

## Sur la relation entre la distribution des cations dans la structure spinelle et leur réactivité dans l'oxygène

B. GILLOT\*

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au CNRS,  
Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138-21004 Dijon Cedex, France*

ET A. ROUSSET

*Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Paul  
Sabatier, Toulouse III, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse, France*

Received December 9, 1985; in revised form March 25, 1986

L'influence de la distribution des cations sur la réactivité en présence d'oxygène de plusieurs spinelles ferreux finement divisés est étudiée par thermogravimétrie différentielle lors de l'oxydation à faible température de ces spinelles en phase lacunaire  $\gamma$ . Les magnétites substituées au chrome ou à l'aluminium, les titanomagnétites et les magnétites substituées au manganèse fournissent plusieurs exemples où le processus d'oxydation est étroitement lié à la nature, à la charge et à la position des cations dans les deux types de sites octaédriques et tétraédriques du réseau spinelle. La différence de réactivité des cations  $\text{Fe}^{2+}$  suivant la nature du site occupé a ainsi été utilisée pour déterminer une distribution des cations dans les titanomagnétites et pour les magnétites substituées au manganèse où plusieurs étapes d'oxydation sont apparues, il a été montré que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  des sites tétraédriques s'oxydent à des températures plus élevées que celles des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  des sites octaédriques. © 1986 Academic Press, Inc.

The influence of cation distribution on the reactivity in oxygen of finely grained ferrous spinels is shown directly by differential thermogravimetric analysis during oxidation of these spinels in defect phase  $\gamma$ . The authors give several examples drawn from Al- or Cr-substituted magnetites, titanomagnetites and Mn-substituted magnetites, where the oxidation process might be closely associated with the nature, charge, and position of cations in the octahedral and tetrahedral sites of the spinel structure. The difference of reactivity of  $\text{Fe}^{2+}$  cations in relation to occupied sites has been used to determine the cation distributions in titanomagnetites. For Mn-substituted magnetites the availability for oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in tetrahedral sites is much less than that of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  ions in octahedral sites. © 1986 Academic Press, Inc.

### Introduction

Jusqu'à présent dans ce laboratoire nous nous sommes surtout intéressés à la cinéti-

que d'oxydation de toute une série de spinelles renfermant du fer II du type  $(\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_{2-x}^{3+} \text{M}_x^{3+}) \text{O}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  et  $0 < x < 2$ ) et  $(\text{Fe}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_2^{3+} \text{M}_x^{2+}) \text{O}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  et  $0 < x < 1$ ) dont la taille des cristallites est inférieure à 200 nm, ce qui permet d'oxyder ces phases tout en conservant le réseau

\* A qui toutes correspondances devrait être adressées.

spinelle (1-5). La cinétique, étudiée dans le domaine de température 150-450°C pour des pressions d'oxygène variant de  $2 \times 10^4$  à 0,5 Pa a été interprétée par la loi de diffusion à l'intérieur d'une sphère en régime variable des lacunes créées à l'interface solide-gaz (6). Il a été montré que dans toutes ces réactions aucune limite de phase n'est présente et que le processus peut-être considéré comme une interdiffusion à l'intérieur du spinelle lui-même avec comme simple conséquence un changement de la stoechiométrie. D'autre part les cinétiques d'oxydation réalisées en microthermogravimétrie sous conditions isothermes révèlent que le domaine de température nécessaire pour oxyder la totalité des ions  $Fe^{2+}$  est toujours plus élevé pour les spinelles ferreux où les ions  $Fe^{2+}$  sont situés exclusivement sur les sites tétraédriques (sites A, domaine 300-400°C) comparativement à ceux où les ions  $Fe^{2+}$  sont situés sur les sites octaédriques (sites B, domaine 150-250°C). La moins grande réactivité des ions  $Fe^{2+}$  situés sur les sites A a été interprétée par une moins grande mobilité de ces ions (7). En effet, ces ions présentent vis à vis des ions  $O^{2-}$  des liaisons plus covalentes et donc plus fortes que celles plus ioniques de la configuration octaédrique. La plus grande mobilité des ions  $Fe^{2+}$  des sites B explique par ailleurs les écarts importants observés sur les coefficients de diffusion chimique où c'est pour la magnétite, c'est à dire pour les ions  $Fe^{2+}$  octaédriques, qu'apparaît effectivement le coefficient de diffusion le plus élevé (8).

