

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTÉ DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**  
**Filière : Chimie**  
**Option : Chimie Inorganique**

**Présenté Par:**  
**GHOZLANE Amira**  
**DOUA-TOUHAMI Amina**

### THÈME

---

# **Synthèse et caractérisation de quelques composés nanométriques pour l'application en Optique Non Linéaire**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<b>DJERIDANE Amar</b>	Professeur	<b>Président</b>
<b>BENGHIA Ali</b>	MAB	<b>Examineur</b>
<b>BENARRACHE Souad</b>	MAA	<b>Examinatrice</b>
<b>BENMOULAI-HEBBOUL Zoulikha</b>	MCA	<b>Rapporteuse</b>

*Année Universitaire : 2018- 2019*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes chers parents, sans eux qui je ne serai pas ce que je suis. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Leur soutien et leur encouragement m'a été d'un grand apport.*

*Je dédie aussi ce modeste travail à tous mes professeurs de formation qui m'ont guidé, orienté, conseillé et faciliter l'accomplissement de cette tâche ardue qu'est le travail de recherche. Leur disponibilité m'a été d'une grande utilité. C'est eux qui m'ont inculqué l'art de la recherche et de la persévérance.*

*Enfin, je dédie cette recherche à mes frères et sœurs et plus particulièrement à ma petite chérie Yasmin, et tous mes amis.*

**GHOZLANE Amira**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à ceux qui me sont les plus chers au monde*

- ❖ *À la lumière de mes yeux et le bonheur de ma vie, à ma mère RIGHI Fatima Zohra pour son affection, sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, son écoute permanente et son soutien dans les moments les plus difficiles de ma vie. Maman sans vous je n'aurais jamais pu atteindre mes objectifs.*
  
- ❖ *À mon adorable père TOUHAMI Djelloul, qui m'avez toujours donné la confiance lorsque la motivation n'était plus au rendez-vous. Pour son enseignement continu à m'inculquer les vraies valeurs de la vie et pour ses précieux conseils. Là où je suis arrivée aujourd'hui c'est à vous MES CHER PARENTS que je le dois, que Dieu vous garde.*
  
- ❖ *À mon très cher mari DOUA Abderrahman: Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études. Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon sincère et fidèle amour, et à son honorable famille.*
  
- ❖ *À ma chère amie GHOZLANE Amira, je te remercie pour ton amitié chère à mon cœur, de vous aider dans mes moments les plus importants. Je te souhaiter tout le bonheur du monde.*
  
- ❖ *À mon grand-père, qui m'agrandi et m'a inspiré tout ma vie.*
  
- ❖ *À mes chères frères et sœurs, ainsi que tous mes proches.*
  
- ❖ *À mes chers professeurs et tous ceux qui m'instruisent.*

*DOUA-TOUHAMI Amina*

# **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire pédagogique département sciences de la matière Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par l'ingénieur **BENMOULAI Sara** et au laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) Université Amar Telidji de Laghouat, dirigé par le Professeur **GUIBADJ Abdel Nacer** et au laboratoire de diffraction des rayons X sur poudre dirigé par le maître de conférences **BENMOULAI HEBBOUL Zoulikha**, nous tenons à les remercier tous d'avoir accueilli dans leurs laboratoires, nous sommes très reconnaissant pour la confiance qu'ils nous ont accordée.*

*Nous remercions tout particulièrement avec nos plus sincères gratitude à notre directrice de thèse Madame **BENMOULAI HEBBOUL Zoulikha**, maître de conférences à l'Université Amar Telidji-Laghouat, et la responsable du laboratoire de diffraction des RX sur poudre qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour leur multiple conseils et pour tout le temps qu'elle a consacré à diriger ce mémoire. Nous avons pu bénéficier de son expérience et sa compétence.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Monsieur **DJERIDINE Omar**, professeur au département de sciences de la matière faculté des Sciences à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, à Monsieur **BENGHIA Ali**, Docteur maître assistant au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et à Mademoiselle **BENARRACHE Souad** Maître assistant chargé de cours à l'école normale supérieure de Laghouat pour nous avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.*

*Nous remercions aussi Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun** Professeur et directeur du laboratoire physique des matériaux LPM à l'université Amar Telidji de Laghouat pour les discussions à propos de notre sujet, pour ses conseils très enrichissants et pour son soutien moral.*

*Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) qui par leurs compétences et leurs gentillesse nous ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.*

***Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin !!!***

## La liste des figures

La figure	Le titre de la figure	La page
II-1	Les transformations et les transitions entre les différentes phases des iodates de Lanthane anhydres.	10
III-1	Spectrophotomètre Jasco FT/IR-4200.	17
III-2	Préparation des échantillons. a- Mortier. b- Pastilleuse. c- Control de pression. d- Porte échantillon.	18
III-3	Spectre infrarouge. a- Mauvais qualité. b- Bon qualité.	19
III-4	Appareil de diffraction des rayons X Philips.	20
III-5	Mortier.	20
III-6	Porte-échantillon.	20
III-7	Le four tubulaire.	21
IV-1	Protocol expérimental.	22
IV-2	a- Diffractogramme de poudre pour le produit B. b- Comparaison entre les pics du spectre de produit B et les pics de la référence.	25
IV-3	a- Diffractogramme de poudre pour le produit B traité thermiquement. b- Comparaison entre les pics du spectre de produit B traité thermiquement et les pics de la référence.	26
IV-4	Spectre IR pour le produit B (avant le traitement thermique).	27
IV-5	a- Diffractogramme de poudre pour le produit F. b- Comparaison entre les pics du spectre de produit F et les pics de la référence.	29
IV-6	Diffractogrammes de poudre pour le produit F (avant et après le traitement thermique).	30
IV-7	Schéma suivie pour le traitement thermique de produit F recuit.	30
IV-8	Diffractogramme de poudre pour le produit F recuit.	31

<b>IV-9</b>	Spectre IR pour le produit F (avant le traitement thermique).	<b>31</b>
<b>IV-10</b>	<b>a-</b> Spectre IR pour le produit F (après le traitement thermique). <b>b-</b> Spectre IR pour le produit F recuit. <b>c-</b> Une vue de zoom du figure choisie entre 500 et 1000 cm <sup>-1</sup> . <b>d-</b> Le composé La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .	<b>32</b>
<b>IV-11</b>	<b>a-</b> Diffractogramme de poudre pour le produit G traité thermiquement. <b>b-</b> Une vue de zoom du figure choisie entre 20°-25°. <b>c-</b> Comparaison entre les pics du spectre de produit G traité thermiquement et les pics de la référence.	<b>35</b>
<b>IV-12</b>	<b>a-</b> Diffractogramme de poudre pour le produit H. <b>b-</b> La phase La (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (HIO <sub>3</sub> ) <sub>1,33</sub> .	<b>37</b>
<b>IV-13</b>	<b>a-</b> Diffractogramme de poudre pour le produit H traité thermiquement. <b>b-</b> La phase α-La (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . <b>c-</b> La phase β-La (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . <b>d-</b> La phase γ -La (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .	<b>38</b>
<b>IV-14</b>	<b>a-</b> Diffractogramme de poudre pour le produit H recuit. <b>b-</b> Comparaison entre les pics du spectre de produit H recuit et les pics de la référence. <b>c-</b> Une vue de zoom du figure choisie entre 28°-31°.	<b>39</b>
<b>IV-15</b>	Diffractogramme de poudre pour le produit H traité et recuit.	<b>40</b>
<b>IV-16</b>	Spectre IR pour le produit G (après le traitement thermique).	<b>41</b>
<b>IV-17</b>	Spectre IR pour le produit H (avant le traitement thermique).	<b>41</b>
<b>IV-18</b>	Spectre IR pour le produit H (après le traitement thermique).	<b>41</b>

## La liste des tableaux

<b>Le tableau</b>	<b>Le titre de tableau</b>	<b>La page</b>
<b>IV-1</b>	Les conditions opératoires et les observations pour le système $\text{LiIO}_3$ .	<b>24</b>
<b>IV-2</b>	Les conditions opératoires et les observations pour le système $\text{NaIO}_3$ .	<b>28</b>
<b>IV-3</b>	Les conditions opératoires et les observations pour le système $\text{HIO}_3$ .	<b>34</b>
<b>IV-4</b>	Les conditions opératoires et les observations pour le système $\text{HIO}_3$ .	<b>36</b>

## La liste des abréviations

<b>GFP</b>	Protéine à fluorescence verte (Green Fluorescent Protein)
<b>ONL</b>	Optique Non Linéaire
<b>P</b>	Pression interne
<b>T</b>	Température
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>pH</b>	Potentiel Hydrogène
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>FTIR</b>	Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>RX</b>	Rayons X
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>V</b>	Volume
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data

# TABLE DES MATIÈRES

<b>I. INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>8</b>
<b>II. PARTIE THÉORIQUE</b>	<b>10</b>
<b>II.1 Chimie des iodates de Lanthane</b>	<b>10</b>
<b>II.2 Synthèse des iodates de Lanthane</b>	<b>11</b>
II.2.1 $\alpha$ -La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11
a) Massif	11
b) Nanocristaux	11
II.2.2 $\beta$ -La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12
a) 1 <sup>er</sup> méthode par traitement thermique (chimie des solides)	12
b) 2 <sup>ème</sup> méthode par chimie douce	12
II.2.3 $\gamma$ -La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12
II.2.4 $\delta$ -La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12
<b>II.3 Dérivés des iodates de Lanthane</b>	<b>12</b>
II.3.1 La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (HIO <sub>3</sub> )	12
II.3.2 La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (HIO <sub>3</sub> ) <sub>1.33</sub>	13
II.3.3 3La(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .HIO <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	13
II.3.4 La <sub>3</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (OH)	13
II.3.5 La(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )	13
II.3.6 La(MoO <sub>2</sub> )(OH)(IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	14
II.3.7 LaTiO(IO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	14
II.3.8 LaV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (IO <sub>3</sub> )	14
II.3.9 LaVO(IO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	14
II.3.10 LaVO <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	15
II.3.11 Les solutions solides $\alpha$ -La <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (avec x = 0.05, 0.10 et 0.15) nanocristaux	15
II.3.12 La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (HIO <sub>3</sub> ) <sub>1.33</sub>	15
II.3.13 $\alpha$ -La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> et $\alpha$ -La <sub>1-x</sub> Yb <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15
II.3.14 La <sub>1-x</sub> Ln <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> avec Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Yb (avec 0.01 ≤ x ≤ 0.85)	15
<b>III. PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>	<b>17</b>
<b>III.1 Les techniques utilisées</b>	<b>17</b>

<b>III.1.1 Etude par infrarouge IR</b>	<b>17</b>
a) Préparation des échantillons pour l'analyse	18
<b>III.1.2 Etude par diffraction des rayons X</b>	<b>20</b>
a) Description de l'appareil	20
b) Préparation de l'échantillon	20
c) Le porte-échantillon	20
<b>III.1.3 Traitement thermique</b>	<b>21</b>
a) Le four tubulaire	21
<b>III.2 Les produits utilisés</b>	<b>21</b>
<b>IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>22</b>
<b>IV.1 Introduction</b>	<b>22</b>
<b>IV.2 Etude du système <math>\text{LiIO}_3</math></b>	<b>23</b>
IV.2.1 Mode opératoire	23
IV.2.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre	24
a) Produit de la réaction B	25
b) Produit de la réaction B (traité à 400°C pendant 2h)	25
IV.2.3 Caractérisation par infrarouge IR	26
a) Analyse du produit de la manipulation B (avant le traitement thermique)	27
<b>IV.3 Etude du système <math>\text{NaIO}_3</math></b>	<b>27</b>
IV.3.1 Mode opératoire	27
IV.3.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre	28
a) Produit de la réaction F	28
b) Produit de la réaction F (traité à 400°C pendant 2h)	29
IV.3.3 Caractérisation par infrarouge IR	31
a) Analyse du produit de la manipulation F (avant le traitement thermique)	31
b) Analyse de produit de la manipulation F (après le traitement thermique)	32
<b>IV.4 Etude du système <math>\text{HIO}_3</math></b>	<b>33</b>
IV.4.1 Mode opératoire	33
IV.4.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre	34
a) Produit de la réaction G (traité à 400°C pendant 2h)	34
b) Produit de la réaction H	37
c) Produit de la réaction H (traité à 400°C pendant 2h)	37

IV.4.3 Caractérisation par infrarouge IR	40
<b>IV.5 Conclusion</b>	<b>42</b>
<b>V. CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>43</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>44</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>RÉSUMÉS</b>	

## I. INTRODUCTION GÉNÉRALE:

Ces dernières années, l'intérêt porté aux nanosciences et nanotechnologies n'a cessé d'augmenter et le nombre de groupes scientifiques travaillant dans ce domaine augmente aussi régulièrement [1]. L'évolution du nombre d'articles dans ce domaine croît d'une façon exponentielle depuis le milieu des années 90 [2]. Ce domaine regroupe toutes les études portant sur des objets et/ou des systèmes se situant à l'échelle nanométrique c'est-à-dire entre 1 et 100 nm. À cette échelle, ces derniers peuvent en effet acquérir de nouvelles propriétés avec des effets de taille observés [3] par exemple en optique, chimie catalytique, mécanique et magnétisme. Ces propriétés peuvent être totalement différentes de celles des systèmes massifs ou des atomes et molécules isolés. Le super paramagnétisme des oxydes de fer, le comportement métallique ou semi-conducteur des nanotubes de carbone et les propriétés de fluorescence des boîtes quantiques font partie des exemples bien référencés. D'autres applications et perspectives aux frontières de la chimie, physique, médecine, biologie, électronique,....., sont très encourageantes et parmi les nombreuses voies en développement on pourrait citer les nano composites contre le feu ou à propriétés de barrière aux gaz, les dispositifs d'affichage, les nanoparticules pour la protection électromagnétique et pour le diagnostic médical... [4].

Dans la plupart des cas, synthétiser des nanoparticules de taille et de morphologie bien contrôlées est nécessaire au développement de ces nouvelles applications. Ce travail s'intéresse plus particulièrement aux domaines biologique et médical. Les nanoparticules peuvent pénétrer plus facilement les cellules, les tissus et nos organes que des particules micrométriques. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées comme marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement et le diagnostic précoce de certains cancers. Depuis l'utilisation des premières molécules organiques fluorescentes (e.g. GFP), différents types de nanoparticules semi-conductrices (e.g. CdSe, CdS et ZnS) et d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) dopés par des ions de terre rares ont été étudiés et leur efficacité et potentialité comme marqueurs fluorescents pour la détection d'entités biomoléculaires ou pour l'étude de cellules vivantes ont été démontrées. Parallèlement à ces travaux, sont apparues depuis quelques années des études portant sur l'utilisation des propriétés Optiques Non Linéaires (ONL) de nano sondes exogènes pour la microscopie multi photonique comme marqueurs, le principe de fonctionnement de ses marqueurs ONL repose sur un processus non résonant, contrairement aux marqueurs fluorescents, ce qui est un avantage pour le choix de la longueur d'onde d'excitation [4]. Cela

permet ainsi d'augmenter la profondeur d'imagerie dans les échantillons biologiques en choisissant des longueurs d'onde dans le proche infrarouge [4].

Dans ce cadre, notre objectif est le développement d'une technique à faire minimiser la taille des particules pour des iodates métalliques optiquement actifs, technique mécanique, hydrothermale, chimie douce, ;...

Dans ce contexte le but de notre travail, est d'obtenir des nanoparticules d'iodate de Lanthane anhydre, ces derniers sont connus pour leurs activités optiques et qui ont un large domaine de transparence.

Dans la première partie de ce manuscrit nous présentons un bref rappel bibliographique sur les méthodes d'élaboration de la famille de l'iodate de Lanthane  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  ainsi que la dernière publication sur l'iodate de Lanthane à l'échelle nanométrique [5] et dans la seconde partie expérimentale nous présentons les différents matériels et techniques utilisés ensuite description d'une étude préliminaire sur l'élaboration des nanoparticules de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  suivie d'une caractérisation par la diffraction des Rayons X et la spectroscopie infra rouge et enfin on termine par une conclusion et des perspectives.

## II. PARTIE THÉORIQUE :

### II.1 La chimie des iodates de Lanthane:

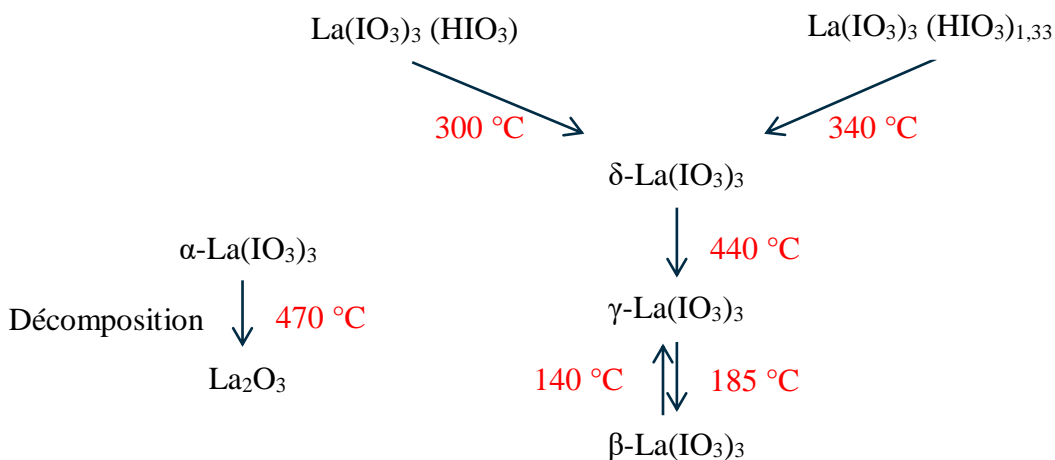
Les iodates ont été largement étudiés par un ensemble de laboratoires de recherche scientifique pour leurs propriétés optiques (la non linéarité), physiques (ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique) et chimiques (la structure et son polymorphisme) [6]. En revanche, les iodates de Lanthane sont connus pour leurs fenêtres de transparence étendues vers l'infrarouge lointain, et leurs stabilités thermiques (ils se décomposent à environ 470°C) [7].

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces composés et les méthodes de leur élaboration. Les matériaux  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  ont été synthétisés pour la première fois en 2005 [5].

Un travail effectué en 2008 par Mouhamed Taouti a mis en évidence le polymorphisme de l'iodate de Lanthane  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ . En effet, trois variétés ont été préparées et caractérisées : deux phases hydratées ( $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$  et  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ ) et une phase anhydre ( $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ ). L'étude thermique des composés des deux variétés d'iodates hydratés de Lanthane a mis en évidence trois phases anhydres ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), ont été caractérisées.

Les phases  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  et  $\gamma\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  subissent une transition réversible entre elles. La phase  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  étant non centrosymétrique, on peut supposer que la phase  $\gamma\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  est elle aussi non centrosymétrique Figure II-1.

Aucune transition n'a été observée entre les phases  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  et  $\gamma\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  avec la phase  $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  [7].



