

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique
Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Option : **Physique des Matériaux**

THEME :
Spectrométrie UV-visible en réflexion diffuse : application pour un
aluminophosphate dopé

Etudiant(e) : Amal BOUMAZA

Encadrant(e) : H. HENTIT

Année Universitaire 2018-2019

DEDICACE

Dieu merci pour tout le bien et les privilèges que tu m'as procurés toute ma vie qui m'ont permis d'atteindre ce savoir-faire.

Je dédie ce travail à :

Mes très chers *parents*, qui se sont tant sacrifiés pour les besoins de mes études. Vous trouverez à travers ce travail, l'expression de toute mon affection, ma gratitude et ma reconnaissance.

A mes frères (*Abdeldjalil et Dhiaa eddine*) et sœurs (*Fatima, Rachida et Maroi*) (toute la famille).

A ma cousine (*Chems Mohammed Seghir*).

A tous mes *amis* (es).

A *Madame Hafida HENTIT* pour sa disponibilité et sa patience.

A toi, *Ouled Boughalem* petite ville, combien grande ! Je te garderai toujours dans mon cœur.

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux dirigé par le professeur A. *BENTOUAMI*.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour le directeur de laboratoire le Professeur A. *BENTOUAMI* pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à M^{me} *H. HENTIT*, *Maître de Conférences* à l'Université de Mostaganem, pour m'avoir encadrée durant mes travaux de mémoire avec efficacité et disponibilité, pour son aide précieuse, sa patience, ses conseils, et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je remercie les membres du jury pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à M^{elle} *S. LARBAOUI*, doctorante au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, pour m'avoir assisté et codirigé tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma très sincère gratitude.

Je remercie également M^{me} *M.DAOUD*, et tous les membres du Laboratoire de Valorisation des Matériau ainsi que *M. A. BELLAROUSSI* technicien au laboratoire de chimie, pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je ne saurais oublier d'exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille, particulièrement mes très chers *parents*, pour leurs encouragements et leur soutien durant les longues années d'études.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes *amis*.

TABLE DES MATIERES

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

CHAPITRE I

Connaissances actuelles sur les aluminophosphates microporeux

I.1.INTRODUCTION	3
I.2. MATÉRIAUX MICROPOREUX	3
I.2.1. Les zéolithes	3
I.2.2. Les métallophosphates	5
I.3. LES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX_	5
I.3.1. Découverte	5
I.3.2. La nomenclature	6
I.3.3. Éléments structuraux	6
I.3.4. Propriétés	7
a. Propriétés des tamis moléculaires	7
b. L'échange ionique	7
c. L'adsorption	8
d. La catalyse hétérogène	8
I.3.5. Familles dérivées de l'AlPo _{4-n}	9
I.4. LA SUBSTITUTION ISOMORPHE DANS LES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX	9
I.4.1. Insertion du fer dans les charpentes AlPO _{4-n}	10
I.4.2. Insertion du Cobalt dans les charpentes AlPO _{4-n}	10
I.5. LA PHASE ETUDIEE – L'ALPO ₄₋₅	10
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	12

CHAPITRE II

Caractérisation physique des solides par spectrométrie UV-Visible

II.1. INTRODUCTION	13
II.2 SPECTROMÉTRIE UV-VISIBLE-DOMAINE SPECTRALE	13
II.3 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME	14
II.4. RÈGLES DE SÉLECTION	15
II.5. LES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES ENTRE LES NIVEAUX D'ÉNERGIE DANS UNE MOLÉCULE	15
II.5.1 Transition dans les molécules	15
a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	16
b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$	16
c. Transition $n \rightarrow \pi^*$	16
d. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	16
II.5.2 Transition dans les complexes des métaux de transition	17
a. Transitions d-d	17
b. Théorie du champ cristallin	18
II.5.3 Transition de transfert de charge	22
II.6 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE EN RÉFLEXION DIFFUSE	22
II.6.1 Le mode réflexion	23
a. La réflexion spéculaire (RS)	23
b. La réflexion diffuse (RD)	23
II.6.2 Spectroscopie à réflexion diffuse- instrumentations	24
II.6.3 Le spectre en réflexion diffuse	26
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation des matériaux de type MeAPO_{4-5} (Me : Co, Fe) par spectrométrie à réflexion diffuse (DRS)

III.1 MÉCANISME DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPÉS	28
a. L'approche de Berrer	28
b. L'approche de Flanigen	29
III.2 PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX	29
III.2.1 Préparation du gel aluminophosphate	29
a. Source d'aluminium	30
b. Source de phosphore	30
c. Le structurant organique	30
d. L'eau	30
e. Les sources des éléments dopées	31
III.2.2 Mûrissement	31
III.2.3 Cristallisation	32
III.2.4 Lavage et séchage	32
III.2.5 Calcination	32
III.3 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR SPECTROMÉTRIE À RÉFLEXION DIFFUSE	34
III.3.1 Interprétation des spectres en mode absorbance	34
a. Matériaux AlPO_{4-5}	34
b. Matériaux CoAPO_{4-5}	35
c. Matériaux FAPO_{4-5}	38
III.3.2 Spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les solide préparés	41

III.4 CONCLUSION	46
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
CONCLUSION GENERALE.....	48

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux microporeux cristallisés est la découverte de nouvelles phases présentant des propriétés intéressantes dans des domaines servant l'environnement tels que la catalyse et photocatalyse, la dépollution de l'air et le traitement des eaux. Parmi les matériaux microporeux, les métallophosphates et plus précisément, les aluminophosphates et leurs dérivés ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur grande diversité de taille et de forme des pores. Ces matériaux sont généralement préparés par voie hydrothermale ou solvothermale en présence d'une molécule, généralement organique, qui joue le rôle d'agent structurant.

Les aluminophosphates, étant des matériaux électriquement neutres, sont moins actifs dans certains domaines, tel que la catalyse, d'où la nécessité de créer des charges négatives dans leur charpente, par substitution isomorphe en insérant des éléments tels que des métaux de transition. En effet, l'insertion de ces éléments induit des charges négatives dans la charpente minérale procurant au matériau des propriétés acide et/ou redox. Ainsi, plusieurs métaux ont été insérés dans les structures aluminophosphates, ce qui a engendré la création de la famille des métalloaluminophosphates MeAPO (Me=Co,Fe,Sn...).

