



HAL
open science

I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates)

Guillaume Renaudin

► **To cite this version:**

Guillaume Renaudin. I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates). Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10302 . tel-01748370

HAL Id: tel-01748370

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748370v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Guillaume RENAUDIN



**I/ ETUDE D'UN HYDROXYDE SIMPLE D'ALUMINIUM :
LA BAYERITE**

**II/ ETUDE D'UNE FAMILLE D'HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES D'ALUMINIUM ET DE CALCIUM :
LES PHASES AF_m (ALUMINATES
TETRACALCIQUES HYDRATES)**

Soutenue publiquement le 10 Novembre 1998 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président	M. O. EVRARD	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
Rapporteurs	M. K. YVON M. Y. LAURENT	Professeur, Université de Genève Professeur, Université de Rennes
Examineurs	M ^{me} K. SCRIVENER M. B. HUMBERT M. M. FRANÇOIS	Senior Scientist, Chef du Service Alumineux, LAFARGE LCR Maître de Conférences, Université H. Poincaré, Nancy I Maître de Conférences, Université H. Poincaré, Nancy I

*A la mémoire de ma mère.
A mon père et Monique.*



*A Sandrine, qui m'accompagne
dans cette aventure.*

*A mes sœurs et frère,
à toute ma famille de
plus en plus grande.*

A tous mes amis, et plus particulièrement Michel François.

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR 7555) de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, sous la direction du Professeur Omer EVRARD et du Maître de Conférences Michel FRANÇOIS.

Je remercie le professeur Omer EVRARD de m'avoir accueilli au sein de son groupe de recherche 'Oxydes et oxy-sels' tout au long de ces années.

Je souhaite témoigner ma plus sincère et plus vive reconnaissance à mon Maître de Conférences et ami, Michel FRANÇOIS qui tout au long de mes travaux m'a transmis son savoir, sa rigueur scientifique et m'a apporté son aide et ses conseils. C'est avec plaisir que nous avons pu mener à bien notre projet de recherche, au cours duquel il m'a enseigné tout ce que je sais en cristallographie.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury : Monsieur K. YVON, Professeur à l'Université de Genève, et Monsieur Y. LAURENT, Professeur à l'Université de Rennes, qui ont accepté d'être rapporteur de mon mémoire, Madame K. SCRIVENER, Chef du Service Aluminate de LAFARGE LCR, et Monsieur B. HUMBERT, Maître de Conférences de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, pour avoir examiné mon travail.

Je désire associer à ce travail les permanents du laboratoire : Monsieur François JEANNOT pour ses conseils techniques et Monsieur Jean-Paul EMERAUX.

Monsieur Alain KOHLER, à qui j'associe Renaud PODOR ('POD'), Sandrine BARDA et Jacqueline JOFFRAIN, du Service Commun de microanalyses. J'adresse une pensée particulière à la mémoire de Monsieur Jean-Marie CLAUDE qui m'avait enseigné la microsonde et dispensé avec gentillesse de précieux conseils.

Monsieur Jaafar GHANBAJA pour la manipulation du MET, et Madame Geneviève VILLEMIN du CPB pour les coupes ultramicrotomiques qui m'ont permis, entre autre, d'obtenir des images haute résolution remarquables.

Je désire exprimer mes remerciements à toutes les autres personnes qui ont collaboré de différentes manières à mon travail. Ces personnes sont citées tout au long de ce mémoire.

Enfin, j'associe dans une même pensée tous les collègues et amis du laboratoire pour tous les moments partagés durant ces années.

Je souhaite particulièrement bonne chance à Jean-Philippe qui poursuit l'étude structurale des hydroxydes doubles lamellaires, et beaucoup de courage à Thomas et Dominique pour conclure leurs travaux de thèse. En dernier lieu, je citerais une personne qui a eu un parcours universitaire très proche du mien, Arnaud, pour qui j'espère un avenir heureux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

1

PREMIERE PARTIE : Méthodes Expérimentales

4

INTRODUCTION

5

CHAPITRE UN : MATÉRIEL DE SYNTHÈSE

6

I / SYNTHÈSE DE LA BAYERITE

6

II / SYNTHÈSE DES ALUMINATES CALCIQUES HYDRATÉS

6

1) SYNTHÈSE DE POUDRES MONOPHASÉES

6

2) SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX

8

a : Les capsules **8**

b : Le poste à souder **9**

c : Les autoclaves **9**

CHAPITRE DEUX : MÉTHODES D'ÉTUDES

11

I / LES TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

11

1) LES DONNÉES SUR POUDRE

11

a : Diffractomètre INEL CPS 120 **11**

b : Chambre de Guinier **12**

c : Diffractomètre θ - 2θ **13**

2) LES DONNÉES SUR MONOCRISTAL

13

a : Méthode de Laue **13**

b : Méthode de précession **14**

c : Méthode du cristal tournant **14**

d : Méthode de Weissenberg **14**

e : Diffractomètre automatique sur monocristal et traitement des données **14**

3) SUPPORT INFORMATIQUE

16

II / LES TECHNIQUES DE SPECTROMÉTRIE VIBRATIONNELLES

18

1) SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

18

a : Principe **18**

b : Matériel **18**

c : Préparation des échantillons **19**

d : Application **19**

2) SPECTROSCOPIE RAMAN	19
a : Principe	19
b : Matériel	20
c : Préparation des échantillons	21
d : Application	21
III / LES TECHNIQUES MICROSCOPIQUES	22
1) MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE PAR TRANSMISSION (MET)	22
a : Matériel	22
b : Préparation des échantillons	22
2) MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	23
a : Matériel	23
b : Préparation des échantillons	23
3) MICROSCOPE OPTIQUE EN LUMIÈRE POLARISÉE	24
a : Appareil	24
b : Utilisation	24
IV / LES TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES	25
1) ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE (AED OU DSC)	25
2) ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	25
V / CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES DES POUDRES	27
1) PYCNOMÉTRIE	27
2) GRANULOMÉTRIE	27
3) SURFACE SPÉCIFIQUE	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

DEUXIEME PARTIE : Etude de la Précipitation d'un Hydroxyde d'Aluminium Cristallisé : la BAYERITE	30
---	-----------

INTRODUCTION	31
CHAPITRE UN : GÉNÉRALITÉS	33
I / NOMENCLATURE ET STRUCTURES DES "ALUMINES HYDRATÉES"	33
1) LES HYDROXYDES D'ALUMINIUM	33
2) LES OXYHYDROXYDES D'ALUMINIUM	36
3) LES ALUMINES DE TRANSITION	38
II / ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA PRECIPITATION DE LA BAYERITE	39
1) LA SÉQUENCE D'ÉVOLUTION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM EN SOLUTION BASIQUE	39
2) LES PROCÉDÉS CITÉS DANS LA LITTÉRATURE	39
3) LES CONDITIONS FAVORISANT LA FORMATION DE BAYERITE	41

CHAPITRE DEUX : MONTAGE EXPÉRIMENTAL	42
I / LE DISPOSITIF UTILISÉ	42
1) DESCRIPTION SOMMAIRE	42
2) MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	42
II / PRINCIPE DE L'ÉLECTROLYSE	45
III / LES SOLUTIONS D'ALUMINATE	46
1) GÉNÉRALITÉS	46
2) LES DIFFÉRENTES SOLUTIONS D'ALUMINATE TESTÉES	47
a : Impact du mode de préparation des solutions d'aluminate initiales	47
b : Impact du rapport Na/Al des solutions d'aluminate initiales	47
c : Impact du temps de précipitation	47
3) LA SOLUTION DE RÉFÉRENCE	48
CHAPITRE TROIS : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	49
I / IMPACT DU MODE DE PRÉPARATION DES SOLUTIONS D'ALUMINATE INITIALES	49
1) PRÉPARATION DES TROIS SOLUTIONS D'ALUMINATE	49
a : Solution 1	49
b : Solution 2	50
c : Solution 3	50
d : Solution de référence	51
2) ÉTUDE DES PRÉCIPITÉS OBTENUS	51
3) SUIVI DES SOLUTIONS ANODIQUES AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE	54
II / IMPACT DU RAPPORT Na/Al DES SOLUTIONS D'ALUMINATE INITIALES	56
1) LES DIFFÉRENTS RAPPORTS TESTÉS	56
2) ÉTUDE DES PRÉCIPITÉS OBTENUS	58
a : Etude par diffraction des rayons X (DRX)	59
b : Mesure de la densité	60
c : Mesure de la surface spécifique	61
d : Etude par granulométrie laser	61
e : Etude par spectroscopie infrarouge	62
f : Analyse par thermogravimétrie (ATG)	64
g : Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)	66
h : Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)	67
3) FRACTION TRANSITOIRE DE PSEUDO-BOEHMITE	71
a : Calculs théoriques des enthalpies de réactions	71
b : Exploitation des courbes expérimentales	73
c : Comparaison des résultats DSC avec l'étude thermogravimétrique	77
III / IMPACT DU TEMPS DE PRÉCIPITATION	78
1) LA SOLUTION D'ALUMINATE UTILISÉE	78
2) ÉTUDE DU PRÉCIPITÉ OBTENU	79

CHAPITRE QUATRE : <u>ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE PRECIPITATION DES</u>	
<u>HYDROXYDES D'ALUMINIUM</u>	83
I / INTRODUCTION	83
II / CONSIDÉRATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	84
III / EXPLOITATION DES COURBES EXPÉRIMENTALES	89
1) MÉCANISME DE FORMATION D'UN ALUMINO-GEL	89
2) MÉCANISME DE FORMATION DE LA BAYERITE	90
a : Première étape (de 0 à 80 minutes pour la Solution 1B)	90
b : Deuxième étape (de 80 à 120 minutes pour la Solution 1B)	91
c : Troisième étape (après 120 minutes pour la Solution 1B)	92
CONCLUSION	94
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95

TROISIEME PARTIE : Cristalochimie d'une Famille d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) : Les ALUMINATES CALCIQUES HYDRATÉS	98
---	-----------

INTRODUCTION	99
CHAPITRE UN : <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	102
I / GÉNÉRALITÉS	102
1) LA NOMENCLATURE STÉNOGRAPHIQUE UTILISÉE DANS LA CHIMIE DES CIMENTS	102
2) LES DIFFÉRENTS ALUMINATES CALCIQUES HYDRATÉS	102
3) DESCRIPTION DES PHASES AFM	103
II / HISTORIQUE	106
1) DÉCOUVERTE ET IDENTIFICATION DES ALUMINATES CALCIQUES HYDRATÉS	106
a : L'aluminate tétracalcique hydraté	106
b : Les 'aluminates tricalciques hexagonaux'	110
c : L'aluminate tricalcique cubique C_3AH_6	111
d : L'aluminate bicalcique hydraté	111
e : L'aluminate monocalcique hydraté	112
2) HYDRATATION ET DÉSHYDRATATION DES ALUMINATES CALCIQUES HYDRATÉS	113
3) LES MODÈLES STRUCTURAUX DES PHASES AFM	115
a : Le modèle de Tilley en 1934	116
b : L'opinion de Buttler	117
c : Le complément de Jones	117
d : Le modèle de Ahmed à partir de 1967	117
e : Le complément de Scheller	118

4) LES STRUCTURES RÉSOLUES	119
a : Le travail de Allmann sur le monosulfoaluminate	120
b : Le travail de Terzis sur le 'Sel de Friedel'	121
c : L'étude de Scheller sur l'aluminate bicalcique	124
III / MÉTHODES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION	125
IV / LES STRUCTURES VOISINES	126
1) LES FEUILLETS DE TYPE BRUCITE SANS DÉFORMATION	127
2) LES FEUILLETS DE TYPE BRUCITE DISTORDUS	128
3) LES FEUILLETS DE TYPE BRUCITE LACUNAIRES	128
4) ANIONS DIRECTEMENT LIÉS AU FEUILLET DE TYPE BRUCITE	129
V / LES DIFFÉRENTES PHASES AFM RÉPERTORIÉES DANS LA LITTÉRATURE	130
CHAPITRE DEUX : <u>ETUDE DE LA PHASE AFM SATURÉE EN CARBONATE</u>	
<u>LES MONOCARBOALUMINATES</u>	136
I / SYNTHÈSES	136
1) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	136
2) CONTRÔLE DES PRODUITS OBTENUS APRÈS SYNTHÈSE HYDROTHERMALE	137
a : Diffraction des rayons X sur poudre	137
b : Spectrométrie Raman sur microcristaux	138
c : Analyse au MEB	139
d : Essai de dosage des carbonates au MET	140
II / ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL DU MONOCARBOALUMINATE	
ORDONNÉ	141
1) DÉTERMINATION DE LA MAILLE	141
2) ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS	142
3) AFFINEMENT STRUCTURAL	143
4) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ORDONNÉE	146
a : Description du feuillet principal	147
b : Description de l'interfeuillet	150
5) ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE	153
6) COMPARAISON AVEC LE MONOSULFOALUMINATE ET LE SEL DE FRIEDEL	154
III / ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL DU MONOCARBOALUMINATE	
DÉSORDONNÉ	155
1) DÉTERMINATION DE LA MAILLE ET COLLECTE	155
2) AFFINEMENT STRUCTURAL	156
3) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DÉSORDONNÉE	159
a : Description du feuillet principal	159
b : Description de l'interfeuillet	161
IV / COMPARAISON DES DEUX STRUCTURES	163
1) RELATION GÉOMÉTRIQUE ENTRE LES DEUX MAILLES	163
2) SÉQUENCE D'EMPILEMENT DES FEUILLETS	165

3) ORDRE ET DÉSORDRE	168
4) SURSTRUCTURES ET MONOCARBOALUMINATE	168
V / APPORT DE LA MICRO-SPECTROMÉTRIE RAMAN POUR L'ÉTUDE DE CES PHASES.	170
1) ÉTUDE DU GROUPEMENT CARBONATE	170
a : Orientation du carbonate par rapport aux feuillets principaux	170
b : Symétrie locale du carbonate	172
2) ÉTUDE DES LIAISONS HYDROGÈNE	173
a : Validation de la relation empirique de Falk	174
b : Application à la structure désordonnée	176
VI / CONCLUSION	180
CHAPITRE TROIS : ÉTUDE DE LA PHASE AFM SATURÉE EN NITRATE	
<u>LE BINITROALUMINATE</u>	181
I / SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	181
1) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	182
2) CONTRÔLE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE	182
a : Diffraction des rayons X sur poudre	182
b : Dosage des nitrates au MET	183
c : Spectrométrie Raman	184
3) COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE AFM SATURÉE EN NITRATE	185
II / ÉTUDE STRUCTURALE DU BINITROALUMINATE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	187
1) DÉTERMINATION DE LA MAILLE ET COLLECTE	187
2) AFFINEMENT STRUCTURAL	189
3) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	192
a : Description du feuillet principal	192
b : Description de l'interfeuillet	194
4) COMPLÉMENT STRUCTURAL APPORTÉ PAR LA MICRO-SPECTROMÉTRIE RAMAN	197
a : Orientation du nitrate par rapport aux feuillets principaux	197
b : Levée de dégénérescence des modes E' du nitrate	198
c : Étude des liaisons hydrogène	199
III / INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE BINITROALUMINATE	200
1) SUIVI RAMAN DE LA MONTÉE EN TEMPÉRATURE DU BINITROALUMINATE	200
a : Analyse globale des spectres Raman et correspondance avec les résultats ATG	200
b : Analyse détaillée des spectres Raman	201
c : Déshydratation sous vide à température ambiante	204
2) ÉTUDE STRUCTURALE DU BINITROALUMINATE À TEMPÉRATURE DITE INTERMÉDIAIRE	205
a : Collecte des données	206
b : Résolution structurale	207
c : Description de la structure	208
3) CARACTÈRE RÉVERSIBLE DE CETTE DÉSHYDRATATION	211
IV / CONCLUSION	212

CHAPITRE QUATRE : <u>ETUDE DE LA TRANSITION STRUCTURALE DU</u>	
<u>SEL DE FRIEDEL</u>	213
I / INTRODUCTION	213
II / SYNTHÈSE	213
1) SYNTHÈSE DE POUDRE	213
2) SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX	214
III / ETUDE DE LA TRANSITION STRUCTURALE	215
1) PAR DRX SUR POUDRE	215
2) PAR MICROSCOPIE OPTIQUE SUR MONOCRISTAL	219
IV / STRUCTURE BASSE TEMPÉRATURE	222
V / STRUCTURE HAUTE TEMPÉRATURE	223
1) COLLECTE DES DONNÉES ET RÉOLUTION STRUCTURALE	223
2) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	225
a : Le feuillet principal	225
b : L'interfeuillet	226
3) DISCUSSION	228
VI / OBSERVATIONS EN MICRO-SPECTROMÉTRIE RAMAN	229
1) SPECTRE RAMAN SUR MONOCRISTAL	229
2) DÉSHYDRATATION SOUS VIDE	229
VII / CONCLUSION	231
CHAPITRE CINQ : <u>ETUDE DE L'ALUMINATE BICALCIQUE HYDRATÉ</u>	232
I / INTRODUCTION	232
II / SYNTHÈSE	233
1) SYNTHÈSE HYDROTHERMALE	233
2) SYNTHÈSE DE POUDRE	233
III / DÉTERMINATION DE LA MAILLE	233
1) PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	233
2) PARAMÈTRES DE DÉPART	234
3) AFFINEMENT DES PARAMÈTRES DE MAILLE	235
IV / MODÉLISATION DE LA STRUCTURE	236
1) PARAMÈTRES INITIAUX	236
2) POSITION DES GROUPEMENTS DE L'INTERFEUILLET	237
3) DÉTAILS DE "L'AFFINEMENT"	237
4) DESCRIPTION DU MODÈLE	239
V / CONCLUSION	240



CHAPITRE SIX : COLLABORATIONS	241
I / INTRODUCTION	241
II / UTILISATION DU SEL DE FRIEDEL POUR LA DÉTECTION VOLTAMPÉROMÉTRIQUE DE L'IODURE EN SOLUTION	241
1) INTRODUCTION	242
2) PROCÉDÉ EXPÉRIMENTAL	242
3) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	243
a : Mise en évidence de la capacité d'échange anionique du Sel de Friedel	243
b : Influence de la concentration d'iodure	244
c : Influence de la présence de chlorure	244
d : Influence du milieu de détection	245
e : Effet de la régénération de l'électrode modifiée	246
4) BILAN	246
III / ETUDE STRUCTURALE DE LA ROUILLE VERTE SULFATÉE DE TYPE II.	247
1) INTRODUCTION	247
2) ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LA COMPOSITION DE LA ROUILLE VERTE SULFATÉE DE TYPE II	248
3) DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU	249
4) ANALYSE RIETVELD	250
a : Collecte du diagramme de rayons X sur poudre	250
b : Positions des atomes des feuillet principaux	251
c : Positions des molécules d'eau	252
d : Positions des groupements sulfate	252
e : Détails de l'affinement	253
5) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	254
6) DISCUSSION	257
7) CONCLUSION	258
IV / CONCLUSION	258
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	259

CONCLUSIONS GÉNÉRALES	264
------------------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

Les résultats présentés dans ce mémoire proviennent de recherches menées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, à la Faculté des Sciences Henri Poincaré de Nancy I, sous la direction du Professeur Omer EVRARD, et de Michel FRANCOIS, Maître de Conférences. Deux sujets distincts sont développés : Etude de la précipitation de la bayerite, et Cristallographie d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires. Ces deux sujets ont en commun l'élément aluminium sous sa forme d'hydroxyde : le premier sujet traite d'un hydroxyde d'aluminium pur $\text{Al}(\text{OH})_3$, le deuxième sujet présente une famille d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de calcium.

Les techniques utilisées pour ces travaux sont décrites dans la première partie de ce mémoire. Il faut mentionner la synthèse hydrothermale qui a été largement utilisée pour l'obtention de monocristaux, et qui est détaillée dans le chapitre un. Le second chapitre expose les techniques d'investigation. Il s'agit de la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, les spectrométries infrarouge et Raman, les microscopies électroniques à balayage et par transmission, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique différentielle pour ce qui est des techniques les plus fréquemment rencontrées au cours des travaux exposés.

La deuxième partie, intitulée *Etude de la Précipitation d'un Hydroxyde d'Aluminium Cristallisé : la BAYERITE*, se situe dans le cadre du sujet de recherche "Caractérisation, traitement physico-chimique et mise au point de procédés de valorisation d'oxydes et hydroxydes métalliques résiduels", répondant aux nouvelles réglementations environnementales européennes. Le procédé de synthèse de la bayerite, une électrolyse à membrane décrite au chapitre deux, a été mis au point suite à une étude sur le recyclage des bains de satinage usés dans l'industrie des traitements de surface de l'aluminium. Les recherches entreprises sur ces résidus industriels nous ont alors permis d'aboutir à un matériau pur. Les résultats exposés ne concernent pas la valorisation des bains de satinage, mais l'étude de la bayerite précipitée à partir du procédé de recyclage. Le chapitre trois discute des propriétés physiques de la bayerite obtenue en fonction des solutions initiales. Enfin, nous proposons au chapitre quatre un chemin réactionnel permettant d'expliquer le passage de l'aluminate solvaté en solution alcaline $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à l'espèce solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Outre les bains de satinage, d'autres oxydes et hydroxydes métalliques résiduaux ont été étudiés dans le but d'être valorisés. Il s'agit principalement des poussières d'aciéries, des boues d'électrozingage et d'autres effluents de différentes industries de traitements de surface. Les résultats de ces études ne sont pas développés dans ce mémoire, afin de ne garder qu'un seul thème autour de l'aluminium.

La troisième partie concerne l'étude cristallographique d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) nommée AFm. Ces phases AFm sont des aluminates calciques hydratés, pouvant insérer différentes espèces anioniques, que l'on trouve dans les ciments. Cette étude rejoint un axe de recherche devenu important au laboratoire : la chimie des ciments. Ces phases ont été observées depuis un siècle, mais peu d'entre elles ont fait l'objet de recherches structurales approfondies. Un modèle général décrit les feuillet principaux de ces matériaux lamellaires, mais un point d'interrogation persiste sur la structure de l'espace interfoliaire où se trouvent les anions et les molécules d'eau (seule la phase AFm sulfatée est totalement résolue). Le chapitre un regroupe les données bibliographiques relatives aux aluminates calciques hydratés. La précipitation de ces phases est relativement aisée, mais l'obtention de poudres suffisamment pures ou de monocristaux pose des problèmes. Nous sommes alors passés par la voie hydrothermale afin de préparer des échantillons exploitables pour les analyses structurales. Le deuxième chapitre concerne la phase AFm insérant les ions carbonates. La structure de cette phase, dont l'existence est parfaitement connue, n'avait jusqu'alors jamais été résolue. Deux modifications ont été trouvées. Le troisième chapitre détaille la phase AFm contenant des nitrates pour laquelle une étude a été faite à température ambiante, puis à 60°C. Il s'est révélé que l'on passe ainsi d'une structure purement lamellaire à une structure lamellaire à piliers. Le composé appelé Sel de Friedel, phase AFm saturée en chlorure, fait l'objet du chapitre quatre. Il existe pour ce composé vers 30°C une transition structurale pour laquelle le matériau passe d'une symétrie monoclinique à une symétrie trigonale. Nous avons étudié cette transition structurale, puis résolu la structure dite haute température. Un petit travail sur l'aluminate bicalcique, phase AFm insérant des aluminates, est présenté dans le chapitre cinq. Enfin, le chapitre six développe deux collaborations auxquelles nos travaux de recherche nous ont naturellement amenés. La première collaboration concerne une utilisation potentielle des phases que nous avons synthétisées, et la deuxième collaboration est une résolution structurale sur poudre de la rouille verte sulfatée (un hydroxyde de fer aux degrés II et III insérant des sulfates, dont le modèle structural se rapproche de nos composés).

La famille des phases abordées dans la troisième partie intervient dans le groupe, de plus en plus vaste et étudié, des hydroxydes doubles lamellaires. En 1997, Jean-Pierre BESSE introduisait une nouvelle scientifique intitulée "Les HDL, une famille de composés à structure lamellaire à piliers aux applications variées" (paru dans Lettre des Sciences Chimiques N°59, Janvier 1997) par ce qui suit :

Les hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont à rapprocher d'une catégorie plus large de composés désignés sous le nom de Structure Lamellaire à Piliers qui sont des matériaux « nanostructurés » où des espèces moléculaires ou colloïdales sont intercalées dans une structure lamellaire. L'attrait essentiel de ces composés est qu'ils constituent l'exemple par excellence de matériaux « à la demande » soit par modification de la composition chimique de la structure hôte, soit par modification chimique ou structurale du domaine des espèces chimiques « invitées ».

La construction de piliers dans des phases lamellaires est une voie très prometteuse pour obtenir des solides à surface spécifique élevée, des matériaux à structure interne contrôlable, des composés multifonctionnels (propriétés catalytiques, optiques, ioniques, électroniques...), des nanoréacteurs chimiques.

Les applications actuellement les plus développées mettent à profit ces propriétés exceptionnelles : catalyse hétérogène et catalyse homogène supportée (catalyse basique, catalyse biomimétique), technique d'échange et de séparation, conception de membranes sélectives pour filtration et perméation, piégeage de polluants, synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques.

PREMIERE PARTIE



METHODES

EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Cette première partie présente les différentes techniques et les appareils utilisés durant mes travaux de thèse. Je détaillerai d'abord les montages nécessaires aux synthèses, puis viendront les méthodes d'investigation. Le mode de synthèse de la bayerite, plus spécifique, sera traité dans la deuxième partie.

Lorsque le matériel utilisé ne provient pas du laboratoire, sa localisation et les conditions d'utilisation (location par un service commun, collaboration ou manipulation gentiment réalisée par une personne d'un autre laboratoire) seront indiquées.

CHAPITRE UN : MATERIEL DE SYNTHÈSE

I / SYNTHÈSE DE LA BAYERITE

Comme je l'ai mentionné précédemment, le montage utilisé lors de la synthèse de l'hydroxyde d'aluminium est développé dans la deuxième partie. En effet, le matériel utilisé est spécifique à nos travaux et le procédé de synthèse a été imaginé au cours de l'étude sur le recyclage des bains usés de satinage. Le choix des matériaux, des matériels et des conditions expérimentales a été dicté au fur et à mesure de l'étude. Il s'agit d'une électrolyse à membrane catio-selective, dont le principe et le montage constitueront le chapitre II de la deuxième partie.

II / SYNTHÈSE DES ALUMINATES CALCIQUES HYDRATES

La préparation des échantillons d'aluminates calciques hydratés a nécessité deux techniques de synthèse différentes. Un premier mode de synthèse, pour l'obtention de poudres monophasées, consiste à faire réagir des solides en solution aqueuse. Puis la synthèse de cristaux de taille suffisante pour une étude structurale sur monocristaux a été réalisée par voie hydrothermale. Cette méthode permet d'obtenir une croissance cristalline suffisante dans un laps de temps raisonnable. En effet, les synthèses en solution aqueuse dans les conditions de température et de pression atmosphérique nécessiteraient des temps de réaction supérieurs à une année pour l'obtention de monocristaux.

1) Synthèse de poudres monophasées

Les poudres d'aluminates calciques hydratés sont réalisées par mélange d'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité (la bayerite faisant l'objet de l'étude exposée dans la deuxième partie de ce mémoire), d'oxyde de calcium fraîchement préparé (calcination à

1000°C de la calcite) et éventuellement d'un troisième composé (sel de calcium selon l'aluminate calcique envisagé) dans un large excès d'eau distillée bouillie, ceci afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous dans l'eau. Ce mélange est conservé en boîte à gants humide, c'est à dire à l'abri du CO₂ atmosphérique et maintenu dans une humidité relative supérieure à 80%. La synthèse se fait par dissolution des réactifs, puis précipitation de l'aluminate calcique hydraté par évaporation naturelle due à un flux d'azote traversant en permanence la boîte à gants. Un cliché de diffraction des rayons X est effectué une fois l'excès d'eau évaporé afin de contrôler l'avancement de la synthèse. La préparation est considérée terminée lorsque les pics de diffraction relatifs aux réactifs ont disparu. Tant que ceux-ci sont visibles, un cycle d'évaporation est recommencé en introduisant à nouveau un large excès d'eau.

Quelques précautions doivent être prises de façon rigoureuse afin d'obtenir les phases escomptées : éviter la carbonatation des poudres et éviter une température supérieure à 25°C au cours de la synthèse. En effet, les aluminates calciques hydratés sont extrêmement réactifs vis à vis des carbonates, et principalement vis à vis du CO₂ atmosphérique avec lequel ils forment rapidement le monocarboaluminate $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [LHO60]. La précipitation de cet aluminate calcique hydraté empêcherait alors la formation de la phase réellement désirée. De même une température supérieure à 25°C déplacera de façon irréversible les équilibres chimiques vers la formation de l'aluminate tricalcique hydraté cubique stable $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nommé katoïte [LHO60]. En fait, une température de réaction maintenue à l'ambiante a été choisie pour la synthèse des aluminates calciques hydratés hexagonaux. Pour la synthèse de l'aluminate bicalcique $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ très instable, nous avons débuté la synthèse sur un lit de glace.

Les précautions expérimentales à prendre sont donc les suivantes :

- ✦ travail en boîte à gants, sous une atmosphère d'azote d'humidité relative d'au moins 80 % car certains des hydrates ne sont pas stables en dessous de cette humidité,
- ✦ l'eau distillée utilisée doit être bouillie avant d'être introduite en boîte à gants afin d'éliminer le CO₂ dissous,
- ✦ l'oxyde de calcium fraîchement calciné, ou chaux vive, doit être hydraté avant de faire le mélange avec les autres solides et l'eau. La réaction d'hydratation de la chaux vive en chaux éteinte étant exothermique, elle entraîne une augmentation de température importante de la solution qui cause rapidement la formation de katoïte. La procédure expérimentale a donc consisté à hydrater CaO dans un excès d'eau distillée de façon à former Ca(OH)₂, puis la journée suivante, à introduire Al(OH)₃ et les autres sels,
- ✦ les synthèses sont réalisées et conservées dans des bouteilles en polyéthylène. En effet, ces solutions alcalines, mélanges saturés en chaux, sont agressives vis à vis de la silice. L'utilisation de bécher en silice entraînerait alors forcément une pollution par le silicium.

2) Synthèse de monocristaux

Les échantillons renfermant des monocristaux de taille suffisante ont été préparés par synthèse hydrothermale. Le mélange des réactifs est fait avec les mêmes précautions que pour les synthèses de poudres monophasées. Ces mélanges sont placés dans des capsules d'argent scellées hermétiquement. L'utilisation d'un métal noble pour les capsules est obligatoire pour éviter des réactions entre contenu et contenant. Vu les conditions expérimentales peu agressives (principalement une faible température de synthèse : 120°C au maximum), le choix de l'argent a semblé évident pour des raisons de prix de revient. Les métaux généralement utilisés pour ces synthèses sont l'or et le platine. Les capsules sont remplies pour un tiers de volume par l'eau distillée, un autre tiers par les réactifs et le dernier tiers reste vide (vide atmosphérique).

a : Les capsules

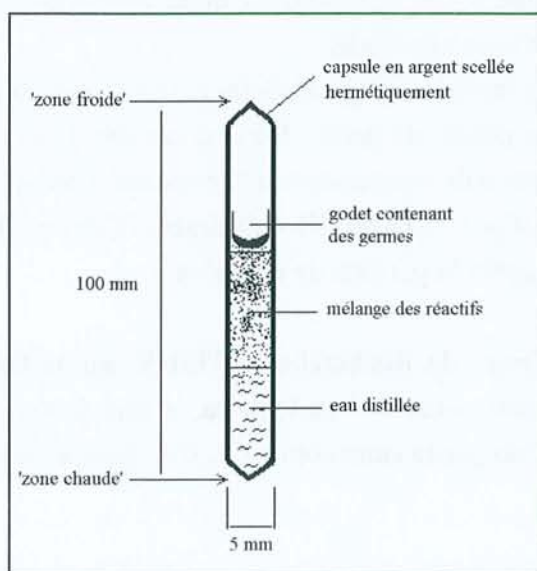


Figure 1-1. Schéma d'une capsule avant introduction dans l'autoclave.

Les capsules (Figure I-1) doivent être parfaitement étanches afin d'empêcher les échanges entre l'intérieur de la capsule et l'extérieur durant le maintien sous pression. La pression isostatique est appliquée par un mélange d'eau et d'huile qui pourrait polluer nos poudres si les capsules n'étaient pas correctement scellées. La fermeture des capsules se fait par soudure à l'arc électrique. La soudure de l'argent doit se faire dans une atmosphère inerte car l'argent fondu réagit avec l'oxygène de l'air pour former un oxyde poreux désastreux pour l'étanchéité. De plus, il faut refroidir le fond de la capsule au cours de la soudure car cette dernière entraîne un échauffement relativement important de la capsule qui tend à évaporer

l'eau qu'elle contient. Par conséquent, un flux gazeux d'argon arrive au niveau de l'arc électrique pour empêcher l'oxydation de l'argent, et un flux gazeux d'azote refroidi par la traversée d'un dewar rempli d'azote liquide arrive à mi-hauteur de la capsule pour empêcher l'évaporation de l'eau.

Il est recommandé de placer juste au-dessus de la poudre un petit godet en argent contenant quelques minuscules cristaux des phases à synthétiser afin de faciliter la germination.

b : Le poste à souder

Il est composé principalement de trois éléments permettant d'effectuer une soudure à l'arc. Une alimentation délivrant du courant continu redressé et munie d'un rhéostat permettant d'ajuster la puissance délivrée. Un mini-étau, relié à la borne positive de l'alimentation, permet de maintenir la capsule d'argent qui est ainsi reliée au circuit électrique. L'arrivée d'azote gazeux refroidi est fixée sous cet étau. La troisième partie de ce montage est constituée d'une électrode de graphite reliée à la borne négative de l'alimentation. Elle permet de créer l'arc électrique à son extrémité et donc d'effectuer la soudure. Le flux d'argon est propulsé au niveau de cette électrode.

L'étanchéité des capsules est généralement testée par un passage à l'étuve pendant lequel la capsule ne doit pas perdre de poids. Dans notre cas, il n'est pas possible de procéder à ce test car une augmentation de température à la pression atmosphérique entraînerait la formation de la phase cubique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indésirable. Cette vérification est donc effectuée à la sortie des autoclaves après la période de synthèse.

Le CREGU (Centre de Recherche et d'Etude sur la Géologie des Matières Premières Minérales Energétiques), situé à Vandoeuvre, a mis à ma disposition dans ses locaux ce montage que nous avons par la suite copié afin d'en équiper notre laboratoire.

c : Les autoclaves

Chaque capsule scellée est introduite dans une bombe, elle-même placée dans un four horizontal. La bombe est une chambre cylindrique métallique supportant les conditions hydrothermales et à l'intérieur de laquelle circule un liquide sous pression, constitué d'un mélange d'eau et d'huile, qui applique une pression isostatique. La pression appliquée pour nos synthèses est de 2 Kbars. La bombe est ensuite introduite dans un four réglé en température. Un thermocouple se trouve à l'extrémité de la bombe qui coïncide avec le centre du four (Figure I-2). Selon les phases synthétisées, une consigne de 50°C, 100°C ou 120°C est appliquée. L'écart maximal observé par rapport à la consigne, pour ces conditions de température, a été de $\pm 1^\circ\text{C}$. La durée des synthèses a été très variable, mais après plusieurs essais, il s'est avéré qu'un minimum de 1 mois est nécessaire pour obtenir des cristaux de taille suffisante.

Les dimensions des capsules sont de 100 mm de longueur pour 5 mm de diamètre, l'épaisseur de la feuille d'argent est de 0,5 mm. Une longueur de 100 mm représente approximativement la place disponible dans le four et permet d'optimiser le gradient thermique nécessaire à la germination et la croissance des cristaux. La solution-mère, composée des réactifs solides plus l'eau distillée, se trouve dans la zone chaude du four (c'est à dire au centre) et l'autre extrémité de la capsule dans la zone dite froide (c'est à dire une extrémité du four). La germination et la croissance des cristaux se produisent préférentiellement au niveau de la zone froide. Le gradient thermique sert à transporter la matière de la zone chaude, où sont solubilisés les réactifs, vers la zone froide, où reprécipitent les cristaux. Une première série d'essais avec des capsules de longueur plus petite (40 mm) n'a pas donné de résultats satisfaisants.

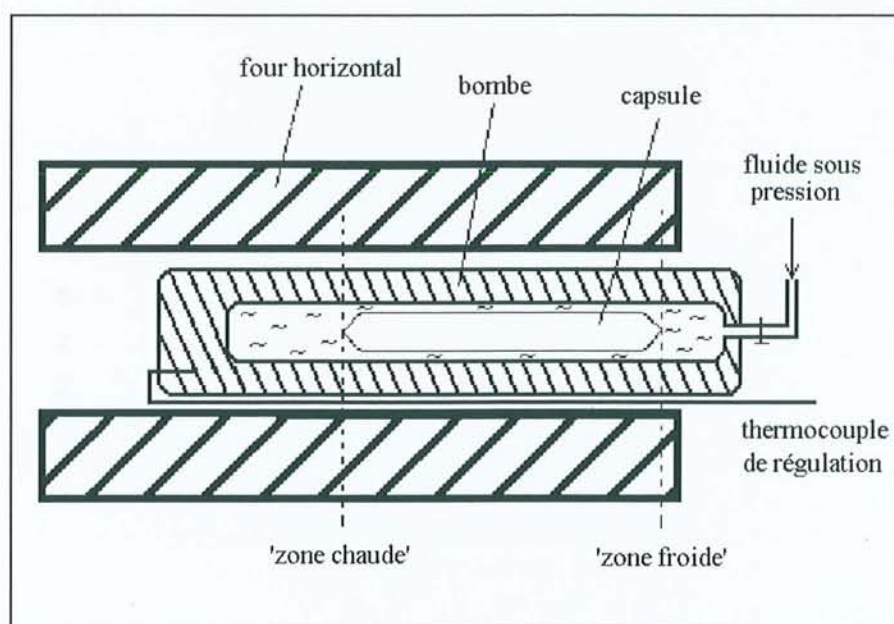


Figure 1-2. Schéma d'autoclave contenant une capsule introduite dans une bombe à l'intérieur du four.

Une fois la synthèse terminée, les capsules sont ouvertes en boîte à gants sous atmosphère humide d'azote et les échantillons n'en sont sortis que lorsqu'il est impossible de procéder autrement.

Monsieur Guy LIBOUREL, Maître de Conférences au Laboratoire d'Expérimentation Haute Température - Basse Pression du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) a mis à notre disposition quatre autoclaves. Monsieur Alain ROUILLIER s'est occupé des manipulations nécessaires à l'introduction et à la sortie des capsules dans les autoclaves.

CHAPITRE DEUX : METHODES D'ETUDES

I / LES TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Au cours de nos études, la diffraction des rayons X a été la technique d'investigation la plus utilisée. La diffraction des rayons X sur poudre a servi à l'identification des phases, à suivre l'évolution des réactions lors des synthèses d'aluminates calciques en solution aqueuse, à déterminer les paramètres de maille et à résoudre quelques structures. La détermination des groupes d'espace dans un premier temps et des structures ensuite a généralement été réalisée grâce à la diffraction des rayons X sur monocristaux.

1) Les données sur poudre

Nous disposons au laboratoire d'instruments pour la diffraction des rayons X sur poudre ayant diverses géométries, nous permettant ainsi un choix entre facilité de mise en place, temps et précision selon l'utilisation des diffractogrammes réalisés.

a : Diffractomètre INEL CPS 120

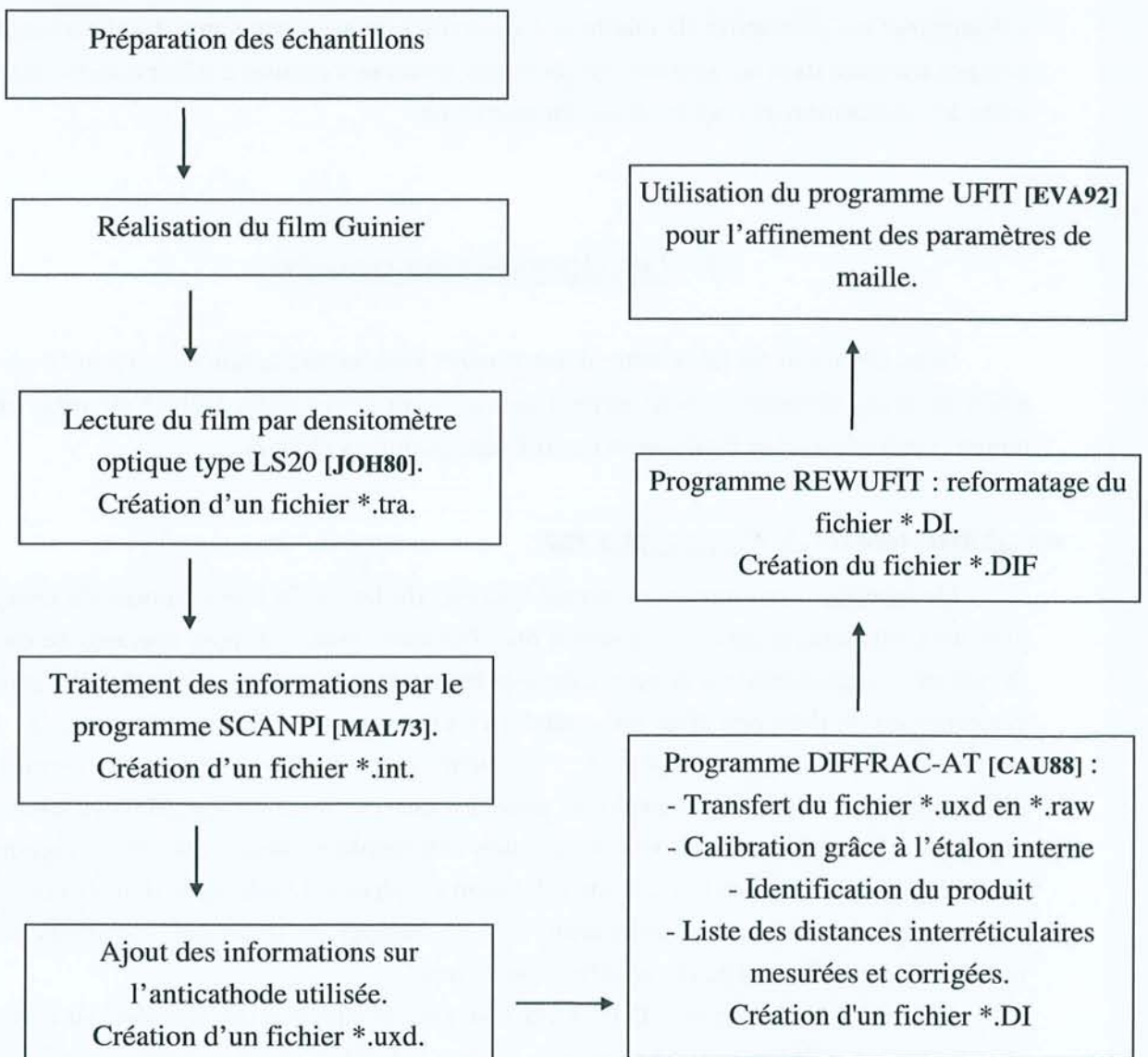
Ce montage, communément appelé 'banane' du fait de la forme courbe du compteur de photons multicanal, procure des données utilisées essentiellement pour une analyse qualitative de routine. La géométrie est de type Debye-Scherrer avec focalisation à l'infini. Le principe du compteur est la détection d'un gaz ionisé (ici l'argon) sous l'action des rayons X. Comme l'homogénéité du flux d'argon à l'intérieur du détecteur n'est pas contrôlée, les diffractogrammes ne sont pas exploités pour des analyses structurales. Mais la mise en place rapide de l'échantillon et surtout l'acquisition informatique directe des diffractogrammes en font un appareil intéressant pour l'identification de phases. L'utilisation d'un standard interne (par exemple le silicium) est obligatoire afin de corriger les décalages, en angles de Bragg, non linéaires systématiques et variables dans le temps.

Ce diffractomètre de type INEL CPS 120, avec acquisition des données par réflexion sur un échantillon pulvérulent collé sur une surface adhésive (scotch double face), muni d'un générateur INEL XRG 3000 est équipé d'une anticathode en cobalt, rayonnement $K\alpha = 1,7903\text{Å}$. La distance échantillon - compteur est de 222 mm.

Les diffractogrammes sont directement enregistrés sur supports informatiques, récupérés par le programme DIFFRACTINEL [INE89] puis traités par le programme Diffrac-AT [CAU88].

b : Chambre de Guinier

Les deux chambres de Guinier utilisées sont équipées de radiations différentes ; l'une avec la radiation $K\alpha_1 = 1,78897\text{\AA}$ du cobalt et l'autre avec la radiation $K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$ du cuivre. Les chambres cylindriques de Guinier, de 57,3 mm de rayon, sont du type FR552 de ENRAF NONIUS DELF. L'anticathode en cobalt est installée sur un générateur ENRAF NONIUS de type FR 590, et l'anticathode en cuivre est sur un générateur ENRAF NONIUS de type DIFFRACTIS 601.



Les films réalisés sont contrôlés visuellement puis lus par un densitomètre optique de type Line Scanner LS20 [JOH80]. Ce traitement nous permet d'avoir l'enregistrement sur fichier informatique.

Ces appareils ont été utilisés essentiellement pour l'identification des phases et la mesure précise des paramètres de maille (ajout de silicium comme standard interne). La procédure qui permet la mesure des paramètres de maille à partir des données sur film Guinier est résumée dans l'organigramme qui précède.

c : Diffractomètre θ - 2θ

Deux diffractomètres à poudre de géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ ont été utilisés. L'un (INEL) est muni d'une anticathode en cobalt, rayonnement $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,78897\text{\AA}$), l'autre (SIEMENS D500) de la radiation $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda = 0,70930\text{\AA}$).

Le diffractomètre SIEMENS D500 a été essentiellement utilisé pour résoudre des problèmes structuraux. Ce dernier, entièrement automatisé, est piloté par le logiciel Diffrac-AT [CAU88] qui sert également au traitement des données. Le diffractomètre INEL, récemment automatisé, est piloté par un programme développé au Laboratoire de Chimie Appliquée. Le traitement des données informatiques s'effectue également par Diffrac-AT. Il est possible de garder l'ancienne procédure et de conserver les diffractogrammes sur support papier.

2) Les données sur monocristal

Le laboratoire dispose pour l'étude préliminaire des monocristaux, avant l'enregistrement des intensités pour la détermination structurale, de chambres de Weissenberg, Laue et précession.

La poudre contenant les cristaux est observée à la binoculaire. Les cristaux de bonne qualité sont séparés de la poudre, nettoyés grossièrement à l'aide d'un scotch double face puis à l'aide d'huile pour immersions MERCK. Les cristaux sont collés avec de l'Araldite rapide sur des tiges en silice, elles-mêmes collées à la Cyanolit sur des douilles en laiton. Les matériaux utilisés nous permettent par la suite de réaliser des collectes à température supérieure à l'ambiante.

a : Méthode de Laue

Les clichés de Laue, réalisés avec une anticathode en cuivre, nous ont permis de tester la monocristallinité des cristaux sélectionnés et collés sous la binoculaire. La distance

film-échantillon est fixée à 30 mm. Le montage utilisé est celui de la chambre de précession en maintenant fixes l'échantillon et le film photographique.

b : Méthode de précession

Le montage en précession, camera NONIUS DELF type Y 925, utilise la radiation $K\alpha$ du cuivre. Le tube est relié à un générateur ENRAF NONIUS de type DIFFRACTIS 601. Le film est placé à 60 mm du cristal, l'angle de précession choisi est de 30° pour l'enregistrement des différentes strates. Lors des réglages d'orientation l'angle choisi est de 10° . Les cristaux étudiés, sous forme de fines plaquettes, peuvent dans un premier temps être orientés visuellement.

c : Méthode du cristal tournant

La chambre cylindrique a un diamètre classique de 57,3 mm, et le rayonnement utilisé provient d'une anticathode en cobalt installée sur un générateur ENRAF NONIUS de type FR 590. Les clichés sont réalisés en effectuant des oscillations de $\pm 15^\circ$.

d : Méthode de Weissenberg

Rappelons que la méthode consiste à appliquer à la chambre un mouvement de translation solidaire au mouvement de rotation du cristal. Quand la chambre avance de +1 mm, le cristal tourne de $+2^\circ$. Après l'expérience du cristal tournant, la strate 0 et la strate 1 sont généralement enregistrées par la méthode de Weissenberg.

e : Diffractomètre automatique sur monocristal et traitement des données

L'enregistrement des intensités et des profils de chaque réflexion est réalisé soit sur un diffractomètre automatique NONIUS de type CAD4F, soit sur celui de type MAC3. Ces deux appareils sont gérés par le Service Commun de Diffractométrie X Automatique au Laboratoire de Cristallographie de l'Université Henri Poincaré de Nancy I (Professeur responsable A. Aubry). Les radiations utilisées sont les radiations $K\alpha$ du cuivre, du molybdène ou de l'argent dans les conditions suivantes : rayonnement isolé par un monochromateur en graphite, balayage θ - 2θ , angle de 'take off' déterminé expérimentalement. Le compteur à scintillation, avec une zone de proportionnalité de 0 à 50 000 coups/s, permet l'utilisation d'un seul filtre atténuateur.

Certaines mesures ont été réalisées à température supérieure à l'ambiante. Pour cela un petit four est placé au dessus du cristal à l'emplacement habituellement prévu pour le système de refroidissement. Le chauffage consiste en un jet d'air pulsé qui traverse une résistance avant de venir chauffer le cristal. Un rhéostat sert à faire varier l'intensité du courant traversant la résistance, et un thermocouple situé à la place du cristal (avant de le centrer) permet de régler la température. La Figure I-3 représente ce montage.

Les intensités obtenues sont corrigées (réduction des données) des effets de Lorentz et de polarisation en utilisant la chaîne de programme développée par Blessing [BLE87, BLE95]. Quelques détails sont donnés page suivante. Seules les intensités répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,5$ sont conservées, $\sigma(I)$ étant l'écart type sur l'intensité mesurée I. L'affinement des modèles structuraux est réalisé par une méthode des moindres carrés en utilisant les programmes ShelX93 [SHE93] et ShelXL97 [SHE97]. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont internes aux programmes ShelX93 et ShelXL97.

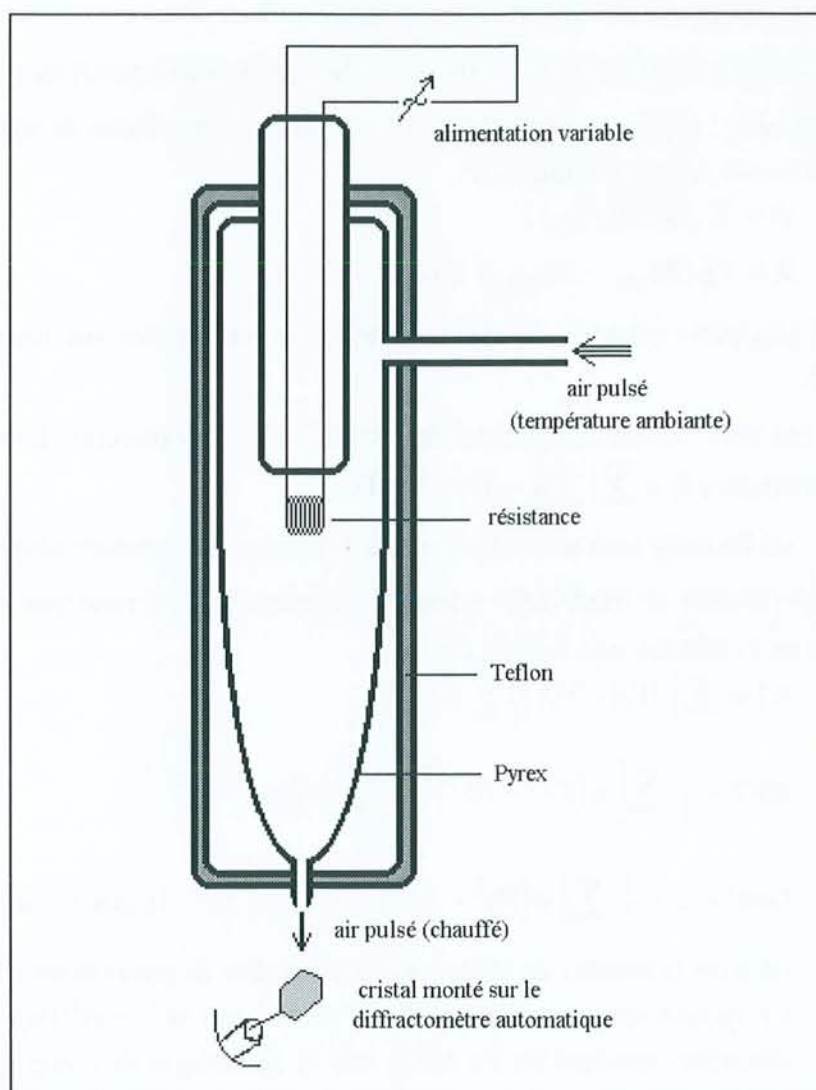


Figure 1-3. Élément chauffant monté sur le diffractomètre automatique

3) Support informatique

L'exploitation des données provenant des différents montages répertoriés ci-dessus nécessite l'utilisation de divers programmes informatiques. Ils sont énumérés et leur utilisation est très brièvement détaillée ci-dessous.

- ✦ **Diffrac-AT** (Version 3.2) avec licence Profil et licence Search incluant la base de données PDF [CAU88] : identification de phases, calibration de fichiers et traitements de diffractogrammes. Pilotage des goniomètres θ - 2θ .
- ✦ **DIFFRACTINEL** [INE89] : linéarisation des données provenant du diffractomètre INEL CPS 120 sous forme de fichier informatique.
- ✦ **Lazy-Pulverix** [YVO77] : simulation de clichés de poudre à partir de données structurales.
- ✦ **U_fit** [EVA92] : affinement par moindres carrés des paramètres de mailles. Les facteurs de confiance sont définis comme suit :

$$D = \sum \sqrt{\Delta(2\theta)} / n_{hkl},$$

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

- ✦ **CAD-4** [CAD89] : pilotage de diffractomètres automatiques sur monocristaux lors de la collecte.
- ✦ **SIR92** [ALT94] : résolution structurale par les méthodes directes. La résolution est définie par le paramètre $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum F_o$,

où F_o et F_c sont respectivement les facteurs de structure observés et calculés.

- ✦ **ShelX93** [SHE93] et **ShelXL97** [SHE97] : affinement structural par moindres carrés. Les facteurs de confiance sont définis par :

$$R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum F_o,$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$Goof = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{(n - p)} \right\}^{1/2}, \text{ la qualité de l'ajustement,}$$

où n est le nombre de réflexions et p nombre de paramètres affinés.

Le facteur de pondération, w , est défini par $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (g(F_o))^2$ où σ est la déviation standard de F_o basée sur la statistique de comptage et g une fonction empirique.

- ✦ **CaRIne** (Version 3.1) [BOU97] : représentation structurale et simulation du réseau réciproque.
- ✦ **Atoms** [DOW95] : représentation structurale.
- ✦ **Scanpi** [MAL73] : traitement des fichiers provenant du densitomètre optique LS20.

✎ **DREAR [BLE87, BLE95]** : chaîne de programmes pour la réduction des données collectées sur monocristal qui permet l'obtention du module des facteurs de structure à partir des intensités.

REFPK : extraction des intensités à partir du profil des réflexions,

SCALE3 : remise à l'échelle par comparaison des réflexions standards,

BGLP : correction des effets de Lorentz et de polarisation,

SORTAV : moyenne des réflexions équivalentes. La cohérence de la réduction des données est indiquée par le facteur de consistance interne

$$R_{int} = \frac{\sum_n |I_n - \bar{I}|}{\sum_n |I_n|}, \text{ avec } n \text{ le nombre de réflexions mesurées d'intensité}$$

I , et \bar{I} l'intensité moyenne calculée pour les réflexions équivalentes.

✎ **Fullprof [ROD93] et Full98 [ROD98]** : analyse de diffractogrammes sur poudre par la méthode Rietveld. Les facteurs de confiance sont définis comme suit :

$$R_p = 100 \left[\frac{\sum_i |Y_{o_i} - Y_{c_i}|}{\sum_i |Y_{o_i}|} \right]$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w |Y_{o_i} - Y_{c_i}|^2}{\sum_i w |Y_{o_i}|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i (w Y_{o_i}^2)} \right]^{1/2}, \text{ donne la limite attendue pour } R_{wp},$$

$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$, doit donc tendre vers l'unité,

$$R_{Bragg} = 100 \left[\frac{\sum_k |I_k - I_{c_k}|}{\sum_k |I_k|} \right]$$

$$R_F = 100 \left[\frac{\sum_k |F_k - F_{c_k}|}{\sum_k |F_k|} \right]$$

avec : i le nombre de points définissant le diffractogramme,

Y_{o_i} et Y_{c_i} les intensités observées et calculées pour chaque point i du diffractogramme,

I_k et I_{c_k} les intensités intégrées 'observées' et calculées du diffractogramme pour chaque position de Bragg k ,

F_k et F_{c_k} les facteurs de structure 'observés' et calculés du diffractogramme pour chaque position de Bragg k ,

w est l'inverse de la variance sur le profil observé,

$N-P+C$ est le nombre de degrés de liberté (N est le nombre de point i du diffractogramme, P est le nombre de paramètres à affiner, C est le nombre de contraintes).

II / LES TECHNIQUES DE SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLES

La spectrométrie infrarouge nous a été utile au cours de l'étude sur la bayerite. Les monocristaux d'aluminates calciques hydratés ont quant à eux été étudiés par microspectrométrie Raman. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec Monsieur Bernard HUMBERT, Maître de Conférences au LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564) de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, groupe de recherche 'Spectrochimie des Interfaces'.

1) Spectroscopie infrarouge

a : Principe

Le phénomène d'absorption dans le domaine infrarouge est lié aux variations de l'énergie de vibration moléculaire. Les positions d'équilibre des atomes d'une molécule sont déterminées par les forces de liaisons. Tout écart par rapport à ces positions engendre des forces de rappel qui mettent la molécule en vibration. La vibration d'une molécule peut être décomposée en un nombre fini de vibrations simples. Chacune de ces vibrations, qui implique une variation du moment dipolaire, rentre en résonance et absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. Les fréquences d'absorption correspondent donc aux fréquences des vibrations moléculaires. Et l'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la variation du moment dipolaire. On obtient ainsi des spectres de fréquences caractéristiques pour chaque composé.

b : Matériel

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformé de Fourier Système 2000 de Perkin Elmer. Le domaine de fréquence analysé est le moyen infrarouge allant de 400 cm^{-1} jusqu'à 4700 cm^{-1} dans notre cas, avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'interféromètre de Michelson est équipé d'une séparatrice en KBr. Le détecteur utilisé est un détecteur pyroélectrique dont l'élément sensible est constitué de sulfate de triglycine deutériée, DTGS. La technique multiplex à transformée de Fourier est réalisée à pression et température normales à l'aide de l'accessoire Harrick DRA-3CI. La méthode optique utilisée avec cet accessoire est la réflexion diffuse.

c : Préparation des échantillons

La technique de réflexion diffuse permet une préparation rapide de l'échantillon. Celui-ci est intimement mélangé avec un solide non absorbant, à raison de 10% en masse de la poudre à analysée et 90% en masse de KCl. Le mélange est conservé à l'état pulvérulent afin d'éviter les effets mécaniques entraînés par un pastillage.

d : Application

Cette technique spectroscopique nous a permis de tester la pureté structurale de nos échantillons de bayerite. En effet, deux composés de même composition chimique mais de structures différentes ne présenteront pas le même spectre infrarouge. Dans chacune des structures on trouvera des liaisons de même nature mais de 'forces' différentes (surtout pour les liaisons hydrogène dans le cas de nos hydroxydes d'aluminium). Du fait de la grande sensibilité de cette technique d'investigation, il nous a été possible de mettre en évidence la présence de gibbsite dans des échantillons de bayerite qui paraissaient purs suite à la diffraction des rayons X. La comparaison de nos travaux avec ceux très récents de la thèse de Nsoki PHAMBU [PHA96] sur les hydroxydes d'aluminium nous a permis d'exploiter nos spectres plus facilement. Ce travail a d'ailleurs été réalisé en collaboration avec Monsieur N. PHAMBU lors de sa dernière année de thèse au LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 Université Henri Poincaré de Nancy I) au sein de l'équipe 'Spectrochimie des Interfaces'.

2) Spectroscopie Raman

a : Principe

On suppose habituellement dans les lois de l'absorption que la lumière non transmise doit être absorbée. En réalité il y a toujours diffusion, mais l'effet reste très faible s'il n'intervient qu'au niveau de la molécule (l'effet est en ν^4 ou en ν^2). Cette diffusion moléculaire, ou diffusion Rayleigh, se produit sans variation de longueur d'onde. La diffusion peut aussi se produire avec variation de longueur d'onde, on l'appelle alors diffusion Raman, ou diffusion inélastique. Ces diffusions résultent d'interactions entre le rayonnement et la matière avec formation, au niveau de la molécule, d'un moment dipolaire proportionnel au champ électrique inducteur. La constante de proportionnalité est appelée polarisabilité de la molécule. En diffusion Rayleigh, l'énergie de la molécule reste constante et il n'y a pas de différence de longueur d'onde entre les radiations excitatrice et diffusée. Pour l'effet Raman, au contraire, la molécule ne revient pas à son état énergétique initial et cette variation d'énergie se traduit par l'émission d'une radiation de longueur d'onde différente et

caractéristique. La Figure I-4 met en évidence les transitions énergétiques mises en jeu au cours de ces différents phénomènes. Le phénomène de diffusion Raman est 10^6 à 10^7 fois moins intense que la diffusion Rayleigh.

Les fréquences des transitions Raman correspondent aux mêmes vibrations moléculaires que celles des bandes d'absorption infrarouge. On peut alors s'attendre à une très grande similitude des spectres infrarouge et Raman. Les deux processus ont toutefois des règles de sélection et des rapports d'intensité différents, de sorte que chacun d'eux possède des raies spécifiques et un certain nombre de raies en commun. D'après les règles de sélection des transitions Raman, une vibration, pour être active doit s'accompagner d'une variation du moment dipolaire induit. L'intensité est proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité (laquelle n'est pas un scalaire, mais un tenseur).

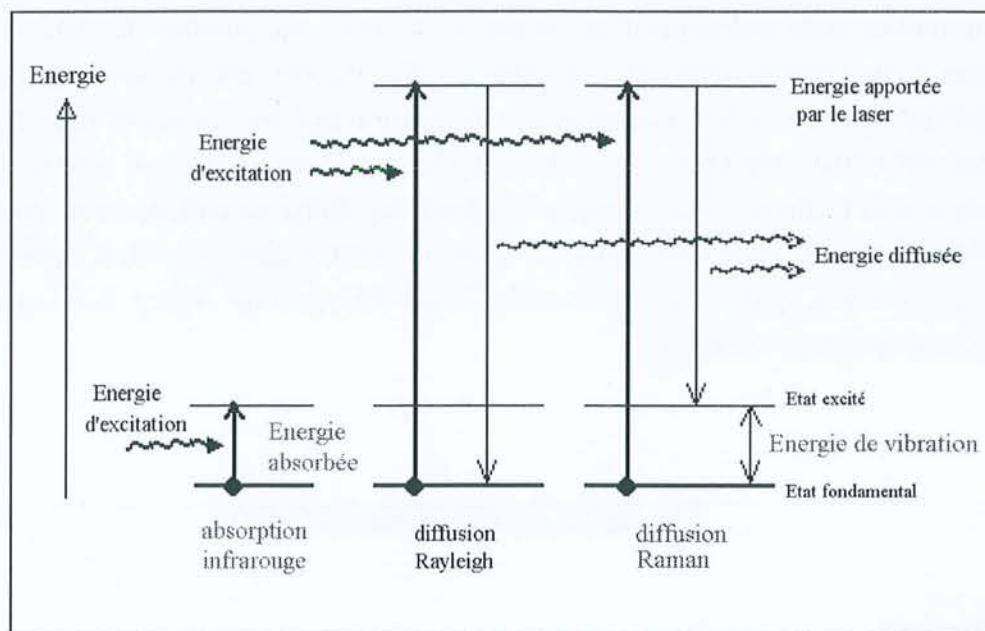


Figure I-4. Processus d'interactions entre rayonnement électromagnétique et molécules.

b : Matériel

La source utilisée est un laser Argon Spectra Physics Stabilite 2017 fournissant des faisceaux cohérents, polarisés et monochromatiques à 488 et 514,5 nm notamment. Le spectromètre est de type multicanal dispersif T 64000 de Jobin-Yvon. Il se compose de deux compartiments échantillons (pour nos solides nous utiliserons le compartiment sous microscope), d'un étage dispersif et d'un détecteur CCD (Charged Coupled Device). Nos échantillons sont placés sous l'objectif du microscope confocal. Nous utilisons un objectif x50 longue frontale permettant le contrôle de la polarisation du champ électrique. Le faisceau incident, après réflexion sur une séparatrice (25% réfléchi) est focalisé sur l'échantillon par

l'objectif, puis le signal diffusé, recueilli à 180° est transmis à travers la même séparatrice (75% transmis) vers le système dispersif. Ce montage, avec un point unique de focalisation, rend l'observation des solides extrêmement aisée et performante.

Le système dispersif est constitué d'un ensemble de trois réseaux modulables. Le mode choisi, dit triple soustractif (dispersion du premier réseau sur le deuxième afin d'éliminer la diffusion Rayleigh, puis refocalisation sur le troisième) donne une résolution d'environ 3 cm^{-1} . Le domaine spectral analysé s'étend de 200 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} . Les spectres sont calibrés (en nombre d'onde) par l'enregistrement de la raie d'émission du mercure des néons de la salle dont la fréquence est connue avec précision. Cet étalonnage est nécessaire du fait des faibles variations de température de la salle.

c : Préparation des échantillons

La mise en place de cette technique ne demande pas de préparation particulière. Les échantillons sous forme de poudre sont simplement placés sous l'objectif du microscope, puis la lumière laser est focalisée à l'endroit voulu. Le microscope est équipé d'une caméra facilitant la focalisation. Le travail sur monocristal se fait de la même façon. Les cristaux analysés sont ceux ayant servi à l'étude par diffraction des rayons X. Ils restent collés à l'extrémité de la tige de verre ou de silice, et sont montés sur une tête goniométrique. Une platine permettant de fixer la tête goniométrique et de tourner l'échantillon autour de l'axe de la tête, sous le microscope, a été conçue.

d : Application

Le premier intérêt de cette technique a été de pouvoir "observer" les espèces anioniques contenues dans les cristaux analysés. La spectroscopie Raman nous a également apporté des informations complémentaires concernant les structures ou simplement permis de vérifier les résultats structuraux obtenus. Le montage sous microscope nous a permis d'étudier les mêmes monocristaux préalablement analysés par diffraction des rayons X pour les déterminations structurales. Vue la forme en plaquettes des cristaux, et l'étude structurale précédente, il est aisé d'orienter optiquement les échantillons sous le microscope, puis de mesurer des rapports de dépolarisation. Le rapport de dépolarisation est défini par le rapport des intensités diffusées polarisées perpendiculairement et parallèlement à une face définie du cristal. Il permet d'avoir des informations d'ordre structural liées à la symétrie des vibrations moléculaires. La polarisation du faisceau est directement réglée à la sortie du laser. Ces mesures sont complétées en intercalant un polariseur (ou analyseur) sur le trajet du faisceau diffusé. Les composantes parallèle et perpendiculaire du signal sont ainsi séparées.

Cette méthode a été fructueuse pour le contrôle de la nature des anions présents dans nos composés, pour la symétrie de ces anions, puis pour localiser les liaisons hydrogène que l'on ne parvenait pas à identifier par la diffraction des rayons X (notamment dans le cas de structures désordonnées).

III /LES TECHNIQUES MICROSCOPIQUES

La microscopie électronique a été utilisée lors des deux études présentées dans ce mémoire, afin d'observer l'état de cristallisation des poudres (analyse morphologique) et pour déterminer la composition chimique des différentes phases synthétisées (analyse élémentaire). Une étude intéressante a également été réalisée par microscope optique à lumière transmise et polarisée sur la transition structurale autour de 30°C observée dans le Sel de Friedel $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

1) Microscope électronique par transmission (MET)

a : Matériel

Ces analyses ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Electronique par Transmission de l'Université Henri Poincaré de Nancy I. Le MET, de type PHILLIPS CM 20, utilise une tension de 200 KeV pour un pouvoir séparateur de 0,3 nm et permet d'obtenir une image sur écran fluorescent ou sur négatif. Il est également possible, par un réglage approprié des lentilles qui suivent l'objectif, de mettre en position de diffraction un objet cristallisé selon un axe de zone déterminé. Comme pour le microscope électronique à balayage (MEB), on trouve un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) utile pour l'analyse élémentaire. Le MET est également couplé à un spectromètre de pertes d'énergies électroniques positionné perpendiculairement au faisceau (PEELS pour Electron Energy Losses Spectrometer positionné perpendiculairement). Ces pertes d'énergie du faisceau d'électrons incident sont dues à l'excitation des électrons des couches internes ou de valence des atomes constituant l'échantillon. Cette analyse spectroscopique est fonction de la nature de l'élément et de son degré d'oxydation et/ou de son état de valence. De plus, elle est quantitative puisque la perte d'énergie est proportionnelle au nombre d'atomes rencontrés par le faisceau d'électrons.

L'ensemble de ces analyses ont été réalisées par Monsieur Jaâfar GHANBAJA.

b : Préparation des échantillons

Nous avons utilisé la microscopie électronique par transmission principalement pour deux types d'analyses qui ont nécessité des préparations différentes.

➤ **dosage des carbonates** : le carbone est un élément trop léger pour être dosé de façon quantitative par EDS. L'analyse PEELS est en revanche tout à fait capable de doser les carbonates (en fait on dose uniquement les atomes de carbone). La préparation consiste à broyer l'échantillon dans l'alcool absolu afin d'avoir des particules solides suffisamment

fines pour être traversées par le faisceau électronique. Cette préparation est dispersée par ultrasons et quelques gouttes de la suspension sont déposées sur une grille conductrice en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe et perforé. Cette grille est finalement placée sur le porte échantillon du MET et introduite dans l'appareil. Les cristaux situés au niveau des trous du film de carbone amorphe pourront être analysés par PEELS.

a imagerie haute résolution : les aluminates calciques hydratés ont une structure en feuillets. Les cristaux se présentent sous la forme de fines plaquettes se posant naturellement sur les faces prédominantes parallèles aux feuillets. Pour obtenir des images de haute résolution mettant en évidence l'empilement des feuillets il faut observer les cristaux 'sur la tranche' de façon à ce que le faisceau d'électrons arrive parallèlement aux feuillets, c'est à dire à 90° de leur orientation préférentielle. Dans ce but, les échantillons ont été préparés par coupes ultramicrotomiques. La poudre est mélangée à une résine epoxy polymérisée à 60°C pendant 24 heures dans un moule conique permettant d'obtenir une inclusion prétaillée en forme de pyramide, où il n'y a plus d'orientation préférentielle. La coupe va alors être réalisée sur cette inclusion, installée dans l'ultramicrotome, à l'aide de couteaux en diamant. Les copeaux sont recueillis et déposés sur le même type de grille détaillée ci-dessus.

Les coupes ultramicrotomiques ont été réalisées par Madame Geneviève VILLEMIN, Ingénieur CNRS au CPB (Centre de Pédologie Biologique) à Vandoeuvre.

2) Microscope électronique à balayage (MEB)

a : Matériel

Ces analyses ont été effectuées au Service Commun de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy I. Le MEB, de type HITACHI S 2500, permet l'imagerie par électrons secondaires (contraste topographique de l'échantillon) et par électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometer) de type KEVEX 4850-S permettant une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments de l'échantillon par l'énergie des photons X provenant de la désexcitation des atomes après impact du faisceau électronique incident. Le pouvoir séparateur est de l'ordre du micron pour l'analyse EDS.

L'ensemble de ces analyses ont été réalisées par Monsieur Alain KOHLER.

b : Préparation des échantillons

Les préparations avant analyse sont peu contraignantes pour l'observation des poudres. Nous avons pratiqué deux types de préparation : soit l'échantillon (poudres ou cristaux) est

directement déposé de façon compacte sur un ruban de carbone vitreux double face préalablement collé sur un support, soit la poudre est dispersée par ultrasons dans l'alcool absolu et quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur un support métallique avant étuvage à 60°C pour évaporer l'alcool.

Dans tous les cas, une métallisation de l'échantillon est nécessaire pour assurer une bonne conduction électronique.

3) Microscope optique en lumière polarisée

a : Appareil

Le microscope optique utilisé est de type Leitz Orthoplan-Pol avec un objectif Leitz 10x / 0,30 (grossissement / ouverture numérique) et un oculaire 10x. Ce microscope optique consiste en un polariseur situé à la sortie de la source de lumière blanche, d'un microscope à lumière transmise et d'un analyseur (un second polariseur) entre l'échantillon et l'oculaire. Il est possible d'équiper ce microscope soit d'un système pour la photographie, Wild Photoautomat MPS 55, qui se fixe sur le tube d'oculaire avec l'oculaire 10x, soit d'un système de caméra vidéo couleur CCD, Sony DXC-102P, qui se fixe sur le tube d'oculaire en enlevant ce dernier. L'enregistreur vidéo est un système Vidéo 8 de Sony, EVO-720P.

Le principe de l'optique cristalline est d'étudier les interactions entre la lumière et un cristal. Lequel est alors représenté par son ellipsoïde des indices, qui est directement lié à la symétrie cristallographique du cristal.

b : Utilisation

L'observation en lumière polarisée nous a particulièrement servi à mettre en évidence une transition structurale du premier ordre sur une de nos phases parmi les aluminates calciques hydratés. Cette transition se produit à une température voisine de 30°C. La visualisation du passage de la structure basse température monoclinique à la structure haute température rhomboédrique est remarquable. En effet, on passe d'un milieu anisotrope biréfringent à un milieu isotrope (dans l'axe d'observation).

Ce travail a été possible grâce à la collaboration de Messieurs Frank KUBEL, Olivier CROTTAZ et Jean-Pierre RIVERA du Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de l'Université de Genève.

IV / LES TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES

1) Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (AED) est couramment désignée par DSC (pour Differential Scanning Calorimetry). C'est une technique bien adaptée pour déceler et quantifier (lorsque les données thermodynamiques sont disponibles) les réactions de déshydratation et de décarbonatation qui nous intéressent.

Les analyses ont été menées avec un système de mesure et d'évaluation thermoanalytique TC 11 équipé d'un module DSC 30 provenant tout deux de chez METTLER-TOLEDO. Le compartiment échantillon du module DSC peut être refroidi par un circuit d'azote liquide. L'appareil a préalablement été étalonné à l'aide de produits connus. La montée en température, généralement 10°C/min., est effectuée de -100°C à +600°C sous courant d'argon. L'échantillon en poudre, pesant de 10 à 20 mg, est placé dans un creuset ouvert en aluminium. Le principe est de mesurer la différence d'énergie entre le creuset échantillon et un creuset de référence inerte en fonction de la température. Les deux creusets sont chauffés simultanément de façon à ce qu'ils soient constamment et exactement à la même température. C'est la différence de puissance apportée par effet Joule entre les deux creusets qui est alors mesurée. C'est le principe de compensation de puissance, qui nous permet alors de connaître la quantité d'énergie (exothermique ou endothermique) dégagée par une réaction indépendamment de l'énergie nécessaire pour atteindre la température de réaction.

2) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance, dont le schéma est illustré en Figure I-5, permet de suivre la variation de masse en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Les réactions de déshydratation, ou de décarbonatation par exemple, se produisant à des températures caractéristiques des produits analysés, se traduisent par des pertes de masses qui peuvent être exploitées de manière quantitative.

Les échantillons sont chauffés, sous flux gazeux descendant (contre-courant du flux thermique) d'azote desséché par P₂O₅, à l'aide d'un four à autorégulation CHENEVARD-JOUMIER de type T5TH. La montée en température est réalisée à vitesse constante (3°C/min. ou 0,4°C/min. selon les cas), de la température ambiante à 800°C ou 950°C. Le creuset en or

contenant l'échantillon d'environ 90 mg est suspendu à une balance électronique UGINE EYRAUD à suiveur de spot.

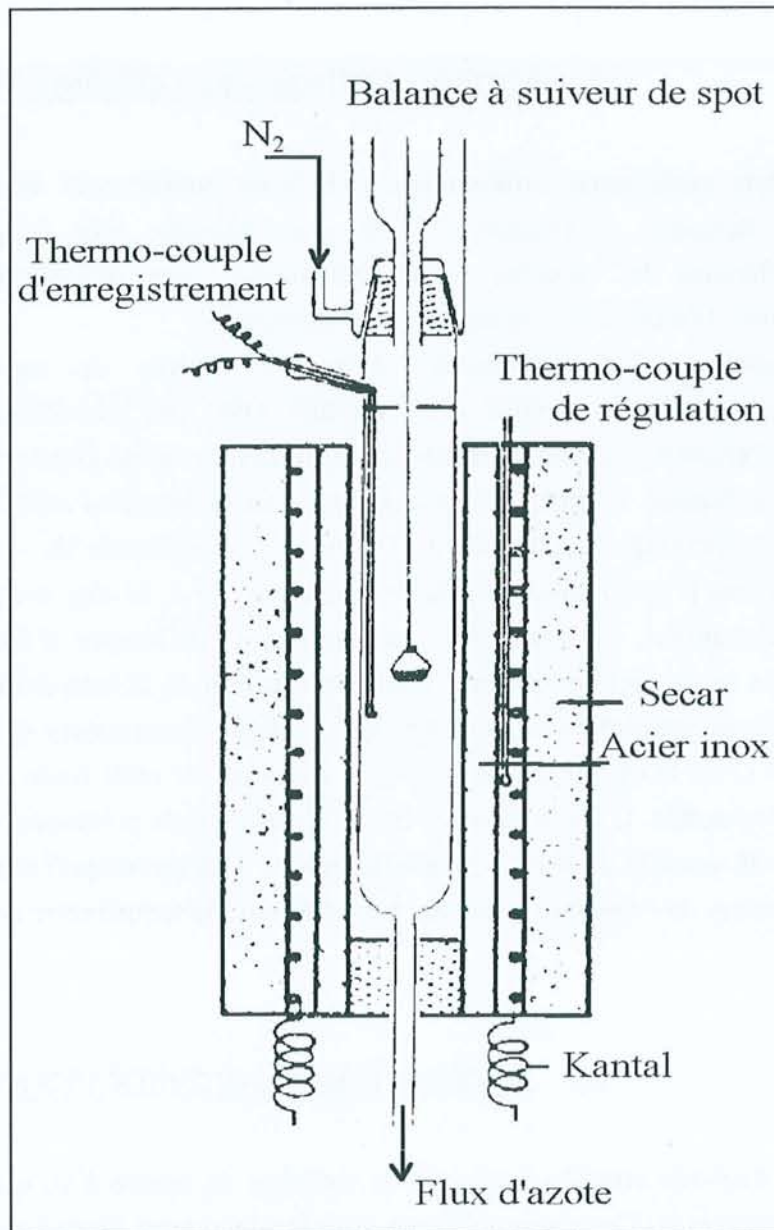


Figure 9-5. Montage expérimental de la thermobalance.

V / CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES POUDRES

1) Pycnométrie

La pycnométrie est une technique permettant de mesurer la masse volumique d'une substance. On utilise un pycnomètre en verre de 2 cm³ et comme liquide de référence la décaline à 30°C (composé organique : déca-hydronaphtalène) dont la densité est parfaitement connue.

La mesure s'effectue en deux temps :

- ✦ **Etalonnage du pycnomètre** : Cette opération a pour but de déterminer le volume exact du pycnomètre. L'opération s'effectue sous un vide de 10⁻² Torr afin de dégazer l'air dissous dans la décaline sans pour autant évaporer cette dernière. On place le pycnomètre rempli à 30°C, et sa masse totale nous permet de mesurer son volume.
- ✦ **Mesure** : La poudre pesée avec précision est introduite dans le pycnomètre. Elle est dégazée sous une pression de 10⁻⁵ Torr afin d'optimiser sa mouillabilité. Le pycnomètre est ensuite rempli de décaline, de nouveau sous une pression de 10⁻² Torr. La masse de l'ensemble [pycnomètre plus poudre plus décaline] est mesurée à une température de 30°C. Ainsi, la masse volumique de la poudre peut être déduite comme suit :

$$\rho_p = \rho_d^{30^\circ\text{C}} \frac{m_d^{30^\circ\text{C}} - m_0}{(m_d^{30^\circ\text{C}} - m_0) - (m_{pd}^{30^\circ\text{C}} - m_p)}$$

avec ρ_p : masse volumique de la poudre,

$\rho_d^{30^\circ\text{C}}$: masse volumique de la décaline à 30°C (0,8791 g/cm³),

$m_d^{30^\circ\text{C}}$: masse de l'ensemble [pycnomètre plus décaline] à 30°C,

m_0 : masse du pycnomètre vide,

$m_{pd}^{30^\circ\text{C}}$: masse de l'ensemble [pycnomètre plus poudre plus décaline] à 30°C,

m_p : masse de l'ensemble [pycnomètre plus poudre].

2) Granulométrie

Les mesures de distribution granulométrique sont réalisées avec un granulomètre MALVERN Mastersizer qui utilise la diffraction laser et permet une analyse de taille de grains entre 0,1 µm et 600 µm. La méthode repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui intervient quand le diamètre des particules est supérieur à 5 fois la longueur

d'onde du faisceau incident. La distribution granulométrique est calculée en supposant des grains de géométrie sphérique et parfaitement lisses.

Le faisceau laser incident de faible intensité (2 mW) et de longueur d'onde 633 nm traverse la suspension à analyser. Cette suspension est obtenue par dispersion de la poudre dans de l'eau distillée par simple agitation magnétique.

Ces manipulations ont été réalisées par Emmanuel SAUZEAT pendant ses travaux de thèse au LEM (Laboratoire Environnement et Minéralogie) à Vandoeuvre.

3) Surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) d'adsorption du krypton. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareillage classique de volumétrie. La surface spécifique d'une poudre comprend la surface géométrique externe ainsi que la surface interne développée par le solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse. C'est un indicateur de la finesse d'un matériau.

La poudre pesée est dégazée à température ambiante (dans notre cas) jusqu'à une pression résiduelle de 10^{-5} Torr. Puis elle subit une isotherme d'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide. Celle-ci représente le volume de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression de vapeur relative P/P_0 (P est la pression de vapeur d'équilibre et P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat). La quantité adsorbée, à P/P_0 donné dans la région des faibles pressions relatives, est proportionnelle à l'étendue de la surface exposée. L'analyse de cette région à partir de la théorie BET [BRU38] conduit à la détermination de la surface spécifique de la poudre.

Ces manipulations ont été réalisées par Arnaud LABROSSE pendant ses travaux de thèse au LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement) UMR 7564, Université Henri Poincaré de Nancy I.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALT94** Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. et Polidori G., Programme Sir92, "*J. Appl. Cryst.*", (1994).
- BLE87** Blessing R.H., Programme DREAR, "*Crystallogr. Rev.*", 1, 3, (1987).
- BLE95** Blessing R.H., Programme SORTAV, "*Acta Cryst.*", A51, 33, (1995).
- BOU97** Boudias C. et Monceau D., Programme CaRIne Crystallography version 3.1, Senlis, France, (1997).
- BRU38** Brunauer S., Emmet P.H. et Teller E., "*J. Am. Chem. Soc.*", 60, 309, (1938).
- CAD89** Enraf-Nonius-Delft, CAD-4 Software, Version 5.0, The Netherlands, (1989).
- CAU88** Caussin P., Nusinovici J. et Beard D.W., "*Adv. X-ray Analy.*", 31, 423, (1988).
- DOW95** Dowty E., Programme CpAtoms pour Windows, version 3.2, (1995).
- EVA92** Evain M., Programme Ufit - Version 1.3, Institut des matériaux de Nantes, Nantes, France, (1992).
- INE89** INEL instrumentation électronique, DIFFRACTINEL, Version 05/89, Les Ulis.
- JOH80** Johansson K.E., Palm T. et Werner P.E., "*J. Phys. E : Sci. Instrum.*", 13, 1289, (1980).
- LHO60** Lhopittallier P., '*Les aluminates de calcium et les ciments alumineux*', 4^{ème} Internat. Symposium de la chimie des ciments, Washington (1960).
- MAL73** Malmros G. et Werner P.E., "*Acta Chem. Scand.*", 27, 493, (1973).
- PHA96** Phambu N., "*Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium.*" Thèse Nancy I, 1996.
- ROD93** Rodriguez-Carvajal J., Programme FullProf, "*Physica B*", 192, 55, (1993).
- ROD98** Rodriguez-Carvajal J. (I.L.L.), Programme FullProf pour Windows, version 0.2, (1998).
- SHE93** Sheldrick G.M., Programme ShelX93 version MSDOS 16 Bits, Université de Gottingen, Allemagne, (1993).
- SHE97** Sheldrick G.M., Programme ShelXL93 version MSDOS 32 Bits, Université de Gottingen, Allemagne, (1997).
- YVO77** Yvon K., Jeitschko W. et Parthe E., Programme Lazy Pulverix, "*J. Appl. Cryst.*", 10, 73, (1977).

DEUXIEME PARTIE

*ETUDE DE LA PRECIPITATION D'UN
HYDROXYDE D'ALUMINIUM CRISTALLISE*

LA BAYERITE

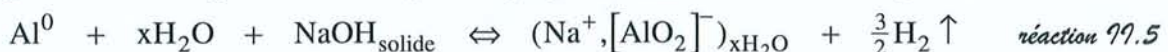
INTRODUCTION

Comme je l'ai mentionné précédemment les résultats présentés dans cette deuxième partie proviennent de l'axe de recherche intitulé "*Caractérisation, traitements physico-chimique et mise au point de procédés de valorisation d'oxydes et hydroxydes métalliques résiduels*". L'intérêt de cette étude a été de pouvoir concilier recherche appliquée et recherche fondamentale. En effet, le but initial atteint (recycler et valoriser les bains de satinages usés dans l'industrie de l'aluminium) nous a permis d'aboutir à une alumine hydratée pure d'un point de vue chimique et structurale : la BAYERITE. Nous avons ainsi pu étudier l'effet de la composition de la solution initiale d'aluminate de sodium sur les caractéristiques physico-chimiques de cet hydroxyde d'aluminium. Le comportement thermique de la bayerite a ensuite été détaillé. Et finalement, une étude de la cinétique de précipitation nous a conduit à proposer un chemin réactionnel permettant d'expliquer le passage de l'aluminate tétraédrique en solution à l'aluminate octaédrique dans le précipité [REN97].

Le satinage de l'aluminium est une étape de préparation de surface avant l'anodisation qui est l'étape principale dans l'industrie du traitement de surface de l'aluminium. Le but du satinage est une dissolution de surface capable de procurer un aspect défini et homogène de matité plus ou moins prononcée. C'est une méthode chimique qui nécessite des solutions alcalines sursaturées en aluminates dans lesquelles on immerge les pièces d'aluminium à traiter. Ces bains sont constitués par la dissolution d'aluminium métallique dans un mélange d'eau et de soude caustique, cela en présence d'additifs spéciaux permettant de stabiliser la sursaturation en aluminate. Mis à part ces additifs, les bains de satinage sont donc des solutions hyper concentrées en aluminates de sodium solvatés.



soit globalement l'équilibre suivant pour la préparation des bains de satinage :



La structure de l'anion aluminate dans une telle solution est discutable. Il peut s'agir de la forme tétraédrique $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ qui est généralement considérée comme la seule espèce

d'aluminate existant en solution alcaline. Mais dans ces conditions d'alcalinité et de concentration en aluminate aussi élevées l'espèce linéaire controversée $[\text{AlO}_2]^-$ peut également être prise en compte [DIB64, CAR66, HEM67, GLA69, MOO70].

C'est la nature chimique de ces bains qui nous a amené à imaginer un recyclage par électrolyse à membrane catio-sélective. Une paroi perméable aux cations Na^+ et imperméable aux anions aluminates placée dans une différence de potentiel pourrait nous permettre de récupérer deux solutions purifiées (une solution de soude et une solution d'alumine) à partir de ces bains de satinage usés. Des essais à partir de bains de satinage réels ont montré l'efficacité du procédé envisagé. Puis une étude à partir de solutions synthétiques d'aluminate de sodium a conduit à la précipitation d'une alumine hydratée parfaitement cristallisée, la bayerite.

Finalement, cette première partie nous apporte un produit intéressant quant aux synthèses des aluminates calciques hydratés étudiés dans la troisième partie de ce mémoire. Effectivement la bayerite est l'hydroxyde d'aluminium le plus réactif des formes cristallisées car le plus soluble et le moins stable thermodynamiquement [RAU63a - RAU63d, DEL74a, HEM90].

CHAPITRE UN : GENERALITES

I / NOMENCLATURE ET STRUCTURES DES "ALUMINES HYDRATEES"

1) Les hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$, existent sous trois formes cristallisées. La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle OH^- en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers (Figure II-1).

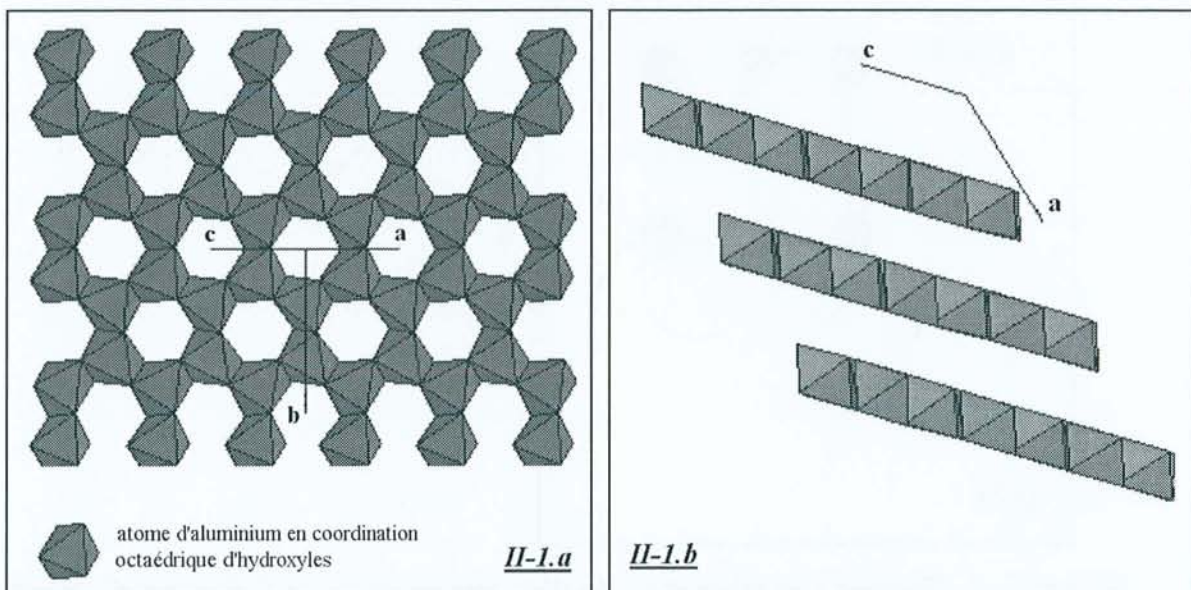


Figure II-1. Représentation de la structure de la bayerite dans le groupe spatial standard $P2_1/c$
 II-1.a : projection parallèle à l'axe $[101]$.
 II-1.b : projection parallèle à l'axe $[010]$.

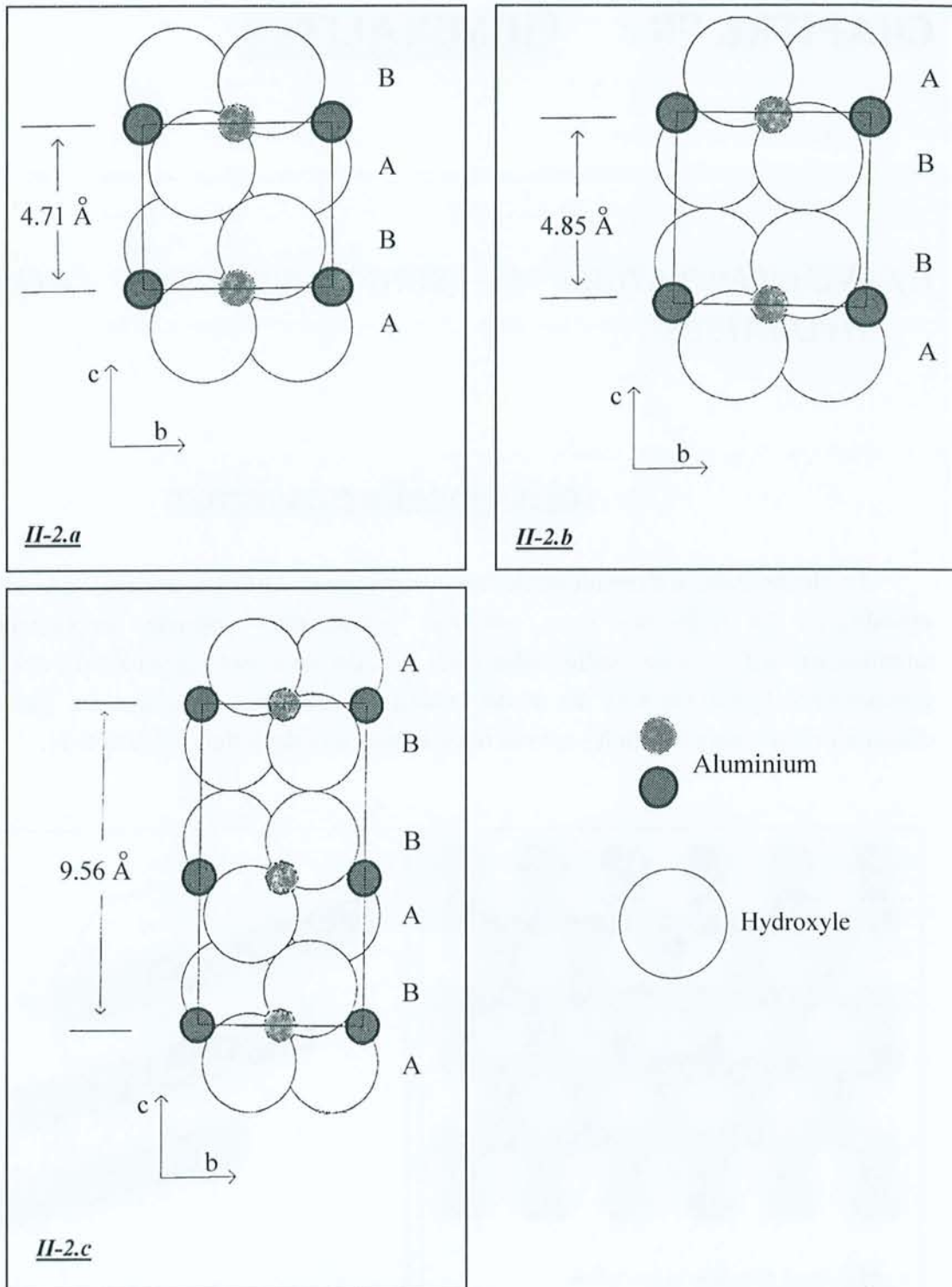


Figure 11-2. Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes d'aluminium

11-2.a : cas de la bayerite,

11-2.b : cas de la gibbsite,

11-2.c : cas de la nordstrandite.

Cette succession de trois plans (hydroxyle - aluminium - hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés, dont la formulation chimique peut être réduite à $\text{Al}(\text{OH})_3$. La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante. La gibbsite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxydes est de type ABBAABBA... La bayerite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxydes est de type ABABAB... De ce fait, les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion entre les feuillets pour ces deux structures sont différentes [GIE76]. Et finalement la nordstrandite, dont la structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxydes décrite par ABBABAAB... (la Figure II-2 présente les trois types d'empilement). La nomenclature de ces composés est résumée dans le Tableau II-1 et les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le Tableau II-2.

Le terme alumino-gel est couramment employé pour des composés de composition chimique voisine de ces hydroxydes d'aluminium, pouvant présenter un léger excès en eau et totalement amorphes.

Gibbsite et bayerite présentent des habitus différents. Les cristaux de gibbsite ont la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins épaisses. En revanche, les cristaux de bayerite apparaissent généralement sous la forme de pyramides à base triangulaire allongées dans la direction perpendiculaire aux plans de base (Figure II-3).

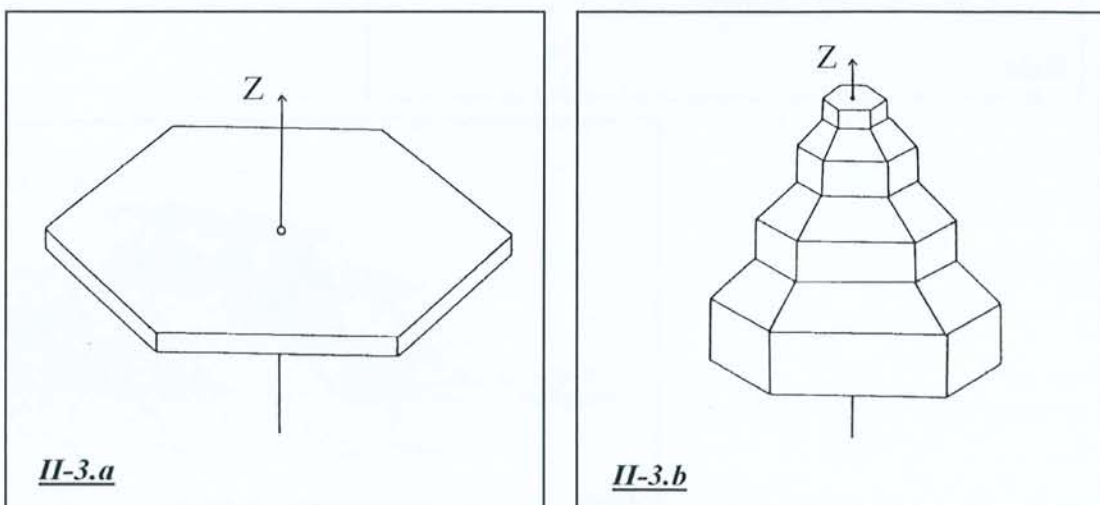


Figure II-3. Habitats des hydroxydes d'aluminium

II-3.a : cristal de gibbsite.

II-3.b : cristal de bayerite.

2) Les oxyhydroxydes d'aluminium

Les oxyhydroxydes d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$ existent sous deux formes différentes : la boehmite et le diaspore. La structure de ces composés est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique (dont trois coordinaants sont des groupements hydroxyle et les trois autres coordinaants sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium) disposés en double chaînes droites. Ces deux polymorphes se différencient par un arrangement différent de ces doubles chaînes (Figure II-4). Il faut ajouter un oxyhydroxyde de cristallinité très médiocre généralement nommé pseudo-boehmite. Ce composé non stœchiométrique en eau présente un diffractogramme sur poudre se rapprochant de celui de la boehmite. On y retrouve les pics de diffraction les plus intenses de la boehmite extrêmement diffus [BAK74].

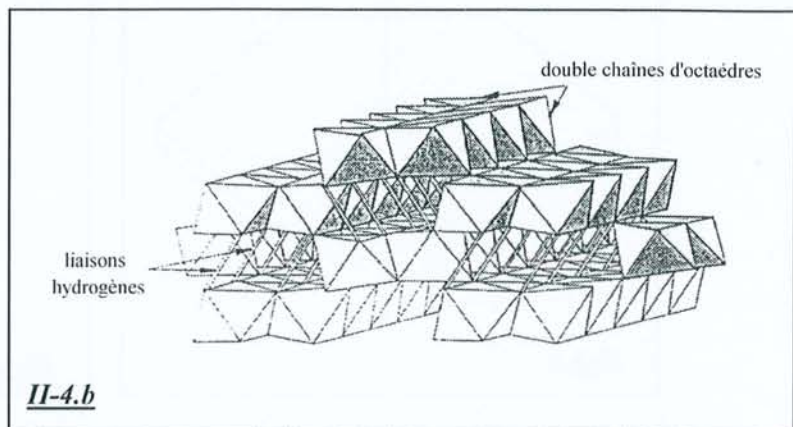
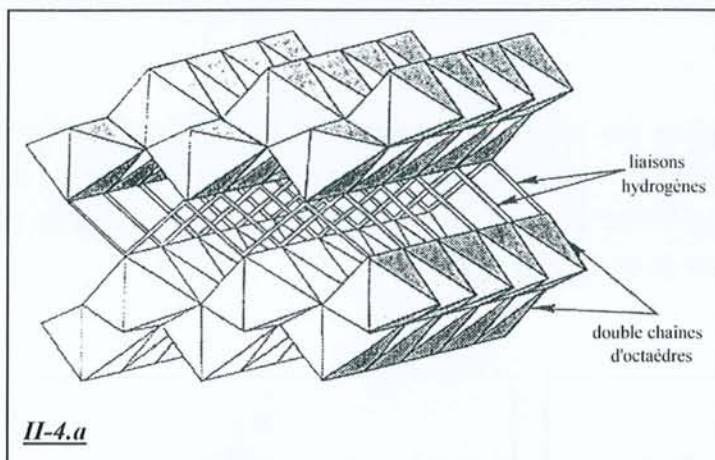


Figure 99-4 : Structure en double chaîne des oxyhydroxydes d'aluminium

99-4.a : représentation de la boehmite.

99-4.b : représentation du diaspore.

Il existe pour ces hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium cristallisés au moins deux nomenclatures différentes [TER58, HSU89]. Ces deux nomenclatures, présentées dans le Tableau II-1, sont contradictoires et prètent souvent à confusion.

Tableau II-1
Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium

Composition	Notation américaine [STU50]	Notation européenne [WEI32]	Désignation minéralogique
Al(OH) ₃ ou Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	α-trihydrates β-trihydrate γ-trihydrate	γ-trihydrate α-trihydrate ?	Gibbsite (ou Hydrargillite) Bayerite Nordstrandite
AlO(OH) ou Al ₂ O ₃ .H ₂ O	α-monohydrate β-monohydrate	γ-monohydrate α-monohydrate	Boehmite Diaspore

Les termes alumine trihydratées (notée Al₂O₃.3H₂O) et alumine monohydratée (notée Al₂O₃.H₂O) ne correspondent pas à la réalité structurale de ces composés. En effet, les études faites depuis longtemps et utilisant différentes techniques (diffraction des rayons X [MEG34], résonance magnétique nucléaire du proton [GLE59] ou spectroscopie infrarouge [ELD73]) ont montré que la totalité de "l'eau" est présente sous forme de radicaux OH⁻, et non sous forme d'eau libre. Il convient donc pour la suite de cette partie d'utiliser les désignations minéralogiques, et de noter Al(OH)₃ les hydroxydes d'aluminium et AlO(OH) les oxyhydroxydes d'aluminium. Seul le composé pseudo-boehmite peut être considéré comme une alumine hydratée du fait de sa non stoechiométrie qui provient d'un léger excès d'eau qui se trouve effectivement sous forme d'eau libre entre les doubles chaînes d'octaèdres. Sa formulation serait alors AlO(OH).xH₂O (avec x très inférieur à 1).