**Figure II-1:** Les transformations et les transitions entre les différentes phases des iodates de Lanthane anhydres [7].

## II.2 Synthèse des iodates de Lanthane:

Une recherche bibliographique a été mise en évidence sur les différentes méthodes de synthèse de l'iodate de Lanthane.

### II.2.1. $\alpha$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

#### a) Massif :

$\alpha$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est obtenu en synthèse hydrothermale dans les conditions suivantes : 10<sup>-3</sup> moles de chlorure de Lanthane et 3×10<sup>-3</sup> moles d'acide iodique sont partiellement solubilisées dans 10 ml d'eau. Le mélange réactionnel est transvasé dans une cuve en téflon de volume environ 20 ml qui est elle-même placée dans un autoclave. L'ensemble est placé dans une étuve et chauffé à 220°C pendant 4 jours puis refroidi à une vitesse de 20°C/h jusqu'à la température ambiante. La solution est filtrée et les cristaux, sous forme de plaquettes, sont rincés à l'eau distillée, puis séchés dans une étuve à 80°C. Lorsque le mélange réactionnel est chauffé à 220°C pendant 48 heures, le composé est obtenu sous forme de poudre [7].

#### b) Nanocristaux:

Après variation du rapport molaire La<sup>3+</sup>:IO<sup>3-</sup> de 1:3 à 1:20 et des paramètres de synthèse (température, pression, durée), la procédure de synthèse typique pour synthétiser  $\alpha$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a été optimisée comme suit: précurseurs du chlorure de Lanthane (III) hexa hydraté·LaCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (176,7mg, 5×10<sup>-4</sup>mol) a tout d'abord été dissoute dans 10 ml d'eau distillé sous faible agitation, puis la solution a été versée dans un réacteur à quartz de 80 ml. De l'acide iodique, HIO<sub>3</sub> (263,9mg, 1,5×10<sup>-3</sup>mol), a été dissous dans 10 ml d'eau distillé puis mélangé à la solution de sel de Lanthane, ce qui a entraîné la formation d'un précipité amorphe blanc. Après fermeture hermétique du vase de quartz, un traitement thermique par micro-onde a été réalisé avec une puissance ajustée dans la gamme 0–900 W. Le programme typique de synthèse de  $\alpha$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pur consiste en une séquence de trois périodes d'alimentation (3min à 800 W, 5 min à 850 W et enfin 2 min et 30 s à 600 W où la puissance est modifiée pour garantir une expérimentation sécurisée) au cours de laquelle la pression interne P est surveillée en permanence et maintenue au-dessous de la limite supérieure (P < 80 bar) en ajustant la puissance de micro-onde. La température maximale atteint 242°C et la pression maximale 79 bars. Notez que la pression interne est autogène et ne peut pas être régulée indépendamment. La température de réaction T est enregistrée le long de la synthèse à travers

le récipient à quartz via un capteur de température infrarouge. Après le traitement thermique, une poudre blanche dans un surnageant jaunâtre est filtrée (filtrerons de type 14A, cellulose, diamètre de membrane de 125 mm) et séchée à la température ambiante pendant 1 jour [5].

### **II.2.2. $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:**

#### **a) 1<sup>er</sup> méthode par traitement thermique (chimie des solides) :**

Le  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est obtenu par décomposition thermique de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>) ou de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>)<sub>1,33</sub> chauffé à 490°C par élimination de molécules de HIO<sub>3</sub>. Le  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a été caractérisée après un retour à la température ambiante [8].

#### **b) 2<sup>ème</sup> méthode par chimie douce :**

Des cristaux incolores purs sont obtenus à partir de 0,326g ( $1,00 \times 10^{-3}$  mol) de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,000g ( $2,84 \times 10^{-2}$  mol) de HIO<sub>3</sub> ont été combinés avec 10 ml de H<sub>2</sub>O. La solution a été placée dans un autoclave revêtu de téflon de 23ml qui a ensuite été scellé. L'autoclave a été progressivement chauffé à 220°C, maintenu pendant 4 jours, et refroidi lentement à la température ambiante à une vitesse de 6°C/h. Le produit a été récupéré par filtration et lavé avec de l'eau et de l'éthanol [9].

### **II.2.3 $\gamma$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:**

La phase  $\gamma$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est obtenue par décomposition thermique de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>)<sub>1,33</sub> ou La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>) à 440°C, elle est stable à haute température. Effectivement, la transition de phase de  $\gamma$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se produit à 140°C et 185°C pendant le refroidissement et le chauffage, respectivement [8].

### **II.2.4 $\delta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:**

La phase  $\delta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> est observée à 300°C et 340°C de la décomposition thermique de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>) et de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>)<sub>1,33</sub>, respectivement jusqu'à 440°C [8].

## **II.3 Dérivés des iodates de Lanthane:**

### **II.3.1 La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HIO<sub>3</sub>):**

La synthèse de ce composé se fait en solubilisant dans 40ml de solution aqueuse d'acide nitrique (7N)  $5 \times 10^{-4}$  mole de chlorure de Lanthane anhydre et  $2,5 \times 10^{-3}$  mole d'iodate de Lithium (correspondant à un rapport molaire [LiIO<sub>3</sub>] / [LaCl<sub>3</sub>] égal à 5). Le bécher, contenant

la solution, est placée sur une plaque chauffante à 50°C. L'évaporation lente d'une partie de la solution (environ la moitié du volume), donne après 6 jours des plaquettes transparentes à forme losange [7].

### **II.3.2 $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ :**

Ce composé est obtenu, en solubilisant dans 40 ml d'une solution aqueuse d'acide nitrique (7N)  $5 \times 10^{-4}$  mole de chlorure de Lanthane anhydre  $\text{LaCl}_3$  et  $2,5 \times 10^{-3}$  mole d'iodate de Potassium  $\text{KIO}_3$  (correspondant à un rapport molaire  $[\text{KIO}_3] / [\text{LaCl}_3]$  égal à 5). Le bécher, contenant la solution, est placé sur une plaque chauffante à 50°C. L'évaporation lente d'une partie de la solution (environ la moitié du volume), donne après 4 jours des cristaux transparents sous forme de baguettes à section hexagonale. La solution est filtrée et les cristaux sont rincés à l'eau [7].

### **II.3.3 $3\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :**

Les cristaux se développent sur des gels de silice fixés avec de l'acide acétique sur une période de neuf mois, en utilisant des solutions à 0,5 N  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{HIO}_3$  [10].

### **II.3.4 $\text{La}_3(\text{IO}_3)_8(\text{OH})$ :**

Des monocristaux de  $\text{La}_3(\text{IO}_3)_8(\text{OH})$  ont été obtenus par voie hydrothermale à partir d'un mélange de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (259,8mg, 0,6mmol), de  $\text{I}_2\text{O}_5$  (1168mg, 3,5mmol), et 2ml de solution à 10% de HF dans 23ml d'autoclave revêtu de téflon. L'autoclave a été chauffé à 230°C/6h pendant 3 jours, puis refroidi à 30°C à une vitesse de 3°C/h. Les milieux réactionnels initial et final sont très acides ( $\text{pH} < 1$ ) [11].

### **II.3.5 $\text{La}(\text{IO}_3)_2(\text{NO}_3)$ :**

Des monocristaux de  $\text{La}(\text{IO}_3)_2(\text{NO}_3)$  ont été préparés à partir d'un mélange de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (216,5mg, 0,5mmol),  $\text{GeO}_2$  (31mg, 0,3mmol),  $\text{I}_2\text{O}_5$  (500mg, 1,5mmol) et 2 ml de solution à 6% de  $\text{HNO}_3$  dans 23 ml d'autoclave revêtu de téflon. L'autoclave a été chauffé à 230°C/6h pendant 3 jours, puis refroidi à 30°C à une vitesse de 3°C/h. Les milieux réactionnels initial et final sont très acides ( $\text{pH} < 1$ ) [11]. Le  $\text{GeO}_2$  n'intervient pas à la réaction.

### **II.3.6 La(MoO<sub>2</sub>)(OH)(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:**

Le composé a été synthétisé en utilisant une technique hydrothermale. Les réactifs sont: 0,318g (0,734mmol) de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,213g (1,480 mmol) de MoO<sub>3</sub>, 0,501g (2,198 mmol) de H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, 0,492g (1,474mmol) de I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été pesés, et 9 ml H<sub>2</sub>O agités jusqu'à homogénéité et scellés dans un autoclave de 50 ml. Cela a été chauffé dans un four à 170°C pendant 1 semaine sous pression autogène, puis refroidi lentement à la température ambiante. Des cristaux prismatiques irréguliers incolore sont été lavés avec de l'eau distillé et de l'éthanol anhydre, puis séchés avec de l'acétone anhydre. Le pH du système réactionnel était d'environ 1.0 [12].

### **II.3.7 LaTiO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>:**

Des cristaux incolores de LaTiO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> ont été obtenus à partir d'un mélange de 0,300g (9,21×10<sup>-4</sup>mol) de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,200g (2,50×10<sup>-3</sup>mol) de TiO<sub>2</sub> et 5,000g (2,84×10<sup>-2</sup>mol) de HIO<sub>3</sub>, avec 10 ml de H<sub>2</sub>O. La solution a été placée dans un autoclave revêtu de téflon de 23ml et ensuite scellée. Puis chauffé à 230°C, le milieu est maintenu pendant 4 jours ensuite refroidi lentement à la température ambiante à une vitesse de 6°C/h. Le produit a été récupéré par filtration et lavé avec l'eau et l'éthanol [13].

### **II.3.8 LaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(IO<sub>3</sub>):**

Ce composé a été synthétisé à partir d'un mélange de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,1949g, 0,45mmol), de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,0455g, 0,25mmol), de I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5007g, 1,5mmol) et de H<sub>2</sub>O (2ml) a été placée dans un autoclave (23ml) et chauffé à 250 °C pendant 4 jours, puis refroidi lentement à la température ambiante à une vitesse de 6°C/h. Les pH initial et final sont de 0,5 et 0,7 respectivement. Le produit a été lavé avec de l'eau chaude et de l'éthanol, puis séché à l'air. On obtient des cristaux jaunes en forme d'aiguille de LaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(IO<sub>3</sub>) [14].

### **II.3.9 LaVO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>:**

La préparation de LaVO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> s'est faite par un mélange de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,0815g, 0,25mmol), de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,1354g, 0,75mmol) et de I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,335g, 4,0mmol) et de H<sub>2</sub>O (2ml) a été placée dans un autoclave (23ml) et chauffé à 250 °C pendant 10 jours, puis à un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 6°C/h. La valeur initiale du pH est de 0,3. Le produit a été lavé à l'eau et l'éthanol, puis séché à l'air. Le produit final est principalement constitué de

cristaux de  $\text{LaVO}(\text{IO}_3)_5$  verts en forme d'aiguille en phase majoritaire et des impuretés de  $\text{VO}_2(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en forme de plaque rouge ( $< 5\%$ ) [14].

### **II.3.10 $\text{LaVO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :**

La préparation de  $\text{LaVO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  s'est faite par un mélange de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1515g, 0,35mmol), de  $\text{VO}_2$  (0,0415g, 0,5mmol), de  $\text{I}_2\text{O}_5$  (0,6676g, 2,0mmol) et de  $\text{H}_2\text{O}$  (2ml) a été placée dans un autoclave (23ml) et chauffé à  $180^\circ\text{C}$  pendant 4 jours, suivi d'un refroidissement lent à la température ambiante à une vitesse de  $6^\circ\text{C}/\text{h}$ . Les valeurs de pH initiale et finale sont respectivement de 0,4 et 0,6. Le produit a été lavé avec de l'eau chaude et de l'éthanol, puis séché à l'air. Des cristaux de  $\text{LaVO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en forme de brique orange ont été obtenus avec une très petite quantité de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  [14].

### **II.3.11 Les solutions solides $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Er}_x(\text{IO}_3)_3$ (avec $x = 0,05, 0,10$ et $0,15$ ) nanocristaux:**

La méthode de synthèse des nanocristaux de  $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  contenant  $\text{Er}^{3+}$  était la même que celle de  $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  nanocristaux en utilisant des quantités stœchiométriques de précurseurs et de chlorure de Erbium (III) hexahydraté  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme source des cations de  $\text{Er}^{3+}$  [5].

### **II.3.12 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ :**

La synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  ( $x = 0,05, 0,09$  et  $0,17$ ) à partir de 0,25mmol de  $(\text{LaCl}_3 + \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  et 2,5mmol de  $\text{LiIO}_3$  (avec un rapport molaire  $[\text{IO}_3^-] / ([\text{La}^{3+}] + [\text{Nd}^{3+}]) = 10$ ) sont dissous dans 40ml de solution d'acide nitrique (7M) à  $50^\circ\text{C}$ . Ces composés ont été obtenus avec le même procédé que pour la phase  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  [8].

### **II.3.13 $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{IO}_3)_3$ et $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{IO}_3)_3$ :**

Les solutions solides  $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{IO}_3)_3$  ( $x = 0,02, 0,05, 0,09$  et  $0,17$ ) et  $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{IO}_3)_3$  ( $x = 0,02, 0,05, 0,09$ , et  $0,017$ ) ont été synthétisées avec la même procédure que pour la phase  $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ . Un mmol  $(\text{LaCl}_3 + \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3)$  et 4mmol de  $\text{HIO}_3$  (avec un rapport molaire  $[\text{IO}_3^-] / ([\text{La}^{3+}] + [\text{Ln}^{3+}]) = 4$ ) sont dissous dans 10 ml [8].

### **II.3.14 $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3$ avec $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ et $\text{Yb}$ (avec $0,01 \leq x \leq 0,85$ ):**

Les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3$  ont été obtenues par décomposition thermique de composés  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_y$  (avec  $y = 1$  ou  $1,33$ ), dans un four à  $480^\circ\text{C}$ , avec élimination des molécules  $\text{HIO}_3$ . Pour les synthèses de  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_y$  avec  $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$  et  $\text{Yb}$  (avec  $0,01 \leq x \leq 0,85$ ), 0,5mmol de  $(\text{LaCl}_3 + \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  et 5mmol de  $\text{KIO}_3$

(avec un  $[\text{IO}_3^-]/([\text{La}^{3+}] + [\text{Ln}^{3+}]) = 10$ ) ont été dissous dans 40ml d'une solution d'acide nitrique (7M) à 50°C. L'évaporation de la solution a conduit soit à la cristallisation de joncs  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  à section transversale hexagonale, soit à un mélange avec des prismes  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ . Les cristaux ont été filtrés, lavés à l'eau et séchés à la température ambiante [15].

### III. PARTIE EXPÉRIMENTALE :

#### III.1 Les Techniques utilisés :

Dans cette partie nous présentons les méthodes de caractérisation utilisées pour l'identification des différents composés synthétisés pendant ce travail ainsi que les différents produits chimiques utilisés.



**Figure III- 1:** Spectrophotomètre JascoFT/IR-4200.

#### III.1.1 Étude par infrarouge IR:

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre **Jasco FT/IR-4200** dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  cet appareil est disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) à l'université de Laghouat Amar Telidji (Figure III-1).

Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain). Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après  $650\text{ cm}^{-1}$  (14,4 mm) du fait de la technique utilisée (ATR). Les bandes d'absorption présentes autour de  $750\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement  $\text{IO}_3^-$ . Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

(a)  $\nu_1$  : élongation symétrique O-IO<sub>2</sub> à  $630-780\text{ cm}^{-1}$  (12,8-15,9 mm)

(b)  $\nu_2$  : déformation symétrique -O.IO<sub>2</sub> à  $350-400\text{ cm}^{-1}$  (25-28,6 mm)

(c)  $\nu_3$  : élongation antisymétrique à  $730-820\text{ cm}^{-1}$  (12,2-13,7 mm)

(d)  $\nu_4$  : déformation asymétrique à  $330\text{ cm}^{-1}$  (30.3 mm)

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , les modes de vibration correspondants sont :  $\nu_1$ ,  $2\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4$ . Des travaux ont montré que le mode  $\nu_3$  pouvait se fragmenter en deux sous modes  $\nu_{3a}$  et  $\nu_{3b}$ .

Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures iodates se situent généralement entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ . Les absorptions IR les plus fortes sont souvent dues à des groupes très polaires tels que C=O, N-O, O-H. Un composé est considéré comme transparent [7].

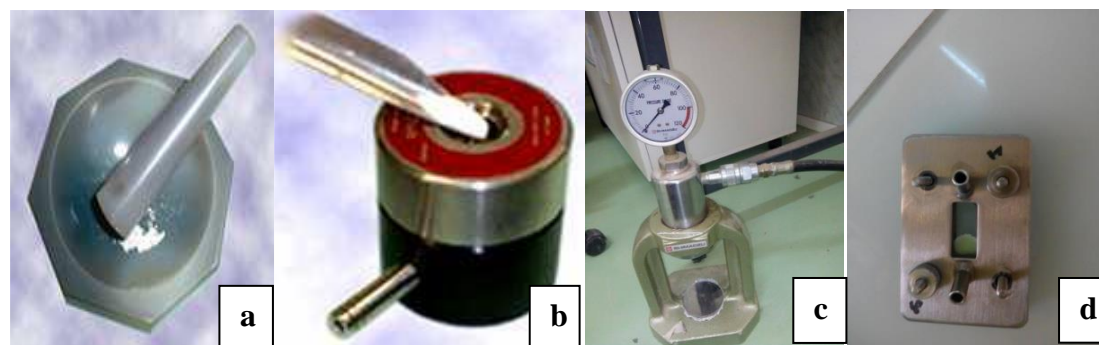
Lorsque la transmittance est supérieure à 50%. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de F.T.I.R (Infrarouge à transformé Fourier). Le

principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact avec un cristal de diamant. Il est donc directement placé à la surface du cristal, aucun additif n'est nécessaire, c'est une méthode directe. Cette technique permet donc d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés, il n'y a pas d'ambiguïté possible. Il n'est donc plus nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à l'hygroscopicité du KBr. Avant d'enregistrer le spectre infrarouge de l'échantillon, il faut purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote de manière à éliminer les gaz atmosphériques. Ensuite, il convient de faire un enregistrement à blanc (détection d'eau et autres gaz résiduels comme CO<sub>2</sub>) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon. Dans nos analyses nous n'avons pas purgé l'appareil [7].

