

SYNTHESE D'UN OXYDE DANS LE SYSTEME $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$ ET AFFINEMENT DE SA STRUCTURE CRISTALLINE PAR LA METHODE DE RIETVELD.

N. BENCHIHEUB, A. BOULTIF, M.YAHIUCHE.

Département de physique, Université des frères Mentouri, Constantine.
Nadjet1@caramail.com

RESUME

Les oxydes K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 ont été utilisés comme des matériaux de départ ; pour synthétiser l'oxyde non stœchiométrique $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$. Ce dernier cristallise dans le système orthorhombique, dont le groupe d'espace est **Cmcm** ; avec les paramètres de maille suivants : $a = 3.8097$ (2) Å $b = 15.6780$ (16) Å $c = 2.9736$ (2) Å.

Les résultats d'affinement de la structure cristalline de cet oxyde ; par la méthode de RIETVELD ; en utilisant le modèle structural $K_{0,8}Li_{0,26}Ti_{1,734}O_4$ [1], montre que le composé $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$ est caractérisé par une structure lamellaire où les ions du potassium K^+ sont localisés entre les couches octaédriques (Fe, Ti) O_6 .

MOTS CLES : Méthode de Rietveld, Structure en couche, Détermination de structure sur poudre.

ABSTRACT

K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 oxides were utilised as a starting materials in the synthesis of non- stoichiometric $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$ oxide. This later crystallises in the orthorhombic system with **Cmcm** space group and has the lattice parameters of:

$a = 3.8097$ (2) Å $b = 15.6780$ (16) Å $c = 2.9736$ (2) Å.

The results of refinements by RIETVELD method in which we have utilised $K_{0,8}Li_{0,26}Ti_{1,734}O_4$ [1] oxide as starting model ; show that $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$ oxide is characterised by a layer structure, where the potassium ions K^+ are situated between the layers.

KEY WORDS: Rietveld method, layers structure, powder structure determination.

1 INTRODUCTION

Récemment, les titanates de potassium ont attirés l'attention de nombreux chercheurs eu égard à leur utilisation dans le renforcement des substrats, des corps absorbant et dans l'échange ionique, ils ont également de bonnes propriétés catalytiques.

Comme les composés inorganiques à base de l'oxyde de titane, sont mal connus du point de vue structural, ainsi que leur synthèse présente des difficultés notamment en ce qui concerne leur cristallinité. Nous nous sommes donc intéressés par la synthèse d'un oxyde non stœchiométrique, appartenant au système ternaire $K_2O - Fe_2O_3 - TiO_2$, ayant une formule chimique générale $K_X (B_X Ti_{8-X}) O_{16}$ où $X = 2,3$ et $B = Fe$ sous forme de poudre, ensuite un affinement de sa structure cristalline à été réalisé ; sachant que T. Endo et al [2] l'ont synthétisé sous forme d'un monocristal, mais

ils n'ont pas entamer l'étude de sa structure cristalline ; malgré qu' ils ont proposés un iso type[3].

2 EXPERIMENTAL

La synthèse de l'oxyde $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$, a été réalisée à partir des mélanges de : l'oxyde de fer (Fe_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), pris dans les proportions stœchiométriques et le carbonate de potassium (K_2CO_3) préalablement séché à 200 °C et pris en excès ; pour compenser les pertes dues à sa volatilité.

Le mélange initial finement broyé dans un mortier d'agate, puis chauffé au four à l'air libre ; à partir de la température ambiante jusqu' à 400 C° pour quelques heures, avec une faible vitesse de montée. En effet, le carbonate de potassiums se dissocie à 350 °C en libérant fortement le

CO₂. Afin de s'assurer que le dégagement du CO₂ est total ; ceci se fait en considérant l'accord des pertes expérimentales avec les pertes théoriques effectives ; La poudre est ensuite chauffée en opérant par palier : de 400 °C à 1000 °C avec une vitesse de montée égale à 5 °C/min. Ensuite elle est maintenue, à 1000 °C pour une durée de 16 heures.

