

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : chimie inorganique

Présenté Par:

M^{elle} BENHORMA Romaisa

M^{elle} LACHKHEM Amani

THÈME

Élaboration et caractérisation des phosphatâtes $AP\text{O}_4$.

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. BOUCHENAF</i> Mohamed	<i>MCA</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. TAOUTI</i> Mohamed	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mlle. MOUATTAH</i> Dalila	<i>MAA</i>	<i>Promotrice</i>

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciements

Avant tous, nous remercions Allah, le tout grand et puissant qui a aidé à arriver à ce moment en succès .

Ce travail de mémoire a été réalisé dans les laboratoires : pédagogique de département des Sciences de la matière et laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM à l'université Amar Telidji de Laghouat. Nous remercions Monsieur le président de LPCM de nous avoir accueillies au sein de son équipe de recherche.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre directrice de mémoire, M^{elle}

MOUATTAH Dalila, et de la remercier de nous avoir guidés, aidés et

Conseillés.

Nous exprimons nos plus vives gratitude à Monsieur Bouchenafa Mohamed MCA à l'université de laghouat pour avoir accepté la présidence de jury.

Nous exprimons aussi nos plus vives gratitude à Monsieur TAOUTI MOHAMED Professeur à l'université de laghouat pour avoir accepté d'examiner ce travail de master.

« Les derniers sont les premiers dans notre réalité ». Nous ne saurons conclure sans remercier les personnes les plus chères: nos parents, nos sœurs et nos frères pour tout ce qu'ils m'ont apporté tant au niveau de nos études qu'au niveau de la vie de tous les jours.

DEDICACE

C'est avec une grande joie, que j'exprime ma gratitude et mes sentiments les plus nobles en dédiant ce travail à :

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Melle Mouattah Dalila, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

A mes chers parents : a ma mère qui m'a encouragée durant toutes mes études , A mon père, source de ma vie .

Ma grande famille, Mon frère KARIM , HAMZA et mon frère MOUNIB et des remerciements spéciaux à mon frère mes sœurs CHAIMA, LAMIA ,KHAOULA ,FATIHA , TAROUB et ma tante FATIMA et À tous mes oncles et tantes . Tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Tous mes amis et mes proches, FATIMA, HANAA, FADIA, HANAA, FATIMA .

Remerciements particuliers à mes professeurs de mon département.

Ben Horma Romaiassa

DEDICACE

Tout d'abord on remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire .

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Melle Mouattah Dalila, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes parents, qui ont toujours été là pour moi, pour leur soutien constant et leurs encouragements, mes frères et sœurs Nadra, Fathi, Fathia, Yazid et Roumaila qui ont supporté et auront encore certainement à supporter mes palabres sur mon sujet de mémoire et sur mes études , vous trouverez ici, dans ce modeste travail, le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour.

Enfin, je remercie toute ma promotion mes collègues et surtout mes amies .

Lachkem Amani

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Structure tridimensionnelle d'un ion phosphate et d'un groupe phosphate lié à un radical R	7
I.2	Structure de $\text{NiCo}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles en vert et cyan représentent Co^{2+} et Ni^{2+} respectivement.	12
I.3	Orientation des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]_4^-$ au sein d'une couche phosphatée du composé $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$. La couche est parallèle au plan (001).	12
I.4	Arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]_4^-$ selon la direction [100] dans $\text{K}_2\text{Sr}(\text{P}_4\text{O}_{12})$	13
I.5	Structure globale du composé $\text{Cs}_4\text{Sr}_3\text{H}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$.	13
I.6	Couche phosphatée du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$ parallèle au plan (ac).	14
I.7	Deux formes mésomères limites du groupement PO_4 .	15
I.8	Structure tétragonal de la phase InPO_4 .	16
II.1	Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des phosphatâtes.	19
II.2	Technique utilisée pour la synthèse par voie solide.	20
II.3	(A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre.	21
II.4	Diffractomètre X'Pert PHILIPS	22
III.1	Protocole expérimentale de mono-phosphatâtes.	27
III.2	Protocole de synthèse par voie Co-précipitation pour le $(\text{La}_{(1-x)}, \text{Sr}_{(x)})\text{PO}_4$	29
III.3	Diffractogrammes expérimentaux de différentes poudres de AlPO_4 .	30

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
I.1	Différentes sources des oxydes à base de phosphatâtes	10
III.1	Matériels et produits utilisés dans ce travail	24
III. 2	Caractéristiques physiques de différent précurseurs	25
III.3	Rapports molaires et masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences	28
III.4	Différentes tailles de nanoparticules préparées.	33

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Les phosphatâtes

« Mis au point bibliographique »

I. 1 Introduction	5
I.2 Généralité sur les phosphatâtes	6
I.2.1 Historique	6
I.2.2 Définition de phosphatâtes	6
I.2.3 Les propriété de phosphatâtes	7
I.2.3.1 Caractéristiques moléculaires et chimiques	8
I.2.4 Les domaines d'applications	9
I.2.5 Source de phosphatâtes	10
I.2.5.1 Acide phosphorique	10
I.2.6 Classification des anions phosphoriques	11
I.2.6.1 Les oligophosphates	11
I.2.6.2 Les poly phosphates	11
I.2.6.3 Les cyclo phosphates	11
I.2.6.4 Les ultra phosphates	11
I.2.6.5 Orthophosphates ou mono-phosphatâtes (simples)	14

CHAPITRE II

« Méthode de Synthèses et caractérisations »

II.1 Méthodes de synthèses (voie chimique)	18
II.1.1 Synthèse par voie Co-précipitation	18
II.1.2 Synthèse par voie Sol-gel	18
II.1.3 Synthèse par voie Solvothermale	19
II.1.4 Synthèse par voie solide	19
II.2 Méthode de caractérisation	20
II.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	20
II.2.2 Condition de Bragg.....	20
II.2.3 Diffractomètre X'pert pro	22

CHAPITRE III

« Synthèse et caractérisation »

III.1 Introduction	24
III.2 Protocole expérimentale	24
III.2.1 Matériels et produits chimiques utilisés	24
III.2.2 Synthèse par la méthode Co-précipitation	25
III.2.2.1 Les mono phosphatâtes AP_4	25
III.2.2.2 Solutions solides à base phosphatâtes $A_{(1-x)}B_xP_4$	28
III.3 Résultats et discussion	30

III.3.1 Caractérisation par DRX	30
III.3.2 Calcule de la taille des particules « formule de Scherrer »	31
Conclusion général	34
Références bibliographiques	36

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERAL

Récemment, plusieurs recherches portés d'une part sur l'exploration de nouveaux systèmes oxydes pseudo-ternaires à base métalliques et particulièrement à base de phosphore, et d'autre part sur la synthèse et la caractérisation des propriétés physiques de nouvelles phases découvertes dans ces systèmes. En effet, l'objectif est de chercher de nouvelles phases phosphatées à base d'éléments de transition ou de terre rares présentant des propriétés intéressantes dans différentes conditions [1,2].

Généralement, le phosphate ont reçu une attention considérable en raison de ses applications dans les industries de l'électronique, de l'optoélectronique et des télécommunications. De nombreux cristaux de phosphates et d'oxyphosphates chimiquement stables ont été abondamment étudiés en optique non linéaire, magnéto-optique et physique des lasers [3]. La découverte en 1970 de la luminescence coopérative de paires d'ions Yb^{3+} a été faite dans des cristaux de YbPO_4 [4]. Concernant les pentaphosphates $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ($\text{T}=\text{Y}, \text{La}$; $0.1 \leq x < 1$), la spectroscopie optique des solutions solides a également été étudiée de façon systématique dans des cristaux massifs [5].

Cette diversité, encourageante, nous a poussés à préciser le cadre de notre travail dans ce mémoire de Master. En effet, ce travail est consacré à l'élaboration des phosphatâtes à base de Métallique : monométallique MPO_4 avec $\text{M} : \text{Al}, \text{La}, \text{Bi}$ et V et aussi un système de solution solide: $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{PO}_4$, avec $0.1 \leq x \leq 0.3$, par la méthode de Co-précipitation. Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation de ces oxydes. Particulièrement, nous avons focalisé notre attention pour identifier les phases cristallines par diffraction des rayons X et FTIR, afin de voir si celle-ci confirme que la bonne cristallinité de ces phases.

Le manuscrit, outre la présente introduction et une conclusion générale, est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente un état de l'art sur les phosphatâtes en général, leurs propriétés et leurs applications ainsi que les méthodes et les techniques utilisées récemment pour la synthèse et la caractérisation de ces matériaux.
- ✓ Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes de synthèse et de caractérisations utilisées dans ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

- ✓ Le troisième chapitre décrit, tout d'abord, le protocole expérimental de synthèse des différents poudres de: MPO_4 avec $M : Al, La, Bi$ et V ainsi que la solution solide: $La_{(1-x)} Sr_{(x)}PO_4$, avec $0.1 \leq x \leq 0.3$. La vérification de formation des phases souhaitées (absence d'impuretés et de phases parasites) par diffraction des rayons X et FTIR.
- ✓ A la fin, une conclusion résume les résultats essentiels de notre travail et propose quelques perspectives pour améliorer ce travail ultérieurement.

Références :

- [1] M. E. H. El Hafid, Cristallogénèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I), 2013.
- [2] X. Mateos, V. Petrov, A. Peña, J. J. Carvajal, M. Aguilo, F. Diaz, P. Segonds, B. Boulanger. 2007, Opt. Lett., Vol. 32, pp. 1929-1931.
- [3] B. Boulanger, J. Zyss. International tables for Crystallography. [éd.] A. Authier. Dordrecht Boston, London : Kluwer Acad. Publ., 2003. pp. 178-216. Vol. physical properties of crystals, Chapter 7, Nonlinear optical properties.
- [4] O. Guillot-Noel, B. Bellamy, B. Viana, D. Gourier. 1990, Phys. Rev. B, Vol. 60, pp. 1668-1677.
- [5] L. Adam, A. Pautrat, O. Perez, P. Boullay. 2010, Phys. Rev. B, Vol. 82, p. 054401.