#### a) Préparation des échantillons pour analyse :

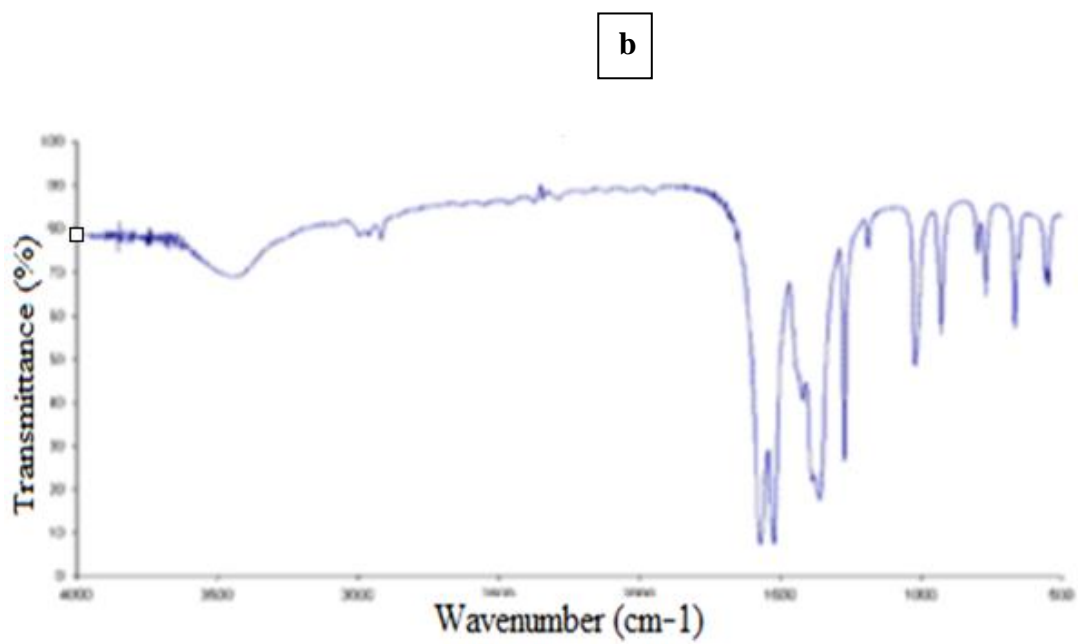
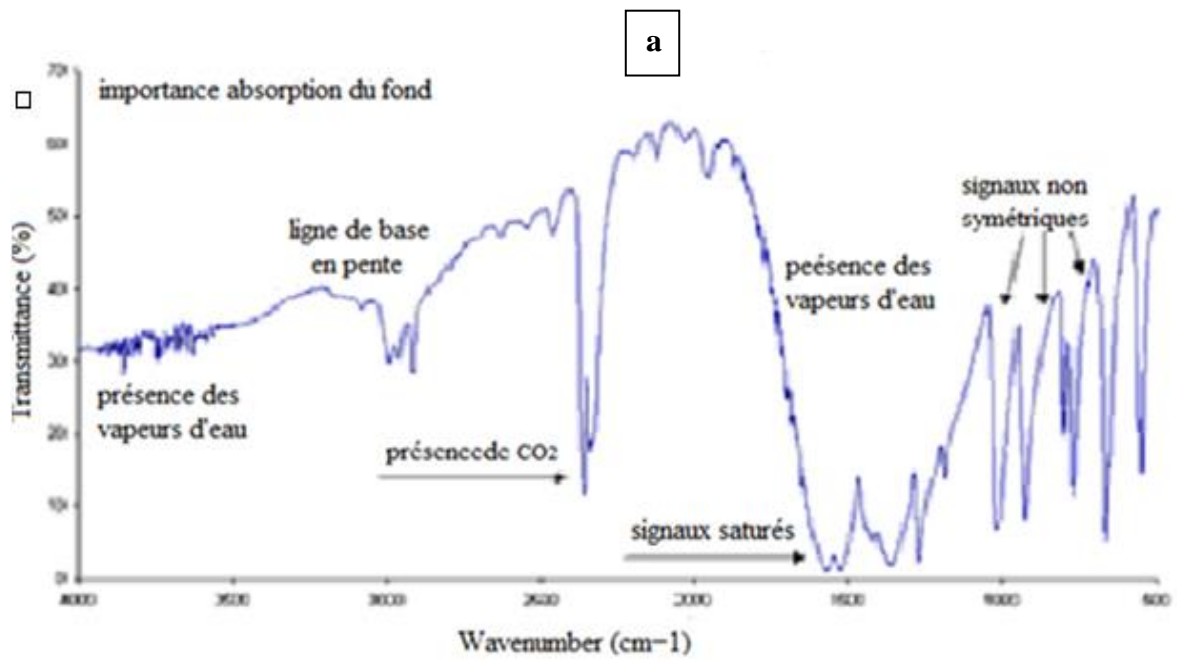
Un mélange de poudre bien broyé (Echantillon – KBr) (m/m) (1/3) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe (Figure III-2-a), puis placé dans une pastilleuse (Figure III-2-b) et mené à une pression 60 bars pendant 2 min (Figure III-2-c).

La pastille en suite placée dans un porte échantillon (Figure III-2-d) adapté au spectromètre et le spectre est enregistrée en suivant les instructions sur l'appareil.



**Figure III- 2 :** Préparation des échantillons. **a-** Mortier. **b-** Pastilleuse. **c-** Control de pression. **d-** Porte échantillon.

La qualité de la pastille détermine la qualité du spectre. Voici un exemple d'un spectre IR d'un composé solide en pastille de KBr de mauvaise et de bonne qualité (Figure III-3-a et III-3-b) successivement.



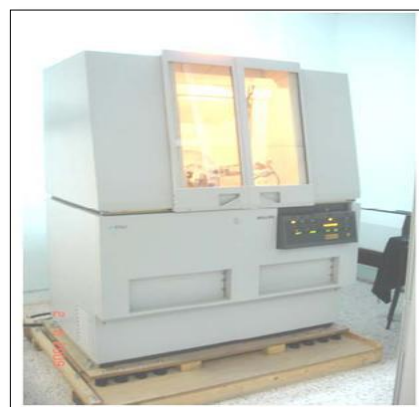
**Figure III- 3:** Spectre infrarouge.  
**a-** Mauvaise qualité. **b-** Bonne qualité.

### III.1.2 Etude par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. Cette technique a été largement utilisée pour l'identification des produits.

#### a) Description de L'appareil :

Diffractomètre Philips –Xpert pro ; Base de données 1999 avec une base de données pdf-2 2014 ; Mode :  $\theta/2\theta$  longueurs d'onde de Cuivre  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ; Ordinateur installé Windows 98. Cet appareil est disponible à laboratoire d'analyse par diffraction des RX de l'université de Laghouat.



**Figure III- 4 :** Appareil de diffraction des rayons X Philips.

#### b) Préparation de l'échantillon :

La poudre a été bien broyée afin (Figure III- 5) de la mettre dans le porte échantillon et la surface est corrigée à l'aide d'une lame pour favoriser la statistique de répartition.



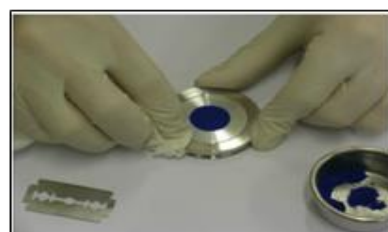
**Figure III- 5 :** Mortier.

#### c) Le porte-échantillon:

Le porte-échantillon peut être circulaire (Figure III- 6). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm. La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface. La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale aussi :

- Assurer le niveau "0" du goniomètre.
- Eviter de créer une "rugosité de surface".

Et des "orientations préférentielles" qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées.



**Figure III- 6 :** Porte-échantillon.

### III.1.3 Traitement thermique :

#### a) Le Four tubulaire :

Un four tubulaire de type Nabertherm, qui monte à 1300°C (Figure III-7) a été utilisé pour le traitement thermique des produits obtenus, disponible au laboratoire pédagogique département sciences de la matière université de Laghouat. Les mesures ont été effectuées à une température 400°C sous air.



**Figure III- 7** : Le four tubulaire.

### III.2 Les produits utilisés :

Les différents produits synthétisés sont obtenus à partir de nitrate de Lanthane hexa hydraté  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich 99%), le chlorure de Lanthane hepta hydraté  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , iodate de Lithium  $\text{LiIO}_3$ , et l'acide iodique  $\text{HIO}_3$  (Aldrich 99,5%), et iodate de Sodium  $\text{NaIO}_3$  (Fluka 98,0%).

## IV. Résultats et discussion:

### IV.1 Introduction:

Nous avons essayé d'éviter de répéter les mêmes conditions opératoires présentée dans la partie théorique afin d'avoir la possibilité de faire minimiser la taille des cristallites en changeant sur :  
1) La méthode. 2) Solvant. 3) Réactif. Pour cela nous avons suivie l'organigramme suivant pour les différentes manipulations réalisées (Figure IV-1).

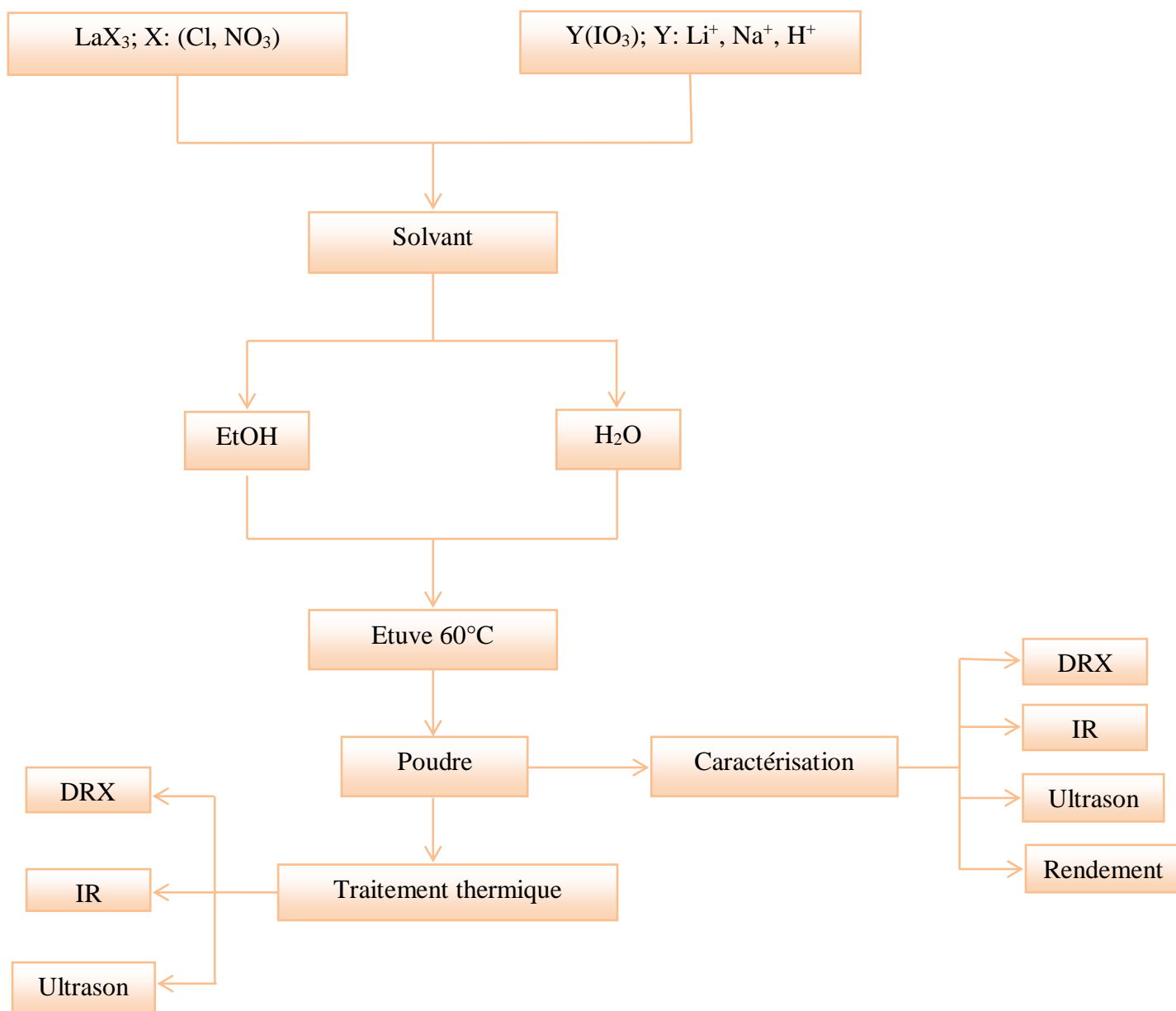


Figure IV-1: Protocol expérimental.

## IV.2 Etude du système $\text{LiIO}_3$ :

### IV.2.1 Mode opératoire:

On mélange une source de Lanthane  $\text{LaX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3$ ) avec l'iodate de Lithium  $\text{LiIO}_3$ , dont la fraction molaire (1;3) dans deux différents milieux une fois dans l'eau distillée, et une deuxième fois dans l'éthanol, à température  $60^\circ\text{C}$ .

Selon les tableaux de solubilité, le  $\text{LiIO}_3$  est très peu soluble dans l'éthanol et très soluble dans l'eau le test que nous avons essayé pour avoir une idée sur la solubilité du composé nous a permis de choisir les volumes mentionnées dans le tableau **IV-1**. Dans le cas de l'éthanol nous avons utilisé 150ml d'éthanol pour essayer de solubiliser  $\text{LiIO}_3$  mais sans succès, par contre le  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  sont très solubles dans les deux milieux, résultats confirmés par le nouveau traité de chimie minéral de Paul Pascal [Tome **VII**].

Les rendements obtenus sont supérieurs à 100% ces valeurs sont due à la non solubilité de  $\text{LiIO}_3$  dans l'éthanol d'une part et l'excès de  $\text{LiIO}_3$  utilisé dans l'eau afin d'avoir la solution saturé pour éviter plus tard la croissance des cristallites et favoriser la formation peut être des nanoparticules. Le tableau **IV-1** résume les différentes conditions opératoires et les résultats.

**Tableau IV-1:** Les conditions opératoires et les observations pour le système  $\text{LiIO}_3$

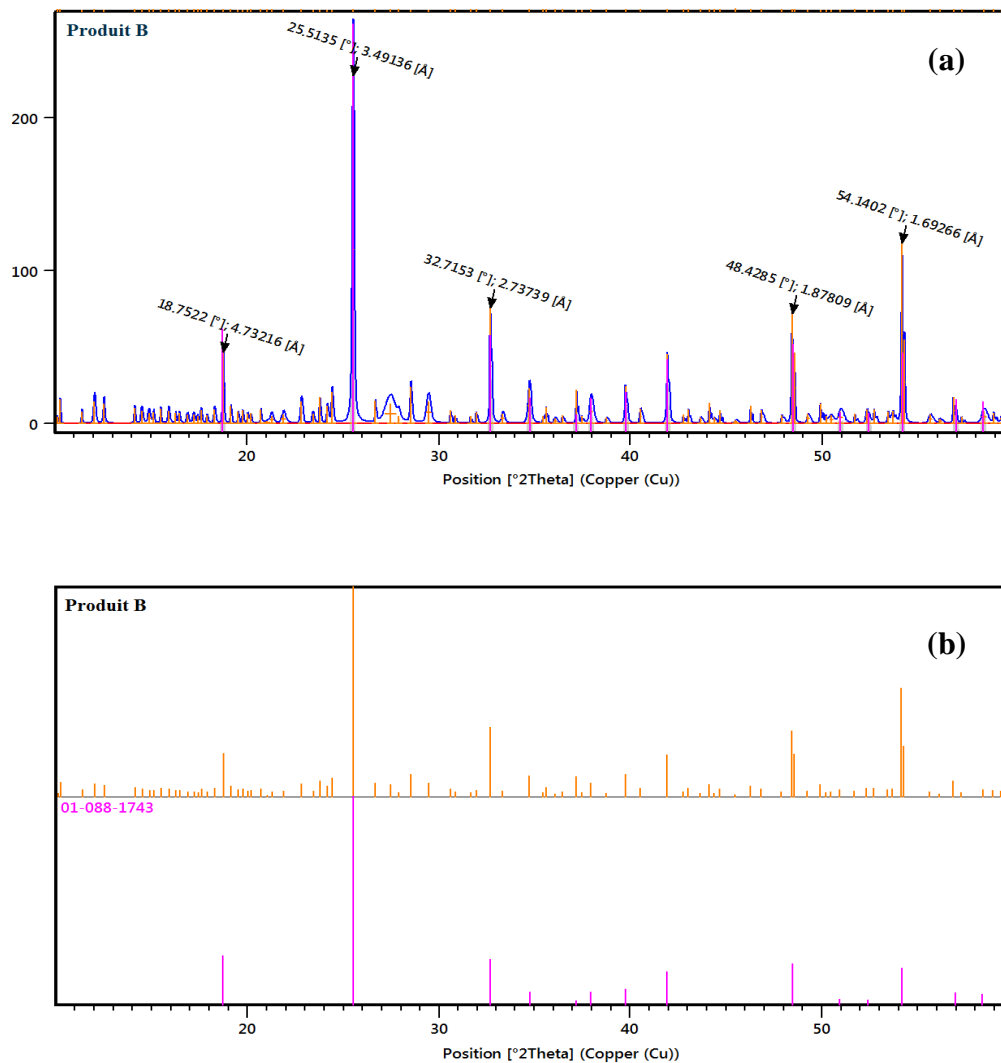
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>EtOH</b>
	T= 60°C	
<b>Réaction</b>	<b>A-</b> $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{LiIO}_3$ (m=0,3712g), (1,3069g) (V=2 ml), (V=6 ml)	<b>B-</b> $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{LiIO}_3$ (0,3712g), (1,3069g) Excès (V=8 ml), (V=150 ml)
<b>Observation</b>	Formation d'un gel de couleur blanche immédiatement avant le faire passer dans l'étuve. À sec: formation d'une poudre blanche fine.	Pas de réaction, la recristallisation à 60° du $\text{LiIO}_3$ , résultat confirmée par DRX.
<b>Rendement</b>	<b>104,38%</b>	<b>131,13%</b>
<b>Réaction</b>	<b>C-</b> $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiIO}_3$ (0,4330g), (1,3069g) (V=2 ml), (V=6 ml)	<b>D-</b> $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiIO}_3$ (0,4330g), (1,3069g) (V=3 ml), (V=150 ml)
<b>Observation</b>	Même observation de "A"	Même observation de "B" mais sans confirmation par DRX
<b>Rendement</b>	<b>105,71%</b>	98,74%

#### IV.2.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre :

Pour identifier les différentes phases nous avons réalisé des spectres de diffraction de RX sur poudre, la gamme choisie est de ( $2\theta=10^\circ - 60^\circ$ ) pendant 16min. Pour les produits des réactions **A**, **C** et **D** et vue la non disponibilité du diffractomètre nous n'avons pas pu faire DRX mais seulement pour le produit **B**.

### a) Produit de la réaction B:

L'observation du diffractogramme montre qu'il s'agit d'un mélange de phase ( $\text{LaCl}_3$  non réagit,  $\text{LiIO}_3$  non réagit et peut être une trace de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ ) mais la phase majoritaire est  $\text{LiIO}_3$  (ICDD : 01-088-1743) Figure IV-2.

