

Compte-rendu de la réunion de l'ANR COFeIn

ICGM (Montpellier) - 25-26 Septembre 2013

La réunion d'avancement du projet ANR COFeIn s'est déroulée les 25 et 26 septembre 2013 à l'ICGM (Montpellier). Au cours de cette réunion, les participants ont présenté l'avancée de leurs travaux réalisés dans le cadre de COFeIn. Ces exposés ont servi de base aux échanges et discussions qui ont suivi, permettant d'établir un programme de travail précis avant la prochaine réunion prévue à Timisoara en 2014.

Participants :

CRISMAT (Caen) : Christine Martin, Anne Guesdon, Fabien Lainé.

ICGMontpellier : Philippe Papet, Olivier Cambon, Julien Haines, Jérôme Rouquette, Vincent Ranieri

IMCEMC (Timisoara) : Maria Poienar.

Exposés : rappel des objectifs fixés lors de la réunion de lancement du projet, études réalisées, projets.

Fabien Lainé (doctorant au CRISMAT depuis le 3 janvier 2013, financé par l'ANR COFeIn)

Synthèses des borates Fe_2BO_4 et Fe_3BO_5 :

Les différents essais réalisés ont permis de dégager les conditions optimales de synthèse de ces deux phases :

- synthèses par voie hydrothermale basse pression et par coprécipitation : n'ont pas conduit aux phases recherchées.

- synthèses par voie solide :

- pour Fe_3BO_5 : synthèse en tube scellé à 820°C à partir des précurseurs Fe_3O_4 , Fe et B_2O_3 suivie de 4 recuits avec ajouts de B_2O_3 pour éliminer le Fe_3O_4 résiduel. L'analyse approfondie du diffractogramme réalisé avec un tube Cr montre toutefois la présence de $Fe_2B_2O_5$ (phase très minoritaire).

- pour Fe_2BO_4 : la synthèse en tube scellé à 900°C à partir des précurseurs Fe_3O_4 , Fe et B_2O_3 conduit bien à la phase recherchée mais Fe_3BO_5 est également présent. Afin d'éviter la présence de Fe_3BO_5 , qui se forme à plus basse température que Fe_2BO_4 , des synthèses ont été réalisées par Spark Plasma Sintering (SPS) ; l'utilisation de cette technique conduit à un mélange de Fe_2BO_4 et Fe_3O_4 , la phase Fe_3O_4 étant ensuite éliminée par plusieurs recuits classiques avec ajout de B_2O_3 .

Perspectives :

Une caractérisation structurale approfondie des phases obtenues va être effectuée ; des caractérisations physiques pourront alors être réalisées. Par ailleurs, l'obtention de monocristaux (environ 40-50 μm) permettrait de faire les études structurales en pression et en température : des essais de croissance cristalline vont donc être lancés. Enfin, la stabilité des phases obtenues devra être vérifiée par ATG sous différentes atmosphères (notamment pour évaluer la possibilité d'absorption d'oxygène).

Vincent Ranieri (chercheur post-doctorant à l'ICG Montpellier depuis le 1^{er} mars 2013, financé par l'ANR COFeIn) :

- objectifs visés : obtention de monocristaux dans les systèmes $\text{Fe}^{2,5}\text{-As-O}$

Par synthèse hydrothermale les différents essais et conditions utilisées engendrent le matériau : $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,75}$

Prévision de déshydratation et de recuit en atmosphère contrôlée (CO/CO_2)

Prévision de synthèse en phase vapeur

- objectifs visés : obtention de monocristaux dans les systèmes $\text{Fe}^{2,5}\text{-P-O}$

Par synthèse hydrothermale les différents essais et conditions utilisées engendrent le matériau barbosolite : $\text{Fe}_4 (\text{OH})_3 (\text{PO}_4)_3$ à valence mixte ($1\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$) caractérisé par diffraction et spectroscopie Mössbauer et diffusion Raman.

Prévision d'ATG dans différentes atmosphères.

Prévision de synthèse en phase vapeur ou hydrothermal de $\text{Fe}_7(\text{AsO}_4)_6$

Caractérisation structurale et vibrationnelle de la barbosolite avant l'étude complète en pression (l'étude structurale (monoclinique) nécessitera l'obtention de monocristaux)

Maria Poienar (INCEMC)

CR de la mise en place de nouvelles autoclaves à Timisoara afin de réaliser les synthèses par voie hydrothermale.

La mise en place de l'installation pour les synthèses hydrothermales « haute pression et haute température » :

- autoclave faite en utilisant l'acier Monel Alloy 400 - Special Metals (composition chimique Nickel-Cuivre) ;

- transmetteur de pression DMP334 (0 -1600 bars) avec affichage digitale.

Les premiers essais n'ont pas permis d'obtenir un phosphate de fer à valence mixte mais un matériau inconnu à base de nickel dont l'identification/détermination va être entreprise à Caen.

Par synthèse hydrothermale basse pression et température, les différents essais et conditions utilisées (complètement différentes de celles réalisées à Montpellier) conduisent aux matériaux barbosolite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ à valence mixte ($1\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$) et $\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$.

Les synthèses par voie solide (à l'air et en tube scellé) n'ont pas conduit aux phases recherchées.

Perspectives :

Prévision de synthèses pour obtenir la phase recherchée Fe_2PO_5 :

- synthèses hydrothermales « haute pression et haute température » dans autoclave en acier classique (base Fe) et en utilisant les tubes scellées à l'intérieur de l'autoclave (contre-pression);

- La mise en place de four pour des synthèses sous atmosphère contrôlée ;

Des synthèses pour obtenir la phase Lipscombite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (la même composition chimique avec barbosolite mais avec une structure différente)

Mise à jour du site COFein quand les partenaires auront fourni la documentation et en particulier mise en commun de la bibliographie sur le site avec accès privé.

Commande de l'ATG/DSC dans les prochaines semaines. Réception et mise en place début 2014. Prévision d'étude des matériaux synthétisés (Caen, Montpellier) dans différentes atmosphères.

Séminaire de Christine Martin : (ICGM)

" $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$: un matériau "multiferroïque" bien surprenant !".

Résumé :

Deux borates (quasi-purs, Caen) et un phosphate (Timisoara) à valence mixte ont été identifiés.

Synthèses de ces matériaux à finir d'optimiser, puis caractérisations complètes à réaliser en température (structure, susceptibilité magnétique et diélectrique, stabilité thermique dans différentes atmosphères (d'abord à Caen puis à Timisoara) avant de débiter la caractérisation structurale et vibrationnelle sous pression. Pour les borates, l'étude structurale sur poudre peut déjà débiter. Dans le cas de la Barbosolite, la structure monoclinique oblige l'obtention de monocristaux pour une détermination sous pression sans ambiguïté.

Mesures magnétiques (Caen)

Mesures électriques (Montpellier)

ATG (Caen puis/et Timisoara)

Synthèse à poursuivre $\text{Fe}_7(\text{AsO}_4)_6$ monocristal (Montpellier) et Fe_2PO_5 monocristallin (Timisoara)

Important Deadline :

Synchrotrons : Février/Mars 2014 afin de réaliser des expériences grands instruments dès la moitié du projet COFein.

- Arrêter la date de la prochaine réunion de travail, qui aura lieu à Timisoara fin avril-début mai (Doodle début Janvier).