O}_{0,60}$ apparentée à la magnétite Fe_3O_4 ($\Delta m/m \text{ exp.} \approx -20,8\%$).



a) Voie hydrolyse classique



b) Voie supercritique.

Figure 4.5 Stabilité thermique des oxyhydroxyfluorures de fer de structure hollandite. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

Le départ graduel de HF observé pour l'oxyhydroxyfluorure de fer obtenu par voie supercritique, contrairement à la voie hydrolyse où le flux de HF est continu, s'explique par la très bonne cristallinité des poudres issues de la voie supercritique. Les cristallites sont plus homogènes que ceux observés dans la voie hydrolyse classique.

Dans les deux cas, le départ d'eau se fait de façon comparable à celui de l'akaganéite, notamment dans le cas de la voie supercritique. Le second départ d'eau s'accompagne du départ du HF dans les deux voies de synthèses. Nous discuterons de ces résultats en fin de chapitre.

3. Etude de l'acidité de surface : protocole expérimental.

3.1. Principe de la méthode.

Différents sites acides peuvent se trouver en surface des fluorures. Cette différence se traduit non seulement dans la nature (Lewis ou Brønsted) mais aussi dans la force de ces sites. Pour les détecter et les quantifier, on utilise des molécules sondes comme pour la détection des groupement hydroxyles décrite dans le chapitre 2. Ces entités qui présentent un caractère basique plus ou moins marqué, s'adsorbent au niveau des sites acides, de façon variable suivant leur nature. Plus le site acide est fort, plus l'adsorption de la molécule sonde est forte, ce qui se traduit sur le spectre FTIR par un déplacement des bandes vers les plus grands nombres d'onde. Ainsi, la position et l'intensité des pics (Figure 4.6) rendent compte respectivement de la force et du nombre de sites acides par unité de masse.

Caractérisation des sites acides de Brønsted :

1545 cm^{-1} (sites forts) : Protonation

1590 cm^{-1} (sites faibles) : Formation de liaisons hydrogène

Caractérisation des sites acides de Lewis :

Ils peuvent être caractérisés par un pic autour de 1450 cm^{-1} , comme cela a été montré dans le premier chapitre. En effet, plusieurs contributions, notamment de Brønsted faible, apparaissent à cet endroit du spectre. Pour des raisons de clarté au niveau de la définition des pics nous avons pris comme référence le domaine suivant : 1600-1630 cm^{-1} .

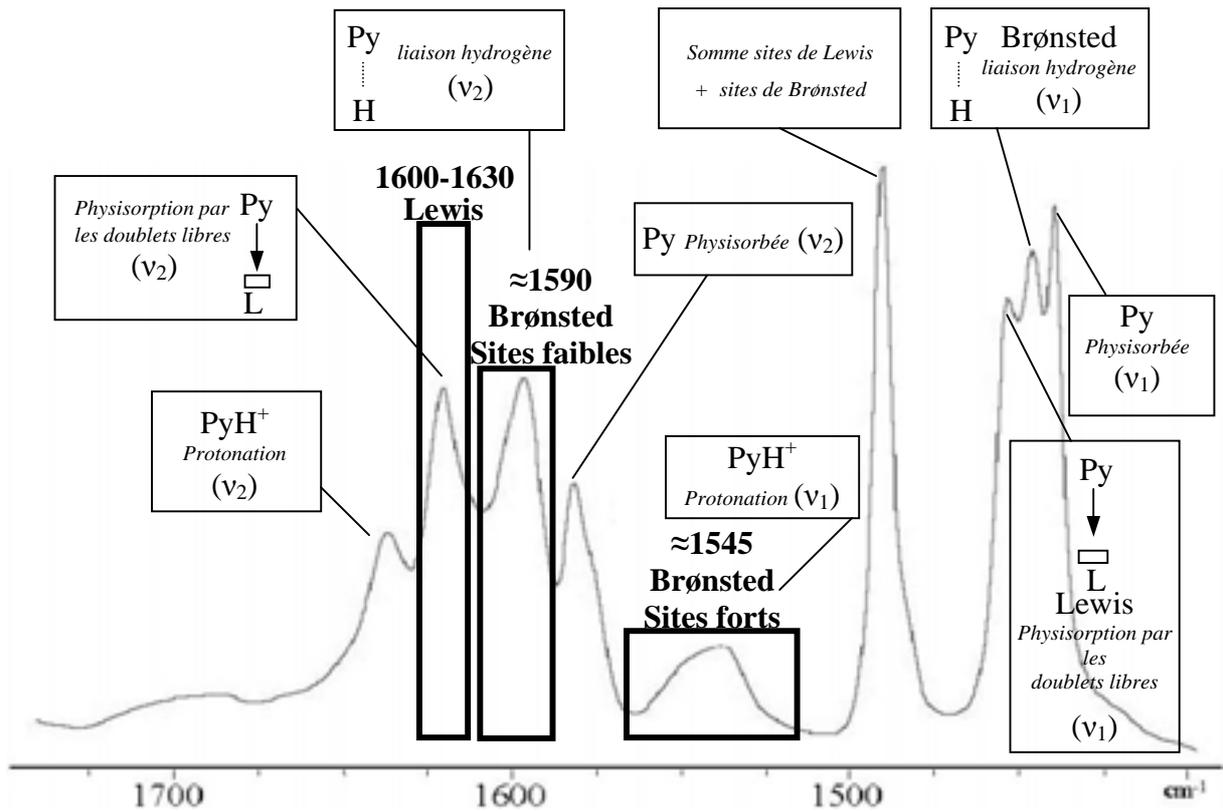


Figure 4.6 Spectre FTIR de l'adsorption de pyridine à la surface d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2. Protocole expérimental.

Chaque échantillon (20 mg) a préalablement été pastillé puis placé dans la cellule de mesure qui est connecté à un système permettant un vide poussé (10^{-6} Torr). La procédure commence par un dégazage de 2 heures à 300°C dans le cas des hydroxyfluorures de type HTB à base d'aluminium, 200°C pour ceux contenant du fer et 100°C dans le cas du chrome, c'est à dire à une température inférieure à celle du départ de HF (déterminée lors de l'étude thermique) et celle de leur décomposition. Les échantillons d'oxyhydroxyfluorures de fer de type hollandite ont quant à eux été dégazés à 140°C . Les spectres des échantillons dégazés, activés et sondés sont enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Brücker.

3.3. Résultats expérimentaux.

3.3.1. Les hydroxyfluorures de structure HTB

Les différents spectres FTIR réalisés après l'adsorption de pyridine sur les échantillons d'hydroxyfluorures de structure HTB sont regroupés sur la figure 4.7. Les deux hydroxyfluorures d'aluminium présentent des sites acides de Lewis forts dont les pics FTIR se retrouvent à des nombres d'onde élevés (1620-1628 cm⁻¹). A titre de comparaison, les valeurs que l'on trouve dans l'alumine γ -Al₂O₃ correspondant aux sites de Lewis sont autour de 1610-1620 cm⁻¹ (Figure 4.8). La bande large à 1550 cm⁻¹ est attribuée à un site acide de Brønsted. Cependant si on tient compte du nombre total de sites acides (Lewis + Brønsted), la déshydratation de AlF₃.3H₂O (voie 2) permet de préparer un hydroxyfluorure d'aluminium présentant plus de sites acides par unité de masse (Tableau 4.1) que celui issu de la décomposition du fluorure d'ammonium et d'aluminium (voie 1). C'est l'échantillon qui présente la plus faible surface spécifique (voie 2) qui dispose du plus grand nombre de sites acides et donc à surface identique, cette différence est encore plus marquée. Enfin, le produit issu de la voie 2 génère moins de sites de Brønsted que celui provenant de la voie 1.

Composé	Nombre de sites acides (Lewis + Brønsted) ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Nombre de sites acides par unité de surface ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
Hydroxyfluorure d'aluminium voie 1	30	27	1.1
Hydroxyfluorure d'aluminium voie 2	55	16	3.4
γ -Al ₂ O ₃	203	230	0.88
Hydroxyfluorure de fer	85	16	4.7
Hydroxyfluorure de fer et de chrome	110	23	4.8

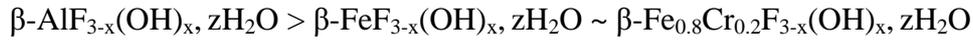
Tableau 4.1 Nombre de sites acides et surface spécifique dans les hydroxyfluorures HTB, Comparaison avec l'alumine γ -Al₂O₃.

L'hydroxyfluorure de fer présente des sites acides de Lewis moins forts (1609-1615 cm⁻¹) mais également une quantité importante de sites acides de Brønsted (1545 cm⁻¹), si on considère l'intensité du pic FTIR correspondant. Compte tenu que la surface spécifique est la plus faible dans ce cas précis, le nombre de sites acides par unité de surface reste très important.

Dans le cas de l'hydroxyfluorure de fer et de chrome, on trouve également des sites acides de Lewis aussi forts (1609-1615 cm⁻¹) que ceux rencontrés dans le cas du fer et également des

sites acides de Brønsted (1545 cm^{-1}) en très faible quantité. Le nombre totalde sites acides par unité de masse est également amélioré.

Si on considère la force des sites acides, on peut classer les hydroxyfluorures selon l'ordre croissant suivant :



Par contre, pour le nombre total de sites acides par unité de masse et de surface, l'ordre croissant rencontré est alors le suivant :

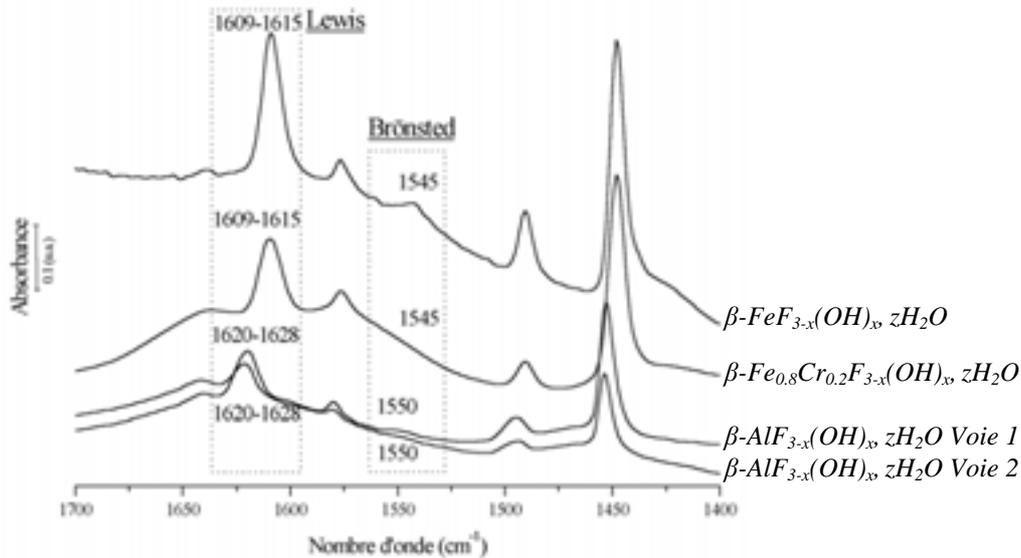
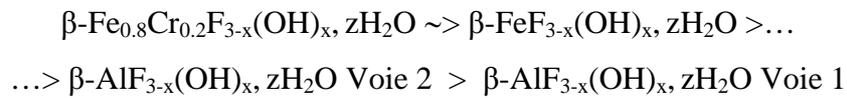


Figure 4.7 Spectre FTIR de l'adsorption de pyridine sur les hydroxyfluorures de structure HTB.

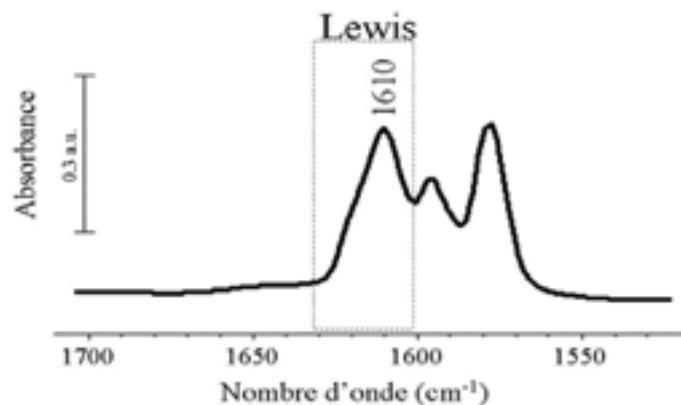


Figure 4.8 Spectre FTIR de l'adsorption de pyridine sur l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Il faut noter que les mesures n'ont pas été effectuées dans le cas de l'hydroxyfluorure de chrome à cause de la trop grande quantité d'eau et la trop faible stabilité thermique du composé (départ de HF dès $\approx 100^\circ\text{C}$).

