

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## *Mémoire de MASTER*

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Molécules et matériaux inorganiques

**Présenté Par:**  
*BOUSMAHA Meriem*

### THEME

---

## *Etude comparative de quelques composés inorganiques à base (Cr, W, Mo)*

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	Maître de conférences A	<i>président</i>
<i>Mr. HAMDJ Ahmed</i>	Maître-assistant A	<i>Examineur</i>
<i>M<sup>elle</sup>. MOUATTAH Dalila</i>	Maître-assistant A	<i>Encadreur</i>

*Année Universitaire 2015/2016*

# Remerciements

*Ce travail de mémoire a été réalisé dans le laboratoire physico– chimie des matériaux en centre de recherche à l'Université de Laghouat.*

*Je remercie tout particulièrement mon encadreur à Mademoiselle **MOUATTAH Dalila** maitre-assistant chargée de cours à l'université de Laghouat, pour l'encadrement dont j'ai bénéficié, pour leurs aides lors de la rédaction de ce mémoire, c'est grâce à sa disponibilité et ses conseils précieux que j'ai pu effectuer ce projet dans les meilleures conditions . Son soutien sans limite, et pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces mois de mémoire, Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **SAIDAT Boubakeur**, maître de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury, à Monsieur **HAMDI Ahmed**, maître-assistant chargé de cours à l'université Amar Telidji de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.*

*Je n'oublie pas qui a contribué à la réalisation de ce travail, en particulier Melle Souad **BENARRACHE** Ingénieur du laboratoire des analyses de diffraction des rayons X sur poudre.*

*Je remerciement le chef de département des sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat.*

*D'adresser ici mes remerciements à tous mes enseignants durant ces 5ans d'études universitaires.*

*Je remercie aussi mes collègues et mes amis pour le moment sympathique s qu'on a passés ensemble*

*Enfin, Je n'oublie pas tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*



# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère et mon père qui me sont très chers qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur.*

*A ma sœur*

*A toute mes familles BOUSMAHA et BOURENNANE*

*A tous mes amies et mes proches*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur, et Spécialement GUEDDOUH LAKHDAR*

*A tous mes camarades de la promotion 2016 pour les bons moments*



**MERJEM**

# SOMMAIRE

---

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## PARTIE I

### « Etude bibliographique »

I. 1. Introduction .....	3
I.2 Chimie des matériaux inorganiques « à base métallique » .....	3
I.2.1 Méthodes de synthèse.....	3
I.2.1.1 La co-précipitation .....	4
I.2.1.2 Synthèse par voie Sol-gel .....	4
I.2.1.3 Synthèse par voie solvothermale.....	5
I.2.1.4 Synthèse par voie solide .....	6
I.2.2 Méthodes de caractérisation .....	7
I.2.2.1 La diffraction des rayons X .....	7
I.2.2.1.A Découverte et histoire des rayons X .....	7
I.2.2.1.B Conditions de diffraction .....	8
I.2.2.1. C Loi de <i>Bragg</i> .....	9
I.2.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal .....	9
I.2.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre .....	10
I.3 Etude des quelques composés inorganiques à base métalliques .....	11
I.3.1 les tungstates .....	11
I.3.1.1 Tungstate de cadmium $CdWO_4$ .....	11
I.3.1.2 Tungstate de calcium $CaWO_4$ .....	12
I.3.1.3 La solution solide $Ca_{1-x}Cd_xWO_4$ .....	13
I.3.2 Les molybdates .....	15
I.3.2.1 Le molybdate de cuivre $CuMoO_4$ .....	15

## SOMMAIRE

---

I.3.2.2 Le molybdate de baryum $BaMoO_4$ .....	17
I.3.3 Les chromates .....	18
I.3.3.1 Le chromate de zinc $ZnCrO_4$ .....	19
Références bibliographiques .....	21

## PARTIE II

### « Synthèses et caractérisations »

II.1 Introduction .....	24
II.2 Synthèse et caractérisation du $ZnMO_4$ « M : W, Mo, Cr » .....	25
II.2.1 molybdate de zinc $ZnMoO_4$ .....	25
II.2.2 Tungstates et chromate de zinc $ZnMO_4$ « M: W, Cr » .....	26
II.2.3 Caractérisation du tungstate de zinc $ZnWO_4$ .....	27
II.2.4 Caractérisation du chromate de zinc $ZnCrO_4$ .....	29
II.3 Synthèse et caractérisation de $BaMO_4$ « M : W, Mo et Cr » .....	30
II.3.1 Tungstate et molybdate de baryum $BaMO_4$ « M:W, Mo » .....	30
II.3.2 Chromate de baryum $BaCrO_4$ .....	31
II.3.3 Etude caractéristique comparative entre $BaWO_4$ , $BaMoO_4$ et $BaCrO_4$ .....	33
II.4 Synthèse et caractérisation de $CdMO_4$ « M : W, Mo, Cr » .....	33
II.4.1 Etude caractéristique comparative entre $CdWO_4$ et $CdMoO_4$ .....	36
II.5 Conclusion .....	37
Références bibliographiques .....	37

## *PARTIE III*

### *« Etude structurale comparative »*

III.1 Introduction .....	38
III.2 Logiciels utilisés pour la description structurale.....	38
III.2.1 FINDIT .....	38
III.2.2 POUDRIX .....	39
III.2.3 GRETEP .....	40
III.2.4 DIAMOND .....	41
III.3 Etude structurale comparative entre les composés BaWO <sub>4</sub> , BaMoO <sub>4</sub> et BaCrO <sub>4</sub> .....	42
III.3.1 Enregistrement des données cristallines .....	42
III.3.2 Description structurale .....	44
III.3.2.1 Environnement de cation Ba <sup>2+</sup> dans les trois structures .....	44
III.3.2.2 Ligands tungstate , molybdate et chromate .....	48
III.3.2.3 Structure cristalline du tungstate de baryum, molybdate de baryum et chromate de baryum .....	50
III.4 Conclusion .....	55
Références bibliographiques .....	55
Conclusion générale .....	56

# *SOMMAIRE*

---

# LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
1.1	Synthèse par co-précipitation.	4
1.2	Autoclave utilisé pour la synthèse solvothermale.	5
1.3	le corps en acier inoxydable et la chemise en téflon du l'autoclave.	6
1.4	Technique utilisée pour la synthèse par voie solide.	6
1.5	(A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffraction dans une poudre.	8
1.6	Principe de la loi de <i>Wulff-Bragg</i> .	9
1.7	diffractomètre de monocristal.	9
1.8	diffractomètre X'Pert PHILIPS.	10
1.9	Structure cristalline de $\text{CdWO}_4$ .	12
1.10	Structure cristalline « <i>type scheelite</i> » de $\text{MWO}_4$ (M : Ca, Sr, Ba).	12
1.11	Schéma de principe de la synthèse de $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ par la méthode de Co-précipitation.	13
1.12	Diffractogrammes RX sur poudre enregistrés de $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).	14
1.13	Structure cristalline des molybdates $\alpha\text{-CuMoO}_4$ et $\gamma\text{-CuMoO}_4$ .	17
1.14	Organigramme illustrant la procédure expérimentale pour la formation des Poudres $\text{BaMoO}_4$ .	17
1.15	La cellule d'unité de structure scheelite tétragonale $\text{BaMoO}_4$ .	18
1.16	la courbe de décomposition thermique (ATG) du Chromates de zinc « Méthode 1 ».	20
II.1	Diffractogramme de poudre du composé $\text{ZnMoO}_4$	25
II.2	Diagramme de traitement thermique et un four tubulaire.	26
II.3	L'organigramme de protocole de la synthèse de $\text{ZnWO}_4$ et $\text{ZnCrO}_4$ .	27
II.4	.Diffractogrammes de poudre de $\text{ZnWO}_4$ à différents températures.	28

II.5	Comparaison du diffractogramme théorique et expérimental de $ZnWO_4$ .	28
II.6	Diffractogrammes de poudre de $ZnCrO_4$ à différents températures.	29
II.7	Des photos montrent la variation de couleur de la poudre $ZnCrO_4$ à $T_{amb}$ , $300^\circ C$ et $600^\circ C$ .	29
II.8	Diffractogramme de poudre du composé $ZnCrO_4$ à $T = 600^\circ C$ .	30
II.9	Diffractogrammes théorique et expérimental de $BaWO_4$ .	31
II.10	Diffractogrammes théorique et expérimental de $BaMoO_4$	31
II.11	L'organigramme de protocole de la synthèse de $BaCrO_4$ .	32
II.12	Diffractogrammes théorique et expérimental de $BaCrO_4$ .	32
II.13	Diffractogrammes de poudre des composés $BaMO_4$ avec $M = \{W, Mo, Cr\}$ .	33
II.14	Diffractogramme de poudre du $CdWO_4$ .	34
II.15	Diffractogramme de poudre du $CdMoO_4$ .	34
II.16	Diffractogramme de poudre du $X-CdCrO_4$ .	35
II.17	Diffractogramme de poudre du sel inconnu.	36
II.18	Diffractogrammes de poudre des composés $CdMO_4$ avec $M = \{W, Mo\}$ .	36
III.1	Image de La capture d'écran de La base de données FINDIT.	39
III.2	Image de La capture d'écran de logiciel POUDRIX.	40
III.3	Image de La capture d'écran de logiciel GRETEP.	41
III.4	Image de La capture d'écran de logiciel DIAMOND.	42
III.5	Sphère de coordination de Ba : <b>A</b> du $BaWO_4$ , <b>B</b> du $BaMoO_4$ et <b>C</b> du $BaCrO_4$ .	46
III.6	Environnement de l'atome central du baryum avec les anions A (tungstate), B (molybdate) et C (chromate).	47
III.7	Groupement : <b>A</b> tungstate ( $WO_4$ ), <b>B</b> molybdate ( $MoO_4$ ) et <b>C</b> chromate ( $CrO_4$ )	48
III.8	Environnement du : A (tungstène), B (molybdène) et C (chrome).	49
III.9	Structure tridimensionnelle : A du ( $BaWO_4$ ), B du ( $BaMoO_4$ ) et C du ( $BaCrO_4$ ) suivant le plan <b>(010)</b> .	50

<b>III.10</b>	Structure tridimensionnelle : A du (BaWO <sub>4</sub> ), B du (BaMoO <sub>4</sub> ) et C du (BaCrO <sub>4</sub> ) suivant le plan <b>(010)</b> .	<b>51</b>
<b>III.11</b>	Structure tridimensionnelle du composé BaCrO <sub>4</sub> suivant le plan <b>(001)</b> .	<b>52</b>
<b>III.12</b>	Structure de BaWO <sub>4</sub> , BaMoO <sub>4</sub> et BaCrO <sub>4</sub> respectivement <b>A, B et C (101)</b> .	<b>53</b>
<b>III.13</b>	.Structures cristallins des trois composés : BaWO <sub>4</sub> , BaMoO <sub>4</sub> et BaCrO <sub>4</sub> respectivement A, B et C.	<b>54</b>

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Le tableau</b>	<b>Le titre de tableau</b>	<b>La page</b>
<b>I .1</b>	Données cristallographiques des quelques tungstates métalliques.	<b>15</b>
<b>I .2</b>	Paramètres cristallographiques des différentes variétés polymorphiques de $\text{CuMoO}_4$ rapportés dans la littérature.	<b>16</b>
<b>I .3</b>	la composition de produit pour chaque méthode	<b>19</b>
<b>II.1</b>	Donnés cristallographiques des composés obtenus	<b>35</b>
<b>III.1</b>	Données et paramètres cristallographiques des composés $\text{BaWO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$ et $\text{BaCrO}_4$ .	<b>42</b>
<b>III.2</b>	Coordonnées atomiques dans les composés $\text{BaWO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$ et $\text{BaCrO}_4$ .	<b>43</b>
<b>III.3</b>	coordinences, longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les trois composés $\text{BaWO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$ et $\text{BaCrO}_4$ .	<b>45</b>

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie des matériaux est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique, la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

Les tungstates, les molybdates et les chromates sont très intéressants du point de vue de leurs « applications » : photoluminescence, détecteurs de rayonnements, photocatalyse en milieu aqueux, détecteurs à scintillation, des fibres optiques, des capteurs d'humidité, des photos anodes, des hôtes au laser, [2] etc... . L'intérêt majeur de ces matériaux réside dans le fait que certains composés comme le  $\text{CaWO}_4$  et le  $\text{CdWO}_4$  présentent des caractéristiques de luminescence sous excitation photonique, déjà connues. Mais les propriétés de ces matériaux sont très sensibles aux conditions d'élaboration et à la présence soit de défauts (lacunes, interstitiels), soit de dopants.

Différentes techniques sont largement appliquées pour l'obtention de ces composés sous la forme de cristaux en vrac soit unique (par exemple, la méthode de flux, le transport chimique en phase vapeur) ou matériaux polycristallin (par exemple, une route standard en céramique et la méthode de co-précipitation suivie par frittage à  $500^\circ\text{C}$  pour la formation d'un composé monophasique). Avec le développement des nanotechnologies et nanostructures, les tungstates, les molybdates et les chromates de métaux de transition ont attiré beaucoup plus d'attention par rapport aux matériaux en vrac [3].

Notre travail présente dans ce mémoire porte essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de quelques composés inorganiques à base métallique d'une famille des métaux de transition « groupe **VIB** » : chromate, molybdate et tungstate. Les composés choisis sont regroupés comme étant des monométalliques de forme  $\text{AMo}_4$  « **M** : **Cr**, **Mo** et **W** ». Les synthèses et les caractérisations des oxydes monométalliques de type  $\text{AMo}_4$ , dépendent fondamentalement de la nature des ions **A** et **M** et de leur état de valence, bien que leurs natures influencent la stabilité de la structure.

Les oxydes monométalliques de type  $\text{AMo}_4$  sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, co-précipitation, la technique

hydrothermale et la sol-gel.

Dans notre travail nous préférons premièrement, d'utiliser *la co-précipitation* comme méthode de synthèse pour l'obtention des composés désirés puis la calcination à différentes températures, et deuxièmement les caractérisations par la diffraction des rayons X sur poudre.

Notre travail est composé de trois chapitres :

✎ Le premier chapitre portera sur l'étude bibliographique des différentes propriétés chimiques et physiques de tungstate, de molybdate et de chromate. Leurs méthodes de synthèse et de caractérisation seront mises en avant. Les différentes applications sur ces trois oxydes métalliques seront également détaillées.

✎ Le deuxième chapitre présente la synthèse de quelques composés à base de tungstates, molybdates et chromates. Ainsi que la caractérisation des produits obtenus par les rayons X. Les résultats ont été bien évidemment discutés par une méthode comparative dans ce chapitre.

✎ Le troisième chapitre fait l'objet d'une étude structurale comparative entre le tungstate de baryum, molybdate de baryum et le chromate de baryum.

### Références bibliographiques :

[1] R. Kamel ; *Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes*, Thèse doctorat ; Université Mentouri Canstantine ; **2008**.

[2] D. Mouattah ; *Synthèse et étude structurale de nouveaux composés bâtis autour des ligands asymétriques* ; mémoire de magister ; université de laghouat ; **2012**.

[3] S.J. Naik, A.V. Salker ; *Catal. Commun.* 10 ; 884–888; **2009** .

## I.1 Introduction :

Les matériaux inorganiques à base métalliques et notamment les tungstates, les molybdates et les chromates sont très intéressants du point de vue de leurs « applications » : photoluminescence, fibre optique, détecteurs de rayonnements, photo catalyse en milieu aqueux [1] etc... L'intérêt majeur de ces matériaux lié à leurs propriétés. Mais ces propriétés sont très sensibles aux conditions d'élaboration.

Ce chapitre portera sur l'étude bibliographique des différentes propriétés chimiques et physiques des tungstates, des molybdates et des chromates. Leurs méthodes de synthèse et méthodes de caractérisation seront misent en avant. Des différents exemples sur ces trois familles des oxydes métalliques seront également détaillés.

## I.2 Chimie des matériaux inorganiques « à base métallique » :

Plusieurs méthodes de préparation des matériaux inorganiques sont présentées dans la littérature, elles conduisent à différentes structures obtenues en fonction des paramètres de synthèse (quantité des réactifs, température, temps, solvant, ...). Ainsi que les propriétés de ces derniers dépendent du mode, des conditions de préparation et de la température de synthèse.

### I.2.1 Méthodes de synthèse :

Les composés métalliques à base des tungstates, molybdates, chromates et notamment de type  $MWO_4$ ,  $M\text{MoO}_4$  et  $M\text{CrO}_4$  ont été synthétisés par des traditionnelles réactions à l'état solide, par diverses méthodes humides telles que Co-précipitation [2] ; procédé solvothermale [3,4], procédé sol-gel [5] et la méthode mécano-chimique [6]. Il existe aussi une autre variété de méthodes utilisées ces dernières années pour produire ces matériaux telles que la technique de Czochralski [7].

Parmi ces méthodes la plus simple c'est la chimie douce. L'ambition de la chimie douce est de synthétiser des matériaux en s'inspirant des capacités des êtres vivant « plus ou moins élémentaires ». Elle renouvelle la chimie du solide en substituant aux synthèses à haute température, qui conduisent au produit thermodynamique le plus stable, des synthèses à température ambiante (au plus quelques centaines de degrés Celsius) permettant d'obtenir divers produits cinétiques de la réaction.

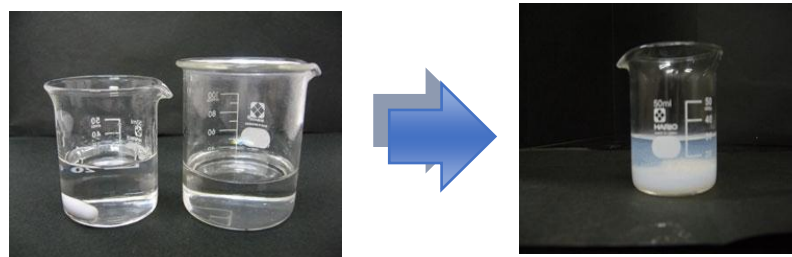
Cette spécialité émerge au cours des années 1980 par regroupement de diverses pratiques plus anciennes sous un label commun [8]. Elle cristallise bientôt sous l'appellation « chimie

douce », en reprenant une expression du chimiste français *jacques livage*, qui paraît dans un article du Monde de 26 octobre 1977, en fait l'article intitulé « vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole » ne mentionne qu'en passant l'expression « chimie douce » [8].

### I.2.1.1 La co-précipitation :

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [9].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet d'obtention directe de composé désiré sous la forme d'une précipitée en basant sur la répartition aléatoire des deux précurseurs « pour éviter l'hétérogénéité locale, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte en s'assurant que le milieu soit sous agitation » [10].



**Figure I.1 :** Synthèse par co-précipitation.

La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu. La technique de co-précipitation présente de nombreux avantages comme [11] :

- ✎ L'obtention des tailles de grains plus petites que par voie solide.
- ✎ Une bonne homogénéité des mélanges de réactifs.
- ✎ Une meilleure réactivité des mélanges précurseurs lors des traitements thermiques.

### I.2.1.2 Synthèse par voie Sol-gel :

Le mot *sol-gel* est composé de *sol* qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot "*gel*" signifie

un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. La méthode sol-gel est une méthode qui a connu un grand essor ces dernières années [12].

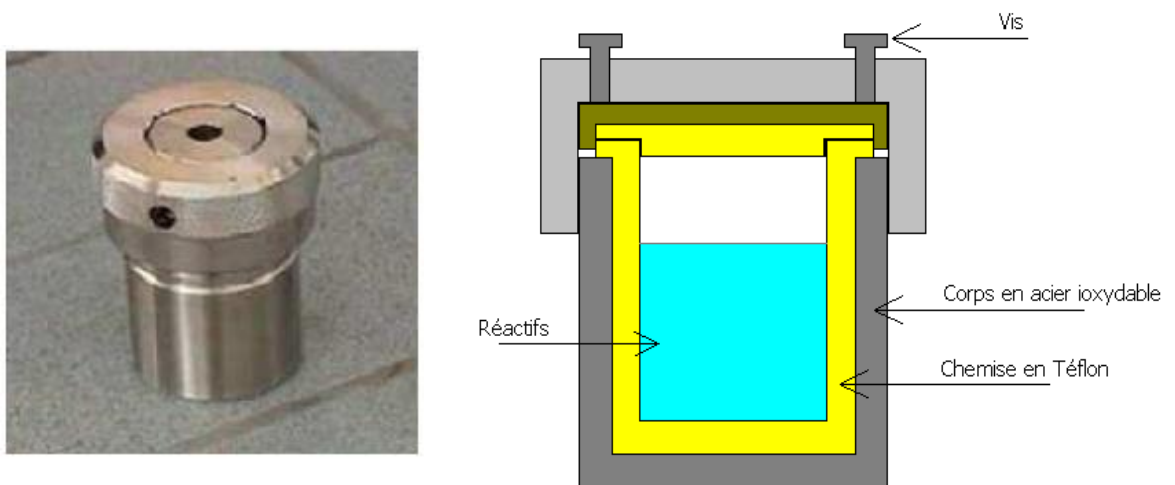
Le principe de procédé *sol-gel* (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est basé sur une transformation d'une solution à base de précurseurs en phase liquide, en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La méthode sol-gel présente de plusieurs avantages qui sont en fait liée au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [12] :

- ✎ Elle permet une meilleure homogénéité
- ✎ Elle permet une formation plus aisée des oxydes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- ✎ Elle permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée moins longue et d'une température plus basse.

### I.2.1.3 Synthèse par voie solvothermale :

La synthèse par voie solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Ce type de synthèse se fait dans un autoclave à téflon (**figure I.2**). L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (**figure I.3**) supportant les conditions solvothermales [13].



**Figure I.2 :** Autoclave utilisé pour la synthèse solvothermale.

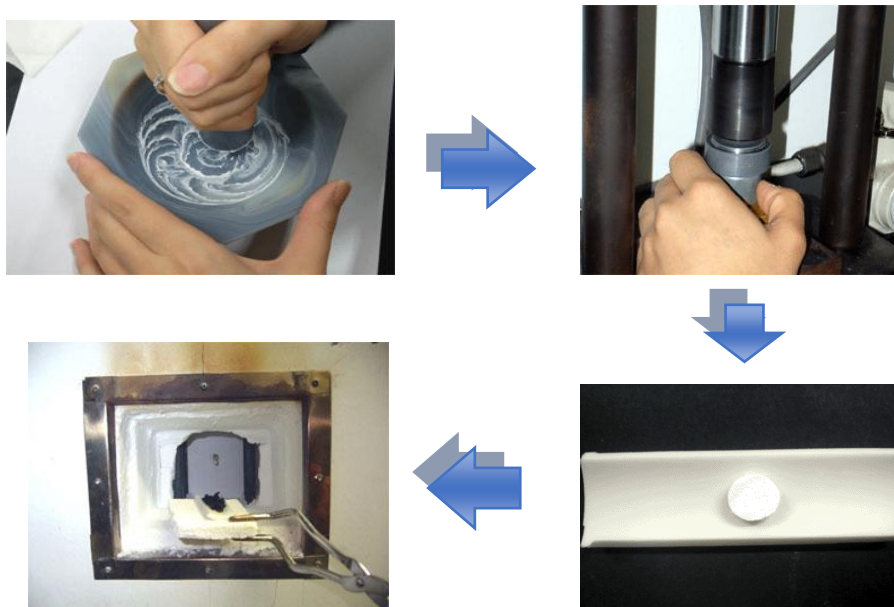


**Figure I.3 :** Le corps en acier inoxydable et la chemise en téflon de l'autoclave.

Cette synthèse correspond à des réactions réalisées pour des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieure à sa température critique ( $T_e < T < T_c$ ) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant. Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions  $\{150^\circ\text{C} < T < 325^\circ\text{C} \text{ et } p < 20 \text{ MPa}\}$  [14].

