



Année Universitaire : 2016-2017

**Master Sciences et Techniques GMP  
Génie des Matériaux et des Procédés**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

*Synthèse et caractérisation physico-chimiques d'une série  
d'orthophosphates  $Fe^{III}_2M^{II}_3(PO_4)_4$  appartenant au système (Fe-M) -P-O  
avec (M= Pb, Sr, Ba)*

**Présentée par:**

**DAHANE Salma**

**Encadré par:**

**- Pr. A. OULMEKKI**

**Soutenu Le 17 Juin 2016 devant le jury composé de:**

**- Pr. OULMEKKI. A**

**- Pr. TOYIR. J**

**- Pr. MELIANI. A**

**Stage effectué à : *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC)***



**Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés**

**Nom et prénom:** *DAHHANE Salma*

**Titre:** *Synthèse et caractérisation physico-chimiques d'une série d'orthophosphates*

*$Fe^{III}_2M^{II}_3(PO_4)_4$  appartenant au système (Fe-M) -P-O avec (M= Pb, Sr, Ba)*

**Résumé**

Les phosphates constituent une des plus grandes richesses au Maroc, le présent travail consiste à contribuer à leur valorisation par diversifications des applications de ce minerai.

Nous avons choisi de travailler sur des matrices de phosphates contenant des métaux lourds, dont la charpente est constituée de groupement  $(PO_4)^{3-}$ .

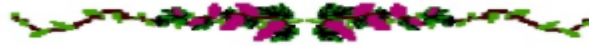
Ces matériaux sont intéressants non seulement pour leurs propriétés magnétiques qui sont fonction du mode d'arrangement des différents cations mais aussi pour leur énorme utilisation dans l'environnement et la catalyse. Ces composés favorisent les échanges d'ions, la conduction ionique et l'absorption surfacique.

Dans ce travail, l'objectif consiste à la synthèse de nouveaux phosphates de fer associant des métaux lourds nuisibles à l'environnement. Les caractéristiques physico-chimiques de ces nouveaux matériaux ont été déterminées. Les phases préparées pourraient être considérés comme des candidats de choix pour le stockage de l'élément nuisible à l'environnement tel que le Pb, Sr, Ba, etc.

**Mots clés:** Phosphate de fer , synthèse, piégeage, substitution, strontium, baryum.

# DÉDICACE

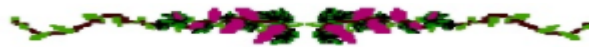
## A mes très chers parents



Dont leurs mérites, leurs sacrifices, leurs qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour :

Les mots me manquent pour exprimer toute la reconnaissance, la fierté et le profond amour que je vous porte pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour ma réussite, qu'ils trouvent ici le témoignage de mon attachement ma reconnaissance, gratitude et respect, que dieu leur préservent bonne santé et longue vie. Toutes mes sentiments de reconnaissance pour vous.

## A mes sœurs



Pour les meilleurs et sensibles sentiments qu'elles m'ont exprimées, la joie et la réussite qu'elles m'ont souhaitées.

## A ma famille



Que je ne pourrais nommer de peur d'en oublier mon attachement et mes affections les plus sincères.

## A mes ami(e)s



A tout ceux qui ont su m'apporter aide et soutien aux moments propices. Je dédie ce travail, reconnaissante et remerciante chaleureusement.

# REMERCIEMENT

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de Matière Condensée, de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **A. Oulmekki**, Coordonnateur de filière et professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour m'avoir proposé ce sujet, pour son soutien permanent, pour ses conseils scientifiques tout au long de ces quatre mois et pour la confiance qu'il m'a accordé.*

*Je suis très honoré que Monsieur **J. Toyir**, Professeur à la faculté polydisciplinaire de Taza ait accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **A. Meliani**, Professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Fès, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement **I. Maârouf** de m'avoir aidé dans mes débuts au laboratoire et me faire bénéficier de son expérience scientifique.*

*Je tiens également à remercier toute la promo de magistère de l'année 2016/2017, Et tous les membres de l'unité de recherche.*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réalisation de ce travail.*

# Sommaire

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

## Partie A : Analyse bibliographique et techniques expérimentales

Chapitre I : Analyse bibliographique.....	3
I. Introduction.....	4
II. Rappels sur la nomenclature et la classification des phosphates.....	4
II.1 Les phosphates basique : $O/P < 4$ .....	5
II.2 Les monophosphates : $O/P = 4$ .....	5
II.3 Les phosphates condensés : $O/P > 4$ .....	6
II.3.a Les ultraphosphates.....	6
II.3.b Les Cyclophosphates.....	7
II.3.c Les polyphosphates à courte chaine et à chaine infinie.....	8
III.1 Système Fe-P-O.....	11
III.1.1 Phosphates de fer <sup>III</sup> .....	11
III.1.2 Phosphates de fer <sup>II</sup> .....	12
III.1.3 Phosphates de fer mixte.....	14
III.2 Système (Fe-M)-P-O.....	15
III.2.1 Système (Fe <sup>III</sup> -M)-P-O.....	15
III.2.2 Système (Fe <sup>II</sup> -M)-P-O.....	16
Chapitre II : Techniques expérimentales.....	17
I. Techniques de synthèse.....	18
I.1 Introduction.....	18
I.2 Préparation de la poudre.....	18
I.2.1 Synthèse par la voie solide.....	18
I.2.2 Synthèse par voie liquide.....	19
I.2.2.1 Synthèse par la voie co-précipitation.....	20

I.2.2.2 Synthèse par la voie sol-gel.....	20
I.2.2.3 Synthèse par la voie hydrothermale.....	23
II. Technique de caractérisation.....	24
II.1 Diffraction des rayons X.....	24
II.2 Le microscope électronique à balayage « MEB ».....	26
II.3 La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de fourrier « FTIR ».....	26
II.4 La spectroscopie de diffusion Raman.....	28

**Partie B : Elaboration et caractérisation des orthophosphates appartenant au système Fe-P-O avec M= Pb, Sr, Ba**

Chapitre I : Synthèse et étude structurale du composé $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	29
I. Introduction.....	30
II. Le phosphate $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	31
II.1 Synthèse de la poudre.....	31
II.2 Caractérisation structurale de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	35
II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	35
II.2.1.1 Résolution et affinement de la structure.....	36
II.2.1.2 Description de la structure.....	38
II.3 Caractérisation par spectroscopie FTIR et Raman du composé $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	40
II.3.1 Spectre d'absorption IR.....	40
II.3.2 Spectre de diffusion Raman.....	41
II.4 Caractérisation du matériau $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ par MEB.....	43
II.4.1 Analyse de la surface MEB.....	43
Chapitre II : Substitution cationique, synthèse et caractérisation du matériau phosphaté $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ avec M= Sr, Ba.....	44
I. Substitution du plomb par le strontium.....	45
I.1 Synthèse de la poudre.....	45
I.2 Caractérisation structurale de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Sr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	46
I.2.1 Caractérisation par DRX.....	46
I.2.2 Caractérisation par spectroscopie de diffusion Raman.....	48

I.2.3 Caractérisation du matériau $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Sr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ par MEB.....	49
II. Substitution du plomb par le baryum.....	50
II.1 Synthèse de la poudre.....	50
II.2 Caractérisation par spectroscopie FTIR et de diffusion Raman de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ba}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ .....	50
II.3 Caractéristion de $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ba}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_4$ par MEB .....	52
Conclusion générale.....	53
Références.....	54

## Listes des figures

<b>Figure I.1</b> : La structure atomique de $\text{Pb}_2\text{BiO}_2\text{PO}_4$ : (a) Le polyèdre de coordination autour de Bi, (b) Le polyèdre de coordination Pb.....	5
<b>Figure I.2</b> : L'anion tétraédrique $\text{PO}_4$ isolé Les oxygènes liés à un seul phosphore sont dits oxygènes extérieurs $\text{O}_e$ .....	5
<b>Figure I.3</b> : L'anion ultraphosphate de forme T à cause de la présence de phosphore relié à trois oxygènes de liaison, appelé par Van Wazer « phosphore de branchement ». Le nombre de ces phosphores de branchement augmente avec la proportion de $\text{P}_2\text{O}_5$ dans l'ultraphosphate. L'oxygène commun qui assure la liaison phosphate-oxygène-phosphate (P-O-P) est dit oxygène intérieur $\text{O}_i$ ou oxygène de liaison $\text{O}(\text{L})$ .....	7
<b>Figure I.4</b> : L'anion cyclique $\text{P}_3\text{O}_9$ d'un tri-métaphosphate.....	8
<b>Figure I.5.</b> L'anion $\text{P}_2\text{O}_7$ ou pyrophosphate .....	9
<b>Figure I.6</b> : L'anion polyphosphate à chaîne infinie .....	9
<b>Figure I.7.</b> Projection de la structure $\text{FePO}_4$ dans le plan (001).....	11
<b>Figure I.8.</b> Projection de la structure de $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ dans le plan (100).....	12
<b>Figure I.9.</b> Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans le plan (001).....	13
<b>Figure I.10.</b> Projection de la structure $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ dans le plan (010).....	13
<b>Figure I.11.</b> Arrangement tridimensionnel de $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .....	14
<b>Figure I.12.</b> Structure de $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (010).....	16
<b>Figure II.1</b> : Procédé sol-gel.....	21
<b>Figure II.2</b> : schématisation du processus d'hydrolyse.....	21
<b>Figure II.3</b> : processus de condensation .....	22
<b>Figure II.4.</b> Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.....	23
<b>Figure II.5.</b> Procédure de la synthèse hydrothermale.....	24
<b>Figure II.6</b> : Image d'un diffractomètre.....	25



<b>Figure II.7.</b> Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage « Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX ».....	26
<b>Figure II.8.</b> a : Niveaux d'énergie électroniques, vibrationnelles et rotationnelles de la matière b : modes de vibration de CH <sub>2</sub> .....	27
<b>Figure II.9.</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	27
<b>Figure II.10.</b> Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	28
<b>Figure III.1.</b> Les différentes étapes de préparation de la poudre Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> par voie solide.	32
<b>Figure III.2.</b> Les différentes étapes de préparation de la poudre Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> par voie liquide (Co-précipitation).....	34
<b>Figure III.3.</b> Diffractogramme des rayons X de la poudre de Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	35
<b>Figure III.4.</b> Diffractogramme des rayons X de l'orthophosphate Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	35
<b>Figure III.5.</b> Arrangement tridimensionnel de Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> sur le plan (100).....	38
<b>Figure III.6.</b> Enchaînement des polyèdres FeO <sub>6</sub> dans la structure de Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> sur le plan (010).....	39
<b>Figure III.7 :</b> Enchaînement des polyèdres PO <sub>4</sub> dans la structure de Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	39
<b>Figure III.8.</b> Spectre d'absorption infrarouge de l'orthophosphate Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	40
<b>Figure III.9 :</b> Spectre de diffusion Raman de l'orthophosphate Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	41
<b>Figure III.10 :</b> Photographie de Microscopie électronique d'échantillon Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> de la solution solide.....	43
<b>Figure IV.1.</b> Diffractogramme des rayons X de la poudre de Fe <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	46
<b>Figure IV.2.</b> Spectres des rayons X de la poudre de Fe <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> et Fe <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	47
<b>Figure IV.3.</b> Spectre Raman de l'orthophosphate Fe <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	48
<b>Figure IV.4.</b> Photographie de Microscopie électronique d'échantillon Fe <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> de la solution solide.....	49
<b>Figure IV.5.</b> Spectres FTIR de Fe <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> entre 2000 et 400 cm <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figure IV.6.</b> Spectre de diffusion Raman du phosphate Fe <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	51
<b>Figure IV.7 :</b> Photographie de Microscopie électronique d'échantillon Fe <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> de la solution solide.....	52

## Listes des Tableaux

**Tableau 1** : Données cristallographiques et résultats de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des RX de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ .....37

**Tableau 2**: intensité et attribution des bandes d'absorption infrarouge de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ .....41

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Notre pays jouit de potentialités naturelles des phosphates et occupe une place de choix dans l'économie marocaine, des gisements importants de phosphates, de plomb, de zinc, de fer, de manganèse etc., ont été découverts. En matière de phosphate, le Maroc renferme les trois-quarts des réserves connues sur la planète. Il est le premier exportateur et le troisième producteur de phosphates bruts à l'échelle mondiale [1].

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans un vaste programme de recherches mené dans le laboratoire de chimie de matière condensée, depuis plusieurs années et qui visent l'élaboration et l'étude physico-chimiques des matériaux phosphatés contenant des métaux lourds et/ou les métaux lourds de transition 3d. L'objectif est d'apporter une contribution à leur utilisation, en particulier dans les domaines de la catalyse et de l'environnement.

Parmi les réactions catalytiques, on peut citer la conversion simple et oxydante des alcools, la déshydrogénation oxydante d'alcanes, l'hydratation de chlorobenzène et l'hydroxylation des composés aromatiques [2-5].

Dans le domaine de l'environnement, l'utilisation des phosphates comme supports de décontamination des eaux chargées en métaux lourds et en polluants organiques a fait l'objet de plusieurs investigations [6-8].

Les phosphates de fer constituent un domaine de recherche qui ne cesse de se développer d'un composé à l'autre, vu leur intérêt diversifié tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué. Pour cet objectif on s'est proposé de synthétiser et caractériser une série d'orthophosphates appartenant au système (Fe-M) -P-O avec M=Pb, Sr, Ba.

Dans ce cadre, il convient que le présent mémoire est organisé de la façon suivante :

**Partie A : Analyse bibliographique et Techniques expérimentales**

Le premier chapitre de la partie A concerne des généralités sur les phosphates, ainsi que les travaux antérieurs faites sur les phosphates dans le système Fe-P-O et donne un aperçu sur leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés physico-chimiques.

Le deuxième chapitre présente la description des différents procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse et les méthodes de caractérisations de ces composés.

**Partie B : Elaboration et caractérisation d'une série d'orthophosphates appartenant au système Fe-M-P-O avec M= Pb, Sr, Ba.**

Dans le chapitre I de cette partie, nous nous focaliserons sur la synthèse avec les deux méthodes (solide et liquide), l'étude structurale par l'affinement Rietveld du phosphate  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ . Des études de diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage, spectroscopies infrarouge et Raman seront abordées pour mieux caractériser ce nouveau composé.

Dans le chapitre II, nous présentons la substitution cationique de  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  dans la phase  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ , ainsi que des études par les différents techniques de caractérisations seront également traitées.

## Partie A : Analyse bibliographique et Techniques expérimentales

### CHAPITRE I :

## Analyse bibliographique

## ***I. Introduction***

L'énorme réserve du sous-sol marocain en minerais phosphatés et leur importance dans divers domaines de la vie courante justifient la nécessité d'une recherche dans ce domaine.

Le phosphate est recherché pour le phosphore qu'il contient et puis la chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant, il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments et bien d'autres applications encore [9]. Mais assurément, c'est principalement pour la fertilisation des terres arables que les phosphates minéraux présentent une importance primordiale, on les utilise comme engrais.

Le phosphore de masse atomique 30.87 existe sous la forme d'un isotope stable  $^{31}\text{P}$  au spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ . La structure électronique du phosphore  $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$  avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence.