Dans ces conditions et par analyse de la poudre par diffraction des RX (figure 1) avec un enregistrement pas à pas, fait montrer l'apparition de la plupart des raies caractéristiques de l'oxyde. Les raies sont bien fine ce qui signifie la bonne cristallinité de l'oxyde d'après la relation de Scherrer [4]; la taille des grains et inversement proportionnelle à la largeur des raies : $\Delta 2\theta = K\lambda / T \cos \theta$ où T est l'épaisseur du domaine de diffraction, K est une constante sans dimension, et la poudre est obtenue avec une grande pureté. Ce qui nous a permis d'entamer l'affinement de sa structure cristalline.

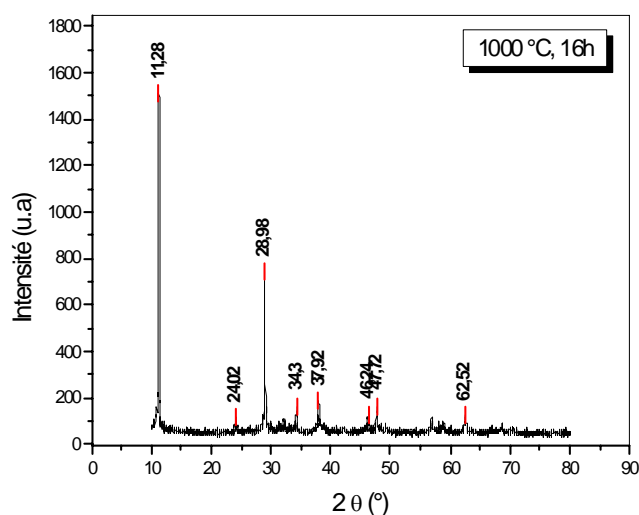


Figure 1 : Spectre de diffraction du produit obtenu à 1000 °C pendant 16h.

3 ETUDE STRUCTURALE

3.1 Détermination des paramètres de maille :

Avant d'arriver à l'étape qui consiste à déterminer la structure cristalline, on doit tout d'abord procéder à un certain nombre d'études préliminaires : déterminer les paramètres de maille ainsi que le groupe d'espace [5]. Pour cela nous avons besoin de connaître trois grandeurs plus importantes : la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies.

Le mode d'enregistrement qu'on a utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée ; en utilisant un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données de profil collectées seront ensuite exploitées selon l'application envisagée.

L'aspect général du spectre de diffraction (figure 1) de l'oxyde K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O₁₆ montre clairement l'apparition de la plupart des raies caractéristiques de ce composé.

Les angles de diffraction 2 θ ainsi que les indices h k l sont collectés dans le tableau suivant :

$$* \text{Dif} (2 \theta) = 2 \theta_{\text{cal}} - 2 \theta_{\text{obs}}$$

Tableau 1: Angles de diffraction par RX de l'oxyde K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O₁₆

h k l	2 θ cal (°)	2 θobs(°)	Dif.(2θ)
0 2 0	11.252	11.258	0.006
1 1 0	24.012	24.007	-0.005
1 3 0	28.953	28.948	-0.005
0 6 0	34.207	34.194	-0.013
0 4 1	37.976	37.976	0.000
0 6 1	46.198	46.179	-0.019
0 8 0	46.174	46.179	0.005
2 0 0	47.697	47.699	0.002
1 7 1	56.829	56.825	-0.004
1 9 0	58.059	56.067	0.0008
2 2-1	58.626	56.626	0.0000

Cette observation nous a permis d'indexer le diagramme. Pour se faire nous avons utilisé le diagramme *Dicvol 91* ; il est basé sur la méthode dichotomique introduite par A. BOILTIF et M. Louër [6] dans l'indexation automatique du diagramme de diffraction.