#### I.2.1.4 Synthèse par voie solide :

C'est le mode de préparation le plus répandu, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à effectuer un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle [15].



**Figure I.4 :** Technique utilisée pour la synthèse par voie solide.

L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [16] :

- ✎ Faible vitesse des réactions de diffusion à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- ✎ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ✎ Hétérogénéité de composition dans le produit final.
- ✎ Nécessité de broyage.

## I.2.2 Méthodes de caractérisation :

### I.2.2.1 La diffraction des rayons X :

#### I.2.2.1.A Découverte et histoire des rayons X :

En **1895**, *Wilhelm Conrad Röntgen* découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain [17]. Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est-à-dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons inter-atomiques. *Laïie* suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique [18].

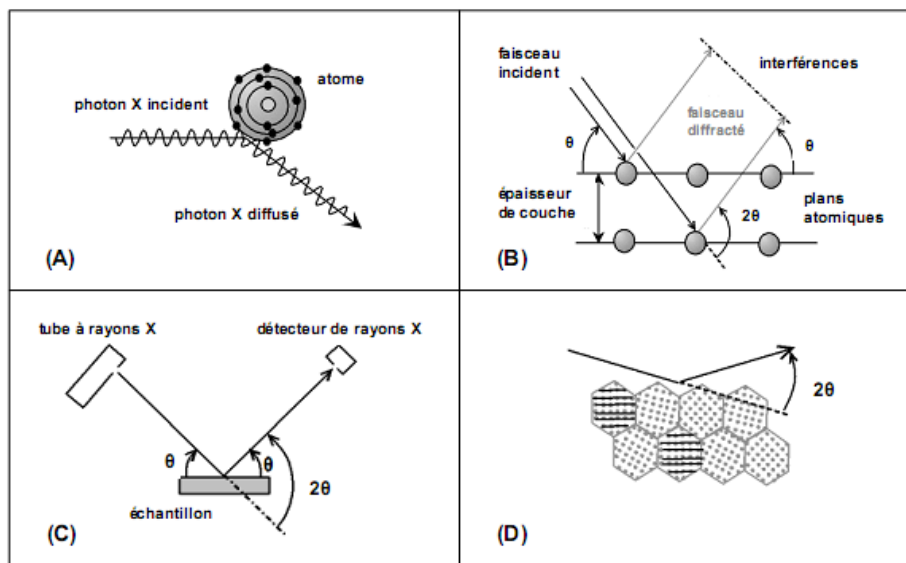
Ceci fut vérifié expérimentalement en **1912** par deux de ses étudiants, *P. Knipping* et *W.Friedrich*, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre. Cette expérience permit de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux [19].

A la suite de l'expérience de *Laïie* de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir *William Lawrence Bragg* comprit la dualité onde corpuscule des rayons X. Cette vision lui permit de déterminer en **1912** la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction X [20].

### I.2.2.1.B Conditions de diffraction :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (**Figure I.5 (A)**). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg (**Figure I.5 (B)**). Ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (hkl) de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , correspond à un pic du diffractogramme donné par l'angle  $2\theta$ ,  $\theta$  étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (**Figure I.5 (C)**). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles. Dans le cas d'un cristal, les atomes sont ordonnés, ils sont placés à des intervalles réguliers, les interférences peuvent alors être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg [21].

Dans le cas d'une poudre, les orientations des grains sont aléatoires, toutes les orientations cristallines sont présentes. Pour une incidence donnée, quelques cristallites, pour lesquelles les conditions de Bragg sont respectées, vont diffracter les rayons X incidents (**Figure I.5 (D)**). L'organisation de la matière cristalline peut être sondée : les symétries cristallines, les paramètres de maille, la taille des cristallites. Une analyse plus poussée peut permettre de décrire les micro-distorsions des matériaux cristallins voire même la position des atomes [21].



**Figure I.5 :** (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffraction dans une poudre.

### I.2.2.1.C Loi de Bragg :

Lorsqu'un cristal est traversé par un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , chaque atome devient source d'ondes diffusées dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de l'onde diffusée est infiniment petite comparée à l'onde incidente [22].

Soit une série de plans réticulaire parallèles équidistants ( $h\ k\ l$ ), la distance inter réticulaires étant  $d_{hkl}$ . Le rayon incident fait un angle  $\theta$  avec cette famille de plans (**figure I.6**). La différence de marche entre les rayons réfléchis par des plans successifs est égale à  $2d \sin\theta$  où  $\theta$  est l'angle de réflexion [22].

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

$\theta$  : angle de diffraction.

$n$  : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction».

$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X.

$d_{hkl}$  : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller  $h$ ,  $k$ ,  $l$ .

### I.2.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal :

La Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est la technique de référence en cristallographie structurale. La connaissance de la structure moléculaire et cristalline est capitale pour tout ce qui concerne les problèmes de stéréochimie (chiralité, stéréoisomérisation ...), et d'une manière générale les relations structure-activité, et ces informations essentielles sont souvent impossibles à obtenir avec d'autres méthodes [23].

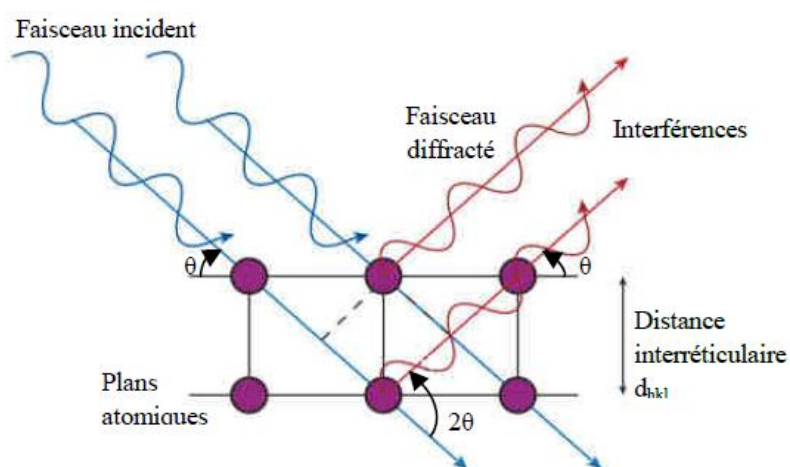


Figure I.6 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.

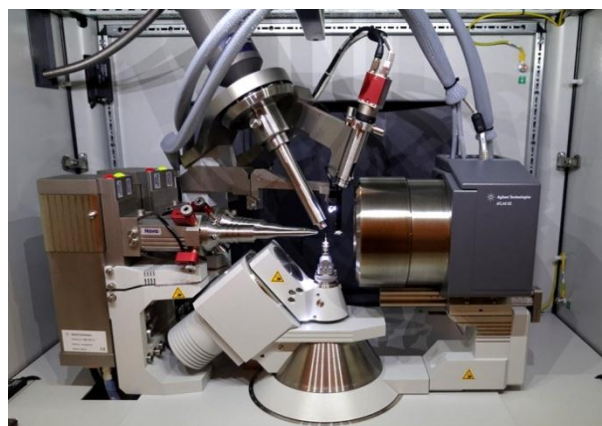


Figure I.7: diffractomètre de monocristal.

Cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement X et les informations obtenues permettent de déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à la résolution atomique [24].

### I.2.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre :

La méthode de diffraction sur poudre a été inventée en **1916** par *Debye* et *Scherrer* en Allemagne, et en **1917** par *Hull* aux Etats-Unis. La technique c'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction [25]. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par *Rietveld* en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode c'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X [26].

La méthode **Debye Scherrer** est présentée la plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse. Les rayons X arrivent sur la poudre et trouvent toujours un certain nombre de famille de plans (hkl) faisant un angle  $\theta$  avec le faisceau incident et vérifiant ainsi la relation de diffraction de Bragg [27].

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés (dans notre travaille) de manière systématique, avec un diffractomètre X'Pert PHILIPS (Figure I.8), équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie  $K\alpha$  d'une longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .



figure I.8 : diffractomètre X'Pert PHILIPS.

### I.3 Etude des quelques composés inorganiques à base métalliques :

#### I.3.1 Les tungstates :

En 1779, *Peter WOULFE* examine un minerai (aujourd'hui connu sous le nom de wolframite) et conclut qu'il pourrait contenir un nouveau corps.

Les tungstates ont été découverts en même temps que le tungstène, par le chimiste et pharmacien suédois *Carl Wilhelm SCHEELÉ* (1742-1786) en 1781. Il pense en accord avec son maître *Torbern BERGMAN*, autre chimiste de talent, qu'il devrait être possible d'obtenir un nouveau métal en réduisant l'acide tungstique [28].

Vers 1783, les tungstates étudiés successivement par les frères *D'ELHUYAR*, par *VAUQUELIN* et par *BERZELIUS*. Ils ne traitèrent en particulier que des tungstates de potasse, de soude et de magnésie [28].

En 1841, un chimiste nommé *Robert Oxland* a donné les premières procédures de préparation de tungstate de sodium et de trioxyde de tungstène. Il a été délivré des brevets pour son travail, peu de temps après et est considéré comme le fondateur de la chimie de tungstène systématique [29].

En 1959 *P.PASCAL* et son groupe de recherche ont pu résumer tout ce qui existe sur les synthèses, les propriétés physico-chimique et les études structurales des composés tungstates [29].

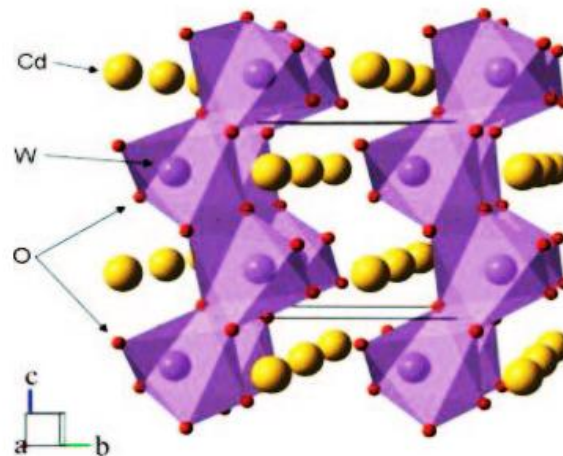
La famille des tungstates  $MWO_4$  est très intéressante au niveau des applications présentant un intérêt particulier dans les domaines suivants : photoluminescence, microondes, fibres optiques, détections, capteurs d'humidité, catalyse. Une mise au point décrit par la suite, sur quelques exemples de ces matériaux.

##### I.3.1.1 Tungstate de cadmium $CdWO_4$ :

Le tungstate de cadmium  $CdWO_4$  cristallise dans un système monoclinique (*wolframite*) avec un groupe d'espace  $P2/c$  ( $n^\circ 13$ ) et paramètres de maille :  $a = 5,04 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,87 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,08 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 91,47^\circ$  ;  $V = 150,36 \text{ \AA}^3$  [30].

*A. ManoPriya et al*, ont synthétisé des nano-cristaux de  $CdWO_4$  par la méthode de Co précipitation. Ils ont ainsi montré que sur deux gammes de température  $T = 520^\circ\text{C}$  et  $T = 540^\circ\text{C}$ , la conductivité électrique du matériau augmente avec l'augmentation de la température mais aussi la fréquence traduisant le comportement semi-conducteur du matériau [30].

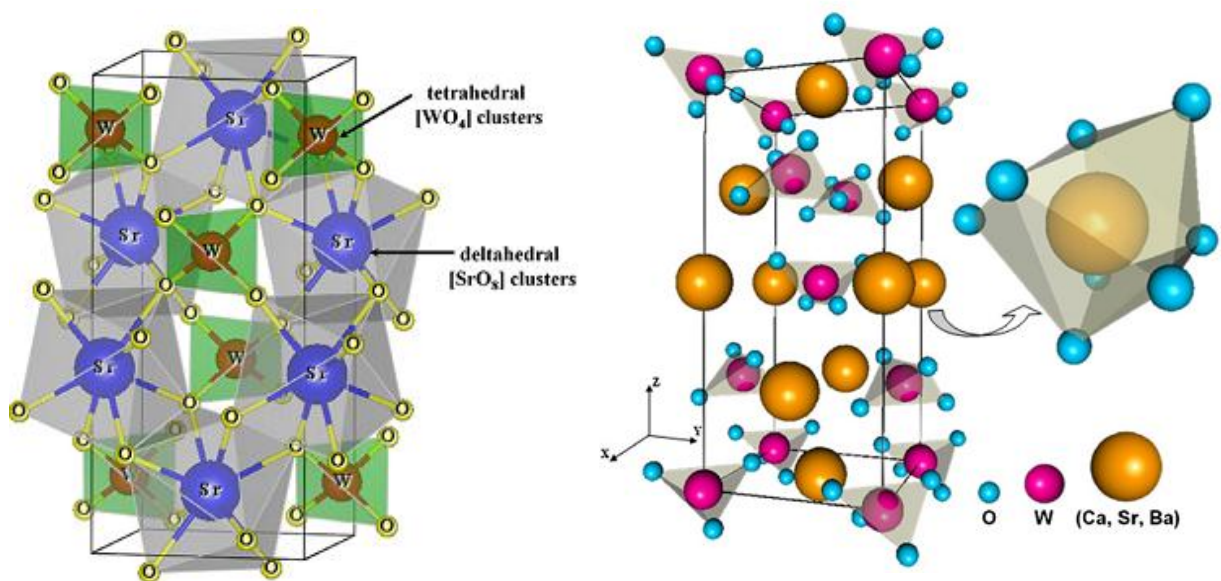
Les propriétés luminescentes des tungstates sont souvent très compliquées. Ils présentent plusieurs bandes d'émissions. De plus, dans la structure wolframite de  $\text{CdWO}_4$ , chaque W est entouré de quatre ions oxygène (O) les plus proches ainsi que deux plus éloignées, l'ensemble constituant un octaèdre  $\text{WO}_6$  (**figure I.9**), jouant un rôle important dans les propriétés luminescentes. La bande interdite est comprise entre 3,8 et 4,0 eV [31].



**Figure I.9 :** Structure cristalline de  $\text{CdWO}_4$ .

### I.3.1.2 Tungstate de calcium $\text{CaWO}_4$ :

D'après *L.S. Cavalcante et al*, le tungstate de calcium  $\text{CaWO}_4$  cristallise dans un système quadratique de type scheelite (**Figure I.10**). Son groupe d'espace est  $I 41/a$  (n°88). Les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 5,243 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,243 \text{ \AA}$  ;  $c = 11,430 \text{ \AA}$  ;  $V = 312,715 \text{ \AA}^3$  [32].



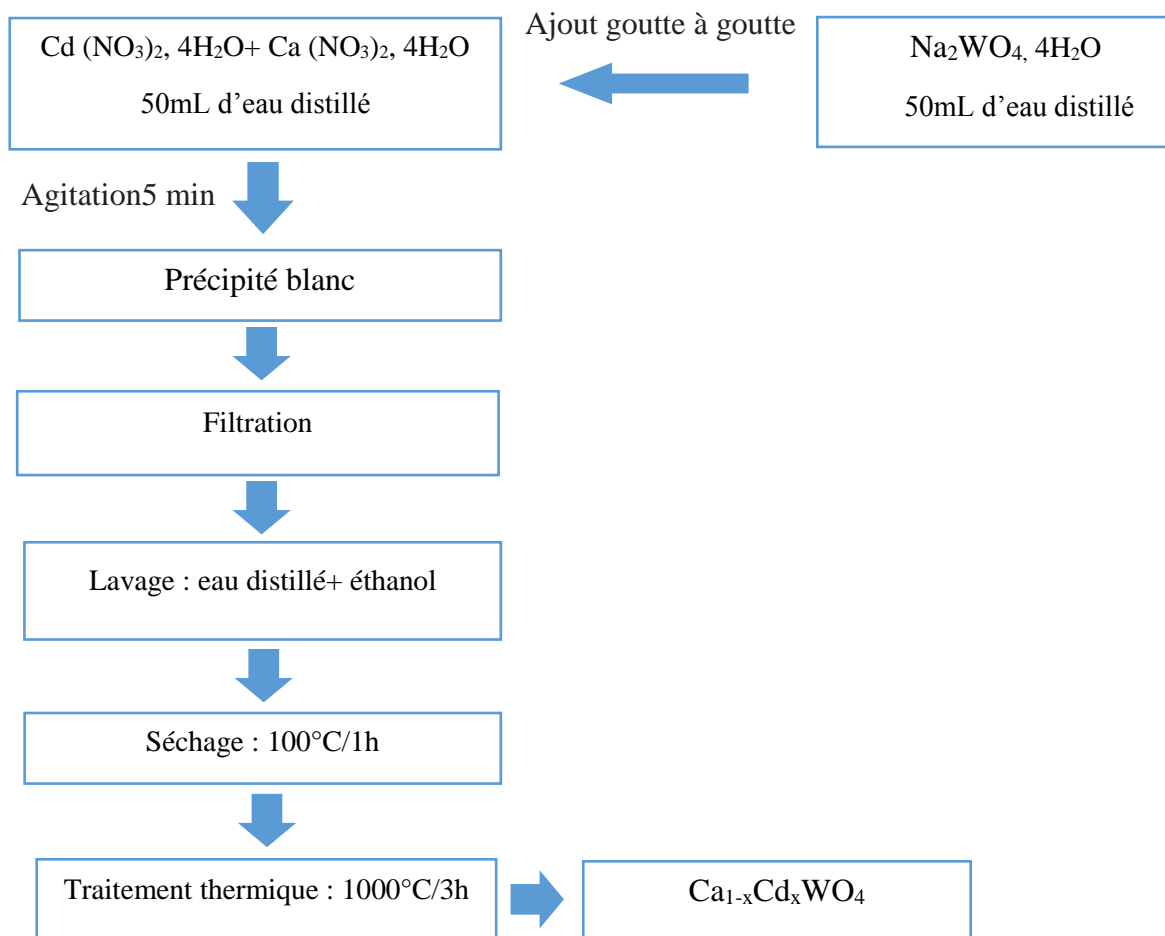
**Figure I.10 :** Structure cristalline « type scheelite » de  $\text{MWO}_4$  (M : Ca, Sr, Ba).

Les auteurs *Camilla K. Vigen et al.* [32], ont étudié les caractéristiques de conductivité de  $\text{CaWO}_4$  au travers d'études du système  $\{(1-x) \text{CaWO}_4 x\text{LaNbO}_4\}$  pour  $0 \leq x \leq 0,35$ . Dans cet intervalle, la solution solide cristallise également dans une structure quadratique de type scheelite. Ils ont également montré qu'à basse température, la conductivité ionique prédomine indépendamment de la pression d'oxygène.

Le tungstate de calcium  $\text{CaWO}_4$  a de nombreux avantages, il caractérise par : une grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, coefficient d'absorption des rayons X élevé, bon rendement lumineux, peu de temps de décroissance et une faible rémanence de la luminescence. Ces caractéristiques font le  $\text{CaWO}_4$  comme un matériau détecteur de rayons X et prometteur dans la détection de phénomènes radioactifs [33].

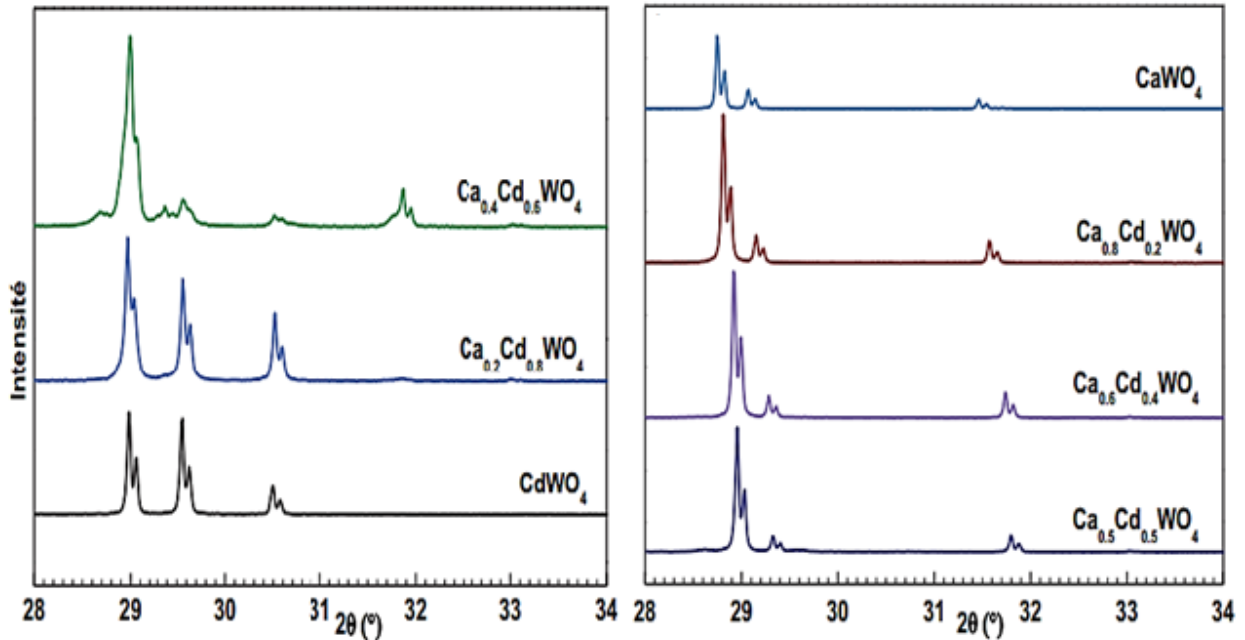
### I.3.1.3 La solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ :

La solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  a été synthétisée [34] par la méthode de co-précipitation selon l'organigramme suivant :



**Figure I.11** : Schéma de principe de la synthèse de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  par la méthode de Co-précipitation.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres des différents composés sont présentés sur la Figure suivante :



**Figure I.12** : Diffractogrammes RX sur poudre enregistrés de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

La solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  présente différentes structures selon la valeur de  $x$ . pour les compositions  $x \leq 0,5$  les diagrammes de diffraction (**figure I.12**) montrent que seules les raies de diffractions caractéristiques de la structure quadratique « scheelite » sont identifiables. Pour la composition  $x = 0,6$ , un système biphasé est observé, une phase de structure identique à celle du tungstate de calcium « scheelite » et l'autre de structure monoclinique « wolframite » du tungstate de cadmium. Pour la composition  $0,8 \leq x \leq 1$ , une nouvelle solution solide cristallise dans une phase monoclinique [35].

Le tableau suivant regroupe les paramètres de maille des quelques tungstates métalliques :

Tableau I.1 : Données cristallographiques des quelques tungstates métalliques.

composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	Références
FeWO <sub>4</sub>	4,711	5,700	4,966	90.51	[36]
BaWO <sub>4</sub>	5,57	5.57	12.63	90	[37]
SrWO <sub>4</sub>	5,405	5,405	11,9	90	[38]
SrWO <sub>4</sub>	5,417	5,417	11,951	90	[39]
ZnWO <sub>4</sub>	4.72	5.70	4.95	90.63	[40]
PbWO <sub>4</sub>	12.141	6.8274	7.2483	89.9	[41]
Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8.962	9.080	12.587	90.06	[42]
CoWO <sub>4</sub>	4.666	5.680	4.948	90	[42]
MgWO <sub>4</sub>	4.6950	5.6834	4.9371	90.93	[42]

### I.3.2 Les molybdates :

Les minéraux les plus courants de molybdate sont : *powellite* de formule CaMoO<sub>4</sub>, *wulfénite* de formule PbMoO<sub>4</sub> et *molybdénite*, un sulfure de formule MoS<sub>2</sub>. Dans 90% des espèces minérales naturelles contenant du molybdène, ce dernier est associé à l'oxygène et se trouve au centre d'octaèdres ou de tétraèdres distordus qui sont la base des structures de la grande famille des molybdates [43].