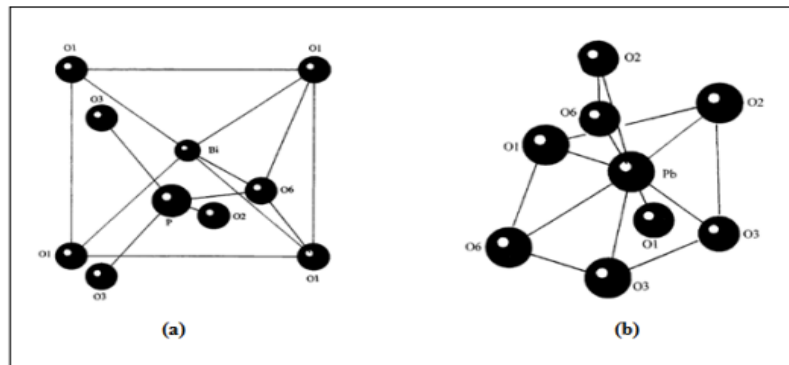
## ***II. Rappels sur la nomenclature et la classification des phosphates***

La classification des phosphates a été effectuée en se basant sur le rapport des nombres d'atomes d'oxygène et d'atomes de phosphore (O/P) dans l'anion phosphate, le tétraèdre  $\text{PO}_4$  étant pris comme unité de base pour construire l'édifice structural de l'anion. L'enchaînement progressif de ces tétraèdres partant de l'anion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  isolé et allant jusqu'au terme final des anions  $(\text{PO}_3)_n^{n-}$  à longues chaînes, en cycles ou ramifiées, permet une nomenclature commode des phosphates établie sur leur degré de condensation et sur leurs caractéristiques structurales [10]. On distingue ainsi :

- Les phosphates basiques :  $\text{O/P} > 4$ ,
- Les monophosphates :  $\text{O/P} = 4$ ,
- Les phosphates condensés :  $\text{O/P} < 4$ .

### II.1 Les phosphates basiques $O/P > 4$

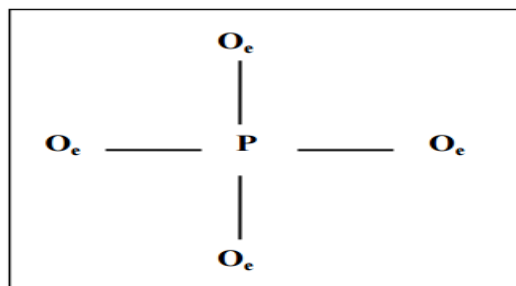
Appelés aussi oxyphosphates, ce sont les phosphates les plus riches en oxygène. Leur arrangement atomique est tel que certains atomes d'oxygène ne sont pas liés au phosphore. La figure I.1 représente un exemple d'oxyphosphate  $Pb_2Bi_2O_2PO_4$  [11].



**Figure I.1** : La structure atomique de  $Pb_2Bi_2O_2PO_4$  : (a) Le polyèdre de coordination autour de Bi, (b) Le polyèdre de coordination Pb [12].

### II.2 Les monophosphates $O/P = 4$

Connus aussi sous le nom d'orthophosphates, ce sont des phosphates naturels, ils se trouvent en grand nombre dans la nature. Leur structure est constituée de tétraèdres  $PO_4$  isolés les uns des autres (figure I.2) par exemple :  $(Y, Ln) PO_4$ ,  $AgCoPO_4$  [13],  $K_3Sm(PO_4)_2$  [14].



**Figure I.2** : L'anion tétraédrique  $PO_4$  isolé [15]. Les oxygènes liés à un seul phosphore sont dits oxygènes extérieurs  $O_e$ .

### *I.3 Les phosphates condensés O/P < 4*

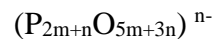
Les composés contenant un nombre de tétraèdres PO<sub>4</sub> plus grand que 1 et liés entre eux par des sommets communs sont appelés phosphates condensés. L'enchaînement progressif de ces tétraèdres permet de classer et de dénommer ces phosphates selon leur degré de condensation et leurs principales caractéristiques structurales [11]. On distingue trois formes :

- a. Les ultraphosphates.
- b. Les cyclophosphates.
- c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie.

#### *II.3.a. Les ultraphosphates*

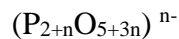
La classe des ultraphosphates renferme les composés dont l'anion possède un rapport O/P compris entre 5/2 et 3. Le déficit en oxygène dans l'anion est tel que certains tétraèdres PO<sub>4</sub> partagent trois de leurs sommets avec trois tétraèdres voisins [11].

La formule générale de l'anion ultraphosphate est :



m et n étant des entiers.

Seuls sont connus jusqu'à présent les anions pour lesquels m = 1 et n = 2, 3, 4 et 6 ; la formule générale de l'anion devient :



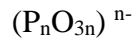
Par exemple : LnP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [15], Ca<sub>3</sub>(P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>)<sub>2</sub> [16].

Dans la figure I.3, on présente l'anion ultraphosphate de forme T comme exemple [15].



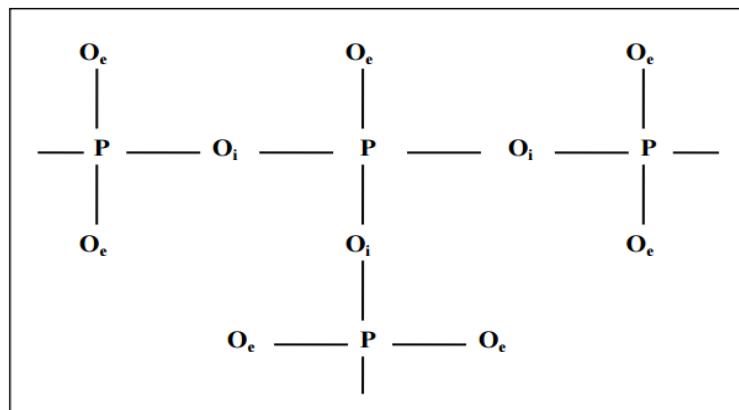
### II.3.b. Les cyclophosphates

Leur structure atomique est telle que les chaînes de tétraèdres  $PO_4$  se referment sur elles-mêmes pour former des cycles. La formule générale de l'anion cyclique est :

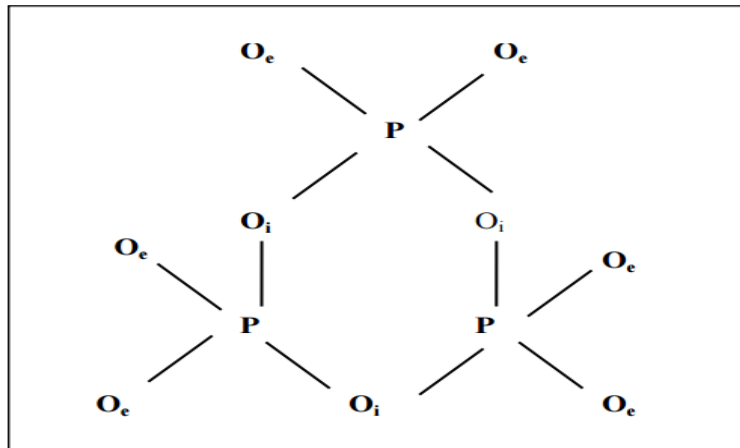


Avec  $n > 2$ .

Seuls sont connus jusqu'à présent des cycles correspondant à  $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$  et  $12$  [11]. La figure I.4 représente l'anion cyclique  $P_3O_9$  d'un tri-métaphosphate et on donne comme exemple de cyclophosphate :  $BaNaP_3O_9$  [19],  $CeP_3O_9 \cdot H_2O$  [20]. On note que la désignation « métaphosphate » peut être employée à la place de cyclophosphate.



**Figure I.3** : L'anion ultraphosphate de forme T à cause de la présence de phosphore relié à trois oxygènes de liaison, appelé par Van Wazer [17] « phosphore de branchement ». Le nombre de ces phosphores de branchement augmente avec la proportion de  $P_2O_5$  dans l'ultraphosphate. L'oxygène commun qui assure la liaison phosphate-oxygène-phosphate (P-O-P) est dit oxygène intérieur  $O_i$  ou oxygène de liaison  $O(L)$ .



**Figure I.4 :** L'anion cyclique  $P_3O_9$  d'un tri-métaphosphate [15]

### II.3.c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie

Le terme « poly » est introduit dans la désignation du phosphate à cause du type linéaire de l'enchaînement.

- *Les polyphosphates à courtes chaînes (oligophosphates)*

Leur structure atomique est telle que les tétraèdres  $PO_4$  mettent en commun des sommets en formant des chaînes courtes. La formule générale de l'anion phosphorique est:



Par exemple pour  $n = 2$ , l'anion phosphorique est  $P_2O_7$  appelé pyrophosphate (voir figure I.5), on donne aussi le pyrophosphate  $HGdP_2O_7 \cdot 3H_2O$ .

Pour  $n = 3$  c'est un tripolyphosphate :  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  [21].

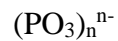
Le tétrapolyphosphate  $(NH_4)_2SiP_4O_{13}$  (pour  $n = 4$ ) étudié au laboratoire par Durif et al. [21] et le pentapolyphosphate ( $n = 5$ )  $Na_3Mg_2P_5O_{16}$  [22].

On note que l'anion  $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$  devient moins fréquent lorsque  $n$  augmente (tout en restant fini).

- *Les polyphosphates à chaîne infinie*

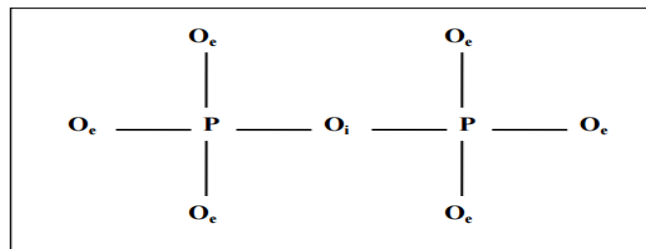
La structure atomique de ce type de phosphate est telle que les tétraèdres  $PO_4$  forment un enchaînement infini. Un motif de la chaîne (période) se répète périodiquement le long de sa direction. La figure I.6 représente l'anion  $(PO_3)_\infty^-$  polyphosphate à chaîne infinie [23].

La formule générale des anions phosphoriques est :

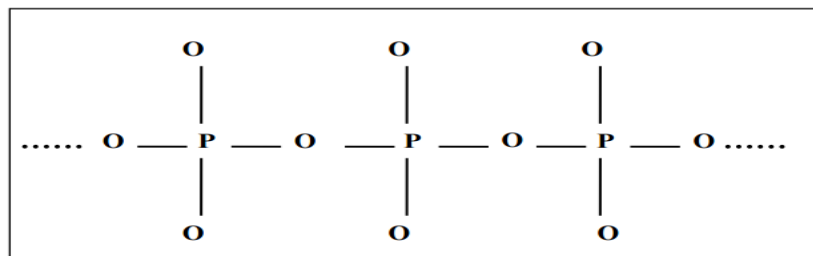


n : un nombre entier.

Par exemple :  $CuNa_2(PO_3)_4$  [24] pour  $n = 4$ . Les chaînes de périodes 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14 et 16 sont actuellement connues [11].



**Figure I.5.** L'anion  $P_2O_7$  ou pyrophosphate [11].



**Figure I.6 :** L'anion polyphosphate à chaîne infinie [11].

Les études des systèmes **Fe-P-O** et **Fe-M-P-O** (M= Cd, Pb, Sr, Ba, Co...) sont de plus en plus nombreuses. Pour des raisons fondamentales et appliquées, ces systèmes n'ont jamais cessé de susciter l'intérêt de chercher, de ce fait un grand nombre de composés ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs laboratoires de recherche à l'échelle nationale ou internationale.

Diverses voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des phosphates, deux types de réactions sont les plus utilisées :

- **Voie sèche ou solide** : basée sur des réactions en phase solide, ceci consiste à faire un mélange direct des oxydes ou des sels à l'état solide.

- **Voie humide** : basée sur des réactions de précipitations en milieu aqueux. Elle se fait en deux étapes :

- ✓ La dissolution des réactifs séparément dans l'eau en proportions stœchiométriques, mélangés et évaporés à sec.
- ✓ La poudre obtenue après évaporation est ensuite broyée puis portée progressivement à haut température, selon le système examiné.

Les traitements thermiques sont entrecoupés de broyages afin d'amener la diffusion à l'état solide et l'homogénéité des mélanges. La durée des traitements thermiques est de l'ordre de 48h.

Il existe aussi d'autres types de réactions à savoir : la voie hydrothermale et le procédé sol-gel.

### III.1 Système Fe-P-O

#### III.1.1 Phosphates de fer III

##### FePO<sub>4</sub>

FePO<sub>4</sub> a été obtenu par recuit prolongé à l'air du mélange : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Sa structure est étroitement reliée à celle du quartz α (SiO<sub>2</sub>), avec cependant un doublement de l'axe c par suite de l'établissement d'un ordre entre Fe et P [25].

La phase FePO<sub>4</sub> cristallise dans une maille hexagonale (figure I.7), avec les paramètres suivants [26] :

$$a = 5.019 \text{ \AA}$$

$$b = 5.019 \text{ \AA}$$

$$c = 11.226 \text{ \AA}$$

$$Z = 3$$

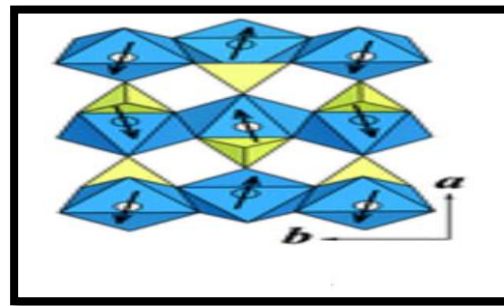


Figure I.7. Projection de la structure FePO<sub>4</sub> dans le plan (001)

##### Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>

Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> a été préparé par recuit du mélange des phosphates ferriques « Fe(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3FePO<sub>4</sub> », pendant 72 heures à 940°C, dans un creuset en alumine, sous oxygène sec [27].

La détermination de la structure cristalline de Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, a fait l'objet de nombreux travaux [28-30]. Ces auteurs ont proposé pour cette phase le groupe d'espace Pmm2<sub>1</sub>.

L'étude structurale de la phase Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, a montrée qu'elle cristallise dans une maille monoclinique P21/n, avec les paramètres cristallins suivants [29-30] :

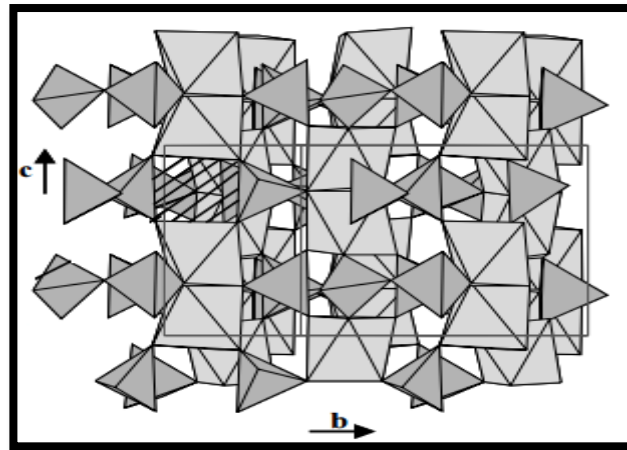
$$a = 7.389 \text{ \AA}$$

$$b = 21.337 \text{ \AA}$$

$$c = 9.517 \text{ \AA}$$

$$\text{et } Z = 4$$

La caractéristique essentielle de cette structure est l'occurrence de dimères  $\text{Fe}_2\text{O}_6$ , constitués de deux octaèdres  $\text{FeO}_6$  à face partagée. On distingue deux types de dimères :  $[\text{Fe}_1, \text{Fe}_2]$  avec une distance  $\text{Fe-Fe} = 3.045 \text{ \AA}$  et  $[\text{Fe}_3, \text{Fe}_4]$  avec une distance  $d = 3.019 \text{ \AA}$ . Ces dimères forment des couches infinies parallèles au plan (010), connectées les unes aux autres par les tétraèdres  $\text{PO}_4$  des groupements diphosphates  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  (figure I.8).