Diverses méthodes de caractérisation, particulièrement spectrométriques, ont été employées pour étudier l'effet de l'insertion des métaux sur les propriétés structurales des aluminophosphates. Les études avaient pour objectif de localiser ces métaux dans la charpente par détermination de leurs environnements, coordinance et état d'oxydation. Parmi ces méthodes nous citons la spectrométrie Mössbauer, la spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectrométrie photoélectronique X (XPS)...

Dans ce travail, nous nous proposons de préparer, par voie hydrothermale, des aluminophosphates non dopés et dopés au fer et au cobalt, cristallisés et micro-texturés et de les caractériser par spectrométrie à réflexion diffuse. L'emploi de cette technique a pour objectif de connaître plus de détails sur les structures synthétisées, à savoir, l'environnement du métal dans la structure, les phases dans lesquelles il pourrait se trouver, sa coordination et les sites qu'il occupe dans la charpente.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre, fait le point sur les matériaux microporeux cristallisés, et donne les avancées majeures obtenues dans le domaine des métallophosphates et de leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la technique de caractérisation employée dans ce travail, à savoir, la spectrométrie à réflexion diffuse (DRS) en donnant un aperçu théorique sur les transitions mises en jeu et particulièrement, pour les complexes de métaux de transition et un descriptif de l'aspect instrumental de la technique.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous décrivons le protocole de synthèse hydrothermale suivi pour la préparation des matériaux étudiés. Nous présenterons et discuterons, dans la deuxième partie, les résultats obtenus par caractérisation des matériaux préparés par spectrométrie à réflexion diffuse.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Connaissances actuelles sur les aluminophosphates microporeux

I.1. INTRODUCTION :

Parmi les solides poreux, ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Leurs propriétés et leurs domaines d'application sont étroitement liés à la taille de leurs pores. D'après la classification IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry) [1], ils sont classés suivant le diamètre de leurs pores. On distingue les matériaux :

- Macroporeux ($d > 50$ nm),
- Mésoporeux ($2 < d < 50$ nm),
- Microporeux ($d < 2$ nm).

Tous les solides dont le diamètre des pores peut atteindre quelques dizaines de nanomètre peuvent être considérés comme des solides nanoporeux [2].

I.2. MATÉRIAUX MICROPOREUX :

Les matériaux microporeux sont structurellement divers et contiennent des canaux et des pores de la classe de grandeur 2,5 à 20 Å. Les espèces chimiques peuvent agir les unes sur les autres à l'intérieur de ces matériaux à travers les parois des pores, qui permettent, par leur sélectivité de forme et de taille, d'orienter les réactions chimiques. Ainsi, les matériaux microporeux présentent des propriétés utiles pour beaucoup d'applications telles que le stockage des gaz, le tamisage moléculaire et la catalyse, offrant de grands intérêts à l'industrie.

Les matériaux microporeux sont classés en deux familles :

- Les silicates et aluminosilicates appelés zéolithes.
- Les métallophosphates dont les aluminophosphates présentent une bonne partie [3].

I.2.1. Les zéolithes :

La zéolithe a été découverte et reconnue par Cronstedt comme un nouveau groupe de classe cristalline minérale d'aluminosilicates en 1756 [4]. Son appellation est d'origine grec et signifie « pierre qui bout » [5].

La charpente de cette famille de matériaux est construite à partir d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 ($T = Al, Si$). Chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres. Elle se caractérise, par rapport aux autres tectosilicates, par la présence de cavités et de canaux engendrant ainsi, des pores de taille régulière dans le domaine microporeux, contenant de l'eau adsorbée ainsi que des cations compensateurs [5].

La présence de l'aluminium confère à la charpente une charge négative qui est compensée par des cations échangeables.

La charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est reproduite sur la *figure 1*. Pour chaque réseau, les micropores ont une structure et une géométrie propre. Ils sont mono-, di- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zig-zag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes [6].

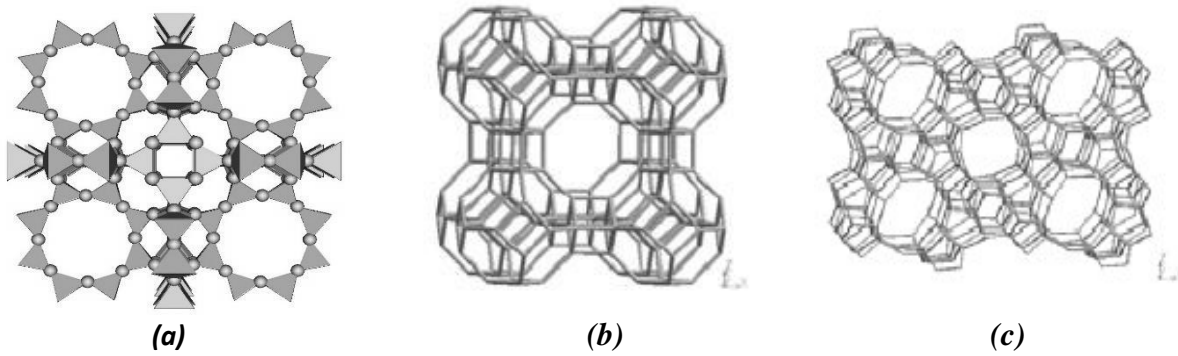


Figure 1 : Exemples de charpentes zéolithiques :
 (a) Zéolithe A (LTA), (b) Zéolithe Y (FAU), (c) ZSM-5 (MFI).

La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités. La *figure 2* donne une illustration typique de la dimension des pores des zéolithes en Å [7].

