

Hydrurofluorures ioniques $MF_{2-x}H_x$ ($M = Sr, Ba$): Synthèse et étude structurale par diffraction des neutrons

JEAN-FRANÇOIS BRICE,* MICHEL PERRIN,† ET RÉMI LEVEQUE*

* *Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS, n° 158, Service de Chimie Minérale, Université Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex*; † *Laboratoire Léon Brillouin, Orme des Merisiers, B.P. n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France*

Received August 17, 1978; in revised form December 4, 1978

L'étude de la substitution des ions F^- par les ions H^- dans SrF_2 et BaF_2 a permis la mise en évidence de nouveaux hydrurofluorures cubiques $MF_{2-x}H_x$ ($M = Sr, Ba$). Le remplacement F^-/H^- entraîne des variations plus sensibles du paramètre de la maille que dans le cas des phases $CaF_{2-x}H_x$. Le taux maximal de substitution diminue quand on passe du calcium au strontium puis au baryum. L'étude par diffraction des neutrons confirme la validité du modèle structural simple, déjà proposé pour les hydrurofluorures de calcium: structure cubique type fluorine, avec répartition statistique des anions H^- et F^- dans le site 8(c).

The study of the substitution of H^- for F^- ions in SrF_2 and BaF_2 has shown the existence of the cubic hydride fluorides $MF_{2-x}H_x$ ($M = Sr, Ba$). The variation of the lattice parameter with hydrogen replacement is stronger than it is in the case of $CaF_{2-x}H_x$. The upper limit of substitution diminishes for the series calcium, strontium, barium. Neutron diffraction confirms the simple structural model, already proposed for calcium hydride fluoride: a fluorine cubic structure with a statistical distribution of H^- and F^- on 8(c) sites.

Les premiers hydrurofluorures ioniques, de formule $CaF_{2-x}H_x$, ont été récemment caractérisés au laboratoire (1). Une étude par diffraction des rayons X et des neutrons a permis de proposer le modèle structural suivant: structure cubique de type fluorine, avec occupation statistique du site 8(c) de la maille par les ions fluor et hydrogène. Dans une telle structure fluorine avec coordinence faible des anions, favorable à une bonne conduction anionique isotrope, l'ion H^- , monovalent comme l'ion F^- mais plus léger, confère aux hydrurofluorures de calcium une conductivité ionique, à basse température, nettement supérieure à celle du fluorure pur CaF_2 . Les mesures électriques effectuées selon deux méthodes (méthode de l'impédance complexe décrite par Bauerle (2) et méthode de l'admittance complexe mise au point par Jonscher (3)), montrent

que la conductivité augmente avec la teneur en hydrogène du produit (4). Dans l'optique de préparer des matériaux présentant une conductivité ionique élevée, le pourcentage d'ions H^- introduits dans le réseau apparaît comme un facteur important.

Nous avons donc étendu nos travaux aux systèmes MF_2/MH_2 mettant en jeu le strontium et le baryum dans le but de préparer de nouveaux hydrurofluorures, de confirmer le modèle structural établi à partir des hydrurofluorures de calcium et de déterminer avec précision les limites de solubilité de l'ion H^- dans les deux fluorures SrF_2 et BaF_2 .

1. Préparation et propriétés chimiques des solutions solides $MF_{2-x}H_x$

L'étude des systèmes MF_2-MH_2 est entreprise à 800°C dans le cas du strontium

et à 910°C dans le cas du baryum, températures supérieures au seuil de réaction pour chacun des cas. Les modes de préparation des hydrures MH_2 et des phases hydrurofluorées sont identiques à ceux utilisés dans le cas des hydrurofluorures de calcium (1). Pour des rapports atomiques F/H de départ supérieurs à 1 dans le cas du strontium et supérieurs à 3 dans le cas du baryum, le caractère monophasé des produits est établi par diffraction X (montage Seeman-Bohlin, $CuK\alpha$). Les diffractogrammes révèlent la présence d'une seule phase cubique de paramètre voisin de celui du fluorure MF_2 . Ces deux valeurs limites du rapport F/H correspondent à la solubilité maximale de l'hydrogène dans les fluorures SrF_2 et BaF_2 , puisque pour des rapports de départ plus riches en hydrure les produits obtenus contiennent un excès d'hydrure MH_2 .