Chapitre I

« MIS AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE »

I.1 Introduction

Dans cette étude bibliographique nous allons dans un premier temps décrire une mise au point bibliographique sur les oxydes à base de phosphatâtes PO_4 , leurs propriétés, leurs applications, et les méthodes d'élaboration de ces matériaux.

Le phosphore est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéros atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge, et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées. Le nom dérive du mot grec *fosforos* qui signifie porteur de lumière. Le nom a été attribué au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air [1].

I.2 Généralités sur les phosphates

I.2.1 Historique

Il semble que l'alchimiste arabe Alchid Bechil, (XII^e siècle) connaissait déjà le phosphore. Officiellement, il a été découvert en 1669 dans l'urine humaine par Henning Brand, un alchimiste allemand également à la recherche de la pierre philosophale. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité d'urine par évaporations et distillations successives. Enfin par chauffage prolongé, il a constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air (d'où le nom de phosphore : du grec phos, lumière et phoros, celui qui porte). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé : l'adjonction de silicate donne des scories, à partir desquelles il était plus facile d'obtenir le phosphore. Il est maintenant extrait de roches ayant un fort contenu en phosphates. Ces roches existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre [2].

I.2.2 Définition des phosphatates

Un phosphate est un composé dérivé de l'acide phosphorique H_3PO_4 par perte ou substitution d'un ou plusieurs de ses hydrogènes, par d'autres atomes ou groupes fonctionnels.

En chimie minérale, c'est un sel résultant de l'attaque d'une base par cet acide, ou l'anion faisant partie de ce sel. Les ions ortho-phosphates sont les formes chimiques les plus fréquentes du phosphate dans l'environnement ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), tous dérivés de l'acide phosphorique par perte d'un à trois atomes d'hydrogène. Ils sont utilisés dans certains engrais, produits lessiviels, comme inhibiteurs de corrosion ou additifs alimentaires (ils portent alors les numéros E338 à E343 si ce sont des ortho-phosphates, E450 à E455 si ce sont des poly-phosphates)[2,3].

En chimie organique, un phosphate est un type de composé organophosphoré ; les groupes substituants des hydrogènes de l'acide phosphorique peuvent alors être des chaînes carbonées, on parle parfois de phosphate organique [3].

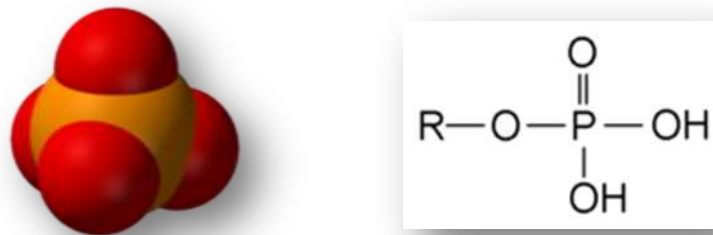


Figure I.1 : Structure tridimensionnelle d'un ion phosphate et d'un groupe phosphate lié à un radical R.

I.2.3 Les propriétés de phosphatâtes :

Les propriétés des phosphates sont directement corrélées à la nature et au degré d'oxydation des cations M introduits dans la charpente, elles peuvent être magnétiques dans les phosphates à base d'éléments de transition [4], comme dans l'industrie pétrochimique. Principalement en raison de leur caractère acide, certains phosphates d'éléments de transition sont également utilisés comme catalyseurs d'oxydoréduction [5-6].

Les phosphates métalliques ont une grande habilité à stabiliser les différents états d'oxydation, vu la grande charge négative du groupement tétraédrique PO_4^{3-} de haute symétrie qui favorise la formation d'un ligand anionique avec un degré de stabilité mécanique, chimique et thermique important [7]. Les phosphates métalliques connaissent actuellement et depuis des décennies un vif engouement dans tous les domaines. Les phosphates des terres par exemple sont utilisés dans le domaine des céramiques: cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques, une stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à une réfractivité élevée [7-12].

Par ailleurs, des couches minces amorphes de FePO_4 ont aussi été élaborées et utilisées comme guide d'onde grâce à leur indice de réfraction dans le visible [1]. En dépit d'une conductivité thermique souvent insuffisante pour le développement plus poussé de certaines applications, le seuil de dommage optique des phosphates reste élevé et leurs propriétés thermo-optiques s'avèrent correctes.

Du fait de la diversité structurale des phosphatâtes, qui permet d'explorer les effets de basse dimensionnalité du réseau sur les propriétés magnétiques, du désordre chimique et des valences différentes, de nombreux phosphates de métaux de transition ont été étudiés : des cristaux antiferromagnétiques ($T_N=23.5$ K) de $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [7]. Cependant, les

monocristaux combinant à la fois un magnétisme localisés et des propriétés spectroscopiques d'ions de terre rare demeurent assez rares.

I.2.3.1 Caractéristiques moléculaires et chimiques

L'ion phosphate (ou ortho-phosphate) est un anion poly-atomique de formule chimique brute PO_4^{3-} . Il se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par les quatre atomes d'oxygène encadrant un atome de phosphore (figure I.1).

Cet ion, qui comporte trois charges négatives, est la base conjuguée de l'ion hydrogénéo-phosphate HPO_4^{2-} (ou phosphate inorganique [13], noté « Pi ») qui est lui-même la base conjuguée de l'ion dihydrogénéo-phosphate H_2PO_4^- qui est lui-même la base conjuguée de l'acide phosphorique H_3PO_4 . C'est une molécule hypervalente sachant que l'atome de phosphore possède dix électrons libres sur sa couche de valence.

Un sel de phosphate se forme lorsqu'un cation se lie à l'un des atomes d'oxygène de l'ion phosphate, formant un composé ionique. La plupart des phosphates sont insolubles dans l'eau aux conditions normales de température et de pression, excepté pour les sels de métaux alcalins.

La Solubilisé dans une solution aqueuse, le phosphate existe sous ses quatre formes selon le taux d'acidité. En allant du plus basique au plus acide :

- La première forme à prédominer est l'ion phosphate (proprement dit) PO_4^{3-} (fortement basique) ;
- La seconde forme est l'ion hydrogénéophosphate HPO_4^{2-} (faiblement basique) ;
- La troisième forme est l'ion dihydrogénéophosphate H_2PO_4^- (faiblement basique) ;
- La quatrième est la forme phosphate de trihydrogène (à l'état cristallin non ionisé) ou acide phosphorique H_3PO_4 (fortement acide en solution).

Le pKa des couples acide/base précédents est [14,15] :

- $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$: 12.32.
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$: 7.09.
- $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$: 2.15.

L'ion phosphate peut former des ions polymères, par exemple :

- di-phosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (aussi appelé pyrophosphate) ;
- triphosphate $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$.

I.2.4 Les domaines d'applications

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel:

a- Dans la biologie:

- Ils sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- P_2O_5 constitue 28 % de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières; par exemple les salmonelles pour la volaille.
- Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

b- Dans l'écologie et l'hydraulique:

- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.
- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
- Dans les eaux superficielles plus de 45 % des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.
- Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

c- Dans l'alimentation:

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.

- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

d- Dans l'industrie:

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau) [16-20].

I.2.5 Source de phosphatâtes

Le tableau recense les différentes sources d'acides utilisées pour élaborer les différents oxydes à base de phosphatâtes :

Tableau I.1 : Différentes sources des oxydes à base de phosphatâtes

Nom de l'acide	Formule chimique	Références
Acide phosphorique)	H_3PO_4	[22, 26]
Phosphate diammoniacal	$(NH_4)_2HPO_4$	[27]
Poly-phosphate d'ammonium	$(NH_4)_3HP_2O_7$	[21]
Phosphate de sodium	NaH_2PO_4	[22]
Phosphate d'aluminium	$Al(H_2PO_4)_3$	[28]
di-hydrogène-phosphate d'ammonium	$NH_4H_2PO_4$	[22]
di-hydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	[22,26]

I.2.5.1 Acide phosphorique :

Pour élaborer les différents oxydes à base de phosphate, l'acide phosphorique de formule H_3PO_4 est le plus utilisé. Il est un triacide, intervient souvent en minéralogie et a une importance capitale en biochimie. C'est un acide minéral obtenu par traitement du minerai de phosphate ou par combustion du phosphore.

A température ambiante, acide phosphorique est un solide cristallin de densité 1,83, qui fond à 42,35 °C. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution finale. Il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés) [29].

I.2.6 Classification des anions phosphoriques

Les phosphates sont des oxydes contenant des groupements oxygénés du phosphore (V), conventionnellement classés selon les anions qu'ils contiennent et l'arrangement de ceux-ci [19]. Un grand nombre de phosphates solides ont été préparés ou découverts sous forme minérale. Leur diversité provient du fait que l'espèce phosphatée varie en passant d'un phosphate à l'autre, que cette espèce peut être coordonnée à un grand nombre de cations et de la présence, dans certains phosphates, d'autres groupements anioniques ou moléculaires, comme l'eau (H₂O). Les phosphates se divisent en deux catégories principales:

- ✚ Les phosphates non condensés ou *les phosphates simples* appelés aussi monophosphates ou orthophosphates (PO₄), sont caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre PO₄ isolé,
- ✚ *Les phosphates condensés* : les anions renferment les liaisons P-O-P. Les processus de condensation qui conduisent à ce deuxième type d'anions sont très variés comportent plusieurs sous-groupes [30] :

I.2.6.1 Les oligophosphates:

Caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres PO₄, la formule générale décrivant ces anions est P_nO_{3n+1}. Les groupements PO₄ sont monodentates.