Les molybdates se répartissent en deux catégories. La première est celle des molybdates simples qui sont constitués d'enchainements de tétraèdres MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de formule générale Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub><sup>2-</sup> avec n pouvant aller de 1 à 6 [44-45] ; il existe cependant des groupements anioniques complexes de formule Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> et Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> [46-47]. La deuxième catégorie est celle des polyoxomolybdates, qui sont des assemblages relativement complexes de cations molybdènes VI présents à la fois en sites octaédriques et tétraédriques. Ces assemblages tridimensionnels complexes présentent des propriétés oxydoréductrices très particulières qui trouvent des applications dans le domaine de la catalyse [48-49].

#### I.3.2.1 Le molybdate de cuivre CuMoO<sub>4</sub> :

Sous pression atmosphérique et à température ambiante le molybdate de cuivre CuMoO<sub>4</sub> se

Présente sous sa forme polymorphique  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub>, qui est stable et de couleur verte claire. Toujours sous pression atmosphérique mais pour des températures inférieures à 190 K, on observe une transition de phase de CuMoO<sub>4</sub> qui, à ces températures, se stabilise sous sa forme polymorphique  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub> de couleur rouge-marron. Le retour à la variété  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> à partir de la variété  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub> se produit grâce à une augmentation de la température aux alentours de 190 K [50].

La synthèse de la poudre  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> peut se faire par plusieurs voies liquides ou sèches. On peut notamment citer la synthèse par réaction à l'état solide comme méthode la plus couramment utilisée. Elle permet une synthèse rapide des poudres après mélange intime d'oxydes simples de cuivre et de molybdène et calcination du mélange au voisinage de 700°C pendant 72h [50]. Cependant, cette méthode ne permet pas de contrôler précisément les caractéristiques physico-chimiques de la poudre.

Gaudon et al [51] ont élaboré le molybdate  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub> dopé au tungstène par réaction en phases solides à 700°C pendant 24h. Ils ont montré que le taux de tungstène dans la matrice CuMoO<sub>4</sub> doit être inférieur à 12% pour qu'il y ait formation de la solution solide. Ehrenberg et al [52] ont obtenu la même variété par refroidissement de la variété  $\alpha$  à 180K sous pression atmosphérique.

Par conséquent, Le molybdate de cuivre CuMoO<sub>4</sub> présente de nombreuses variétés polymorphiques avec des transitions de phase. Le tableau I.2 résume les données cristallographiques des différentes variétés de CuMoO<sub>4</sub>. Toutes les structures présentent une symétrie triclinique avec le groupe d'espace P-1, sauf celle de  $\beta$ -CuMoO<sub>4</sub> pour laquelle la symétrie est hexagonale.

**Tableau I.2 :** Paramètres cristallographiques des différentes variétés polymorphiques de CuMoO<sub>4</sub> rapportés dans la littérature [50-51-52].

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
$\alpha$ - CuMoO <sub>4</sub>	9,901	6,786	8,369	101,13	96,88	107,01
$\gamma$ - CuMoO <sub>4</sub>	9,699	6,299	7,966	94,62	103,36	103,17
CuMoO <sub>4</sub> -II	4,678	5,804	4,915	91,70	91,70	84,90
CuMoO <sub>4</sub> -III	4,736	5,867	4,872	91,03	92,55	88,98
$\beta$ -CuMoO <sub>4</sub>	16,079	16,079	6,723	90	90	120

Les structures des molybdates  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> et  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub> sont représentées sur la figure I.13 Dans la variété  $\gamma$  des octaèdres CuO<sub>6</sub> sont reliés à des octaèdres MoO<sub>6</sub> par une arête commune, alors que dans la variété  $\alpha$  les octaèdres CuO<sub>6</sub> sont séparés par des tétraèdres MoO<sub>4</sub> [52].

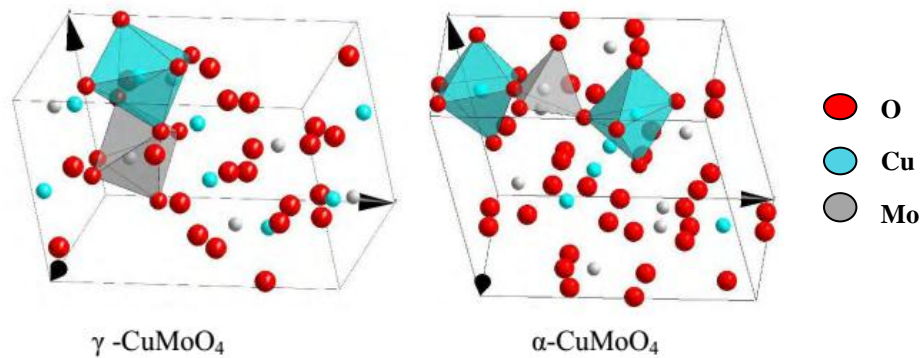


Figure I.13 : Structure cristalline des molybdates  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> et  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub>.

### I.3.2.2 Le molybdate de baryum BaMoO<sub>4</sub> :

Ce composé a été préparé par la réaction à semi-conducteur conventionnelle entre BaCO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub> à températures élevées ( $\gg 1200$  °C) [53]. Une procédure expérimentale typique pour obtenir les poudres BaMoO<sub>4</sub> est illustrée dans la figure suivante :

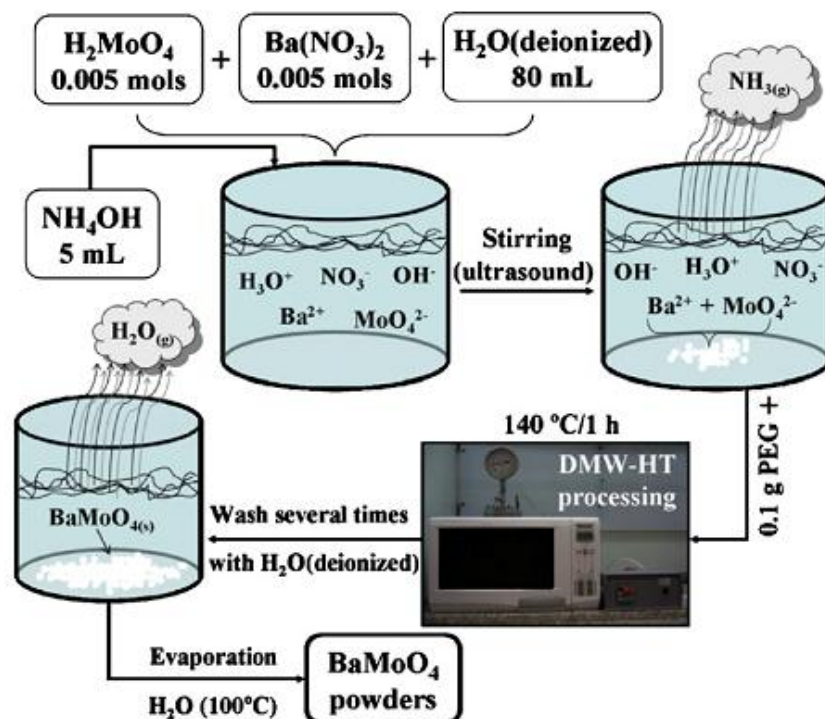
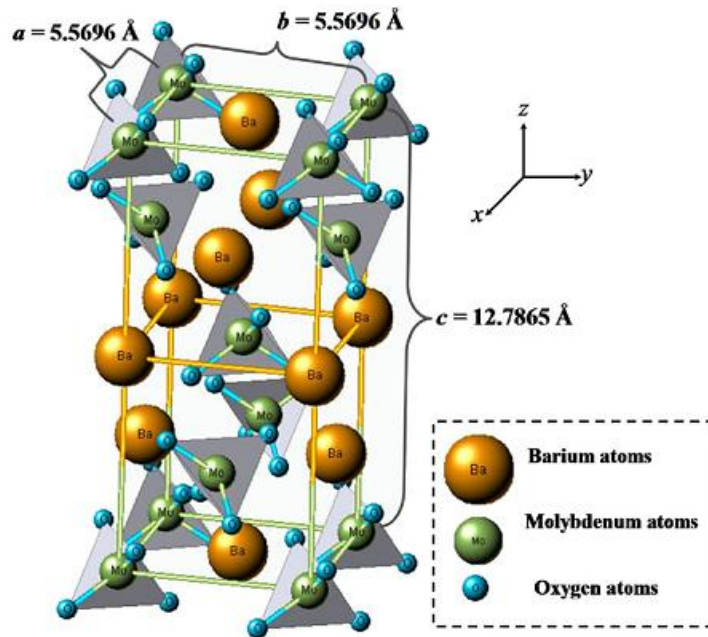


Figure I.14 : Organigramme illustrant la procédure expérimentale pour la formation des Poudres BaMoO<sub>4</sub> [53].

Le molybdate de baryum,  $\text{BaMoO}_4$ , présente à température ambiante une structure tétragonale de type scheelite avec la formule générale  $[\text{AXO}_4]$ , où  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{X} = \text{Mo}$  [54]. La représentation schématique de la cellule d'unité  $\text{BaMoO}_4$  de système tétragonale, de groupe d'espace  $I4_1/a$  et de paramètres  $a = b = 5,5696 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,7865 \text{ \AA}$  [55], illustre dans la figure I.15.



**Figure I.15 :** La cellule d'unité de structure scheelite tétragonale  $\text{BaMoO}_4$ .

### I.3.3 Les chromates :

Les chromates ont été découverts en 1797, et étudiés, en même temps que le chrome par M. Vauquelin. Plusieurs autres chimistes s'en sont ensuite occupés, notamment M. Godon [56].

Dans la nature, il n'existe qu'une seule espèce de chromate : c'est le chromate de plomb. Il est très rare et on le connaît vulgairement sous le nom de plomb rouge. Parmi les chromates métalliques connus, il y en a sept qui sont solubles : ce sont les chromates de potasse, de soude, de strontiane, de chaux, de magnésie, de protoxyde de nickel et de cobalt. Les plus solubles sont les trois premiers. Les chromates se comportent avec les corps combustibles d'une manière analogue aux molybdates [56].

En raison de l'utilisation des chromates et spécialement le chromate de zinc  $\text{ZnWO}_4$  comme dépolariser, ou des matériaux actifs de cathode, en cellules voltaïques thermiquement activées fonctionnant aux températures au-dessus de  $450^\circ\text{C}$ , les propriétés des chromates de zinc sont de valeur [57]. Donc, il est important d'avoir à titre d'exemple une connaissance sur la synthèse, la composition et la stabilité thermique des chromates de zinc.

### I.3.3.1 Le chromate de zinc $\text{ZnCrO}_4$ :

La synthèse de chromate de zinc établie à partir quatre méthodes par les procédures suivantes :

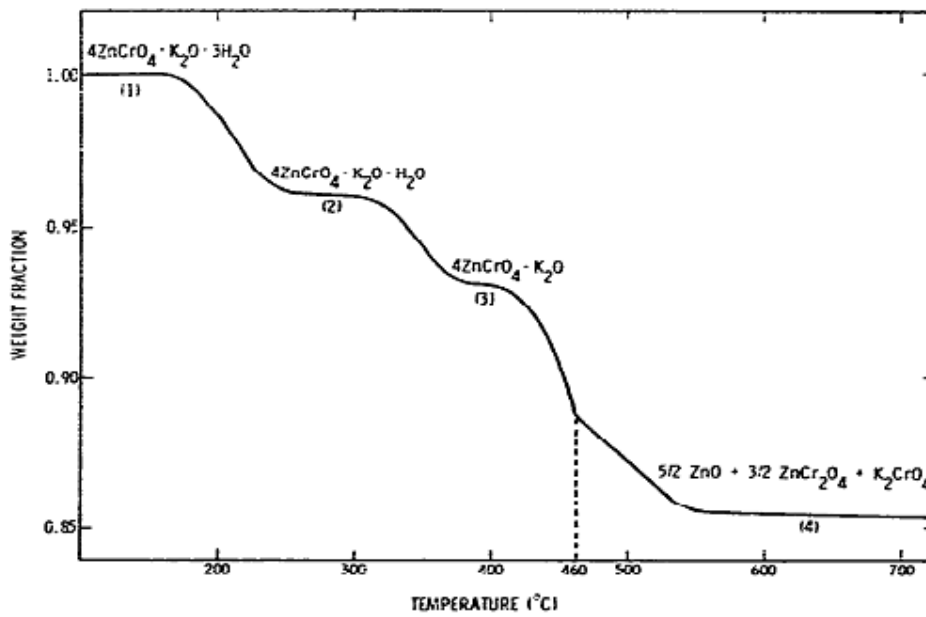
- **Méthode 1** : « co-précipitation » mélange d'une solution de  $\text{ZnCl}_2$  avec une autre de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Le précipité résultant a été identifié comme étant le  $\text{ZnCrO}_4$  [58].
- **Méthode 2** : « co-précipitation » solutions d'environ 0.7M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et 0.7M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  préparés puis mélangés. Le précipité formé a été identifié comme décrit pour le chromate de zinc de méthode -1- [58].
- **Méthode 3** : ce matériau préparé selon la même procédure que pour la méthode 1 sauf que  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  employé au lieu de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  [59].
- **Méthode 4** : la procédure employée pour préparer ce matériel a été décrite par Briggs. [60] : 4,5 g de  $\text{ZnCO}_3$  a été complètement solubilisé dans 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , puis 5 g de  $\text{CrO}_3$ , a été ajouté. Le mélange a été chauffé « pour éliminer le  $\text{CO}_2$  » dans un tube verre pendant 4 h à 208°C. Après lavage, l'échantillon a été séché à 110°C pendant une nuit.

Voici un tableau illustre la composition de produit pour chaque méthode :

**Tableau I.3** : la composition de produit pour chaque méthode.

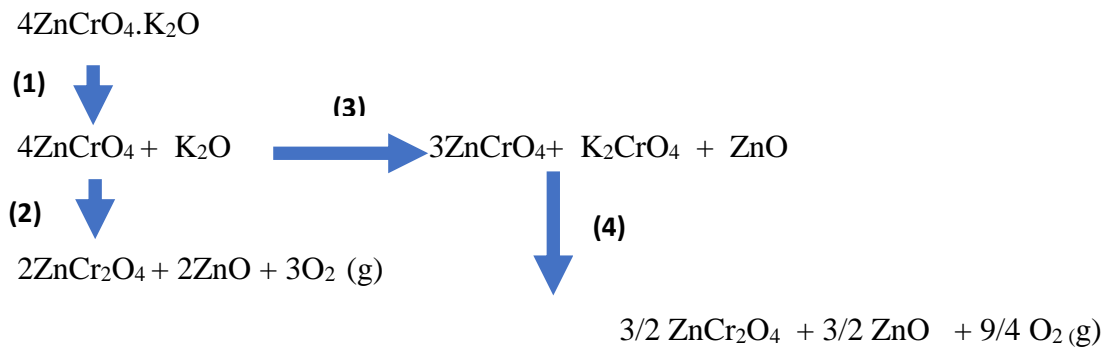
Méthode	composition	% $\text{ZnCrO}_4$
1	$4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80.5
2	$4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	41.1
3	$5\text{ZnO} \cdot 0.5\text{CrO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80.7
4	$\text{ZnCrO}_4$	96.9

Les propriétés thermiques de chromate de zinc  $\text{ZnCrO}_4$  sont étudiées à partir d'une courbe ATG représentée sur la figure I.16 [60]. Avec l'augmentation de la température, la perte de poids se produit jusqu'à 570 °C. Par la suite, le poids reste constant c'est la cristallisation du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .



**Figure I.16** : la courbe de décomposition thermique (ATG) du Chromates de zinc « Méthode 1 » [60].

Les résultats de décomposition du chromate de zinc peuvent lui ont compris en termes des réactions suivantes :



**Références bibliographique :**

- [1] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian ; « *Low-temperature synthesis of CdWO<sub>4</sub> nanorods via a hydrothermal method* »; *Ceramics International*; P1125-1128; **2007**.
- [2] E. F. Paski, M. W. Blades; *Anal. Chem.* 60 (11); P 1224-2123; **1988**.
- [3] S.-J. Chen, J. Li, X.-T. Chen, J.-M. Hong, Z. Xue, X.-Z. You; *J. Cryst. Growth* 253 P361-365; **2003**.
- [4] L. Zhang, C. Lu, Y. Wang, Y. Cheng; *Mater. Chem. Phys.*; 103; P 433 – 436; **2007**.
- [5] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Fcuglein, G. Mculler; *Chem. Mater.* 10; P 304-310; **1998**.
- [6] V.V. Zyryanov ; *Inorg. Mater.* 36 ; P 54-58 ; **2000**.
- [7] I. M. Benguechoua ; mémoire de Magister ; *Synthèse, caractérisation et étude structurale des composés à base de Molybdates métallique* ; Laghouat, Algérie ; **2012**.
- [8] S.J. Naik, A.V. Salker ; *Catal. Commun.* 10; P 884–888; **2009**.
- [9] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson; *Applied Catalysis B: Environmental* 6; P 325-337; **1995**.
- [10] A. ManoPriya, R. KalaiSelvan, B. Senthilkumar, M.K. Satheeshkumar, C. Sanjeeviraja, « *Synthesis and characterization of CdWO<sub>4</sub> nanocrystals* »; *Journal of Ceramics International* 137 ; 2485-2488; **2011**.
- [11] Y.-X. Zhou, H.-B. Yao, Q. Zhang, J.-Y. Gong, S.-J. Liu, S. Hong; *Inorganic Chemistry* 48; 1082; **2009**.
- [12] K. Lennstrom, S.J. Limmer, G. Cao, « *Synthesis of cadmium tungstate films via sol-gel processing* » ; *Journal of Thin Solid Films* 434 ; 55-61; **2003**.
- [13] M.H. Rapposch, J.B. Anderson, E. Kostiner; *Inorg. Chem* 19; P 3531–3539; **1980**.
- [14] A.J. Rondinone, M. Pawel, D. Travaglini, S. Mahurin, S. Dai, « *Metastable tetragonal phase CdWO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized with a solvothermal method* » ; *Journal of Colloid and Interface Science* 306 ; P 281-284; **2007**.
- [15] M. Aggour, H.-J. Lewerenz, J. Klaer, U. Störkel; *Electrochem. Solid State Let.* 3; P 399; **2000**.
- [16] R. Scheer, H.-J. Lewerenz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13; P 1924; **1995**.
- [17] P.E. Werner; *Chemica Scripta.* 26 A; P 57-64; **1986**.
- [18] R.A. Young et D.B. Wiles; *J. Appl. Cryst.* 15; P 430-438; **1982**.
- [19] W. H. Bragg. *Nature* 78. 271; P 293-294; **1908**.
- [20] R.J. Hill. et R.X. Fisher; *J. Appl. Cryst.* 23; P 462 -468; **1990**.
- [21] .Klug, H.P. & Alexander, L.E.; *Ed John Wiley & sons*; New York; **1974**.

- [22] KADRI. A ; Thèse de Magister ; *SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPOSES APPARTENANT AUX SYSTEMES TI-P-O, V-P-O ET ETUDE DE MATERIAUX*, Annaba, Algérie; **2007**.
- [23] V. Igor' Stepanovich Kulaev, M. Vagabov, T. V. Kulakovskaya; *the biochemistry of inorganic polyphosphates*, Ed. Wiley. 3 ; **2004**.
- [24] K.H. Lii, Y. B. Chen, C.C. Su, et S. L. Wang ; *J. Solid State chem.* 82 ; P 156-160 ; **1989**.
- [25] B. Raveau, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 96 ; P 419-448 ; **1986**.
- [26] J.I. Langford et D. Louër, *Rep. Prog. Phys.*, 59 ; P131 ; **1996**.
- [27] M. Grafoute, Thèse de doctorat, Université du Maine France ; **2004**.
- [28] B. William. Jensen; *Why Tungsten Instead of Wolfram*; *J. Chem. Educ*; 85; P 488-489; **2008**.
- [29] P. Pascal, A. Chrétien, W. Freundlich ; *Nouveau traité de chimie minérale* ; Vol.14 ; Paris ; P 840-861 ; **1959**.
- [30] E.N. Galashov, V.V. Atuchin, A.S. Kozhukhov; « *Growth of CdWO<sub>4</sub> crystals by the low thermal gradient Czochralski technique and the properties of a(010) cleaved surface* »; *Journal of Crystal Growth*; **2014**.
- [31] A. Taoufyq, F. Guinneton, J.-C. Valmalette, M. Arab; *J. Solid State Chem.* 219; P 127–137; **2014**.
- [32] L.S. Cavalcante, V.M. Longo, J.C. Sczancoski, M.A.P. Almeida, A.A. Batista; « *Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO<sub>4</sub> crystals* »; *Cryst Eng Comm* 14; P 853-868; **2012**.
- [33] C.K. Vigen and R. Haugrud, « *Proton Conductivity in Solid Solution 0.7(CaWO<sub>4</sub>)-0.3(La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub>) and Ca (1-x) La<sub>y</sub> TaO<sub>4</sub>* »; *Journal. Am. Ceram. Soc.*, 96; P 3812-3820; **2013**.
- [34] Swarthmore, P.A; *Joint Committee on Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, U.S.A*; **1994**.
- [35] T. Roisnel, J. Rodríguez E.J. Mittenmeijer (Eds.), in: *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference, Barcelona–Spain*, p. 118–123; **2000**.
- [36] H. Cid-Dresdner, C. Escobar, *The crystal structure of ferberite, FeWO<sub>4</sub>*, in: *Z. Krist.-Cryst. Mater. Z. Kristallogr.* P 127; **1968**.
- [37] The International Centre for Diffraction Data ICDD, Entries 411431 CaWO<sub>4</sub>, 80490 SrWO<sub>4</sub>, and 430646 BaWO<sub>4</sub>, 72-0504: Eu<sub>2</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and 28-1290: Tb<sub>2</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, **1997**.
- [38] B.N. Roy; V.K. Handa; *J. Crystal Growth.* 47; P 577-582; **1979**.

- [39] V.D. Zhuravlev; O.G.Reznitskikh; J. *Solid State Chemistry* 184; 2785- 2789; **2011**.
- [40] T.N.Karthik, V.Manivannan, *Synthesis and characterization of metal tungstate by novel solid-state metathetic approach journal of Alloys and Compounds* 465; P 380-386, **1998**.
- [41] T. George, S. Joseph, A. T. Sunny et S. Mathew; *J Nanopart Res*; 10; 567–575; **2008**.
- [42] D. Mouattah ; mémoire de Magister ; Synthèse et étude Structural de nouveaux composés bâtis autour des ligandes asymétrique ; Laghouat .Algérie ; **2012**.
- [43] S-Y. Bae, H-G. Kang, H-S. Yun; Lim, *Materials Science and Engineering A.*; P 499-262; **2009**.
- [44] G. Ferey, N.Guillou, J. *Solid State Chem.*; P 132 – 224; **1997**.
- [45] S. Ghammami, *Cryst. Res. Technol.*, 38; 913; **2003**.
- [46] Greenwood, N. Norman, *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*, Edition Oxford Butterworth-Heinemann.; **1997**.
- [47] Y. Do, E-D. Simhon, R-H. Holm, *Inorg. Chem.*, 24/18; P 2827; **1985**.
- [48] E. Blouet-Crusson, M. Rigole; *Applied Catalysis A: General*; P 178-69; **1999**.
- [49] A-M. Khenkin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, p123 – 6437; **2001**.
- [50] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Paulus; *J. Phys. Chem. Sol*; P 58 -153; **1997**.
- [51] M. Gaudon, C. Carbonera, J-F. Letard; *S. Jobic, Inorg. Chem.*, P 46- 10200; **2004**.
- [52] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Mieke; *J. Solid State Chem.*, P 132- 88; **1997**.
- [53] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, *Chem. Eng. J*; P 140 -632; **2008**.
- [54] C. Jansen, A. Arafat, A.K. Barakat, *Synthesis of Microporous Materials,vol.1*; Van Nostr and Reinhold, New York, p. 507; **1992**.
- [55] S. Takai, S. Touda, K. Oikawa, K. Mori, *Solid State Ion*; P 148-123; **2007**.
- [56] S.V. Krivovichev, *Eur. J. Inorg. Chem*; P 2594; **2010**.
- [57] A.J. Locock, L. Soderholm, *Chem. Mater.*16; P 1384; **2004**.
- [58] A.J. Norquist, M.B. Doran, D. O’Hare, *Inorg. Chem.* 44; P 3837–3843; **2005**.
- [59] S. H. C. Briggs, *J. Chem. SOC*; P 242; **1929**.
- [60] R.P.CLARK; F.W. REINHARDT; *Thermochemical Acta*; P 185 – 195; **1974**.