Le Tableau I regroupe les résultats des études chimiques et radiocristallographiques effectuées sur les produits monophasés ainsi obtenus.

L'examen de ce tableau entraîne les remarques suivantes:

—La composition des produits est légèrement différente de celle du mélange de départ en raison de la sublimation d'une faible quantité d'hydrure qui vient attaquer l'ampoule en silice lors du chauffage.

—Les dosages et les mesures de masse volumique effectuées par picnométrie à la décaline, permettent raisonnablement

d'attribuer aux hydrurofluorures la formule générale $MF_{2-x}H_x$. Comme pour les phases $CaF_{2-x}H_x$, la coloration blanche des poudres d'hydrurofluorure de strontium est un argument supplémentaire en faveur de la stoechiométrie avec une somme (F+H) égale à 2. En revanche, la coloration jaune pâle des phases hydrurofluorées de baryum à l'état de poudre pourrait correspondre à une très légère non-stoechiométrie, toujours possible et non décelable par les méthodes classiques d'étude chimique. Celle-ci pourrait être due à la présence de centres colorés, mais l'impossibilité d'effectuer des recuits appropriés, compte-tenu de la stabilité de ces phases, ne nous a pas permis de vérifier cette hypothèse.

—L'introduction d'ions H^- dans les fluorures SrF_2 et BaF_2 entraîne des variations de paramètre plus importantes que celles observées avec les phases au calcium. Dans le cas des hydrurofluorures $SrF_{2-x}H_x$, le paramètre de réseau augmente de 4/100ème Å quand on passe de SrF_2 pur ($a = 5,800$ Å) à $SrF_{1,07}H_{0,93}$ ($a = 5,838(2)$ Å). Cette variation de la constante de maille est aussi sensible dans le cas du baryum puisque à un taux de substitution maximal environ moitié de celui permis avec SrF_2 , correspond néanmoins une augmentation supérieure à 2/100ème Å pour le paramètre (a BaF_2 pur = 6,196 Å).

La solubilité de l'hydrogène dans les fluorures MF_2 décroît lorsqu'on passe du

TABLEAU I
RÉSULTATS DES ÉTUDES CHIMIQUES ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

M	F/H départ	Composition	%H ⁻	ρ mesurée (g cm ⁻³)	ρ calculée (Z = 4) (g cm ⁻³)	a (Å)
Sr	4	$SrF_{1,62}H_{0,38}$	19	3,99	4,019	5,812 (2)
Sr	2	$SrF_{1,36}H_{0,64}$	32	3,80	3,839	5,823 (2)
Sr	1,5	$SrF_{1,23}H_{0,77}$	38,5	3,70	3,746	5,830 (2)
Sr ^a	1	$SrF_{1,07}H_{0,93}$	46,5	3,58	3,635	5,838 (2)
Ba ^a	3	$BaF_{1,55}H_{0,45}$	22,5	4,62	4,617	6,220 (3)

^a Compositions limites.

calcium au strontium puis au baryum. S'il est possible de substituer 62% des ions F^- par des ions H^- dans CaF_2 , en revanche le taux maximal de substitution s'abaisse à 46,5% pour $SrF_{2-x}H_x$ et à 22,5% pour les phases $BaF_{2-x}H_x$.

Le pourcentage d'hydrogène introduit dans le réseau détermine le comportement à l'hydrolyse des hydrurofluorures. Ils s'hydrolysent d'autant plus facilement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique que la teneur en hydrogène est grande.

