

Compte-rendu de la troisième réunion de l'ANR COFein

INCEMC (Timisoara) - 19-23 mai 2014

Participants :

INCEMC (Timisoara) : Maria Poienar, Paula Sfirloaga, Vlazan Paulina, Gurgu Radu, Patean Ioan, Novaconi Stefan, Ursu Daniel, Grozescu Ioan, Segneanu Adina, Dabici AnaMaria.

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

ICG Montpellier : Jérôme Rouquette, Olivier Cambon, Julien Haines, , Vincent Ranieri.

Résumé :

La troisième réunion du projet ANR COFein s'est déroulée du 19 au 23 mai 2014 au ICMCT (Timisoara). Au cours de cette réunion, les participants ont présenté les travaux réalisés dans le cadre de COFein et discuté de la suite à donner. Dans le cadre de cette réunion, des visites ont été organisées à l' Université d'Ouest (Faculté de Physique) et au laboratoire INCEMC (Département de Matière Condensée, Département d'Electrochimie et Laboratoire Photovoltaïque). Le 21 mai, lors de la conférence organisée par l'Ambassade de France et l'Institut Français, Maria Poienar a présenté dans un cadre général le projet COFein (voir le lien de l'événement sur le site COFein).

Exposés :

1. Vincent Ranieri (chercheur post-doctorant à l'**ICG Montpellier** du 1^{er} mars 2013 au 1^{er} juin 2014, financé par l'ANR COFein) :

• Synthèses réalisées :

- borates en synthèse hydrothermale : pas concluant (en basse pression, le bore reste en solution ; problème technique avec la synthèse hydro HP).
- barbosalite : cristaux, mais maclés
- $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$: résultats variables selon les précurseurs utilisés (voir tableau) mais présence systématique d'impuretés.
- flux (molybdates de Li, K, Rb, NaCl, ...) : pas concluant.

• Barbosalite (C36) / Lipscombite (C4) :

Les dernières études sur la phase barbosalite obtenue à Montpellier, laissent penser à une transformation (en quelques mois (?)) de la phase barbosalite en phase lipscombite.

Etude de la phase barbosalite par la diffraction de rayons X en Pression (1 GPa-16 GPa) → transition réversible vers une phase Haute Pression autour de 7 GPa.

Etude de la phase lipscombite en Raman vs. P (1 GPa-19 GPa) → transition réversible vers une phase Haute Pression autour de 7 GPa.

• $\alpha\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$: Etude par spectroscopie Raman

Transitions de phase sous faisceau : $\alpha \rightarrow \beta\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$ nouvelle phase

- **$\beta\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$** : Diffraction rayons X sur monocristal

Orthorhombic $Fddd$: $a = 7.4433(4) \text{ \AA}$, $b = 10.0569(5) \text{ \AA}$, $c = 17.2107(9) \text{ \AA}$.

- **$\text{Fe}_7(\text{AsO}_4)_6$** : Synthèses par transport en phase vapeur pour $\text{Fe}_7(\text{AsO}_4)_6 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeAsO}_4$

- **Perspectives:**

- ▶ Raman sous pression : Barbosalite, $\beta\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$

Vérifier le spectre Raman sur le monocristal de Lipscombite. Essayer de faire la structure d'un monocristal de barbosalite. Faire le Raman. Enlever l'ambiguïté barbosalite/Lipscombite

- ▶ Structure Lipscombite + DRX monocristal sous pression
- ▶ DRX pression sur monocristal $\beta\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$
- ▶ $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ à caractériser malgré les impuretés???
- ▶ Essais de Olivier sur les Arsenates de Fer mixtes

2. **Fabien Lainé** (doctorant au **CRISMAT** depuis le 3 janvier 2013, financé par l'ANR COFein)

- **Fe_2BO_4**

Synthèses en tubes scellés sous vide ($\text{FeBO}_3 + 1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/3 \text{Fe}$) $\rightarrow$

Fe_2BO_4 monoclinique $P2_1/c$ (85.54 %w) + orthorhombique $Pmcn$ (14.46 %w).

Caractérisations magnétiques: la température de transition magnétique est $T_N = 155 \text{ K}$; les mesures de susceptibilité magnétique confirment l'absence de Fe_3O_4 dans l'échantillon car il y a pas de transition Verwey à 120K; l'échantillon présente des cycles $M(H)$ un peu ouverts à $T = 10$ et 70 K .