## II.1 Introduction :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie des matériaux est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux.

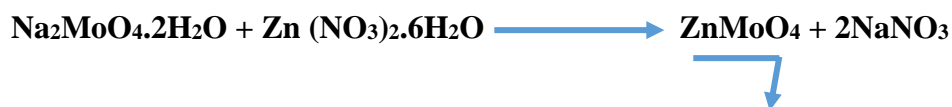
Le travail expérimental présenté dans ce chapitre porte essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de quelques composés métalliques d'une famille des métaux de transition « groupe **VIB** » : chromate, molybdate et tungstate. Les composés choisis sont regroupés comme étant des monométalliques de forme  $\text{AMo}_4$  « M : **Cr**, **Mo** et **W** ». Les synthèses et les caractérisations des oxydes monométalliques de type  $\text{AMo}_4$ , dépendent fondamentalement la nature des ions **A** et **Met** de leur état de valence, bien que leurs natures influencent la stabilité de la structure.

Des oxydes de type  $\text{AMo}_4$  sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel. Dans notre travail nous préférons d'utiliser *la co-précipitation* comme méthode de synthèse pour l'obtention des composés désirés.

## II.2 Synthèse et caractérisation du $\text{ZnMO}_4$ (M : W, Mo, Cr) :

### II.2.1 Molybdate de zinc $\text{ZnMoO}_4$ :

Ce composé a été préparé suivant cette réaction :



Les conditions optimales de synthèse sont les suivantes :  $10^{-3}$  moles de nitrate de zinc et  $10^{-3}$  moles de molybdate de sodium bihydraté sont mises séparément chacune en solution dans 10 ml de l'eau. Après 73h, un précipité de couleur blanche s'est formé. Ce précipité a été filtré, lavé par l'eau distillée puis séché dans une étuve à  $72,4^\circ\text{C}$  pendant 3h. La solution restant donne, après évaporation, le nitrate de sodium.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du filtrat obtenu a été enregistré sur un diffractomètre PHILIPS X'Pert PRO (voir figure II.1). Il montre un composé bien cristallisé

Comparé aux fiches de la banque JCPDS, le composé a été non identifié mais l'identification de la solution « après l'évaporation » comme étant le nitrate de sodium nous indique que notre précipité est un molybdate de zinc.

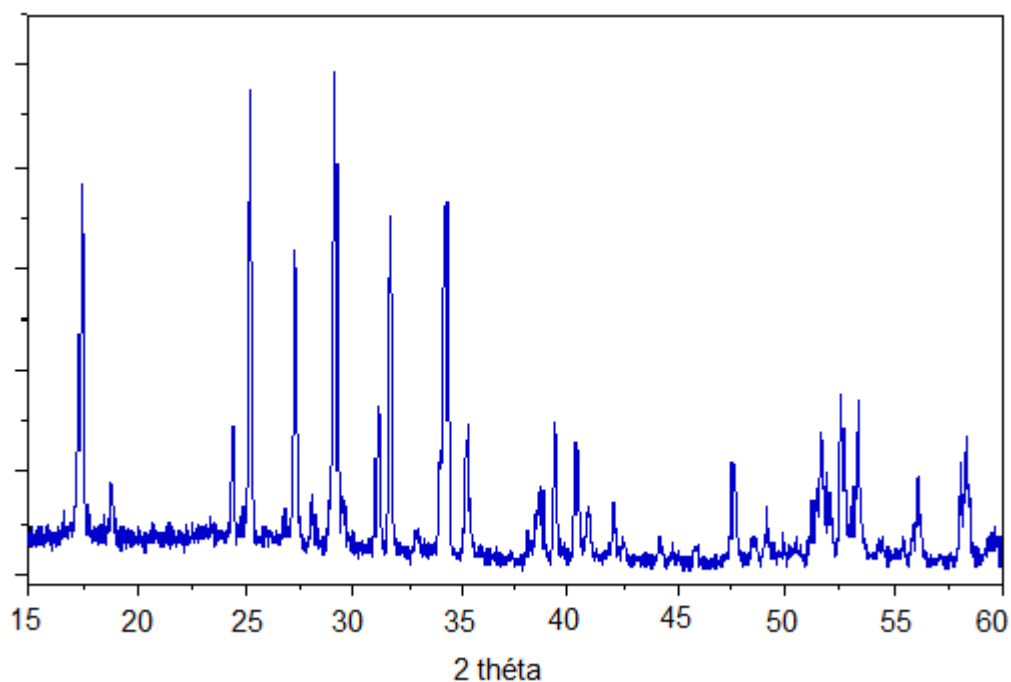
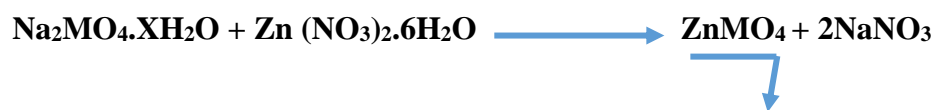


Figure II.1 : Diffractogramme de poudre du composé  $\text{ZnMoO}_4$ .

### II.2.2 Tungstates et chromate de zinc $ZnMO_4$ « M : W, Cr » :



On fait solubiliser séparément dans 10 ml d'eau distillée,  $10^{-3}$  moles de nitrate de zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et  $10^{-3}$  moles de  $Na_2MO_4 \cdot xH_2O$  « M : W, Cr ». Le mélange de ces deux solutions nous donne :

- Immédiatement, un précipité de couleur blanche pour le cas du tungstate « M : w ».
- Après trois jours, une précipitation totale de couleur jaunâtre pour le cas du chromate « M : Cr ».

Les précipités obtenus sont filtrés puis lavés plusieurs fois par l'eau distillée et séchés dans une étuve à  $70^\circ C$  pendant 4 heures.

Nos produits sont caractérisés par la diffraction des rayons X sur poudre et identifiés dans les deux cas comme étant des phases amorphes (pour les précipités) et les solutions restants après la filtration s'évaporent lentement et ils ont été bien identifiés comme des nitrates de sodium.

Les phases amorphes ainsi formés subissent à un traitement thermique dans le but d'avoir des composés bien cristallisés et pour quoi pas d'avoir une étude vérifiée sur la stabilité thermique de nos composés. Les conditions de ce comportement sont montrées dans la figure suivante : « Le traitement thermique a été fait dans un four tubulaire programmé »

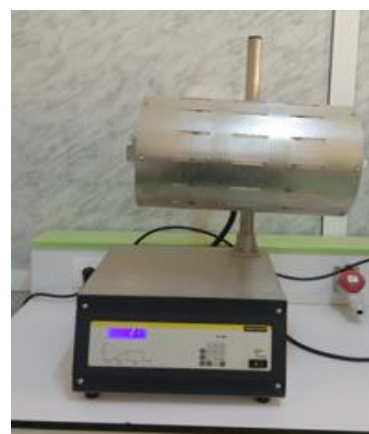
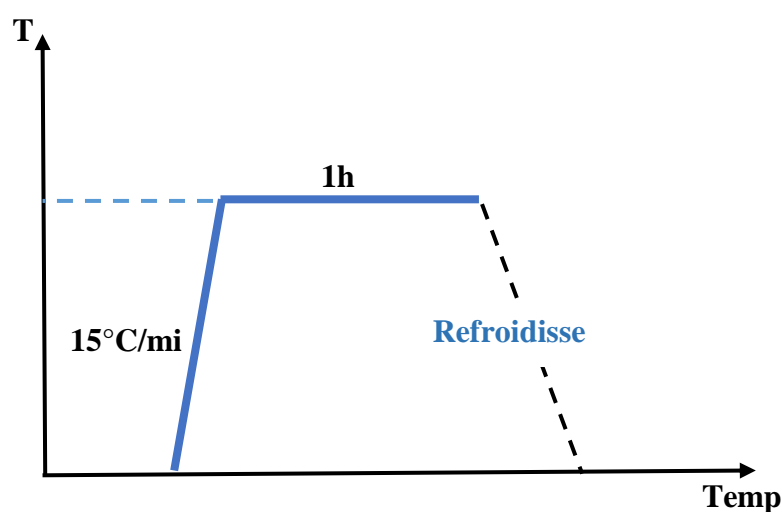
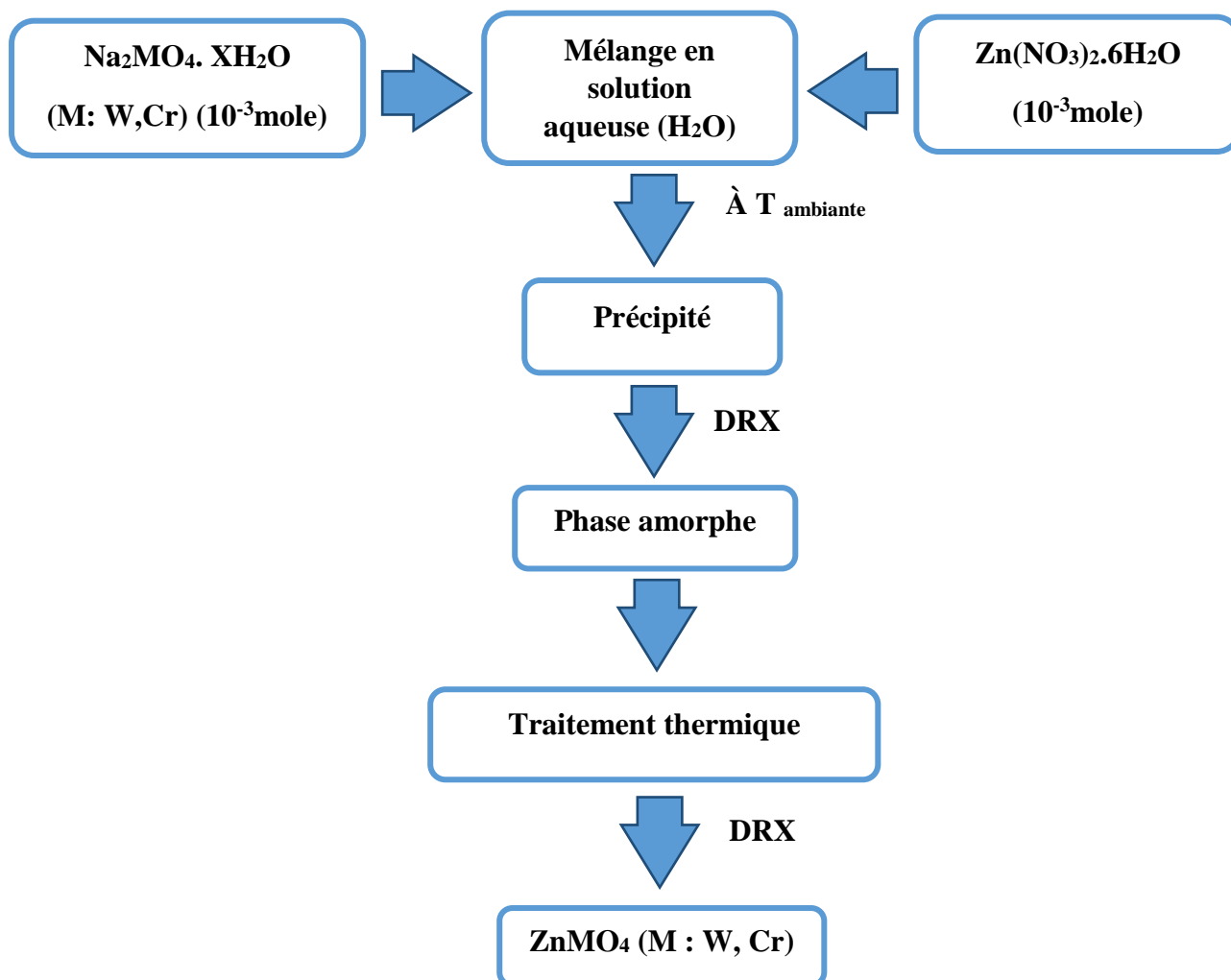


Figure II.2 : Diagramme de traitement thermique et un four tubulaire.

L'organigramme suivant illustre le protocole général de synthèse des composés  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$  :

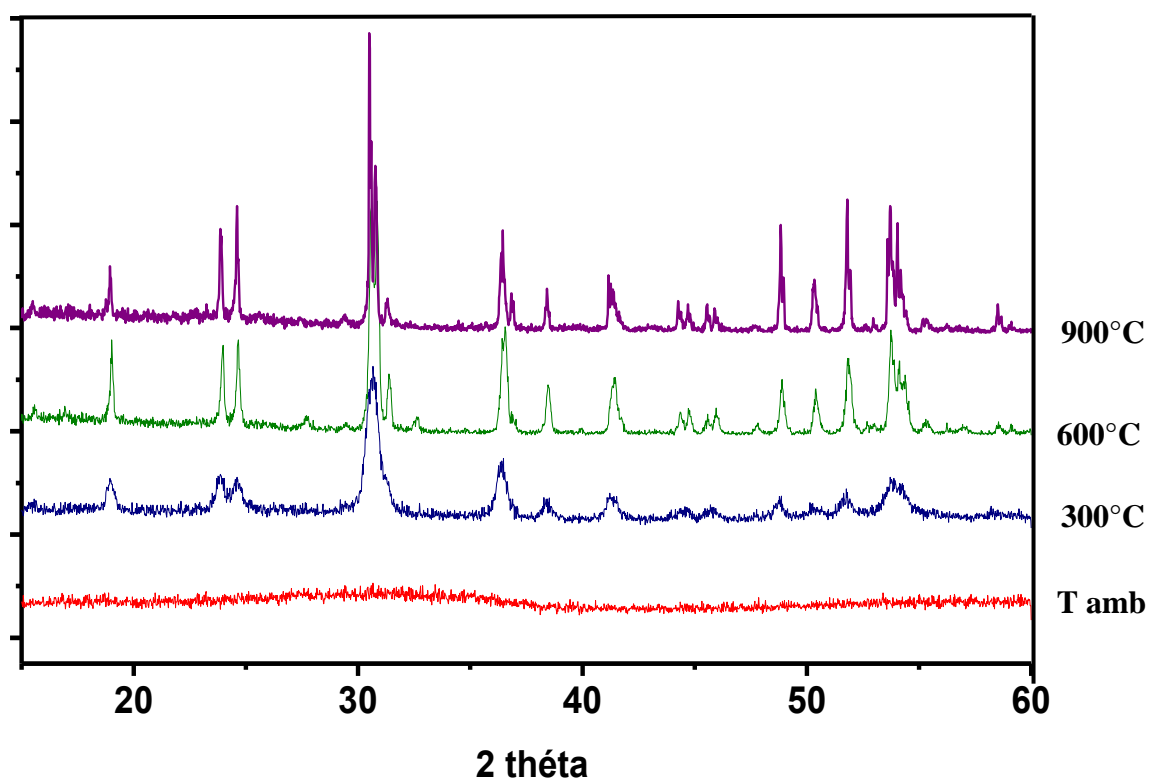


**Figure II.3 :** L'organigramme de protocole de la synthèse de  $\text{ZnWO}_4$  et  $\text{ZnCrO}_4$ .

- Les températures choisies pour le traitement thermique sont : **300**, **600** et **900°C**. Pour chaque traitement de ces deux composés, effectué un diagramme sur poudre a été enregistré.

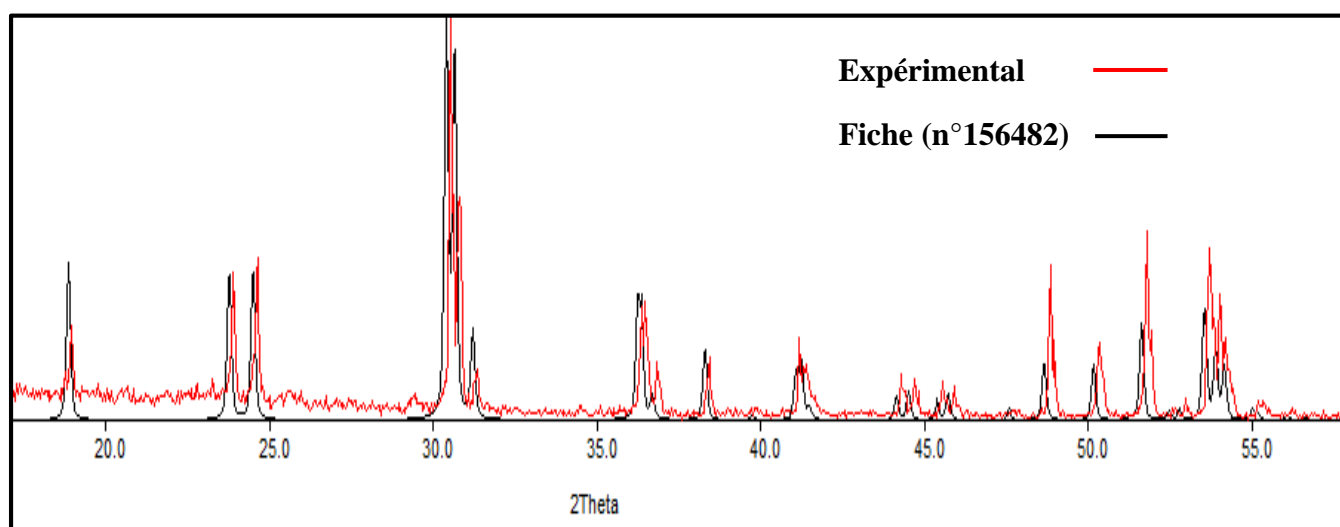
### II.2.3 Caractérisation du tungstate de zinc $\text{ZnWO}_4$ :

L'étude de traitement thermique, a montré que la phase amorphe obtenue a été bien cristallisée à température de  $300^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ . Ainsi que notre composé reste stable thermiquement à température de  $T = 900^\circ\text{C}$  comme le montre la figure II.4.



**Figure II.4 :** Diffractogrammes de poudre de  $\text{ZnWO}_4$  à différents températures.

La figure **II.5** représente le diffractogramme de poudre de la phase obtenu, comparé au celle du fiche de la banque **ICSD** (n° : #156482), le composé a été bien identifié comme étant le tungstate de zinc  $\text{ZnWO}_4$  [2]. Le tungstate de zinc cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P1_2/C1$  et avec les paramètres de maille suivants :  $a = 4,6826 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,7088 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,9230 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,54^\circ$ .



**Figure II.5 :** Comparaison du diffractogramme théorique et expérimental de  $\text{ZnWO}_4$ .

### II.2.4 Caractérisation du chromate de zinc $\text{ZnCrO}_4$ :

L'étude thermique effectuée sur la phase amorphe comme l'indique la figure II.6 montre un début de cristallisation au delà de température  $T = 300^\circ\text{C}$ , mais cette cristallisation confirme l'existence de trois phases : chromate de zinc  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  « figure II.8 ». Ces résultats expérimentales sont identiques à celles de CLARK et REINHARDT [3], ils confirment par une analyse thermique gravimétrie ATG que le chromate de zinc  $\text{ZnCrO}_4$  se décompose partiellement au delà de  $T = 460^\circ\text{C}$  « figure I.16 (chapitre I) » et donne le  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et le  $\text{ZnO}$ .

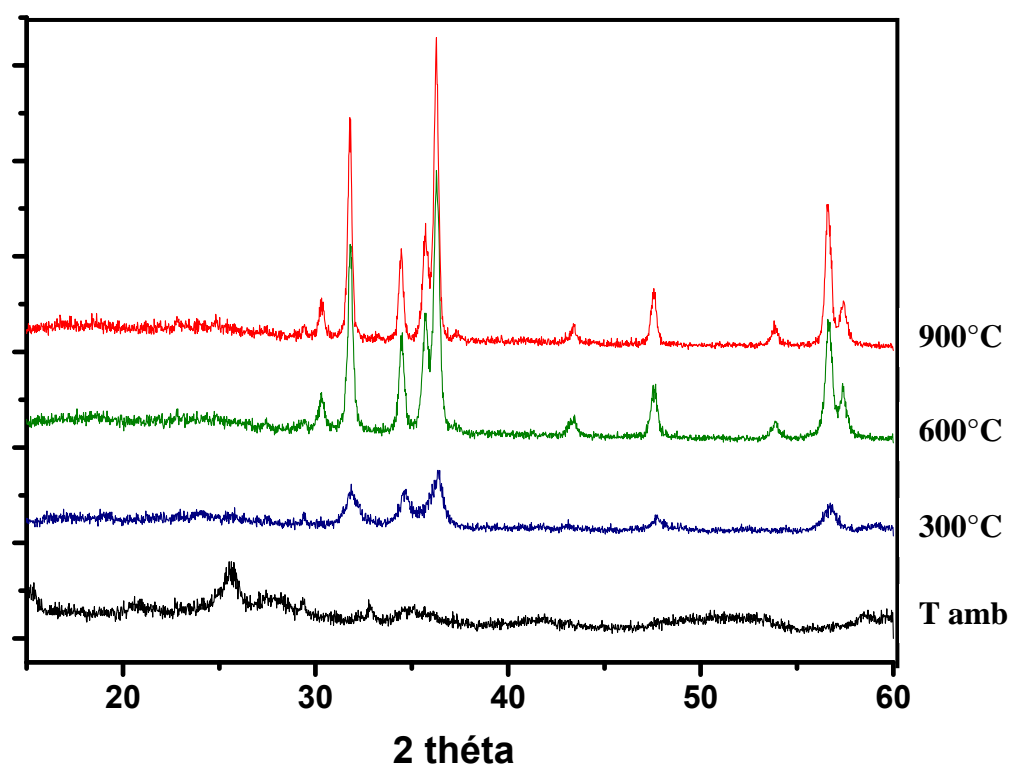


Figure II.6 : Diffractogrammes de poudre de  $\text{ZnCrO}_4$  à différentes températures.

La figure suivante représente la variation de couleur de la poudre  $\text{ZnCrO}_4$  à températures : ambiante,  $300^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  respectivement.