Les caractéristiques cristallographiques des oxyhydroxydes d'aluminium sont détaillées dans le Tableau II-2. Les densités indiquées proviennent de l'ouvrage "The Environmental Chemistry of Aluminium" [SPO89].

Tableau 99-2

Caractéristiques cristallographiques des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium

Désignation minéralogique	Système et groupe cristallin	Paramètres de maille (Å, deg.)	Référence	Densité (g/cm ³) [SPO89]
Gibbsite	Monoclinique P2 ₁ /n Z = 8	a = 8,684 b = 5,078 c = 9,736 β = 94,54	[SAA74] diffraction des rayons X sur monocristal	2,42
Bayerite	Monoclinique P2 ₁ /n Z = 8	a = 5,060 b = 8,672 c = 9,425 β = 90,30	[ZIG78] diffraction des neutrons sur poudre deutérée	2,53
Nordstrandite	Triclinique P-1 Z = 8	a = 8,752 b = 5,069 c = 10,244 α = 109,3 β = 97,7 γ = 88,3	[SAA68]	2,44
Boehmite	Orthorhombique Cmcm Z = 4	a = 2,868 b = 12,2336 c = 3,6923	[COR85] diffraction des neutrons sur poudre deutérée	3,01
Diaspore	Orthorhombique Pbnm Z = 4	a = 4,401 b = 9,425 c = 2,845	[HIL79]	3,44

3) Les alumines de transition

Il existe enfin des alumines contenant de l'eau en très faible quantité (de l'ordre du pourcent en poids) et de cristallinité peu marquée. Il s'agit des alumines de transition. Elles proviennent de la déshydratation des précédents hydroxydes ou oxyhydroxydes pour des températures inférieures à 1200°C. Ces composés peuvent donc être notés Al₂O₃.xH₂O, avec x très inférieur à 1. Au delà de 1200°C on obtient le corindon, forme cristallisée de Al₂O₃ et totalement anhydre.

II / ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA PRECIPITATION DE LA BAYERITE

1) La séquence d'évolution des hydroxydes d'aluminium en solution basique

Plusieurs procédés permettant la synthèse de la bayerite sont cités dans la littérature. Mais, bien qu'il apparaisse relativement simple d'aboutir à la précipitation de cet hydroxyde d'aluminium, il est clairement indiqué qu'il est difficile d'obtenir un produit pur au sens structural. Cette difficulté provient de la séquence d'évolution des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium dans les solutions alcalines qui est la suivante [TER58, PAP58, DEL74a, VAN84a] :



La première phase qui apparaît est la moins stable thermodynamiquement. Ce premier produit va ensuite évoluer en des phases de plus en plus stables et de plus en plus cristallisées [VAN84a, VAN84b]. La co-précipitation de gibbsite, nordstrandite, pseudo-boehmite, boehmite et/ou alumino-gel est donc très fréquente. La précipitation d'une bayerite pure chimiquement et structurellement sous-entend donc que l'on évite la formation d'Al(OH)₃ amorphe (stade initial de la précipitation à partir d'une solution alcaline d'aluminate), puis l'évolution en gibbsite (stade final de la précipitation d'hydroxyde d'aluminium en solution basique).

2) Les procédés cités dans la littérature

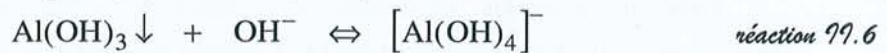
Les différentes méthodes de synthèse aboutissant à un précipité de bayerite décrites dans la littérature sont les suivantes:

- ✎ précipitation directe de l'hydroxyde d'aluminium par ajout d'un acide dans une solution aqueuse d'aluminate alcalin [PAP58, WOJ90],
- ✎ adjonction d'une base sur une solution aqueuse de sel d'aluminium [PAP58, WOJ90, MEI93, PYZ94],
- ✎ effet du dioxyde de carbone (carbonatation) sur une solution d'aluminate de sodium [THI51, SAT69, WOJ90, PYZ94],
- ✎ vieillissement d'un alumino-gel dans l'eau [THI51, KAT94],
- ✎ réhydratation d'alumine de transition [TER58, HUA89, JAW93],
- ✎ décomposition par l'eau d'aluminium pur ou amalgamé [SCH46, HAR57].

Pour chacune de ces méthodes, des paramètres tels que le pH, la température, la concentration des réactifs, l'agitation et/ou les cinétiques de mélange doivent être strictement contrôlés pour aboutir à la forme désirée pour l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les modes de préparation de la bayerite donnant les meilleurs résultats ont tous pour point de départ une solution alcaline d'aluminate. Les observations faites sur la séquence d'évolution des précipités en milieu basique vont en sens contraire du caractère acide de ces différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium répertoriés par Phambu [PHA96] ; à savoir :

pour l'équilibre solubilisation/précipitation des hydroxydes d'aluminium



pour l'équilibre solubilisation/précipitation des oxyhydroxydes d'aluminium



Phambu donne les droites théoriques suivantes reliant l'activité de l'ion aluminate, en équilibre avec les différentes formes solides d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde d'aluminium, à l'activité des ions hydroxyle. Les valeurs numériques utilisées sont celles de Lindsey et al. [LIN89] :

équation 99.1	$\log \text{Al}(\text{OH})_4^- = 1,50 + \log \text{OH}^- $	pour l'amorphe et la pseudo-boehmite,
équation 99.2	$\log \text{Al}(\text{OH})_4^- = 0,35 + \log \text{OH}^- $	pour la bayerite,
équation 99.3	$\log \text{Al}(\text{OH})_4^- = -0,03 + \log \text{OH}^- $	pour la boehmite et la nordstrandite,
équation 99.4	$\log \text{Al}(\text{OH})_4^- = -0,12 + \log \text{OH}^- $	pour la gibbsite,
équation 99.5	$\log \text{Al}(\text{OH})_4^- = -0,24 + \log \text{OH}^- $	pour le diaspore.

Ces équilibres indiquent qu'en partant d'une solution basique, la première espèce solide à précipiter devrait être le diaspore, puis la gibbsite, la boehmite, et ainsi de suite jusqu'aux solides peu cristallisés. Le désaccord entre cette succession d'équilibres théoriques et la séquence d'évolution des hydroxydes d'aluminium en solution basique indique que l'équilibre entre précipité et ion aluminate solvaté n'est pas uniquement gouverné par son caractère acido-basique. Des considérations cinétiques doivent jouer un rôle primordial dans l'obtention de l'une ou l'autre de ces espèces solides.

D'autre part le pouvoir chélatant de la solution mère influence l'état de cristallisation du produit final [VIO80]. Cela indique bien que le type d'empilement des feuillets d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est gouverné par des paramètres plus complexes que ceux pris en compte dans les équations II-1 à II-5.

3) Les conditions favorisant la formation de bayerite

Les conditions réunies par le mode de synthèse envisagé (une électrolyse à membrane qui sera décrite au chapitre deux) correspondent à un cas favorable pour la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium sous sa forme cristallisée de bayerite. En effet, la littérature indique que les conditions suivantes sont favorables à la précipitation de bayerite :

- ✎ minimum d'impureté dans la solution de départ,
- ✎ précipitation rapide ne devant pas être perturbée par des agents chélateurs [HSU89, WOJ90],
- ✎ milieu alcalin [HSU89],
- ✎ température voisine de 50 °C [HUA89, WOJ90],
- ✎ acidification homogène de la solution de départ [HUA89, KAT94],
- ✎ rapport $\left| \text{OH}^- \right| / \left| \text{Al}(\text{OH})_4^- \right|$ inférieur à 1,75 pour une solution d'aluminate de sodium faiblement concentrée en soude ($\left| \text{OH}^- \right| \leq 0.05 \text{ M}$) laissée à elle même, et un rapport $\left| \text{OH}^- \right| / \left| \text{Al}(\text{OH})_4^- \right|$ compris entre 1,6 et 8 pour des solutions d'aluminate fortement concentrées en soude (de l'ordre de 6M) où l'on accélère la cinétique par un barbotage de CO_2 [PHA96].

De toutes ces informations recueillies dans la littérature, seules les conditions sur les concentrations initiales choisies semblent difficiles à respecter puisqu'il y a variation en fonction de la cinétique de précipitation. Etant donné que l'on va forcer la précipitation au cours de l'électrolyse, il semble préférable de partir d'une solution ayant un rapport Na/Al relativement grand. Par la nature du procédé que nous avons envisagé, tous les autres facteurs semblent réunis pour la formation de bayerite : la pureté des solutions est assurée puisque le seul élément étranger au produit final est le sodium qui est éliminé de la solution mère au fur et à mesure de l'électrolyse (en traversant la membrane catio-selective de l'anode vers la cathode) ; l'acidification de la solution alcaline se fait de façon homogène puisqu'il y a oxydation de l'eau au niveau de l'électrode dans la solution d'aluminate avec un dégagement gazeux important ; la réaction de décomposition de l'eau étant exothermique, il y a dégagement de chaleur amenant l'ensemble du dispositif à une température voisine de 50°C.

CHAPITRE DEUX : MONTAGE EXPERIMENTAL

I / LE DISPOSITIF UTILISE

1) Description sommaire

L'appareillage conçu pour notre synthèse de bayerite consiste en une électrolyse à membrane. Les solutions anodique et cathodique sont séparées par une membrane catio-sélective. La solution anodique est une solution aqueuse d'aluminate de sodium. A la cathode on introduit une solution aqueuse légèrement alcaline pour assurer une bonne conductivité de l'ensemble dès le début de l'électrolyse. Le but de cette séparation physique, mais non chimique entre les deux solutions est de permettre la conduction du montage par le passage des ions sodium Na^+ de la chambre anodique vers la chambre cathodique. De ce fait la solution d'aluminate de sodium subit une acidification (libération de proton H^+ lors de l'oxydation de H_2O à l'anode) et se débarrasse du sodium présent. Cela va donc avoir pour conséquence la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium dans une solution de plus en plus pure en aluminate. En revanche, la solution cathodique subit une basification (libération d'anions hydroxyle OH^- lors de la réduction de H_2O) avec une arrivée des cations sodium Na^+ . De ce côté de la membrane, on va donc observer une régénération de la soude.

2) Mise en place du dispositif expérimental

De chaque côté de la membrane on introduit 300 mL de solution. Deux tôles en nickel d'épaisseur 0,5 mm sont utilisées comme électrodes. Chacune de ces électrodes a une surface totale immergée de 45 cm^2 . La surface utile de la membrane est quant à elle de 30 cm^2 . La tension du courant appliqué est fixée à 12V, pour une intensité voisine de 6A. La densité de courant indiquée pour le bon fonctionnement de la membrane est de 2 KA/m^2 . La membrane utilisée est une membrane Nafion de type 901 ; il s'agit d'un composite renforcé de

copolymères carboxyliques et sulfoniques perfluorés échangeurs de cations [DUP87]. Tout ce dispositif est maintenu en position par un réacteur en Plexiglas, matériau inerte vis à vis des solutions alcalines. Ceci permet d'éviter une pollution de la solution d'aluminate par le réacteur. Afin d'avoir en permanence des solutions les plus homogènes possibles, un agitateur magnétique est placé dans chacune des deux chambres. Il existe alors deux types d'agitation : l'agitation due au barreau magnétique et une agitation créée par les dégagements gazeux très importants au cours de l'électrolyse. Ce dispositif est schématisé sur la Figure II-5.

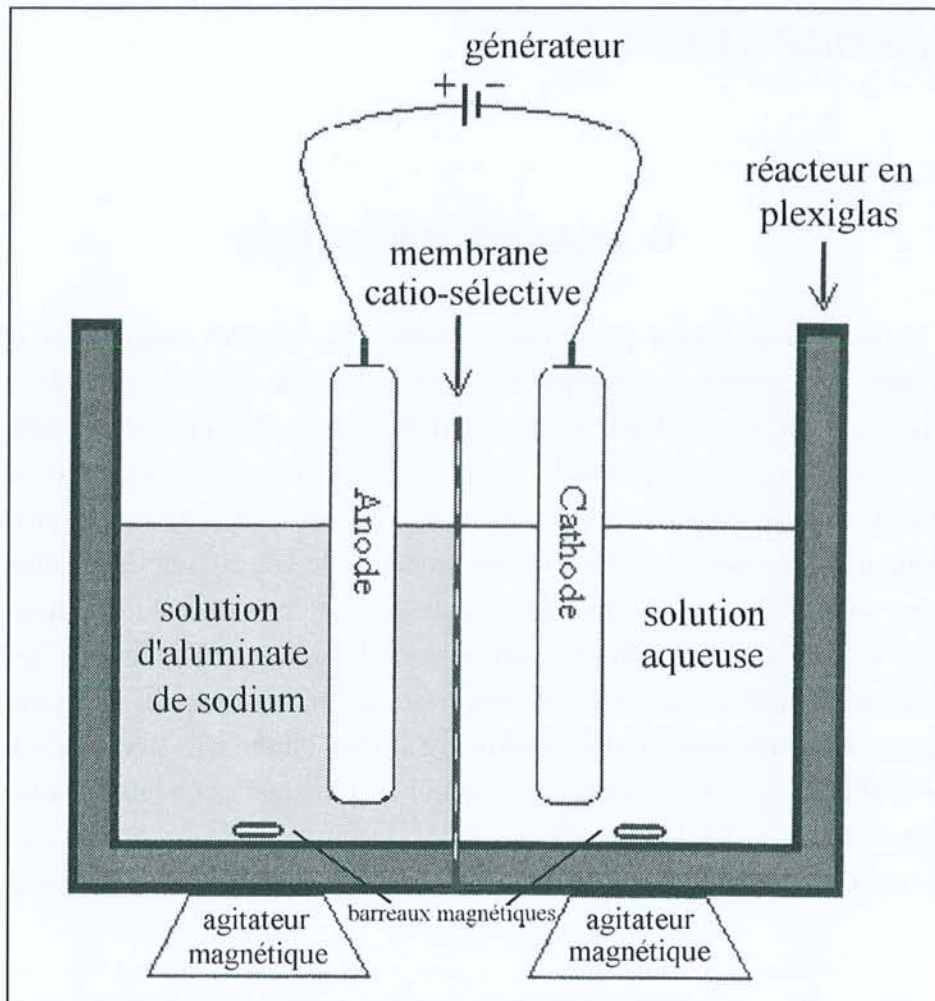


Figure II-5. Montage expérimental de l'électrolyse à membrane catio-sélective.

La membrane catio-sélective doit être constamment conservée dans une saumure à 2% en masse de soude caustique NaOH.

Les électrodes ont été choisies en nickel pour la stabilité de ce métal et pour la faible surtension qu'il engendre. Des électrodes en acier ou graphite entraînent de fortes surtensions. Et l'utilisation de platine, vu les grandes surfaces développées de ces électrodes, serait

inconsidérée d'un point de vue économique. L'utilisation de nickel à la cathode en milieu quasiment neutre ne pose pas de problème. Pour ce qui est de son utilisation à l'anode en milieu basique, les courbes potentiel-pH théoriques situent le nickel dans le domaine de corrosion. Mais il a été observé expérimentalement que le domaine de corrosion en solution est fortement restreint [DEL74b]. MacGillavry confirme que le nickel ne subit pas de corrosion en solution neutre ou alcaline [MGI50, MGI51]. Il est généralement admis que le nickel subit une corrosion très limitée en solution fortement alcaline en présence d'oxygène. La vitesse de corrosion à température ambiante pour une immersion permanente est d'environ 0,001mm/an [INT49]. Seuls les ions chlorures ont un effet extrêmement néfaste sur la passivation du nickel. La Figure II-6 présente ces domaines de stabilité, corrosion et passivation du nickel en solution, prévus par la théorie et observés expérimentalement.

La solution cathodique est simplement préparée par l'ajout de quelques perles de soude caustique NaOH dans de l'eau distillée. La préparation de la solution anodique est traitée dans la section III de ce chapitre (différents types de préparations ayant été testés).

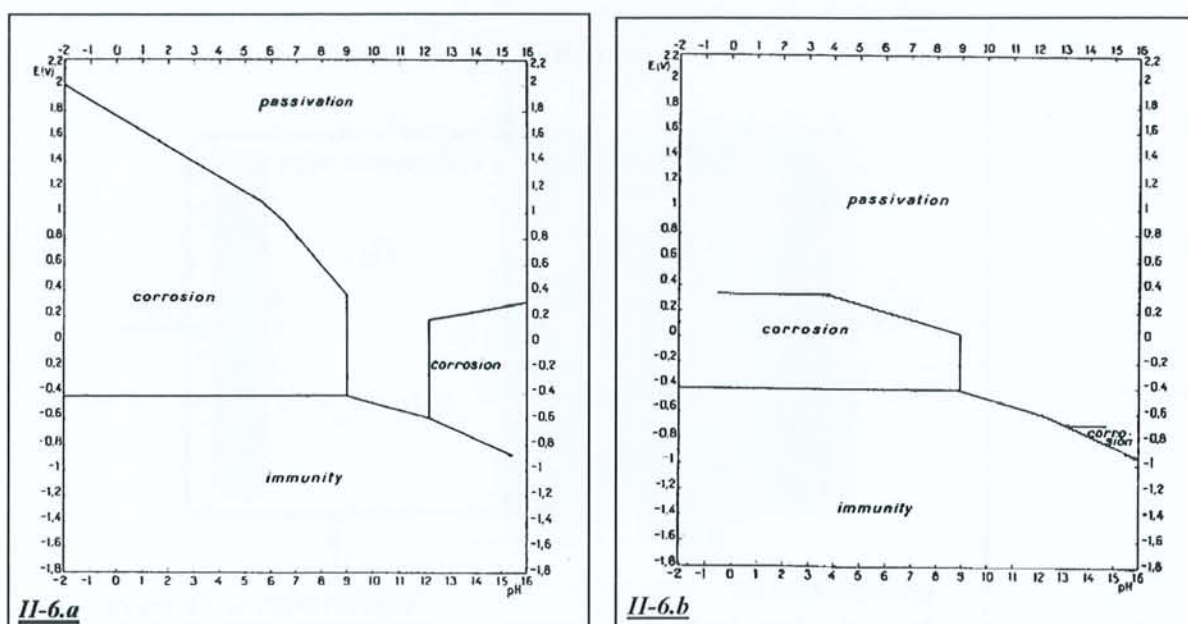


Figure II-6. Domaines de stabilité, corrosion et passivation du nickel en solution aqueuse [DEL74b]

II-6.a : diagramme théorique,

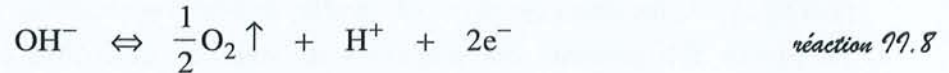
II-6.b : diagramme expérimental.



II / PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE

Les réactions d'oxydoréduction qui interviennent au cours de l'électrolyse sont simplement la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène (Figure II-7).

L'oxydation de H_2O prend place du côté anodique avec formation de dioxygène O_2 et libération de protons H^+ :



La réduction de l'eau se déroule de l'autre côté de la membrane avec formation de dihydrogène H_2 et production d'ions hydroxyle selon la réaction :

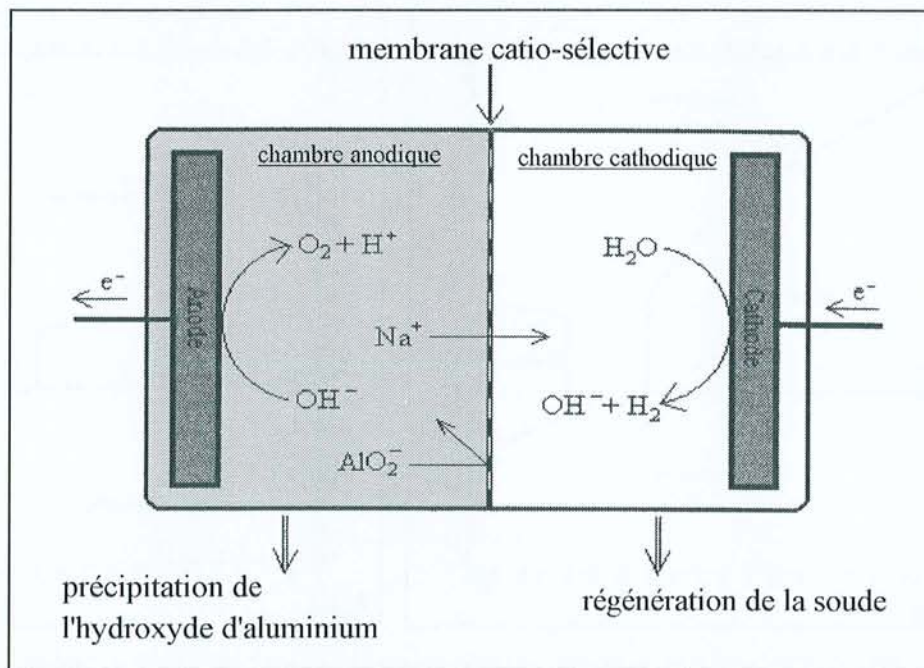


Figure 99-7. Principe de l'électrolyse à membrane catio-sélective.

Il se produit donc simultanément une acidification de la solution placée à l'anode et une basification de la solution à la cathode. Et cela avec transfert de charge assuré par le mouvement possible des ions sodium à travers la membrane. La membrane catio-sélective est également perméable aux protons. Ces derniers, très mobiles, pourraient assurer la conduction en passant à la cathode dès leur formation à l'anode. Mais on peut raisonnablement penser que ces protons, très minoritaires dans les conditions de pH de la solution anodique seront

neutralisés par un groupement hydroxyle avant de pouvoir atteindre la membrane. Des deux espèces cationiques présentes à l'anode, il y aura alors Na^+ qui servira à la conduction à travers la membrane, et H^+ qui acidifiera la solution. Ce qui se traduira par une diminution de la concentration en alcalin de la solution d'aluminate au fur et à mesure que le pH de cette solution diminuera. On observe alors la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium dans une solution épurée en sodium. L'hypothèse d'une conduction assurée par Na^+ et non par H^+ sera facilement vérifiée en suivant l'évolution du pH dans la solution anodique.

On devra observer à la cathode la régénération de la soude par l'arrivée des ions Na^+ qui franchissent la membrane, et la formation d'ions hydroxyle lors de la réduction de l'eau.

III / LES SOLUTIONS D'ALUMINATE

1) Généralités

Il est connu que le mode de préparation d'une solution d'aluminate peut avoir une conséquence sur son comportement ultérieur [CHE93, MYU95]. Ce fait observé expérimentalement n'est pas expliqué. Les solutions basiques d'aluminate n'ont pas été autant étudiées que les solutions acides contenant Al^{3+} et les espèces polymérisées qui en découlent. Particulièrement les Al_{13} (notation abrégée de l'espèce polycationique $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) dont le rôle est très important, même s'il ne s'agit pas d'une espèce majoritaire [AKI72, BOT80, AKI81, AXE85, THO87]. Si chacun s'accorde pour affirmer que l'espèce largement majoritaire dans une solution alcaline d'aluminate est $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, il semble de plus en plus évident que des espèces polymérisées minoritaires existent [GLA69, VAN84a, ZAM86]. Ces espèces, nettement moins stables que l'aluminate monomère tétraédrique, pourraient avoir une incidence sur le comportement des solutions d'aluminate. La géométrie, la charge et le degré d'hydrolyse de ces polymères pouvant alors entraîner l'évolution des anions en solution vers l'une ou l'autre des formes solides d'hydroxyde, d'oxyhydroxyde ou d'oxyde d'aluminium.

2) Les différentes solutions d'aluminate testées

Toutes les électrolyses ont été réalisées en introduisant dans la chambre anodique des solutions d'aluminate de sodium. L'influence du mode de préparation de ces solutions, du rapport Na/Al et du temps de précipitation a été étudié.

a : Impact du mode de préparation des solutions d'aluminate initiales

Dans un premier temps, trois types de préparation des solutions d'aluminate ont été testés (avec des concentrations en soude et aluminium identiques avant électrolyse). Ces trois modes de préparations sont les suivants :

- ✎ attaque d'aluminium métallique par une solution de soude,
- ✎ idem suivi d'un vieillissement pendant 1 mois de la solution obtenue,
- ✎ dissolution de NaAlO_2 dans une solution de soude.

De ces trois préparations seule la première permettra l'obtention d'un produit cristallisé.

b : Impact du rapport Na/Al des solutions d'aluminate initiales

Une seconde série de manipulations consistera à faire varier le rapport Na/Al de 3 à 7. Les différentes solutions seront préparées selon le premier des modes décrit ci-dessus.

c : Impact du temps de précipitation

Finalement, une étude sera réalisée sur les tous premiers cristaux précipités. L'électrolyse sera stoppée dès l'apparition de la précipitation (la solution d'aluminate se trouble brusquement). Contrairement aux deux premières séries de manipulations pour lesquelles les électrolyses successives étaient maintenues environ ½ heure après le début de la précipitation.

Les différents précipités obtenus sont filtrés, rincés puis étuvés 24 heures à 120°C. Ils sont ensuite analysés par différentes techniques, à savoir la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), la torche à plasma, la granulométrie laser, les isothermes d'adsorption, la pycnométrie, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la spectroscopie infrarouge.

3) La solution de référence

Au cours de ces différentes électrolyses les solutions placées à l'anode sont suivies par des mesures de pH et de température toutes les cinq minutes. Afin de pouvoir interpréter ces courbes, une solution de référence a subi l'électrolyse dans les mêmes conditions expérimentales. Cette solution de référence est simplement une solution de soude 1M (toutes les solutions d'aluminate qui subiront l'électrolyse auront également une concentration initiale $[\text{OH}^-]_{\text{libre}} = 1 \text{ mol/L}$). La figure II-8 présente les variations de pH et température de la solution de référence au cours de l'électrolyse.

D'autre part, l'électrode de pH a été étalonnée à partir de solutions de soude de concentration connue allant de 1M à 10^{-4}M en OH^- afin d'exprimer les résultats en fonction de la concentration en hydroxyle ; ce qui sera plus réaliste que des valeurs de pH de l'ordre de 14 en début d'électrolyse.

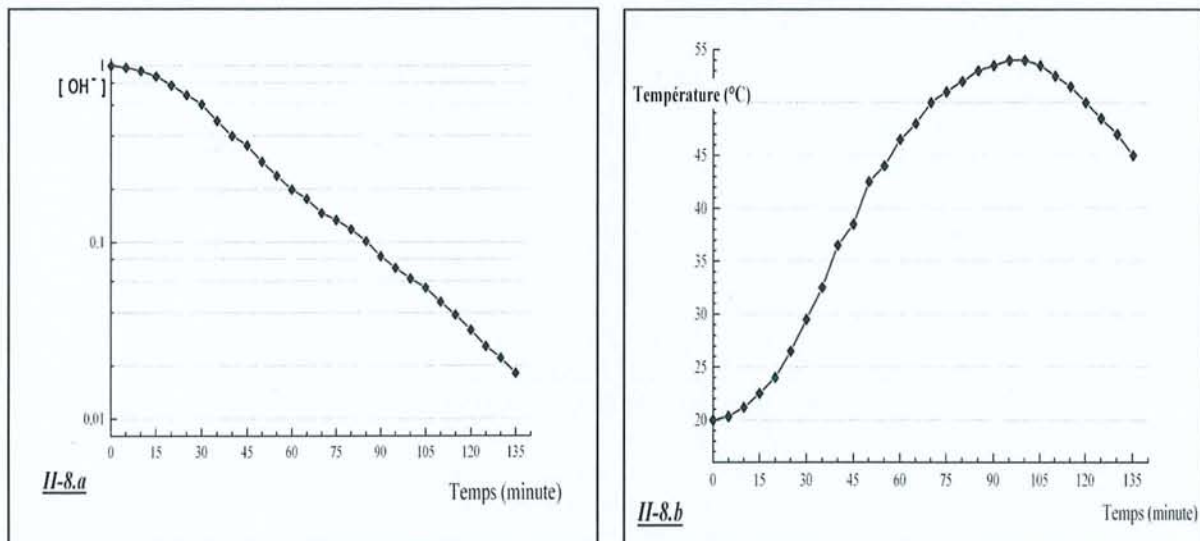


Figure II-8. Suivi de la solution de référence (solution sodique 1M) au cours de l'électrolyse

II-8.a : évolution de la concentration en $[\text{OH}^-]$.

II-8.b : évolution de la température.

CHAPITRE TROIS : RESULTATS EXPERIMENTAUX

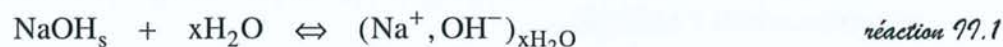
I / IMPACT DU MODE DE PREPARATION DES SOLUTIONS D'ALUMINATE INITIALES

1) Préparation des trois solutions d'aluminate

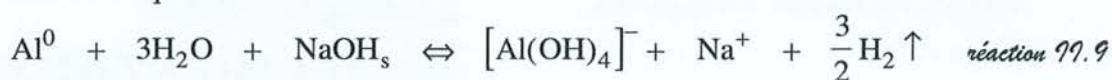
Comme il l'a été indiqué précédemment, trois modes de préparation d'une solution de même composition chimique ont été envisagés. Afin que les résultats soient comparables, ces trois solutions doivent avoir les mêmes concentrations en aluminate, sodium et hydroxydes libres avant électrolyse. Une concentration 1M en soude libre et un rapport $\text{Na}^+ / [\text{Al}(\text{OH})_4]^- = 6$ ont été choisis pour toutes les solutions. Cela correspond à des solutions relativement peu concentrées en aluminate en comparaison des solutions généralement mentionnées dans la littérature pour la précipitation d'hydroxyde d'aluminium à partir de solutions alcalines. Cela nous permet de travailler avec des solutions initiales thermodynamiquement stables puisqu'il ne s'agit pas de solutions sursaturées.

n : Solution 1

Elle est préparée par oxydation d'aluminium métallique en copeaux par une solution de soude. Des pastilles de soude caustique NaOH Solvay sont dissoutes dans de l'eau distillée contenue dans une bouteille en polyéthylène maintenue à la température ambiante. Dans cette solution alcaline sont introduits des copeaux d'aluminium Pechiney à 99,9% de pureté. Un bain réfrigérant est utilisé pour maintenir la température (il est nécessaire de contrôler cette attaque fortement exothermique). Cette préparation fait intervenir les réactions :



soit globalement l'équilibre :



on introduit les quantités suivantes de produit :

14,4 g NaOH ; soit 0,36 mole de soude,
 on ajoute 1,619 g d'Al⁰ ; soit 0,06 mole d'aluminium,
 qui vont consommer 0,06 mole d'OH⁻ pour former 0,06 mole d'aluminate,
 dans 300 mL d'eau distillée, il y a alors 0,36 mole de Na⁺,
 0,30 mole de OH⁻,
 0,06 mole de [Al(OH)₄]⁻.

Ce qui donne finalement une solution d'aluminate de sodium à 1 M en ions hydroxyle libres OH⁻ pour 0,2 M en aluminate [Al(OH)₄]⁻ et un rapport Na/Al = Na⁺/[Al(OH)₄]⁻ de 6.

b : Solution 2

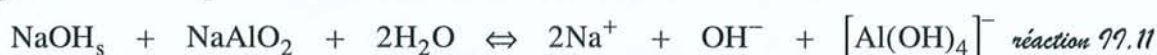
Sa préparation, identique à celle de la solution 1, est suivie d'une période de vieillissement de 1 mois à température ambiante en bouteille de polyéthylène à l'abris du CO₂ atmosphérique. Une très fine pellicule blanche s'est formée en surface de cette solution après la période de 1 mois. Malgré les précautions prises, il a dû se produire une légère carbonatation qui a entraîné la précipitation d'un aluminogel (le produit précipité ne diffracte pas aux rayons X). Cette solution est filtrée avant de subir l'électrolyse.

c : Solution 3

Elle est préparée par dissolution d'aluminate de sodium en poudre dans une solution d'hydroxyde de sodium. Des pastilles de soude caustique NaOH Solvay et de la poudre grossière d'aluminate de sodium NaAlO₂ Prolabo sont dissoutes dans de l'eau distillée à l'intérieur d'une bouteille en polyéthylène. Cette préparation fait intervenir les réactions :



soit globalement l'équilibre :



on introduit les quantités suivantes de produit :

12,0 g NaOH ; soit 0,30 mole de soude,
 on ajoute 4,92 g de NaAlO₂ ; soit 0,06 mole de sodium et d'aluminate,
 dans 300 mL d'eau distillée, il y a alors 0,36 mole de Na⁺,
 0,30 mole de OH⁻,
 0,06 mole de [Al(OH)₄]⁻.

Soit finalement une solution d'aluminate de sodium à 1 M en ions hydroxyle libres OH⁻ pour 0,2 M en aluminate [Al(OH)₄]⁻ et un rapport Na/Al de 6.

On obtient ainsi trois solutions préparées de façons différentes, mais dont les compositions en espèces chimiques semblent totalement identiques.

d : Solution de référence

Cette solution sera utilisée comme 'blanc' lors de l'étude de variation de pH (ou plutôt de |OH⁻|) et de température en cours d'électrolyse. Elle est préparée par dissolution de 12 g de soude caustique NaOH Solvay dans 300 mL d'eau distillée ; ce qui correspond à une concentration en hydroxydes libres de 1 M.

2) Etude des précipités obtenus

Quelque soit la solution initiale d'aluminate, on observe la formation d'un précipité blanc dans la chambre anodique après un temps de latence. Ce temps de latence correspond au temps nécessaire pour atteindre un pH suffisamment bas pour entraîner la formation d'hydroxyde d'aluminium. Le temps de latence observé dans le cas de la Solution 1 est supérieur à celui des deux autres solutions. Le précipité apparaît après 110 minutes dans la Solution 1 contre environ 90 minutes pour les Solutions 2 et 3. De plus, le début de précipitation est beaucoup plus net dans le cas de la Solution 1 ; cette solution passe brutalement de limpide à trouble après 110 minutes d'électrolyse. On observe également des différences physiques entre les différents précipités obtenus. Le produit formé dans la Solution 1 est fortement incrusté sur les parois en Plexiglas du réacteur. Après récupération, ce produit peut être rincé sans problème. Les précipités récupérés des Solutions 2 et 3 sont moins incrustés aux parois et ont un comportement plus 'pâteux' lors du filtrage (phénomène de colmatage nécessitant un temps de filtration supérieur).

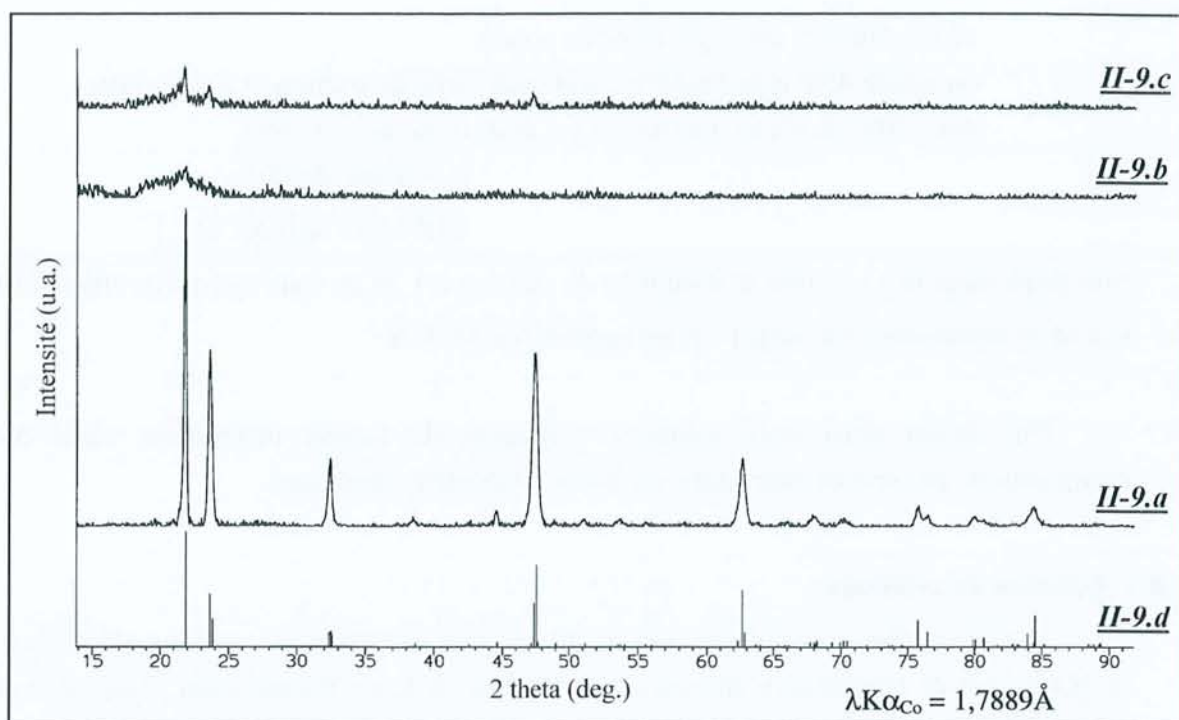


Figure II-9. Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'hydroxyde d'aluminium

II-9.a : échantillon précipité dans la Solution 1.

II-9.b : échantillon précipité dans la Solution 2.

II-9.c : échantillon précipité dans la Solution 3.

II-9.d : diagramme simulé de diffraction des rayons X de la bayerite.

Une analyse par diffraction des rayons X sur ces poudres révèle deux natures totalement différentes de précipités (la Figure II-9 présente les diffractogrammes de ces trois produits) :

- ✦ le précipité formé dans la Solution 1 (diffractogramme II-9.a) est parfaitement cristallisé et la phase $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous la forme de bayerite est identifiée sans ambiguïté,
- ✦ les produits formés dans les Solutions 2 et 3 (diffractogrammes II-9.b et II-9.c) ne présentent quasiment pas de cristallisation. Le précipité obtenu dans la Solution 2 est totalement amorphe ; il s'agit donc d'un aluminogel. Celui provenant de la Solution 3 est quant à lui très légèrement cristallisé ; on peut deviner sur le diffractogramme les trois raies les plus intenses de la bayerite.

La diffraction des rayons X n'est pas une technique assez précise pour détecter d'éventuelles phases minoritaires (présentes à quelques pourcents). Le précipité formé dans la Solution 1 a été analysé par spectrométrie infrarouge afin de déterminer si la poudre obtenue correspond à 100% d'hydroxyde d'aluminium sous la forme bayerite, ou si la gibbsite et la nordstrandite sont présents. Les spectres infrarouge de ces trois composés ont récemment été étudiés et détaillés par Phambu [PHA96]. Le spectre réalisé sur cette poudre (Figure II-10)

révèle la présence de gibbsite par la bande située vers 3621 cm^{-1} . D'après la faible intensité de ce pic la quantité de gibbsite présente est estimée par Phambu à moins de 3% [PHA97]. Les observations faites en microscopie électronique à transmission montrent que l'hydroxyde d'aluminium amorphe est absent. La pureté chimique a été vérifiée par spectrométrie ICP-MS pour les teneurs en oxyde et spectrométrie ICP-émission pour les éléments en trace. Les résultats, présentés dans le tableau II-3, indiquent comme impuretés majeures 0,09% en poids de sodium, 0,08% en poids de silicium, 0,06% en poids de phosphore et 0,01% en poids de nickel. Les deux éléments Ni et Na proviennent du mode de synthèse ; le sodium est présent en solution et le nickel provient de l'anode. Quant au phosphore et au silicium, ils proviennent certainement de l'aluminium métallique utilisé pour la préparation de la Solution 1.

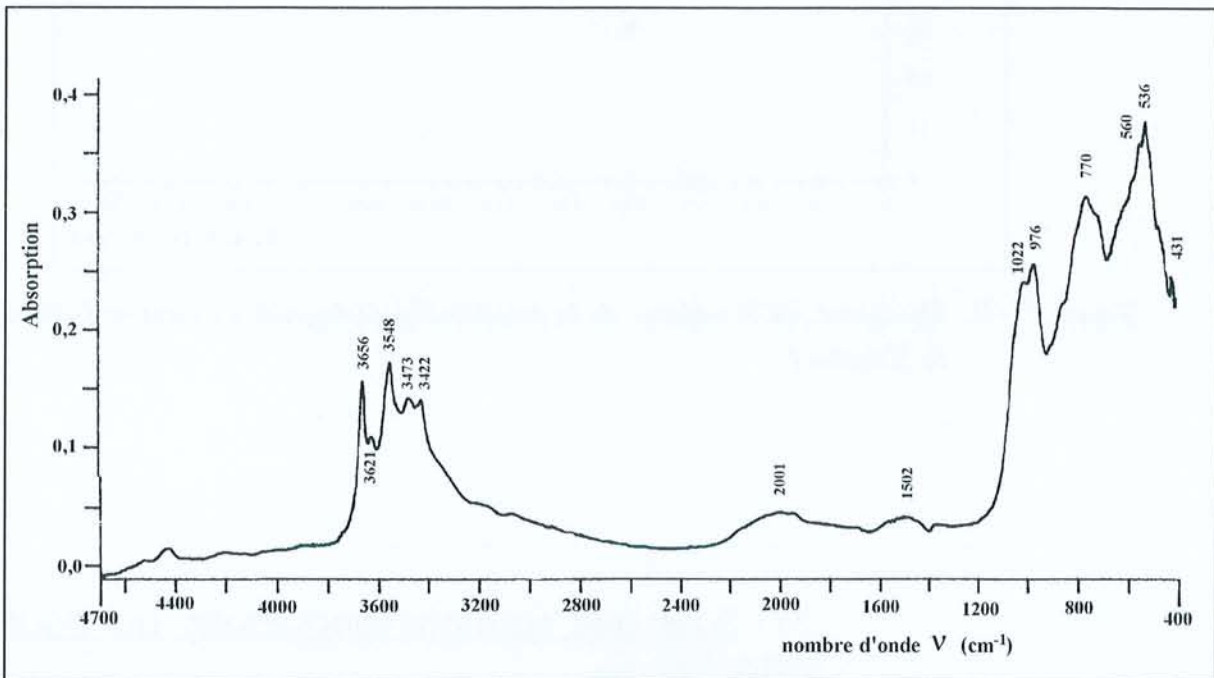


Figure 11-10. Spectre infrarouge obtenu sur l'échantillon de bayerite en R.D., on a alors $Absorption = \log(R_{ref}/R_{ech.})$

Tableau 11-3

Teneur des principales impuretés déterminées par spectrométrie ICP

ICP-Emission		ICP-MS	
Oxyde	Teneur (% en poids)	Elément	Teneur (ppm)
Al ₂ O ₃	64,28	Ni	125
SiO ₂	0,17	Zn	47,7
P ₂ O ₅	0,15	Hf	24,2
Na ₂ O	0,12	Cu	6,5

Le rendement de ce procédé de synthèse de la bayerite dans la Solution 1 est présenté par la Figure II-11. La courbe représente en pourcentage molaire la quantité d'hydroxyde d'aluminium précipitée par rapport à la quantité d'aluminate introduite dans la solution mère en fonction du temps d'électrolyse.

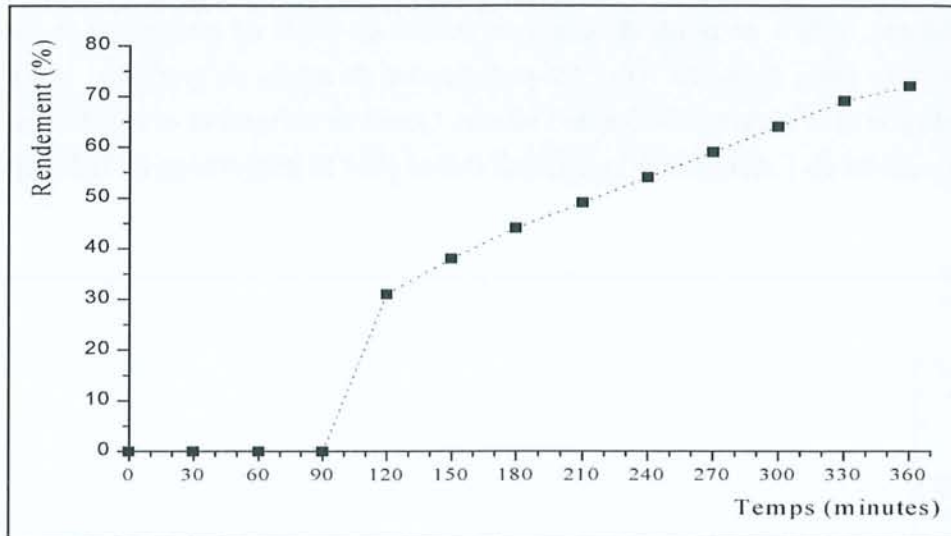


Figure II-11. Rendement, en % molaire, de la précipitation de bayerite au cours de l'électrolyse dans la Solution 1.

3) Suivi des solutions anodiques au cours de l'électrolyse

Les valeurs de température et de concentration en hydroxydes libres $[\text{OH}^-]$, par mesure de pH, sont relevées toutes les cinq minutes pour chacune des Solutions de 1 à 3 et pour la Solution de référence (voir Figure II-8). Les courbes de variation de la température, représentées en Figure II-12, sont identiques pour les trois solutions. On observe une chute de température lors de l'apparition du précipité. Cette baisse de température est difficilement interprétable. Elle pourrait provenir d'une augmentation de la résistance du système lorsque le précipité se forme (principalement au niveau de la membrane qui se recouvre d'hydroxyde d'aluminium), ce qui entraînerait une diminution du rendement électrique de l'électrolyse. Mais globalement les trois solutions gardent le même comportement thermique au cours de l'électrolyse. Et il faut également noter la baisse de température observée pour la Solution de référence à partir de 100 minutes environ.

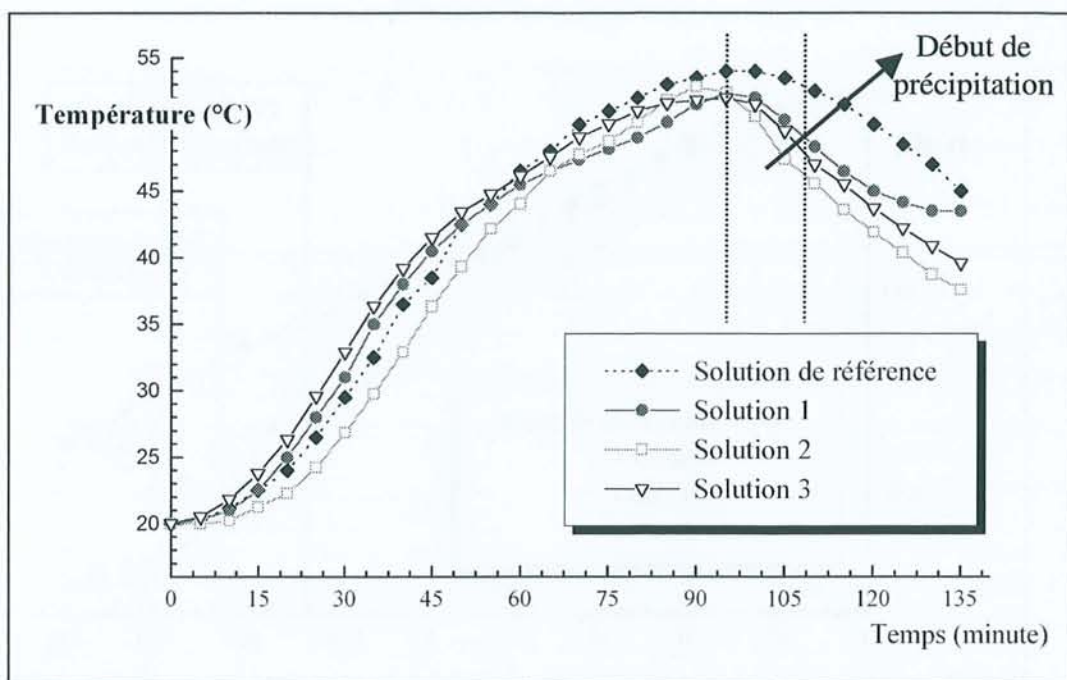


Figure 11-12. Evolution de la température dans les différentes solutions d'aluminate au cours de l'électrolyse.

En revanche, l'évolution de la concentration $|\text{OH}^-|$ en cours d'électrolyse apporte plus de renseignements (Figure II-13). Pour les trois solutions, au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit, les courbes s'éloignent de celle de la solution de soude pure. La Solution 1, où se forme un précipité cristallisé, a un comportement fondamentalement différent des Solutions 2 et 3 où précipitent des amorphes. La courbe correspondant à la Solution 1 présente une variation de la concentration en hydroxydes voisine de celle observée dans la solution de référence pendant les 80 premières minutes. Ensuite la consommation en OH^- est nettement supérieure à celle correspondant à la solution de référence. Puis, dès qu'il y a précipitation on observe une brusque remontée de $|\text{OH}^-|$ pour revenir sur la courbe de la solution de référence. Cette libération d'hydroxydes libres après précipitation n'est pas observée dans les Solutions 2 et 3. Pour ces deux solutions il y a juste un arrêt progressif de la consommation en OH^- .

Une analyse de ces différents comportements mis en parallèle avec des données recueillies dans la littérature nous ont permis de proposer des chemins réactionnels permettant d'expliquer le passage de l'aluminate en solution $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à l'aluminate solide cristallisé ou amorphe. Cette étude est détaillée dans le chapitre quatre de cette deuxième partie.

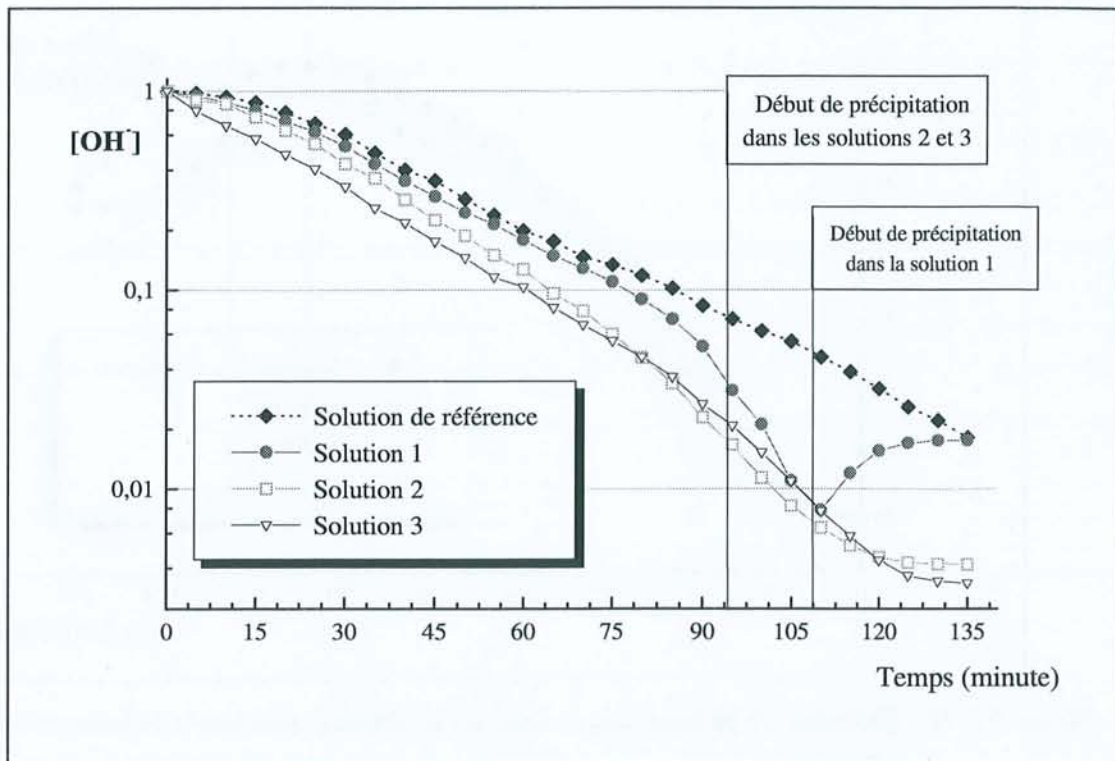


Figure 11-13. Evolution de la concentration en hydroxydes libres dans les différentes solutions d'aluminate au cours de l'électrolyse.

Pour la suite des travaux les solutions anodiques seront toujours préparées de la même façon que la Solution 1 ; la seule préparation aboutissant à la formation de bayerite.

II / IMPACT DU RAPPORT Na/Al DES SOLUTIONS D'ALUMINATE INITIALES

1) Les différents rapports testés

Des solutions d'aluminate ayant un rapport Na/Al compris entre 3 et 7 ont été préparées (elles sont répertoriées dans le tableau II-4). Les solutions d'aluminate sont obtenues par attaque sodique d'aluminium métallique de façon à débiter l'électrolyse avec une

concentration $|\text{OH}^-|_{\text{initial}} = 1 \text{ mol/L}$. Les volumes de solution utilisés sont toujours de 300 cm^3 .

On a alors $|\text{OH}^-|_{\text{initial}} = 1 \text{ mol/L}$,

et le rapport
$$R = \frac{|\text{Na}^+|}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-} = \frac{|\text{OH}^-|_{\text{int.}}}{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}$$

L'indice "int." correspond à la quantité de soude qu'il faut introduire pour aboutir à la concentration initiale désirée ;

$$\begin{aligned} \text{soit } |\text{OH}^-|_{\text{initial}} &= |\text{OH}^-|_{\text{int.}} - [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \\ &= R \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4]^- - [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \\ &= (R - 1) \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4]^- \end{aligned}$$

on obtient les équations suivantes :

équation 99.6
$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = \frac{1}{R - 1}$$

la concentration en aluminate de la solution initiale,

équation 99.7
$$|\text{OH}^-|_{\text{int.}} = \frac{R}{R - 1}$$

la concentration de soude à dissoudre dans la solution initiale,

équation 99.8
$$m_{\text{Al}} = 0,3 \cdot M_{\text{Al}} \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$

donne le poids d'aluminium métallique en gramme à introduire dans les 300 mL d'eau distillée,

équation 99.9
$$m_{\text{NaOH}} = 0,3 \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot |\text{OH}^-|_{\text{int.}}$$

donne le poids de soude à dissoudre dans les 300 mL d'eau distillée

Tableau 99-4

Préparation des solutions ayant un rapport Na/Al allant de 7 à 3

Solutions	R Na/Al	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (mol/L)	$ \text{OH}^- _{\text{int.}}$ (mol/L)	H ₂ O (mL)	Aluminium (g)	Soude (g)
1A	7	0,167	1,167	300	1,352	14,0
1B ^(*)	6	0,200	1,200	300	1,619	14,4
1C	5	0,250	1,250	300	2,023	15,0
1D	4	0,333	1,333	300	2,695	16,0
1E	3	0,500	1,500	300	4,047	18,0

^(*) La Solution 1B correspond à la Solution 1 de la section I précédente.

Les précautions identiques à celles décrites pour la Solution 1 précédente sont prises lors de ces préparations. Les hydroxydes d'aluminium sont récupérés de la solution (filtration et rinçage à l'eau distillée) environ ½ heure après le début de la précipitation. Ce qui correspond à une centaine de minutes d'électrolyse pour la Solution 1E, et à 150 minutes pour la Solution 1A.

2) Etude des précipités obtenus

Pour chacune des ces cinq solutions le produit formé correspond à la bayerite. L'évolution de la concentration en hydroxydes libres est suivie durant chacune des électrolyses (Figure II-14). Les précipités sont filtrés, lavés et étudiés par différentes techniques : diffraction des rayons X sur poudre, mesure de densité, analyse thermogravimétrique, analyse enthalpique différentielle, microscopie électronique à balayage, granulométrie, mesure de surface spécifique et spectrométrie infrarouge.

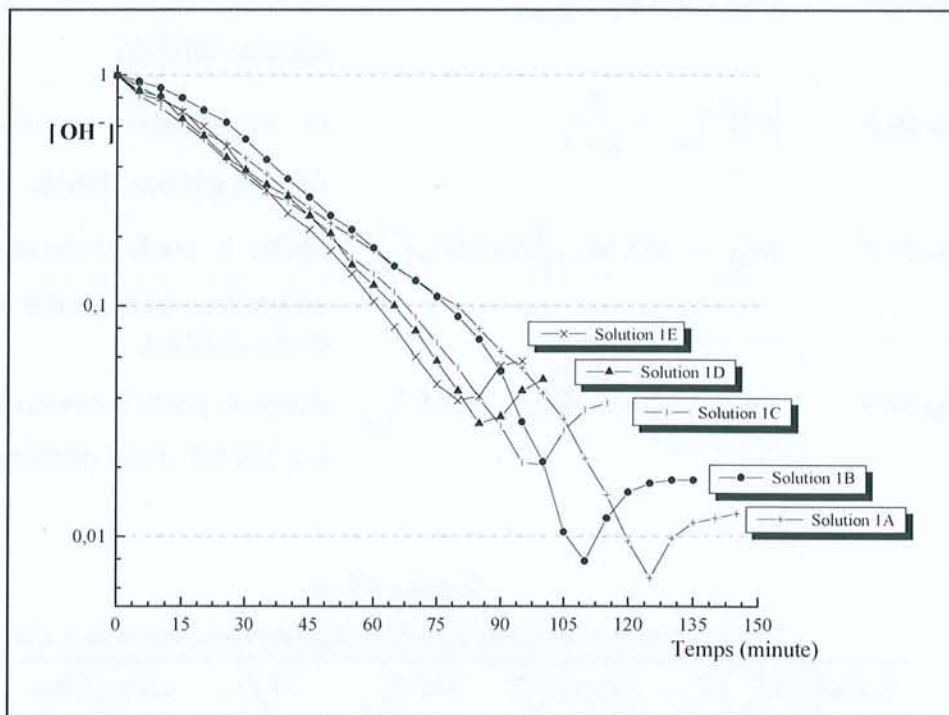


Figure II-14. Evolution de la concentration en hydroxydes libres à l'anode au cours de l'électrolyse en fonction du rapport Na/Al des différentes solutions d'aluminate.

Ces cinq différents précipités présentent des caractéristiques physiques fortement similaires. Le Tableau II-5 regroupe les principales caractéristiques mesurées sur ces poudres.

Tableau 11-5

Caractéristiques physiques des cinq échantillons de bayerite obtenus pour différents rapports Na/Al

Techniques utilisées	Echantillon provenant des Solutions				
	1A Na/Al = 7	1B Na/Al = 6	1C Na/Al = 5	1D Na/Al = 4	1E Na/Al = 3
Surface Spécifique m ² /g (mesurée selon la méthode BET)	1,95	1,4	1,8	2,15	
Granulométrie laser					
d ₁₀ μm	7,09	9,42	9,32	9,66	9,24
d ₅₀ μm	27,13	32,80	32,26	32,23	31,36
d ₉₀ μm	54,26	68,48	67,16	79,70	83,50
(*)surface m ² /g	0,47	0,37	0,38	0,36	0,36
Densité g/cm ³		2,513			
ATG					
Perte au feu à 100°C %	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
à 225°C %	3,2	3,1	3,1	3,8	3,4
à 325°C %	28,2	28,1	28,2	28,1	28,2
à 550°C %	33,6	33,7	33,8	34,0	34,1
à 800°C %	35,2	35,3	35,4	35,5	35,6
AED (DSC)					
Energie entre 200-350°C J/g	1229	1232	1165	1173	1193
Energie entre 400-550°C J/g	67	81	105	114	117
Enthalpie totale J/g	1296	1313	1270	1287	1310

(*) surface calculée par granulométrie laser en supposant des particules parfaitement sphériques.

a : Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des cinq poudres correspondent exactement à celui présenté pour la solution 1 de la partie précédente (Figure II-15). Le rapport Na/Al dans l'intervalle 3 à 7 ne semble pas influencer l'état de cristallisation de la bayerite précipitée.

Un affinement de la maille de la bayerite a été réalisé et les résultats comparés aux données de la littérature. Le cliché de diffraction des rayons X utilisé est celui de la poudre provenant de la Solution 1B (ou Solution 1 de la section I précédente). Il a été réalisé avec une chambre de Guinier et utilisant la radiation filtrée du Cobalt (de longueur d'onde $K\alpha_1 = 1,78897 \text{ \AA}$). Le film Guinier est lu par un densitomètre optique de type LS20 [JOH80] puis les données sont successivement traitées par les programmes Scanpi [MAL73] et Diffrac-AT [CAU88]. Finalement les paramètres de maille sont affinés par le programme Ufit [EVA92] en utilisant le silicium comme standard interne. La maille initiale utilisée est celle indiquée par Rothbauer [ROT67] standardisée dans le groupe spatial $P2_1/c$. En effet, Rothbauer indiquait les paramètres suivants dans le groupe spatial $P2_1/a$: $\mathbf{a} = 5,062(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 8,671(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 4,713(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,27(3)^\circ$. Ce qui correspond en utilisant la matrice M de passage du groupe $P2_1/a$ au groupe standard $P2_1/c$, définie par :

$$\begin{cases} \bar{a}' = -\bar{a} - \bar{c} \\ \bar{b}' = \bar{b} \\ \bar{c}' = \bar{a} \end{cases} \quad M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

aux valeurs suivantes pour la maille affinée par Rothbauer : $\mathbf{a}' = 6,900(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{b}' = 8,671(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c}' = 5,062(1) \text{ \AA}$ et $\beta' = 136,92(3)^\circ$.

Les valeurs obtenues suite à l'affinement de la maille sur notre poudre sont en parfait accord avec ces données de la littérature ; à savoir : $\mathbf{a} = 6,901(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 8,668(3) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5,061(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 136,92(2)^\circ$.

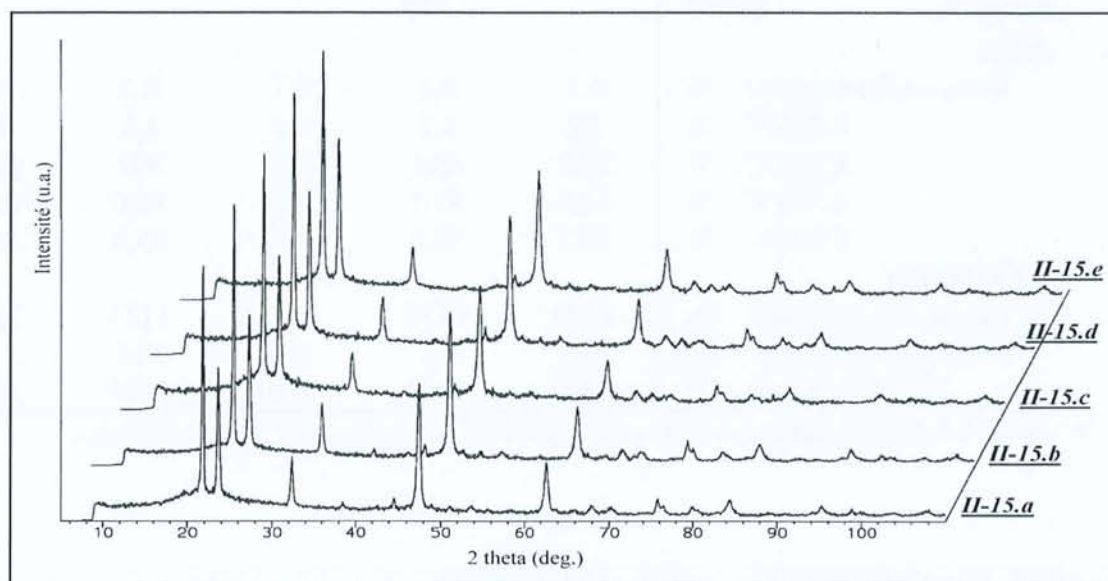


Figure 99-15. Diffractogrammes de rayons X des échantillons de bayerite

99-15. a : bayerite précipitée dans la solution 1A.

99-15. b : bayerite précipitée dans la solution 1B.

99-15. c : bayerite précipitée dans la solution 1C.

99-15. d : bayerite précipitée dans la solution 1D.

99-15. e : bayerite précipitée dans la solution 1E.

b : Mesure de la densité

La mesure de densité a également été effectuée sur la poudre provenant de la solution 1B. Cette mesure est réalisée par pycnométrie en utilisant la décaline à 30°C comme référence.

La valeur de densité obtenue est $\rho = 2,513(1) \text{ g/cm}^3$. Cette valeur est très comparable à celle indiquée par Sposito [SPO89] qui avait mesurait $2,53 \text{ g/cm}^3$ et surtout comparable à la densité théorique calculée par les données cristallographiques [ZIG78] qui est de $2,508 \text{ g/cm}^3$.

c : Mesure de la surface spécifique

Cette mesure a été réalisée sur les quatre échantillons de bayerite provenant des solutions 1A à 1D. Les valeurs sont obtenues selon la méthode BET appliquée à une méthode volumétrique pour déterminer les isothermes d'adsorption au Krypton suite à une désorption de la poudre jusqu'à une pression résiduelle de 10^{-5} Torr à température ambiante.

Les valeurs obtenues correspondent à des surfaces spécifiques faibles ; de l'ordre de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. On observe une variation de cette valeur de 1,4 à $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$ selon le rapport Na/Al solution. Mais aucune relation simple ne peut être dégagée de cette suite de valeurs vue l'évolution qui semble arbitraire. La surface spécifique chute lorsque l'on passe d'une solution initiale ayant un rapport Na/Al de 4 jusqu'à un rapport de 6, puis remonte pour la solution de rapport Na/Al = 7.

d : Etude par granulométrie laser

Les distributions granulométriques sont effectuées sur les cinq échantillons de bayerite. Le principe de l'appareil utilisé, de type Malvern Mastersizer Granulometer, est la diffraction laser. Cet appareil permet d'établir une distribution granulométrique de $0,1$ à $600 \mu\text{m}$. La poudre est dispersée dans l'eau et la solution est agitée.

Les cinq courbes obtenues (Figure II-16) sont fortement semblables, et indiquent une taille de grains moyenne de l'ordre de $30 \mu\text{m}$. Les poudres provenant des Solutions 1B à 1E ont chacune une valeur moyenne d'environ $32 \mu\text{m}$. Seule la bayerite obtenue dans la Solution 1A s'écarte un peu de cette valeur. On a pour cette poudre un diamètre de particule moyen de $27 \mu\text{m}$; différence minime avec les autres échantillons.

Cette technique, qui suppose une forme sphérique et une surface lisse des particules mises en suspension, donne une distribution en volume des grains. Il est donc possible d'avoir une surface développée calculée de ces poudres correspondant à des grains supposés parfaitement lisses et sphériques. Une comparaison de ces valeurs avec les surfaces spécifiques mesurées selon la méthode BET permet donc d'estimer l'état de surface des grains. Les valeurs de surface spécifique calculées sont de l'ordre de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, soit, en comparaison avec les valeurs déterminées précédemment voisines de $2 \text{ m}^2/\text{g}$, un écart d'un demi ordre de grandeur. Comme la forme des grains n'est pas très éloignée de la sphère (une observation au MEB confirmera ce fait), cet écart indiquerait une faible porosité (déjà mentionnée par la faible surface spécifique de ces poudres). Autrement dit, l'écart observé ne peut s'expliquer uniquement par l'approximation des grains sphériques.

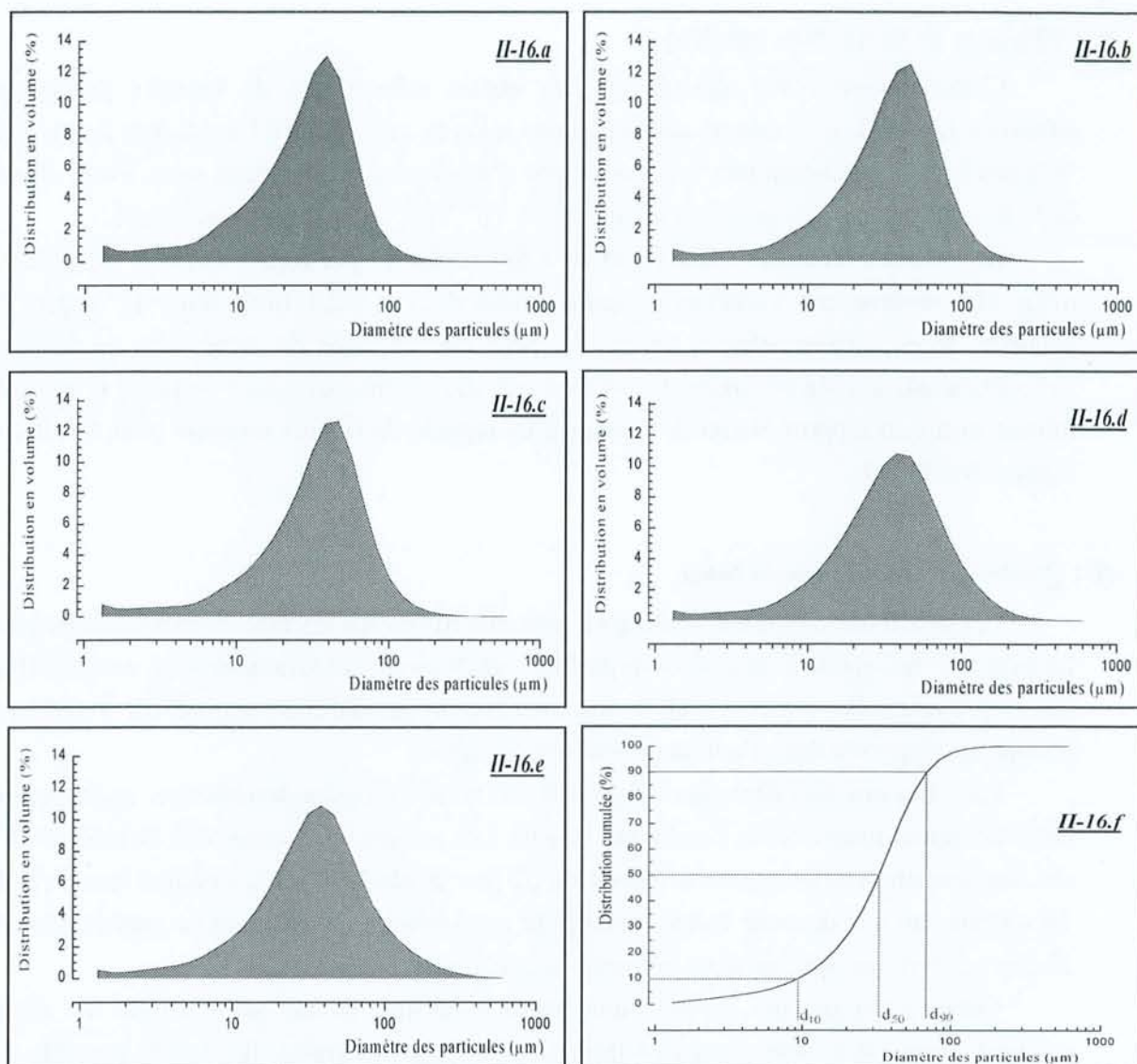


Figure 11-16. Distribution granulométrique en volume des cinq échantillons de bayerite

11-16.a : bayerite précipitée dans la solution 1A.

11-16.b : bayerite précipitée dans la solution 1B.

11-16.c : bayerite précipitée dans la solution 1C.

11-16.d : bayerite précipitée dans la solution 1D.

11-16.e : bayerite précipitée dans la solution 1E.

11-16.f : représentation des valeurs d_{10} , d_{50} et d_{90} (cas de la Solution 1B).

e : Étude par spectroscopie infrarouge

Les échantillons de bayerite sont intimement mélangés avec du KCl, à raison de 10% en masse de bayerite. Ces mélanges sont analysés en réflexion diffuse sans réaliser de pastilles afin d'éviter toutes contraintes mécaniques sur les cristaux de bayerite.

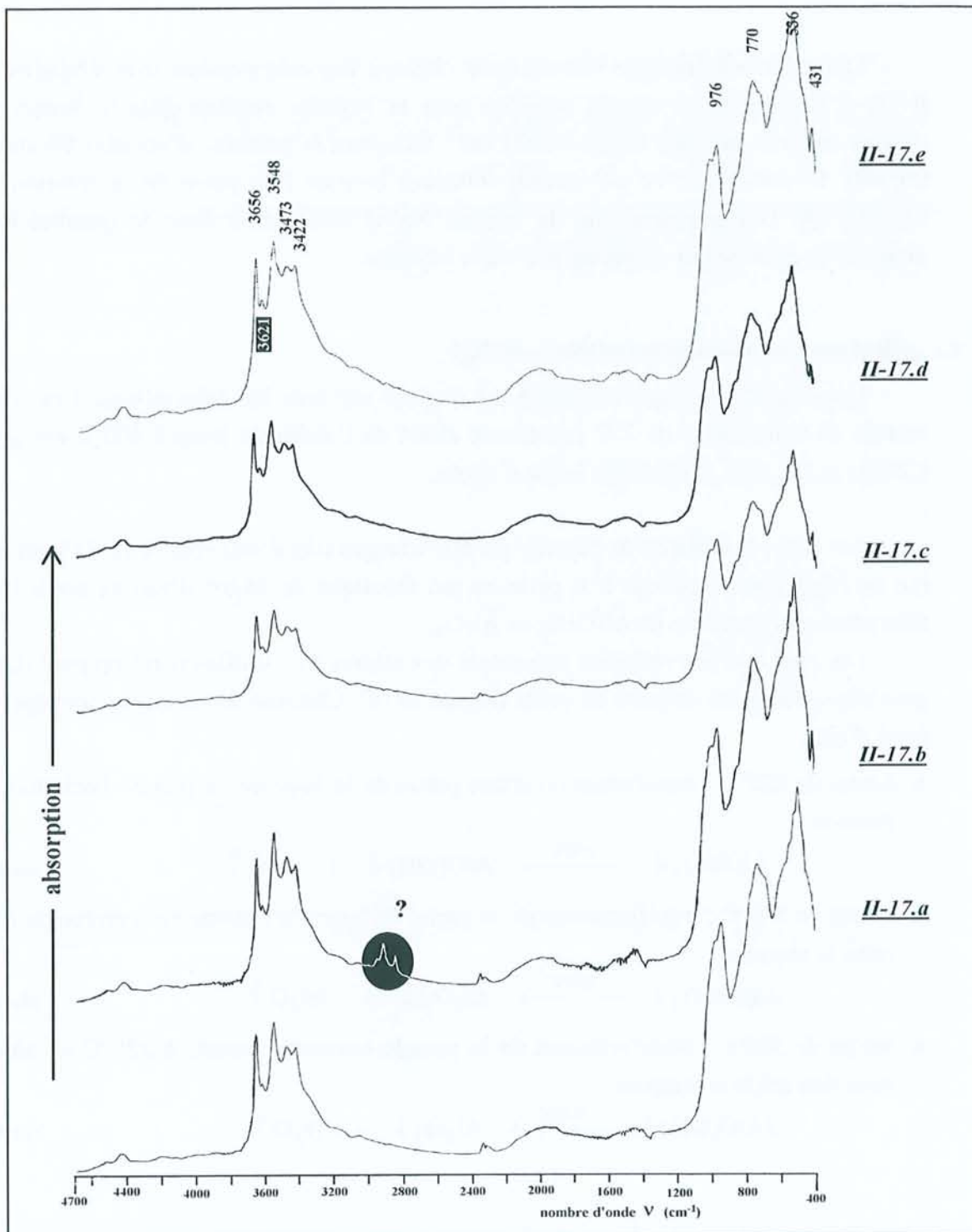


Figure 17-17. Spectres infrarouge obtenus sur les différents échantillons de bayerite en R.D., on a alors $Absorption = \log(R_{ref}/R_{écl.})$

17-17.a : bayerite provenant de la solution 1A.

17-17.b : bayerite provenant de la solution 1B.

17-17.c : bayerite provenant de la solution 1C.

17-17.d : bayerite provenant de la solution 1D.

17-17.e : bayerite provenant de la solution 1E.

Les spectres infrarouge obtenus pour chacune des cinq poudres sont similaires (Figure II-17) et conformes au spectre présenté pour la bayerite obtenue dans la Solution 1. On observe toujours la petite bande à 3621 cm^{-1} indiquant la présence d'environ 3% de gibbsite [PHA96]. L'intensité de ce pic semble diminuer lorsque l'on passe de la solution 1E à la solution 1A. Une augmentation du rapport Na/Al diminuerait donc la quantité (toutefois minime) de gibbsite qui co-précipite avec la bayerite.

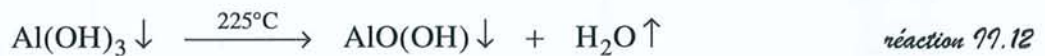
f : Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Une étude thermogravimétrique est réalisée sur tous les échantillons. Une vitesse de montée en température de 3°C par minute allant de l'ambiante jusqu'à 800°C est appliquée. L'étude se fait sous atmosphère inerte d'azote.

Les cinq échantillons de bayerite perdent une quantité d'eau voisine de 35% en poids, ce qui est légèrement supérieur à la perte au feu théorique de 34,6% d'eau en poids lors de la déshydratation complète de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en Al_2O_3 .

Les cinq courbes obtenues présentent des allures très similaires où on peut déterminer trois zones distinctes de perte de poids (Figure II-18). Chacune de ces zones correspond à une perte d'eau :

- ✎ autour de 225°C : transformation d'une partie de la bayerite en pseudo-boehmite selon la réaction



- ✎ autour de 300°C : transformation de la partie de bayerite restante en alumine de transition selon la réaction



- ✎ autour de 500°C : transformation de la pseudo-boehmite formée à 225°C en alumine de transition selon la réaction



Ces différentes transformations ont été confirmées par diffraction des rayons X sur des poudres chauffées respectivement à 250°C , 350°C et 600°C . Ces trois étapes de déshydratation de la bayerite ont également été observées par analyse enthalpique différentielle et recourent des résultats de la littérature [TER58]. L'analyse DSC est faite dans le paragraphe suivant.

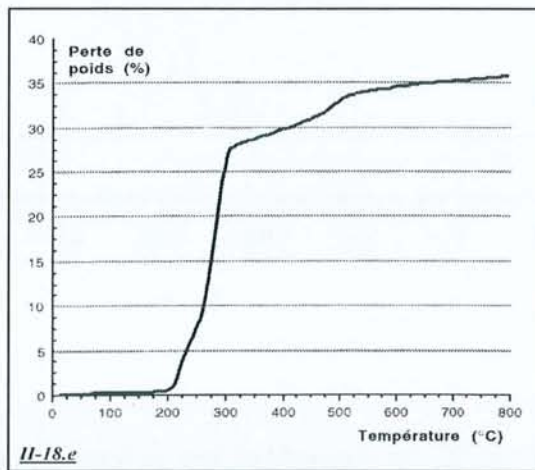
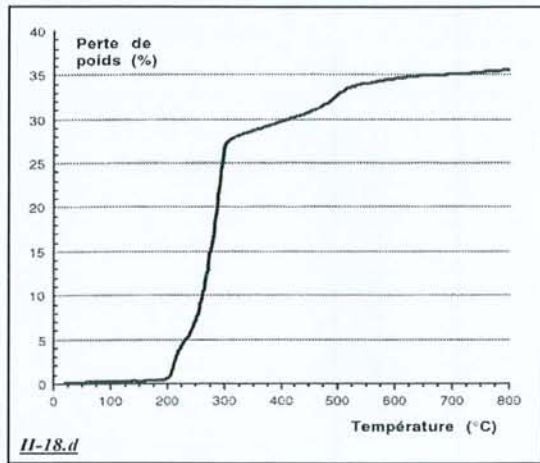
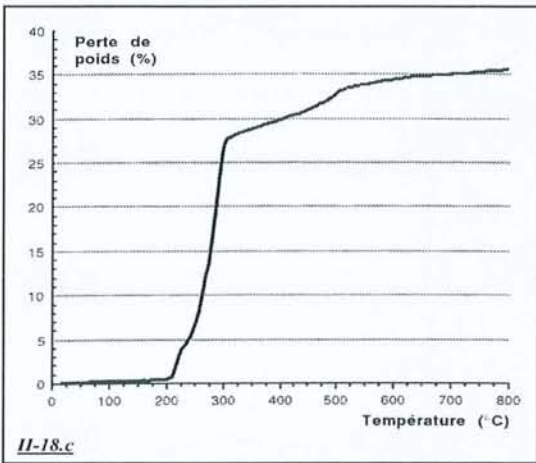
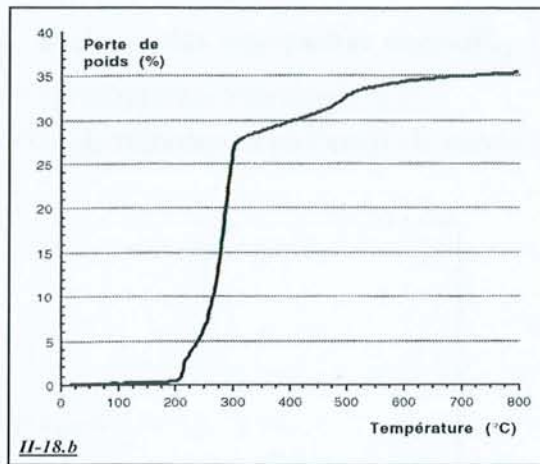
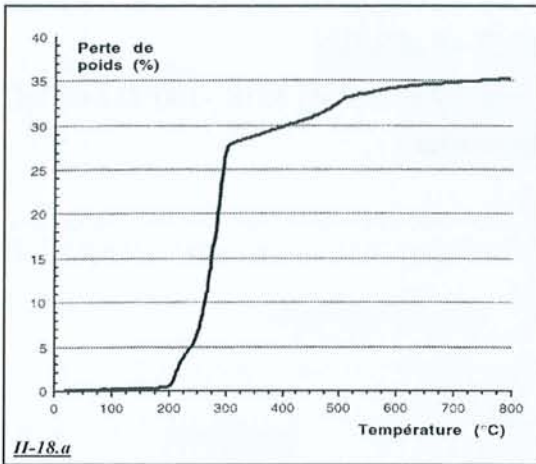


Figure 99-18. Analyse thermogravimétrique de l'ambiante à 800°C des cinq échantillons de bayerite

99-18.a : bayerite précipitée dans la solution 1A.

99-18.b : bayerite précipitée dans la solution 1B.

99-18.c : bayerite précipitée dans la solution 1C.

99-18.d : bayerite précipitée dans la solution 1D.

99-18.e : bayerite précipitée dans la solution 1E.

g : Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

Ces analyses sont effectuées sur l'appareil Mettler DSC 30 de -100°C à 600°C , avec une vitesse de montée en température de 10°C par minute.

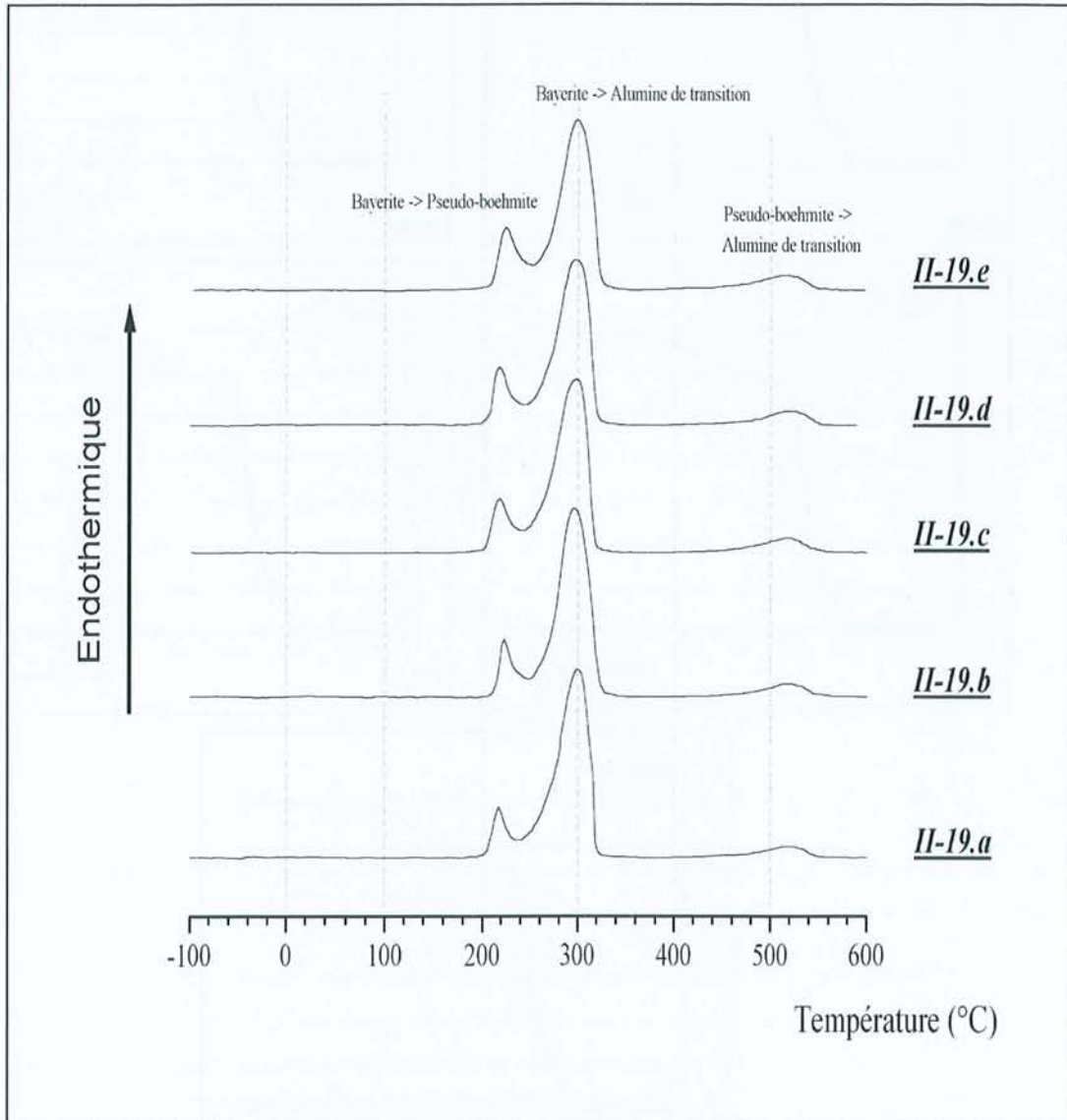


Figure 11-19. Courbes DSC des cinq échantillons de bayerite entre -100°C et 600°C

11-19.a : échantillon provenant de la solution 1A.

11-19.b : échantillon provenant de la solution 1B.

11-19.c : échantillon provenant de la solution 1C.

11-19.d : échantillon provenant de la solution 1D.

11-19.e : échantillon provenant de la solution 1E.

L'analyse enthalpique différentielle (AED) met en évidence les changements en fonction de la température de façon plus nette que l'ATG. Trois pics endothermiques distincts

aux températures voisines de 225, 300 et 500°C (Figure II-19) sont observés. Chacun de ces pics endothermiques correspond à une transformation due à une perte d'eau. La décomposition de ces courbes entre 200°C et 325°C en deux pics séparés permet de comparer pour chacun des échantillons de bayerite la fraction transitoire de pseudo-boehmite formée. Cette étude permet de mettre en évidence un fait qui semblait déjà se dessiner lors de l'analyse thermogravimétrique. La quantité de bayerite subissant la transformation à 225°C en pseudo-boehmite diminue lorsque le rapport Na/Al de la solution initiale augmente. En effet, en calculant le rapport des énergies intégrées des deux premières pertes d'eau on constate que la réaction prépondérante à 300°C (transformation de la bayerite en alumine de transition) l'est de plus en plus lorsque l'on passe des solutions initiales 1E à 1A. Cette étude sera détaillée.

Tertian et Papée [TER58] indiquent que cette fraction transitoire de pseudo-boehmite formée vers 225°C est due à une taille de grains importante. Pour une poudre de bayerite de granulométrie fine, seule la transformation directe en alumine de transition à 300°C serait observée. Dans notre cas on observe une variation de la quantité de pseudo-boehmite transitoire pour des poudres de bayerite présentant des distributions granulométriques similaires. Une observation au MEB permettra de comparer la morphologie des grains dans ces cinq échantillons. Et il sera ainsi possible de discuter les résultats obtenus par granulométrie laser, et également l'hypothèse de Tertian et Papée sur la dépendance entre la fraction transitoire de pseudo-boehmite et la taille des grains.

h : Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)

La préparation des échantillons consiste à disperser la poudre dans de l'éthanol à l'aide d'ultrasons pendant 10 minutes. Quelques gouttes de cette dispersion sont ensuite déposées sur un support en carbone vitreux. L'échantillon est ensuite passé à l'étuve à 120°C afin d'évaporer l'éthanol et métallisé au carbone (ou à l'or pour améliorer la qualité des photos).

Les photos de la figure II-20 présentent une vue d'ensemble des cinq poudres de bayerite. Ces cinq photos montrent des morphologies identiques. Les poudres sont constituées de gains de forme ovoïde, lesquels sont regroupés en amas. Ce grossissement ne permet pas de mettre en évidence des différences de taille d'un échantillon à l'autre ; aussi bien au niveau des grains que des agglomérats. La forme ovoïde des grains est en accord avec l'observation faite sur les deux séries de valeurs des surfaces spécifiques (mesurées selon la méthode BET, et idéalisées par un calcul sur la distribution granulométrique) qui semblait indiquer une forme des grains ne s'écartant pas trop de la forme idéale sphérique. La taille de particule constante d'un échantillon à l'autre semblerait confirmer les distributions granulométriques obtenues par granulométrie laser. Une estimation à partir de ces photos de la taille moyenne des grains serait de 5 µm, donc très loin du diamètre médian de 30 µm indiqué par granulométrie laser. Cela indique que les distributions granulométriques obtenues par granulométrie laser correspondent non pas à la taille des grains, mais à la taille des amas de grains. Les grains sont donc collés les uns aux autres et forment des agglomérats regroupant une dizaine de grains.

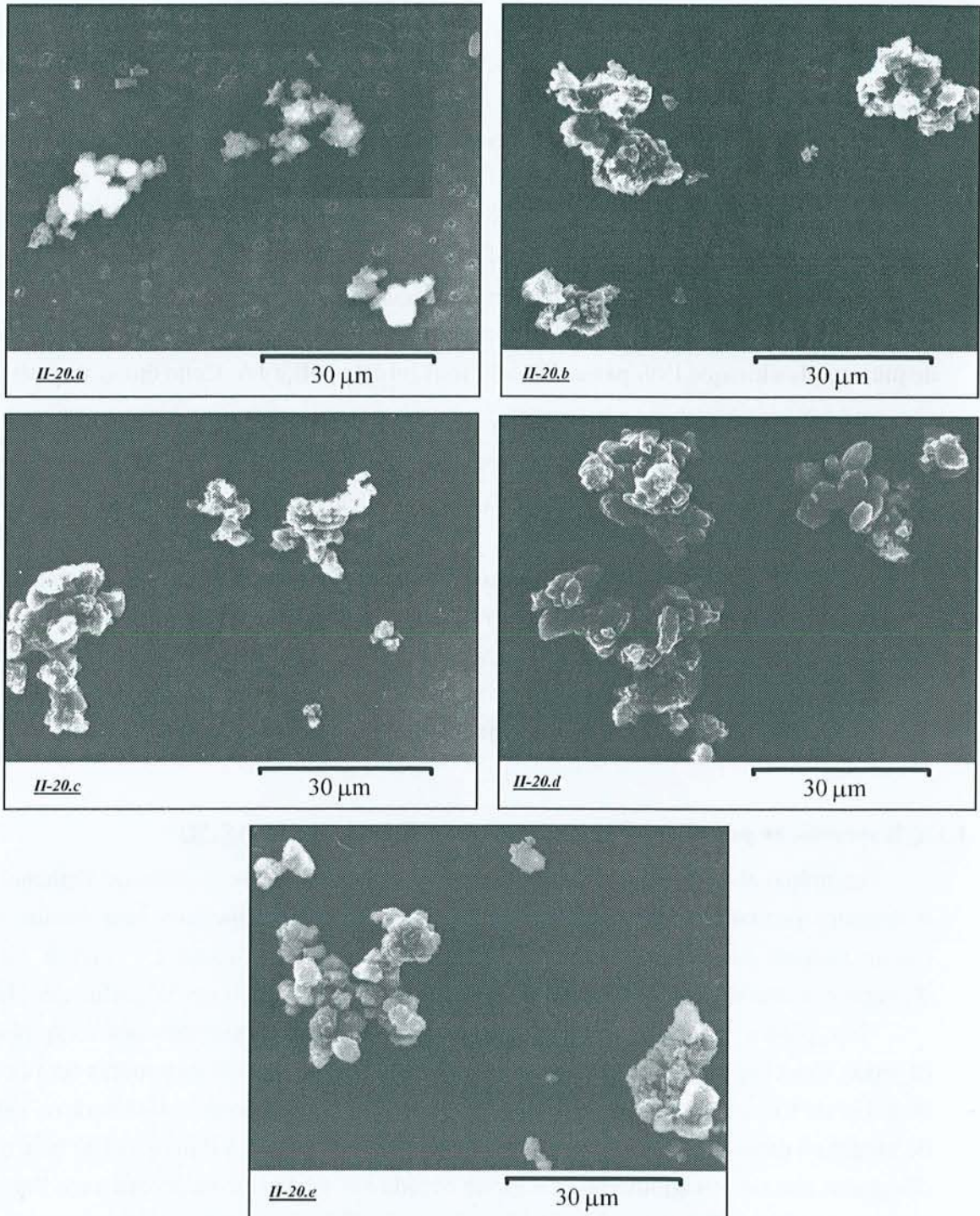


Figure 99-20. Vues d'ensemble au MEB des cinq échantillons de bayerite

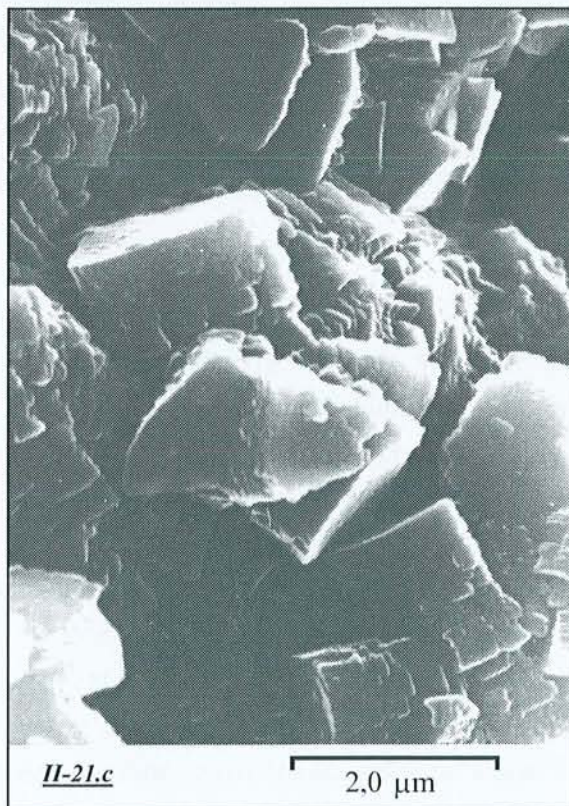
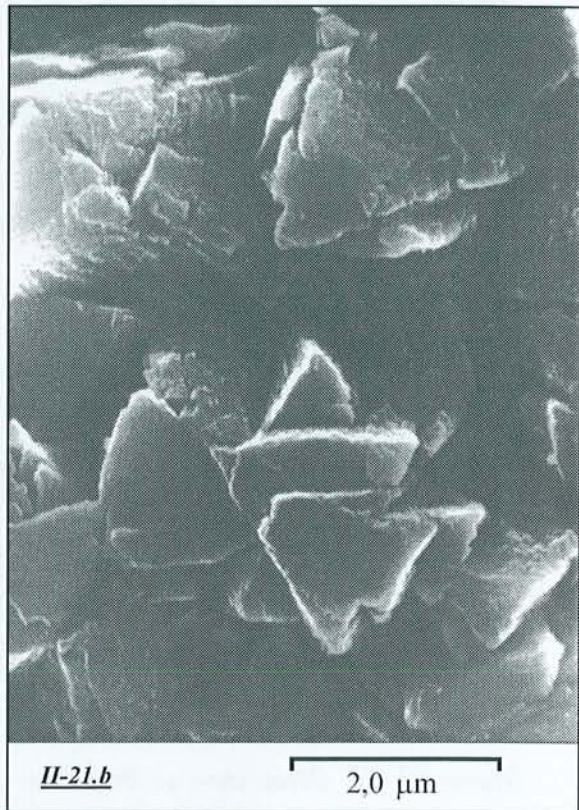
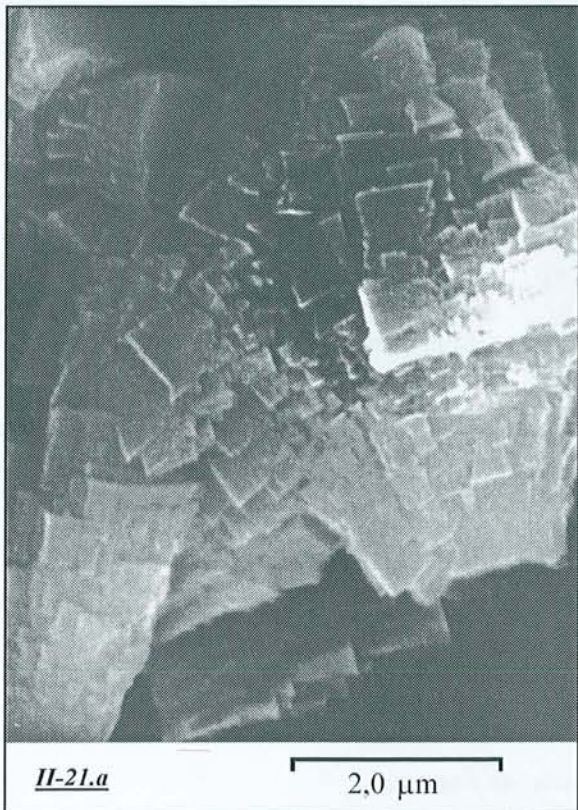
Photo 99-20. a : échantillon provenant de la solution 1A.

Photo 99-20. b : échantillon provenant de la solution 1B.

Photo 99-20. c : échantillon provenant de la solution 1C.

Photo 99-20. d : échantillon provenant de la solution 1D.

Photo 99-20. e : échantillon provenant de la solution 1E.



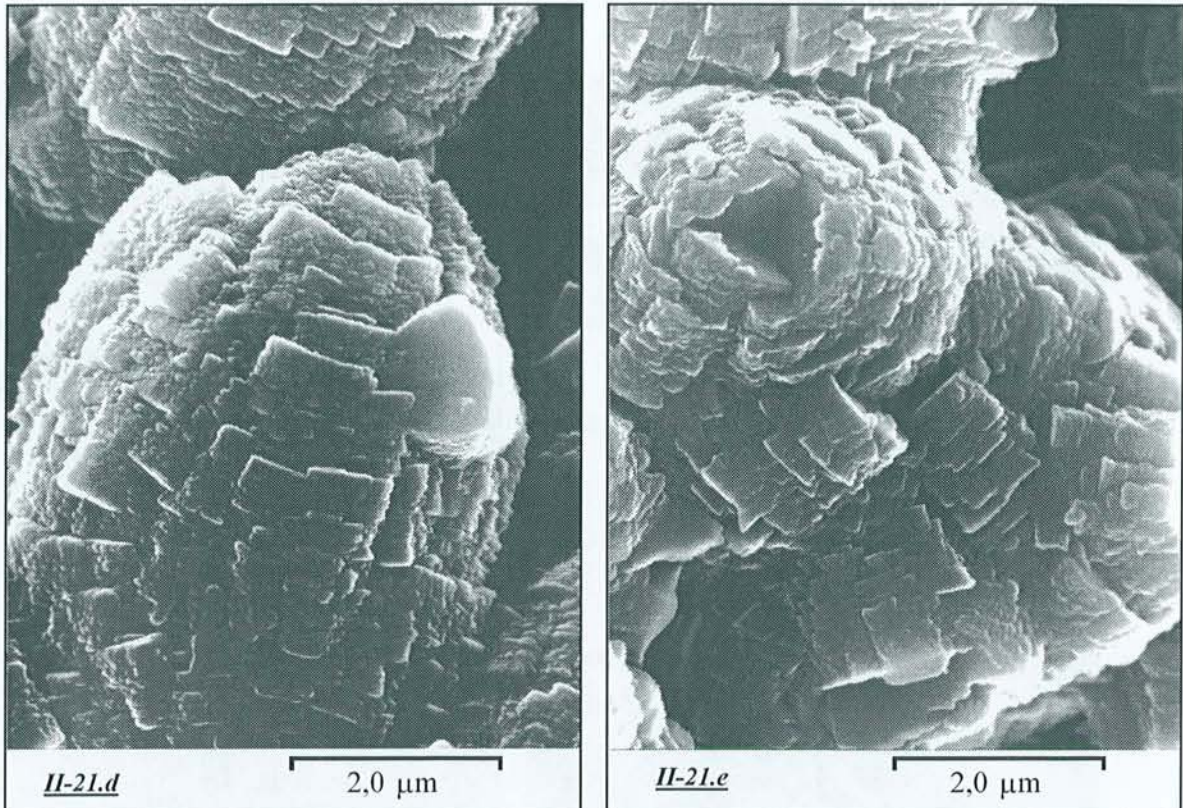


Figure 99-21. Observation au MEB des grains de bayerite

Photo 99-21.a : échantillon provenant de la solution 1A.

Photo 99-21.b : échantillon provenant de la solution 1B.

Photo 99-21.c : échantillon provenant de la solution 1C.

Photo 99-21.d : échantillon provenant de la solution 1D.

Photo 99-21.e : échantillon provenant de la solution 1E.

La Figure II-21 montre à plus fort grossissement la texture des grains de bayerite. Ils sont constitués de cristaux imbriqués les uns dans les autres. La forme de ces cristaux reflète la symétrie pseudo-trigonale de la bayerite : pyramide à base triangulaire. Il ne semble pas y avoir de corrélation simple entre la taille des cristaux et le rapport Na/Al. L'aspect morphologique (cristallinité) doit être pris en considération au même titre que la taille des grains. De la Solution 1E à 1B, l'augmentation de la taille des cristaux correspond bien à la diminution de la surface BET (voir Tableau II-5). De même, les cristaux issus des Solutions 1A et 1D sont plus petits et ont donc les surfaces BET les plus grandes. D'autre part, au fur et à mesure que le rapport Na/Al augmente, la forme des cristaux de plus en plus nette présentant des faces mieux définies et plus anguleuses, indique une meilleure cristallinité. Cette observation est probablement à mettre en relation avec la fraction transitoire de pseudo-boehmite qu'il se forme vers 225°C. L'hypothèse avancée sur la taille des cristaux par Tertian et Papée [TER58] doit certainement être généralisée à l'état de surface des grains (taille et

morphologie). Dans notre cas on aurait plutôt une variation inverse entre la taille des cristaux et la fraction transitoire de bayerite se déshydratant en pseudo-boehmite. Cette transformation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en $\text{AlO}(\text{OH})$ pourrait se produire principalement au niveau des accolements de cristaux ; zone à forte concentration de défauts cristallographiques. La proportion des zones d'accolement dans un grain diminue lorsque la taille et la cristallinité des cristaux augmentent.