- **Fe_3BO_5**

Synthèses :

1. en tubes scellés sous vide ($0.9 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.3 \text{Fe} + 1/2 \text{B}_2\text{O}_3$) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{BO}_5$ + impuretés résiduelles de Fe_3O_4
2. 3 recuits avec ajouts 5% mol $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{BO}_5$ (%w = 95.88) + $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%w = 4.12)

- **Substitutions dans la structure Fe_2FeBO_5** : première série de synthèses

- $\text{Fe}^{II}_2(\text{Fe}_{1-x}, \text{M}_x)\text{BO}_5$: Fe^{III} par M^{III} avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$ et $x=1$

Synthèses en tubes scellés sous vide ($2 \text{FeO} + 1/2 \text{M}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{B}_2\text{O}_3$) :

- phase majoritaire **Fe_2AlBO_5** mais impuretés : $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$
- phase majoritaire **Fe_2CrBO_5** mais impuretés : Fe_3O_4
- phase majoritaire **Fe_2GaBO_5** mais impuretés : Fe_3O_4

- $(\text{Fe}_{2-x}, \text{M}_x)\text{Fe}^{III}\text{BO}_5$: Fe^{II} par M^{II} avec $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ et $x=2$

Synthèses en tubes scellés sous vide ($2 \text{MO} + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{B}_2\text{O}_3$)

$\rightarrow \text{Cu}_2\text{FeBO}_5$: échantillon monphasé

DRX poudre ($P2_1/c$, $a = 3.1261(1) \text{ \AA}$, $b = 12.0289(1) \text{ \AA}$, $c = 9.4962(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97.052(1)^\circ$).

Caractérisations magnétiques : en accord avec la littérature

- $T_N = 38 \text{ K}$;
- mesures de susceptibilité magnétique $\rightarrow$ confirment l'absence de Fe_3O_4 dans l'échantillon (pas de transition de Verwey à 120K).

- **Perspectives:**

- ▶ **Fe_2BO_4** : Synthétiser plus de produit pour ND, RX en pression sur monocristal
- ▶ **Fe_3BO_5** : RX en pression sur monocristal
- ▶ **Cu_2FeBO_5** : DN $\rightarrow$ déterminer la structure magnétique ; RX en pression sur monocristal

► $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{BO}_5$: Continuer les substitutions et tenter d'avoir de la valence mixte sur le fer (*en cours*)

3. Maria Poienar (INCEMC)

Synthèses Fe/P/O

- par voie hydrothermale basse pression / basse température (autoclaves téflon) et haute pression / haute température ont été synthétisés les composés suivants:

1. Phosphite Ni/Fe/P (Fe^{+2})

MP22 (Produit vert pale en moyenne) :

DRX/TEM: Aiguilles/plaquettes: phase principale type $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ - phase hexagonale $\text{P } 6_3 \text{ m c}$ bien cristallisée, EDS $\text{Ni}_{11}\text{Fe}_{0,2} \text{ P}_{7,8}$;
Phase secondaire « grosse particule carrée »: barbosolite $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, EDS $\text{Ni}_{1,2}\text{Fe}_{2,8} \text{ P}_{2,7}$

Caractérisations magnétiques: la température de transition magnétique $T_N = 67 \text{ K}$;

Vérification/continuation avec

MP23: obtenu dans les mêmes conditions mais à une pression plus grande }
MP98: essai d'insertion d'une plus grande quantité de fer } toujours trop peu de Fe.

2. α et β - $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ (Fe^{+2} & Fe^{+3})

forme α (MP51) : cristaux prismatiques taille 20-30 μm

DRX: Groupe d'espace C2/c

Caractérisations magnétiques: la température de transition magnétique $T_N = 20 \text{ K}$.

forme β (MP123) : cristaux aiguilles taille 0.4 mm-1 mm

Etude par Spectroscopie Raman (ICGM)

3. Barbosolite $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} (\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Fe^{+2} & 2Fe^{+3})

DRX MP29, MP127, MP135: Groupe d'espace $\text{P } 2_1/\text{n}$

Caractérisations magnétiques MP29, MP135: la température de transition magnétique $T_N = 165 \text{ K}$.

MP135 : l'échantillon présente un cycle $\text{M}(\text{H})$ ouvert à $T = 5 \text{ K}$.

4. Giniite $\text{Fe}_4^{3+} \text{Fe}^{2+} (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{+2} & 4Fe^{+3})

DRX MP53: la phase giniite (couleur verte)

MP93, MP94, MP 95: giniite + Fe_2O_3 (couleur "rougeâtre")

MEB MP53 : sphères

MP93 (pH=1.5), MP94(pH=3.5), MP 95(pH=4.5): changement de morphologies en ajoutant NH_3 : Sphères $\rightarrow$ "astéroïdes" $\rightarrow$ dendrites.

Différents conditions de synthèses et systèmes d'autoclaves: MP96, MP109, MP134, MP137, MP138 $\rightarrow$ morphologie: sphères de différents tailles et des échantillons couleurs différents.