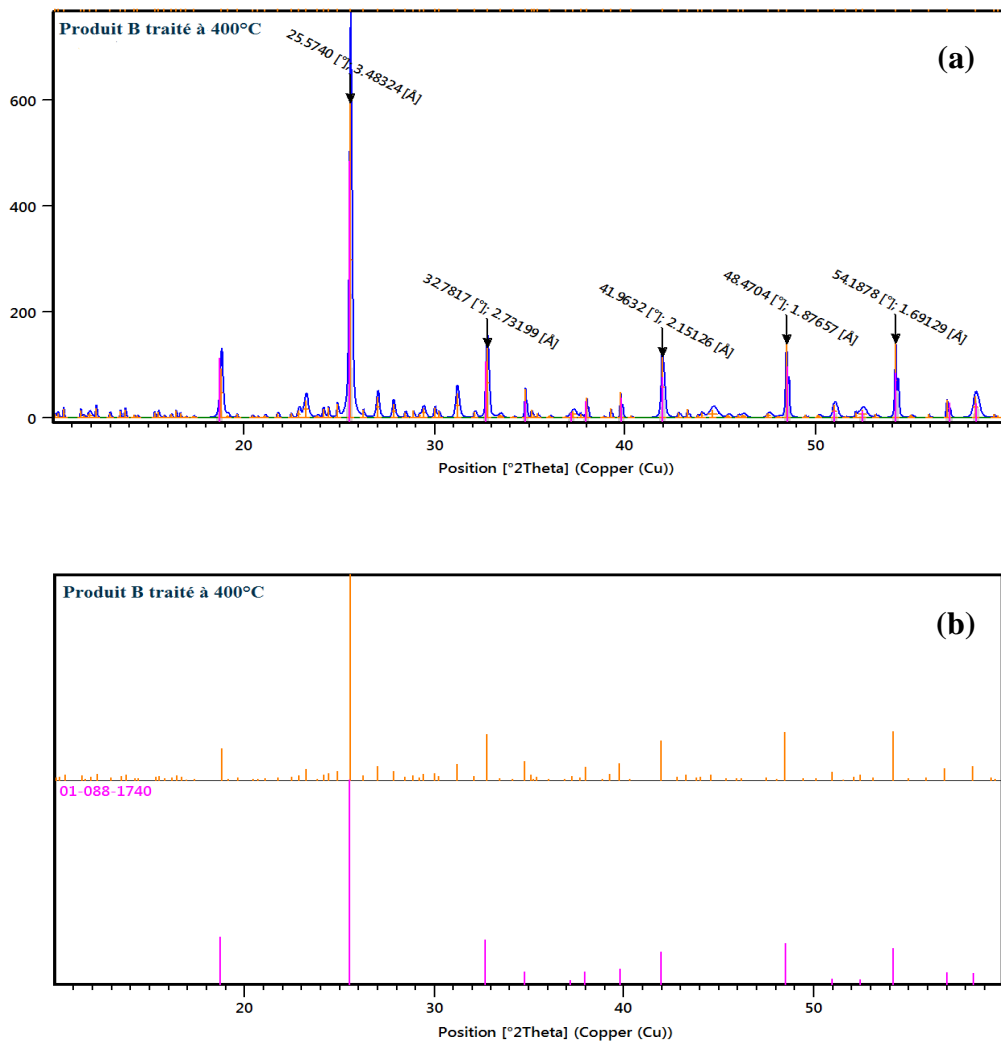


**Figure IV-2 :** a- Diffractogramme de poudre pour le produit B.  
b- Comparaison entre les pics du spectre de produit B et les pics de la référence.

### b) Produit de la réaction B (traité à 400°C pendant 2h):

La Figure IV-3 montre le diffractogramme obtenu après le traitement à 400°C pendant 2h. L'idée de cette manipulation en solide de faire peut-être l'insertion du cation Lithium dans la structure de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  [16], ou l'insertion du chlorure dans la structure de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  [17] mais l'observation

montre l'amélioration du qualité du diffractogramme avec toujours la présence de  $\text{LiIO}_3$  en phase majoritaire (ICDD : 01-088-1740) , ce résultat peut être dû à l'insuffisance de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  formé.



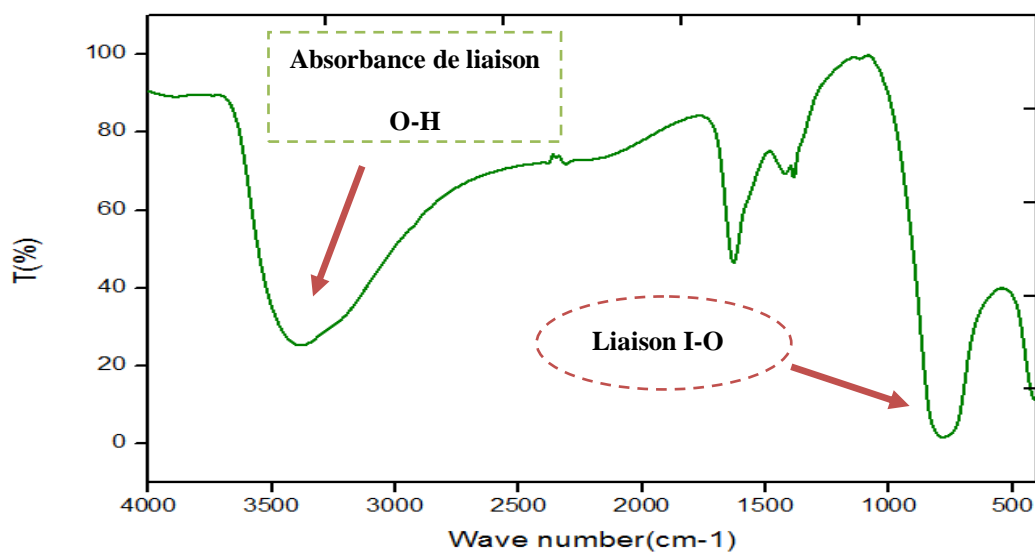
**Figure IV-3: a-** Diffractogramme de poudre pour le produit B traité thermiquement.  
**b-** Comparaison entre les pics du spectre de produit B traité thermiquement et les pics de la référence.

### IV.2.3 Caractérisation par infrarouge IR :

Dans le but de vérifier le domaine de transparence ainsi que vérifier l'existence du groupement iodate nous avons réalisé une analyse par infrarouge pour les différents composés synthétisés.

### a) Analyse du Produit de la manipulation B (avant le traitement thermique):

La Figure IV-4 montre l'existence des bandes d'absorption de la liaison I-O ainsi que O-H, la comparaison avec le spectre publie de  $\text{LiIO}_3$  montre qu'ils sont typiques [7].



**Figure IV-4 :** Spectre IR pour le produit B (avant le traitement thermique).

## IV.3 Etude du système $\text{NaIO}_3$ :

### IV.3.1 Mode opératoire:

Nous avons suivis le même mode opératoire précédant mais nous avons utilisé seulement la source de nitrate de Lanthane. Il faut signaler que le  $\text{NaIO}_3$  est peu soluble dans l'éthanol comme  $\text{LiIO}_3$ .

**Tableau IV-2 :** Les conditions opératoires et les observations pour le système  $\text{NaIO}_3$ .

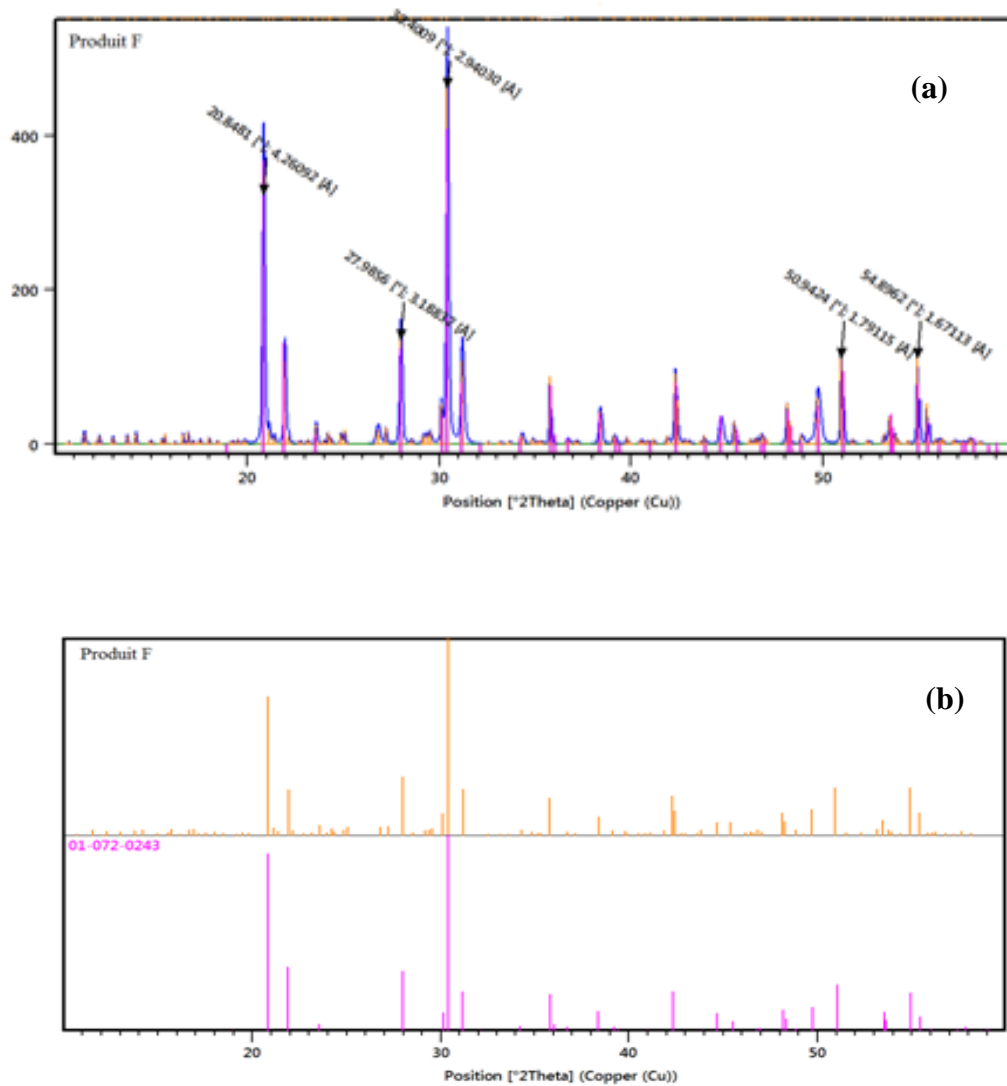
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>EtOH</b>
T= 60°C		
<b>Réaction</b>	<b>E</b> - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaIO}_3$ (0,4330g), (0,5937g) (V=2 ml), (V=8 ml)	<b>F</b> - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaIO}_3$ (0,4330g), (0,5937g) (V=3 ml), (V=80 ml)
<b>Observation</b>	Formation d'une poudre blanche immédiatement.	Poudre blanche de $\text{NaIO}_3$ résultat confirmé par DRX
<b>Rendement</b>	84,45%	51,66%

#### IV.3.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre :

Pour identifier les différents phases pour cette nouvelle série de manipulations nous avons réalisé des spectres de diffraction de RX sur poudre toujours la gamme choisie est ( $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ ) pendant 16 min.

##### a) Produit de la réaction F:

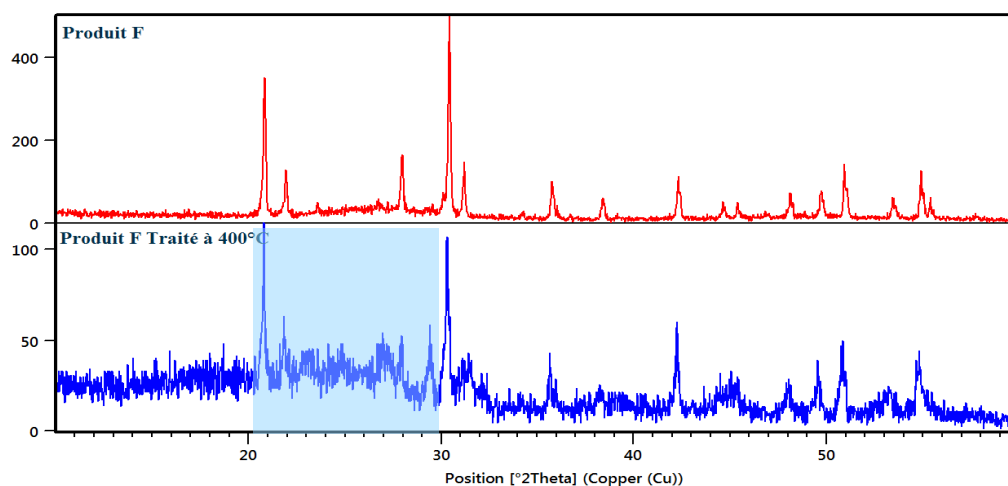
L'observation montre un mélange des phases où le  $\text{NaIO}_3$  non réagi est majoritaire (**ICDD : 01-072-0243**) Figure IV-5.



**Figure IV-5: a-** Diffractogramme de poudre pour le produit F.  
**b-** Comparaison entre les pics du spectre de produit F et les pics de la référence.

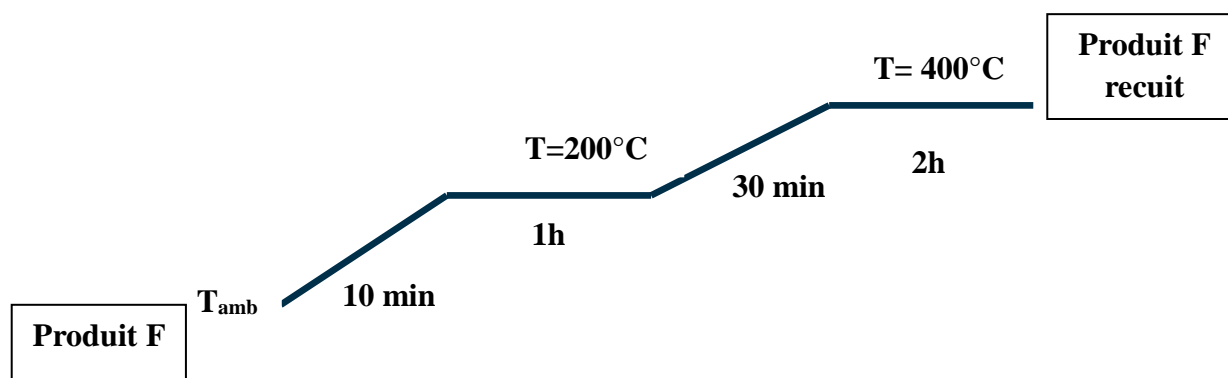
**b) Produit de la réaction F (traité à 400°C pendant 2h):**

La comparaison entre les deux spectres de DRX avant et après le traitement thermique montre qu'il y'a une réaction solide qui a déclenché à 400°C, la preuve c'est la présence des pics larges entre (20°-30°) ces pics sont caractéristique de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Figure IV-6.



**Figure IV-6:** Diffractogramme de poudre pour le produit F (avant et après le traitement thermique).

Afin d'identifier le produit F traité nous avons le faire passer à la centrifugeuse pendant 15 min, où nous avons utilisé l'eau comme solvant pour débarrasser de l'excès de  $\text{NaIO}_3$ . En suite la poudre a été traitée thermiquement selon le schéma suivant:



**Figure IV-7:** Schéma suivie pour le traitement thermique de produit F recuit.

La caractérisation par DRX Figure IV- 8 montre l'absence de  $\text{NaIO}_3$  et la formation de  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  [8]. La taille des particules mesurées à l'aide de la formule de Scherrer, montre une taille moyenne de 65nm (Voir Annexe A).

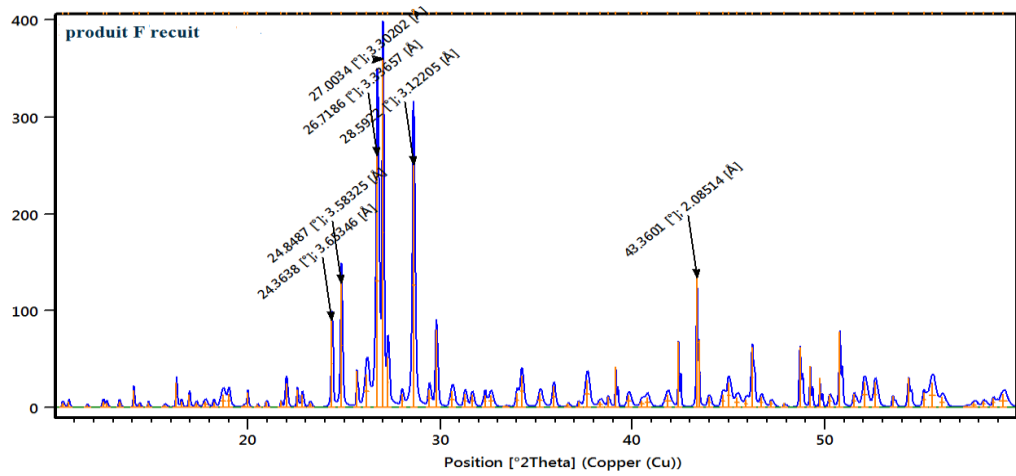


Figure IV-8 : Diffractogramme de poudre pour le produit F recuit.

### IV.3.3 Caractérisation par infrarouge IR :

#### a) Analyse du produit de la manipulation F (avant le traitement thermique):

L'existence des bandes entre  $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  Figure IV-9 caractérise la présence du groupement I-O, ainsi que la présence des bandes caractéristiques de la liaison O-H peut être due à l'absorbance de KBr non séché.