La poudre est donc constituée de conglomérats. Ces conglomérats, de forme quelconque, ont un diamètre moyen d'environ 30 μm et correspondent aux particules détectées par granulométrie laser. Les grains constituant ces conglomérats sont de forme ovoïde et de diamètre inférieur à 5 μm . Il semblerait que la taille de ces grains ne varie pas (ou peu) d'un échantillon à l'autre. Chacun de ces grains est à son tour constitué d'un accolement de cristaux en forme de pyramide à base triangulaire. La cristallinité de l'ensemble augmente lorsque l'on passe de l'échantillon provenant de la Solution 1E à 1A.

3) Fraction transitoire de pseudo-boehmite

Une étude approfondie des courbes DSC présentées précédemment permet d'estimer la quantité formée de cette fraction transitoire de pseudo-boehmite. L'évolution de la quantité de bayerite subissant ce passage en pseudo-boehmite à 225°C en fonction du rapport Na/Al de la solution initiale comparée aux autres observations permettra de compléter les hypothèses sur l'origine de cette transformation. La décomposition des deux pics DSC situés entre 200 et 325°C, et la mesure de leur surface relative dépendant directement de l'enthalpie de réaction des déshydratations à 225°C et 300°C, permet de calculer la fraction de bayerite subissant le passage transitoire en pseudo-boehmite.

a : Calculs théoriques des enthalpies de réactions

Les données thermodynamiques utilisées pour ces calculs sont répertoriées dans le Tableau II-6 (enthalpies de formation des différents composés et capacités calorifiques).

Il est donc nécessaire de calculer les enthalpies de formation de ces différents composés à 498°K et 573°K selon la relation suivante :

$$\text{équation 11.10} \quad \int_{298}^T \Delta H_f = \Delta H_f^T - \Delta H_f^0 = \int_{298}^T C_p \cdot dT$$

$$\text{équation 11.11} \quad \Delta H_f^T = \left[a(T - 298) + \frac{1}{2} b(T^2 - 298^2) - c(T^{-1} - 298^{-1}) \right] + \Delta H_f^0$$

Tableau 99-6

Données thermodynamiques relatives aux composés intervenant lors de la déshydratation de la bayerite

Composé	$\Delta H_f^{500^\circ\text{K}}$	ΔH_f^0	$C_p^{(**)}$ (cal/deg.mol)			Réf.
	(KJ/mol)	(Kcal/mol)	a	b x 10 ³	c x 10 ⁻⁵	
H ₂ O _g		-57,795	7,17	2,56	0,08	[KUB79]
Al ₂ O ₃ ^(*)		-400,9 ± 1,5	25,48	4,25	-6,82	[KUB79]
Al ₂ O ₃ .H ₂ O ^(*))	-1981,929					[BAR95]
Al ₂ O ₃ .3H ₂ O		-618,2 ± 0,8	17,30	91,2		[KUB79]

(*) les formes cristallisées corindon et boehmite ont été considérées.

(**) $C_p = a + b.T + c.T^2$.

on obtient ainsi les valeurs suivantes pour les enthalpies de formation des composés :

$$\text{à } 225^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_g}^{498} = -56,1 \text{ Kcal / mol}$$

$$\text{à } 300^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_g}^{573} = -55,5 \text{ Kcal / mol}$$

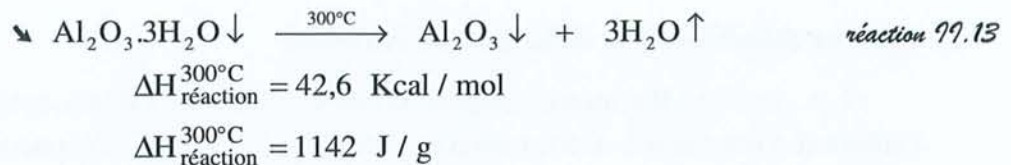
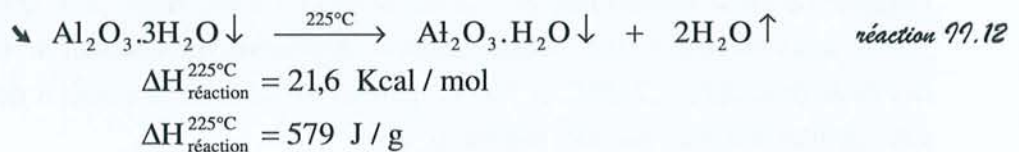
$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{573} = -393,4 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}}^{498} = -473,7 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}}^{498} = -607,5 \text{ Kcal / mol}$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}}^{573} = -602,5 \text{ Kcal / mol}$$

ce qui donne pour les réactions :



Ces valeurs d'énergie calculées sont comparables aux valeurs intégrées obtenues par DSC de 200°C à 325°C. Ces calculs théoriques sont bien corrélés aux observations expérimentales, la source d'erreur la plus importante venant de l'enthalpie de formation des produits solides formés. En effet, la littérature n'indique pas de données relatives aux formes mal cristallisées pseudo-boehmite et alumine de transition. Mais une comparaison des enthalpies de formation entre les hydroxydes d'aluminium amorphes et cristallisés nous a montré qu'il n'y a pas une grande différence pour ces différents composés de même composition (alumino-gel, bayerite et gibbsite ont des énergies de formation voisines).

b : Exploitation des courbes expérimentales

La Figure II-22 présente les courbes DSC entre 200 et 325°C décomposées en deux pics distincts. L'intensité de chacun de ces pics correspond à l'énergie nécessaire pour la réaction correspondante. L'énergie globale utilisée entre ces deux températures a été déterminée lors de la montée en température. Les valeurs, voisines de 1200 J/g sont indiquées dans le Tableau II-7. Il est donc possible de déterminer la fraction de bayerite subissant la perte d'eau à 225°C, et celle subissant la transformation directe en alumine de transition de la façon suivante :

- soient α : la fraction de bayerite se transformant en pseudo-boehmite à 225°C,
 β : la fraction de bayerite se transformant en alumine de transition à 300°C,
 I_{225} : l'intensité en J/g du pic endothermique à 225°C,
 I_{300} : l'intensité en J/g du pic endothermique à 300°C,
 $I_{300}^{cor.}$: l'intensité en J/g correspondant à I_{300} corrigée de la perte de poids due à la réaction à 225°C.

A 225°C, la transformation de la bayerite en pseudo-boehmite entraîne une perte de poids de 23,08% pour la fraction α concernée. Ainsi la détermination du poids réel de poudre après la première réaction de déshydratation est obtenue par le facteur correctif suivant :

$$\frac{\text{masse initiale}}{\text{masse à } 250^\circ\text{C}} = \frac{\text{masse initiale}}{\text{masse initiale} - \text{masse perdue}} = \frac{1}{1 - 0,231\alpha}$$

$$\text{équation 99.12} \quad I_{300}^{cor.} = I_{300} \frac{1}{1 - 0,231\alpha}$$

$$\text{équation 99.13} \quad \alpha = \frac{I_{225}}{\Delta H_{\text{réaction}}^{225}}$$

$$\text{équation 99.14} \quad \beta = \frac{I_{300}}{(1 - 0,231\alpha) \Delta H_{\text{réaction}}^{300}}$$

Il est préférable d'exprimer séparément les rapports entre données théoriques et expérimentales afin de s'affranchir du décalage qu'il peut y avoir entre ces valeurs. Pour cela, il suffit d'exprimer le rapport α/β .

$$\text{équation 99.15} \quad \alpha + \beta = 1$$

$$\text{équation 99.16} \quad \frac{\alpha}{\beta} = \frac{I_{225}}{I_{300}} \frac{\Delta H_{\text{réaction}}^{300}}{\Delta H_{\text{réaction}}^{225}} (1 - 0,231\alpha)$$

On aboutit à l'équation du second degré suivante, n'acceptant qu'une solution ayant une réalité physique :

$$\text{équation 99.17} \quad 0,231 \alpha^2 - \left[\left(\frac{I_{300}}{I_{225}} \frac{\Delta H_{\text{réaction}}^{225}}{\Delta H_{\text{réaction}}^{300}} \right) + 1,231 \right] \alpha + 1 = 0$$

ce qui donne en calculant $\frac{\Delta H_{\text{réaction}}^{225}}{\Delta H_{\text{réaction}}^{300}} = 0,507$

et en posant :

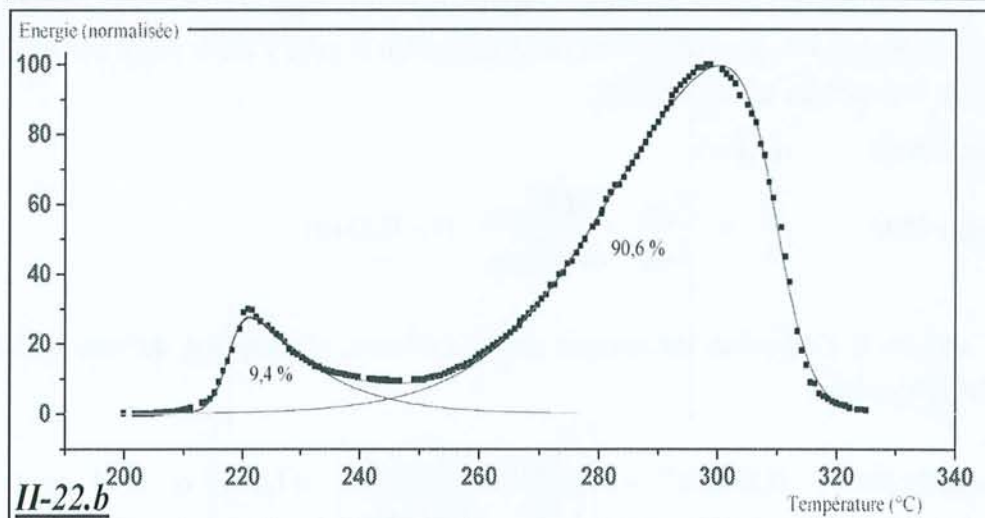
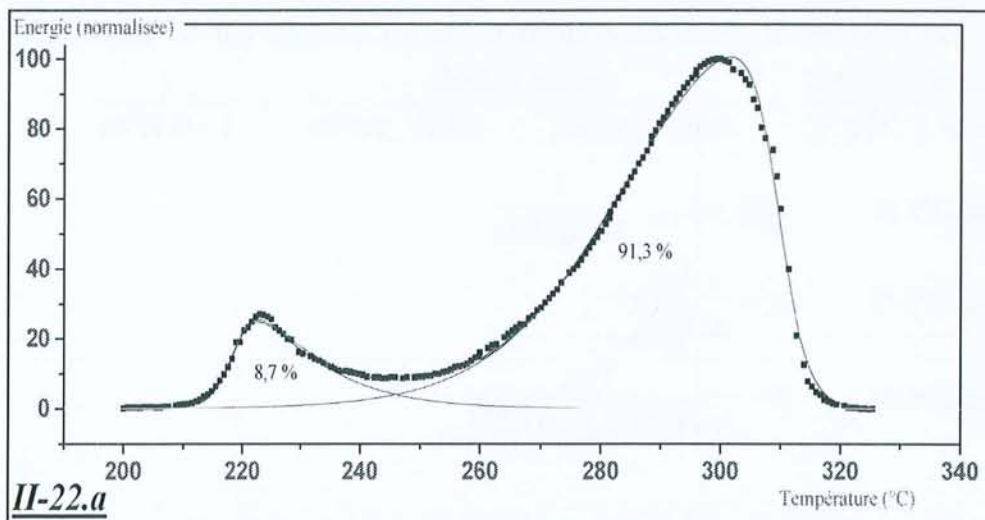
$$\text{équation 99.18} \quad r = \frac{I_{300}}{I_{225}}$$

la relation suivante à résoudre en fonction du rapport r des intensités intégrées des deux pics endothermiques :

$$\text{équation 99.19} \quad 0,231 \alpha^2 - (0,507r + 1,231) \alpha + 1 = 0$$

La solution physiquement possible correspondant à cette équation du second degré est :

$$\text{équation 99.20} \quad \alpha = \frac{0,507r + 1,231 - \sqrt{(0,507r + 1,231)^2 - 0,924}}{0,462}$$



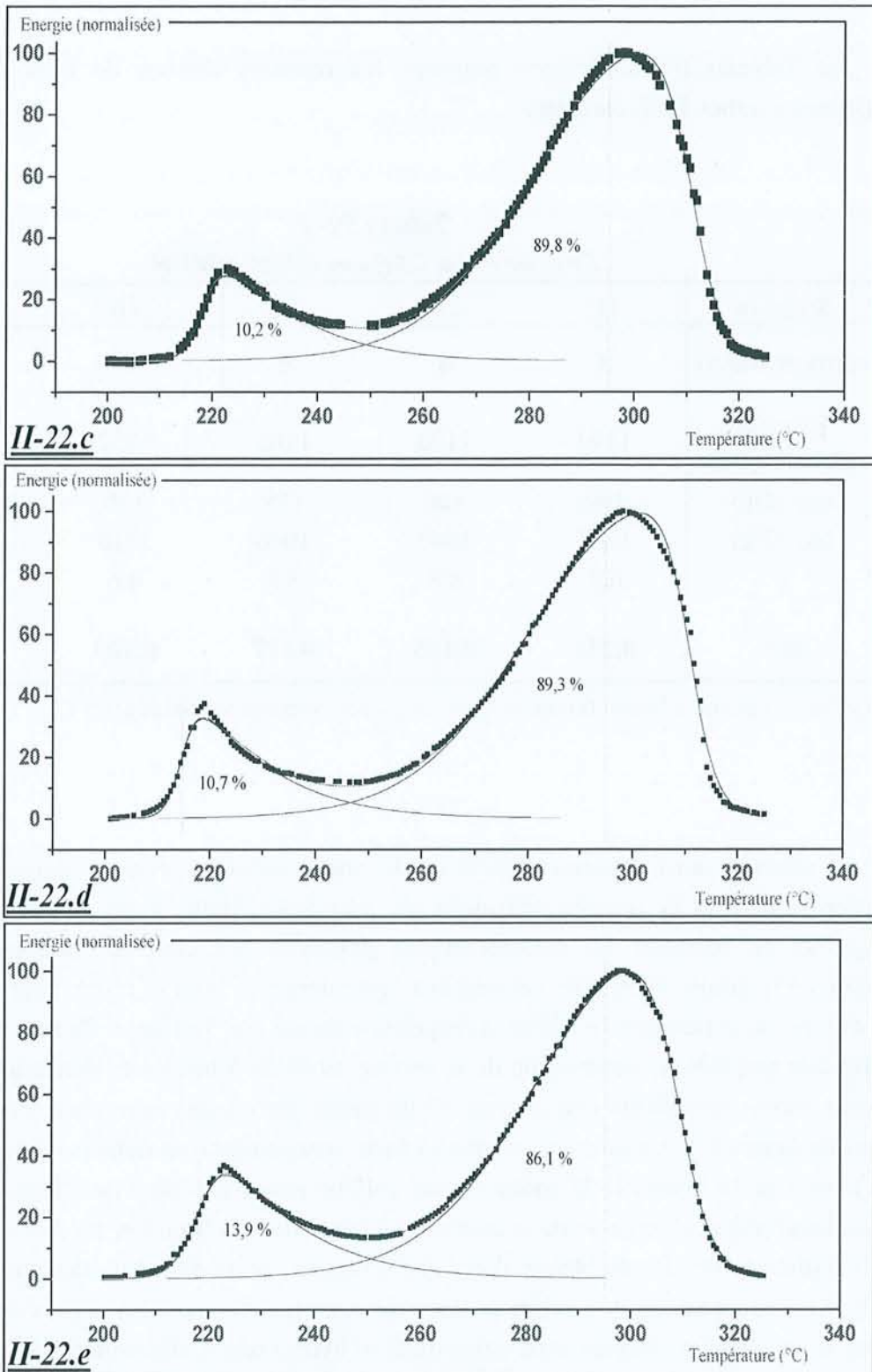


Figure 11-22. Décomposition des courbes DSC des cinq échantillons de bayerite entre 200 et 325°C

11-22.a : échantillon provenant de la solution 1A,

11-22.b : échantillon provenant de la solution 1B,

11-22.c : échantillon provenant de la solution 1C,

11-22.d : échantillon provenant de la solution 1D,

11-22.e : échantillon provenant de la solution 1E.

Le Tableau II-7 ci-dessous regroupe les résultats obtenus de cette façon sur les différentes courbes DSC étudiées.

Tableau II-7
Etude des courbes DSC entre 200°C et 325°C

Solution	1E	1D	1C	1B	1A
rapport Na/Al	3	4	5	6	7
Energie globale (J/g)	1193	1173	1165	1232	1229
I ₂₂₅ (J/g)	166	126	119	116	107
I ₃₀₀ (J/g)	1027	1047	1046	1116	1122
r	6,2	8,3	8,8	9,6	10,5
$\alpha^{(*)}$	0,231	0,185	0,177	0,165	0,153

(*) fraction de bayerite subissant la transformation en pseudo-boehmite transitoire à 225°C

Il apparaît ainsi clairement qu'il existe une corrélation entre le rapport Na/Al de la solution initiale et la fraction transitoire de pseudo-boehmite. Cette relation doit pouvoir s'exprimer en fonction des caractéristiques physiques des cinq échantillons de bayerite. L'étude de la granulométrie de ces poudres (granulométrie laser et observation au MEB) n'a pas montré de différences notables. L'hypothèse émise par Tertian et Papée [TER58] semble devoir être précisée. L'observation de la texture au MEB a mis en évidence une partie de la bayerite moins cristallisée que le reste. Cette partie correspond aux zones d'accolement des grains de bayerite. Il s'agit donc de zones à forte concentration de défauts cristallographiques. Les photos de la Figure II-21 indiquent un volume relatif croissant de cristaux parfaitement cristallisés lorsque l'on passe de la poudre précipitée dans la Solution 1A à la celle provenant de la Solution 1E. Il semblerait donc que l'origine de la fraction transitoire de pseudo-boehmite est la quantité de matière se trouvant entre les cristaux bien définis de bayerite. Ces zones d'accolement doivent être constituées d'hydroxyde d'aluminium également sous la forme de bayerite mais fortement fautée. La forte concentration de défauts pourrait expliquer le fait qu'il y ait perte d'eau à une température inférieure à celle correspondant à la déshydratation de la bayerite de structure idéale.

Afin de poursuivre les investigations sur cette fraction transitoire de pseudo-boehmite, nous allons étudier dans la section III suivante un échantillon de bayerite récupéré dès l'apparition du précipité dans la solution d'aluminate lors de l'électrolyse. Ainsi, en stoppant la précipitation au moment même où elle devient visible on espère obtenir une poudre de bayerite constituée de cristaux séparés les uns des autres, c'est-à-dire avec le minimum de zones d'accolement.

c : Comparaison des résultats DSC avec l'étude thermogravimétrique

La détermination du taux de bayerite subissant les différentes déshydratations à 225°C, 300°C puis 500°C nous permet de prédire les pertes de poids relatives en fonction de la température. Il est ainsi possible de comparer l'analyse thermogravimétrique avec les résultats précédemment obtenus par DSC.

Le passage de bayerite à pseudo-boehmite (à 225°C) s'accompagne d'une perte de 23,08 % en poids, à 300°C la transformation de bayerite en alumine de transition entraîne une perte de 34,62 % en poids et la perte des dernières molécules d'eau vers 500°C correspondant à une diminution du poids de 11,5 %. Le tableau II-8 rassemble les pertes de poids calculées d'après la fraction transitoire de pseudo-boehmite déterminée par DSC pour chacun des cinq échantillons de bayerite en fonction de la température.

Même si l'analyse thermogravimétrique n'est pas suffisamment fine pour mesurer les pertes de masse à chaque étape (en particulier les deux premières pertes relatives au passage de la bayerite à la pseudo-boehmite et ensuite de la bayerite à l'alumine de transition sont trop proches et donc difficilement discriminées), elle permet tout de même de retrouver globalement les résultats DSC. Les courbes ATG (Figure II-18) permettent donc de vérifier une perte de l'ordre de 3 à 5 pourcents au voisinage de 225°C, suivie d'une perte vers 300°C avoisinant les 30 pourcents cumulés et finalement la dernière étape entre 450 et 500°C amenant la perte de poids total proche de 35 pourcents. De plus les deux transformations de la bayerite n'aboutissent pas directement à des produits stoechiométriques en eau, cela est d'ailleurs nettement visible sur les thermogrammes entre 300°C et 450°C, puis au delà de 500°C où l'on observe une légère pente. Les deux produits que l'on obtient étant une pseudo-boehmite que l'on peut écrire $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et ensuite une alumine de transition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La valeur de x est estimée à 0,08 pour la pseudo-boehmite et 0,07 pour l'alumine de transition d'après la perte de poids continue que l'on observe en dehors des domaines de déshydratations franches (environ 2,8 % perdus entre 300°C et 450°C puis 2,2 % perdus après 500°C).

Tableau 99-8

Pertes de poids calculées d'après les résultats DSC pour les cinq échantillons de bayerite

Solution	1E	1D	1C	1B	1A
(*) Bayerite ⇒ Pseudo-boehmite	23,1%	18,5%	17,7%	16,5%	15,3%
(**) Bayerite ⇒ Alumine de trans.	76,9%	81,5%	82,3%	83,5%	84,7%
Perte de poids vers 225°C	5,3%	4,3%	4,1%	3,8%	3,5%
Perte de poids vers 300°C	26,6%	28,2%	28,5%	28,9%	29,3%
Perte de poids vers 500°C	2,6%	2,1%	2,1%	1,9%	1,8%
Perte de poids totale	34,5%	34,6%	34,7%	34,6%	34,6%

(*) pourcentage de bayerite se déshydratant en pseudo-boehmite à 225°C

(**) pourcentage de bayerite se déshydratant en alumine de transition à 300°C

III /IMPACT DU TEMPS DE PRECIPITATION

1) La solution d'aluminate utilisée

Afin d'obtenir un précipité de bayerite présentant le minimum de fraction transitoire de pseudo-boehmite, la solution initiale d'aluminate utilisée sera la même que la Solution 1A (celle qui a présenté le minimum de bayerite se déshydratant en pseudo-boehmite à 225°C lors de l'étude précédente). On effectue l'électrolyse dans les mêmes conditions que précédemment, mais cette fois-ci on stoppe l'expérience au moment même où la solution devient trouble. Le temps de récupérer la solution, de la filtrer et la rincer est de l'ordre de cinq minutes. Cette solution est notée 1A_{début}.

2) Etude du précipité obtenu

Le produit ainsi obtenu est étudié avec les techniques suivantes : granulométrie laser, spectrométrie infrarouge, analyse enthalpique différentielle, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission.

Le résultat obtenu par spectrométrie infrarouge (Figure II-23) sur cet échantillon ne présente pas de différence avec les précédents. La petite bande vers 3621 cm^{-1} est toujours présente avec une intensité comparable.

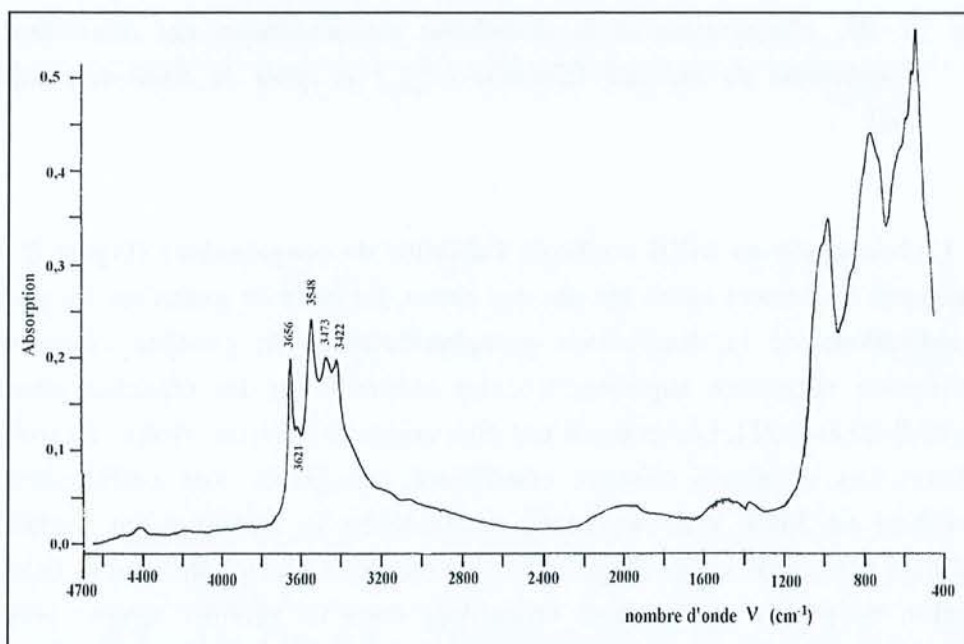


Figure 19-23. Spectre infrarouge des premiers cristaux de bayerite précipités (Solution 1A_{début}).

La distribution granulométrique (Figure II-24) obtenue par granulométrie laser indique des tailles de grains beaucoup plus petites que celles observées pour les poudres précédentes. Le but semble donc atteint. En stoppant rapidement la précipitation, il semble que les grains n'aient pas eu le temps de se coller les uns aux autres. Le diamètre moyen des grains est $d_{50} = 7,26\ \mu\text{m}$ (avec les valeurs $d_{10} = 2,39\ \mu\text{m}$ et $d_{90} = 18,74\ \mu\text{m}$). Cette taille correspond à peu près à la taille des grains de forme ovoïde observés précédemment au MEB. La surface spécifique de cette poudre n'a pas été mesurée selon la méthode BET, mais le calcul de la surface idéalisée d'après les données de la granulométrie indique une valeur de $1,235\ \text{m}^2/\text{g}$ (grains supposés lisses et sphériques). En stoppant rapidement la précipitation de la bayerite, on obtient une surface développée par la poudre trois fois plus grande que les surfaces calculées précédemment. Ce qui correspond bien à une granulométrie plus fine.

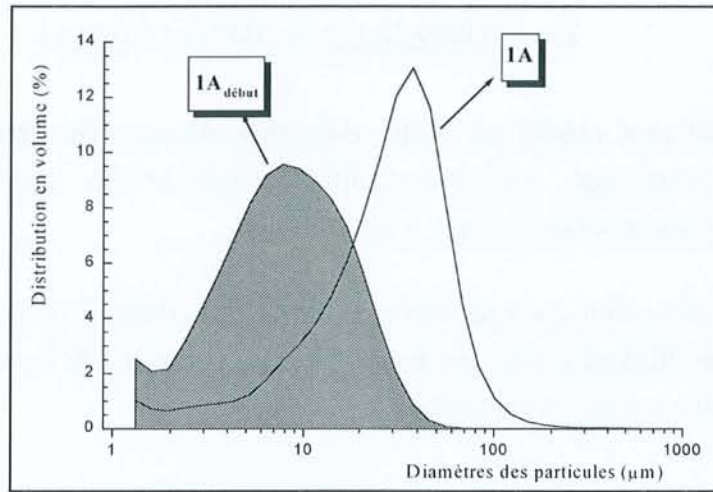


Figure 19-24. Comparaison de la distribution granulométrique des échantillons de bayerite dès l'apparition du précipité (Solution 1A_{début}) et après 1/2 heure de précipitation (Solution 1A).

L'observation au MEB confirme l'absence de congglomérats (Figure II-26). Les grains apparaissent clairement isolés les uns des autres. La taille de grains sur les photos correspond aux indications de la distribution granulométrique. On constate également un état de cristallisation nettement supérieur à celui observés sur les planches photos précédentes (Figures II-20 et II-21). Les grains n'ont plus vraiment la forme ovoïde, ils sont beaucoup plus anguleux. Les différents cristaux constituant ces grains sont parfaitement définis. Une observation au MET met nettement en évidence la cristallisation parfaite des cristaux constituant ces grains isolés (Figure II-25). Lors de la précipitation de la bayerite il y a donc formation de grains parfaitement cristallisés dans un premier temps, puis apparition de congglomérats avec des zones de contact pour lesquelles l'état de cristallisation est moindre.

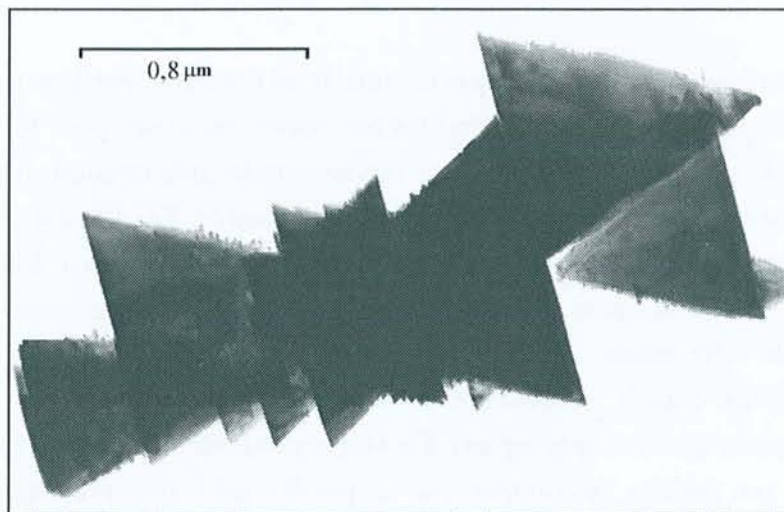


Figure 19-25. Photo MET réalisée sur la bayerite précipitée dans la Solution 1B_{début}

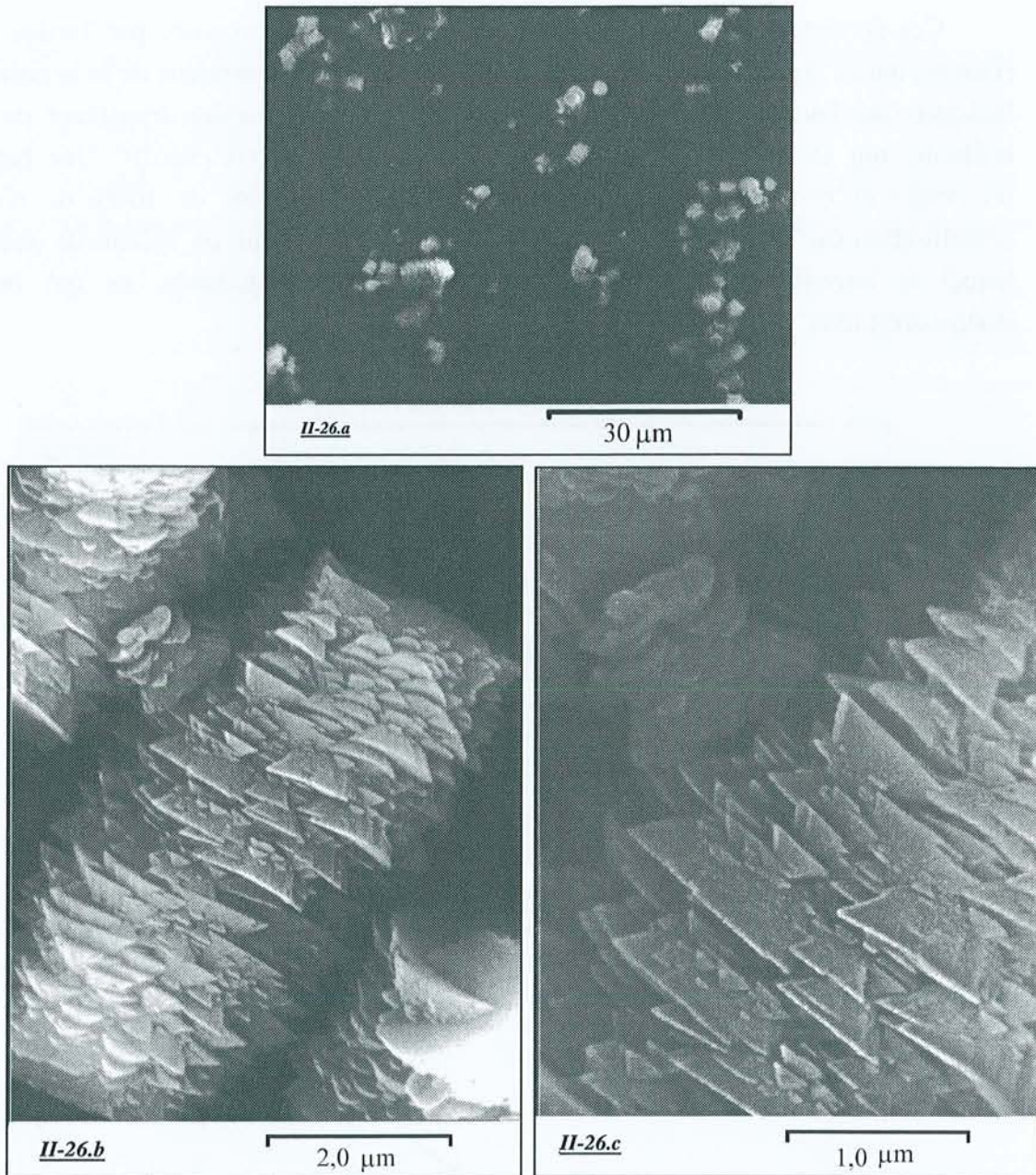


Figure 11-26. Observations au MEB de la bayerite obtenue dès le début de la précipitation

Photo 11-26. a : Vue d'ensemble.

Photo 11-26. b : Vue d'un grain.

Photo 11-26. c : Vue des cristaux.

L'analyse enthalpique différentielle sur cet échantillon ne présente quasiment plus qu'une seule perte d'eau à 300°C (Figure II-27). La formation de pseudo-boehmite transitoire devient minimale. Seul un épaulement vers 235°C à gauche du pic principal est visible. Cet épaulement a alors une intensité relative de seulement 1,4 pourcents. Ce qui correspond à 2,9 pourcents de la bayerite se déshydratant en pseudo-boehmite transitoire.

Ces derniers résultats sont en accord avec l'hypothèse proposée par Tertian et Papée [TER58], mais l'ensemble de cette étude sur le comportement thermique de la bayerite semble indiquer que l'état de cristallisation est à l'origine de la fraction transitoire de pseudo-boehmite qui est formée lorsqu'un échantillon de bayerite est chauffé. Une bayerite ne présentant qu'une seule déshydratation à 300°C est composée de 100% de matière de cristallisation parfaite. L'agglomération de grains entre eux induit un volume de matière dans lequel la bayerite semble être de cristallisation moins marquée, ce qui facilite sa déshydroxylation.

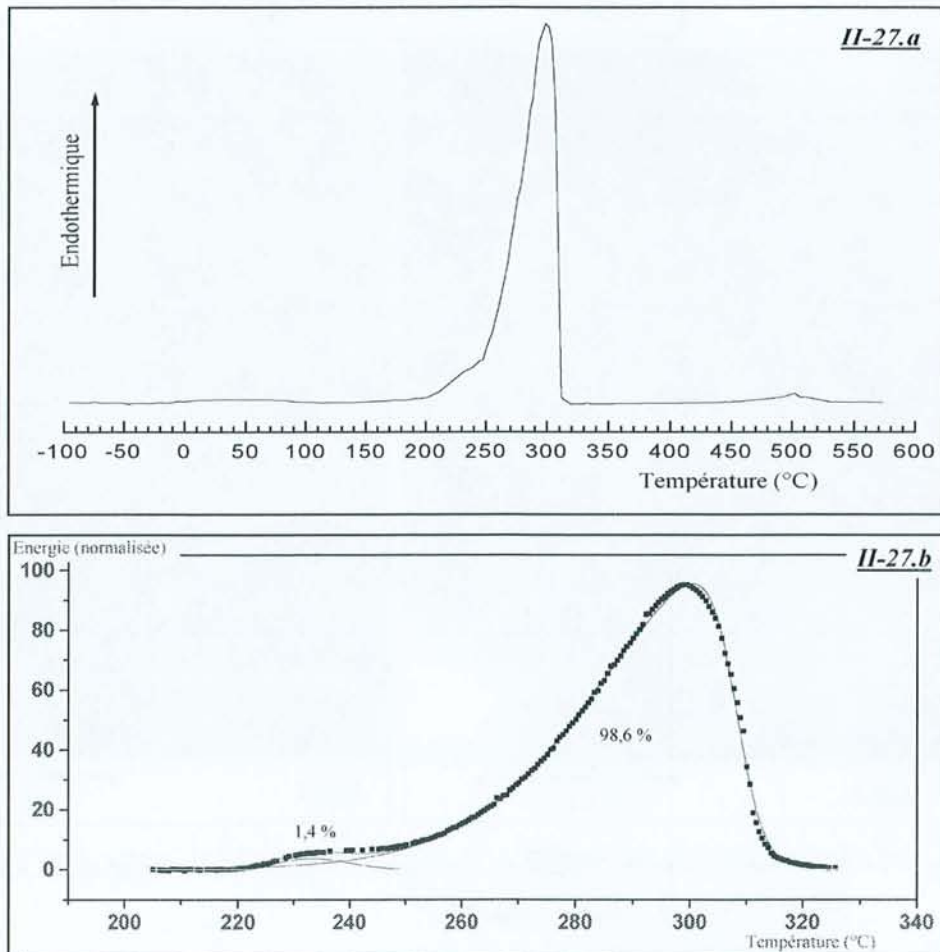


Figure 99-27. Analyse enthalpique différentielle de l'échantillon de bayerite récupéré dès l'apparition du précipité (solution 1A_{début})

99-27.a : courbe DSC globale (de -100°C à 600°C).

99-27.b : décomposition de la courbe DSC entre 200°C et 330°C.

CHAPITRE QUATRE : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM

I / INTRODUCTION

L'étude de la variation de la concentration en hydroxydes libres $|\text{OH}^-|$ au cours de l'électrolyse dans les solutions d'aluminate de sodium nous a permis d'envisager des mécanismes de réaction expliquant le passage de l'aluminate solvaté $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à l'aluminate solide $\text{Al}(\text{OH})_3$ [REN97]. Les différences entre la courbe $|\text{OH}^-| = f(\text{temps})$ provenant de la solution de référence de soude 1 M et les courbes relatives aux différentes solutions d'aluminate mettent en évidence des équilibres chimiques où intervient l'espèce aluminate en solution. La Figure II-28 représente en fonction du temps d'électrolyse la variation en $|\text{OH}^-|$ dans les Solutions 1, 2 et 3 (voir chapitre trois) à laquelle on a donc soustrait la variation en $|\text{OH}^-|$ de la solution de référence. Ceci nous permet de visualiser l'évolution de la concentration en hydroxydes libres en solution provenant uniquement des réactions des espèces aluminates en solution. On s'affranchit ainsi des variations en $|\text{OH}^-|$ dues à la libération de protons lors de l'oxydation de l'eau dans la chambre anodique. La précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisé est toujours précédée d'une baisse rapide de $|\text{OH}^-|$, puis une nette remontée de $|\text{OH}^-|$ dès l'apparition de la forme solide cristallisée. Lorsqu'un alumino-gel est précipité, l'allure de cette courbe $|\text{OH}^-|_{\text{Solution}} - |\text{OH}^-|_{\text{Référence}} = f(\text{temps d'électrolyse})$ est différente. La diminution et l'augmentation de $|\text{OH}^-|$ est plus lente que lors de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisé, respectivement avant et après l'apparition de la forme solide.

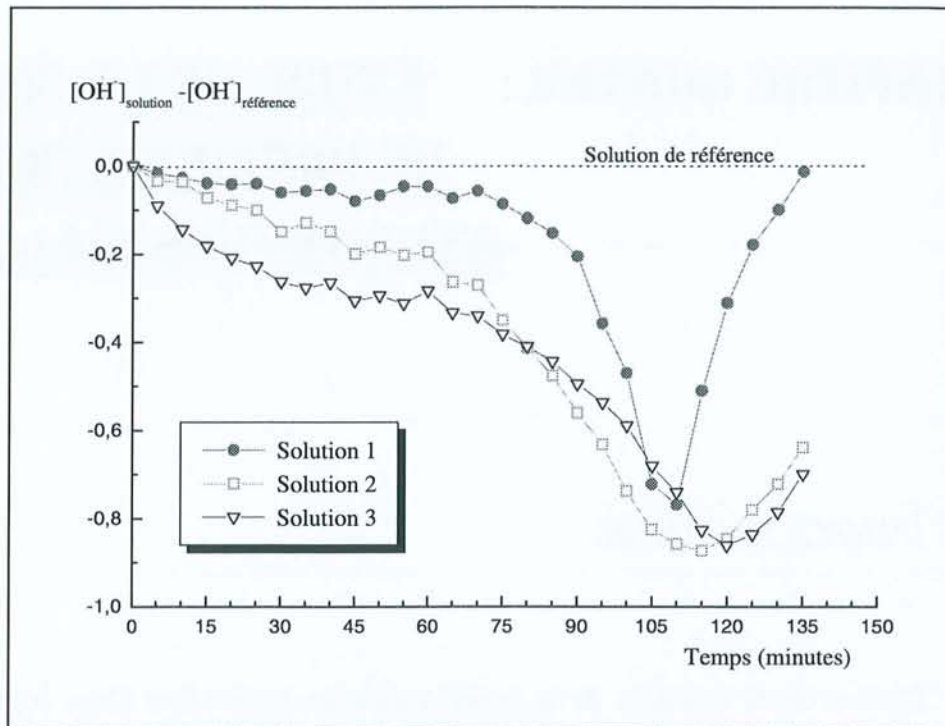


Figure 99-28. Variation de la concentration en hydroxydes libres OH^- dans les Solutions 1, 2 et 3 par rapport à la solution de référence : $[\text{OH}^-]_{\text{solution}} - [\text{OH}^-]_{\text{référence}} = f(t)$.

II / CONSIDERATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

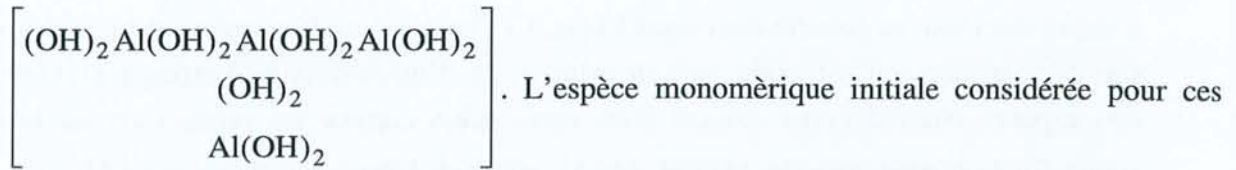
Les observations faites sur les courbes expérimentales doivent pouvoir s'expliquer par des réactions mettant en jeu l'aluminate initialement présent en solution, l'anion hydroxyle et d'autres espèces formées au cours du temps pour finalement aboutir à l'hydroxyde d'aluminium. Ce qui suppose que le mécanisme réactionnel traduisant la nucléation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'est pas aussi simple que celui décrit par l'équilibre :



Les travaux de Zambo [ZAM86] montre que la nucléation d'hydroxyde d'aluminium cristallisé est décrite par une réaction du second ordre. Ce qui laisse supposer l'existence d'étapes intermédiaires entre l'état initial et l'état final décrits par cette réaction II-6. Smith et al. [SMI96] font la même remarque en étudiant la cristallisation de gibbsite.

Dans la solution initiale, l'espèce aluminate prédominante est sans conteste l'anion monomérique tétraédrique $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Dans le composé final solide $\text{Al}(\text{OH})_3$, les atomes

d'aluminium sont en coordination octaédrique. Ce changement de coordination peut intervenir soit à l'interface solide-liquide, soit en solution par l'intermédiaire d'espèces polymérisées. Ces espèces intermédiaires seraient alors considérées comme les précurseurs de la forme solide finale [AKI84, MOO70, MYU95, DEN71, HEM67]. L'espèce octaédrique $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ a déjà été envisagée, mais tout le monde s'accorde sur le fait qu'elle est totalement improbable. En revanche l'existence d'aluminates polymérisés en solution a été révélée par différentes techniques expérimentales. La diffusion de la lumière [ZAM86, STO76] a montré des entités colloïdales dont la taille est dans la gamme de 1 à 1,5 nm pour ce type de solution d'aluminate. Les spectrométries infrarouge et Raman [CAR66, MOO70, NI74] présentent une bande à $540 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à des espèces d'aluminates possédant des atomes d'aluminium reliés par des ponts oxygène. Plusieurs variétés d'aluminates polymérisés ont été suggérées. On peut citer $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ [MOO70, CHE93, KOP74], $[\text{Al}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ [LIN65] ou encore $[\text{Al}_6(\text{OH})_{24}]^{6-}$ [KUZ56]. Bien d'autres espèces pourraient être envisagées. Récemment, la modélisation par des calculs de mécanique quantique moléculaire semi-empirique sur les chaleurs de formation a été réalisée sur toutes les espèces d'aluminates envisageables allant des monomères aux tétramères [GER96]. Ces calculs permettent de mettre en évidence les espèces susceptibles de se former dans les solutions alcalines d'aluminates. Gerson et al. ont débuté ces calculs sur les différents monomères afin de tester la méthode qu'ils utilisent. Leur modèle confirme le monomère $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ comme largement majoritaire en solution, avec toutefois la possibilité d'avoir comme espèces mineures les monomères $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$. Ces calculs réfutent catégoriquement la possibilité d'obtenir l'espèce octaédrique $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ comme précurseur de l'hydroxyde solide à cause d'une charge trop importante à répartir sur ce monomère. Ensuite, ils poursuivent leurs calculs sur la chaleur de formation des polymères (dimères, trimères puis tétramères) afin de proposer des chemins de polymérisation pour aboutir à un précurseur possible de la gibbsite (ou la bayerite étant données les structures similaires de ces composés qui ne se différencient que par la séquence d'empilement de feuillettes identiques). Le modèle de calcul qu'ils utilisent prend en compte un fait observé expérimentalement : le rôle catalytique de l'eau dans la réaction de précipitation des hydroxydes d'aluminium. Il ressort de ces calculs théoriques l'existence en solution d'aluminates polymérisés peu stables, mais ayant néanmoins une probabilité de présence suffisante pour être considérés. La forme dimérique la plus stable est $[(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2]$. En ce qui concerne les trimères, l'espèce $[(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2]$ apparaît comme la plus probable. Pour les tétramères, deux configurations doivent être prises en compte. Il faut considérer la forme linéaire $[(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2]$ et également la forme en Y



différents stades de polymérisation est $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$. En effet la forme $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est beaucoup trop stable pour réagir. En revanche l'aluminate $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ a une stabilité suffisante pour exister en solution comme espèce mineure, et pour être à l'origine des réactions de polymérisation.

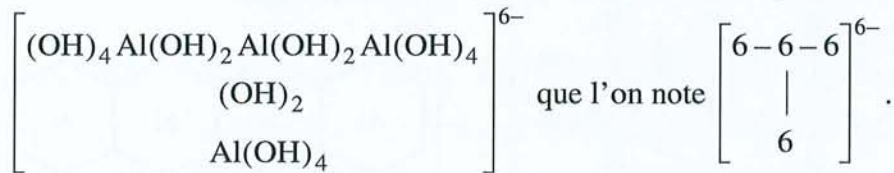
Ces différents aluminates peuvent être représentés de façon schématique en ne considérant que la coordination des atomes d'aluminium de la manière suivante :

- ✎ le monomère de formule $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ que l'on peut écrire [4] en ne considérant que la coordination de l'atome d'aluminium,
- ✎ le dimère $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ dont la formule développée est $[(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2]$ que l'on représente par [4-4],
- ✎ le trimère $[\text{Al}_3(\text{OH})_9]$ dont la formule développée est $[(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2]$ que l'on représente par [4-5-4],
- ✎ le tétramère linéaire $[\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]$ dont la formule développée est $[(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2]$ que l'on représente par [4-5-5-4],
- ✎ le tétramère en forme de Y $[\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]$ dont la formule développée est
$$\left[\begin{array}{c} (\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 \\ (\text{OH})_2 \\ \text{Al}(\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{ que l'on représente par } \left[\begin{array}{c} 4-6-4 \\ | \\ 4 \end{array} \right].$$

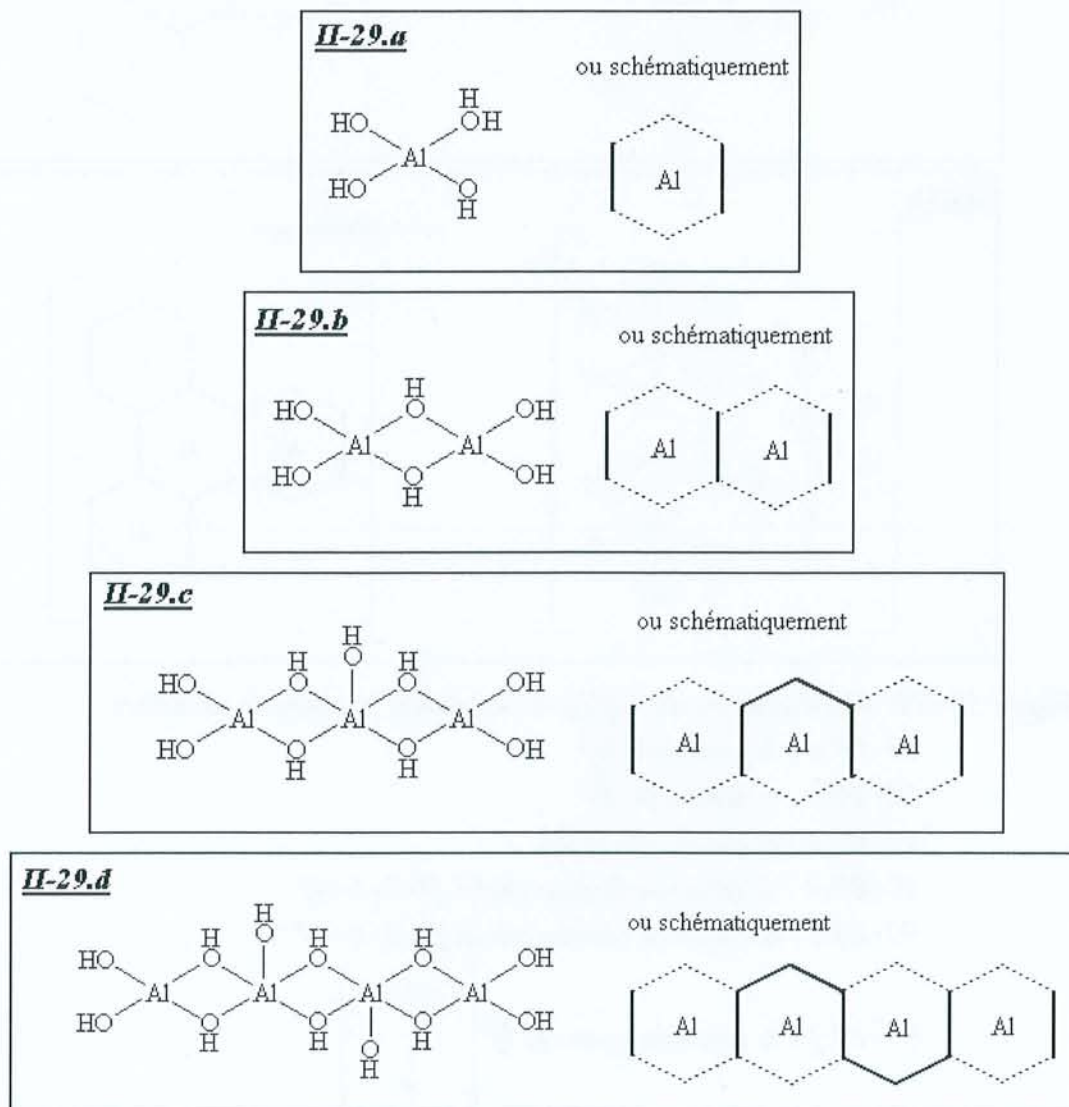
Le mécanisme de nucléation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisé proposé par Gerson et al. ne considère que ces espèces neutres. Or, il ressort de leurs calculs l'existence de tétramères chargés négativement avec des stabilités voisines, et même supérieure dans le cas de la forme en Y, à celles des espèces neutres. Ces deux tétramères supplémentaires sont les suivants :

- ✎ le tétramère linéaire chargé $[\text{Al}_4(\text{OH})_{18}]^{6-}$ de formule développée $[(\text{OH})_4 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 (\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_2 (\text{OH})_2 \text{Al}(\text{OH})_4]^{6-}$ que l'on peut alors noter $[6-6-6-6]^{6-}$,

↳ le tétramère chargé en forme de Y $[Al_4(OH)_{18}]^{6-}$ de formule développée



La Figure II-29 schématise ces différentes espèces d'aluminates.



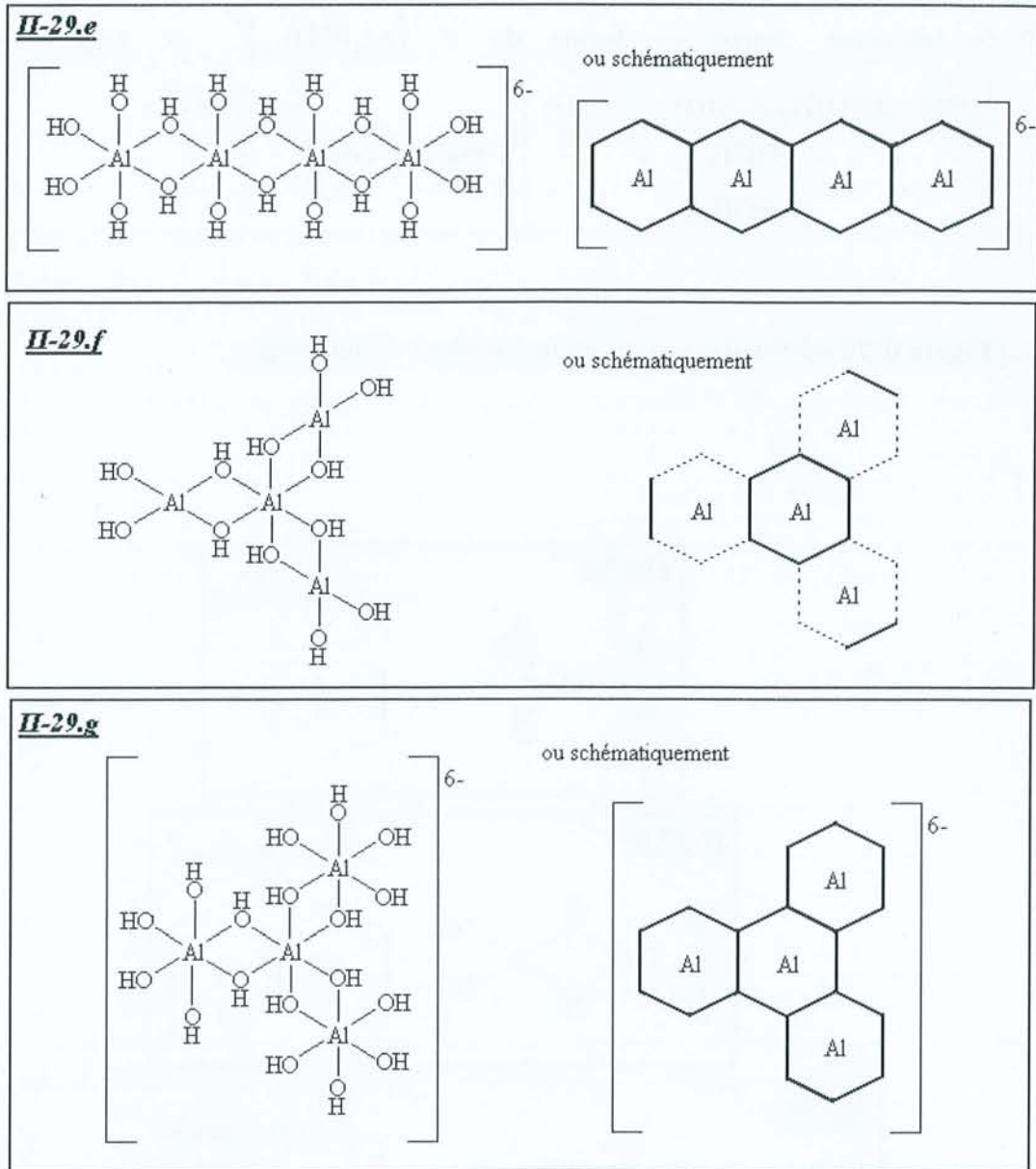


Figure 29-29. Représentation des différents aluminates polymérisés considérés

29-29.a : le monomère [4].

29-29.b : le dimère [4-4].

29-29.c : le trimère [4-5-4].

29-29.d : le tétramère linéaire neutre [4-5-5-4].

29-29.e : le tétramère linéaire chargé [6-6-6-6]⁶⁻.

29-29.f : le tétramère neutre en \mathcal{U} $\left[\begin{array}{c} 4-6-4 \\ | \\ 4 \end{array} \right]$.

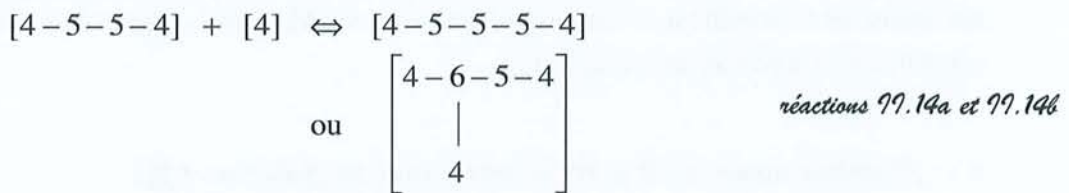
29-29.g : le tétramère chargé en \mathcal{U} $\left[\begin{array}{c} 6-6-6 \\ | \\ 6 \end{array} \right]^{6-}$.

III / EXPLOITATION DES COURBES EXPERIMENTALES

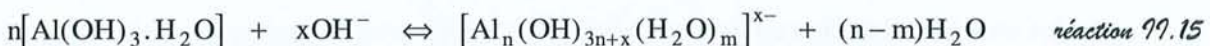
L'allure générale des courbes de variation de $|\text{OH}^-|$ en fonction du temps d'électrolyse dépend du mode de préparation de la solution initiale d'aluminate (voir sur la Figure II-8). De ce fait il est possible de corréler directement ces courbes expérimentales et le type de précipité obtenu : $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe ou cristallisé. Cela suggère donc deux mécanismes différents pour aboutir à ces produits différents. D'une part un mécanisme correspondant à la formation d'un alumino-gel, et devant expliquer la diminution progressive de la concentration en hydroxyles libres en solution qui va doucement se stabiliser à partir du début de la précipitation. Et d'autre part un mécanisme correspondant à la formation d'un hydroxyde d'aluminium cristallisé, et devant expliquer l'allure de courbe 'en crochet' observée lors de la formation de bayerite.

1) Mécanisme de formation d'un alumino-gel

La précipitation du gel d'alumine hydratée peut être expliquée par la poursuite de la polymérisation du tétramère linéaire neutre [4-5-5-4]. Un gel est caractérisé par une structure non organisée. Cela signifie que le procédé de polymérisation ne subit pas de considération géométrique stricte. Ainsi, les réactions suivantes sont possibles pour expliquer la formation d'alumine hydratée amorphe :



Bien sûr de nombreux équilibres du même type peuvent être imaginés avec des polymères de plus en plus complexes. Au fur et à mesure de ces polymérisations des espèces chargées peuvent intervenir. Ce qui expliquerait la consommation d'ion hydroxyles supérieures à celle observée pour la solution de référence (tel qu'on peut l'observer sur la Figure II-28). Ensuite, lorsqu'on atteint une valeur de pH stabilisant la forme solide $\text{Al}(\text{OH})_3$, les charges introduites dans ces polymères sont peu à peu libérées. Ce qui explique le palier observé sur la courbe $|\text{OH}^-| = f(t)$ correspondante. On peut alors écrire les deux équilibres suivants pour schématiser la précipitation d'un alumino-gel :



Ces équilibres II-15 et II-16 font intervenir les hydroxydes OH^- , mais à partir d'une certaine valeur de pH pour laquelle le monomère $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ n'est plus suffisamment stable, cette espèce va intervenir dans la réaction de polymérisation. Il n'y a pas entre ces deux équilibres de succession franche. Ils doivent exister simultanément pendant une période relativement longue d'après la variation progressive et homogène de la concentration en OH^- pour ces solutions.

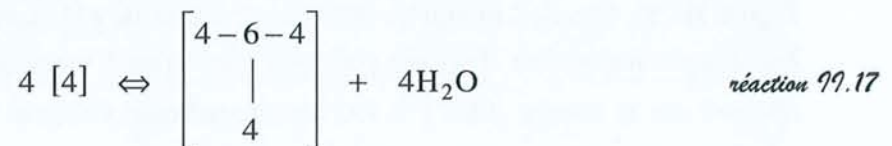
Il est à noter dans ce modèle que les atomes d'aluminium dans le gel fraîchement précipité ne sont pas nécessairement en coordination six. Ils peuvent être quatre ou cinq fois coordonnés par des hydroxydes ; ce qui est vraisemblable dans le gel frais [BRI90, JOL94].

2) Mécanisme de formation de la bayerite

Le mécanisme permettant d'aboutir à la précipitation de bayerite ne peut pas être aussi simple que celui proposé pour la formation d'un alumino-gel. La formation d'un produit cristallisé doit répondre au niveau moléculaire à des conditions géométriques précises. Les courbes $|\text{OH}^-| = f(t)$ obtenues dans les solutions de type 1 présentent trois étapes différentes (Figure II-30) laissant supposer des équilibres chimiques distincts dans le temps faisant intervenir les ions hydroxydes ; tantôt consommation, tantôt libération. La consommation d'ions OH^- durant la seconde étape indique certainement la formation de polymères chargés. Ainsi, la formation du tétramère chargé en forme de Y est à considérer, cette forme polymérisée étant la plus stable d'après les calculs de Gerson. De plus la géométrie de ce tétramère est favorable à la formation des feuillets $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ que l'on trouve dans les formes cristallisées d'hydroxyde d'aluminium.

a : Première étape (de 0 à 80 minutes pour la Solution 1B)

L'évolution représentée par la courbe $|\text{OH}^-|_{\text{Solution}} - |\text{OH}^-|_{\text{Référence}}$ est constante. Cela signifie que les ions hydroxydes n'interviennent pas dans cette étape réactionnelle. Cette première étape correspondrait à la formation du tétramère neutre en forme de Y selon l'équilibre proposé par Gerson :



La concentration de ce tétramère neutre augmente avec le temps et atteint probablement son maximum à la fin cette première étape.

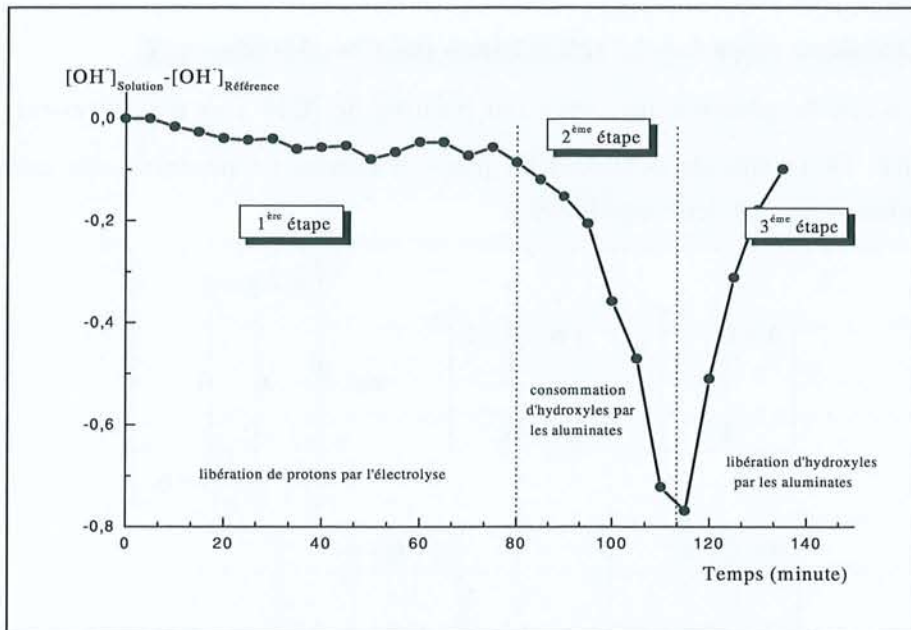
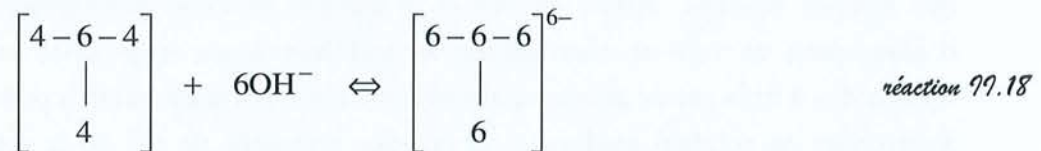


Figure 99-30. Les différentes étapes observées lors de la précipitation de bayerite dans la Solution 1.

b : Deuxième étape (de 80 à 120 minutes pour la Solution 1B)

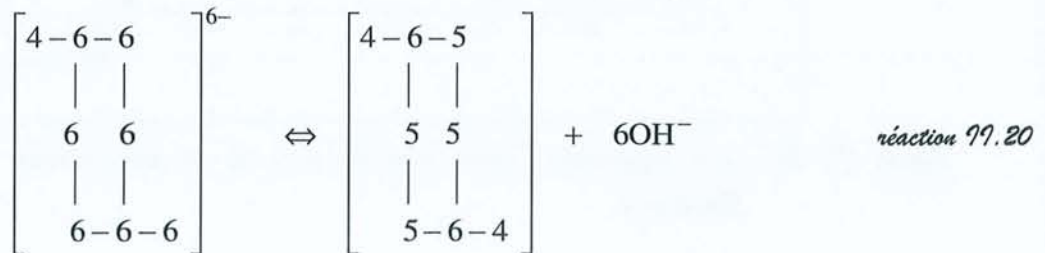
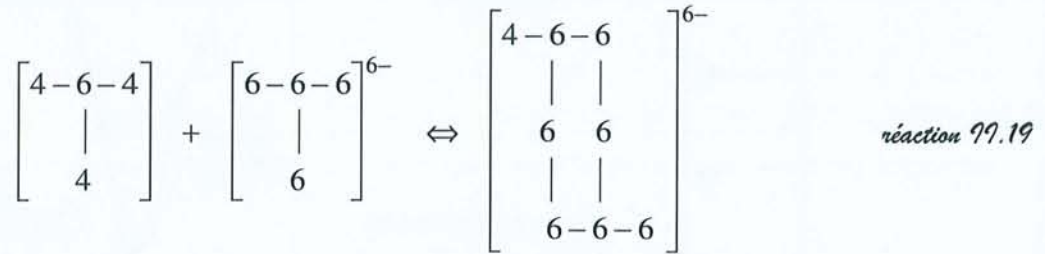
La courbe présente une diminution de $|\text{OH}^-|$ plus importante que celle observée pour la solution de référence. Ce qui implique la consommation d'ion hydroxydes dans cette deuxième étape réactionnelle. La formation d'un polymère chargé expliquerait bien cette variation. Ceci indiquerait donc que lorsque le tétramère neutre précédent atteint une concentration suffisante il se transforme en son homologue chargé, le tétramère chargé en forme de Y relativement stable d'après les calculs de Gerson [GER96] :



Il y a bien consommation d'ions hydroxydes, ce qui explique la chute observée de $|\text{OH}^-|$ durant cette étape, avec coexistence des deux espèces de tétramères en forme de Y. Toute les conditions géométriques sont alors remplies pour que le processus de nucléation débute.

c : Troisième étape (après 120 minutes pour la Solution 1B)

La courbe présente une variation positive de $|\text{OH}^-|$ et tend à revenir sur la courbe de référence. Deux équilibres successifs peuvent décrire ce processus de nucléation (la Figure II-31 schématise ces deux équilibres) :



Le produit obtenu lors de l'équilibre II-19 de formule $[\text{Al}_8(\text{OH})_{30}]^{6-}$ peut être considéré comme le précurseur de l'hydroxyde solide cristallisé. Il possède une géométrie correspond à la structure des feuillets de bayerite ; à savoir des cycles de six octaèdres d'atomes d'aluminium tel que c'est représenté sur la Figure II-1. La libération de 6 OH^- lors de la réaction II-20 conduit à neutraliser ce précurseur pour aboutir à l'espèce $[\text{Al}_8(\text{OH})_{24}]$ qui possède alors exactement la stoechiométrie de la bayerite (soit $8[\text{Al}(\text{OH})_3]$). Ce processus de nucléation se poursuit par l'attaque des tétramères chargés ou neutres en forme de Y en solution qui viennent réagir avec le précurseur aux endroits indiqués sur la Figure II-31 par des flèches courbes. Ainsi, au fur et à mesure de cette polymérisation, chaque atome d'aluminium va voir sa coordination se stabiliser à six hydroxyles et sera relié par ces hydroxyles à trois autres atomes d'aluminium. Cette polymérisation a pour effet de libérer des hydroxyles en solution expliquant la brusque remontée de pH de la solution anodique dès l'apparition du précipité.

Ce mécanisme réactionnel est fidèle aux observations faites sur la courbe expérimentale $|\text{OH}^-| = f(t)$ et respecte la structure du produit cristallisé final. Les équilibres proposés sont valables pour la formation de bayerite, mais également lors de la précipitation de gibbsite ou de nordstrandite. En effet le mécanisme proposé explique la formation des feuillets constituant ces structures, mais aucune considération relative à l'empilement de ces feuillets n'a été nécessaire. L'obtention de l'un ou l'autre de ces trois empilements possibles devant s'expliquer par la répartition des charges sur les feuillets au fur et à mesure qu'ils germent et

croissent. Cette répartition des charges devant évoluer en fonction du pH de la solution mère, et des espèces chargées présentes.

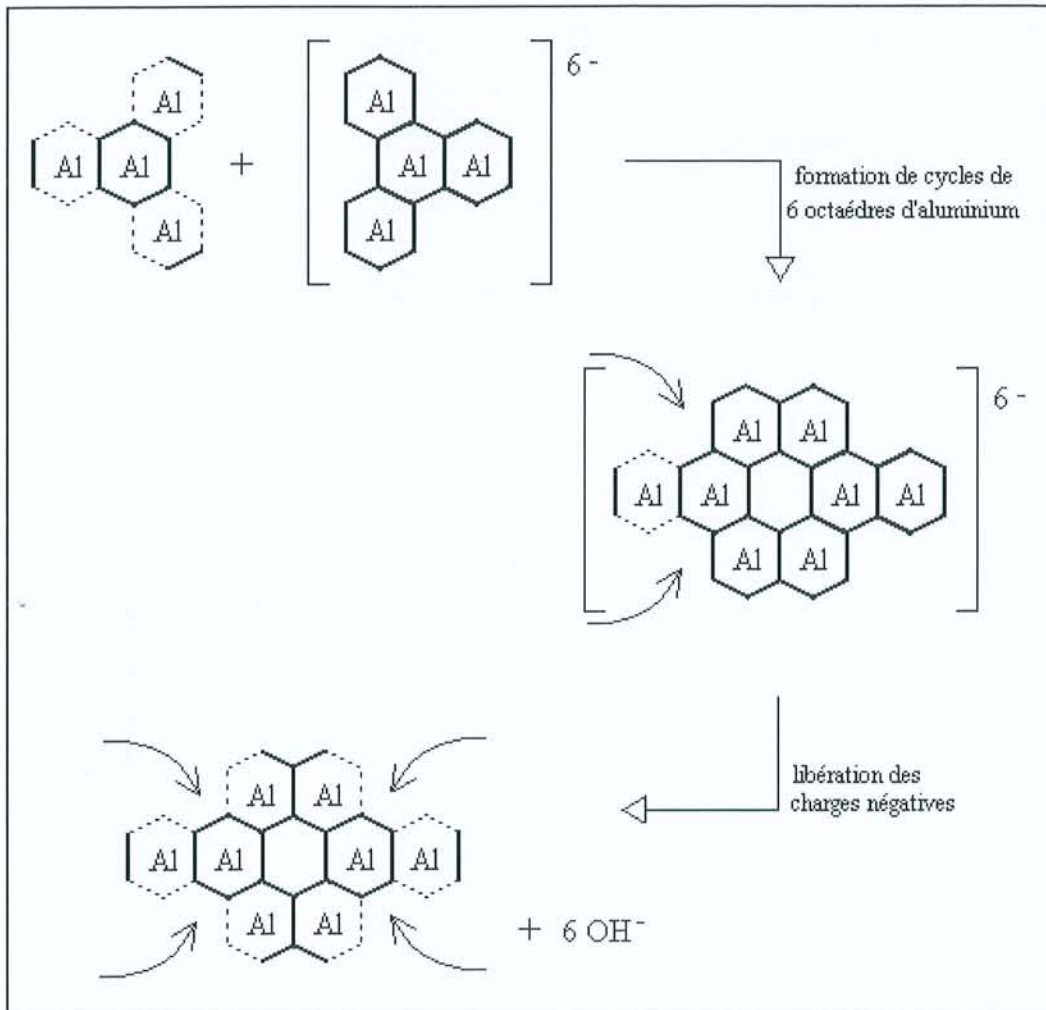


Figure 19-31. Processus de nucléation de la bayerite à partir des tétramères en U neutre et chargé.

CONCLUSION

L'objectif initial de cette étude, le recyclage de bains de satinage usés, nous a permis d'obtenir, à partir de bains de satinage synthétiques, un produit pur du point de vue chimique et structural : la bayerite. Cette deuxième partie de ma thèse apporte au moins trois points intéressants au sujet de cet hydroxyde d'aluminium.

- X Le procédé de synthèse mis au point permet de précipiter l'hydroxyde d'aluminium exclusivement sous la forme structurale de la bayerite. De plus, mise à part la préparation de la solution d'aluminate initiale, aucun paramètre ne doit être minutieusement contrôlé au cours de l'électrolyse. Ceci est un double avantage par rapport aux modes de préparation recueillis dans la littérature : synthèse d'un produit pur de façon certaine.
- X L'étude du comportement thermique de différents échantillons de bayerite a permis de compléter l'hypothèse faite par Tertian et Papée [TER58] sur l'origine de la fraction transitoire de pseudo-boehmite. Alors que leurs observations ne portaient que sur la taille des cristaux de bayerite, nous avons pu montrer que la morphologie (ou la cristallinité) avait également une importance sur la décomposition de la bayerite en pseudo-boehmite à 225°C. Un échantillon de bayerite de cristallisation idéale ne présenterait qu'une seule étape de déshydratation à 300°C en alumine de transition.
- X L'étude cinétique de précipitation de la bayerite en cours d'électrolyse nous a permis de proposer un chemin réactionnel entre l'aluminate solvaté et l'hydroxyde d'aluminium solide. Contrairement aux nombreuses études faites sur les espèces polymérisées cationiques acides, peu de travaux ont été réalisés sur les espèces anioniques basiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKI72** Akitt J.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L. et Lester G.D., "*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*", 604, (1972).
- AKI81** Akitt J.W. et Mann B.E., "*J. Magn. Reson.*", 44, 584, (1981).
- AKI84** Akitt J.W. et Gessner W., "*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*", 147, (1894).
- AXE85** Axelos M., Tchoubar D., Bottero J.Y. et Fiessinger F., "*J. Phys.*", 46, 1587, (1985).
- BAK74** Baker B.R. et Person R.M., "*J. Catalysis*", 33, 265, (1974).
- BAR95** Barin I. et Platzki G., *Thermochemical Data of Pure Substances - Part I and II*, 3rd Edition, 1995, VCH Verlag Weinheim, Germany.
- BOT80** Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F. et Poirier J.E., "*J. Phys. Chem.*", 84, 2933, (1980).
- BRI90** Brinker C.J. et Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- CAR66** Carreira L.A., Maroni V.A., Swaine J.W. et Plumb R.C., "*J. Chem. Phys.*", 45, 2216, (1966).
- CAU88** Caussin P., Nusinovici J. et Beard D.W., "*Adv. X-ray Analy.*", 31, 423, (1988).
- CHE93** Chen N.Y., Liu M.X., Cao Y.L., Tang B. et Hong M., "*Sci. China (Ser. B)*", 36, 32, (1993).
- COR85** Corbato C.E., Tettenhorst R.T. et Christoph G.G., "*Clays Clay Min.*", 33(1), 71, (1985).
- DEL74a** Deltombe E., Vanleughenaghe C. et Pourbaix M., "*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*" M. Pourbaix NACE 1974, pp.168-176 (section 5.2).
- DEL74b** Deltombe E., De Zoubov N. et Pourbaix M., "*Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*" M. Pourbaix NACE 1974, pp.330-342 (section 12.3).
- DEN71** Dent-Glasser L.S., "*Trans. J. Br. Ceram. Soc.*", 70, 167, (1971).
- DIB64** Dibrov I.A., Mal'tsev G.Z. et Mashovets V.P., "*Zh. Prikl. Khim.*", 37, 1920, (1964).
- DUP87** Du Pont de Nemours, '*NAFION perfluorinated Membranes*', Product information - Users guide, Mai 1987.
- ELD73** Elderfield H. et Hem J.D., "*Mineral. Mag.*", 39, 89, (1973).
- EVA92** Evain M., *Programme Ufit - Version 1.3*, Institut des matériaux de Nantes, Nantes, France, (1992).
- GER96** Gerson A.R., Ralston J. et Smart R.S.C., "*Colloids Surfaces A : phys-chem. eng. asp.*", 110(1), 105, (1996).
- GIE76** Giese R.F., "*Acta Cryst.*", B32, 1719, (1976).
- GLA69** Glastonbury J.R., "*Chem. Ind. (London)*", February, 121, (1969).
- GLE59** Glemser O., "*Nature (London)*", 183, 943, (1959).
- HAR57** Hart R.K., "*Trans. Farad. Soc.*", 53, 1020, (1957).
- HEM67** Hem J.D. et Roberson C.E., "*US Geol. Surv. Water - Supp. Pap.*", 1827(A), 1, (1967).
- HEM90** Hem J.D. et Roberson C.E., "*A.C.S. symposium series*", 4(6)chapter33, 429, (1990).
- HIL79** Hill R.J., '*Phys. Chem. Min.*', 5, 179, (1979).

- HSU89** Hsu P.H., *Minerals in soil environments*, 2nd Ed. par Dixon J.B. et Weed S.B., Soil Science Society of America Edition, Chapter 7 pp. 331-378.
- HUA89** Huang C.C. et Kono H.O., "*Ind. Engng. Chem. Res.* ", 28, 910, (1989).
- INT49** International Nickel Co. Inc., "*Technical bulletin*", T6, (1949).
- JAW93** Jaworska Galas Z., Janiak S., Mista W., Wrzyszczyk J. et Zawadzki M., "*J. Mater. Sci.* ", 28(8), 2075, (1993).
- JOH80** Johansson K.E., Palm T. et Werner P.E., "*J. Phys. E : Sci. Instrum.* ", 13, 1289, (1980).
- JOL94** Jolivet J.P., *De la Solution à l'Oxyde*, InterEdition/CNRS Edition, Paris, (1994).
- KAT94** Katsumoto M., Enomoto N. et Nakagawa Z., "*Rep. Res. Lab. Eng. Mater.* ", 19, 51, (1994).
- KOP74** Kopylova E.A., No J.P. et Zakharova M.V., "*J. Appl. Chem. (USSR)* ", 47, 2396, (1974).
- KUB79** Kubaschewski O. et Alcock C.B., *International Series on Materials Sciences and Technologie - volume 24 Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, 1979, Publisher Robert Maxwell M.C., Editor G.V. Raynor.
- KUZ56** Kuznetsov S.I., "*Proizv. Glinosz. Metallurgizdat*", M., (1956).
- LIN65** Linquist R.V., "*US Bur. Mines Rep.* ", No. 6582, (1965).
- LIN89** Lindsay W.L. et Walthall P.M., "*The Solubility of Aluminum in soil*", in *the Environmental Chemistry of Aluminum*, by Sposito G., 1989, Edition C.R.C. Press, Florida, p.223.
- MAL73** Malmros G. et Werner P.E., "*Acta Chem. Scand.* ", 27, 493, (1973).
- MEG34** Megaw H.D., "*Z. Kristallogr.*", 87, 185, (1934).
- MEI93** Meinhold R.H., Slade R.C.T. et Newman R.H., "*Appl. Magn. Reson.* ", 4(1-2), 121, (1993).
- MGI50** MacGillavry D. et Swenson R.W., "*Nav. Research Washington D.C.* ", Techn. Report No. III, (1950).
- MGI51** MacGillavry D., Singer J.J. et Rosenbaum J.H., "*J. Chem. Phys.* ", 19, 1195, (1951).
- MOO70** Moolenaar R.J., Evans J.C. et McKeever L.D., "*J. Phys. Chem.*", 74(20), 3629, (1970).
- MYU95** Myund L.A., Sizyakov V.M., Burkov K.A., Zakharzhevskaya V.O. et Borzenko O.A., "*Rus. J. App. Chem.*", 68(12), 1964, (1995).
- NI74** Ni L.P., Liu M.X., CaO Y.L., Tang B. et Hong M., "*Sci. China (Ser. B)*", 47, 2632, (1974).
- PAP58** Papée D., Tertian R. et Biais R., "*Bull. Soc. Chim. France*", 5, 1301, (1958).
- PHA96** Phambu N., "*Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium.*", Thèse Nancy I, 1996.
- PHA97** Phambu N., Communications privées.
- PYZ94** Pyzalski M. et Iwanciw J., "*Light Metals*" (Ed. par Mannweiler), 107, (1994).
- RAU63a** Raupach M., "*Aust. J. Soil Res.*", 1(1), 28, (1963).
- RAU63b** Raupach M., "*Aust. J. Soil Res.*", 1(1), 36, (1963).
- RAU63c** Raupach M., "*Aust. J. Soil Res.*", 1(1), 46, (1963).
- RAU63d** Raupach M., "*Aust. J. Soil Res.*", 1(1), 55, (1963).
- REN97** Renaudin G. et François M., "*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*", 27(7), 947, (1997).
- ROT67** Rothbauer R., Zigan F. et O'Daniel H., "*Zeit. Krist.* ", 125, 317, (1967).
- SAA68** Saalfeld H. et Jarchow O., "*Neues Jahr. Miner.*", 109, 185, (1968).

- SAA74** Saalfeld H. et Weddle M., "Z. Kristallogr.", 139, 129, (1974).
- SAT69** Sato T., "Zeit. Anorg. Allg. Chem.", 370, 202, (1869).
- SCH46** Schmäh H., "Z. Naturforsch.", 1, 323, (1946).
- SMI96** Smith P.G., Watling H.R. et Crew P., "Colloids Surfaces A : phys-chem. eng. asp.", 111(1-2), 119, (1996).
- SPO89** Sposito G., "The environmental chemistry of aluminium" CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
- STE72** Stegmann M.C., "Etude comparative, en particulier par ir, des hydroxydes d'aluminium et des alumines de transitions" These Paris-Sud, 1972.
- STO76** Stol R.J., Van Helden A.K. et De Bruyn P.L., "J. Colloid Interface Sci.", 57(1), 115, (1976).
- STU50** Stumpf H.C., Russel A.S., Newsome J.W. et Tucker C.M., "Ind. Eng. Chem.", 42, 1398, (1950).
- TER58** Tertian R. et Papée D., "J. Chim. Phys.", 55(16), 341, (1958).
- THI51** Thibon H., Charrier J. et Tertian R., "Mémoires présentés Soc. Chim.", 95, 384, (1951).
- THO87** Thompson A.R., Kunwar A.C., Gutowsky H.S. et Oldfield E., "J. Chem. Soc. Dalton Trans.", 2317, (1987).
- VAN84a** Van Straten H.A. et De Bruyn P.L., "J. Colloid. Interface Sci.", 102(1), 260, (1984).
- VAN84b** Van Straten H.A., Holtkamp B.T.W et De Bruyn P.L., "J. Colloid Interface Sci.", 98(2), 342, (1984).
- VIO80** Violante A. et Violante P., "Clays Clay Miner.", 28, 425, (1980).
- WEI32** Weisser H.B. et Milligan W.O., "J. Phys. Chem.", 36, 3010, (1932).
- WOJ90** Wojcik M. et Pyzalski M., "Ligth Metals" Ed. par Bickert, 161, (1990).
- ZAM86** Zambo J., "Light Metals" Ed. Par Warrendale, 199, (1986).
- ZIG78** Zigan F., Joswig W. et Burger N., "Z. Kristallogr.", 148, 255, (1978).

TROISIEME PARTIE

CRISTALLOCHIMIE D'UNE FAMILLE

D'HYDROXYDES DOUBLES

LAMELLAIRES (HDL)

LES ALUMINATES

TETRACALCIQUES HYDRATES

INTRODUCTION

Depuis une quinzaine d'années, la chimie des ciments est devenue un pôle de recherche important au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral à Nancy I où j'ai effectué mes travaux de thèse. De nombreux sujets de recherche, mêlant études appliquées et études fondamentales, ont été développés afin de mieux comprendre les processus chimiques liés à différents types de ciment. Ces études traitent des phénomènes d'hydratation lors du gâchage, des phénomènes de prise expliquant le durcissement et des phénomènes de vieillissement de ces liants hydrauliques. Cette chimie, de systèmes complexes, repose sur des équilibres entre les phases solides hydratées formées, leurs solution-mères et les constituants anhydres initiaux mis en solution, dans le système ouvert qu'est le milieu atmosphérique.

Lors des précédents travaux au laboratoire, il nous est apparu qu'une famille de phases, notée AFm dans la chimie des ciments, intervenant dans ces systèmes étaient jusqu'à présent assez mal connue. Bien qu'identifiées depuis longtemps, ces phases AFm laissent de nombreuses questions en suspens à propos de leurs compositions chimiques et de leurs structures cristallographiques. Ces composés, des aluminates calciques hydratés et sels correspondant, se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales. Ce sont des minéraux qui n'existent quasiment pas à l'état naturel si l'on excepte l'hydrocalumite, de formule approximative $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et renfermant quelques carbonates. Les aluminates de calcium hydratés se forment dans des proportions plus ou moins importantes lors de l'hydratation de la majorité des ciments, mais principalement dans les ciments dits alumineux. Ces composés, de structure en feuillets chargés positivement, peuvent insérer des anions de toutes sortes, aussi bien minéraux qu'organiques. Ceci explique l'importance de l'étude sur cette famille de composés non seulement pour la chimie des ciments, mais aussi pour tous les domaines où des piègeurs ou échangeurs d'anions sont intéressants. On peut par exemple citer le monocarboaluminate de calcium hydraté, de formule $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ qui s'est révélé d'une importance capitale dans la résistance des ciments alumineux (type fondu Lafarge) [GRA80, LAC82, LON82, BAC86a, BAC86b, BAC86c]. Récemment, les phases AFm $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se sont révélées être des phases transitoires (d'une durée d'existence extrêmement restreinte) nécessaires à la nucléation d'autres hydrates plus stables lors de l'hydratation d'un ciment [RAS91, BAR92, KOS93, RAS94, CLA95, BAR96, JUP96].

Les structures de deux phases de cette famille ont été résolues avant le travail présenté dans cette troisième partie. Il s'agit du monosulfoaluminate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [ALL77] et du sel de Friedel $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [TER87]. Dans ces deux structures on trouve les anions au centre de cavités interfoliaires formées par six molécules d'eau liées aux

feuillet principaux. Les groupement SO_4^{2-} et les ions Cl^- ne sont pas directement connectés aux feuillet principaux de composition $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Cette position des anions étaient jusqu'alors considérée comme une constante pour tous les composés de cette famille.

Lors de notre étude, nous nous sommes attachés à explorer les phases AFm ne contenant que des atomes d'aluminium comme cations trivalents. Les AFm contenant les anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , OH^- et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ont été étudiés. Suite à cette thèse, des travaux ont débuté sur l'étude des substitutions de Al^{3+} par Fe^{3+} et Cr^{3+} . L'incorporation des halogénures F^- , Br^- et I^- dans la structure a également été étudiée. Initialement, le travail consistait à synthétiser des monocristaux par voie hydrothermale, suivi d'une détermination structurale par diffraction des rayons X et d'une étude du comportement thermique. Il s'est également avéré fructueux d'utiliser la diffusion Raman sur monocristaux pour compléter les données obtenues par la diffraction des rayons X. Ceci a donné lieu à une collaboration avec l'équipe 'Spectrochimie des Interfaces' du LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement). Notre travail sur les hydroxydes doubles lamellaires nous a par la suite permis d'établir d'autres collaborations : (1) détermination structurale des rouilles vertes de type II qui ont une structure proche des AFm en collaboration avec l'équipe 'Réactivité des Espèces du Fer' du LCPE, (2) réalisation d'électrodes modifiées à base de nos composés échangeurs d'anions en collaboration avec l'équipe 'Electrochimie Analytique des Interfaces et des Solutions' du LCPE, (3) étude par microscopie en lumière polarisée d'une transition structurale à température quasiment ambiante en collaboration avec le Département de Chimie de l'Université de Genève.

Les phases AFm appartiennent à une catégorie plus large de composés désignés sous le nom d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) qui sont des matériaux 'nanostructurés' où des espèces moléculaires ou colloïdales sont intercalées dans une structure lamellaire. Ces matériaux font l'objet d'études, d'un intérêt croissant de part leur réactivité intracristalline, afin de mettre à profit leurs propriétés exceptionnelles : catalyse hétérogène et catalyse homogène supportée, techniques d'échange et de séparation, conception de membranes sélectives pour filtration et perméation, piégeage de polluants, synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganique [MEY90, MEY92, CHI97a, HIB97, BRA98, DFA98, FOG98a, FOG98b, FUD98, GAR98, KHA98]. J.P. Besse a récemment présenté les possibilités offertes par de tels composés [BES97]. La Figure III-1, selon [BES97], présente quelques exemples d'intercalation dans les HDL.

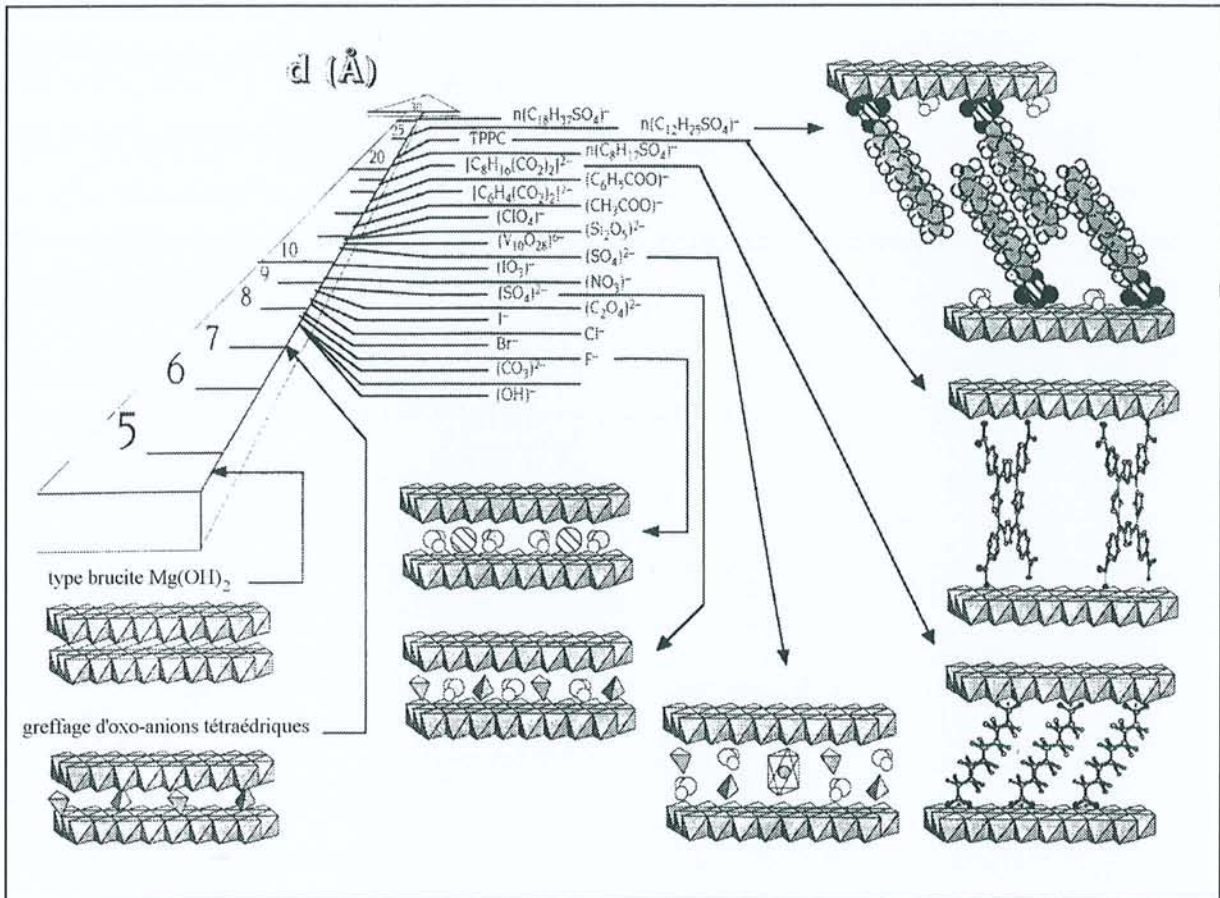


Figure 999-1. Quelques exemples d'intercalation dans les HDL selon Besse [BES97].

CHAPITRE UN : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I / GENERALITES

1) La nomenclature sténographique utilisée dans la chimie des ciments

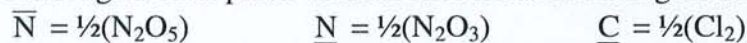
Les formules chimiques des composés intervenant dans la chimie des ciments sont souvent exprimées comme une succession d'oxydes élémentaires. Ainsi, l'aluminate tricalcique anhydre de composition $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sera écrit $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Cela n'implique pas que ces différents oxydes élémentaires soient séparés au niveau structural. Il est habituel, à partir de cette écriture, d'utiliser une nomenclature sténographique n'utilisant qu'une seule lettre pour désigner les oxydes les plus courant [TAY92]. Par exemple C pour CaO et A pour Al_2O_3 ; ainsi l'aluminate tricalcique devient C_3A . Il n'est d'ailleurs pas rare de voir cette notation abrégée être combinée à la notation chimique orthodoxe dans les équilibres chimiques tel que :



Les notations sténographiques largement répandues sont les suivantes :

C = CaO	S = SiO_2	A = Al_2O_3	F = Fe_2O_3
M = MgO	K = K_2O	N = Na_2O	T = TiO_2
P = P_2O_5	H = H_2O	$\bar{\text{S}}$ = SO_3	$\bar{\text{C}}$ = CO_2

Au long de cette partie de nouvelles notations abrégées seront également utilisées :



2) Les différents aluminates calciques hydratés

La famille de phases communément nommée AFm dans la chimie des ciments correspond aux aluminates calciques hydratés dont la formule générale est

$[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6].\text{X.nH}_2\text{O}$. Dans cette description chimique, X correspond soit à un anion monovalent, soit à un demi anion bivalent afin de satisfaire à l'électro-neutralité du solide. Une autre façon de formuler ces composés est la suivante : $3\text{CaO} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot (6+m)\text{H}_2\text{O}$. L'abréviation AFm provient de l'écriture sténographique, énoncée ci-dessus, et signifie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$. Cela indique que l'on a un groupement CaX_2 par groupement $\text{C}_3(\text{A,F})$. Ceci en raison de l'existence d'une autre famille de composés que l'on note AFt pour $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$. Ceux-ci ont pour formule chimique $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}].\text{X}_3.\text{nH}_2\text{O}$ (X étant défini comme précédemment). Pour cette famille on observe alors trois groupements CaX_2 par groupement $\text{C}_3(\text{A,F})$. Ces notations se réfèrent à $\text{C}_3(\text{A,F})$ car ce composé anhydre, présent dans les ciments, est généralement à l'origine de la formation des différents aluminates hydratés lors de l'hydratation, de l'évolution et du vieillissement des mortiers. Selon le type de ciment, d'autres aluminates anhydres existent tels que C_4AF (ciment Portland), C_{12}A_7 et CA (dans les ciments alumineux).

Les phases AFt, dont le spécimen le plus important est l'ettringite ($\text{X}_2 = \text{SO}_4^{2-}$) de composition $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ (c'est à dire $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) sont de symétrie hexagonale. Elles se présentent sous la forme de longs cristaux aciculaires à base hexagonale. Les autres aluminates hydratés présents dans ces systèmes sont la katoïte C_3AH_6 (hydrate cubique stable vis à vis des autres aluminates hydratés) et l'aluminate monocalcique hydraté CAH_{10} (composé hexagonal qui reste relativement mal connu).

3) Description des phases AFm

La famille de composés qui nous intéresse, les phases AFm, sont de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale. Ces matériaux se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base. La photo présentée en Figure III-1-1 montre l'habitus caractéristique de ces phases. Elles possèdent une structure en feuillets qui dérive de celle de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de type CdI_2 . Ces feuillets sont constitués d'une couche de cations pris en sandwich entre deux couches d'anions hydroxyle. Tous les sites octaédriques décrits par les deux plans de OH^- sont remplis. Dans ces feuillets, un cation Ca^{2+} sur trois est remplacé par un cation Al^{3+} (ou Fe^{3+}) de façon ordonnée. Cette substitution entraîne alors plusieurs conséquences :

- ✎ une distorsion des feuillets du fait de la grande différence de taille de ces cations (rayons ioniques $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{\AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,51\text{\AA}$). Les atomes de calcium se trouvent alors décalés alternativement à environ $\pm 0,5\text{\AA}$ du plan défini par les atomes d'aluminium,
- ✎ l'apparition d'une charge positive à l'intérieur des feuillets à chaque substitution d'un cation divalent par un cation trivalent. Ces feuillets principaux, de charge positive, vont donc intercaler des anions,
- ✎ l'écartement entre les feuillets principaux, créé par l'intercalation d'espèces anioniques, permet la présence de molécules d'eau peu liées à la structure,

➤ création d'une surstructure par rapport à la maille hexagonale de la chaux, avec un paramètre de maille a voisin de $\sqrt{3}$ fois celui de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La Figure III-1-2 représente cette surstructure.

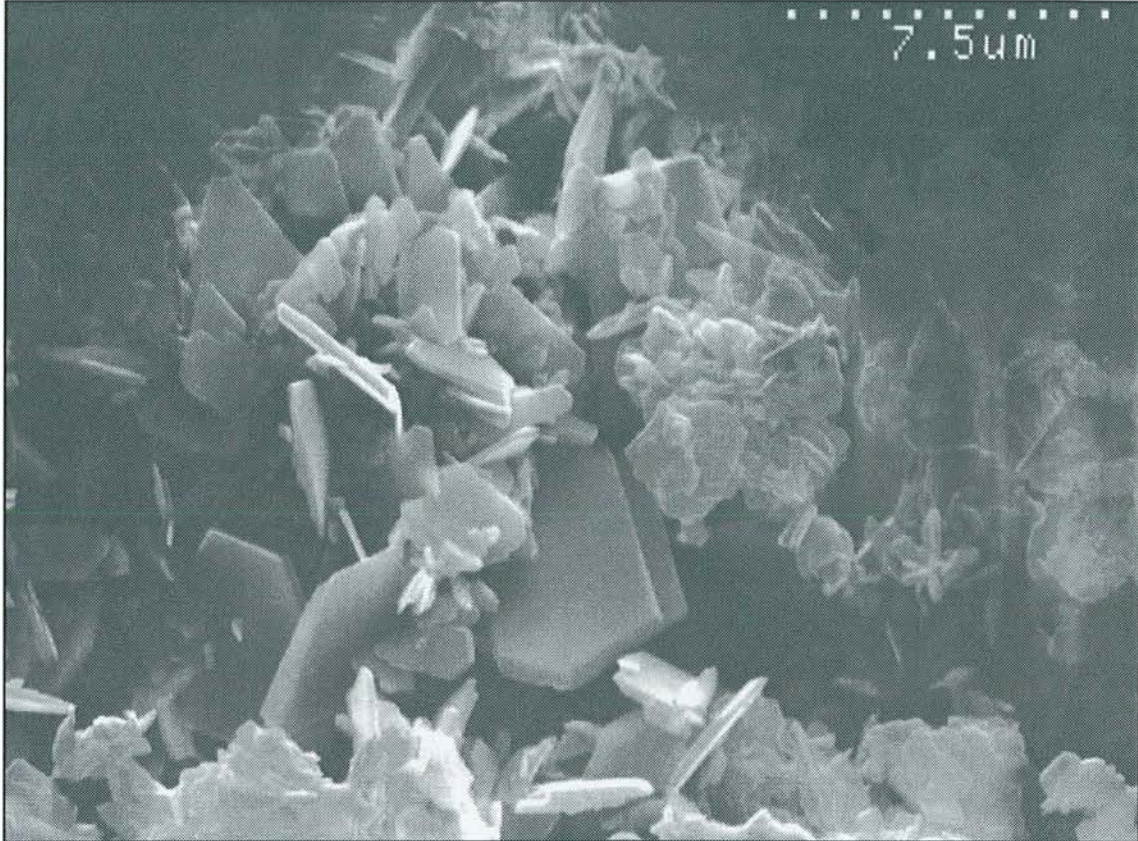


Figure III-1-1. Habitus des cristaux des phases AFM (Synthèse d'une poudre de C_3AF_x).

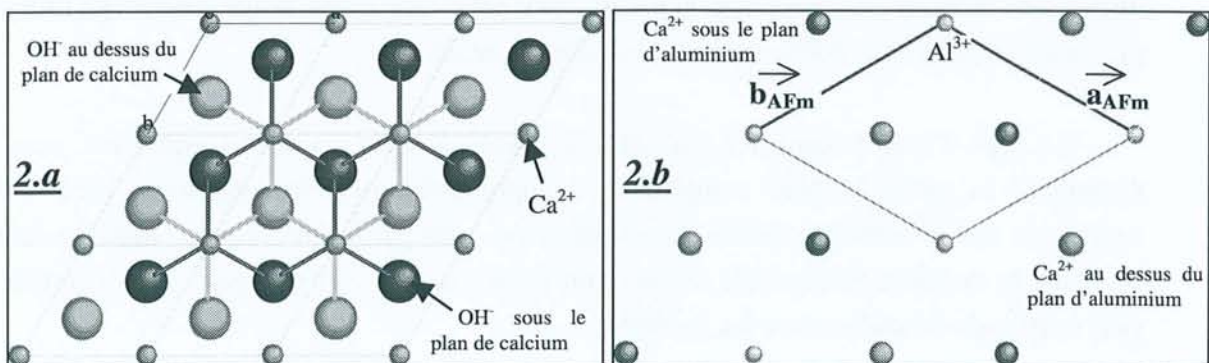


Figure III-1-2. Structure de base des phases AFM

III-1-2.a : feuillet type CdI_2 de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Projection sur (001).

III-1-2.b : organisation des cations dans les phases AFM, $a_{\text{AFM}} \approx \sqrt{3} \cdot a$.



L'épaisseur entre les feuillets va directement dépendre du type d'anion intercalé et de la quantité d'eau présente. Le nombre de molécules d'eau par unité formulaire est sensible à la température et à l'humidité relative.