**Figure I.8.** Projection de la structure de  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  dans le plan (100)

### III.1.2 Phosphates de fer II

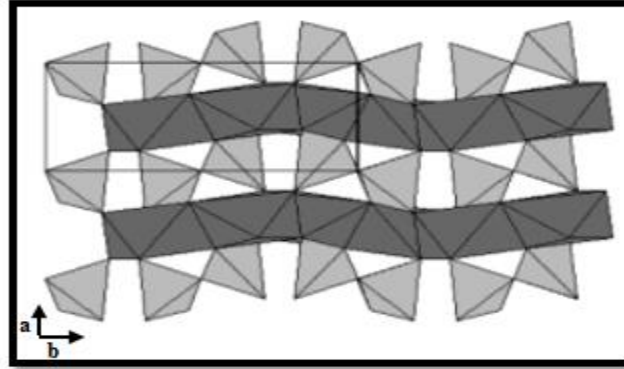
#### $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a été préparé par réduction de  $\text{FePO}_4$ , à  $800^\circ\text{C}$  sous une atmosphère oxydo-réductrice  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Un temps de réduction de 2 à 3 heures, pour l'obtention de ce composé, est suffisant. Le produit ainsi synthétisé n'est homogène qu'après plusieurs traitements thermiques à  $1000^\circ\text{C}$ , avec broyages intermédiaires, en ampoule de silice sous vide, les monocristaux ont été obtenus, par recuit de l'échantillon sous vide, pendant 5 jours en présence de  $\text{FeCl}_2$  [31].

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  cristallise dans le système triclinique  $P_1$ , avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 5.5075 \text{ \AA} \quad b = 5.2461 \text{ \AA} \quad c = 4.4794 \text{ \AA} \quad \beta = 98.71^\circ$$

La structure  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  peut être décrite, comme un empilement de couches, constituées d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  à arêtes partagées. Ces couches sont connectées par les groupements  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  (Figure I.9).



**Figure I.9.** Projection de la structure de  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  dans le plan (001)

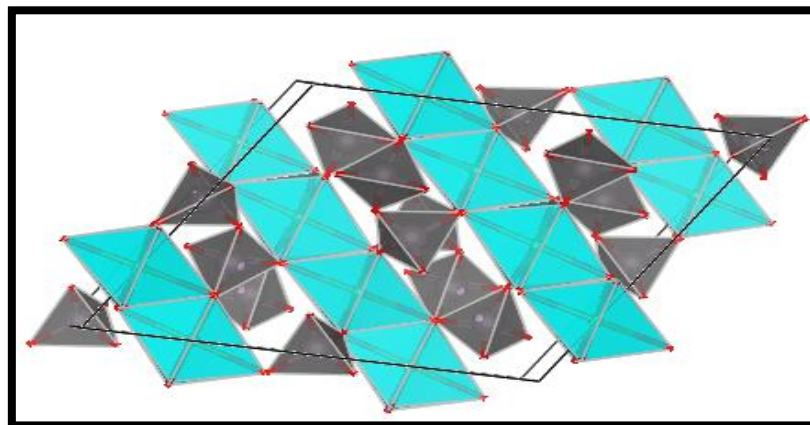
### $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Ce cyclophosphate présente deux variétés polymorphiques : une forme basse pression [32] et une forme haute pression- haute température [33-34].

La forme basse pression, isomorphe des autres phosphates de métaux de transition bivalents, cristallise dans le système monoclinique  $C_{2/c}$ , avec les paramètres suivants :

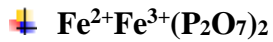
$$a = 11.942 \text{ \AA} \quad b = 8.370 \text{ \AA} \quad c = 9.936 \text{ \AA} \quad \beta = 118.77^\circ \quad \text{et } Z=4$$

Elle est constituée de rangées, d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ , connectées entre elles par les anions cycliques  $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$  (Figure I.10)



**Figure I.10.** Projection de la structure  $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  dans le plan (010)

### III.1.3 Phosphates de fer mixte



Il existe sous deux variétés, une forme haute température  $\alpha\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  et une forme basse température  $\beta\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [35].

$\alpha\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  : Ce diphosphate de valence mixte a été obtenu, soit à partir du mélange «  $4\text{FePO}_4 + \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  », soit du mélange «  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  ». Chacun des mélanges, placé dans des conteneurs en or, est recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant 3 jours, en tube de silice scellé sous vide.

Des monocristaux, ont été obtenus par recuit du mélange précédent pendant 10 jours, en ampoule de silice scellée sous vide, à  $900^\circ\text{C}$  et en présence de traces de  $\text{FeCl}_2$ .

$\alpha\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  cristallise dans le système orthorhombique  $\text{Pnma}$ , avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 8.950 \text{ \AA} \quad b = 12.235 \text{ \AA} \quad c = 10.174 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad V = 1114 \text{ \AA}^3$$

Cette structure présente des groupements  $(\text{Fe}_3\text{O}_{12})^{16-}$  constitués de trois polyèdres à faces partagées le long de la direction  $[010]$  avec une coordination inédite pour  $\text{Fe}^{2+}$  prismatique trigonale entre deux octaèdres occupés par  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure I.11).

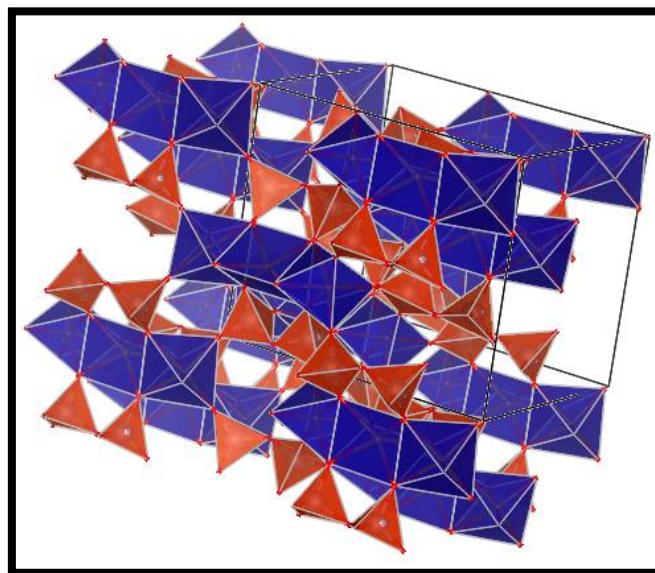


Figure I.11. Arrangement tridimensionnel de  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$



### **Fe<sub>7</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>**

Fe<sub>7</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub> était préparé à partir du mélange « 5 Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> ». Ce mélange est mis dans un conteneur en or. Le recuit est réalisé sous vide en tube de silice, à 900°C, pendant 24 heures. Pour l'obtention de monocristaux, un recuit prolongé est nécessaire, toujours à 900°C et en présence de traces de FeCl<sub>2</sub> [36].

Fe<sub>7</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub> cristallise dans le système orthorhombique C222<sub>1</sub> avec les paramètres suivants :

$$a = 8.433 \text{ \AA} \quad b = 9.695 \text{ \AA} \quad c = 23.633 \text{ \AA} \quad V = 1934.9 \text{ \AA}^3 \quad \text{et } Z = 4$$

La structure Fe<sub>7</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub> peut être décrite comme un empilement, le long de l'axe b, de couches de polyèdres à arêtes partagées. Chaque couche est constituée de rangées d'octaèdres FeO<sub>6</sub> qui se connectent pour former des hexagones irréguliers. L'arrangement tridimensionnel de ces couches d'hexagones est assuré par l'intermédiaire des groupements (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>4-</sup>.

Dans cette structure les atomes de fer occupent cinq sites cristallographiques différents. Fe<sup>3+</sup> occupe un site octaédrique. Les quatre autres sites occupés par Fe<sup>2+</sup> sont répartis en trois sites octaédriques et un site pyramidal à base carrée.

## **III.2 Système (Fe-M) -P-O**

### **III.2.1 Système (Fe<sup>III</sup>-M) -P-O :**

#### **Fe<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>**

La phase Fe<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> peut être obtenue par évaporation à sec du mélange « Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> », en proportions stoechiométriques. La poudre obtenue a été portée progressivement à 200°C puis à 500°C, le produit résultant a été broyé et calciné à 850°C [37].

La fusion de la poudre, suivie d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, a permis l'obtention de monocristaux.

La phase  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  cristallise dans un système monoclinique  $P2_1/c$ . Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 9.010 \text{ \AA} \quad b = 9.063 \text{ \AA} \quad c = 9.063 \text{ \AA} \quad \beta = 116.867^\circ$$

La structure de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  est constituée d'octaèdre  $\text{FeO}_6$  isolés, qui se lient aux groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$  en partageant des sommets. Cette arrangement délimite des tunnels ou viennent se loger les ions  $\text{Pb}^{2+}$  (Figure I.12).

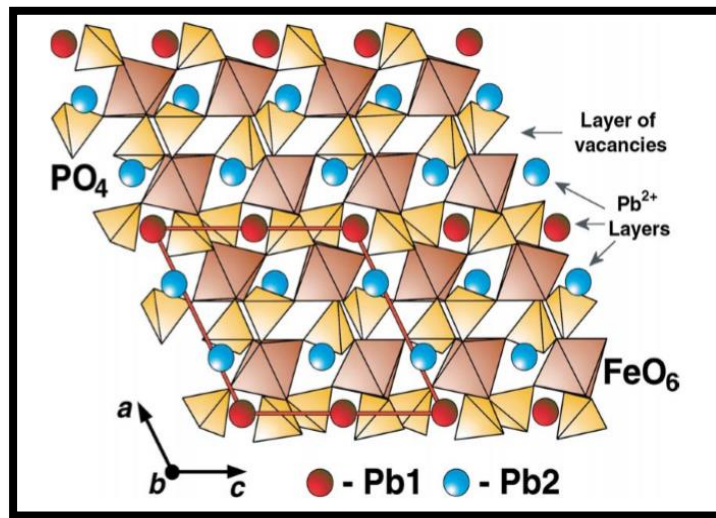


Figure I.12. Structure de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  dans le plan (010)

### III.2.2 Système ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-M}$ ) -P-O :

#### $\text{FePb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}_2\text{O}_7$

Une série de composés  $\text{FePb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), a été préparée, à partir du mélange «  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{BaO}$  », en proportions correspondantes à des valeurs de  $x$ , dans l'intervalle  $[0 ; 1]$ . La poudre a été obtenue après recuit sous vide dynamique en tube de silice, à  $850^\circ\text{C}$  pendant 2 jours [38].

La substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Ba}^{2+}$  dans la solution solide  $\text{FePb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), conduit à une évolution des paramètres de la maille cristalline, en fonction du taux de substitution en baryum. Cette évolution a été corrélée à l'effet de taille, induit par ions  $\text{Ba}^{2+}$ , et aux caractéristiques structurales des sous réseaux de Fe et (Pb/Ba).

## CHAPITRE II :

# Techniques expérimentales

## ***I. Les techniques de synthèse***

### ***I.1. Introduction***

Dans ce chapitre, Nous commencerons par la présentation des différentes méthodes de synthèse des poudres qui ont été développées et qui sont actuellement très utilisées dans les laboratoires de recherche ainsi que dans l'industrie de production. Ensuite, nous présenterons un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations structurales.

### ***I.2. Préparation de la poudre***

Les différents méthodes d'élaboration des poudres peuvent être classés en deux catégories :

- ❖ Les procédés par voie solide
- ❖ Les procédés par voie liquide

#### ***I.2.1. Synthèse par voie solide :***

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides. Elle est aussi l'une des techniques les plus utilisées dans la recherche. Cette méthode consiste à traiter thermiquement le mélange de deux ou plusieurs solides (oxydes) pour les faire réagir et former le produit désiré [39].

Les précurseurs sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques adéquates et successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu.

La diffusion à l'état solide étant lente, un broyage intermédiaire est nécessaire. Bien que cette méthode soit très répandue [40-41], elle est associée à plusieurs inconvénients notamment :

- Utilisation des hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- Lenteur des réactions à l'état solide,
- Hétérogénéité du produit formé avec formation de phases non désirés,
- Coût de revient élevé. Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques Co-précipitation, hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide.

### ***1.2.2 Synthèse par voie liquide***

Par ce biais, il est possible d'améliorer la pureté de la poudre, la distribution de la taille et de la forme des grains. Au cours de cette voie, il faut contrôler la température, la concentration des réactifs, l'ordre du mélange des réactifs, la nature des solvants et la nature des anions.

L'élaboration des poudres par voie liquide semble prometteuse par rapport à la voie solide. La force de ce procédé réside dans l'utilisation des précurseurs, de départ, de taille granulométrique très fine et plus réactifs par rapport à ceux utilisés dans la réaction à l'état solide. Ce qui offre la possibilité de calcination de la poudre à des températures relativement basses et permet la production de poudres plus fines, homogènes et pures.

Diverses techniques de préparation chimique ont été développées, parmi lesquelles nous citons trois modes de préparation, couramment utilisés : Les synthèses par Co-précipitation, par voie sol-gel et par voie hydrothermale.

### *1.2.2.1 Synthèse par voie Co-précipitation*

La méthode de la Co-précipitation est une méthode de synthèse en phase liquide, utilisée pour la préparation des poudres consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble. Elle a été largement utilisée car elle est simple, rapide, nécessite peu d'équipement, elle permet un contrôle facile de la taille et de la forme des particules, et une pureté des composés très satisfaisante.

### *1.2.2.2 Synthèse par voie sol gel*

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution [42,43]. Les précurseurs sont généralement des alkoxydes (organométalliques) de formule générale  $M(OR)_n$ , où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le **sol** et le **gel**.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel.

Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir le produit final. Le chauffage sert à : éliminer le solvant, décomposer les anions tel les groupes alkoxydes ou les carbonates pour former l'oxyde, permettre le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation [44].

Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol: la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) (Figure II.1).

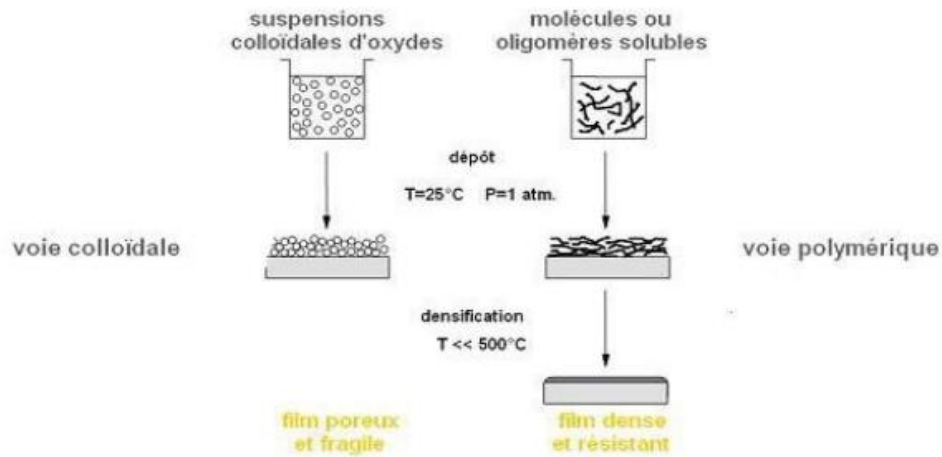


Figure II.1 : Procédé sol-gel [45].