3.3.2. Les oxyhydroxyfluorures de structure de type hollandite.

La structure hollandite permet d'obtenir des sites acides de Lewis aussi forts ($1606\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$) mais en plus grand nombre ($120\mu\text{mol.g}^{-1}$) que l'hydroxyfluorure de type HTB (Figure 4.9). Cependant, il n'y a pas de trace de sites acides de Brønsted. La position du pic FTIR correspondant aux sites acides de Lewis se trouve à peu près au même nombre d'onde dans le cas de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite (1607 cm^{-1}) que pour l'hydroxyfluorure de fer de type HTB (1609 cm^{-1}).

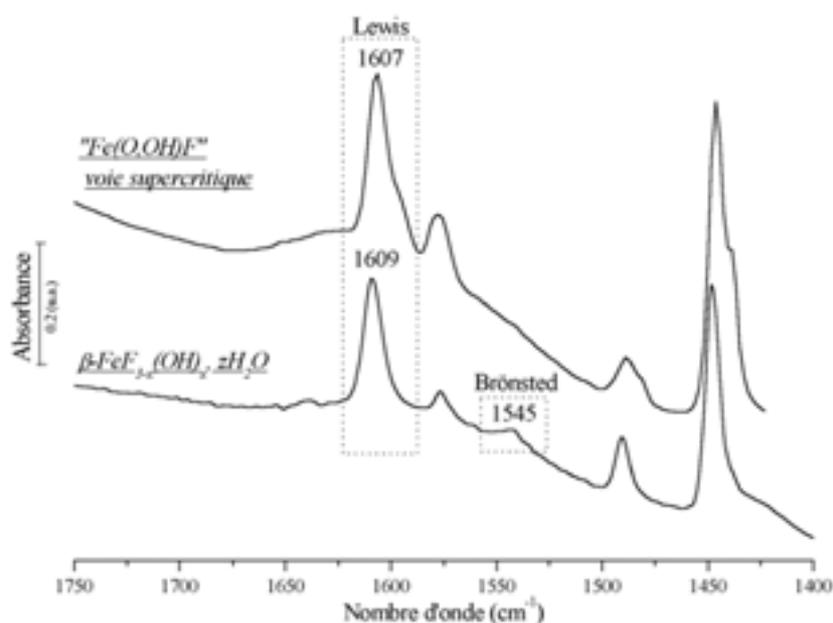


Figure 4.9 Comparaison des spectres FTIR après adsorption de pyridine sur l'hydroxyfluorure de fer de type hollandite préparé par voie supercritique et sur l'hydroxyfluorure de fer de type HTB.

4. Discussion.

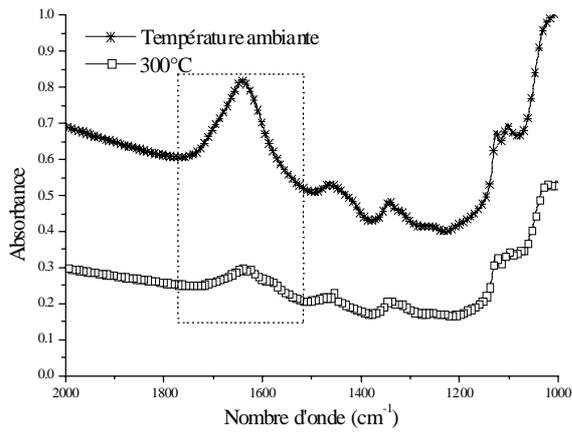
4.1. Rôle du cation et des groupements hydroxyles vis-à-vis de la stabilité thermique.

4.1.1. L'hydroxyfluorure de chrome de type HTB.

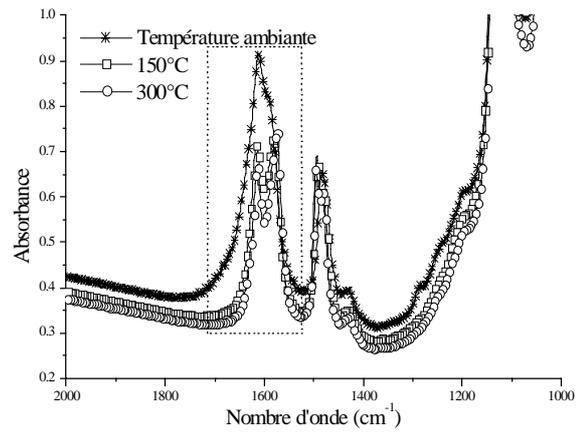
Les mesures par spectroscopie infrarouge ont dévoilé la présence de groupements hydroxyles au sein des hydroxyfluorures de structure HTB. La fluoration entre en compétition avec l'hydroxylation. La présence de molécules d'eau dans les canaux diminue la stabilité thermique de l'hydroxyfluorure de chrome du fait de la très forte affinité du chrome trivalent pour les molécules d'eau. Le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est en effet très stable ($k=10^{-6}\text{s}^{-1}$ [2]). Mais comme il sera démontré par la suite, cette affinité particulière du chrome trivalent pour les molécules d'eau aura d'autres conséquences sur les hydroxyfluorures de structure HTB.

La faible stabilité thermique de l'hydroxyfluorure de chrome peut également s'expliquer différemment. Sous atmosphère d'argon, une transformation allotropique apparaît. Notamment, dans le cas des composés à base de fer, à basse température, se forme la phase de type pyrochlore ($T= 210^\circ\text{C}$ [3]). En augmentant la température, elle se transforme progressivement en une structure de type bronze de tungstène hexagonal ($T= 315^\circ\text{C}$ [3]) et finalement, à haute température, c'est la phase de type ReO_3 distordue qui est la plus stable ($T= 385^\circ\text{C}$ [3]). Nous avons de plus montré que sous atmosphère auto-générée, le même ordre de transformation allotropique apparaît dans le cas des phases à base de chrome. Par contre nous avons montré que sous atmosphère HF anhydre, cette séquence est modifiée. La présence d'une pression partielle de HF a une influence sur la température de formation des différentes variétés du fluorure de chrome. La phase de type HTB peut ainsi être obtenue à une température ($T=300^\circ\text{C}$) inférieure à celle de l'apparition de la phase de type pyrochlore ($T=350\text{-}400^\circ\text{C}$) qui se transforme elle-même en la variété de type ReO_3 autour de 500°C .

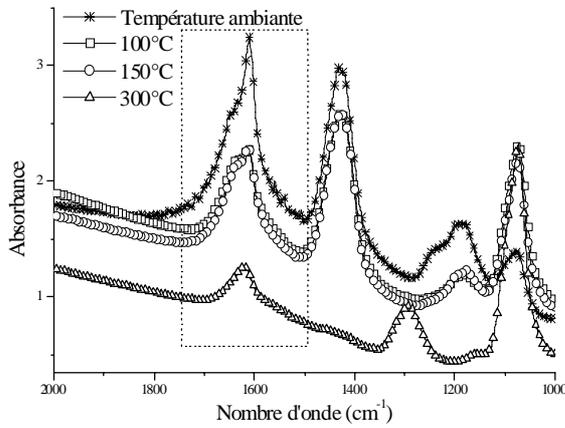
Cette différence de stabilité structurale selon l'atmosphère environnante permet d'expliquer la faible tenue en température de l'hydroxyfluorure de chrome. En effet, l'augmentation de température et de la présence d'eau dans les canaux entraîne la formation de HF au sein de la structure HTB. Or plus la pression partielle en HF augmente et plus la phase pyrochlore devient stable, il peut alors y avoir une modification structurale qui intervient au sein de la structure à l'origine de la décomposition de l'hydroxyfluorure de chrome.



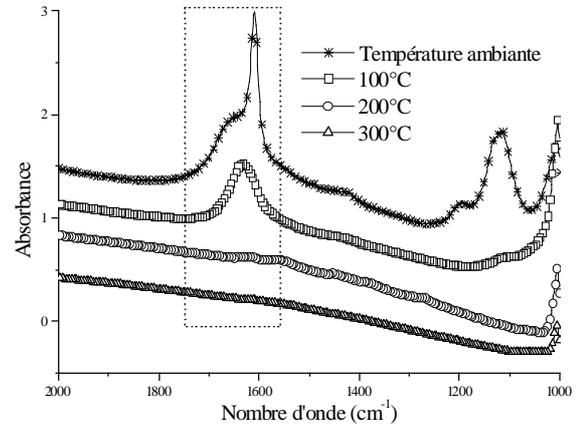
a) Hydroxyfluorure d'aluminium
(dégradation thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$).



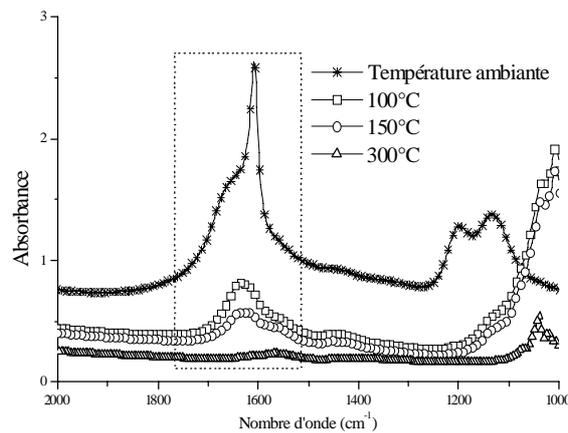
b) Hydroxyfluorure d'aluminium
(déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).



c) Hydroxyfluorure de chrome.



d) Hydroxyfluorure de fer.



e) Hydroxyfluorure de fer-chrome.

Figure 4.10 Spectres FTIR des hydroxyfluorures de structure HTB.

Evolution de la bande attribuée à l'eau de constitution en fonction de la température.

(Dégazage 1 heure à chaque température).

De même la forte affinité du chrome trivalent vis-à-vis du ligand aquo contribue à stabiliser le réseau pyrochlore qui dispose de canaux dans trois directions de l'espace, par opposition à la structure HTB qui présente des tunnels suivant une seule direction. Ainsi l'augmentation du rapport des pressions partielles $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{HF})$ contribue-t-il à stabiliser le réseau HTB de l'hydroxyfluorure de chrome. De plus, il est important de remarquer que son spectre FTIR révèle toujours après dégazage à 200°C (Figure 4.10-c) de l'eau de constitution (bande autour de 1600 cm^{-1}).

4.1.2. Les hydroxyfluorures d'aluminium de type HTB.

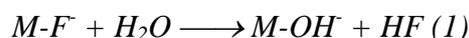
Si on compare les deux hydroxyfluorures d'aluminium HTB, on remarque une nette différence de stabilité thermique. Le composé issu de la dégradation thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (voie 1) présente moins d'atomes de fluor que celui préparé par déshydratation de $\text{AlF}_3,3\text{H}_2\text{O}$ (voie 2). La différence de stabilité thermique entre ces deux hydroxyfluorures d'aluminium est vraisemblablement reliée à leurs différences de cristallinité et de domaine de cohérence dus à la différence de température de synthèse (300°C par la voie 1 et 450°C par la voie 2). Mais cette différence de stabilité thermique semble également provenir de la nature et de la localisation différentes des groupements hydroxyles. En effet l'hydroxyfluorure d'aluminium HTB préparé à partir de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ présente une grande quantité de groupements OH^- libres en surface contrairement à celui préparé par déshydratation de $\text{AlF}_3,3\text{H}_2\text{O}$ qui n'en contient pas.