Les atomes d'aluminium (ou atomes de fer) sont en site octaédrique classique pour ces structures de type CdI_2 (entourés de six hydroxyles). En revanche les atomes de calcium, éloignés de la position centrale à l'intérieur du feuillet, vont pouvoir se rapprocher d'un septième atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau interfoliaire. On trouve donc une molécule d'eau à l'aplomb de chaque calcium qui lui est directement liée. La composition des feuillets, en tenant compte de ces molécules d'eau coordonnant les atomes de calcium, est $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Ceci représente la 'colonne vertébrale' quasiment invariante des phases AFm. L'empilement de ces feuillets principaux se fait de telle façon qu'il se forme des cavités octaédriques interfoliaires (plus ou moins déformées) créées par trois molécules d'eau de deux feuillets adjacents. La distance interfoliaire, que l'on notera d_0 , sera fonction de la nature de l'anion présent dans ces cavités octaédriques. On verra également que la position exacte de l'anion vis à vis de cette cavité influera sur la distance d_0 . Jusqu'à présent il était considéré que les anions et les molécules d'eau supplémentaires se plaçaient systématiquement au centre de ces cavités (mise à part pour des groupements organiques de grande taille). La maille de base qui sera toujours présente de façon très marquée pour chacun de ces composés aura alors une symétrie hexagonale avec les paramètres $a \approx \sqrt{3} a_{\text{Chaux}}$ et $c = d_0$. C'est le mode d'empilement exact des feuillets qui va imposer la symétrie réelle de chacune des différentes mailles que l'on pourra observer dans cette famille. Selon l'anion intercalé, on trouvera des mailles de très basse symétrie (triclinique P1) jusqu'à des mailles de haute symétrie (rhomboédrique $R\bar{3}c$).

Les distances interfoliaires d_0 , déduites rapidement des diffractogrammes de rayons X sur poudres, sont d'un grand intérêt car caractéristiques de ces composés. Sur les diffractogrammes apparaissent généralement deux pics intenses puis une quantité plus ou moins importante de pics de faibles (voire même très faibles) intensités. Les deux pics intenses correspondent aux distances inter-réticulaires d_0 et $d_0/2$. Dans la mesure où l'on dispose de diffractogrammes bien étalonnés aux petits angles de Bragg, on pourra utiliser ces pics pour identifier les différentes phases AFm entre elles.

Le type d'empilement des feuillets est la clef de chacune de ces structures, mais c'est également la partie la plus compliquée à appréhender expérimentalement. Ceci est non seulement due à la faible densité électronique de cette partie interfoliaire, mais également à cause de la symétrie hexagonale de base qui reste toujours fort marquée. Sans compter qu'il peut exister du désordre entre les feuillets.



II / HISTORIQUE

Les aluminates de calcium hydratés ont fait l'objet de très nombreuses recherches depuis le début du siècle, recherches qui ont souvent progressé parallèlement au développement de l'industrie des ciments (particulièrement les ciments alumineux). Au sujet des phases d'hydratation des liants hydrauliques, plusieurs mises au point bibliographiques ont été effectuées parmi lesquelles, celle de Mylius en 1933 [MYL33], Bessey en 1938 [BES38], Steinour en 1951 [STE51], Lhopitallier en 1960 [LHO60] puis la thèse de Lavanant en 1965 [LAV65a - LAV65e] semblent les plus importantes. A propos de revue bibliographique spécifique à l'aluminate tétracalcique hexagonal, il faut également citer une publication de Alègre en 1962 [ALE62].

Les études effectuées durant la première moitié du siècle ont principalement porté sur les équilibres des phases solides hydratées et de leurs solutions-mères d'une part et sur l'observation directe de ces phases au moyen de méthodes physico-chimiques (diffraction des rayons X sur poudres, spectroscopie infrarouge, microscopies, ...) d'autre part. Ces travaux ont permis d'identifier les différents aluminates calciques hydratés existants et d'établir le diagramme CaO-Al₂O₃-H₂O à différentes températures. Ensuite, les études se sont étendues à l'évolution de ces phases au sein des ciments et aux équilibres faisant intervenir les autres espèces présentes dans ces systèmes complexes telles que les sulfates, les carbonates et les chlorures principalement.

Toutefois, malgré la somme considérable de travaux consacrés aux aluminates de calcium hydratés, le sujet est loin d'être épuisé à nos jours. La cristallographie des aluminates hexagonaux est un domaine présentant encore de nombreuses lacunes.

1) Découverte et identification des aluminates calciques hydratés

a : L'aluminate tétracalcique hydraté

Le premier aluminate de calcium hydraté a été signalé par Le Chatelier en 1883 lors de ces travaux sur la constitution des mortiers hydrauliques [LCH883, LCH887]. Il préparait un aluminate tétracalcique auquel il attribuait 12 molécules d'eau ; soit la formule 4CaO.Al₂O₃.12H₂O. Vers 1925, Lafuma [LAF25] le préparait de nouveau par addition de chaux à une solution d'aluminate de calcium. En 1928, Wells [WEL28] obtient ce même composé.

Mylius obtient en 1933 [MYL33] un aluminate tétracalcique contenant 13 molécules d'eau 4CaO.Al₂O₃.13H₂O.

Dans ces nombreux travaux de 1930 à 1938 [ASS30 - ASS37c], Assarsson signale tout d'abord un hydrate de composition $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. En 1936, il admet l'existence de deux variétés contenant 14 molécules d'eau, α - $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ et β - $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, et une variante de la forme α avec 12 molécules d'eau. Par diffraction des rayons X sur poudre il indique une première raie forte à $8,14 \text{ \AA}$ pour la forme α , tandis que la forme β présente une première raie forte à $7,71 \text{ \AA}$. Quant à la variante de la phase α de composition $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, elle donnerait le même diffractogramme que son homologue à 14 molécules d'eau.

Il faut attendre 1934 pour avoir la première description structurale de ces aluminates calciques hydratés [TIL34]. Tilley, Megaw et Hey établissent un modèle structural à partir d'un minéral naturel de formule approximative $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, nommé hydrocalumite. Ils indiquent une maille monoclinique de paramètres $\mathbf{a} = 9,6 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 11,4 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 16,84 \text{ \AA}$ et $\beta = 69^\circ$.

En 1938, Bessey [BES38] insiste sur l'effet important de la carbonatation de ces phases. Il identifie pour la première fois le monocarboaluminate tétracalcique hydraté, de formule $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Ce composé correspondrait en fait à la variété α à 12 molécules d'eau désignée par Assarsson. Bessey propose également une représentation du système $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce diagramme fait état d'une courbe d'équilibre (ou courbe de solubilité) de l'aluminate stable cubique C_3AH_6 et d'une zone où l'on trouve les différents aluminates hexagonaux métastables.

Feitnecht et Gerber [FEI42] proposent en 1942 une structure hexagonale pour l'aluminate $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ dont la fraction de base de la maille aurait les dimensions $\mathbf{a} = 3,36 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 7,9 \text{ \AA}$.

En 1943, Wells, Clarke et MacMurdie [WEL43] publient le diffractogramme de $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ devant correspondre à la variété α désignée par Assarsson. En effet la raie intense se situe à $8,2 \text{ \AA}$. Ces auteurs ne font pas allusion à l'existence de polytypes ou polymorphes pour ce composé. Ils indexent parfaitement le diffractogramme dans la maille hexagonale définie par $\mathbf{a} = 8,8 \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 8,2 \text{ \AA}$ et indiquent la formule moléculaire $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Leurs travaux portent également sur la réalisation du diagramme pseudo-ternaire $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils aboutissent à un résultat très proche de celui obtenu par Bessey. Ils dessinent sur ce diagramme deux courbes d'équilibres métastables différentes pour les deux hydrates hexagonaux (aluminates bi et tétracalciques) tout en indiquant qu'il est extrêmement difficile de les séparer expérimentalement.

Dix ans plus tard, D'Ans et Eick [DAN53] distinguent à nouveau, d'une manière optique, deux variétés hexagonales α et β pour l'aluminate tétracalcique. La variété α a la composition $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. En revanche, la variété β serait un hydrate supérieur avec 13 à 14 molécules d'eau.

Une étude sur les équilibres dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ en 1954 par Pepler et Wells [PEP54] (à différentes températures) montre qu'il est impossible de différencier expérimentalement les équilibres métastables des différents hydrates hexagonaux.

En 1956, Farran [FAR56], de même que Turriziani et Schippa [TUR56], montrent que l'aluminate tétracalcique à 12 molécules d'eau n'est autre que le composé carbonaté $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ découvert par Bessey.

L'année suivante Roberts [ROB57] met en évidence que l'aluminate tétracalcique en équilibre avec la solution est un composé sur-hydraté qui n'avait jamais été décelé. Il s'agit du composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ qui perd 6 molécules d'eau, dès qu'il est extrait de la solution, pour donner $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. L'auteur indique alors pour le composé à 13 molécules d'eau deux formes cristallines hexagonales pour lesquelles on retrouve à peu près les pics de diffraction intenses donnés par Assarsson en 1936. A savoir $8,2\text{\AA}$ pour la forme α et $7,9\text{\AA}$ pour la forme β . Quant à l'espèce à 19 molécules d'eau en équilibre avec la solution, elle donne un diffractogramme où la raie intense est à $10,6\text{\AA}$.

Midgley publie en 1957 [MID57] une compilation de données concernant les diagrammes de poudre par diffraction des rayons X des minéraux inhérents aux ciments. Il ne considère alors qu'une seule variété pour le composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Les travaux de thèse de Buttler [BUT58] confirment en 1958 l'existence du composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ avec une première équidistance à $10,6\text{\AA}$, lequel se déshydrate jusqu'à 13 molécules d'eau hors de la solution. De plus il met en doute les mailles proposées par Feitnecht et Gerber d'une part, et Wells, Clarke et MacMurdie d'autre part pour $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Buttler synthétise des monocristaux atteignant $80\mu\text{m}$ de largeur. Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg lui ont permis de définir deux mailles différentes, sans pour autant distinguer réellement les variétés α et β . L'élément structural commun est hexagonal de dimension $a = 5,74\text{\AA}$ et $c = 7,92\text{\AA}$. On trouve enfin un paramètre dans le plan du feuillet qui avoisine $\sqrt{3}$ fois le paramètre de base de la chaux. En supposant que les variétés α et β sont des polytypes se différenciant par le mode d'empilement des feuillets, il indique les mailles suivantes : toutes deux ont un paramètre a de $5,74\text{\AA}$ et un paramètre c de $16,40\text{\AA}$ pour la variété α et de $15,84\text{\AA}$ pour la variété β .

L'année suivante, Buttler en collaboration avec Dent Glasser et Taylor [BUT59a], continue son étude sur le composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Ils travaillent en parallèle avec des monocristaux d'hydrocalumite naturelle. Ils trouvent pour ce dernier une maille voisine de celle indiquée par Tilley, Megaw et Hey ; à savoir $a = 9,9\text{\AA}$, $b = 11,4\text{\AA}$, $c = 16,84\text{\AA}$ et $\beta = 111^\circ$. Ils donnent la composition chimique exacte de l'hydrocalumite qui est effectivement un aluminate tétracalcique hydraté pour lequel on trouve une substitution de $2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ par CO_3^{2-} toutes les 8 mailles. En ce qui concerne le composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, ils ont plus de difficultés à trouver une maille précise. Ils attribuent cela à un empilement complexe de l'élément structural défini précédemment. De ce fait, la maille réelle doit prendre en compte un nombre important de feuillets. Il faut ajouter également

l'existence d'au moins deux polytypes. Buttler, Dent Glasser et Taylor ne retiennent pas la description structurale donnée par Tilley. Ils proposent un autre modèle qui s'avérera exact. Buttler et Taylor [BUT59b] montrent également que les phases hexagonales tétra et dicalciques deviennent stables vis à vis de l'hydrate cubique si l'on descend la température du système à 5°C (déjà en dessous de 18°C ce fait est vérifié).

C'est également en 1959 que Jones et Roberts [JON61] trouvent 2 formes α_1 et α_2 pour l'espèce à 19 molécules d'eau, donnant naissance aux deux formes α et β à 13 molécules d'eau en dessous de 81% d'humidité relative. Les auteurs présentent les diffractogrammes détaillés de ces deux composés où l'on retrouve les raies intenses à 8,2Å et 7,9Å.

Aruja donne en 1961 [ARU60, ARU61] les mailles des deux polytypes α_1 et α_2 du composé $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ annoncés par Jones et Roberts. Le polytype α_1 est certainement de symétrie rhomboédrique avec comme paramètres de maille $a = 5,77\text{Å}$ et $c = 64,08\text{Å}$. Le polytype α_2 est de symétrie hexagonale avec comme paramètres de maille $a = 5,77\text{Å}$ et $c = 21,37\text{Å}$.

Les recherches de Alégre en 1962 [ALE62] ont permis de mettre en évidence l'évolution réversible de la phase $\beta\text{-}4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (première raie intense à 7,82 Å) en $\alpha\text{-}4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (première équidistance à 8,18Å) sous forte hygrométrie. Une diminution de l'humidité relative permet la transition inverse selon l'auteur. Ces observations entraînent l'auteur à indiquer les compositions $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ pour la forme α , et $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ pour la forme β . L'effet de la carbonatation atmosphérique est indiqué dans cet article : formation rapide de monocarboaluminate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ au contact de l'air avec une première raie intense à 7,56Å.

Au même moment, Seligmann et Greening [SEL62], à l'aide d'une chambre à atmosphère contrôlée nouvellement construite qui équipe leur diffractomètre sur poudre, montrent que la phase $\alpha\text{-}4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ est en fait un hémicarboaluminate de formule $3,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cet hémicarbonat possède exactement l'équidistance à 8,2Å. La soit disant forme $\beta\text{-}4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ désignée par Alégre est en fait le seul aluminate tétracalcique contenant bel et bien 13 molécules d'eau.

Dosch, en 1965 [DOS65], en étudiant l'effet de la carbonatation sur ces phases découvre un composé carbonaté, auquel il attribue la composition chimique $3,75\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,25\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ce produit présenterait à nouveau une première raie intense à 8,2Å. Ce qui, selon l'auteur, n'exclut pas l'existence du composé $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ de même première équidistance.

A partir de 1967, grâce aux travaux sur monocristaux de Ahmed, Taylor et Dent Glasser [AHM67, AHM68] une bonne description de la structure de $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ est établie. Les soupçons de Buttler quant au modèle de Tilley sont confirmés. Le modèle de Ahmed décrit parfaitement les feuillet principaux. En revanche les interfeuillet restent une partie obscure de ces structures.

Roberts [ROB68] remet un peu d'ordre en 1968 sur la confusion qui existent au sujet des composés correspondant aux deux distances interfoliaires $d_0 = 8,2\text{\AA}$ et $d_0 = 7,9\text{\AA}$. Le diffractogramme présentant une première raie à $7,9\text{\AA}$ est alors définitivement attribué à l'hydrate $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (variété unique possédant 13 molécules d'eau). L'hypothèse de l'existence du composé $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ donnant la même distance interréticulaire est définitivement écartée. Et la distance interfoliaire de $8,2\text{\AA}$ est attribuée à l'hémicarboaluminate $3,5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ces données seront confirmées par la suite.

b : Les 'aluminates tricalciques hexagonaux'

Candlot suppose [CAN889, CAN890] l'existence d'un aluminate tricalcique sous forme de plaquettes hexagonales, contenant 12 molécules d'eau. Cet hydrate peut perdre 5 molécules d'eau pour aboutir à la formule chimique ' $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ '. Ce composé ' $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ' sera repris par de nombreux auteurs avant que son existence ne soit controversée, pour finalement se rendre compte qu'il s'agit d'un aluminate tétracalcique carbonaté et hydraté.

En 1930, Travers et Sehnoutka [TRA30] soupçonnent un aluminate tricalcique hexagonal contenant cette fois 21 molécules d'eau. Ce composé ' $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ' correspond certainement à l'hydrate tétracalcique hexagonal en équilibre avec la solution qui sera découvert beaucoup plus tard.

Wells, Clarke et MacMurdie [WEL43] en 1943 lors de travaux sur le système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ne considèrent plus l'aluminate hexagonal tricalcique ' $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ '. En effet le monocarboaluminate présente un diffractogramme fortement similaire avec une première raie intense à $7,65\text{\AA}$. Cet hydrate sera sujet à controverses pendant encore une vingtaine d'année.

L'étude de Farran en 1956 [FAR56] en présence de calcite confirme que le diffractogramme qui avait été attribué à ' $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ' est celui du monocarboaluminate $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Une revue détaillée des aluminates calciques hydratés faite par Lhopitallier en 1960 [LHO60] montre que la question de l'aluminate tricalcique hexagonal n'est toujours pas tranchée aussi bien pour l'hydrate à 12 molécules d'eau que pour celui à 21 molécules d'eau. Trois hypothèses persistent : (1) le composé $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ hexagonal existe réellement, (2) il s'agit d'un mélange équimolaire de $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ obtenu par syncrystallisation, (3) le diagramme de diffraction assigné à $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ est en fait celui du composé carbonaté $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. C'est la dernière possibilité qui semble la plus réaliste d'après l'auteur. D'ailleurs c'est celle qui sera retenue de façon générale par la suite.

c : L'aluminatetricalcique cubique $C_3A_5_6$

L'existence de ce composé C_3AH_6 a été observée pour la première fois en 1900 par Allen et Rogers [ALL00] dans des produits de cristallisation d'une solution chaude d'aluminates anhydres. Ils lui attribuent la formule $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ qui se révélera être exacte. Cet hydrate se présente sous un habitus rhombododécaédrique.

En 1925, MacIntire et Shaw [MIN25] le préparent en faisant bouillir de l'alumine dans de l'eau de chaux. Ce n'est qu'en 1929 qu'il semble avoir été synthétisé avec une assez grande pureté par Thorvaldson, Grace et Vigfusson en hydratant le composé anhydre $3CaO.Al_2O_3$ à l'aide de vapeur d'eau [THO29]. Le diffractogramme de ce composé conduit à identifier une maille cubique de paramètre $a = 12,57\text{\AA}$.

La structure de cet hydrate n'a rien à voir avec la famille de composés qui nous intéresse. Il s'agit d'un réseau tridimensionnel d'hydroxydes de calcium et d'aluminium [WEI64, BAR86].

d : L'aluminatetricalcique hydraté

C'est également Allen et Rogers en 1900 [ALL00] qui mettent en évidence un aluminatetricalcique contenant selon eux 7 molécules d'eau ; soit la formule $2CaO.Al_2O_3.7H_2O$. Ils le préparent par action de l'eau de chaux sur l'aluminium métallique. Ce composé dicalcique, comme le composé tétracalcique, cristallise sous forme de fines plaquettes hexagonales.

Signalé en 1909 par North [SAL34], puis 1925 par Lafuma [LAF25] qui l'obtenait par hydrolyse de $4CaO.Al_2O_3.12H_2O$, sa préparation fut mise au point d'une manière plus précise par Assarsson [ASS30 - ASS37c], Mylius [MYL33] et Salmoni [SAL34] entre autres. En 1931, Assarsson indique une teneur en eau pour cet aluminatetricalcique de 8 ou 9 molécules d'eau.

Les travaux de Wells, Clarke et MacMurdie [WEL43] en 1943 indiquent que l'aluminatetricalcique contient en réalité 8 molécules d'eau, soit $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$.

En 1957, Roberts [ROB57] signale deux formes α et β ayant pour première équidistance respectives $10,7\text{\AA}$ et $10,4\text{\AA}$. Puis c'est Jones et Roberts en 1961 [JON61] qui citent trois variétés pour l'hydratetricalcique. Il les désigne par β , α_1 et α_2 . La probabilité d'existence de deux (ou trois) variétés apparaît moins certaine pour ce composé, que pour l'aluminatetricalcique. Mis à part Jones et Robert, peu d'auteurs sont affirmatifs sur ce point. Carlson [CAR58], en 1958, observe des variations de la raie de diffraction intense entre $10,9\text{\AA}$ et $10,4\text{\AA}$ qu'il attribue à la déshydratation de 9 à 8 molécules d'eau. Mais il ne conclue pas de façon formelle à l'existence de deux variétés.

Jones prévoit en 1962 [JON62] une solution solide entre l'aluminatetricalcique sur-hydraté et l'aluminatetricalcique.

Ahmed, Dent Glasser et Taylor [AHM68], puis Dosch, Keller et Zur Strassen [DOS68] suggèrent en 1968 que le composé $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ a une structure similaire à celle des aluminates tétracalciques hydratés.

En 1974, Scheller et Kuzel [SCH74] travaillent sur la structure du composé bicalcique. Ils préparent, par hydratation de $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ vitreux à température ambiante, des cristaux de taille largement suffisante pour une étude sur monocristaux (clichés de rotation, de précession et de Weissenberg). Ils détectent la présence de deux variétés. La phase β présente une équidistance d_0 de $10,4\text{\AA}$ et la phase α présente une équidistance d_0 de $10,7\text{\AA}$ (les polytypes α_1 et α_2 de Jones et Roberts ne sont pas confirmés). La phase α est dite phase basse température, et la température de transition, transition qui se révèle être réversible, dépend de l'hygrométrie. Il semblerait que la phase β contienne en fait 7,5 molécules d'eau. Et la phase α serait réellement l'hydrate à 8 molécules d'eau. Un monocristal de cette phase α est trop instable pour être aisément étudié par DRX. En revanche, la phase β - $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ a pu être étudiée. Elle cristallise dans le système monoclinique avec comme paramètre de maille $a = 9,93\text{\AA}$, $b = 5,74\text{\AA}$, $c = 42,2\text{\AA}$ et $\beta = 97,0^\circ$. Le modèle structural élaboré pour ce composé $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ est en relation avec le modèle de Ahmed [AHM67, AHM68] pour le composé $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Aucun modèle basé sur l'affinement de données de diffraction des rayons X sur monocristal n'existe.

e : β -aluminat monocalcique hydraté

Découvert en 1936 par Assarsson [ASS36] par précipitation à 5°C d'une solution d'aluminat de calcium, il a ensuite disparu de la littérature pendant une vingtaine d'années. Vers 1943, Wells, Clarcke et MacMurdie [WEL43] le tenait pour très hypothétique. Assarsson en donna pourtant un diffractogramme, mais celui-ci était tronqué aux petits angles du fait de la position de la raie intense correspondant à une équidistance de $14,2\text{\AA}$. Brocard en 1948 [BRO48] parle d'une phase hexagonale dont les raies de diffraction des rayons X se rapprochent de celles indiquées par Assarsson. Il propose une indexation du diffractogramme dans une maille hexagonale $a = 9,45\text{\AA}$ et $c = 14,6\text{\AA}$. Cette indexation sera controversée.

Ce n'est qu'en 1956 que Farran [FAR56] impose l'existence de cet aluminat monocalcique de formule $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cette composition ne sera plus contredite, et ce composé se révélera indispensable à la prise des ciments alumineux.

En 1958, trois études réalisées par Carlson [CAR58], par Buttler [BUT58] et par Percival et Taylor [PER59] font intervenir l'espèce $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dans le diagramme $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cet aluminat monocalcique hydraté apparaît métastable vis à vis de l'hydrate cubique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mais pour les faibles concentrations en CaO dissout il est de stabilité supérieure à celle des autres hydrates hexagonaux (Figure III-1-3).

Buttler et Taylor étudient à nouveau ce produit en 1978 [BUT78]. Ils parviennent à déterminer une maille hexagonale à l'aide d'un diffractogramme de rayons X sur poudre. La maille hexagonale qu'ils indiquent, de paramètres $a = 16,44\text{\AA}$ et $c = 8,31\text{\AA}$, semble être une surstructure de l'élément de base des structures AFm. La longueur du paramètre a est intermédiaire entre 3 fois le paramètre correspondant des phases AFm ($3 \times 5,73 = 17,19\text{\AA}$) et 3 fois le paramètre a de la gibbsite ($3 \times 5,07 = 15,21\text{\AA}$).

De nos jours, le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ est encore étudié afin de parfaitement connaître les processus d'hydratation des phases anhydres contenant de l'alumine [CHI97b, DAM97a, DAM97b, RET97].

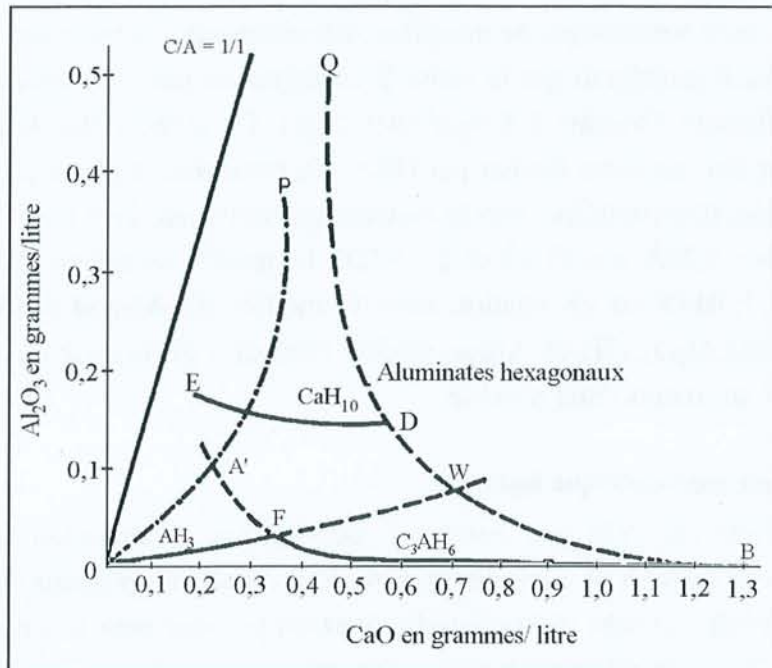


Figure 999-1-3. Représentation du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 21°C d'après Percival et Taylor [PER58].

2) Hydratation et déshydratation des aluminates calciques hydratés

Nous avons mentionné ci-dessus les différents hydrates que l'on obtient dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ qui sont soit en équilibre avec la solution-mère, soit stable dans les conditions atmosphériques de température et taux d'humidité relative (mais à l'abri du CO_2 atmosphérique). Or ces composés contiennent différents types de groupements H_2O (cela sera détaillé dans le sous-chapitre II-3 suivant) ; à savoir des molécules d'eau très faiblement liées, des molécules d'eau de coordination du calcium et des groupements hydroxyle. Les molécules d'eau peuvent plus ou moins facilement partir de la structure sans la détruire. Cela entraîne des modifications structurales dans l'empilement des feuillets, mais la structure globale est conservée. On obtient ainsi plusieurs sous-hydrates des composés présentés au chapitre II-1 précédant. Ces aluminates calciques de moins en moins hydratés, lorsque l'on augmente la

température ou que l'on diminue l'humidité relative, peuvent être détecté par la diffraction des rayons X. A chaque perte de molécule d'eau correspond une diminution de l'espacement entre les feuillettes d_0 . On observe alors sur les diffractogrammes un déplacement de la première équidistance intense vers les angles de Bragg plus grands.

Des études par spectrométrie infrarouge ont également apporté des informations précieuses sur la nature de l'eau présente dans ces composés. Les techniques vibrationnelles différencient nettement l'eau moléculaire et les groupements hydroxyle. Parmi les travaux sur la spectrométrie infrarouge des aluminates calciques hydratés il faut signaler ceux de Emschwiller et al. [EMS62], ceux de Volant [VOL68a - VOL68d] et ceux de Houtepen et Stein [HOU76].

L'aluminate tricalcique cubique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le seul aluminate calcique hydraté ne contenant pas d'eau libre moléculaire dans les conditions atmosphériques de température et d'humidité relative. Sa formule moléculaire est $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$. Ce composé sera toujours noté C_3AH_6 , ou nommé katoïte, dans la suite de ce mémoire.

L'aluminate monocalcique $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ peut perdre plus de 7 molécules d'eau. Dans le produit ainsi déshydraté, on observe encore par spectroscopie infrarouge la bande de déformation de l'eau. Ce composé, que l'on notera CAH_{10} , possède donc moins de 3 H_2O sous forme de groupements OH. Et, il semble possible de le réhydrater jusqu'à CAH_{12} . Les pertes d'eau de l'aluminate monocalcique se font de façon continue. Aucun pallier, qui indiquerait l'existence de liaisons différentes pour les molécules d'eau, n'est observé.

En ce qui concerne les deux aluminates calciques restants, qui font partie des phases AFm, on observe des comportements similaires :

Nous avons vu que l'aluminate tétracalcique en équilibre avec la solution est $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, qui sera noté C_4AH_{19} . Le produit stable hors de la solution-mère est $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ et sera noté C_4AH_{13} . Le passage de C_4AH_{19} à C_4AH_{13} sous-entend qu'il y a départ de 6 molécules d'eau libre. La spectroscopie infrarouge montre qu'il faut déshydrater jusqu'à C_4AH_7 pour ne plus observer la bande de déformation de l'eau. Dans l'hydrate C_4AH_{13} on a alors encore 6 molécules d'eau plus ou moins liées et 7 H_2O sous forme de groupements hydroxyle. L'hydrate intermédiaire C_4AH_{11} existe également. Ce qui indique que sur les 12 molécules d'eau présentes dans C_4AH_{19} , 6 ne sont pas liées, 2 le sont faiblement et les 4 restantes le sont plus fortement.

L'aluminate bicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, qui sera alors noté C_2AH_8 , est en équilibre avec la solution-mère et reste stable en atmosphère humide dépourvue de CO_2 . Cet aluminate peut perdre 3 molécules d'eau pour aboutir à C_2AH_5 qui conserve alors une structure correspondante aux phases AFm. Le seul hydrate intermédiaire existant est $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$. Si l'on considère $\text{C}_4\text{AAH}_{16}$ ($2\text{C}_2\text{AH}_8$), on a alors 1 molécule d'eau faiblement liée, 5 molécules d'eau

plus fortement liées et il y a 10 molécules d'eau présentes sous forme de groupements OH⁻. L'espèce anionique intercalée est alors l'aluminate Al(OH)₄⁻.

Les différentes réactions de déshydratation qui aboutissent aux hydrates inférieurs à C₄AH₁₃ et à C₂AH₈ sont parfaitement réversibles. Par diminution de température et/ou augmentation de l'hygrométrie on reforme les aluminates initiaux. Le Tableau III-1-1 résume quelques propriétés structurales de ces différents hydrates en fonction de l'hygrométrie.

Tableau 999-1-1

Les principaux aluminates calciques hydratés hexagonaux d'après Taylor [7-1492]

Composé	Condition de séchage	Distance interfoliaire d_0 (Å)	Composition de l'interfeuille (*)
C ₄ AH ₁₉	25°C, >88% HR	10,68	1OH ⁻ et 6H ₂ O
C ₄ AH ₁₃	• 25°C, 11-81% HR • 40°C, 25% HR	7,94	1OH ⁻ et 3H ₂ O
C ₄ AH ₁₁	• 25°C, sous CaCl ₂ • 50-90°C	7,35	1OH ⁻ et 2H ₂ O
C ₄ AH ₇	• 25°C, sous P ₂ O ₅ • 110-120°C	5,6	1OH ⁻
C ₂ AH ₈	<26°C, >45% RH	10,7	1Al(OH) ₄ ⁻ et 3H ₂ O
C ₂ AH _{7,5}	>26°C, 45% RH	10,4	1Al(OH) ₄ ⁻ et 2,5H ₂ O
C ₂ AH ₅	>26°C, sous P ₂ O ₅	8,7	1Al(OH) ₄ ⁻
C ₄ A \bar{C} H ₁₁ (**)	atmosphère	7,56	0,5CO ₃ ²⁻ et 2,5H ₂ O
C ₄ A \bar{C} _{0,5} H ₁₂ (**)	atmosphère	8,19	0,25CO ₃ ²⁻ , 0,5OH ⁻ et 2,75H ₂ O

(*) Par unité formulaire [Ca₂Al(OH)₆]⁺ du feuillet principal.

(**) Les hydrates inférieurs aux aluminates calciques carbonatés ne sont pas indiqués (ils seront détaillés ultérieurement).

3) Les modèles structuraux des phases AFm

Concernant les paramètres de maille, on utilisera les notations \mathbf{a}_0 et \mathbf{c}_0 pour indiquer l'élément structural hexagonal de base provenant de la surstructure de la maille de la chaux. Soit $\mathbf{a}_0 \approx \sqrt{3} \mathbf{a}_{\text{chaux}} = 5,75\text{Å}$ et $\mathbf{c}_0 = \mathbf{d}_0$.

a : Le modèle de Tilley en 1934

Tilley, Megaw et Hey proposent en 1934 [TIL34] un modèle structural pour l'hydrocalumite, seul minéral naturel voisin des phases AFm. Ils se basent sur une théorie avancée par Brandenberger suggérant que les aluminates pourraient être constitués de couche d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de couche de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, séparées par des couches d'eau dite zéolitique.

L'hydrocalumite étudiée cristallise dans le groupe spatial $P2_1$ du système monoclinique avec une maille mesurant $a = 9,6\text{\AA}$, $b = 11,4\text{\AA}$, $c = 16,84\text{\AA}$ et $\beta = 89^\circ$. Cette maille est en fait très voisine de l'élément structural de base. Il s'agit d'une distorsion monoclinique de la maille ortho-hexagonale ($\vec{a} = 2\vec{a}_0 + \vec{b}_0$ et $\vec{b} = \vec{b}_0$) avec $a \approx \sqrt{3} a_0$, $b \approx 2a_0$ et $c \approx 2c_0$.

Pour construire la structure, ils utilisent les plus gros ions O^{2-} et Ca^{2+} pour former des feuillets puis place les petits cations Al^{3+} entre les feuillets. Les sites octaédriques définis par deux plans d'hydroxydes sont occupés au $2/3$ par un plan de calcium. Les sites vacants ($1/3$ des sites octaédriques) sont alors occupés par des molécules d'eau. Entre ces feuillets d'hydroxyde de calcium hydratés, ils placent 2 plans d'atomes d'aluminium séparés par les hydroxydes et les molécules d'eau restants. Pour aboutir à ce résultat les auteurs ne prennent en compte que des considérations géométriques. Puis ils valident leur proposition par des mesures et des calculs de facteurs de structure des plans de base (001).

En 1956, Léa [LEA56] adopte cette description pour les aluminates tétra et bicalciques synthétiques : structure en couches où des molécules d'eau remplaceraient des ions Ca^{2+} .

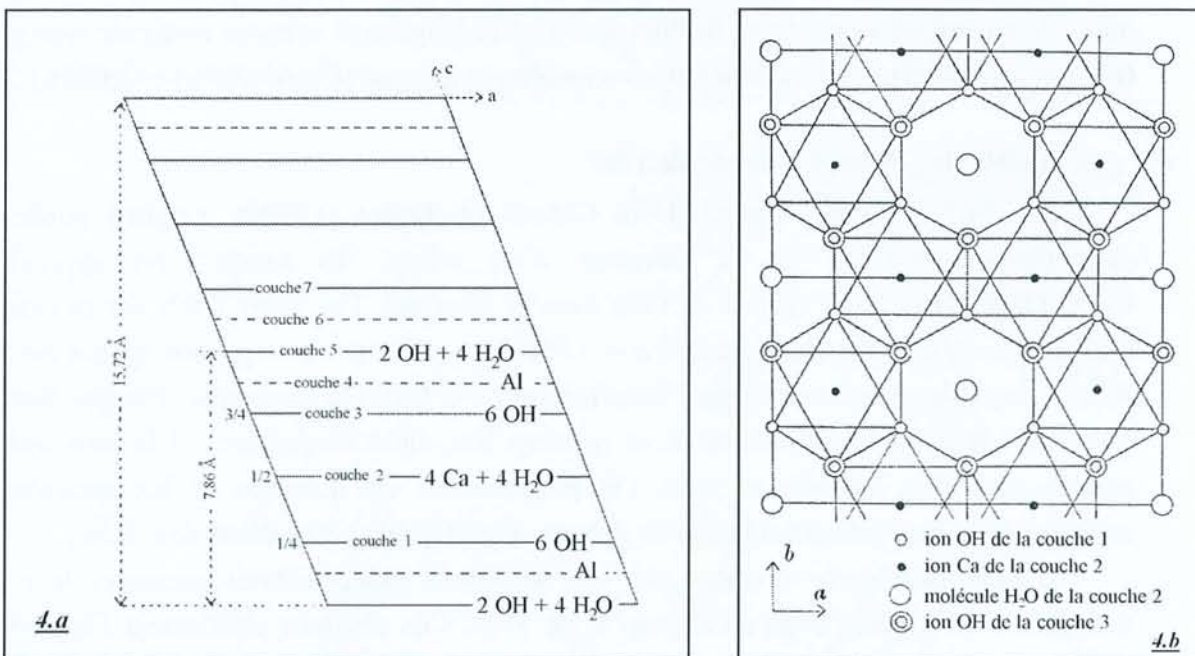


Figure 999-1-4. Représentation du modèle structural selon Tilley [TIL34]

999-1-4.a : Séquence d'empilement des différentes couches.

999-1-4.b : Représentation d'un feuillet principal. Projection sur (110).

b : L'opinion de Buttler

En 1959, Buttler, Dent Glasser et Taylor [BUT59a] travaillent sur des monocristaux de C_4AH_{13} et d'hydrocalumite naturelle. Ils trouvent pour l'hydrocalumite une maille monoclinique voisine de celle indiquée par Tilley et al. avec comme élément structural de base (c'est à dire en éliminant les groupes de réflexions systématiquement de faible intensité) le volume hexagonal défini par $a_0 = 5,7\text{\AA}$ et $c_0 = 7,86\text{\AA}$. La maille qu'ils indiquent a les paramètres suivant : $a = 9,9\text{\AA}$, $b = 11,4\text{\AA}$, $c = 16,84\text{\AA}$ et $\beta = 111^\circ$. Pour l'aluminate calcique hydraté, dont les cristaux synthétisés sont de médiocre qualité, ils ne peuvent indiquer qu'une maille hexagonale de base avec $a = 5,74\text{\AA}$ et $c = 7,92\text{\AA}$. La structure serait composée de feuillets parallèles aux plans (0001) apparaissant empilés de façon complexe.

Buttler et al. ne retiennent pas le modèle structural de Tilley. Excluant la possibilité de remplacement d'ions Ca^{2+} par des molécules d'eau trop grosses, ils suggèrent plutôt l'existence de plans mixtes d'ions Ca^{2+} et Al^{3+} , encadrés d'ions OH^- , les molécules d'eau se trouvant entre les couches ainsi formées. C'est la valeur du paramètre a qui leur permet de proposer ces feuillets d'hydroxydes mixte car $5,7\text{\AA}$ est une valeur intermédiaire entre celle de $Al(OH)_3$ ($a = 5,1\text{\AA}$) et celle de $Ca(OH)_2$ ($a = 6,2\text{\AA}$) dans une description identique. De même, l'espace entre les feuillets devrait être plus important si l'on suit la description de Tilley. Buttler émet également la supposition que les cations se répartissent de manière ordonnée dans les sites octaédriques des feuillets.

c : Le complément de Jones

Pour l'aluminate bicalcique, Jones propose en 1960 [JON60] des structures composées du motif décrit précédemment par Buttler pour C_4AH_{13} mélangé avec un motif du type gibbsite (feuillelet de $Al(OH)_3$). Cela donnerait un empilement du type $[Ca_2Al(OH)_6]_n-[Al(OH)_4]_n-3H_2O$.

d : Le modèle de Ahmed à partir de 1967

En 1967 et 1968, Ahmed, Dent Glasser et Taylor [AHM67, AHM68] publient une détermination partielle de la structure d'un cristal de composition approximative $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$, avec un peu de CO_2 dans la structure. Les films DRX sur monocristaux indiquent les paramètres hexagonaux $a = 5,73\text{\AA}$ et $c = 47,16\text{\AA}$ et le groupe spatial est $R3c$ ou $R\bar{3}c$. La maille prend en compte l'empilement de 6 feuillets successifs. Chaque feuillelet est épais de $7,86\text{\AA}$ dans la direction \bar{c} et contient une unité formulaire. Si la structure d'une couche peut être déterminée, alors l'empilement de ces couches et les caractéristiques restantes de la structure découleront du groupe spatial qu'ils considèrent être $R\bar{3}c$.

L'affinement de la structure sur 146 réflexions indépendantes mesurées leur permet d'aboutir à un modèle avec un facteur R de 16%. Ces résultats confirment l'hypothèse de Buttler au sujet des feuillets d'hydroxydes mixtes de formule $[Ca_2Al(OH)_6]_n$ entre lesquels sont insérées les molécules d'eau et les anions restants. Le modèle qu'ils obtiennent décrit parfaitement la structure des feuillets. Ils sont ordonnés et peuvent être décrits comme des couches d'octaèdres distordus d'hydroxydes dans lesquels Ca^{2+} et Al^{3+} sont régulièrement

arrangés, ou comme une agglomération d'ion Ca^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. La région interfoliaire apparaît comme partiellement ordonnée avec des atomes distribués de façon statistique sur un certain nombre de sites. Leurs résultats ne permettent que des suppositions pour cette partie de la structure. Une molécule d'eau est située à l'aplomb des atomes de calcium, amenant ainsi à 7 la coordination de ceux-ci. De l'autre côté des atomes de calcium à la cote intermédiaire entre deux feuillets, on trouve les cavités octaédriques de l'interfeuillelet définies par 6 molécules d'eau liée aux atomes de calcium (3 molécules de chaque feuillets adjacents). Selon les auteurs, les ions hydroxyle et molécules d'eau restants sont distribués au centre de ces cavités, de même que tous types d'anions rentrant dans cette structure.

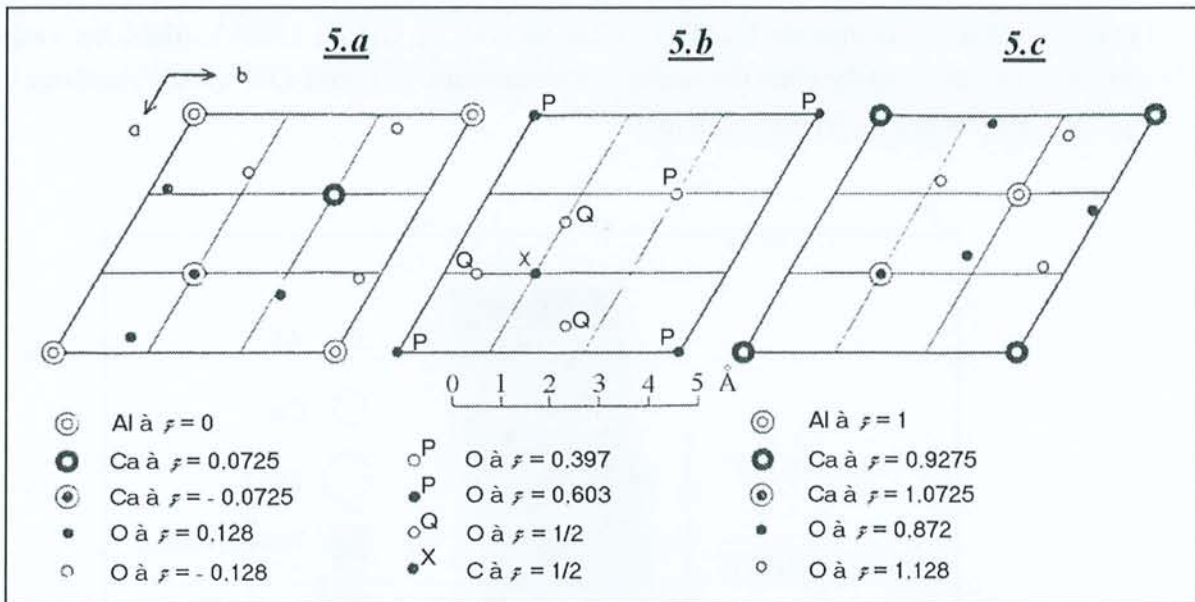


Figure 199-1-5. Représentation du modèle structural de C_4AH_{13} selon Ahmed [AHM67]. Projection le long de l'axe c , les coordonnées réduites z sont indiquées en ne considérant qu'une seule couche (feuillelet principal + interfeuillelet) d'une épaisseur de $7,86\text{Å}$.

199-1-5.a : Feuillelet principal avec les atomes d'Al en $z = 0$.

199-1-5.b : Région interfoliaire avec z voisin de $1/2$ (X : site anionique).

199-1-5.c : Feuillelet principal avec les atomes d'Al en $z = 1$.

e : Le complément de Scheller

En 1974, Scheller et Kuzel [SCH74] appliquent le modèle de Ahmed à l'aluminate bicalcique. Ils préparent des monocristaux de taille suffisante mais ne parviennent pas à stabiliser sur le diffractomètre l'hydrate C_2AH_8 . C'est l'hydrate inférieur $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ (et C_2AH_5) qu'ils étudient. Pour l'aluminate à 7,5 molécules d'eau, la maille est monoclinique avec les paramètres $a = 9,93\text{Å}$, $b = 5,74\text{Å}$, $c = 42,2\text{Å}$ et $\beta = 97^\circ$ (il s'agit d'une distorsion

monoclinique de la maille ortho-hexagonale correspondant à l'élément hexagonal de base avec $c = 4d_0$). En déshydratant le composé jusqu'à 5 molécules d'eau, celui-ci prend une symétrie hexagonale avec comme paramètres de maille $a = 5,73\text{\AA}$ et $c = 52,2\text{\AA}$ ($6d_0$). Le changement de symétrie provient d'un glissement des feuillets les uns par rapport aux autres lors de la perte de molécules d'eau.

Les données expérimentales obtenues par les auteurs ne sont pas suffisantes pour déterminer exactement la structure. Mais ils peuvent confirmer l'hypothèse de Jones selon laquelle la structure de l'aluminate bicalcique est composée des mêmes feuillets principaux que l'aluminate tétracalcique (détaillés ci-dessus) adjacents à une couche d'hydroxyde d'aluminium qui se situe donc dans l'espace interfoliaire. Ces travaux permettent de comprendre l'empilement des feuillets principaux, à partir de la connaissance des groupes spatiaux dans les composés $C_2AH_{7,5}$ ($C2/c$ ou Cc), et C_2AH_5 ($R\bar{3}c$). Mais les auteurs ne donnent pas les coordonnées des atomes d'aluminium, des ions OH^- et des molécules d'eau qui ne sont pas liés au feuillet principal.

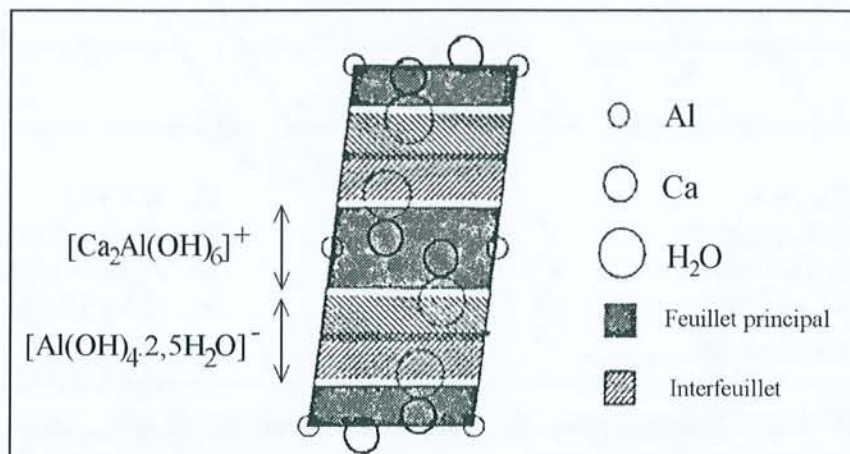


Figure 999-1-6. Représentation du modèle structural de $C_2AH_{7,5}$ selon Scheller [SCH74]. Séquence d'empilement des différentes couches.

4) Les structures résolues

Jusqu'à aujourd'hui, deux structures des composés de la famille des phases AFm ont été totalement résolues. Il s'agit des phases AFm insérant des sulfates, de notation $C_4A\bar{S}H_{12}$, et des chlorures, de notation $C_4AC_2H_{10}$ (également nommé sel de Friedel). La description des feuillets principaux de ces deux structures est exactement celle de Ahmed et al. [AHM67, AHM68]. Les sites correspondant aux groupements anioniques interfoliaires sont parfaitement

identifiés. Une première approche de la structure d'un aluminat bicalcique peu hydraté C_2AH_5 a également été réalisée en partant des précédents modèles.

a : Le travail de Allmann sur le monosulfoaluminate

En 1977, Allmann [ALL77] travaille sur le composé de formule chimique $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, ou de formule ionique $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [1/2SO_4, 3H_2O]^-$, soit en notation abrégée $C_4A\bar{S}H_{12}$. Dans la chimie des ciments, cet hydrate est communément nommé monosulfoaluminate.

Tableau 999-1-2

Détermination structurale du monosulfoaluminate d'après Allmann [ALL77].

Groupe	Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{éq.}} (\text{\AA}^2)$	Occup.
feuillelet	Al	3(a)	0	0	0	1,01(2)	1
	Ca	6(c)	2/3	1/3	0,02134(2)	1,18(1)	1
	O ⁻	18(f)	0,2511(2)	-0,0547(2)	0,03731(4)	1,37(3)	1
	H	18(f)	0,211(6)	-0,115(6)	0,0667(10)	3,2(6)	1
eau liée	H ₂ O(1)	6(c)	2/3	1/3	0,11542(10)	3,5(1)	1
sulfate	S	6(c)	0	0	0,4955(-)	2,23(8)	1/4
	O(1)	6(c)	0	0	0,5486(4)	4,6(6)	1/4
	O(2)	18(f)	0,2688(9)	0,1821(10)	0,4771(2)	4,4(2)	1/4
eau libre	H ₂ O(2)	18(f)	0,2688(9)	0,1821(10)	0,4771(2)	4,4(2)	1/6

$$B_{\text{éq.}} = 1/3 (B_{11} + B_{22} + B_{33}).$$

L'affinement de 32 paramètres sur 1077 réflexions indépendantes d'une maille rhomboédrique $R\bar{3}$ de dimension $a = 5,7586(3)\text{\AA}$ et $c = 26,745(1)\text{\AA}$ aboutit à un facteur de confiance R de 3,8%. La structure est composée d'une couche de type brucite avec les distance Al-OH de $1,909\text{\AA}$ et les distance Ca-OH entre $2,357\text{\AA}$ et $2,455\text{\AA}$. Les atomes de calcium sont décalés de $0,572\text{\AA}$ par rapport au plan défini par les atomes d'aluminium. Ils se rapprochent ainsi à $2,497\text{\AA}$ d'une molécule d'eau de l'interfeuillelet. La partie restante de l'interfeuillelet, $1/2SO_4$ et $1H_2O$, est désordonnée. Le groupement sulfate a deux orientations possibles autour du centre de symétrie situé au milieu des cavités octaédriques de l'interfeuillelet. Lorsqu'il est absent, SO_4^{2-} est remplacé par 2 molécules d'eau reliées par le centre d'inversion. Les deux types de feuillelets sont reliés par des liaisons hydrogènes avec des distances O-O supérieures à $2,74\text{\AA}$. La Figure III-1-7 donne différents détails de cette structure.

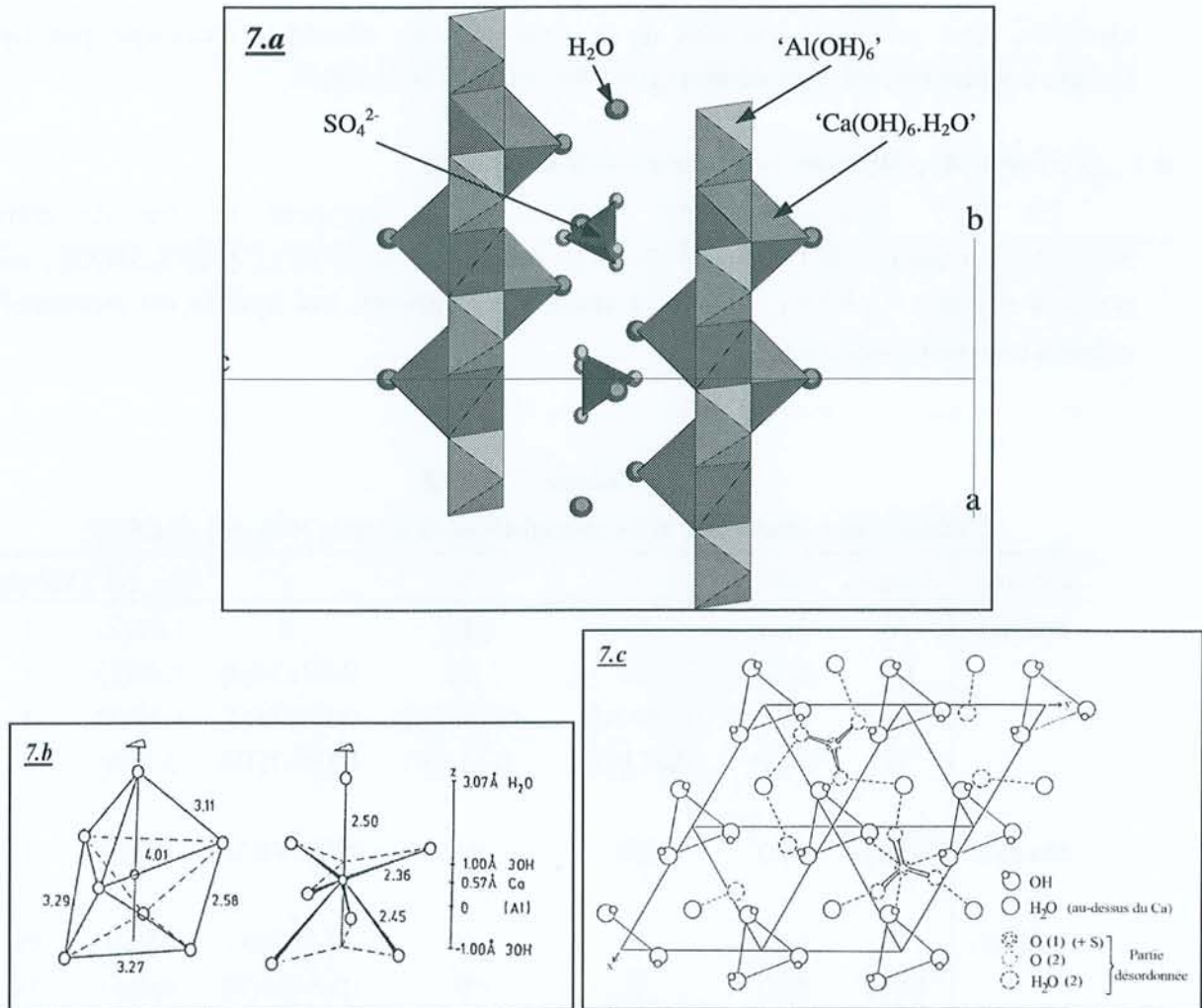


Figure 999-1-7. Représentation structurale du monosulfoaluminat

999-1-7.a : Vue d'ensemble représentée de façon ordonnée. Projection sur (110),

999-1-7.b : Environnement des atomes de calcium selon Allmann [ALL77],

999-1-7.c : Région interfoliaire selon Allmann [ALL77], mise en ordre sur 4 mailles. Les liaisons hydrogènes sont représentées en pointillé.

b : Le travail de Terzis sur le 'sel de Friedel'

Sel de Friedel est le nom donné au composé de type AFm dont les anions sont des chlorures, suite aux travaux de Friedel à la fin du siècle dernier sur la réactivité de la chaux avec le chlorure d'aluminium [FRI897]. Cet hydrate a pour formule chimique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou pour formule ionique $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}]^-$, soit en notation sténographique $\text{C}_4\text{AC}_2\text{H}_{10}$.

Terzis et al. ont travaillé sur ce composé en 1987 [TER87] et ont abouti à une bonne résolution de l'ensemble de sa structure à température ambiante. Le sel de Friedel a une symétrie monoclinique, groupe spatial C2/c, avec comme paramètres de maille $a = 9,979 \text{ \AA}$,

$b = 5,751\text{\AA}$, $c = 16,320\text{\AA}$ et $\beta = 104,53^\circ$ (il s'agit à nouveau d'une maille pseudo ortho-hexagonale). Ils affinent la structure à l'aide de 986 réflexions et arrivent à un facteur R de 3,5%. On retrouve toujours les mêmes feuillet principaux. La région interfoliaire est composée de plans d'atomes de chlore en réseau hexagonal, et chaque triangle défini par 3 atomes de chlore est centré par une molécule d'eau, lesquelles forment une couche de type graphite. Ces molécules d'eau sont liées aux atomes de calcium. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont dirigés vers les chlorures formant ainsi un réseau de liaisons hydrogène avec des distances H-Cl d'environ $2,4\text{\AA}$. Les anions Cl^- sont donc placés au centre des cavités octaédriques interfoliaires.

Tableau 111-1-3
Détermination structurale du sel de Friedel d'après Terzis et al. [TER87].

Atome	Site	x	y	z	$U_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
Al	4d$\bar{1}$	0	0	0	0,0104
Ca	8f1	0,34882(3)	0,00062(6)	0,03717(2)	0,0128
Cl	4e2	$\frac{1}{4}$	-0,42451(16)	$\frac{1}{4}$	0,0333
O1	8f1	0,12853(11)	0,90438(21)	0,93699(7)	0,0143
O2	8f1	0,52960(11)	-0,27981(20)	0,06193(7)	0,0127
O3	8f1	0,84802(11)	0,08201(11)	0,93553(7)	0,0143
OW	8f1	0,41979	0,00443(27)	0,19413(10)	0,0344
HO1	8f1	0,125(2)	0,945(4)	0,893(2)	0,0279
HO2	8f1	0,095(2)	-0,275(4)	0,105(2)	0,0291
HO3	8f1	0,845(2)	0,789(4)	0,889(2)	0,0291
HWA	8f1	0,375(3)	0,896(5)	0,215(2)	0,0507
HWB	8f1	0,503(3)	0,999(5)	0,217(2)	0,0646

$$U_{\text{eq.}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33}).$$

Ce Tableau III-1-3 est conforme aux données des auteurs de la publication indiquée en référence [TER87]. Plusieurs problèmes apparaissent dans cette description. Si l'on représente la structure avec les coordonnées atomiques données dans cette publication, on se rend compte que les atomes nommés O2 et O3 ne sont pas bien placés et il est impossible de retrouver la description indiquée pour l'environnement des chlorures. Plusieurs erreurs de frappe ont été observées (marquées en gras dans le tableau) conduisant aux modifications suivantes : (1) le site de Wyckoff de l'atome d'aluminium est $4a\bar{1}$ et non pas $4d\bar{1}$, (2) la coordonnée x de O2 est 0,05296 au lieu de 0,52960, (3) la coordonnée y de O3 est 0,82010 au lieu de 0,08201. En appliquant ces corrections on peut alors représenter la structure lamellaire du composé. Mais un autre problème plus important réside dans cette structure : les atomes de chlore sont deux fois trop nombreux et il y a une distance Cl-OW qui vaut $2,16\text{\AA}$. En effet, les

auteurs indiquent les atomes de chlore en $(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$ sur un site 4e2, mais dans le groupe spatial $C2/c$ cette position est générale et implique une quantité double d'atome de chlore non compatible avec la formule chimique. La position spéciale de multiplicité 4 se trouve sur le site de Wyckoff 4e2 $(0, y, \frac{1}{4})$. Il semblerait donc qu'il faille placer cet atome de chlore en $(0, -0.92451, \frac{1}{4})$, au lieu de $(\frac{1}{4}, -0.42451, \frac{1}{4})$, pour obtenir la bonne stoechiométrie et des distances Cl-O valables. Les trois premières modifications m'ont été confirmées par T. Füllmann [FUL98], Docteur à l'Institut für Geologie und Mineralogie à l'Université Friedrich-Alexander d'Erlangen, laboratoire où travaillait Kuzel H.J., un des auteurs de la publication [TER87].

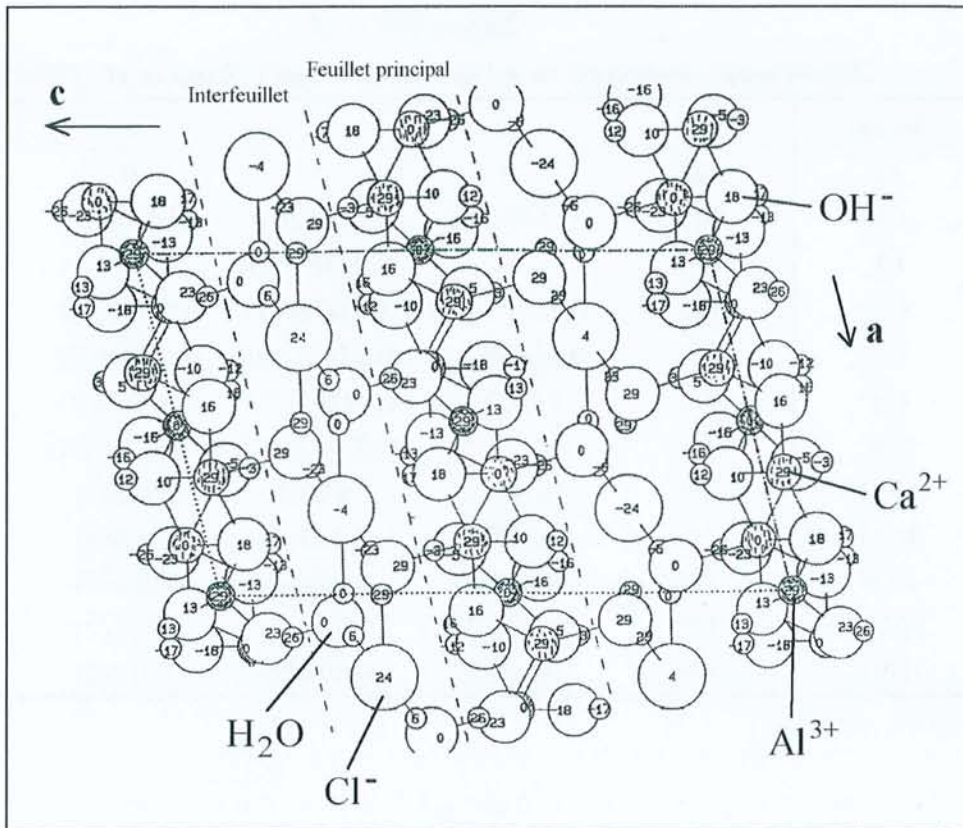


Figure 999-1-8. Représentation de la structure du sel de Friedel selon Terzis et al. [TER87]. Le feuillet principal a la composition $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, et l'interfeuille de composition $[Cl_27H_2O]$. Les chlorures sont représentés entourés de 4 liaisons hydrogène.

Une forme haute température du composé $C_4ACl_2H_{10}$, de symétrie hexagonale, est également signalée par les auteurs [TER87], mais aucune donnée structurale n'existe hormis la fiche ASTM n° 35-0105 de la base JCPDS [FIS80].

c : Étude de Scheller sur l'aluminat bicalcique

Les travaux de Scheller et Kuzel sur les aluminates hexagonaux bicalciques font une première approche de la structure de ces phases AFm en insérant des hydroxydes d'aluminium dans la région interfoliaire [SCH74]. Ils n'ont pas pu travailler correctement sur des cristaux de C_2AH_8 à cause de l'instabilité de cet hydrate en atmosphère normale. Mais ils indiquent la structure de C_2AH_5 (Tableau III-1-4 et Figure III-1-9) réalisée par un affinement par moindres carrés sur 42 réflexions indépendantes aboutissant à un facteur de reliabilité de 7,5%. Chaque maille (trigonale $R\bar{3}c$ de dimension $a = 5,73\text{\AA}$ et $c = 52,2\text{\AA}$) est composée de six doubles couches de composition $[Ca_2Al(OH)_6]^+ [Al(OH)_4]^-$ perpendiculaires à l'axe \bar{c} . Les atomes de calcium ont toujours une coordination de 7 grâce à un groupement OH de l'interfeuillet. Les ions hydroxyle restants des tétraèdres $Al(OH)_4^-$ interfoliaires sont arrangés selon 6 positions possibles autour de l'axe ternaire. Les 4 ions hydroxyle sont distribués statistiquement sur les 6 positions et les atomes d'aluminium sont placés à l'intérieur de ces cavités tétraédriques.

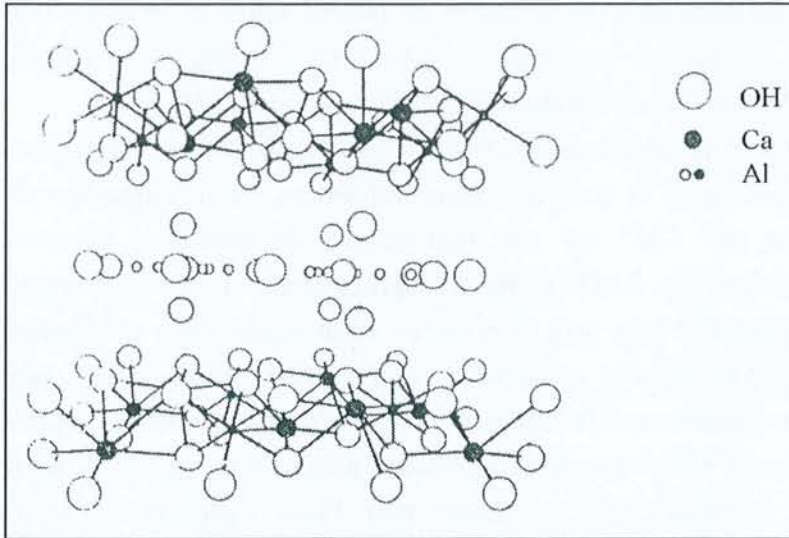


Figure 99-1-9. Représentation en perspective de la structure de C_2AH_5 selon Scheller et Kuzel [SCH74]. La figure présente 2 feuillets principaux et 1 interfeuillet.

Tableau 99-1-4

Détermination structurale de C_2AH_5 d'après Scheller et Kuzel [SCH74]

Atomes	x	y	z
Feuillet principal			
1 Al	0	0	0
2 Ca	2/3	1/3	0,0114(4)
6 OH	0,063(5)	0,305(7)	0,0198(5)
Interfeuillet			
2 OH	2/3	1/3	0,059(1)
2 OH	0,18(4)	1/3	1/12
1 Al	0,52(4)	0,46(4)	1/12

III / METHODES GENERALES DE PREPARATION

Bessey a récapitulé en 1938 [BES38] les différentes méthodes de préparation des aluminates calciques hydratés. Ils s'agissait alors de synthèses en solution aqueuse en atmosphère exempte de CO_2 . Les techniques sont restées les mêmes dans leurs principes, et on peut les résumer en cinq groupes :

- 1) action de l'eau de chaux sur l'aluminium métallique,
- 2) action de l'hydroxyde de calcium sur l'hydroxyde d'aluminium,
- 3) double décomposition par addition de chaux ou de sels de calcium à une solution d'aluminate de potassium ou de sodium,
- 4) hydratation d'aluminates anhydres,
- 5) précipitation à partir de solutions métastables d'aluminates.

Ces modes de préparation résultent de l'étude du diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ à différentes températures. L'obtention de phases pures reste assez délicate et nécessite une atmosphère strictement exempte de CO_2 et un contrôle de la température afin d'éviter la formation irréversible de l'aluminate cubique stable C_3AH_6 .

Lorsque nous prépareront des échantillons sous forme de poudre, ce sont les modes de synthèse en solution 2) et 4) que nous utiliserons. Le mélange des produits, principalement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (et non CaO car son hydratation exothermique entraîne irrémédiablement la formation de C_3AH_6), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite provenant de la deuxième partie de ce travail) et H_2O distillée et décarbonatée, sera effectué en boîte à gant sous atmosphère d'azote maintenue à 80% d'humidité relative minimum. En revanche, lorsque nous prépareront des cristaux pouvant être étudiés en diffraction des rayons X, ces modes de préparation seront inefficaces car les temps de réaction sont extrêmement longs d'une part, et ne permettent pas l'obtention de cristaux de taille suffisante d'autre part. Pour la préparation de cristaux adéquats à une étude structurale, la synthèse hydrothermale est tout à fait adaptée pour ce genre de matériaux hydratés [TAY92]. Plusieurs essais ont bien sur été nécessaires pour régler de façon empirique quelques paramètres de la synthèse. La publication de Crowley [CRO64] sur le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ à température et pression variables a été un point de départ précieux pour ces synthèses hydrothermales (voir Figure III-1-10).

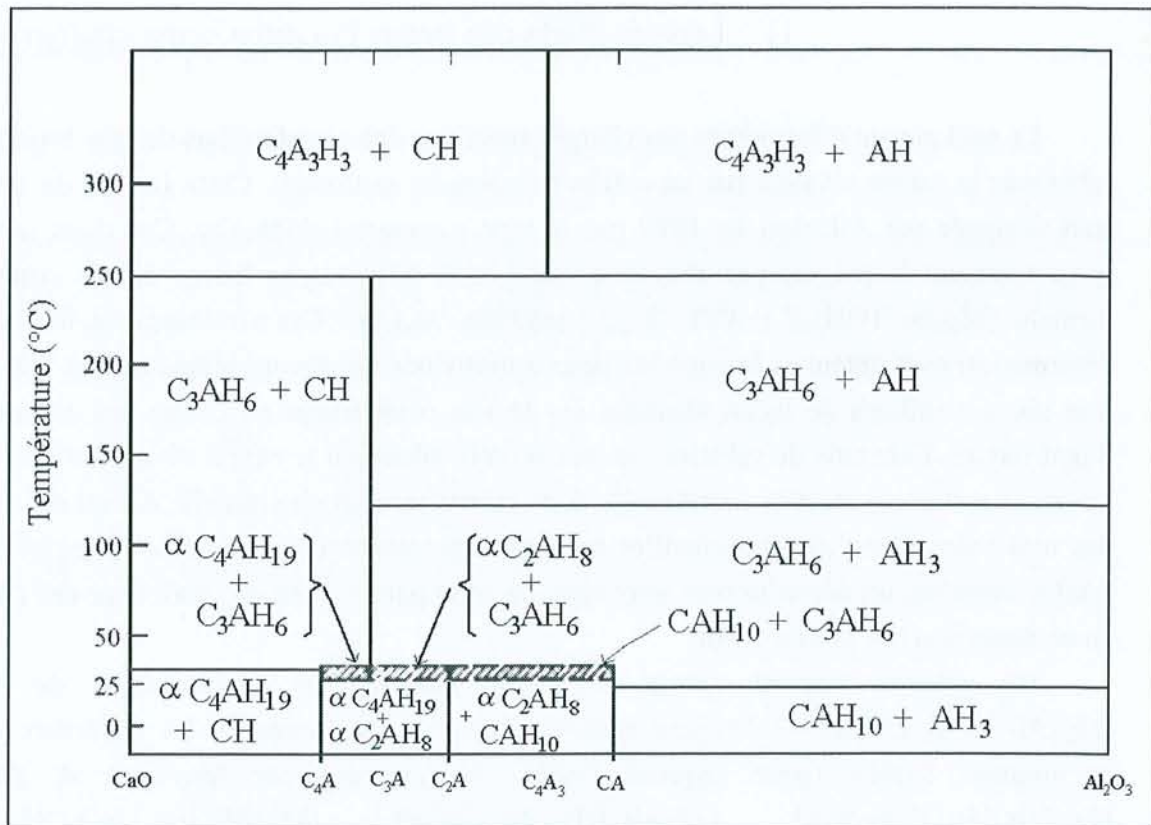


Figure 999-1-10. Diagramme pseudobinaire du système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ à 1 Kbar selon Crowley [CR064].

IV / LES STRUCTURES VOISINES

Les phases AFm, à structure en feuillets, font partie d'une famille très générale de composés que l'on peut désigner par Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Le point commun de tous ces matériaux étant une succession de feuillets principaux d'hydroxydes métalliques mixtes (deux types de cations différenciés soit par leur charge, soit par leur nature, soit par les deux) de charge positive et d'interfeuillets chargés négativement. L'attrait principal de ces hydroxydes doubles lamellaires étant leur capacité d'échange anionique (de façon analogue à la capacité d'échange cationique des argiles à feuillets déficitaires en charges positives). Une façon de différencier ces différents hydroxydes doubles lamellaires est l'arrangement des deux types de cations au sein du feuillet principal. Les facteurs responsables des différents types de feuillets étant le rapport entre les rayons cationiques et l'affinité des cations pour les sites octaédriques et tétraédriques.

1) Les feuillets de type brucite sans déformation

Le seul moyen d'introduire des charges positives dans ces feuillets de type brucite est de substituer le cation bivalent par un cation trivalent au minimum. Cette famille de composés était désignée par Allmann en 1970 par le type pyroaurite-sjögrenite. Ces deux noms sont respectivement le polymorphe rhomboédrique et le polymorphe hexagonal du composé de formule $[\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8]^+ \cdot [\frac{1}{2}\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O}]^-$ [ALL68a, ALL70]. Ces structures en feuillets sans déformation sont obtenues lorsque les deux cations ont un rayon ionique voisin. Les cations sont alors distribués de façon aléatoire sur le site octaédrique au centre des deux couches d'hydroxyles. Et le taux de substitution du cation bivalent par le cation trivalent n'est pas fixe. Les deux métaux gardent la coordination 6 de la structure brucite initiale. Aucun des anions et des molécules d'eau de l'interfeuille ne sont directement liés au feuillet principal, ce qui semble entraîner un désordre plus important de cette partie de la structure pour ces composés en comparaison des phases AFm.

Un minéral naturel connu de cette famille est l'hydrotalcite de formule $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. On peut également citer à titre d'exemple les matériaux préparés et nommés LDH's (pour Layered Double Hydroxides) par Meyn et al. [MEY90]: $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] \cdot \text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (lequel contient deux cations trivalents pour un cation monovalent).

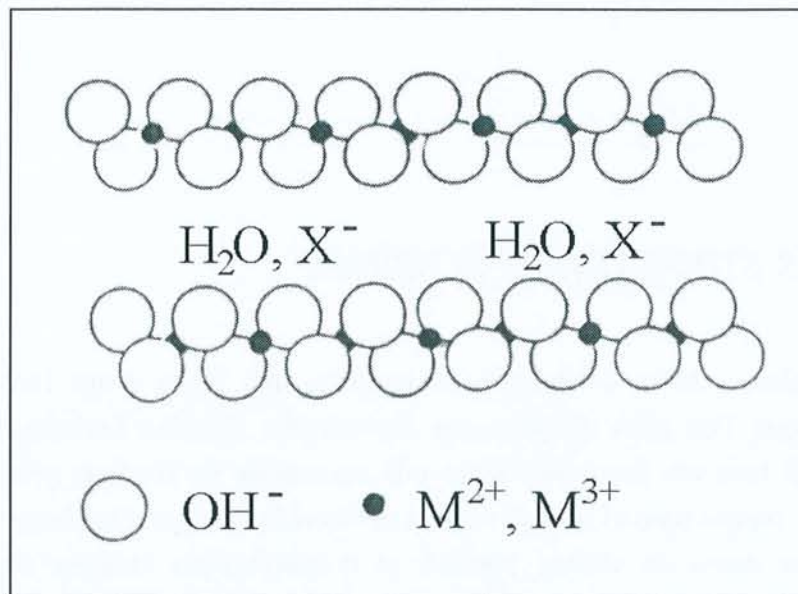


Figure 999-1-11. Schématisation de la structure des hydroxydes doubles en feuillet de type brucite sans déformation selon Meyn et al. [MEY90].

Un autre exemple intéressant de ces composés à feuillets brucitiques non déformés est la rouille verte. Cette dénomination correspond aux hydroxydes de fer aux degrés d'oxydation II et III pouvant insérer différents anions [GEN98]. Notre étude sur les phases AFm nous a conduit tout naturellement à collaborer avec l'équipe de recherche 'Réactivité des Espèces du Fer' du LCPE travaillant sur les rouilles vertes et avec qui nous avons pu, grâce aux modèles structuraux que nous avons déjà développés, résoudre une structure sur poudre. Ce travail sera développé dans cette troisième partie au chapitre six.

2) Les feuillets de type brucite distordus

Ces structures sont similaires à celles présentées ci-dessus, mais pour des couples de cations ayant une grande différence de rayons ioniques. C'est le fait de construire des feuillets avec deux cations de taille différente qui introduit cette distorsion. C'est bien sûr le cas des phases AFm pour lesquelles on a une différence de rayon de $0,48\text{\AA}$ ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{\AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,51\text{\AA}$). On retrouve cette distorsion du feuillet brucitique pour les substitutions que l'on effectue à partir des aluminates bi et tétracalciques par des cations de taille voisine. Telle la substitution bien connue de Al^{3+} par Fe^{3+} [KUZ70, ECK97], mais également pour la substitution de Al^{3+} par Ga^{3+} [SCH74], par Cr^{3+} [KUZ70] ou par Mn^{3+} [PUE93]. Il serait également possible de remplacer le cation Ca^{2+} par un élément de rayon cationique voisin de $1,0\text{\AA}$.

3) Les feuillets de type brucite lacunaires

Il est possible, à partir d'hydroxyde de cations divalents, d'obtenir des feuillets chargés positivement lorsqu'une partie des cations quitte le site octaédrique du feuillet brucitique pour adopter un site tétraédrique de part et d'autre de ce feuillet. Ces hydroxydes sont inclus dans la famille des HDL dans la mesure où le même cation métallique adopte deux coordinations différentes. C'est le cas de la famille des hydroxydes de zinc, pour lesquels on retrouve une série de composés insérant différents anions (de façon comparable aux phases AFm). C'est notamment le cas des composés $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [ALL68b], $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [STA70] et $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [BEA86]. La structure de base de ces composés est celle de l'hydroxyde de zinc de type CdI_2 (feuillets brucitiques). Mais il apparaît des atomes de zinc en coordination octaédrique et tétraédrique dans un rapport 3/2 pour les composés insérant le chlorure et le nitrate, et dans un rapport 3/1 pour le composé sulfaté. Les atomes de zinc en site octaédrique, entourés des 6 groupements hydroxyle, appartiennent aux couches de type CdI_2 avec des lacunes cationiques. Les atomes de zinc en coordination tétraédrique sont

localisés au-dessus et au-dessous de ces lacunes octaédriques. Le tétraèdre est alors formé par 3 groupements hydroxyle du feuillet brucitique et une molécule d'eau apicale. On retrouve alors dans l'interfeuillet, les anions et molécules d'eau pouvant être liés ou non liés aux feuillets principaux.

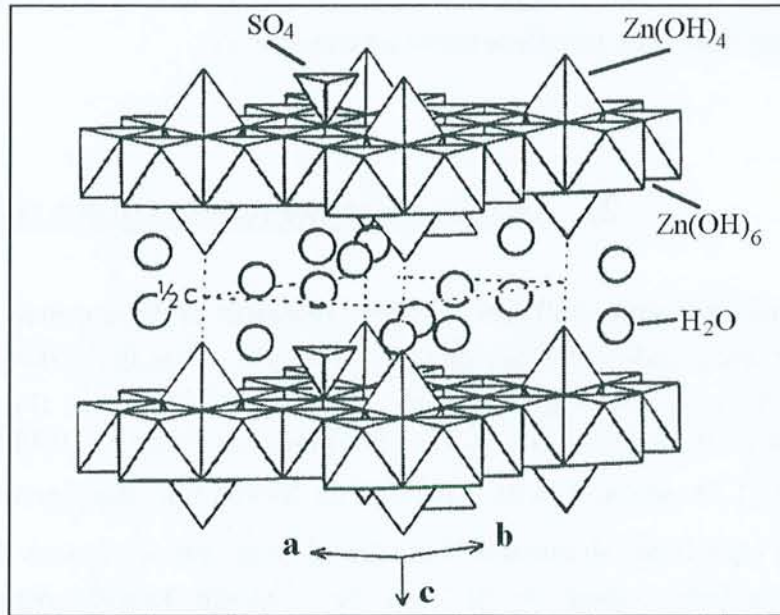


Figure 999-1-12. Représentation de la structure des hydroxydes doubles en feuillets de type brucite lacunaire. Cas de l'hydroxysulfate de zinc hydraté selon Bear et al. [BEA86].

4) Anions directement liés au feuillet de type brucite

Une possibilité pour introduire des anions entre les feuillets de type brucite est de les fixer directement à ces feuillets par substitution d'un groupement hydroxyle par un des atomes du groupement anionique. Dans ce cas le plan cationique ne subit pas de modification ; on retrouve 100% des sites octaédriques occupés par des cations divalents. Un exemple de cette structure est l'hydroxynitrate de cuivre [Cu₂(OH)₃NO₃]. Et on peut trouver des structures mixtes entre cette description et la précédente (feuillets lacunaires en cations). Une famille de composés, nommée HDS (pour Hydroxy Double Salts) par Meyn et al. [MEY93], appartient à ce type d'hydroxydes doubles lamellaires où les deux cations divalents doivent avoir une différence de taille qui n'excède pas 0,05Å. Les composés présentés par ces auteurs sont les hydroxydes doubles de Zn²⁺-Co²⁺ (différence entre les rayons des deux cations de 0,02Å), Zn²⁺-Ni²⁺ (différence de 0,05Å), Zn²⁺-Cu²⁺ (différence de 0,02Å), Ni²⁺-Cu²⁺ (différence de 0,03Å) et Cu²⁺-Co²⁺ (différence de 0,00Å).

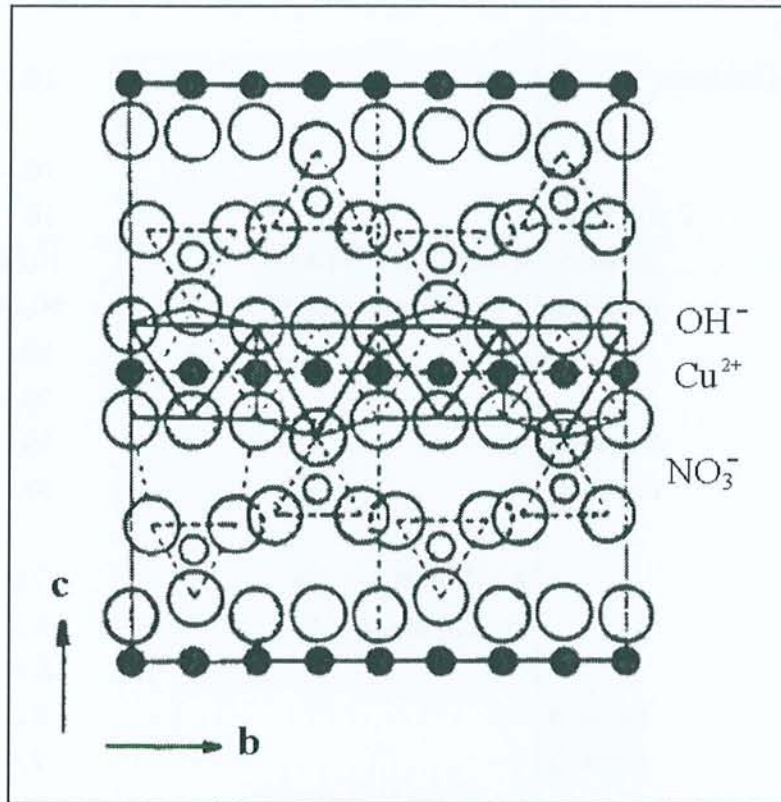


Figure 999-1-13. Représentation de la structure des hydroxydes doubles en feuillets de type brucite liant directement des anions. Cas de l'hydroxynitrate de cuivre hydraté selon Meyn [MEY93].

V / LES DIFFERENTES PHASES AFM REPERTORIEES DANS LA LITTERATURE

Tableau 999-1-5

Les différentes phases AFm répertoriées dans la littérature

Type d'AFm	Paramètres de maille (Å, °)	d ₀ (Å)	Année	Réf.
Hydrocalumite :				
• Ca ₂ Al(OH) ₆ ·OH·2H ₂ O légèrement carbonaté	a = 9,6 b = 11,4 et c = 16,84 β = 89	7,86	1934	[TIL34]
	a = 9,9 b = 11,4 et c = 16,84 β = 111	7,86	1959	[BUT59]
	a = 5,73 et c = 47,16	7,86	1968	[AHM68]

Hydroxo :					
• C ₄ AH _x en solution			10,9	1957	[SCH57]
• C ₄ AH ₁₉			10,6	1957	[ROB57]
	2 polytypes		10,7	1960	[ARU60]
	forme α ₁	a = 5,77 et c = 64,08	10,68	1961	[ARU61]
	forme α ₂	a = 5,77 et c = 21,37	10,68		
			10,6	1965	[DOS65]
			10,6	1968	[AHM68]
	forme α ₁		10,7	1968	[ROB68]
	forme α ₂		10,7		
• C ₄ AH ₁₃		a = 3,36 et c = 7,9	7,9	1942	[FEI42]
		a = 8,8 et c = 8,2	8,2	1943	[WEL43]
			8,41	1957	[SCH57]
	forme α		8,2	1957	[ROB57]
	forme β		7,9		
		a = 5,74 et c = 7,92	7,92	1959	[BUT59]
	forme α		8,2	1960	[ARU60]
	forme β		7,9		
			8,2	1968	[AHM68]
			7,9	1968	[ROB68]
		a = 5,75 et c = 95,27	7,94	1982	[FIS82]
le composé α- C ₄ AH ₁₃ se révélera finalement être la phase C ₄ AC _{0,5} H ₁₂					
• C ₄ AH ₁₂			7,9	1968	[AHM68]
le composé C ₄ AH ₁₂ se révélera finalement être la phase C ₄ AH ₁₃					
• C ₄ AH ₁₁			7,4	1957	[ROB57]
			7,4	1960	[ARU60]
			7,4	1965	[DOS65]
			7,35	1982	[FIS82]
• C ₄ AH ₇			7,4	1957	[ROB57]
			7,4	1960	[ARU60]
			7,2	1965	[DOS65]
	obtenu en desséchant		7,4	1968	[AHM68]
	obtenu par chauffage		5,8		
			5,5	1968	[ROB68]
			5,6	1982	[FIS82]

Aluminate :				
• C_2AH_8		10,9	1957	[SCH57]
	forme α	10,7	1957	[ROB57]
	forme β	10,4		
	2 polytypes	10,7	1960	[ARU60]
	et 3 ^{eme} polymorphe	10,4		
	forme α	10,7	1974	[SCH74]
	forme β	10,4		
• $C_2AH_{7,5}$		10,6	1957	[ROB57]
		10,6	1960	[ARU60]
	$a = 9,93$ $b = 5,74$ et $c = 42,2$ $\beta = 97,0$	10,5	1974	[SCH74]
• C_2AH_5		8,7	1957	[ROB57]
		8,7	1960	[ARU60]
	$a = 9,93$ et $c = 52,2$	8,7	1974	[SCH74]
• C_2AH_4		7,4	1957	[ROB57]
		7,4	1960	[ARU60]
Carbonate :				
• $C_4A\bar{C}H_x$		7,74	1957	[SCH57]
• $C_4A\bar{C}H_{11}$	$a = 8,716$ et $c = 7,565$	7,565	1960	[CAR60]
		7,6	1965	[DOS65]
		7,6	1968	[AHM68]
		7,6	1968	[ROB68]
	$a = 5,78$ $b = 5,74$ et $c = 7,86$ $\alpha = 92,61$ $\beta = 101,96$ $\gamma = 120,09$	7,57	1982	[FIS82]
• $C_4A\bar{C}H_9$		7,2	1982	[FIS82]
• $C_4A\bar{C}H_6$		6,3	1982	[FIS82]
Hemi-carbonate :				
• $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$		8,2	1962	[SEL62]
		8,2	1968	[AHM68]
		8,2	1968	[ROB68]
		8,2	1980	[GRA80]
	$a = 5,77$ et $c = 49,16$	8,19	1982	[FIS82]

• $C_4AC_{0,5}H_{10}$		7,7	1968	[ROB68]
		7,3	1982	[FIS82]
• $C_4AC_{0,5}H_{8?}$		7,3	1968	[ROB68]
Quart-carbonate :				
• $C_4AC_{0,25}H_{12}$		8,2	1965	[DOS65]
• $C_4AC_{0,25}H_9$		7,7	1965	[DOS65]
Sulfate :				
• $Ca_2(OH)_6Al.SO_4.xH_2O$	$a = 5,75$ et $c = 8,9$	8,9	1951	[FEI51]
• $C_4AS\bar{H}_x$ en solution		8,96	1968	[ROB68]
• $C_4AS\bar{H}_{12}$	$a = 5,7586$ et $c = 26,7946$	8,932	1977	[ALL77]
Hemi-sulfate :				
• $C_4AS_{0,5}H_x$ en solution		8,77	1968	[ROB68]
Nitrate :				
• $Ca_2(OH)_6Al.NO_3.2,3H_2O$	$a = 5,74$ et $c = 8,6$	8,6	1951	[FEI51]
• $C_3ACa(NO_3)_2.nH_2O$ $n > 10$	$a = 5,743$ et $c = 10,40$	10,40	1970	[KUZ70]
• $C_3A.Ca(NO_3)_2.9,5H_2O$	$a = 5,743$ et $c = 8,623$	8,623	1970	[KUZ70]
• $C_3A.Ca(NO_3)_2.9H_2O$		8,66	1969	[AHM68]
• $C_3A.Ca(NO_3)_2.6H_2O$		7,9	1969	[AHM68]
• $Ca_2Al(OH)_6.NO_3$ forme α	$a = 5,71$ et $c = 7,30$	7,30	1970	[KUZ70]
forme β	$a = 5,745$ et $c = 8,02$	8,02		
Chlorure :				
• $Ca_2(OH)_6Al.Cl.2H_2O$ en solution	$a = 5,74$ et $c = 7,8$	7,8	1951	[FEI51]
• $Ca_2(OH)_6Al.Cl.2H_2O$ hors de la solution	$a = 5,72$ et $c = 6,9$	6,9	1951	[FEI51]
• $C_3A.CaCl_2.10H_2O$	$a = 5,979$ $b = 5,751$ et $c = 16,320$ $\beta = 104,53$	7,899	1987	[TER87]
• $C_3A.CaCl_2.6H_2O$		6,8	1969	[AHM68]
	$a = 5,729$ et $c = 41,233$	6,872	1970	[KUZ70]
Chloro-sulfate :				
• $C_3AS_{0,5}.0,5(CaCl_2)H_{12}$		8,4	1968	[ROB68]

Bromure :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{Br}.\text{2H}_2\text{O}$ en solution	$a = 5,75$ et $c = 8,1$	8,1	1951	[FEI51]
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{Br}.\text{2H}_2\text{O}$ hors de la solution	$a = 5,73$ et $c = 7,1$	7,1	1951	[FEI51]
• $\text{C}_3\text{A}.\text{CaBr}_2.\text{10H}_2\text{O}$		8,16	1969	[AHM68]
• $\text{C}_3\text{A}.\text{CaBr}_2.\text{6H}_2\text{O}$		7,1	1969	[AHM68]
Iodure :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{I}.\text{1,3H}_2\text{O}$ en solution	$a = 5,75$ et $c = 8,8$	8,8	1951	[FEI51]
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{I}.\text{1,3H}_2\text{O}$ hors de la solution	$a = 5,73$ et $c = 7,6$	7,6	1951	[FEI51]
Chlorate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{ClO}_3.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,74$ et $c = 9,2$	9,2	1951	[FEI51]
Iodate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{IO}_3.\text{2,9H}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 10,3$	10,3	1951	[FEI51]
Perchlorate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{ClO}_4.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 9,5$	9,5	1951	[FEI51]
Permanganate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{MnO}_4.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 9,6$	9,6	1951	[FEI51]
Picrate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{(C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7\text{)}_{\text{aq}}$	$a = 5,74$ et $c = 12,7$	12,7	1951	[FEI51]
Chromate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{CrO}_4.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 10,0$	10,0	1951	[FEI51]
Tungstate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{WO}_4.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 10,3$	10,3	1951	[FEI51]
Thiosulfate :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{S}_2\text{O}_3.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 10,4$	10,4	1951	[FEI51]
Ferrocyanure :				
• $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}.\text{Fe}(\text{CN})_6.\text{xH}_2\text{O}$	$a = 5,75$ et $c = 10,8$	10,8	1951	[FEI51]
Substitution de Al par Fe				
• $\text{C}_4\text{F}\overline{\text{C}}\text{H}_{12}$ Rhomboé. Triclinique	$a = 5,917$ et $c = 47,679$	7,946 7,49	1997	[ECK97]
• $\text{C}_4\text{F}\overline{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12,5}$		8,05	1997	[ECK97]
• $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6.\text{Cl}$	$a = 5,894$ et $c = 20,56$	6,853	1970	[KUZ70]
• $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6.\text{(NO}_3\text{)}.n\text{H}_2\text{O}$ $n > 2$	$a = 5,89$ et $c = 10,33$	10,33	1970	[KUZ70]

• $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6 \cdot (\text{NO}_3) \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$	$a = 5,88$ et $c = 8,70$	8,70	1970	[KUZ70]
• $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ forme α	$a = 5,79$ et $c = 7,22$	7,22	1970	[KUZ70]
forme β	$a = 5,86$ et $c = 7,90$	7,90		
Substitution de Al par Cr				
• $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl}$	$a = 5,827$ et $c = 20,541$	6,847	1970	[KUZ70]
• $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot (\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n > 2$	$a = 5,87$ et $c = 10,37$	10,37	1970	[KUZ70]
• $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot (\text{NO}_3) \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$	$a = 5,83$ et $c = 8,71$	8,71	1970	[KUZ70]
• $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3$ forme α	$a = 5,77$ et $c = 7,31$	7,31	1970	[KUZ70]
forme β	$a = 5,82$ et $c = 8,05$	7,05		
Substitution de Al par Ga				
• $2\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$a = 10,2$ $b = 5,87$ et $c = 21,4$ $\beta = 98,5$	10,6	1974	[SCH74]

CHAPITRE DEUX : ÉTUDE DE LA PHASE AFM SATUREE EN CARBONATE

LES MONOCARBOALUMINATES

I / SYNTHÈSES

Le seul mode de synthèse utilisé pour l'aluminate tétracalcique hydraté et carbonaté a été la voie hydrothermale. Nous n'avons pas réalisé sa synthèse en solution aqueuse à la pression atmosphérique. Le composé $C_4\overline{A}CH_{11}$ étant relativement bien connu (mise à part l'aspect structural) et étant la phase AFm réputée la plus stable, nous nous sommes basés sur sa préparation pour définir les conditions hydrothermales expérimentales favorables à la croissance de nos cristaux d'aluminates calcique hydratés. Après quelques réglages, surtout pour la température et la taille des capsules, nous avons obtenu des monocristaux de monocarboaluminate de taille convenable pour une détermination structurale.

1) Conditions expérimentales

Dans ce chapitre relatif au monocarboaluminate, nous détaillerons deux synthèses différentes qui nous ont permis d'aboutir à la phase $C_4\overline{A}CH_{11}$. Le seul paramètre qui varie entre ces deux synthèses est la température.

Les capsules utilisées ont une longueur de 10 cm, la pression appliquée est de 2 Kbar et les conditions hydrothermales ont été maintenues pendant 1 mois. Nous introduisons les quantités suivantes de produits : 800 mg d'eau distillée au fond de la capsule que nous recouvrons par 400 mg de réactifs en poudre. La poudre des réactifs est préparée par mélange de chaux éteinte $Ca(OH)_2$ (chaux vive fraîchement calcinée que l'on réhydrate en boîte à gant humide), de bayerite $Al(OH)_3$ (provenant de la Partie II) et de calcite $CaCO_3$ en proportion stœchiométrique. Un petit godet contenant quelques germes de C_4AH_{13} est introduit au dessus du mélange eau plus poudre. Ces germes ont été préparés par une synthèse préalable ayant

abouti à une poudre contenant de minuscules cristaux de cette phase. Les températures appliquées durant ces synthèses hydrothermales sont les suivantes :

- ✧ la capsule A est maintenue à 120°C. Cette synthèse aboutit à la formation de monocarboaluminate dont la structure est ordonnée, notée $O-C_4\bar{A}CH_{11}$ (voir plus loin),
- ✧ la capsule B est maintenue à 100°C. Dans ce cas, on forme un monocarboaluminate dont la structure est désordonnée, notée $D-C_4\bar{A}CH_{11}$ (voir plus loin).

2) Contrôle des produits obtenus après synthèse hydrothermale

a : Diffraction des rayons X sur poudre

Les capsules sorties des autoclaves sont ouvertes sans précautions particulières puisque le monocarboaluminate n'est pas sensible au CO_2 atmosphérique. Le produit de synthèse est récupéré en séparant tout au long de la capsule cinq échantillons allant de la zone froide à la zone chaude (lors de la synthèse). Le bout de la capsule correspondant à la zone froide est tapi de cristaux dont la taille moyenne est de l'ordre de 100 μm . Un diffractogramme de rayons X sur chacune de ces cinq poudres nous permet de mettre en évidence l'effet du gradient thermique. Cette analyse par diffraction des rayons X révèle effectivement la présence de la phase $C_4\bar{A}CH_{11}$, de plus en plus abondante lorsque l'on s'éloigne de la zone chaude. Il n'apparaît pas de différences notables entre les deux synthèses.

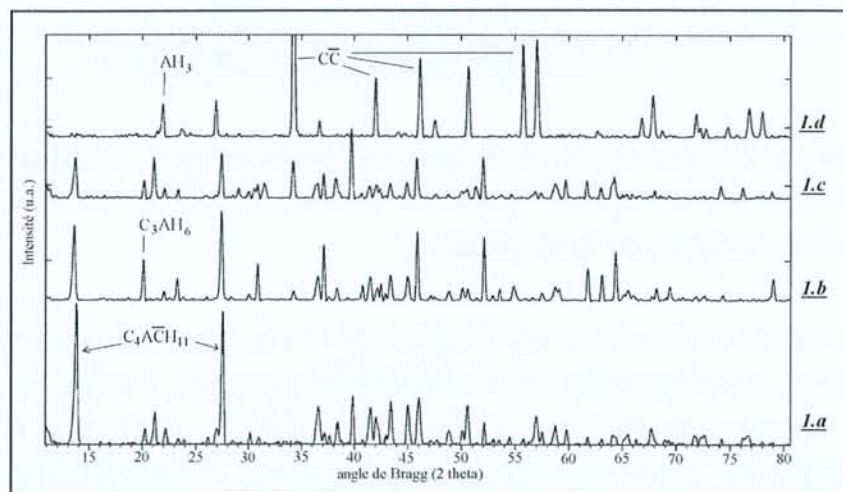


Figure 999-2-1. Diagrammes de rayons X réalisés sur les produits de synthèse

999-2-1. a : Zone froide de la capsule.

999-2-1. b et 999-2-1. c : zones intermédiaires de la capsule.

999-2-1. d : zone chaude de la capsule.

La Figure III-2-1 correspond aux diffractogrammes réalisés sur quatre échantillons provenant de la capsule A (on obtient un résultat identique pour la seconde capsule). On y observe la phase $C_4A\bar{C}H_{11}$, la phase cubique C_3AH_6 et on retrouve les produits de départ.

b : Spectrométrie Raman sur microcristaux

Le spectromètre Raman étant équipé d'un microscope, il nous est facile de placer de la poudre dans le compartiment échantillon, puis de focaliser le faisceau laser sur les cristaux de la phase $C_4A\bar{C}H_{11}$ qui se reconnaissent aisément par leur habitus en forme de fines plaquettes hexagonales. Nous effectuons ainsi une série de spectres sur l'échantillon de poudre provenant de la capsule A et une autre série sur l'échantillon de poudre provenant de la capsule B. Cette analyse rapide par microspectrométrie Raman nous montre que tous les cristaux d'une même capsule présentent les mêmes spectres, lesquels sont différents d'une capsule à l'autre. Cela est représenté par la gamme spectrale comprise entre 3450 cm^{-1} et 3750 cm^{-1} sur la Figure III-2-2, correspondant aux bandes de vibration des groupements hydroxyle.

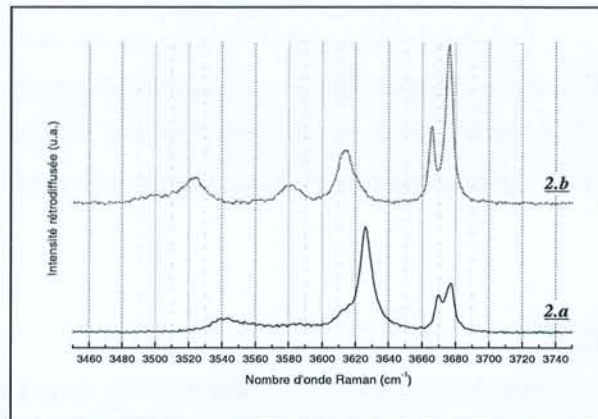


Figure III-2-2. Spectres Raman dans la gamme spectrale relative aux élongations des hydroxyles
 III-2-2.a : sur des cristaux provenant de la capsule A.
 III-2-2.b : sur des cristaux provenant de la capsule B.

Bien que les poudres obtenues par ces deux synthèses présentent le même diffractogramme caractéristique du monocarboaluminate, il semble intéressant, suite à l'analyse Raman, d'étudier des monocristaux provenant de chacune des deux préparations afin de pouvoir expliquer les différences observées par spectrométrie Raman.

Les spectres réalisés dans la gamme correspondante aux vibrations de l'anion carbonate (entre 900 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} sur la Figure III-2-3) apportent également des renseignements intéressants. Lorsque le faisceau est focalisé à l'intérieur du cristal, on observe un pic fin intense à 1070 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation symétrique, et une petite 'bosse'

vers 1350 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation asymétrique. La bande de vibration correspondante à la déformation angulaire dans le plan, vers 700 cm^{-1} , n'est pas représentée ici. En revanche, lorsqu'on focalise le faisceau à la surface du cristal, en plus de ces deux bandes de vibration, on observe un nouveau pic fin à 1083 cm^{-1} . Ce nombre d'onde correspond à l'élongation symétrique du carbonate dans la calcite. Cela nous indique que nos cristaux subissent une légère carbonatation de surface.

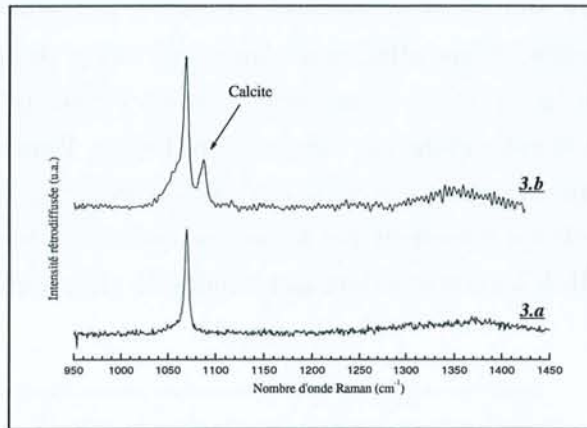


Figure 999-2-3. Bande de vibration Raman correspondant aux vibrations du carbonate

999-2-3.a : focalisation du faisceau laser à l'intérieur du cristal.