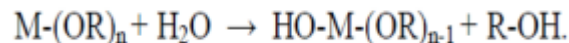
De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres :

✚ **La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)**

Elle est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible (Figure II.2).

Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde  $(MOR)_n$ , (M: un atome métallique, R: une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et condensation: un oxyde polymérique (M-OM).

La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



La solution ainsi obtenue est appelée sol.

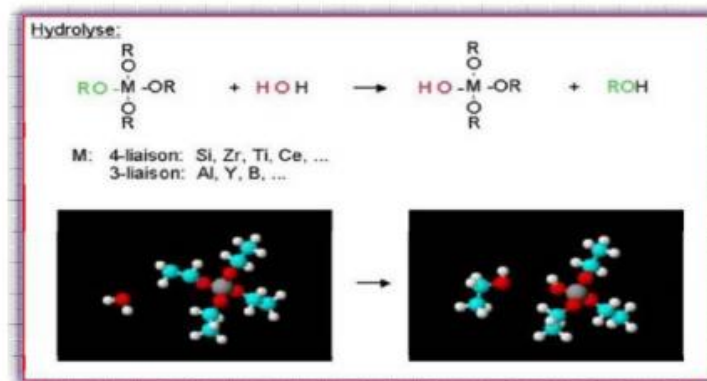
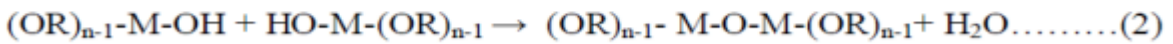
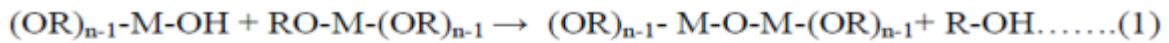


Figure II.2 : schématisation du processus d'hydrolyse [46]

L'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté. Le contrôle du rapport: eau / alcoxyde est nécessaire. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

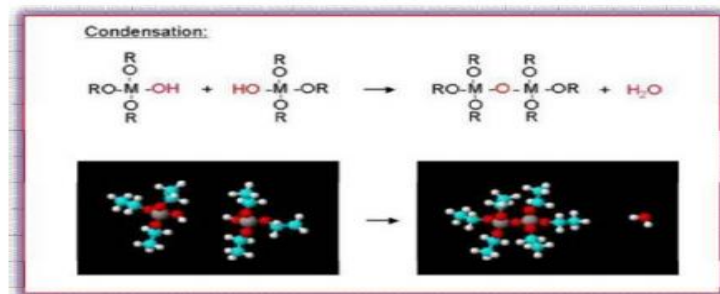


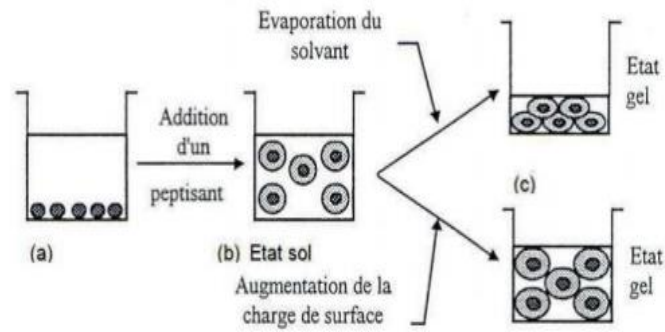
Figure II.3 : processus de condensation [47].

✚ **La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) :**

Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation (formation d'une dispersion stable de particules colloïdale), puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure II.4. Dans le cas d'un alcoxyde  $M(OR)_n$ , les étapes de la DSC sont les suivantes:

- **Hydrolyse** de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés ( $MO_2 \cdot nH_2O$ ) ou d'hydroxyde métallique ( $MO(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) (Figure II.4.a).
- **Peptisation** de cette suspension d'hydroxyde métallique par ajout d'électrolyte  $HNO_3$ . La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol. (Figure II.4.b).
- **Déstabilisation** du sol par ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant permettant l'obtention du gel (Figure II.4.c).





**Figure II.4.** Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales [48].

### I.2.2.3 Synthèse par voie hydrothermale

De manière générale, la synthèse hydrothermale est un procédé de préparation de particules de haute cristallinité par nucléation et croissance à partir d'une solution aqueuse contenant les précurseurs puis par un traitement thermique reposant sur un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression et composition), ce qui nécessite l'utilisation d'un appareillage spécifique (récipient sous pression en acier : bombes de minéralisation, autoclave) [45].

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés [49].

Un exemple type du mode opératoire adopté au laboratoire est illustré par l'organigramme de la figure II.5. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la température de traitement relativement faible, comparée à celle obtenue avec d'autres méthodes de préparation, et le coût réduit.

Cependant, les inconvénients majeurs de cette méthode sont la difficulté de maintien de la haute pression, et la corrosion causée, à haute température, par la base.

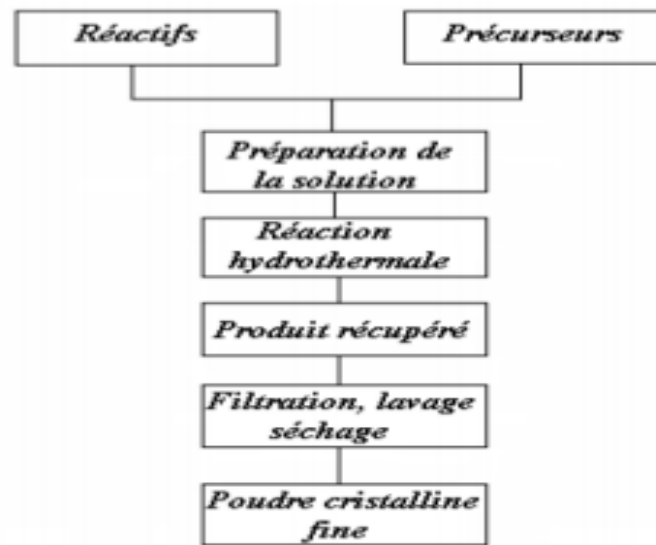


Figure 11.5. Procédure de la synthèse hydrothermale [50].

## II. Techniques de caractérisation

Dans cette partie nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman pour les caractérisations physico-chimiques.

### II.1- Diffraction des rayons X

#### Principe

Dans le domaine de la science des matériaux la diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée. Ceci est dû au fait qu'on peut tirer de là, la connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des matériaux [51].

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires.

La diffraction a lieu si la longueur d'onde de rayonnement est de la même grandeur que la séparation d'objet, et le rayonnement de rayon X est bien adapté pour étudier les arrangements des atomes en matériaux comme la longueur d'onde ( $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ ) et les distances interatomiques sont sur une échelle semblable. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (h k l) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n [52] :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire ( $\text{\AA}$ ).

$2\theta$  : angle formé par les faisceaux incident et diffracté ( $^\circ$ ).

$\lambda$  : longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre ( $1,5406 \text{ \AA}$ ).

$n$  : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier).

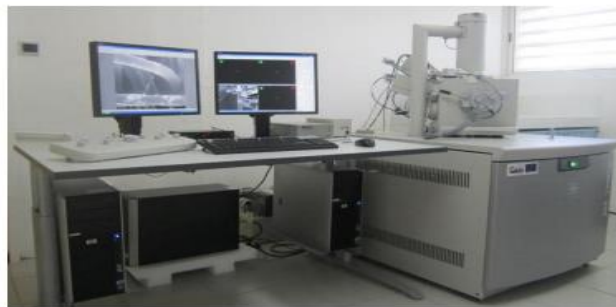
L'échantillon en poudre ou en pastilles est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et l'enregistrement est réalisé en montage couplé  $\theta - 2\theta$  sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ , la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme ».



**Figure II.6** : Image d'un diffractomètre

## ***II.2- La microscopie électronique à balayage MEB***

La microscopie électronique à balayage est aussi un outil important dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition et à l'étude de l'homogénéité du solide. La préparation des échantillons est relativement facile, puisque la plupart des MEB seulement exige de l'échantillon à être conducteur. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produit par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière [52]. Ces interactions donnent des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surfaces de poudres [53].

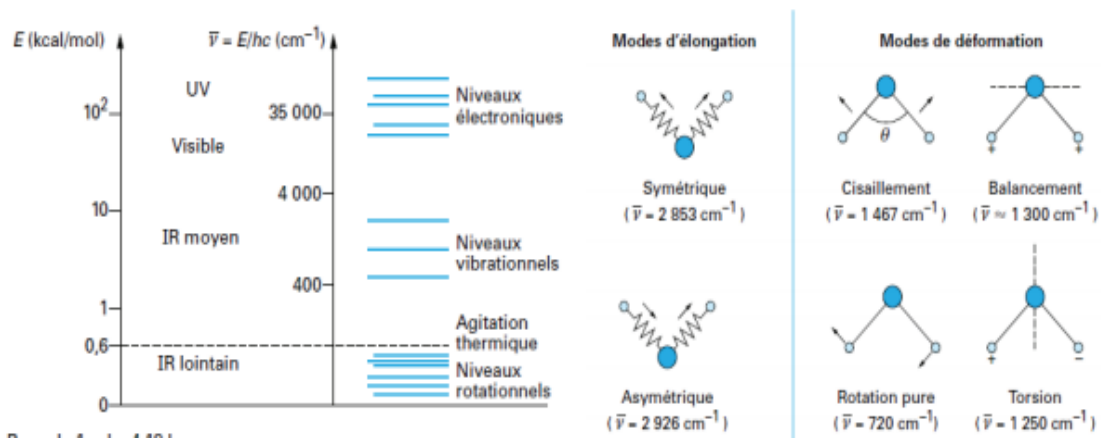


**Figure II.7.** Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage « Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX ».

## ***II.3- La spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier FTIR :***

### ***Principe***

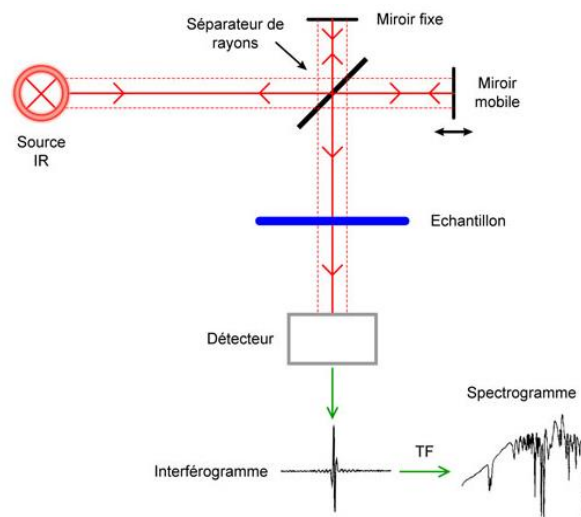
La spectroscopie infrarouge est une technique permettant l'étude des états vibrationnels et rotationnels de la matière (Figure II.8.a). Lorsqu'un faisceau IR est envoyé sur un échantillon, une partie de ce faisceau va être absorbé et les molécules (mailles cristallines) vont vibrer à un nombre d'onde qui dépend de paramètres structuraux tels que la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomique.



**Figure II.8.** a : Niveaux d'énergie électroniques, vibrationnelles et rotationnelles de la matière b : modes de vibration de CH<sub>2</sub>.

La transmission nécessite que l'échantillon soit suffisamment transparent pour être utilisé alors que la réflexion diffuse nécessite une granulométrie suffisamment fine [54].

Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S).



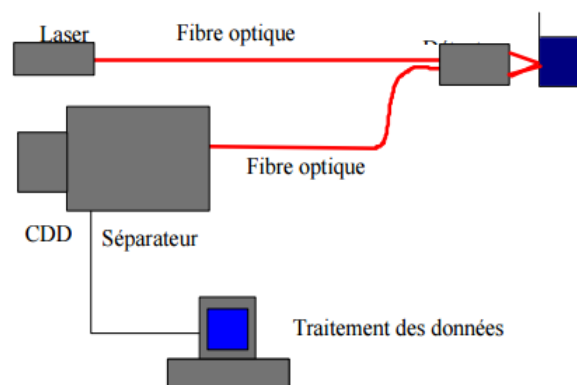
**Figure II.9.** Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

## II.4- La Spectroscopie Raman

### Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux.

Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [55].



**Figure II.10.** Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

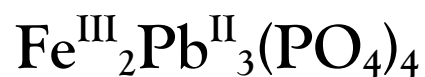
Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [56].

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance [57].

**Partie B : Synthèse et caractérisation d'une série d'orthophosphates appartenant au système Fe-M-P-O avec M= Pb, Sr, Ba.**

## CHAPITRE I:

Synthèse et étude structurale du composé



## *I. Introduction*

Le problème principal lié aux industries des engrais phosphatés est la présence des impuretés, comme les métaux lourds et les radionucléides, dans la roche phosphate utilisée comme matière première. Durant le processus de fabrication, L'ensemble des impuretés, aussi bien majeures qu'à l'état de traces, manifeste des effets néfastes lors des différentes étapes de transformation des phosphates en ses dérivées ainsi que sur l'utilisation directe.

Ces métaux peuvent changer de forme et devenir de ce fait plus ou moins mobiles. Ils ne possèdent aucune activité biologique favorable. De plus, leur durée de vie est infinie. Deux facteurs accentuent la gravité des polluants métalliques. D'une part, ils ne sont pas biodégradables et d'autre part, ils s'accumulent dans l'environnement et en particulier dans les sédiments en s'associant avec les matières organiques et inorganiques par le jeu des phénomènes d'adsorption, de complexation et de combinaisons chimiques.

On trouve ainsi dans les phosphates des éléments radioactifs, qui sont considérés comme toxiques pour l'homme et les animaux.

L'enrichissement des phosphates (minimisation du taux des impuretés à des valeurs admissibles par les utilisateurs) apparaît donc comme une étape importante, à la fois pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés, et pour la récupération et la stabilité des métaux lourds et des radioéléments.

Ce travail portera sur la synthèse et l'étude expérimentale des nouveaux phosphates afin d'une part de piéger ces impuretés dans une matrice capable d'inertiser ces éléments lourds toxiques et d'autre part pour valoriser les phosphates.



## II. Le phosphate $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$

Le phosphate  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  a été synthétiser pour la première fois par Pr. A. OULMEKKI en utilisant la voie liquide (Co-précipitation), et a trouvé une phase pure [37].

Dans ce travail nous voulions alors dans un premier temps de reproduire avec d'autres méthodes de synthèse le même matériau et vérifier si, en même conditions on obtiendra la plus pure possible, pour qu'on puisse ensuite faire une substitution cationique sur le plomb par le strontium et le baryum et voir si ces composés cristallisent dans la même structure.