4.1.3. Influence de la nature des groupements hydroxyles.

Le comportement thermique peut être expliqué par la présence de groupements OH^- libres ou liés (que l'on trouve dans les composés à base de fer et l'hydroxyfluorure d'aluminium obtenu par la voie 1). Deux hypothèses peuvent être discutées. Une première explication est que sous l'effet d'une augmentation de la température, un mécanisme d'oxolation peut avoir lieu au sein de la structure HTB entre des groupements hydroxyles voisins. Cette réaction crée un pont oxo $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}-\text{M}^{\text{III}}$ et libère une molécule d'eau qui peut ou non être piégée dans les canaux. Mais le mécanisme de la réaction d'oxolation implique une modification de la structure interne de l'hydroxyfluorure du fait de la formation des ponts oxo et donc

localement d'octaèdres à arêtes communes. Par conséquent, il y a une modification des différentes liaisons au sein de la structure HTB dans l'environnement proche des cations M^{III} qui implique une déstabilisation du réseau. Les liaisons M-F sont donc fragilisées du fait de la réaction d'oxolation qui a lieu entre les groupements OH⁻ liés. Ainsi le composé qui présente la meilleure stabilité thermique correspond à celui pour lequel les groupements hydroxyyles liés sont absents comme c'est le cas pour l'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par déshydratation de $AlF_3 \cdot 3H_2O$.

Si on considère maintenant le problème d'un point de vue purement thermodynamique lorsqu'une réaction d'oxolation intervient au sein de la structure, la formation d'un pont oxo libère une molécule d'eau dans les canaux de la structure HTB. Mais cette molécule d'eau n'est pas directement libérée hors de la structure et peut rester dans la sphère de coordination du cation en tant que ligand aquo. Puisque des anions F⁻ se trouvent proches de ces molécules d'eau, et que plusieurs réactions d'oxolation peuvent avoir lieu près de ces anions au sein de l'hydroxyfluorure, la pression partielle d'eau autour de F⁻ augmente et alors une substitution de F⁻ par OH⁻ a lieu selon l'équilibre réactionnel (1) suivant :



La constante d'équilibre de cette réaction est reliée aux pressions partielles d'eau et de HF comme nous l'avons souligné dans le cas des composés à base de Cr^{III} :

$$K \propto \frac{P_{HF}}{P_{H_2O}}$$

De cette façon, une augmentation de la pression partielle d'eau à l'intérieur des canaux de la structure HTB favorise la formation de HF en déplaçant la réaction 1 vers la droite (loi de Le Châtelier). Par conséquent la présence de groupements hydroxyyles liés au sein de la structure HTB favorise le départ de HF et la déstabilisation de l'édifice structural.

De plus, si le rôle des groupements hydroxyyles isolés n'est pas clairement défini, on peut argumenter que la présence des ions OH⁻ isolés près des anions F⁻ contribue par effet antagoniste à renforcer les liaisons M-F et donc la stabilité de la structure. Par ailleurs, la trop

faible affinité des ligands aquo vis-à-vis des cations Al^{3+} pourrait expliquer l'absence de formation de la variété pyrochlore quand la pression d'eau augmente comme cela a été mentionné dans le cas du chrome trivalent.

4.1.4. Les hydroxyfluorures de fer et de chrome de type HTB et le rôle de l'eau de constitution.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont montré la présence ou non de molécules d'eau à des températures différentes selon l'hydroxyfluorure comme le montre la figure 4.10. Les phases à base d'aluminium perdent de l'eau à des températures supérieures à $300^{\circ}C$ (Figure 4.10-a et b) et on distingue nettement la bande à 1630 cm^{-1} (δ_{O-H}) attribuable à l'eau de constitution. L'hydroxyfluorure de fer quant-à lui contient une grande quantité de groupements hydroxyyles libres mais également de l'eau dans les canaux jusqu'à $200^{\circ}C$ environ. Mais le résultat le plus surprenant est la modification des propriétés de l'hydroxyfluorure de fer après substitution d'une partie du fer par du chrome trivalent. En effet, la stabilité thermique de l'hydroxyfluorure de fer et de chrome est supérieure à celle du composé à base exclusivement de fer et surtout à celle de l'hydroxyfluorure de chrome. De plus, on note comme dans le cas des variétés HTB à base d'aluminium, la présence d'un pic de très faible intensité autour de 1600 cm^{-1} même à une température de dégazage de $300^{\circ}C$ (Figure 4.10-e), alors que ce pic n'apparaissait quasiment pas dans le cas de l'hydroxyfluorure de fer à cette même température (Figure 4.10-d). Il semble donc clair que la présence d'eau de constitution au sein des canaux stabilise la structure HTB. La différence d'affinité du chrome et du fer trivalents vis-à-vis des molécules d'eau est à l'origine de cette surprenante variation. Il est important de rappeler que de surcroît le composé mixte à base de fer et de chrome trivalents développe une surface spécifique plus importante que l'hydroxyfluorure de fer. Ce point sera explicité par la suite.

Les cinétiques d'échange des molécules d'eau du chrome et du fer sont différentes (Tableau 4.2). Si l'on considère l'hydroxyfluorure de fer, d'un point de vue thermodynamique, les molécules d'eau issues de la réaction d'oxolation ont tendance à être attirées dans la sphère de coordination du fer. Si l'on s'appuie à présent sur des considérations cinétiques, l'eau sera rapidement échangée du fait de l'importance de la constante de vitesse (Tableau 4.2). Ainsi le fer, par opposition au chrome trivalent, ne peut pas fixer beaucoup de

molécules d'eau, ce qui semble être à l'origine de la compétition entre la formation des variétés HTB et pyrochlore. Nous rappelons que la variété pyrochlore peut être facilement stabilisée dans le cas du chrome trivalent. De ce fait, l'augmentation de la pression partielle d'eau dans les canaux va contribuer à déstabiliser le réseau HTB.

Cation M^{3+}	- ΔH Energie d'hydratation à 25°C (kJ.mol ⁻¹) [4]	Constante de vitesse d'échange des molécules d'eau (s ⁻¹) [2]
Al^{3+}	4700	1
Fe^{3+}	4450	10^2
Cr^{3+}	4620	3.10^{-6}

Tableau 4.2 Enthalpies d'hydratation et constantes d'échange des molécules d'eau dans la première sphère de coordination du fer et du chrome trivalents [5].

Par contre, le fait de substituer une petite partie du fer par du chrome trivalent modifie cette tendance. En effet, bien que le chrome présente une affinité pour l'eau voisine de celle du fer d'un point de vue thermodynamique, du point de vue cinétique l'échange des molécules d'eau est beaucoup plus lent dans le cas du chrome trivalent. Les molécules d'eau libérées lors de l'oxolation peuvent donc être piégées dans la sphère de coordination du chrome et, du fait d'une cinétique peu favorable, vont y demeurer plus longtemps, permettant ainsi d'accroître la stabilité du réseau HTB. Dans l'hydroxyfluorure mixte de fer et de chrome HTB, le chrome joue donc un rôle de frein à la décomposition thermique de l'hydroxyfluorure et met en avant l'effet template joué par les molécules d'eau dans les structures ouvertes de type HTB.

4.1.5. Rôle de la taille des canaux du réseau HTB dans la stabilité thermique.

La taille des canaux de la structure HTB varie selon la nature du cation mis en jeu (Tableau 4.3, Figure 4.11). De plus, étant donné que ces tunnels sont formés par six octaèdres $M(F,OH)_6$, l'encombrement stérique est fonction de la position considérée à l'intérieur du canal. Le volume autour de la position (0,0,0) détermine la taille maximale des molécules qui peuvent se déplacer sans contrainte le long du canal du réseau HTB et par conséquent avoir une influence plus ou moins importante sur la stabilité thermique de l'hydroxyfluorure. Plus

le canal sera large en cette position (0,0,0), plus le déplacement des molécules d'eau sera aisé. A la position (0,0,0) dans $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ [6], les canaux ont une largeur d'environ 2.70 Å. Par contre, compte tenu de la taille des ions Al^{3+} en coordination 6, les canaux sont plus étroits à cette position dans $\beta\text{-AlF}_3$ [1] et de l'ordre de 2.42 Å. Ainsi, même si le diamètre minimal du canal est assez large pour une molécule d'eau (1.38 Å environ), du fait de l'encombrement stérique, leur déplacement pourrait être gêné par rapport aux composés à base de fer trivalent, qui de surcroît présente une plus faible affinité vis-à-vis de H_2O .

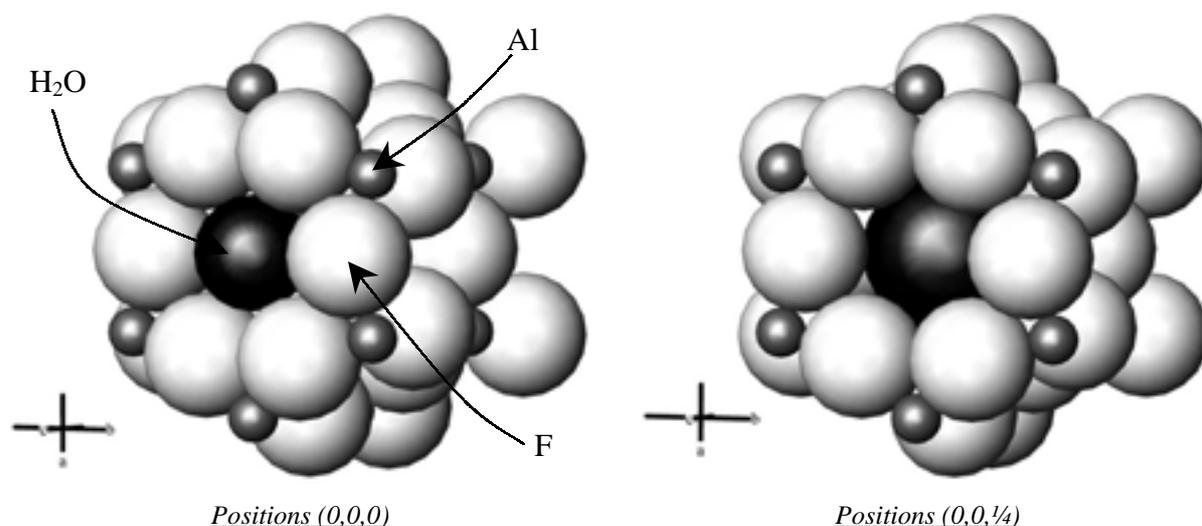


Figure 4.11 Encombrement stérique des molécules d'eau au centre des canaux de la structure de type HTB.

A ce stade de notre raisonnement, il est important de rappeler que le départ d'eau de constitution, révélée sur les spectres FTIR, constitue l'étape ultime avant la décomposition. Dans le cas de l'aluminium, ces molécules d'eau sont globalement isolées dans les canaux et contribuent aussi à stabiliser le réseau. Leur départ global à des températures supérieures à 300°C crée probablement une dilatation importante du réseau HTB et sa décomposition. Dans le cas du fer trivalent, les molécules d'eau sont plus facilement libérées en raison à la fois de la taille des canaux et de la faible affinité de Fe^{3+} vis-à-vis du ligand aquo. Suite à l'accroissement du volume du réseau avant le départ d'eau et de la réaction entre les groupements hydroxyyles liés, la décomposition a alors lieu à plus basse température. L'hydroxyfluorure HTB mixte de fer et de chrome présente un volume de maille plus petit que son homologue à base de fer exempt de chrome (cf. Chapitre 2), ses canaux sont donc

moins larges compte tenu de la plus petite taille du cation Cr^{3+} . La meilleure stabilité thermique de cet hydroxyfluorure mixte constitué de canaux plus étroits s'explique comme nous l'avons vu par le rôle joué par les atomes de chrome qui retiennent l'eau de constitution au sein du réseau HTB.

Par contre une autre position dans le canal confère aux molécules d'eau plus de liberté de mouvement. La position $(0,0,1/4)$, décrite par Leblanc et al. [6] dans la structure de $\text{FeF}_3, 0,33\text{H}_2\text{O}$ de type HTB, génère le plus grand volume dans les canaux HTB. Le diamètre à ce niveau du canal est suffisant pour piéger une molécule d'eau et lui laisser assez de liberté de mouvement lors de l'élévation de la température, $3,60 \text{ \AA}$ dans le cas de $\beta\text{-FeF}_3, 0,33\text{H}_2\text{O}$ et $3,30 \text{ \AA}$ [6] pour $\beta\text{-AlF}_3$ [1]. La taille du cation influence le diamètre du canal et donc joue un rôle quant à la mobilité des molécules d'eau au sein du réseau.