999-2-3.b : focalisation du faisceau laser sur la surface du cristal.

c : Analyse au MEB

Des cristaux séparés de la poudre sont déposés sur du carbone vitreux puis observés au MEB et analysés par dispersion d'énergie (analyse EES). Seul le rapport Ca/Al est vérifié pour une analyse semi-quantitative. La mesure est suffisante pour s'assurer qu'il s'agit bien d'une phase AFm. La Figure III-2-4 montre le spectre EDS réalisé sur un cristal dont le rapport atomique Ca/Al vaut 1,96 ; soit très proche de $\text{Ca/Al} = 2$ théorique pour un aluminat tétracalcique hydraté.

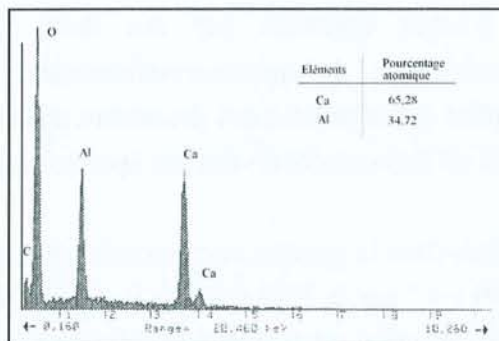


Figure 999-2-4. Spectre EDS réalisé au MEB sur un cristal de monocarboaluminate.

d : Essai de dosage des carbonates au MET

Afin de quantifier la teneur en carbonate de nos cristaux, nous avons tenté une analyse par spectroscopie des pertes d'énergie (PEELS) à l'aide du microscope électronique par transmission. L'échantillon est préparé par une suspension de la poudre broyée dans l'alcool. Les cristaux sont extrêmement instables sous le faisceau électronique. En quelques secondes, le cristal sélectionné est totalement détérioré au niveau de l'impact des électrons. Il faut donc effectuer les analyses le plus rapidement possible. Quatre spectres successifs au même endroit à raison de un spectre toutes les 1,1 secondes sont enregistrés. Cette série de spectres est représentée sur la Figure III-2-5. L'analyse de ces spectres conduit aux valeurs suivantes : sur le premier spectre on a un rapport Ca/C = 1,2 et ce rapport atteint 2,8 pour le quatrième spectre. Ces valeurs sont étonnantes dans la mesure où un rapport atomique Ca/C attendu est de 4 dans $C_4A\bar{C}H_{11}$ et même de 8 dans le cas de l'hémicarboaluminate $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$. L'explication provient de la carbonatation de surface déjà observée par spectrométrie Raman. Dans le cas des cristaux observés au MET, d'épaisseur très fine inférieure à 1 μm , cet effet de la carbonatation n'est plus négligeable vis à vis du volume du cristal. Le dosage du rapport Ca/C n'est alors pas représentatif de la phase étudiée.

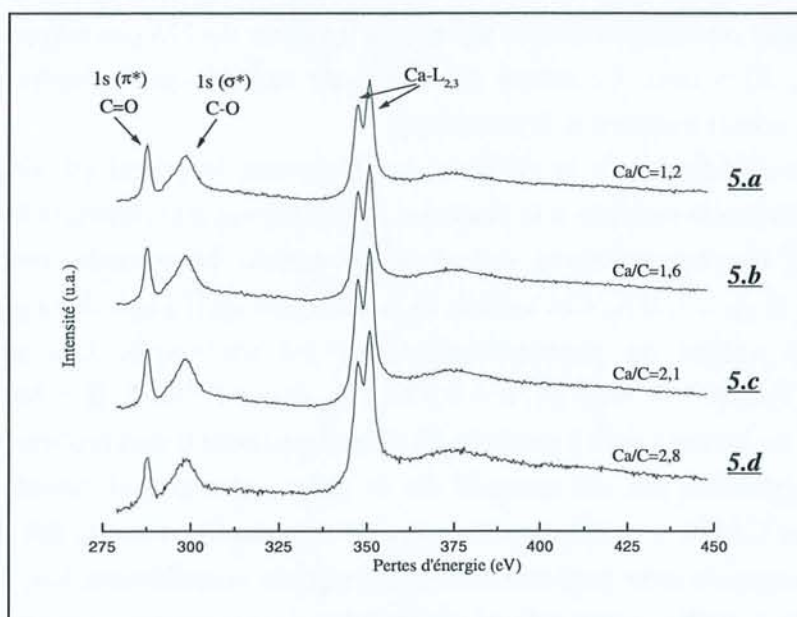


Figure III-2-5. Suite d'analyses EELS réalisée en séquentiel au MET sur un cristal de monocarboaluminate (1 spectre toutes les 1,1 secondes de III-2-5.a à III-2-5.d).

II / ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL DU MONOCARBOALUMINATE ORDONNE

Il s'agit de la phase AFm carbonatée obtenue à partir de la capsule A. La synthèse hydrothermale réalisée à 120°C a conduit, comme nous le montrera l'affinement structural, à la cristallisation d'une phase de composition $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ et de structure totalement ordonnée [FRA98]. Cette variété est notée O- $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$.

1) Détermination de la maille

De nombreux cristaux sélectionnés puis collés sous la binoculaire sont testés selon la méthode de Laue. Peu d'entre eux se révèlent être de très bonne qualité. Cela est dû au clivage facile de ces phases selon la direction d'empilement des feuillets. Parmi les monocristaux préparés, celui retenu pour la suite de l'étude se présente sous forme d'une plaquette épaisse de 50 μm pour une largeur de 200 μm et une longueur de 275 μm (rayon du volume sphérique équivalent : 81,5 μm). Ce cristal est étudié de manière préliminaire par les méthodes de précession, cristal tournant et Weissenberg.

Lors de l'étude par la méthode de précession, le cristal est naturellement orienté de manière à diriger la normale à la plaquette parallèlement à la direction incidente des rayons X. Les clichés obtenus montrent une symétrie pseudo hexagonale avec comme paramètres $a_0 = 5,75\text{\AA}$ et $c_0 = 7,71\text{\AA}$. Ces valeurs indiquent bien qu'il s'agit de la phase recherchée. Mais la symétrie exacte du monocarboaluminate est triclinique. Les paramètres de maille, $a = 5,775(1)\text{\AA}$, $b = 8,469(1)\text{\AA}$, $c = 9,923(3)\text{\AA}$, $\alpha = 64,77(2)^\circ$, $\beta = 86,75(2)^\circ$, $\gamma = 81,43(2)^\circ$ affinés par moindres carrés à partir de 20 réflexions (avec θ compris entre 7° et 15° et radiation $K\alpha$ du molybdène) ont été mesurés sur le même monocristal monté sur le diffractomètre automatique CAD4. L'orientation de la maille triclinique est tout à fait différente de la maille pseudo hexagonale et ne peut être facilement repérée visuellement. Les relations géométriques entre ces deux mailles sont expliquées plus loin.

La maille triclinique de $433,0(2)\text{\AA}^3$ de volume doit obligatoirement contenir l'unité formulaire $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$; soit 4 atomes de calcium, 2 atomes d'aluminium, 1 atome de carbone, 20 atomes d'oxygène et 22 atomes d'hydrogène. Les deux groupes d'espace possibles, le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ et non centrosymétrique $P1$ seraient donc compatibles avec une structure où les groupements carbonate seraient respectivement désordonnés et ordonnés.

En tout cas la maille mesurée ici ne correspond pas à celle proposée par Fischer et Kuzel en 1982 [FIS82]. Ces auteurs, à partir d'un travail sur monocristal selon les méthodes du cristal tournant, Weissenberg et précession puis d'un affinement de données sur poudre, indiquaient une maille triclinique de paramètres $a = 5,781(1)\text{Å}$, $b = 5,744(1)\text{Å}$, $c = 7,855(1)\text{Å}$, $\alpha = 92,61(2)^\circ$, $\beta = 101,96(2)^\circ$ et $\gamma = 120,09(2)^\circ$. Cette maille pseudo hexagonale a un volume de $217,3\text{Å}^3$ soit la moitié de celui mesuré ici. Pour permettre encore mieux la comparaison des deux mailles, un changement d'orientation en utilisant la matrice de passage M suivante est nécessaire. L'indice F utilisé ci-dessous correspond à l'orientation de la maille trouvée par Fischer.

$$\begin{cases} a_F = -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c \\ b_F = -\frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \\ c_F = \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \end{cases} \quad \text{soit, } M = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Ainsi dans cette nouvelle orientation les paramètres deviennent $a_F = 5,740\text{Å}$, $b_F = 5,745\text{Å}$, $c_F = 7,775\text{Å}$, $\alpha_F = 86,08^\circ$, $\beta_F = 103,36^\circ$ et $\gamma_F = 119,62^\circ$; et peuvent être comparés avec ceux de Fisher et Kuzel. Ils sont proches mais tout de même différents. Il ne s'agit donc pas exactement des mêmes composés. Quoiqu'il en soit, la transformation utilisée précédemment a l'avantage de montrer la symétrie pseudo hexagonale de la maille du composé $O-C_4\bar{A}CH_{11}$, qui n'apparaît pas immédiatement.

2) Enregistrement des intensités

Les conditions d'enregistrement sont résumées dans le Tableau III-2-1. La radiation $Mo K\alpha$ est utilisée pour mesurer l'intensité de 3271 réflexions avec un angle θ maximum de 30° .

La variation moyenne des intensités des trois réflexions de contrôle mesurées au cours de la collecte est de 3 %. Après réduction des données il reste 2414 réflexions indépendantes dont 2218 ont une intensité supérieure à deux fois l'erreur de mesure ($I > 2\sigma(I)$). Les intensités sont corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. La moyenne des réflexions équivalentes conduit à un facteur de consistance interne R_{int} de 3,4 %. Malgré la valeur inférieure à 1,0 du paramètre $\mu \times R$, μ étant le coefficient d'absorption et R le rayon de la sphère de volume équivalent à celui du cristal, une correction d'absorption est effectuée sur la base de 20 réflexions mesurées en psi-scan. Cette correction permet de diminuer le facteur de consistance interne à la valeur de 2,6 %.

Tableau 999-2-1

Paramètres de la collecte et de l'affinement du monocarboaluminate ordonné

Composé	Monocarboaluminate ordonné $O - C_4A\bar{C}H_{11}$
Formule empirique	C H ₂₂ Al ₂ Ca ₄ O ₂₀
Masse molaire	568,47 g.mol ⁻¹
Température	293(2) K
Longueur d'onde	0,71070 Å
Système cristallin	triclinique
Groupe spatial	P1
Paramètres de maille	$a = 5,7747(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 64,77(2)^\circ$ $b = 8,4689(11) \text{ \AA}$ $\beta = 82,75(2)^\circ$ $c = 9,923(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 81,43(2)^\circ$
Volume	433,02(17) Å ³
Z / Densité calculée	1 / 2,180 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	1,453 mm ⁻¹
F(000)	294
Taille du cristal	0,315 x 0,225 x 0,050 mm ³
Rangée angulaire (θ) de la collecte	2,27° à 29,97°.
Limites des indices de Miller	-7<=h<=8, -10<=k<=11, 0<=l<=13
Nombres de réflexions collectées / Uniques	3271 / 2414 [Rint = 0,026]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	2218 [I>2 σ (I)] / 30 / 310
Qualité de l'affinement sur F ²	1,073
Facteur de confiance [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0272, wR2 = 0,0814
Facteur de confiance [totalité des données]	R1 = 0,0301, wR2 = 0,0837
Paramètre de Flack	0,06(3)
Résidus	0,549 e.Å ⁻³ et -0,696 e.Å ⁻³

3) Affinement structural

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre la structure, grâce au programme SIR92 [ALT94]. Les solutions proposées pour les groupes d'espace centrosymétrique et non centrosymétrique du système triclinique sont fortement équivalentes et conduisent à un facteur de confiance de 12,2 % dans le groupe $P\bar{1}$, et de 8,2 % dans le groupe P1. La structure des feuillets principaux est bien modélisée mais celle des interfeuillets est incomplète. La suite du travail consiste donc à affiner les positions des atomes trouvés et à localiser par synthèse des différences de Fourier les atomes manquant entre les feuillets principaux de la structure en utilisant le programme SchelXL97 [SHE97]. L'affinement conduit dans le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ n'a pas permis de diminuer le facteur de confiance R1 en dessous de 10%. L'affinement est donc poursuivi dans le groupe spatial non centrosymétrique P1.

Tableau 999-2-2

Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents du monocarboaluminate ordonné

Groupes	Atomes	x	y	z	U(éq.) ^(*) A ² x10 ³
	Al(1)	-0,0002(2)	0,0004(2)	-0,0002(1)	7(1)
	Al(2)	0,4927(2)	0,5063(2)	0,5035(1)	7(1)
	Ca(1)	0,5186(1)	0,1202(1)	0,8052(1)	9(1)
	Ca(2)	0,4798(1)	0,8882(1)	0,1929(1)	9(1)
	Ca(3)	0,9770(1)	0,3812(1)	0,6953(1)	9(1)
	Ca(4)	0,0142(1)	0,6214(1)	0,3098(1)	9(1)
OH(1)	O(1)	0,1538(4)	0,2112(3)	0,9216(3)	10(1)
	H(1)	0,194(6)	0,262(5)	0,980(4)	12(-)
OH(2)	O(2)	0,8474(4)	0,7896(3)	0,0807(3)	10(1)
	H(2)	0,916(6)	0,743(5)	0,013(4)	12(-)
OH(3)	O(3)	0,3068(4)	0,8911(3)	0,9789(3)	11(1)
	H(3)	0,314(7)	0,806(4)	0,941(4)	13(-)
OH(4)	O(4)	0,6955(4)	0,1151(3)	0,0184(3)	9(1)
	H(4)	0,691(7)	0,222(3)	0,021(4)	11(-)
OH(5)	O(5)	0,3451(4)	0,2925(3)	0,5784(3)	10(1)
	H(5)	0,408(6)	0,245(5)	0,512(4)	12(-)
OH(6)	O(6)	0,6418(4)	0,7186(3)	0,4259(3)	11(1)
	H(6)	0,679(6)	0,767(5)	0,489(4)	13(-)
OH(7)	O(7)	0,7987(4)	0,3947(3)	0,4855(3)	10(1)
	H(7)	0,802(7)	0,314(4)	0,443(4)	12(-)
OH(8)	O(8)	0,1865(4)	0,6130(3)	0,5260(3)	9(1)
	H(8)	0,176(6)	0,728(3)	0,518(4)	11(-)
OH(9)	O(9)	0,0676(4)	0,9334(3)	0,2024(3)	9(1)
	H(9)	0,009(6)	0,966(5)	0,281(3)	11(-)
OH(10)	O(10)	0,9304(4)	0,0674(3)	0,7996(3)	10(1)
	H(10)	1,024(6)	0,003(4)	0,754(4)	12(-)
OH(11)	O(11)	0,4273(4)	0,5741(3)	0,3011(3)	10(1)
	H(11)	0,501(6)	0,497(4)	0,265(4)	12(-)
OH(12)	O(12)	0,5640(4)	0,4344(3)	0,7060(3)	10(1)
	H(12)	0,509(6)	0,466(5)	0,785(3)	12(-)
H ₂ O(13) eau liée	O(13)	0,5890(5)	0,9018(4)	0,6866(4)	28(1)
	H(13a)	0,676(5)	0,793(3)	0,738(4)	34(-)
	H(13b)	0,435(4)	0,859(5)	0,693(5)	34(-)
H ₂ O(14) eau liée	O(14)	0,4085(5)	0,1055(4)	0,3086(3)	20(1)
	H(14a)	0,301(4)	0,206(3)	0,268(4)	24(-)
	H(14b)	0,547(4)	0,147(5)	0,313(5)	24(-)
H ₂ O(15) eau liée	O(15)	0,9112(5)	0,6000(4)	0,8142(3)	23(1)
	H(15a)	1,054(5)	0,634(5)	0,815(5)	27(-)
	H(15b)	0,869(5)	0,533(4)	0,915(2)	27(-)
H ₂ O(16) eau libre	O(16)	0,3433(5)	0,5567(4)	0,9529(4)	26(1)
	H(16a)	0,490(4)	0,498(6)	0,995(5)	31(-)
	H(16b)	0,234(5)	0,495(4)	1,031(3)	31(-)
H ₂ O(17) eau libre	O(17)	0,1218(6)	0,9437(4)	0,5594(4)	30(1)
	H(17a)	-0,023(4)	0,990(7)	0,520(5)	36(-)
	H(17b)	0,245(5)	0,988(5)	0,488(4)	36(-)
Carbonate	O(18)	0,7564(5)	0,4131(4)	0,0901(3)	27(1)
	O(19)	0,0765(5)	0,3952(3)	0,2038(3)	19(1)
	O(20)	0,8245(5)	0,1934(3)	0,3115(3)	21(1)
	C	0,8849(5)	0,3339(4)	0,2014(4)	14(1)

(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij}. $U(éq.) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$

Tableau 999-2-3

Déplacements thermiques anisotropes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) du monocarboaluminate ordonné

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	6(1)	8(1)	5(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
Al(2)	7(1)	7(1)	5(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
Ca(1)	8(1)	10(1)	7(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
Ca(2)	8(1)	10(1)	7(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
Ca(3)	8(1)	9(1)	7(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
Ca(4)	8(1)	10(1)	7(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
O(1)	11(1)	9(1)	10(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
O(2)	12(1)	10(1)	8(1)	-4(1)	-4(1)	-2(1)
O(3)	10(1)	10(1)	12(1)	-5(1)	-3(1)	1(1)
O(4)	8(1)	9(1)	11(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
O(5)	11(1)	11(1)	8(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
O(6)	12(1)	11(1)	9(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
O(7)	10(1)	11(1)	8(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
O(8)	8(1)	8(1)	9(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
O(9)	10(1)	11(1)	7(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
O(10)	10(1)	14(1)	6(1)	-4(1)	-2(1)	2(1)
O(11)	10(1)	13(1)	6(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
O(12)	11(1)	12(1)	6(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
O(13)	28(2)	29(2)	33(2)	-16(1)	-10(1)	4(1)
O(14)	19(1)	20(1)	24(2)	-11(1)	-2(1)	-4(1)
O(15)	24(1)	23(1)	22(2)	-9(1)	1(1)	-5(1)
O(16)	24(1)	31(1)	25(1)	-13(1)	-5(1)	1(1)
O(17)	40(1)	27(1)	25(1)	-13(1)	-4(1)	0(1)
O(18)	26(1)	30(1)	23(1)	-8(1)	-9(1)	-1(1)
O(19)	16(1)	20(1)	23(1)	-9(1)	-5(1)	-2(1)
O(20)	20(1)	23(1)	23(1)	-12(1)	-2(1)	-4(1)
C	13(1)	18(1)	18(1)	-13(1)	-2(1)	2(1)

Le facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12)]$

La position du site du carbone est déduite d'après la position des sites des atomes d'oxygène dans l'interfeuille. En effet, on trouve trois atomes d'oxygène très proches et formant un triangle isocèle. L'atome de carbone est placé au centre, où il tient parfaitement lors de l'affinement. Il ne reste alors plus que les atomes d'hydrogène que l'on parvient également à localiser à partir de synthèse des différences de Fourier. Le facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome d'hydrogène est fixé à 120% du facteur d'agitation thermique équivalent de l'atome d'oxygène auquel il est lié. La position de chaque atome d'hydrogène est affinée sans contrainte dans un premier temps afin de s'assurer de sa stabilité. Ensuite on fixe les distances O-H à 0,95Å pour les groupes hydroxyle et les molécules d'eau. Pour ces dernières, on fixe également l'angle H-O-H à 104,5°. Tout au long de l'affinement, un atome d'aluminium était fixé à l'origine de la maille. Cette position est libérée lors des

derniers cycles d'affinement. Cela conduit à l'affinement de 310 paramètres en appliquant 30 contraintes pour aboutir aux facteurs de confiance $R1 = 2,72\%$ et $wR2 = 8,37\%$. Les positions atomiques sont indiquées dans le Tableau III-2-2 et les paramètres de déplacement anisotrope dans le Tableau III-2-3.

4) Description de la structure ordonnée

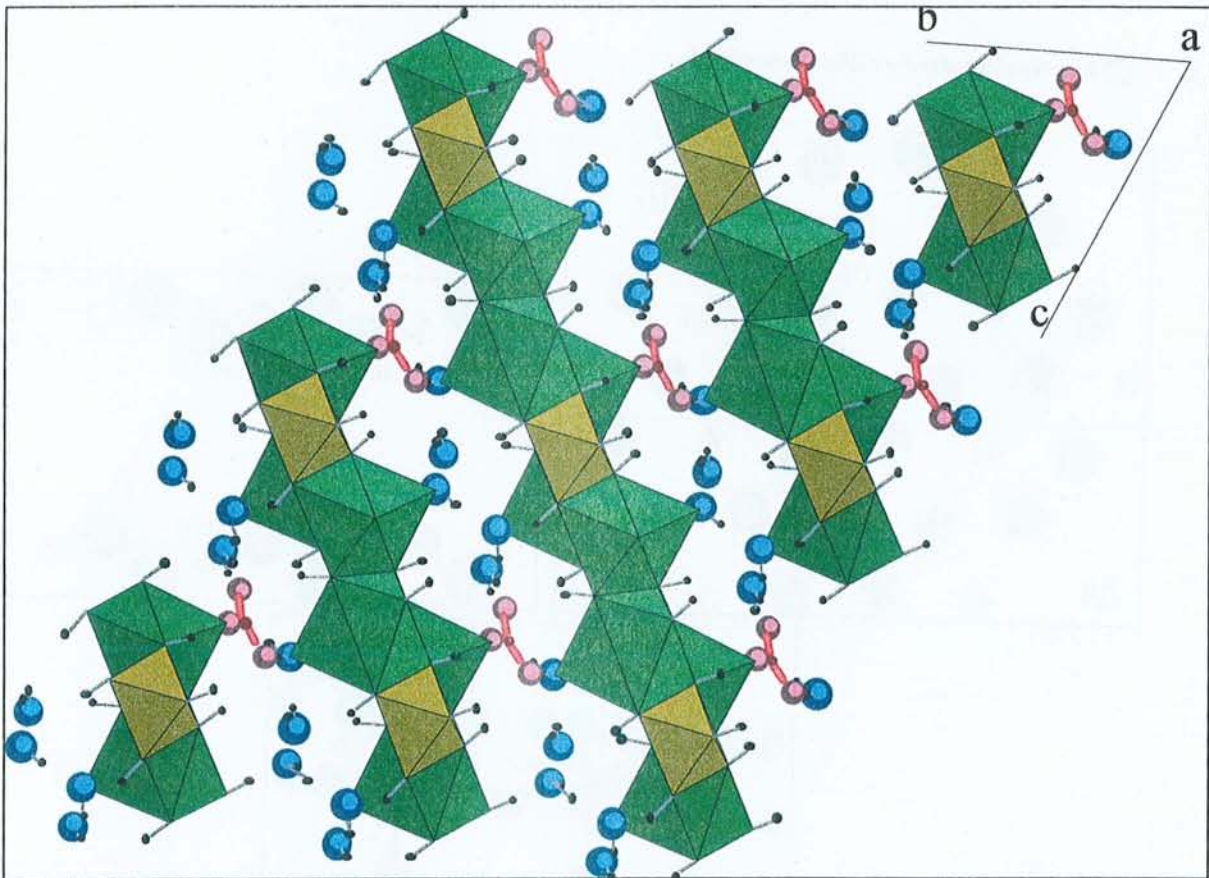


Figure 999-2-6. Représentation générale de la structure lamellaire du monocarboaluminate ordonné, projection sur (100). Les octaèdres jaunes sont centrés par les cations Al^{3+} , les polyèdres verts par les cations Ca^{2+} . Les molécules d'eau sont représentées en bleu et les ions carbonate en rouge. Les atomes d'hydrogène sont en noir.

La figure III-2-6 présente une vue générale de la structure du composé $C_4\bar{A}CH_{11}$. Il s'agit donc bien d'une structure en feuillets telle qu'elle avait été suggérée pour les phases AFm par Buttler en 1959 [BUT59a], modélisée par Ahmed en 1967 [AHM67], puis confirmée par Allmann en 1977 [ALL77]. Elle est composée d'une succession de feuillets principaux chargés

positivement de composition $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ et d'interfeuillets chargés négativement de composition $[\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Par comparaison avec les deux structures résolues de $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ [ALL77] et $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{10}$ [TER87], on constate pour le monocarboaluminate que le groupement anionique n'occupe pas le même site cristallographique que celui du monosulfoaluminate ou du sel de Friedel. Dans ces deux phases AFm, l'espèce anionique est située dans les cavités interfoliaires. Les anions SO_4^{2-} et Cl^- sont connectés aux feuillets chargés positivement via des liaisons hydrogène alors que le groupement carbonate est, quant à lui, directement lié au feuillet principal par l'intermédiaire d'interactions Coulombiennes en se fixant à un atome de calcium. Cela renforce certainement la cohésion de l'ensemble de la structure.

a : Description du feuillet principal

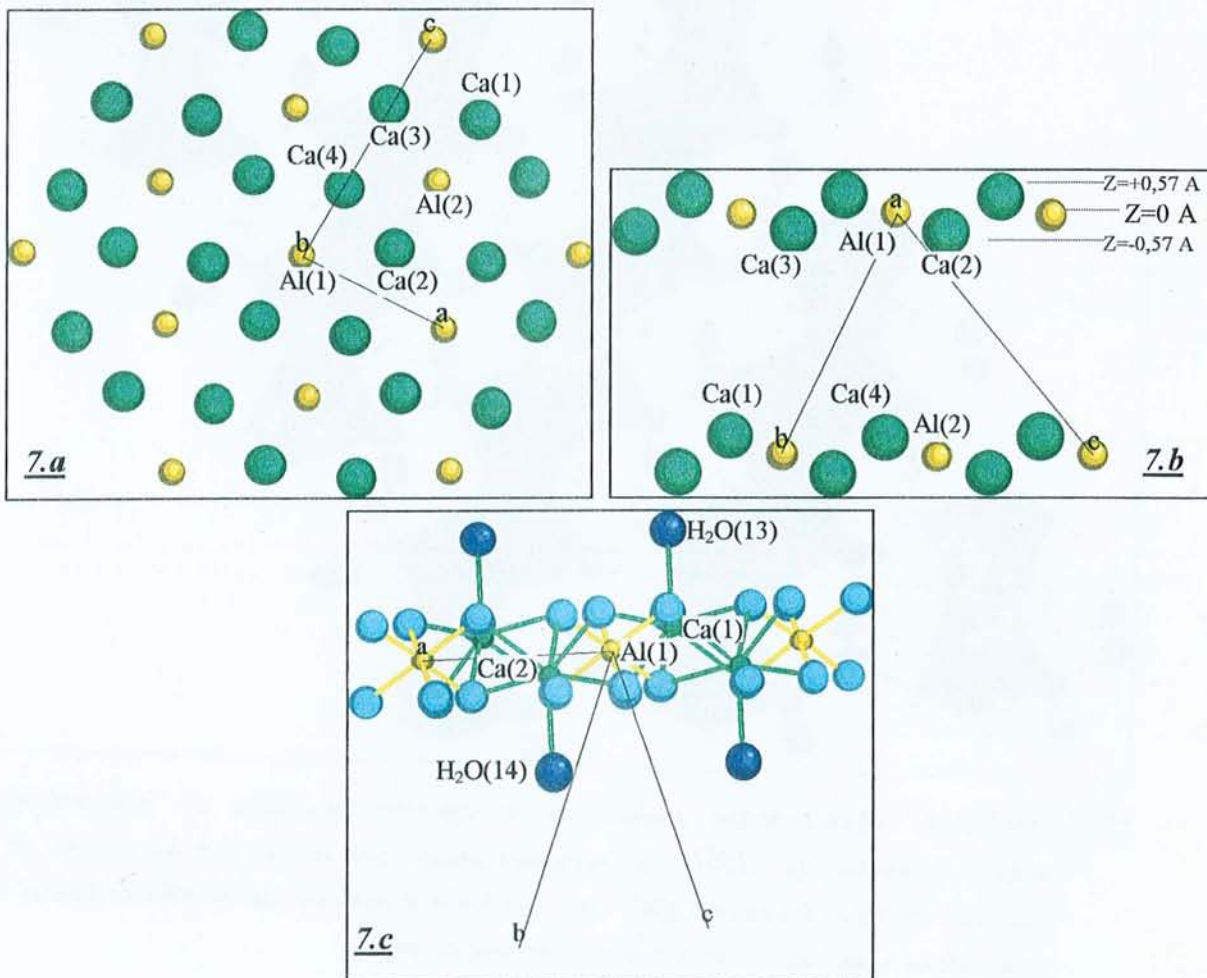


Figure 199-2-7. Organisation des cations dans les feuillets principaux du monocarboaluminate ordonné. Les atomes d'aluminium sont en jaune, de calcium en vert, les ions hydroxyle en bleu clair et les molécules d'eau en bleu foncé.

199-2-7.a : Projection parallèle à $[010]$.

199-2-7.b : Projection parallèle à $[100]$.

199-2-7.c : Projection parallèle à $[1-11]$.

Tableau 999-2-4

Distances interatomiques Ca-O, Al-O et géométrie de CO_3^{2-} du monocarboaluminate ordonné

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Al(1)-O(10)#7	1,898(3)	Al(2)-O(8)	1,895(3)
-O(3)#8	1,904(3)	-O(7)	1,901(3)
-O(4)#6	1,904(3)	-O(11)	1,911(3)
-O(2)#9	1,916(3)	-O(12)	1,916(3)
-O(9)#1	1,917(3)	-O(6)	1,919(3)
-O(1)#4	1,924(3)	-O(5)	1,926(3)
Ca(1)-O(10)	2,351(3)	Ca(2)-O(9)	2,350(3)
-O(5)	2,351(3)	-O(4)#3	2,361(2)
-O(3)#1	2,358(3)	-O(6)	2,366(3)
-O(4)#2	2,444(3)	-O(3)#4	2,448(3)
-O(1)	2,455(2)	-O(11)	2,458(3)
-O(12)	2,455(3)	-O(2)	2,471(2)
-O(13)#1	2,546(3)	-O(14)#3	2,517(3)
Ca(3)-O(8)#5	2,350(2)	Ca(4)-O(2)#6	2,347(3)
-O(1)#5	2,354(3)	-O(11)	2,356(2)
-O(12)	2,358(3)	-O(7)#6	2,363(3)
-O(7)	2,389(3)	-O(9)	2,444(2)
-O(10)	2,450(3)	-O(8)	2,446(3)
-O(5)#5	2,464(2)	-O(6)#6	2,507(2)
-O(15)	2,552(3)	-O(19)	2,514(3)
		Atomes	Angles (°)
C-O(18)	1,284(3)	O(20)-C-O(19)#9	119,5(3)
-O(20)	1,285(3)	O(18)-C-O(19)#5	120,3(2)
-O(19)#5	1,297(4)	O(18)-C-O(20)	120,3(2)
		C#6-O(19)-Ca(4)	113,6(2)

Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents :

#2 x,y,z+1

#3 x,y+1,z

#4 x,y,z-1

#1 x,y-1,z

#6 x-1,y,z

#7 x-1,y,z-1

#8 x,y-1,z-1

#5 x+1,y,z

#9 x-1,y-1,z

La Figure III-2-7 représente uniquement l'organisation des cations dans le feuillet principal. Cette partie de la structure correspond donc à un feuillet de type CdI_2 distordu. Il s'agit d'une couche d'hydroxyde double de calcium et aluminium. Ce feuillet est défini par deux sites pour les atomes d'aluminium (Al(1) et Al(2)), quatre sites pour les atomes de calcium (Ca(1) à Ca(4)), douze sites pour les groupements hydroxyle (OH(1) à OH(12)). Du fait de la différence de taille entre ces deux cations, les atomes de calcium se trouvent écartés d'une distance moyenne de 0,57Å de part et d'autre du plan défini par les atomes d'aluminium (-0,56Å pour Ca(1), +0,61Å pour Ca(2), -0,52Å pour Ca(3) et +0,58Å pour Ca(4)).

L'environnement des cations Ca^{2+} et Al^{3+} par les atomes d'oxygène est représenté sur la Figure III-2-8. Comme il était attendu, la coordination est de 6 et 7 pour Al et Ca respectivement. La septième coordination des cations Ca^{2+} sur les sites Ca(1) à Ca(3) est réalisée par les molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(13)$ à $\text{H}_2\text{O}(15)$, et celle de Ca(4) par O(19) du groupement carbonate. L'écart entre les feuillets est de 7,55Å alors qu'il est de 8,93Å et de 7,90Å dans les composés équivalents avec l'ion sulfate et chlorure.

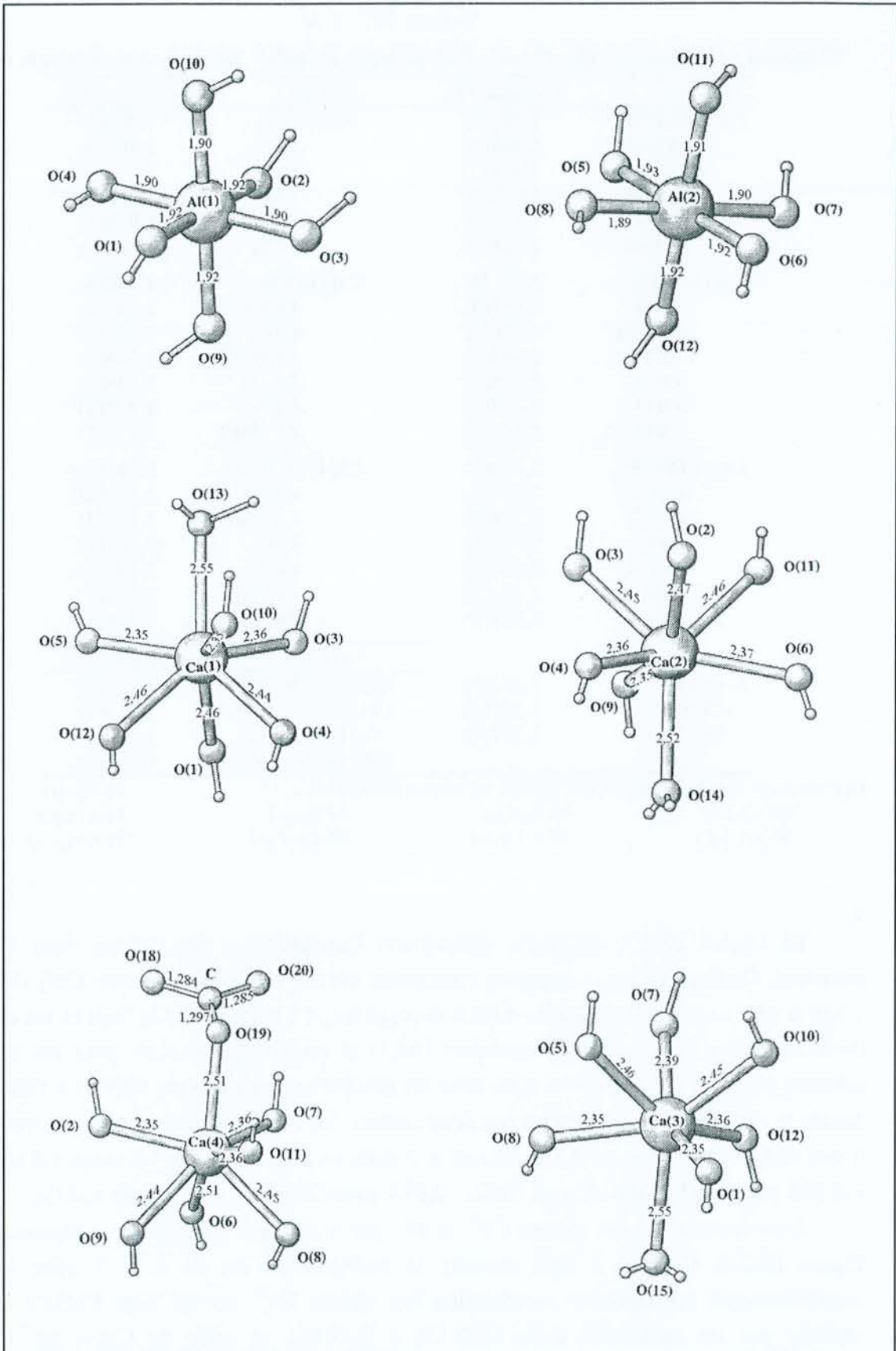


Figure 999-2-8. Représentation de l'environnement des six sites cationiques du feuillet principal du monocarboaluminate ordonné. Les distances cation-oxygène sont indiquées en Å.

b : Description de l'interfeuille

L'interfeuille comprend les groupements carbonate, de l'eau liée et de l'eau libre.

✎ **Le groupement carbonate** plan CO_3^{2-} a été parfaitement localisé (sites O(18), O(19), O(20) et C) et ordonné dans la structure. Sa géométrie déterminée expérimentalement est celle attendue : les distances C-O mesurées sont de 1,29Å environ et les angles O-C-O sont proches de 120°. Le groupe CO_3^{2-} est lié à l'atome de calcium en site Ca(4) par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène en site O(19). L'orientation des groupement CO_3^{2-} par rapport aux feuillets principaux est intéressante. Ils font un angle de 21,8° avec les plans des feuillets principaux (plan (001)). Ce résultat n'est pas en accord avec le modèle non affiné proposé par Ahmed et Taylor [AHM67] dans lequel le groupe CO_3^{2-} était supposé parallèle et non directement connecté au plans principaux. Mais cette orientation permet tout de même aux feuillets de base de la structure de se rapprocher à une distance relativement courte de 7,55Å. Pour comparaison, dans le composé chloruré équivalent (anion sphérique de rayon 1,81Å) la distance interfoliaire est de 7,90Å.

✎ **Les molécules 'd'eau liée'** $\text{H}_2\text{O}(13)$ à $\text{H}_2\text{O}(15)$ sont directement connectées aux atomes de calcium dont elles se sont distantes d'environ 2,5Å.

✎ **Les molécules 'd'eau libre'**. Sur les cinq molécules d'eau contenues par unité formulaire ou dans la maille élémentaire, deux sont considérées comme faiblement liées. Il s'agit des molécules $\text{H}_2\text{O}(16)$ et $\text{H}_2\text{O}(17)$ situées respectivement sur les sites H(16a)-O(16)-H(16b) et H(17a)-O(17)-H(17b). Ces molécules se trouvent approximativement à la cote intermédiaire de deux feuillets adjacents. Elles ne sont pas connectées directement aux cations du feuillet.

✎ **Les liaisons hydrogène.** Le réseau de liaisons hydrogène formé dans l'interfeuille est représenté sur la figure III-2-9. Les distances correspondantes sont reportées dans le Tableau III-2-5. Ces distances comprennent les longueurs des liaisons hydrogène proprement dite, H--A, entre l'atome d'hydrogène H et l'atome d'oxygène accepteur A dans la liaison, les distances H-D entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène donneur D et les distances de contact donneur accepteur $D^{\cdots}A$. En fonction des distances $D^{\cdots}A$ nous avons distingué trois catégories de liaisons hydrogène : fortes pour $d(D^{\cdots}A) < 2,85\text{Å}$, faibles pour $d(D^{\cdots}A)$ compris entre 2,85Å-3,20Å et très faible pour $3,20\text{Å} < d(D^{\cdots}A)$. Cette manière de décomposer le réseau de liaisons hydrogène sera justifié par la spectrométrie Raman dans le paragraphe suivant.

Les molécules d'eau de $\text{H}_2\text{O}(14)$ à $\text{H}_2\text{O}(17)$ et le groupement carbonate forment un ensemble de sept liaisons hydrogène fortes. Les molécules $\text{H}_2\text{O}(16)$ et $\text{H}_2\text{O}(14)$ connectent deux groupement carbonate adjacents liés au même feuillet. La longueur des liaisons hydrogène H(16b)--O(19) et H(16a)--O(18) connectant $\text{H}_2\text{O}(16)$ avec des groupements carbonate adjacents est de 1,75(2)Å et 1,80(2)Å respectivement. De la même manière, la longueur des liaisons hydrogène H(14a)--O(19) et H(14b)--O(20) connectant $\text{H}_2\text{O}(14)$ avec deux groupements carbonate adjacents sont de 1,84(2)Å et de 1,70(2)Å respectivement. Donc, la molécules d'eau liée $\text{H}_2\text{O}(14)$ et la molécule d'eau libre $\text{H}_2\text{O}(16)$ peuvent être considérées comme bidentées dans ce réseau de liaisons hydrogène.

Les trois liaisons hydrogène fortes restantes interviennent entre H₂O(15) liée et O(18) de CO₃²⁻, entre H₂O(17) libre et H₂O(14) liée, et enfin entre les deux molécules d'eau liée H₂O(13) et H₂O(15). Chaque atome d'oxygène, O(18) à O(20), du groupement carbonate contribue au réseau de liaisons hydrogène avec la totalité des molécules d'eau H₂O(14) à H₂O(17). Ainsi, tous les constituants de l'interfeuillelet apportent une contribution à la cohésion de la structure et particulièrement de l'interfeuillelet. On constate alors que les liaisons hydrogène fortes ont tendance à être orientées parallèlement aux feuillets, tandis que les liaisons hydrogène faibles sont plutôt perpendiculaires aux feuillets et rejoignent les hydroxydes des feuillets principaux aux atomes d'oxygène de l'interfeuillelet.

La connexion entre deux feuillets adjacents [Ca₄Al₂(OH)₁₂]²⁺, via l'interfeuillelet [2H₂O.(CO₃²⁻.3H₂O)] est aussi clairement visible sur la Figure III-2-9a. Les groupements carbonate connectent l'interfeuillelet au feuillet principal (représenté par les sites Ca(4) en haut de la Figure) par des liaisons Ca(4)-O(19), et les molécules d'eau H₂O(14) et H₂O(15) lient le même interfeuillelet au feuillet principal suivant (représenté par les sites Ca(2) et Ca(3) en bas de la Figure) par des liaisons Ca(2)-O(14) et Ca(3)-O(15).

Tableau 999-2-5

Géométrie des liaisons hydrogène pour le monocarboaluminate ordonné (Å, °)

Liaisons hydrogène	D-H ^(*)	distance D-H	distance H-A	angle D-H-A	distance D...A	A ^(*)
Fortes	O(14)-H(14b)	0,93(2)	1,70(2)	169(3)	2,626(4)	O(20)
	O(15)-H(15b)	0,94(2)	1,70(2)	172(2)	2,629(4)	O(18)#2
	O(16)-H(16b)	0,96(2)	1,75(2)	167(2)	2,682(4)	O(19)#2
	O(17)-H(17b)	0,93(2)	1,84(2)	162(2)	2,746(4)	O(14)#3
	O(16)-H(16a)	0,96(2)	1,80(2)	173(3)	2,751(3)	O(18)#2
	O(14)-H(14a)	0,94(2)	1,84(2)	175(2)	2,775(3)	O(19)
	O(13)-H(13a)	0,94(2)	1,91(2)	167(2)	2,831(3)	O(15)
Faibles	O(7)-H(7)	0,94(2)	1,96(2)	167(2)	2,877(3)	O(20)
	O(15)-H(15a)	0,92(2)	2,14(3)	140(3)	2,901(4)	O(16)#5
	O(8)-H(8)	0,94(2)	2,01(2)	164(2)	2,924(4)	O(17)
	O(3)-H(3)	0,94(2)	2,05(2)	155(2)	2,926(4)	O(16)
	O(9)-H(9)	0,94(2)	2,18(3)	139(2)	2,953(4)	O(20)#10
	O(4)-H(4)	0,92(2)	2,10(2)	160(2)	2,976(4)	O(18)
	O(17)-H(17a)	0,93(2)	2,23(3)	140(3)	3,003(3)	O(20)#10
	O(10)-H(10)	0,93(2)	2,18(2)	150(2)	3,019(4)	O(17)#11
	O(13)-H(13b)	0,99(2)	2,23(3)	137(2)	3,031(5)	O(17)
O(12)-H(12)	0,93(2)	2,18(2)	173(2)	3,111(4)	O(16)	
Très faibles	O(11)-H(11)	0,90(2)	2,40(2)	154(2)	3,243(4)	O(18)
	O(2)-H(2)	0,94(2)	2,83(4)	125(2)	3,269(4)	O(18)
	O(1)-H(1)	0,92(2)	2,66(3)	140(2)	3,416(4)	O(16)
	O(5)-H(5)	0,92(2)	3,08(4)	122(3)	3,478(4)	O(17)#1
	O(6)-H(6)	0,94(2)	2,63(2)	156(2)	3,504(4)	O(13)
	O(2)-H(21)	0,94(2)	2,72(2)	161(3)	3,593(4)	O(15)#4

(*) D : atome d'oxygène donneur de la liaison hydrogène, H : atome d'hydrogène partagé dans la liaison hydrogène et A : atome d'oxygène accepteur de la liaison hydrogène.

Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents :

#1 x,y-1,z	#2 x,y,z+1
#3 x,y+1,z	#4 x,y,z-1
#5 x+1,y,z	#10 x-1,y+1,z
	#11 x+1,y-1,z

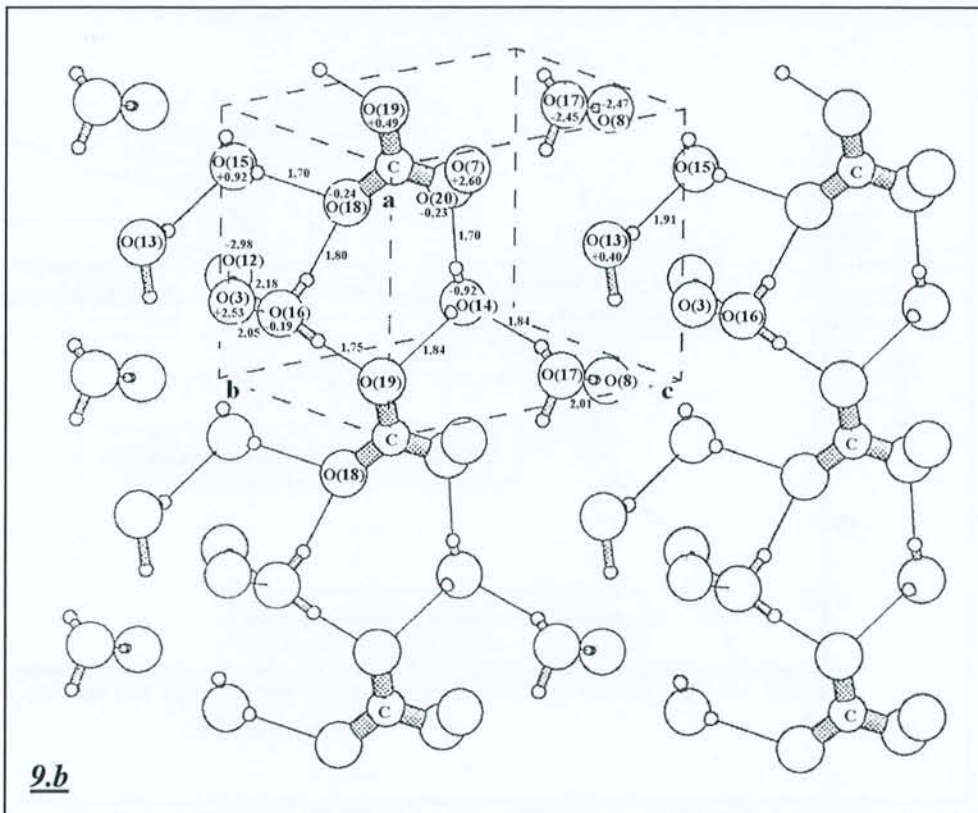
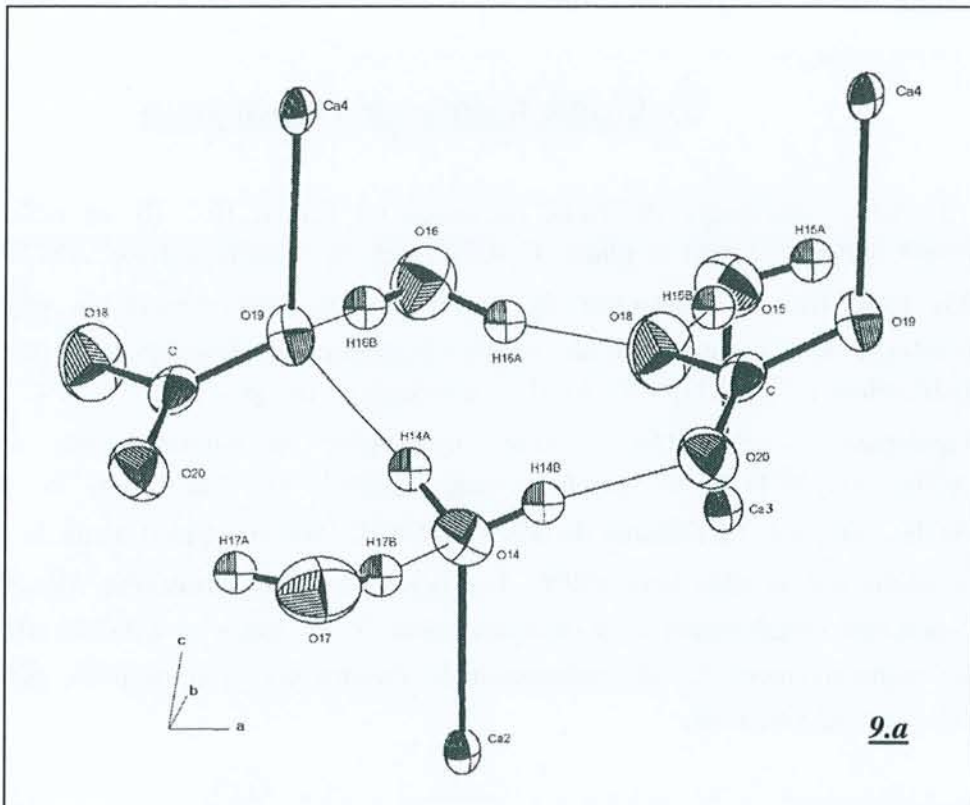


Figure 999-2-9. Représentation du réseau de liaisons hydrogène (traits fins) dans l'interfeuillelet.
 999-2-9.a : Cohésion entre 2 feuilletts principaux successifs, (Vue en perspective).
 999-2-9.b : Les distances hydrogène - oxygène accepteur sont indiquées ainsi que la cote des atomes par rapport au plan défini par les atomes de carbone (\AA).

5) Etude thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique présentée en Figure III-2-10 est celle d'un mélange contenant majoritairement la phase $C_4A\bar{C}H_{11}$ et les réactifs initiaux $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ résiduels. La présence de ces impuretés rend difficile la détermination des températures de décomposition du monocarboaluminate. Toutefois, on peut noter que la déshydratation ($C_4A\bar{C}H_{11} \rightarrow C_4A\bar{C}H_7$) commence un peu avant $100^\circ C$ et se poursuit principalement jusqu'à $150^\circ C$. Une importante condensation des ions hydroxyle ($C_4A\bar{C}H_7 \rightarrow C_4A\bar{C}H_3$) se produit entre $200^\circ C$ et $250^\circ C$ et la décarbonatation ($C_4A\bar{C}H_3 \rightarrow C_4AH_x$) s'effectue de $550^\circ C$ à $650^\circ C$, soit nettement avant la décarbonatation de la calcite qui se situe vers $850^\circ C$. Les pertes de poids observées vers $375^\circ C$ et $850^\circ C$ correspondent certainement à la déshydratation de la chaux et à la décarbonatation de la calcite respectivement. La déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium, généralement vers $300^\circ C$, n'est pas observée.

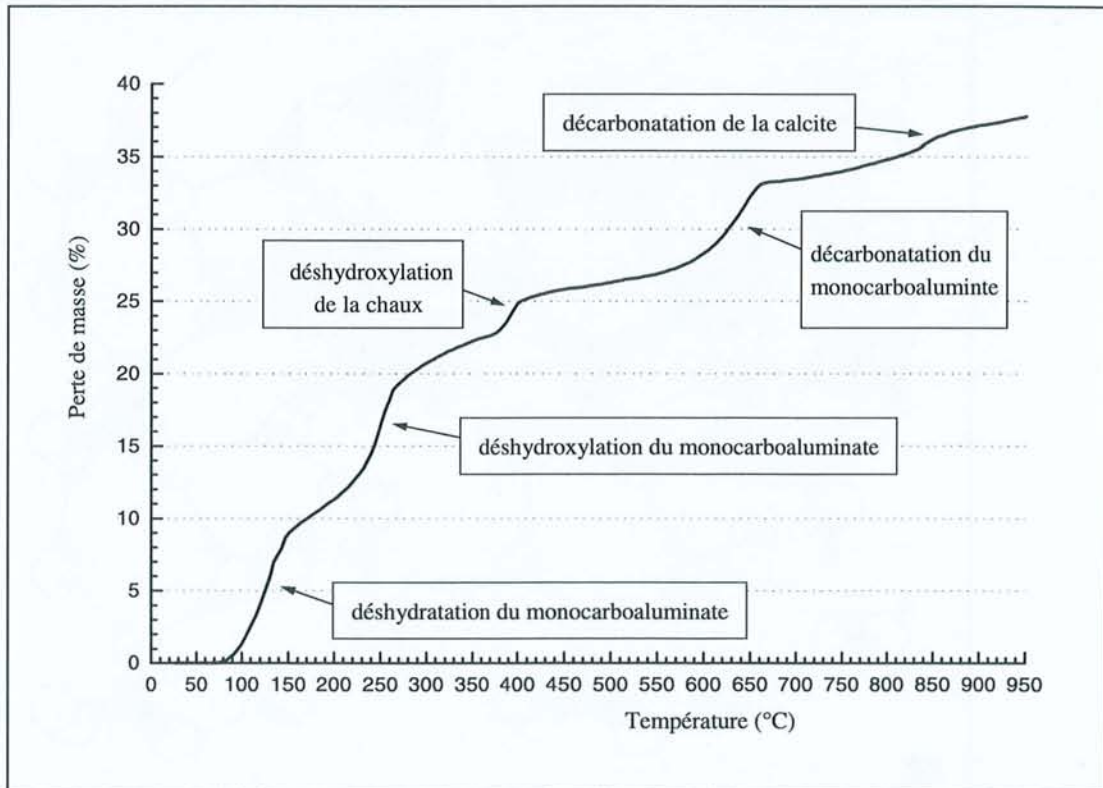


Figure III-2-10. Courbe thermogravimétrique de l'échantillon contenant le monocarboaluminate ordonné.

6) Comparaison avec le monosulfoaluminate et le sel de Friedel

La structure du monocarboaluminate formée à 120°C est notée O-C₄A \bar{C} H₁₁, pour structure Ordonnée du monocarboaluminate, afin de la différencier de la variété désordonnée D-C₄A \bar{C} H₁₁, donc de même composition chimique.

Il est très intéressant de comparer la structure de ce monocarboaluminate ordonné avec la structure des équivalents chloruré et sulfaté. La nature lamellaire caractéristique de cette famille de composés avec des feuillets principaux quasi identiques à ceux du monosulfoaluminate ou du sel de Friedel est naturellement vérifiée. C'est la partie interfoliaire qui montre le plus de différences. La manière dont est connectée l'espèce anionique CO₃²⁻ aux feuillets principaux dans la structure de O-C₄A \bar{C} H₁₁ n'est pas identique à celle de Cl⁻ dans C₄A \bar{C} ₂H₁₀ ou de SO₄²⁻ dans C₄A \bar{S} H₁₂. En effet, dans ces deux phases AFm préalablement connues les anions SO₄²⁻ et Cl⁻ se trouvent dans une cavité interfoliaire constituée par les molécules d'eau fixées aux atomes de calcium. Dans ces cavités interfoliaires, les anions ne sont que faiblement liés à leur environnement par des liaisons hydrogène. Dans le monocarboaluminate le groupement CO₃²⁻ est directement lié à un atome de calcium. L'anion substitue une des molécules d'eau liée et devient ainsi le septième coordinaant d'un atome de calcium. L'anion CO₃²⁻ a donc une position plus rigide que celle des ions Cl⁻ et SO₄²⁻. Cela se remarque d'ailleurs par l'orientation particulière des groupements plans formés par les ions carbonates (voir description de la structure paragraphe 4). Compte tenu de cette orientation, l'espace interfoliaire d_0 de 7,55Å dans O-C₄A \bar{C} H₁₁ est nettement plus faible que dans C₄A \bar{C} ₂H₁₀ ($d_0 = 7,90\text{Å}$) ou dans C₄A \bar{S} H₁₂ ($d_0 = 8,93\text{Å}$).

Les anions bivalents CO₃²⁻ contribuent, en rapprochant les deux types de feuillets, à la formation de liaisons hydrogène qualifiées de fortes. Celles-ci donnent à la structure une stabilité et une 'rigidité' plus importante que les phases déjà mentionnées. Le départ des molécules d'eau dites 'libre' pendant une élévation de la température devrait donc être plus difficile dans le monocarboaluminate que dans le monosulfoaluminate. C'est ce qu'indique notre étude par ATG appuyée par des résultats antérieurs [CAR60, FIS82], qui ont montré que les premières pertes d'eau ont lieu vers 90°C dans le monocarboaluminate et vers 50°C dans le monosulfoaluminate [ALL77].

III / ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL DU MONOCARBOALUMINATE DESORDONNE

Il s'agit de la phase AFm carbonatée obtenue à partir de la capsule B. La synthèse hydrothermale réalisée à 100°C a conduit, comme nous le montrera la résolution structurale, à la cristallisation d'une phase de composition $C_4A\bar{C}H_{11}$ dont la partie interfoliaire est désordonnée. Cette variété est notée D- $C_4A\bar{C}H_{11}$ [REN98].

1) Détermination de la maille et collecte

Les cristaux issus de la capsule B (chauffée à 100°C) ont la même morphologie que ceux obtenus dans la capsule A (chauffée à 120°C). Le cristal sélectionné, dont la monocristallinité a été vérifiée par la méthode de Laue, se présente sous la forme d'une plaquette de 25 μm d'épaisseur, de 90 μm de largeur et de 130 μm de longueur. Le rayon de la sphère de volume équivalent à celui du cristal est de 36,3 μm .

L'étude du cristal par les méthodes de précession, cristal tournant et Weissenberg conduit à un résultat similaire à celui obtenu précédemment. La maille apparaît pseudo hexagonale avec $a_0 = 5,75\text{\AA}$ et $c_0 = 7,71\text{\AA}$. Une mesure plus précise sur le diffractomètre automatique conduit à une maille triclinique, de même volume que celui trouvé pour la phase O- $C_4A\bar{C}H_{11}$, mais non équivalente. Les paramètres de maille affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions comprises dans la gamme $20^\circ < \theta < 70^\circ$ avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{a} = 5,7422(4)\text{\AA} & \alpha = 92,29(1)^\circ \\ \mathbf{b} = 5,7444(4)\text{\AA} & \beta = 87,45(1)^\circ \\ \mathbf{c} = 15,091(3)\text{\AA} & \gamma = 119,547(7)^\circ \end{array}$$

Cette maille a un volume de $432,52(7)\text{\AA}^3$, soit 99,9% du volume de la maille précédente, et contient donc un motif $C_4A\bar{C}H_{11}$. Elle est très proche de celle déterminée par Fischer et Kuzel en 1982 [FIS82], mais avec un paramètre c deux fois plus grand. Les paramètres de maille indiquent clairement la symétrie pseudo hexagonale de cette nouvelle phase du monocarboaluminate.

Les conditions d'enregistrement sont résumées dans le Tableau III-2-6. 2402 réflexions (y compris 20 réflexions mesurées en psi-scan) sont enregistrées avec θ compris entre $5,8^\circ$ et $69,9^\circ$. La variation moyenne des intensités des trois réflexions standards mesurées au cours de

la collecte est de 2% environ. La réduction des données conduit à 1444 réflexions indépendantes, dont 1256 réflexions ont une intensité supérieure à 2 sigma ($F_o > 4\sigma(F_o)$). La moyenne des réflexions équivalentes conduit à un facteur de consistance interne, R_{int} , de 10,4% sans correction d'absorption et de 4,0% après correction ($\mu \times R = 0,47$, μ coefficient d'absorption, R rayon de la sphère de volume équivalent à celui du cristal).

Tableau 999-2-6

Paramètres de la collecte et de l'affinement du monocarboaluminate désordonné

Composé	Monocarboaluminate désordonné D - C ₄ A \bar{C} H ₁₁
Formule empirique	C H ₂₂ Al ₂ Ca ₄ O ₂₀
Masse molaire	568,47 g.mol ⁻¹
Température	293(2) K
Longueur d'onde	1,54180 Å
Système cristallin	triclinique
Groupe spatial	P $\bar{1}$
Paramètres de maille	$a = 5,7422(4)$ Å $\alpha = 92,29(1)^\circ$ $b = 5,7444(4)$ Å $\beta = 87,45(1)^\circ$ $c = 15,091(3)$ Å $\gamma = 119,547(7)^\circ$
Volume	432,52(10) Å ³
Z / Densité calculée	1 / 2,182 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	12,907 mm ⁻¹
F(000)	294
Taille du cristal	0,130 x 0,090 x 0,025 mm ³
Rangée angulaire (θ) de la collecte	5,87 à 69,90
Limites des indices de Miller	-6 ≤ h ≤ 6, -6 ≤ k ≤ 6, 0 ≤ l ≤ 18
Nombres de réflexions collectées / Uniques	2402 / 1444 [$R_{int} = 0,040$]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	1256 [$I > 2\sigma(I)$] / 12 / 181
Qualité de l'affinement sur F ²	1,075
Facteur de confiance [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0468, wR2 = 0,1275
Facteur de confiance [totalité des données]	R1 = 0,0537, wR2 = 0,1330
Résidus	0,759 e.Å ⁻³ et -0,661 e.Å ⁻³

2) Affinement structural

La structure est résolue par les méthodes directes dans les groupes d'espace possibles P1 et P $\bar{1}$ avec des résultats similaires (résolution à 12,7% pour le P1 et 13,4% pour le groupe P $\bar{1}$). Le feuillet principal est bien résolu, contrairement à la partie interfoliaire.

Tableau 999-2-7

Coordonnées atomiques et déplacements thermique isotropes équivalents du mocaluminate désordonné

Groupes	Atomes	x	y	z	U(éq.) ^(*) Å ² x 10 ³	Taux d'occup.
	Al(1)	0	0	0	17(1)	1
	Al(2)	0	½	½	18(1)	1
	Ca(1)	0,6696(1)	0,3294(1)	0,9629(1)	19(1)	1
	Ca(2)	0,6648(1)	0,8385(1)	0,5376(1)	21(1)	1
OH(1)	O(1)	0,0613(5)	0,3029(5)	0,9352(2)	19(1)	1
	H(1)	0,112(9)	0,302(9)	0,876(2)	23(-)	1
OH(2)	O(2)	0,2579(5)	0,9428(5)	0,9327(2)	19(1)	1
	H(2)	0,239(9)	0,90(1)	0,872(1)	22(-)	1
OH(3)	O(3)	0,7003(5)	0,7456(5)	0,9324(2)	20(1)	1
	H(3)	0,714(9)	0,798(9)	0,874(2)	24(-)	1
OH(4)	O(4)	0,2441(5)	0,8081(5)	0,5648(2)	22(1)	1
	H(4)	0,209(9)	0,81(1)	0,626(1)	27(-)	1
OH(5)	O(5)	0,0505(5)	0,2532(5)	0,5664(2)	22(1)	1
	H(5)	0,114(9)	0,29(1)	0,625(2)	26(-)	1
OH(6)	O(6)	0,6883(5)	0,4518(5)	0,5678(2)	22(1)	1
	H(6)	0,680(9)	0,386(9)	0,624(2)	26(-)	1
H ₂ O(7) eau liée	O(7w)	0,6987(6)	0,3206(6)	0,7944(3)	32(1)	1
	H(7a)	0,865(6)	0,464(6)	0,784(4)	38(-)	1
	H(7b)	0,692(9)	0,165(6)	0,772(4)	38(-)	1
H ₂ O(8) eau liée	O(8w)	0,708(2)	0,883(3)	0,707(1)	54(4)	½
H ₂ O(9) eau libre	O(9w)	0,068(1)	0,877(1)	0,7425(5)	32(2)	½
H ₂ O(10) eau libre	O(10w)	0,256(4)	0,368(3)	0,747(2)	43(4)	½
Carbonate	O(8c)	0,601(2)	0,839(2)	0,710(1)	28(2)	½
	O(9c)	0,177(1)	0,721(1)	0,7495(5)	29(2)	½
	O(10c)	0,325(4)	0,434(3)	0,759(2)	36(4)	½
	C	0,362(1)	0,661(2)	0,7392(7)	28(2)	½

(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij} . $U(éq.) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j$

L'affinement, dans le groupe spatial centrosymétrique, des positions des atomes de calcium, aluminium, oxygène et carbone conduit à un facteur résiduel d'environ 10%. Trois sites O(8), O(9) et O(10) de la partie interfoliaire sont déterminés par synthèse des différences de Fourier. Mais ils présentent des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés.

Chacun de ces sites est alors séparé en deux sites distincts, O(8) devient O(8w) et O(8c), O(9) devient O(9w) et O(9c), et O(10) devient O(10w) et O(10c). Les taux d'occupation de ces six sites de l'interfeuillelet sont affinés, puis fixés à une valeur de 0,5. Les trois sites O(8c), O(9c) et O(10c) sont à environ 2,2Å les uns des autres et forment un triangle. Le site C est alors placé au centre et son taux d'occupation affiné à 0,5. Ces modifications permettent de descendre le facteur résiduel R1 à 6 %. Les positions ordonnées des atomes d'hydrogène, c'est à dire les atomes d'hydrogène des six groupes hydroxyle OH(1)-OH(6) du feuillet principal et de la molécule d'eau H₂O(7), sont localisées par synthèse des différences de Fourier. L'affinement des sites hydrogène dont les facteurs d'agitation thermique sont fixés à 120 % du U_{éq.} de l'atome d'oxygène associé, aboutit à un facteur de confiance R1 de 5 %. Des contraintes sont utilisées pour fixer les distances O-H à 0,95(1)Å, l'angle H-O-H de 104,5° et les distance C-O à 1,29(1)Å. Finalement l'affinement de 181 paramètres en utilisant 21 contraintes, conduit à des facteurs de confiance R1 de 4,68% et wR2 de 13,30%. Une tentative d'affinement de la structure dans le groupe spatial non centrosymétrique P1 n'a pas permis d'améliorer les résultats. Le Tableau III-2-7 résume les données structurales affinées pour cette structure D-C₄A \bar{C} H₁₁. Le Tableau III-2-8 suivant donne les valeurs de déplacement anisotrope des atomes de calcium, aluminium, oxygène et carbone.

Tableau III-2-8

Déplacements thermiques anisotropes (10³ Å²) du monocarboaluminate désordonné

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	7(1)	5(1)	40(1)	1(1)	0(1)	4(1)
Al(2)	9(1)	7(1)	38(1)	0(1)	0(1)	4(1)
Ca(1)	8(1)	7(1)	41(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
Ca(2)	11(1)	8(1)	45(1)	0(1)	-1(1)	5(1)
O(1)	12(1)	10(1)	36(2)	0(1)	2(1)	6(1)
O(2)	10(1)	11(1)	36(2)	0(1)	1(1)	6(1)
O(3)	10(1)	8(1)	39(2)	3(1)	1(1)	3(1)
O(4)	14(1)	11(1)	40(2)	-3(1)	0(1)	5(1)
O(5)	12(1)	9(1)	45(2)	2(1)	0(1)	5(1)
O(6)	16(1)	13(1)	39(2)	2(1)	2(1)	9(1)
O(7w)	21(2)	19(2)	50(3)	-1(2)	0(2)	6(1)
O(8w)	47(9)	30(6)	62(8)	11(5)	27(9)	1(7)
O(9w)	27(3)	26(3)	44(5)	-5(3)	-2(3)	15(3)
O(10w)	28(11)	49(10)	49(9)	-3(9)	-7(7)	16(9)
O(8c)	20(5)	13(5)	40(6)	7(4)	14(5)	0(5)
O(9c)	21(3)	25(3)	47(5)	2(3)	0(3)	15(3)
O(10c)	24(10)	18(6)	64(11)	-4(6)	-5(7)	9(6)
C	19(4)	17(4)	39(7)	-5(4)	-3(4)	4(3)

Le facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$

3) Description de la structure désordonnée

Cette variété est nommée $D-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$, pour monocarboaluminate Désordonné du fait des taux d'occupation de 0,5 pour les atomes de l'interfeuillelet, et par comparaison avec la structure précédente $O-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$. Ces deux structures diffèrent par leur groupe spatial. L'existence ou non du centre de symétrie influence directement sur la séquence d'empilement des différents feuillet. La Figure III-2-11 donne une représentation générale de la structure du monocarboaluminate désordonné.

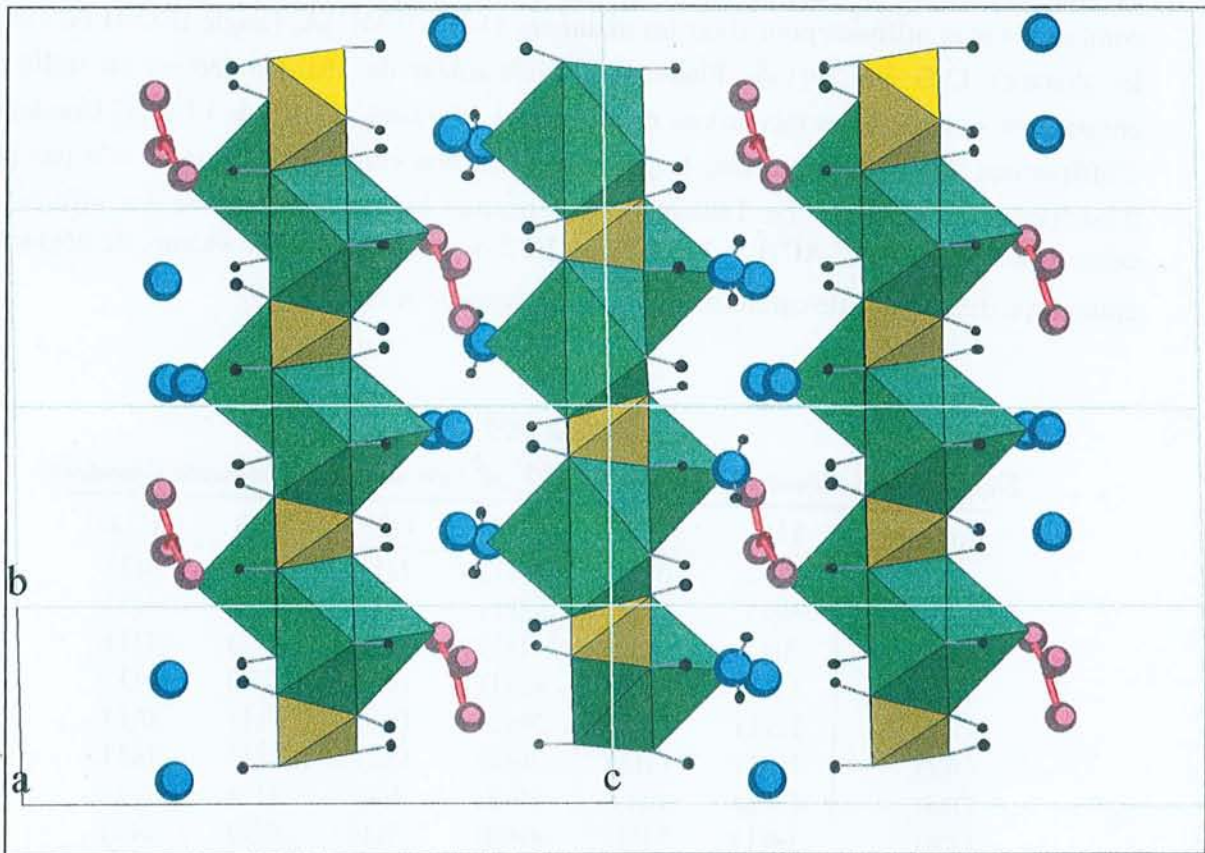


Figure III-2-11. Représentation générale de la structure lamellaire du monocarboaluminate désordonné, projection parallèle à $[010]$. Pour plus de clarté, la structure est représentée de façon ordonnée en utilisant la maille double (a, 2b, c). Les polyèdres jaunes sont centrés par les cations Al^{3+} et les verts par Ca^{2+} . Les molécules d'eau sont en bleu et les groupements carbonate en rouge. Les atomes d'hydrogène sont en noir.

a : Description du feuillet principal

Le Tableau III-2-9 donne les distances interatomiques relatives aux cations du feuillet principal. On y retrouve les mêmes caractéristiques géométriques que celles de la structure

ordonnée. Les atomes d'aluminium, positionnés sur les centres de symétrie, sont en site octaédrique d'hydroxyles et les atomes de calcium ont sept oxygènes proches voisins. Six des coordinants des atomes de calcium sont des hydroxyles. Le septième coordinant de Ca(1) est la molécule d'eau H₂O(7). Quant à Ca(2), on observe comme septième coordinant tantôt la molécule d'eau H₂O(8w), tantôt le groupement carbonate via l'atome d'oxygène sur le site O(8c).

Tableau 999-2-9

Distances interatomiques Ca-O, Al-O et géométrie de CO₃²⁻ du monocarboaluminate désordonné

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Al(1)-O(1)#1	1,900(3)	Al(2)-O(4)#4	1,895(3)
-O(1)#2	1,900(3)	-O(4)	1,895(3)
-O(2)#3	1,911(3)	-O(5)	1,909(3)
-O(2)#4	1,911(3)	-O(5)#4	1,909(3)
-O(3)#5	1,922(3)	-O(6)#7	1,923(3)
-O(3)#6	1,922(3)	-O(6)#5	1,923(3)
Ca(1)-O(1)#9	2,346(3)	Ca(2)-O(4)	2,353(3)
-O(2)#10	2,359(3)	-O(6)	2,355(3)
-O(3)	2,372(3)	-O(5)#12	2,360(3)
-O(1)#11	2,439(3)	-O(4)#8	2,432(3)
-O(2)#11	2,449(3)	-O(5)#5	2,443(3)
-O(3)#11	2,459(3)	-O(6)#5	2,482(3)
-O(7w)	2,541(4)	-O(8w)	2,57(2)
		-O(8c)	2,62(2)
		Atomes	Angles (°)
C-O(8c)	1,31(1)	O(9c)-C-O(8c)	120,5(0,9)
-O(9c)	1,274(9)	O(10c)-C-O(8c)	118,1(1,5)
-O(10c)	1,26(2)	O(10c)-C-O(9c)	121,4(1,4)
		C-O(8c)-Ca(2)	114,0(1,0)

Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents :

#1 -x,-y,-z+1	#2 x,y,z-1	#3 x,y-1,z-1	#4 -x,-y+1,-z+1	#5 -x+1,-y+1,-z+1
#6 x-1,y-1,z-1	#7 x-1,y,z	#8 -x+1,-y+2,-z+1	#9 x+1,y,z	
#10 x,y-1,z	#11 -x+1,-y+1,-z+2	#12 x+1,y+1,z		

On peut différencier deux feuilletts principaux de même formule [Ca₂Al(OH)₆]⁺, mais définis par des sites cristallographiques différents. Un feuillet principal correspond aux sites Al(1), Ca(1), O(1), O(2) et O(3). Dans ce feuillet, les atomes de calcium se retrouvent à ±0,56Å de part et d'autre du plan défini par les atomes d'aluminium. Et le second feuillet principal est déterminé par les sites Al(2), Ca(2), O(4), O(5) et O(6). Les atomes de calcium y sont écartés de ± 0,57Å par rapport au plan d'aluminium.

b : Description de l'interfeuille

✎ **Le désordre** observé dans la phase D- $C_4\bar{A}CH_{11}$ et non dans O- $C_4\bar{A}CH_{11}$ est localisé dans l'interfeuille. Les six sites oxygène O(8c), O(9c), O(10c), O(8w), O(9w) et O(10w) concernant l'eau et les groupements carbonates sont occupés de façon statistique une maille sur deux. Les six sites correspondent globalement à trois sites moyens ayant alors un taux d'occupation de 1. Le site fictif O(8) est situé au barycentre des deux sites O(8c) et O(8w), de même le site O(9) est sur le barycentre des deux sites O(9c) et O(9w), et le site O(10) sur le barycentre des sites O(10c) et O(10w). Les coordonnées atomiques calculées de ces sites fictifs sont les suivantes :

O(8) : $x = 0,6544$ $y = 0,8607$ $z = 0,7088$ au centre de O(8c) et O(8w) distants de $0,53(1)\text{\AA}$,

O(9) : $x = 0,1222$ $y = 0,7991$ $z = 0,7460$ au centre de O(9c) et O(9w) distants de $1,331(8)\text{\AA}$,

O(10) : $x = 0,2907$ $y = 0,4011$ $z = 0,7528$ au centre de O(10c) et O(10w) distants de $0,43(3)\text{\AA}$.

✎ **La partie interfoliaire** dans la structure ordonnée et désordonnée a la même composition ; à savoir $[\text{CO}_3^{2-}, 5\text{H}_2\text{O}]$. Les groupements carbonate sont aussi directement liés à un atome de calcium Ca(2), ainsi que trois molécules d'eau, deux sont liées au site Ca(1) et la troisième est liée au site Ca(2). Le feuillet principal défini par les sites cationiques Al(1) et Ca(1) est lié aux molécules d'eau du site H₂O(7) de l'interfeuille. En revanche l'autre feuillet principal, défini par Al(2) et Ca(2), fixe les molécules d'eau du site O(8w) et les groupements carbonate (définis par les sites C, O(8c), O(9c) et O(10c)) par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène situé en O(8c). Le septième proche voisin de l'atome de calcium sur le site Ca(2) est pour moitié l'atome d'oxygène de la molécule d'eau en site O(8w) et pour l'autre moitié l'atome d'oxygène du groupement carbonate en site O(8c). La Figure III-2-12 donne une représentation de ce désordre autour du site Ca(2). Il y a ensuite deux molécules d'eau non liées dans l'interfeuille qui sont définies par les positions O(9w) et O(10w). La position des atomes d'hydrogène des molécules d'eau H₂O(8w), H₂O(9w) et H₂O(10w) n'ont pas pu être déterminées du fait du taux d'occupation de 0,5 qui rend instable l'affinement des solutions proposées par synthèse des différences de Fourier. Le groupement carbonate est parfaitement plan avec trois angles O-C-O voisins de 120° et des distances C-O comprises entre 1,26Å et 1,31Å. Le plan défini par CO₃²⁻ fait un angle de 20,5° avec le plan des feuillets principaux (plan des atomes d'aluminium en Al(2)) ; soit légèrement inférieur à l'angle trouvé pour la structure ordonnée. Le Tableau III-2-9 détaille les caractéristiques géométriques de l'anion carbonate.

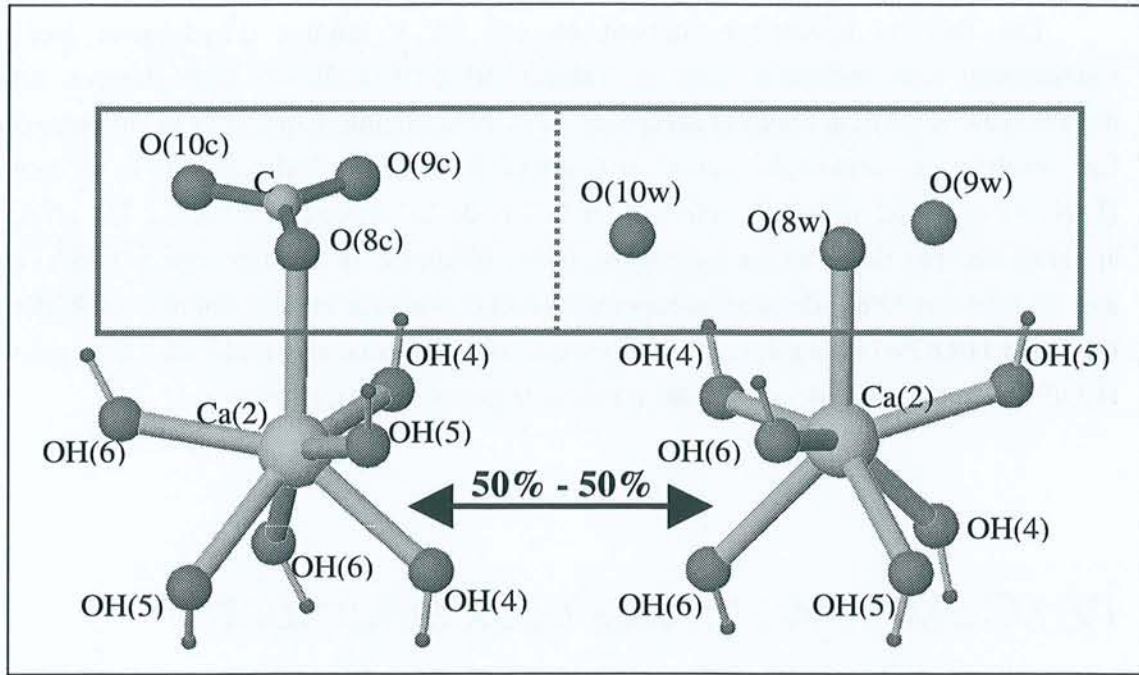


Figure 999-2-12. Localisation du désordre dans la structure du monocarboaluminate désordonné.

Les liaisons hydrogène

Tableau 999-2-10

Liaisons hydrogène déterminées par l'affinement DRX pour le monocarboaluminate désordonné (Å, °)

Liaisons hydrogène	D-H ^(*)	distance D-H	distance H...A	angle D-H...A	distance D...A	A ^(*)
Fortes	O(7w)-H(7a)	0,92(2)	1,74(2)	172(3)	2,648(7)	O(9c)#9
	O(7w)-H(7b)	0,93(2)	1,89(3)	165(3)	2,80(1)	O(8c)#10
	O(7w)-H(7b)	0,93(2)	1,90(3)	170(3)	2,81(2)	O(8w)#10
	O(4)-H(4)	0,94(2)	1,94(3)	158(3)	2,826(8)	O(9c)
Faibles	O(4)-H(4)	0,94(2)	2,00(3)	162(3)	2,905(8)	O(9w)
	O(5)-H(5)	0,94(2)	1,99(3)	178(3)	2,93(2)	O(10w)
	O(1)-H(1)	0,93(2)	2,05(4)	160(3)	2,94(3)	O(10c)
	O(7w)-H(7a)	0,92(2)	2,17(3)	142(3)	2,950(7)	O(9w)#9
	O(2)-H(2)	0,94(2)	2,03(2)	167(3)	2,955(8)	O(9c)
	O(1)-H(1)	0,93(2)	2,06(4)	171(3)	2,98(3)	O(10w)
	O(2)-H(2)	0,94(2)	2,19(3)	152(3)	3,059(8)	O(9w)
Très faibles	O(5)-H(5)	0,94(2)	2,31(3)	172(3)	3,25(2)	O(10c)
	O(3)-H(3)	0,93(2)	2,66(4)	133(3)	3,362(8)	O(9w)#9
	O(3)-H(3)	0,93(2)	2,58(3)	173(3)	3,51(2)	O(8w)
	O(3)-H(3)	0,93(2)	2,62(3)	163(3)	3,53(2)	O(8c)
	O(6)-H(6)	0,93(2)	2,63(2)	166(3)	3,540(5)	O(7w)

(*) D : atome d'oxygène donneur de la liaison hydrogène, H : atome d'hydrogène partagé dans la liaison hydrogène et A : atome d'oxygène accepteur de la liaison hydrogène.

Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents : #9 x+1,y,z #10 x,y-1,z

Les liaisons hydrogène mettant en jeu les 8 atomes d'hydrogène localisés par l'affinement sont indiquées dans le Tableau III-2-10. Celles-ci sont classées suivant les distances $D^{\cdots}A$ entre donneur et accepteur de la même manière que pour la structure ordonnée. Ces résultats permettent de mettre en évidence le caractère bidendate de la molécule d'eau $H_2O(7w)$ qui joue le même rôle que $H_2O(16)$ de la structure ordonnée. En effet, celle-ci apparaît liée par des liaisons hydrogène fortes (distance $D^{\cdots}A$ inférieure à 2,85Å) aux deux atomes O(9c) et O(8c) de deux groupements carbonate adjacents. Compte tenu du désordre, la molécule $H_2O(7w)$ est également liée par liaison hydrogène aux molécules d'eau $H_2O(8w)$ et $H_2O(9w)$ venant remplacer une fois sur deux le groupement carbonate.

IV / COMPARAISON DES DEUX STRUCTURES

Malgré des similitudes incontestables entre $O-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ et $D-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ on ne peut pas considérer ces deux structures comme identiques. L'existence d'ordre ou de désordre dans la région interfoliaire (qui dépend de l'absence ou de la présence du centre de symétrie) conduit à des différences majeures au niveau de la géométrie de la maille et au niveau des séquences d'empilement des feuillets.

1) Relation géométrique entre les deux mailles

Le composé $D-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ a une maille hexagonale distordue comme le montre les paramètres : $\mathbf{a} \approx \mathbf{b}$, α et $\beta \approx 90^\circ$, $\gamma \approx 120^\circ$. La relation entre la maille triclinique du composé $O-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ et la maille hexagonale de base est moins évidente. Il est pourtant possible de passer de la maille de $O-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ à une description pseudo-hexagonale par la transformation suivante :

$$\begin{cases} a'_O &= -\frac{1}{2}a_O - \frac{1}{2}b_O + \frac{1}{2}c_O \\ b'_O &= -\frac{1}{2}a_O + \frac{1}{2}b_O - \frac{1}{2}c_O \\ c'_O &= b_O + c_O \end{cases}$$

où a_O , b_O et c_O sont les vecteurs de base de la maille de $O-C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ et a'_O , b'_O et c'_O sont les nouveaux vecteurs considérés pour la maille pseudo hexagonale.

On obtient ainsi la matrice de transformation

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

Tableau 111-2-11

Comparaison des paramètres des maille D et O', et calcul de la distorsion hexagonale

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	η (*)	$\gamma-120$ (°)	δ (*) (°)
Maille O'	5,7447	5,7398	15,551	103,36	86,08	119,63	0,04	-0,37	13,7°
Maille D	5,7422	5,7444	15,091	92,29	87,45	119,54	0,02	-0,45	2,8°

(*) les paramètres η et δ sont expliqués dans le texte ci-dessous.

Pour comparaison, les paramètres de la maille ordonnée transformée, appelée maille O', sont reportés dans le Tableau III-2-11 avec ceux de la maille désordonnée. Les déviations par rapport à la symétrie hexagonale sont indiquées par les trois paramètres suivants : $\eta = (\mathbf{a}-\mathbf{b})/(\mathbf{a}+\mathbf{b})$, $\gamma-120^\circ$ et $\delta = \text{angle entre } \vec{c} \text{ et } \vec{c}^*$.

Il apparaît ainsi que la maille ordonnée est celle qui s'écarte le plus du système hexagonal. Le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) reste approximativement hexagonal pour les deux structures comme le montrent les valeurs de η et $\gamma-120^\circ$ proches de zéro. La déviation apparaît principalement avec le paramètre δ . Celui-ci reste faible pour le composé désordonné (2,8°), mais devient très important pour le composé ordonné (13,7°). Cela peut être expliqué par le mode de construction des phases AFm en général. Les feuillets principaux proviennent de la substitution d'un tiers des cations Ca^{2+} par des cations Al^{3+} dans les couches de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (groupe spatial $R\bar{3}m$ ou $P\bar{3}1m$). Il en résulte des feuillets de composition $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ qui gardent la symétrie hexagonale. Puis, suivant les contraintes appliquées par l'insertion des groupements anioniques et des molécules d'eau, l'empilement des feuillets principaux et des interfeuillets va détruire plus ou moins (voire pas du tout) cette symétrie hexagonale.

Par exemple, dans la structure du monosulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$, la symétrie hexagonale (groupe spatial $R\bar{3}$) est préservée. C'est sans doute parce que dans cette structure désordonnée, les groupes sulfate qui ont deux orientations possibles ne sont pas directement liés aux feuillets principaux. Ainsi, il est raisonnable de supposer que l'écart par rapport au système hexagonal augmente avec les contraintes induites par l'insertion des anions.

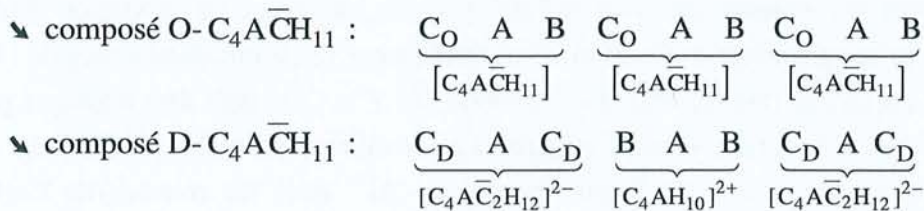
Le composé O- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ aurait alors une structure plus rigide que celle du composé D- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$; cette rigidité provenant certainement de l'insertion parfaitement ordonnée des espèces interfoliaires. Nous verrons plus loin que les groupements carbonate sont liés à tous les feuillets de base dans O- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ et seulement à la moitié dans D- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$. Les contraintes sont donc plus importantes dans la structure ordonnée.

La réorientation de la maille monoclinique (pseudo ortho-hexagonale) du sel de Friedel (voir chapitre quatre) dans une maille pseudo hexagonale permet de conclure à une distorsion δ de 14,5° pour cette phase, donc légèrement supérieure à celle de 13,7° trouvé dans la phase O- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$. Donc deux anions de natures totalement différentes, l'anion plan et bivalent CO_3^{2-} , l'anion sphérique et monovalent Cl^- ont donc à peu près le même effet de distorsion sur la structure hexagonale de base.

2) Séquence d'empilement des feuillets

L'empilement des feuillets dans la structure ordonnée et désordonnée du monocarboaluminate est montré sur la Figure III-2-13. La structure désordonnée est représentée de façon ordonnée sur deux mailles (volume $2\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$) pour plus de clarté.

Il est possible de représenter ces empilements en définissant trois couches distinctes équivalentes pour les deux structures. Une couche, notée A, correspond aux feuillets principaux de composition $A \equiv [\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$. Les deux types de couches suivantes correspondent à ce que l'on trouve de part et d'autre de cette couche A. La couche notée B correspond uniquement à des molécules d'eau liée aux atomes de calcium du feuillet principal ; soit $B \equiv [2\text{H}_2\text{O}]$. C'est au niveau du troisième type de couche que se trouve l'ordre ou le désordre de la structure. Cette couche contient les éléments restants ; à savoir un groupement carbonate et trois molécules d'eau. Dans le cas de $\text{O}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$, on notera $\text{C}_\text{O} \equiv [\text{CO}_3^{2-}, 3\text{H}_2\text{O}]$, et dans le cas de $\text{D}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$, on aura $\text{C}_\text{D} \equiv [1/2(2\text{CO}_3^{2-}, 6\text{H}_2\text{O})]$. De cette façon, on peut observer les séquences d'empilement suivantes :



On se rend ainsi compte des deux différentes constructions. La structure $\text{O}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$ est une succession des feuillets uniques, neutres et de composition $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}.\text{CO}_3.5\text{H}_2\text{O}]$ correspondant à la séquence $\text{C}_\text{O}-\text{A}-\text{B}$. Dans chaque feuillet principal, on trouve $1/4$ des atomes de calcium qui lie un groupement carbonate. Et comme cet atome de calcium est parfaitement défini, on trouve constamment les groupements carbonate fixés du même côté du feuillet principal. En revanche, pour la structure de $\text{D}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$, on trouve deux feuillets de natures différentes. L'un est chargé négativement de composition $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}.2\text{CO}_3.6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ correspondant à la séquence $\text{C}_\text{D}-\text{A}-\text{C}_\text{D}$, et l'autre feuillet chargé positivement de composition $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}.4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ correspondant à la séquence $\text{B}-\text{A}-\text{B}$. Dans ce cas le feuillet chargé positivement ne fixe aucun ion carbonate, et le feuillet chargé négativement a la moitié des atomes de calcium liée aux groupements carbonate de part et d'autre du feuillet. Ces observations découlent directement de la présence ou non du centre d'inversion. Cette description montre bien que la connexion des groupements carbonate a lieu avec tous les feuillets principaux dans $\text{O}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$ et seulement avec un feuillet principal sur deux dans $\text{D}-\text{C}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{C}}\bar{\text{H}}_{11}$. Les contraintes imposées par les groupements carbonate, et corrélativement l'écart à l'hexagonalité sont de ce fait plus importants dans la structure ordonnée.

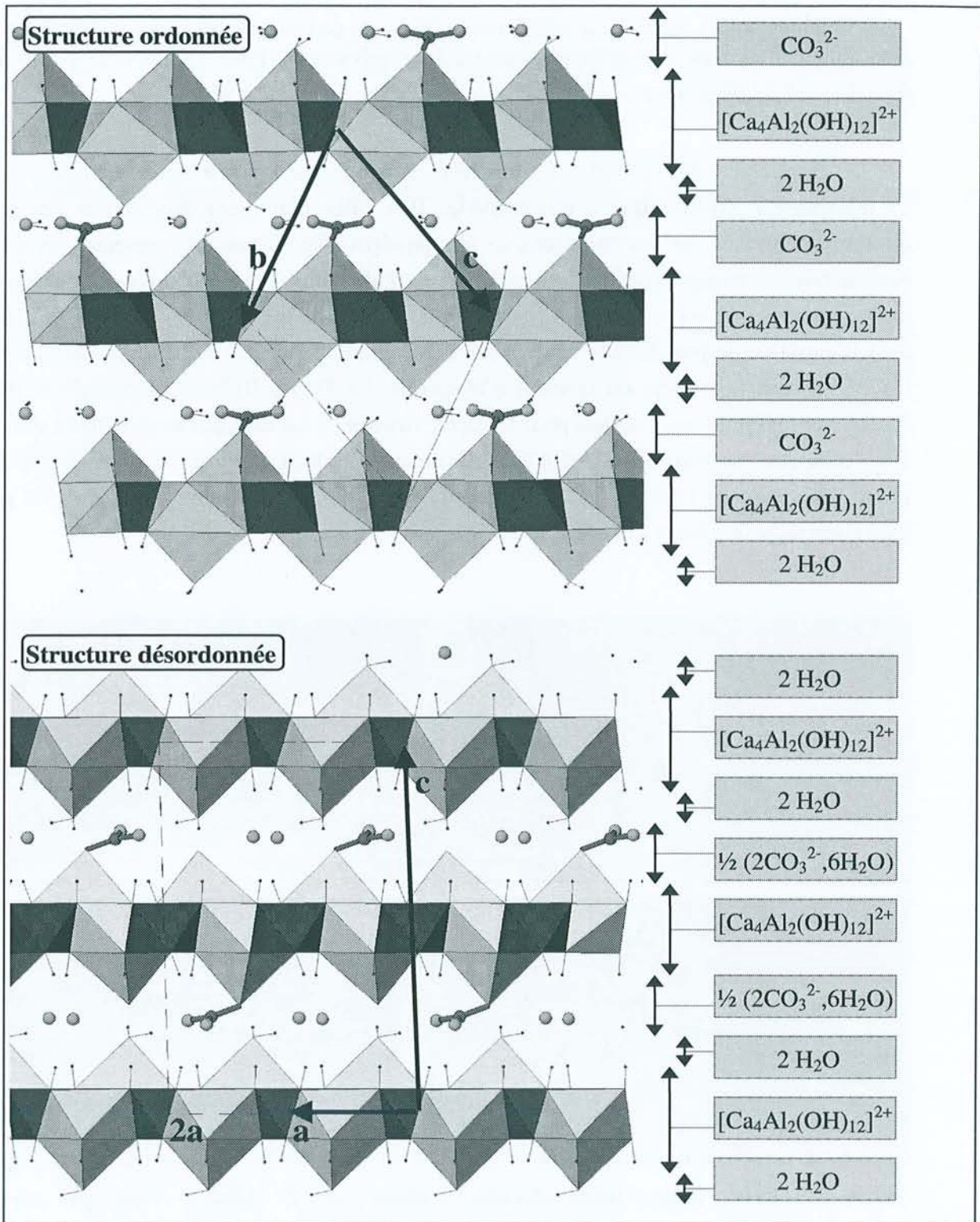


Figure 999-2-13. Comparaison des séquences d'empilement des feuillets entre la structure ordonnée (projection sur (100)) et la structure désordonnée (projection sur (010) représentée de façon ordonnée en doublant le paramètre a). En bleu les polyèdres de coordination de Al^{3+} , en jaune ceux de Ca^{2+} , les atomes bleu clair sont les atomes d'oxygène de l'interfeuillelet et en rouge les atomes de carbone.

Quelque soit la séquence d'empilement, on a une distance interfoliaire d_0 (distance entre deux plans d'atomes d'aluminium successifs) équivalente. Pour $O-C_4\bar{A}CH_{11}$ on trouve $d_0 = d_{011} = 7,554\text{\AA}$ et pour $D-C_4\bar{A}CH_{11}$ on obtient $d_0 = d_{200} = 7,536\text{\AA}$.

L'empilement des feuillets a été mis en évidence par imagerie à haute résolution réalisée au microscope électronique à transmission. Il a fallu pour cela procéder à des coupes ultramicrotomiques sur des inclusions de nos poudres afin de pouvoir présenter les cristaux sous la bonne orientation. Nous sommes parvenus de cette façon à obtenir quelques clichés haute résolution de bonne qualité. En plus des difficultés de préparation de ces échantillons, il était impossible de prendre son temps pour bien orienter le cristal sélectionné du fait de son instabilité sous la chaleur du faisceau d'électrons. La Figure III-2-14 permet d'observer un empilement régulier des feuillets pour les deux structures. La distance interplanaire d'environ $7,5\text{\AA}$ peut être mesurée directement (par exemple à l'endroit entouré par un rectangle sur la photo III-2-14a) aux endroits où la structure n'a pas subi la déshydratation due au vide poussé qui réside dans la colonne du MET.

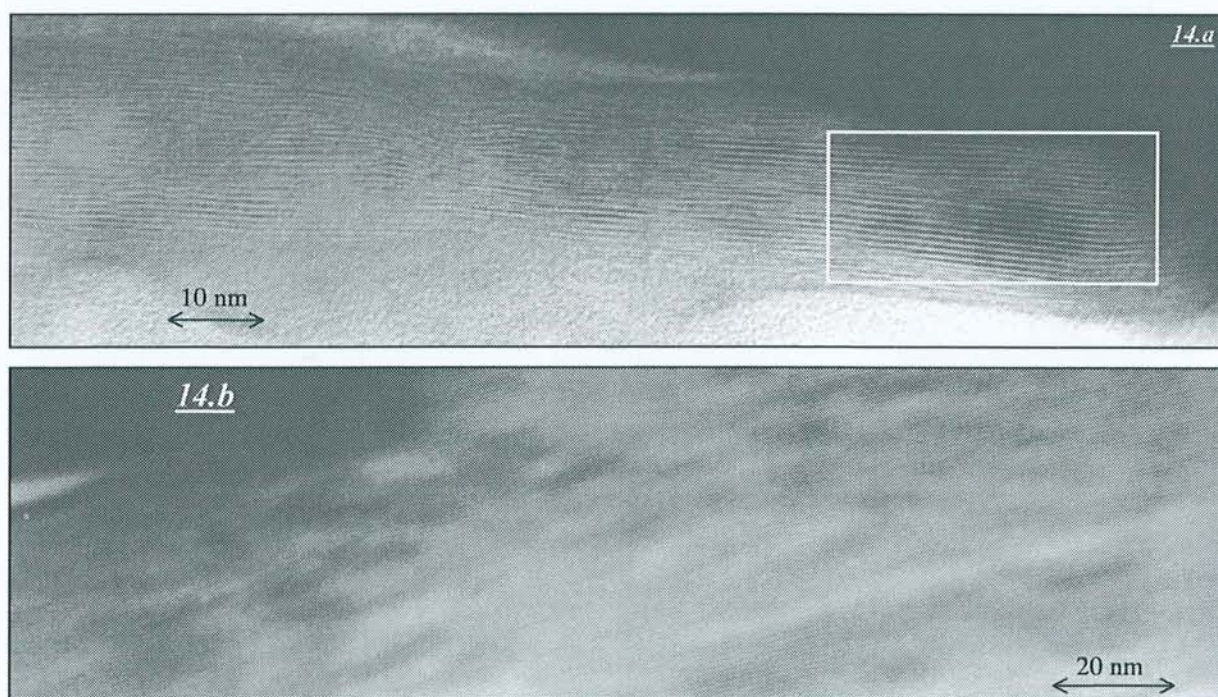


Figure 999-2-14. Images haute résolution réalisées avec le faisceau électronique parallèle aux feuillets

999-2-14.a : sur monocarboaluminate ordonné,

999-2-14.b : sur monocarboaluminate désordonné.

3) Ordre et désordre

La mise en ordre des espèces contenues dans la région interfoliaire de la structure triclinique de $C_4\overline{A}CH_{11}$ (un groupe carbonate et cinq molécules d'eau) induit inévitablement la perte du centre de symétrie. L'arrangement d'un nombre impair de molécules identiques n'est possible que par l'absence du centre de symétrie, ou par une occupation statistique de $\frac{1}{2}$ de sites en position générale si il existe un centre de symétrie.

La partie désordonnée de $D-C_4\overline{A}CH_{11}$ est représenté en Figure III-2-12. Cela ne concerne que les atomes appartenant au groupement carbonate et au trois molécules d'eau $H_2O(8 \text{ à } 10)$. Dans la région interfoliaire, seul le site correspondant à $H_2O(7)$ est totalement occupé. Tous les autres sites ont un taux d'occupation de 50%. Lorsque les molécules $H_2O(8)$, $H_2O(9)$ et $H_2O(10)$ sont présentes, les sites $O(8w)$, $O(9w)$ et $O(10w)$ sont occupés tandis que les sites C , $O8c$, $O9c$ et $O10c$ du groupement carbonate sont vides (et réciproquement). Il existe donc une partie de cette structure qui peut accepter soit l'anion CO_3^{2-} , soit trois molécules H_2O . Dans le cas de $O-C_4\overline{A}CH_{11}$, on retrouve exactement les mêmes configurations pour les atomes de calcium. Mais, du fait de l'absence du centre de symétrie, cela se fait de façon ordonnée avec trois sites de calcium $Ca(1)$, $Ca(2)$ et $Ca(3)$ correspondant à la situation de droite sur la Figure III-2-12 et un site $Ca(4)$ correspondant à la situation de gauche sur cette figure.

4) Surstructures et monocarboaluminate

Quasiment toutes les précédentes études cristallographiques réalisées sur les phases AFm font état de surstructures dans la direction d'empilement des feuillets [BUT59, CAR60, AHM68 et FIS82]. Buttler mentionne en 1959 'the difficult problem of determining the true value or values of c axis' pour ces composés, de plus il suppose 'This structural element proves to be the key of the structure'. Afin d'interpréter les films de cristal tournant et Weissenberg, Buttler propose une surstructure dans la direction \bar{c} de la maille pseudo-hexagonale. D'autres auteurs ont par la suite indiqué des surstructures dans la même direction avec généralement les paramètres $c = 6d_0$ ou $c = 12d_0$.

Notre étude permet de dire que cette surstructure n'existe pas pour le monocarboaluminate. Dans le cas de $D-C_4\overline{A}CH_{11}$, la maille pseudo-hexagonale a un paramètre $c = 15,091\text{\AA}$. Cette valeur correspond seulement au double de la distance interfoliaire. Le désordre localisé dans l'interfeuillelet n'introduit pas de surstructure plus grande dans la direction \bar{c} .