I.2.6.2 Les poly phosphates :

À chaînes infinies: caractérisés par un anion de même type que celui des oligophosphates mais renfermant un grand nombre (1000 à 10000). Un autre type de condensation conduit aux anions cycliques.

I.2.6.3 Les cyclo phosphates :

Dont la formule générale du cycle est P_nO_{3n} actuellement connus pour n = 3, 4 ,5 ,6 ,8 ,9 ,10 et 12.

✚ à titre d'exemples les figures suivantes (**I.2**, **I.3**, **I.4**, **I.5**, et **I.6**) représentent quelques structures des composés de ce type de phosphates condensés :

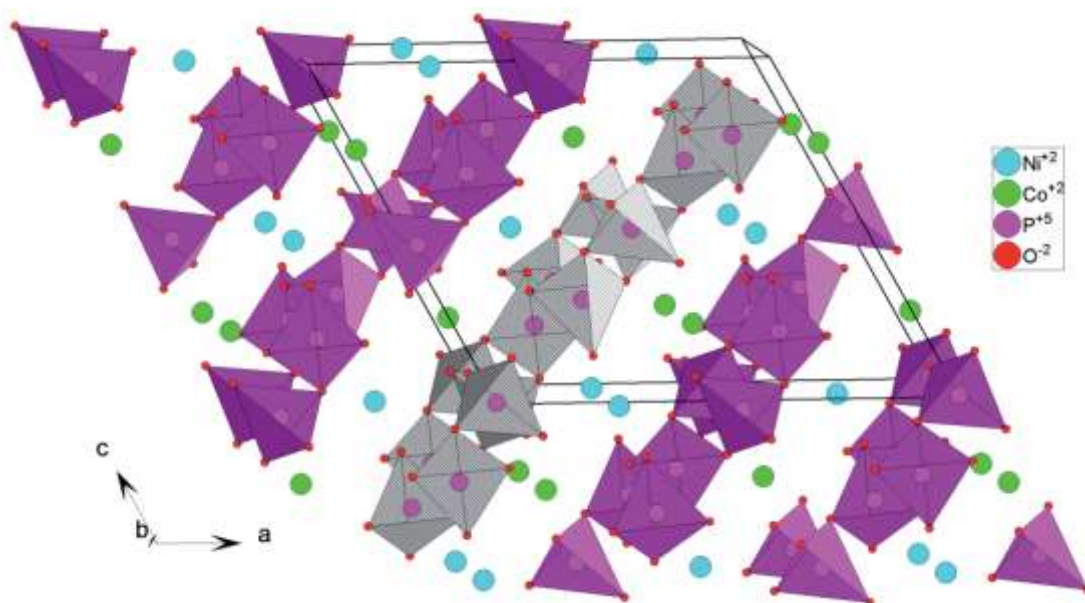


Figure I.2 : Structure de $\text{NiCo}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles en vert et cyan représentent Co^{2+} et Ni^{2+} respectivement.

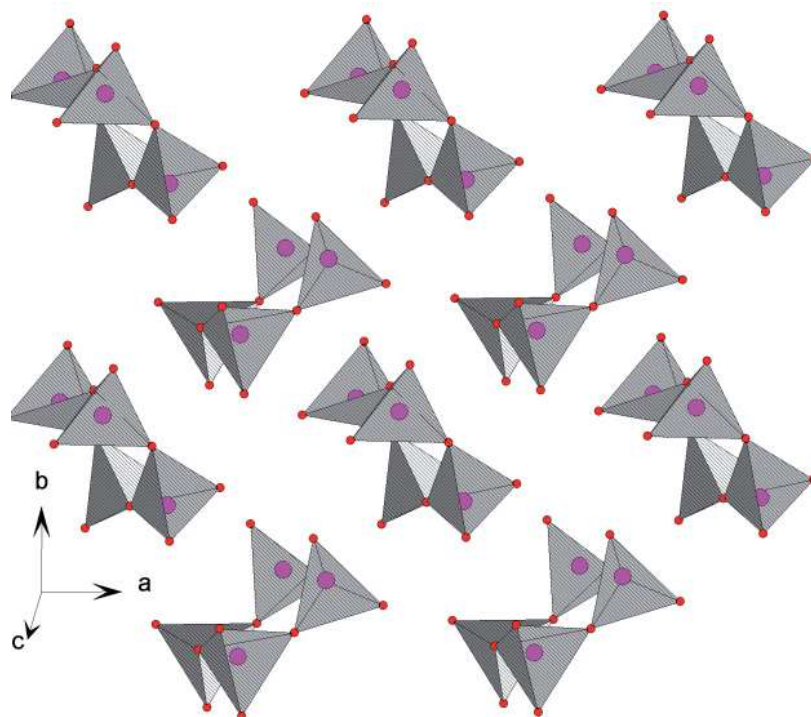


Figure I.3: Orientation des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ au sein d'une couche phosphatée du composé $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$. La couche est parallèle au plan (001).

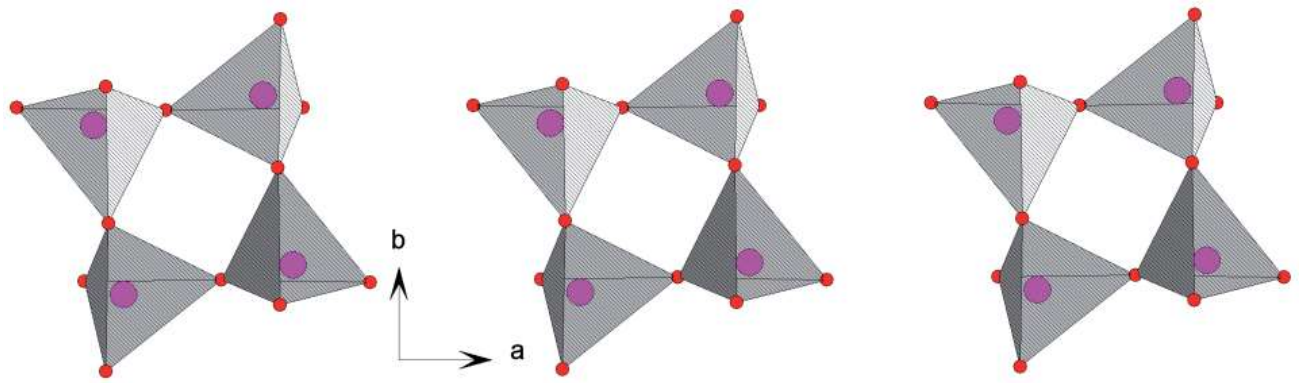


Figure I.4 : Arrangement des groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ selon la direction $[100]$ dans $K_2Sr(P_4O_{12})$

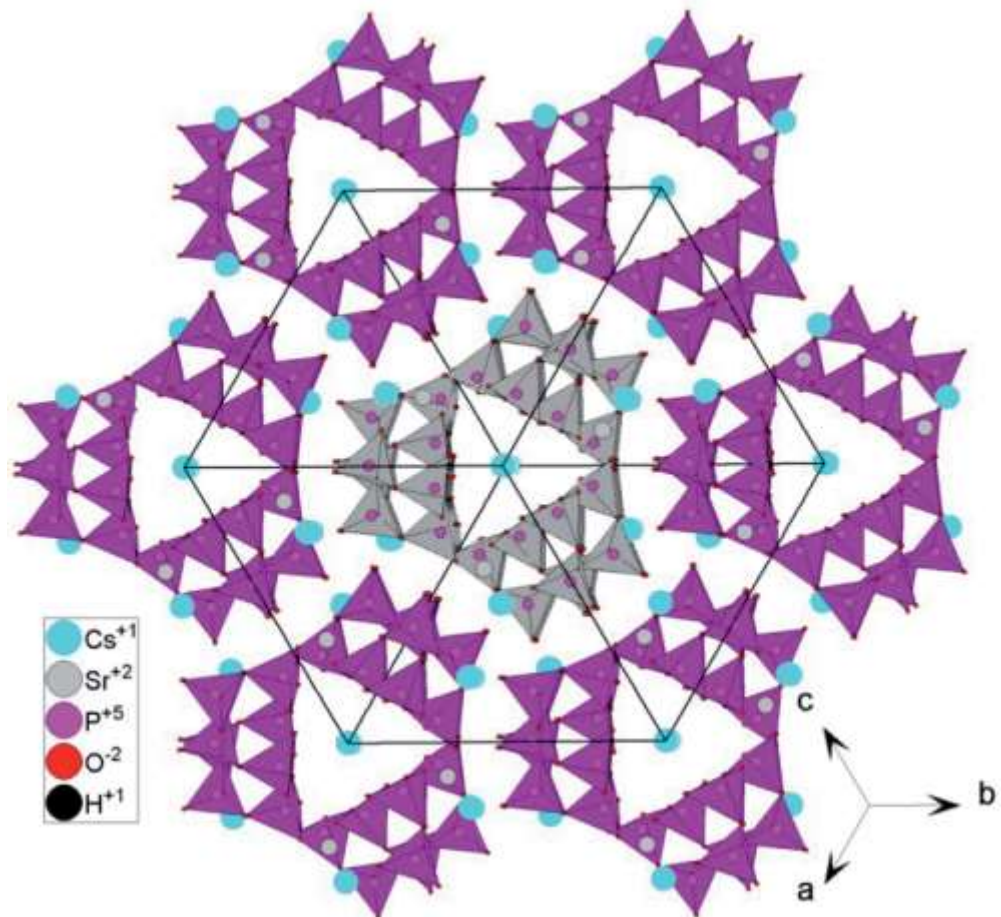


Figure I.5: Structure globale du composé $Cs_4Sr_3H_2(P_4O_{12})_3$.