2. Etude structurale par diffraction des neutrons

Les diagrammes de diffraction X des poudres $MF_{2-x}H_x$ ($M = Sr, Ba$) sont analogues à ceux de la solution solide hydrurofluorée de calcium, et rendent probable une isotypie structurale entre tous ces composés. Nous avons donc entrepris une étude de diffraction neutronique afin de vérifier que le modèle structural proposé pour les phases $CaF_{2-x}H_x$ pouvait s'appliquer aussi aux hydrurofluorures de strontium et de baryum. La diffraction des neutrons est la seule méthode capable de préciser sans ambiguïté la position des atomes d'hydrogène dans la maille, les longueurs de Fermi des différents éléments étant en valeur absolue du même ordre de grandeur: $b_{(Sr)} = +0,70.10^{-12}$ cm; $b_{(Ba)} = +0,512.10^{-12}$ cm; $b_{(F)} = +0,565.10^{-12}$ cm; $b_{(H)} = -0,374.10^{-12}$ cm.

Deux phases mettant en jeu le strontium, de formules $SrF_{1,36}H_{0,64}$ et $SrF_{1,07}H_{0,93}$ ont été enregistrées sur le diffractomètre H6 ($\lambda = 1,134$ Å) du réacteur E.L.3 au C.E.N. de Saclay. Les spectres, effectués à température ambiante, balaient une large plage angulaire ($18^\circ < 2\theta < 74^\circ$) et sont constitués de 13 raies de diffraction. Le spectre de la phase limite $BaF_{1,55}H_{0,45}$ a pu être établi sur le diffractomètre H12 ($\lambda = 1,140$ Å) du même réacteur, l'angle de diffusion 2θ , limité à 64° , permettant l'enregistrement de 11 raies. Les produits pulvérulents sont

contenus dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium, fermé à ses deux extrémités par des bouchons de caoutchouc, l'étanchéité étant assurée par de la picéine. Deux bagues de cadmium isolent la picéine et le porte-échantillon en dural du faisceau de neutrons. Les intensités observées sont évaluées par intégration, déduction faite du fond continu. Afin de permettre une estimation directe de la qualité de l'accord établi entre intensités observées et calculées, nous avons effectué un calcul d'erreurs sur les intensités observées, en tenant compte de la précision avec laquelle le fond continu est mesuré, de l'erreur standard commise sur le comptage du nombre de coups correspondant à chaque raie et du nombre d'enregistrement de chacune des raies de diffraction. Il est à remarquer que, pour les grands angles de diffraction, l'augmentation très sensible de la largeur des raies, rend moins précise l'évaluation des intensités observées. Pour cette raison, et vu que la contribution de l'agitation thermique aux calculs des facteurs de structure intervient d'une manière d'autant plus sensible que l'angle de diffraction 2θ est grand, il semble plus raisonnable de faire intervenir dans les calculs un facteur d'agitation thermique général et isotrope B_G plutôt que d'attribuer à chaque atome un coefficient d'agitation thermique propre. Ayant montré dans le cas analogue des phases $CaF_{2-x}H_x$ que la contribution de l'hydrogène à l'absorption n'était pas importante, on peut logiquement considérer comme constant le facteur d'absorption A_{hkl} pour les phases du même type.

Pour chacun des enregistrements, l'ensemble des raies observées est compatible avec les règles d'extinction systématique du groupe spatial cubique de CaF_2 : $Fm\bar{3}m$ (n° 225 des Tables Internationales de Cristallographie). Signalons cependant que le spectre effectué sur la phase $BaF_{1,55}H_{0,45}$ laisse apparaître, en plus des raies de diffraction de la phase hydrurofluorée

cubique, plusieurs raies faibles caractéristiques d'une phase parasite identifiée comme étant BaO. La présence de traces d'oxyde de baryum, non décelables par diffraction X, peut s'expliquer par le caractère très oxydable des hydrurofluorures et par le nombre répété de manipulations qu'il faut accomplir pour obtenir un volume suffisant de poudre (environ 3,5 cm³).