Ce papier concerne une étude générale de l'influence de la distribution des ions  $Fe^{2+}$  ou éventuellement d'autres cations oxydables sur leur réactivité dans l'oxygène notamment lorsque ceux-ci sont répartis en proportion variable sur les deux types de sites A et B de la structure spinelle. Des exemples sont apportés par les magnétites substituées à l'aluminium ou au chrome où pour certaines compositions

des ions  $Fe^{2+}$  sont présents à la fois sur les sites A et B, par les magnétites substituées au titane où la différence de réactivité des ions  $Fe^{2+}$  a été mise à profit pour déterminer une distribution cationique et enfin par les magnétites substituées au manganèse lesquelles renferment deux cations oxydables avec pour le manganèse plusieurs états d'oxydation.

### Methodes experimentales

Les méthodes de préparation qui ont permis d'aboutir aux magnétites substituées soit par des ions divalents, soit par des ions trivalents ou soit par des ions tétravalents, ont été décrites antérieurement par Rousset (9-11). Ces méthodes basées sur l'utilisation des précurseurs conduisent à des solides extrêmement divisés dont la taille des cristallites peut-être contrôlée et maintenue par exemple au-dessous de 100 nm. Dans ces conditions l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$  s'effectue à basse température (<400°C) avec conservation du réseau spinelle. En ce qui concerne les magnétites substituées au manganèse, nous avons montré récemment (4) qu'à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  vient s'ajouter celle des ions  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  avec maintien de la structure spinelle pour des températures inférieures à 450°C.

### Substitution par des ions trivalents

Une première série de composés a été obtenue en substituant les ions  $Fe^{3+}$  de  $Fe_3O_4$  par des ions trivalents  $M^{3+}$  ( $M^{3+} = Cr^{3+}, Al^{3+}$ ). La formule générale de ces composés peut se mettre sous la forme  $(Fe^{2+}Fe_{2-x}^{3+}M_x^{3+})O_4^{2-}$  avec  $0 < x < 2$ . Lorsque le rapport  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  tend vers 0, le spinelle passe d'une distribution inverse à une distribution normale (12, 13). Dans les deux cas, le passage d'une distribution à l'autre fait apparaître des ions  $Fe^{2+}$  sur les deux types de sites comme le montrent les formules structurales du Tableau I. Dans ce

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES DES MAGNÉTITES SUBSTITUÉES  
AU CHROME OU À L'ALUMINIUM

Echantillons (Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2-x</sub> <sup>3+</sup> Cr <sub>x</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Distribution des cations sur les sites A et B de la structure spinelle	Paramètres cristallins en nm	Taille des cristallites en nm
x = 0	(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> (Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8397	60
x = 0,80	(Fe <sub>0,25</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,75</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> (Fe <sub>0,75</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,45</sub> <sup>3+</sup> Cr <sub>0,80</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8386	35
x = 1,20	(Fe <sub>0,80</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,20</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> (Fe <sub>0,20</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,60</sub> <sup>3+</sup> Cr <sub>1,20</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8405	78
x = 2	(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>A</sub> (Cr <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
Echantillons (Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2-x</sub> <sup>3+</sup> Al <sub>x</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
x = 0,27	(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> (Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>0,73</sub> <sup>3+</sup> Al <sub>0,27</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8373	30
x = 1,60	(Fe <sub>0,75</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,25</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>A</sub> (Fe <sub>0,25</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,15</sub> <sup>3+</sup> Al <sub>1,60</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8200	40
x = 2	(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>A</sub> (Al <sup>3+</sup> Al <sup>3+</sup> ) <sub>B</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

tableau sont également reportées quelques caractéristiques structurales. Il est à noter que quel que soit le taux de substitution x, la concentration en ions Fe<sup>2+</sup> est égale à celle de la magnétite.

#### Substitution par des ions tétravalents: cas du titane

Dans cette série de composés nous avons substitué les ions Fe<sup>2+</sup> de la magnétite par le titane ce qui permet d'augmenter la concentration en ions Fe<sup>2+</sup> comparativement à la magnétite pure comme le montre la formule globale (Fe<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2-2x</sub><sup>3+</sup>Ti<sub>x</sub><sup>4+</sup>)O<sub>4</sub><sup>2-</sup> avec 0 < x < 1. Une étude cristallographique permet

d'admettre en première approximation une formule structurale du type (Fe<sub>2λ</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1-2λ</sub><sup>2+</sup>)<sub>A</sub>(Fe<sub>2-2λ-2x</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>2λ+x</sub><sup>2+</sup>Ti<sub>x</sub><sup>4+</sup>)<sub>B</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> avec λ = 0,5 pour 0 < x < 0,5 ce qui exclut la présence d'ions Fe<sup>2+</sup> sur les sites A et 0 < λ < 0,5 pour 0,5 < x < 1 où la fraction λ = f(x) déterminée à l'aide de la méthode de Poix (14) pour différentes répartitions théoriques à la forme d'une hyperbole. Le Tableau II donne les compositions étudiées et les caractéristiques structurales.