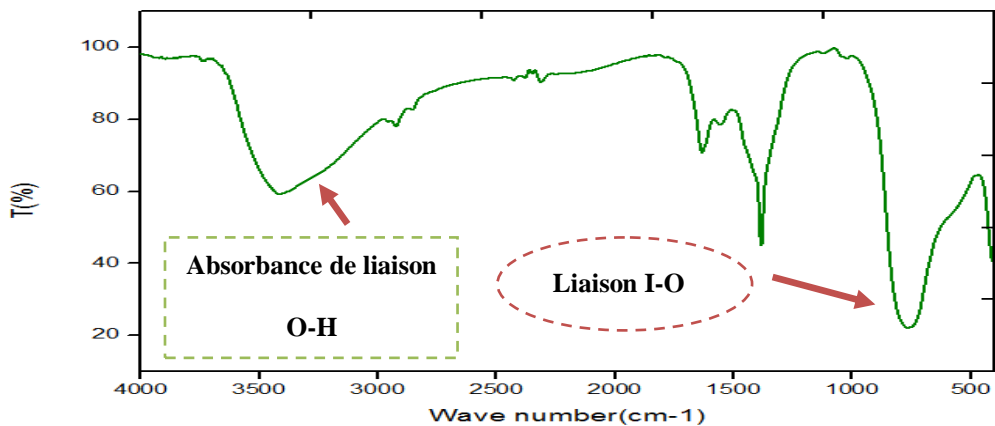
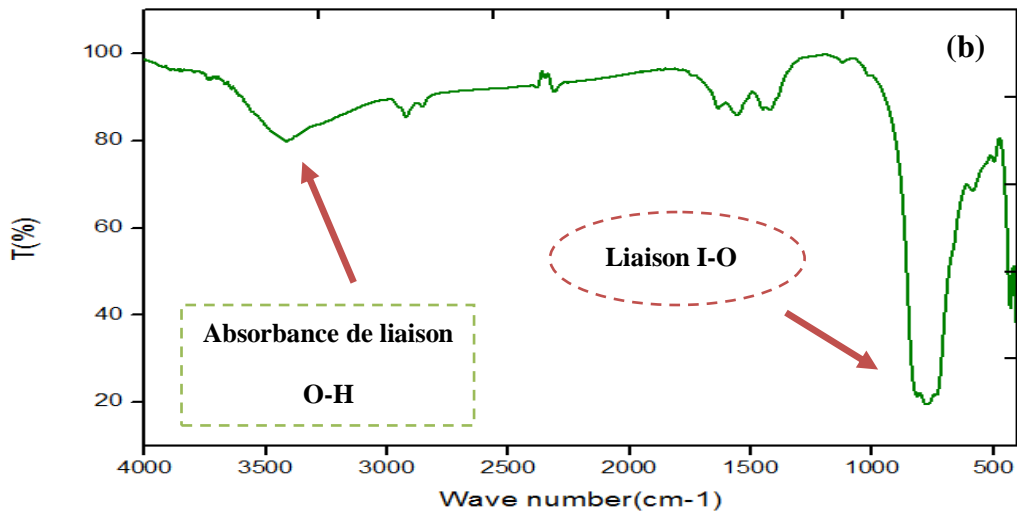
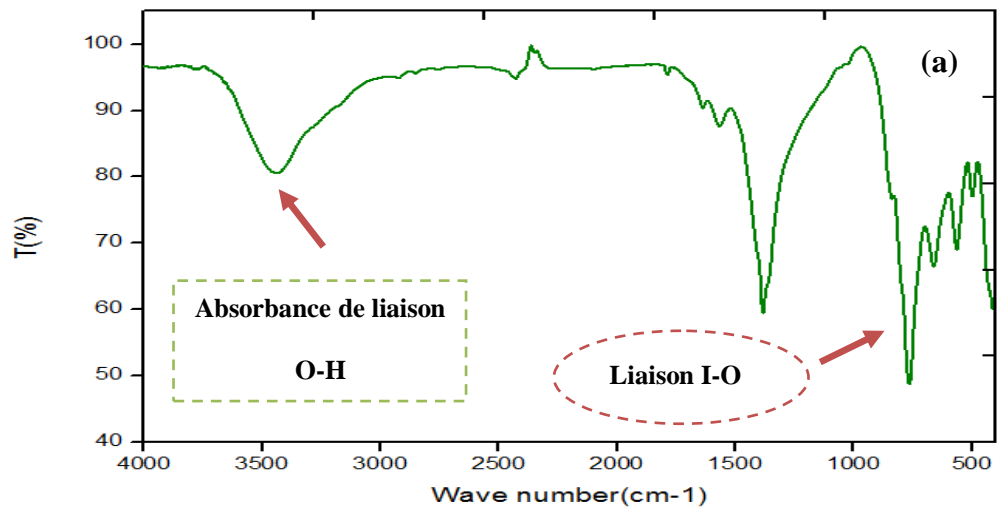


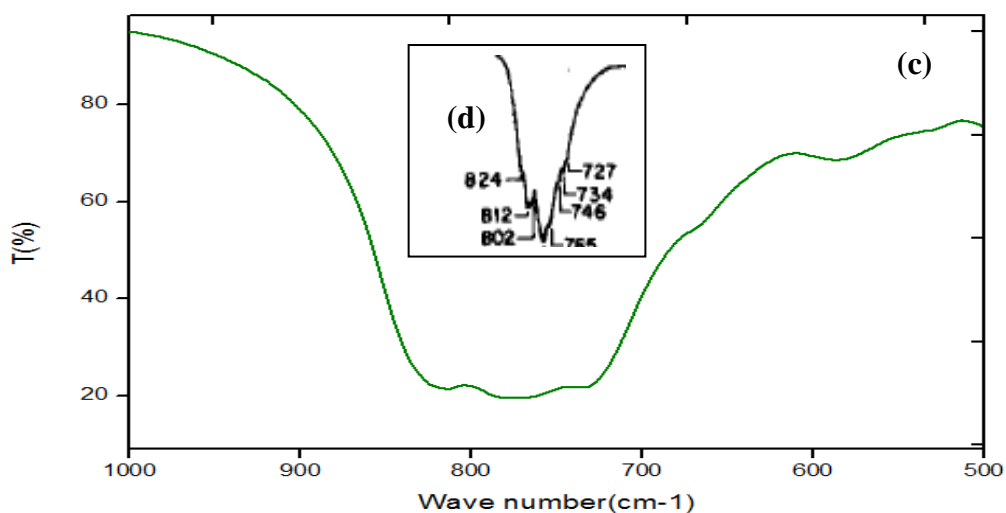
Figure IV-9: Spectre IR pour le produit F (avant le traitement thermique).

**b) Analyse du produit de la manipulation F (après le traitement thermique):**

La Figure IV-10 (a) montre la présence des bandes caractéristiques de la liaison O-H entre  $3000-3500\text{cm}^{-1}$  ce qui nous laisse proposer qu'il y'a un mélange de deux phases l'une majoritaire  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  et une autre minoritaire peut être  $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  ou  $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot (\text{HIO}_3)_{1.33}$ .

Les bandes caractéristiques de la liaison I-O toujours présente dans le spectre de la figure IV-10 (b). Une vue de zoom entre  $500$  et  $1000\text{cm}^{-1}$  Figure IV-10 (c) montre les différents pics caractéristiques:  $728, 736, 746, 765, 776, 796, 806, 817, 828\text{cm}^{-1}$  due à la déformation symétrique et asymétrique du groupement iodate qui correspond bien avec la référence d [18].





**Figure IV-10 :** a- Spectre IR pour le produit F (après le traitement thermique).  
 b- Spectre IR pour le produit F recuit.  
 c- Une vue de zoom du figure choisie entre 500 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .  
 d- Le composé  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  [18].

#### IV.4 Etude du système $\text{HIO}_3$ :

##### IV.4.1 Mode opératoire:

Le tableau IV-3 résume les conditions opératoires et les observations dans le cas où nous avons utilisé l'acide iodique  $\text{HIO}_3$  comme source d'iodate.

Comme dans le cas de  $\text{LiIO}_3$  et  $\text{NaIO}_3$  l'acide iodique est peu soluble dans l'éthanol, la preuve nous avons utilisé 200 ml pour faire solubilisé partiellement (0,53g) de  $\text{HIO}_3$ .

Après le mélange des deux réactifs nous avons obtenu immédiatement un précipité blanc d'une poudre très fine. Après le séchage dans l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 3 jours, nous avons récupéré la poudre qui a changé de couleur vers la couleur crevette, le rendement pour la manipulation est 92,34%, 56,6% pour H et G respectivement.

**Tableau IV-3:** Les conditions opératoires et les observations pour le système HIO<sub>3</sub>.

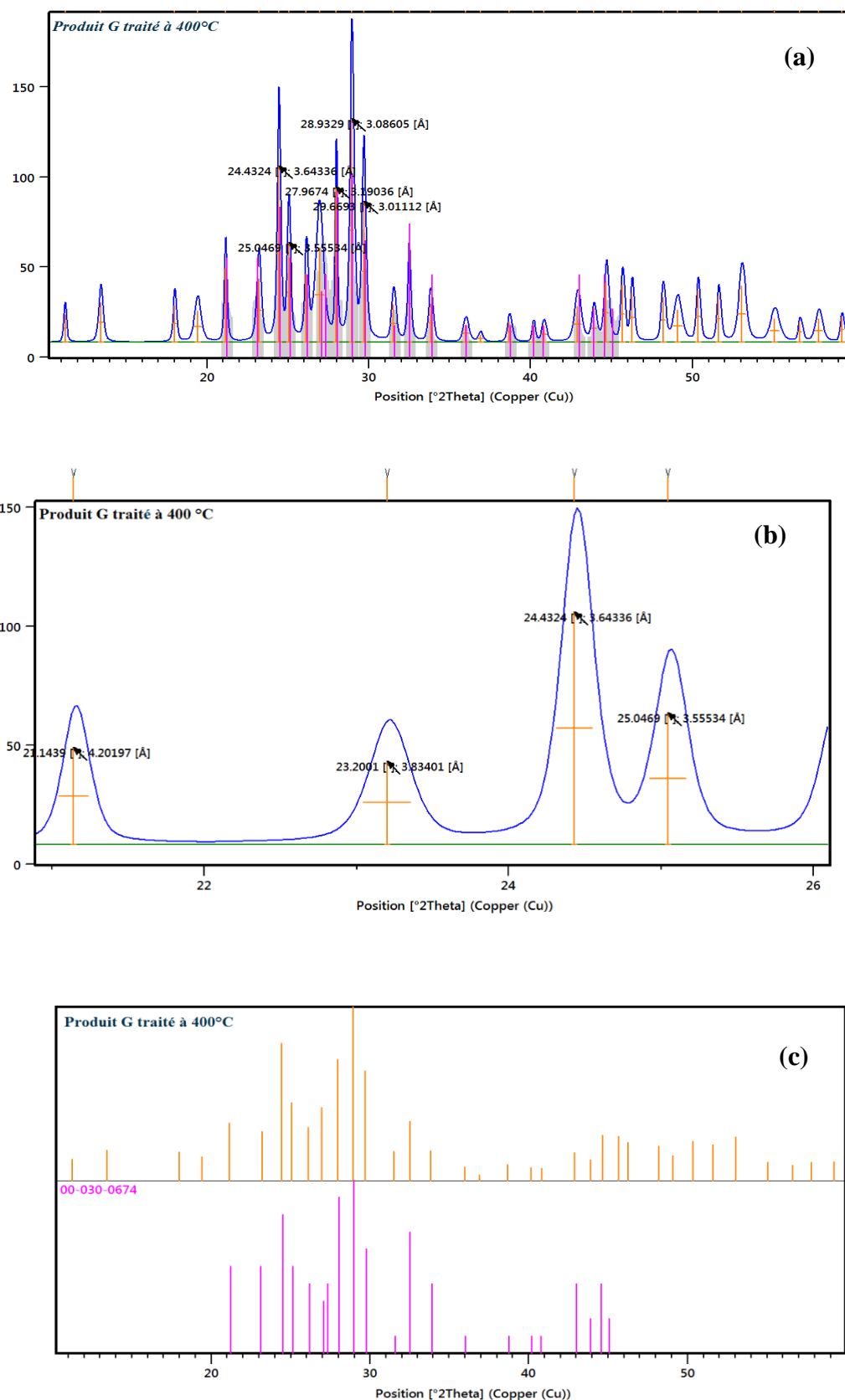
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>EtOH</b>
T= 60°C		
<b>Réaction</b>	<b>G-La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O +HIO<sub>3</sub></b> (m=0,4330g), (m=0,5397g) (V=2 ml), (V=4 ml)	<b>H- La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O +HIO<sub>3</sub></b> (m=0,4330g), (m=0,5397g) (V=3 ml), (V=200 ml)
<b>Observation</b>	Poudre très fine de couleur crevette	Poudre très fine de couleur crevette
<b>Rendement</b>	56,61%	92,34%

#### IV.4.2 Caractérisation par diffraction des RX sur poudre :

Pour identifier les différents phases pour cette nouvelle série de manipulations nous avons réalisé des spectres de diffraction de RX sur poudre toujours la gamme choisie est de ( $2\theta = 10-60^\circ$ ) pendant 16 min.

##### a) Produit de la réaction G (traité à 400°C pendant 2h):

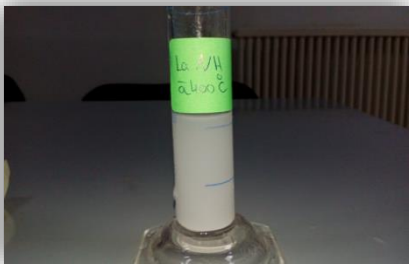

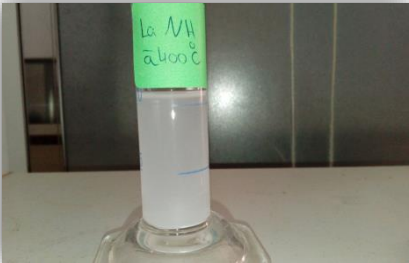
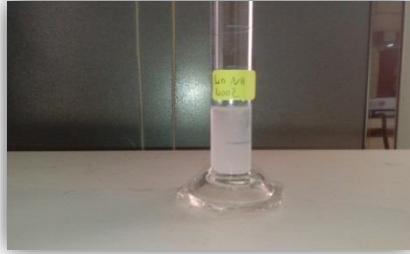

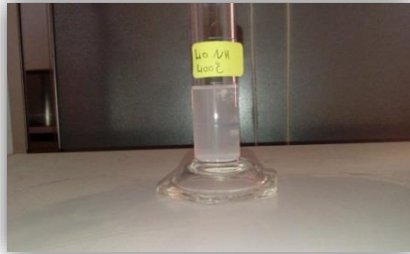
L'identification par diffraction des RX (Figure IV-11) montre la formation d'une phase moyennement cristallisée de  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, cette phase est caractérisée par trois pics larges dans l'intervalle de  $2\theta$  ( $20^\circ-25^\circ$ ) ( $23,2001^\circ$ ,  $24,4324^\circ$ ,  $25,0469^\circ$ ). En utilisant la formule de Scherrer nous avons estimé la valeur moyenne de la taille des particules est 30nm (Voir Annexe B).



**Figure IV- 11 :** **a-** Diffractogramme de poudre pour le produit G traité thermiquement. **b-** Comparaison entre les pics du spectre de produit G traité thermiquement et les pics de la référence. **c-** Une vue de zoom du figure choisie entre 20°-25°.

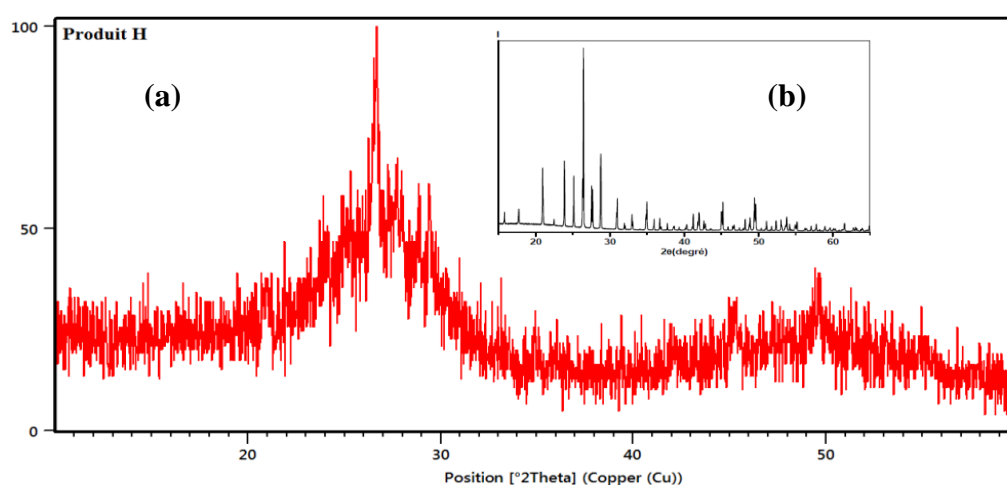
Ce produit a été dispersé à 1 mg/ml dans l'éthanol puis soumis à une sonication pendant 30 min puis à 60 min dans le bain à ultrasons. Le tableau IV-4 résume les conditions opératoires, avec les différentes observations.

**Tableau IV- 4: Les conditions opératoires et les observations pour le système HIO<sub>3</sub>.**

Conditions opératoires	Réactifs	Produit G traité thermiquement + EtOH (10 ml)	
	Durée	30 min	60 min
observations	t= 0	Solution colloïdale (SC) 	Solution colloïdale (SC) 
	t= 1 heure	SC stable 	SC stable 
	t= 2 heures	SC partiellement 	SC partiellement 

### b) Produit de la réaction H:

Après le lavage et le séchage du produit obtenu de la manipulation H nous avons réalisé un spectre de diffraction de RX dans la gamme ( $10^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ), l'analyse spectrale montre qu'il s'agit d'une phase amorphe mais cristallisée, l'allure tend vers les pics de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ . Le pic le plus lisible est à  $2\theta = 26,68^{\circ} \approx 28,932^{\circ}$  (de celui de  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ ) ainsi que la présence d'autres pics:  $2\theta = 20,89^{\circ}, 27,68^{\circ}, 28,83^{\circ}, 29,41^{\circ}, 33,17^{\circ}, 42,04^{\circ}, 45,33^{\circ}, 49,52^{\circ}$  caractéristiques de la phase  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ , donc peut être c'est la phase la plus probable Figure **IV-12(a)**, la Figure **IV-12 (b)** montre la phase pure de  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  selon la référence [7]. En utilisant la formule de Scherrer nous avons estimé la valeur moyenne de la taille des particules est 114nm (voir Annexe C).



**Figure IV- 12 : a-Diffractogramme de poudre pour le produit H.  
b-La phase  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ .**

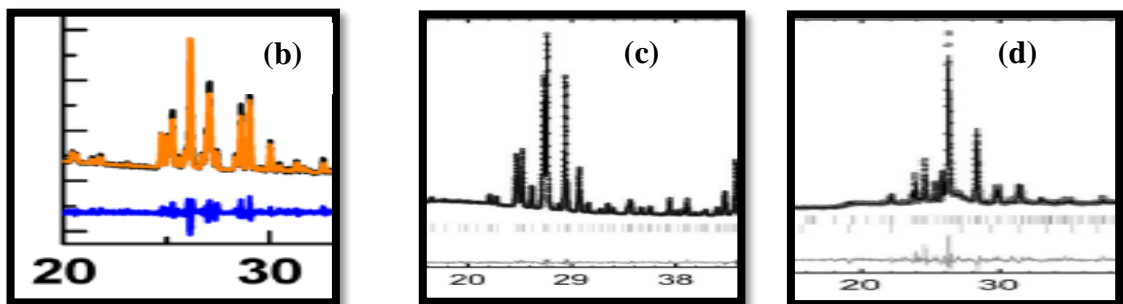
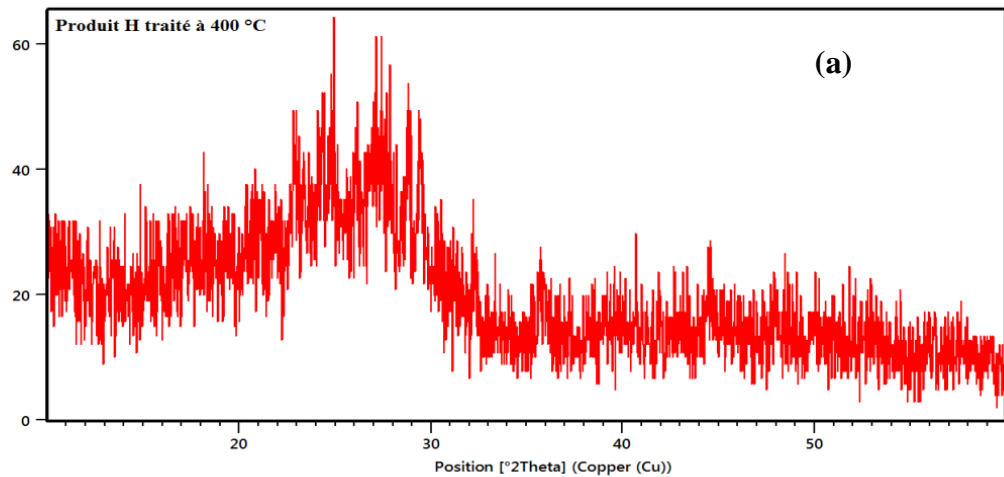
### Remarque :

Rappelons que la phase  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  est non centrosymétrique et thermiquement stable jusqu'à  $340^{\circ}\text{C}$  [8].