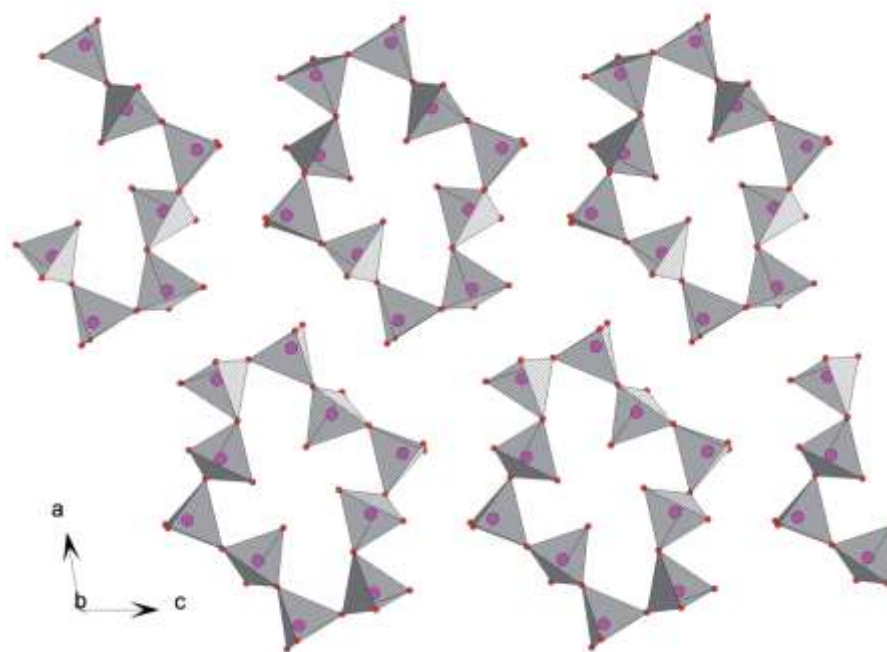


Figure I.6 : Une couche phosphatée du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$ parallèle au plan (a, c).

I.2.6.4 Les ultra phosphates :

Très riches en acide phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale: $[\text{P}_{n+2}\text{O}_{3n+5}]^{n-}$ [30].

I.2.6.5 Orthophosphates ou mono-phosphatâtes (simples) :

Il s'agit du premier groupe des phosphates. Le groupement orthophosphate PO_4^{3-} (appelé aussi monophosphate et souvent abrégé "phosphate") est l'oxyanion de phosphore le plus abondant. Les liaisons covalentes dans le tétraèdre PO_4^{3-} peuvent être décrites comme quatre liaisons type σ liant chaque oxygène avec le phosphore P^{5+} et donnant lieu à une géométrie tétraédrique, en plus d'une liaison π qui résonne sur les quatre liaisons P–O donnant une structure tétraédrique moyenne avec un excès d'énergie de stabilisation sous forme d'énergie de résonance de la liaison π . De ce fait, on peut voir les liaisons P–O au sein du groupement PO_4^{3-} de deux façons différentes, a) et b). Ces deux formes mésomères illustrent des caractères importants de la chimie des phosphates [30].

En effet, **a)** montre que le groupement PO_4^{3-} peut former jusqu'à trois liaisons covalentes P(O)–X où X est un élément de valence élevée, notamment P^{5+} dans les phosphates condensés, alors que **b)** montre que dans le cas d'orthophosphates de métaux, les quatre atomes d'oxygène sont impliqués de façon égale dans des liaisons à caractère

ionique prédominant. Dans les phosphates ioniques, les liaisons terminales P=O et P–O– dans le même groupement tétraédrique sont équivalents [29-30].

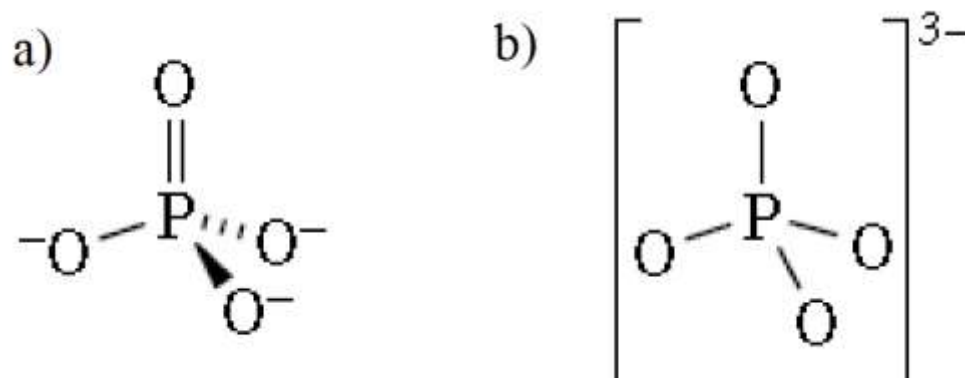


Figure I.7: Deux formes mésomères limites du groupement PO₄.

Le groupement orthophosphate adopte généralement une géométrie tétraédrique presque régulière. L'analyse des données géométriques de 80 structures cristallines orthophosphate déterminées sur monocristal donne une longueur de liaison moyenne P–O égale à 1,536 Å pour des distances situées entre 1,50 et 1,58 Å et pour des angles tétraédriques compris entre 97 et 115° [30].

🔍 Dans ce travail on s'intéresse à les phosphorâtes simples :

Les anions orthophosphates acides, monohydrogénophosphate HPO₄ et dihydrogénophosphate H₂PO₄²⁻, sont très réactifs. En effet, la protonation diminue la symétrie des liaisons puisque la liaison P–O(H) est une liaison simple et que, par conséquent, les oxygènes non liés à l'hydrogène sont davantage liés au phosphore. L'analyse cristallographique de 20 structures d'acides orthophosphates donne des distances P–O(H) comprises entre 1.56 et 1.62 Å [30].

Les oxygènes non protonés sont facilement coordonnés à des cations tandis que les sites protonés sont souvent non coordonnés mais établissent des liaisons hydrogènes avec les groupements P–OH proches, ou avec toute autre espèce appropriée. L'existence de cette liaison hydrogène avec les effets qui viennent d'être cités font que les structures à base d'acide phosphorique tendent à être plus ouvertes et même à être de faible

dimensionnalité, contrairement aux structures à base d'orthophosphate. À titre d'exemples la figure suivante montre la structure de InPO_4 .

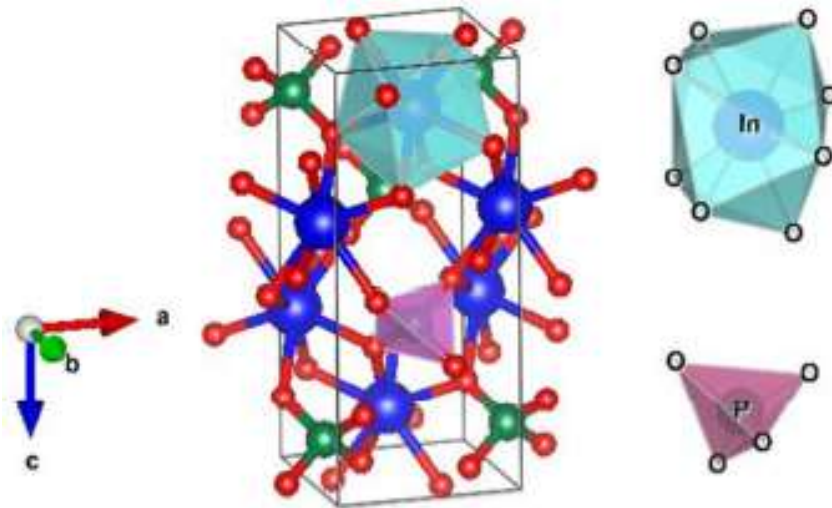


Figure I.8: Structure tétragonale de la phase InPO_4 .

La grande variété structurale représentée par les orthophosphates résulte du grand nombre de cations qui peuvent former des structures orthophosphate très stables, en plus de la possibilité d'incorporer davantage de groupements moléculaires, comme l'eau, ou même des groupements anioniques (phosphate polyanioniques). Pratiquement chaque élément métallique forme un orthophosphate, et parfois pour chaque valence de cet élément. On peut noter à titre d'exemples, $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ pour l'orthophosphate de fer et $\text{Na}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{V}^{\text{V}}\text{OPO}_4$ pour l'orthophosphate de vanadium. Parmi les orthophosphates polyanioniques on trouve $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)\text{PO}_4$, $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{Pb}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)\text{H}$ et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{S}$ [28-30].

Chapitre II

*« METHODE DE SYNTHÈSE
ET CARACTERISATION »*

II.1 Méthodes de synthèses (voie chimique)

II.1.1 Synthèse par voie Co-précipitation

Cette méthode est généralement appliquée pour obtenir des complexes chimiques sous forme d'oxydes mixtes à partir de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M est un alcalin ou alcalino-terreux et M'est un métal de transition). Elle présente de nombreux avantages comme [1,2] :

- 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.

II.1.2 Synthèse par voie Sol-gel :

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 [3] :

- 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.

II.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. L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions solvothermales [4].