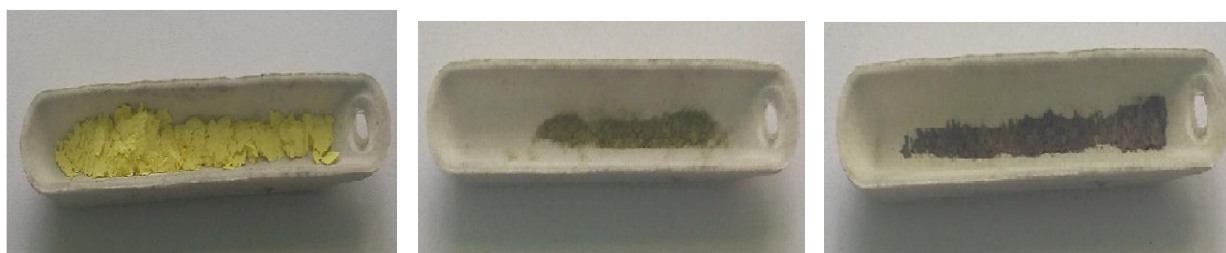
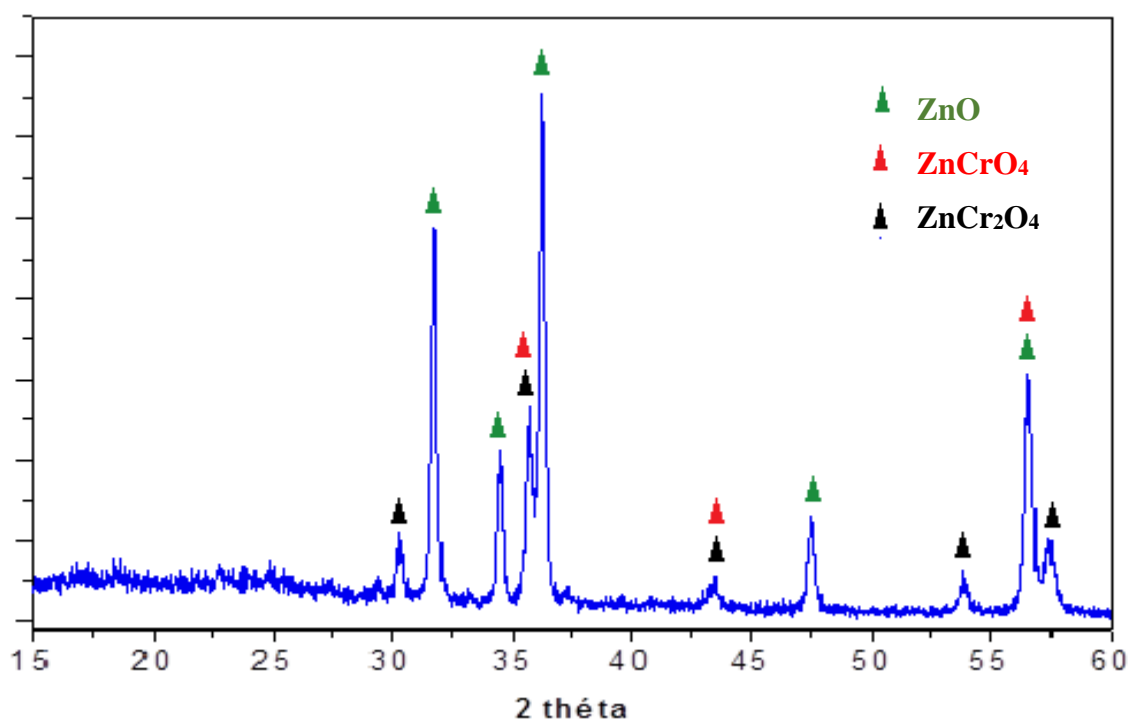


Figure II.7 : Des photos montrent

la variation de couleur de la poudre  $\text{ZnCrO}_4$  à  $T$  amb,  $300^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ .

A partir des données cristallographiques (paramètres de maille, système cristallin, groupe d'espace et positions des atomes) et à l'aide du logiciel POUDRIX, on a essayé de comparer notre diffractogramme expérimentale « à T = 600°C » aux diffractogrammes théoriques des **ZnCrO<sub>4</sub>**, **ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** et **ZnO** et des fiches JCPDS respectivement : ( n°19-1456), (n°22-1107) et (n°80-0075) « **figure II.8** ».



**Figure II.8** : Diffractogramme de poudre du composé **ZnCrO<sub>4</sub>** à T = 600°C.

### II.3 Synthèse et caractérisation de BaMO<sub>4</sub> « M : W, Mo et Cr » :

#### II.3.1 Tungstate et molybdate de baryum BaMO<sub>4</sub> « M : W, Mo » :

Le **BaMO<sub>4</sub>** a été synthétisé par la méthode de co-précipitation selon la réaction suivante :



Le protocole de cette synthèse reformé de réagir le chlorure de baryum **BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O** (10<sup>-3</sup> moles dans 10 ml de H<sub>2</sub>O) avec le **Na<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O** (M : W, Mo) (10<sup>-3</sup> moles dans 10 ml de H<sub>2</sub>O). Le mélange de ces deux solutions nous donne un précipité blanc, lavé, séché pendant 2 h dans une étuve à 77°C puis caractérisé par la DRX.

La caractérisation des précipités obtenus par la diffraction des rayons X et la comparaison des diffractogrammes expérimentales avec celles des données des fiches **ICSD(n°23702)** et

ICSD (n°56109) par l'utilisation du logiciel POUDRIX, ont confirmé que nos produits sont respectivement: le tungstate de baryum ( $\text{BaWO}_4$ )[4] et le molybdate de baryum ( $\text{BaMoO}_4$ )[5] (voir figure II.9 et figure II.10).

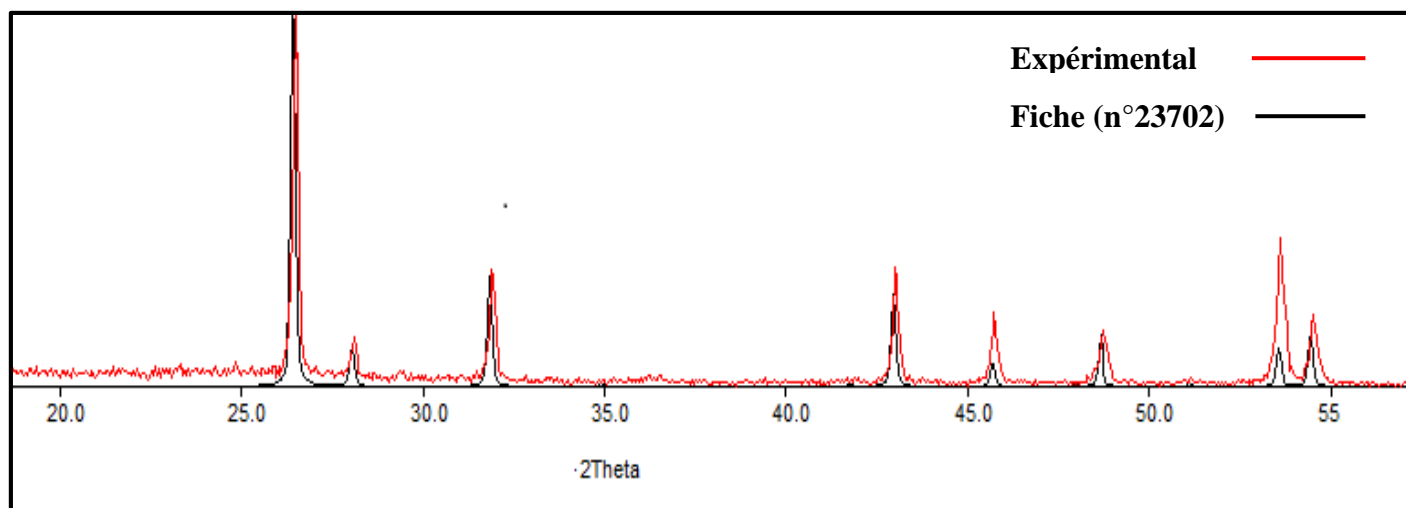


Figure II.9 : Diffractogrammes théorique et expérimental de  $\text{BaWO}_4$ .

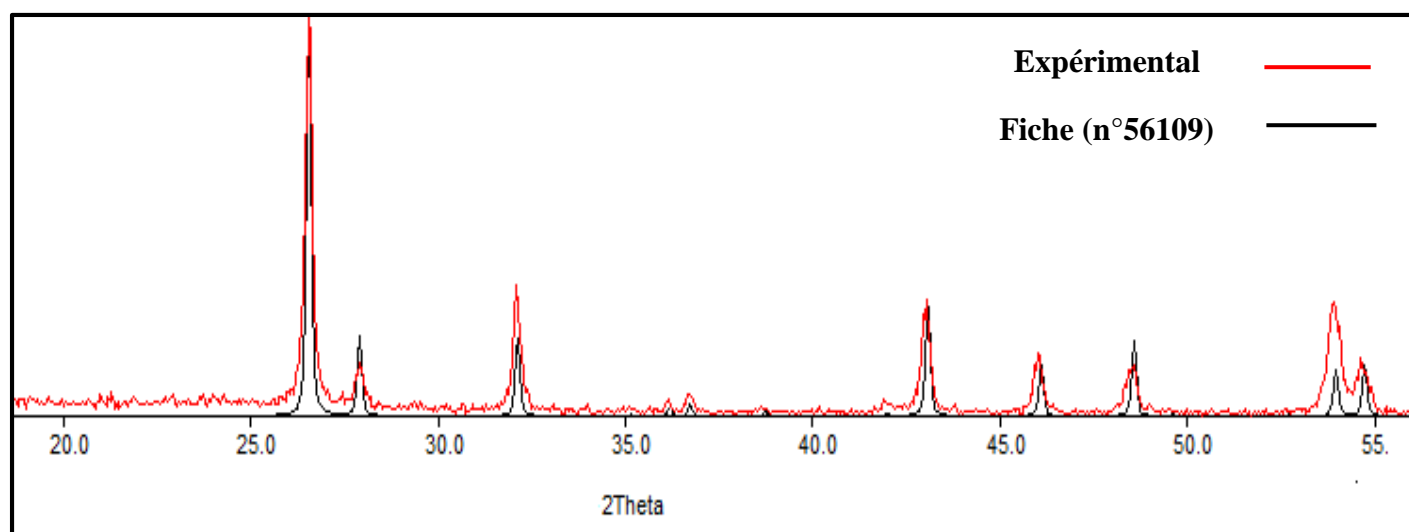


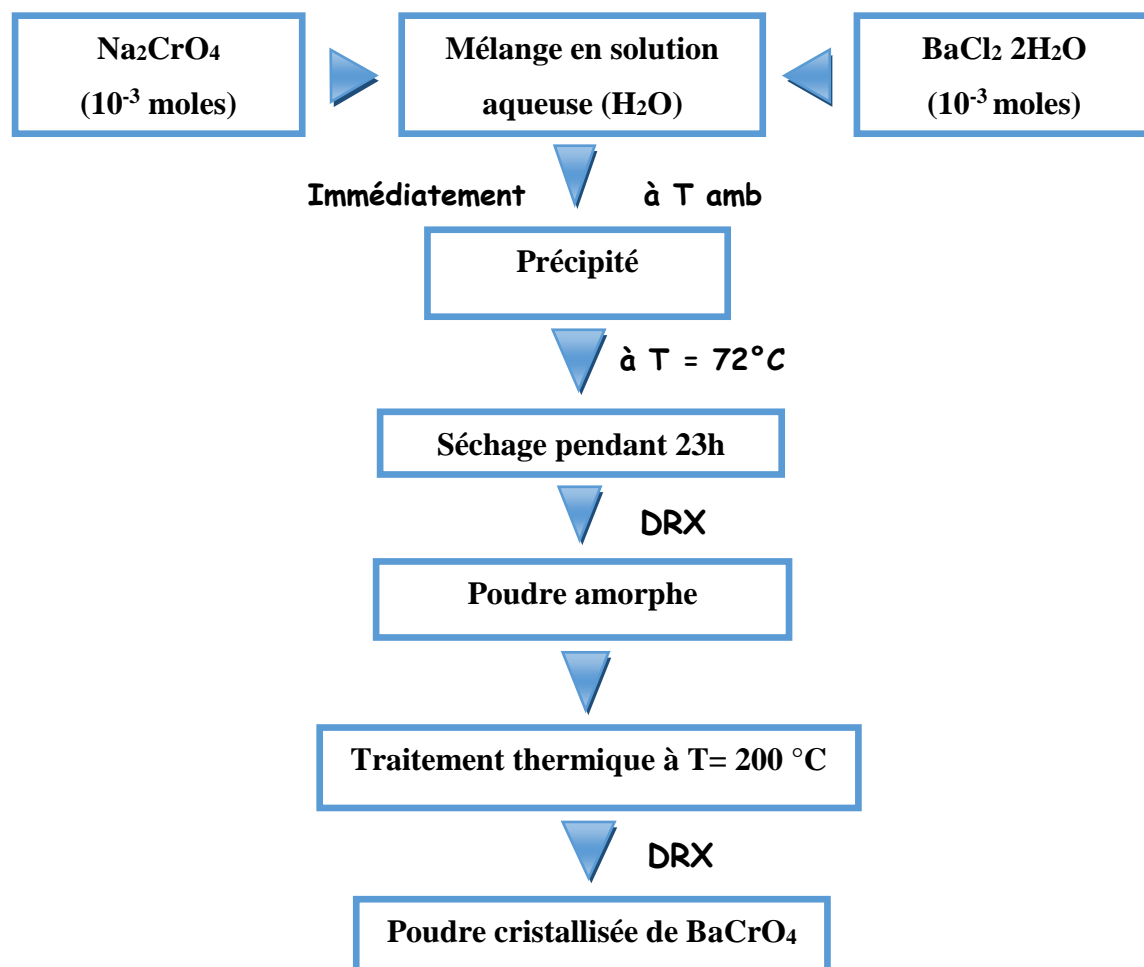
Figure II.10 : Diffractogrammes théorique et expérimental de  $\text{BaMoO}_4$ .

Les résultats montrent une superposition des deux diffractogrammes dans chaque cas, ce qui confirme la pureté de nos composés.

### II.3.2 Chromate de baryum $\text{BaCrO}_4$ :

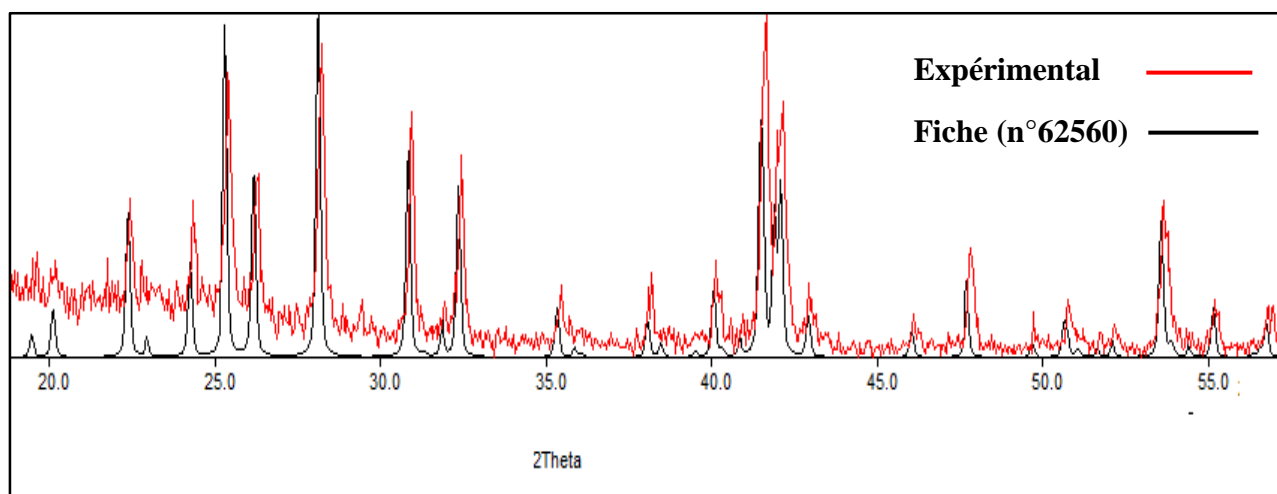
La synthèse de chromate de baryum  $\text{BaCrO}_4$  a été faite selon les étapes montrées sur

L'organigramme suivant :



**Figure II.11** : L'organigramme de protocole de la synthèse de  $\text{BaCrO}_4$ .

Par la comparaison avec la fiche ICSD (n°62560), la phase cristallisée est bien identifiée comme étant le chromate de baryum [6] (figure II.12).



**Figure II.12** : Diffractogrammes théorique et expérimental de  $\text{BaCrO}_4$ .

### II.3.3 Etude caractéristique comparative entre BaWO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub> et BaCrO<sub>4</sub> :

Au bout de cette partie de synthèse et de caractérisation cristalline du composés **BaWO<sub>4</sub>**, **BaMoO<sub>4</sub>** et **BaCrO<sub>4</sub>**, on peut conclure que ces trois composés présentent une très grande analogie entre eux, soit comme méthode de synthèse ou forme des diffractogrammes sur poudre de caractérisation par DRX (voir figure II.13).Ce qui montre que ces composés « **BaWO<sub>4</sub>** et **BaMoO<sub>4</sub>** »sont isostructuraux .

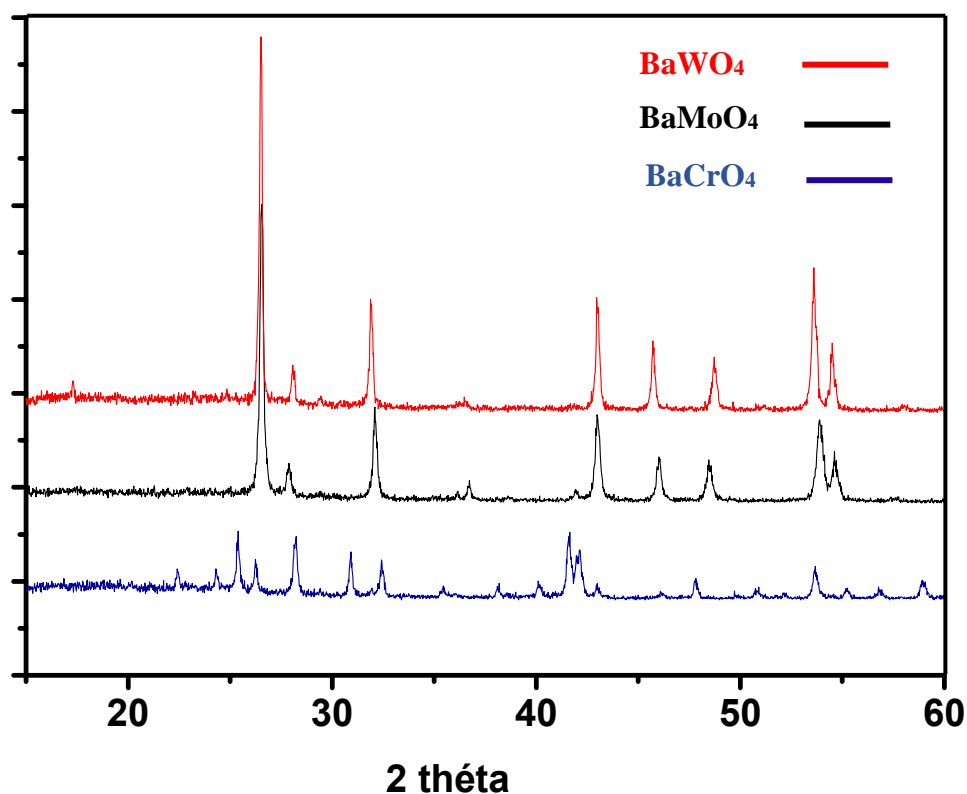


Figure II.13 : Diffractogrammes de poudre des composés BaMO<sub>4</sub> avec M = {W, Mo, Cr}.

### II.4 Synthèse et caractérisation de CdMO<sub>4</sub> « M : W, Mo, Cr » :

Les composés **CdCrO<sub>4</sub>**, **CdWO<sub>4</sub>** et **CdMoO<sub>4</sub>** ont été préparés selon cette réaction :



La méthode de synthèse du tungstate, molybdate et chromate de cadmium à été réalisé en réagissant le nitrate de cadmium Cd(NO<sub>3</sub>).4H<sub>2</sub>O ou le chlorure de cadmium avec la source métallique Na<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>.XH<sub>2</sub>O « M : W, Mo, Cr ». Pour cela, on fait dissoudre séparément 10<sup>-3</sup> moles de nitrate de cadmium et 10<sup>-3</sup> de notre source métallique dans 10 ml d'eau distillée. Les

deux solutions sont mélangées puis agitées et laissées au repos jusqu'à l'apparition de précipitation totale de couleur blanche pour le tungstate et le molybdate et de couleur jaune pour le chromate. Les précipités obtenus sont filtrés puis lavés plusieurs fois avec l'eau distillée et séchés dans une étuve à 76°C « pendant : 4 heures pour le tungstate et le chromate et seulement 1 h pour de molybdate ».

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de ces trois composés  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{CdMoO}_4$  et  $\text{X-CdCrO}_4$ , sont présentés dans les figures (II.14), (II.15) et (II.16) respectivement. Ils montrent trois composés cristallisés.

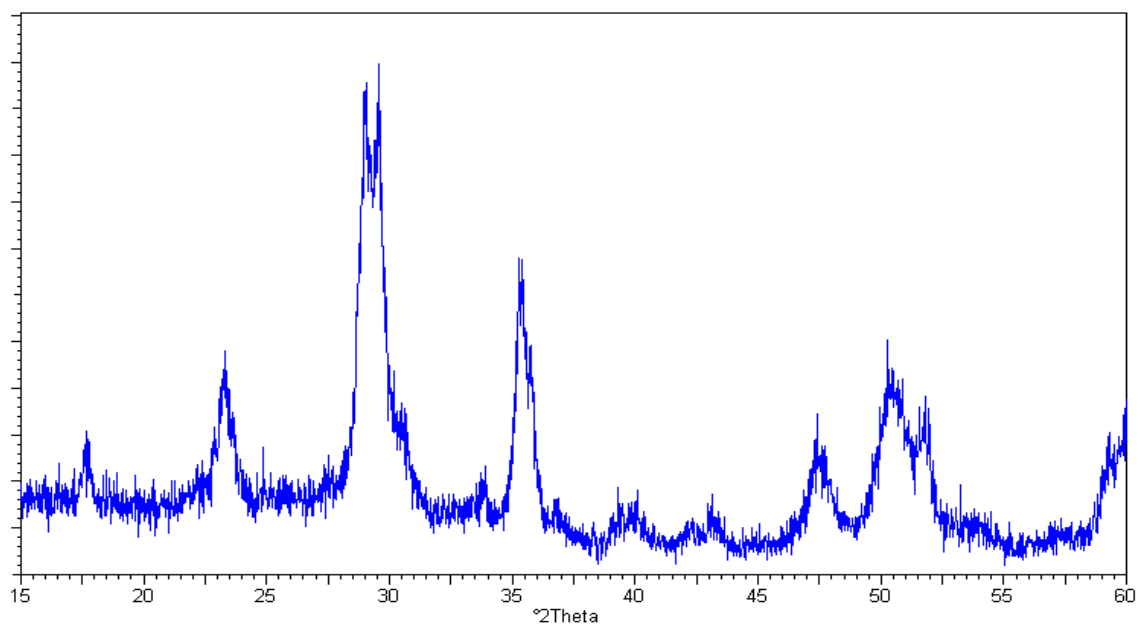


Figure II.14: Diffractogramme de poudre du  $\text{CdWO}_4$ .