### c) Produit de la réaction H (traité à $400^{\circ}\text{C}$ pendant 2h):

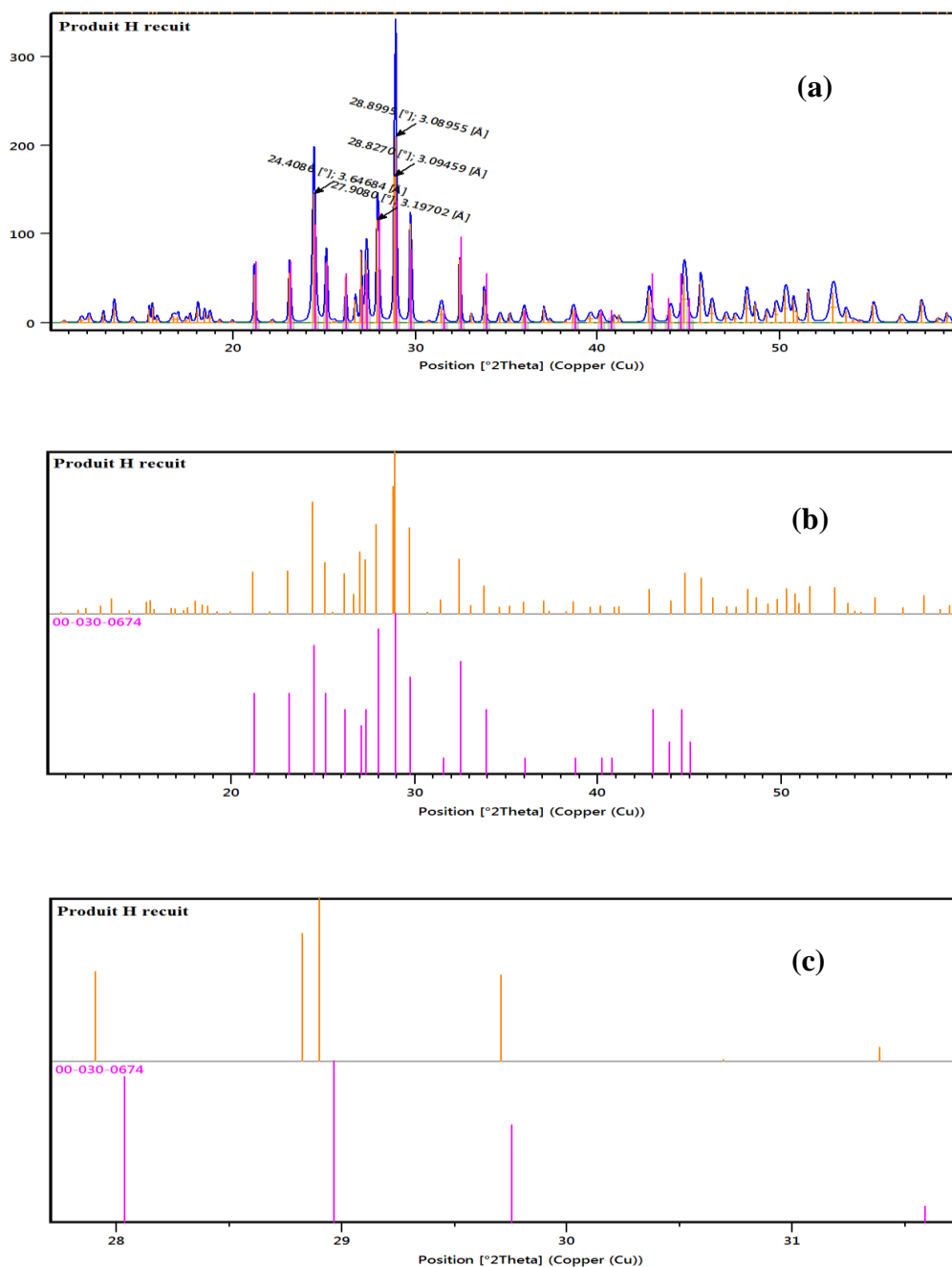
Après le traitement thermique à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 2h nous avons récupéré la poudre qui a changé de couleur vers la couleur blanche

L'analyse spectrale Figure **IV-13 (a)** montre qu'il s'agit d'une poudre amorphe mais l'allure ressemble beaucoup aux phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [5], [7] caractérisées par leurs pics dans la gamme  $2\theta$  entre ( $20^{\circ}$  et  $30^{\circ}$ ) Figure **IV-13 (b), (c), (d)** respectivement.



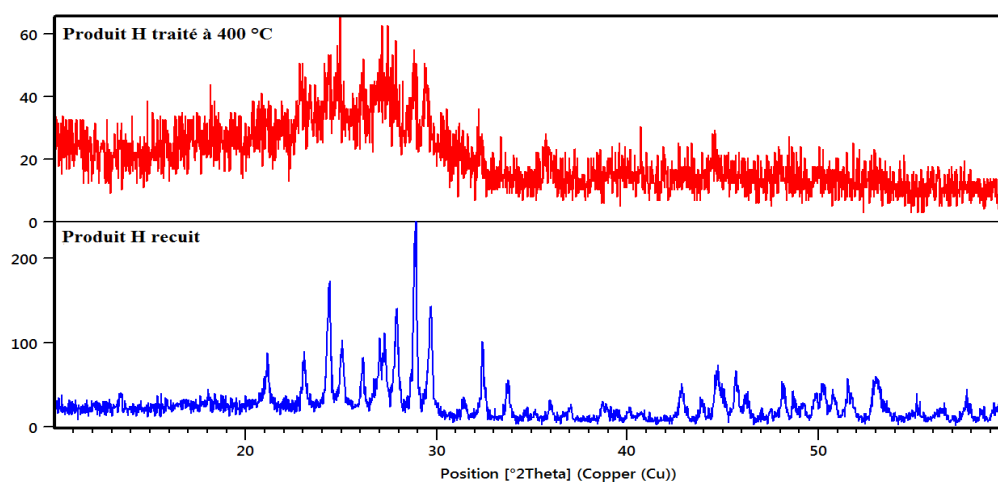
**Figure IV-13 :** a- Diffractogramme de poudre pour le produit H traité thermiquement.  
b- La phase  $\alpha$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [5].  
c- La phase  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [8].  
d- La phase  $\gamma$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [8].

L'analyse spectrale montre qu'il s'agit de la phase la plus probable  $\beta$ -La (IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Figure IV-14 (a), IV-14 (b) cette phase est caractérisée par son pic principal  $2\theta = 28,89^\circ$ . Le calcul estimé de la taille est 60nm (voir Annexe D). La comparaison avec la référence (ICDD 00-030-0674) de La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> montre une grande ressemblance mais avec un décalage en position. La Figure IV- 14 (c) montre une vue de zoom choisie entre  $28^\circ$ - $31^\circ$ . Ce décalage prouve le changement des paramètres de maille.



**Figure IV- 14:** a- Diffractogramme de poudre pour le produit H recuit.  
b- Comparaison entre les pics du spectre de produit H recuit et les pics de la référence.  
c- Une vue de zoom du figure choisie entre 28°-31°.

Pour améliorer la qualité du diffractogramme nous avons fait un recuit à 400°C pendant 2h. le spectre Figure IV-15 montre la comparaison entre la poudre H traité et recuit à 400°C. L'analyse montre une amélioration en qualité, il s'agit de la phase  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.



**Figure IV-15 :** Diffractogramme de poudre pour le produit H traité et recuit.

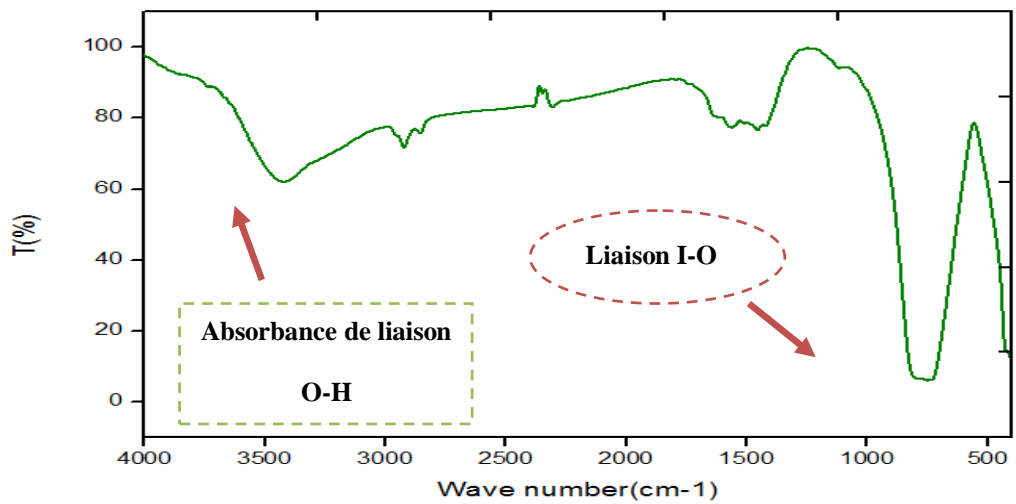
### Résultat :

Cette phase a été obtenue que par transformation allotropique selon la référence [8] et par synthèse hydrothermale [9].

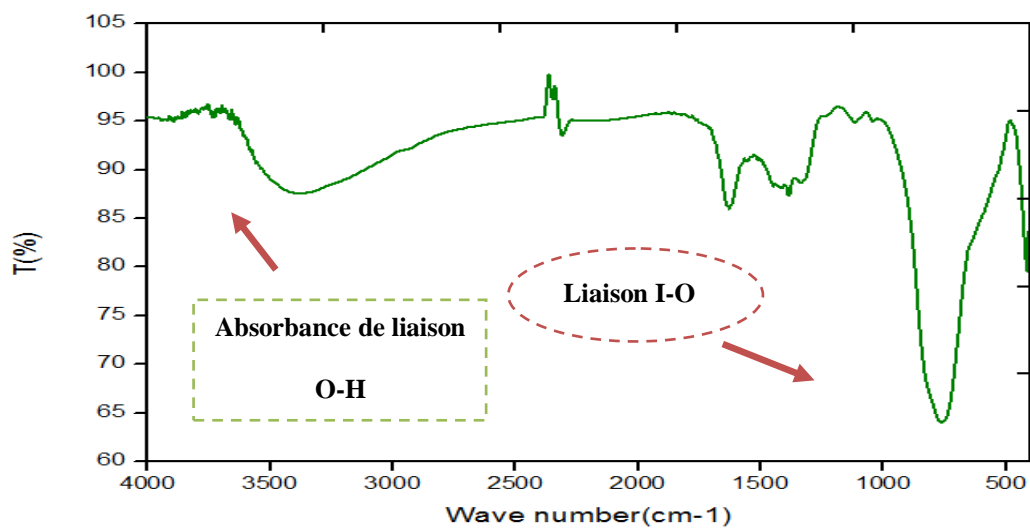
#### IV.4.3 Caractérisation par infrarouge IR :

L'analyse des produits H (avant le traitement thermique) et H et G (après le traitement thermique) montre que pour le premier échantillon l'existence le mode de vibration de la liaison I-O ( $450\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique au groupement iodate ainsi que la liaison O-H ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique de la molécule d'eau, mais on peut considère que O-H peut être le proton du groupement  $(\text{HIO}_3)_{1,33}$  de la molécule.

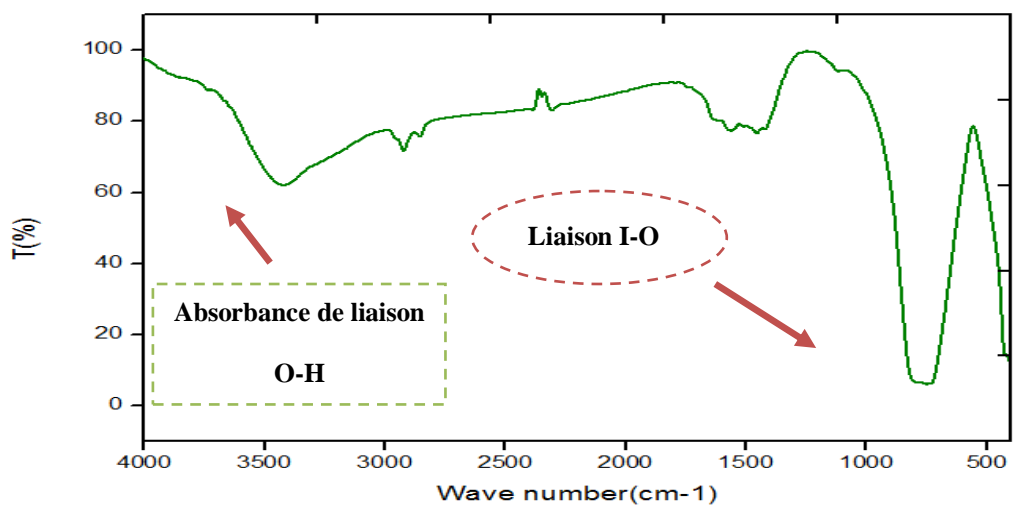
Mais après le traitement thermique le composé devient  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  donc la présence de la bonde à  $3500\text{ cm}^{-1}$  peut être due à  $\text{H}_2\text{O}$  absorbé par le sel hygroscopique KBr.



**Figure IV-16** : Spectre IR pour le produit G (après le traitement thermique).



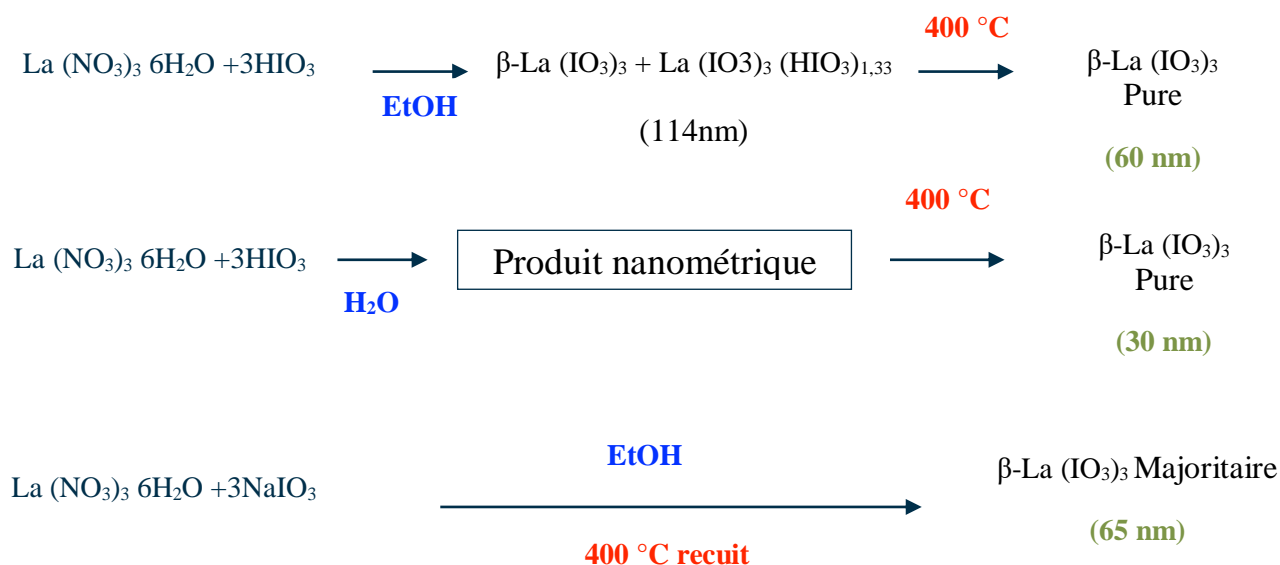
**Figure IV-17** : Spectre IR pour le produit H (avant le traitement thermique).



**Figure IV-18** : Spectre IR pour le produit H (après le traitement thermique).

#### IV.5 Conclusion :

Les mécanismes de croissance et cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de Lanthane synthétisées ont ensuite été étudiés de manière originale en combinant des techniques de caractérisations usuelles (DRX et IR). Nous avons pu synthétiser l'iodate de Lanthane  $\beta$ -La(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pure de taille nanométrique (30 nm, et 60 nm) ce polymorphe est non centrosymétrique donc il est optiquement actif, l'organigramme suivant résume les différents résultats obtenus:



## V. CONCLUSION GÉNÉRALE :

Si l'obtention de nanoparticules de taille contrôlée est de nos jours assez bien maîtrisée pour les métaux, les semi-conducteurs et certains oxydes centrosymétriques, les synthèses de nanocristaux optiquement non-linéaires de structure non-centrosymétrique nécessitent encore un effort expérimental important. Les méthodes physiques de type broyage de cristaux massifs sont fortement limitées si la polydispersité de taille et de forme des particules finales est un critère important. Au CNRS -Grenoble, avant ce travail de thèse, les synthèses d'iodate de Lanthane en solutions aqueuses homogènes par Co-précipitation, hydrothermale, ..... d'acide iodique et de chlorure de Lanthane avaient permis d'affiner la structure du matériau et de vérifier la forte réponse optique non-linéaire des poudres ainsi produites. Les objectifs de ce travail étaient donc de développer une nouvelle méthode d'élaboration adaptée à l'iodate de Lanthane. Les synthèses hydrothermales et en micro-onde sont alors apparues comme une voie prometteuse pour, d'une part, produire des particules de forme sphérique et de diamètre inférieur à 100 nm (avec une distribution de taille la plus faible possible) et, d'autre part, maîtriser davantage la dispersion/stabilisation des nanocristaux en vue d'une fonctionnalisation spécifique ultérieure [5]. Le travail présenté dans ce manuscrit concerne la synthèse de nanocristaux d'iodate de Lanthane effectuée après mélange à base de solutions d'acide iodique ( $\text{HIO}_3$ ), iodate de sodium ( $\text{NaIO}_3$ ) ou l'iodate de Lithium ( $\text{LiIO}_3$ ) et de nitrate de Lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans deux milieux différents l'eau distillé et l'alcool (Ethanol). Les mécanismes de croissance et cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de Lanthane synthétisées ont ensuite été étudiés de manière originale en combinant des techniques de caractérisations usuelles (DRX et IR). Nous avons pu synthétiser l'iodate de Lanthane  $\beta$ -La ( $\text{IO}_3$ )<sub>3</sub> pure de taille nanométrique (30 nm, et 60 nm) ce polymorphe est non centrosymétrique donc il est optiquement actif.