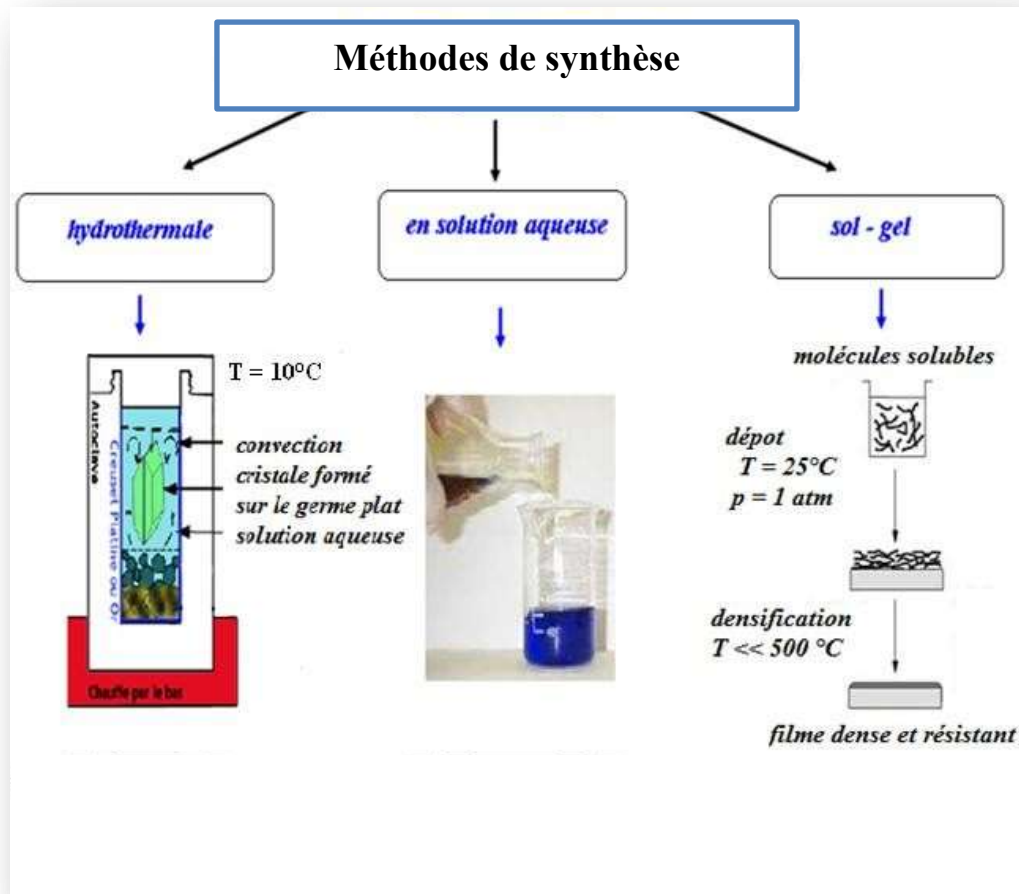


Figure II.1 : Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des phosphatâtes.

II.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 [5].

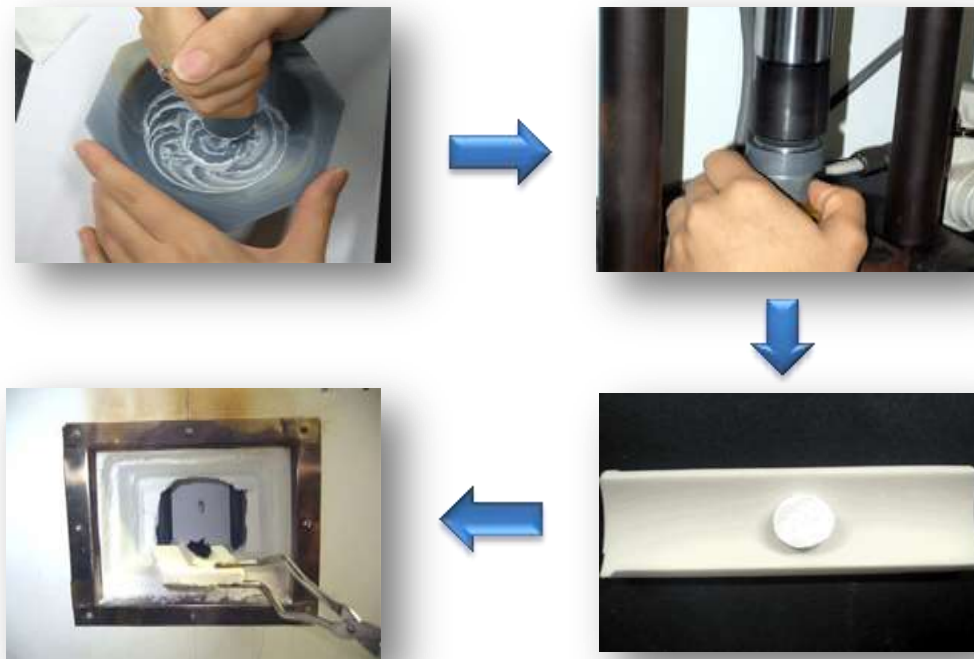


Figure II.2 : Technique utilisée pour la synthèse par voie solide.

II.2 Méthode de caractérisation

II.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus [6].

II.2.2 Conditions de Bragg

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 II.3 (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 II.3 (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 2θ .

θ étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Figure II.3 (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 [7].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{où}$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

d_{hkl} : distance interréticulaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l. 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 II.1 (D)).

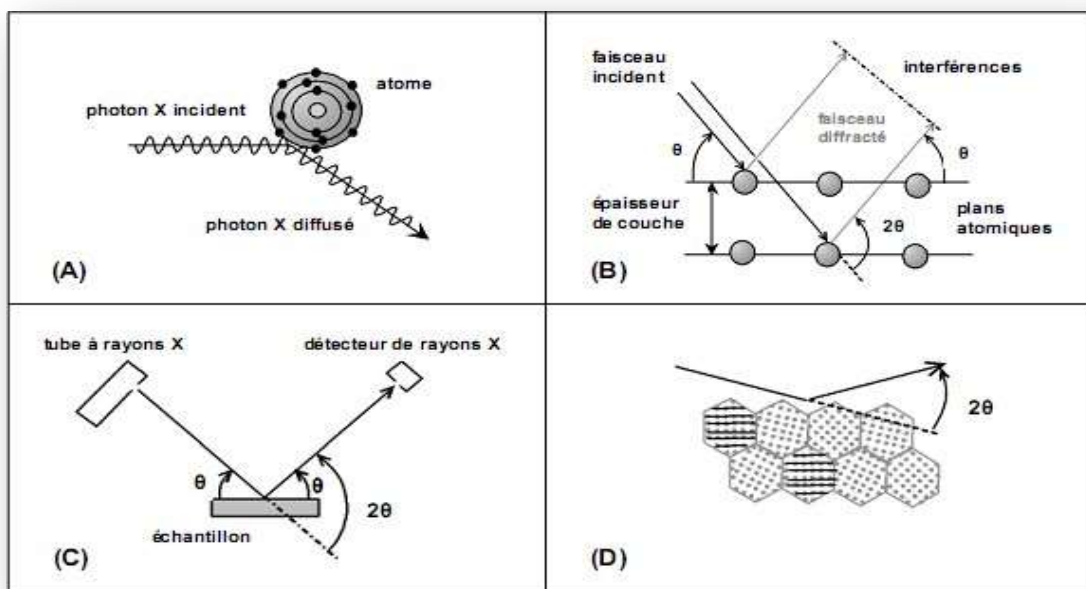


Figure II.3: (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre.

II.2.3 Diffractomètre X'pert pro

L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le Diffractomètre X'Pert Pro de géométrie de Bragg de caractéristiques suivantes :

- Le générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- L'anticathode en cuivre.
- L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 10° .
- La radiation $K\alpha_1$ du cuivre mono-chromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- L'échantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- Le diffractomètre est équipé d'un compteur qui tourne de 2θ quand l'échantillon tourne d'un angle θ , et la fente d'analyse à une ouverture 0.01° .



Figure II.4 : Diffractomètre de model X'Pert PHILIPS

Chapitre III

« SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION »

III.1 Introduction

Dans ce chapitre de protocole expérimental, Nous préparons des oxydes mixtes de type phosphatés APO_4 , ou A (Al, Bi, La, V, Sr). Nous avons utilisé deux protocoles de synthèses pour définir les phases et synthétisé ces oxydes nanométrique ou micrométrique, ainsi que la calcination à différentes températures afin d'obtenir des phases bien cristallisées.

III.2 Protocole expérimental

III.2.1 Matériels et produits chimiques utilisés :

Dans la méthode de synthèse, Nous avons utilisé plusieurs matériels et différents produits chimiques dont l'objectif d'élaborer un composé ternaire APO_4 tous les produits chimiques utilisés sans purification supplémentaire. Ces différents précurseurs sont regroupés dans le tableau **III.1**.

Tableaux III.1 : Matériels et produits utilisés dans ce travail.

Les produits chimiques		Matériels
Précurseurs métallique	solvants	
Potassium dihydrogène phosphatate H_2KPO_4 Aluminium nitrate nonahydrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Bismuth nitrate $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ Lanthanum (III) chloride heptahydrate $La(Cl)_3 \cdot 7H_2O$ Ammonium polyvanadate H_4NO_3V Strontium nitrate $Sr(NO_3)_2$	Acide nitrique HNO_3 Ammonium hydroxyde NH_4OH Eau distillé. et Ethanol C_2H_5-OH (pour le lavage des poudres synthétisées)	Etuve, Four tubulaire, Centrifugeuse, Agitateur magnétique, Balance électrique, Béchers, Burette, Entonnoir, Eprovette, Barreau magnétique, Pipette, Pro-pipette, PH mètre, Papier filtre, spatule.