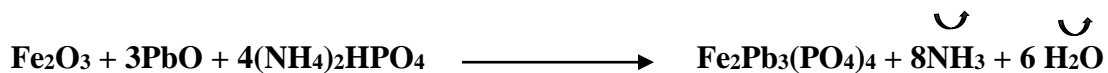
### II.1 Synthèse de la poudre

La phase  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  est obtenue par deux méthodes de synthèse :

- Méthode par la voie *solide*
- Méthode par la voie *liquide* : Co-précipitation

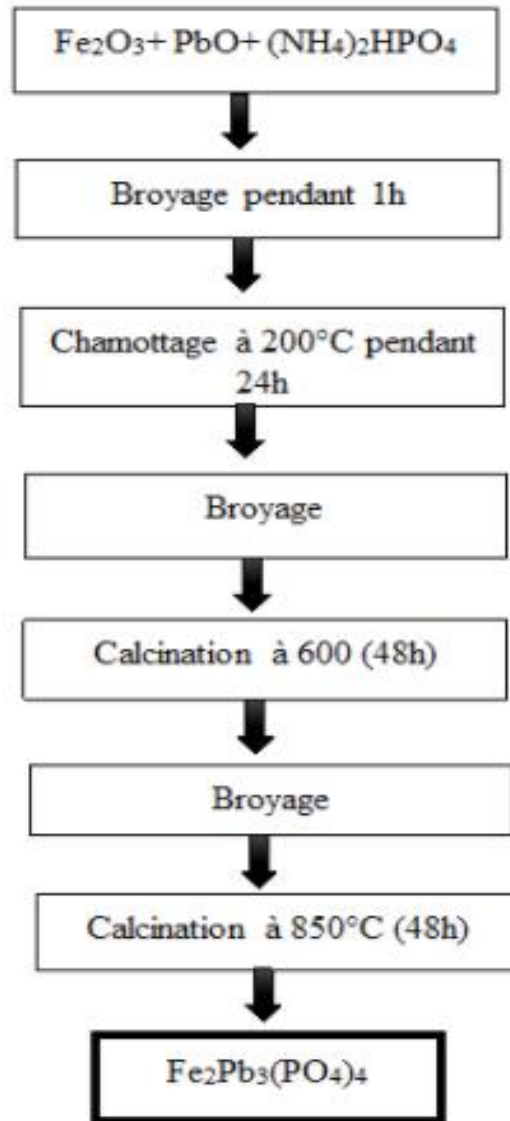
Pour la voie solide, dans notre préparation nous avons utilisé l'oxyde de fer «  $Fe_2O_3$  », l'oxyde de plomb «  $PbO$  », et le hydrogénophosphate d'ammonium «  $(NH_4)_2HPO_4$  » comme des précurseurs.

La première étape consiste à peser en quantités stœchiométriques les différents réactifs selon la réaction suivante :



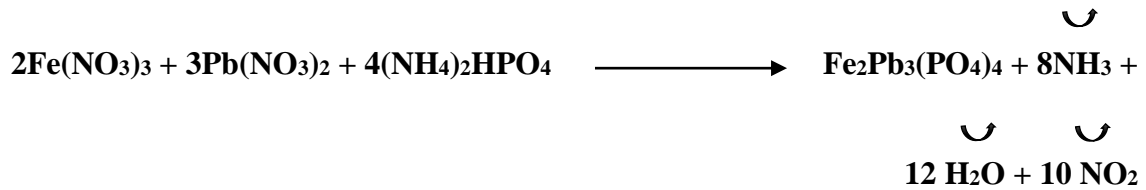
Ces réactifs sont broyés pendant une heure dans un mortier en porcelaine afin de réaliser l'homogénéisation et la granulométrie la plus fine possible, l'ensemble est placé dans un creuset et subi plusieurs traitements thermiques, à des températures croissantes, entrecoupés de broyages pour assurer leur homogénéité et favoriser la diffusion à l'état solide. Ils ont finalement été portés à la température de synthèse de 850 °C pendant 48 h. La poudre  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  est de couleur blanche.

Les différentes étapes relatives à la préparation des poudres  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  sont schématisées sur l'organigramme de la figure III.1.

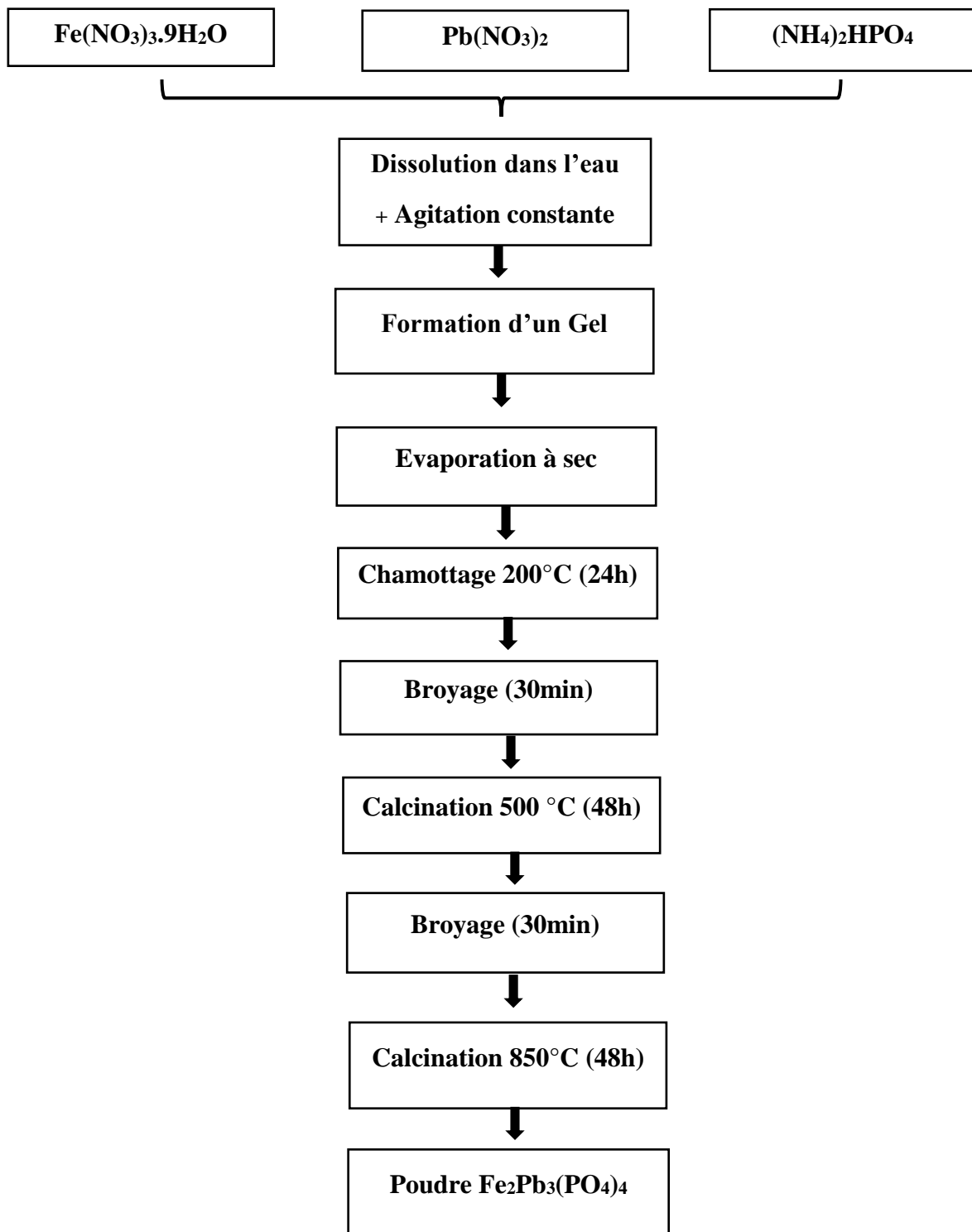


**Figure III.1.** Les différentes étapes de préparation de la poudre  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  par voie solide.

Pour la voie liquide (*Co-précipitation*), la phase  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  est obtenue à partir des mélanges stœchiométriques des solutions de départ : «  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  », selon la réaction suivante :



Les réactifs dissous séparément dans le minimum d'eau et mélangés sous agitation constante donnent naissance à un gel jaunâtre. Ce dernier est évaporé à sec et la poudre ainsi obtenue est portée progressivement à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24h puis dans un deuxième temps à  $600^\circ\text{C}$  pendant 48h pour décomposer toute traces de nitrates et d'ammonium résiduels. Le produit résultant est broyé et calciné à  $850^\circ\text{C}$  pendant 48h. Les différentes étapes relatives à la préparation des poudres  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  sont schématisées sur l'organigramme de la figure.III.2.



**Figure III.2.** Les différentes étapes de préparation de la poudre  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  par voie liquide (Co-précipitation)

## II.2. Caractérisations structurales de $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$

### II.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.3 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  élaborées par les deux méthodes de synthèse, et la figure III.4 montre le diffractogramme des rayons X d'après la littérature [37].

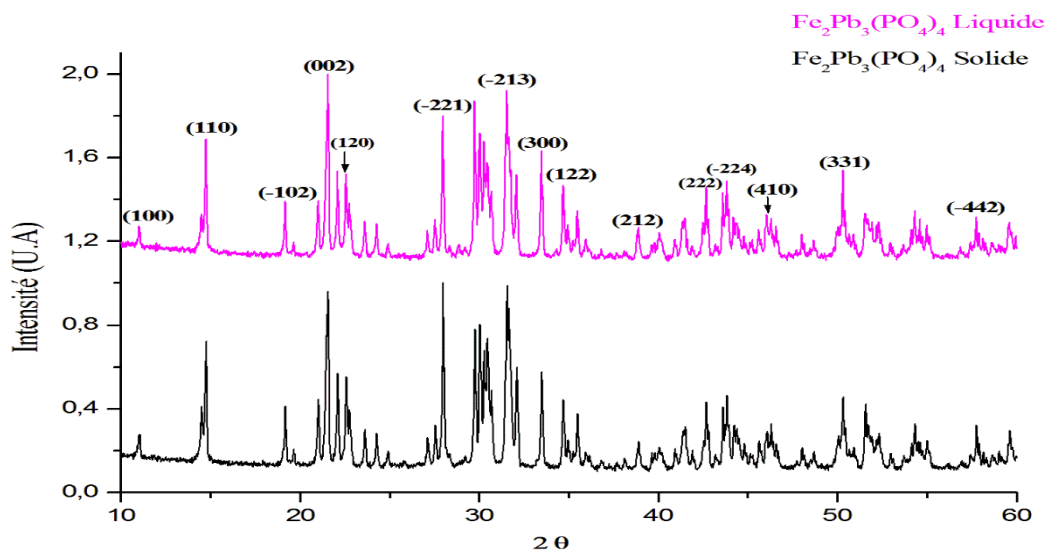


Figure III.3. Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$

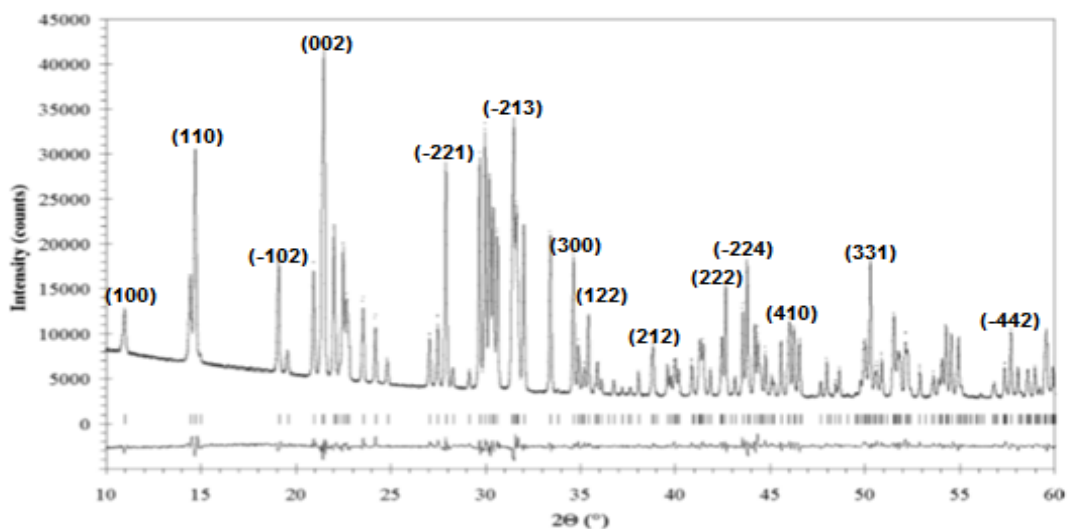


Figure III.4. Diffractogramme des rayons X de l'orthophosphate  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  [37]

L'analyse et la comparaison des différents diffractogrammes ne révèle aucune différence notable et nous indique clairement que les pics observés sont des pics propres et caractéristiques de l'orthophosphate  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Avant d'arriver à l'étape qui consiste à déterminer la structure cristalline, on doit tout d'abord procéder à un certain nombre d'études préliminaires : indexation des raies, détermination des paramètres de maille, et le groupe d'espace. Pour cela nous avons utilisé le logiciel d'affinement Rietveld.

### ***II.2.1.1 Résolution et affinement de la structure***

La méthode Rietveld [58] est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure. Elle est utilisée au stade quasi final d'une détermination structurale *ab initio* ou bien d'un affinement par isotypie.

L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé, à l'aide du programme FULLPROF [59] et la représentation graphique a été effectuée à l'aide du logiciel VESTA [60].

Après plusieurs cycle d'affinement, les valeurs des facteurs de confiance jugeant la qualité de l'affinement [61,63] se stabilisent au facteur de bragg =  $12.9 < 20$  qui représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Ainsi le paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « *goodness of fit* » :  $\chi^2 = 3.7 < 5$ .

Les résultats de ce programme ont montré que l'orthophosphate  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace  $P2_1/c$ , avec 2 motifs par maille cristallographique, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 8.9999 \text{ \AA} \quad b = 9.0515 \text{ \AA} \quad c = 9.2999 \text{ \AA}$$

On remarque que ces valeurs sont voisines de ceux obtenus dans la littérature [37], où les valeurs des paramètres de maille obtenus par ces derniers sont :

$$a = 9.0106 \text{ \AA} \quad b = 9.0632 \text{ \AA} \quad c = 9.3101 \text{ \AA}$$

S'appuyant sur cette observation, l'analyse montre que nos résultats sont en très bon accord en tous points à celui reporté dans les travaux de thèse de Pr. OULMEKKI (Figure III.4).

Les détails de l'affinement de Rietveld du composé  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  sont donnés dans le tableau 1.