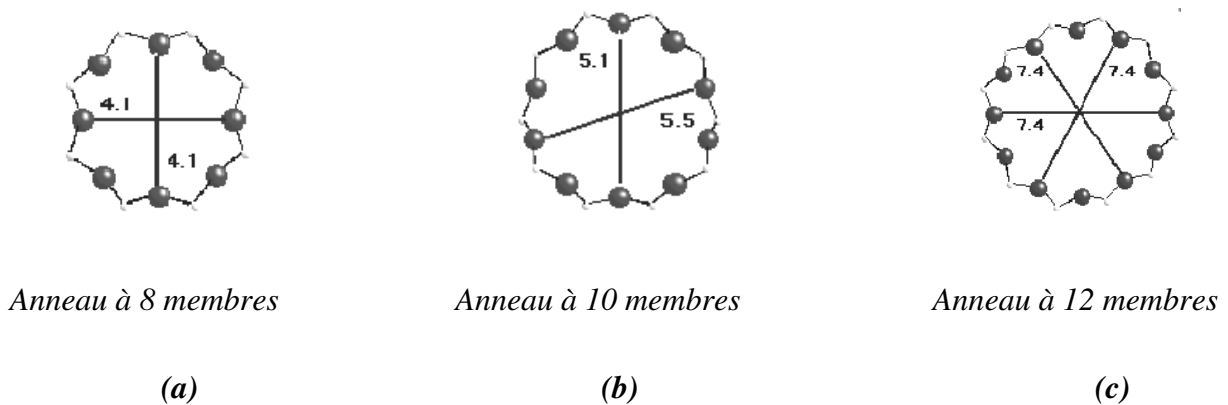


Figure 2 : Illustration typique de l'ouverture des pores des zéolithes pour (a) une zéolithe A vue selon [100] (b) une ZSM-5 vue selon [100] et (c) une zéolithe X vue selon les axes <111>.

I.2.2. Les métallophosphates :

La deuxième famille des solides microporeux cristallisés est celle des métallophosphates. Ils ont une structure apparentée à celle des zéolithes, les éléments étant simplement de nature différente ($T = P, Al, Ga, \dots$). Peu de métallophosphates existent à l'état naturel. Le premier fut découvert en 1825 par Steinmann. Il s'agit du ferroaluminophosphate cacoxenite dont la structure microporeuse fut déterminée en 1983 par Moore et Shen [8]. Ce composé est remarquable par la taille de ses pores gigantesques qui présentent des ouvertures à 48 atomes T ($T = Fe, P, Al$). Ce minéral naturel reste à ce jour le seul à posséder d'aussi larges canaux.

Parmi les métallophosphates se trouvent notamment, les gallophosphates ($T = P, Ga$), les zincophosphates ($T = P, Zn$), les aluminophosphates ($T = P, Al$)... [1]. Les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés ont été réalisées par les chercheurs de la société Union Carbide au début des années 1980 [9].

I.3. LES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

I.3.1. Découverte :

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne comportant pas de silicium [10]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur [1].

Le plus grand groupe de tamis moléculaires d'aluminophosphate développé jusqu'à présent représente des aluminophosphates microporeux avec des ouvertures de pores allant jusqu'à 2 nm. Ils sont également connus sous le nom d' $AlPO_4-n$ (n désigne un type de structure distinct) [10].

Les aluminophosphates présentent une très grande diversité de taille de pores par rapport aux zéolithes. Ainsi, en 1988, Davis et coll. ont synthétisé l'aluminophosphate VPI-5 de type structural VFI (*figure 3*) qui est le premier composé microporeux synthétique présentant un réseau monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures contenant dix-huit polyèdres, correspondant à un diamètre libre d'environ 12 Å [1].

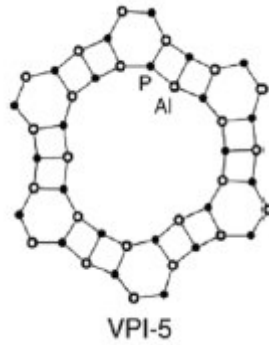


Figure 3 : Vue de la structure de l'aluminophosphate VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute) montrant les ouvertures des canaux délimitées par dix-huit polyèdres.

I.3.2. La nomenclature :

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

- La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $\text{AlPO}_4\text{-n}$ où n indique le type structural et il est compris entre 5 et 54.
- Le classement issu de la commission de l'*International Zeolite Association* (IZA) [7] qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente zéolithique, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition. Par exemple $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{SAPO}_4\text{-5}$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tous deux de type AFI (Aluminophosphate Five) [2].

I.3.3. Éléments structuraux :

Dans les $\text{AlPO}_4\text{-n}$, la neutralité électrique implique un rapport P/Al égal à un. De plus, les aluminophosphates, comme les zéolithes, obéissent à la règle de Lowenstein [11] : en environnement tétraédrique, la liaison Al-O-Al est interdite. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P. Les tétraèdres PO_4^+ sont liés avec les tétraèdres AlO_4^- par des oxygènes communs formant un réseau de cavités et de canaux de dimensions de l'ordre des dimensions moléculaires. Cet assemblage obtenu par l'association de tétraèdres PO_4^+ et AlO_4^- créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [12]. Contrairement aux zéolithes, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordonnés (avec des atomes d'oxygène du réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux

éléments Al et P modifient les symétries des mailles, la nature des unités structurales (SBUs : Structural Building Unities), les angles et distances des liaisons [13].

La diversité de structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [14]. Dans ce cas, la cohésion des structures n'est plus assurée par des liaisons covalentes Al-O-P mais par des liaisons faibles (le plus souvent des liaisons hydrogène entre un groupe P=O ou P-OH et l'agent structurant). Les liaisons faibles assurent alors parfois une stabilité supérieure à 500°C. Ces matériaux, une fois déshydratés, peuvent présenter une microporosité [3].

I.3.4. Propriétés :

La présence de micropores dans un matériau a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des micropores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores et des macropores. A cet effet, les principaux avantages des matériaux microporeux par rapport aux solides massiques peu poreux sont :

- D'une part, leur très grande capacité d'adsorption et donc une grande activité catalytique.
- Et d'autre part, leur possibilité d'engendrer une sélectivité de taille et de forme [3].

a. Propriétés des tamis moléculaires :

Comme les zéolithes, les phases $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et leurs dérivés sont considérés comme des tamis moléculaires potentiels. En effet, les ouvertures des micropores varient de 3 à 8 Å et peuvent atteindre même 12 Å pour les matériaux de type VPI-5 [3]. De plus, les structures $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et $\text{SAPO}_4\text{-n}$ sont thermiquement stables [9,15], mais la présence de certains substituants pourrait diminuer cette stabilité thermique [16,17].

b. L'échange ionique :

Du fait de l'électroneutralité de la charpente, les $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ne possèdent pas de propriétés d'échange d'ions mais la substitution d'un ion phosphore par un ion Si^{4+} ou de l'aluminium par un ion métallique Me^{2+} dans la charpente crée une charge négative qui doit