III.2.2 Synthèse par Co-précipitation :

Dans le protocole (1) nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par voie Co-précipitation de matériaux oxydes mixtes à structure définie type phosphatates $AP\text{O}_4$, où A représenté un alcalino-terreux et les métaux : (Al, Bi, La, V et Sr). Pour la synthèse des différents oxydes, nous avons utilisé l'acide nitrique (dilué 20%) et l' H_2O .

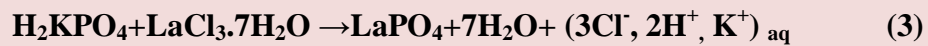
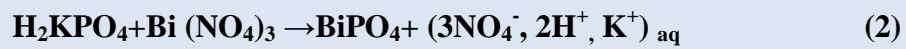
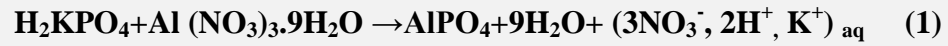
Tableau III.2 : Caractéristiques physiques de différent précurseurs.

Précurseurs	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse (g)	État et aspect Physique	Solvants
Potassium dihydrogène Phosphate (10^{-2} mol)	H_2KPO_4	136.09	1.3609	Solide blanc	(10 ml) H_2O
Aluminium nitrate Nonahydrat (10^{-2} mol)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	3.7513	Solide blanc	(10 ml) H_2O
Bismuth nitrate (10^{-2} mol)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	286.98	2.8698	Solide blanc	(10 ml) HNO_3
<u>Lanthanum Chloride Heptahydrate</u> (5×10^{-3} mol)	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	371.37	1.8568	Solide blanc	(5 ml) H_2O + (5 ml) HNO_3
Ammonium polyvanadate (10^{-2} mol)	$\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$	116.94	1.1694	Solide gris	(25 ml) HNO_3

III.2.2.1 Les monophosphatates $AP\text{O}_4$:

Le Protocole comporte à réagie le potassium dihydrogène phosphatate H_2KPO_4 (10^{-2} moles) dans 10 ml de H_2O avec les précurseur métallique ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$) dans le solvant préféré (voir le tableau III.2). Un mélange homogène de ces solutions soumis à une agitation magnétique avec l'ajout d'Ammonium hydroxyde NH_4OH (0.02M). Après 30min de cette agitation, un précipité de couleur blanche (Al, Bi, La) et précipité rouge brique (V) sont formés. Après la récupération et le séchage dans l'étuve à 80 C pendant 24h, la poudre finale a été broyée et calcinée à 600 C et 900 C dans un four tubulaire.

- La synthèse de toutes les phases a été effectuée selon les schémas réactionnels suivants :



Ainsi l'organigramme suivant montre le protocole général de synthèse de ces composés mono-phosphatés APo_4 :

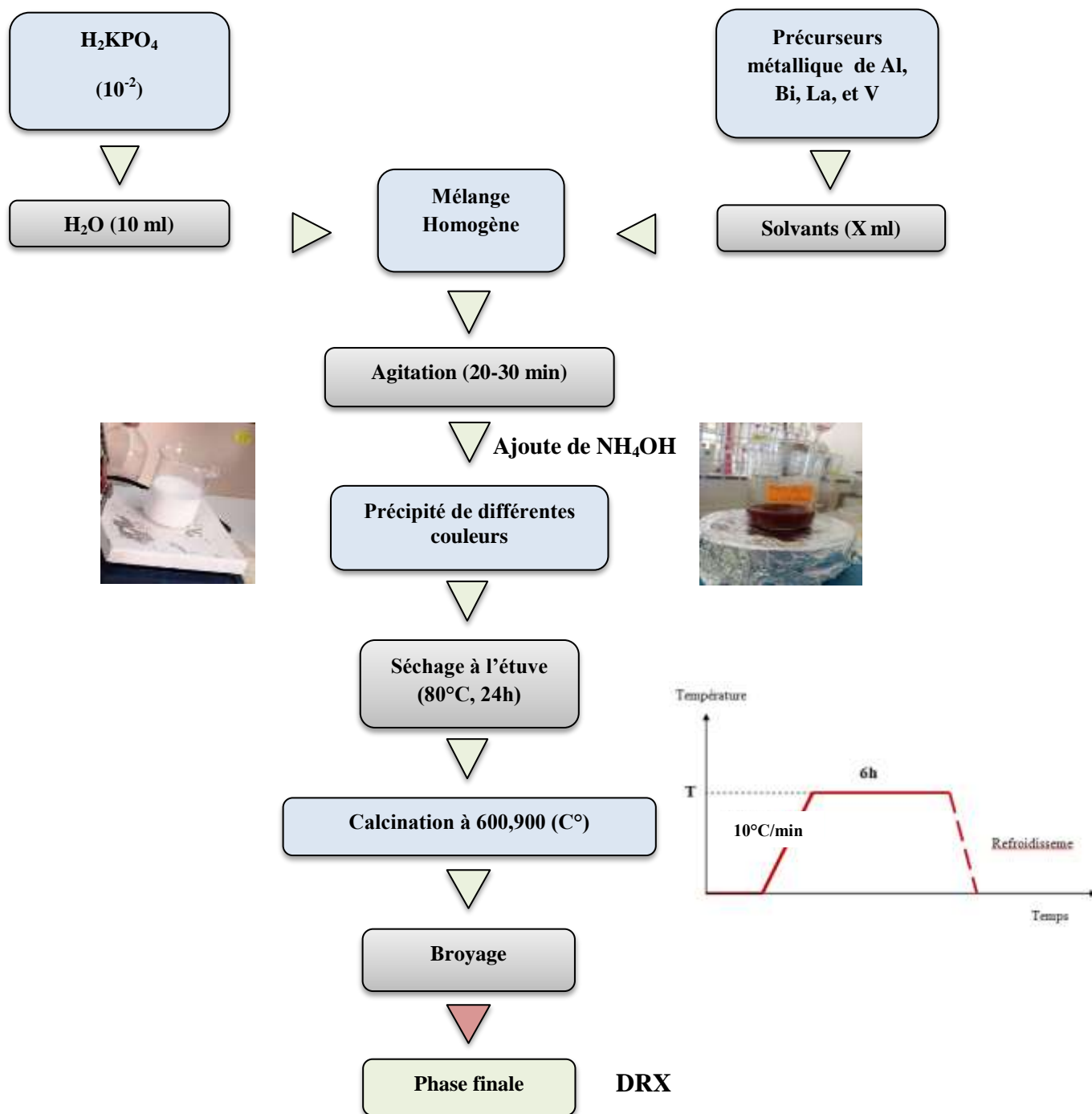


Figure III.1 : Protocole expérimental de mono-phosphatés.

III.2.2.2 Solutions solides à base phosphatées $A_{(1-x)}B_xPO_4$:

Le présente protocole (2) 'solution solide' permet de la préparation de matériaux oxydes mixtes à structure définie type $A_{(1-x)}B_xPO_4$, où **B** représenté un alcalino-terreux: Sr et **A** présente un terre rare ou un métal de transition, dans notre cas on a choisi le : **La** et $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, \text{ et } 0.3$. Le tableau suivant représente les différents rapports molaires utilisés pour la synthèse de cette solution solide avec les phases théoriques finales préférées.

Tableau III.3 : Rapports molaire et masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences.

$La_{(1-x)}Sr_xPO_4$							
Sr(NO₃)₂				La(Cl₃).7H₂O			
Expérience	X	n (mol)	m(g)	(1-X)	n(mol)	m(g)	Résultat théorique
1	0.05	0.0005	0.1058	0.95	0.0095	3.5280	$La_{(0.95)}Sr_{(0.05)}PO_4$
2	0.1	0.001	0.2116	0.90	0.0090	3.3423	$La_{(0.90)}Sr_{(0.1)}PO_4$
3	0.15	0.0015	0.3174	0.85	0.0085	3.1566	$La_{(0.85)}Sr_{(0.15)}PO_4$
4	0.20	0.0020	0.4233	0.80	0.0080	2.9709	$La_{(0.80)}Sr_{(0.20)}PO_4$
5	0.25	0.0025	0.5291	0.75	0.0075	2.7853	$La_{(0.75)}Sr_{(0.25)}PO_4$
6	0.30	0.0030	0.6349	0.70	0.0070	2.5996	$La_{(0.70)}Sr_{(0.30)}PO_4$

Pour la préparation de ces solutions solides, les précurseurs $La(Cl_3)_3 \cdot 7H_2O$ et $Sr(NO_3)_2$ ont été dissout dans 10 ml l'eau distillée. Le mélange réactionnel a permis l'obtention d'une solution homogène transparente que sera par la suite mise sous agitation. Après le mélange de ces deux solutions et 30 min d'agitation magnétique on ajoute une solution de potassium dihydrogène phosphatate H_2KPO_4 (10^{-2} moles) préparé dans 10 ml de H_2O , puis on ajoute le NH_4OH goutte a goutte jusqu'à la formation des précipités de couleur blanche.

Ces précipités ont été récupérés par centrifugeuse, lavés 3 fois par l'eau distillée et éthanol et séchés dans l'étuve à 80°C pendant 24h. À la fin, les poudres ont été broyées et calcinées à 900°C.