#### Substitution par des ions divalents

Une troisième série de composés est obtenue en remplaçant les ions Fe<sup>2+</sup> de la magnétite par des ions divalents tels que Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>. La substitution par le zinc ou le cobalt conserve les ions Fe<sup>2+</sup> sur les sites B, les ions Zn<sup>2+</sup> étant sur les sites A (11) et les ions Co<sup>2+</sup> sur les sites B (9) ce qui conduit aux deux formules structurales suivantes: (Fe<sub>1-x</sub><sup>3+</sup>Zn<sub>x</sub><sup>2+</sup>)<sub>A</sub>(Fe<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1+x</sub><sup>3+</sup>)<sub>B</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> et (Fe<sup>3+</sup>)<sub>A</sub>(Fe<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Co<sub>x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2+x</sub><sup>3+</sup>)<sub>B</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

En ce qui concerne les magnétites substituées au manganèse, la comparaison de la variation expérimentale du paramètre cristallin en fonction du taux de substitution x en manganèse avec différents modèles de

TABLEAU II  
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET  
MORPHOLOGIQUES DES MAGNÉTITES SUBSTITUÉES AU  
TITANE

Echantillons (Fe <sub>1+x</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2-2x</sub> <sup>3+</sup> Ti <sub>x</sub> <sup>4+</sup> )O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Paramètres cristallins en nm	Taille des cristallites en nm
x = 0,20	0,8403	100
x = 0,43	0,8420	60
x = 0,61	0,8463	70
x = 0,82	0,8510	110

TABLEAU III  
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET  
MORPHOLOGIQUES DES MAGNÉTITES SUBSTITUÉES  
PAR DES IONS DIVALENTS

Echantillons (Fe <sub>1-x</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> M <sub>x</sub> <sup>3+</sup> )O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Paramètres cristallins en nm	Taille des cristallites en nm
M <sup>2+</sup> = Zn <sup>2+</sup> et x = 0,69	0,8420	77
M <sup>2+</sup> = Co <sup>2+</sup> et x = 0,42	0,8383	70
M <sup>2+</sup> = Mn <sup>2+</sup>		
x = 0,14	0,8412	54
x = 0,67	0,8473	63
x = 0,97	0,8494	71

répartition théorique (4) nous a conduit à adopter la distribution suivante: sur les sites A Mn<sub>0,8x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1-0,8x</sub><sup>3+</sup> et sur les sites B Mn<sub>0,2x</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1-0,8x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1+0,6x</sub><sup>3+</sup>. Il en résulte une certaine teneur d'ions Mn<sup>3+</sup> sur les sites B, les ions Mn<sup>2+</sup> étant sur les sites A. Le Tableau III résume les caractéristiques de ces échantillons. Contrairement aux magnétites substituées au titane, la concentration en ions Fe<sup>2+</sup> décroît quand x augmente.

Les oxydations isothermes et non isotherms sont réalisées sous air sur une microbalance MTB 10-8 avec 6 mg de produit. A partir des courbes non isothermes de changement de poids Δm = f(t) (vitesse linéaire de chauffage β = dT/dt = 2,5°C/min) on détermine la différentielle du changement de poids dΔm/dt en fonction de la température.

Pour chaque oxydation totale ou partielle on effectue une analyse par diffraction RX à température ambiante afin de s'assurer de la conservation de la structure spinelle.