Il faut rappeler que les coefficients optiques non-linéaires des matériaux massifs et des nanoparticules de taille moyenne 100 nm étant peu différents d'un matériau à l'autre, il semble donc difficile aujourd'hui de sélectionner le meilleur candidat en termes d'agent de contraste. Si les propriétés optiques non-linéaires intrinsèques de ces matériaux ne permettent pas de choisir un matériau par rapport à un autre, le choix final portera certainement sur les protocoles de synthèse permettant d'obtenir de manière reproductible des nanomatériaux de taille et de forme contrôlées et, bien évidemment, sur la toxicité de ces nanopoudres. Nos efforts expérimentaux ne semblent pas vains si l'on considère le nombre croissant d'articles parus ces trois dernières années consacrés aux nanoparticules optiquement non-linéaires précisément le dernier publier en 2019 sur les nanoparticules de  $\alpha$ -La( $\text{IO}_3$ )<sub>3</sub>. Hormis l'iodate de Lanthane, qui, rappelons-le, peut servir comme agent de contraste en microscopie multi photonique et en IRM.

## Références bibliographiques

- [1] <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2477.htm>
- [2] <http://www.nanotrendchart.org/>
- [3] <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/2477.htm>
- [4] Nano cristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique: synthèse et caractérisations d'iodate de Fer en micromulsions Thèse de doctorat Moustafa El Kass - Annecy-France (2012).
- [5] Sylvain Regny, Jérémy Riporto, Yannick Mugnier, Ronan Le Dantec, Stéphanie Kodjikian, Sébastien Pairis, Isabelle Gautier-Luneau, and Géraldine Dantelle Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active  $\alpha$ - (La, Er)  $(\text{IO}_3)_3$  Nanocrystals DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03208 (2019).
- [6] Hadjhamed noureddine Synthèse et caractérisation des iodates de Cadmium, molécules et matériaux inorganiques, Université Amar Telidji, Laghouat (2016).
- [7] Mohamed Benabdallah Taouti. Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. Français. <tel-00335252> (2008).
- [8] Mohamed B. Taouti, Yan Suffren, Olivier Leynaud, Djamel Benbental, Alain Brenier, and Isabelle Gautier-Luneau Structures, Thermal Behaviors, and Luminescent Properties of Anhydrous Lanthanum Iodate Polymorphs DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00187 (2015).
- [9] Kang Min Ok and P. Shiv Halasyaman New Metal Iodates: Syntheses, Structures, and Characterizations of Noncentrosymmetric  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  and  $\text{NaYI}_4\text{O}_{12}$  and Centrosymmetric  $\beta\text{-Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{Rb}_2\text{I}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 25, 2005 9353 (2005).
- [10] By.S.CAbrahamas, J.L.Bernstein, J.W.ShieverandK.Nassau, BellLaboratories, Murray Hill, Newjerssy.07974 ; USA Crystal data for two new lanthanide acid iodates :  $\text{Pr}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3$  and  $3\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{HIO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  J.Appl Cryst.9.357(1976).
- [11] Fei-Fei Mao, Chun-Li Hu, Bing-Xuan Li, and Jiang-Gao Mao Acentric  $\text{La}_3(\text{IO}_3)_8(\text{OH})$  and  $\text{La}(\text{IO}_3)_2(\text{NO}_3)$ : Partial Substitution of Iodate Anions in  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  by Hydroxide or Nitrate Anion DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02508 (2018).

- [12] Xuean Chen, Xinan Chang, Hegui Zang, Qian Wang, Wei qiang Xiao Hydrothermal synthesis and structural characterization of a novel NLO compound,  $\text{La}(\text{MoO}_2)(\text{OH})(\text{IO}_3)_4$  DOI:10.1016/j.jallcom.12.012 (2004).
- [13] Kang Min Ok and P. Shiv Halasyamani New d0 Transition Metal Iodates: Synthesis, Structure, and Characterization of  $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{LaTiO}(\text{IO}_3)_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{VO}_2(\text{IO}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{IO}_3)_4$ , and  $\text{BaMoO}_2(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10.1021/ic048428c (2004).
- [14] Chuan-Fu Sun, TingHu, XiangXuand Jiang-GaoMaoSyntheses, crystal structures, and properties of three new Lanthanum (III) vanadium iodates DOI: 10.1039/c0dt00305k (2010).
- [15] Yan Suffren, Olivier Leynaud, PhilippePlain doux, Alain Brenier, and Isabelle Gautier-Luneau Differences and Similarities between Lanthanum and Rare-Earth Iodate Anhydrous Polymorphs: Structures, Thermal Behaviors, and Luminescent Properties DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01850 (2016).
- [16] J.K.Liang.and.CGwangchim.sinica DOI 40969-975 (1982).
- [17] Z. Hebboul, M. B. Taouti, D. Benbortal Synthèse et caractérisation du compose Chloro-Iodate de Cadmium  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  (Synthesis and characterization of  $\text{CdIO}_3\text{Cl}$  compound) J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) 1607-1613 (2016).
- [18] K. Nassau, J. W. Shiever and B. E. Prescott Transition Metal Iodates. VI. Preparation and Characterization of the Larger Lanthanide Iodates JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 14,122-132 (1975).

## Annexes

### Formule de Scherrer :

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les catalyseurs. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

La formule de Scherrer s'écrit :

$$L_{hkl} = K\lambda / [\beta_{\cos} (2\theta/2)]$$

Avec :

$L_{hkl}$  = taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl); la longueur obtenue est pondérée en volume ( $\sum n_j d_j^4 / \sum n_j d_j^3$ ).

$K$  = constante,

$\lambda$  = longueur d'onde monochromatique; dans le cas d'un diffractogramme obtenu avec le doublet Cu  $K\alpha_1 + \alpha_2$ , il convient d'éliminer la composante  $\alpha_2$  par calcul,

$\beta$  = largeur de la raie en **radians**. Il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie  $\beta_i$  (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) plutôt que la largeur à mi-hauteur **FWHM** (Full Width at Half Maximum)  $\beta_{1/2}$  pour tenir compte d'un fond continu oblique ou d'une raie de diffraction asymétrique,

$2\theta$  = angle de Bragg au sommet de la raie.

Dans notre étude nous avons utilisé le programme Excel pour faciliter le calcul.

**Annexe (A) :** Estimation de la taille moyenne pour le produit F recuit (TG LaNNa (ETOH) 400°C):

No.	Pos. [°2Th.]	$\Theta$ (Degré)	$\Theta$ (rad)	$\cos(\Theta)$	FWHM Left [°2Th.]	D(Å)	moy(D) (Å)
1	10.3941	5.19705	0.09074214	0.99588576	0.1378	578.64315	<b>655,118544</b>
2	10.7083	5.35415	0.09348516	0.99563344	0.1181	675.336435	
3	11.6556	5.8278	0.10175524	0.9948274	0.1181	675.883615	
4	12.4906	6.2453	0.10904492	0.99406049	0.1378	579.705638	
5	12.6768	6.3384	0.11067048	0.99388227	0.1181	676.526346	
6	13.339	6.6695	0.11645159	0.99322717	0.1378	580.192011	
7	14.0771	7.03855	0.12289532	0.99245787	0.0787	1016.6764	
8	14.3735	7.18675	0.12548294	0.99213734	0.1181	677.716192	
9	14.8318	7.4159	0.12948397	0.99162866	0.1181	678.063846	
10	15.6914	7.8457	0.13698841	0.99063175	0.1771	452.625221	
11	16.2896	8.1448	0.14221079	0.98990508	0.0787	1019.29823	
12	16.5465	8.27325	0.14445357	0.98958471	0.1181	679.464357	
13	16.9617	8.48085	0.14807833	0.98905642	0.0984	815.930916	
14	17.3167	8.65835	0.15117754	0.98859442	0.1574	510.324796	
15	17.7851	8.89255	0.15526675	0.98797032	0.2362	340.287319	
16	18.2363	9.11815	0.15920579	0.9873535	0.1181	680.999802	
17	18.7191	9.35955	0.16342071	0.98667653	0.2755	292.12798	
18	19.0171	9.50855	0.1660223	0.98624992	0.1574	511.537933	
19	19.8099	9.90495	0.17294357	0.9850825	0.1574	512.144159	
20	19.9894	9.9947	0.17451063	0.98481162	0.0787	1024.57005	
21	20.5048	10.2524	0.17901016	0.98402042	0.0984	820.106672	
22	20.9675	10.48375	0.1830496	0.98329315	0.1181	683.811883	
23	21.7163	10.85815	0.18958675	0.9820822	0.059	1370.47054	
24	21.9985	10.99925	0.1920504	0.98161494	0.1181	684.98096	
25	22.5668	11.2834	0.19701175	0.98065588	0.0787	1028.91189	
26	22.8242	11.4121	0.19925889	0.98021354	0.1181	685.960263	
27	23.2327	11.61635	0.20282516	0.97950139	0.1574	515.062306	
28	24.3638	12.1819	0.21269984	0.97746454	0.0787	1032.2712	

29	24.8487	12.42435	0.2169331	0.97656215	0.0984	826.370052
30	25.6714	12.8357	0.2241154	0.97499109	0.059	1380.43798
31	26.178	13.089	0.2285381	0.97399864	0.2362	345.168625
32	26.7186	13.3593	0.23325762	0.97291857	0.1574	518.547251
33	27.0034	13.5017	0.23574397	0.97234084	0.0787	1037.7107
34	27.2718	13.6359	0.23808714	0.97179089	0.1181	691.905582
35	28.0007	14.00035	0.24445056	0.97027045	0.1181	692.989816
36	28.5922	14.2961	0.24961444	0.96900774	0.1378	594.693364
37	29.4251	14.71255	0.25688579	0.96718589	0.1378	595.813562
38	29.7864	14.8932	0.26004	0.96637969	0.0984	835.077266
39	30.6152	15.3076	0.26727556	0.96449401	0.2362	348.570095
40	31.2788	15.6394	0.27306889	0.96294779	0.1574	523.916512
41	31.6502	15.8251	0.27631127	0.9620683	0.1574	524.395459
42	32.3132	16.1566	0.28209937	0.96047315	0.1968	420.106337
43	32.661	16.3305	0.28513571	0.95962349	0.2362	350.339248
44	33.4255	16.71275	0.29180992	0.95772476	0.2362	351.03381
45	34.0157	17.00785	0.29696246	0.95622973	0.1378	602.640192
46	34.2583	17.12915	0.2990804	0.95560785	0.1574	527.940671
47	35.2204	17.6102	0.30747968	0.95309939	0.2362	352.737368
48	35.9141	17.95705	0.31353579	0.95124899	0.1574	530.359822
49	36.6647	18.33235	0.32008865	0.94920753	0.1378	607.098505
50	37.2179	18.60895	0.32491817	0.94767685	0.0787	1064.71789
51	37.6561	18.82805	0.32874373	0.94644868	0.2362	355.216058
52	38.339	19.1695	0.33470556	0.94450707	0.2755	305.170632
53	38.7545	19.37725	0.33833294	0.9433093	0.0984	855.500644
54	39.1532	19.5766	0.34181365	0.94214829	0.059	1428.55933
55	39.8168	19.9084	0.34760698	0.94019058	0.2362	357.580449
56	40.4932	20.2466	0.35351206	0.93816264	0.2362	358.353397
57	40.7729	20.38645	0.35595389	0.9373145	0.2362	358.677659
58	41.8389	20.91945	0.36526024	0.93403084	0.3149	269.98254
59	42.4145	21.20725	0.37028532	0.93222413	0.059	1443.7673
60	43.3601	21.68005	0.37854056	0.92920498	0.072	1186.93115
61	43.4748	21.7374	0.3795419	0.92883446	0.072	1187.40464
62	43.9853	21.99265	0.38399865	0.92717403	0.168	509.799039

63	44.7077	22.35385	0.39030532	0.92479294	0.192	447.222682
64	45.011	22.5055	0.39295317	0.92378227	0.192	447.71197
65	45.4552	22.7276	0.39683111	0.92229039	0.288	298.957452
66	45.915	22.9575	0.40084524	0.92073151	0.192	449.195419
67	46.2366	23.1183	0.40365286	0.91963236	0.12	719.57168
68	46.7037	23.35185	0.40773071	0.91802302	0.192	450.520705
69	47.2173	23.60865	0.41221452	0.91623584	0.192	451.399473
70	47.8938	23.9469	0.41812048	0.91385372	0.096	905.152253
71	48.7238	24.3619	0.42536651	0.91088755	0.096	908.099746
72	49.248	24.624	0.42994286	0.90898957	0.072	1213.32783
73	49.7526	24.8763	0.4343481	0.90714457	0.072	1215.79556
74	50.2673	25.13365	0.43884151	0.9052445	0.144	609.17373
75	50.7828	25.3914	0.4433419	0.90332316	0.096	915.704134
76	51.5253	25.76265	0.44982405	0.90052362	0.144	612.367246
77	52.0565	26.02825	0.45446151	0.89849754	0.24	368.248866
78	52.6191	26.30955	0.4593731	0.89633063	0.192	461.423901
79	53.5482	26.7741	0.46748429	0.8927048	0.12	741.276854
80	54.3638	27.1819	0.4746046	0.88947348	0.12	743.969795
81	55.1511	27.57555	0.48147786	0.88631151	0.144	622.186628
82	55.5698	27.7849	0.48513317	0.88461285	0.336	267.163443
83	56.1011	28.05055	0.48977151	0.88244037	0.24	374.949644
84	57.3496	28.6748	0.50067111	0.87726062	0.144	628.605867
85	57.7393	28.86965	0.50407325	0.87562247	0.288	314.890945
86	58.2449	29.12245	0.50848722	0.87348201	0.192	473.493869
87	58.7685	29.38425	0.51305833	0.87124742	0.144	632.944394
88	59.2627	29.63135	0.51737278	0.8691216	0.384	237.934703

**Annexe (B) :** Estimation de la taille moyenne pour le produit G traité thermiquement (TG LaNH 400°C):

No.	Pos. [°2Th.]	$\Theta$ (Degré)	$\Theta$ (rad)	$\cos(\Theta)$	FWHM Left [°2Th.]	D(Å)	moy(D)(Å)
1	11.25	5.625	0.09821429	0.99518085	0.1968	405.454803	<b>299,863494</b>
2	13.4539	6.72695	0.11745468	0.99311013	0.3149	253.921506	
3	18.0135	9.00675	0.15726071	0.98766	0.2362	340.394236	
4	19.4261	9.71305	0.16959294	0.98565355	0.4723	170.579689	
5	21.1439	10.57195	0.1845896	0.98301166	0.1968	410.474131	
6	23.2001	11.60005	0.20254056	0.97955869	0.3149	257.434314	
7	24.4324	12.2162	0.21329873	0.97733794	0.2362	343.989275	
8	25.0469	12.52345	0.21866341	0.97618826	0.2362	344.3944	
9	26.1319	13.06595	0.22813563	0.97408974	0.2362	345.136344	
10	26.9342	13.4671	0.23513984	0.97248177	0.551	148.196002	
11	27.9674	13.9837	0.24415984	0.97034077	0.1378	593.876389	
12	28.9329	14.46645	0.25258881	0.96826869	0.2755	297.681648	
13	29.6693	14.83465	0.2590177	0.96664204	0.2755	298.182582	
14	31.5151	15.75755	0.27513183	0.96238939	0.3149	262.027013	
15	32.4878	16.2439	0.28362365	0.96004771	0.2362	350.184439	
16	33.8388	16.9194	0.2954181	0.9566805	0.3149	263.590632	
17	36.0073	18.00365	0.31434944	0.95099773	0.3936	212.146067	
18	36.9055	18.45275	0.32219087	0.94854397	0.3149	265.851692	
19	38.7091	19.35455	0.33793659	0.94344078	0.3149	267.289716	
20	40.1828	20.0914	0.35080222	0.93909733	0.1968	429.668836	
21	40.8295	20.41475	0.35644802	0.93714219	0.3149	269.086187	
22	42.9086	21.4543	0.37459889	0.93065446	0.4723	180.660474	
23	43.9114	21.9557	0.38335349	0.92741554	0.3149	271.908339	
24	44.684	22.342	0.39009841	0.92487164	0.3149	272.656234	
25	45.6813	22.84065	0.398805	0.92152569	0.2362	364.823003	
26	46.2701	23.13505	0.40394532	0.91951745	0.2362	365.619783	
27	48.1813	24.09065	0.4206304	0.91283171	0.2755	315.760088	
28	49.0705	24.53525	0.42839325	0.90963438	0.551	158.434986	

29	50.3373	25.16865	0.43945262	0.90498468	0.2362	371.491118
30	51.6087	25.80435	0.45055214	0.9002068	0.2362	373.462819
31	53.0403	26.52015	0.46305024	0.89469418	0.4723	187.921727
32	55.0568	27.5284	0.4806546	0.88669245	0.6298	142.198131
33	56.6332	28.3166	0.49441683	0.88024559	0.2362	381.931787
34	57.7765	28.88825	0.50439802	0.87546556	0.4723	192.049218
35	59.2234	29.6117	0.51702968	0.86929124	0.2362	386.744689

**Annexe (C) : Estimation de la taille moyenne pour le produit H (TG LaNH (EtOH)):**

No.	Pos. [°2Th.]	$\Theta$ (Degré)	$\Theta$ (rad)	$\cos(\Theta)$	FWHM Left [°2Th.]	D(Å)	moy(D) (Å)
1	10.0595	5.02975	0.08782103	0.99614621	0.059	1351.12166	<b>1147,21722</b>
2	10.3515	5.17575	0.09037024	0.99591939	0.0394	2023.71405	
3	10.6511	5.32555	0.09298579	0.99567994	0.0787	1013.38639	
4	10.7943	5.39715	0.09423595	0.99556308	0.0787	1013.50534	
5	11.0131	5.50655	0.09614611	0.99538152	0.0787	1013.6902	
6	11.1952	5.5976	0.09773587	0.99522765	0.1181	675.611796	
7	11.4247	5.71235	0.09973944	0.99503014	0.059	1352.63713	
8	11.6095	5.80475	0.10135278	0.9948682	0.0787	1014.21323	
9	11.8066	5.9033	0.10307349	0.99469263	0.059	1353.0961	
10	11.9793	5.98965	0.10458119	0.99453637	0.059	1353.3087	
11	12.1839	6.09195	0.10636738	0.99434832	0.0787	1014.7435	
12	12.4184	6.2092	0.1084146	0.99412889	0.059	1353.8634	
13	12.645	6.3225	0.11039286	0.99391289	0.0787	1015.18805	
14	12.8833	6.44165	0.11247325	0.99368155	0.0787	1015.4244	
15	13.1881	6.59405	0.11513421	0.99337938	0.0394	2028.88856	
16	13.8732	6.9366	0.12111524	0.99267451	0.2362	338.674728	
17	14.1386	7.0693	0.12343222	0.99239191	0.059	1356.23306	
18	14.3829	7.19145	0.125565	0.99212707	0.059	1356.5951	
19	14.5758	7.2879	0.12724905	0.99191476	0.059	1356.88547	
20	14.8281	7.41405	0.12945167	0.99163283	0.0394	2032.46202	
21	15.3117	7.65585	0.13367357	0.99107898	0.059	1358.02973	
22	15.4983	7.74915	0.13530262	0.99086056	0.0984	814.44529	
23	15.9038	7.9519	0.1388427	0.99037683	0.1574	509.406353	
24	16.6742	8.3371	0.14556841	0.98942361	0.1181	679.574988	
25	17.2764	8.6382	0.15082571	0.98864735	0.1181	680.108577	
26	17.5258	8.7629	0.15300302	0.98831786	0.0787	1020.93521	
27	17.9255	8.96275	0.15649246	0.98778002	0.1574	510.745546	
28	18.1918	9.0959	0.1588173	0.98741502	0.0394	2041.14381	
29	18.3998	9.1999	0.16063317	0.98712621	0.0787	1022.16767	