Repris de conditions synthèses littérature (Qun Chen et al., Sci. Rep. 4, 3753; DOI:10.1038/srep03753 (2014)): MP91, MP92 $\rightarrow$ morphologies dendrites, couleur jaune-vert.

Caractérisations magnétiques: MP53: la température de transition magnétique $T_N = 90 \text{ K}$.

MP93, MP94, MP95 : la température de transition magnétique $T_N = 90$ K; la valeur de moment magnétique a basse température change en fonction de pH; les échantillons présentent des cycles M(H) un peu ouverts à $T = 5$ K; il y a pas de transition Verwey à 120K.

5. Lipscombite $\text{Fe}_7^{3+}(\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.5}^{2+})_{18}[\text{PO}_4]_{14}(\text{OH})_{24}$

MP106, MP146

MP146 vert foncé avec petites plaquettes transparentes.

DRX MP146: lipscombite + très peu impureté $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$

6. Nouveau matériaux **Na/Fe/O** ?

MP1, MP116

MP116 : Composé vert, mais petits cristaux noir, non indexé → nouvelle phase?

Perspectives:

- ▶ **Analyses ATG** pour MP53 (giniite);
- ▶ **Phosphates α - et β - Fe_2PO_5 :** Les synthèses par voie solide (à l'air et en tube scellé) n'ont pas conduit aux phases recherchées. En perspectives: des essais dans le four sous atmosphère contrôlée d'Ar.
- ▶ **Synthétiser et caractériser d'autres phosphates** (vivianite, ferric acid phosphates?)
- ▶ **Caractérisation par diffraction de neutrons** (LLB, G4.1 - Françoise Damay) pour les phosphates :
 - barbosolite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
 - giniite $\text{Fe}_4^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$(proposals acceptés).

Résultats des discussions

Les échanges qui ont suivi les trois exposés ont permis de dégager un certain nombre d'études à réaliser (en plus de celles déjà mentionnées dans les perspectives de chacun des exposés).

▶ INCEMC :

• **Analyses ATG** sur :

- C36 (phase barbosolite obtenue à Montpellier) pour chercher à mettre en évidence la transformation barbosolite → lipscombite (à comparer avec l'ATG de MP135) ;
- MP135 (phase barbosolite obtenue à Timisoara);
- MP51 et MP 123 (phases α et β - $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$) pour retrouver la transformation
 $\alpha \rightarrow \beta\text{-NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \rightarrow$ nouvelle phase;

• **Analyses EDX (MEB)** et éventuellement **ATG** sur ctx incolores de MP123 (pour identification)

• **Synthèses par voie hydrothermale haute température/haute pression** pour obtenir des borates Fe/B/O et des borophosphates Fe/B/P/O.

▶ CRISMAT :

- **RX, mesures magnétiques et ATG** sur : - MP135 (barbosolite),

- MP146 (lipscombite)
- MP116 (Na/Fe/P) (+ EDX, TEM)
- SQUID sur C36 ?
- comparaison structures lipscombite/barbosolite

► **ICGM :**

- **Spectroscopie Mossbauer :**
 - MP53 (giniite)
 - C36 ?
- **DRX :** MP127 (Barbosolite)
 - C36 (barbosolite) ; selon résultats, faire éventuellement mesures SQUID (TEM?)
- **Raman en T** sur α - $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$
- Faire avec Fabien des manips de synthèse borates avec four CO/CO₂
- envoyer aux participants de COFeIn le fichier .xls avec la liste des conditions des synthèses réalisées à l'ICGM.

Perspectives projet COFeIn :

- En fonction des résultats, demander ou non du temps de faisceau synchrotron.
- Prévoir deux réunions de travail en 2015: Arrêter la date pour la première réunion (juin 2015 ?).
- Participation prévue à des conférences (2014) :
 - CRISTECH - à Autrans au Domaine de l'Escandille du 6 au 8 octobre 2014 - Christine Martin, Maria Poienar.
 - ISHA - 26-29 Octobre, 2014 Bordeaux - Olivier Cambon, Maria Poienar (oral).
 - JNOEJC - 23-24 juin 2014, Villeneuve-d'Ascq - Fabien Lainé (oral), Anne Guesdon.
- Présentation projet COFeIn à mi-parcours : Rennes, septembre 2014 (A. Guesdon)

Il est à noter que cette réunion correspond à la mi-parcours de ce projet, et donc de la thèse de Fabien Lainé, et également à la fin du contrat postdoctoral de ce programme.

Il a été souligné la nécessité de commencer à organiser la rédaction de publications, en se focalisant sur l'étude de

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (= barbosolite : NPD vs T, DRX vs P (+ Raman), stabilité –ATG & électrochimie, TEM?, lipscombite : Raman et RX monocristal=f(P)) et **Cu_2FeBO_5** (NPD vs T, stabilité –ATG & électrochimie, TEM?).