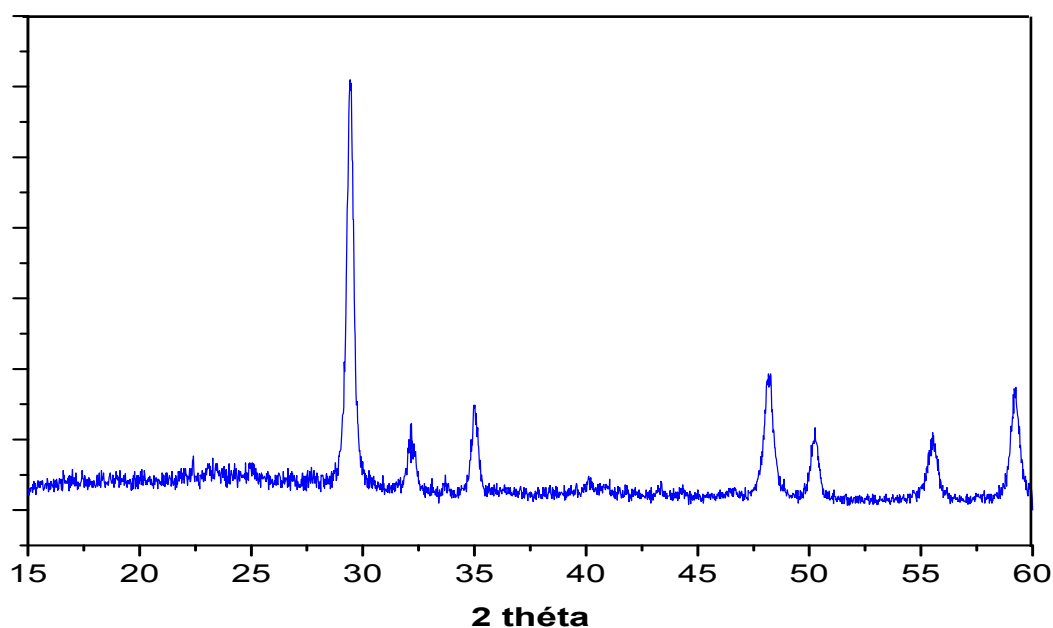
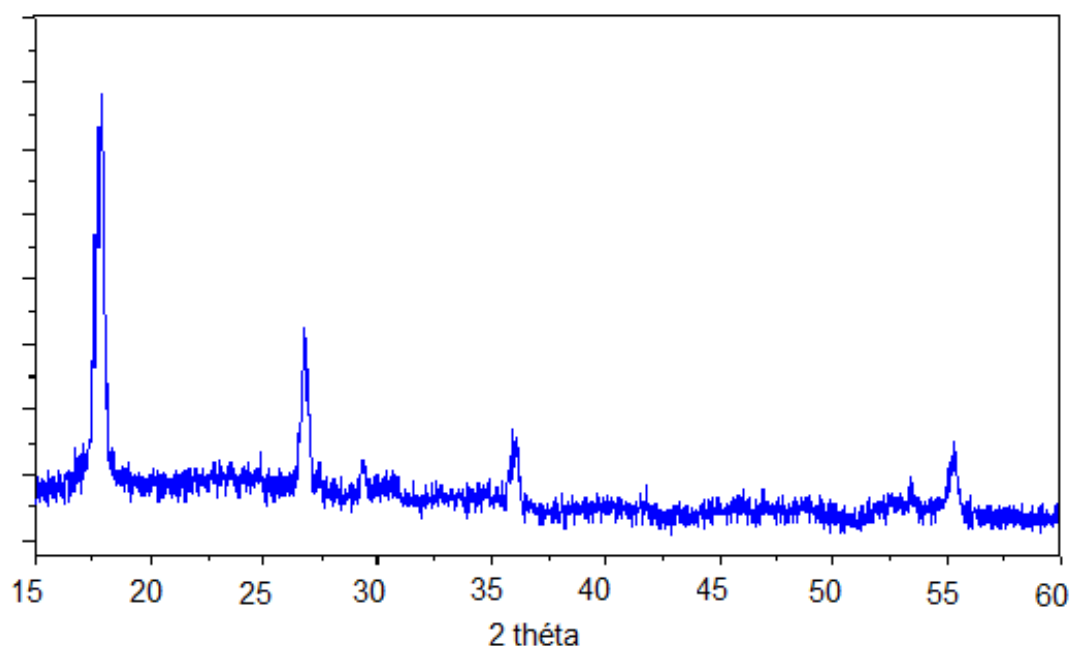


Figure II.15: Diffractogramme de poudre du  $\text{CdMoO}_4$ .



**Figure II.16 :** Diffractogramme de poudre du **X-CdCrO<sub>4</sub>**.

La Comparaison de ces diffractogrammes expérimentales des composés CdWO<sub>4</sub> et CdMoO<sub>4</sub> aux fiches de la banque JCPDSI (n° **28289**) et (n° **85-0888**) respectivement montre que nos composés ont été bien identifiés comme étant le tungstate de cadmium [7] et molybdates de cadmium [8]. Les données cristallographiques de ces deux composés illustrent dans le tableau suivant :

**Tableau II.1.** Données cristallographiques des composés obtenus.

Composé		CdWO <sub>4</sub>	CdMoO <sub>4</sub>
Système cristallin		Monoclinique	Tetragonal
Groupe d'espace		<i>P1<sub>2</sub>/C1</i> (N°13)	<i>I4<sub>1</sub>/AS</i> (N°88)
paramètres des mailles élémentaires	a (Å)	5,0200	5,1700
	b (Å)	5,8500	5,1700
	c (Å)	5,0700	11,1900
	β (°)	91,50	/

Malgré que le troisième composé a été bien cristallisé mais non identifié sur la banque JCPDS. Même résultats pour la poudre obtenue après l'évaporation totale de la solution restante, nous donne une phase inconnue (figure II.17).

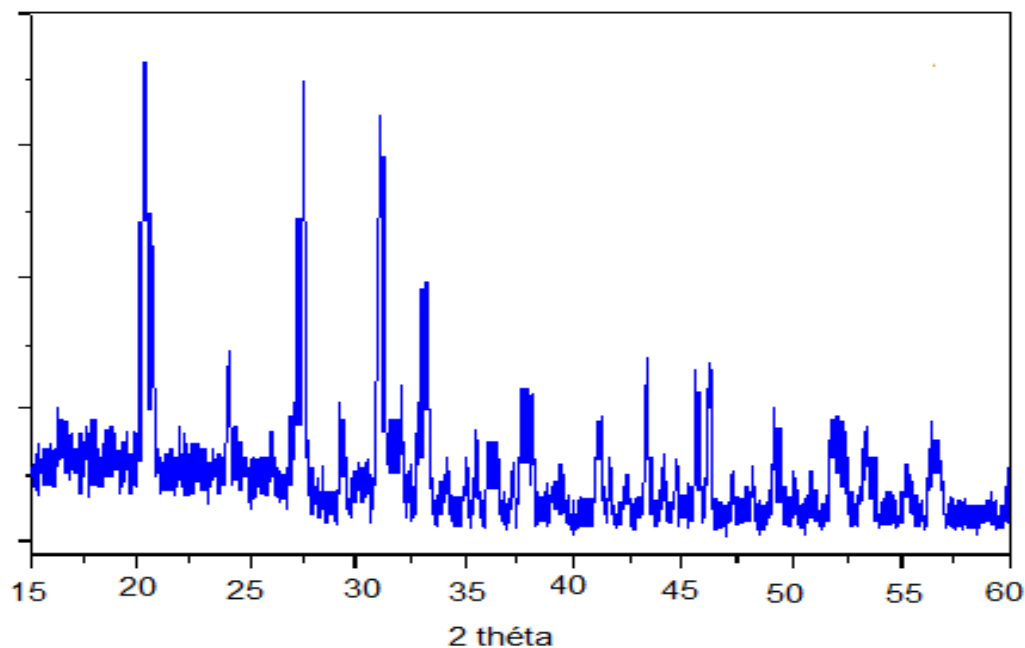


Figure II.17 : Diffractogramme de poudre du sel inconnu.

#### II.4.1 Etude caractéristique comparative entre $\text{CdWO}_4$ et $\text{CdMoO}_4$ :

La figure suivante montre que le molybdate de cadmium et le tungstate de cadmium présentent une analogie remarquable, donc on peut dire que nos composés «  $\text{CdWO}_4$  et  $\text{CdMoO}_4$  » sont différents.

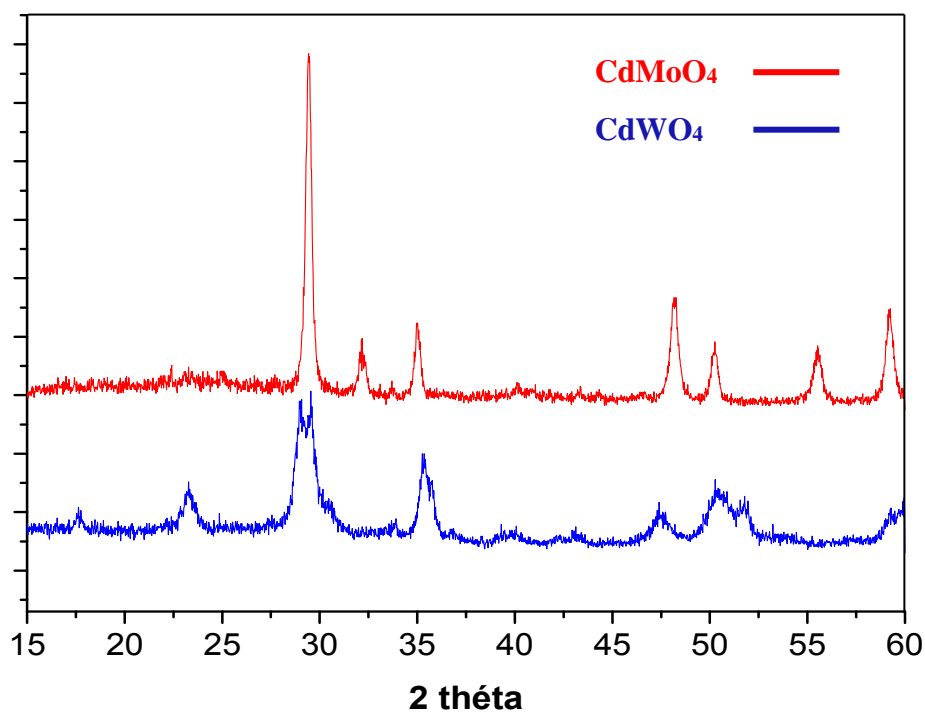


Figure II.18 : Diffractogrammes de poudre des composés  $\text{CdMO}_4$  avec  $\text{M} = \{\text{W}, \text{Mo}\}$ .

## II.5 Conclusion :

Le travail présenté dans ce chapitre de la partie expérimentale permet d'explorer dans un premier temps la chimie des oxydes métalliques de type  $\text{AMO}_4$ , les conditions de synthèse (concentration, solubilité, température.....) et de cristallogénèse (solvants adéquat, méthodes.....).

Notre étude sur les oxydes métalliques s'est révélée pour les trois familles de chromates, molybdates et tungstates. En effet, trois variétés ont été préparées et caractérisées :  $\text{ZnMO}_4$ ,  $\text{BaMO}_4$  et  $\text{CdMO}_4$  « M : Cr, Mo et W ».

D'une part de ces composés apparaissent par double décomposition dans les solutions aqueuses, tandis que, autre part est suivi par un traitement thermique afin d'obtenir des phases bien cristallisées. Par ailleurs, une étude structurale comparative entre ces trois familles « dans le chapitre suivant » par l'utilisation des différents logiciels a permis de confirmer leurs structures.

### Références bibliographiques :

- [1] R. Kamel ; Synthèse, *caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes*, Thèse doctorat ; Université Mentouri Canstantine ; **2008**.
- [2] Kraus, H. Mikhailik; journal primary '*PhysicaStatusSolidi, Sectio A: Applied Research*'; **2007**; P 730 -736.
- [3] R.P. CLARK; F.W. REINHARDT; *Thermochimica Acta*; **1974**; P 185 – 195.
- [4] Guermen, E. Daniels, E. King; *J.S.'journal, primary 'Journal of Chemical Physics'*; **1971**; P 1093 – 1097.
- [5] T.I. Soleva, L.I. Pobedimskaya, E.A. Porai-Koshits, M.A. Belo;. *Kristallografiya*, 15; **1970**; P 165-167.
- [6] A. Buechele, W. Schoellhorn; *H.journal, primary 'Crystal Research and Technology'*; **1986** ; P 827 – 833.
- [7] A.V. Chichagov ; V.V. Ilyukhin.; *primary Doklady Akademii Nauk SSSR*; **1966**; P 166 .
- [8] Chichagov, A.V. Demyanets, L.N. Ilyukhin, V.V. Belov; *Kristallografiya*. 11; **1966**; P 686-89.

### III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la description structurale de façon comparative des tungstates, molybdates et chromates ainsi que la possibilité de connaître les propriétés structurales des composés désirés pour cette étude. Ces composés sont ceux de type  $BaMO_4$  « M : W, Mo et Cr ».

### III.2 Logiciels utilisés pour la description structurale :

Une étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal doit respecter les étapes suivantes :

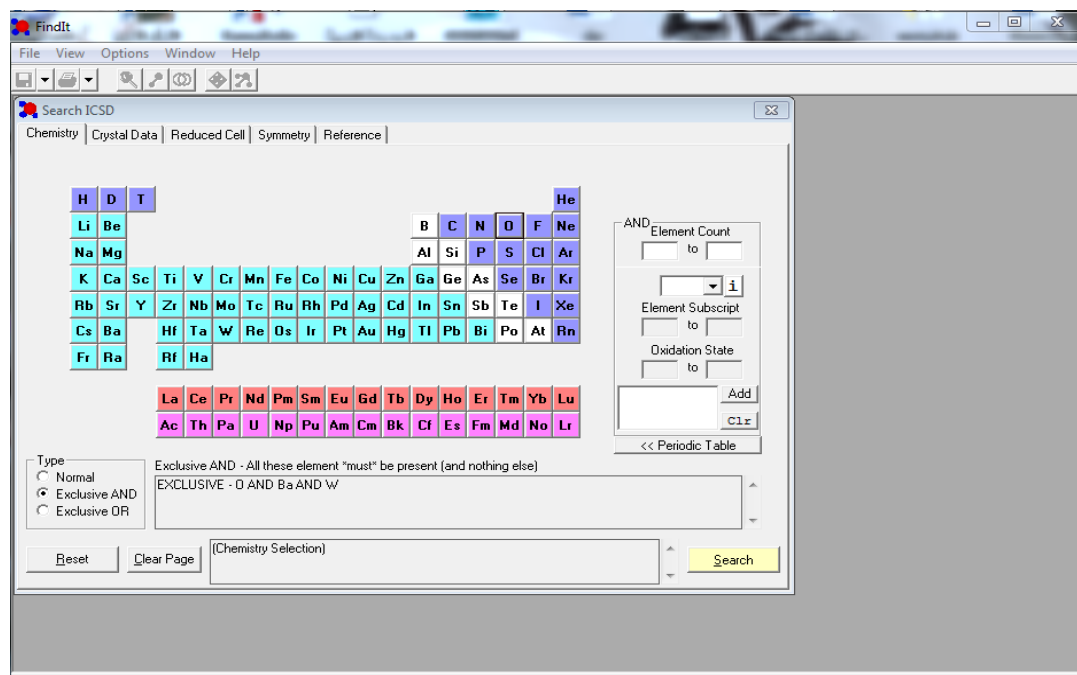
- Choix du composé.
- Détermination du système cristallin et affinement des paramètres de maille.
- Détermination du groupe d'espace.
- Mesure et traitement de l'intensité des réflexions  $h k l$ .
- Détermination et affinement de la structure.

Donc pour décrire bien une étude structurale d'un composé il faut être utilisé les logiciels premièrement pour choisir les données cristallographiques et finalement pour discuter la structure.

#### III.2.1 FINDIT :

La base de données de structure inorganique cristalline (ICSD) est une collection complète de données sur la structure cristalline de composés inorganiques contenant plus de 120.000 entrées et couvrant la littérature de 1913 à nos jours.

Pour être inclus dans la base de données, une structure doit être entièrement caractérisée, les coordonnées atomiques déterminées et la composition entièrement spécifiée. Une entrée typique comprend entre autres, le nom chimique, la formule, la cellule de l'unité, groupe d'espace, les paramètres atomiques complets, facteurs d'occupation du site, le titre, les auteurs et la littérature citation. En plus des données publiées, de nombreux articles sont ajoutés au moyen d'évaluation d'expert ou sont générées par des programmes informatiques tels que la séquence Wyckoff, formule moléculaire et le poids, la formule ANX, un groupe minéral, etc [1]



**Figure III.1 :** Image de La capture d'écran de La base de données FINDIT.

### III.2.2 POUDRIX :

*POUDRIX* est un programme de calcul de facteurs de structure et de simulation de diagramme de poudre pour rayons X (anticathode ou synchrotron) et Neutrons, fonctionnant sous Windows 95 ou Windows NT. Il a été écrit en langage Pascal et développé sous le système Delphi2. Il permet de lire les données cristallographiques à partir de fichiers de type CIF (\*.cif) en plus des fichiers d'entrée des programmes Poudrix (\*.cry), ShelX (\*.inp), Powder Cell (\*.cel) et Lazy-Pulverix (\*.lzy). Il permet de plus le calcul, à partir des données cristallographiques, d'un diagramme simulé et de le superposer à un diagramme observé [2].

Il permet de plus :

- D'Acquérir les données de façon conversationnelle.
- De Calculer le diagramme et le dessiner sur l'écran ou sur une imprimante.
- D'éditer ou imprimer les résultats. Imprimer le diagramme.
- De superposer au diagramme simulé, un diagramme observé.
- De Générer un fichier contenant le diagramme simulé.

La capture d'écran ci-dessous montre le diffractogramme calculé de tungstates de baryum avec une liste des paramètres de maille, groupe d'espace, système cristallin et plans (hkl).

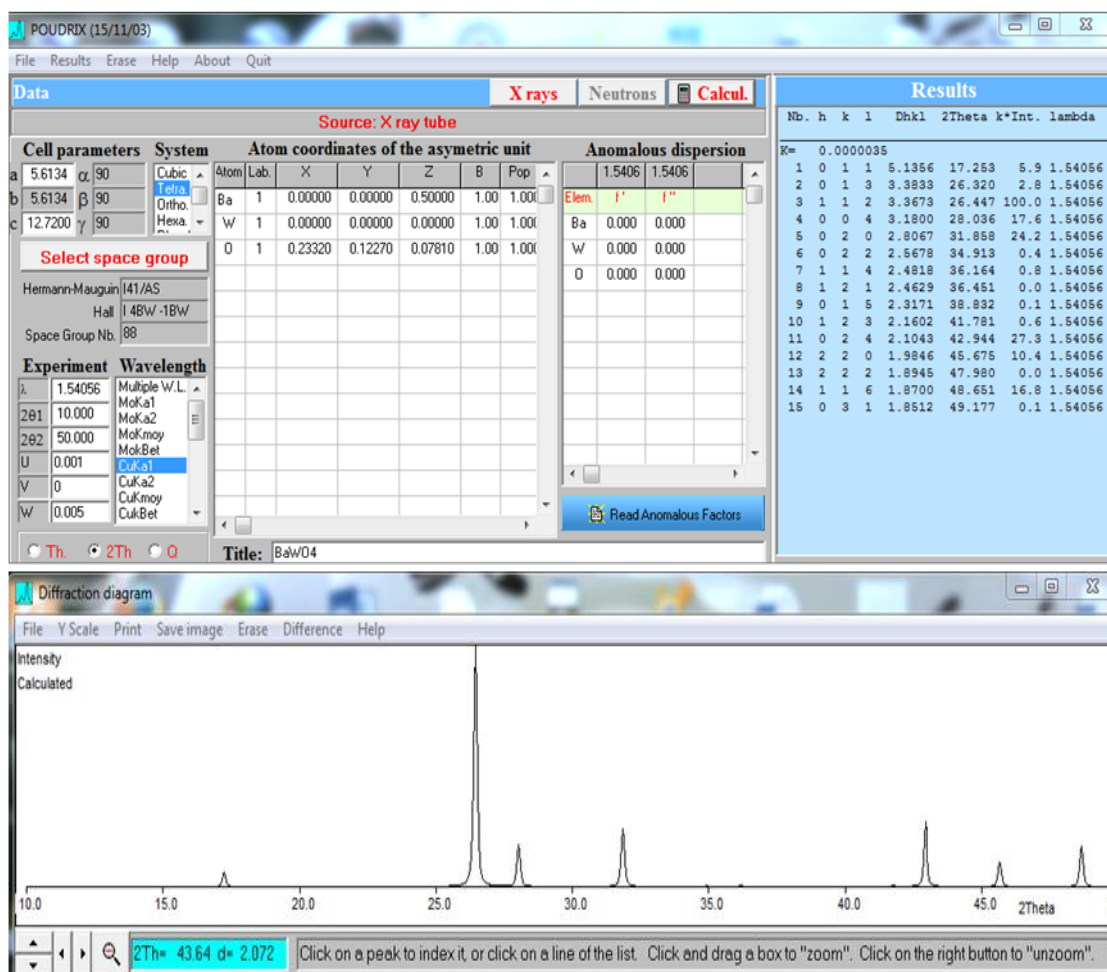


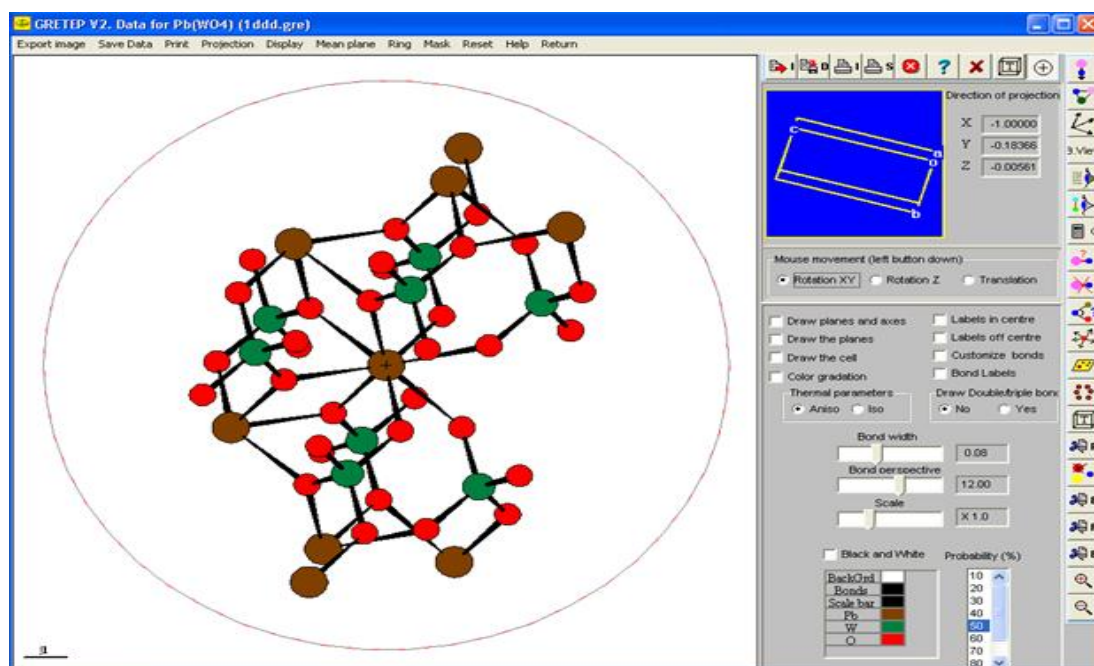
Figure III.2 : Image de La capture d'écran de logiciel POUDRIX.

### III.2.3 GRETEP :

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes, ou par des sphères. Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers ShelX, les fichiers Powder Cell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [3]. Il permet :

- D'éditer ou modifier le contenu des atomes de l'unité asymétrique, supprimer des atomes par bloc ou par des éléments.
- De sélectionner les différents codes de symétrie.

La capture d'écran ci-dessous montre une structure d'un tungstate avec une liste des options utilisés, et le plan (XYZ).



**Figure III.3 :** Image de La capture d'écran de logiciel GRETEP.

### III.2.4 DIAMOND :

*Diamond* est une application MS Windows pour l'exploration et le dessin de structures cristallines. Il intègre une multitude de fonctions, qui permettent de surmonter le travail avec les données de structure cristalline - dans la recherche et l'éducation ainsi que des publications et des présentations [4].

*Diamond* ne pas seulement faire de beaux dessins de structures moléculaires et cristallines comme la plupart de ses programmes de compétition ne. Il offre un ensemble complet de fonctions qui vous permettent de facilement modéliser une partie arbitraire d'une structure cristalline à partir d'un ensemble de base de paramètres structuraux (cellule, groupe d'espace, des positions atomiques). Avec sa capacité de données élevé, sa large gamme de fonctions commençant par la production de molécules atteignant jusqu'à la construction de complexes inorganiques et non cadres structuraux, *Diamond* est un outil complet pour les chimistes à la fois moléculaires et solides ainsi que pour les scientifiques de surface et le matériel.