- L'organigramme suivant (**Figure III.2**) montre le protocole général de cette synthèse :

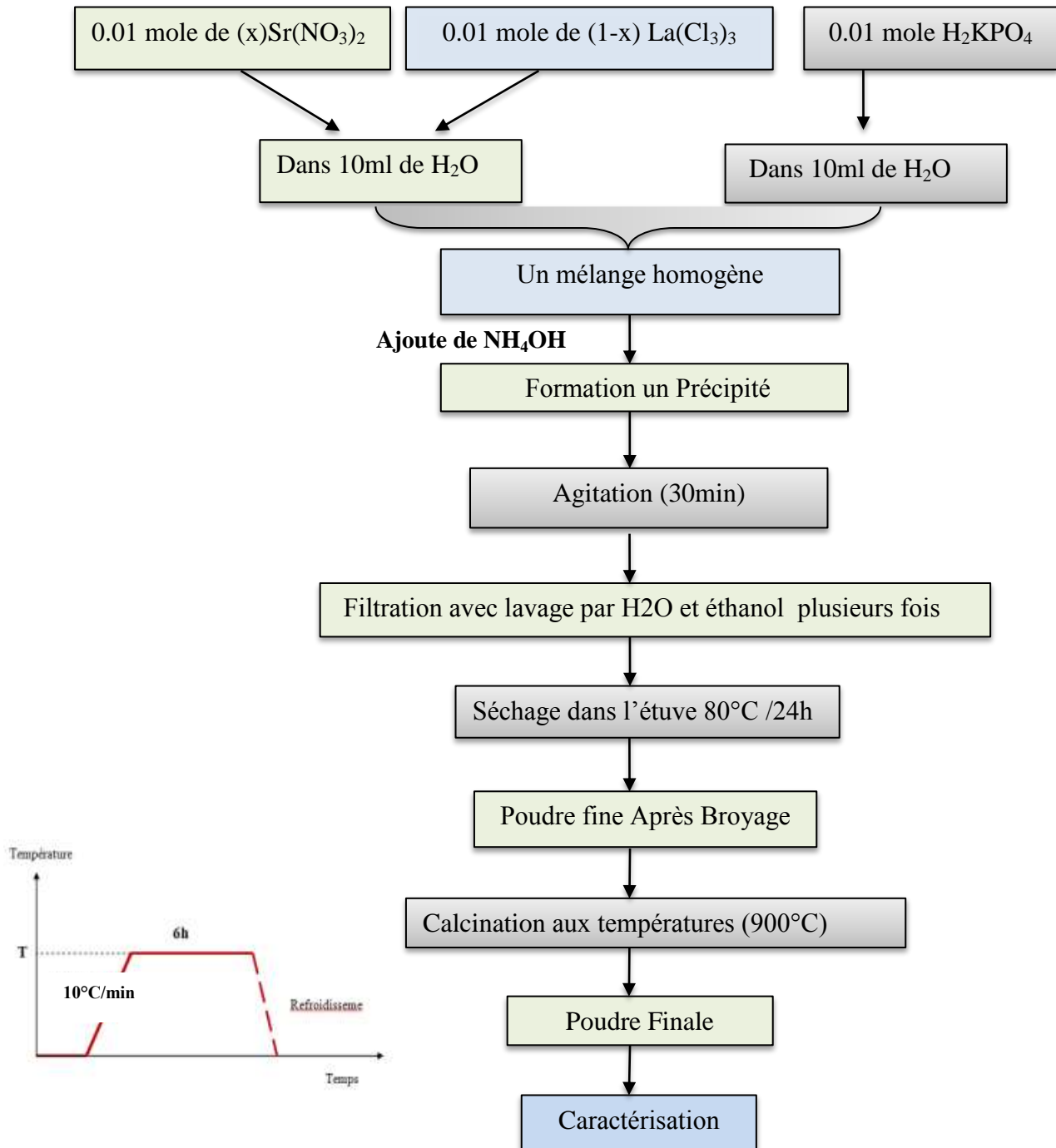


Figure III.2 : Protocole de synthèse par voie Co-précipitation pour le $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{PO}_4$.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Caractérisation par DRX :

La caractérisation a été faite seulement pour les poudres des échantillons du composé AlPO_4 calcinés à 600 et 900°C. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de ces échantillons sont présentés dans **la figure (III.3)**.

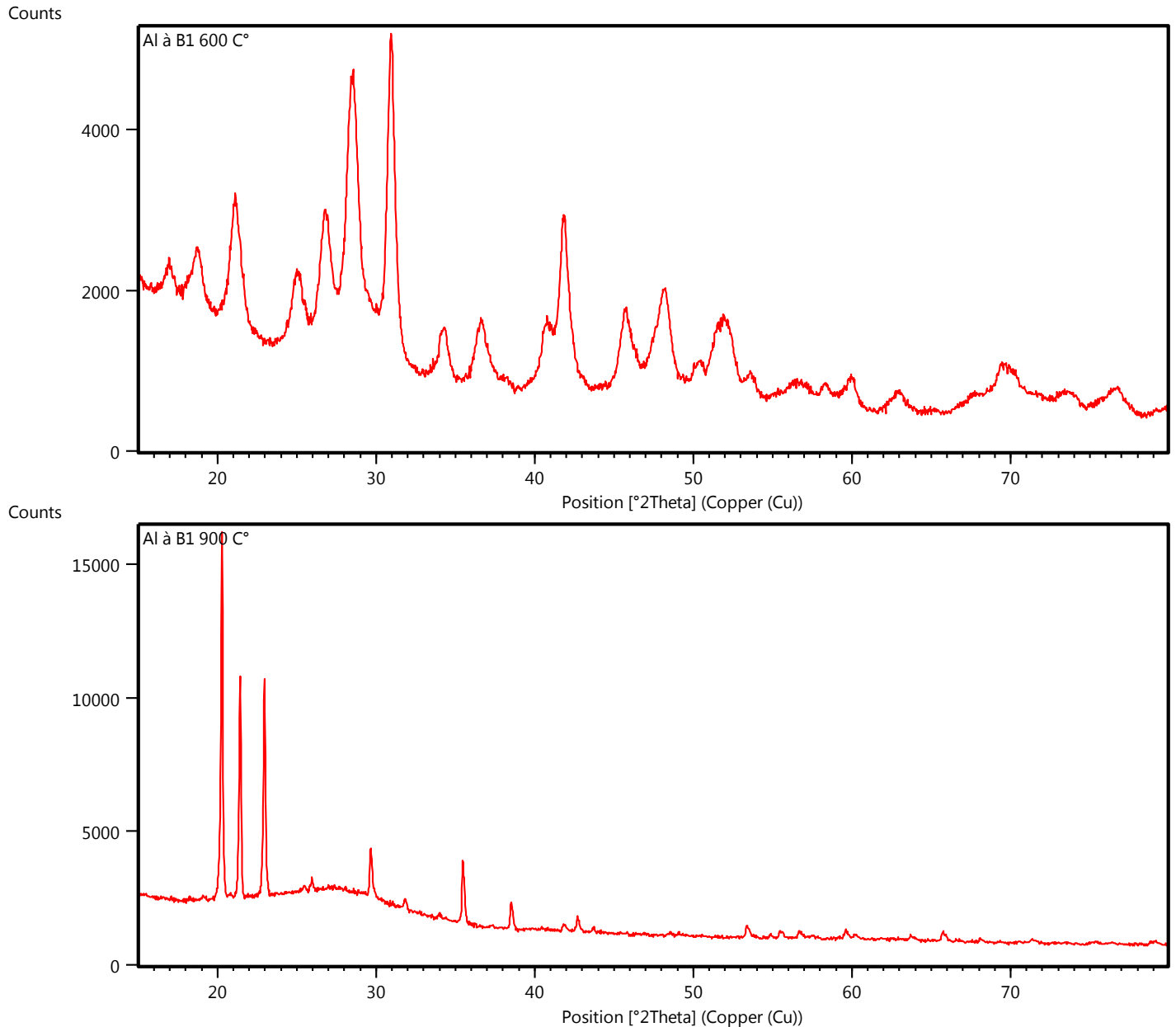


Figure III.3 : Diffractogrammes expérimentaux de différents échantillons.

Comme présente la figure **III.3**; la phase obtenue avec calcination à **900 °C** et après la comparaison avec la fiche **ICSD (n°: # 279582)** de la phase AlPO_4 , confirme la cristallisation de **la phase pure de phosphatâtes AlPO_4** . Cette phase cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace **P 63 m c** et avec les paramètres de maille suivants: $a = 5.0976 \text{ \AA}$; $b = 5.0976 \text{ \AA}$; $c = 8.3441 \text{ \AA}$ et $\beta = 120$.

Pour le deuxième diffractogramme de l'échantillon calciné à **600 °C**, montre la cristallisation d'une autre phase a été bien identifiée comme étant **la phase $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$** de la fiche **ICSD #26759**. Cette phase cristallise dans le système cubique, groupe d'espace **I -4 3 d** et avec les paramètres de maille suivants: $a = 13.63 \text{ \AA}$.

Cette identification montre qu'il s'agit de transition des phases entre les températures de **600 °C** et **900 °C**, ce qui recommande de faire une analyse thermique comme l'ATG ou ATD pour bien comprendre le phénomène.

III.3.2 Calcule de la taille des particules « formule de Scherrer » :

Afin de calculer les tailles des particules pour les différents échantillons synthétisés à différentes conditions, la formule de « **Scherrer** » a été utilisée. Cette formule permet de déterminer la taille des particules nanométriques tenant compte des différentes largeurs à mi-hauteur **FWHM** des pics dans le spectre expérimental.

L'équation bien connue de **Scherrer** explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident. Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (*spécifiée comme la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale de la raie*), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée. Cette méthode de **Scherrer** permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine **1-100 nm**. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre .

L'application de la formule de **Scherrer** à plusieurs raies de diffraction (dans la mesure du possible) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. La formule de **Scherrer** s'écrit :

$$L = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- ✎ L : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),
- ✎ λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident,
- ✎ θ : l'angle de Bragg,
- ✎ β : la contribution de la taille à l'élargissement de la raie à mi-hauteur (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum), plutôt que la largeur à mi-hauteur **FWHM** « en anglais : **Full Width at Half Maximum** ».
- ✎ K : une constante choisie égale à **0,9** et **1** la dimension moyenne des cristallites suivant la direction de la rangée [hkl].