En revanche, les films de cristal tournant et Weissenberg obtenus à partir de cristaux de grandes tailles (non visibles sur les petits cristaux tel que celui utilisé pour la collecte) de la phase $D-C_4\overline{A}CH_{11}$ montrent une surstructure selon la direction \bar{a} . Les spots dus à la

surstructure sont marqués en rouge sur la Figure III-2-15. Cette surstructure est due à l'arrangement des molécules d'eau et du groupement carbonate de l'interfeuillet dans la direction \bar{a} . On a alternativement un groupement carbonate dans la maille (X, Y, Z) puis trois molécules d'eau dans la maille adjacente (X+1, Y, Z), et ainsi de suite. Ainsi, le désordre de l'interfeuillet semblerait se propager dans la direction \bar{b} uniquement. La mise en ordre selon la direction \bar{a} est compréhensible. Si elle n'existait pas, la distance entre la molécule d'eau O(8w) de la maille (X, Y, Z) et la molécule d'eau O(9w) de la maille (X+1, Y, Z) serait de $2,17(2)\text{\AA}$, donc trop courte. Cette distance trop courte est représentée sur la Figure III-2-20 (page 179) par une flèche verte. Le groupement carbonate placé dans la maille (X+1, Y, Z) permet, en revanche, une distance correcte O(8w)-O(9c) de $3,34(2)\text{\AA}$.

Selon la direction \bar{b} , quelque soit la nature des espèces présentes dans deux mailles adjacentes (X,Y,Z) et (X,Y+1,Z), les distances O-O calculées sont supérieures ou égales à $2,5\text{\AA}$, donc suffisamment grandes pour permettre toutes les configurations possibles. Le désordre peut donc persister suivant \bar{b} .

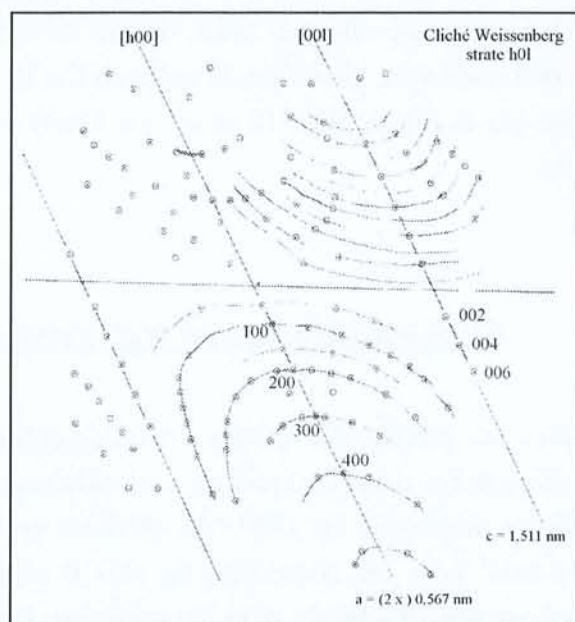


Figure 199-2-15. Cliché Weissenberg de la strate (h0l) montrant la surstructure selon a.

Les films obtenus par la méthode du cristal tournant et de Weissenberg sur le composé $\text{O-C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ semblaient faire apparaître une surstructure suivant une direction perpendiculaire aux faces principales des plaquettes, donc suivant une orientation pseudo hexagonale, avec un paramètre c de l'ordre de 45\AA (soit 6 fois le paramètre de base d_0 de $7,55\text{\AA}$). Nous savons maintenant que toutes les tâches de diffraction observées appartiennent au réseau réciproque de la maille triclinique dont les paramètres sont une combinaison des paramètres pseudo hexagonaux. Il ne s'agit donc pas d'une surstructure proprement dite, et c'est probablement là l'origine des surstructures signalées auparavant [BUT59, CAR60, AHM68 et FIS82].

V / APPORT DE LA MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN POUR L'ETUDE DE CES PHASES.

La spectrométrie Raman sur monocristal orienté, par des mesures des effets de polarisation, nous a permis de confirmer certaines caractéristiques de ces structures du monocarboaluminate. L'angle entre le plan défini par le carbonate et les feuillets principaux, a pu être calculé par diffusion Raman et comparé à la valeur déterminée lors des précédents affinements structuraux. La symétrie locale du groupement carbonate a également été étudiée. Enfin, cette technique spectroscopique nous a été utile pour localiser les atomes d'hydrogène désordonnés de la structure $D-C_4\overline{A}CH_{11}$.

1) Etude du groupement carbonate

a : Orientation du carbonate par rapport aux feuillets principaux

Un groupement carbonate, considéré comme un ion libre, est décrit par la symétrie locale D_{3h} en notation de Schönflies. Le dénombrement de ces 6 modes de vibrations moléculaires se réduit en $A_1' \oplus 2E' \oplus A_2''$, donc en quatre fréquences. Les vibrations de symétries A_1' et E' seront observées en diffusion Raman (pour un ion carbonate libre on trouve les fréquences de vibration à 1060 cm^{-1} pour le mode A_1' , à 700 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} pour les modes E' dégénérés d'ordre 2), alors que E' et A_2'' le seront en absorption infrarouge. Les tenseurs de polarisabilité reliés à ces vibrations auront la forme :

✎ pour A_1' , élongation symétrique, on a $\alpha_{A_1'} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$,

✎ pour E' , élongation asymétrique (1450 cm^{-1}) et déformation angulaire dans le plan (700 cm^{-1}), on a $\alpha_{E'} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ et $\alpha_{E'} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$,

✎ pour A_2'' , déformation angulaire hors du plan, on a $\alpha_{A_2''} = 0$.

Ces tenseurs de polarisabilité sont définis dans le repère tel que l'axe z est suivant l'axe principal C_3 du carbonate (axe de rotation 3) et le plan (x,y) est suivant le miroir σ_h du carbonate (plan de la molécule). Ainsi, si le champ électrique du faisceau laser excitateur est polarisé linéairement suivant l'axe z, le moment induit s'écrit :

✎ pour A_1' , $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha_{A_1'} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha_{zz} \cdot E_0 \end{pmatrix}$, $\vec{\mu}_{\text{induit}}$ est alors parallèle à l'excitation, donc le

champ électrique diffusé pour cette vibration est également polarisée suivant l'axe z.

✎ pour E' , $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha_{E'} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_0 \end{pmatrix} = \vec{0}$, il n'y a alors aucune diffusion observable.

En revanche, quand le champ électrique laser est polarisé dans le plan (x,y), on a :

✎ pour A_1' , $\vec{\mu}_{\text{induit}}$ est une combinaison de $\begin{pmatrix} \alpha_{xx} \cdot E_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ \alpha_{xx} \cdot E_0 \\ 0 \end{pmatrix}$,

✎ pour E' , $\vec{\mu}_{\text{induit}}$ est une combinaison de $\begin{pmatrix} \alpha_{xx} \cdot E_0 \\ \alpha_{xy} \cdot E_0 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} \alpha_{xy} \cdot E_0 \\ -\alpha_{xx} \cdot E_0 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Si l'on considère maintenant un champ électrique incident polarisé linéairement tel que \vec{E} possède une composant selon l'axe z et une composant dans le plan (x,y), nous allons obtenir une combinaison des deux descriptions limites précédentes. Nous voyons ainsi qu'un calcul du rapport de dépolarisation, particulièrement sur le mode de vibration E' , permet de calculer l'angle que fait le plan défini par l'ion CO_3^{2-} par rapport à une direction arbitrairement choisie par la relation : $\text{tg}(\theta) = \sqrt{\frac{|\vec{I}_{\perp}|}{|\vec{I}_{\parallel}|}}$. Les termes $|\vec{I}_{\perp}|$ et $|\vec{I}_{\parallel}|$ sont définis par la Figure III-2-16.

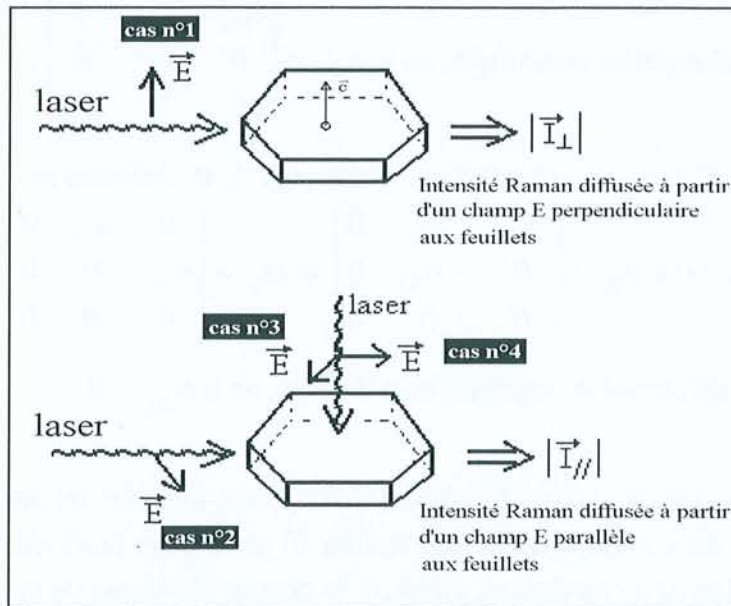


Figure III-2-16. Différentes configurations expérimentales permettant les calculs de dépolarisation.

Dans notre cas, nous calculons l'angle que fait le groupement carbonate par rapport aux feuillets principaux (plan défini par les atomes d'aluminium) que l'on repère aisément de façon optique par les faces prédominantes du cristal (fine plaquette pseudo hexagonale).

Les intensités diffusées sont mesurées en intégrant les bandes de vibration sur les différents spectres normés. La bande de vibration de l'aluminate, qui est en symétrie octaédrique régulière, est utilisée pour normer les spectres. Nous avons alors précisément observé le mode E' aux alentours de 700 cm^{-1} pour estimer l'orientation de CO_3^{2-} (La Figure III-2-17 présente les spectres utilisés pour cette détermination). Cette bande de vibration passe d'une intensité relative normée de 2,2(2) quand le champ électrique laser est polarisé parallèlement aux feuillets à 0,4(1) pour une polarisation perpendiculaire. On peut estimer alors l'angle θ entre l'axe z du carbonate et la normale aux feuillets à $23,0(1,5)^\circ$. L'incertitude donnée correspond à l'incertitude expérimentale des spectres Raman (reproductibilité, bruit de fond, estimation de l'aire intégrée). A cette incertitude, il faut ajouter l'incertitude sur les mesures d'angles que l'on peut estimer à au moins 3° sur le goniomètre de la platine porte-échantillon et de 2° sur la polarisation du faisceau laser. Ainsi, on peut indiquer que l'angle θ entre la normale aux feuillets et l'axe principal C_3 de la molécule CO_3^{2-} est de $23(5)^\circ$. Ce résultat est en accord avec les données cristallographiques précédentes.

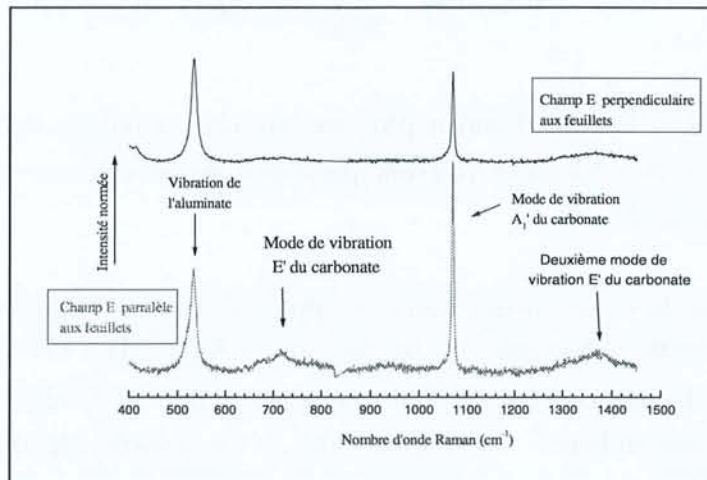


Figure III-2-17. Région spectrale allant de 400 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} relative aux modes de vibration du carbonate (entre autre).

b : Symétrie locale du carbonate

Les spectres Raman nous renseignent également sur la symétrie locale de CO_3^{2-} . Pour simplifier, lors du calcul ci-dessus, nous avons conservé une symétrie D_{3h} . Or, les spectres (voir Figure III-2-17) indiquent clairement que les modes E' , dégénérés d'ordre 2 dans D_{3h} ,

subissent une levée de dégénérescence : on observe 2 bandes à 675 cm^{-1} et 724 cm^{-1} . Ceci indique une symétrie locale plus basse pour les carbonates, qui pourrait être C_{2v} . Pour l'ion CO_3^{2-} , il existe deux possibilités d'avoir cette symétrie, soit on a $\text{M}^{\text{---}}\text{O}-\text{CO}_2$, soit $\text{O}-\text{C}-(\text{O}^{\text{---}}\text{M})_2$. Les données accumulées dans la littérature [ROS72, NAK78] indiquent, pour une levée de dégénérescence impliquant un écart d'environ 50 cm^{-1} entre les 2 bandes dégénérées et le nombre d'onde du mode d'élongation symétrique A_1' à 1070 cm^{-1} , qu'il s'agit d'un carbonate C_{2v} de type $\text{M}^{\text{---}}\text{O}-\text{CO}_2$. On retrouve la description de l'ion carbonate obtenu par l'affinement des données de diffraction des rayons X, où M représente un atome de calcium.

2) Etude des liaisons hydrogène

Un autre aspect intéressant de cette technique spectroscopique est l'étude des liaisons hydrogène par l'intermédiaire des vibrations des OH. La diffusion Raman est très sensible aux élongations des ions hydroxyle. Il est possible de mettre en relation, de façon empirique, la fréquence ν_{OH} d'une bande de vibration de OH^- avec la distance Oxygène-Oxygène, notée r , dans la liaison hydrogène correspondante $\text{O}-\text{H}^{\text{---}}\text{O}$. Falk propose une relation non linéaire [FAL75] :

$$\nu = 3707 - \frac{3707}{2727} \exp(20,96 - 5,539 r)$$

Cette relation $\nu = f(r)$ est d'autant plus valable que la liaison hydrogène est linéaire. Les liaisons coudées et bifurquées peuvent présenter des déviations vers les hautes et basses fréquences, respectivement.

L'idée est de se servir des données apportées par la diffusion Raman pour placer les atomes d'hydrogène manquant dans la structure $\text{D}-\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$. En repérant le nombre d'onde des différentes bandes de vibration, il sera possible de connaître les distances r des liaisons hydrogène correspondantes. Et à partir de là on pourra identifier, grâce aux données cristallographiques, les atomes d'oxygène échangeant une liaison hydrogène. Ce qui nous permettra de poursuivre l'affinement des données de diffraction X en plaçant un site d'hydrogène entre les deux sites d'oxygène en question. Il est cependant nécessaire, dans un premier temps, de valider la relation empirique de Falk vis à vis de nos composés. Pour cela nous allons débiter l'étude par la structure ordonnée dans laquelle tous les sites pour les atomes d'hydrogène ont été déterminés, ainsi nous verrons si les résultats Raman concordent avec les données cristallographiques. Une fois cette relation validée, nous pourrons travailler en toute sécurité sur le composé désordonné.

a : Validation de la relation empirique de Falk

Les liaisons hydrogène calculées à partir des données cristallographiques de $O-C_4\bar{A}CH_{11}$ peuvent être regroupées en trois catégories, tel qu'on le voit dans le Tableau III-2-5. Les liaisons hydrogène fortes, dont la distance séparant les deux atomes d'oxygène est inférieure à $2,85\text{\AA}$. Ces liaisons ne font intervenir que les molécules d'eau libre et liée ($H_2O(13)$ à $H_2O(17)$) dont un atome d'hydrogène est dirigé vers un autre atome d'oxygène de l'interfeuillelet ; appartenant soit au groupement carbonate ($O(18)$ à $O(20)$), soit aux molécules d'eau liée $O(14)$ et $O(15)$. Ces liaisons hydrogène fortes ont tendance à être parallèles aux feuillettes. Les liaisons hydrogène faibles, dont la distance inter-oxygène va jusqu'à $3,2\text{\AA}$, sont en grande majorité dues aux groupements hydroxyle qui échangent leurs atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau libre, $O(16)$ et $O(17)$, et les deux atomes d'oxygène libres du groupement carbonate, $O(18)$ et $O(20)$. Ces liaisons hydrogène faibles sont donc plutôt orientées perpendiculairement aux feuillettes. Et finalement des liaisons hydrogène très faibles vont également du feuillet principal vers l'interfeuillelet.

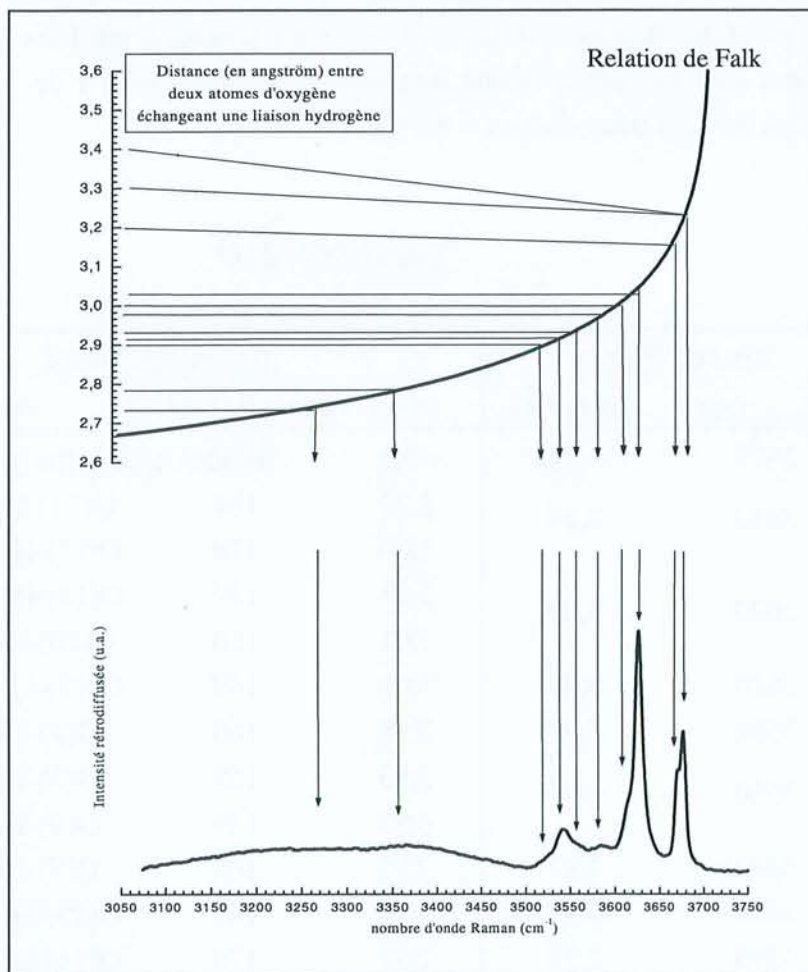


Figure 999-2-18. Spectre Raman réalisé sur un cristal de monocarboaluminate ordonné superposé à la relation de Falk.

La gamme spectrale observée pour les vibrations des molécules d'eau et des ions hydroxyle s'étend de 3100 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} . Sur la Figure III-2-18 on observe 8 pics assez bien définis et deux massifs larges peu intenses, alors que théoriquement l'étendue du spectre couvre 21 liaisons hydrogène. Dans le Tableau III-2-12 seules les liaisons hydrogène les plus proches de $r_{\text{calculée}}$ sont indiquées. Mais il est fort possible que les bandes de vibration regroupent plusieurs liaisons hydrogène, surtout quand les liaisons sont fortes (domaine spectral où les bandes de vibration apparaissent plus larges). Pour les pics à nombres d'onde élevés ($\nu > 3650 \text{ cm}^{-1}$), il semble y avoir un léger désaccord pouvant être dû aux liaisons hydrogène trop faibles pour être considérée comme telles. Les composantes à la plus haute fréquence correspondent aux hydroxyles les plus libres de toutes liaisons hydrogène. La relation de Falk donnerait un r de l'ordre de $3,2\text{\AA}$, cependant il faudrait également prendre en considération les interactions entre dipôles pour réellement estimer ce nombre d'onde (la force engendrée par la liaison hydrogène n'est plus prépondérante et n'est plus suffisante pour mettre en relation distance inter-oxygène et nombre d'onde). La composante à 3677 cm^{-1} est naturellement attribuée aux hydroxyles en liaison hydrogène les plus faibles avec des distances entre atome d'oxygène de l'ordre de $3,4\text{\AA}$. La composante à 3670 cm^{-1} subit également les effets décrits ci-dessus, ce qui nous permet d'attribuer à cette fréquence les vibrations des ions hydroxyle faisant intervenir des valeurs pour r de $3,18\text{\AA}$ et $3,24\text{\AA}$ (alors que la relation de Falk nous donne $r = 3,19\text{\AA}$).

Tableau III-2-12
Validation de la relation empirique de Falk

Spectre Raman		liaison hydrogène		
$\nu_{\text{observée}} (\text{cm}^{-1})$	$r_{\text{calculée}} (\text{\AA})$	$r (\text{\AA})$	angle O-H-O ($^{\circ}$)	Atomes
3677	3,22	$\approx 3,4$		liaisons hydrogène très faibles
3670	3,19	3,24	154	O(11)-H(11)····O(18)
		3,18	120	O(17)-H(17a)····O(13)
3620	3,03	3,03	137	O(13)-H(13b)····O(17)
		3,02	150	O(10)-H(10)····O(17)
3610	3,01	3,00	140	O(17)-H(17a)····O(20)
3584	2,97	2,98	160	O(4)-H(4)····O(18)
3560	2,94	2,93	155	O(3)-H(3)····O(16)
		2,95	139	O(9)-H(9)····O(20)
3542	2,92	2,92	164	O(8)-H(8)····O(17)
3523	2,90	2,90	140	O(15)-H(15a)····O(16)
3355	2,78	2,77	175	O(14)-H(14a)····O(19)
3280	2,74	2,75	170	O(16)-H(16a)····O(18)
		2,75	162	O(17)-H(17b)····O(14)

Il est possible de trouver, pour chaque bande de vibration observée, une liaison hydrogène satisfaisant la relation de Falk. Plus la liaison hydrogène est faible, plus l'intensité du pic est intense, et mieux il est défini, cela étant dû à la polarisabilité de la liaison O-H considérée. De plus, on constate une bande très intense vers 3620 cm^{-1} ; ce qui correspond à une distance entre atomes d'oxygène de $3,03\text{Å}$. Ce pic intense est alors probablement dû au caractère bidendate de la molécule d'eau peu liée $\text{H}_2\text{O}(17)$ qui accepte deux liaisons hydrogène faibles de distance quasiment identique (par l'intermédiaire de $\text{H}(10)$ et $\text{H}(13\text{b})$). Mis à part les liaisons hydrogène trop faibles pour lesquelles d'autres types d'interaction deviennent prépondérantes, qui correspondent aux bandes de vibration à nombres d'onde élevés, la relation empirique de Falk décrit bien le comportement de nos matériaux.

b : Application à la structure désordonnée

La Figure III-2-19 montre le spectre Raman réalisé sur le monocristal préalablement étudié aux rayons X. Les bandes étroites sur ce spectre Raman nous indiquent l'existence de liaisons hydrogène définies, et par conséquent l'existence de sites hydrogène ponctuels dans la structure $\text{D-C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$. Un spectre Raman avec une large bande dans le domaine spectral 3500 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} nous aurait indiqué une distribution continue de liaisons hydrogène, pour quel cas il aurait été vain de poursuivre ces investigations.

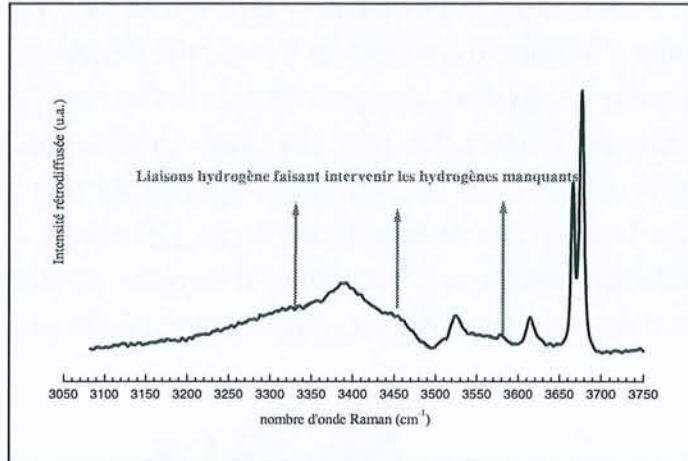


Figure 999-2-19. Spectre Raman réalisé sur un cristal de monocarboaluminate désordonné.

La structure telle qu'elle est résolue pour l'instant, c'est à dire avec six sites hydrogène non déterminés (molécule d'eau $\text{H}_2\text{O}(8)$, $\text{H}_2\text{O}(9)$ et $\text{H}_2\text{O}(10)$), fait apparaître seize liaisons hydrogène d'après le Tableau III-2-10, dont quinze sont effectives une maille sur deux. Lorsque l'atome d'oxygène qui joue le rôle d'accepteur d'hydrogène fait partie de l'interfeuille (sauf $\text{O}(7\text{w})$), il faut alors considérer la moitié du temps une molécule d'eau en tant qu'accepteur, et l'autre moitié du temps un atome d'oxygène provenant du carbonate.

Ceci n'est pas toujours vrai, du fait de l'existence de la surstructure selon la direction \bar{a} : c'est le cas de l'atome O(7w) qui partage H(7a) constamment avec l'atome d'oxygène O(9c). En revanche O(7w) échange son second atome d'hydrogène H(7b) avec O(8w), ou avec O(8c).

Chacune des bandes de vibration du spectre Raman qui ne pourront pas être expliquées par un des huit sites hydrogène seront utilisées pour tenter de positionner les six derniers sites d'hydrogène H(8a,b), H(9a,b) et H(10a,b) à moitié remplis. Selon l'orientation du cristal et la polarisation du faisceau laser on parvient à distinguer quatre bandes dans la zone comprise entre 3200 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} caractéristique des vibrations des molécules d'eau. Sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée on observe dix bandes distinctes (le Tableau III-2-13 ne tient pas compte des deux bandes intenses à 3677 cm^{-1} et 3666 cm^{-1} à cause du décalage vis à vis de la relation de Falk pour les grands nombres d'onde indiqué précédemment) dont trois ne sont pas identifiables par les données cristallographiques. Il s'agit de vibrations correspondant à des distances entre atomes d'oxygène de $2,77\text{Å}$, $2,85\text{Å}$ et $2,97\text{Å}$. On peut alors placer directement les atomes d'hydrogène H(9a) et H(9b), respectivement entre O(9w)---O(10c) et entre O(9w)---O(7w). Le site O(9w) est situé à $2,77\text{Å}$ et $2,97\text{Å}$ des sites O(10c) et O(7w) respectivement. On regarde dans un premier temps si ces sites tiennent lors de l'affinement, puis on fixe la distance O-H à $0,95\text{Å}$, ainsi que l'angle H-O-H à $104,5^\circ$. Lors de l'affinement, l'atome H(9b) se place dans une direction intermédiaire entre O(7w) et O(8c), correspondant à une liaison hydrogène bifurquée. On trouve pour la bande de vibration à 3462 cm^{-1} la distance r de $2,85\text{Å}$ correspondant à O(10w)---O(8w). Dans ce cas on ne peut pas savoir à quel atome d'oxygène il convient de fixer le site d'hydrogène. On débute l'affinement en le plaçant au centre de ces deux sites pour ensuite le fixer sur l'atome d'oxygène où il s'est dirigé ; en l'occurrence O(10w). On peut envisager 'graphiquement' la position du dernier atome d'hydrogène de H₂O(10). Les différentes possibilités sont alors testées en appliquant des contraintes sur la géométrie de la molécule d'eau. Les atomes d'hydrogène de la molécule H₂O(8) sont finalement dirigés vers les atomes d'oxygène permettant une liaison hydrogène sans qu'il n'y ait d'encombrement par les autres atomes d'hydrogène.

Tableau 999-2-13
Bandes de vibration des OH observées sur le spectre Raman relatif au monocarboaluminate désordonné

$V_{\text{observée}} (\text{cm}^{-1})$	$r_{\text{calculée}} (\text{Å})$	liaisons déjà connues	nouvelles liaisons
3614	3,02	O2-H2--O9w	
3585	2,97		O9w---O7w
3570	2,95	O2-H2--O9c	
3525	2,90	O4-H4--O9w	
3462	2,85		O10w---O8w
3445	2,83	O4-H4--O9c	
3391	2,80	O7w-H7b--O8c	
3330	2,77		O9w---O10c

Nous avons ainsi pu affiner la totalité de la structure de façon satisfaisante. L'ajout des six nouveaux sites d'hydrogène a légèrement modifié les positions obtenues lors du premier modèle. Le positionnement de ces derniers atomes de la structure a permis de diminuer très légèrement le facteur de convergence R1 de 4,68% à 4,62%. Le Tableau III-2-14 regroupe l'ensemble des coordonnées atomiques de la structure D-C₄A \bar{C} H₁₁. Les différentes liaisons hydrogène sont indiquées dans le Tableau III-2-15, et sont représentées sur la Figure III-2-20. On retrouve, comme pour O-C₄A \bar{C} H₁₁ des liaisons hydrogène fortes principalement dans l'interfeuillelet dirigées parallèlement aux couches, et des liaisons hydrogène faibles généralement perpendiculaires aux feuillet.

Tableau 999-2-14

Nouvelles données structurales du monocarboaluminate désordonné

Groupes	Atomes	x	y	z	U(éq.) ^(*) Å ² x 10 ³	Taux d'occup.
	Al(1)	0	0	0	18(1)	1
	Al(2)	0	½	½	18(1)	1
	Ca(1)	0,6696(1)	0,3294(1)	0,9629(1)	19(1)	1
	Ca(2)	0,6648(1)	0,8385(1)	0,5376(1)	21(1)	1
OH(1)	O(1)	0,0615(5)	0,3031(5)	0,9352(2)	19(1)	1
	H(1)	0,116(9)	0,308(9)	0,876(1)	23(-)	1
OH(2)	O(2)	0,2578(5)	0,9427(5)	0,9326(2)	19(1)	1
	H(2)	0,240(9)	0,906(9)	0,872(1)	22(-)	1
OH(3)	O(3)	0,7002(5)	0,7454(5)	0,9323(2)	20(1)	1
	H(3)	0,712(9)	0,796(9)	0,874(2)	24(-)	1
OH(4)	O(4)	0,2442(5)	0,8081(5)	0,5648(2)	22(1)	1
	H(4)	0,205(9)	0,82(1)	0,625(2)	27(-)	1
OH(5)	O(5)	0,0507(5)	0,2533(5)	0,5664(2)	22(1)	1
	H(5)	0,113(9)	0,292(9)	0,625(2)	27(-)	1
OH(6)	O(6)	0,6883(5)	0,4518(5)	0,5678(2)	22(1)	1
	H(6)	0,677(9)	0,382(9)	0,624(2)	26(-)	1
H ₂ O(7) eau liée	O(7w)	0,6992(6)	0,3210(6)	0,7944(3)	32(1)	1
	H(7a)	0,866(6)	0,463(6)	0,781(4)	38(-)	1
	H(7b)	0,681(9)	0,170(6)	0,765(3)	38(-)	1
H ₂ O(8) eau liée	O(8w)	0,704(2)	0,876(3)	0,707(1)	49(4)	½
	H(8a)	0,82(2)	0,79(2)	0,707(7)	59(-)	½
	H(8b)	0,77(2)	1,00(2)	0,756(5)	59(-)	½
H ₂ O(9) eau libre	O(9w)	0,069(1)	0,878(1)	0,7417(5)	32(2)	½
	H(9a)	0,96(2)	0,79(1)	0,790(4)	38(-)	½
	H(9b)	0,16(1)	0,063(5)	0,756(6)	38(-)	½
H ₂ O(10) eau libre	O(10w)	0,254(4)	0,367(3)	0,747(2)	45(5)	½
	H(10a)	0,37(2)	0,30(2)	0,758(8)	55(-)	½
	H(10b)	0,38(2)	0,55(1)	0,74(1)	55(-)	½
Carbonate	O(8c)	0,599(2)	0,843(2)	0,710(1)	30(2)	½
	O(9c)	0,176(1)	0,720(1)	0,749(5)	29(2)	½
	O(10c)	0,324(4)	0,432(2)	0,758(2)	36(4)	½
	C	0,364(1)	0,663(1)	0,7389(8)	28(2)	½

(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij}. $U(\text{éq.}) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$

Tableau 999-2-15
Liaisons hydrogènes relatives au monocarboaluminate désordonné (Å, °)

Liaisons hydrogène	D-H ^(*)	distance D-H	distance H...A	angle D-H...A	distance D...A	A ^(*)
Fortes	O(9w)-H(9b)	0,95(2)	1,57(5)	157(3)	2,47(2)	O(10w)#13
	O(7w)-H(7a)	0,92(2)	1,72(2)	175(3)	2,641(6)	O(9c)#9
	O(9w)-H(9a)	0,94(2)	2,5(1)	110(10)	2,67(1)	O(8c)#7
	O(9w)-H(9b)	0,95(2)	1,84(3)	165(4)	2,77(1)	O(10c)#13
	O(7w)-H(7b)	0,92(2)	1,86(2)	173(3)	2,78(2)	O(8c)#10
	O(10w)-H(10a)	0,96(2)	1,92(6)	155(3)	2,82(2)	O(7w)
	O(4)-H(4)	0,94(2)	1,94(3)	155(3)	2,824(8)	O(9c)
	O(7w)-H(7b)	0,92(2)	1,93(3)	171(3)	2,84(2)	O(8w)#10
Faibles	O(10w)-H(10b)	0,95(2)	1,94(6)	160(3)	2,85(2)	O(8w)
	O(4)-H(4)	0,94(2)	1,98(3)	165(3)	2,895(8)	O(9w)
	O(5)-H(5)	0,94(2)	2,00(3)	178(3)	2,94(3)	O(10w)
	O(1)-H(1)	0,93(2)	2,05(4)	161(3)	2,94(3)	O(10c)
	O(7w)-H(7a)	0,92(2)	2,17(3)	142(3)	2,955(7)	O(9w)#9
	O(2)-H(2)	0,94(2)	2,05(3)	164(3)	2,959(8)	O(9c)
	O(1)-H(1)	0,93(2)	2,04(4)	172(3)	2,96(3)	O(10w)
	O(2)-H(2)	0,94(2)	2,20(3)	154(3)	3,070(8)	O(9w)
Très faibles	O(8w)-H(8b)	0,95(2)	2,5(1)	119(3)	3,09(2)	O(10w)#12
	O(5)-H(5)	0,94(2)	2,30(3)	172(3)	3,23(2)	O(10c)
	O(8w)-H(8a)	0,97(2)	2,42(4)	174(3)	3,33(2)	O(9c)#9
	O(9w)-H(9a)	0,94(2)	2,49(4)	157(3)	3,373(7)	O(3)#7
	O(3)-H(3)	0,93(2)	2,58(3)	173(3)	3,51(2)	O(8w)
	O(3)-H(3)	0,93(2)	2,63(3)	164(3)	3,54(2)	O(8c)
	O(6)-H(6)	0,94(2)	2,63(2)	165(3)	3,541(5)	O(7w)

(*) D : atome d'oxygène donneur de la liaison hydrogène, H : atome d'hydrogène partagé dans la liaison hydrogène et A : atome d'oxygène accepteur de la liaison hydrogène.

Opérateurs de symétrie utilisés (atomes équivalents) : #7 x-1,y,z #9 x+1,y,z #10 x,y-1,z #12 x+1,y+1,z #13 x,y+1,z

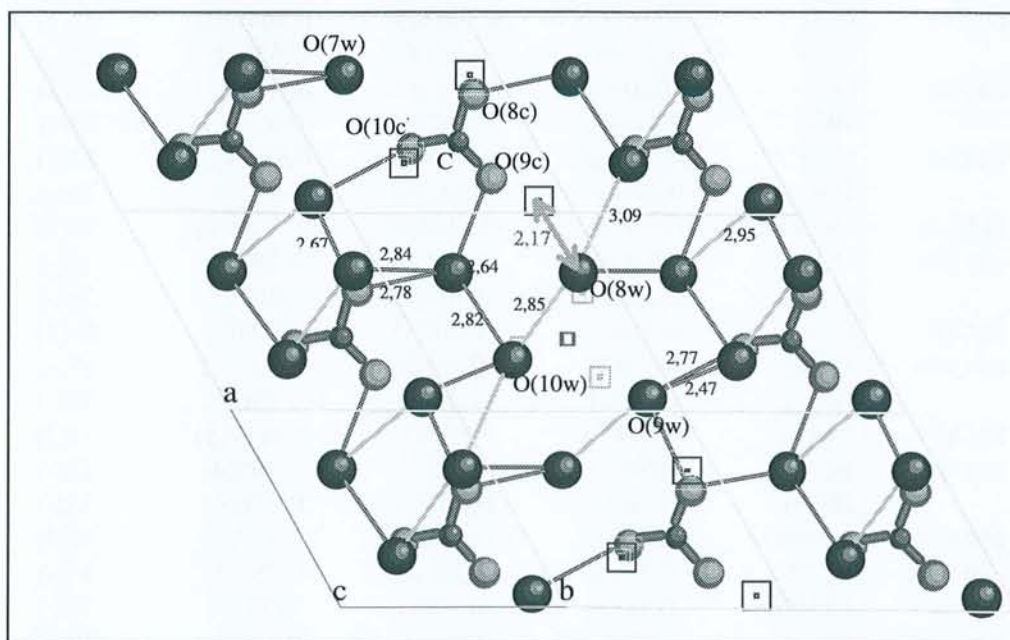


Figure 999-2-20. Réseau de liaisons hydrogène dans l'interfeuillet du monocarboaluminate désordonné. Représentation sur 9 mailles (3a et 3b), dont les 3 centrales sont ordonnées conformément à la surstructure dans la direction a (due à la distance O-O trop courte en vert). Les carrés correspondent aux sites inoccupés (taux d'occupation de 0,5). Pour les six autres mailles tous les sites sont représentés du fait du désordre dans la direction b.

VI / CONCLUSION

La synthèse par voie hydrothermale nous a permis d'obtenir des monocristaux de monocarboaluminate de très bonne qualité, utilisables pour une étude structurale par diffraction des rayons X.

Nous avons trouvé deux variétés possibles pour le composé $C_4A\bar{C}H_{11}$: une structure ordonnée et nommée O- $C_4A\bar{C}H_{11}$, une structure désordonnée nommée D- $C_4A\bar{C}H_{11}$. La description générale des structures est conforme à celle déjà établie pour les phases AFm ; structure lamellaire avec des feuillets principaux de formule $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ insérant des molécules d'eau et le groupement anionique. Le carbonate est directement lié à un cation Ca^{2+} du feuillet principal. Les deux variétés cristallisent dans le système triclinique, ont des mailles de volume identique et correspondent à une distorsion de la maille hexagonale de base. La distorsion est faible pour le composé désordonné, et importante pour le composé ordonné. Les différences observées entre les deux structures proviennent de la présence ou non du centre de symétrie. Le groupe spatial P1 de O- $C_4A\bar{C}H_{11}$ permet une mise en ordre totale de la structure. En revanche, le groupe spatial $P\bar{1}$ de D- $C_4A\bar{C}H_{11}$ induit inévitablement du désordre dans l'interfeuillet où les sites d'oxygène ont des taux d'occupation de 0,5 correspondant à une alternative entre trois molécules d'eau ou un groupement carbonate.

La microspectrométrie Raman, réalisée sur les mêmes monocristaux utilisés pour la résolution structurale, nous a apporté des données intéressantes qui nous ont permis non seulement de vérifier des données structurales (principalement au sujet des anions CO_3^{2-}), mais également de les compléter. Une étude sur les liaisons hydrogène de la variété D- $C_4A\bar{C}H_{11}$ a abouti à la localisation des atomes d'hydrogène désordonnés de l'interfeuillet.

CHAPITRE TROIS : ÉTUDE DE LA PHASE AFM SATURÉE EN NITRATE

LE BINITROALUMINATE

Ce composé, $C_4AN_2H_n$ en notation sténographique, de formule $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot NO_3^- \cdot xH_2O$, soit $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ a été nommé pour ces travaux 'binitroaluminate', conformément aux appellations communes vues précédemment pour le monosulfoaluminate, le monocarboaluminate et l'hémicarboaluminate.

Les quelques travaux réalisés sur ce composé indiquent invariablement une symétrie hexagonale. Contrairement à l'étude précédente sur le monocarboaluminate, les données bibliographiques relatives à la phase AFm saturée en nitrate sont peu précises quant à sa teneur en eau. En 1951, Feitknecht propose 10,6 molécules d'eau par motif (c'est à dire par mole d'alumine) avec un paramètre hexagonal $c = 8,6\text{Å}$ [FEI51]. Plus tard, Ahmed et ses collaborateurs trouvent 9 molécules d'eau pour ce composé séché par $CaCl_2$, avec une distance interfoliaire $d_0 = 8,66\text{Å}$ [AHM68]. Et enfin, en 1970, Kuzel indique un hydrate supérieur à plus de 10 molécules d'eau dont le paramètre c vaut $10,40\text{Å}$, et un hydrate à 9,5 molécules d'eau dans les conditions atmosphériques avec un paramètre $c = 8,623\text{Å}$ [KUZ70].

I / SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

Dans le chapitre précédant, nous avons vu que la voie hydrothermale s'est révélée être un mode de préparation adéquat pour synthétiser les cristaux d'une phase AFm saturée en une espèce anionique. Nous avons donc utilisé le même mode de préparation, dans les mêmes conditions, pour obtenir des monocristaux de la phase AFm saturée en nitrate.

1) Conditions expérimentales

Le mode de préparation de la capsule pour la synthèse hydrothermale est décrite dans le chapitre précédent. Le mélange des réactifs, chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et sel hydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est réalisé de manière stoechiométrique. Cette capsule a été maintenue 2 mois en autoclave à 120°C sous une pression isostatique de 2Kbar.

2) Contrôle des produits de synthèse

a : Diffraction des rayons X sur poudre

La poudre récupérée dans la capsule est échantillonnée en cinq parties suivant le gradient thermique entre la 'zone froide' et la 'zone chaude'. Les diffractogrammes réalisés sur les échantillons nous indiquent que la synthèse a quasiment été totale tout au long de la capsule. La Figure III-3-1 montre les diagrammes de rayons X correspondant aux deux extrémités uniquement. En ce qui concerne la zone froide de la capsule, où la cristallisation est favorable, on obtient un diffractogramme caractéristique d'une phase AFm. Les réactifs ne sont pas visibles. Quant à la zone chaude, où les réactifs avaient été placés, il en est quasiment de même ; on observe uniquement le pic le plus intense de la bayerite et quelques pics caractéristiques de l'hydrate cubique stable C_3AH_6 .

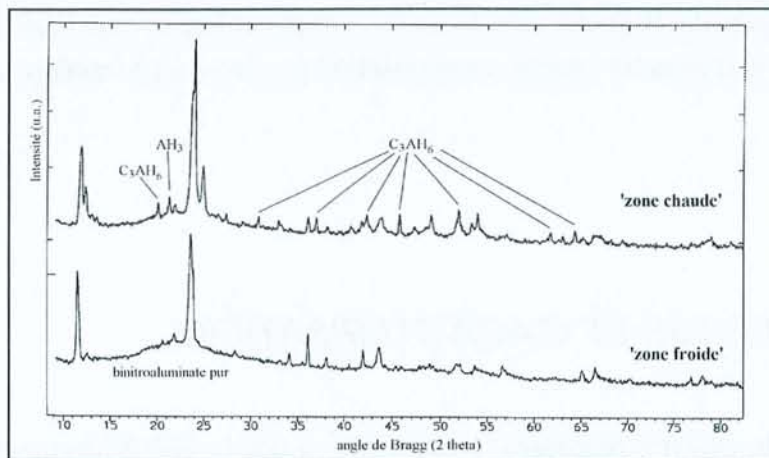


Figure III-3-1. Diagrammes de rayons X réalisés sur le produit de synthèse hydrothermale.

L'observation de l'échantillon à la loupe binoculaire permet de distinguer une augmentation de la taille des cristaux lorsque l'on passe de la zone chaude à la zone froide. La

longueur atteinte par les cristaux, en forme de plaquettes hexagonales, de la moitié froide de la capsule varie de 50 μm à plus de 300 μm .

La forme en plaquettes hexagonales et les diffractogrammes étant tout à fait caractéristiques des phases AFm, il ne nous a pas semblé utile de contrôler le rapport Ca/Al de ces cristaux au MEB. Le dosage des nitrates en revanche aurait été intéressant, mais difficile à réaliser par les techniques classiques d'analyse en dispersion d'énergie associées à la microscopie électronique. L'élément azote est encore trop léger pour être détecté et mesuré avec suffisamment de précision.

b : Dosage des nitrates au MET

La détermination de la teneur en nitrate de la phase que nous avons synthétisée a été réalisée par spectrométrie EELS couplée au MET. La préparation est identique à celle détaillée pour le monocarboaluminate. Ces cristaux sont également très instables sous le faisceau d'électrons, ce qui nous oblige à réaliser les spectres pour des durées de comptage très courtes. Nous réalisons 4 spectres successifs à 2,3 secondes d'intervalle.

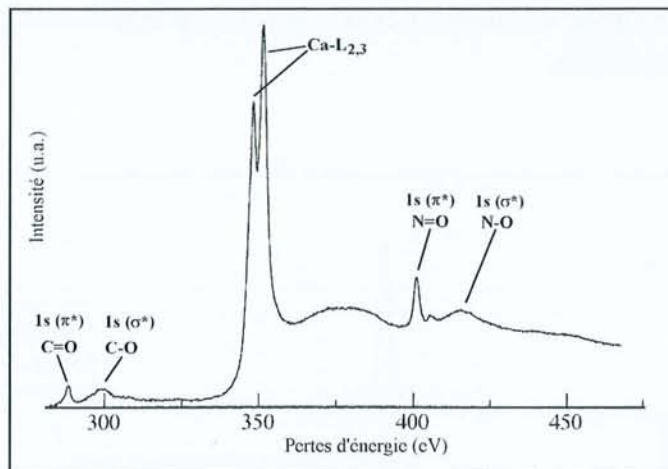


Figure III-3-2. Spectre EELS réalisé au MET sur un cristal de binitroaluminate.

Les cristaux d'AFm ont donc bien intercalé les nitrates que nous avons introduit lors de la synthèse. On observe la présence des pics caractéristiques du carbone (sous forme de carbonate) comme cela est montré en Figure III-3-2. Cela rejoint la remarque faite au chapitre précédent sur la carbonatation de surface des phases AFm. Le dosage obtenu à partir d'une dizaine de zones analysées de manière séquentielle donne un rapport atomique moyen Ca/N de 1,73. Il est inférieur à la valeur 2 attendue. Mais la grande dispersion des valeurs trouvées (selon les spectres, on a $1,32 < \text{Ca/N} < 1,96$), et le fait que ces phases sont trop instables sous le faisceau d'électrons, ne permettent pas de tirer des conclusions sur une éventuelle non stoechiométrie du binitroaluminate.

c : Spectrométrie Raman

Etant donné la présence de carbone, observée au MET, qui provient probablement d'une carbonatation de surface, il était important de le vérifier par spectrométrie Raman. Il faut s'assurer que lors de la synthèse il n'y a pas eu de pollution par le CO₂ atmosphérique ou par un réactif déjà carbonaté malgré les précautions prises, qui aurait pu entraîner la formation d'une solution solide entre le monocarboaluminate et le binitroaluminate. Une telle solution solide, qui ne fait pas l'objet de cette étude, n'a d'ailleurs jamais été signalée. Comme il a été vu dans le chapitre deux de cette troisième partie lors de l'étude du monocarboaluminate, la micro-spectrométrie Raman permet de contrôler la surface et le volume d'un monocristal de manière indépendante en jouant sur la focalisation de la lumière Laser. La poudre est aisément placée sous l'objectif du microscope, et le faisceau focalisé sur un monocristal. Les spectres Raman sont montrés sur la Figure III-3-3. Ils ne mettent pas en évidence la présence de carbonate, ni en surface ni en volume, ce qui est plutôt rassurant pour la qualité de l'échantillon de binitroaluminate mais semble contredire l'analyse par MET. En fait l'explication est très simple : la taille des cristaux analysés au MET est extrêmement réduite avec des épaisseurs inférieures au micron, alors que les cristaux analysés en Raman sont comparativement énormes avec des épaisseurs de plusieurs dizaines de microns. Dans le premier cas, le composé de surface (ici la calcite) est prépondérant contrairement au deuxième cas où il sera indétectable.

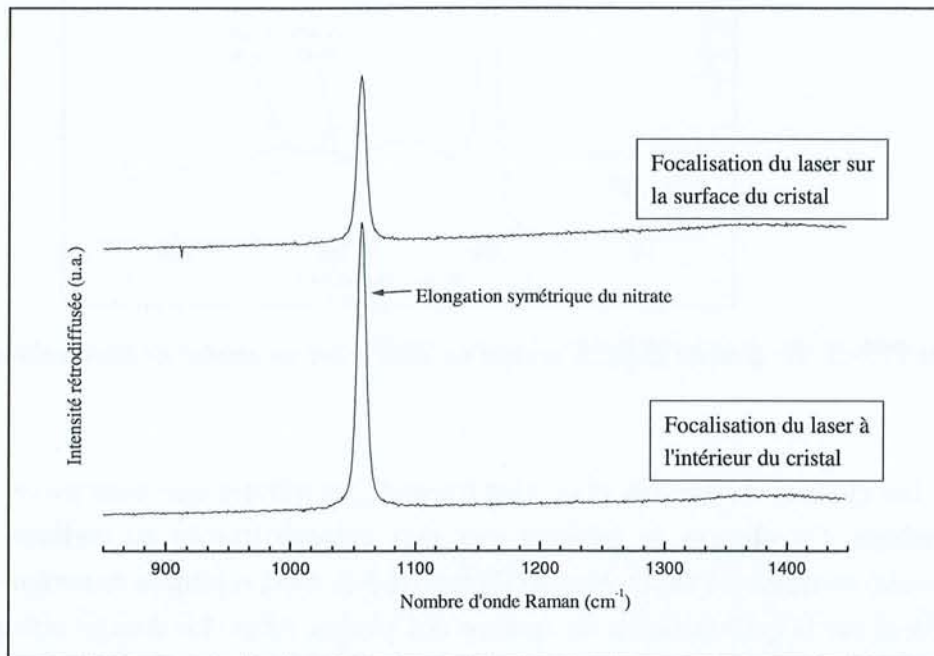


Figure III-3-3. Spectrométrie Raman sur les cristaux synthétisés en présence de nitrate, gamme spectrale relative aux bandes d'élongation du nitrate et du carbonate.

3) Composition chimique de la phase AFm saturée en nitrate

Les précédentes analyses ne permettent pas de mesurer avec certitude la teneur en NO_3^- . De plus, la détermination de la teneur en eau du composé est encore inconnue. Cette présente étude thermogravimétrique devrait permettre de lever ces incertitudes. La Figure III-3-4 montre les pertes de poids enregistrées de la température ambiante jusqu'à 950°C , superposées à la courbe dérivée de l'ATG. Indépendamment, la perte de poids du composé après calcination à 1300°C a aussi été mesurée. Le tableau III-3-1 donne l'interprétation de la courbe ATG en décomposant les différentes pertes depuis la température ambiante jusqu'à 950°C . Les pertes de poids théoriques sont calculées d'après la variation de la composition chimique entre deux températures, ici la température ambiante et une température finale mesurée expérimentalement sur la courbe ATG. Elles sont comparées aux valeurs mesurées et permettent donc de tester la validité de la composition chimique utilisée pour le calcul.

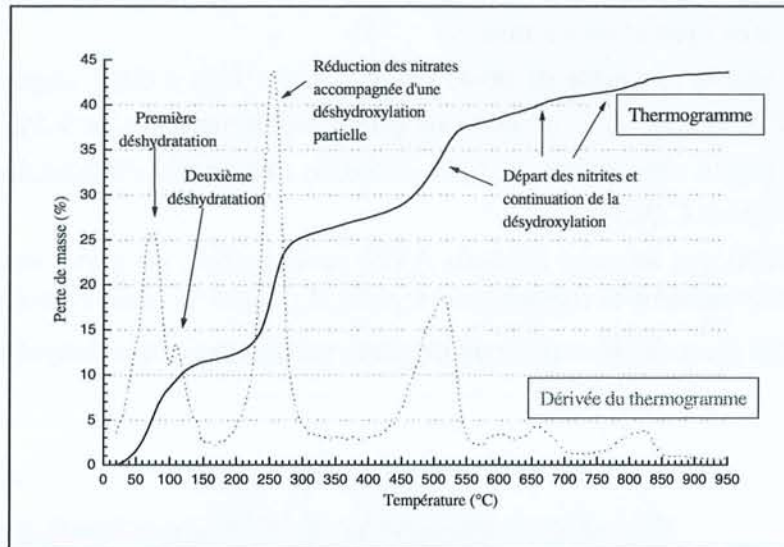


Figure 999-3-4. Thermogravimétrie et courbe dérivée réalisée sur le binitroaluminat.

Analyses des différentes pertes de poids ($T_a \equiv$ température ambiante) :

- de T_a à 1300°C** : cette perte de poids globale est de 46,1%. La perte de poids théorique correspondant à la réaction de décomposition suivante $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \uparrow + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3 \uparrow + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ est de 46,9% donc très proche de la valeur mesurée. Cela valide la formule $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$ du binitroaluminat à température ambiante.
- de T_a à 100°C** : la perte de poids de 8,8% correspond à l'évaporation de trois molécules d'eau. A 100°C le composé a donc pour formule $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7$. La température de décomposition indiquée par la courbe dérivée est de 80°C environ.
- de T_a jusqu'à 160°C** : la perte de poids est de 11,7%. Elle correspond au départ supplémentaire d'une molécule d'eau par unité formulaire. Cette perte de poids est mise en

évidence par la courbe ATG dérivée qui indique une température de décomposition de 110°C environ. Le composé obtenu est donc $C_4AN_2H_6$.

- de Ta à 310°C** : la température de décomposition indiquée par la courbe dérivée est de 250°C environ, la perte de poids bien nette sur la courbe ATG continue jusqu'à 310°C. Nous l'interprétons comme étant due à la réduction du nitrate en nitrite avec une condensation conjuguée d'ions hydroxyle (correspondant au départ de trois molécules d'eau), conformément aux résultats publiés par Ahmed et al. [AHM68] portant sur l'analyse chimique d'échantillons de cette phase AFm chauffés à 300°C puis trempés. Cette conversion se fait forcément avec évacuation d'oxygène gazeux selon l'équilibre : $NO_3^- \leftrightarrow NO_2^- + 1/2 O_2 \uparrow$ afin de conserver l'électroneutralité du solide. La réduction en NO_2^- s'accompagne alors d'une condensation de la moitié des ions hydroxyle. A 310°C la composition est donc $C_4AN_2H_3$. Elle est d'ailleurs confirmée par le bon accord entre les pertes expérimentales et théoriques respectivement de 25,6% et 25,7%.
- de Ta à 425°C** : la déshydroxylation se poursuit lentement de 310°C à 425°C. La perte de poids est de 28,1%. La condensation de deux ions hydroxyle a conduit à l'évaporation d'une molécule d'eau par unité formulaire.
- de Ta à 550°C** : la perte de poids est de 37,6%. Elle a donc augmenté significativement entre 425°C et 550°C. Cette perte de poids supplémentaire de 9,5% correspond au départ des ions nitrite sous forme de N_2O_3 (sous le flux inerte d'azote desséchée). A 550°C le composé s'écrit C_4AH_2 .

Il apparaît que tous ces résultats ATG, perte globale ou pertes détaillées en fonction de la température valident la formulation $C_4AN_2H_{10}$ pour le binitroaluminate. Le composé qui va faire l'objet d'une étude structurale est donc parfaitement stoechiométrique.

Tableau 999-3-1
Décomposition thermique du binitroaluminate decahydraté

Température (°C)	Perte de poids observée (%)	Composition	Perte de poids théorique (%)
ambiante	0,0	$Ca_2Al(OH)_6 \cdot NO_3 \cdot 2H_2O$ soit $C_4AN_2H_{10}$	0,0
100	8,6	$Ca_2Al(OH)_6 \cdot NO_3 \cdot 0,5H_2O$ soit $C_4AN_2H_7$	8,8
160	11,6	$Ca_2Al(OH)_6 \cdot NO_3$ soit $C_4AN_2H_6$	11,7
310	25,6	$Ca_2AlO_{1,5}(OH)_3 \cdot NO_2$ soit $C_4AN_2H_3$	25,7
425	28,1	$Ca_2AlO_2(OH)_2 \cdot NO_2$ soit $C_4AN_2H_2$	28,6
550	37,6	$Ca_2AlO_{2,5}(OH)_4$ soit C_4AH_2	37,8
1300	46,1	$Ca_2AlO_{3,5}$ soit C_4A	46,9

II / ETUDE STRUCTURALE DU BINITROALUMINATE A TEMPERATURE AMBIANTE

Les données bibliographiques les plus récentes au sujet de la symétrie du composé $C_4AN_2H_{10}$ sont celles de Kuzel en 1970 [KUZ70]. En considérant 9,5 molécules d'eau pour ce composé, l'auteur donnait une maille hexagonale de dimension $a = 5,743(1)\text{\AA}$ et $c = 8,623(3)\text{\AA}$, avec comme groupe spatial $P3$ ou $P\bar{3}$. Quelques années plus tôt, Ahmed indiquait également une distance interfoliaire de $8,66\text{\AA}$. Cette distance relativement importante comparée avec celle de l'équivalent carbonaté de $7,55\text{\AA}$ lui permettait de suggérer que les groupements NO_3^- sont placés perpendiculairement aux feuillets principaux et positionnés à l'intérieur des cavités interfoliaires avec un mouvement de rotation autour de l'axe $[0001]$, ou au moins trois positions statistiques, afin de satisfaire la symétrie trigonale de ces sites.

1) Détermination de la maille et collecte

Plusieurs cristaux sont préparés selon le processus décrit dans le chapitre précédent. Le cristal sélectionné pour l'étude de diffraction des rayons X se présente sous la forme d'une plaquette parfaitement hexagonale d'épaisseur $75\ \mu\text{m}$, de largeur $200\ \mu\text{m}$ et de longueur $320\ \mu\text{m}$. Le rayon de la sphère de volume équivalent à celui du cristal est de $98\ \mu\text{m}$.

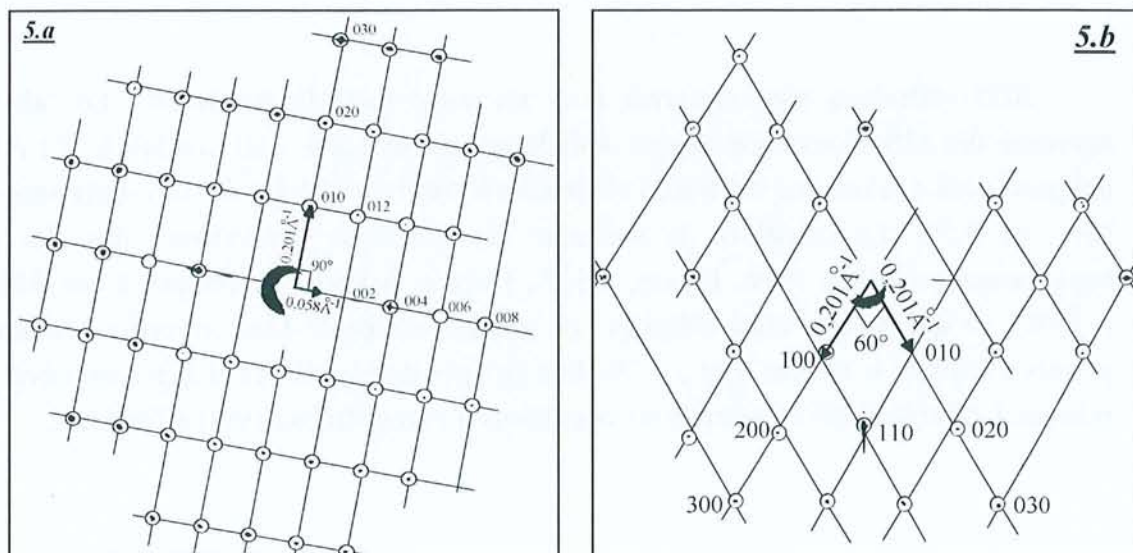


Figure 199-3-5. Clichés de précession sur un cristal de binitroaluminat

199-3-5.a : strate Ok_l ,

199-3-5.b : strate hk_0

Les clichés de précession réalisés à partir de ce cristal sont en accord avec le système hexagonal. Les strates d'ordre 0 (présentées en Figure III-3-5) effectuées avec le faisceau de rayons X parallèle aux feuillets (strate 0kl), ainsi que perpendiculairement aux feuillets (strate hk0) donnent les paramètres réciproques suivants : $\mathbf{a}^* = \mathbf{b}^* = 0,201\text{\AA}^{-1}$, $\mathbf{c}^* = 0,116\text{\AA}^{-1}$, $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ et $\gamma^* = 60^\circ$. Ce qui correspond, dans le réseau direct à la maille hexagonale $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5,745\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 8,621\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ identique à celle déterminée par Kuzel.

Le cristal est ensuite monté sur le diffractomètre automatique équipé d'une anticathode en molybdène. Les 25 réflexions mesurées pour l'orientation du cristal s'indexent dans une maille hexagonale identique à celle déterminée sur films mais avec un paramètre \mathbf{c} deux fois plus grand. Un affinement ultérieur par moindres carrés de 25 réflexions mesurées entre $16,5^\circ$ et 27° (angle θ) conduit aux paramètres hexagonaux suivants : $\mathbf{a} = 5,7445(8)\text{\AA}$ et $\mathbf{c} = 17,235(9)\text{\AA}$. Cette maille de volume de $492,5(4)\text{\AA}^3$, contient donc l'unité formulaire $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$.

Ce paramètre \mathbf{c} valant le double de l'épaisseur des feuillets n'est pas visible sur la strate 0kl effectuée en précession. Le groupe spatial de la maille induit donc la règle d'extinction $l = 2n+1$ pour 0kl. Cette figure de diffraction ne laisse alors plus que le choix entre les groupes d'espace suivants : $\text{P}3\text{c}1$ et $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ pour le système trigonal, $\text{P}6\text{cc}$, $\text{P}6_3\text{cm}$, $\text{P}\bar{6}\text{c}2$, $\text{P}6/\text{mcc}$ et $\text{P}6_3/\text{mcm}$ pour le système hexagonal (chacun de ces groupes possède la condition de réflexion $l = 2n$ sur $h\bar{h}0l$). Les deux groupes $\text{R}3\text{c}$ et $\text{R}\bar{3}\text{c}$ ne sont pas retenus car la condition d'extinction relative au mode de réseau R ($-h+k+l = 3n$ sur $hkil$) n'est observée ni sur les clichés, ni sur les données du diffractomètre automatique.

2025 réflexions sont mesurées pour un angle θ limite de 30° . Le calcul de la moyenne des réflexions équivalentes dans le groupe de Laue $\bar{3}m1$ conduit à 522 réflexions uniques (dont 416 ont une intensité I supérieure à $2\sigma(I)$) et à un facteur de consistance interne, Rint , de 3,5%. Le calcul de la moyenne des intensités équivalentes dans les groupes hexagonaux possibles, $\text{P}6\text{cc}$, $\text{P}6_3\text{cm}$, $\text{P}\bar{6}\text{c}2$, $\text{P}6/\text{mcc}$ et $\text{P}6_3/\text{mcm}$ conduit à des Rint élevés ($>15\%$), ce qui permet donc d'écarter ces groupes d'espace. Une correction d'absorption a permis d'abaisser le facteur Rint à 1,7%. Les groupes d'espace $\text{P}3\text{c}1$ et $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ sont évidemment retenus. Le Tableau III-3-2 résume les conditions d'enregistrement et d'affinement.

Tableau 999-3-2

Paramètres de la collecte et de l'affinement du binitroaluminat à température ambiante

Composé	Binitroaluminat à 25°C C ₄ AN ₂ H ₁₀
Formule empirique	N ₂ H ₂₀ Al ₂ Ca ₄ O ₂₂
Masse molaire	614,46 g.mol ⁻¹
Température	293(2) K
Longueur d'onde	0,71070 Å
Système cristallin	Trigonal
Groupe spatial	P $\bar{3}$ c1
Paramètres de maille	a = 5,7445(8) Å α = 90,00° b = 5,7445(8) Å β = 90,00° c = 17,235(5) Å γ = 120,00°
Volume	492,55(16) Å ³
Z / Densité calculée	1 / 2,072 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	1,296 mm ⁻¹
F(000)	316
Taille du cristal	0,320 X 0,200 x 0,075 mm ³
Rangée angulaire (θ) de la collecte	4,10° à 29,92°
Limites des indices de Miller	0 ≤ h ≤ 6, 0 ≤ k ≤ 6, 0 ≤ l ≤ 24
Nombres de réflexions collectées / Uniques	2025 / 522 [R(int) = 0,017]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	416 [I > 2σ(I)] / 14 / 66
Qualité de l'affinement sur F ²	1,198
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0279, wR2 = 0,0697
Facteur de confiance [totalité des données]	R1 = 0,0307, wR2 = 0,0706
Résidus	0,283 e.Å ⁻³ et -0,322 e.Å ⁻³

2) Affinement structural

La structure a été résolue en utilisant le programme SIR92 [ALT94]. Les essais ont été effectués pour les deux groupes d'espaces retenus P3c1 et P $\bar{3}$ c1. Les deux solutions proposées convergent dès les premiers cycles d'affinement vers un facteur de confiance de 11%. Elles sont équivalentes et incomplètes. Les positions atomiques du feuillet principal sont totalement identifiées contrairement à celle de l'interfeuillet où seule la position du site de l'eau liée à l'atome de calcium est identifiée. L'affinement de la structure partielle est poursuivi dans le groupe centrosymétrique P $\bar{3}$ c1 en utilisant le programme SHELX97[SHE97].

✦ **Affinement du feuillet principal** : les atomes d'aluminium sont fixés sur le centre d'inversion $\bar{3}$ (site 2b). L'affinement de la coordonnée z des atomes de calcium et de la molécule d'eau liée en site 4d (1/3, 2/3, z), des coordonnées x, y et z des atomes d'oxygène des

ions hydroxyle en position générale 12g, des facteurs de température anisotropes des atomes d'aluminium, de calcium, d'oxygène des ions hydroxyle et de la molécule d'eau liée, conduit à un facteur de confiance R1 de 7,9%.

✎ **Localisation des groupements de l'interfeuille** : à ce stade de l'affinement, les synthèses des différences de Fourier indiquent une densité électronique importante à l'aplomb des molécules d'eau liée aux atomes de calcium. Les groupements nitrate seraient alors fixés sur les atomes de calcium à peu près de la même façon que les groupements carbonate vus précédemment (un des atomes d'oxygène du nitrate occuperait la position de la molécule d'eau déjà affinée). On a alors 50% des atomes de calcium qui sont liés à une molécule d'eau $H_2O(1)$, et les 50% restants qui fixent un groupement nitrate.

Le modèle dans lequel le groupement plan NO_3^- est dans une orientation parallèle aux feuillets, l'atome d'azote en position 4d ($1/3, 2/3, z$) et les trois atomes d'oxygène en position générale 12g autour de l'atome d'azote a été testé mais sans résultat concluant. Ceci est de toute manière en accord avec l'écart interfoliaire important, qui montre au contraire que le groupement nitrate est plutôt placé perpendiculairement aux feuillets.

Dans un autre modèle le groupement nitrate est donc placé perpendiculairement aux feuillets principaux de la structure. Une des liaisons N-O du groupement nitrate est dirigée suivant l'axe 3 passant par $[1/3 \ 2/3 \ 0]$ et les deux atomes d'oxygène restants sont placés en position générale occupée partiellement pour satisfaire la stoechiométrie. L'affinement de ce modèle conduit à un facteur R1 à peine meilleur.

Des contraintes sont ensuite appliquées pour satisfaire la géométrie de l'anion NO_3^- : les distances N-O sont fixées à $1,22(1)\text{Å}$, les angles O-N-O à 120° et les atomes d'azote et d'oxygène sont contraints à rester dans le même plan. L'affinement est stable mais avec des facteurs de température isotropes très élevés pour les atomes du groupement nitrate. A ce stade de l'affinement, qui montre de manière évidente le désordre dans l'interfeuille, des cartes de différences de densité électronique permettent d'identifier le site de l'eau libre $H_2O(2)$ en position 2a ($0,0,1/4$), donc à l'aplomb des atomes d'aluminium. L'introduction de la position de cette molécule (sans les atomes d'hydrogène trop légers) dans le modèle permet d'obtenir un facteur R1 de 7,3% mais aussi de diminuer les facteurs de température des atomes du groupement nitrate de façon sensible.

Les positions des atomes d'hydrogène des ions hydroxyle du feuillet principal sont alors identifiées par synthèse des différences de Fourier. Elles sont ensuite affinées en fixant la distance O-H à $0,95(1)\text{Å}$ et le facteur d'agitation thermique à 120% de celui de l'atome d'oxygène correspondant. Le facteur R1 est alors de 7,1% et le modèle correspond bien, hormis la stoechiométrie en hydrogène, à la composition chimique attendue $C_4A\bar{N}_2H_{10}$. La suite de l'affinement consiste donc à modéliser le désordre mis en évidence précédemment.

✎ **Modélisation du désordre dans l'interfeuille** : la molécule d'eau libre $H_2O(2)$ et le groupement NO_3^- sont déplacés de leurs positions 'idéales'. Cela revient donc à déplacer l'atome d'oxygène de la molécule d'eau libre de la position 2a ($0, 0, 1/4$) totalement occupée

vers une position générale 12g occupée à 1/6. De même, l'atome d'azote et l'atome d'oxygène situés sur l'axe 3 sont déplacés de leur position idéale 4d (1/3, 2/3, z) occupée à moitié vers une position générale 12g occupée à 1/6. Les deux autres atomes d'oxygène du groupement nitrate restent de toute manière en position générale également occupée à 1/6.

L'affinement de 66 paramètres à l'aide de 14 contraintes pour 416 réflexions ayant $F_o > 4\sigma(F_o)$ a permis de descendre le facteur de confiance R1 à 2,79% (3,07% sur la totalité des 455 réflexions uniques). Cette amélioration significative appuie donc ce modèle désordonné de la partie interfoliaire de la structure du binitroaluminat. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ne sont pas localisés (la molécule d'eau libre et la molécule d'eau liée se trouvent dans un environnement désordonné). Lors de l'affinement final, les contraintes sur les distances N-O ont été supprimées.

Un affinement de la structure dans le groupe spatial non centrosymétrique P3c1 n'a pas permis de mettre en évidence un désordre moins important. Les Tableaux III-3-3 et III-3-4 regroupent les données structurales du binitroaluminat. Le site O(w1) correspond à l'eau liée, occupé une fois sur deux, O(w2) à celui de l'eau libre, occupé à 1/6, les sites O(n1), On(2) et On(3) aux sites des atomes d'oxygène du groupement nitrate, occupés à 1/6.

Tableau III-3-3

Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes équivalents du binitroaluminat

Groupes	Atomes Sites	x	y	z	U(éq.) ^(*) Å ² x 10 ³	Taux d'occup.	N ^{bre} d'at. par maille
	Al 2b	0	0	0	13(1)	1	2
	Ca 4d	1/3	2/3	0,03350(3)	17(1)	1	4
OH	O 12g	0,7501(2)	0,6931(2)	0,0581(1)	17(1)	1	12
	H 12g	0,799(5)	0,673(4)	0,1054(9)	20(-)	1	12
H ₂ O(1) eau liée	O(w1) 4d	1/3	2/3	0,178(1)	53(4)	1/2	2
Nitrate	O(n1) 12g	0,27(1)	0,61(1)	0,175(1)	78(8)	1/6	2
	O(n2) 12g	0,376(7)	0,683(8)	0,2957(5)	91(9)	1/6	2
	O(n3) 12g	0,626(5)	0,964(4)	0,2104(9)	130(11)	1/6	2
	N 12g	0,422(4)	0,752(5)	0,2267(6)	55(4)	1/6	2
H ₂ O(2) eau libre	O(w2) 12g	1,0610(7)	0,9060(6)	0,264(1)	122(10)	1/6	2

(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij}. $U(\text{éq.}) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Tableau III-3-4

Déplacements thermiques anisotropes (10^3 \AA^2) du binitroaluminat à température ambiante

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	9(1)	9(1)	22(1)	0	0	4(1)
Ca	11(1)	11(1)	28(1)	0	0	6(1)
O	13(1)	13(1)	23(1)	2(1)	0(1)	5(1)
O(w1)	68(5)	68(5)	22(7)	0	0	34(3)
O(n1)	73(19)	90(22)	35(9)	-29(20)	-5(20)	13(10)
O(n2)	107(18)	139(18)	26(3)	15(13)	-26(10)	61(13)
O(n3)	148(20)	91(14)	65(10)	-21(9)	33(11)	-5(12)
N	56(13)	67(15)	33(5)	-11(7)	-2(6)	23(6)
O(w2)	119(27)	149(32)	53(15)	-19(12)	1(12)	34(19)

Le facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12)]$

3) Description de la structure

La structure de la phase AFm $C_4\bar{A}\bar{N}_2H_{10}$ se rapproche des deux structures de l'équivalent carbonaté $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$. En effet dans ces structures, les groupements anioniques plans, NO_3^- et CO_3^{2-} sont directement liés aux feuillets rigides $[Ca_2Al(OH)_6]^{2+}$. Elle se rapproche encore plus de la phase désordonnée D- $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ par le désordre localisé dans l'interfeuille. Des distances interatomiques de la structure de $C_4\bar{A}\bar{N}_2H_{10}$ ont été sélectionnées et reportées dans le tableau III-3-5.

a : Description du feuillet principal

La constitution des feuillets principaux est celle classique des phases AFm déjà abondamment discutée. Compte tenu de la symétrie élevée, les octaèdres entourant les cations Al^{3+} sont réguliers avec des distances Al-O de $1,908(1)\text{\AA}$. Les distances Ca-O apparaissent plus complexes à cause du désordre relatif à la molécule d'eau liée et du groupement nitrate. Les atomes de calcium se rapprochent de façon aléatoire d'une molécule d'eau O(w1) et du groupement nitrate par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène fixé sur le site O(n1) proche de l'axe 3. La modélisation du désordre a permis de retrouver les distances Ca-O classiques situées ici entre $2,36\text{\AA}$ et $2,49\text{\AA}$. La coordination des atomes de calcium est toujours de sept. La septième coordination est donc assurée soit par la molécule d'eau O(w1), soit par l'atome d'oxygène O(n1) du groupement nitrate. Comme ce site O(n1) n'est pas sur l'axe 3 contrairement à la molécule d'eau liée $H_2O(1)$, mais en position générale désordonnée, il lui correspond par les opérations de symétrie #4 et #7 indiquées dans le tableau les deux positions O(n1)#4 et O(n1)#7 qui se trouvent à $0,35\text{\AA}$ de O(w1) mais aussi à proximité du cation Ca^{2+} .

La Figure III-3-6 représente l'environnement de l'atome d'aluminium et les deux environnements possibles pour les atomes de calcium.

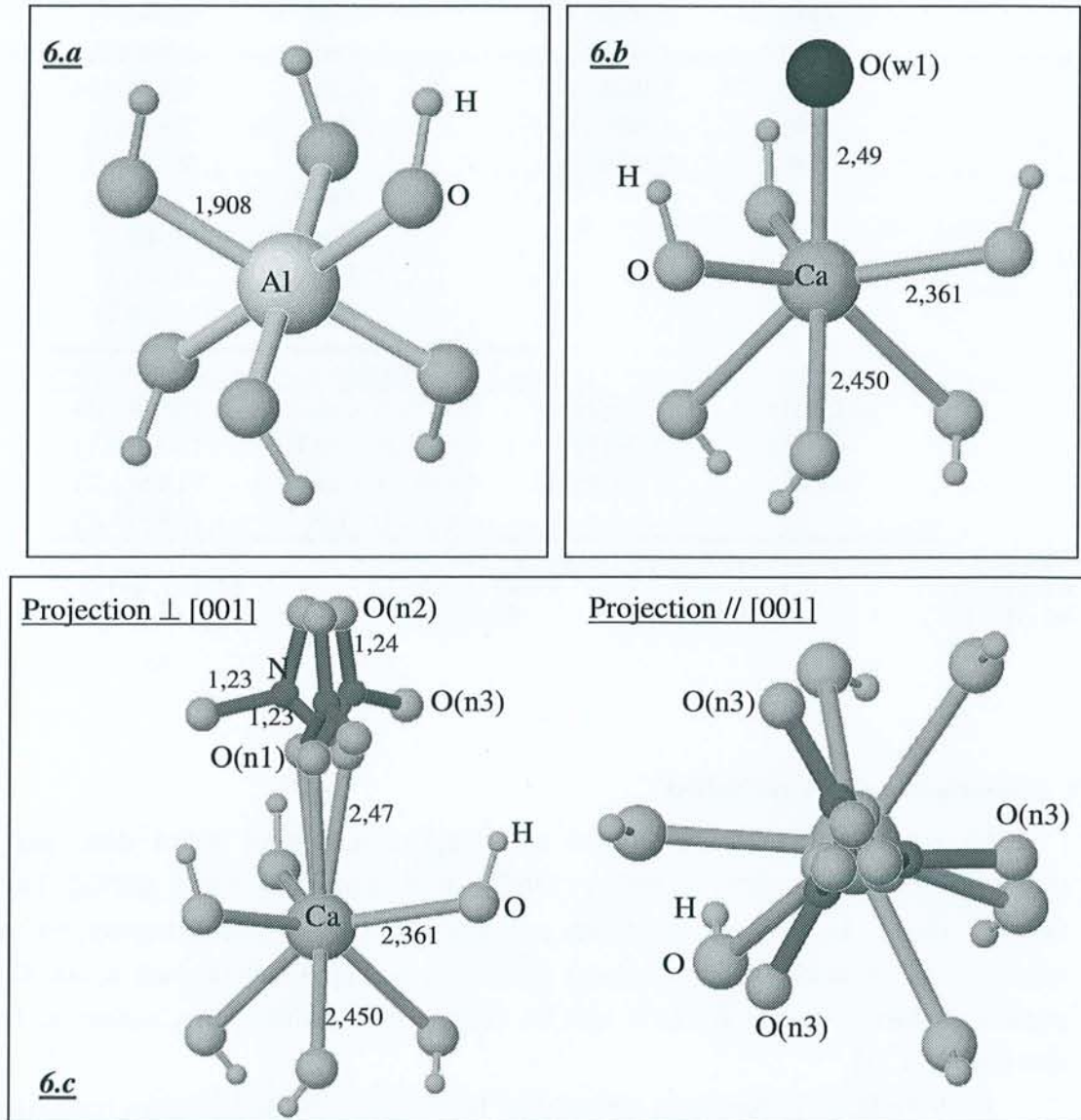


Figure 999-3-6. Représentation des environnements des cations du feuillet principal. Les distances entre atomes sont indiquées en Å

999-3-6.a : environnement de Al^{3+} ,

999-3-6.b : environnement de Ca^{2+} liant une molécule d'eau,

999-3-6.c : environnement de Ca^{2+} liant un anion NO_3^- (les trois positions statistiques sont représentées) sous deux vues différentes.

Tableau III-3-5

Distances interatomiques Ca-O, Al-O et géométrie de NO_3^- du binitroaluminat

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Al-O#1	1,908(1)	Ca-O	2,361(1)
-O#2	1,908(1)	-O#4	2,361(1)
-O#3	1,908(1)	-O#7	2,361(1)
-O#4	1,908(1)	-O#5	2,450(1)
-O#5	1,908(1)	-O#8	2,450(1)
-O#6	1,908(1)	-O#9	2,450(1)
		-O(n1)	2,47(3)
		-O(n1)#4	2,47(3)
		-O(n1)#7	2,47(3)
		-O(w1)	2,49(2)
		Atomes	Angles (°)
N-O(n1)	1,23(2)	O(n1)-N-O(n2)	121,0(1,3)
-O(n2)	1,24(1)	O(n1)-N-O(n3)	120,2(1,1)
-O(n3)	1,23(1)	O(n2)-N-O(n3)	118,8(1,2)
		Ca-O(n1)-N	128,4(1,2)
Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents :			
#2 -y+1,x-y,z	#3 x-y,x-1,-z	#4 -x+y,-x+1,z	#1 y-1,-x+y,-z
#6 x-1,y-1,z	#7 -y+1,x-y+1,z	#8 x-y,x,-z	#5 -x+1,-y+1,-z
			#9 y,-x+y+1,-z

b : Description de l'interfeuillelet

La partie interfoliaire comprend un groupement nitrate, défini donc par les sites cristallographiques N, O(n1), O(n2) et O(n3), deux molécules d'eau définies par les sites O(w1) et O(w2). De toutes ces positions, seul le site O(w1), vu précédemment, est en position spéciale. Les molécules d'eau libre sont distribuées de façon aléatoire sur le site O(w2). Les positions générées par la symétrie sont au nombre de six distribuées autour de la position spéciale (0, 0, ¼).

Le désordre du groupement nitrate, dont la géométrie est parfaitement respectée, est dû à trois orientations statistiques autour de l'axe 3. Les atomes O(n1) et O(n2) sont relativement proches de l'axe 3. L'atome d'oxygène sur le site O(n1) réalise la connexion du groupement nitrate avec les atomes de calcium. Les distances N-O, qui n'ont pas été fixées lors de l'affinement, sont tout à fait correctes ; leurs valeurs moyennes $d_{\text{N-O}}$ est de 1,23(1)Å. Les Figures III-3-6c et III-3-7 représentent les trois orientations statistiques pour les groupements nitrate à l'aplomb d'un atome de calcium.

La molécule d'eau libre O(w2) est logiquement écartée de sa position idéale (0, 0, ¼) pour l'éloigner de l'atome d'oxygène O(n3) qui se retrouverait à la distance trop courte de 2,16Å de cette molécule. Celle-ci occupe alors de façon aléatoire les six positions, générées par la symétrie, disposées autour de l'axe 3. Les positions statistiques des sites O(w2) et O(n3) sont donc étroitement liées afin de satisfaire à une distance O-O convenable.

L'anion plan NO_3^{2-} est perpendiculaire aux feuillets ; ce qui constitue une différence importante avec la structure de la phase carbonatée équivalente.

Les facteurs d'agitation thermique correspondant aux atomes de la partie interfoliaire restent élevés malgré la modélisation de ce désordre. Cela semble indiquer que le nitrate et la molécule d'eau $\text{O}(w2)$ n'occupent pas exactement les positions générées par la symétrie, mais que ces deux molécules sont très libres et animées d'un mouvement de rotation autour de l'axe d'ordre 3. Cette hypothèse avait été émise par Ahmed et al., mais sans faits expérimentaux indubitables pour le prouver [AHM68]. Ce type de désordre qui consiste en une rotation libre du groupement nitrate autour d'un axe 3, n'existe pas dans la structure du monocarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$, mais se rapproche de celui du groupement sulfate dans la structure du monosulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{S}}\text{H}_{12}$ décrite par Allmann [ALL77]. Dans cette dernière, les groupements anioniques tétraédriques SO_4^{2-} , ont deux orientations possibles.

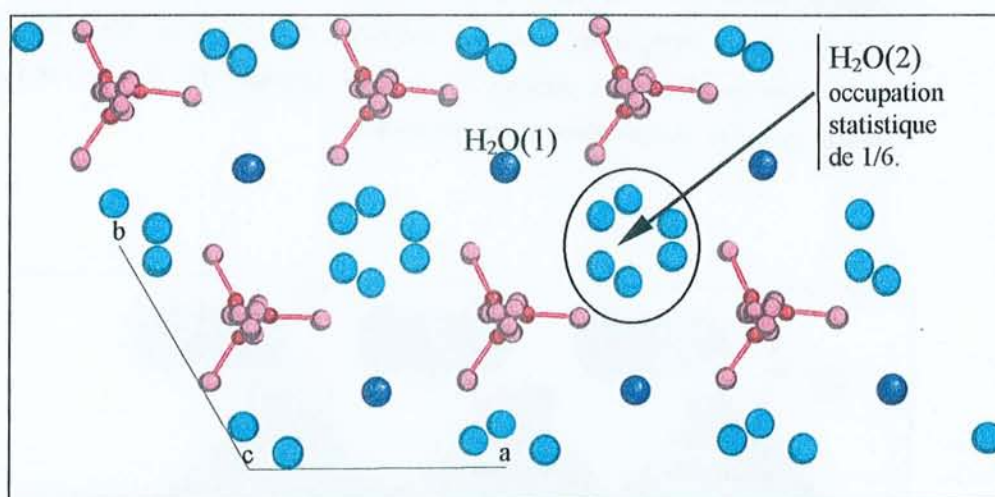


Figure III-3-7. Représentation des positions statistiques de l'interfeuille. Les molécules d'eau liée (bleu foncé) et les groupements nitrate (rouge) que l'on trouve à la même place dans la structure, sont ordonnés dans chaque maille. Les six sites possibles pour la molécule d'eau libre (bleu clair) sont indiqués.

Vues les trois orientations possibles pour NO_3^- , les six positions possibles pour la molécule d'eau libre et la présence d'un groupement nitrate ou d'une molécule d'eau à l'aplomb de chaque atome de calcium, la représentation est difficile.

Il est préférable de représenter la structure de manière ordonnée sur plusieurs mailles élémentaires même si cette représentation ne correspond pas à la réalité. La Figure III-3-8 montre cette représentation ordonnée selon une projection parallèle à l'axe 3. Les molécules d'eau liée et les groupements nitrate sont alternativement placés et les trois orientations possibles de NO_3^- sont différenciées. Les molécules d'eau libre sont laissées en position spéciale $(0, 0, \frac{1}{4})$ pour plus de clarté. La Figure III-3-9 montre dans une orientation perpendiculaire à la précédente, la partie interfoliaire de part et d'autre d'un feuillet principal.

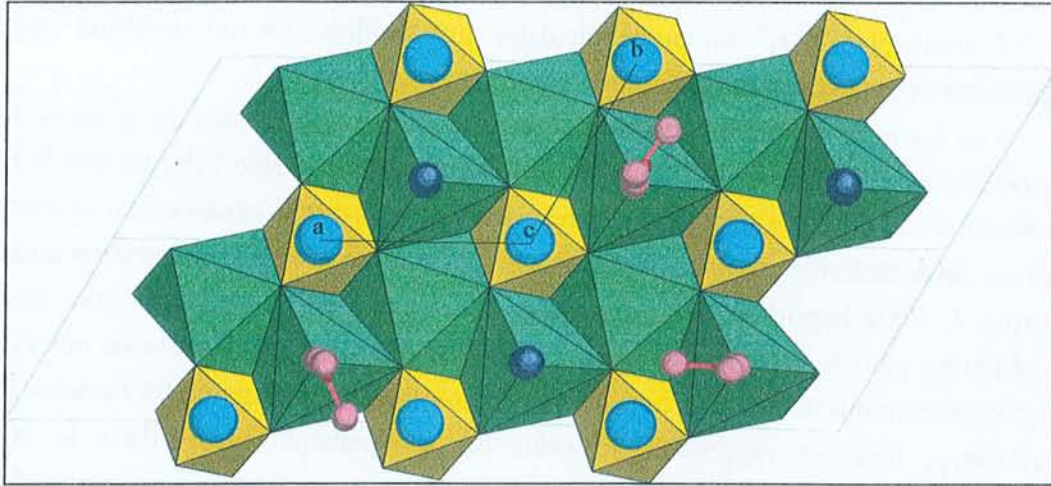


Figure 199-3-8. Projection sur (001) montrant les 3 orientations possibles de NO_3^- lié à un atome de calcium. À l'arrière plan un feuillet principal avec les polyèdres de coordination de Al^{3+} en jaune et les polyèdres de coordination de Ca^{2+} en vert. Au premier plan l'interfeuillet avec les molécules d'eau liée en bleu foncé, les molécules d'eau libre en bleu clair placées en position spéciale $(0, 0, \frac{1}{4})$ et les groupements nitrate en rouge sont totalement mis en ordre.

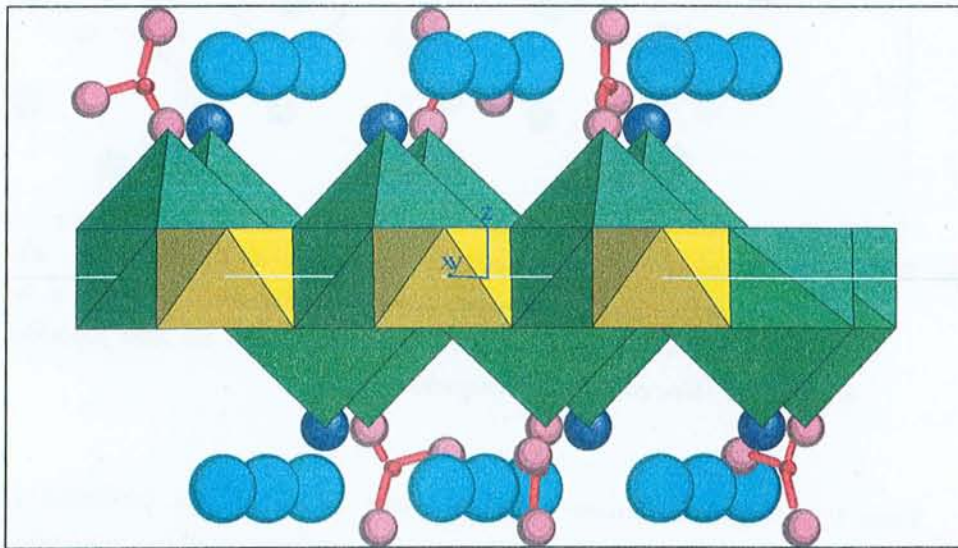


Figure 199-3-9. Représentation de deux interfeuillets de part et d'autre d'un feuillet principal. Projection selon $[-140]$. Mise en ordre totale, identique à la Figure 199-3-8, de la structure du binitroaluminate.

La Figure III-3-10 montre l'empilement successif des deux types de feuillet. Sur cette figure la partie interfoliaire a été ordonnée de la même façon que pour les figures précédentes.

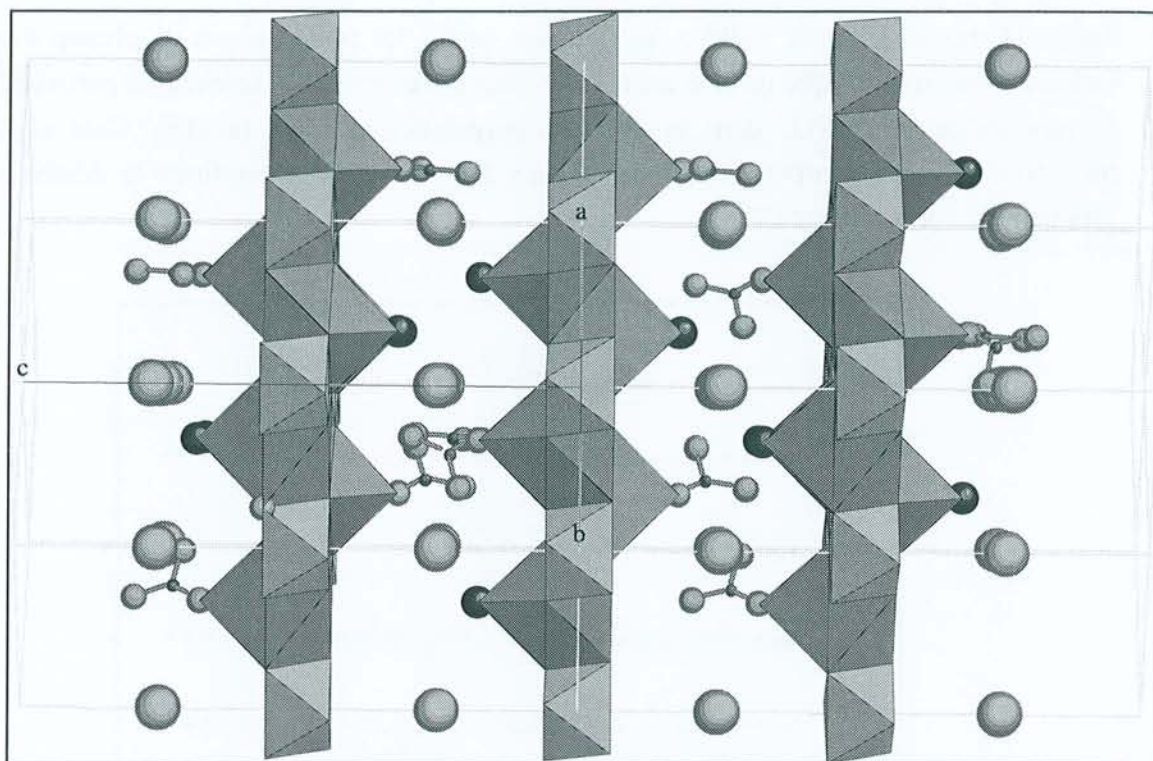


Figure 999-3-10. Représentation de l'empilement des feuillets du binitroaluminate. Projection en perspective selon $[110]$. La mise en ordre et les couleurs utilisées sont identiques à la Figure 999-3-9.

4) Complément structural apporté par la microspectrométrie Raman

a : Orientation du nitrate par rapport aux feuillets principaux

Le même type de raisonnement que nous avons tenu pour le groupement carbonate au chapitre deux, peut être évidemment tenu pour le nitrate qui possède la même symétrie locale D_{3h} . Cette fois, quand le champ électrique du faisceau Laser est orienté parallèlement aux plans des feuillets, avec une propagation du faisceau incident parallèle aux feuillets (configuration expérimentale n°2 de la Figure III-2-16 du chapitre précédent, page 171), les modes de vibration E' ne donnent quasiment pas de signal diffusé. En revanche, si le champ électrique est tourné de 90° , donc perpendiculairement aux feuillets (cas n°1 de la Figure III-2-16), le signal à 715 cm^{-1} apparaît nettement comme le montre la Figure III-3-11. Ceci permet de conclure, en accord avec les données structurales, que le plan des groupements nitrate est perpendiculaire aux feuillets. Lorsque la propagation du faisceau incident se fait perpendiculairement aux feuillets (cas n°3 et 4 de la figure III-2-16), les bandes de vibration

dues aux modes E' sont visibles quelles que soient les polarisations du champ électrique. Cette observation indique qu'il n'est pas possible d'observer une orientation particulière pour l'ensemble des ions NO_3^- dans la direction perpendiculaire aux feuillets. Cela indique une rotation des nitrates autour de la normale aux feuillets et donc confirme le désordre de ces groupements observé par DRX.

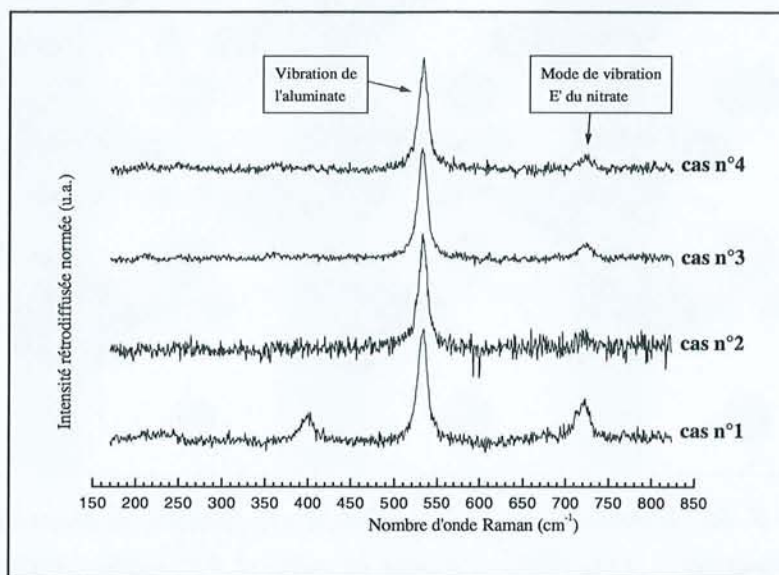


Figure 999-3-11. Région spectrale relative au mode de vibration E' , déformation angulaire dans le plan, du groupement nitrate sous différentes configurations expérimentales (définies par la Figure 999-2-16, page 171).

b : Levée de dégénérescence des modes E' du nitrate

Contrairement à ce que l'on observait avec CO_3^{2-} , pour lequel les modes E' subissaient nettement une levée de dégénérescence visible par deux bandes de vibration, les modes E' ne sont pas éclatés en deux composantes. Par conséquent, on peut dire que le nitrate a quasiment conservé sa symétrie locale D_{3h} . On peut cependant observer que la composante à 715 cm^{-1} peut suivant les différentes configurations expérimentales être appréhendée comme la somme de deux bandes ; l'une à 720 cm^{-1} et l'autre à environ 705 cm^{-1} . Il est donc ici difficile de conclure, sur ces données, à la possibilité d'une liaison privilégiée des atomes d'oxygène du nitrate et des cations du feuillet. Deux possibilités peuvent être envisagées : (1) les trois atomes d'oxygène de NO_3^- subissent des interactions de forces équivalentes, (2) en moyenne sur le temps il n'y a pas d'orientation et donc d'interaction définie pour NO_3^- . Au regard du mode E' à environ 1350 cm^{-1} , très peu intense en Raman, qui semble dédoublé, on peut conclure à une symétrie locale de type C_{2v} , mais avec des interactions, nitrate...accepteurs de forces, équivalentes pour les trois atomes d'oxygène. La rotation libre du groupement nitrate pourrait expliquer cette symétrie locale C_{3v} beaucoup plus marquée que dans le cas du carbonate.

c : Étude des liaisons hydrogène

L'étude des vibrations des OH⁻, liées aux liaisons hydrogène, de ce composé peut à nouveau nous apporter des informations sur la partie interfoliaire de cette structure. Lors de l'affinement structural, nous plaçons les groupements nitrate et les molécules d'eau libre statistiquement autour des axes ternaires. Bien que l'on arrive ainsi à un parfait affinement des données, il semble d'après les valeurs d'agitation thermique énormes des atomes correspondants, que ces molécules soient plutôt en mouvement de rotation autour de ces axes. Ces deux possibilités, occupation statistique de sites définis ou libre rotation, doivent induire des liaisons hydrogène différentes. Dans le cas de sites cristallographiques précis avec une occupation statistique, il devrait y avoir des liaisons hydrogène précises entre des atomes d'oxygène localisés. Cela se traduirait alors en spectrométrie Raman par une succession, dans la gamme spectrale allant de 3450 cm⁻¹ à 3850 cm⁻¹, de bandes de vibration discrètes (comme on l'a vu pour la structure D-C₄A \bar{C} H₁₁). En revanche, si NO₃⁻ et H₂O(2) sont animés d'un mouvement de rotation libre, il ne peut plus y avoir de liaisons hydrogène bien définies. Les distances entre atomes d'oxygène de l'interfeuillet sont constamment modifiées, et dans ce cas le spectre Raman devrait présenter une bande de vibration des OH⁻ large correspondant à une distribution de liaisons hydrogène. Des spectres Raman ont alors été réalisés sous différentes orientations du monocristal étudié par diffraction des rayons X. Selon l'orientation du cristal vis à vis du faisceau Laser polarisé, et selon la polarisation du signal récupéré, il est possible d'éteindre ou d'allumer les vibrations des hydroxyles. Cela indique que les liaisons hydrogène ont une direction bien définie. Il n'est pas possible par diffusion Raman de préciser cette orientation des liaisons hydrogène (des mesures d'absorption infrarouge, sensibles au moment dipolaire des groupements hydroxyle, permettraient de définir leurs directions). Sur le spectre présenté en Figure III-3-12, il apparaît une distribution de bande de vibration et non des bandes discrètes de vibration. On observe une bande large allant de 3600 cm⁻¹ à 3700 cm⁻¹, avec un maximum situé vers 3664 cm⁻¹ et un maximum secondaire vers 3635 cm⁻¹. Cette analyse par spectrométrie Raman confirme le mouvement de rotation des molécules de l'interfeuillet ; ce qui permet d'expliquer les facteurs d'agitation thermique élevés pour ces atomes.

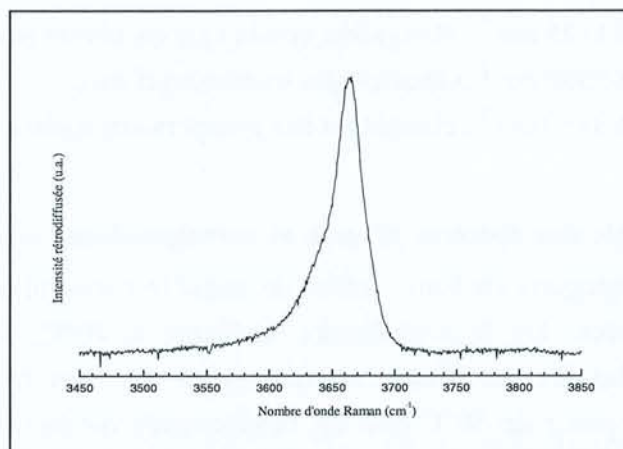


Figure III-3-12. Spectre Raman sur monocristal de binitroaluminat (vibration des hydroxyles)

III / INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE BINITROALUMINATE

Kuzel indique pour le binitroaluminate une déshydratation directe de l'hydrate stable à température ambiante en $C_4AN_2H_6$ vers $70^\circ C$, qu'il nomme $\beta-C_4AN_2H_6$ [KUZ70]. Cela sous-entend que l'on passe directement de l'aluminate calcique hydraté saturé en nitrate en son homologue déshydraté $Ca_2Al(OH)_6.NO_3$. Or, nous avons vu lors de l'analyse thermogravimétrique qu'il existait avant $100^\circ C$ un composé intermédiaire de formule $C_4AN_2H_7$ (voir le paragraphe I/3. de ce chapitre), contenant $\frac{1}{4}$ des molécules d'eau initiales. Une étude structurale a donc été envisagée afin de confirmer l'existence de cet hydrate intermédiaire.