Composé	Diamètre du canal	Diamètre du canal
	en position $(0,0,0)$	en position $(0,0,1/4)$
	(Å)	(Å)
Hydroxyfluorure d'aluminium	2.42	3.30
Hydroxyfluorure de fer	2.70	3.60

*Tableau 4.3 Diamètre du canal dans la structure HTB des hydroxyfluorures
d'aluminium et de fer.*

4.1.6. Rôle du cation dans l'origine de l'acidité de Lewis/Brønsted.

Du point de vue de l'acidité des atomes et de la covalence des liaisons, les énergies d'ionisation (EI) et les électronégativités $\chi = \partial(\text{EI})/\partial q$, qui varient en première approximation comme $1/2[\text{IE}(q+1)+\text{IE}(q)]$, constituent des paramètres clefs. C'est la différence d'électronégativité entre le cation et l'anion qui traduit la covalence de la liaison chimique. La polarisabilité de l'anion, qui traduit la déformation du nuage électronique, est aussi un paramètre important.

La polarisabilité d'un cation, beaucoup plus faible car plus petit que l'anion, représente aussi sa capacité à modifier sa densité électronique. Il y a deux façons de la caractériser. Une première façon est de considérer la dureté de la liaison $\eta = \partial\chi/\partial q$ qui varie comme

$\frac{1}{2}[EI(q+1)-EI(q)]$ et traduit l'inverse de la polarisabilité. Les caractéristiques des cations Al^{3+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} sont résumées dans le tableau 4.4 et permettent d'expliquer la différence d'acidité observée dans les différents hydroxyfluorures de type HTB.

Par ailleurs, il n'est pas étonnant de constater que l'hydroxyfluorure d'aluminium HTB soit plus stable thermiquement que celui à base de fer trivalent compte tenu non seulement des rayons ioniques ($r(Al^{III}_{(CN=6)})=0.53 \text{ \AA}$ et $r(Fe^{III}_{[CN=6]}=0.65 \text{ \AA}$) mais également de la forte dureté de l'ion aluminium Al^{3+} . Néanmoins, compte tenu des différences d'électronégativité, le fer trivalent développe des liaisons plus covalentes que l'aluminium et que le chrome trivalent. Nous faisons abstraction ici des effets liés au champ cristallin. De plus, la présence de groupements hydroxyyles, d'électronégativité ($\chi_{OH}=2.5$) plus faible que le fluor ($\chi_F=3.98$), va modifier la covalence de la liaison.

Ainsi un autre paramètre, χ/r , où r est le rayon ionique du cation considéré, a été pris en compte pour mieux interpréter la stabilité thermique ainsi que l'acidité intrinsèque des composés. L'électronégativité $\chi = \partial(EI)/\partial q$ est par définition l'expression d'un potentiel chimique électronique $V(q,r)$ qui est caractéristique de la nature du cation. En faisant l'hypothèse d'une distribution sphérique des charges, χ/r peut être considéré comme un gradient de potentiel autour du cation, et correspond donc à un champ électrique. Ce champ associé au cation influence son environnement proche et peut être relié à la fois à la stabilité thermique mais aussi à l'acidité intrinsèque du cation. Concernant la stabilité thermique, un champ élevé autour du cation stabilise la liaison métal-ligand (augmentation de l'interaction coulombienne). On sait par ailleurs que plus l'électronégativité du cation est importante, plus son caractère acide au sens de Lewis est prononcé. Ainsi, si on compare le fer et l'aluminium (Tableau 4.4, $\chi(Fe^{3+}) > \chi(Al^{3+})$), le caractère ionique des liaisons Al-F étant plus prononcé, les composés à base de fer devraient présenter les sites acides de Lewis les plus forts. Pourtant, ce n'est pas ce qui a été observé pour les hydroxyfluorures de structure HTB. Une fois encore, la prise en compte du champ électrique développé autour du cation et caractérisé par le rapport χ/r , dans l'hypothèse d'une distribution sphérique des charges, permet de rendre compte de la variation de la force d'acidité.

Par contre, le nombre de sites acides par unité de surface demeure nettement plus important dans le cas du fer que dans le cas de l'aluminium. Le potentiel chimique

électronique que traduit l'électronégativité semble bien évoluer comme le nombre de sites acides, puisque cette grandeur χ traduit l'aptitude du cation à capter un doublet d'électrons dans le cas de l'acidité de Lewis, ou à céder un proton selon la définition de l'acidité de Brønsted.

Cation M^{3+}	Rayon ionique en coordinaence 6 [7] (Å)	Electronégativité χ [8] (Allred-Rochow)	χ/r (CN=6)
Al^{3+}	0.530	1.47	2.77
Fe^{3+}	0.645	1.72	2.54
Cr^{3+}	0.615	1.59	2.52

Tableau 4.4 Caractéristiques intrinsèques de l'aluminium (Al^{3+}), du fer (Fe^{3+}) et du chrome (Cr^{3+}) trivalents.

L'alumine $\gamma-Al_2O_3$ présente une forte macro-porosité, développe un grand nombre de sites acides par unité de masse et une surface spécifique très importante. Les sites acides de Lewis de l'hydroxyfluorure d'aluminium sont plus forts que dans l'alumine γ (Lewis : 1610 et 1625 cm^{-1}). Cette différence est principalement due à la plus forte électronégativité du fluor par rapport à celle de l'oxygène, ce qui renforce le caractère acide autour des ions Al^{3+} .

4.2. Comparaison de l'hydroxyfluorure de fer de type HTB et de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite : stabilité thermique et acidité.

4.2.1. Le rôle de l'eau de constitution dans la stabilité thermique.

Les deux départs successifs d'eau lors du traitement thermique des oxyhydroxyfluorures de fer (Figure 4.5) ont été attribués aux molécules d'eau de constitution au sein des canaux et aux groupements hydroxyyles. Ces thermogrammes apparaissent quasi-identiques à ceux de l'akaganéite (Figure 4.4). Dès 150°C environ, apparaît un premier départ d'eau. C'est de l'eau de constitution piégée dans les canaux de la structure hollandite. Une température de cet ordre est favorable à la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes de fluor, qui conduit au départ des molécules d'eau jusqu'à environ 250°C. Par ailleurs, nous rappelons que dans les oxyhydroxyfluorures de fer de type hollandite, les molécules d'eau se

trouvent dans les canaux en position (0,0,0) face aux atomes de fluor. Au dessus de 250°C, l'eau détectée s'accompagne d'une quantité importante de HF. Cette apparition d'eau provient de la réaction d'oxolation entre groupements hydroxyles liés. Comme il a été expliqué précédemment, l'augmentation de la pression partielle d'eau entre 150°C et 250°C, d'ailleurs détectable autour de 1600 cm⁻¹ sur les spectres FTIR, favorise le départ de HF.

Si pour l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par la voie supercritique, les deux départs d'eau sont clairement séparés, ce n'est pas le cas dans le composé obtenu par la voie hydrolyse classique. On peut expliquer cette différence par la meilleure cristallinité et une meilleure homogénéité de composition pour l'oxyhydroxyfluorure de fer préparé par la voie supercritique.

Tout comme dans la variété HTB, pour la structure de type hollandite, la largeur du canal autour de la position (0,0,0) détermine la taille maximale des molécules qui peuvent se déplacer librement le long du canal (Figure 4.12). Dans l'oxyhydroxyfluorure de fer, le canal a un diamètre minimal de 2.70Å, comme dans la variété HTB. La position (0,0,½), d'une largeur de 3.42 Å, génère un plus grand volume. Les canaux sont donc en moyenne légèrement plus étroits que dans l'hydroxyfluorure de fer de type HTB (diamètre maximal 3.60 Å). Contrairement à cette dernière structure qui ne présente que des octaèdres à sommets communs, la présence d'octaèdres à arêtes communes dans la structure hollandite accroît la covalence de la liaison M-F et par conséquent renforce la stabilité thermique.

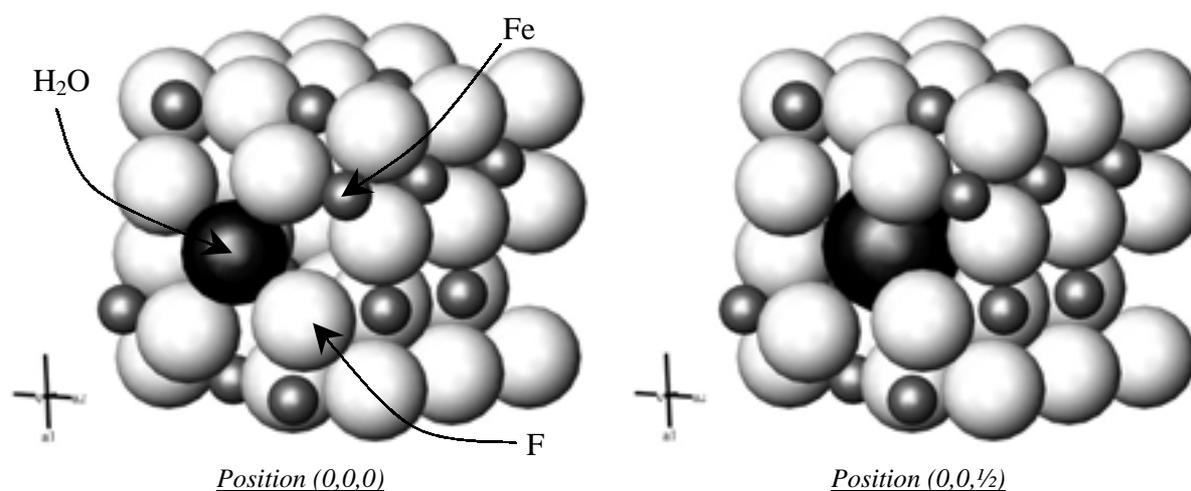


Figure 4.12 Encombrement stérique des molécules d'eau au centre des canaux de la structure de type hollandite.

4.2.2. Rôle de la variété structurale dans l'acidité de Lewis/Brønsted.

On trouve une quantité beaucoup plus importante de sites acides dans l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite ($120 \mu\text{mol.g}^{-1}$) que dans l'hydroxyfluorure de type HTB ($75 \mu\text{mol.g}^{-1}$). La phase hollandite est légèrement plus dense ($\rho \approx 3.5 \text{g.cm}^{-3}$) que la variété HTB ($\rho \approx 3.3 \text{g.cm}^{-3}$), elle-même plus dense que l'hydroxyfluorure d'aluminium $\beta\text{-AlF}_2(\text{OH})_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Comme nous l'avons dit précédemment, l'hydroxyfluorure de fer de type HTB présente des canaux d'un diamètre de 2.70 \AA autour de la position (0,0,0) et 3.60 \AA autour de la position (0,0,1/4). La variété hollandite présente quant à elle des canaux aussi larges, 2.70 \AA , en position (0,0,0) et un diamètre de 3.42 \AA autour de la position (0,0,1/2), légèrement plus faible que dans le cas de la position (0,0,1/4) du réseau HTB. Ainsi cette augmentation d'acidité n'est pas liée à la différence de microporosité.

Cette différence du nombre de sites acides ne peut pas non plus s'expliquer par des surfaces spécifiques variables. En effet, les tailles des particules de l'hydroxyfluorure de type HTB sont plus faibles (entre $0.3 \mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m}$, voir Figure 2.9-c chapitre 2) que celles de l'oxyhydroxyfluorure de fer (entre $0.2 \mu\text{m}$ et $80 \mu\text{m}$, voir Figure 3.13 chapitre 3) et les particules devraient donc développer une surface spécifique plus importante et présenter plus de sites acides en surface que la phase de type hollandite.

Cette différence de nombre de sites acides sondés peut aussi être corrélée avec le départ de l'eau de constitution dans ces deux structures. En effet, l'hydroxyfluorure de fer de type HTB a été dégazé à 200°C , température à laquelle, l'eau se trouve en faible quantité dans les canaux (Figure 4.13). L'oxyhydroxyfluorure de type hollandite a quant à lui été dégazé à 140°C , température à laquelle l'eau enfermée dans les canaux est quasiment inexistante. Mais alors que pour ce dernier composé, le départ de fluor ne commence que vers 250°C , l'hydroxyfluorure de fer de type HTB libère du HF à une température très proche de la perte d'eau de constitution, vers 220°C . Or nous avons montré que la formation de HF s'accompagne également d'un départ de molécules d'eau issues de la réaction d'oxolation de groupements hydroxyyles liés et donc la mise en commun d'arêtes communes entre octaèdres. Pour la variété HTB, le départ d'eau est continu et se superpose au dessus de 200°C au départ de HF. La présence d'octaèdres à arêtes communes dans le réseau de type hollandite renforce ainsi cette stabilité, la création de ponts oxo suite au départ d'eau étant favorable dans ce type

de composé. Cette particularité de l'hydroxyfluorure de fer de type HTB à perdre en même temps son eau de constitution et l'eau formée par la création de ponts oxo contribue à générer de l'acidité de Brønsted par rapport au réseau hollandite où le taux de groupements hydroxyles liés reste néanmoins très important. L'eau de constitution s'adsorbe en effet sur les sites acides de Lewis devenus accessibles et agit comme un site de Brønsted. De plus, la présence d'octaèdres à arêtes communes dans la structure hollandite accroît la covalence de la liaison et génère donc plus d'acidité de Lewis au niveau du cation Fe^{3+} . Ceci explique que l'on trouve moins de sites acides dans l'hydroxyfluorure de fer de type HTB que dans l'oxyhydroxyfluorure de fer hollandite.