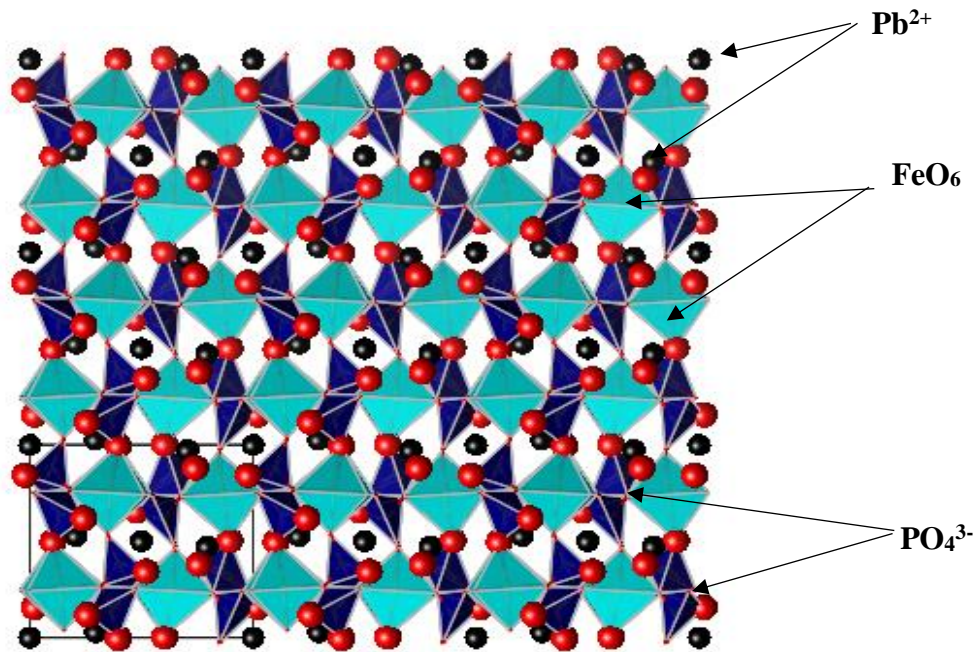
**Tableau 1** : Données cristallographiques et résultats de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des RX de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$

<b>Données Cristallographiques :</b>	
Formule empirique	$\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Paramètres de la maille (Å)	a = 8.9999 b = 9.0515 c = 9.2999
$\beta$ (°)	116.874
Volume (Å <sup>3</sup> )	656.927
Masse molaire (g.cm <sup>-1</sup> )	1112.984
Z	2
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	5.458

### II.2.1.2 Description de la structure

Les figures III.5 et III.6 représentent les schémas en perspective de la structure  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  en projection sur le plan (010).

L'ion du fer (III) occupe un seul type de site octaédrique Fe (1)  $\text{O}_6$  isolé qui se lie aux groupements  $\text{PO}_4$  en partageant des sommets. L'enchaînement des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et des polyèdres  $\text{FeO}_6$  délimitent des tunnels où viennent se loger les cations  $\text{Pb}^{2+}$ .

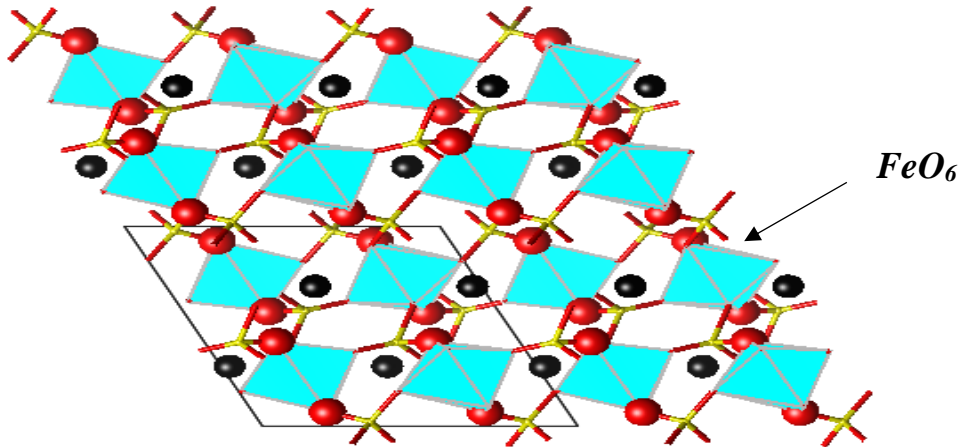


**Figure III.5.** Arrangement tridimensionnel de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  sur le plan (100)

#### ❖ *Le polyèdre de coordination $\text{FeO}_6$ :*

L'atome de fer Fe (1) est entouré par six atomes d'oxygène (figure.III.6), il adopte une géométrie octaédrique à coordinence six. On remarque que chaque octaèdre  $[\text{FeO}_6]$  est lié à 4 octaèdres voisins par l'intermédiaire de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  et que les distances Fe-O varient entre  $2.077\text{\AA}$  et  $2.265\text{\AA}$ . Ces distances sont déjà connues dans la littérature [64-65]. L'enchaînement des polyèdres  $\text{FeO}_6$  est représenté dans la figure.III.6.

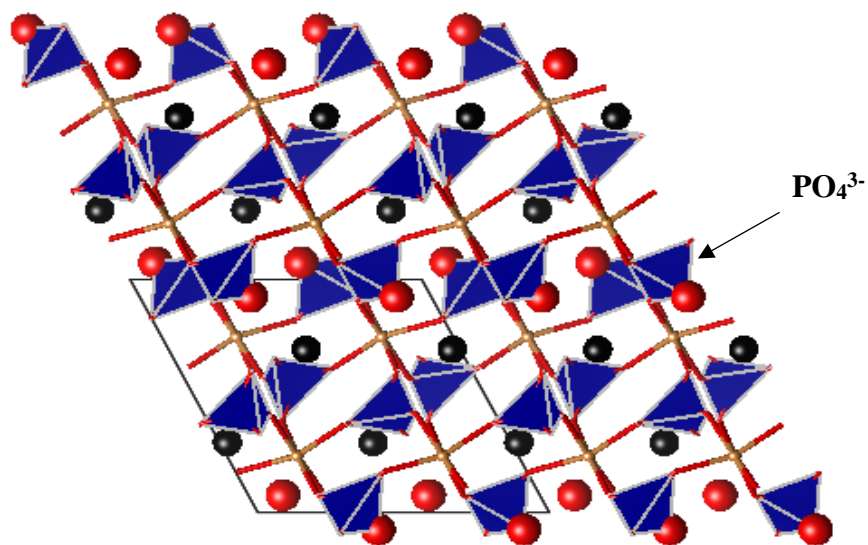




**Figure III.6.** Enchainement des polyèdres  $FeO_6$  dans la structure de  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  sur le plan (010).

❖ *Le polyèdre de coordination  $PO_4$  :*

Il est présent sous forme d'un tétraèdre représenté dans la figure III.7 où l'atome de phosphore est entouré par 4 atomes d'oxygène, Trois oxygènes de ce groupement sont en communs avec deux groupements  $FeO_6$ . Les distances phosphore – oxygène sont comprises entre 1,522 Å et 1,585 Å. Ces distances sont en bon accord avec la littérature [66].



**Figure III.7 :** Enchainement des polyèdres  $PO_4$  dans la structure de  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ .

### II.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » et de diffusion Raman

#### II.3.1. Spectre d'absorption infrarouge de $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$

Le spectre d'absorption infrarouge a permis, comme étant une étape préliminaire, de caractériser le composé étudié et vérifier la nature des espèces insérées. Il a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du composé sont présentées sur la figure III.8.

L'analyse par spectroscopie infrarouge met en évidence plusieurs bandes en particulier celle attribuables aux ions  $PO_4^{3-}$  [67], les résultats sont illustrés dans le tableau 2.

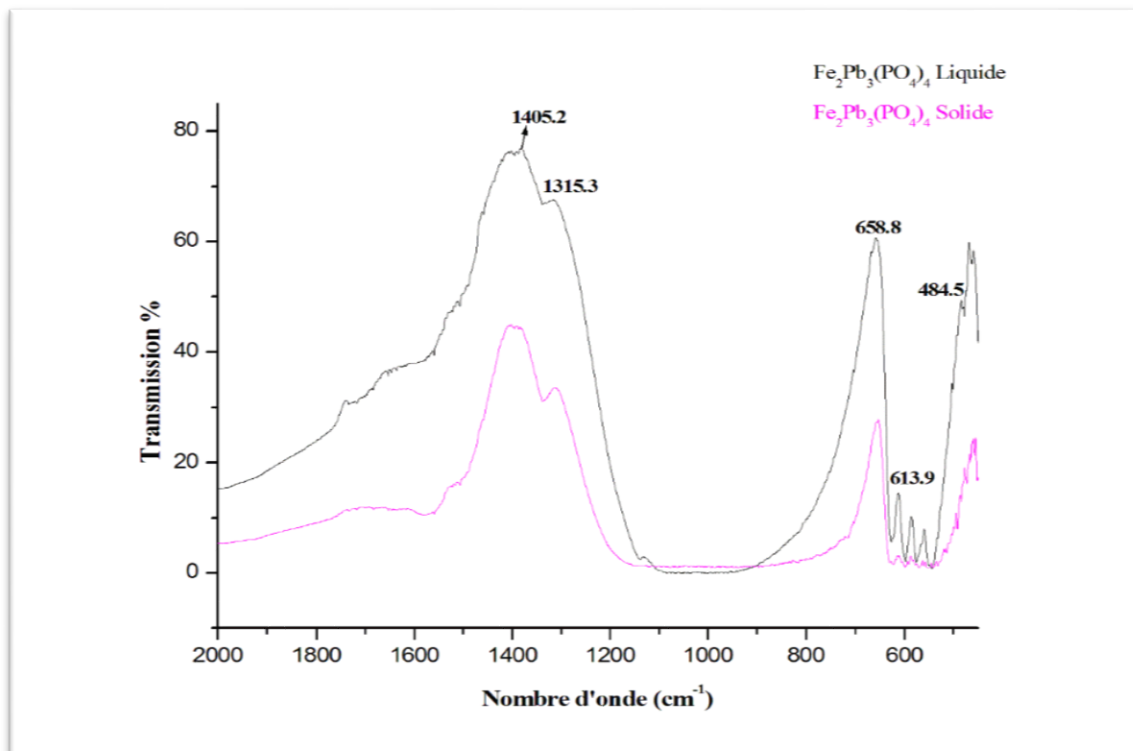


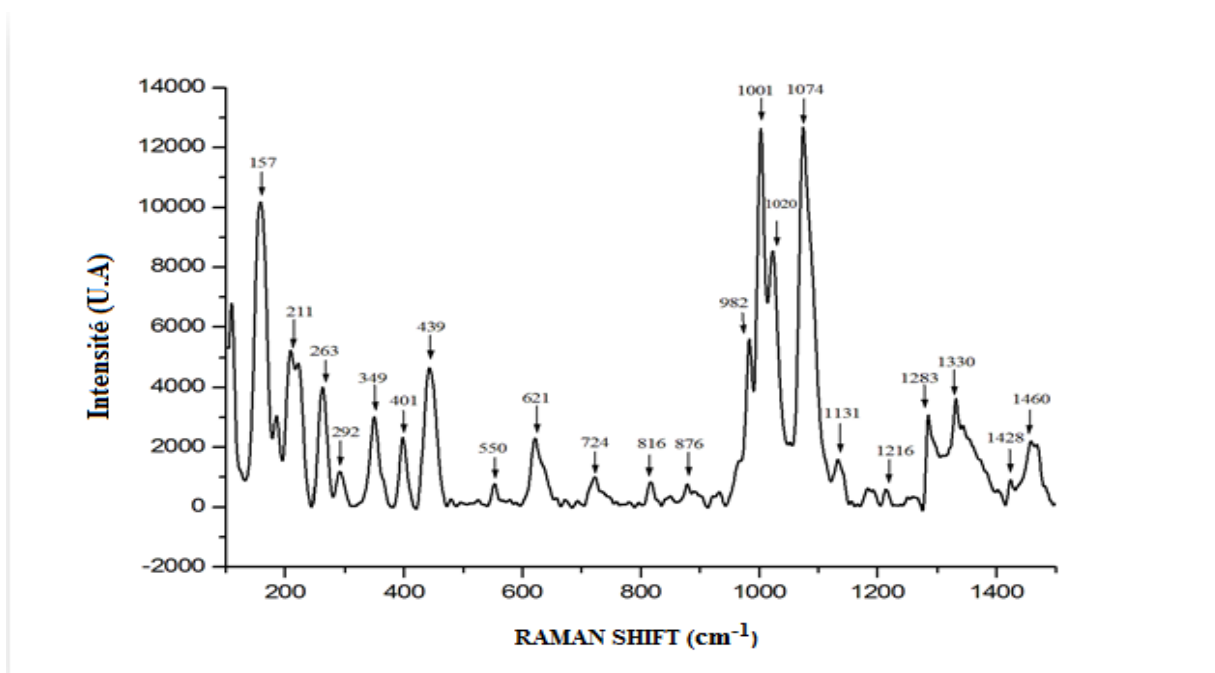
Figure III.8. Spectre d'absorption infrarouge de l'orthophosphate  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ .

**Tableau 2:** intensité et attribution des bandes d'absorption infrarouge de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$

Position des bandes (cm-1)	Attributions
< 500	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\nu_2$ : déformation symétriques)
658.8	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\delta(\text{PO}_4^{3-})$ : vibration de flexion)
1315.3	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\nu_1$ : Elongation symétrique)
1405.2	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\nu_1$ : Elongation antisymétrique)

### II.3.2. Spectre de diffusion Raman de $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$

Le spectre de diffusion Raman de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  est présenté sur la figure III.9.



**Figure III.9 :** Spectre de diffusion Raman de l'orthophosphate  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$

Ce spectre présente quatre domaines de fréquences distincts :

- Domaine I : entre 1460 et 980  $\text{cm}^{-1}$  du aux vibration antisymétrique et symétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Domaine II : entre 660 et 500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations antisymétrique de déformation de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Domaine III : entre 450 et 400  $\text{cm}^{-1}$  du aux vibration symétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Domaine IV : inférieure à 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations externes.

- En se basant sur les fréquences des modes internes de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  [68], dans le premier domaine de fréquence, nous attribuons les raies de fréquence 1131, 1074, 1020 et 1001  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations antisymétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

- La raie de fréquence 982  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence symétrique relative à l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

- Les raies de fréquence 650, 621 et 550  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation antisymétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

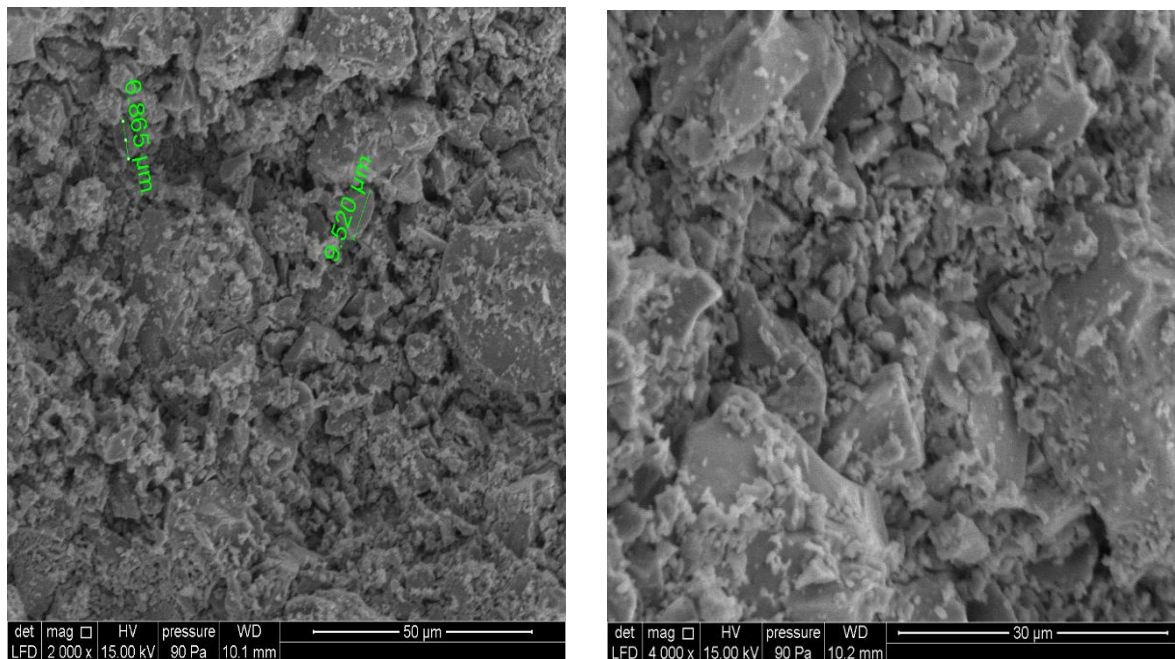
- De même les raies de fréquence 439, 401 et 349  $\text{cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations de déformation symétrique des deux ions  $\text{PO}_4^{3-}$ .