Les résultats de l'indexation, montre que cet oxyde cristallise dans le système orthorhombique Avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3.8104 (6) \text{ \AA} \quad b = 15.7153 (20) \text{ \AA} \\ c = 2.966(10) \text{ \AA}.$$

On remarque que ces valeurs sont voisin de ceux obtenu par T. Endo [2], où les valeurs des paramètres de maille obtenus par ces derniers sont :

$$a = 3.796 \text{ \AA} \quad b = 15.735 \text{ \AA} \quad c = 2.964 \text{ \AA}$$

L'étude des extinctions systématiques des raies observées a donnée les conditions de réflexion suivantes :

$$0 k 0 : \text{tel que } k = 2n, \quad 0 k l : \text{tel que } k = 2n$$

$$0 0 l : \text{tel que } l = 2n, \quad h 0 0 : \text{tel que } h = 2n$$

$$h k l : \text{tel que } h+k = 2n, \quad h k 0 : \text{tel que } h+k = 2n,$$

$$h 0 l : \text{tel que } h+l = 2n,$$

Ces conditions ne permettent pas de déduire le groupe d'espace d'une manière univoque. En effet, après des recherches effectuées dans la table internationale de cristallographie, on aboutit à six groupes d'espace vérifiant ces conditions :

$$C222_1(N^{\circ}20), C222(N^{\circ}21), Cmmm(N^{\circ}65),$$

$$Cmm_2(N^{\circ}35), Cmc2_1(N^{\circ}36), Cmcm(N^{\circ}63).$$

Des recherches dans la littérature ont été effectuées et on a abouti aux deux groupe d'espace **Cmc2₁** et **Cmcm**. Ils sont associés aux isotypes trouvés [1, 3, 7] (des composés qui ont les mêmes paramètres de maille que l'oxyde $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$)

3.2 Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

Avant de commencer l'affinement, nous devons collecter toutes les informations disponibles sur l'échantillon (paramètres de maille, les conditions expérimentales : le décalage du zéro, les paramètres du bruit de fond,...).

La méthode de Rietveld [8] consiste à avoir un modèle structural initial ou iso type sur lequel on se base dans l'affinement. Ce modèle est obtenu à partir d'un programme de détermination de structure d'un cristal ou par une autre méthode.

Selon les recherches effectuées dans la banque de donnée ICSD nous avons considérés le modèle structurale : $K_{0.8}Li_{0.26}Ti_{1.734}O_4$ [1].

L'affinement a été réalisé sur l'ensemble des raies qui caractérisent cette phase dans un domaine angulaire :

$$10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ, \text{ avec un pas de } 0.02^\circ/\text{min}.$$

Les intensités sont enregistrées à l'aide d'un goniomètre du diffractomètre **siemens** en utilisant la raie K_α du cuivre.

L'affinement a été réalisé parallèlement sur les deux groupes d'espace **Cmc2₁** et **Cmcm** ; portant successivement sur : les coordonnées des atomes métalliques puis sur les atomes d'oxygène et ensuite sur les facteurs d'agitation thermique.

Après plusieurs cycle d'affinement ; les valeurs des facteurs de confiance jugeant la qualité de l'affinement [9,10] se stabilisent à $R_F = 0.13$ et $R_B = 0.07$ pour le groupe d'espace centrosymétrique **Cmcm** ; ces valeurs sont acceptable pour les poudres.

De la même façon, des affinements ont été effectués dans le groupe d'espace **Cmc2₁** qui nous a donné des valeurs des facteurs de confiance plus élevés : $R_F = 0.16$ et $R_B = 0.09$. Nous avons donc retenus le groupe d'espace **Cmcm** pour cet oxyde.

Les résultats obtenus sont représentés par le tableau 2.

Tous les atomes sont en position spéciale où Y est une variable. Les atomes de (Ti, Fe) ont une répartition statistique ; ils partagent le même site à (0, 0.6859, 0.25) avec un taux d'occupation de 54 % pour les atomes de Ti et 25% pour les atomes de Fe. Les atomes de potassium sont distribués entre les couches octaédriques avec un taux d'occupation de 25% ; comme il est indiqué dans le tableau.3.

Tableau 2 : Données cristallines et détail d'affinement de la structure de l'oxyde.

Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmcm
a (Å)	3.8097 (2)
b (Å)	15.6780 (16)
c (Å)	2.9736 (2)
Volume V (Å ³)	177.61
λ_1 (nm)	1.5406
λ_2 (nm)	1.5443
$I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$	0.5
($2\theta_1^\circ, 2\theta_2^\circ$)	$10^\circ \longrightarrow 100^\circ$
Pas angulaire ($2\theta^\circ$)	0.02
Temps \ pas	17 s
Nombre de paramètres affinés	22
Nombre d'atomes	5
Z	0.5137
Nombre de réflexions	9000
R_F	0.13
R_B	0.07

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique.

Atome	X	Y	Z	Biso.
Fe	0.	0.6859 (2)	0.25	0.633 (1)
Ti	0.	0.6859 (2)	0.25	0.633 (1)
K	0.	-0.0018 (8)	0.25	0.941 (5)
O1	0.	0.2150 (5)	0.25	0.120 (3)
O2	0.	0.3724 (1)	0.25	7.138 (5)

Biso : facteur d'agitation thermique isotrope.

* les valeurs entre parenthèses indiquent l'écart type.

3.3 Description de la structure cristalline de l'oxyde $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$

A partir des résultats obtenus précédemment, il ressort que l'oxyde $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$ présente une structure lamellaire ; elle est formée par l'alternance de deux types de couches. Chaque type de couche est formé à son tour par un assemblage de deux octaèdres (Fe, Ti)O₆ (représenté par la couleur bleu) et liés entre eux par les arrêtes. Alors que les ions du potassium sont représentés par des sphères rouges ; se situent entre les couches octaédriques, comme le fait montrer la figure suivante :

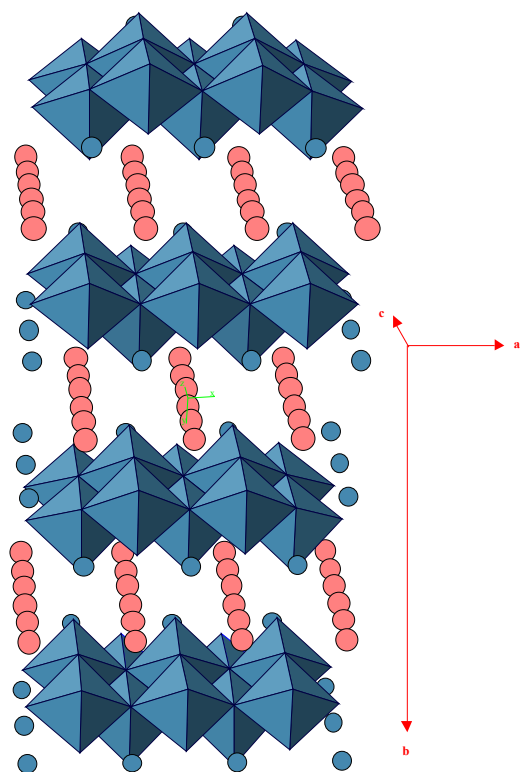


Figure 2 : Structure en couches de l'oxyde.

La projection de la structure de l'oxyde $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$ (figure3) sur les plans (100) et (001) montre clairement les liaisons entre les octaèdres (Fe, Ti) O_6 . Les fils d'octaèdres formant les couches peuvent être décrites comme des chaînes linéaires liées entre eux par leur sommet et par les arêtes dans tout les directions (figure 3-a).

Dans deux files superposées appartenant à une double couche ; chaque octaèdre d'une file est lié à deux octaèdres de l'autre file par deux arêtes, les octaèdres forment ainsi une chaîne en zigzag comme le montre la figure 3-b.

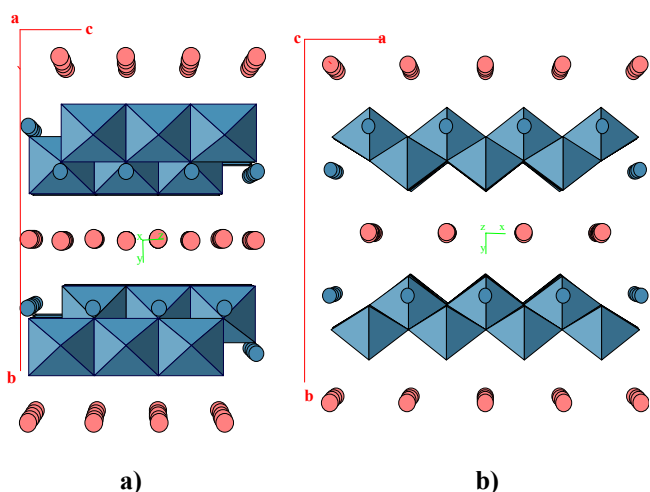


Figure 3 : Projection de la structure sur les deux plans :

a) (100) selon l'axe a. b) (001) selon l'axe c.