être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ..). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions de ces matériaux. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange. Il en résulte que les aluminophosphates peuvent trouver beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement [18]. Ils peuvent intervenir principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium (remplacement des polyphosphates dans les lessives). Ils peuvent trouver leur application aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^+), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, ils peuvent être utilisés dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants [3].

c. L'adsorption :

La porosité des différents aluminophosphates, permettent à ces derniers d'être utilisés comme adsorbants sélectifs de molécules. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent leurs applications dans le domaine de la protection de l'environnement, en catalyse et même dans d'autres domaines tels que l'optique non linéaire et l'électronique moléculaire [19].

d. La catalyse hétérogène :

Aux propriétés de tamis moléculaire et d'adsorption, s'est ajoutée la possibilité de générer des sites acides ou des propriétés redox par insertion du silicium ou de métaux de transition dans les aluminophosphates microporeux. Doté de toutes ces propriétés, ces solides ne cessent de montrer leurs performances catalytiques assurant les deux fonctions de catalyseurs hétérogènes par leur propriétés acides ou redox et de tamis moléculaires permettant une très bonne sélectivité de forme et de taille et un bon contact avec les réactifs grâce à leur texture microporeuse. De plus, leur stabilité thermique leur permet de catalyser des réactions à plus de 500°C. Ces solides ont ainsi remplacé beaucoup de catalyseurs conventionnels liquides ou solides [3].

I.3.5. Familles dérivées de l'AlPo_{4-n} :

Comme nous l'avons vu précédemment, les charpentes tridimensionnelles des aluminophosphates sont électriquement neutres. La substitution partielle de l'aluminium ou du phosphore par des éléments de valence II, III, IV est possible au cours de la synthèse et permet de conférer à la charpente une charge négative. A partir de 1984, du silicium est incorporé à la charpente aluminophosphate. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus, appelés SAPO-n [15], présentent une acidité de surface. L'incorporation d'éléments notés Me (Ti, Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Ga, Ge, Cr, Li) [20] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la figure 4.

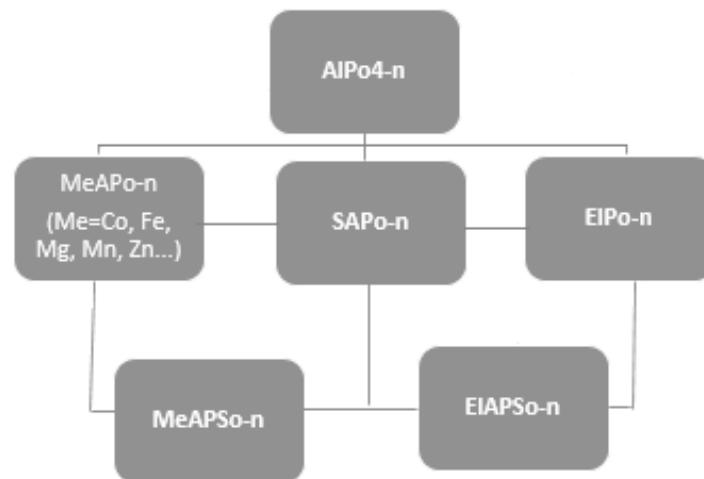


Figure 4 : Familles des AlPO_{4-n} et dérivés proposés par la Société Union Carbide [16, 20].

Les éléments métalliques peuvent être incorporés dans la structure AlPO_{4-n} par trois méthodes différentes, *imprégnation*, *échange ionique* ou *substitution isomorphe*. Cette dernière sera traitée dans ce travail.

I.4. LA SUBSTITUTION ISOMORPHE DANS LES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

La substitution isomorphe dans les oxydes denses est définie comme le remplacement d'un élément de la structure cristalline par un autre élément ayant un rayon cationique et des exigences de coordination similaires [21]. Elle est dite isomorphe lorsque, après introduction de l'élément métallique, la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de

mailles restent proches de ceux de la maille d'origine. Des cristaux mixtes sont ainsi obtenus.

Pour ce faire, l'élément métallique est introduit dans le mélange réactionnel avant la cristallisation [3]. Dans ce travail, deux éléments, à savoir, le fer et le cobalt ont été introduits dans la charpente aluminophosphate par substitution isomorphe.

I.4.1. Insertion du fer dans les charpentes $\text{AlPO}_4\text{-n}$:

Les structures $\text{FAPO}_4\text{-n}$ ont été synthétisées la première fois et brevetées en 1985 par Messina et al [22]. Les solides concernés par ce brevet sont les $\text{FAPO}_4\text{-5}$, 11, 16, 17, 18, 34 et 35. Ces structures ont été obtenues par voie hydrothermale.

I.4.2. Insertion du Cobalt dans les charpentes $\text{AlPO}_4\text{-n}$:

La synthèse d'aluminophosphates contenant du cobalt a fait l'objet de plusieurs études. Les premières étaient celles de Wilson et al en 1985 [23]. L'insertion du cobalt dans la charpente AlPO_4 par substitution isomorphe a été tentée pour les structures $\text{AlPO}_4\text{-5}$, 11, 14, 18, 25, 34, 36, 41, 44 et 50 [24-25]. Pour certaines de ces structures, le cobalt ne peut être inséré qu'en présence de silicium dans la charpente [26].

I.5. LA PHASE ETUDIEE – L' $\text{AlPO}_4\text{-5}$:

La structure choisie pour ce travail, parmi les aluminophosphates microporeux, est l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$. De type structural AFI (Aluminophosphate Five) et n'ayant pas d'équivalent parmi les zéolithes, c'est le premier aluminophosphate synthétisé par Wilson et ses collaborateurs de l'UCC [9]. La maille, de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore alternés. La charpente est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux formant des canaux cylindriques de 7,3 Å de diamètre. Ces canaux sont limités par des cycles de 12 tétraèdres et orientés parallèlement à l'axe c [3]. Cet assemblage est présenté sur la *figure 5*.

La composition synthétique de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ est $[\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$ [3]. Sur le *tableau 1*, sont regroupées quelques-unes de ses caractéristiques structurales.