- Les raies de fréquence inférieure à 401  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations externes des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , des groupements FeO et PbO [69].

## II.4. Caractérisation du matériau $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ par microscope électronique à balayage « MEB »

### II.4.1. Analyse de la surface par MEB :

L'analyse des échantillons par microscope électronique à balayage de la solution solide a permis de déterminer l'état de la surface. L'observation est faite sur la surface d'échantillon compacté et fritté à 600°C pendant 4h. La figure III.10 montre les clichés MEB.

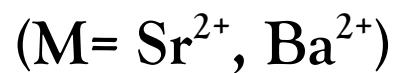
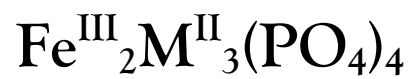


**Figure III.10** : Photographie de Microscopie électronique d'échantillon  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$  de la solution solide.

Une analyse MEB a été réalisée afin d'observer la morphologie des particules, l'observation de la phase par les  $e^-$  secondaires montre plus ou moins une homogénéité de taille et que la majorité de la phase représente des grains qui ont un aspect plus compact et granuleux.

## CHAPITRE II:

Substitutions cationiques, synthèse et  
caractérisation du matériau phosphaté



Le chapitre précédent nous a permis de présenter le contexte de ce travail. Nous avons arrivé à obtenir de très bon résultats du matériau  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  avec les deux méthodes de synthèse.

A présent, il nous faut substituer le plomb par un élément de groupe II, de telle sorte que l'ion préférentiellement incorporé est celui qui va conférer la plus grande stabilité.

Pour cela, nous travaillerons dans un premier temps sur le strontium, ensuite le baryum, la diffraction des rayons X associée à des observations en microscopie électronique à balayage et à une analyse spectroscopie infrarouge et raman nous permettrons de corrélérer ces résultats et d'en appréhender la cohérence d'un point de vue plus théorique.

## ***I. Substitution du plomb par le strontium***

### ***I.1. Synthèse de la poudre***

La poudre  $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$  a été obtenu selon le même mode opératoire de la méthode solide décrit dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé comme précurseurs l'oxyde de fer «  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  », le carbonate de strontium «  $\text{SrCO}_3$  » et l'hydrogénophosphate d'ammonium «  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  », ces réactifs sont pesés en quantités stœchiométriques et broyés selon la réaction suivante :

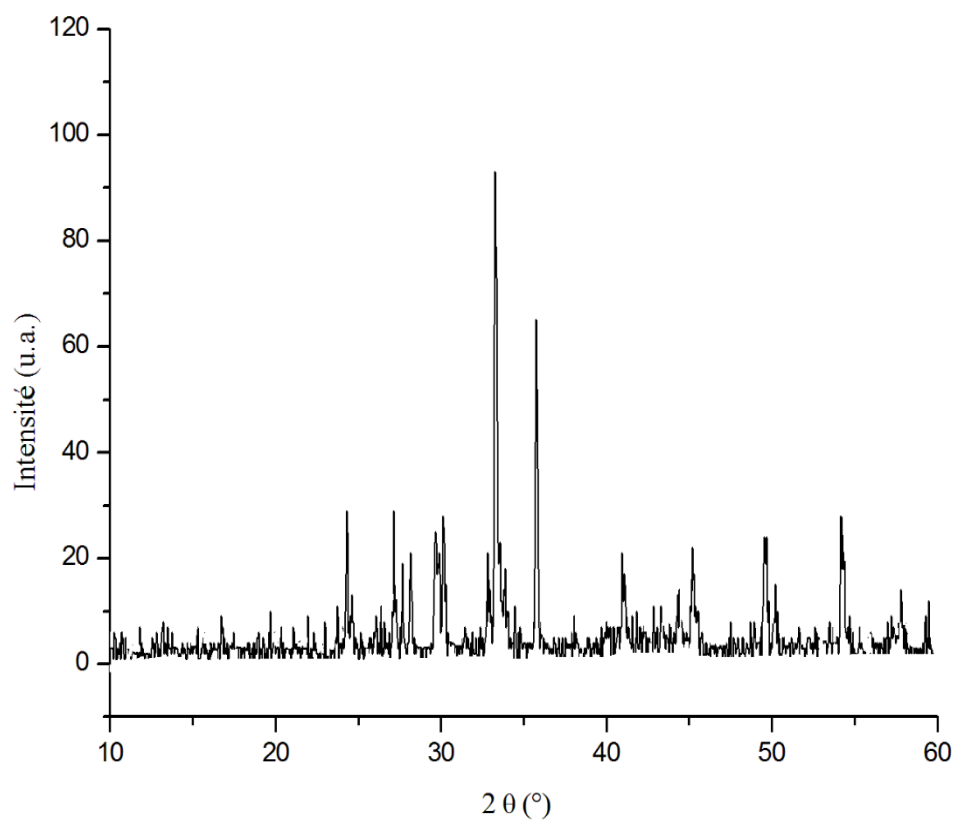


La phase préalablement préparée sous forme de poudre est de couleur bois de rose.

## I.2. Caractérisations structurales de $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$

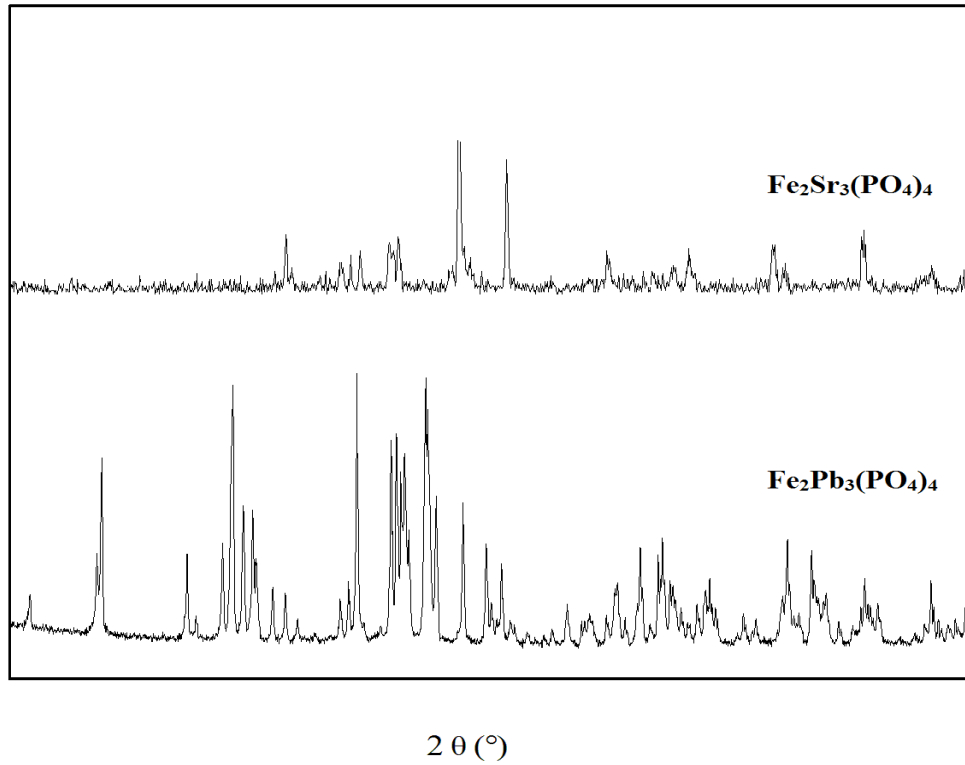
### I.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV.1 montre le diffractogramme des rayons X obtenu de la poudre  $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$  calcinée à  $850^\circ\text{C}$  pendant 48h.



**Figure IV.1.** Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$



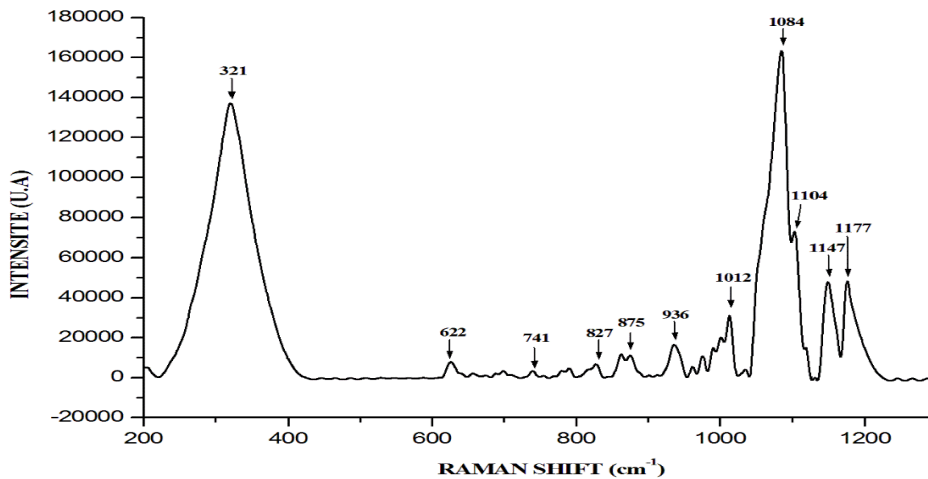


**Figure IV.2.** Spectres des rayons X de la poudre de  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  et  $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$

Les diffractogrammes de la figure.IV.2 montrent la dissemblance spectrale, le composé  $\text{Fe}_2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4$  présente un bruit de fond important qui masque les pics de diffraction ainsi que le chevauchement des pics, ce qui rend difficile d'identifier, d'analyser et de comparer entre les deux spectres et par suit l'affinement des paramètres.

### I.2.2. Caractérisation par spectroscopie de diffusion Raman de $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$

Le spectre de diffusion Raman de  $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$  est présenté sur la figure IV.3.



**Figure IV.3.** Spectre Raman de l'orthophosphate  $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$

Le spectre de diffusion Raman de  $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$  présente des raies dues aux vibrations de l'ion  $PO_4^{3-}$  dans ce composé.

Les raies de fréquences 1177, 1147, 1104, 1084 et 1012  $cm^{-1}$  correspondent aux vibrations antisymétrique de l'ion  $PO_4^{3-}$ .

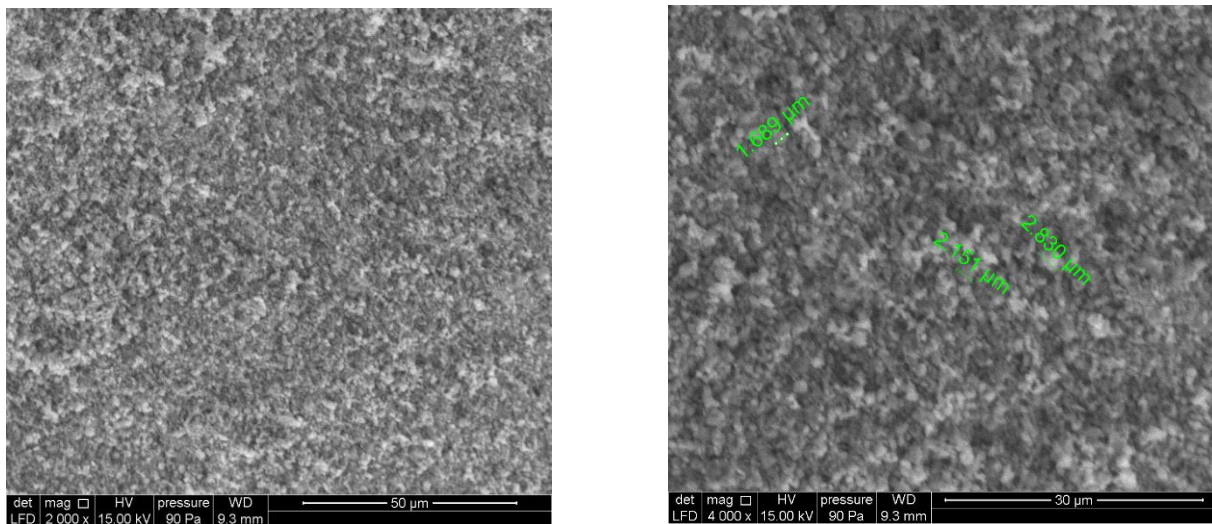
Les fréquences des raies 936, 875, 827  $cm^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence symétrique de l'ion  $PO_4^{3-}$ .

La raie inférieure à 400  $cm^{-1}$  est due aux vibrations externes des ions  $PO_4^{3-}$ , des liaisons Fe-O et Pb-O [69].

### *I.2.3. Caractérisation du matériau $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$ par microscope électronique à balayage « MEB »*

#### *I.2.3.1. Analyse de la surface par MEB :*

La figure IV.4 présente les images MEB de l'échantillon à deux grossissements différents, après 4h de frittage



**Figure IV.4.** Photographie de Microscopie électronique d'échantillon  $Fe_2Sr_3(PO_4)_4$  de la solution solide

La microstructure de l'échantillon fritté pendant 4h est constituée par des grains de taille homogène, mais de se diffère de la morphologie observée dans la phase  $Fe_2Pb_3(PO_4)_4$ .

## II. Substitution du plomb par le baryum

### II.1 Synthèse de la poudre

La synthèse a été effectuée comme précédemment à partir des précurseurs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Après pesée dans les proportions stœchiométriques, le mélange réactionnel est porté à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24h pour permettre le départ de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  puis à  $500^\circ\text{C}$  pendant 48h, chaque traitement étant suivi d'un broyage. La synthèse est complétée par un recuit à  $850^\circ\text{C}$  pendant 2 jours avec broyage intermédiaire.

La réaction globale :



### II.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » et de diffusion Raman de $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$

#### II.2.1. Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$

Le spectre d'absorption de l'orthophosphate  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$  enregistré entre  $(2000-400\text{cm}^{-1})$ , est présenté sur la figure IV.5. Comme les spectres des orthophosphates s'interprètent en général de la même manière.