Nous avons calculés les distances et les angles interatomiques ; ces grandeurs sont représentées dans le tableau 4 ci dessous :

Tableau 4 : Distances et liaisons interatomiques calculées pour l'oxyde $K_{2.3}Fe_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$

		Distances (Å)
K – O1	(X1)	3.40 (1)
K – O2	(X2)	2.74 (1)
K – O2'	(X4)	3.15 (1)
(Fe, Ti) – O1	(x2)	1.95 (2)
(Fe, Ti) – O1'	(x2)	2.15 (7)
(Fe, Ti) – O2	(x2)	1.74 (9)
O1 – O1	(x2)	2.97 (2)
O1 – O1'	(x4)	2.65 (5)
O1 – O2	(x1)	2.46 (1)
O1 – O2'	(x4)	2.77 (9)
		Angles (degrés)
O1 – (Fe, Ti) – O1'		80.34 °
O1 – (Fe, Ti) – O2		97.00 °
O1' – (Fe, Ti) – O2		77.91 °
O2 – (Fe, Ti) – O2		116.71 °
O2 – (Fe, Ti) – O1'		77.91 °

L'atome de potassium K, situé dans le site (0. -0.0018, 0.25) est lié à sept atomes d'oxygène ; dont six se situent aux sommet d'un prisme droit à base triangulaire ; le septième oxygène se situe sur la normale à l'une des faces de ce prisme, à la même côte K comme il est montré par la figure ci dessous :

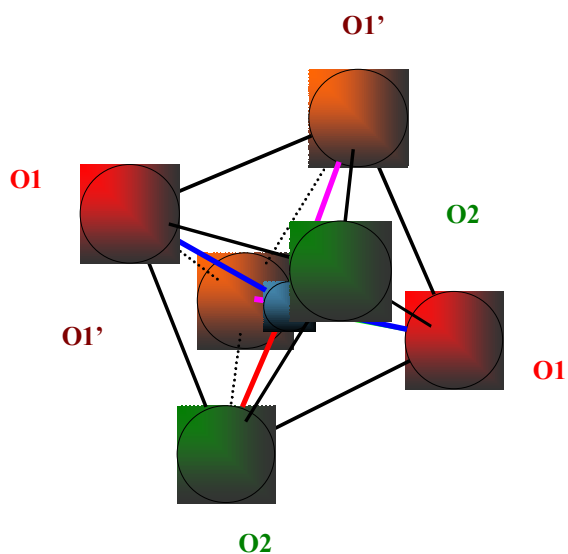


Figure 4 : Prisme formé par les atomes d'oxygène autour de l'atome K.

Il faut tout de même noter que les ions de potassium n'occupent pas le centre de ce prisme. Cela conduit (tableau IV) à deux types de distances : K-O courte de l'ordre de 2.74 Å et cinq distances supérieures comprises entre 3.15 et 3.40 Å.

Les atomes de titanes et de fer sont liés à six atomes d'oxygènes occupant les sommets d'un octaèdre (Fe, Ti)O₆ comme il est représenté sur la figure suivante :