**Resultats et discussion**

*Oxydation des magnétites substituées au chrome ou à l'aluminium*

Pour de telles magnétites il est déjà apparu lors d'oxydations isothermes que les températures d'oxydation sont très dif-

férentes suivant que ces magnétites sont faiblement (x < 0,27) ou fortement substituées (x > 1,70) par des ions trivalents (15) puisque ces températures se situent aux environs de 200°C pour les compositions x < 0,27 c'est à dire quand tous les ions Fe<sup>2+</sup> se trouvent sur les sites B et de 400°C pour x > 1,70 avec tous les ions Fe<sup>2+</sup> sur les sites A. Dans chaque cas un réseau de courbes isothermes représentant l'oxydation totale à faible température des ions Fe<sup>2+</sup> sur chaque site est tracé et ainsi les paramètres cinétiques peuvent être déterminés. Par contre pour la composition x = 0,80 en chrome les courbes du taux de conversion α en fonction du temps montrent une oxydation en deux étapes (Fig. 1). Dans ce spinelle la distribution est telle que des proportions notables d'ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> coexistent sur les deux types de sites cristallographiques (Tableau I). De ce fait l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> en régime isotherme conduit, entre 169 et 241°C à une réaction partielle, puisque le taux d'oxydation α ne dépasse pas 70% (Fig. 1). Ce n'est seulement qu'à plus haute température, au-dessus de 320°C, que les ions Fe<sup>2+</sup> restants (ceux situés sur les sites A) finissent de s'oxyder. Par contre, lorsque les ions Fe<sup>2+</sup>

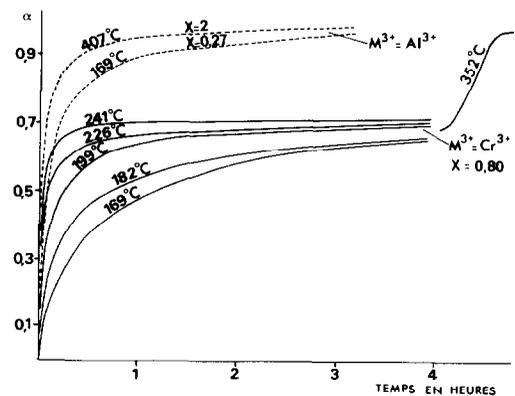


FIG. 1. Courbes isothermes relatives à l'oxydation des magnétites substituées au chrome (x = 0.80) et des magnétites substituées à l'aluminium (x = 0.27 et x = 2).

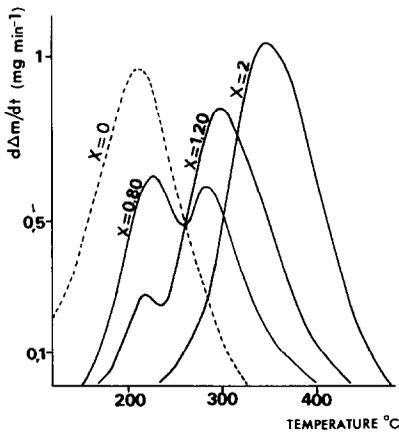


FIG. 2. Courbes thermogravimétriques différentielles  $d\Delta m/dt = f(T)$  d'oxydation des magnétites substituées au chrome.

sont présents sur un seul type de sites ( $x = 0,27$  et  $x = 2$ ) l'oxydation complète en phase lacunaire  $\gamma$  s'effectue en une seule étape (Fig. 1).

Les courbes non isothermes  $d\Delta m/dt = f(T)$  confirment une oxydation en une seule étape pour les compositions extrêmes qui présentent des ions  $Fe^{2+}$  sur un seul type de sites et en deux étapes pour les spinelles renfermant des ions  $Fe^{2+}$  dans les deux types de sites (Figs. 2 et 3). Dans ce dernier cas il est à noter que le maximum du premier phénomène se situe à une température voisine de  $200^\circ C$  sensiblement identique à celle de l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  des sites B de la magnétite. Quant au second phénomène, son maximum se situe vers  $300-450^\circ C$ , température proche de l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  du chromite ou de l'aluminate de fer et nous l'attribuons à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  des sites A.

Cette analyse est confirmée par l'observation de l'intensité du pic du second phénomène. Ce dernier devient en effet d'autant plus important que la proportion d'ions  $Fe^{2+}$  en sites A augmente (Tableau I, Fig. 2). Ces résultats font donc apparaître clairement que les ions  $Fe^{2+}$  des sites octaé-

driques s'oxydent à des températures plus faibles que les ions  $Fe^{2+}$  des sites tétraédriques. En ce qui concerne ces derniers, la température d'oxydation est également influencée par la nature du substituant puisque l'aluminate de fer (Fig. 3) s'oxyde à une température plus élevée que le chromite de fer (Fig. 2).

Dans la suite de ce mémoire nous allons montrer que cette différence de réactivité des cations  $Fe^{2+}$  vis à vis de l'oxygène suivant leur environnement cristallographique constitue une technique originale pour connaître la répartition des cations fer dans les titanomagnétites.