*Le Multiple Document Interface* (MDI) permet "simultanée" la manipulation de structures multiples. Un panneau d'édition peut être ouvert juste au-dessous de la structure de photo pour voir une fiche de données du composé ou d'une table avec des paramètres atomiques, des atomes d'créés, polyèdres, les distances et les angles, etc.

La capture d'écran ci-dessous montre un exemple d'une structure représenté par *Diamond* avec une liste de leurs données cristallographiques.

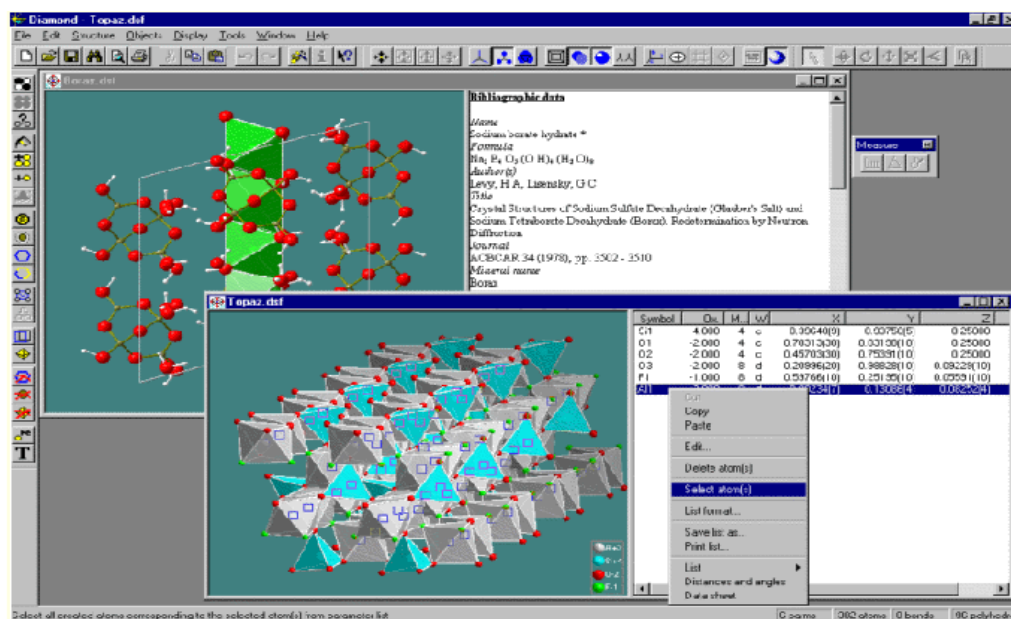


Figure III.4 : Image de La capture d'écran de logiciel DIAMOND.

### III.3 Etude structurale comparative entre les composés $\text{BaWO}_4$ , $\text{BaMoO}_4$ et $\text{BaCrO}_4$ :

Comme il a été mentionné sous l'étude caractéristique comparative entre  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$  et  $\text{BaCrO}_4$  dans le chapitre II, tous ces composés ont une analogie remarquable surtout les deux premiers. Donc il est possible, qu'ils présentent des structures similaires. Pour cela on va décrire une étude comparative structurale confirme nos résultats.

#### III.3.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques des trois composés sont présentées dans le tableau III.1 et les positions atomiques sont illustrées dans le tableau III.2.

Tableau III .1 : Données et paramètres cristallographiques des composés  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$  et  $\text{BaCrO}_4$ .

Composés		$\text{BaWO}_4$	$\text{BaMoO}_4$	$\text{BaCrO}_4$
Système cristallin		<i>Tetragonale</i>	<i>Tetragonale</i>	<i>orthorhombic</i>
Groupe d'espace		<i>I 41/a S (N°88)</i>	<i>I 41/a S (N°88)</i>	<i>PNMA (N°62)</i>
paramètres des mailles élémentaires	a (Å)	5,6134	5,5670	9,1130
	b (Å)	5,6134	5,5670	5,5280
	c (Å)	12,720	12,7800	7,3360
	$\beta$ (°)	90	90	90

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques dans les composés  $BaWO_4$ ,  $BaMoO_4$  et  $BaCrO_4$ .

<b>Tungstate de baryum</b>			
<b><i>BaWO<sub>4</sub></i></b>			
<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>Ba1</b>	0,0000	0,0000	0,5000
<b>W1</b>	0,0000	0,0000	0,0000
<b>O1</b>	0,2332	0,1227	0,07810
<b>Molybdate de baryum</b>			
<b><i>BaMoO<sub>4</sub></i></b>			
<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>Ba1</b>	0,00000	0,00000	0,50000
<b>Mo1</b>	0,00000	0,00000	0,00000
<b>O1</b>	0,15000	0,25000	0,32000
<b>Chromate de baryum</b>			
<b><i>BaCrO<sub>4</sub></i></b>			
<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>Ba1</b>	0,18300	0,25000	0,15530
<b>Cr1</b>	0,55740	0,25000	0,80570
<b>O1</b>	0,39000	0,25000	0,88370
<b>O2</b>	0,67920	0,25000	0,96760
<b>O3</b>	0,58470	0,01130	0,67770

### III.3.2 Description structurale :

On à décrire maintenant en détaille les structures de trois composés  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$  et  $\text{BaCrO}_4$ , en montrant la différence et l'analogie existante entre ces trois structures.

#### III.3.2.1 Environnement de cation $\text{Ba}^{2+}$ dans les trois structures :

Afin de préciser la meilleure coordinence pour ce cation, le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinence [5]. La valence  $V_M$  d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O}$$

Où,  $v_{M-O}$  est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$v_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b]$$

Avec :

$R_{M-O}$  : valeur de la distance M-O (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature.

$d_{M-O}$  : longueur de la liaison M-O (en Å).

$b$  : constante universelle prise généralement égale à **0,37**.

$R_{\text{Ba-O}} = 2.29 \text{ \AA}$ .

D'après les calculs issus de ce concept, les meilleures coordinences du cation  $\text{Ba}^{2+}$  dans les structures des trois composés ainsi que les différentes distances Ba-O et les angles sont montrés dans le tableau **III.3**.

**Tableau III.3** : coordinences, longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les trois composés  $BaWO_4$ ,  $BaMoO_4$  et  $BaCrO_4$ .

composé	Indice de coordinence « IC »	Distance « Ba-O » (Å)	Angle « O-Ba-O » (°)
<b>BaWO<sub>4</sub></b>	<b>8</b>	<b>2,738 (×4)</b> <b>2,778 (×4)</b>	<b>67,13</b> <b>74,02 (×2)</b> <b>79,49 (×3)</b> <b>97,35 (×2)</b>
<b>BaMoO<sub>4</sub></b>	<b>8</b>	<b>2,556 (×4)</b> <b>2,815 (×4)</b>	<b>75,38 (×2)</b> <b>75,94 (×2)</b> <b>97,04</b> <b>131,19 (×3)</b>
<b>BaCrO<sub>4</sub></b>	<b>8</b>	<b>2,744</b> <b>2,767</b> <b>2,840 (×2)</b> <b>2,841 (×2)</b> <b>2,917 (×2)</b>	<b>61.13 (×3)</b> <b>86.07 (×2)</b> <b>137.28 (×3)</b>

Les distances Ba-O d'une part sont identiques quatre à quatre pour le tungstate de baryum et le molybdate de baryum et d'autre part comprises entre 2.744 et 2.917 Å pour le chromate de baryum.

La géométrie qui décrit mieux l'environnement du cation de baryum  $Ba^{+2}$  dans les trois composés est un prisme trigonal bicapé. Dans la structure de tungstate de baryum, le polyèdre  $BaO_8$  présente par six atomes d'oxygène forment deux plans trigonaux en parallèles et deux oxygènes capons gardent les plus longs distances (**voir Figure III.5**).

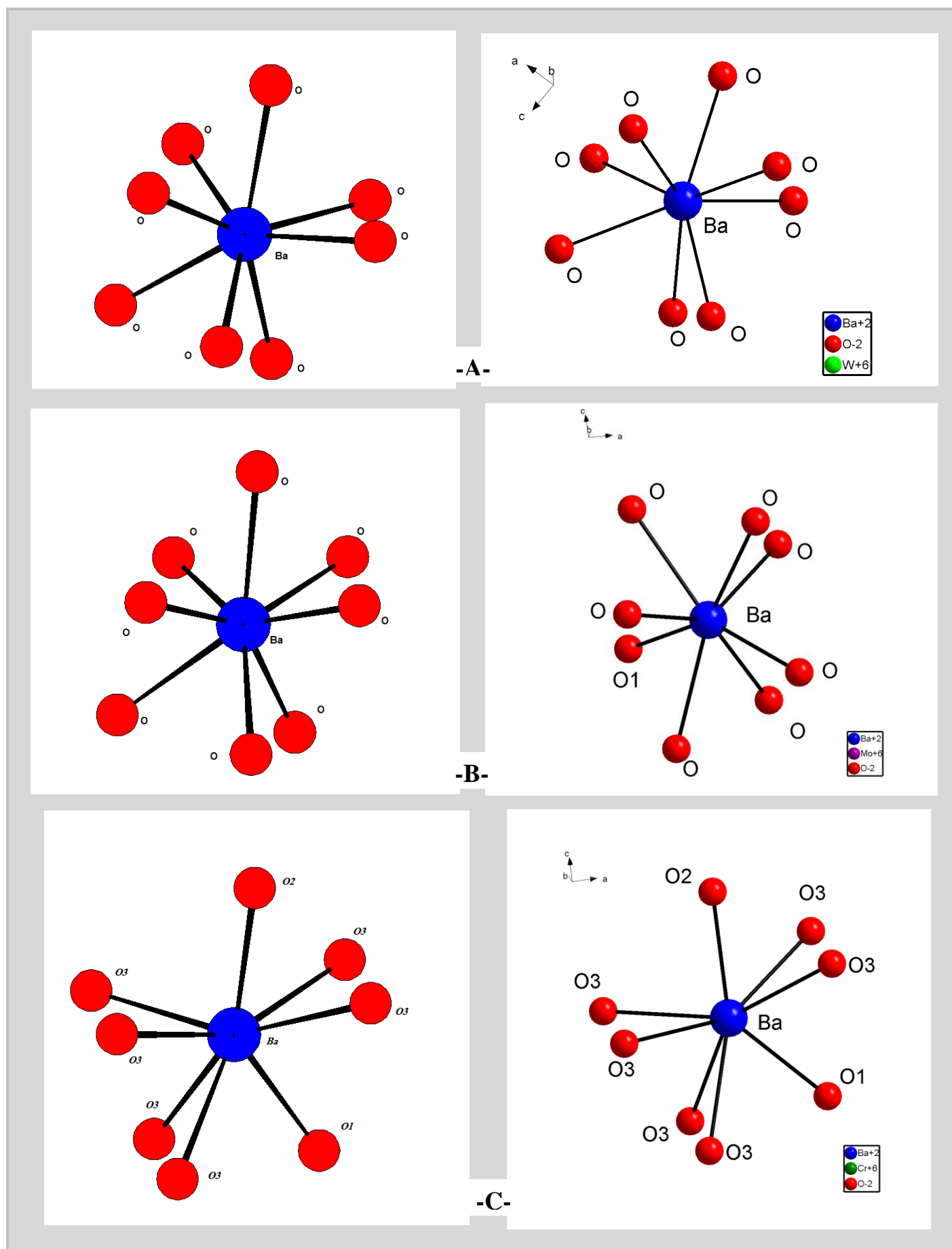


Figure III.5 : Sphère de coordination de Ba : A du BaWO<sub>4</sub>, B du BaMoO<sub>4</sub> et C du BaCrO<sub>4</sub>.

Par l'intermédiaire de ces huit (8) oxygènes dans la structure de tungstate de baryum, l'atome **Ba** est coordonné à huit ponts tungstates différents de façon monodente. De la même façon dans le molybdate de baryum, l'atome centrale relié aussi à huit ponts molybdates. Par contre, pour le chromate de baryum six ponts de chromates ( $\text{CrO}_4$ ) reliés de façon monodente alors que le septième est coordonnés de façon bismonodente (chélatant) « voir figure III.6 ».

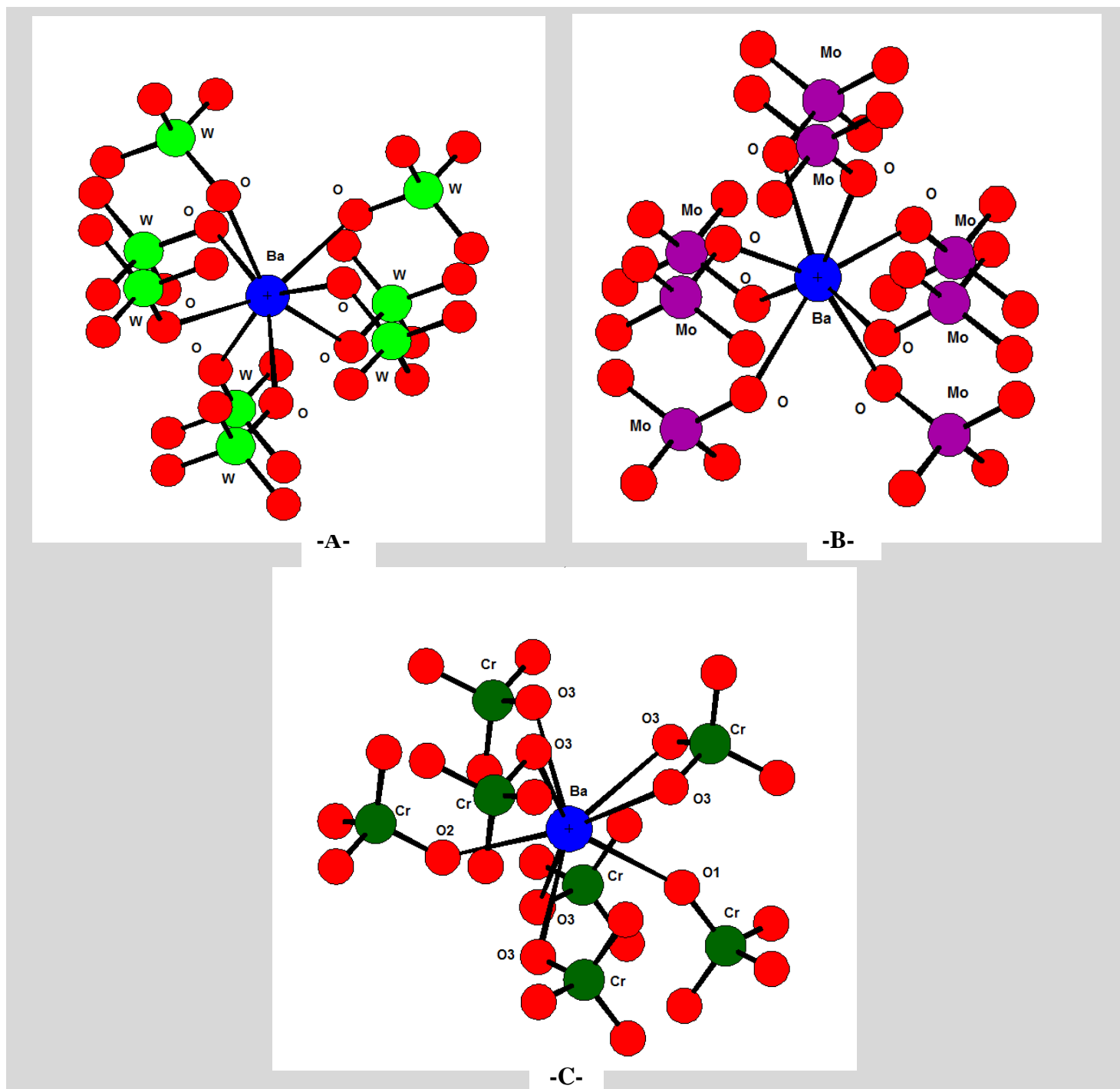
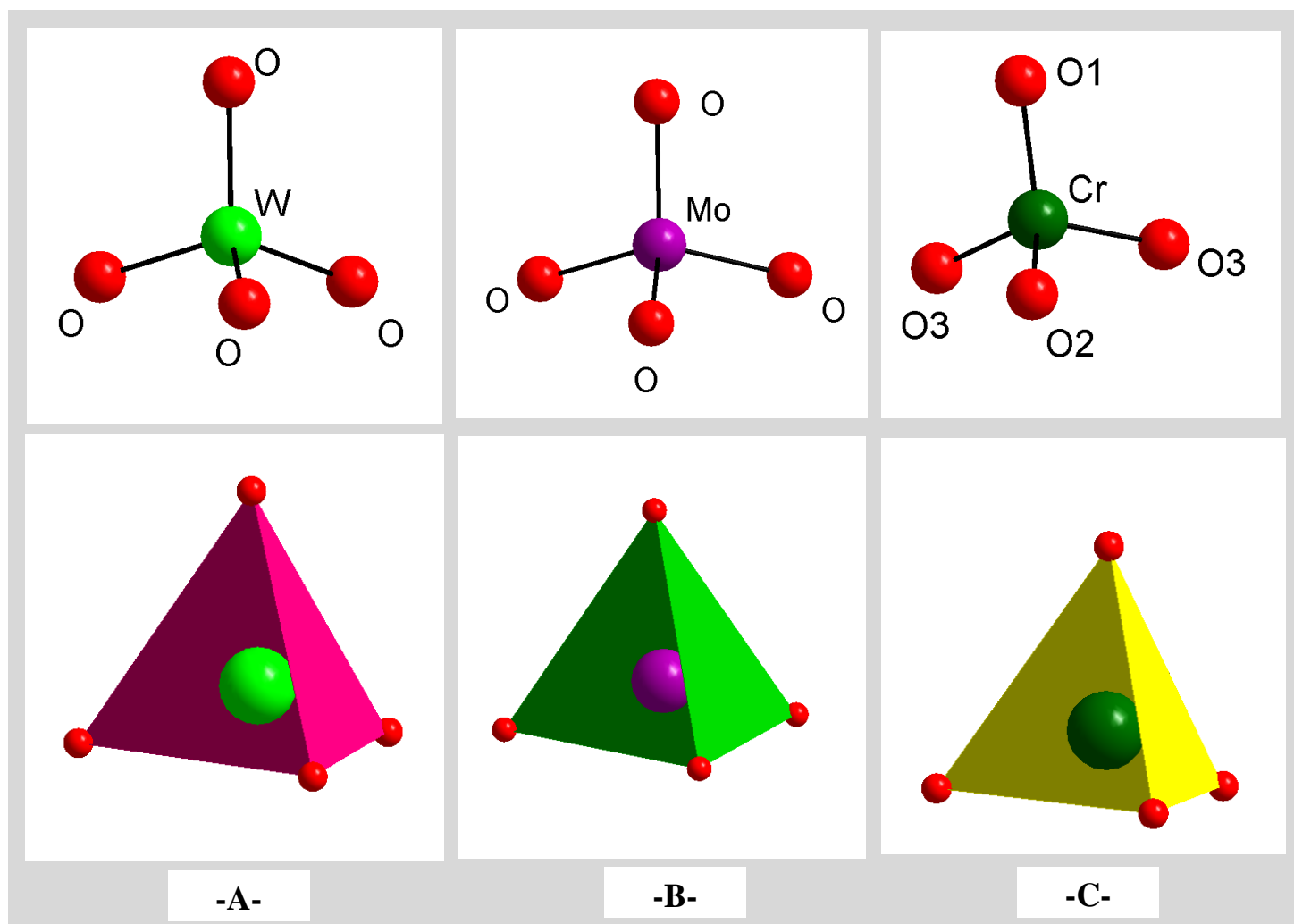


Figure III.6 : Environnement de l'atome central du baryum avec les anions A (tungstate), B (molybdate) et C (chromate).

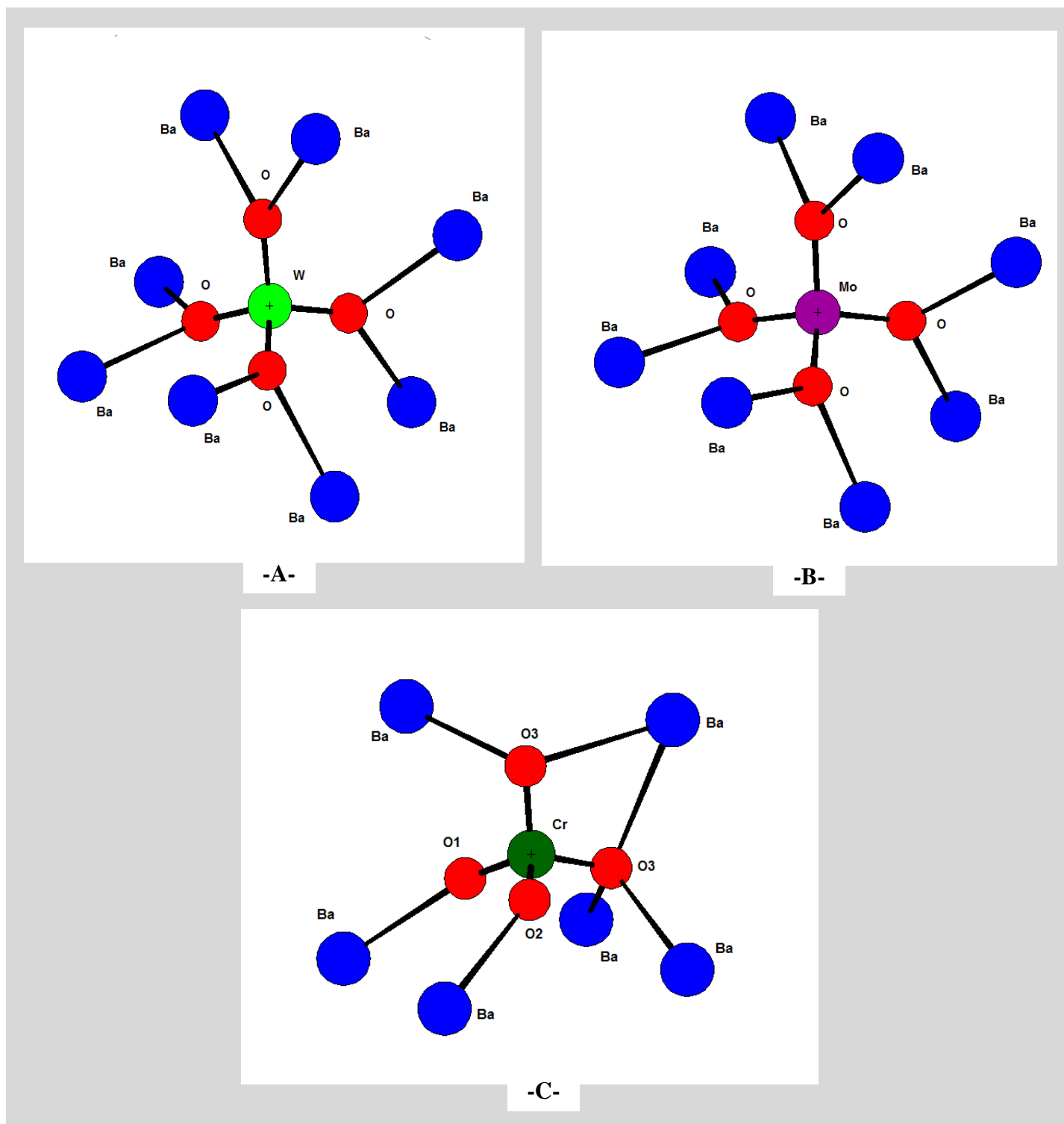
### II.3.2.2 Ligands tungstate , molybdate et chromate :

Les atomes métalliques 'M' « M : W, Mo, Cr » adoptent l'environnement habituel  $\text{MO}_4$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) qui présente une géométrie tétraédrique caractérisé par quatre liaisons covalentes M-O de longueurs différents, où trois oxygène forment un plan triangle et le quatrième occupe le sommet comme l'indique la figure suivante :



**Figure III.7 :** Groupement : A tungstate ( $\text{WO}_4$ ), B molybdate ( $\text{MoO}_4$ ) et C chromate ( $\text{CrO}_4$ ).