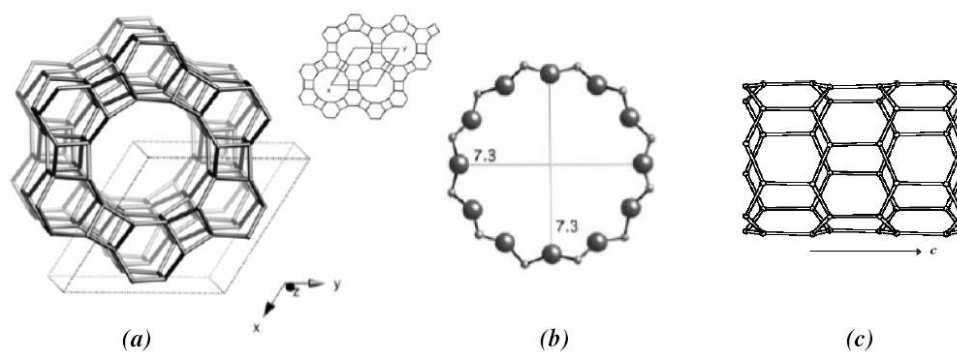


Figure 5 : Structure de l' $AlPO_4-5$ (a) charpente vue selon $[001]$, (b) anneau à 12 membres vue selon $[001]$ (c) canal au long de l'axe c .

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI.

$AlPO_4-5$ (structure idéale) :	$A_{12}P_{12}O_{48}-AFI$
Paramètres de maille :	$a=b=13,827\text{Å}$, $c=8,4840\text{Å}$; $\alpha =\beta = 90^\circ$; $\gamma=120^\circ$
Groupe d'espace :	$P6/mcc$
Volume de la maille :	$V=1420,64\text{Å}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4, 6 et 12 segments
Dimensionnalités des canaux :	Unidimensionnels

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] K. Tawbi, Thèse de Doctorat, l'Université de Haute Alsace, 2012
- [2] F. Granjean, C. R. Acad, Sci, 149 (1909) 866
- [3] H. Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis , 2008
- [4] A. F. Cronsted, Akad. Handl, Stockholm 18 (1756) 120
- [5] M. Mahieddine, Mémoire de magister, Université d'Oran, 2008
- [6] G. Poulet, Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Lyon, 2003
- [7] <http://www.iza-structure.org/databases>
- [8] P. B. Moore, J. Shen, Lett. Nature, 306 (1983) 356
- [9] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, US Patent, 4,310,440, 1982
- [10] N. Rajic, V. Kaucic, N.Z. Logar, Molecular Sieves: Aluminophosphates. Encyclopedia of catalysis, 2011
- [11] W. Löwenstein, Am. Miner. 39 (1954) 92
- [12] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin Angew. Chem. Int. Ed, 37 (1998) 46
- [13] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, Zeolites, 6 (1986) 349
- [14] A. Tuel, V. Gramlich, C. Baerlocher, Micropor. Mesopor. Mater. 56 (2002) 119
- [15] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc, 106 (1984) 6092
- [16] M.E. Davis, C. Sddamaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Zeolites, 8 (1988) 362
- [17] R.H Cartee. Chem. Rev, 95 (1995) 987
- [18] A. Dyer, an Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, 1988
- [19] L. Predescu, F. H. Tezel, S. Chopra, Adsorption, 3 (1996) 7
- [20] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Stud. Surf. Sci. Catal, 28 (1986) 103
- [21] M. Hartmann, L. Kevan, Chem. Rev, 99 (1999) 635
- [22] C.A. Messina, B.M. Lok, and E.M. Flanigen, U. S. Patent 4,544,143, 1985
- [23] S.T. Wilson, E.M. Flanigen, Eur. Pat. Appl, 132 (1985) 708
- [24] S. Ernst, L. Puppe, J. Weitkamp, Stud. Surf. Sci. Catal, 49 (1989) 447
- [25] D.P. Akolekar, Catal. Lett, 28 (1994) 249
- [26] S. Ashtekar, S.V.V. Chilukuri, A.M. Prakash, C.S Harendranath, D.K. Chakrobarty, J. Phys. Chem, 99 (1995) 6937

CHAPITRE II

Caractérisation physique des solides par spectrométrie UV-Visible

II.1. INTRODUCTION :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation des aluminophosphates. Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyses très précis et souvent non destructives. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser. Parmi ces méthodes, on peut citer la spectrométrie d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge, la spectroscopie Raman et la photoluminescence.

La matière est soumise à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde et la puissance sont choisies en fonction de la nature de l'échantillon et des phénomènes optiques à mettre en œuvre. Lors de sa propagation à travers la matière, le rayonnement est absorbé et peut induire plusieurs phénomènes : vibration ou rotation des liaisons interatomiques, modification des spins électroniques, transition des électrons entre les niveaux d'énergie de la molécule. Ces phénomènes engendrent à leur tour un rayonnement qui sera émis par la matière à analyser. Ainsi, les spectromètres émettent un rayonnement électromagnétique qui traverse l'échantillon étudié, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par la matière [1]. Une description de l'une de ces techniques est donnée ci-dessous.

II.2 SPECTROMÉTRIE UV-VISIBLE-DOMAINE SPECTRALE :

La spectrométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée aussi bien pour les substances minérales qu'organiques. Cette méthode est très utilisée dans les études cinétiques avec les procédés chimiques vue sa simplicité et que c'est une méthode qui est disponible dans la majorité des laboratoires de chimie [2-3].

La spectrométrie UV-visible complète la spectrométrie infrarouge. Outre la rotation-vibration, elle implique des transitions électroniques avec des énergies élevées qui subissent moins l'influence des conditions de mesures : les résultats sont qualitatifs mais essentiellement quantitatifs.

La spectrométrie UV-visible emploie un domaine spectral compris entre 200 et 800 nm. Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-200 nm environ) et du visible (800-400 nm) [4].

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm (<200nm).

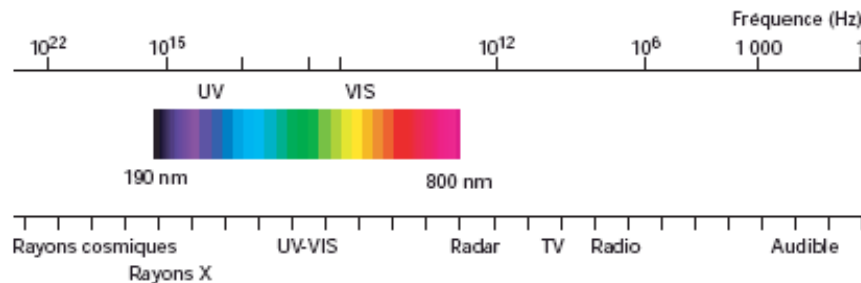


Figure 1 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

II.3 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME :

Un atome est décrit par les caractéristiques de ses électrons : distribution spatiale autour du noyau (en d'autres termes, la forme du nuage électronique ou orbitale) et énergie.