#### Oxydation des titanomagnétites

Le fait que le cation titane soit uniquement à l'état tétravalent et seulement sur les sites B (16, 17) permet l'approche directe de la distribution des cations fer dans les titanomagnétites.

En réalisant différentes oxydations totales ou partielles les concentrations en ions  $Fe^{2+}$  sur chacun des sites A et B peuvent être calculées avec une grande précision à partir des données thermogravimétriques. En effet il suffit de connaître le gain de poids total relatif à l'oxydation de tous

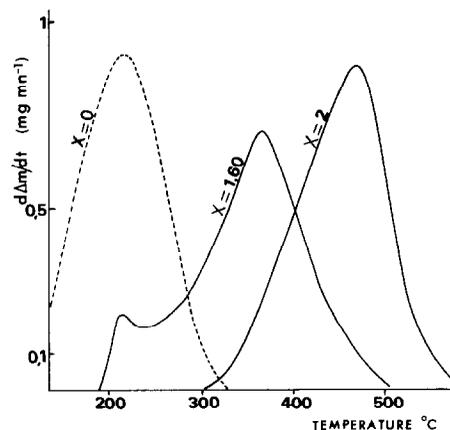


FIG. 3. Courbes thermogravimétriques différentielles  $d\Delta m/dt = f(T)$  d'oxydation des magnétites substituées à l'aluminium.

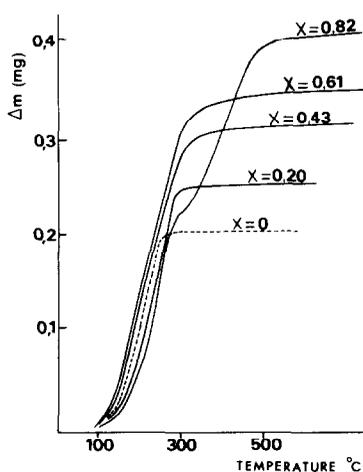


FIG. 4. Thermogravimétrie en montée linéaire de température des titanomagnétites  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ .

les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (sur les sites A et B) et le gain de poids partiel correspondant à l'oxydation de l'un ou l'autre de ces sites.

#### Oxydation totale des ions $\text{Fe}^{2+}$

L'oxydation à l'air, effectuée dans des conditions non isothermes donne lieu à un gain de poids d'autant plus important que la proportion de titane est plus élevée (Fig. 4). Ce phénomène s'explique parfaitement puisque la teneur en ions  $\text{Fe}^{2+}$  augmente avec la concentration en titane selon le schéma de substitution  $2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ . Le Tableau IV donne la valeur du gain de poids total expérimental ( $\Delta m_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $\Delta m_{\text{theor}}$ ) pour différentes compositions. Une analyse plus attentive de la courbe relative à la composition  $x = 0,82$  montre que cette dernière présente un point d'inflexion pour une température voisine de  $300^\circ\text{C}$ . Ce point correspond à la température de fin d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  octaédriques comme dans le cas de la magnétite pure (où tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont sur les sites B) et constitue aussi la température du début d'oxydation des cations  $\text{Fe}^{2+}$  tétraédriques comme cela est observé pour les cations  $\text{Fe}^{2+}$  du chromite ou de l'aluminate de

TABLEAU IV  
GAINS DE POIDS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX POUR L'OXYDATION DES IONS  $\text{Fe}^{2+}$  SUR LES SITES A ET B DES SPINELLES  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

Composition du spinelle	$\Delta m_{\text{exp}}$ en mg	$\Delta m_{\text{theor}}$ en mg	$\Delta m_B$ en mg	$\Delta m_A$ en mg	Sites B $2\lambda + x$	Sites A $1 - 2\lambda$
$x = 0$	0,200	0,204	0,199	—	1	0
$x = 0,20$	0,244	0,250	0,243	—	1,222	0
$x = 0,43$	0,294	0,308	0,270	0,024	1,355	0,123
$x = 0,61$	0,336	0,341	0,276	0,060	1,385	0,301
$x = 0,82$	0,386	0,387	0,224	0,161	1,126	0,807

fer (où tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont sur les sites A). On remarque également que pour les autres compositions, à l'exception de l'échantillon de composition  $x = 0,20$ , l'oxydation se poursuit au-delà de  $300^\circ\text{C}$  ce qui laisse supposer la présence d'une certaine quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites A. Les courbes dérivées  $d\Delta m/dt$  en fonction de la température confirment bien une oxydation en deux étapes pour les compositions  $x = 0,43$ ,  $x = 0,61$  et  $x = 0,82$  (Fig. 5). En outre l'intensité et la surface du premier pic font apparaître que la proportion d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites B est maximum pour  $x = 0,61$ ; quant au second pic il permet de prévoir une augmentation rapide de la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites A pour  $x > 0,61$ .