Un calcul de facteurs de structure est effectué à partir de l'hypothèse suivante: les atomes de métal occupent le site 4(a) de la maille fluorine (coordonnées 000), tandis que les atomes d'hydrogène et de fluor se placent dans le site 8(c) (coordonnées $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$). Bien qu'il n'y ait pas apparition de raies de surstructure dans les spectres de diffraction, nous avons tout d'abord envisagé la possibilité d'établissement d'un ordre entre les atomes de fluor et les atomes d'hydrogène. Un paramètre d'ordre est introduit de la façon suivante:

site ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) rempli par $(1-\delta)/2$ atomes d'hydrogène et $(1+\delta)/2$ atomes de fluor;
site ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) rempli par $(1+\delta)/2$ atomes d'hydrogène et $(1-\delta)/2$ atomes de fluor

(on attribuerait alors aux composés les groupes spatiaux $F\bar{4}3m$ ou $F23$). Un calcul, effectué sur les cinq premières raies de la phase SrF_{1,07}H_{0,93}, montre que les intensités calculées des raies ne sont dans un rapport conforme aux valeurs déduites des intensités observées que si $\delta = 0$. Il ne se manifeste donc aucun ordre entre les atomes de fluor et d'hydrogène dans le site 8(c).

Compte tenu de ces résultats, la structure des hydrurofluorures de strontium et de baryum ne peut présenter qu'une répartition statistique des anions H⁻ et F⁻ dans le site 8(c). Dans de telles conditions, où les différents paramètres sont fixés (composition, coordonnées atomiques), le calcul de facteurs de structure consiste simplement à vérifier la validité du modèle structural simple déjà proposé pour les hydrurofluorures de calcium. La longueur de

diffusion moyenne dans le site 8(c) s'exprime de la façon suivante: $b_{(F,H)} = p_F \cdot b_{(F)} + (1-p_F)b_{(H)}$ ($b_{(F)}$, $b_{(H)}$ = longueurs de Fermi respectives du fluor et de l'hydrogène; p_F = proportion de fluor). Le facteur de structure relatif à une réflexion h, k, l est alors donné par l'expression:

$$F_{hkl} = 4 \left[b_{(M)} + 2b_{(F,H)} \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) \right].$$

Les raies telles que $h+k+l = 2n+1$ sont uniquement dues à la contribution des ions M^{2+} . Les raies dont la somme des indices est paire ($h+k+l = 2n$) comportent, en outre, la contribution des ions F⁻ et H⁻. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories: type " $b_{(M)} + 2b_{(F,H)}$ " ($h+k+l = 4n$) d'intensités fortes, type " $b_{(M)} - 2b_{(F,H)}$ " ($h+k+l = 4n+2$) auquel correspondront des intensités faibles. Pour chaque phase, le facteur d'agitation thermique général et isotrope B_G est affiné par une méthode de moindres carrés minimisant la fonction $U = \sum_{hkl} (I_o - I_c)^2$. Dans les trois cas, cet affinement conduit à $B_G = 0,6 \text{ \AA}^2$, valeur comparable à celles introduites dans les affinements de structure par diffraction des neutrons pour les phases CaF_{2-x}H_x et CaF₂ pur ($B_G = 0,4 \text{ \AA}^2$). Le facteur de confiance $R = \sum (I_o - I_c) / \sum I_o$ prend alors des valeurs de l'ordre de 0.03 pour les phases SrF_{2-x}H_x et BaF_{1,55}H_{0,45}.

Le Tableau II donne les valeurs des intensités observées et calculées pour chacune des phases étudiées.

Notons que pour les deux phases SrF_{2-x}H_x, les intensités observées des raies telles que $h+k+l = 2n+1$ restent dans un rapport pratiquement constant indépendant de la teneur en hydrogène ($I_{111}/I_{311} = 1,29$ et 1,28 par exemple). Le site 4(a) n'est donc peuplé que par des atomes de strontium.