Ces deux paramètres sont déterminés par une équation (Équation de Schrödinger) dont les solutions sont appelées fonctions d'onde. Les fonctions d'onde ont quatre composantes, les nombres quantiques, nombre quantique principal n (entier, indique l'énergie de l'électron), nombre quantique azimutal l (donne la forme de l'orbitale de l'électron ; selon les valeurs de l , les orbitales seront désignées par les lettres s, p, d, ...), le nombre quantique magnétique m et le nombre de spin s . Les valeurs de ces quatre nombres déterminent complètement l'état et l'énergie de chaque électron, autrement dit, si deux électrons ont les mêmes valeurs pour n , l et m ils auront nécessairement des valeurs de s différentes (principe d'exclusion de Pauli).

L'énergie d'un électron est représentée par les nombres quantiques. Ces nombres sont des entiers, cela veut donc dire que l'énergie d'un électron ne peut prendre que des valeurs discrètes : l'énergie est quantifiée. Pour passer d'un état énergétique 0 à un niveau supérieur 1 séparés de ΔE (phénomène appelé transition), l'électron doit donc accumuler l'énergie suffisante. C'est ce qui se passe lors du phénomène d'absorption : une radiation lumineuse possédant une énergie $\Delta E = E_1 - E_0$ est capable de propulser l'électron du niveau 0 (d'énergie E_0) vers le niveau 1 (d'énergie E_1). Ces transitions obéissent à des règles de sélection (il existe des transitions permises, d'autres sont interdites) [5].

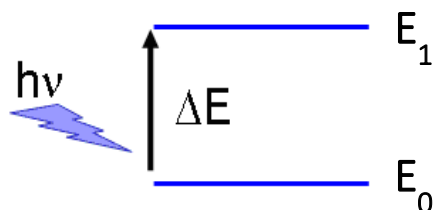


Figure 2 : Schéma montrant le passage d'un électron de l'état de repos à un état d'énergie supérieur (état excité).

II.4. RÈGLES DE SÉLECTION :

En spectrométrie UV-Visible, les transitions électroniques ne sont permises que sous certaines conditions appelées règles de sélection :

1. La loi de Bohr $h\nu = \Delta E$ doit être vérifiée. Cette condition est nécessaire mais non suffisante.
2. Les transitions ne sont permises que s'il y a variation du moment dipolaire électrique de la molécule. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande.
3. Les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$

Autrement dit, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron [4].

II.5. LES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES ENTRE LES NIVEAUX D'ÉNERGIE DANS UNE MOLÉCULE :

II.5.1 Transitions dans les molécules :

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Il existe trois types d'orbitale moléculaire de l'état fondamental : liante (π), liante (σ) et non-liante (n) et deux types de l'état excité : anti-liante (π^*), et anti-liante (σ^*) pour lesquelles des transitions sont observées dans la région UV-visible. La *figure 3* montre les différents types de transitions [6].

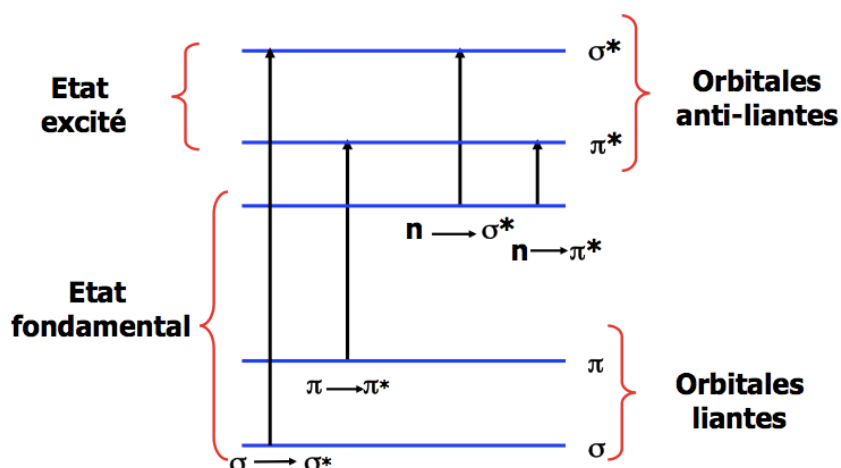


Figure 3 : Les types de transitions.

a. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.

La bande correspondante est intense et situé dans l'UV-lointain, vers 130 nm [7].

b. Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes porteurs de doublets électroniques libres (O, N, S, Cl...) vers une orbitale moléculaire σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines [4]

c. Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite [7].

d. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques.

II.5.2 Transitions dans les complexes des métaux de transition :

Tous les éléments de transition peuvent former facilement des composés de coordination ou des complexes. Un complexe contient un ou plusieurs atomes centraux M qui sont coordonnés (liés) par les ligands L (atomes, molécules ou ions), dont le nombre ou coordinence (nombre de liaisons métal-ligand M-L), peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces [8].

Les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand saturé ou insaturé peuvent être entre orbitales atomiques d du même métal ou entre ligand et métal et inversement [8].

Les transitions caractérisant les complexes sont de trois types :

1. Les transitions ($d-d$) dans un ion métal de transition. Celles-ci sont habituellement de basse intensité.
2. Les excitations dans un ligand organique. Celles-ci sont typiquement les transitions ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) qui sont affectées par la présence d'un métal.
3. Transitions de transfert de charge, impliquant le transfert d'un électron entre deux orbitales dont l'une est principalement associée au ligand et l'autre au métal. Les deux derniers types génèrent beaucoup de complexes fortement colorés impliquant les ligands organiques dans lesquels les bandes d'absorption du ligand sont modifiées selon un degré variable par la coordination au métal. L'effet sur le spectre du ligand dépend des liaisons métal-ligand si elles sont principalement covalentes ou ioniques [6].

a. Transitions d-d :

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à la levée de dégénérescence des orbitales d qui aboutit à une différence d'énergie ΔE . L'ordre de grandeur de cette énergie correspond souvent à la gamme du visible et est à l'origine de nombreux pigments minéraux. Le *tableau 1* représente la configuration électronique des éléments de transition de la première série de transition [9].