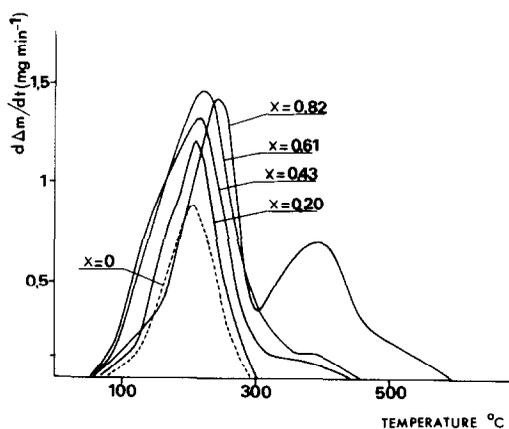


FIG. 5. Thermogravimétrie différentielle  $d\Delta m/dt = f(T)$  des titanomagnétites.

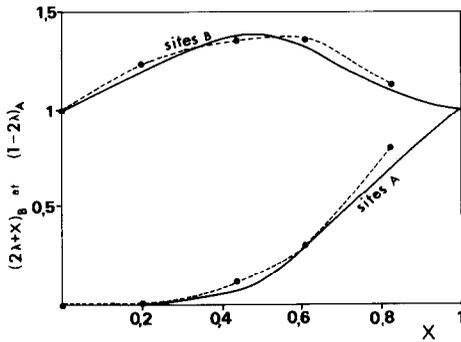


FIG. 6. Distribution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_1\text{O}_4$  sur les sites A et B en fonction de la composition  $x$ . (—) Présente étude, (---) d'après la Réf. (18).

### Oxydation sélective des ions $\text{Fe}^{2+}$

En se référant aux résultats précédents l'oxydation isotherme des ions  $\text{Fe}^{2+}$  octaédriques a été réalisée sous air à une température de  $160^\circ\text{C}$  ce qui nécessite un temps de quelques heures pour les magnétites présentant un faible taux de substitution en titane et de plusieurs jours pour la composition  $x = 0,82$ . Après chaque oxydation partielle nous nous sommes assurés qu'il y avait conservation de la structure spinelle. Pour l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  tétraédriques l'oxygène est évacué de la thermobalance, la température est portée à  $320^\circ\text{C}$  puis l'oxygène est à nouveau introduit. Les gains de poids relatifs à chacun des sites  $\Delta m_B$  et  $\Delta m_A$  sont rassemblés dans le Tableau IV. Les coefficients  $1 - 2\lambda$  et  $2\lambda + x$  sont alors calculés à l'aide des rapports  $\Delta m_A/\Delta m_{\text{oexp}}$  et  $\Delta m_B/\Delta m_{\text{oexp}}$  où  $\Delta m_{\text{oexp}}$  est le gain de poids correspondant à l'oxydation de la magnétite pure. La courbe de distribution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur les sites A et B est représentée sur la Fig. 6. Elle est très proche de celle donnée récemment par Mason *et al.* (18) et extrapolée à  $20^\circ\text{C}$  à partir de mesures thermoélectriques effectuées dans le domaine de température  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ .

L'oxydation sélective avec maintien de la structure spinelle s'avère donc une méthode originale pour traiter certains pro-

blèmes de répartition de cations dans ces solides finement divisés. Bien que pour les taux de substitution élevés en titane ( $x = 0,82$ ) on ait décelé à côté de la phase spinelle la présence en faible proportion d'une autre phase ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) au cours de la deuxième oxydation, le gain de poids n'est cependant pas affecté par cette transformation qui a lieu sans variation de masse. En outre l'oxydation de telles magnétites substituées au titane conduit à de phases non stoechiométriques où pour la première fois le taux en lacunes est très supérieur à celui de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  puisque ces phases lacunaires peuvent être considérées comme résultant de la substitution de ions  $\text{Fe}^{3+}$  par des ions  $\text{Ti}^{4+}$  suivant le schéma  $4 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Ti}^{4+} + \square$ . Par exemple pour la composition  $x = 0,61$  où la structure spinelle est conservée après oxydation totale à  $320^\circ\text{C}$ , la formule structurale globale  $(\text{Fe}_{3,97}^{3+}\text{Ti}_{1,52}^{4+}\square_{1,51})\text{O}_{12}^{2-}$  fait apparaître 1,6 lacune pour 8 cations alors que pour  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a seulement 1 lacune pour le même nombre de cations.