La mesure de l'intensité relative et de la largeur des raies nous renseigne respectivement sur l'orientation et la taille des cristallites. En effet, la formule de **Scherrer** permet de calculer la hauteur d'empilement des plans correspondant à la raie choisie. La position en 2θ d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites.

Mais pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur H (FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic.

- ✎ **Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1 μ m de diamètre.**
- ✎ **Comme le montre la figure III.4, il est bien observé que tous les pics de DRX de deux échantillons sont larges.**

Le tableau suivant présente les calculs des tailles particules par la formule de Scherrer des échantillons caractérisés par DRX, les quatre pics les plus intenses sont choisies pour adapter ces calculs.

Tableau III. 4 : différentes tailles de nanoparticules préparées.

Al (B1) 600 C°	Peak pos. [°2θ]	B struct. [°2θ]	Crystallite size [nm]
1	41,848	0,358	23,8
2	30,921	0,369	22,3
3	28,513	0,614	13,3
4	21,117	0,307	26,3
MOY	-	-	21,425
Al (B1) 900C°	Peak pos. [°2θ]	B struct. [°2θ]	Crystallite size [nm]
1	20,269	0,307	26,3
2	21,424	0,307	26,3
3	22,962	0,307	26,4
4	35,482	0,614	13,6
MOY	-	-	23,15

- ✓ D'après ces calculs les particules sont des tailles nanométriques comme l'indique le **tableau III.4**, **23.15 nm** pour **AlPO₄** et **21.42 nm** pour **Al (PO₃)₃**

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Récemment, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux Multifonctionnels. Dans certaines plages de températures, plusieurs famille comme les phosphatâtes ont des propriétés uniques et très importantes. La recherche bibliographique a confirmé que de nombreux cristaux de phosphates et d'oxyphosphates chimiquement stables ont été abondamment étudiés en optique non linéaire, magnéto-optique et physique des lasers.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse, la caractérisation de quelques composés métalliques à base de phosphatâtes monométallique APO_4 avec $\text{M} : \text{Al, La, Bi et V}$ et aussi un système de solution solide: $\text{La}_{(1-x)} \text{Sr}_{(x)}\text{PO}_4$, avec $0.1 \leq x \leq 0.3$. Ces composés ont été synthétisés par la méthode Co-précipitation et caractérisés par diffractions des rayons X sur poudre (seulement 2 échantillons), afin de vérifier la cristallinité et la pureté de nos échantillons.

Les résultats obtenus montrent:

- ✓ la cristallisation de la phase pure d' $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ pour l'échantillon calciné à 600°C , en accordance avec la fiche ICSD #26759.
- ✓ La cristallisation de la phase pure de phosphatâtes AlPO_4 ; pour la poudre obtenue après la calcination à 900°C . En accordance avec la fiche ICSD (n°: # 279582), cette phase cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace $\text{P } 63 \text{ m c}$ et avec les paramètres de maille suivants: $a = 5.0976 \text{ \AA}$; $b = 5.0976 \text{ \AA}$; $c = 8.3441 \text{ \AA}$ et $\beta = 120$.
- ✓ Cette identification montre qu'il s'agit de transition des phases entre les températures de 600°C et 900°C
- ✓ D'après les calculs par la méthode de Scherrer, les particules sont des tailles nanométriques : 23.15 nm pour AlPO_4 et 21.42 nm pour $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

À la fin de ce travail, on recommande:

- Compléter les analyses DRX et FTIR de tous les échantillons.
- Ajouter une analyse MEB pour étudier la morphologie et la taille des cristallites.
- Faire une analyse thermique comme l'ATG ou ATD pour bien comprendre le phénomène.

Références :

- [1] Y. HoonLee, J.K. Clegg, L.F. Lindoy, G.Q. Max Lu, Y. ChulPark, YangKim. ActaCryst. (2008). E64, i67–i68.
- [2] J.R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers, (1961)93.
- [3] W.D. Kumler; Eiler, J.J., J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 2355.
- [4] R. Essehli, B. El Bali, M. Lachkar, M. Bolte. ActaCryst.(2009). E65, i3.
- [5] J.M. Thomas, Angew. Chem, Intl. Ed. Engl. 33 (1994) 913.
- [6] W. Massa, Crystal Structure Determination, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004).
- [7] D.E.C. Cobridge, The structural Chemistry of Phosphorus, Amsterdam. Elsevier, (1974).
- [8] R.C. Haushliter et L.A Mundi. Chem. Mater. (1992)4-31.
- [9] K. Amezewa et H. Maekawa, Solid State Ionics 145(2001)233-240.
- [10] J.W. Anthony. Amer. Mineral. (1957) 42- 904.
- [11] N. Arul-Dhas. Russian Journal of Applied Chemistry 202 (1993) 137-141.
- [12] A.K. Cheetham, G. Fery et T.A. Loiseau. Chem. Int. Ed. 38(1999) 3268-3292.
- [13] N. Madoui , Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs . THESE DE DOCTORAT . Université Mohamed Khider – Biskra . (2017), p 45
- [14] M. E. H. El Hafid, Cristallogenèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I), (2013).
- [15] (<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Phosphate.html>)
- [16] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif ."Topics in Phosphates Chemistry" World scientific, Singapour, (1994).
- [17] Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Toulouse 16-20 mai 1967 in Bull. Soc. Chim. (France),(1968). pp.1663-1847,
- [18] European Journal of Inorganic and Solid State Chemistry, (1981).
- [19] Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem), Eur. J.Solid State Inorg.Chem., (1991). 28, 1. 36
- [20] Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars (2002).

- [21] T. Sugama, L.E. Kukacka – « Characteristics of magnesium polyphosphate cement derived from ammonium polyphosphate solution », *Cement and Concrete Research*, vol. 13, (1983), pp. 499 – 506
- [22] E. Soudée – « Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité », Thèse INSA de Lyon, (1999), 266 p.
- [23] C. A Scamehorn, N.M. Harrison, M.I. McCarthy – « Water chemistry on surface defect sites: Chemidissociation versus physisorption on MgO (001) », *J. Chem. Phys.*, (1994), Vol 101, n°2, pp. 1547– 1554
- [24] S. A. Holt, C.F. Jones, G.S. Watson, A. Crossley – « Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure: an atomic force microscopy study », *Thin Solid Films*, (1997), pp.1547 – 1554
- [25] J. Goniakowski, S. Bouette-Russo, C. Noguera – « Acido-basic properties of simple oxide surfaces: Systematics of H⁺ and OH⁻ adsorption », *Surface Science*, (1993), vol. 284, pp. 315 – 327
- [26] F. Qiao, Reaction mechanisms of magnesium potassium phosphate cement and its application, Thesis of Hong Kong University of Science and Technology, (2010), 204 p.
- [27] T. Sugama, L.E. Kukacka, Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions, *Cement and Concrete Research*, n°13, pp. 407 – 416
- [28] T. Finch, J.H. Sharp, Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements, *Journal of Materials Science*, n°24, (1989), pp. 4379 – 4386
- [29] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, topics in phosphate chemistry, Ed. World Scientific Publishin Co. (1996); 21
- [30] R. Finn & J. Zubieta, *Chem. Commun.* (2000).1321-1322

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير أكاسيد مختلطة من نوع الفوسفاتات ذات الأساس المعدني. هذه المواد لديها عدة خصائص جد مهمة. تم تحضير هذه المساحيق الصلبة " $Sr_xLa_{1-x}PO_4$ و $AlPO_4$ طريقة الترسيب متبوعة بالمعالجة الحرارية عند درجة الحرارة 600 و 900 درجة مئوية، تم تحديد الأطوار المتبلورة باستعمال حيود الأشعة X وحساب حجم الحبيبات المحضرة و قد خلصت نتائجنا الى تبلور الطور النقي لمركبين هما $Al(PO_3)_3$ و $AlPO_4$ وكذلك التأكد من الحجم النانومتري للمساحيق المحضرة.

الكلمات المفتاحية: لفوسفاتات ، الأكاسيد المختلطة ، ، حيود الاشعة X، طريقة الترسيب المشترك.

Résumé :

Les phosphates et d'oxyphosphates chimiquement stables ont été abondamment étudiés en optique non linéaire, magnéto-optique et physique des lasers. Ce travail vise à préparer des oxydes mixtes de type phosphatâtes à base métallique. Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse, la caractérisation de quelques composés métalliques à base de phosphatâtes monométallique MPO_4 avec $M : Al, La, Bi \text{ et } V$ et aussi un système de solution solide: $La_{(1-x)} Sr_{(x)}PO_4$, avec $0.1 \leq x \leq 0.3$. Ces composés ont été synthétisés par la méthode Co-précipitation et caractérisés par diffractions des rayons X sur poudre (seulement 2 échantillons), afin de vérifier la cristallinité et la pureté de nos échantillons.

Mots clés : phosphatâtes, DRX, méthode, co-précipitation.

Abstract:

Chemically stable phosphates and oxyphosphates have been extensively studied in nonlinear optics, magneto-optics and laser physics. This work aims to prepare mixed oxides of the metal-based phosphate type. The work presented in this thesis concerns the synthesis, the characterization of some metal compounds based on monometallic phosphates MPO_4 with $M: Al, La, Bi \text{ and } V$ and also a solid solution system: $La_{(1-x)} Sr_{(x)}PO_4$, with $0.1 \leq x \leq 0.3$. These compounds were synthesized by the Co-precipitation method and characterized by X-ray powder diffraction (only 2 samples), in order to verify the crystallinity and purity of our samples.

Keywords: phosphates, XRD, method, co-precipitation.