Tableau 1 : la configuration électronique des éléments de transition de la première série de transition.

Z	Éléments	Configuration	Ion stable	Configuration de l'ion	Ion stable	Configuration de l'ion
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ² 4p ⁰	Ti ³⁺	[Ar]3d ¹ 4s ² 4p ⁰		
23	V	[Ar]3d ³ 4s ² 4p ⁰	V ³⁺	[Ar]3d ² 4s ² 4p ⁰		
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	Cr ³⁺	[Ar]3d ³ 4s ² 4p ⁰	Cr ²⁺	[Ar]3d ⁴ 4s ⁰ 4p ⁰
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶ 4s ⁰ 4p ⁰
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	Co ³⁺	[Ar]3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	Co ²⁺	[Ar]3d ⁷ 4s ⁰ 4p ⁰
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸ 4s ² 4p ⁰		
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁰	Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹ 4s ² 4p ⁰	Cu ⁺	[Ar]3d ¹⁰ 4s ⁰ 4p ⁰
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁰	Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁰		

b. Théorie du champ cristallin :

➤ Principe

Ce modèle est proposé par Bethe en 1929, il est fondé sur l'interaction purement électrostatique (loi de Coulomb) entre le métal (M) central et les ligands (L), c'est-à-dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative).

Ce modèle suppose que les ligands sont représentés par des charges ponctuelles négatives (ex. le ligand chlore) ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central. Ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales *d* et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales.

La conséquence de la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des cinq orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques [8].

➤ Champ cristallin octaédrique :

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphériques, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Ainsi, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement

octaédrique, les six ligands vont créer un champ électronique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence

- Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. elles sont appelées t_{2g}
- Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont déstabilisées. Elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g [9].

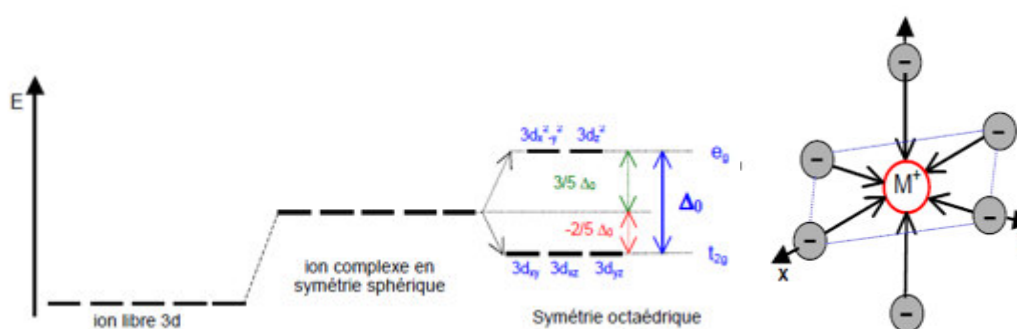


Figure 4 : Dédoublement des orbitales d dans un champ octaédrique.

La figure 4 illustre le dédoublement des orbitales d dans un champ octaédrique. L'éclatement du champ cristallin octaédrique est noté Δ_o et exprime, en termes d'énergie, la séparation des niveaux t_{2g} et e_g .

➤ **Champ cristallin tétraédrique :**

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales s'éclatent à nouveau en deux niveaux d'énergie e et t_2 .

Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue aussi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML (métal-ligand).

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), appelées orbitales e [9].

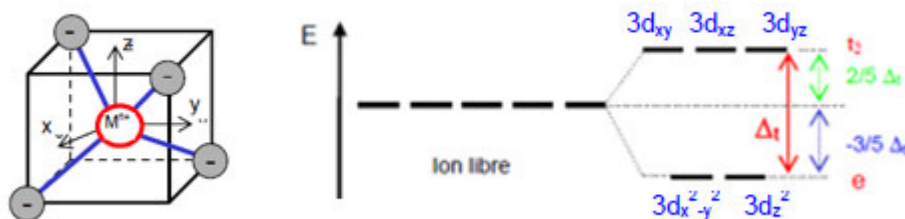


Figure 5 : Dédoublé des orbitales d dans un champ tétraédrique.

Sur la figure 5, représentant le dédoublement des orbitales d dans un champ tétraédrique, Δ_t et l'éclatement du champ cristallin tétraédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux e et t_2

➤ **Champ fort et champ faible :**

Selon la valeur de l'énergie du champ cristallin, un ion métallique en symétrie octaédrique peut adopter deux configurations électroniques différentes respectant l'une et l'autre les considérations suivantes [10] :

- soit les électrons peuvent peupler l'ensemble des orbitales t_{2g} et e_g . Dans ce cas, la règle de Hund est respectée mais les électrons vont se loger dans les orbitales e_g plus hautes en énergie de Δ_o que les orbitales t_{2g} . Cette configuration dite de spin élevé et champ faible est obtenue si Δ_o est inférieur à l'énergie d'appariement des électrons (P).
- soit la valeur de Δ_o est très élevée et uniquement les orbitales de type t_{2g} pourront être peuplées. Dans ce cas, les électrons doivent s'apparier dans une même orbitale. Un électron doit entrer dans une orbitale avec un spin antiparallèle à celui de l'électron déjà présent. Cette configuration dite de spin faible et champ fort est obtenue si Δ_o est supérieur à l'énergie d'appariement des électrons (P).

Pour les complexes métalliques tétraédriques, l'écart d'énergie Δ_t est inférieur à celui des complexes octaédriques. De tels complexes sont toujours haut spin, car on n'a pas encore observé de ligand générant un champ assez puissant pour former un complexe tétraédrique possédant un Δ_t suffisamment élevé pour stabiliser un état bas spin [11].

Tableau 2 : Énergie d'appariement de quelques ions de métaux de transition pour l'ion complexé, les valeurs de P sont inférieures de 15 à 30% [9].

	d ⁴		d ⁵		d ⁶		d ⁷
Ion	Cr ²⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺
P (cm ⁻¹)	20500	25200	23800	29900	19200	23600	20800

➤ **La couleur des espèces chimiques**

On explique la couleur des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée [9].