1) Suivi Raman de la montée en température du binitroaluminate

Le spectromètre Raman peut être équipé d'une platine chauffante à l'intérieur de laquelle il est facile d'introduire un monocristal. Avec ce dispositif, le faisceau laser est forcément dirigé perpendiculairement aux faces principales de la plaquette, donc le champ E ne peut être qu'orienté parallèlement aux feuillet principaux. Afin de ne pas endommager l'objectif du microscope par la chaleur dégagée lors du chauffage, un vide de 0,05 mbar à l'intérieur de la platine est fait de façon à diminuer la conduction thermique. Il faut alors signaler que les températures d'enregistrement des spectres sous vide ne sont alors pas directement comparables avec celles que l'on aurait à la pression atmosphérique. Quatre gammes spectrales ont été étudiées et les résultats sont montrés sur la Figure III-3-13 :

- ✎ de 300 cm^{-1} à 800 cm^{-1} ; vibration de l'aluminate et déformation angulaire dans le plan du nitrate (mode E'),
- ✎ de 1000 cm^{-1} à 1125 cm^{-1} ; élongation symétrique du nitrate (mode A_1'),
- ✎ de 3100 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} ; vibration des molécules d'eau,
- ✎ de 3550 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} ; élongation des groupements hydroxyle.

a : Analyse globale des spectres Raman et correspondance avec les résultats ATG

Plusieurs changements sont visibles de manière concomitante dans les quatre gammes spectrales analysées. De la température ambiante à $40^\circ C$, il n'y a quasiment pas de modifications, sauf les vibrations caractéristiques des ions hydroxyle qui commencent à évoluer. C'est à partir de $50^\circ C$ que les changements deviennent importants : la bande de vibration symétrique du nitrate à 1055 cm^{-1} est nettement décalée vers les nombres d'onde

plus élevés, la bande de vibration des molécules d'eau s'affine et le large massif d'élongation des hydroxyles se déplace vers des nombres d'onde plus élevés. Puis dès 60°C, on retrouve des spectres à nouveau différents. A partir de cette température, le spectre relatif aux vibrations des molécules d'eau s'est considérablement aplani ; cela doit alors certainement correspondre au composé déshydraté $C_4\overline{AN}_2H_6$. Ces observations permettent d'établir les correspondances avec les changements observés à pression atmosphérique au cours de l'expérience ATG :

- ✎ stabilité de la structure du composé $C_4\overline{AN}_2H_{10}$ en dessous de 40 °C à 0,05 mbar ou en dessous de 100°C à pression atmosphérique,
- ✎ formation de $C_4\overline{AN}_2H_7$ à 50°C sous 0,05 mbar ou à 100°C sous pression atmosphérique,
- ✎ formation de $C_4\overline{AN}_2H_6$ à 60°C sous 0,05 mbar ou à 110°C à pression atmosphérique,
- ✎ après 120°C sous un vide de 0,05 mbar, on constate à nouveau des déplacements des bandes de vibration du nitrate et des hydroxyles. Cela pourrait alors correspondre à la troisième perte de poids observée sur le diffractogramme vers 250°C liée à la réduction du nitrate en nitrite et au début de la déshydroxylation. Le produit obtenu devrait correspondre à $C_4\overline{AN}_2H_3$.

Les différents stades de la décomposition du binitroaluminat sous l'effet de la température sont donc bien suivis par spectrométrie Raman. Les températures de décomposition sont évidemment inférieures sous vide par rapport à la pression atmosphérique.

b : Analyse détaillée des spectres Raman

✎ **Vibration A_1' du groupement nitrate (Figure III-3-13b).** La bande de vibration correspondant au mode d'élongation symétrique A_1' du groupement nitrate, centrée sur 1055 cm^{-1} de l'ambiante à 40°C (sous vide) avec une largeur à mi-hauteur de 9 cm^{-1} , est déplacée vers 1065 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} quand la température est de 50°C (sous vide). Le déplacement de cette bande de vibration indique que les interactions de NO_3^- avec le reste de la structure dans $C_4\overline{AN}_2H_7$ ont diminué par rapport à ce qu'elles étaient dans $C_4\overline{AN}_2H_{10}$. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration indiquerait un accroissement du désordre relatif aux groupements nitrate.

A 60°C, l'apparition d'un pic à 1052 cm^{-1} très bien défini (largeur à mi-hauteur de 4 cm^{-1} et plus intense indique une profonde réorganisation du groupement nitrate dans la structure lors du passage de $C_4\overline{AN}_2H_7$ à $C_4\overline{AN}_2H_6$.

La situation évolue peu de 60°C à 110°C, donc tant que le nitrate n'est pas décomposé en nitrite. Ces observations sont à mettre en parallèle avec celles faites sur la gamme spectrale correspondant à la vibration E' du nitrate.

✎ **Vibration E' du groupement nitrate (Figure III-3-13a).** La bande de vibration E' du nitrate apparaît peu à température ambiante. Le pic centré vers 720 cm^{-1} est large et peu intense (avec certainement une levée de dégénérescence). Cette vibration est nettement plus visible à partir de 60°C et jusqu'à 110°C ; le pic est centré vers 700 cm^{-1} et il y a disparition de la levée de dégénérescence. Ce fait est à corréliser avec une diminution significative de la

distance interfoliaire de 8,62Å à température ambiante pour $C_4\overline{AN}_2H_{10}$ (d'après nos résultats), à 7,3Å pour $C_4\overline{AN}_2H_6$ d'après la littérature [KUZ70]. Selon toutes vraisemblances, les groupements nitrate orientés perpendiculairement aux feuillets dans $C_4\overline{AN}_2H_{10}$ et dans $C_4\overline{AN}_2H_7$ deviennent parallèles dans $C_4\overline{AN}_2H_6$. La vibration E' est effective ici car les conditions d'orientation du monocristal imposent que le faisceau laser soit perpendiculaire aux feuillets, donc le champ électrique (perpendiculaire au faisceau) sera constamment dans la plan du groupement nitrate pour $C_4\overline{AN}_2H_6$.

✎ **Vibration des groupements hydroxyle (Figure III-3-13c).** La partie du spectre montrant l'élongation des groupements hydroxyle montre également des modifications importantes de la température ambiante à 250°C. Ceci est évidemment à relier aux changements structuraux quand on passe de $C_4\overline{AN}_2H_{10}$ à $C_4\overline{AN}_2H_3$.

De l'ambiante à 50°C, soit de $C_4\overline{AN}_2H_{10}$ à $C_4\overline{AN}_2H_7$, le massif centré vers 3665 cm^{-1} se déplace vers 3680 cm^{-1} et se dissocie en deux composantes. Le départ d'une partie des molécules d'eau a diminué le nombre de liaisons hydrogène dans lesquelles interviennent les groupes hydroxyle, qui deviennent alors plus libres. A 50°C, le nombre d'onde pour ces vibrations est comparable aux bandes Raman observées pour les hydroxyles libres dans le monocarboaluminate (paragraphe V/2. au chapitre deux).

De 60°C à 110°C, soit dès que $C_4\overline{AN}_2H_6$ est formé, le signal peut être attribué à trois composantes dont une large à 3620 cm^{-1} qui témoigne des ions hydroxyle engagés dans des liaisons hydrogène. La réorganisation profonde de la structure par réorientation des groupements nitrate rétablit probablement des liaisons hydrogène entre les ions hydroxyle et les atomes d'oxygène de NO_3^- . Les deux autres composantes, un pic intense à 3660 cm^{-1} et un pic, ou épaulement, de plus faible intensité vers 3670 cm^{-1} sont donc attribuées à des ions hydroxyle engagés dans des liaisons hydrogène de plus en plus faibles.

De 110°C à 250°C, la troisième composante, correspondant à des ions hydroxyle non engagés dans des liaisons hydrogène est la seule à apparaître nettement. Dans le composé $C_4\overline{AN}_2H_3$, obtenu à 250°C, les liaisons hydrogène n'existent quasiment plus et les ions hydroxyle restant vibrent librement.

✎ **Vibration des molécules d'eau (Figure III-3-13d).** L'observation de l'évolution des vibrations des molécules d'eau confirme les compositions attribuées pour les différentes températures. A température ambiante, on distingue principalement deux 'bosses' caractérisant certainement les deux natures de l'eau présente dans la structure ; l'eau libre et l'eau liée.

De la température ambiante à 50°C, la composante centrée vers 3270 cm^{-1} s'affaisse et la composante située vers 3430 cm^{-1} se déplace vers 3500 cm^{-1} en s'affinant. Dans le composé $C_4\overline{AN}_2H_7$ on ne trouve alors plus qu'un seul type de molécules d'eau qui se révélera être de l'eau libre (paragraphe III/2. de ce chapitre).

Au delà de 60°C, l'ensemble du signal de cette gamme spectrale s'éteint fortement, traduisant ainsi le caractère anhydre de $C_4\overline{AN}_2H_6$ (qui ne contient plus de molécules d'eau, mais uniquement des groupes hydroxyle), puis des composés qui y succèdent.

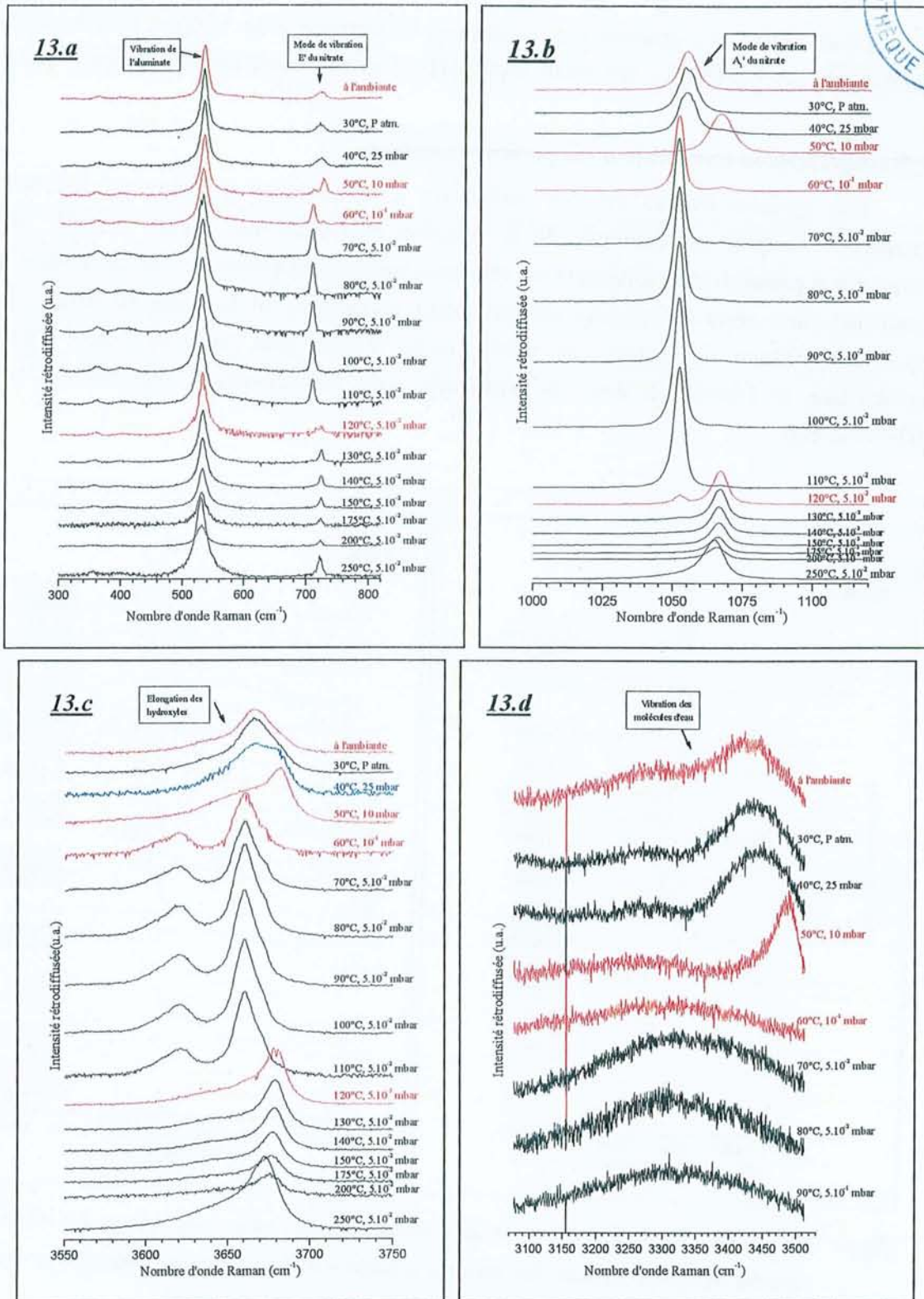


Figure 111-3-13. Spectres Raman réalisés sur un monocristal de binitroaluminat entre la température ambiante et 250°C (les conditions de vide relatif sont indiquées). Les spectres en rouge correspondent aux températures pour lesquelles un changement est observé.

111-3-13.a : déformation angulaire dans le plan (mode E') du nitrate,

111-3-13.b : élongation symétrique (mode A₁') du nitrate,

111-3-13.c : élongation des hydroxyles (spectre bleu : début de changement),

111-3-13.d : vibration des molécules d'eau.

Donc toutes ces observations confirment l'existence d'un hydrate intermédiaire entre $C_4AN_2H_{10}$ et $C_4AN_2H_6$, qui serait $C_4AN_2H_7$ d'après l'étude thermogravimétrique.

c : Déshydratation sous vide à température ambiante

Des spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en fonction de la pression. Celle-ci est diminuée de la pression atmosphérique jusqu'à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. La remontée à pression atmosphérique est effectuée rapidement (remise à l'air du système), après quoi une autre série de spectres est également enregistrée en fonction du temps. Tous les spectres montrant l'évolution des groupements nitrate, plus particulièrement l'élongation symétrique, et l'évolution des ions hydroxyle sont respectivement reportés sur la Figure III-3-14a et b.

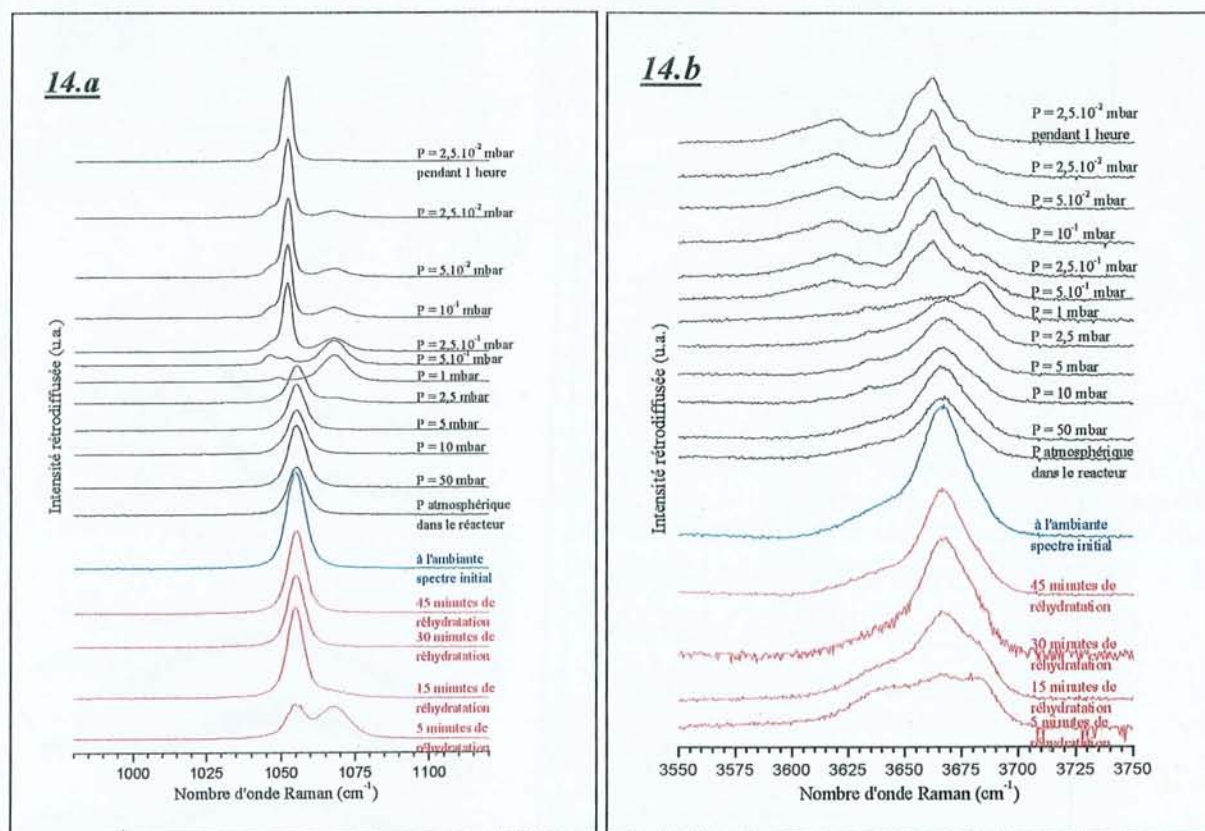


Figure 999-3-14. Suivi Raman de la déshydratation sous vide, puis remise à l'atmosphère. Le spectre initial est en bleu, les spectres relatifs à l'installation du vide sont en noir, puis les spectres réalisés sur le cristal remis à l'atmosphère sont en rouge.

999-3-14.a : élongation symétrique du nitrate.

999-3-14.b : élongation des hydroxydes.

L'évolution observée à température ambiante, quand la pression diminue de 1 atm à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar (courbes en noir) est la même que celle observée auparavant (voir Figure III-3-13b et c), obtenue par chauffage jusqu'à 110°C à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Donc quand la pression diminue, les transformations suivantes ont lieu :

- ✦ de 1 atm à 0,5 mbar, on observe $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10} \Rightarrow \text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7$,
- ✦ de 0,5 mbar à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, on observe $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_6$.

La réorientation des groupements nitrate déjà discutée lors de l'analyse des résultats précédents est nettement visible en dessous de $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Lors de cette expérience sous vide partiel, les nitrates ne sont pas décomposés en nitrite. Après la remise sous pression atmosphérique, les spectres (courbes en rouge) reprennent progressivement (30 minutes sont nécessaires) l'allure qu'ils avaient initialement (courbes bleues). Les transformations qui permettent de passer de $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$ à $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_6$ sont donc réversibles en fonction de la pression, et probablement aussi en fonction de la température.

2) Etude structurale du binitroaluminate à température dite intermédiaire

Les transformations précédentes, observées par spectrométrie Raman et par ATG, nécessitent d'être précisées d'un point de vue structural. Les composés intermédiaires $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7$ et $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_6$ existent mais leur structure n'est pas encore connue. Dans ce but, nous avons tenté de stabiliser un monocristal du composé $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7$. Les résultats précédents nous donnent au moins approximativement les conditions de température pour y parvenir.

Rappelons que nous avons supposé obtenir ce composé $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_7$ dans les conditions suivantes :

- ✦ autour de 80°C à pression atmosphérique. L'échantillon est en milieu fermé et sec (expérience ATG durant laquelle est effectué un balayage à l'azote avec 30% d'humidité relative),
- ✦ entre 40°C et 50°C sous une pression de 10 mbar (expérience Raman),
- ✦ à température ambiante sous une pression de 1 mbar (expérience Raman).

Pour cette étude structurale sur monocristal, les conditions de pression sont normales, et un dispositif constitué d'une petite soufflerie d'air chauffé permet de varier la température du monocristal. Le cristal utilisé est celui analysé pour déterminer la structure de $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$. Nous avons choisi une température de 60°C , donc légèrement inférieure à celle de 80°C donnée par l'ATG, afin d'éviter la déshydratation totale en $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_6$ (qui mériterait également une étude structurale).

n : Collecte des données

La radiation $K\alpha$ de l'argent ($\lambda = 0,56050 \text{ \AA}$) a été utilisée. Les taches de diffraction mesurées sont relativement larges d'après les profils enregistrés, par rapport aux mesures à température ambiante. La déshydratation partielle du cristal entraîne probablement une perte de cristallinité. Néanmoins, la collecte est effectuée et les données sont exploitables.

Tableau 111-3-6

Paramètres de la collecte et de l'affinement du binitroaluminate à température intermédiaire

Composé	Binitroaluminate à 60°C
	$C_4AN_2H_7$
Formule empirique	N2 H14 Al2 Ca4 O19
Masse molaire	560,41 g.mol ⁻¹
Température	333(1) K
Longueur d'onde	0,56050 Å
Système cristallin	Rhomboédrique
Groupe spatial	$R\bar{3}c$
Paramètres de maille	$a = 5,731(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 5,731(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90,00^\circ$ $c = 48,32(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 120,00^\circ$
Volume	1374,4(7) Å ³
Z / Densité calculée	3 / 2,031 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	0,702 mm ⁻¹
F(000)	858
Taille du cristal	0,320 x 0,200 x 0,075 mm ³
Rangée angulaire (θ) de la collecte	1,99° à 24,90°
Limites des indices de Miller	$0 \leq h \leq 7, 0 \leq k \leq 7, 0 \leq l \leq 70$
Nombres de réflexions collectées / Uniques	1129 / 487 [R(int) = 2,6%]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	425 [I > 2σ(I)] / 11 / 48
Qualité de l'affinement sur F ²	1,256
Facteur de confiance [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0977, wR2 = 0,2443
Facteur de confiance [totalité des données]	R1 = 0,1065, wR2 = 0,2496
Résidus	2,346 e.Å ⁻³ et -0,856 e.Å ⁻³

La recherche de la maille sur le diffractomètre automatique conduit à une maille rhomboédrique dont les paramètres dans le système hexagonal sont $a = 5,731(2) \text{ \AA}$ et $c = 48,32(1) \text{ \AA}$. Le paramètre c comprend alors six feuillets d'épaisseur $d_0 = 8,05 \text{ \AA}$; ce qui correspond à l'espace interfoliaire déterminé par Kuzel qu'il attribue à $\beta\text{-}C_4AN_2H_6$. Cette maille a un volume de $1374(1) \text{ \AA}^3$ et contient trois motifs $C_4AN_2H_n$. Le mode de réseau R est vérifié par une première petite collecte réalisée sans condition d'extinction. On procède ensuite à l'enregistrement de la collecte dans le mode de réseau R ($-h+k+l = 3n$ sur hkl) avec un angle θ maximal de 25°, soit 1129 réflexions mesurées. La réduction des données dans le groupe de Laue $\bar{3}m$ conduit à 487 réflexions uniques dont 425 ont une intensité $I > 2\sigma(I)$ avec un $R_{int} = 2,60\%$. Le Tableau III-3-6 regroupe les paramètres de collecte et d'affinement.

b : Résolution structurale

Les méthodes directes n'aboutissent pas à une bonne résolution de la structure. Selon le groupe spatial utilisé, le modèle obtenu conduit à un facteur de confiance entre 20 et 30%. Les différentes solutions proposées sont relativement équivalentes. Seuls les atomes les plus lourds sont placés : Al et Ca. L'affinement de la structure, par la méthode des moindres carrés complétée par des synthèses des différences de Fourier, est alors testé dans les groupes d'espace R3, $R\bar{3}$, R3c et $R\bar{3}c$. Seul le groupe spatial $R\bar{3}c$ permet d'affiner totalement la structure de façon cohérente, c'est à dire permet de trouver un modèle réaliste.

✎ **Le feuillet principal** : l'affinement commence avec un modèle où les atomes de calcium sont en position 12c, soit $(1/3, 2/3, z)$, et les atomes d'aluminium sont sur le centre $\bar{3}$, en position 6b, soit $(0, 0, 0)$. On localise alors facilement par synthèse des différences de Fourier les atomes d'oxygène, en position générale 36f, correspondant aux groupements hydroxyle du feuillet principal. Le septième atome d'oxygène proche du cation Ca^{2+} est placé de la même façon. Cet atome d'oxygène, O(n1), est en position spéciale 12c $(1/3, 2/3, z)$, à l'aplomb des cations Ca^{2+} . A ce stade de l'affinement, le facteur résiduel R1 est de 12% en appliquant des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les quatre atomes identifiés. La position de l'atome d'hydrogène des groupements hydroxyle est localisée. Ce site est introduit dans l'affinement avec les contraintes sur la distance $d_{O-H} = 0,95(1)\text{Å}$ et sur le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome d'hydrogène qui est fixé à 120% du facteur d'agitation thermique équivalent de l'atome d'oxygène.

✎ **L'interfeuillet** : on remarque que le site O(n1) regroupe deux à deux les atomes d'oxygène à une distance de $2,2\text{Å}$ qui correspond à la distance entre deux atomes d'oxygène dans le groupement NO_3^- . De plus, les synthèses des différences de Fourier indiquent un pic de densité électronique à $1,2\text{Å}$ du site O(n1) pour une cote $z \approx 0,0833$, soit $1/12$, intermédiaire entre deux feuillets principaux. L'atome d'azote est alors placé à cet endroit en position générale $(x, y, 1/12)$. Le site O(n2), du groupement nitrate, est également localisé en $(x, y, 1/12)$. La coordonnée réduite z des deux sites N et O(n2) est fixée à $1/12$, et leur taux d'occupation à $1/6$ afin de respecter la stoechiométrie en nitrate. Les taux d'occupation des sites N et O(n2) convergent vers des valeurs proches de $1/6$, mais sont ensuite fixés. La géométrie des anions nitrate justifie les contraintes imposées (molécule plane avec des angles O-N-O de 120°), mais en laissant libre les distances N-O. Le dernier site de la structure, O(w) correspondant à une molécule d'eau libre dans l'interfeuillet, est finalement identifié. Il se trouve en position spéciale 12c $(0, 0, z \approx 1/12)$. L'affinement montre que le site O(w) se trouve sur une position générale occupée statistiquement, mais proche de la position spéciale en site 12c (il en était de même dans la structure à température ambiante). Le taux d'occupation du site O(w) est libéré et converge vers $0,17(3)$, donc proche de $1/6$ qui correspond à environ 6 molécules d'eau par maille, ou à 2 molécules d'eau libre par motifs $C_4A\bar{N}_2H_n$. Toutes les positions des atomes de la structure (hormis l'atome d'hydrogène) sont affinées en appliquant des facteurs de température anisotropes. Au total, 48 paramètres sont affinés et 11 contraintes

sont utilisées. L'affinement conduit aux facteurs de confiance R1 et wR2 de 9,77% et 24,96% respectivement. La composition chimique affinée correspondant à $C_4\overline{AN}_2H_{8,1(3)}$. Compte tenu de l'erreur relativement importante sur la teneur en eau libre, le composé obtenu peut aussi bien correspondre à $C_4\overline{AN}_2H_7$, supposé être le composé intermédiaire signalé lors des études Raman. Quoi qu'il en soit, la structure telle qu'elle est décrite peut accepter au maximum 2 molécules d'eau par motif, soit correspondre à $C_4\overline{AN}_2H_8$. Les Tableaux III-3-7 et III-3-8 regroupent les paramètres cristallographiques de ce composé.

Tableau 999-3-7

Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes équivalents du binitroaluminat à 60°C

Groupes	Atomes Sites	x	y	z	U(éq.) (*) Å ² x 10 ³	Taux d'occup	N ^{bre} d'at. par maille
	Al 6b	0	0	0	16(1)	1	6
	Ca 12c	2/3	1/3	0,0113(1)	19(1)	1	12
OH	O 36f	0,0556(7)	0,3054(6)	0,0209(1)	19(1)	1	36
	H 36f	0,07(2)	0,29(2)	0,0402(5)	22(-)	1	36
Nitrate	O(n1) 12c	2/3	1/3	0,0614(2)	75(5)	1	12
	O(n2) 36f	0,53(3)	0,57(2)	1/12(-)	320(14)	1/6	6
	N 36f	0,622(9)	0,411(8)	1/12(-)	110(3)	1/6	6
H ₂ O(2) eau libre	O(w) 36f	0,11(3)	0,86(3)	0,0880(8)	340(15)	0,17(3)	6,3(9)

(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij} . $U(éq.) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$

Tableau 999-3-8

Déplacements thermiques anisotropes (10³ Å²) du binitroaluminat à température intermédiaire

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	7(1)	7(1)	33(2)	0	0	3(1)
Ca	10(1)	10(1)	36(1)	0	0	5(1)
O	12(2)	7(1)	37(2)	-3(1)	-2(1)	4(1)
O(n1)	98(8)	98(8)	28(4)	0	0	49(4)
O(n2)	500(300)	600(300)	170(70)	-210(140)	-220(140)	500(300)
N	220(80)	80(60)	41(14)	-20(60)	-20(60)	100(60)
O(w)	300(180)	230(120)	20(30)	-10(40)	-10(40)	-210(120)

Le facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12)]$

c : Description de la structure

La Figure III-3-15 montre les changements majeurs intervenant entre la température ambiante et 60°C dans la structure du binitroaluminat.

Les feuillets principaux n'ont subi aucune modification lors de la montée en température. La déshydratation a eu pour effet de rapprocher les feuillets ; la distance

interfoliaire est passée de 8,62Å à 8,05Å. Au cours de cette contraction le long de \bar{c} , les feuillets ont également subi un important mouvement de translation de 3,33Å dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) . A température ambiante la position et l'espacement maximum des feuillets font que chaque groupement nitrate, septième coordinaut de la moitié des atomes de calcium, est connecté à un seul feuillet à la fois. En revanche, à 60 °C, le rapprochement des feuillets a pour conséquence la connexion de chaque groupement nitrate à deux feuillets adjacents. Les espèces nitrate établissent donc un pont, ou pilier, entre les plans rigides de la structure.

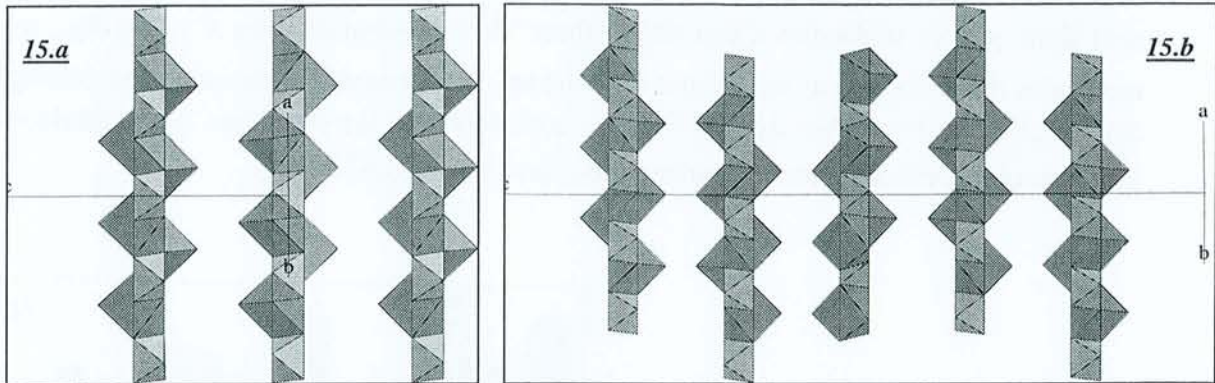


Figure 15.a-15.b. Translation des feuillets principaux au cours de la montée en température. Projections selon $[110]$. Les polyèdres de coordination de Al^{3+} sont jaunes et Ca^{2+} en vert.
 15.a : empilement des feuillets principaux dans la structure à température ambiante.
 15.b : empilement des feuillets principaux dans la structure à 60°C.

Ainsi, comme le montre la Figure III-3-16, la dimensionnalité de la structure a augmenté. La structure lamellaire (2D) à l'ambiante devient quasiment tridimensionnelle (structure lamellaire à piliers, 3D) à 60°C. Toutes les molécules d'eau liées aux atomes de calcium sont absentes. Chaque cation Ca^{2+} fixe un groupement nitrate, par le site O(n1), qu'il partage avec un cation Ca^{2+} du feuillet suivant. Les deux autres sites définissant les nitrates, N et O(n2), occupent statistiquement des positions générales à une cote z intermédiaire entre deux feuillets. Vu les facteurs d'agitation thermique élevés relatifs aux sites N et O(n2), les anions NO_3^- semblent toujours être en mouvement de rotation libre autour de l'axe d'ordre 3. Les deux atomes d'oxygène liés aux atomes de calcium et situés sur le site O(n1) en position spéciale (sur cet axe d'ordre 3) ont des facteurs d'agitation raisonnables. Ils sont les points d'encrage des piliers de cette structure lamellaire à piliers et vibrent donc logiquement moins. Le site O(w) correspondant à une molécule d'eau libre dans l'interfeuillet est désordonné. Le désordre de ce site en position générale 36f, proche de la position spéciale 12c (0, 0, z=1/12) est compréhensible. Le mouvement de rotation du groupement nitrate empêche en quelque sorte l'eau interfoliaire d'occuper le site spécial 12c. Le désordre conjugué des groupements nitrate et de l'eau libre dans la structure à température ambiante peut être expliqué par les

mêmes arguments. La Figure III-3-17 présente une projection sur (001) de la structure avec en premier plan la partie interfoliaire, les anions NO_3^- sont représentés de façon ordonnée et les molécules d'eau libre sont placées en site 12c (0, 0, 1/12) pour plus de clarté et en arrière plan un feuillet principal. L'affinement structural indique un taux d'occupation de 1/6 pour la molécule d'eau libre, ce qui correspond à une molécule d'eau par groupement nitrate. Ce qui est étonnant de prime abord, c'est l'élimination à 60°C des molécules d'eau liée et la persistance des molécules d'eau libre. Mais cela est nécessaire pour former les piliers définis par les nitrates, qui vont d'un calcium à un autre, rendant donc ceux-ci indisponibles pour une liaison avec l'eau. Les premières molécules d'eau libérées lors de la montée en température ne sont donc pas les molécules d'eau dites 'libres' de l'interfeuillet dans $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$, mais les molécules d'eau fixées par les atomes de calcium. Il est possible d'envisager un échange : les deux molécules d'eau libre de $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$ sont évacuées les premières, puis remplacées par les molécules d'eau liée, qui deviennent ainsi libres dans $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{7-8}$.

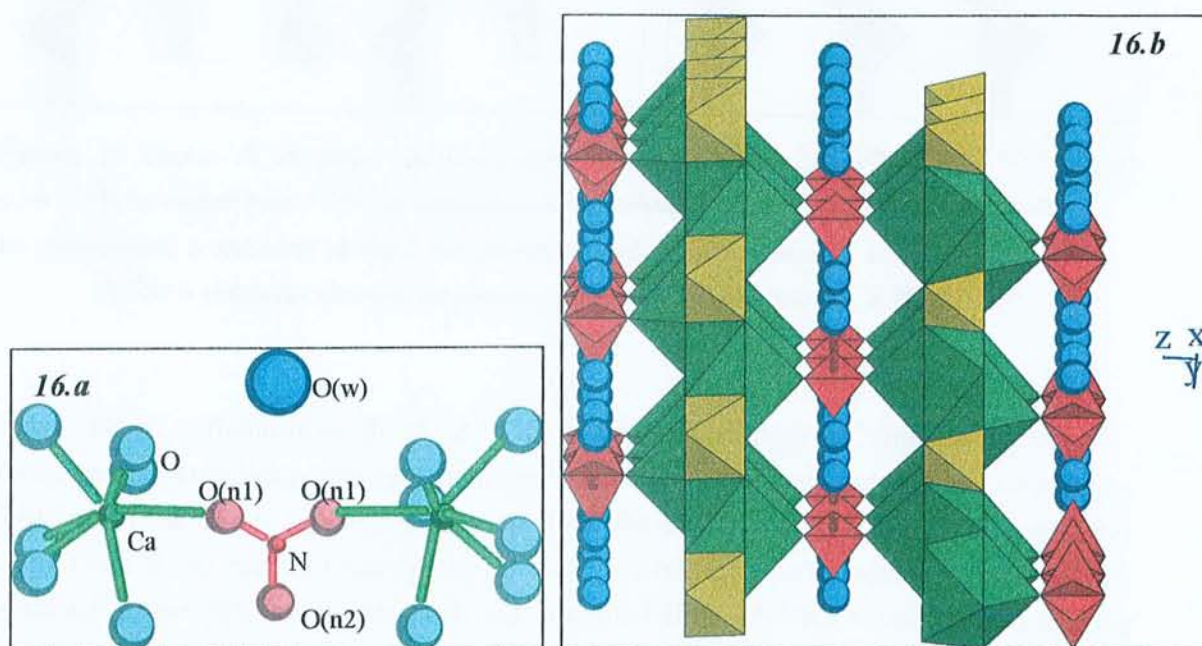


Figure 16.a-16.b. Représentation de la structure de binitroaluminat à 60°C mettant en évidence la liaison entre feuillets principaux par les nitrates. Projections parallèles aux feuillets. Les molécules d'eau libre, en bleu, sont placées en site 12c, les polyèdres de Al^{3+} sont en jaune et Ca^{2+} en vert.

16.a : Environnement d'un groupement nitrate.

16.b : Les groupements nitrate sont représentés par des triangles rouges et les différentes orientations statistiques sont conservées pour symboliser le mouvement de rotation autour de l'axe ternaire.

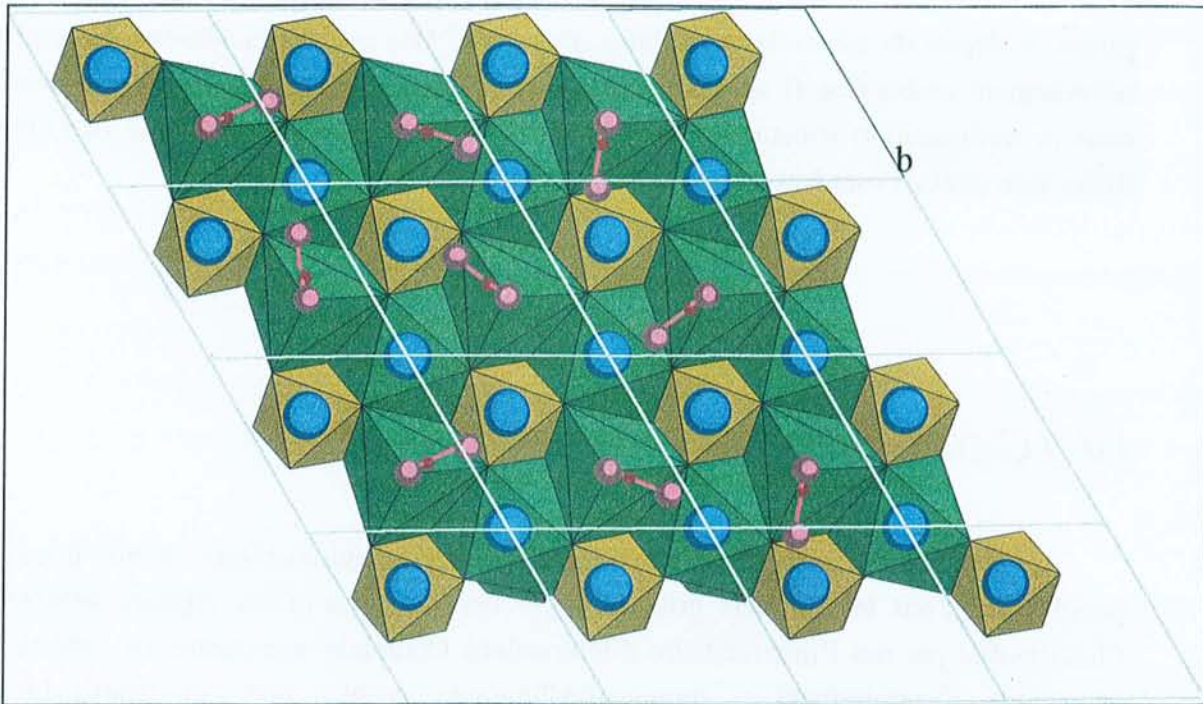


Figure 999-3-17. Représentation du binitroaluminat à 60°C avec une mise en ordre de la partie interfoliaire. Projection sur (001). Les nitrates, en rouge, sont ordonnés sur les six positions statistiques, les molécules d'eau libre, en bleu, sont placées en site spéciale (0, 0, 1/12), les polyèdres de Al^{3+} sont représentés en jaune et ceux de Ca^{2+} en vert.

3) Caractère réversible de cette déshydratation

Nous avons à nouveau pu mettre en évidence le caractère réversible de cette perte de molécules d'eau. Nous l'avons déjà observé lors de l'étude Raman ; le cristal déshydraté sous vide avait rapidement retrouvé un comportement identique, vis à vis du faisceau Laser, à celui qui était le sien avant le départ des molécules d'eau. Après l'analyse structurale, qui a nécessité de maintenir le monocristal à 60°C pendant une dizaine de jours, nous avons à nouveau déterminé la maille à température ambiante afin de savoir si il était revenu à sa structure initiale.

Le cristal a alors été monté sur la chambre de cristal tournant, puis des clichés de Weissenberg, strates h0l et h1l, ont été réalisés. Cela montre sans ambiguïté que le cristal est revenu à la symétrie trigonal $P\bar{3}c1$, et les paramètres de maille mesurés sont $a = 5,75 \text{ \AA}$ et $c = 17,13 \text{ \AA}$. Malgré les changements structuraux importants qui se produisent lors de la déshydratation : mouvement transversal des feuillets principaux de plusieurs angströms, pontage des feuillets principaux par l'intermédiaire des groupements nitrate qui servent de

piliers et départ de toutes les molécules d'eau liée. Dès que les conditions de température redeviennent ambiantes, il se produit la transformation inverse afin de revenir exactement dans la configuration structurale initiale sans détérioration de la cristallinité (les clichés de diffraction réalisés sont à nouveau de très bonne qualité).

IV / CONCLUSION

Cette étude structurale de la phases AFm saturée en anions nitrate montre à nouveau la possibilité qu'ont les feuillets principaux de lier directement les espèces anioniques de l'interfeuille par des l'intermédiaire d'interactions Coulombiennes entre les cations Ca^{2+} et les anions. Contrairement au monocarboaluminate, et bien que l'on trouve les anions directement liés aux feuillets principaux, on observe pour le binitroaluminate une orientation de l'espèce anionique perpendiculaire aux feuillets principaux. Une autre différence importante entre la structure des deux monocarboaluminates et celle de $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{10}$ est la mobilité importante des espèces présentes dans l'interfeuille. Celles-ci sont animées de mouvement de rotation autour de l'axe ternaire de ces symétries trigonales.

Nous avons vu qu'un hydrate intermédiaire $\text{C}_4\text{AN}_2\text{H}_{7-8}$ existait entre le composé initial $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le composé déshydraté $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot 2\text{NO}_3^-$. La structure de cet hydrate intermédiaire, réalisée à 60°C , montre que l'on obtient une structure lamellaire à piliers lorsque les molécules d'eau liée ont été éliminées. Il est probable que les molécules d'eau libre sont d'abord éliminées, puis remplacées par les molécules d'eau liées au calcium au moment où les piliers se s'encrent à chaque cation Ca^{2+} . L'anion NO_3^- qui est fortement agité, comme animé d'un mouvement de rotation, relie les feuillets principaux entre eux.

La micro-spectrométrie Raman nous a apporté, comme lors de l'étude précédente, des informations d'ordre structural importantes permettant de confirmer et de compléter les affinements des données de rayons X réalisés.

CHAPITRE QUATRE : ÉTUDE DE LA TRANSITION STRUCTURALE DU SEL DE FRIEDEL

I / INTRODUCTION

Le sel de Friedel est la désignation de la phase AFm saturée en chlorure. Sa composition chimique est $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{C}_4\text{AC}_2\text{H}_{10}$. En suivant les dénominations précédemment utilisées dans ce mémoire, on pourrait nommer cette phase bichloroaluminate.

Fischer et al. [FIS80] indiquent une maille rhomboédrique pour ce composé au delà d'une température de 28°C. Ils donnent le groupe spatial R3c et les paramètres hexagonaux $a = 5,7422(5)\text{Å}$ et $c = 46,847(7)\text{Å}$. Terzis et al. mentionnent en 1987 [TER87], lors de leur étude structurale du sel de Friedel à température ambiante, une transition proche de 30°C. Depuis, aucune étude n'a été réalisée sur ce sujet. Nous avons alors entrepris la synthèse de cette phase pour étudier cette transition structurale, et résoudre la structure haute température non encore élucidée. Il faut également mentionner, suite au travail de Terzis et al., qu'il reste certains points obscurs concernant la structure à basse température. Les problèmes relatifs à cette structure ont été détaillés au chapitre un de cette troisième partie.

II / SYNTHÈSE

1) Synthèse de poudre

La synthèse de poudre s'effectue en boîte à gants, sous atmosphère d'azote humide, à partir d'un mélange de chaux éteinte, de bayerite et de chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en présence d'un excès d'eau distillée préalablement bouillie. Un suivi régulier de l'avancement de la réaction est réalisé, par diffraction des rayons X, à chaque fin

d'évaporation de la solution conservée en bouteille de polyéthylène. La précipitation de la phase AFm chlorurée débute rapidement, mais plusieurs mois sont nécessaires pour aboutir à une réaction totale. La Figure III-4-1 montre l'évolution des différentes phases du mélange et la disparition progressive des réactifs au bénéfice du sel de Friedel.

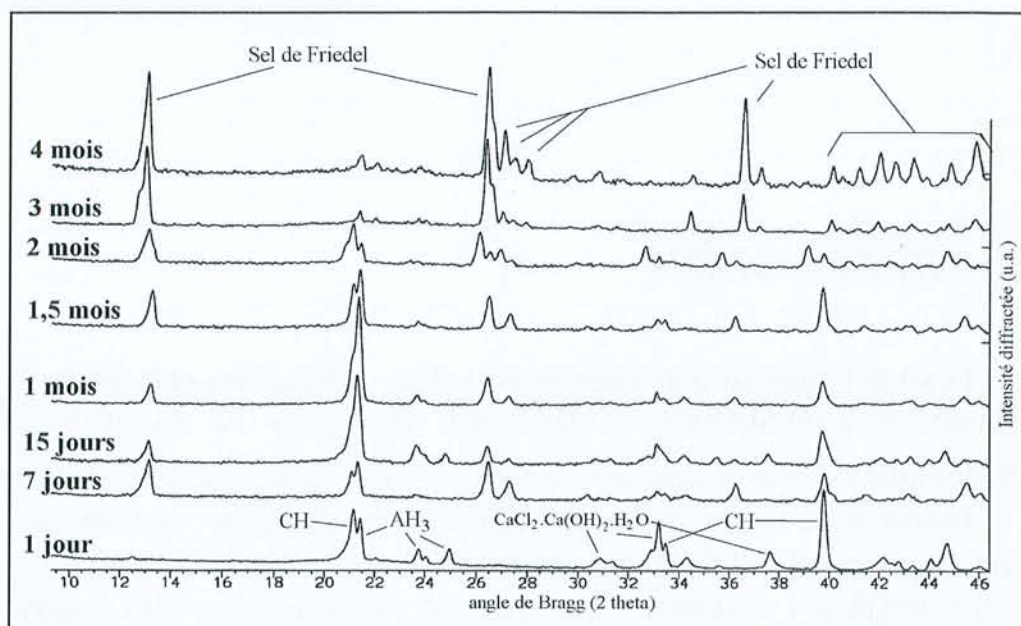


Figure III-4-1. Suivi dans le temps, par diffraction des rayons X, de la synthèse du sel de Friedel en poudre monophasée (radiation Co K α).

2) Synthèse de monocristaux

Des monocristaux du sel de Friedel ont été préparés par synthèse hydrothermale à partir des mêmes réactifs que ceux utilisés pour la synthèse de la poudre. La température est fixée à 100°C, la pression est de 2 Kbar et la durée de synthèse est de 1 mois. Les diffractogrammes de rayons X sur poudre, non montrés ici, permettent de contrôler les produits de la réaction en faisant un échantillonnage le long de la capsule. Quelque soit l'échantillon, le sel de Friedel est présent en grande majorité, alors que la bayerite et la calcite (ce produit provient de la carbonatation du résidu de chaux) sont faiblement détectées. Dans la zone froide de la capsule, les cristaux en forme de plaquettes atteignent un demi-millimètre de longueur. Les cristaux sont analysés au MEB et par spectrométrie Raman. L'analyse EDS, montrée en Figure III-4-2, donne des rapports atomiques Ca/Al/Cl voisins de 2/1/1 conformément à ce qui est attendu pour $C_4Al_2Cl_{10}$. La diffusion Raman, utilisée ici uniquement comme moyen de

contrôle, et sur la base des résultats antérieurs, montre que les monocristaux extraits de cette synthèse ne contiennent pas d'ions carbonate.

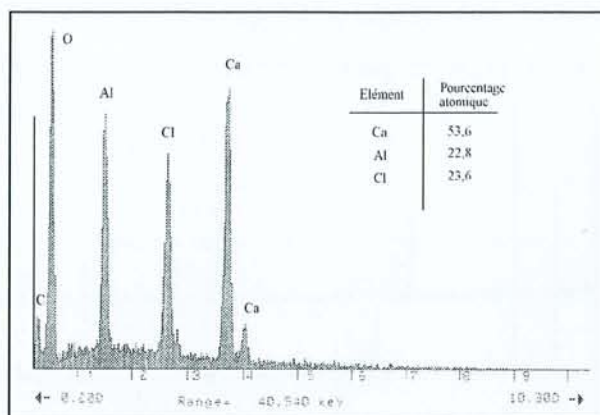


Figure 111-4-2. Spectre EDS réalisé sur un cristal de sel de Friedel.

III / ETUDE DE LA TRANSITION STRUCTURALE

1) Par DRX sur poudre

L'échantillon placé en tube de Lindeman a été mesuré par diffraction des rayons X sur poudre entre 0°C et 40°C par intervalle de 10°C sur un détecteur courbe INEL (décrit dans la partie expérimentale) en utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). Cette mesure a été réalisée par la société INEL dans ses laboratoires équipés pour la diffraction en fonction de la température. Les diffractogrammes obtenus sont rassemblés sur la Figure III-4-3. Ils montrent que la transition a lieu entre 30°C et 40°C. Il faut notamment remarquer la disparition d'un grand nombre de pics de Bragg vers les hauts angles sur le diffractogramme à 40°C. Cela signifie évidemment une augmentation de la symétrie au cours du chauffage. La Figure III-4-3b montre l'évolution des diffractogrammes dans la rangée angulaire $10^\circ < 2\theta < 32,5^\circ$. A 30°C, la transition a débuté mais n'est pas totalement réalisée comme le montre l'apparition, entre 22° et 24°, des pics de la phase haute température alors que ceux de la phase basse température s'estompent (mais n'ont pas totalement disparu). A 40°C la transition est terminée. Il faut aussi noter l'évolution du pic (d'indexation 001) situé vers 11,3°. Il se déplace vers la droite entre 20°C et 40°C et s'élargit. Il ne peut pas s'agir de phénomène de

dilatation thermique puisque cette évolution correspond à une diminution de la distance interréticulaire, ou de façon équivalente à une diminution de l'espace interfoliaire.

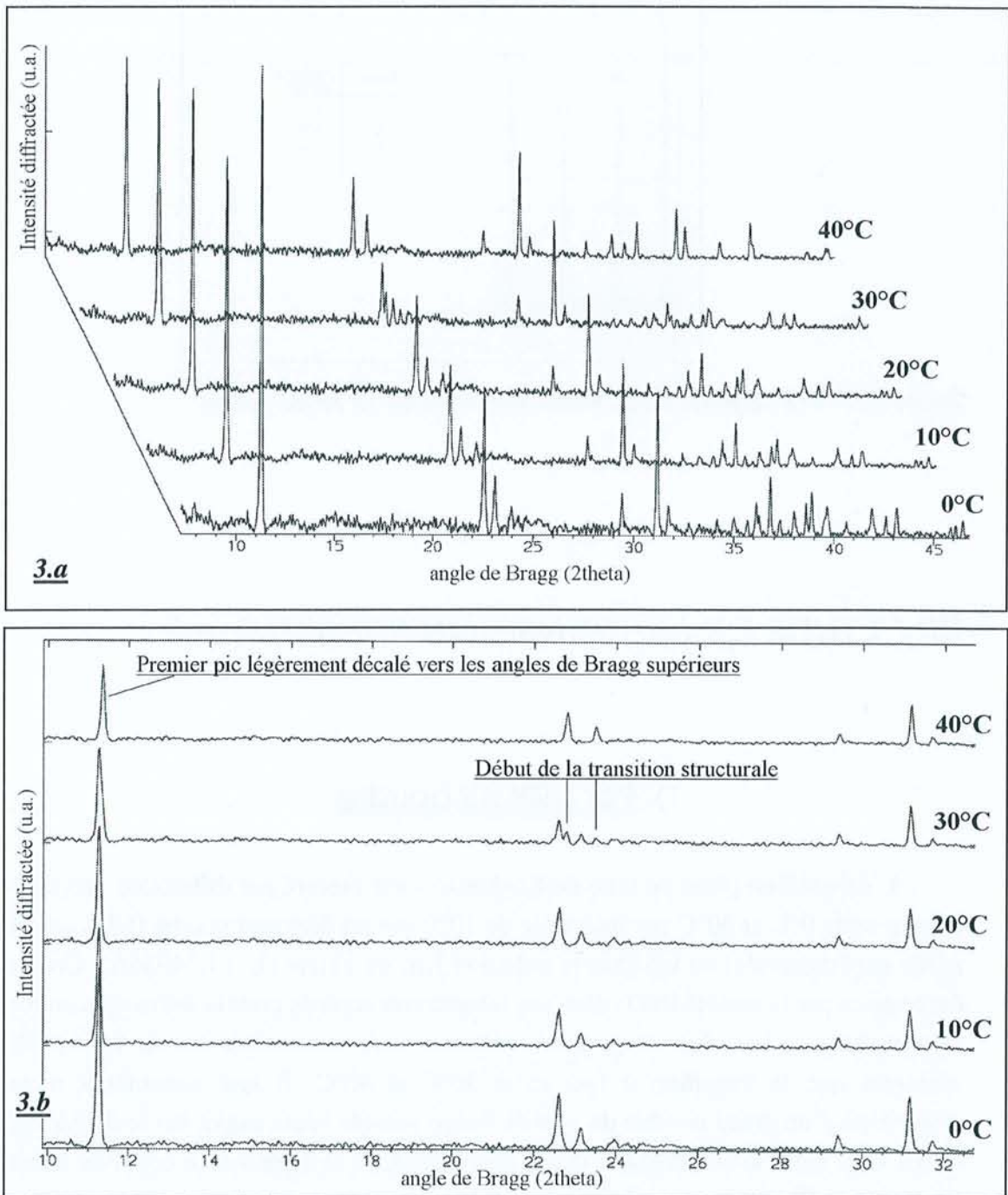


Figure 999-4-3. Diffractogrammes réalisés sur le sel de Friedel à différentes températures (radiation $\text{Cu K}\alpha_1$)

999-4-3.a : Diffractogrammes réalisés entre 0°C et 40°C , $9^\circ < 2\theta < 46^\circ$,

999-4-3.b : Agrandissement de la Figure 999-4-3.a aux petits angles de Bragg.

Ces données sur poudre nous permettent de remonter aux symétries de haute et basse températures, et de mesurer les paramètres de mailles respectifs :

✎ **la maille à basse température** : les données utilisées sont celles obtenues à partir du diffractogramme enregistré à 0°C entre 10° et 105° (2 θ). La maille est monoclinique avec les paramètres affinés suivants : $a = 10,1108(9)\text{\AA}$, $b = 5,7329(5)\text{\AA}$, $c = 16,203(1)\text{\AA}$ et $\beta = 103,646(7)^\circ$. L'affinement de la maille qui prend en compte les éléments translatatoires du groupe spatial C2/c indiqué par Terzis [TER87] permet l'indexation de 87 positions de Bragg sur les 101 mesurées en totalité. Les facteurs de convergence D et R pour cet affinement préliminaire sont respectivement de 3,0% et 4,1%. L'indexation des 101 réflexions, reportée dans le Tableau III-4-2, ne peut être réalisée que dans un système monoclinique de basse symétrie, P2, Pm ou P2/m, où les éléments translatatoires précédents sont absents. L'affinement conduit aux paramètres indiqués plus haut avec des facteurs de convergence R et D très satisfaisants de 2,6% et 2,0%. Le volume de la maille à basse température est alors de $913(2)\text{\AA}^3$ est contient 2 motifs $C_4AC_2H_{10}$. Les paramètres obtenus sont donc en accord avec ceux donnés par Terzis et al. [TER87]. Le seul désaccord concerne le groupe spatial.

✎ **la maille à haute température** : les données utilisées sont celles obtenues à partir du diffractogramme enregistré à 40°C entre 10° et 60° (2 θ). L'affinement de 26 positions de Bragg et leur indexation dans le groupe $R\bar{3}c$ conduit aux paramètres, exprimés dans le système hexagonal, $a = 5,7358(6)\text{\AA}$ et $c = 46,849(9)\text{\AA}$. Le volume de $1334,8(6)\text{\AA}^3$ contient 3 motifs $C_4AC_2H_{10}$. Les données observées et calculées sont reportées dans le Tableau III-4-1. Ce résultat est en accord avec celui donné par Fischer et al. [FIS80].

La transition structurale monoclinique \rightarrow rhomboédrique s'accompagne d'une diminution de volume de 2,5%.

Tableau III-4-1
Affinement de la maille du sel de Friedel à haute température

Indexation	2 $\theta_{obs.}$	2 $\theta_{calc.}$	$\Delta(2\theta)$	Indexation	2 $\theta_{obs.}$	2 $\theta_{calc.}$	$\Delta(2\theta)$
0 0 6	11,331	11,323	-0,007	0 2 10	41,099	41,101	0,003
0 0 12	22,767	22,759	-0,008	0 1 20	42,650	42,640	-0,010
0 1 8	23,501	23,465	-0,036	2 0 14	45,443	45,441	-0,002
1 0 10	26,108	26,125	0,017	0 0 24	46,437	46,484	0,047
1 1 0	31,160	31,161	0,001	1 1 18	47,111	47,115	0,004
1 1 3	31,694	31,696	0,002	0 2 16	48,009	47,995	-0,015
1 1 6	33,266	33,254	-0,012	2 1 4	49,102	49,105	0,003
0 0 18	34,459	34,430	-0,029	1 2 8	51,020	51,044	0,023
1 1 9	35,712	35,716	0,005	2 1 10	52,475	52,464	-0,011
2 0 2	36,355	36,346	-0,009	2 0 20	53,765	53,748	-0,017
0 2 4	36,961	36,968	0,007	2 1 13	55,105	55,113	0,009
1 1 12	38,925	38,936	0,011	0 3 0	55,437	55,449	0,012
2 0 8	39,382	39,375	-0,007	3 0 6	56,802	56,792	-0,010

Tableau 999-4-2

Affinement de la maille du sel de Friedel à basse température

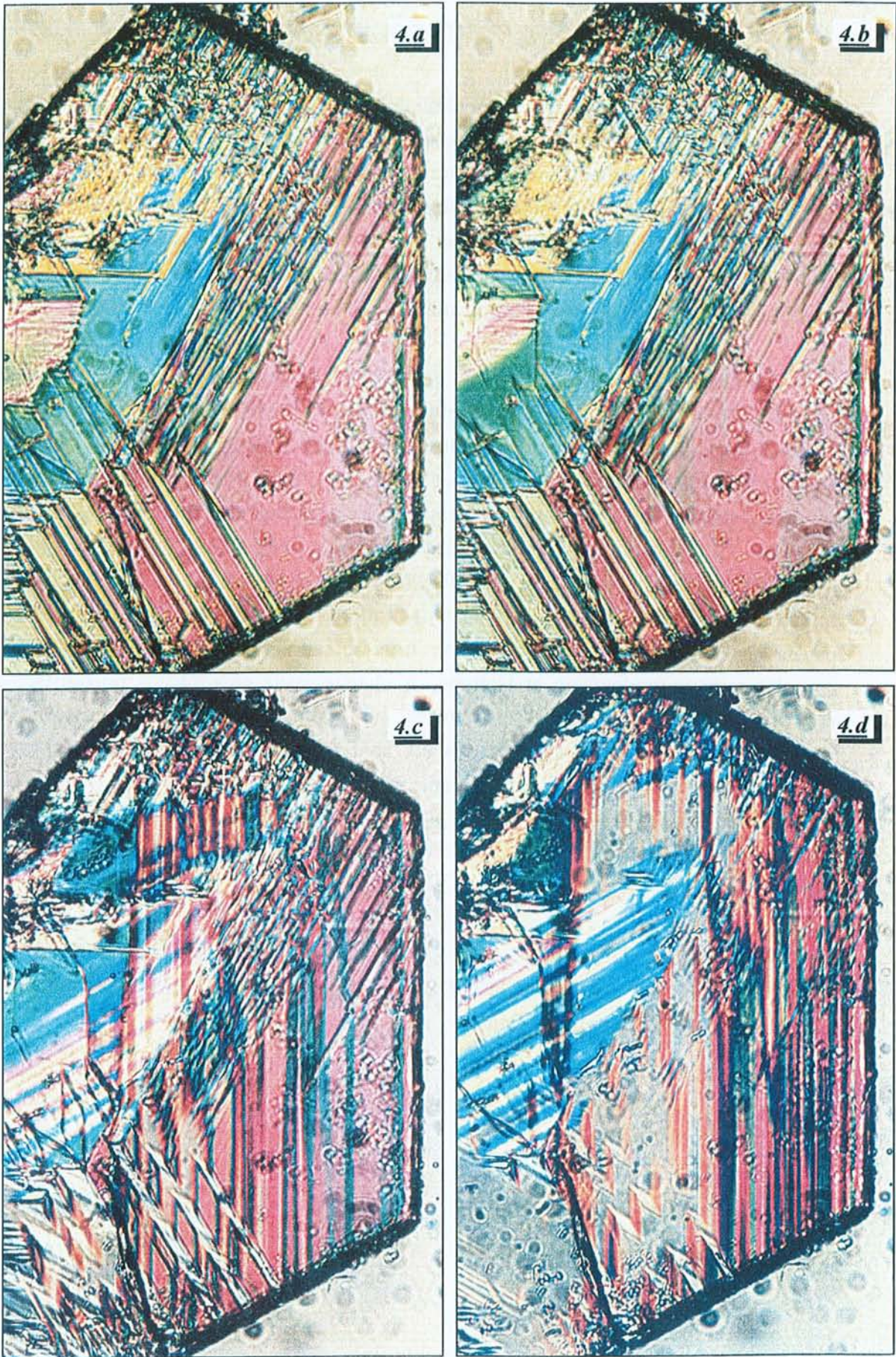
Indexation	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$\Delta(2\theta)$	Indexation	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{calc.}}$	$\Delta(2\theta)$
0 0 2	11,243	11,230	-0,013	1 3 7	66,260	66,243	-0,017
0 0 4	22,574	22,570	-0,004	4 3 3	66,920	66,931	0,011
1 1 -3	23,149	23,165	0,016	3 2 -10	67,995	67,985	-0,010
3 1 -2	31,140	31,149	0,009	6 0 -9	68,624	68,581	-0,043
0 2 1	31,722	31,703	-0,018	1 4 3	69,126	69,143	0,016
0 0 6	34,157	34,139	-0,018	4 1 8	69,820	69,816	-0,004
3 1 2	35,669	35,669	0,000	3 0 -12	70,724	70,708	-0,015
2 2 0	36,311	36,255	-0,056	5 2 -9	71,135	71,131	-0,004
1 1 -6	36,806	36,775	-0,031	6 0 -10	72,805	72,785	-0,019
2 0 5	37,287	37,348	0,061	2 4 -5	73,112	73,164	0,052
0 1 6	37,639	37,667	0,029	0 2 11	73,964	73,956	-0,008
3 1 -5	38,014	38,012	-0,001	8 0 -4	75,367	75,375	0,007
3 0 -6	38,585	38,538	-0,046	4 4 -1	76,387	76,392	0,005
0 2 4	38,855	38,833	-0,022	5 3 4	77,363	77,365	0,002
2 1 5	40,621	40,636	0,015	8 0 0	77,677	77,686	0,009
3 2 0	41,897	41,847	-0,051	2 2 -12	78,260	78,230	-0,030
0 2 5	42,597	42,617	0,019	1 2 -12	78,613	78,614	0,000
0 1 7	43,148	43,169	0,021	0 2 12	80,409	80,428	0,019
0 0 8	46,092	46,080	-0,012	6 2 -10	81,289	81,285	-0,004
5 0 -4	46,449	46,490	0,041	8 1 -7	81,656	81,646	-0,011
0 2 6	46,902	46,902	0,000	2 1 12	82,054	82,035	-0,019
3 1 5	47,230	47,211	-0,020	8 2 -2	83,830	83,823	-0,006
0 3 0	47,511	47,544	0,033	2 2 -13	84,742	84,747	0,005
4 2 -1	48,045	48,043	-0,002	2 4 7	84,962	84,958	-0,004
1 3 0	48,513	48,491	-0,022	7 3 -5	85,397	85,429	0,032
1 3 1	49,122	49,131	0,009	7 2 4	85,696	85,682	-0,014
5 0 2	50,422	50,406	-0,016	3 1 -14	86,168	86,154	-0,014
1 3 -3	50,877	50,912	0,035	1 5 -3	86,965	86,974	0,009
0 2 7	51,630	51,609	-0,021	7 3 2	89,818	89,836	0,017
2 3 1	52,079	52,133	0,054	9 1 -6	90,494	90,498	0,004
1 3 -4	53,082	53,085	0,004	6 4 0	91,193	91,161	-0,032
2 2 6	53,785	53,797	0,012	6 0 9	91,509	91,473	-0,036
5 0 -7	54,188	54,210	0,023	1 0 -15	91,994	92,006	0,013
6 0 -3	54,568	54,582	0,014	1 2 -14	92,484	92,536	0,0052
4 1 -8	54,741	54,783	0,042	7 1 7	92,868	92,886	0,018
6 0 -4	55,404	55,407	0,003	2 5 4	93,301	93,291	-0,010
2 3 3	55,873	55,871	-0,003	1 5 -6	93,785	93,761	-0,024
6 0 0	56,103	56,119	0,016	3 2 12	94,252	94,281	0,029
2 1 8	56,524	56,601	0,077	3 4 8	94,665	94,679	0,014
3 1 7	57,110	57,132	0,022	3 5 3	95,107	95,105	-0,001
6 1 0	58,572	58,577	0,004	3 1 13	95,602	95,557	-0,044
4 1 -9	59,371	59,351	-0,021	7 0 8	96,387	96,394	0,007
3 3 -5	60,047	60,065	0,018	3 5 -6	96,949	96,921	-0,028
3 3 3	60,744	60,742	-0,002	3 3 11	97,737	97,714	-0,023
5 0 5	61,206	61,149	-0,057	7 4 -4	98,975	98,935	-0,040
1 0 10	61,717	61,781	0,064	8 1 -12	99,468	99,478	0,010
4 2 5	62,199	62,171	-0,028	10 0 -6	100,623	100,628	0,005
3 2 -9	62,955	62,939	-0,016	8 2 5	101,277	101,280	0,003
6 2 -3	64,169	64,208	0,040	4 2 12	101,785	101,778	-0,007
1 2 9	64,972	64,977	0,005	5 0 12	102,357	102,343	-0,014
6 1 3	65,583	65,599	0,015				

2) Par microscopie optique sur monocristal

La transition structurale monoclinique \rightarrow rhomboédrique a été observée sous microscope optique en lumière polarisée en transmission. L'observation est possible car la transition de la structure basse température (notée BT) à la structure haute température (notée HT) permet de passer d'un milieu anisotrope biréfringent, BT monoclinique, à un milieu isotrope transparent, HT rhomboédrique. Des photos (4a à 4g) assemblées sur la Figure III-4-4, et un film vidéo 8 montrant cette transition de phase, provoquée simplement par chauffage à l'aide d'un courant d'air chaud, ont pu être réalisés.

Les observations faites ici mettent en évidence le caractère instantané, reproductible et réversible de la transition. Il s'agit d'une transition du 1^{er} ordre. La transition est observée de la même façon sur un cristal immergé dans l'huile. Cette observation indique que la transition n'est probablement pas due à un départ de molécules d'eau ; elle se produit sans changement de composition chimique. C'est un simple réarrangement structural avec élévation de la symétrie. Le caractère polydomaine des cristaux à température ambiante (BT) tend à disparaître lorsque le cristal est chauffé (HT). Une étude structurale de la phase BT est impossible sur des cristaux aussi abondamment maclés. Au fur et à mesure de la transition, les parois de domaines se déplacent selon trois directions à 120° pour laisser un cristal complètement monodomaine et isotrope. A chaque cycle chauffage - refroidissement, les mêmes domaines avec les parois situées aux mêmes endroits réapparaissent à basse température. Cela indique que ces cristaux sont fortement fautés, et c'est au niveau des défauts que naissent les parois des différents domaines.

Ce travail a été possible grâce à la collaboration de Messieurs Frank KUBEL, Jean-Pierre RIVERA et Olivier CROTTAZ du Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de l'Université de Genève



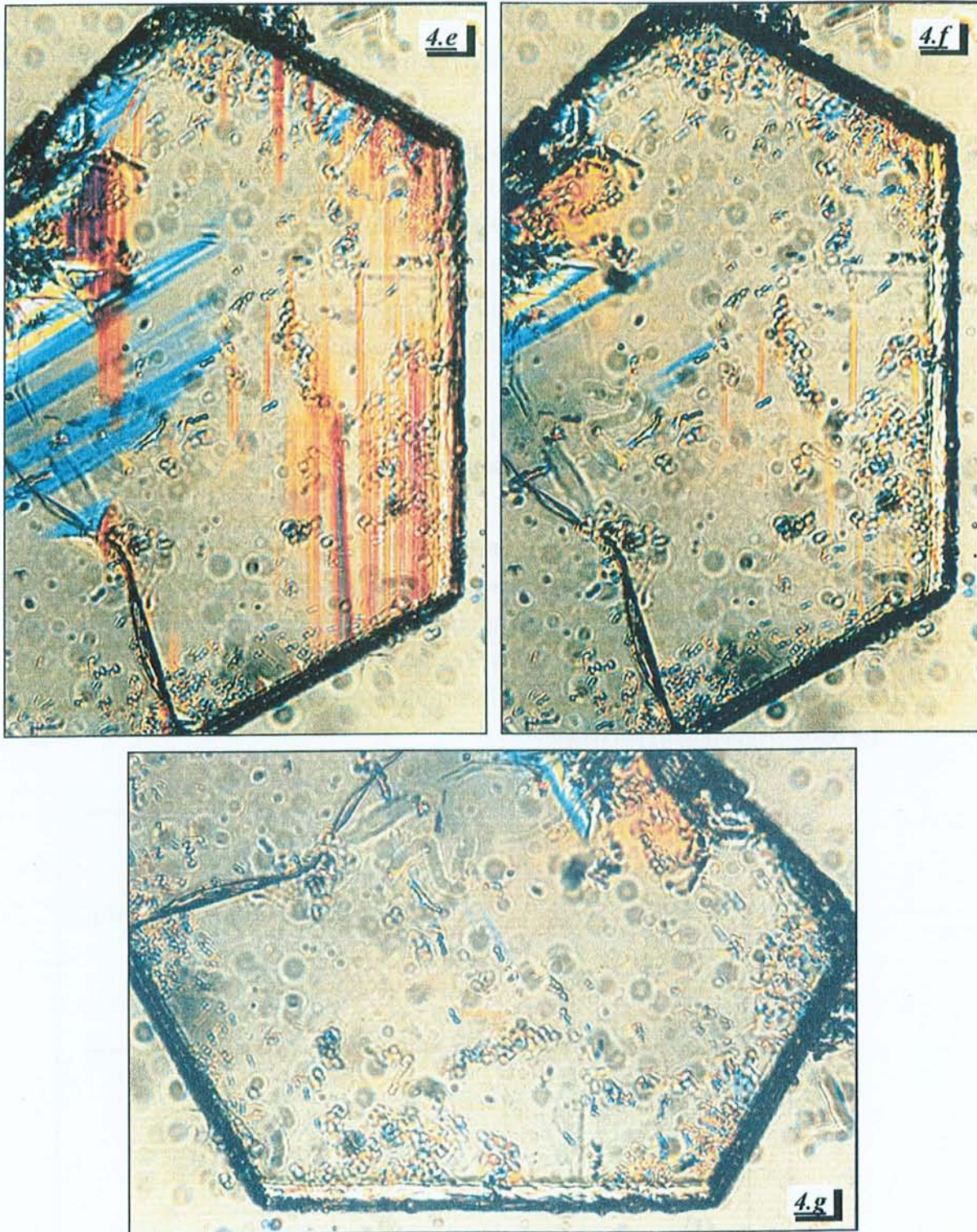


Figure 999-4-4. Suivi photographique de la transition structurale réalisé au microscope optique à lumière transmise et polarisée

999-4-4.a : cristal biréfringent correspondant à la structure à basse température.

999-4-4.b à 999-4-4.f : déplacement des parois de domaines (transition structurale).

999-4-4.g : cristal transparent (isotrope) correspondant à la structure à haute température.

IV / STRUCTURE BASSE TEMPERATURE

Comme cela a été écrit, les cristaux BT polydomaines ne sont pas exploitables pour une étude structurale. Il est donc nécessaire d'utiliser des données de diffraction obtenues sur des échantillons en poudre. Une analyse Rietveld sur le diffractogramme réalisé à 0°C avait été envisagé, mais trois problèmes majeurs sont apparus :

- ✧ Le diffractogramme n'est pas de qualité suffisante pour une telle analyse. La statistique de comptage n'est pas bonne et l'échantillon doit être mesuré plus longtemps afin d'améliorer le rapport signal/bruit de fond.
- ✧ Il est probable que l'introduction de l'échantillon en tube de Lindeman n'a pas totalement permis de se débarrasser de l'orientation préférentielle que prennent naturellement ces composés.
- ✧ Enfin, le modèle donné par Terzis [TER87] ne permet pas d'interpréter nos données à 0°C. Il faut à nouveau signaler le désaccord concernant le groupe spatial du sel de Friedel BT. La Figure III-4-5 montre le diffractogramme expérimental élaboré au cours de ce travail, celui calculé à partir des données de Terzis et leur différence. L'écart est étonnamment important et pour l'instant donc, les incertitudes concernant la structure à 25°C (la forme dite basse température) persistent.

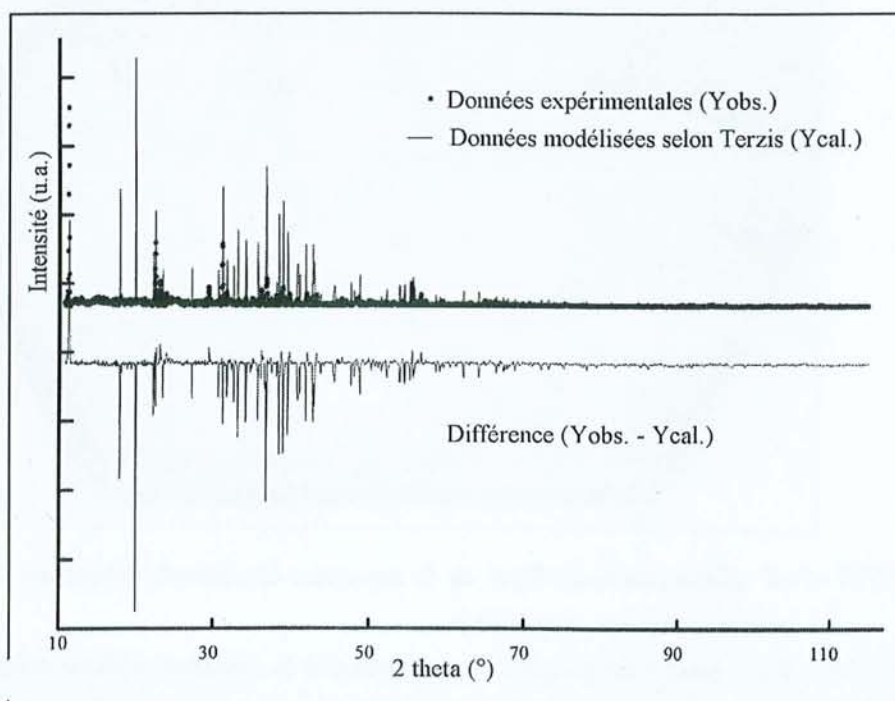


Figure 999-4-5. Comparaison entre le diffractogramme expérimental basse température et le diffractogramme simulé à partir des données structurales de Terzis et al. [TER87], ainsi que leur différence.

V / STRUCTURE HAUTE TEMPERATURE

Pour une telle étude, un monocristal est monté sur le diffractomètre automatique CAD4 équipé d'un système de chauffage par courant d'air chaud. La température, au niveau du cristal, est réglée à 37°C (température suffisante pour être au-dessus de la transition tout en évitant le début de la déshydratation du cristal). La disparition des domaines est vérifiée grâce au microscope équipant le CAD4 et en utilisant des filtres polariseurs.

1) Collecte des données et résolution structurale

La maille déterminée pour la structure haute température du sel de Friedel est rhomboédrique, et s'étend sur 6 feuillets. Les paramètres de la maille hexagonale sont $a = 5,724(2)$ et $c = 46,689(5)$. Cette maille a un volume de $1325(1)\text{\AA}^3$ et contient trois motifs $C_4A\bar{C}_2H_{10}$. Ces valeurs sont peu différentes de celles affinées sur poudre. Le mode de réseau R est vérifié lors d'une collecte préliminaire réalisée sans condition de mesure sur les indices hkl. L'enregistrement de la collecte est alors réalisée en tenant compte du mode de réseau R avec la radiation $K\alpha$ de l'argent pour un angle θ maximal de 30°, soit 2734 réflexions mesurées. La réduction des données dans le groupe de Laue $\bar{3}m$ conduit à 746 réflexions uniques dont 498 ont une intensité $I > 2\sigma(I)$ avec un $R_{int} = 0,0418$. Le Tableau III-4-3 regroupe les paramètres de collecte et d'affinement.

La résolution par les méthodes directes en utilisant le programme SIR92 [ALT94] a été réalisée dans les groupes d'espace $R\bar{3}c$ et $R3c$. Les solutions proposées convergent vers des facteurs de confiance de 12% et 30% respectivement. L'affinement dans le groupe spatial non-centrosymétrique qui présentait le meilleur facteur R n'est pas stable quand les facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes d'oxygène du feuillet principal sont libérés. L'affinement est alors repris dans le groupe centrosymétrique $R\bar{3}c$. Le site des atomes d'aluminium se trouve à l'origine de la maille, donc sur le centre $\bar{3}$ (site 6b). Les atomes de calcium et d'oxygène des molécules d'eau liée O(w) se trouvent en position spéciale (site 12c) sur l'axe ternaire $[1/3\ 2/3\ z]$. Le site des atomes de chlore se trouve en position spéciale 6a (0, 0, $1/4$). Les atomes d'hydrogène, deux sites en position générale 36f, ont été localisés par synthèse des différences de Fourier. La totalité de la structure est ainsi résolue. Lors de l'affinement, des contraintes sont appliquées sur la position des atomes d'hydrogène : distance O-H de $0,95\text{\AA}$ et angle H-O-H de $104,5^\circ$.

L'affinement de 27 variables, en utilisant 3 contraintes, à partir de 498 réflexions satisfaisant à $I > 2\sigma(I)$, aboutit aux facteurs résiduels $R1 = 7,12\%$ et $wR2 = 10,92\%$. Les

Tableaux III-4-4 et III-4-5 regroupent les paramètres cristallographiques du sel de Friedel à haute température.

Tableau 999-4-3

Paramètres de la collecte et de l'affinement du sel de Friedel à haute température.

Composé	sel de Friedel à 37°C $C_4AC_2H_{10}$
Formule empirique	Cl ₂ H ₂₀ Al ₂ Ca ₄ O ₁₆
Masse molaire	561,34 g.mol ⁻¹
Température	310(1) K
Longueur d'onde	0,56050 Å
Système cristallin	Rhomboédrique
Groupe spatial	$R\bar{3}c$
Paramètres de maille	$a = 5,724(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 5,724(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90,00^\circ$ $c = 46,689(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 120,00^\circ$
Volume	1324,8(7) Å ³
Z / Densité calculée	3 / 2,111 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	0,866 mm ⁻¹
F(000)	864
Taille du cristal	0,200. x 0,140 x 0,035 mm ³
Rangée angulaire (θ) de la collecte	2,06° à 29,93°
Limites des indices de Miller	0<=h<=8, 0<=k<=8, 0<=l<=82
Nombres de réflexions collectées / Uniques	2734 / 746 [R(int) = 4,18%]
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F ²
Nombre de données / Contraintes / Paramètres	498 [I>2σ(I)] / 3 / 27
Qualité de l'affinement sur F ²	1,130
Facteur de confiance [I>2σ(I)]	R1 = 0,0712, wR2 = 0,1092
Facteur de confiance [totalité des données]	R1 = 0,1082, wR2 = 0,1176
Résidus	0,530 e.Å ⁻³ et -0,718 e.Å ⁻³

Tableau 999-4-4

Coordonnées atomiques et déplacements thermiques isotropes équivalents du sel de Friedel à haute température

Groupes	Atomes	Sites	x	y	z	U(éq.) ^(*) Å ² x 10 ³	Taux d'occup.
	Al	6b	0	0	0	14(1)	1
	Ca	12c	2/3	1/3	0,9873(1)	16(1)	1
OH	O	36f	0,0569(4)	0,3071(4)	-0,0213(1)	16(1)	1
	H	36f	0,143(6)	0,335(7)	-0,0391(4)	20(-)	1
H ₂ O	O(w)	12c	2/3	1/3	0,9340(1)	54(1)	1
eau liée	H(w)	36f	0,57(2)	0,158(2)	0,9261(7)	65(-)	2/3
Cl ⁻	Cl	6a	0	0	¼	67(1)	1

^(*) U(éq.) est défini comme étant le tiers de la trace de la matrice U_{ij}. $U(\text{éq.}) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$

Tableau 999-4-5
Déplacements thermiques anisotropes (10^3 \AA^2) du sel de Friedel à haute température

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	10(1)	10(1)	22(1)	0	0	5(1)
Ca	11(1)	11(1)	26(1)	0	0	6(1)
O	15(2)	13(1)	22(2)	2(1)	3(1)	8(1)
W	64(2)	64(2)	35(2)	0	0	32(1)
Cl	86(2)	86(2)	31(1)	0	0	43(1)

Le facteur de déplacement anisotrope prend la forme : $\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12)]$

2) Description de la structure

Une représentation générale de la structure du sel de Friedel haute température se trouve sur la Figure III-4-6.

a : Le feuillet principal

Les feuillets principaux sont ceux décrits classiquement pour ces phases AFm, avec une molécule d'eau liée à l'aplomb de chaque atome de calcium. Les distances cation-hydroxyle du feuillet principal sont indiquées dans le Tableau III-4-6. Les octaèdres entourant les atomes d'aluminium sont réguliers. Le septième coordinaut des atomes de calcium est assuré par une molécule d'eau O(w).

La structure du sel de Friedel à haute température correspond à la structure basse température, telle quelle est décrite par Terzis, avec un glissement des feuillets principaux qui est à l'origine de l'augmentation de la symétrie.

Tableau 999-4-6
Distances interatomiques Ca-O, Al-O et Cl-H du sel de Friedel à haute température

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Al-O	1,900(2)	Ca-O#1	2,347(2)
-O#7	1,900(2)	-O#2	2,347(3)
-O#8	1,900(2)	-O#3	2,347(2)
-O#9	1,900(2)	-O#4	2,449(2)
-O#10	1,900(2)	-O#5	2,449(2)
-O#11	1,900(2)	-O#6	2,449(2)
		-W	2,488(5)
4 distances (en moyenne) Cl-Hw	2,478(2)	6 distances Cl-H	2,644(2)

Opérateurs de symétrie utilisés pour générer les atomes équivalents :

#1 $x+1, y, z+1$	#2 $-x+y, -x, z+1$	#3 $-y+1, x-y+1, z+1$	#4 $x-y+1, x, -z+1$	#5 $-x+1, -y+1, -z+1$	#6 $y, -x+y, -z+1$	#7 $y, -x+y, -z$	#8 $x-y, x, -z$	#9 $-x, -y, -z$	#10 $-y, x-y, z$	#11 $-x+y, -x, z$
------------------	--------------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	------------------	-----------------	-----------------	------------------	-------------------

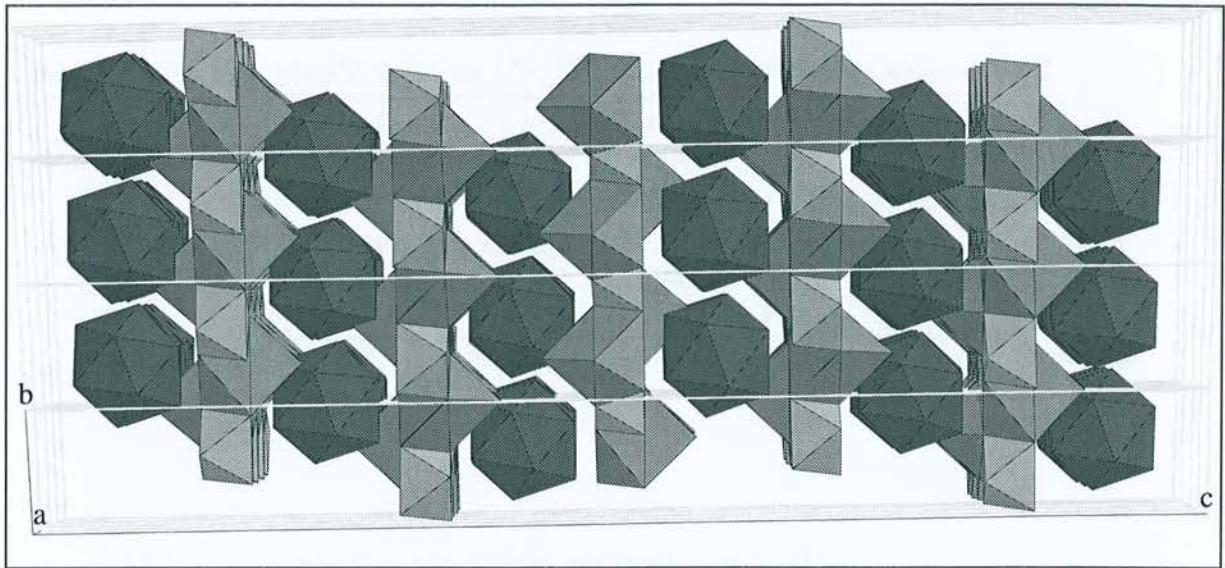


Figure 999-4-6. Représentation en perspective de la structure du sel de Friedel haute température. Projection parallèle à l'axe $[100]$. Les polyèdres de coordination de Al^{3+} sont en jaune, ceux de Ca^{2+} en vert, et ceux de Cl^- (le nombre de coordination maximal de 12 assuré par les atomes d'hydrogène) sont en rouge.

b : L'interfeuille

La partie interfoliaire comprend les molécules d'eau liée et les anions chlorure. Il n'existe pas de molécules d'eau libre dans le sel de Friedel.

Les atomes de chlore sont totalement ordonnés sur une position de haute symétrie (site 6a) dans l'interfeuille. Les anions chlorure sont liés par des liaisons hydrogène aux atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle et des molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène forment une 'cage' autour des atomes de chlore, comme il est représenté sur la Figure III-4-7. Chaque atome de chlore est entouré de 6 atomes d'hydrogène provenant des groupements hydroxyle de deux feuillets principaux avec une distance Cl-H de 2,644Å. Les six molécules d'eau liée situées sur le site O(w) approchent leurs atomes d'hydrogène à 2,478Å des atomes de chlore. Il y a en moyenne, pour chaque atome de chlore, quatre molécules d'eau $H_2O(w)$ sur les six qui partagent un atome d'hydrogène. Chaque ion chlorure est donc maintenu par 10 liaisons hydrogène au milieu de deux feuillets adjacents. Les liaisons hydrogène sont représentées en rouge sur la Figure III-4-7. Par l'intermédiaire des ces liaisons hydrogène, chaque atome de chlore participe à la cohésion de la structure lamellaire en liant les feuillets principaux entre eux. Cette cohésion se fait principalement par l'intermédiaire des molécules d'eau liée selon les liaisons $Ca \cdots O(w) - H(w) \cdots Cl \cdots H(w) - O(w) \cdots Ca$.

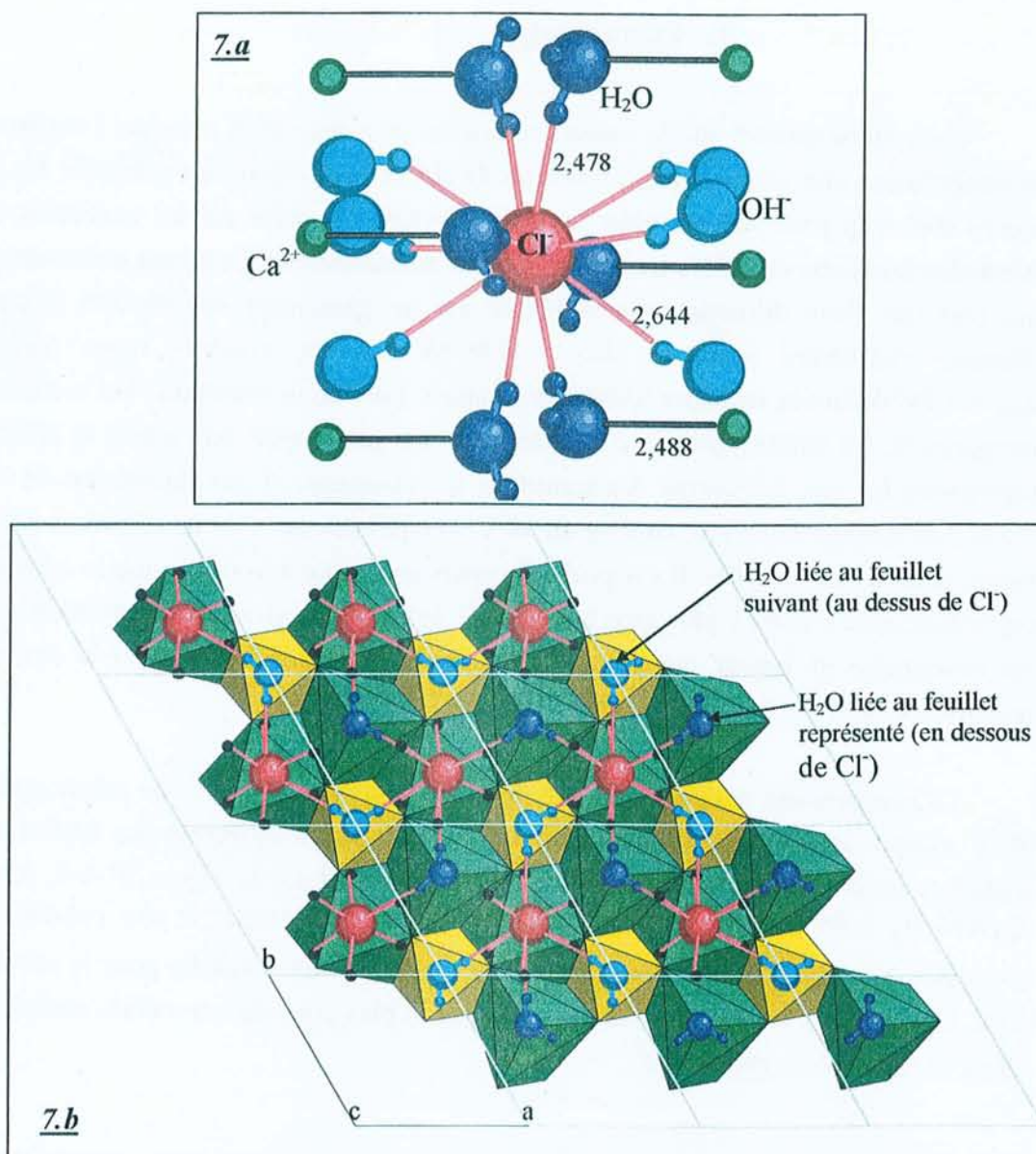


Figure 999-4-7. Représentation des liaisons hydrogène autour des atomes de chlore. Les atomes de chlore sont en rouge, ainsi que les liaisons hydrogène qui les entourent.

999-4-7.a : environnement de Cl (12 atomes d'hydrogène au maximum). Les groupements hydroxyle sont en bleu clair, et les molécules d'eau, en bleu foncé, sont liées aux cations Ca^{2+} en vert. Les distances des liaisons sont indiquées en Å .

999-4-7.b : Projection sur (001) montrant les liaisons hydrogène entre feuillets principaux et Cl . A l'arrière plan, un feuillet principal avec les polyèdres de coordination de Al^{3+} en jaune et Ca^{2+} en vert. Au premier plan, l'interfeuillet avec en bleu foncé les molécules d'eau liées au feuillet principal représenté et en bleu clair les molécules d'eau liées au feuillet principal adjacent non représenté.

3) Discussion

Cette étude montre que la transition structurale a pour effet principal l'augmentation de la symétrie des sites occupés par les atomes de chlore. A température ambiante, les atomes de chlore sont trop petit pour combler les sites interfoliaires créés par les molécules d'eau liée. Ainsi chaque atome de chlore tend à rapprocher au maximum vers lui les molécules d'eau ; ce qui crée une forte distorsion monoclinique par un glissement des feuillets principaux. La distance interfoliaire passe de $d_{002} = 7,899\text{\AA}$ dans la structure basse température à $d_{006} = 7,782\text{\AA}$ dans la structure haute température. Lors de la transition vers la structure haute température, les feuillets principaux glissent les uns par rapport aux autres et se rapprochent légèrement les uns des autres. La transition s'accompagne d'une diminution de volume de 2,5%. Les atomes de chlore, au delà de 30°C , remplissent les sites interfoliaires probablement mieux adaptés à leur taille. Il est probable, mais cela reste à vérifier, que le composé ioduré équivalent, avec l'anion I plus gros que Cl⁻ soit de haute symétrie à la température ambiante. Il est raisonnable de penser que plus l'halogénure intercalé est gros, plus la température de transition sera basse. Mais ceci reste à vérifier.

La comparaison avec la structure du binitroaluminate à 60°C , de même groupe spatial $R\bar{3}c$ s'imposait. Elle montre deux empilements totalement différents des feuillets principaux malgré la similitude du groupe spatial. Comme on le voit sur la Figure III-4-8, pour la phase $C_4AN_2H_8$ à 60°C les feuillets s'empilent de façon à rapprocher le plus possible les atomes d'oxygène O(n1) du nitrate de deux feuillets successifs. En revanche pour le sel de Friedel à 37°C les feuillets s'arrangent de façon à espacer le plus possible ces mêmes atomes d'oxygène O(w) à l'aplomb des cations Ca^{2+} .

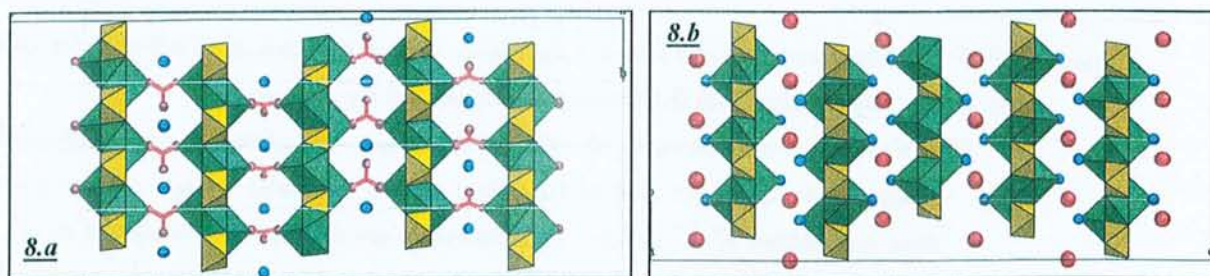


Figure 999-4-8. Comparaison des séquences d'empilement des feuillets principaux. Projections sur (100). Les polyèdres de coordination de Al^{3+} sont représentés en jaune, ceux de Ca^{2+} en vert.
 999-4-8.a : cas du binitroaluminate à 60°C . Les groupements nitrate, en rouge, sont représentés de façon quelconque.
 999-4-8.b : cas du Sel de Friedel haute température. Les anions chlorures sont en rouge.

VI / OBSERVATIONS EN MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN

1) Spectre Raman sur monocristal

La Figure III-4-9 montre le spectre Raman obtenu pour les grands nombres d'onde. Deux bandes larges de vibrations des molécules d'eau liée, et trois bandes étroites d'élongation des ions hydroxyle du feuillet principal sont visibles. Les trois bandes étroites (à 3592 cm^{-1} , 3645 cm^{-1} et 3654 cm^{-1}) rendent compte des liaisons hydrogène autour de l'ion Cl^- .

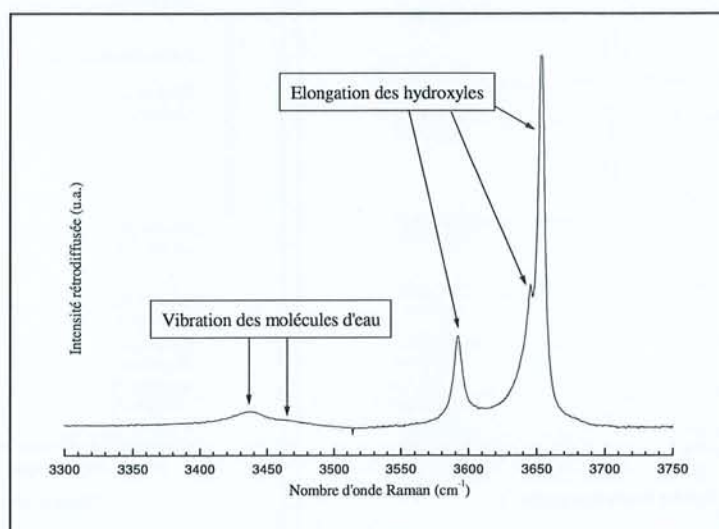


Figure III-4-9 : Spectre Raman réalisé sur un cristal du sel de Friedel dans la gamme 3300 cm^{-1} à 3750 cm^{-1} .

2) Déshydratation sous vide

Un cristal de cette phase AFm chlorurée est introduit dans le réacteur permettant de diminuer progressivement la pression relative. Suite à l'étude Raman précédente sur le binitroaluminat, nous avons grossièrement établie une corrélation entre la température et le vide relatif appliqués dans la platine chauffante. D'après les Figure III-3-13 et III-3-14 du chapitre trois, on a les correspondances suivantes :

2,5 mbar à 20°C \longleftrightarrow 25 mbar à 40°C ,

1,0 mbar à 20°C \longleftrightarrow 10 mbar à 50°C .

Une modification des spectres, lorsqu'un vide de l'ordre de quelques millibars est appliqué, serait donc logiquement attendu si l'on espère observer la transition structurale. La Figure III-4-10 montre une série de spectre correspondant à l'application progressive du vide, puis à la remise à l'air.

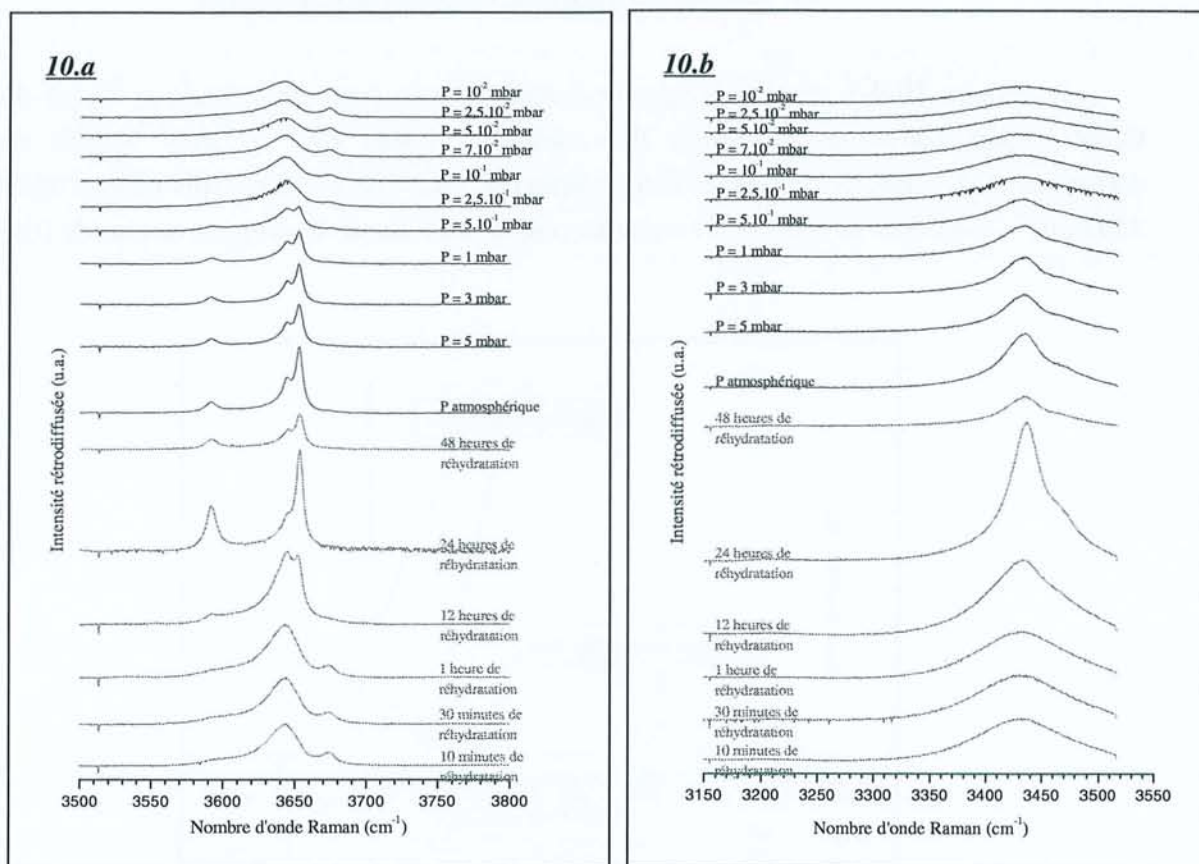


Tableau 999-4-10. Suivi Raman de la déshydratation sous vide du sel de Friedel. En bleu le spectre dans les conditions atmosphériques, en noir les spectres sous vide relatif et en rouge les spectres lors de la remise à l'air.

999-4-10.a : bandes d'élongation des hydroxyles.

999-4-10.b : bandes de vibration des molécules d'eau.

Il a été nécessaire d'appliquer un vide de $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar pour observer un déplacement des bandes d'élongation des hydroxyles (Figure III-4-10a), ce qui 'correspond' à une température bien supérieure à 50°C . De plus, dans ces conditions de pression de $2,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, les bandes de vibration des molécules d'eau (Figure III-4-10b) sont fortement aplanies. Le changement observé provient alors de la déshydratation du sel de Friedel, et non de la transition structurale. Pour les pressions supérieures à $5 \cdot 10^{-1}$ mbar, il n'y a aucune

modification des spectres. Il semble donc impossible de provoquer la transition structurale par une baisse de pression. Ce résultat est en fait tout à fait logique puisque la transition BT → HT s'effectue avec une diminution de volume. Par conséquent, pour provoquer la transition structurale sans chauffer, il aurait fallu appliquer une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Un temps de réhydratation d'une journée est nécessaire à un retour au comportement initial. Des phases AFm étudiées, c'est la seule qui présente un temps aussi long de réhydratation. Les phases AFm sulfatée, carbonatée et nitratée retrouvent leur état initial en moins d'une heure. La déshydratation du sel de Friedel $C_4AC_2H_{10}$ en $C_4AC_2H_6$ est donc réversible, mais semble se faire difficilement.