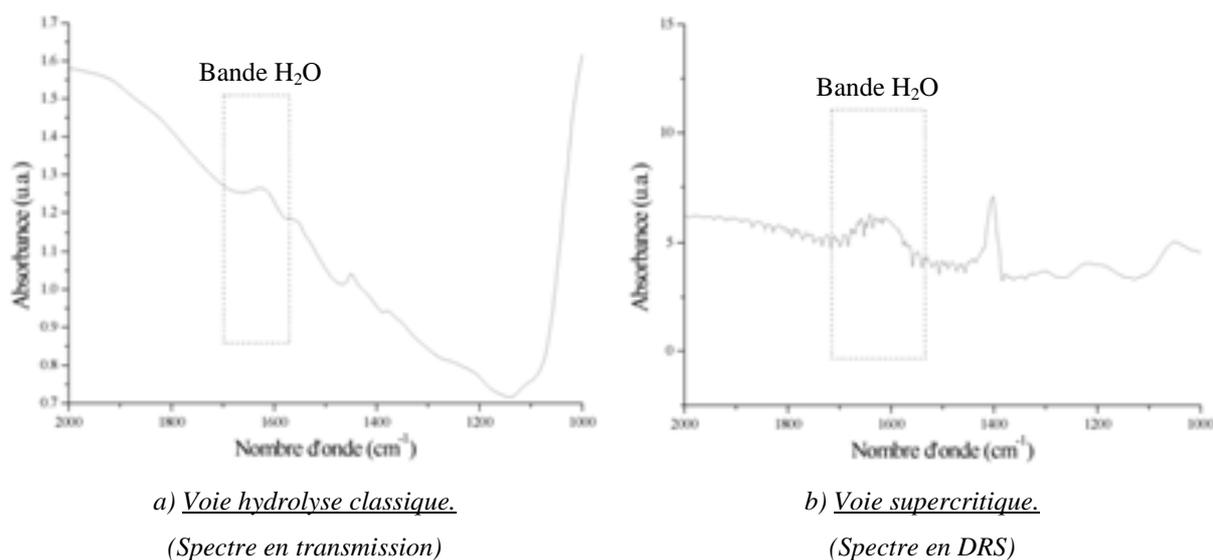


Figure 4.13 Spectres FTIR des oxyhydroxyfluorures de fer de structure hollandite après dégazage. Bande attribuée à l'eau de constitution en fonction de la température.

Nous avons montré dans les chapitres 2 et 3 que l'hydroxyfluorure de fer de type HTB ne présente pratiquement que des groupements hydroxyles isolés tandis que l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite préparé par voie supercritique ne présente au contraire que des groupements hydroxyles liés. L'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite ne présente aucune acidité de Brønsted et beaucoup de sites de Lewis contrairement à l'hydroxyfluorure de fer de type HTB (Figure 4.9). Il semblerait donc que ce soient les groupements OH^- isolés qui engendrent l'acidité de Brønsted dans ces composés à base de fer. La présence de ces sites acides peut également être due à l'adsorption de molécules d'eau au niveau des sites acides de Lewis. L'eau devient alors un site acide de Brønsted vis-à-vis de la

pyridine.

Par ailleurs, nous rappelons que l'hydroxyfluorure d'aluminium préparé par déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ génère de l'acidité de Brønsted alors qu'il comporte un grand nombre de groupements hydroxyles isolés, comme l'hydroxyfluorure de fer de type HTB. L'autre hydroxyfluorure d'aluminium préparé par décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ génère beaucoup moins d'acidité de Brønsted du fait de la présence résiduelles d'ions ammonium mais aussi étant donnée la quantité importante de groupements OH liés.

5. Conclusion.

Nous avons montré dans ce chapitre l'influence de la nature du cation et de la structure cristalline sur les propriétés de stabilité thermique et d'acidité des hydroxyfluorures de type HTB et des oxyhydroxyfluorures de type hollandite.

Quelque soit le cation ou le type de structure ouverte, ces hydroxyfluorures et oxyhydroxyfluorures ne sont pas stables à haute température du fait du caractère métastable de ces arrangements structuraux et des interactions entre groupements hydroxyles liés. Néanmoins, nous avons montré que les températures de dégradation dépendent fortement de la nature du cation mis en jeu.

Nous avons montré que le départ de l'eau de constitution conditionne la stabilité en température de ces composés. Pour cela nous nous sommes appuyés sur des considérations thermodynamiques et cinétiques vis-à-vis de l'affinité des cations pour le ligand aquo. Nous avons notamment explicité le rôle joué par les atomes de chrome trivalent substitués au fer dans les structures de type HTB. La stabilité thermique est renforcée de façon surprenante.

Les études de stabilité thermique ont montré que le départ du fluor sous forme de HF est simultané avec les réactions d'oxolation entre groupements hydroxyles liés. Le choix non seulement de la nature du cation (notamment Al^{3+}) mais également de la voie de synthèse permet de limiter le nombre de ces groupements OH et ainsi d'améliorer la tenue en température.

Enfin, la comparaison de l'hydroxyfluorure de fer HTB et de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite a mis en avant le rôle joué par l'environnement anionique autour du cation. Ainsi, en remplaçant des octaèdres liés par les sommets par d'autres liés par les arêtes, la stabilité thermique est renforcée, malgré la présence de groupements hydroxyyles liés.

Cette étude comparative a permis de mettre en avant le rôle du cation sur la force et le nombre de sites acides. Si le nombre de sites acide peut être rapporté directement à l'électronégativité du cation, le paramètre χ/r , qui traduit un gradient de potentiel autour du cation et donc un champ électrique, permet de rendre compte de la variation de la force des sites acides selon la nature du cation (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+}). L'aluminium, même s'il présente une électronégativité moins importante que le fer trivalent, développe des sites acides plus forts puisque la valeur χ/r est plus importante.

La modification de l'environnement anionique (O^{2-} , OH^- , F^-) autour des atomes de fer a permis de faire évoluer le nombre de sites acides. La présence d'octaèdres à arêtes communes dans la structure de type hollandite génère plus de sites acides que dans le cas des octaèdres à sommets communs de la structure HTB. Cette évolution peut être corrélée à l'accroissement de la covalence des liaisons Fe-(O^{2-} , OH^- , F^-) dans le réseau hollandite.

Références bibliographiques du chapitre 4 :

- [1] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 96.
- [2] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, New York (1958).
- [3] G. Férey, J. Pannetier, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* **31** (1994) 697.
- [4] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1991).
- [5] C.M. Flynn, *Chem. Rev.* **84** (1984) 31.
- [6] M. Leblanc, G. Férey, P. Chevalier, Y. Calage, R. De Pape, *J. of Solid State Chem.* **47** (1983) 53.
- [7] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* (1976) 751.
- [8] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Inter Ed. et CNRS Ed., Paris (1994).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE.

Il s'agissait dans ce travail de préparer des composés fluorés de structure de type HTB ou hollandite au sein desquels la présence d'autres anions tels que OH⁻ ou encore O²⁻ viennent se substituer au fluor. Du point de vue structural, les réseaux présentent des canaux selon une seule direction de l'espace. La compétition entre fluoration et hydroxylation a fait l'objet d'une analyse détaillée visant à expliquer notamment la stabilité thermique de ces composés à anions mixtes. Enfin, l'acidité de surface, ainsi modifiée par rapport aux oxydes classiques, a été étudiée.

Nous avons analysé dans un premier temps la composition puis tenté de mieux appréhender la stabilité des hydroxyfluorures d'aluminium, de fer et de chrome de type bronze de tungstène hexagonal (HTB). La labilité du ligand aquo autour des cations Al³⁺, Fe³⁺ et Cr³⁺ influence la stabilité thermique des hydroxyfluorures de type HTB ainsi que la présence de groupements hydroxyles liés et isolés au sein de ces composés. Dans le cas des composés à base d'aluminium ou de fer trivalent, la cinétique rapide du départ d'eau contribue à la fois à la stabilisation d'entités fluorées et à la présence de groupements hydroxyles isolés autour du cation. Dans le cas du chrome, dont la cinétique d'échange des molécules d'eau est très lente, l'hydroxyfluorure de type HTB présente une très faible stabilité thermique à cause d'une importante quantité d'eau. La réaction d'oxolation qui apparaît entre les groupements hydroxyles liés favorise le départ de fluor et la décomposition du produit.

Nous avons montré que la substitution partielle du fer par du chrome dans les hydroxyfluorures de type HTB améliore de façon surprenante la stabilité thermique. Les atomes de chrome agissent comme des sites fixant les molécules d'eau et les groupements hydroxyles. Les anions F⁻ se retrouvent alors en grande majorité autour du fer avec peu de groupements OH⁻ liés et la stabilité de la structure est renforcée.

Cette affinité particulière du chrome pour l'eau modifie également la morphologie de la poudre qui présente une surface spécifique plus importante que celle de l'hydroxyfluorure HTB exempt de chrome. Pour les composés mixtes à base de chrome et de fer, la présence de molécules d'eau piégées accroît la méso-porosité ainsi que la taille des agglomérats par la formation de liaisons hydrogène.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure et de la morphologie de l'oxyhydroxyde de fer et de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite. L'affinement des diagrammes de diffraction neutronique nous a permis de mettre tout d'abord en évidence, dans l'oxyhydroxyde de fer, la répartition des groupements hydroxyles à la fois sur les arêtes et les sommets communs des octaèdres mais se positionnant toutefois majoritairement au niveau des arêtes communes. Les molécules de chlore, qui se trouvent en faible quantité dans les canaux, se positionnent dans un site cristallographique (0,0,0) différent des molécules d'eau de constitution qui occupent partiellement le site (0,0,1/2) de cette maille de symétrie quadratique.

La cinétique rapide d'échange de molécules d'eau autour des cations Fe^{3+} permet la préparation d'oxyhydroxyfluorures de fer de type hollandite à partir de fluorures de fer qui ne sont pas alors entièrement hydrolysés. La substitution de fluor aux atomes d'oxygène se traduit au sein du réseau par des octaèdres moins distordus et par l'apparition de lacunes cationiques. Nous avons montré que les atomes de fluor se trouvent de préférence au niveau des arêtes communes des octaèdres.

La voie de synthèse et la nature du précurseur influencent à la fois la composition/structure mais également la morphologie du matériau final. Nous avons ainsi montré que l'hydrolyse en milieu CO_2 supercritique est la seule méthode qui permette de préparer pour la première fois un oxyhydroxyfluorure mixte de fer et de chrome de structure hollandite. Les propriétés du fluide supercritique permettent une meilleure cristallinité du matériau final. Pour des raisons de réarrangement structural, le choix d'un hydroxyfluorure de fer de type HTB comme précurseur permet de diminuer le temps de réaction par rapport à l'utilisation d'une phase plus dense de type $\alpha-FeF_3$ rhomboédrique.