### Oxydation des magnétites substituées par des ions divalents

Alors que jusqu'à présent les seuls cations oxydables étaient les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , avec les magnétites substituées au manganèse la situation est différente puisque pour ces spinelles deux cations sont susceptibles de s'oxyder à relativement faible température. Etant donné que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont répartis sur des sites cristallographiques différents on peut s'attendre à mettre également en évidence une différence de réactivité entre ces ions.

Pour les magnétites substituées au zinc ou au cobalt un seul pic situé vers  $180^\circ\text{C}$  est observable sur les courbes  $d\Delta m/dt = f(T)$  (Fig. 7). Ce comportement était prévisible puisque les ions  $\text{Fe}^{2+}$  se trouvent dans les deux cas sur les sites B. Il est en outre à remarquer que la surface de ce pic est proportionnelle à la concentration de ces ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

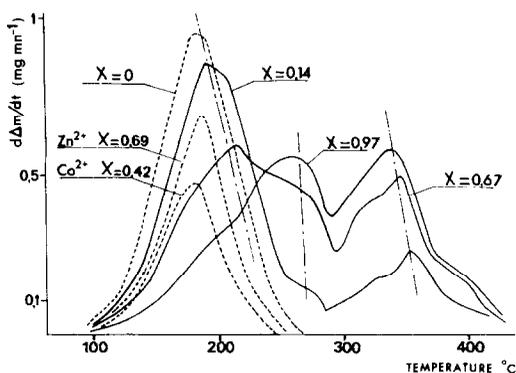


FIG. 7. Thermogravimétrie différentielle  $d\Delta m/dt = f(T)$  des magnétites substituées par des ions divalents ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Lorsque la magnétite est substituée par le manganèse, le comportement en présence d'oxygène ( $P_{\text{O}_2} = 10^4 \text{ Pa.}$ ) est plus complexe puisque trois étapes d'oxydation sont visibles sur les courbes de la Fig. 7 mettant ainsi en évidence une différence de réactivité entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Pour les taux de substitution  $x < 0,60$ , le premier pic situé vers  $190^\circ\text{C}$ , comme celui de la magnétite pure, correspond à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  situés en totalité sur les sites octaédriques du réseau spinelle. Ce premier pic est suivi d'un épaulement vers  $250^\circ\text{C}$  puis d'un nouveau pic vers  $350^\circ\text{C}$  attribuable à l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  des sites tétraédriques dont les liaisons avec les ions oxygènes sont plus covalentes. Pour les taux de substitution plus élevés, l'amplitude du premier pic diminue alors que celles de l'épaulement et du second pic augmentent (Fig. 7). Il apparaît ainsi que les ions  $\text{Mn}^{3+}$  des sites octaédriques s'oxydent à température intermédiaire entre celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  octaédriques et celle des ions  $\text{Mn}^{2+}$  tétraédriques.

Pendant alors que l'amplitude du premier pic diminue en relation avec la teneur en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , celle du second pic ne semble pas augmenter proportionnellement à la quantité d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  en site A du moins

pour les taux de substitution élevés en manganèse. En effet, si on se réfère par exemple au spinelle de composition  $x = 0,97$  on doit avoir d'après la formule précédemment établie  $0,224 \text{ Fe}^{2+}$ ,  $0,194 \text{ Mn}^{3+}$  en site B et  $0,776 \text{ Mn}^{2+}$  en site A. Pour ces derniers l'amplitude du pic devrait donc être plus importante comparativement à celle relative à la totalité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  soit  $0,418$  cation si l'on considère que pour ces taux de substitution élevés il soit difficile de différencier l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de celle des ions  $\text{Mn}^{3+}$  ce qui se traduit par un seul pic élargi. Comme on peut le constater sur la Fig. 7 les amplitudes des deux pics sont analogues. Il faut donc supposer que l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  n'est que partielle comme l'a confirmé récemment une analyse thermopondérale qui montre que l'oxydation totale des ions  $\text{Mn}^{2+}$  n'est obtenue qu'au delà de  $600^\circ\text{C}$ . Cette oxydation est accompagnée de la transformation de la structure spinelle lacunaire en structure corindon où la totalité des ions métalliques se trouvent ainsi à l'état trivalent.