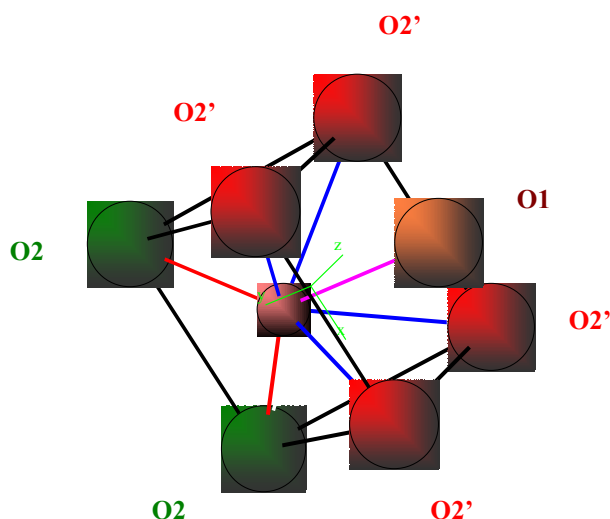


Figure 5 : Octaèdre formé par les atomes d'oxygène autour de l'atome Ti (ou Fe).

Chacun de ces atomes est situé au centre d'un octaèdre déformé, avec quatre distances courtes de 1.74 (Å) et 1.95 (Å) et deux autres distances de l'ordre de 2.15 (Å).

4 CONCLUSION

L'oxyde $K_{2,3}Fe_{2,3}Ti_{5,7}O_{16}$ a été synthétisé au sein de notre laboratoire sous forme de poudre. Il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3.8097 (2) \text{ \AA} ;$$

$$b = 15.6780 (16) \text{ \AA} ;$$

$$c = 2.9736 (2) \text{ \AA}.$$

Dont le groupe d'espace est **Cmcm**. Ces résultats, hormis une légère différence sur les paramètres de maille ; sont identiques à ceux obtenus par T.Endo et al sous forme d'un monocristal.

T.Endo et al [2], ont signalés que la Structure de cet oxyde est à rapprocher aux Composés analogue à $K_xLi_xTi_{4-x/2}O_8$ [3].

Nous nous sommes donc intéressés de réaliser l'affinement de structure de cet oxyde pour la première fois, afin d'obtenir le composé avec un bon taux de cristallinité.

Le modèle structural utilisé dans l'affinement de la structure est le composé $K_{0,8}Li_{0,26}Ti_{1,734}O_4$ proposé par Sasaki et al [1].

L'oxyde fait apparaître une structure en feuillets représentée par des octaèdres (Fe, Ti)O₆ adjacents liés par les sommets et les arêtes. Les ions de potassium se situent entre les couches d'octaèdres. Ce type de structure favorise l'échange ionique.

Les résultats concernant les positions des atomes métalliques (Fe, Ti) sont identiques à ceux obtenus par Sasaki et al pour le composé $K_{0,8}Li_{0,26}Ti_{1,734}O_4$. en revanche, les positions proposées pour les ions en insertion K^+ entre les couches octaédriques sont différentes de ceux proposées par Sasaki et al, où $Y_k = -0.0018(8)$ pour notre composé et $Y_k = 0.0105(16)$ pour le composé $K_{0,8}Li_{0,26}Ti_{1,734}O_4$.

Les facteurs de confiance trouvés pour notre phase sont sensiblement élevés, ces valeurs trouvent leur explication ; qui est dû à la distribution statistique des atomes (Fe, Ti) qui occupent le même site à (0. 0.68, 0.25).

REFERENCES

- [1] T. Sasaki, F.Kooli, M. Lida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, Chemistry of Materials, 10, (1998) 4123-4128.
- [2] T. Endo, H. Nagayama, T.Sato and M. Shimada, Journal of Crystal Growth 78 (1986) 421-430
- [3] R. S. Roth, H. S. Pareker and W. S. Brown, Mater. Res. Bull. 8, (1973) 327
- [4] P. Scherrer, Gøtt, Nachr, 2, 98 (1918)
- [5] A. Le Bail, Stratégie des déterminations structurales sur poudre (1998).
- [6] A. Boulouf, D. Louër, J. Appl. Cryst. 26, (1991) 987-993.
- [7] D. Grout, C. Mercy, B.Raveau, Journal of Solid State Chemistry 32, (1980) 289-296
- [8] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, (1969). 65-71
- [9] R. J. Hill & R. X. Fisher, J. Appl. Cryst. 23, (1990) 462-468
- [10] R. J. Hill & H. D. Flack, J. Appl. Cryst. 20, (1987) 356-36.