Dans un troisième temps, nous avons étudié la stabilité thermique de ces composés à structure ouverte ainsi que leur acidité intrinsèque, l'objectif étant de corrélérer ces propriétés avec la composition chimique et les caractéristiques structurales. La comparaison des hydroxyfluorures d'aluminium de type HTB préparés selon deux voies de synthèse différentes nous a permis de mettre en avant le rôle joué par les groupements hydroxyles liés. La réaction d'oxolation entre ces groupes implique une modification de la structure interne de l'hydroxyfluorure et déstabilise le réseau par création de ponts oxo. De plus l'augmentation de la pression partielle d'eau contenue dans les canaux accentue la formation de HF. Nous

avons alors montré qu'une meilleure stabilité thermique est obtenue pour le composé qui ne possède pas de groupements hydroxyles liés comme c'est le cas pour l'hydroxyfluorure d'aluminium de type HTB préparé par déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La labilité des molécules d'eau autour des cations Al^{3+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} influence le taux de groupements hydroxyles et leur type et donc de la stabilité thermique. Ainsi, contrairement à ses homologues à base d'aluminium ou de fer, l'hydroxyfluorure de chrome, dont le cation Cr^{3+} présente une très forte affinité pour le ligand aquo, possède la plus faible stabilité thermique. Mais, de façon antagoniste, cette propriété particulière des atomes de chrome est à l'origine de la meilleure stabilité thermique lorsqu'ils sont substitués partiellement au fer dans la solution solide fer-chrome de type HTB comme nous l'avons précédemment explicité.

Le rôle du cation dans l'origine de l'acidité de Lewis/Brønsted a été étudié par la suite. Nous avons pour cela introduit un nouveau paramètre χ/r qui peut être considéré comme un gradient du potentiel chimique et électronique et donc qui possède la dimension d'un champ électrique autour de l'ion. Il peut être relié à l'acidité intrinsèque du cation. Il permet de rendre compte de la force des sites acides rencontrés dans les oxyhydroxydes et oxyhydroxyfluorures et d'expliquer pourquoi les composés à base d'aluminium développent des sites acides plus forts que ceux à base de fer.

Concernant le nombre de sites acides, ce sont les composés à base de fer trivalent, qui présente la plus forte électronégativité, qui développent le plus grand nombre de sites acides par unité de surface.

Enfin, la comparaison de l'hydroxyfluorure de fer de type HTB et de l'oxyhydroxyfluorure de fer de type hollandite a permis de montrer le rôle joué par l'environnement anionique autour du cation, en remplaçant des octaèdres liés par les sommets par d'autres liés par les arêtes. La stabilité thermique est sensiblement améliorée, malgré la présence importante de groupements hydroxyles liés. De plus, nous avons montré que les octaèdres à arêtes communes dans la structure de type hollandite génèrent plus de sites acides au sens de Lewis que les octaèdres à sommets communs de la structure HTB en accroissant la covalence des liaisons. La force des sites acides est aussi renforcée. La présence de chrome trivalent dans le réseau hollandite, comme il l'a été montré dans le cas de l'hydroxyfluorure mixte de fer et de chrome de type HTB, devrait contribuer à renforcer la stabilité thermique.

Nous avons voulu dans ce travail faire une approche « chimie du solide » afin de mieux comprendre les propriétés de morphologie, de stabilité thermique et d'acidité des hydroxyfluorures et oxyhydroxyfluorures présentant des structures ouvertes. Nos résultats nous ont permis de mettre en avant les rôles joués par les cations, les anions et la structure cristalline sur les différentes propriétés.

Si l'introduction du paramètre χ/r permet d'expliquer la force des sites acides selon le choix du cation, des études complémentaires permettront de confirmer nos résultats. Pour la mise en place de ce simple paramètre, nous avons notamment utilisé une approximation de distribution de charge sphérique autour du cation. Or nous savons que l'environnement autour de l'atome modifie cette répartition des charges. Une définition plus adaptée du potentiel s'impose, notamment par des calculs auto-cohérents. Ainsi, l'hydroxyfluorure $\text{GaF}_{3-x}(\text{OH})_x \cdot z\text{H}_2\text{O}$ qui peut facilement être synthétisé sous la forme HTB et devrait présenter, du fait de l'électronégativité élevée du gallium ($\chi_{\text{Ga}}=1.82$), des propriétés acides intéressantes. En ce qui concerne la stabilité thermique, elle va dépendre de la présence ou non de groupements hydroxyles et donc de la cinétique de décomposition du complexe $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Ce travail montre l'intérêt de bien gérer la compétition hydroxylation/fluoration à l'origine des propriétés, ici, d'acidité et de stabilité thermique. Le choix du précurseur et la méthode de synthèse s'avèrent déterminants afin de faire évoluer le taux F^-/OH^- . Enfin, la détermination précise de la structure cristalline ainsi que la connaissance de la nature et de la localisation des groupements hydroxyles par spectroscopie FTIR constituent des caractérisations essentielles visant à mieux appréhender la plupart des propriétés.

ANNEXE 1

ANNEXE 1. Dosage du fluor.

Nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par **F. Seel** [1] qui a été légèrement modifiée. Ce procédé de détermination a été mis en place grâce la précieuse collaboration du **Professeur E. Kemnitz** de l'Institut de Chimie de la *Humboldt Universität* de Berlin.

Ce procédé est basé sur la distillation de l'acide fluorosilicique.

1. Solubilisation des fluorures.

La première difficulté réside dans la solubilisation des fluorures. Les fluorures d'aluminium, de fer ou de chrome sont en effet très peu solubles. La méthode employée réside en une fusion alcaline des échantillons. Pour cela, environ 50mg de chaque échantillon, préalablement dégazé sous flux d'argon, sont tout d'abord dissous par fusion alcaline dans un mélange 500mg K_2CO_3 + 500mg Na_2CO_3 , introduit dans un creuset en platine (Figure An1.1-1) puis chauffé à l'aide d'un bec Mecker (Figure An1.1-2) pendant 20 minutes. Le mélange, refroidi à température ambiante, se solidifie; il est ensuite dissout dans une faible quantité d'eau distillée (Figure An1.1-3).

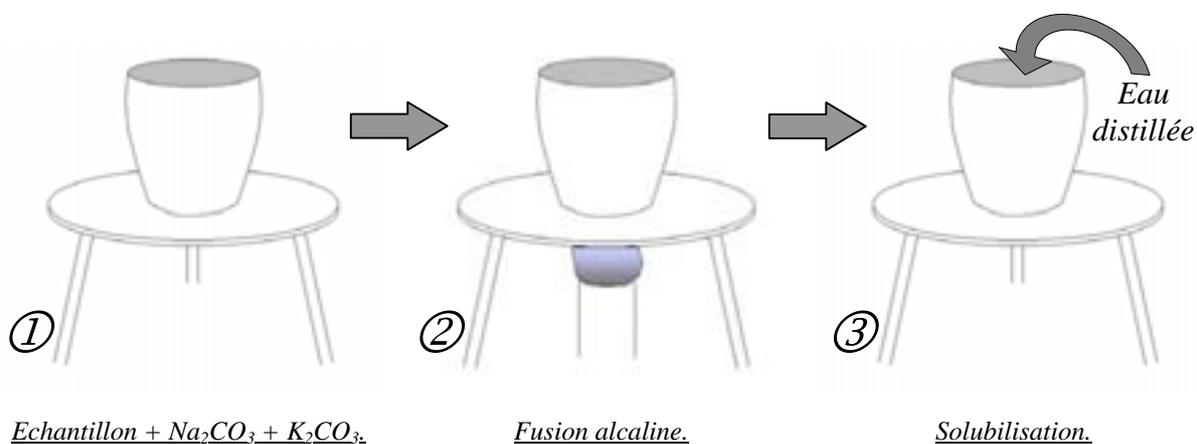


Figure An1.1 Solubilisation des fluorures par fusion alcaline.

2. Séparation du fluor.

La solution obtenue contient un mélange de plusieurs cations (Na^+ , K^+ , H^+ , M^{3+}) et anions (F^- , O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-}). Il s'agit maintenant de séparer le fluor des autres éléments. Pour cela, on

va le faire réagir avec de la silice pour former de l'acide fluorosilicique qui sera ensuite distillé. La réaction et la distillation se font en simultané dans un appareil de distillation sous flux de type **Willard-Winter-Tananaev** (Figure An1.2) commercialisé par la firme allemande **Normag**.

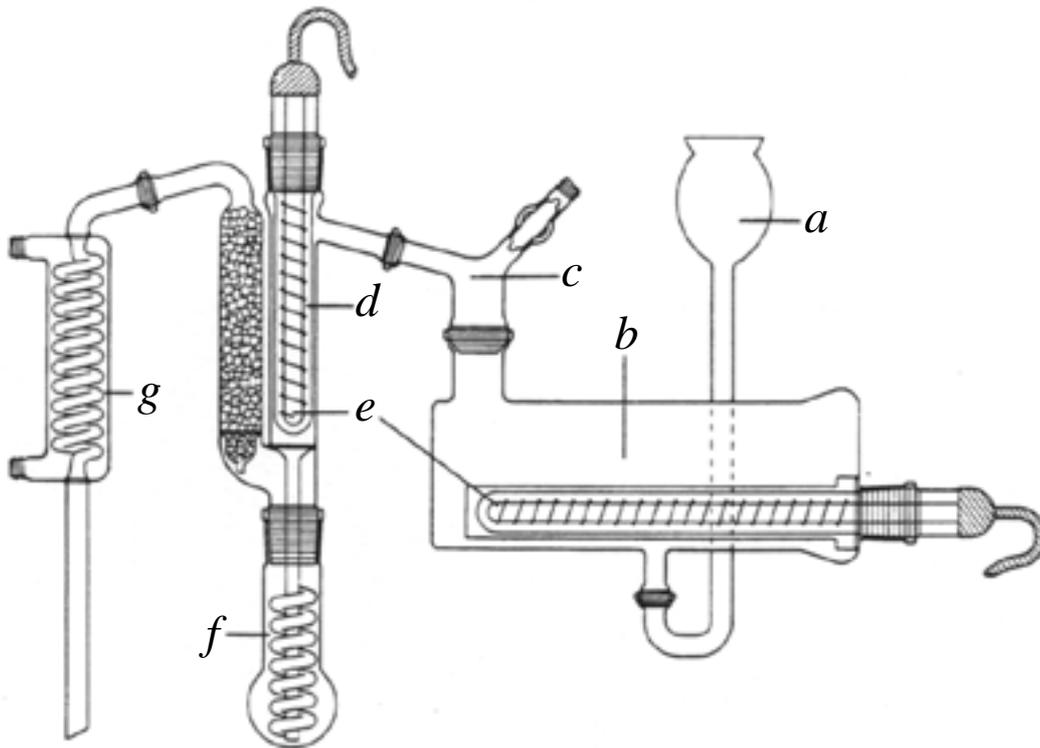


Figure An1.2 Appareil de séparation du fluor par distillation de l'acide fluorosilicique :

- a) Entonnoir de remplissage ; b) chauffe-eau ; c) adaptateur et sortie de vapeur ;
d) chauffe-vapeur ; e) tubes chauffant en quartz ; f) ballon à échantillon ; g) condenseur.*

On place alors dans un ballon (Figure An1.2-f) environ 1g de silice avec la solution précédemment obtenue et 20ml d'acide sulfurique concentré à 98%. Le ballon est installé sur un montage de distillation. Un flux de vapeur d'eau chauffée à 250°C barbote dans la solution contenue dans le ballon, ce qui conduit à la formation d'acide fluorosilicique H_2SiF_6 .

A cette température, H_2SiF_6 est volatil. La solution contenue dans le ballon subit donc une distillation simultanée sous le flux de vapeur d'eau à 250°C. L'acide fluorosilicique est condensé et récupéré dans une fiole jaugée de 250ml. On considère que tout le fluor contenu dans le ballon est évacué sous forme de H_2SiF_6 lorsque l'on a obtenu un peu moins de 250 ml de solution dans la fiole jaugée en sortie du condenseur. On complète le volume de solution

contenue dans la fiole jaugée à 250 ml avec de l'eau distillée.

La fiole jaugée contient alors uniquement une solution aqueuse d'acide fluorosilicilique.

3. Dosage de la quantité de fluor.

On dose ensuite le fluor contenu dans la solution aqueuse de H_2SiF_6 à l'aide d'une électrode spécifique au fluor munie d'un monocristal de LaF_3 .

Pour cela, on ajoute à 50ml de la solution obtenue 5ml de TISAB III qui sert d'une part à décomplexer les ions F^- pour pouvoir les doser et d'autre part qui tamponne la solution à un pH autour de 5-6, de façon à accroître la stabilisation des ions F^- . Le dosage est effectué en mesurant le potentiel entre une électrode spécifique au fluor et une électrode de référence. Cette différence de potentiel est alors comparée avec celle obtenue avec des solutions étalons.