### Conclusion

La substitution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de la magnétite par des ions di, tri ou tétravalents conduit à des situations très diversifiées quant aux concentrations en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et aux distributions de ces ions entre les sites octaédriques et tétraédriques du réseau spinelle. Ces substitutions étant réalisées à basse température, des phases extrêmement divisées ont pu être obtenues dont l'oxydation est réalisable sans qu'il y ait transformation du réseau spinelle.

Dans le présent mémoire nous avons montré en particulier l'évolution des températures d'oxydation suivant la position des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le réseau spinelle et la thermogravimétrie différentielle a été utilisée pour mettre en évidence la différence de réactivité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  suivant les sites sur lesquels ils se trouvent.

Les magnétites substituées au chrome ou à l'aluminium constituent un bon exemple pour indiquer une plus grande réactivité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  octaédriques par rapport à ceux des sites tétraédriques. La concentration totale en ions  $\text{Fe}^{2+}$  restant la même. Cette propriété a ainsi été appliquée aux magnétites substituées au titane pour lesquelles une courbe de distribution des cations fer sur chacun des sites octaédriques et tétraédriques a pu être déterminée. En outre l'oxydation de telles magnétites substituées au titane conduit à des phases lacunaires où le taux en lacunes est supérieur à celui de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Enfin en ce qui concerne les magnétites substituées au manganèse elles sont le premier exemple où plusieurs cations peuvent être oxydés sans changement de structure et où une différence de réactivité a été détectée sur les sites octaédriques permettant d'envisager que la force de liaison cation-oxygène augmente dans l'ordre suivant:  $|\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}|_{\text{B}} < |\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}|_{\text{B}} < |\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}|_{\text{A}}$ .

## References

1. B. GILLOT, J. TYRANOWICZ, ET A. ROUSSET, *Mater. Res. Bull.* **10**, 775 (1975).
2. B. GILLOT, J. F. FERRIOT, G. DUPRE, ET A. ROUSSET, *Mater. Res. Bull.* **11**, 843 (1976).
3. B. GILLOT, R. M. BENLOUCIF, ET A. ROUSSET, *Mater. Res. Bull.* **16**, 481 (1981).
4. P. TAILHADES, M. EL GUENDOUZI, A. ROUSSET, ET B. GILLOT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. 2* **299**, 13 (1984).
5. B. GILLOT, F. JEMMALI, L. CLERC, ET A. ROUSSET, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. 2* **302**, 211 (1986).
6. B. GILLOT, D. DELAFOSSE, ET P. BARRET, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1431 (1973).
7. B. GILLOT ET A. ROUSSET, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. 2* **293**, 23 (1981).
8. B. GILLOT, *Ann. Chim. Fr.* **3**, 209 (1978).
9. A. ROUSSET, P. GERMI, ET J. PARIS, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 57 (1972).
10. P. MOLLARD, A. COLOMB, J. DEVENYI, A. ROUSSET, ET J. PARIS, *IEEE Trans. Magn.* **11**, 894 (1975).
11. F. CHASSAGNEUX ET A. ROUSSET, *J. Solid State Chem.* **16**, 161 (1976).
12. P. POIX, F. BASILE, ET C. DJEGA-MARIADASSON, *Ann. Chim. Fr.* **10**, 159 (1975).
13. A. C. TURNOCK ET H. P. EUGSTER, *J. Petr.* **3**, 533 (1962).
14. P. POIX, Liaison interatomique et propriétés physiques des composés minéraux, SEIDES, Paris, p. 82 (1968).
15. B. GILLOT, F. JEMMALI, F. CHASSAGNEUX, C. SALVAING, ET A. ROUSSET, *J. Solid State Chem.* **45**, 317 (1982).
16. R. H. FORSTER ET E. O. HALL, *Acta Crystallogr.* **18**, 857 (1965).
17. Y. ISHIKAWA, S. SATO, ET Y. SYONO, "Tech. Rep. Inst. for Solid State Physics," Univ. of Tokyo, Série A., n° 455 (1971).
18. A. TRESTMAN-MATIS, S. E. DORRIS, S. KUMARAKRISHNAN, ET T. O. MASON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **66**, 829 (1983).