Conclusion

En comparaison avec l'étude neutronique entreprise sur les hydrurofluorures de cal-

TABLEAU II
VALEURS DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR CHACUNE DES PHASES ÉTUDIÉES

hkl	F _c /4	SrF _{1,36} H _{0,64}		SrF _{1,07} H _{0,93}		BaF _{1,55} H _{0,45}	
		I _{obs}	I _{cal}	I _{obs}	I _{cal}	I _{obs}	I _{cal}
111	b _(M)	590 ± 15	582	974 ± 25	978	299 ± 4	316
200	b _(M) - 2b _(F,H)	17 ± 7	19	238 ± 22	220	37 ± 3	26
220	b _(M) + 2b _(F,H)	1000 ± 16	990	1000 ± 27	1008	1000 ± 5	991
311	b _(M)	457 ± 14	462	763 ± 30	777	250 ± 5	252
222	b _(M) - 2b _(F,H)	16 ± 6	8	49 ± 22	95	16 ± 3	11
400	b _(M) + 2b _(F,H)	236 ± 12	241	240 ± 28	245	240 ± 4	242
331	b _(M)	258 ± 14	260	454 ± 32	438	140 ± 5	142
420	b _(M) - 2b _(F,H)	13 ± 5	15	174 ± 29	166	21 ± 3	20
422	b _(M) + 2b _(F,H)	652 ± 18	626	690 ± 35	638	627 ± 6	631
333 } 511 }	b _(M)	245 ± 16	239	396 ± 30	402	145 ± 6	131
440	b _(M) + 2b _(F,H)	209 ± 15	230	244 ± 35	235	217 ± 6	232
531	b _(M)	262 ± 17	272	455 ± 34	457	—	—
600 } 442 }	b _(M) - 2b _(F,H)	0	10	93 ± 35	111	—	—
		R = 0.029 B _G = 0.6 Å ²		R = 0.036 B _G = 0.6 Å ²		R = 0.027 B _G = 0.6 Å ²	

cium, le présent travail a permis une extension des données à de plus grandes valeurs du vecteur de diffusion, les spectres des hydrurofluorures de strontium et de baryum présentant un nombre nettement plus grand de raies de diffraction. Le modèle structural simple proposé est confirmé. Les hydrurofluorures de métal alcalino-terreux possèdent la même structure, quel que soit le métal envisagé. Cette structure dérive de celle de la fluorine avec répartition statistique des ions H⁻ et F⁻ sur le site 8(c).

La composition et la structure des hydrurofluorures de strontium et de baryum étant bien définies, nous envisageons actuellement l'étude des propriétés électriques de ces matériaux. Il serait intéressant de connaître l'influence de la dilatation du réseau lors du remplacement de Ca par Sr et Ba sur la conductivité ionique, l'augmentation du paramètre de la maille étant susceptible d'augmenter la mobilité des anions. De telles mesures électriques impliquent, au départ, un frittage correct de

la poudre sous forme de pastilles. Contrairement au cas du calcium, les hydrurofluorures de strontium et baryum se frittent mal, la compacité des pastilles étant faible (de l'ordre de 70% pour la phase BaF_{1,55}H_{0,45}). Etant donné que de faibles écarts à la stoechiométrie par déficit d'anions améliorent en général le frittage des composés ioniques, nous envisageons actuellement d'introduire des ions monovalents (Na⁺ ou K⁺) en substitution aux ions Sr²⁺ ou Ba²⁺ dans le sous-réseau cationique, afin d'obtenir la formation de lacunes anioniques. Un tel dopage devrait permettre un pastillage correct des produits et aussi une amélioration de la conductivité ionique des matériaux, l'existence de lacunes devant probablement faciliter la diffusivité des anions dans le réseau.

Bibliographie

1. J. F. BRICE, A. COURTOIS, ET J. AUBRY, *J. Solid State Chem.* **24**, 381 (1978).

2. J. F. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969).
3. A. K. JONSCHER, *J. Mater. Sci.* **13**, 553 (1978).
4. J. F. BRICE, R. LEVEQUE, ET M. ZANNE, Communication à l'Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France, Clermont Ferrand, 31 Mai 1978.