VII / CONCLUSION

La transition structurale, proche de la température ambiante, du sel de Friedel a été observée et étudiée par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie optique en lumière polarisée. Cette étude a permis la résolution structurale de la structure à haute température qui garde la composition $C_4AC_2H_{10}$. En revanche la description de la structure à basse température du sel de Friedel nécessite toujours d'être améliorée. Du fait de la transition structurale, les monocristaux sont invariablement polydomaines à basse température et donc inutilisables pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

CHAPITRE CINQ : ÉTUDE DE L'ALUMINATE BICALCIQUE HYDRATE

I / INTRODUCTION

L'aluminate bicalcique hydraté C_2AH_8 est une phase AFm que l'on pourrait noter C_4AAH_{16} , et que l'on pourrait alors nommer monoaluminatoaluminate si l'on se réfère aux dénominations utilisées pour les composés des chapitres deux et trois. L'aluminate bicalcique possède la structure en feuillet, de composition $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, caractéristique des phases AFm et intercale les espèces $[Al(OH)_4]^- \cdot 3H_2O$.

Les travaux récents de Barnes et al. [BAR92, BAR96, JUP96] ont montré l'importance de cette phase dans la chimie des ciments. Les cristaux de C_2AH_8 ont une durée d'existence extrêmement restreinte, ils se forment dès l'hydratation du ciment et sont détruits quelques minutes plus tard. Mais la formation de cette phase semble nécessaire à la formation des autres aluminates hydratés (voir Figure III-5-1). Le problème majeur qui se pose ici est donc de la stabiliser pour pouvoir l'étudier au mieux.

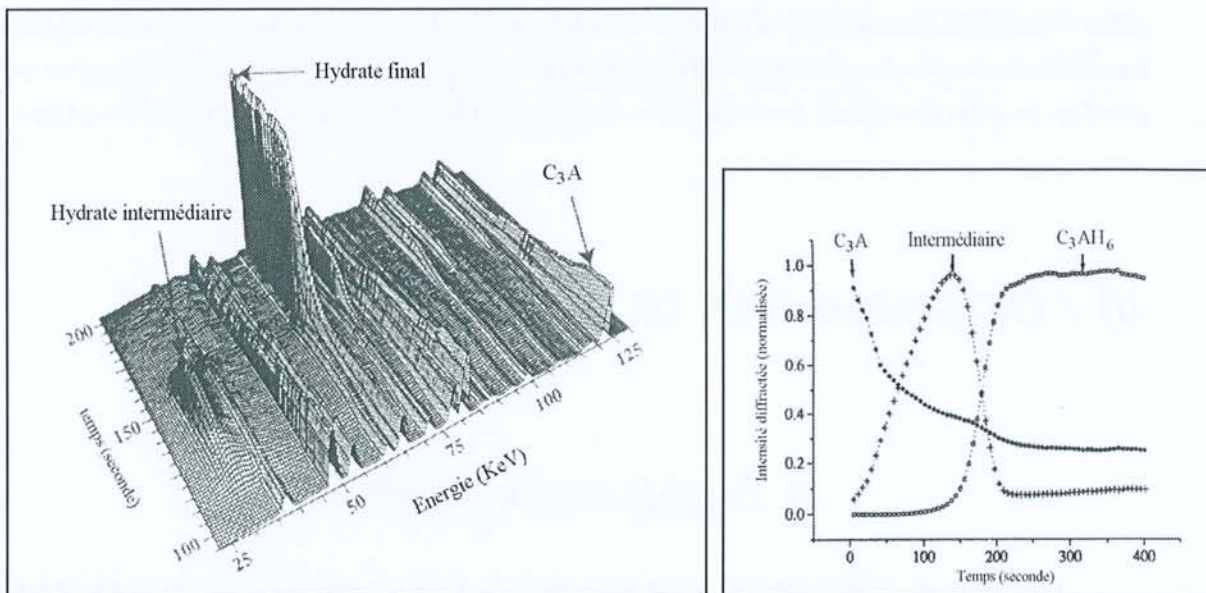


Figure 999-5-1. Durée d'existence de l'aluminate bicalcique par Barnes [BAR96].

II / SYNTHÈSE

1) Synthèse hydrothermale

Un mélange stoechiométrique a été placé 2 mois à 120°C sous 2 Kbars. La poudre obtenue ne contient aucune trace de la phase C_2AH_8 . Il s'est formé l'hydrate cubique stable C_3AH_6 et l'excès de l'alumine est sous la forme boehmite $AlO(OH)$.

Vu la très faible stabilité de cette phase, sa préparation par voie hydrothermale semblait difficile. Les paramètres température, pression et durée auraient besoin d'être ajustés pour parvenir à stabiliser la croissance des cristaux de C_2AH_8 .

2) Synthèse de poudre

Scheller [SCH74] préconise, pour la préparation de l'aluminate bicalcique, d'hydrater un mélange d'oxydes anhydres CaO et $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA). Nous sommes partis de cette base pour synthétiser notre poudre, en hydratant un oxyde anhydre mixte de calcium et aluminium ayant un rapport Ca/Al le plus proche de 1 (rapport correspondant à C_2AH_8). Nous avons ainsi synthétisé, dans un premier temps $C_{12}A_7$ par des recuits à 1350°C et broyages successifs d'un mélange initial de $CaCO_3$ et $Al(OH)_3$. Une fois ce composé formé, la quantité nécessaire de CaO est additionnée pour avoir un rapport Ca/Al égal à l'unité. L'hydratation est réalisée dans une bouteille de polyéthylène et en boîte à gants avec un large excès d'eau distillée et bouillie. Afin d'éviter la formation d'aluminate tricalcique C_3AH_6 , l'ensemble est refroidi en posant la bouteille sur un lit de glace [BUT58]. Après une semaine d'hydratation, le mélange ne contient plus les oxydes de départ, seule la phase C_2AH_8 est identifiable sur les clichés de diffraction.

III / DETERMINATION DE LA MAILLE

1) Procédure expérimentale

Le composé étudié est stable en l'absence de CO_2 en présence d'une humidité relative supérieure à 80%. Pour l'étudier par diffraction, il est donc nécessaire de travailler en tubes de Lindeman. Deux tubes de Lindeman de 0,5 mm de diamètre sont remplis directement dans la

boite à gants avec la phase à analyser qui se présente sous la forme d'une poudre humide. Un des tubes contient en plus du silicium qui sert d'étalon interne.

Les diffractogrammes obtenus à partir de ces préparations se révèlent être de mauvaise qualité. Cela provient certainement d'un mauvais état de cristallisation de la phase C_2AH_8 . Les diffractogrammes sont réalisés sur un goniomètre θ - 2θ , utilisé en configuration Debye-Scherrer (transmission, échantillon fixe), avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Afin d'optimiser nos données sur poudre, dix diffractogrammes ont été réalisés puis additionnés. Le tube de Lindemann contenant le mélange poudre + silicium servira à la détermination des paramètres de maille. Ensuite nous pourrions calibrer le diffractogramme réalisé sur C_2AH_8 seul afin d'effectuer une analyse Rietveld si la qualité des données le permet.

2) Paramètres de départ

La fiche ASTM 45-0564 relative à l'aluminate bicalcique, suite aux travaux de Pöllmann et al. [POL94], fait état d'une maille hexagonale de paramètres $a = 5,7907\text{\AA}$ et $c = 64,696\text{\AA}$ comprenant six feuillets successifs. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant aux données de Pöllmann permet d'identifier notre produit sans ambiguïté, mais quelques réflexions indiquées par des flèches sur la Figure III-5-2 ne sont pas indexées dans cette maille hexagonale. Une indexation est entreprise dans la maille monoclinique que Scheller a déterminée pour l'hydrate inférieur $C_2AH_{7,5}$ [SCH74] ; à savoir $a = 9,93(1)\text{\AA}$, $b = 5,74(1)\text{\AA}$, $c = 42,2(1)\text{\AA}$ et $\beta = 97,0(5)^\circ$. Cette maille monoclinique est obtenue par distorsion d'une maille ortho-hexagonale ($2\bar{a} + \bar{b}, \bar{b}, \bar{c}$) avec un mode de réseau C contenant quatre feuillets successifs. Le mode de réseau C est conservé pour l'indexation de nos données, mais l'utilisation d'un paramètre c de $42,2\text{\AA}$ correspondant à quatre feuillets successifs n'est pas nécessaire pour l'indexation. Une maille avec $c = 21,1\text{\AA}$, correspondant à deux feuillets successifs, suffit pour interpréter l'ensemble du diffractogramme.

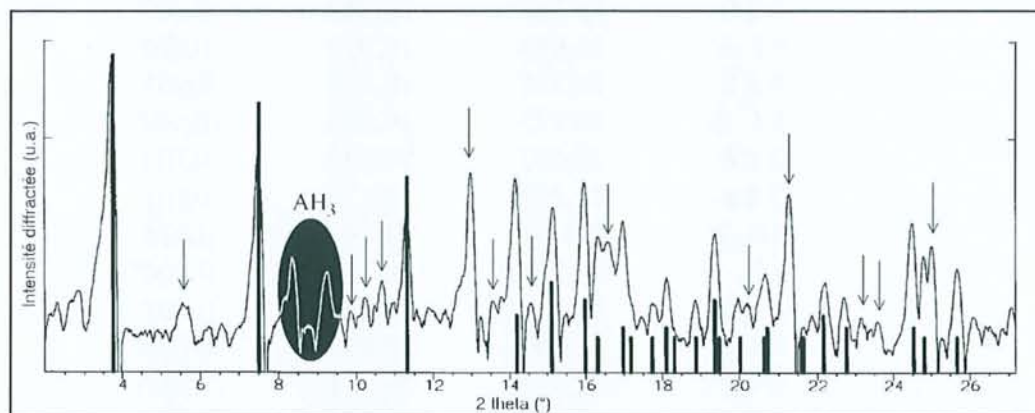


Figure 199-5-2. Diffractogramme de C_2AH_8 synthétisé, superposé à l'histogramme indiqué par Pöllmann (fiche ASTM 45-0564).

3) Affinement des paramètres de maille

Du fait de la symétrie monoclinique, l'indexation des pics de Bragg n'est pas aisée. La modélisation des intensités à partir de la structure du sel de Friedel, en remplaçant les atomes de chlore par des groupements $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et en utilisant comme paramètres de maille initiaux ceux indiqués précédemment, a permis l'indexation de la totalité du diffractogramme de la Figure III-5-2 et ainsi l'affinement de cette maille.

L'affinement de la maille à partir de 23 réflexions mesurées sur le diffractogramme entre 2° et 40° , en deux θ , conduit aux paramètres suivants : $\mathbf{a} = 10,032(3) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5,782(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 21,80(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 98,84(4)^\circ$ avec des facteurs de confiance très satisfaisants ($R = 0,017$ et $D = 0,013$). Le Tableau III-5-1 regroupe le détail des résultats. Les conditions observées sur les indices hkl sont compatibles avec le groupe spatial $C2/c$. C'est donc ce groupe qui sera retenu pour l'analyse structurale et l'élaboration d'un modèle.

Tableau III-5-1

Reflexions utilisées pour l'affinement des paramètres de maille de C_2AH_6 .

Indices de Miller	2θ observé	2θ calculé	Ecart $\Delta(2\theta)$
0 0 2	3,764	3,775	0,011
0 0 4	7,541	7,554	0,013
2 0 2	9,566	9,550	-0,015
2 0 -4	10,260	10,271	0,010
1 1 -4	10,712	10,679	-0,033
0 0 6	11,239	11,341	0,012
3 1 0	14,183	14,204	0,021
0 2 2	14,582	14,598	0,015
3 1 -4	15,168	15,183	0,015
0 2 4	15,982	16,011	0,028
2 2 0	16,355	16,332	-0,023
3 1 -6	16,979	16,978	-0,001
0 2 6	18,121	18,128	0,007
3 1 -8	19,373	19,369	-0,004
2 2 6	20,657	20,646	-0,011
3 1 8	22,193	22,177	-0,016
6 0 -2	24,481	24,495	0,014
6 0 -4	24,788	24,792	0,004
6 0 2	25,669	25,669	0,001
6 0 4	27,062	27,070	0,008
0 4 0	28,417	28,411	-0,006
6 4 -2	37,855	37,856	0,001
9 1 -8	39,084	39,065	-0,019

IV / MODELISATION DE LA STRUCTURE

Les données sur poudre recueillies pour l'aluminat bicalcique hydraté ne sont pas de qualité suffisante pour réaliser une analyse Rietveld rigoureuse. L'analyse du diffractogramme expérimental montre, avec un facteur R_{exp} de 25,6%, la limite théorique du facteur de confiance R_{wp} (les définitions de R_{exp} et R_{wp} sont indiquées dans la partie expérimentale). La statistique de comptage est mauvaise et qu'il ne faut pas espérer affiner avec précision le ou les modèles choisis. Il sera possible, tout au plus d'observer des tendances, concernant par exemple la position des atomes de l'interfeuille dans la structure de C_2AH_8 . Le programme Fullprof98 [ROD98] a été utilisé pour tester, dans la mesure du possible, la justesse de nos hypothèses.

1) Paramètres initiaux

Le Tableau III-5-2 regroupe les positions atomiques initiales pour les atomes du feuillet principal (défini par les sites Al(1), Ca, O(1)-O(3)) et la molécule d'eau liée (définie par le site O(4)). Ce modèle est obtenu à partir des considérations suivantes :

- ✎ La maille utilisée est celle définie précédemment et le groupe spatial considéré est $C2/c$.
- ✎ La structure des feuillets principaux est idéalisée à partir de la structure de la chaux $Ca(OH)_2$. Les positions atomiques ainsi obtenues sont modifiées afin de : (1) mettre en ordre les cations Al^{3+} et Ca^{2+} , (2) décaler les cations Ca^{2+} de $0,5\text{\AA}$ de part et d'autre du plan défini par les atomes d'aluminium, (3) rapprocher les atomes d'oxygène à environ $1,90\text{\AA}$ des cations Al^{3+} . Ces modifications étant conformes aux observations faites sur la totalité des phases AFm connues.
- ✎ Un atome d'oxygène est placé à l'aplomb de l'atome de calcium, à une distance d'environ $2,5\text{\AA}$. Cette position atomique correspondant à la septième coordination de Ca^{2+} comme on l'a vu pour chaque phase AFm étudiée.

Tableau III-5-2

Positions atomiques initiales du feuillet principal dans le groupe spatial utilisé $C2/c$

Atome	Site	x	y	z
Al(1)	4a	0	0	0
Ca	8f	1/3	0	0,023
O(1)	8f	0,153	0,153	0,045
O(2)	8f	0,130	-0,130	-0,045
O(3)	8f	0	0,283	-0,045
O(4)	8f	1/3	0	0,130

2) Position des groupements de l'interfeuille

En plus des 6 positions atomiques vues ci-dessus, il reste à placer un groupement aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et une molécule d'eau afin de satisfaire la composition chimique de C_2AH_8 . L'atome d'aluminium et la molécule d'eau doivent alors être en position spéciale 4e (0, y, $\frac{1}{4}$) en considérant une structure ordonnée. L'atome d'aluminium de l'interfeuille est alors placé en (0, y = 0, $\frac{1}{4}$) ; en effet quelque soit la valeur initiale appliquée à la coordonnée réduite y pour l'atome d'aluminium sur ce site 4e, la valeur de y converge constamment vers une valeur proche de 0. Les atomes d'oxygène, correspondant aux quatre ions hydroxyle de l'aluminate sont placés autour de l'atome d'aluminium de façon à former un tétraèdre avec des distances Al-O de 1,90Å.

Le dernier atome à placer est l'atome d'oxygène appartenant à la molécule d'eau. Cet atome est initialement positionné en (0, y = $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$), sur le site 4e, à mi-distance de deux atomes d'aluminium. Si ses trois coordonnées sont libérées lors de l'affinement, l'atome d'oxygène ne s'écarte pas énormément de la position spéciale.

Le Tableau III-5-3 regroupe les positions atomiques initiales des atomes de l'interfeuille : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (défini par Al(2), O(5) et O(6)) et la molécule d'eau liée O(7).

Tableau III-5-3

Positions atomiques initiales de l'interfeuille dans le groupe spatial utilisé $C2/c$

Atome	Site	x	y	z
Al(2)	4e	0	0	$\frac{1}{4}$
O(5)	8f	0,10	0,16	0,20
O(6)	8f	0,15	-0,16	0,30
O(7)	4e	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$

3) Détails de "l'affinement"

Compte tenu du modèle défini précédemment, comportant 10 sites cristallographiques différents, 16 paramètres sont affinés. Le facteur de convergence sur les facteurs de structure, RF, vaut 35%.

↗ 9 coordonnées réduites sont affinées :

- x, y et z pour le site Ca,
- z variant uniformément pour les sites O(1), O(2) et O(3),
- x, y, z pour le site O(4),
- y variant uniformément pour les sites Al(2), O(5), O(6) et O(7),
- z variant uniformément pour les sites O(5) et O(6),

- 1 facteur d'agitation thermique isotrope, B, commun aux 10 atomes,
- 4 paramètres de profil de courbe : U, V, W et 1 facteur d'asymétrie,
- 1 facteur d'échelle,
- 1 facteur d'orientation préférentielle.

Tableau 999-5-4
Paramètres atomiques obtenus pour C_2AH_8

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)
Al(1)	4a	0	0	0	4,1(6)
Ca	8f	0,335(5)	0,01(1)	-0,008(2)	4,1(6)
O(1)	8f	0,153(-)	0,153(-)	0,074(2)	4,1(6)
O(2)	8f	0,130(-)	-0,130(-)	-0,072(2)	4,1(6)
O(3)	8f	0(-)	0,283(-)	-0,072(2)	4,1(6)
O(4)	8f	0,23(1)	-0,18(2)	0,183(5)	4,1(6)
Al(2)	4e	0	-0,07(1)	$\frac{1}{4}$	4,1(6)
O(5)	8f	0,10(-)	0,09(1)	0,184(3)	4,1(6)
O(6)	8f	0,15(-)	-0,23(1)	0,316(3)	4,1(6)
O(7)	4e	0	0,425(1)	$\frac{1}{4}$	4,1(6)

La Figure III-5-3 présente les diffractogrammes expérimental, calculé ainsi que leur différence, et le Tableau III-5-4 donne les coordonnées réduites obtenues pour ce qui doit être considéré comme l'ébauche d'un modèle. Les facteurs statistiques élevés de R_{exp} et RF montrent que le modèle ne peut être prouvé de façon indiscutable. Des données de meilleurs qualité seront nécessaires pour préciser ce travail.

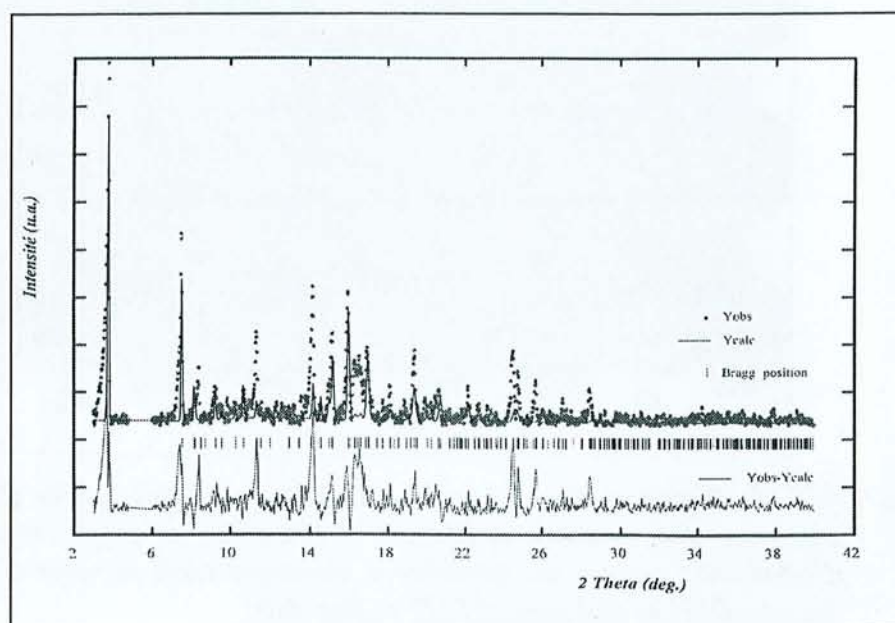


Figure 999-5-3. Diffractogrammes expérimental, calculé et la différence pour C_2AH_8 .

4) Description du modèle

La Figure III-5-4 donne une représentation du modèle de C_2AH_8 . On y retrouve les feuillets principaux uniquement formés d'octaédres. Les groupements aluminates tétraédriques de l'interfeuillelet sont isolés les uns des autres, et ne sont pas liés au feuillet principal. La molécule d'eau O(4) se trouve entre le feuillet principal et un groupement $Al(OH)_4^-$, et la molécule d'eau O(7) est placée entre deux groupements $Al(OH)_4^-$.

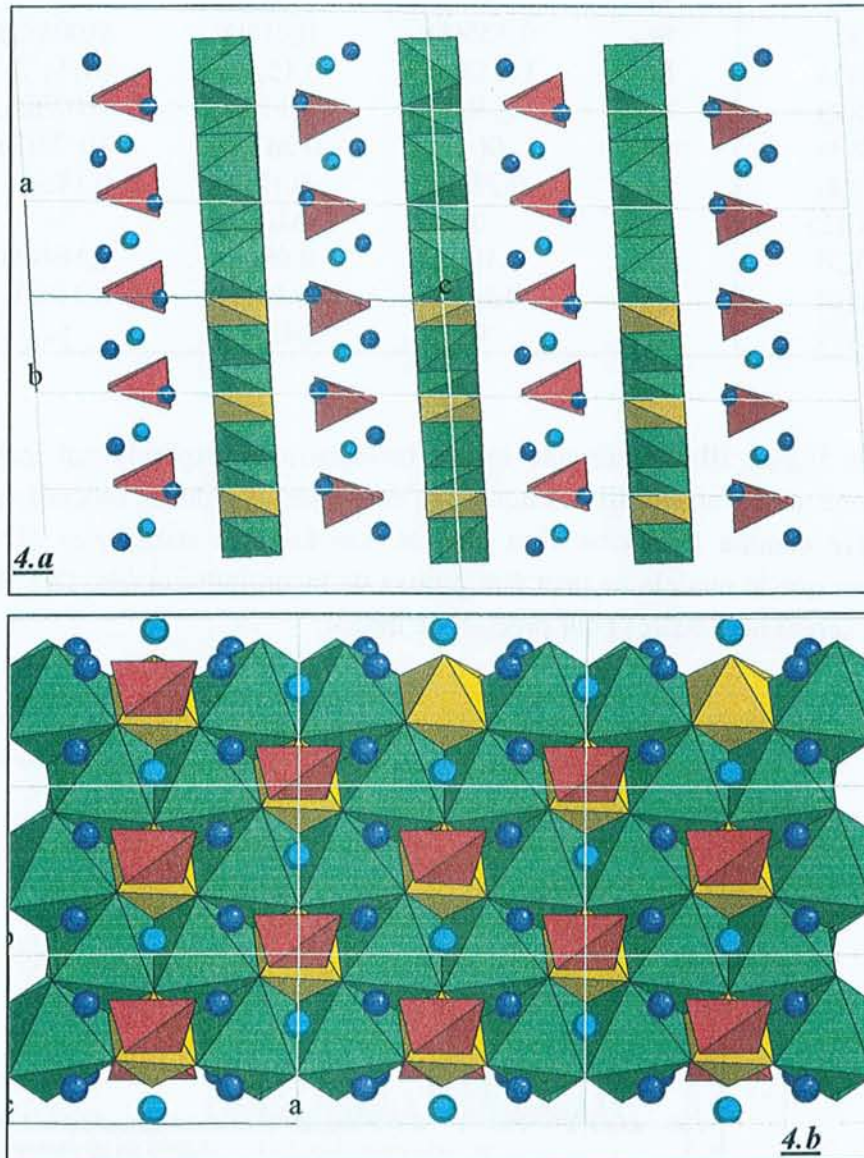


Figure 999-5-4. Représentation du modèle obtenu pour la phase AFm C_2AH_8 . Les feuillets principaux sont constitués d'octaédres d'aluminium en jaune, et de calcium en vert. L'interfeuillelet contient des tétraédres d'aluminium isolés en rouge et des molécules d'eau (les sites O(4) en bleu foncé et O(7) en bleu clair).

999-5-4.a : projection sur (110).

999-5-4.b : projection sur (001).

Le modèle obtenu respecte les principales caractéristiques de la structure des phases AFm. On trouve des feuillets principaux (sites Al(1), Ca, O(1), O(2), O(3)) composés d'une couche d'hydroxyde mixte de calcium et aluminium. Ce feuillet principal intercale un interfeuillet chargé négativement et hydraté. Quelques problèmes sont néanmoins visibles :

- ✎ les distances Al-O, aussi bien dans l'octaèdre du feuillet principal que dans le tétraèdre de l'interfeuillet sont de l'ordre de 2,2Å (Cette distance est habituellement d'environ 1,9Å),
- ✎ l'atome O(4) a fortement bougé de sa position initiale et ne se trouve plus dans la sphère de coordination du cation Ca^{2+} . Ce dernier n'a plus la coordination de 7 habituelle pour les phases AFm, mais une coordination octaédrique quasiment régulière, d'autant plus qu'il s'est rapproché à 0,17Å seulement du plan défini par les atomes d'aluminium. La molécule d'eau O(4) se trouve à une distance trop courte de 2,1Å d'un hydroxyle de l'aluminate interfoliaire. Cette position atomique O(4) est donc le problème majeur du modèle présenté ici.

V / CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'affiner correctement les paramètres de maille de l'aluminate bicalcique hydraté. Celui-ci cristallise dans le système monoclinique. Le groupe spatial correspondant à ce composé est certainement C2/c. Le modèle conçu pour la structure de C_2AH_8 reste à préciser.

CHAPITRE SIX : COLLABORATIONS

I / INTRODUCTION

L'étude faite sur les phases AFm a entraîné des études complémentaires ayant permis de collaborer avec d'autres équipes de chercheurs. Une de ces collaborations a déjà été développée dans le chapitre quatre relatif au sel de Friedel ; il s'agit des observations en lumière transmise et polarisée de la transition structurale proche de la température ambiante. Dans ce chapitre, nous développerons uniquement les deux autres travaux ayant fait l'objet d'une collaboration.

Les phases AFm, comme tous les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), sont des composés désignés pour des réactions d'échange anionique in situ. Comme l'équipe de recherche 'Electrochimie Analytique des Interfaces et des Solutions' du LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 Université Henri Poincaré Nancy I) travaille sur les piègeurs et capteurs de polluants par préparation d'électrodes modifiées, une étude préliminaire a été réalisée en collaboration avec ce laboratoire, sur la possibilité d'échange $\Gamma \leftrightarrow \text{Cl}^-$ à partir de la phase AFm saturée en chlorure.

La famille des rouilles vertes, étudiée intensément par le groupe de recherche 'Réactivité des Espèces du Fer' du LCPE (Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement, UMR 7564 Université Henri Poincaré Nancy I), et les phases AFm ont en commun d'être des hydroxydes doubles lamellaire. Nos compétences concernant l'aspect structural de ces phases a, dans ce cas précis, permis une collaboration fructueuse avec cette équipe.

II / UTILISATION DU SEL DE FRIEDEL POUR LA DETECTION VOLTAMPEROMETRIQUE DE L'IODURE EN SOLUTION

Ce travail résulte d'une collaboration avec l'équipe de recherche 'Electrochimie Analytique des Interfaces et des Solutions' du LCPE de Nancy, dirigée par le Professeur J. Bessiere. Les mesures électrochimiques ont été entreprises par A. Walcarius, Ingénieur de

recherche au CNRS, et G. Lefevre, étudiant en thèse, sur un échantillon du sel de Friedel synthétisé par notre équipe.

1) Introduction

L'iode est un élément indispensable d'un point de vue physiologique et s'accumule dans la thyroïde, rendant ses isotopes radioactifs d'autant plus toxiques. Au sein du combustible nucléaire des réacteurs à eau pressurisée, plusieurs de ses radio-isotopes sont formés. Le suivi des concentrations d'iode (principalement sous forme d'iodure) est donc utile pour les différents domaines de l'industrie nucléaire, que ce soit dans les effluents des procédés de retraitement du combustible usé, autour des sites de stockage des déchets radioactifs, ou dans les eaux de surface lors de pollutions accidentelles. Ces applications possibles sont soumises à des contraintes liées aux caractéristiques physico-chimiques de chacun des milieux (solution saline en milieu marin ou dans les eaux souterraines, pH fortement acide ou basique pour les procédés de retraitement ...), conduisant à la recherche de capteurs sélectifs et utilisables sur un vaste domaine de pH.

L'électrochimie aux électrodes modifiées est mise en œuvre depuis quelques dizaines d'années pour détecter des ions en solution aqueuse, généralement grâce à un modifiant solide possédant des capacités d'accumulation de ces espèces (par exemple par échange d'ions). Il paraît intéressant d'exploiter ce procédé en utilisant un matériau possédant une forte affinité pour les ions iodure et réagissant directement avec eux pour donner un composé ioduré solide, détectable par oxydation ou réduction.

Nous avons alors envisagé, dans un premier temps, l'utilisation du sel de Friedel susceptible d'échanger les ions chlorure par des ions iodure. En effet, on a vu que les ions Cl^- ont une taille un peu petite pour remplir les cavités interfoliaires de la phase AFm. Ceci est visible par la forte distorsion de la maille ortho-hexagonale à la température ambiante, ce qui conduit à la transition structurale vers 30°C . Il paraît alors justifié d'utiliser ce matériau pour un échange sélectif des ions I^- dont la taille est idéale vis à vis des cavités interfoliaires. Par la suite, d'autres phases AFm pourront être testées afin d'optimiser la capacité de cette famille de composés à fixer les iodures.

2) Procédé expérimental

L'électrode à pâte de carbone est constituée d'un tube en Téflon rempli d'un mélange le plus homogène possible de carbone et sel de Friedel (10% en masse) maintenu compact par de l'huile minérale. Deux procédures d'analyse peuvent être suivies ; Il s'agit soit d'une

approche *in situ*, en réalisant les deux opérations (accumulation et détection) dans le même milieu, soit d'une procédure en deux étapes (accumulation en milieu iodure et détection dans un autre milieu). Cette dernière méthode permet d'améliorer la sensibilité de la mesure par un choix judicieux du milieu d'analyse. La Figure III-6-1 montre la séquence d'analyse réalisée avec cette électrode modifiée. Le temps de préconcentration est de 10 minutes.

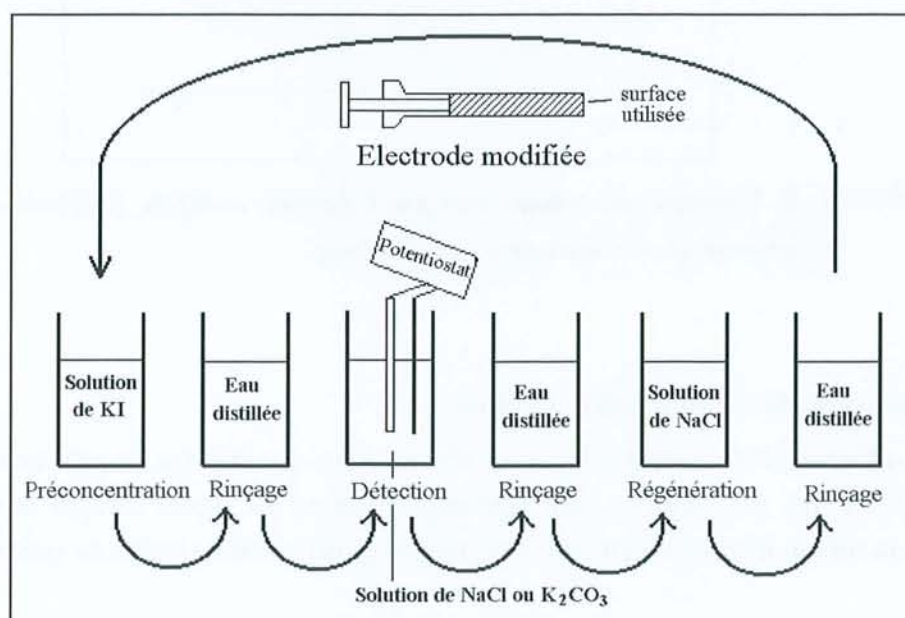


Figure III-6-1. Séquence d'analyse pour une mesure voltampérométrique.

3) Résultats expérimentaux

a : Mise en évidence de la capacité d'échange anionique du sel de Friedel

L'électrode modifiée a été trempée 10 minutes dans une solution de KI 10^{-3} M. Elle est ensuite rincée et introduite dans une solution de NaCl 10^{-1} M et son comportement est suivi par voltampérométrie. La Figure III-6-2 montre cinq détections successives sans reconcentration. On voit ainsi que la grande majorité des iodures sont pris en compte à la première détection, mais après cinq passages dans la solution concentrée en chlorure il y a toujours des iodures présents dans la phase AFm. Cela traduit une affinité importante pour les anions I⁻ de la part de cette phase.

La première série de mesures a montré la possibilité d'échange $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ à partir de notre échantillon d'AFm chloruré. Plusieurs séries de manipulations ont alors été réalisées afin d'étudier l'influence de différents paramètres.

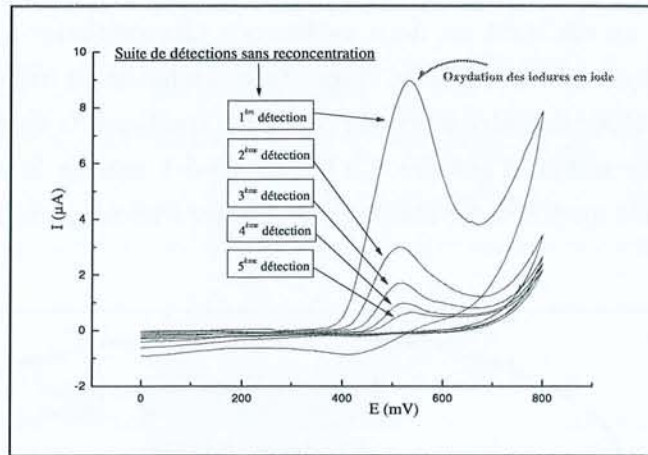


Figure 999-6-2. Détection des iodures fixés par l'électrode modifiée, 5 détections successives sans régénération et reconcentration de l'électrode.

b : Influence de la concentration d'iodure

La Figure III-6-3 montre le signal obtenu pour des milieux de préconcentration à 10^{-3}M et 10^{-4}M en KI. On observe ainsi une augmentation du signal lorsque la concentration en iodure du milieu de préconcentration augmente (pour le même temps de préconcentration).

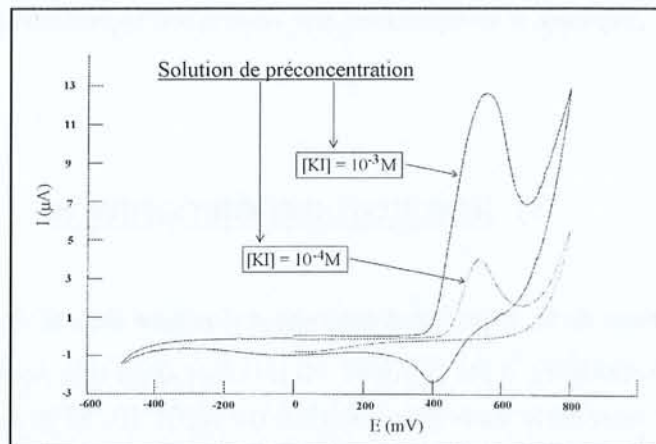


Figure 999-6-3. Influence de la concentration en iodure dans la solution de préconcentration.

c : Influence de la présence de chlorure

Ces manipulations ont été réalisées avec un milieu de préconcentration à 10^{-3}M en KI, puis ajout progressif de NaCl. On voit ainsi qu'un mélange équimolaire d'iodure et de chlorure ne diminue quasiment pas la capacité d'échange d'ion du sel de Friedel. Il faut une concentration en chlorure dix fois supérieure à la concentration en iodure pour observer une

diminution importante de la quantité d'iodure fixée. Ce type de comportement est en fait très rare. Généralement en présence de chlorure, les ions iodure plus gros ont un pouvoir d'échange extrêmement limité. Le sel de Friedel a donc l'avantage de pouvoir fixer les iodures préférentiellement aux chlorures. Cela doit pouvoir s'expliquer par une stabilité supérieure de la phase AFm iodurée, par rapport à la phase AFm chlorurée, du fait de la taille idéale des ions I vis à vis des sites interfoliaires. Une étude structurale de monocristaux de la phase AFm iodurée à partir de la phase chlorurée est en cours.

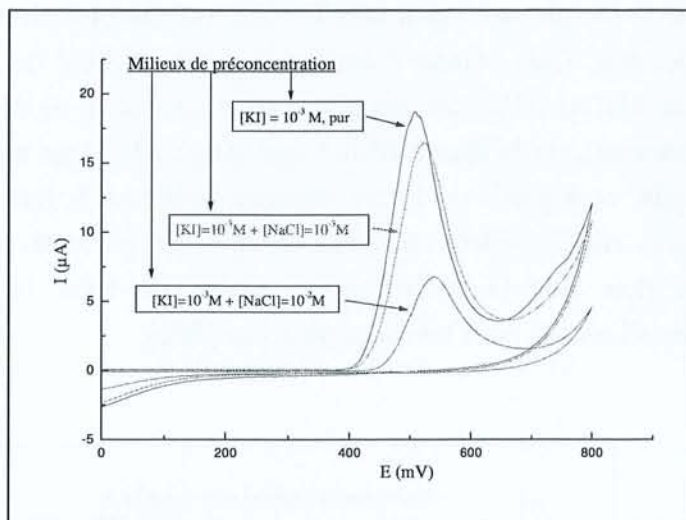


Figure 999-6-4. Influence de la présence de chlorure dans le milieu de préconcentration.

d : Influence du milieu de détection

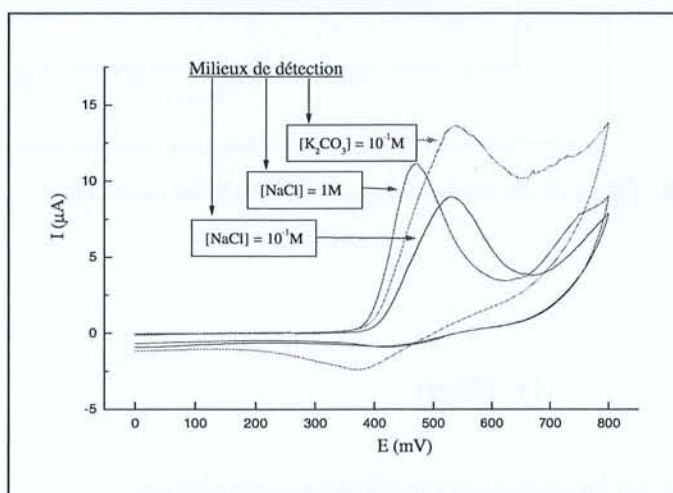


Figure 999-6-5. Influence de la nature du milieu de détection.

Trois milieux de détection ont été testés : une solution NaCl 10^{-1} M, une solution NaCl 1M et une solution K_2CO_3 10^{-1} M (pH=11,6). Cette série de manipulation a montré qu'il n'était pas nécessaire de concentrer le milieu de détection en chlorure. Et on observe également la possibilité de détecter les anions iodure insérés entre les feuillets en milieu carbonate ; il y a donc un échange possible $I^- \leftrightarrow CO_3^{2-}$. On a pourtant vu dans les chapitres précédents que ces deux types d'anions ne possèdent pas les mêmes sites cristallographiques.

e : Effet de la régénération de l'électrode modifiée

Cette série de mesure consiste à faire le cycle préconcentration - détection - régénération plusieurs fois de suite. Cela permet d'étudier si il est possible de régénérer correctement la surface de l'électrode, ou si l'on est obligé à chaque utilisation de décaper la surface qui a déjà servi. On observe ainsi, sur la Figure III-6-6 que trois cycles sont nécessaires pour atteindre la réponse maximale, et à partir de là les signaux sont tout à fait reproductibles. Les deux premières mesures correspondent au temps de mise en place du matériau. Plusieurs cycles sont nécessaires pour que la surface soit capable de fixer le maximum d'iodure. Ce comportement est classique pour les électrodes modifiées.

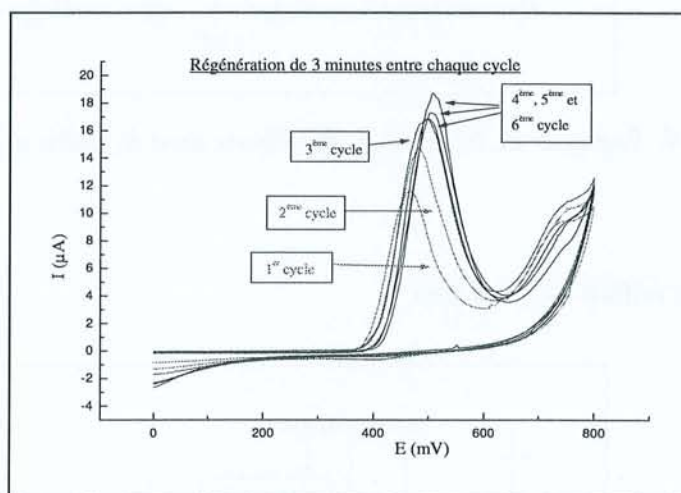


Figure III-6-6. Effet de la régénération sur l'électrode modifiée.

4) Bilan

Ces études préliminaires ont montré principalement :

- la grande affinité du sel de Friedel pour les anions I^- et donc la possibilité d'utiliser ce composé comme capteur d'ions iodure,

- ✎ que des mesures quantitatives sont possibles puisque les phénomènes observés dépendent de la concentration en iodure du milieu.
- ✎ l'échange et la détection des anions I⁻ sont possibles dans des milieux contenant également les espèces anioniques Cl⁻ et CO₃²⁻.

Un programme de recherche commun entre le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral et le Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement va être mis au point prochainement afin d'optimiser l'utilisation du sel de Friedel, mais également pour comparer les affinités des différents anions intercalés dans les phases AFm.

III / ETUDE STRUCTURALE DE LA ROUILLE VERTE SULFATEE DE TYPE II.

La totalité de cette étude fait l'objet d'une publication dans la revue *Clays and Clay Mineral* soumise en juin 1998 [SIM98].

1) Introduction

Les hydroxysels de Fe^{II}-Fe^{III}, communément appelés rouilles vertes, appartiennent à la famille des minéraux constitués d'ions divalents et trivalents, caractérisés par une structure en feuillets, de type brucite, chargés positivement et intercalant des anions et des molécules d'eau. Leur structure et leur composition dépendent de l'espèce anionique insérée. Les rouilles vertes sont classées en deux catégories qui se différencient facilement par leurs diffractogrammes de rayons X sur poudre [BER59] :

- ✎ les rouilles vertes de type I, GR1 (pour Green Rust de type I), sont obtenues avec des anions de géométrie plane,
- ✎ les rouilles vertes de type II, GR2, sont obtenues en introduisant des anions tridimensionnels.

Plusieurs rouilles vertes GR1 sont connues, telles que GR1(Cl⁻), GR1(CO₃²⁻) ou GR1(SO₃²⁻), et leur structure cristallographique est considérée comme isotype de la pyroaurite, un minéral naturel de composition Mg₆Fe₂^{III}(OH)₁₆.CO₃.4H₂O [ALL68a]. La structure de ces rouilles vertes de type I est maintenant bien connue. Elle consiste en l'empilement de feuillets d'hydroxyde de type Fe(OH)₂ qui alternent avec des interfeuillets

composés d'anions et de molécules d'eau. Le cas de la rouille verte chlorurée, GR1(Cl⁻), a récemment été étudié par diffraction des rayons X sur poudre par Refait et al. [REF98]. Elle cristallise dans le groupe spatial $R\bar{3}m$ avec les paramètres hexagonaux $a = 3,190(1)\text{Å}$ et $c = 23,85(6)\text{Å}$. L'affinement des intensités intégrées a permis de proposer un modèle pour la structure des GR1. La structure est formée de feuillets principaux de composition $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+$ espacés de $7,95\text{Å}$ et les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent de façon désordonnée le même site cristallographique. L'espace interfoliaire est occupé par une monocouche désordonnée de composition $[\text{Cl}, \approx 2\text{H}_2\text{O}]^-$.

Jusqu'à présent, seules deux rouilles vertes GR2 ont été clairement identifiées [GEN98], GR2(SO₄²⁻) et GR2(SeO₄²⁻), mais leur structure n'a jamais été déterminée. Les paramètres de maille de ces composés ne permettent pas de supposer un empilement des feuillets identique à celui des rouilles vertes GR1. La rouille verte sulfatée a une maille hexagonale de paramètres $a = 5,524(1)\text{Å}$ et $c = 11,011(3)\text{Å}$. Le paramètre c laisse supposer un espace interfoliaire très important qui ne peut pas être comblé par une seule monocouche comme cela a été vu pour les rouilles vertes GR1. De plus, le paramètre $a = \sqrt{3} a_0$ (avec a_0 le paramètre basal de Fe(OH)₂) différent de celui des GR1, laisse supposer une mise en ordre des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} .

2) Etat des connaissances sur la composition de la rouille verte sulfatée de type II

La composition chimique communément admise pour la rouille verte sulfatée GR2(SO₄²⁻) est la suivante : $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le rapport Fe/S de 6 a été déterminé par un suivi des espèces en solution au cours de la synthèse du composé [GEN98]. La Figure III-6-7 montre le spectre Mössbauer en transmission réalisé à 78K afin d'éviter l'oxydation rapide dans les conditions atmosphériques. Deux doublets constituent ce spectre ; le doublet nommé D1 correspond au site de Fe^{II} et l'autre doublet D3 correspond au site de Fe^{III} [REF97]. Le Tableau III-6-1 rassemble les paramètres Mössbauer caractéristiques de GR2(SO₄²⁻). Les intensités relatives des doublets permettent de mesurer un rapport Fe^{II}/Fe^{III} de 2. La teneur en eau de ce composé n'est pas connue.

Tableau 999-6-1
Paramètres Mössbauer de GR2(SO₄²⁻)

Site	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Intensité
D1	2,83	1,27	≈ 66%
D3	0,45	0,47	≈ 33%

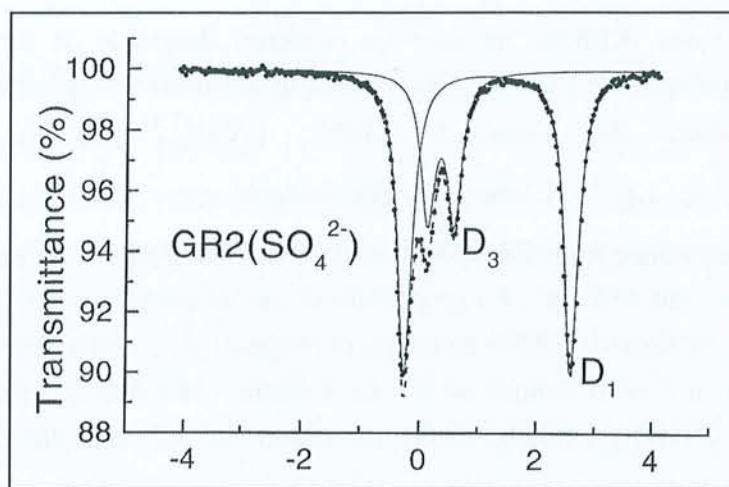


Figure 999-6-7. Spectre Mössbauer de $GR_2(SO_4^{2-})$ à 78K.

3) Détermination de la teneur en eau

Il est nécessaire de connaître, ou d'avoir au moins une estimation de la teneur en eau du composé $GR_2(SO_4^{2-})$ pour préciser les caractéristiques structurales de sa région interfoliaire. Vu la grande distance séparant les feuillets de la structure, il est probable que la teneur en eau interfoliaire est importante. Une étude DSC (analyse enthalpique différentielle) a donc été entreprise afin d'estimer cette teneur.

La Figure III-6-8 présente la courbe DSC réalisée entre $-100^{\circ}C$ et $+250^{\circ}C$, avec une vitesse de montée en température de $5^{\circ}C.min^{-1}$. Le creuset en aluminium est fermé hermétiquement en boîte à gant, puis percé juste avant de descendre la température à $-100^{\circ}C$ afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon. Le creuset est percé afin de rester constamment à la pression atmosphérique pendant l'expérience. Cette façon de procéder permettra l'utilisation des données thermodynamiques standards lors de l'analyse quantitative des résultats.

L'analyse DSC indique, par le faible pic à $0^{\circ}C$, que très peu d'eau extérieure au produit est présente dans l'échantillon. Le séchage a permis d'obtenir un échantillon de rouille verte sulfatée sec. Les deux pics endothermiques à $117^{\circ}C$ et $153^{\circ}C$ traduisent le départ de molécules d'eau d'origine structurale différente. Un diffractogramme de rayon X a été réalisé sur la poudre récupérée après le passage à $250^{\circ}C$. La seule phase cristallisée identifiée est la goethite, un oxyhydroxyde de fer $FeO(OH)$, indiquant qu'il s'est déjà produit une condensation des ions hydroxyle avant $250^{\circ}C$. Ainsi, le premier pic à $117^{\circ}C$ est attribué à la vaporisation de la totalité des molécules d'eau 'libres' de l'interfeuille. Le second pic à $153^{\circ}C$ correspond à la condensation des ions hydroxyle des feuillets principaux. Les données

thermodynamiques [KUB79], incluant les chaleurs standards de formation de l'eau et les capacités calorifiques de l'eau liquide et gazeuse, sont utilisées pour déterminer les enthalpies de vaporisation de l'eau à 117°C ($\Delta H_{\text{vap.}}^{117^\circ\text{C}} = 2232 \text{ J.g}^{-1}$) et à 153°C ($\Delta H_{\text{vap.}}^{153^\circ\text{C}} = 2152 \text{ J.g}^{-1}$). L'énergie totale intégrée entre +50°C et 200°C est de 534 J.g^{-1} . L'énergie consommée pour l'évaporation de l'eau interfoliaire correspond à 81,4% de cette valeur globale, soit 435 J.g^{-1} . La proportion d'eau, contenue dans l'interfeuillet, de la rouille verte sulfatée est donc de 19,5% en masse par rapport au produit initial. Cela correspond à 8,5 molécules d'eau pour 6 atomes de fer. La formule chimique de $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ peut alors être écrite $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$. La valeur de 8,5 doit être considérée comme une estimation de la valeur exacte car les calculs sont approchés en considérant l'équilibre de vaporisation de l'eau pure. La réalité est plus complexe puisque l'eau est liée au solide avant d'être évaporée.

Ces mesures DSC indiquent également qu'à 153°C la condensation des ions hydroxyle entraîne le départ de 2 molécules d'eau.

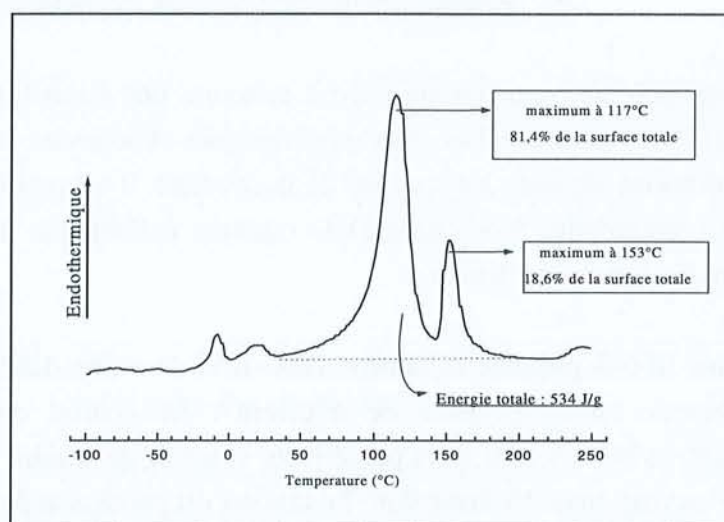


Figure 999-6-8. Courbe DSC réalisée sur $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ de -100°C à +250°C

4) Analyse Rietveld

a : Collecte du diagramme de rayons X sur poudre

L'échantillon sous forme de poudre est introduit en tube de Lindeman afin d'éviter toute dégradation de la rouille verte sensible à l'air, mais également afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle (les cristaux se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales de dimension $60 \times 60 \times 30 \text{ nm}^3$). Le diffractogramme est enregistré dans la

gamme 2θ allant de 1° à 50° (radiation $\text{Mo K}\alpha_1$) avec un diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano mais utilisée en technique Debye-Scherrer (transmission, échantillon fixe). Afin d'augmenter la qualité des résultats, 15 diffractogrammes successifs (chacun avec un pas en 2θ de $0,02^\circ$, et 2 secondes par mesure) sont réalisés puis additionnés à l'aide du programme Diffrac-AT [CAU88]. La Figure III-6-9 expose le diffractogramme résultant, utilisable pour une analyse Rietveld. Néanmoins, des défauts de cristallisation sont visibles par la largeur importantes des raies. Il est probable, d'après une analyse rapide du spectre que l'orientation préférentielle n'ait pas été totalement éliminée. L'asymétrie importante de la première réflexion (001) est due à la proximité de l'origine ($2\theta = 3,64^\circ$). Cette réflexion sera éliminée lors des derniers cycles d'affinement.

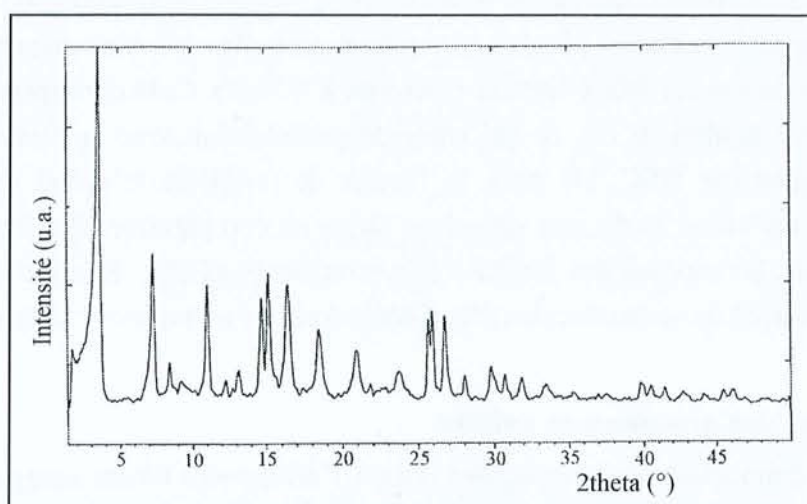


Figure III-6-9. Diffractogramme réalisé sur un échantillon de $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$.

La maille trigonale est affinée à l'aide du programme U-fit [EVA92] sur 26 positions de Bragg pour aboutir aux valeurs : $\mathbf{a} = 5,5524(2)\text{\AA}$ et $\mathbf{c} = 11,011(6)\text{\AA}$ pour des facteurs de confiance $R = 4,1\%$ et $D = 3,1\%$. Une surstructure est observée ($\mathbf{a} = \sqrt{3}\mathbf{a}_0$) selon la direction [110] de la maille hexagonale parente, où \mathbf{a}_0 est le paramètre de maille de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ce dernier, qui est décrit dans le groupe spatial $P\bar{3}m1$, nous amène à choisir le groupe $P\bar{3}1m$ pour la structure de $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ selon l'orientation de la surstructure.

b : Positions des atomes des feuillets principaux

En se basant sur l'observation de la surstructure $\mathbf{a} = \sqrt{3}\mathbf{a}_0$ provenant d'une mise en ordre de Fe^{II} et Fe^{III} , les positions de départ pour les atomes de fer et les groupes hydroxyles dans la symétrie $P\bar{3}1m$ sont les suivantes :

- ✎ Fe^{3+} en site 1a (0, 0, 0),
- ✎ Fe^{2+} en site 2c ($2/3, 1/3, 0$),
- ✎ OH^- en site 6k ($2/3, 0, 0, 10$).

Cette description a l'avantage de respecter le rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ de 2 déterminé par spectrométrie Mössbauer. La cote z des groupes hydroxyle est déduite de la structure de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. L'affinement de ce modèle partiel conduit à un facteur de reliabilité R_{Bragg} de 0,30.

c : Positions des molécules d'eau

Prenant en considération la distance de $11,0\text{\AA}$ entre deux feuillets successifs de composition $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^+$, et la teneur en eau interfoliaire déterminée précédemment par DSC, il est justifié de placer deux couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire aux cotes $z = 1/3$ et $z = 2/3$. Un modèle avec les molécules d'eau sur les sites $6k(x, 0, 1/3)$ est testé. Le facteur R_{Bragg} descend à 0,14, mais le facteur de température isotrope B des molécules d'eau prend une valeur de $B = 20\text{\AA}^2$; valeur trop importante pour être réaliste. Les molécules d'eau sont alors placées en position générales $12l$ avec une cote initiale $z = 1/3$, le taux d'occupation est laissé libre et converge à 0,35(3). Cela correspond à 4,2(3) molécules d'eau pour 3 atomes de fer, ce qui coïncide parfaitement avec la valeur de 4,25 déterminée précédemment par DSC. De plus, le facteur de température prend une valeur réaliste de $8(1)\text{\AA}^2$. Cette valeur reste tout de même large en comparaison des facteurs de température trouvés pour les atomes des feuillets d'hydroxyde $\text{Fe}_3(\text{OH})_6$. Elle indique certainement une relative mobilité de ces molécules d'eau désordonnées à l'intérieur de la structure.

d : Positions des groupements sulfate

Des contraintes sont appliquées durant l'affinement tenant compte de la géométrie du groupement SO_4^{2-} . Les distances S-O sont fixées à $1,50\text{\AA}$ et les angles O-S-O à $109,5^\circ$. Les cotes z de chaque atome du groupement sulfate (des atomes O_A et O_B qui sont respectivement les atomes d'oxygène apicaux et basaux du tétraèdre, et de l'atome de soufre) sont affinées, mais contraintes de bouger ensemble. La cote du groupement sulfate et un facteur de température isotrope et identique pour chaque atome du groupement sont les seuls paramètres laissés libres dans l'affinement de la position de cet anion. Le taux d'occupation est fixé de façon à avoir un-demi sulfate par maille.

Quatre modèles, prenant en considération les deux orientations possibles d'un groupement sulfate (up et down) et deux positions dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (à l'aplomb de Fe^{3+} , ou à l'aplomb de Fe^{2+}), ont été testés. Les modèles testés et les principaux résultats auxquels ils conduisent sont indiqués dans le Tableau III-6-2.

C'est le modèle 3 qui conduit au meilleur affinement : le facteur R_{Bragg} descend à 11% et le facteur de température du groupement sulfate est affiné à $14(7)\text{\AA}^2$. Les modèles 1 et 2 conduisent à un facteur R_{Bragg} supérieur indiquant donc que les groupements sulfate ne sont pas situés vers les cations bivalents Fe^{2+} . Le modèle 4 conduit au même facteur de reliabilité de 11% que le modèle 3, mais avec un facteur de température négatif pour l'anion SO_4^{2-} , ce

qui n'est pas réaliste. C'est donc la position du groupement sulfate donnée par le modèle 3 qui est retenue pour la structure de GR2(SO₄²⁻).

Tableau 999-6-2
Positions testées pour le groupement sulfate

Modèle	S	O _A	O _B	Orientation	B (Å ²)	R _{Bragg}
1	site 4h (2/3, 1/3, 0,647)	site 4h (2/3, 1/3, 0,783)	site 12l (0,923, 1/3, 0,609)	à l'aplomb de Fe ^{II} , up	20(9)	0,14
2	site 4h (2/3, 1/3, 0,647)	site 2d (2/3, 1/3, 1/2)	site 12l (0,923, 1/3, 0,682)	à l'aplomb de Fe ^{II} , down	-44(4)	0,14
3	site 2e (0, 0, 0,641)	site 2e (0, 0, 0,778)	site 6k (0,256, 0, 0,596)	à l'aplomb de Fe ^{III} , up	14(7)	0,11
4	site 2e (0, 0, 0,637)	site 1b (0, 0, 1/2)	site 6k (0,256, 0, 0,682)	à l'aplomb de Fe ^{III} , down	-0,9(3)	0,11

e : Détails de l'affinement

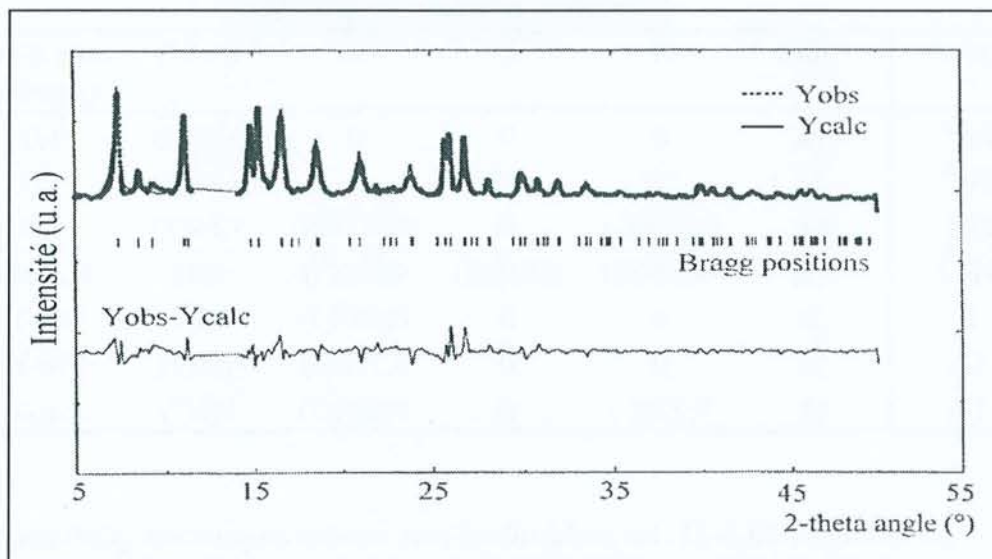


Figure 999-6-10. Diffractogrammes (Radiation Mo K α) observé, calculé, et différence entre les deux pour GR2(SO₄²⁻). $R_p = 10\%$, $R_f = 7\%$ et $R_{Bragg} = 11\%$.

20 paramètres sont affinés à l'aide du programme Fullprof [ROD93]: paramètres atomiques (9), paramètres de profil (6), paramètre de maille (2), décalage du zéro (1), facteur d'échelle (1) et orientation préférentielle (1). La réflexion (001) proche de l'origine est éliminée de l'affinement à cause de sa forte asymétrie qui n'est pas bien corrigée par le

programme. Et la région comprise entre $11,5^\circ < 2\theta < 14^\circ$ où deux pics de Bragg détectés ne sont pas identifiés (probablement dus à une impureté) est également éliminée.

Les diffractogrammes observés, calculés et la différence entre les deux sont montrés en Figure III-6-10.

5) Description de la structure

Les paramètres atomiques affinés de la rouille verte sulfatée $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{2+}[\text{SO}_4,8\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ sont indiqués dans le Tableau III-6-3. La Figure III-6-11 présente une projection sur le plan (001) de la structure de $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ où les molécules d'eau et les groupements sulfate ont été ordonnés sur quatre mailles pour plus de clarté (les paramètres **a** et **b** sont multipliés par 2). Ainsi les groupements sulfate sont alternativement orientés vers le haut et vers le bas selon la direction $[110]$ de la maille ($2\bar{a}, 2\bar{b}, \bar{c}$).

Tableau III-6-3
Paramètres atomiques de $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$

Atome	Site	X	Y	Z	B (\AA^2)	taux d'occupation	atomes par maille
Fe^{3+}	1a	0	0	0	0,88(5)	1,0	1,0
Fe^{2+}	2c	2/3	1/3	0	0,88(5)	1,0	2,0
OH	6k	0,3250(-)	0	0,0728(9)	1,19(5)	1,0	6,0
H_2O	12l	-0,234(6)	0,619(3)	0,663(3)	8(1)	0,35(3)	≈ 4
S	2e	0	0	0,641(5)	1,4(7)	1/4(-)	0,5
O_A	2e	0	0	0,778(5)	1,4(7)	1/4(-)	0,5
O_B	6k	0,256(-)	0	0,596(5)	1,4(7)	1/4(-)	1,5

Sur la Figure III-6-11, les molécules d'eau, situées en position générale, sont dessinées en supprimant toutes celles qui se trouvent à une distance inférieure à $2,4\text{\AA}$ d'un autre atome d'oxygène (appartenant soit à un hydroxyle du feuillet principal, soit à une autre molécule d'eau, soit à un groupement sulfate). C'est donc une méthode géométrique pour dénombrer les molécules d'eau qui peuvent s'insérer dans l'interfeuillet. Ainsi, il reste 3,5 molécules d'eau en moyenne par maille formant un réseau compact dans l'interfeuillet. Cette valeur est à mettre en relation avec les 4,2 molécules d'eau par maille affinées indépendamment par analyse Rietveld, et 4,5 calculées par mesure DSC. La composition en eau déterminée géométriquement correspond donc assez bien à celle déterminée par les autres méthodes.

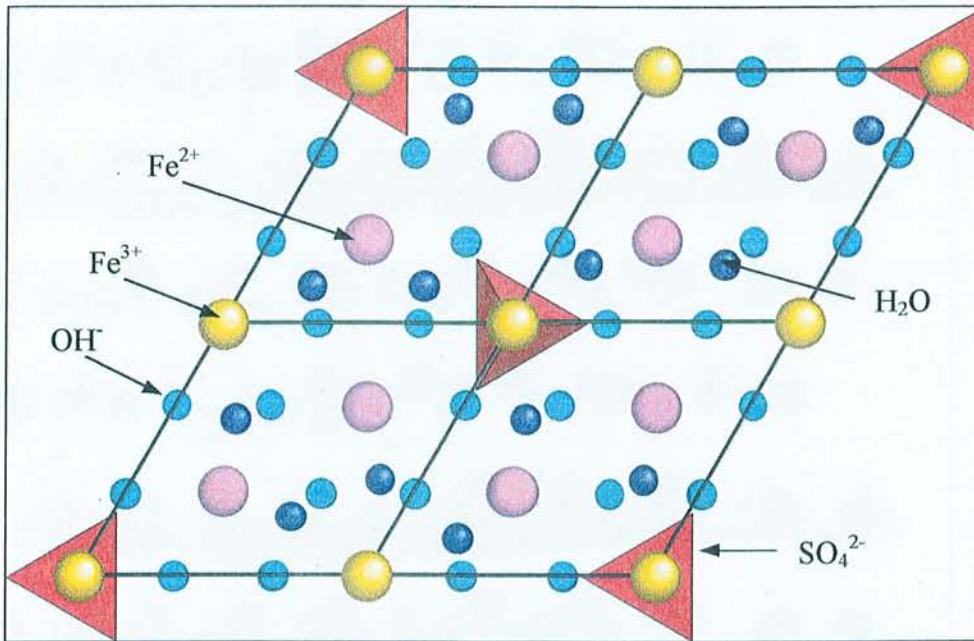


Figure 999-6-11. Représentation ordonnée de la structure de $GR_2(SO_4^{2-})$. Projection sur (001). Les cations Fe^{3+} sont représentés en jaune, Fe^{2+} en rose, les groupes hydroxyle sont en bleu clair, les molécules d'eau de l'interfeuillelet en bleu foncé et les groupes sulfate en rouge.

Une vue générale de ce modèle ordonné, montrant l'empilement des feuillet principaux avec l'interfeuillelet, est représentée sur la Figure III-6-12. Les distances inter-atomiques existantes dans cette structure sont indiquées dans le Tableau III-6-4. Ainsi, la structure consiste en des feuillet d'hydroxyde ferreux et ferrique chargés positivement $[Fe_2^{II}Fe^{III}(OH)_6]^+$ séparés de 11,01Å. Les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} ont une coordination octaédrique symétrique d'hydroxyle avec des distances Fe-O de 2,030Å et 1,966Å respectivement. L'interfeuillelet chargé négativement $[\frac{1}{2}SO_4, 4H_2O]^-$ est constituée d'une double couche de molécules d'eau où viennent s'insérer les groupements sulfate à l'aplomb des cations Fe^{3+} . Chaque groupement sulfate approche son atome d'oxygène apical, site O_A , vers le cation Fe^{3+} , à une distance de 2,45Å.

La cohésion entre les deux types de feuillet est assurée par les liaisons hydrogène. Les groupements sulfate doivent jouer un rôle important dans la cohésion car les atomes d'oxygène apicaux sont à seulement 2,43Å des groupes hydroxyles du feuillet principal. En revanche les liaisons hydrogène à l'intérieur de l'interfeuillelet semblent moins fortes avec des distances entre atomes d'oxygène comprises entre 2,97Å et 3,13Å.

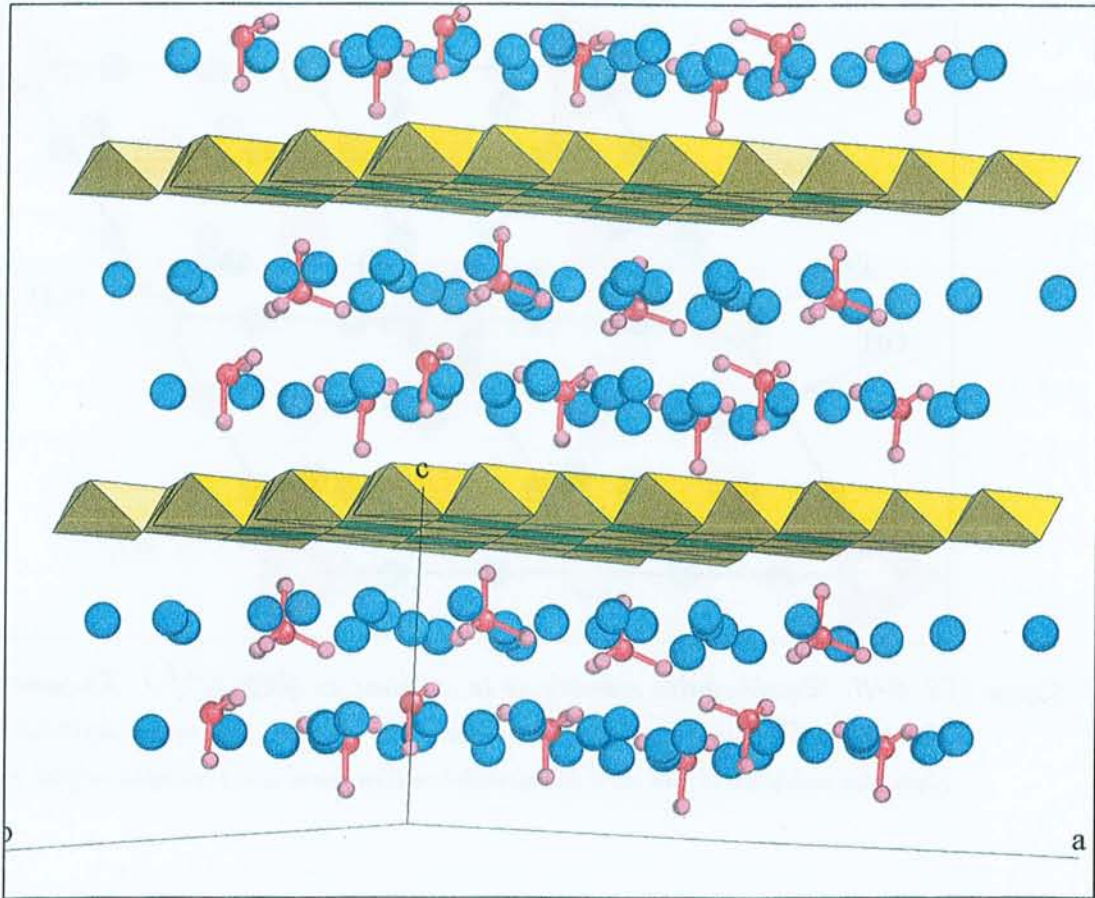


Figure 999-6-12. Vue générale en perspective de la structure de la rouille verte 99 sulfatée. Les octaédres de Fe^{3+} sont représentés en vert, de Fe^{2+} en jaune. L'interfeuillet est représenté de façon ordonné avec les molécules d'eau en bleu et les groupements sulfate en rouge.

Tableau 999-6-4

Distances interatomiques relative à la rouille verte 99 sulfatée

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Fe^{2+} -OH	6 x 2,030(4)	OH- O_A	1 x 2,43(4)
Fe^{3+} -OH	6 x 1,966(4)	H ₂ O- O_A	1 x 2,97(7)
Fe^{3+} - O_A	1 x 2,45(5)	H ₂ O-H ₂ O	1 x 2,98(4)
OH-OH	2 x 2,407(9)	H ₂ O- O_B	1 x 3,068(4)
OH-OH	1 x 2,512(9)	H ₂ O-OH	1 x 3,131(4)
OH-OH	2 x 3,110(4)	S- O_A et S- O_B	4 x 1,50(-)

Pour comparaison, la Figure III-6-12 représente la structure d'une rouille verte de type I selon Refait et al. [REF98] : GR1(Cl). L'espace interfoliaire est nettement moins important, et on y trouve une couche unique où les anions chlorure et les molécules d'eau libre sont désordonnées.

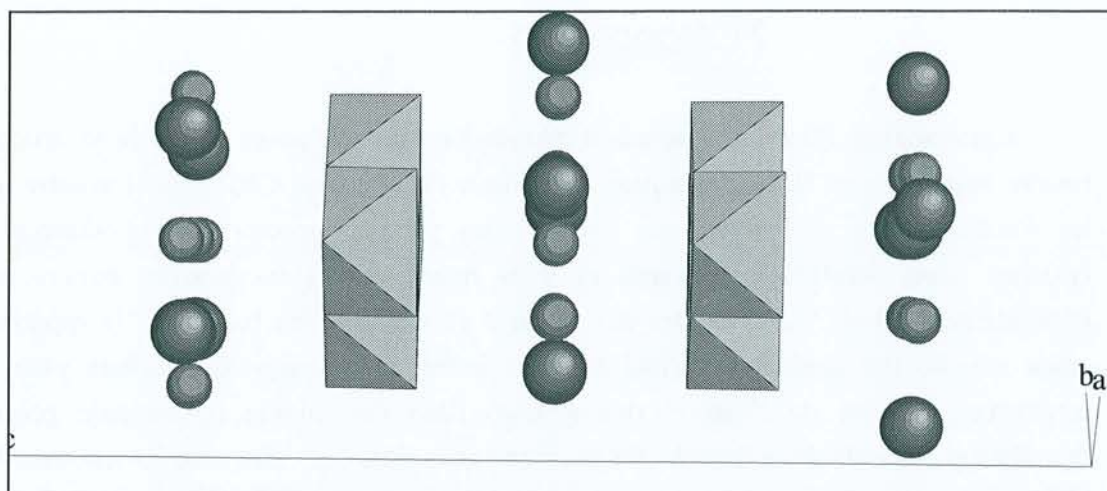


Figure 999-6-12 : Représentation de la structure de la rouille verte chlorurée de type 1. Projection selon $[-110]$. Les polyèdres de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont en jaune, les molécules d'eau en bleu et les chlorures en rouge sont représentés de façon aléatoire.

6) Discussion

La structure du composé $GR_2(SO_4^{2-})$ diffère de celle bien connue des rouilles verte de type I (structure type pyraurite) par trois caractéristiques spécifiques :

- La première est l'espace interfoliaire important qui comprend une double couche d'anions et de molécules d'eau pour les rouilles vertes GR_2 , contre une simple couche pour les rouilles vertes GR_1 .
- La deuxième caractéristique provient des empilements des feuillets principaux, et plus particulièrement des positions des groupements hydroxyles. Alors que pour les rouilles vertes GR_1 l'empilement aboutit à un mode de réseau rhomboédrique, la structure des rouilles vertes GR_2 se décrit par une maille hexagonale primitive comprenant un seul ensemble feuillet principal plus interfeuillet.
- Le troisième aspect est la surstructure observée $\mathbf{a} = \sqrt{3}\mathbf{a}_0$. Les facteurs de diffusion atomique de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont trop proches pour pouvoir expliquer l'apparition de nouvelles réflexions. La surstructure doit alors principalement provenir d'une mise en ordre des groupements sulfate de l'interfeuillet, comme cela a déjà été observé pour l'hydrotalcite sulfatée [VUC95].

7) Conclusion

Cette analyse Rietveld a permis d'aboutir à un modèle assez précis de la structure d'une rouille verte de type II. La résolution structurale du composé $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ montre que toutes les rouilles vertes ne peuvent pas être décrites par une structure rhomboédrique sur trois couches (trois feuillets principaux et trois interfeuillets) successives comme cela était généralement admis. La structure des rouilles vertes GR_2 est basée sur la répétition d'une seule couche (un feuillet principal plus un interfeuillet composé de deux plans distincts renfermant chacun de l'eau et des anions) dans une maille hexagonale primitive. La description générale de la famille des rouilles vertes doit alors être simplement décrite par une succession de feuillets principaux d'hydroxyde ferreux et ferrique chargés positivement (de part la présence de fer au degrés d'oxydation 3) et d'interfeuillets chargés négativement composés de molécules d'eau et d'anions afin de maintenir l'électronégativité du composé. C'est la nature de l'interfeuillet, et principalement la nature de l'anion inséré, qui va définir si la rouille verte est de type I ou II.

IV / CONCLUSION

Ces deux études ayant fait l'objet de collaborations montrent tout l'intérêt qui est porté aux hydroxydes doubles lamellaires. La structure de beaucoup de ces composés reste à préciser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHM67** Ahmed S.J. et Taylor H.F.W., '*Nature*', 215, 622,(1967).
- AHM68** Ahmed S.J., Dent Glasser L.S. et Taylor H.F.W., '*Crystal structures and reactions of C_4AH_{12} and derivated basic salts*', 5^{ème} Int. Symp. on the Chem. of Cement, supp. Paper II-77, Tokyo, (1968).
- ALE62** Alègre R., '*Rev. Mat. Constr. Tra. Publ.*', 566, 301, (1962).
- ALL00** Allen E.T. et Rogers H.F., '*Am. Chem. Journ.*', 24, 304, (1900).
- ALL68a** Allmann R., '*Acta Cryst.*', B24, 972, (1968).
- ALL68b** Allmann R., '*Zeits. Krist.*', 126, 417, (1968).
- ALL70** Allmann R., '*Chimia*', 24, 99, (1970).
- ALL77** Allmann R., '*Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*', 136, (1977).
- ALT94** Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. et Polidori G., Programme Sir92, "*J. Appl. Cryst.* ", (1994).
- ARU60** Aruja E., '*Acta Cryst.*', 13, 1018, (1960).
- ARU61** Aruja E., '*Acta Cryst.*', 14, 1213, (1961).
- ASS30** Assarsson G., '*Z. Anorg. Allgem. Chem.*', 191, 333, (1930).
- ASS31** Assarsson G., '*Z. Anorg. Allgem. Chem.*', 200, 385, (1931).
- ASS32** Assarsson G., '*Z. Anorg. Allgem. Chem.*', 205, 335, (1932).
- ASS33a** Assarsson G., '*Z. Anorg. Allgem. Chem.*', 214, 158, (1933).
- ASS33b** Assarsson G., '*Sveriges Géol.Under., Stockholm*', 379, (1933).
- ASS34a** Assarsson G., '*Kement*', 23, 1, (1934).
- ASS34b** Assarsson G., '*Kement*', 23, 15, (1934).
- ASS35** Assarsson G., '*Z. Anorg. Allgem. Chem.*', 222, 321, (1935).
- ASS36** Assarsson G., '*Sveriges Géol.Under., Stockholm*', 399, (1936).
- ASS37a** Assarsson G., '*Kement*', 26, 293, (1937).
- ASS37b** Assarsson G., '*Kement*', 26, 315, (1937).
- ASS37c** Assarsson G., '*Kement*', 26, 327, (1937).
- BAC86a** Bachiorrini A., Guilhot B., Murat M., Negro A., Soustelle M. et Fournier A.A., '*Influence de la Calcite sur l'Hydratation de l'Aluminate Monocalcique*', 8th Int. Symp. Chem. Cem., 376, Rio de Janeiro, (1986).
- BAC86b** Bachiorrini A. et Cussino L., '*Hydratation en Milieu Pur et en Solution Sulfate du Ciment Alumineux en Presence d'Agregat Siliceux et Calcaire*', 8th Int. Symp. Chem. Cem., 383, Rio de Janeiro, (1986).
- BAC86c** Bachiorrini A ;, Montanaro L. et Delmastro A., '*Mat. Chem. Phys.*', 14, 41, (1986).

- BAD98** Badreddine M., Khaldi M., Legrouri A., Barroug A., Chaouch M., DeRoy A. et Besse J.P., '*Mat. Chem. Phys.*', 52(3), 235, (1998).
- BAR86** Bartl H., '*Frant. Slav. Memor.*', 324, (1986).
- BAR92** Barnes P., Clark S.M., Hausermann D., Henderson E., Fentiman C.H., Muhamad M.N. et Rashid S., '*Phase Trans.*', 39, 117, (1992).
- BAR96** Barnes P., Turrillas X., Jupe A.C., Colston S.L., O'Connor D., Cernik R.J., Livesey P., Hall C., Bates D. et Dennis R., '*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*', 92(12), 2187, (1996).
- BEA86** Bear I.J., Grey I.E., Madsen I.C., Newnham I.E. et Rogers L.J., '*Acta Cryst.*', B42, 32, (1986).
- BER59** Bernal J.D., Dasgupta D.R. et MacKay A.L., '*Clay Min. Bull.*', 4, 15, (1959).
- BES38** Bessey G.E., '*Les hydrates de calcium et aluminium*', 2nd Internat. Symposium on the Chemistry of Cement, Stockholm, 178, (1938).
- BES97** Besse J.P., '*Nouvelles Scientifiques - Lettre des Sciences Chimiques*', 59, 14, (Nov.96-Jan.97).
- BLE87** Blessing R.H., Programme DREAR, '*Crystallogr. Rev.*', 1, 3, (1987).
- BRA33** Brandenberger E., '*Schweiz. Minr. Petrogr. Mitt.*', 13, 569, (1933).
- BRO48** Brocard M.J., Thèse, Paris, (1948).
- BUT58** Buttler F.G., These, Aberdeen, (1958).
- BUT59a** Buttler F.G., Dent Glasser L.S. et Taylor H.F.W., '*J. Am. Ceram. Soc.*', 42(3), 121, (1959).
- BUT59b** Buttler F.G. et Taylor H.F.W., '*J. Appl. Chem.*', 9, 616, (1959).
- BUT78** Buttler F.P. et Taylor H.F.W., '*Il Cemento*', 75(3), 147, (1978).
- CAN889** Candlot, '*Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*', 4, 212, (1889).
- CAN890** Candlot, '*Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*', 5, 505,682,685, (1890).
- CAR58** Carlson E.T., '*J. Res. Nat. Bur. Stand.*', 61, 1, (1958).
- CAR60** Carlson E.T. et Berman H.A., '*J. Res. Nat. Bur. Stand.*', 64A(4), 333, (1960).
- CAU88** Caussin P., Nusinovici J. et Beard D.W., '*Adv. X-ray Analy.*', 31, 423, (1988).
- CHI97a** Chisem I.C., Cosgrove S.D. et Jones W., '*J. Therm. Anal.*', 50(5-6), 757, (1997).
- CHI97b** Chistyakov V. et Serbin V., '*Sequence of hydration process during hardening og high alumina cement*', 10^{eme} Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii023, (1997).
- CLA95** Clark S.M. et Barnes P., '*Cem. Concr. Res.*', 25(3), 639, (1995).
- CRO64** Crowley M.S., '*J. Am. Ceram. Soc.*', 47, 144, (1964).
- DAM97a** Damidot D. et Barret P., '*Calculation of the maximum supersaturation curve of C₂AH₈ in the CaO-Al₂O₃-H₂O system at 20°C*', 10^{eme} Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii024, (1997).
- DAM97b** Damidot D. et Sorrentino F., '*Modification of the hydration process from C₁₂A₇ to C₃A at 20°C*', 10^{eme} Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii025, (1997).
- DAN53** D'Ans J. et Eick H., '*Zement - Kalk - Gips*', 6, 197, (1953).
- DFA98** DeFaria D.L.A., Constantino V.R.L., Baldwin K.J., Batchelder D.N., Pinnavaia T.J. et Chibwe M., '*J. Raman Spect.*', 29(2), 103, (1998).
- DOS65** Dosch W. et Zur Strassen H., '*Zement-Kalk-Gips*', 5, 233, (1965).
- DOS68** Dosch W., Keller H. et Zur Strassen H., '*Additional remark on tetracalcium aluminate hydrate and its quaternary complex salts*', 5^{eme} Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, n°II-21, (1968)
- DUF98** Fuda K., Shindo O., Murakami K. et Matsunaga T., '*Bull. Chem. Soc. Jap.*', 71(1), 299, (1998).

- ECK97** Ecker M. et Pöllmann H., 'Synthesis and characterisation of CO₃-containing Ca-Al-Fe-hydrates', 10^{ème} Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii032, (1997).
- EMS62** Emschwiller G., Henry L., Rabot R. et Mounier M.T., 'J. Chim. Phys.', 59, 419, (1962).
- EVA92** Evain M., *Programme Ufit - Version 1.3*, Institut des matériaux de Nantes, Nantes, France, (1992).
- FAL75** Falk M., *Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solution*, Adam W.A. Edition, (1975).
- FAR56** Farran J., 'Rev. Mat. Const.', publication technique n° 78, (1956).
- FEI42** Feitknecht W. et Gerber M., 'Helv. Chim. Acta', 25, 106, (1942).
- FEI51** Feitknecht W. et Buser H.W., 'Helv. Chim. Acta', 34, 128, (1851).
- FIS80** Fischer R., Kuzel H.J. et Schellhorn H., 'Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.', 322, (1980).
- FIS82** Fischer R. et Kuzel H.J., 'Cem. Concr. Res.', 12, 517, (1982).
- FOG98a** Fogg A.M., Dunn J.S., Shyu S.G., Cary D.R. et OHare D., 'Chem. Mater.', 10(1), 351, (1998).
- FOG98b** Fogg A.M., Dunn J.S. et OHare D., 'Chem. Mater.', 10(1), 356, (1998).
- FRA98** François M., Renaudin G. et Evrard O., 'Acta Cryst. C', C54, 1214, (1998).
- FRI897** Friedel, 'Bull. Soc. Franç. Minéral.', 19, 122, (1897).
- FUL98** Füllmann T., Communications Personnelles.
- GAR98** Gardner E. et Pinnavaia T.J., 'App. Cat. A', 167(1), 65, (1998).
- GEN98** Genin J.M.R., Refait P., Simon L. et Drissi S.H., 'Hyperfine Inter.', 111(1-4), 313, (1998).
- GRA80** Grandet J. et Ollivier J.P., 'Cem. Concr. Res.', 10, 759, (1980).
- HIB97** Hibino T. et Tsunashima A., 'Clays Clay Miner.', 45(6), 842, (1997).
- HOU76** Houtepen C.J.M. et Stein H.N., 'Spectrochimica Acta A', 32, 1409, (1976).
- JON60** Jones F.E., ' ', 4^{ème} Int. Symp. Chem. Cem., Washington, (1960).
- JON61** Jones F.E. et Roberts M.H., 'Building Research', Note 965, (1961).
- JON62** Jones F.E., 'Hydration of calcium aluminates and ferrites', 4^{ème} Int. Symp. Chem. Cement, Washington, 205, (1962).
- JUP96** Jupe A.C., Turrillas X., Barnes P., Colston S.L., Hall C., Häusermann D. et Hanfland M., 'Phys. Rev. B : condensed matter', 53(22), R14 697, (1996).
- KHA98** Khaldi M., DeRoy A., Chaouch M. et Besse J.P., 'An. Chim. - Mat.', 23(1-2), 337, (1998).
- KOS93** Kosmac T., Lahajnar G. et Sepe A., 'Cem. Concr. Res.', 23, 1, (1993).
- KUB79** Kubaschewski O. et Alcock C.B., *International Series on Materials Sciences and Technologie - volume 24 Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, 1979, Publisher Robert Maxwell M.C., Editor G.V. Raynor.
- KUZ70** Kuzel H.J., 'Neues Jahr. Miner. Monats.', 363, (1970).
- LAC82** Lach V. et Matousek M., 'Carbonation of hydrated C₃A and high alumina cement', Séminaire International Aluminates de Calcium, Torino, 305, (1982).
- LAF25** Lafuma H., Thèse, Paris, (1925).
- LAV65a** Lavanant F., 'Rev. Mat. Constr. Tra. Publ', 592, 1, (1965).
- LAV65b** Lavanant F., 'Rev. Mat. Constr. Tra. Publ', 593, 76, (1965).
- LAV65c** Lavanant F., 'Rev. Mat. Constr. Tra. Publ', 595, 193, (1965).
- LAV65d** Lavanant F., 'Rev. Mat. Constr. Tra. Publ', 596, 251, (1965).

- LAV65e** Lavanant F., 'Rev. Mat. Constr. Tra. Publ', 597, 298, (1965).
- LCH883** Le Chatelier H., 'Compte Rendu', 96, 1058, (1883).
- LCH887** Le Chatelier H., 'Ann. Mines', 11, 345, (1887).
- LEA56** Léa F.M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold LTD Editeurs, Londres 1956.
- LHO60** Lhopitalier P., 'Les aluminates de calcium et les ciments alumineux', 4^{ème} Internat. Symposium de la chimie des ciments, Washington (1960).
- LON82** Longuet P. et Thuret B., 'Réactivité du Carbonate de Calcium avec l'Aluminate Calcique', Séminaire International Aluminates de Calcium, Torino, 241, (1982).
- MEY90** Meyn M., Beneke K. et Lagaly G., 'Inor. Chem.', 29(26), 5201, (1990).
- MEY93** Meyn M., Beneke K. et Lagaly G., 'Inor. Chem.', 32(7), 1209, (1993).
- MID57** Midgley H.G., 'Mag. Concr. Res.', 9, 17, (1957).
- MIN25** MacIntire W.H. et Shaw W.M., 'Soil. Sci.', 19, 125, (1925).
- MYL33** Mylius C.R.W., 'Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.' 7(3), 1, (1933).
- NAK78** Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience Publication, 3rd Edition, (1978).
- PEP54** Peppler R.B. et Wells L.S., 'J. Res. Nat. Bur. Stand.', 52, 75, (1954).
- PER59** Percival A. et Taylor H.F.W., 'J. Chem. Soc.', 2629, (1959).
- POL94** Pöllmann H., Scarbath J., Goske J. et Kuzel H.J., Fichier JCPDS-ICDD, fiche ASTM 45-0564, (1994).
- PUE93** Puertas F., Blanco Varela M.T. et Dominguez R., 'Cem. Concr. Res.', 23, 20, (1993).
- RAS91** Rashid S., Barnes P. et Turrillas X., 'Adv. Cem. Res.', 4(14), 61, (1991/92).
- RAS94** Rashid S., Barnes P., Bensted J et Turrillas X., 'J. Mater. Sci. Let.', 13, 1232, (1994).
- REF97** Refait P. et Genin J.M.R., 'Clay Min.', 32, 597, (1997).
- REF98** Refait P., Abdelmoula M. et Genin J.M.R., 'Corros. Sci.', sous presse.
- REN98** Renaudin G., François M. et Evrard O., 'Cem. Concr. Res.', accepté.
- RET97** Rettel A., Damidot D. et Scrivener K., 'Study of the hydration of mixtures of CA and α -Al₂O₃ at different temperatures', 10^{ème} Int. Symp. Chem. Cem., Gothborg, 2ii026, (1997).
- ROB57** Roberts M.H., 'J. Appl. Chem.', 10, 543, (1957).
- ROB68** Roberts M.H., 'Calcium aluminate hydrates and related basic salts solid solutions', 5^{ème} Int. Symp. on the Chem. of Cement, supp. Paper II-29, Tokyo, (1968).
- ROD93** Rodriguez-Carvajal J., Programme FullProf, "Phisica B", 192, 55, (1993).
- ROS72** Ross S.D., *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, MacGraw-Hill Publication, (1972).
- SAL34** Salmoni R., 'Gazz. Chim.', 64, 719, (1934).
- SCH57** Schippa G. et Turriziani R., 'La Ricerca Sci.', 27(12), 2654, (1957).
- SCH74** Scheller T. et Kuzel H.J., 'Studies on dicalcium aluminate hydrates', 6^{ème} Int. Symp. Chem. Cem., supp. paper II, (1974).
- SEL62** Seligmann P. et Greening N.R., 'J. Res. Develop. Lab.', 4(2), 2, (1962).
- SHE97** Sheldrick G.M., Programme ShelXL93 version MSDOS 32 Bits, Université de Gottingen, Allemagne, (1997).

- SIM98** Simon L., François M., Refait P., Renaudin G., Lelaurain M. et Génin J.M.R., '*Clays Clay Min.*', soumise.
- STA70** Stahlin W. et Oswald H.R., '*Acta Cryst.*', B26, 860, (1970).
- STE51** Steinour H.H., '*Portland Cement Association*', Bull. 34, (1951).
- TAY92** Taylor H.F.W., '*Cement chemistry*', Academic Press Limited, Second printing, Londres 1992.
- TER87** Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.J. et Burzlaff H., '*Zeit. Krist.*', 181, 29, (1987).
- THO29** Thorvaldson T., Grace N.S. et Vigfusson V.A., '*Canadian J. Res.*', 1, 201, (1929).
- TIL34** Tilley C.E., Megaw H.D. et Hey M.H., '*Min. Mag. J. Miner. Soc.*', 23(146), 607, (1934).
- TRA30** Travers et Schnoutka, '*Annales de Chimie*', 10(T13), 284, (1930).
- TUR56** Turriziani R. et Schippa G., '*Ricerca Sci.*', 26, 2792, (1956).
- VOL68a** Volant H., '*Rev. Mater. Constr.*', 632, 191, (1968).
- VOL68b** Volant H., '*Rev. Mater. Constr.*', 633-634, 257, (1968).
- VOL68c** Volant H., '*Rev. Mater. Constr.*', 635-636, 313, (1968).
- VOL68d** Volant H., '*Rev. Mater. Constr.*', 638, 432, (1968).
- VUC95** Vucelic M., Moggridge G.D. et Jones W., '*J. Phys. Chem.*', 99, 8328, (1995).
- WEI64** Weiss R. et Grandjean D., '*Acta Cryst.*', 17, 1329, (1964).
- WEL28** Wells L.S., '*Bur. Stand. Res.*', 34, 951, (1928).
- WEL43** Wells L.S., Clarke W.F. et MacMurdie H.F., '*J. Res. Nat. Bur. Stand.*', 30, 367, (1943).

CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux présentés dans ce mémoire se scindent en deux parties : une étude sur la précipitation de la bayerite ; un hydroxyde d'aluminium cristallisé, puis une étude sur la cristallographie des aluminates tétracalciques hydratés ; la famille des phases AFm (communément rencontrée dans la chimie des ciments).

L'étude sur la bayerite nous a permis :

- X de mettre au point un procédé de synthèse, par électrolyse à membrane catio-sélective, aboutissant exclusivement à l'hydroxyde d'aluminium sous la forme de bayerite,
- X de détailler le comportement thermique de ce composé, et notamment l'origine de la fraction transitoire de pseudo-boehmite qui se forme vers 225°C,
- X de proposer un chemin réactionnel expliquant le passage de l'aluminate solvaté en solution à l'hydroxyde d'aluminium solide.

La seconde étude porte sur une famille d'hydroxydes doubles lamellaires : les phases AFm, des aluminates calciques hydratés dont la structure est composée de feuillets principaux chargés positivement $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ entre lesquels viennent s'insérer des groupements anioniques et des molécules d'eau plus ou moins liées. Quatre composés ont été étudiés, il s'agit des phases AFm saturées en carbonate, nitrate, chlorure et aluminate. Les principaux résultats sont :

- X l'avantage d'une synthèse hydrothermale pour l'étude structurale de ces composés,
- X l'intérêt de la micro-diffusion Raman pour compléter l'étude structurale réalisée par diffraction des rayons X pour ces phases,
- X la mise en évidence d'un site anionique où l'ion est directement lié au feuillet principal. Il était généralement admis, faute d'exemple contraire, que les groupements anioniques étaient intercalés au centre des cavités interfoliaires définies par les molécules d'eau liée coordonnant les atomes de calcium des feuillets principaux (cas du monosulfoaluminate et du Sel de Friedel). Nous avons montré que les espèces CO_3^{2-} et NO_3^- venaient directement coordonner les cations Ca^{2+} , prenant ainsi la place d'une partie des molécules d'eau liée,

- ✗ malgré la similitude géométrique entre CO_3^{2-} et NO_3^- , et le même type d'interaction Coulombienne qui fixe ces anions au feuillet principal, on trouve ces anions dans l'interfeuillet sous des orientations totalement différentes. Alors que les groupements carbonate tendent à se mettre parallèle aux feuillets principaux, les groupements nitrate sont parfaitement perpendiculaires à ces mêmes feuillets,
- ✗ l'existence de deux modifications pour le monocarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$. Toutes deux cristallisent dans le système triclinique, et proviennent d'une distorsion du modèle hexagonal de base. Une structure, notée O- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, est entièrement ordonnée dans le groupe d'espace P1. L'autre, notée D- $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, présente un interfeuillet désordonné dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{1}$,
- ✗ le binitroaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{N}}_2\text{H}_{10}$ cristallise dans le système trigonal, groupe d'espace $\text{P}\bar{3}\text{c}1$. Il a été montré que le désordre important dans l'interfeuillet est dû au mouvement de rotation libre, autour de l'axe ternaire [001], des anions NO_3^- et des molécules d'eau libre. A 60°C un hydrate intermédiaire $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{N}}_2\text{H}_{7-8}$ se forme. Sa structure, de symétrie rhomboédrique $\text{R}\bar{3}\text{c}$, a été résolue. Ce composé a la particularité d'avoir une structure lamellaire à piliers ; les groupements nitrate relient les feuillets principaux adjacents entre eux. Le caractère réversible de cette déshydratation, qui entraîne des modifications structurales, montre la 'souplesse' de ces structures lamellaires,
- ✗ la transition structurale du Sel de Friedel $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_2\text{H}_{10}$ vers 30°C a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre, et observée par microscopie en lumière transmise et polarisée. La structure à haute température, de symétrie rhomboédrique $\text{R}\bar{3}\text{c}$, a également pu être résolue à 37°C ,
- ✗ une étude par diffraction des rayons X sur poudre de l'aluminate bicalcique hydraté $\text{C}_2\text{A}\bar{\text{H}}_8$ a abouti à la détermination d'une maille monoclinique s'indexant dans le groupe d'espace C2/c. Un premier modèle pour sa structure est indiqué,
- ✗ nos travaux sur la cristallographie de ces hydroxydes doubles lamellaires nous a permis de participer à un collaboration fructueuse sur l'étude structurale des rouilles vertes de type II. La structure de ces composés (des hydroxydes mixtes de fer au degré d'oxydation 2 et 3 insérant des anions et des molécules d'eau), voisins des phases AFm, n'avait jamais été élucidée.

Des travaux présentés ici, deux études demandent à être complétée : la structure à basse température du Sel de Friedel, et le modèle structural de l'aluminate bicalcique hydraté.

Les perspectives d'une telle étude sont forcément nombreuses, tant la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) est vaste, et laisse place à l'imagination pour la préparation de nouveaux composés. Suite à l'étude préliminaire qui a mis en évidence

l'échange sélectif des ions chlorure insérés dans le Sel de Friedel par les ions iodure en solution, un projet d'étude sur l'utilisation de ce matériau pour l'élaboration de capteurs pouvant doser les ions iodures est en cours. Dans le même esprit, l'affinité des différents anions pour les phases AFm va être étudiée par échange sélectif en solution. Au niveau de l'étude cristallographique, l'ensemble des phases AFm incorporant les halogénures va être investi afin d'étudier l'influence de la nature de l'halogénure sur la transition structurale observée pour le Sel de Friedel. Des solutions solides, aussi bien au niveau des anions interfoliaires que des cations du feuillet principal seront l'objet de nouveaux travaux.

Monsieur RENAUDIN Guillaume

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE ET DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 23 novembre 1998 n°123

Le Président de l'Université



Résumé :

Deux études, dont le point commun est la présence de l'élément aluminium sous la forme d'hydroxyde, sont développées dans ce mémoire de thèse.

Une première étude sur la bayerite (un hydroxyde d'aluminium cristallisé) qui nous a permis : (1) de mettre au point un procédé de synthèse original par électrolyse à membrane catio-sélective, (2) de détailler le comportement thermique de ce composé, et (3) de proposer un chemin réactionnel expliquant le passage de l'aluminate solvaté en solution à l'hydroxyde solide.

La seconde étude porte sur la cristallographie d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) : les phases AFm, des aluminates tétracalciques hydratés dont la structure est composée de feuillets principaux rigides, chargés positivement $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$, entre lesquels viennent s'insérer des espèces anioniques et des molécules d'eau plus ou moins liées. Les phases AFm saturées en carbonate, nitrate, chlorure et aluminate ont été étudiées. Ces travaux montrent l'intérêt de la synthèse hydrothermale pour l'étude structurale de ces composés. L'utilisation de la micro-spectrométrie Raman sur les monocristaux préalablement étudiés par diffraction des rayons X a permis d'aboutir à des descriptions structurales détaillées des échantillons synthétisés. Un nouveau site anionique a été trouvé pour les phases AFm saturées en anions carbonate et nitrate : CO_3^{2-} et NO_3^- sont directement fixés aux feuillets principaux via les cations Ca^{2+} . Les affinements structuraux des données obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal, confirmés par les observations en micro-spectrométrie Raman, ont montré que les anions carbonates tendaient à se placer parallèlement aux feuillets principaux, et que les anions nitrate étaient perpendiculaires à ces mêmes feuillets. Deux variétés ont été résolues pour le monocarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ (l'une est ordonnée, l'autre présente un désordre statique dans l'interfeuille $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$). Le binitroaluminate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{N}}_2\text{H}_{10}$ présente un désordre important dans la région interfoliaire : un désordre statique $\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, et un désordre dynamique dû à un mouvement de rotation libre des groupements nitrate autour d'un axe perpendiculaire aux feuillets principaux. A 60°C , ce composé perd 2 à 3 molécules d'eau par motif pour aboutir à $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{N}}_2\text{H}_{7-8}$ qui est alors un hydroxyde double lamellaire à piliers (les feuillets principaux adjacents sont reliés via les ions NO_3^- pontants). La transition structurale du sel de Friedel $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}_2\text{H}_{10}$ vers 30°C a été observée par DRX sur poudre et par microscopie optique en lumière transmise, polarisée et analysée. La structure haute température a été résolue à 37°C . L'échange sélectif $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ sur ce composé a été étudié et se révèle fort prometteur. Un modèle structural est proposé pour l'aluminate bicalcique $\text{C}_2\text{A}\overline{\text{H}}_8$. Et enfin, la résolution structurale de la rouille verte sulfatée de type 2 a été réalisée (les rouilles vertes présentent des structures lamellaires qui s'apparentent aux phases AFm).

Mots clés :

Electrolyse à membrane catio-sélective, Synthèse hydrothermale.

Diffraction des rayons X (poudres et monocristaux), Spectrométrie Raman, ATG, DSC.

Bayerite, Pseudo-boehmite transitoire, Cinétique de précipitation.

Phases AFm (aluminates tétracalciques hydratés), Hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Cristallographie, Carbonate, Nitrate, Désordre interfoliaire, Chlorure, Transition structurale, Echange anionique sélectif.