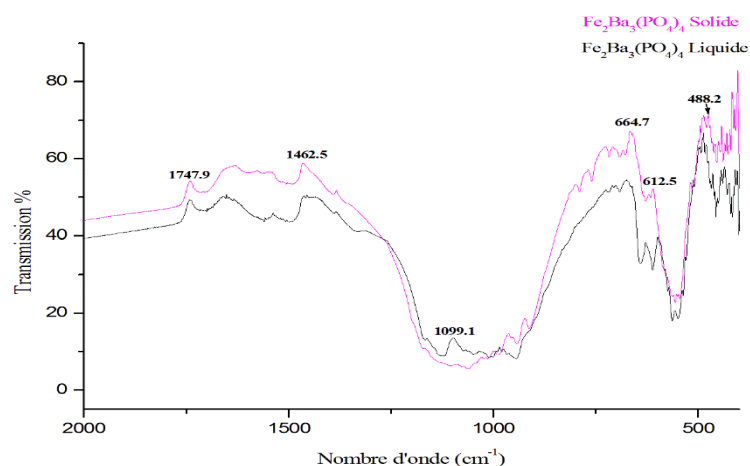


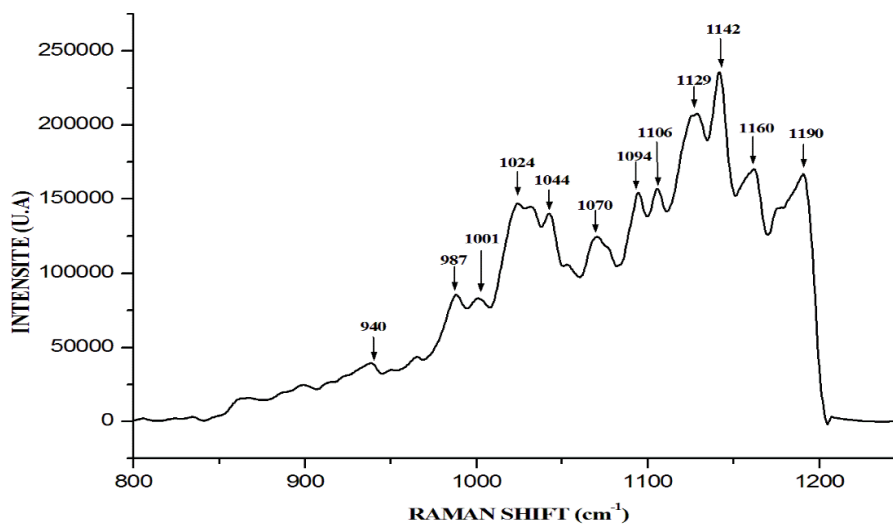
Figure IV.5. Spectres FTIR de  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$  entre 2000 et  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Connaissant les fréquences des modes normaux de vibration de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  à l'état isolé, nous pouvons interpréter ce spectre de la manière suivante :

Le spectre est constitué de plusieurs bandes d'absorption IR situées vers 1750, 1462, 1099, 664, 612, 488, 450  $\text{cm}^{-1}$  attribuées selon les références [70-73] aux modes de vibration  $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OPO})$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  et  $\delta(\text{OPO})$  des orthophosphates.

### II.3.2. Spectre de diffusion Raman de $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$

La figure IV.6 présente le spectre de diffusion Raman réalisé sur la poudre phosphaté  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$ .



**Figure IV.6.** Spectre de diffusion Raman du phosphate  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$ .

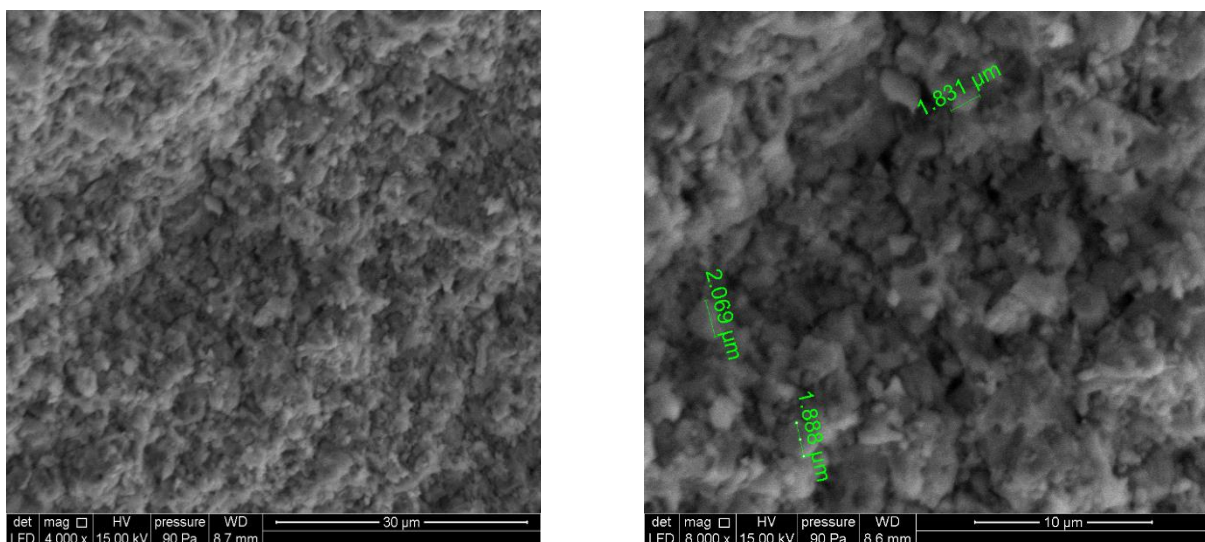
L'examen du spectre Raman de  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$  montre que la plupart des bandes caractéristiques de l'orthophosphate étant situées dans le domaine 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  sont détectées.

- Entre  $1190$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  les raies correspondent aux vibrations antisymétrique et symétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Les deux raies de fréquences inférieures à  $987\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations de déformation antisymétrique de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## ***II.4. Caractérisation du matériau $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$ par microscope électronique à balayage « MEB »***

### ***II.4.1. Analyse de la surface par MEB :***

Les images de microscope électronique à balayage (MEB), obtenue sur la pastille frittée à  $600^\circ\text{C}$  à différent grandissement sont présentées sur la figure IV.7.



**Figure IV.7 :** Photographie de Microscopie électronique d'échantillon  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$  de la solution solide.

Le cliché à fort grossissement de la morphologie de la poudre  $\text{Fe}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_4$  après broyage met en évidence une répartition de grains plus ou moins hétérogène et ont une taille relativement variée de diamètre moyen  $2\ \mu\text{m}$ . De plus, les grains apparaissent plus intimement « soudés ».

## *Conclusion générale*

La recherche de catalyseurs de haute performance, en vue de leur emploi en catalyse suscite de nos jours un intérêt important, grâce à leurs propriétés physico-chimiques

D'après la biblioliographie, les études catalytiques effectuées sur des solides du système M-P-O (avec M= Pb, Cu, Ba etc) ont montré qu'ils sont actifs aussi bien dans les réactions de catalyse acide que d'oxydo-réduction. Toutefois, les études faites jusqu'à présent ont porté sur un petit nombre seulement.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à reproduire la phase pure de phosphate de fer à base de plomb «  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  » par les deux méthodes de synthèse (solide et liquide), ce dernier est considéré comme un candidat de choix pour le stockage de l'élément nuisible à l'environnement. De ce fait, il est prévu de compléter la présente étude en l'étendant à d'autres composés phosphatés contenant d'autres éléments nocifs ( $\text{Cd}^{2+}$ ).

Les spectres de diffraction de RX du composé  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$  obtenus à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ , montrent des raies principales assignables à des phases pures.

Les spectres d'absorption Infrarouge, de diffusion Raman et la microscopie électronique à balayage de ce phosphate ont été établis et interprétés. Ils ont permis d'apporter des renseignements physico-chimiques complémentaires aux études de diffractions de rayons X.

Les études de substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par les éléments de groupe II ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) ont été effectuées sur l'orthophosphate  $\text{Fe}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ . Les résultats de ces substitutions ne donnent pas des phases similaires. Cette différence est probablement due aux conditions de synthèse.

## Références

- [1] El khayati Naïma, thèse sur le thème “Structures magnétiques dans quelques phosphates d’éléments de transition“ (2001), p :1
- [2] A. Aaddane, M. Kacimi, M. Ziyad, *Catalysis Letters*, (2001), pp 47-53.
- [3] C.Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piqueral, F. Bozon Verduraz, M.Ziyad, *Applied Catalysis A : General*, (2009), pp 201-210
- [4] A.Figoli, A. Cassano, A.Criscuoli, M. S. I Mozumder, M.T. Uddin, M.A. Islam, E. Drioli, *Water Research*, (2010), pp 97-104.
- [5] M.Bahidsky, M.Hronec, *Catalysis Today*, (2005), pp 187-192.
- [6] S.H.Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, S. C. Lee, *Journal of Hazardus Materials*, (2008), pp 294-299.
- [7] O.G. da Silva, M. G. Da Fonseca, L. N. H. Arakaki, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, (2007), pp 376-381
- [8] G.N. Kousalya, M. Rajiv Gandhi, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi, *Carbohydrate Polymers*, (2010), pp 594-599.
- [9] Mlle Hasna BOUCHARÈB, “Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II“ (2013), p :9
- [10] K. Horchani, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, (2003).
- [11] A. Jouini, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, (2004).
- [12] A. Mizrahi, J-P Wignacourt, and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* 133 (1997), pp 516-521.
- [13] Tordjman I., Guitel J.C., Durif A., Averbuch M.T., Masse R., *Mat. Res. Bull.*, (1978), 983- 988.
- [14] M. Toumi, L. Smiri-Dogguy, A. Bulou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), p.1545.
- [15] M. Bagieu, Thèse, L’Université Scientifique et Médicale et l’Institut National Polytechnique de Grenoble, France, (1980).
- [16] G. Gözel, M. Kizilyalli, R. Kniep, *J. Solide State Chem.*, (1997), p.196-199



- [17] Van Wazer J.R., « Phosphorus and its compounds », vol. I, Interscience, (1966)
- [18] Martin C., Mitschler A., *Acta Cryst.*, (1972), p. 2348-2352.
- [19] M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman, A. Durif, *Rev. Chim. Min.*, (1971), p. 753.
- [20] Troost S., Thèse, Groningen, (1969).
- [21] Durif A., Averbuch-Pouchot M. T., Guitel J. C., *Acta Cryst.*, (1976), 2957-2960.
- [22] Smolin Yu. I., Shepelev Yu.F., Domanskii A.I., Majling J., *Sov. Phys. Crystallogr.*, (1978), p. 715-717.
- [23] CHANDRATREYA, S.S., FULRATH, R.M., PASK, J.A, Reaction mechanism in the formation solid solutions, *J. Amer. Soc.*, (1981), p 422-425.
- [24] N.N. Chudinova, K. K. Palkina, N. B. Komarovskaya, S.I. Maksimova, et N. T. Chibiskova, *Doki, Akad. Nauk SSSR*. (1989) 635-638.
- [25] H.N.NG, C. Calvo *Can.j. Chem.*,53, 2064 (1957)
- [26] Arnold, AP., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 177,139, (1986).
- [27] M.Ijjaali Thèse d'état, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fès (1994)
- [28] F. D'YVOIRE *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1224.
- [29] A.Modaressi Thèse d'état, université de Nancy I (1984)
- [30] W.M.Reiff et C.C Torardi, *Hyper.Interactions*. 53, 403 (1990)
- [31] L.K. Elbouaanani, Thèse d'état, Université Henry Poincaré, Nancy (2000)
- [32] E.Thilo, I.Grunze, *Z. Anorg.Allg.Chem.*290,209 (1976)
- [33] M.Bagieu-Beucher, M.Gondrand, M. Perroux, *J.Solid State Chem*. 19, 353 (1976)
- [34] A.G.Mord, T.Ericsson, P.E. Werner, *Zeitsch. Kristallorg*. 192, 83 (1990)
- [35] M.Ijjaali, G.Venturini, R. Gerardin, B.Malaman and C.Gleitzer, *Eur.J. Solid.State Inorg. Chem*, 28, 983 (1991)
- [36] B. Malaman, M. Ijjaali, R. Gerardin, B.Malaman and C. Gleitzer, *Eur.J.Solid.Stat Inorg.Chem*, 29, 1269 (1992)
- [37] A.Oulmekki, Thèse d'état, Université Mohamed Premier (2002).

- [38] O.Sqalli, Thèse d'état, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (2005)
- [39] CHANDRATREYA, S.S., FULRATH, R.M., PASK, J.A, Reaction mechanism in the formation solid solutions, *J. Amer. Soc.*, (1981), p 422-425.
- [40] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [41] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [42] PIERRE A.C. Introduction aux procédés sol-gel, Paris : Septima, (1992), p 199.
- [43] C.J. BRINKER, G W. SCHERER, Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing, Boston : Academic Press, (1990), p 908.
- [44] COMBE Emmanuel. "Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation  $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ ". L'Université de Caen Basse Normandie (France) et L'Université de Liège (Belgique). (2011).
- [45] N. VIART – Méthodes d'élaboration des matériaux – GDR MICO. (2014).
- [46] L. OBADIA-'' synthèse et caractérisation de phosphate de calcium d'intérêt biologique''. L'université de nantes. Chimie des matériaux (2004)
- [47] L.El Hachemi Omari, THESE : Elaboration par VOIE sol-gel et Caractérisation physicochimique et électrique de  $\text{PbTiO}_3$  dopé au Fer et au lanthane, Thèse de doct, Université Sidi Mohammed ben abdallah, Fès (2008).
- [48] LAUDISE, R.A., Hydrothermal synthesis of crystals, *J. Chem. Eng. News*, (1987), p30-43.
- [49] P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. (1949), p 117.
- [50] Mr Rida Kamel, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce), Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2008).
- [51] Malika Diafi, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés physiques d'oxydes mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, Université MOHAMED KHIDER-BISKRA (2013).
- [52] Mr Abdelhamid Benhaoued, Mémoire de Magister, Synthèse des matériaux magnétiques, Université KASDI MERBAH-OUARGLA (2011).
- [53] D. Michel, S. Laurent, Editions Techniques de l'ingénieur (2000), p 2845.

- [54] B. Schrader, ed. *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH (1994).
- [55] G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London (1972).
- [56] W. Suëtaka, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Plenum (1995)
- [57] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [58] W. MARTENS et R. L. FROST, *American Mineralogist*. 88(2003) 37–46
- [59] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching analysis", Abstracts of the satellite Meeting on powder diffraction of the XV ongress of the iucr, p. 127. Toulouse, (France), (1990).
- [60] R. A. Dilanian and F. Izumi . *Minerals ; program for structural models*, (2004).
- [61] R. J. Hill & R. X. Fisher, *J. Appl. Cryst.* 23, (1990) 462-468
- [62] R. J. Hill & H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.* 20, (1987) 356-36.
- [63] D. Padiyan, A. Marikani, K.R. Murali, *Master.Chem.Phys.*78 (2002)51.
- [64] M. Hidouri, H. Jerbi et M. Ben Amara, *Acta Cryst* , E64 (2008) i51 .
- [65] B. Lajmi, M. Hidouri and M. Ben Amara, *Acta Cryst.* C58(2002) i156-i158.
- [66] F. Hatert, *Journal of Solid State*. 181(2008) 1258-1272
- [67] W. MARTENS et R. L. FROST, *American Mineralogist*. 88(2003) 37–46.
- [68] G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic Molecules*, Van Nostrand, (1946).
- [69] R.S. Halford, *J, Chem. Phys.*, 14 (1946) 8.
- [70] Malakho, A.P ; V.A. ; Lazoryak, B.I. ; Pokholok, K.V. ; van Tendeloo, G. *Layered ordering of vacancies of lead iron phosphate, solid state sciences*, (2005), pp 397-404.
- [71] A. Mizrahi, j.p. wingnacourt, H. Steinfink, *Journal of Solid state Chemistry* 133, (1997), p 516.
- [72] Jun-Lin Yuan, Hui Zhang, Jing-Tai Zhao, *Optical Materials* 30, (2008).
- [73] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, (2004).