Le dosage a été étalonné avec comme composé de référence NH_4F (Figure An1.3) et indique une très bonne reproductibilité des résultats (écart-type = 0.23 %).

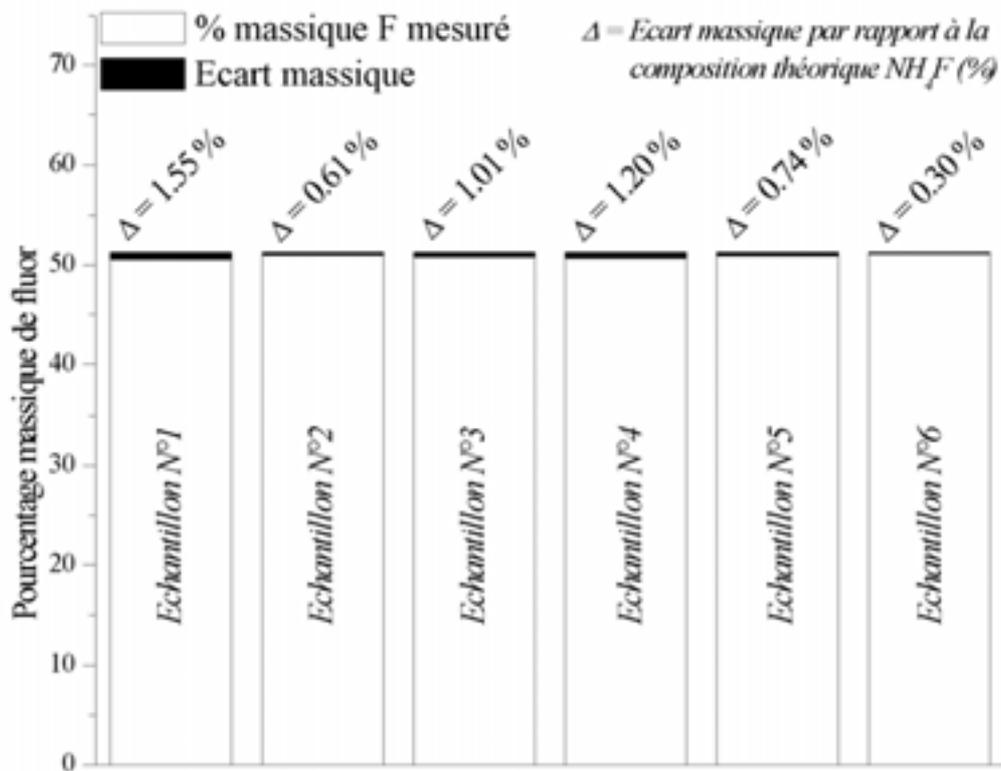


Figure An1.3 Analyse de six échantillons de NH_4F .

Référence bibliographique de l'annexe 1 :

- [1] F. Seel, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3(6)** (1953) 424.

ANNEXE 2

ANNEXE 2. Acquisitions.

1. Diffraction des rayons X sur poudre.

La première étape d'identification des diverses phases obtenues consiste en l'analyse radiocristallographique de la poudre par diffraction X.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur spectrogoniomètre Philips PW 1050 (radiation $\text{CuK}\alpha$, monochromateur arrière graphite, géométrie Bragg-Brentano).

En raison de l'hygroscopicité de certains composés, la caractérisation peut également être réalisée à l'aide d'une cellule étanche remplie en boîte à gants. Une bonne étanchéité est assurée au moyen d'un joint torique et d'une fenêtre en Mylar.

Une analyse par diffraction X répond à la procédure suivante :

- 1- indexation du diagramme de diffraction (Loi de Bragg),
- 2- affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de la maille cristalline à partir du diffractogramme.
- 3- détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld [1]. Ceci nécessite une acquisition lente (20s à 40s par pas de $0,02^\circ$, de 5° à 120°) et une préparation soignée de la cellule par tamisage ($20\ \mu\text{m}$) pour minimiser les effets d'orientations préférentielles. La préparation de l'échantillon aura une influence considérable sur la qualité de l'acquisition et le rapport signal/bruit.

La méthode de Rietveld (cf. Annexe 3) consiste, en prenant en compte à la fois les intensités diffractées et le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale.

L'affinement est réalisé à l'aide du programme Rietica [2]. Les divers paramètres affinables sont regroupés dans le tableau An2.1.

Paramètres ajustables au cours de l'affinement	Paramètres structuraux	<i>paramètres cristallins</i> <i>positions atomiques</i> <i>taux d'occupation</i> <i>facteurs d'agitation thermique</i>
	Paramètres de profil de raies	<i>facteur d'échelle</i> <i>décalage à l'origine</i> <i>forme des raies : η, paramètre de fonction</i> Pseudo-Voigt : $Q = \eta L + (1 - \eta)G$ <i>largeur à mi-hauteur : U, V, W, coefficients de la loi de Caglioti :</i> $H_j^2 = U \operatorname{tg}^2(\theta_i) + V \operatorname{tg}(\theta_i) + W$ [3] <i>asymétrie des raies</i>
	Paramètres relatifs au fond continu	<i>polynôme de degré 5 en $2\theta_i$</i> <i>ou fichier de fond</i>

Tableau An2.1 Définition des paramètres ajustables utilisés au cours d'affinement par la méthode de Rietveld.

2. Diffraction de neutrons.

Les mesures de diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre CRG-D1B de l'Institut Laue-Langevin (ILL-Grenoble). Il est équipé d'un multi-détecteur de 1,5 m de rayon constitué de 400 canaux couvrant un domaine angulaire de 80° en 2θ , ce qui permet une acquisition simultanée des données pendant un temps de comptage de 8 heures environ. La longueur d'onde $\lambda = 1.287 \text{ \AA}$ a été sélectionnée par un monochromateur germanium avec un flux de neutrons de $0,4 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Deux types d'interaction avec la matière peuvent être envisagées dans le cas des neutrons car ils sont porteurs d'un moment magnétique. La diffraction neutronique permet donc de déterminer des structures cristallines et magnétiques. Seule la diffraction nucléaire a été utilisée dans ce travail.

Le neutron est diffusé élastiquement par les noyaux du solide. L'équivalent du facteur de diffusion utilisé pour les rayons X est la longueur de diffusion ou longueur de Fermi (b). La faible taille du noyau par rapport à la longueur d'onde rend la longueur de diffusion, qui varie de manière aléatoire avec les éléments chimiques, indépendante de l'angle de diffusion. C'est donc une technique de choix pour déterminer la position des atomes légers (faible nombre

d'électrons) en présence d'atomes lourds (nombre d'électrons élevé).

Les affinements ont été réalisés par la méthode de Rietveld

Références bibliographiques de l'annexe 2.

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [2] Rietica for 95/98/NT, version 1.72, copyright B.A. Hunter.
- [3] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **3** (1958) 223.

ANNEXE 3

ANNEXE 3. Analyse des diagrammes de diffraction de poudres.

1. Le diagramme de diffraction de poudre.

Un diagramme de diffraction de poudre ne peut donner que quatre types d'observables, trois d'entre elles définissent les pics de diffraction alors que la quatrième caractérise le fond continu. Chaque type d'observable est lié à une propriété structurale ou morphologique spécifique de l'échantillon (paramètres de maille distances et angles de liaisons, tailles des particules, etc...), que l'on peut déterminer à l'aide de différentes méthodes d'analyse adaptées.

1.1. Position des pics de diffraction et paramètres de maille.

Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique, la distance inter-réticulaire d_h correspondant au pic de diffraction $h=(hkl)$ s'obtient à partir de la position angulaire θ_h par la relation de Bragg :

$$\lambda=2d_h.\sin\theta_h$$

La mesure de la position angulaire d'un nombre suffisant de pics de diffraction suffit théoriquement à déterminer la maille de l'échantillon.

Une fois la position des pics de diffraction convenablement déterminée, on peut déterminer la maille du composé de façon « ab initio » ou, si une maille approchée est déjà connue, affiner les paramètres de maille par une méthode des moindres carrés.

1.2. Forme des pics et microstructure.

La distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_h$ définit le profil de diffraction $\Omega(2\theta)$. Les profils mesurés expérimentalement sont la convolution de trois composantes :

- la distribution en longueur d'onde du rayonnement primaire,
- les caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (optique du faisceau et monochromateur),
- le profil de diffraction $f(2\theta)$ de l'échantillon lui-même, lié à son état micro-structural.

La convolution des deux premières composantes définit la fonction de résolution

instrumentale $g(2\theta)$. Le profil mesuré expérimentalement $\Omega(2\theta)$ est donc défini par le produit de convolution :

$$\Omega(2\theta)=f(2\theta)\otimes g(2\theta)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(2\theta').g(2\theta-2\theta').d(2\theta')$$

1.3. Cas des neutrons.

La théorie de Caglioti et al. [1] à la fin des années cinquante permet de calculer la résolution d'un diffractomètre. Elle s'appuie sur un raisonnement d'optique géométrique qui montre que les profils de diffraction des neutrons peuvent être considérés comme des profils gaussiens :

$$\Omega(2\theta)=\frac{2}{H}\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2}\exp\left[\left(\frac{-4\ln 2}{H^2}\right)(2\theta-2\theta_h)^2\right]$$

Les profils sont décrits par la position des pics de diffraction et leur largeur à mi-hauteur H. La même théorie conduit à exprimer la fonction de résolution des diffractomètres de neutrons sous la forme :

$$H^2=U\cdot\tan^2\theta+V\cdot\tan\theta+W [1]$$

Les coefficients de Caglioti U, V et W dépendent alors des angles de collimation des faisceaux incidents issus du monochromateur et diffractés par l'échantillon. Dans le cas des neutrons, ces paramètres sont fonction de l'optique d'appareillage et quasi-indépendante de la granulométrie de l'échantillon.

1.4. Cas des rayons X.

La forme des pics de diffraction des rayons X est plus dépendante de la nature de l'échantillon. Le profil des pics de diffraction ne peut pas être modélisée par une gaussienne. On considère actuellement que la fonction la plus adaptée est la fonction de Voigt normalisée qui est le produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne :

$$\Omega(2\theta) = \Phi_0 \frac{1}{H\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\Phi^2 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_h}{H} - t\right)^2} dt$$

Mais la fonction pseudo-Voigt, qui est une approximation de la fonction de Voigt, beaucoup plus simple et qui conduit à des résultats similaires, est plus souvent utilisée. La convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne est remplacée par la somme pondérée de ces deux fonctions :

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1-\eta) \cdot G(2\theta, H_G), \quad \eta : \text{facteur de pondération}$$

$$\text{avec : } G(2\theta, H_G) = \frac{2}{H_G} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-4 \ln 2}{H_G^2} (2\theta - \theta_h)^2 \right], \text{ composante gaussienne,}$$

$$L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1}, \text{ composante lorentzienne.}$$

1.5. Contribution de l'échantillon au profil de diffraction.

La forme et la largeur des raies de diffraction ne correspondent pas uniquement à la fonction de résolution instrumentale. Un élargissement supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon notamment à la taille des cristallites et aux micro-contraintes.

L'élargissement des raies est dû à la taille finie des domaines de diffraction cohérente à l'intérieur des cristallites. Pour de petites particules, les points du réseau réciproque n'ont plus la définition d'un pic de Dirac mais ont une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Cette taille dans l'espace réciproque, est la même pour tous les points quelque soit leur distance à l'origine. En utilisant la loi de Bragg, on a :

$$\frac{\Delta d}{d^2} = \text{const.} = \frac{-\Delta \theta}{\tan \theta} = \frac{-\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}{\lambda}$$

L'élargissement $\Delta(2\theta)$ dû à la taille des domaines cohérents, varie comme l'inverse de $\cos \theta$ dans l'espace 2θ . Scherrer a présenté une analyse plus détaillée du phénomène et développé la relation :

$$\beta = 2 \cdot \Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{d \cdot \cos \theta}$$

où d est la taille apparente du domaine de diffraction cohérente et β est la largeur intégrale du pic de diffraction. K est une constante sans dimension proche de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites.

1.6. Intensité des pics de diffraction.

L'intensité diffractée I_{hkl} est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion $h=(hkl)$ (le fond continu est préalablement retranché). L'équation de l'intensité diffractée dépend de la géométrie employée.