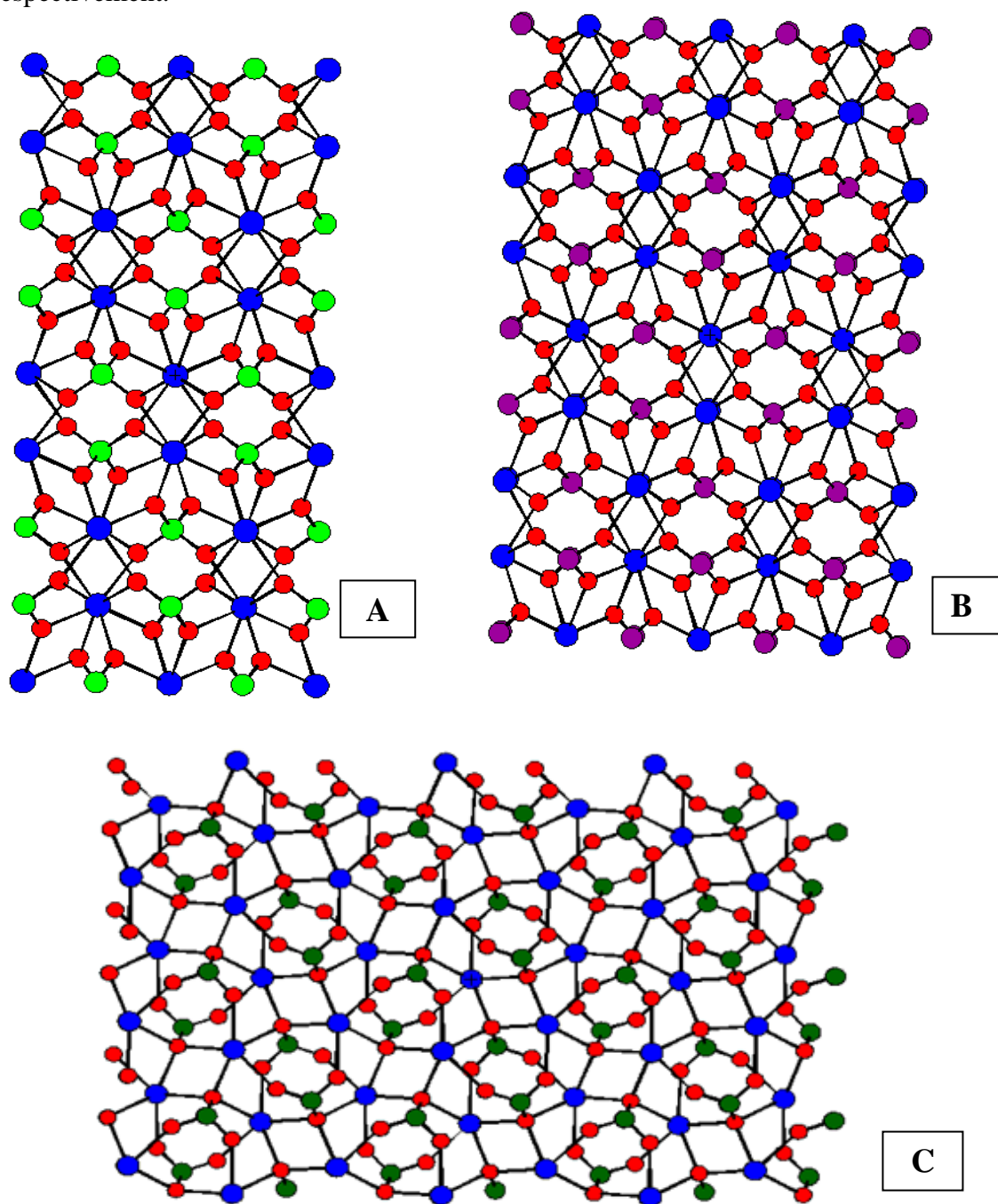
Le ligand tungstate  $\text{WO}_4$  est coordonné à huit atomes de baryum voisins de façon bidente par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Comme le tungstate, le ligand molybdate  $\text{MoO}_4$  coordonnés aussi par huit atomes de baryum. Alors que le ligand chromate  $\text{CrO}_4$  entouré par six atomes de baryum et donne une forme plus compliqué comme le montre la figure **III.8** : une bismonodente, deux monodente et trois atomes de façon bidente.



**Figure III.8 :** Environnement du : A (tungstène), B (molybdène) et C (chrome).

### II.3.2.3 Structure cristalline du tungstate de baryum, molybdate de baryum et chromate de baryum :

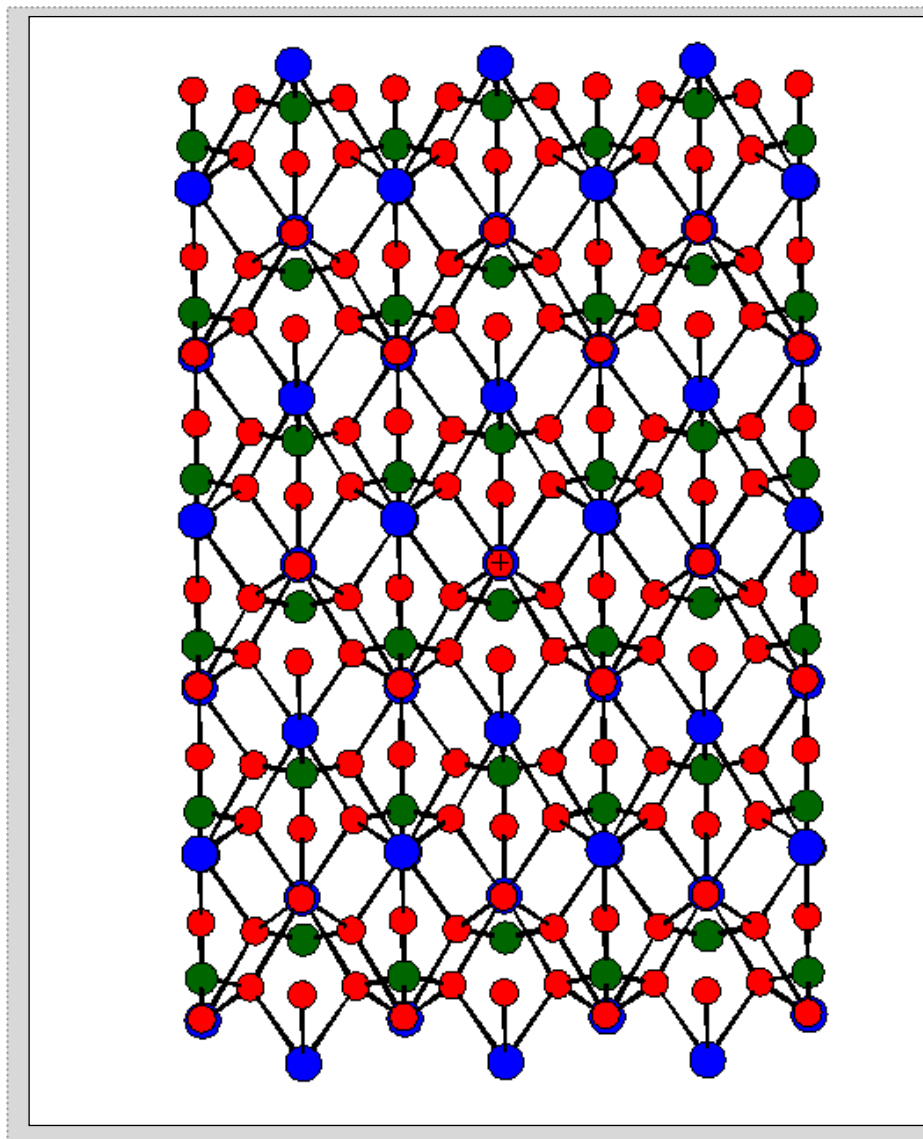
L'étude structurale comparative de ces trois composés «  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  » révèle des structures tridimensionnelles dans laquelle les atomes de baryum sont liés aux travers des anions métalliques ( tungstates , molybdates et chromates) comme l'indique les figures III.9 , III.10 et III.11 qui présentent des réseaux cristallins suivant les plans (010), (100) et (001) respectivement.



**Figure III.9** : Structure tridimensionnelle : A du ( $\text{BaWO}_4$ ), B du ( $\text{BaMoO}_4$ ) et C du ( $\text{BaCrO}_4$ ) suivant le plan (010).



La différence structurale de  $\text{BaCrO}_4$  par rapport les structures de  $\text{BaWO}_4$  et  $\text{BaMoO}_4$  est très remarquable comme le présente la figure suivante :



**Figure III.11** : Structure tridimensionnelle du composé  $\text{BaCrO}_4$  suivant le plan  $(001)$ .

Les polyèdres de coordination des atomes de baryum  $\text{BaO}_8$  forment des chaînes parallèles aux différents axes « les figures précédentes ». Ces polyèdres :

✂ Dans la structure de tungstate et molybdate, sont liés par des arêtes pour deux oxygènes se qui implique la présentation des clivages selon l'axe  $(101)$  « voir la figure **III.12** ».

☞ Dans la structure de chromate forment des cycles à six, La connexion est assurée par les arêtes de ces polyèdres, et elle conduit à la formation d'un empilement compact « Figures III.12, III.13».

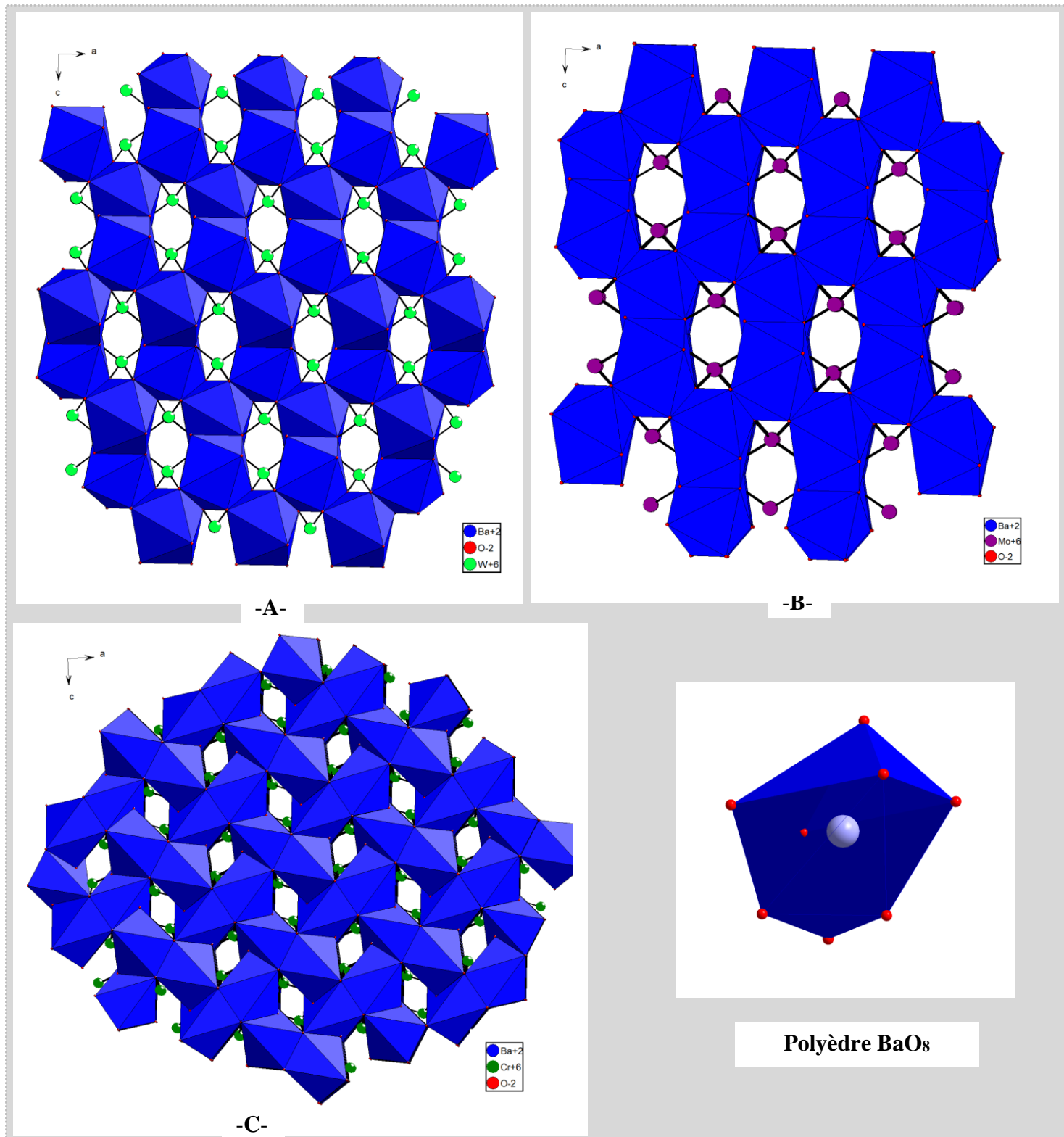
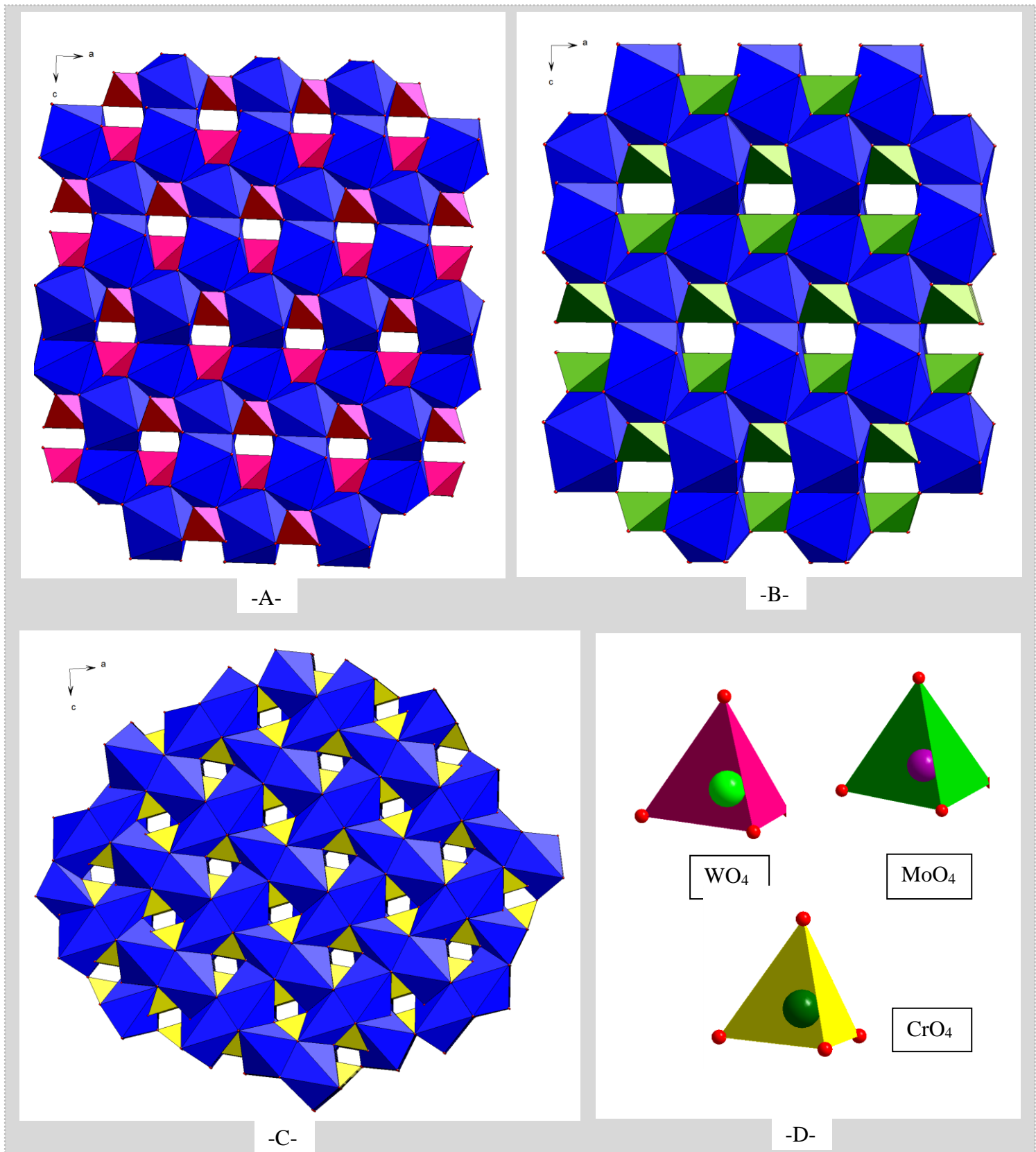


Figure III.12 : Structure de BaWO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub> et BaCrO<sub>4</sub> respectivement A, B et C (101).



**Figure III.13** : Structures cristallins des trois composés : BaWO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub> et BaCrO<sub>4</sub> respectivement A, B et C.

### III.4 Conclusion :

La description structurale de ces trois composés  $BaWO_4$ ,  $BaMoO_4$  et  $BaCrO_4$  a été étudiée comparativement en utilisant les logiciels de cristallographie. Elle a permis de confirmer les similitudes ou les différences entre ces trois familles d'oxydes à base métallique ainsi que de compléter notre travail sur la synthèse et la caractérisation illustré dans le chapitre II.

### Références bibliographiques :

- [1] FinditWWW.NIST.com.
- [2] POUDRIX ; J. Laugier ; B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **2000**.
- [3] GRETEP; J. Laugier; B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **2003**.
- [4] K. Brandenburg;Diamond version 21c; Crystal and Molecular Structure Visualization;**1999**.
- [5] Z.Zambonini ; *j.Cryst* ,58; 266; **1923**.

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux par la méthode de synthèse co-précipitation à différentes températures de calcinations, leurs caractérisation par DRX et l'étude structurale comparative, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- L'étude de la synthèse des matériaux à base de zinc  $ZnMO_4$  «M : W, Mo, Cr » montre une difficulté d'obtention des phases bien cristallisés par la méthode de co-précipitation à température ambiante, alors que le traitement thermique suivi à différentes températures montre un large domaine de stabilité pour le tungstate de zinc  $ZnWO_4$  et un domaine limite pour le chromate de zinc  $ZnCrO_4$ .
- L'étude de la synthèse des matériaux à base de baryum  $BaMO_4$  «M : W, Mo, Cr » et la caractérisation par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier les trois phases de tungstate, molybdate et chromate de baryum. Ainsi que l'étude caractéristique structurale comparative nous a montré que les trois phases :  $BaWO_4$ ,  $BaMoO_4$  et  $BaCrO_4$  sont presque isostructureux.
- L'étude de la synthèse des matériaux à base de cadmium  $CdMO_4$  «M : W, Mo, Cr » nous a conduit à l'analogie existante entre les molybdates et les tungstates ainsi que la différence remarquable dans la synthèse de chromate de cadmium.

Comme recommandations, on suggère de poursuivre le travail en effectuant :

- ✎ Des analyses thermiques ATG et ATD pour vérifier mieux la stabilité thermique de nos composés.
- ✎ Essayer de synthétiser des nouvelles phases à base de tungstate, molybdates et surtout chromate par des autres méthodes.

Enfin et vu les connaissances acquises, ce travail a été d'une autre part très avantageux. Il nous a donné l'occasion de comprendre certains phénomènes à savoir :

- ✎ La chimie de coordination.
- ✎ La diffraction des rayons X et ses applications
- ✎ Savoir utiliser des logiciels pour l'étude structurale d'un composé cristallin, à savoir: POUDRIX, GRETEP ; DIAMOND ... etc.

## Résumé :

Le thème principal de ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganiques à base métalliques. Ces composés peuvent être préparés par la méthode de co-précipitation à température ambiante.

Les éléments qui suivent chaque groupe dans le tableau périodique ont des propriétés physiques similaires, en dépit de la grande différence entre la masse de chacun d'eux dans notre travail que nous avons mis l'accent sur des composés similaires qui sont classés comme beaucoup des caractéristiques que nous avons travaillé sur certains véhicules « groupe **VIB** » : chromate, molybdate et tungstate.

Les composés choisis sont regroupés comme étant des monométalliques de forme  $AMO_4$  « M: Cr, Mo et W ». Les synthèses et les caractérisations des oxydes monométalliques de type  $AMO_4$ , dépendent fondamentalement la nature des ions A et Met de leur état de valence, bien que leurs natures influencent la stabilité de la structure, que nous avons travaillé sur certains véhicules après classées en trois types:

Le premier type: M ( $WO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd)

Deuxième type: M ( $MoO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd)

Troisième type: M ( $CrO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd)

ET nous avons étudié les caractéristiques en utilisant la technique de diffraction des rayons X et les différents logiciels utilisés.

**Mots clés :** DRX, tungstates, molybdates, chromates, structure.

ملخص:

يستند الموضوع الرئيسي لهذه الأطروحة على توليف وتوصيف المواد الغير عضوية مع القاعدة المعدنية. يمكن تحضير هذه المركبات بطريقة *co-precipitation* في درجة حرارة الغرفة).

العناصر التي تلي بعضها في مجموعة الجدول الدوري لها خصائص فيزيائية متماثلة، بالرغم من الاختلاف الكبير بين كتلة كل منها وفي عملنا هذا ركزنا على المركبات متشابهة البنية التي تتصف بنفس الخصائص. فقد عملنا على بعض مركبات المجموعة **VIB** « كما اخترنا بعض المركبات أحادية المعدن منها  $AMO_4$  «M: Cr, Mo et W». ان توليف وتوصيف الاكاسيد أحادية المعدن تعتمد بشكل أساسي على طبيعة الأيونات A و M وتكافؤها على الرغم من طبيعتهم تؤثر على استقرار الدراسة البنوية، كما عملنا على بعض المركبات بعد تصنيفها الى ثلاثة أنواع :

النوع الاول: تنغستات ( الزنك، الباريوم، الكاديوم)

النوع الثاني: موليبدات (الزنك، الباريوم، الكاديوم )

النوع الثالث: كرومات ( الزنك، الباريوم، الكاديوم)

ودرسنا خصائصها باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية. وباستخدام برامج مختلفة

**كلمات مميزة:** حيود الاشعة السينية، تنغستات، موليبدات، كرومات، دراسة بنوية.

## Abstract :

The main theme of this work is based on the synthesis and characterization of materials based on inorganic with metal base. These compound can be prepared by methods of co-precipitation at room temperature.

The following items each group in the periodic table have similar physical properties, despite the vast difference between the mass of each of them in our work we have focused on similar compounds that are classified as many features we have worked on some vehicles "VIB group" chromate, molybdate and tungstate.

Selected compounds are classified as being of the form of monometallic  $AMO_4$  "M: Cr, Mo and W". Syntheses and characterization of monometallic oxides type  $AMO_4$  depend on the nature of the ions A and M and their valence state, although their natures influence the stability of the structure, we have worked on some vehicles after classified into three types:

the first type : M ( $WO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd).

Second type : M ( $MoO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd)

third type : M ( $CrO_4$ ), M (Zn, Ba et Cd)

And we studied the characteristics using X-ray diffraction technique .and the different software used.

**Keywords :** XRD, tungstates, molybdates, chromates, structures.

# *PARTIE I*

*« Etude bibliographique »*

# *PARTIE II*

*« Synthèses et caractérisations »*

# *SOMMAIRE*

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

*Liste des tableaux*  
*Et Liste des figures*

# *PARTIE III*

*« Etude structurale comparative »*