30	18.8642	9.4321	0.16468746	0.98646964	0.2362	340.804984
31	19.4588	9.7294	0.16987841	0.98560533	0.059	1365.57167
32	19.8143	9.90715	0.17298198	0.98507589	0.059	1366.30562
33	19.9633	9.98165	0.17428278	0.98485116	0.059	1366.61739
34	20.4134	10.2067	0.17821222	0.98416219	0.059	1367.57411
35	20.696	10.348	0.18067937	0.98372184	0.059	1368.18628
36	20.9307	10.46535	0.18272833	0.98335158	0.1181	683.771252
37	21.2308	10.6154	0.18534825	0.98287213	0.0394	2050.57809
38	21.5757	10.78785	0.18835929	0.98231278	0.0787	1027.17639
39	21.8991	10.94955	0.19118262	0.9817802	0.059	1370.8921
40	22.1561	11.07805	0.19342627	0.98135139	0.059	1371.49112
41	23.2596	11.6298	0.20306	0.97945406	0.059	1374.14788
42	23.7082	11.8541	0.20697635	0.97865675	0.0787	1031.01367
43	24.1473	12.07365	0.21080976	0.97786179	0.0787	1031.85185
44	24.3901	12.19505	0.21292944	0.97741605	0.0787	1032.32242
45	25.0297	12.51485	0.21851325	0.97622082	0.4723	172.227914
46	25.3242	12.6621	0.22108429	0.97566025	0.059	1379.49119
47	25.7239	12.86195	0.22457373	0.97488912	0.0787	1034.99821
48	26.6888	13.3444	0.23299746	0.97297867	0.1181	691.060927
49	27.7027	13.85135	0.24184897	0.97089681	0.1181	692.542744
50	27.9956	13.9978	0.24440603	0.97028122	0.1181	692.982121
51	28.8401	14.42005	0.25177865	0.96847084	0.2362	347.138762
52	29.4201	14.71005	0.25684214	0.96719698	0.1181	695.191934
53	30.3293	15.16465	0.2647796	0.9651502	0.0787	1045.44194
54	30.9708	15.4854	0.27038	0.96366947	0.048	1716.72297
55	31.1033	15.55165	0.27153675	0.96335986	0.048	1717.2747
56	31.4697	15.73485	0.27473548	0.96249699	0.048	1718.81421
57	31.9257	15.96285	0.27871643	0.96140937	0.12	688.30347
58	32.0756	16.0378	0.28002508	0.96104851	0.072	1147.6032
59	32.3168	16.1584	0.28213079	0.9604644	0.072	1148.30111
60	32.7139	16.35695	0.28559754	0.95949348	0.096	862.097319
61	33.032	16.516	0.2883746	0.9587074	0.072	1150.40558
62	33.1766	16.5883	0.28963698	0.95834762	0.072	1150.83746
63	33.4031	16.70155	0.29161437	0.957781	0.048	1727.27745

64	33.5836	16.7918	0.29319016	0.95732677	0.072	1152.06466
65	33.7615	16.88075	0.29474325	0.95687676	0.096	864.454852
66	34.1804	17.0902	0.29840032	0.95580801	0.072	1153.89528
67	34.3409	17.17045	0.29980151	0.95539513	0.072	1154.39393
68	34.7825	17.39125	0.30365675	0.95424946	0.048	1733.66984
69	34.9641	17.48205	0.30524214	0.95377421	0.12	693.81348
70	35.1185	17.55925	0.30659008	0.95336826	0.072	1156.84819
71	35.7145	17.85725	0.31179325	0.95178499	0.048	1738.15886
72	36.0694	18.0347	0.31489159	0.95082996	0.048	1739.90469
73	36.225	18.1125	0.31625	0.95040837	0.072	1160.451
74	36.3896	18.1948	0.31768698	0.94996048	0.072	1160.99814
75	36.6444	18.3222	0.31991143	0.94926328	0.096	871.388135
76	36.9315	18.46575	0.32241786	0.94847207	0.096	872.115041
77	37.1389	18.56945	0.32422849	0.94789679	0.072	1163.52576
78	37.512	18.756	0.32748571	0.94685409	0.048	1747.21061
79	37.7651	18.88255	0.32969532	0.94614103	0.072	1165.68493
80	37.917	18.9585	0.33102143	0.94571086	0.072	1166.21515
81	38.2137	19.10685	0.33361167	0.94486584	0.12	700.354882
82	38.3692	19.1846	0.33496921	0.94442043	0.072	1167.80864
83	38.7384	19.3692	0.33819238	0.94335594	0.096	876.844803
84	39.1538	19.5769	0.34181889	0.94214653	0.072	1170.62719
85	39.3814	19.6907	0.34380587	0.94147863	0.192	439.296617
86	39.5365	19.76825	0.34515992	0.94102136	0.072	1172.0269
87	39.7717	19.88585	0.34721325	0.94032463	0.144	586.447649
88	39.9264	19.9632	0.34856381	0.93986421	0.072	1173.46988
89	40.0998	20.0499	0.35007762	0.93934609	0.072	1174.11713
90	40.4534	20.2267	0.3531646	0.93828288	0.096	881.58569
91	40.6477	20.32385	0.35486087	0.93769484	0.12	705.710832
92	40.8765	20.43825	0.35685833	0.93699893	0.072	1177.05827
93	41.2618	20.6309	0.36022206	0.93581857	0.288	294.635726
94	41.4802	20.7401	0.36212873	0.93514481	0.072	1179.39204
95	41.6359	20.81795	0.36348802	0.93466239	0.072	1180.00076
96	42.2633	21.13165	0.36896532	0.932701	0.072	1182.48221
97	42.7066	21.3533	0.3728354	0.93129828	0.072	1184.26327

98	42.8262	21.4131	0.37387952	0.93091744	0.048	1777.12163
99	42.9779	21.48895	0.37520389	0.93043292	0.072	1185.3647
100	43.2904	21.6452	0.37793206	0.92942969	0.192	444.991571
101	43.4798	21.7399	0.37958556	0.92881828	0.072	1187.42532
102	43.5678	21.7839	0.38035381	0.92853334	0.048	1781.68455
103	43.7311	21.86555	0.38177944	0.92800313	0.096	891.351253
104	43.8505	21.92525	0.38282183	0.92761427	0.048	1783.44984
105	44.0056	22.0028	0.38417587	0.92710763	0.072	1189.6163
106	44.1345	22.06725	0.38530119	0.92668528	0.096	892.618861
107	44.4026	22.2013	0.38764175	0.92580307	0.072	1191.2926
108	44.6984	22.3492	0.39022413	0.92482383	0.144	596.276993
109	44.9911	22.49555	0.39277944	0.92384878	0.096	895.359476
110	45.3199	22.65995	0.39564992	0.92274627	0.24	358.571702
111	45.6112	22.8056	0.39819302	0.92176316	0.072	1196.5138
112	45.8742	22.9371	0.40048905	0.92087044	0.096	898.255303
113	46.0245	23.01225	0.40180119	0.92035808	0.072	1198.34047
114	46.1858	23.0929	0.40320937	0.91980647	0.096	899.294346
115	46.5714	23.2857	0.40657571	0.9184804	0.072	1200.79029
116	46.7603	23.38015	0.40822484	0.91782697	0.072	1201.64516
117	46.9525	23.47625	0.40990278	0.91715957	0.048	1803.77937
118	47.2947	23.64735	0.41289024	0.91596492	0.192	451.53299
119	47.6385	23.81925	0.41589167	0.91475645	0.072	1205.67868
120	47.7889	23.89445	0.41720468	0.91422519	0.048	1809.56894
121	48.1451	24.07255	0.42031437	0.91296071	0.072	1208.05017
122	48.2705	24.13525	0.42140913	0.91251345	0.048	1812.96343
123	48.398	24.199	0.42252222	0.91205757	0.072	1209.2464
124	48.635	24.3175	0.42459127	0.91120718	0.048	1815.56241
125	48.761	24.3805	0.42569127	0.91075349	0.048	1816.46684
126	49.7362	24.8681	0.43420492	0.90720481	0.192	455.893061
127	51.2983	25.64915	0.4478423	0.90138353	0.072	1223.56611
128	51.5733	25.78665	0.4502431	0.90034134	0.072	1224.98245
129	52.0292	26.0146	0.45422317	0.89860214	0.096	920.515005
130	52.2145	26.10725	0.45584087	0.89789118	0.048	1842.48777
131	52.5707	26.28535	0.45895056	0.8965179	0.072	1230.20671

132	52.8273	26.41365	0.46119071	0.89552325	0.048	1847.35965
133	53.0511	26.52555	0.46314452	0.89465206	0.072	1232.77236
134	53.4128	26.7064	0.46630222	0.89323686	0.096	926.044134
135	53.8145	26.90725	0.46980913	0.89165472	0.072	1236.9164
136	54.2665	27.13325	0.47375516	0.88986135	0.072	1239.4092
137	54.5901	27.29505	0.47658024	0.88856891	0.048	1861.81791
138	54.8426	27.4213	0.4787846	0.88755551	0.096	931.971853
139	54.9755	27.48775	0.47994484	0.88702039	0.048	1865.06818
140	55.6978	27.8489	0.48625063	0.8840912	0.192	467.811892
141	55.9304	27.9652	0.48828127	0.88314043	0.096	936.631054
142	56.37	28.185	0.49211905	0.8813336	0.096	938.551255
143	56.8361	28.41805	0.49618817	0.87940367	0.072	1254.14799
144	57.0955	28.54775	0.49845278	0.87832329	0.048	1883.53597
145	57.5437	28.77185	0.50236563	0.87644596	0.096	943.785233
146	58.0007	29.00035	0.50635532	0.87451796	0.192	472.932973
147	58.4604	29.2302	0.51036857	0.87256452	0.072	1263.97798

**Annexe (D) :** Estimation de la taille moyenne pour le produit H recuit (TG LaNH (EtOH)  
400°C):

No.	Pos. [°2Th.]	$\Theta$ (Degré)	$\Theta$ (rad)	$\cos(\Theta)$	FWHM Left [°2Th.]	D(Å)	moy(D) (Å)
1	10.7095	5.35475	0.09349563	0.99563247	0.1378	578.790358	<b>595,656488</b>
2	11.6753	5.83765	0.10192722	0.99480992	0.2362	337.947747	
3	12.0803	6.04015	0.10546294	0.99444394	0.2362	338.07212	
4	12.87	6.435	0.11235714	0.99369457	0.1181	676.654133	
5	13.4762	6.7381	0.11764937	0.99308729	0.1574	508.016014	
6	14.4675	7.23375	0.12630357	0.9920343	0.1968	406.740831	
7	15.3908	7.6954	0.13436413	0.99098671	0.0787	1018.18569	
8	15.5723	7.78615	0.13594865	0.99077321	0.0787	1018.40511	
9	15.8195	7.90975	0.13810675	0.99047841	0.1378	581.802152	
10	16.7266	8.3633	0.14602587	0.98935715	0.3149	254.884717	
11	16.9659	8.48295	0.148115	0.98905101	0.1574	510.089208	
12	17.4108	8.7054	0.15199905	0.98847037	0.1574	510.388843	
13	17.6243	8.81215	0.15386294	0.98818643	0.0984	816.649254	
14	18.0515	9.02575	0.15759246	0.98760799	0.1574	510.834515	
15	18.4187	9.20935	0.16079817	0.98709981	0.1181	681.174829	
16	18.7145	9.35725	0.16338056	0.98668306	0.1574	511.313377	
17	19.2327	9.61635	0.16790452	0.98593712	0.1378	584.481971	
18	19.9317	9.96585	0.1740069	0.98489896	0.1181	682.696975	
19	21.1522	10.5761	0.18466206	0.98299836	0.0984	820.959371	
20	22.1144	11.0572	0.19306222	0.9814213	0.1968	411.139288	
21	23.0849	11.54245	0.20153484	0.9797605	0.1181	686.277455	
22	24.4086	12.2043	0.21309095	0.9773819	0.1771	458.761221	
23	25.0856	12.5428	0.21900127	0.97611492	0.1181	688.840556	
24	25.51	12.755	0.22270635	0.97530327	0.1771	459.738964	
25	26.1583	13.07915	0.22836611	0.97403759	0.059	1381.78931	
26	26.6859	13.34295	0.23297214	0.97298451	0.1181	691.056775	
27	27.0066	13.5033	0.2357719	0.97233432	0.059	1384.20983	
28	27.2931	13.64655	0.2382731	0.97174702	0.1574	519.172417	

29	27.908	13.954	0.24364127	0.970466	0.1378	593.799754
30	28.827	14.4135	0.25166429	0.96849933	0.096	854.080876
31	28.8995	14.44975	0.25229722	0.96834152	0.0787	1041.99652
32	29.7105	14.85525	0.25937738	0.96654985	0.0984	834.930252
33	30.6968	15.3484	0.26798794	0.96430563	0.1181	697.276385
34	31.3897	15.69485	0.27403706	0.96268623	0.2755	299.407855
35	32.4437	16.22185	0.28323865	0.96015538	0.0787	1050.88043
36	33.0934	16.5467	0.28891063	0.95855481	0.0787	1052.63516
37	33.7943	16.89715	0.2950296	0.95679354	0.1181	702.750924
38	34.6518	17.3259	0.30251571	0.95459002	0.1968	422.695447
39	35.1962	17.5981	0.30726841	0.95316331	0.1181	705.427426
40	35.9764	17.9882	0.31407968	0.95108111	0.2362	353.48591
41	37.0633	18.53165	0.32356849	0.94810685	0.1181	709.189625
42	37.3736	18.6868	0.32627746	0.94724205	0.1378	608.358204
43	38.304	19.152	0.3344	0.9446074	0.1181	711.81693
44	38.6735	19.33675	0.33762579	0.94354377	0.2362	356.309669
45	39.5914	19.7957	0.34563921	0.94085908	0.3149	268.023153
46	40.1605	20.08025	0.35060754	0.93916422	0.2755	306.906732
47	40.9154	20.4577	0.35719794	0.93688024	0.1181	717.687821
48	41.1666	20.5833	0.35939095	0.9361112	0.0787	1077.87247
49	42.8249	21.41245	0.37386817	0.93092158	0.2362	361.140806
50	44.0082	22.0041	0.38419857	0.92709912	0.1968	435.229468
51	44.7496	22.3748	0.39067111	0.9246537	0.2755	311.722994
52	45.6612	22.8306	0.39862952	0.92159382	0.1968	437.829387
53	46.2667	23.13335	0.40391563	0.91952912	0.2362	365.615144
54	47.0355	23.51775	0.41062738	0.91687056	0.1968	440.084864
55	47.5556	23.7778	0.41516794	0.9150486	0.1771	490.012134
56	48.1738	24.0869	0.42056492	0.91285844	0.2362	368.286861
57	48.6441	24.32205	0.42467071	0.91117445	0.1181	737.935021
58	49.2846	24.6423	0.43026238	0.90885634	0.1574	555.097902
59	49.7908	24.8954	0.43468159	0.90700418	0.2362	370.663971
60	50.3121	25.15605	0.43923262	0.90507825	0.2755	318.465082
61	50.759	25.3795	0.44313413	0.90341227	0.144	610.409208
62	50.9608	25.4804	0.44489587	0.90265548	0.144	610.920978

63	51.5574	25.7787	0.45010429	0.90040174	0.144	612.450141
64	52.9176	26.4588	0.46197905	0.89517215	0.384	231.010526
65	53.6279	26.81395	0.46818008	0.89239103	0.192	463.460932
66	54.0193	27.00965	0.47159706	0.89084386	0.144	619.021125
67	54.3561	27.17805	0.47453738	0.8895042	0.168	531.388645
68	55.1361	27.56805	0.4813469	0.88637215	0.192	466.608049
69	56.6607	28.33035	0.4946569	0.88013164	0.24	375.933199
70	57.7678	28.8839	0.50432206	0.87550226	0.192	472.401266
71	58.6619	29.33095	0.5121277	0.87170384	0.144	632.612988
72	59.1645	29.58225	0.51651548	0.8695453	0.144	634.183373
73	59.6863	29.84315	0.52107087	0.86728659	0.144	635.835004

## ملخص:

يركز العمل المعروض في هذه المذكرة على توليف أيودات اللانثانوم النانومترية بالكيمياء اللطيفة والكيمياء الصلبة، باستخدام مصادر مختلفة من الأيودات في اثنين من المذيبات الماء و الإيثانول.

تم توليف و توصيف مركبين نانومتريين:

1)  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  (نقي).

2)  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  (نقي).

هاذان المركبان نشطان بصريا، مما يشير إلى تطبيقاتهما المحتملة كمواد بصرية غير خطية. **الكلمات المفتاحية:** أيودات اللانثانوم /  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  /  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  بصرية غير خطية.

---

## Résumé:

Le travail présenté dans ce mémoire porte essentiellement sur la synthèse de l'iodate de Lanthane nanométrique par chimie douce et chimie des solides, en utilisant différentes sources d'iodates dans deux solvants l'eau et l'éthanol.

Deux composés nanométriques ont été synthétisés et caractérisés:

1)  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  (pure).

2)  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  (pure).

Ces deux composés sont optiquement actifs, indiquant leurs applications potentielles en tant que matériaux d'optique non linéaire (ONL).

**Les mots clés:** iodate de Lanthane/  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ /  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ / Optique Non Linéaire (ONL).

---

## Abstract:

The work presented in this memory focuses on the synthesis of nanometric Lanthanum iodate by soft chemistry and solid chemistry, using different sources of iodates in two solvents water and ethanol.

Two nanometric compound have been synthesized and characterized :

1)  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$  (pure).

2)  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$  (pure).

These two compounds are optically active, indicating their potential applications as non linear optics (NLO) materials.

**Key words:** Lanthanum iodate/  $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ /  $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ / Non Linear Optics (NLO).