Pour l'arrangement Debye-Scherrer (Figure An2.1), l'intensité intégrée d'une raie de diffraction h est donnée par les relations :

$$\text{Pour les rayons X : } I_h = \left(\frac{I_0 \lambda^3 l_s}{32\pi R} \right) \cdot V \cdot \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \cdot \frac{j_h}{V_c} \cdot L_p |F_h|^2$$

$$\text{Pour les neutrons : } I_h = \left(\frac{I_0 \lambda^3 l_s}{8\pi R} \right) \cdot \frac{\rho' V}{\rho} \cdot \frac{j_h}{V_c} \cdot L_p |F_h|^2$$

Avec : I_0 = intensité du faisceau incident,

λ = longueur d'onde,

l_s = hauteur de la fente du détecteur,

R = distance échantillon-détecteur,

V = volume de l'échantillon irradié par le faisceau,

E , m_e = charge et masse de l'électron,

c = vitesse de la lumière,

j_h = multiplicité de la réflexion h ,

V_c = volume de la maille unitaire,

ρ' , ρ = densité de l'échantillon de poudre et du matériau solide,

L_p = facteur de Lorentz-polarisation,

F_h = facteur de structure pour la réflexion h .

L'intensité de Bragg est donnée par la relation [2] :

$$I_{\text{Bragg}} \propto \left| \sum_N b_m e^{2\pi i \vec{H}_N \cdot \vec{r}_m} \right|^2$$

Avec : N = nombre d'atomes diffusants,

b_m = la longueur de Fermi de l'élément m,

H_N = vecteur de position du nœud du réseau réciproque,

r_m = vecteur position du diffuseur.

L'expression de l'intensité pour la géométrie Bragg-Brentano (Figure An2.2), utilisée pour la plupart des diffractomètres de rayons X, est :

$$I_h = \left(\frac{I_0 \lambda^3 l s}{64 \pi R} \right) \cdot \frac{1}{\mu} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \cdot \frac{j_h}{V_c^2} \cdot L p |F_h|^2$$

où μ est le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon.

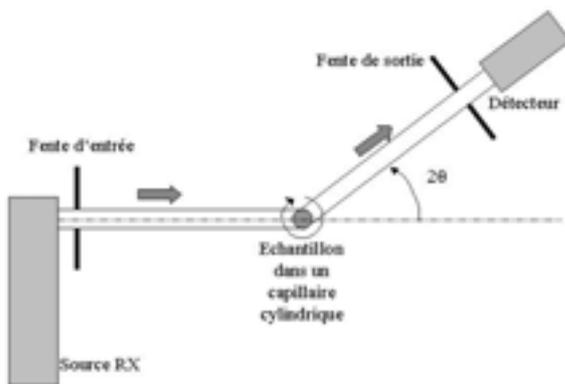


Figure An2.1 Géométrie Debye-Scherrer.

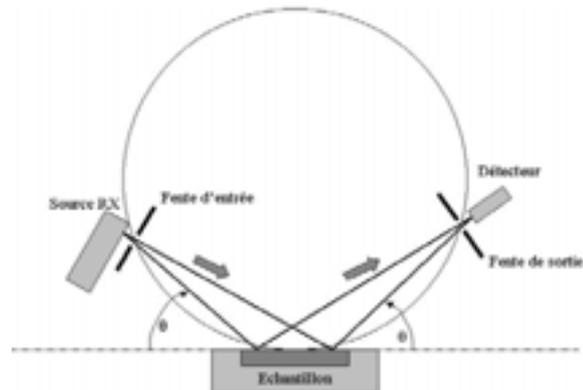


Figure An2.2 Géométrie Bragg-Brentano.

1.7. Fond continu.

Le fond continu des diagrammes est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon. Le fond continu instrumental peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre de l'atmosphère autour de l'échantillon ou du détecteur. La contribution de l'échantillon provient de l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon et de ses particularités structurales.

2. Analyse du diagramme de diffraction de poudre.

2.1. Affinement de profil avec contrainte de maille (APCM).

Le profil global de diffraction est analysé sans faire référence à un modèle structural mais en imposant une maille élémentaire qui est au fur et à mesure affinée. L'intensité observée y_i à chaque pas i du profil est modélisée par une intensité calculée y_{ci} :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k=k_2} I_k \cdot \Omega_{ik}$$

où y_{bi} est l'intensité du fond continu au pas de mesure i ,

I_k est l'intensité intégrée du $k^{\text{ième}}$ pic du diagramme contribuant au pas de mesure i .

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ décrit la contribution du point i du pic k centré à l'angle de Bragg $2\theta_k$.

Le programme d'affinement minimise la fonction de résidu :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où w_i est le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = 1/\sigma^2 y_i$. Le processus d'affinement suivant a été mené :

- 1- Décalage de zéro du détecteur,
- 2- Le même + premiers termes du polynôme de fond continu,
- 3- Les mêmes + décalage de zéro du détecteur,
- 4- Les mêmes + paramètres de maille,
- 5- Les mêmes + coefficients de Caglioti,
- 6- Les mêmes + Rapport Gaussien/Laurentzien,
- 7- Les mêmes + facteurs d'asymétrie des pics.

Le résultat d'affinement avec contrainte de maille fournit des paramètres de maille et de profil affinés et une liste d'intensités indexés associées aux indices hkl. Cette méthode constitue un point de départ d'un affinement de structure par la méthode Rietveld.

2.2. Affinement Rietveld.

Cette méthode fut proposée en 1969 par Rietveld [3]. Elle constitue la méthode la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon est connue approximativement. L'algorithme de Rietveld ajuste l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement thermique) et micro-structuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon. Cette méthode est basée sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

dans laquelle : w_i est le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = 1/\sigma^2 y_i$,

y_i est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,

y_{ci} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ telle que :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N \left[S_{\Phi} \cdot \sum_{k=k_1}^{k=k_2} \left(j_{\Phi k} \cdot L_{p\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot C \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \right) \right]$$

avec : y_{bi} = intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$,

S_{Φ} = facteur d'échelle pour la phase Φ ,

J_k = facteur de multiplicité de la k ème réflexion,

$L_{p\Phi k}$ = facteur de Lorentz-polarisation,

$O_{\Phi k}$ = facteur de correction dû à l'orientation préférentielle,

C = fonction de correction de d'absorption,

$F_{\Phi k}$ = facteur de structure,

$\Omega_{i\Phi k}$ = fonction de profil des pics.

La modélisation du fond continu peut être estimée à partir d'une fonction empirique de la forme :

$$y_{bi} = \sum_{k=0}^n \left[B_i \cdot \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right) \right]$$

où les B_i sont des paramètres ajustables et le BKPOS est une origine fixée par l'utilisateur et choisie à l'intérieur du domaine angulaire utilisé dans l'affinement. On se limite en général à un polynôme d'ordre 5.

La qualité d'affinement est évaluée par les facteurs de reliabilité suivants [4] :

$$\text{le résidu du diffractogramme de poudre : } R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

$$\text{le résidu pondéré du diffractogramme de poudre : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

2.3. La méthode Rietveld en pratique.

Dans le cas où le modèle initial est assez grossier, l'analyse est commencée par un affinement de type APCM afin de déterminer précisément les paramètres du bruit de fond et les paramètres de maille.

Les paramètres ne sont pas affinés tout de suite et simultanément. Certains de ces paramètres affectent fortement le résidu M (il faut alors les affiner en premiers) contrairement à d'autres que l'on affine qu'en fin d'analyse. Le processus d'affinement suivant a été mené :

- 1- Tous les paramètres APCM,
- 2- Bloquer les paramètres APCM,
- 3- Le facteur d'échelle,
- 4- Les mêmes + positions atomiques,
- 5- Les mêmes + taux d'occupation des sites,
- 6- Les mêmes + paramètres de déplacement individuels isotropes,
- 7- Les mêmes que 5 + paramètres de déplacement individuels anisotropes,
- 8- Les mêmes + débloquer les paramètres APCM.

Références bibliographiques de l'annexe 3 :

- [1] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **3** (1958) 223.
- [2] G. E. Bacon, "*The scattering of neutrons by atoms*" Clarendon Press, (1975).
- [3] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [4] R.J. Hill, R.X. Fisher, *J. Appl. Cryst.* **23** (1990) 462.

PREPARATION ET CARACTERISATION D'HYDROXY- ET D'OXYHYDROXYFLUORURES
D'ALUMINIUM, DE FER OU DE CHROME. CORRELATION ENTRE LA COMPOSITION/STRUCTURE,
LA STABILITE THERMIQUE ET LES PROPRIETES ACIDES.

RESUME :

Il s'agissait dans ce travail de préparer des composés fluorés de structure de type HTB ou hollandite au sein desquels la présence d'autres anions tels que OH⁻ ou encore O²⁻ viennent se substituer au fluor. Du point de vue structural, les réseaux présentent des canaux selon une seule direction de l'espace. La compétition entre fluoration et hydroxylation a fait l'objet d'une analyse détaillée, notamment par spectroscopie infra-rouge visant à expliquer la stabilité thermique de ces composés à anions mixtes. Enfin, l'acidité de surface, ainsi modifiée par rapport aux oxydes classiques, a été étudiée. Nous avons voulu dans ce travail mieux comprendre par une approche « chimie du solide », les propriétés de morphologie, de stabilité thermique et d'acidité des hydroxyfluorures et oxyhydroxyfluorures. La préparation et la caractérisation de nouveaux oxyhydroxyfluorures de fer et de chrome de structure hollandite a été présentée. Des études par diffraction neutronique couplées à une analyse par spectroscopie infra-rouge et la comparaison avec les hydroxyfluorures de type bronze de tungstène hexagonal nous ont permis de mieux appréhender leurs propriétés physico-chimiques. Nos résultats nous ont permis de mettre en avant les rôles joués par les cations, les anions et la structure cristalline sur les différentes propriétés et notamment l'importance d'un nouveau paramètre, γ/r , caractéristique du cation, qui permet d'expliquer à la fois la force des sites acides et la stabilité thermique de ces composés à structure ouverte. L'eau de constitution ainsi que la teneur et la nature des groupements hydroxyles sont des paramètres clés qui conditionnent la stabilité thermique et les propriétés acido-basiques du matériau final. Ce travail montre également l'influence des cations et du mode de synthèse sur ces caractéristiques.

MOTS CLEFS : *Bronze de tungstène hexagonal* *Hydroxyfluorures* *FTIR*
Hollandite *Oxyhydroxyfluorures* *Diffraction RX*
Sites acides de Brønsted/Lewis *Stabilité thermique* *Diffraction de neutrons*
Catalyseurs acides *Milieu supercritique* *Déterminations structurales*

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM, IRON OR CHROMIUM HYDROXY-
AND OXYHYDROXYFLUORIDES. CORRELATION BETWEEN COMPOSITION/STRUCTURE,
THERMAL STABILITY AND ACIDIC PROPERTIES.

ABSTRACT :

The aim of this work was to prepare fluorinated HTB- or hollandite-type compounds in which anions such as OH⁻ or O²⁻ are substituting fluorine. On a structural point of view, frameworks exhibit tunnels along one direction. The competition between fluorination and hydroxylation has been studied on the basis of the crystal structure and FTIR investigations in order to explain the thermal stability of these compounds. Finally, surface acidity, which is different than in the case of oxides, has been investigated. The aim of these studies was to propose a solid state chemistry approach in order to explain the morphology, thermal stability and acidic properties of hydroxy- and oxyhydroxyfluorides which exhibit an open structure. This work also shows the influence of cation and the route of synthesis. Then it will be described the preparation and a characterization of new hollandite-type iron and iron/chromium oxyhydroxyfluorides has been studied. Finally, on the basis of neutron diffraction experiments, the two frameworks HTB and hollandite led to show the effect of the structure on these physico-chemical properties. Our results have shown the key role of the cations, anions and crystal structure in the different properties and particularly the importance of a new parameter, γ/r , which depends on the nature of the cation and which characterizes both the Lewis acid sites strength and the thermal stability. Inner water molecules and the amount and nature of hydroxyl groups are key elements which influence the thermal stability and acidic properties of the final material.

KEYWORDS : *Hexagonal-tungsten-bronze* *Brønsted/Lewis acid sites* *FTIR*
Hollandite *Acid catalysts* *X-Rays diffraction*
Hydroxyfluorides *Thermal stability* *Neutrons diffraction*
Oxyhydroxyfluorides *Supercritical medium* *Structural refinements*