Si le maximum d'absorbance correspond à une longueur d'onde appartenant au domaine des ultra-violet (200-400 nm) alors celle-ci est incolore.

Si λ_{max} appartient au domaine du visible (400-800 nm) alors l'espèce chimique possède la couleur complémentaire de celle correspondant à λ_{max} .

Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées [9].

Tableau 3 : Couleurs absorbées et couleurs complémentaires dans le domaine du visible.

Couleur absorbée	Violet	Bleu	Vert	jaune	Orange	Rouge
Longueur d'onde d'absorption (nm)	400-424	424-491	491-575	575-585	585-647	647-850
Couleur complémentaire	Jaune-vert	Jaune	Pourpre	Bleu	Vert-bleu	Bleu-vert

➤ **Énergie de stabilisation du champ cristallin :**

A chaque configuration électronique, on peut associer une énergie de stabilisation du champ cristallin (E_{SCC}). Elle correspond au gain ou à la perte d'énergie de l'ion en symétrie octaédrique ou tétraédrique par rapport à la symétrie sphérique. En règle générale, un complexe métallique adoptera toujours la configuration de plus basse énergie.

La grandeur de la stabilisation dépend du nombre des électrons et de leurs distribution dans les orbitales (champ faible, champ fort). E_{SCC} peut être déduite de la manière suivante [8] :

Symétrie	Configuration	Énergie
Octaédrique	$(t_{2g})^x(e_g)^y$	$E_{SCC}=x(-2/5\Delta_o)+y(3/5\Delta_o)$
Tétraédrique	$(e)^x(t_2)^y$	$E_{SCC}=x(-3/5\Delta_t)+y(2/5\Delta_t)$

II.5.3 Transitions de transfert de charge :

Un composé transparent dans un domaine spectral, lorsqu'il est pris à l'état isolé, peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type *donneur-accepteur* (D-A) dont le principe est schématisé sur la *figure 6*.

Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (qui devient un cation radicalaire) vers une orbitale vacante de l'accepteur (devenu un anion radicalaire) de niveau énergétique proche.

La position de la bande d'absorption sur le spectre est en fonction du *potentiel d'ionisation* du donneur et de l'*affinité électronique* de l'accepteur [4].

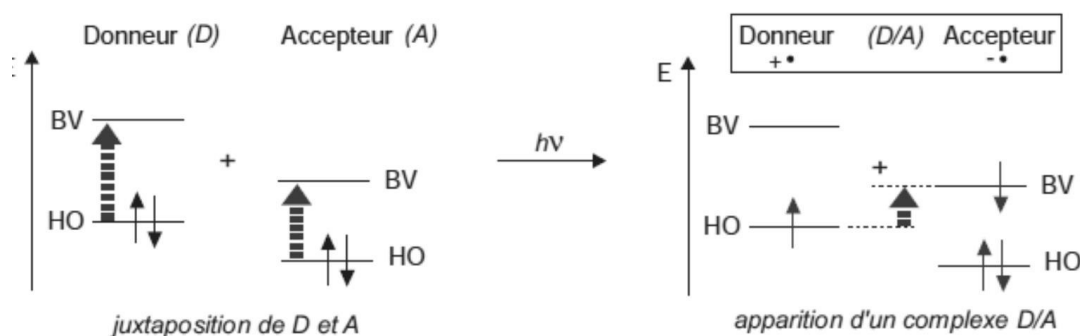


Figure 6 : Représentation énergétique d'une interaction donneur/accepteur.

Les origines des bandes de transfert de charge sont tout à fait différentes de celles des complexes déjà discutés. Associées principalement aux liaisons covalentes, et particulièrement pour les complexes des métaux de transition, elles sont dues aux transitions entre les orbitales (σ) ou (π) des ligands et les orbitales vides ou anti-liantes des métaux. Les transitions des orbitales (σ) des métaux vers les orbitales vacantes des ligands sont également parfois impliquées. Ces transitions sont permises par les règles de symétrie et donnent par conséquent des bandes beaucoup plus intenses que la plupart des transitions [6].

II.6 SPECTROMETRIE UV-VISIBLE EN RÉFLEXION DIFFUSE :

La spectrométrie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié

peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré. Cette technique est actuellement très utilisée pour la caractérisation optique des matériaux [12]

II.6.1 Le mode réflexion :

Lorsqu'un rayon de lumière de longueur d'onde λ atteint la surface d'un milieu particulaire dont l'épaisseur est importante par rapport à λ , il peut se comporter de plusieurs façons selon le processus mise en jeu : réfraction, réflexion, absorption ou diffusion [5]

Les processus de réflexion (nature et intensité) dépendent de la composition du matériau, de sa structure interne et de l'état de sa surface. D'après la *figure 7*, on constate que le rayonnement peut être réfléchi suivant deux processus, soit directement par la surface, soit après avoir traversé une partie du milieu. Si on considère uniquement la surface, il existe deux sortes de rayons réfléchis [5] :

a. La réflexion spéculaire (RS)

Le rayonnement réfléchi est de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (RSV).

b. La réflexion diffuse (RD)

Elle trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface [13]

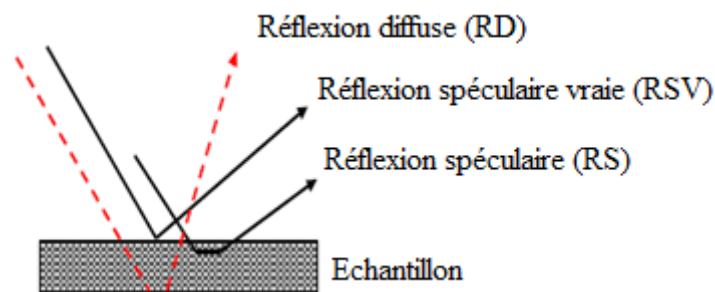


Figure 7 : Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon pulvérulent.

II.6.2 Spectrométrie à réflexion diffuse- instrumentations :

Le principe du spectromètre est illustré sur la *figure 8*. Les radiations visibles et proche-infrarouges (1100-340 nm) sont obtenues par une lampe de type tungstène-halogène , les radiations de l'ultra-violet (340-200 nm) sont émises par une lampe au deutérium.

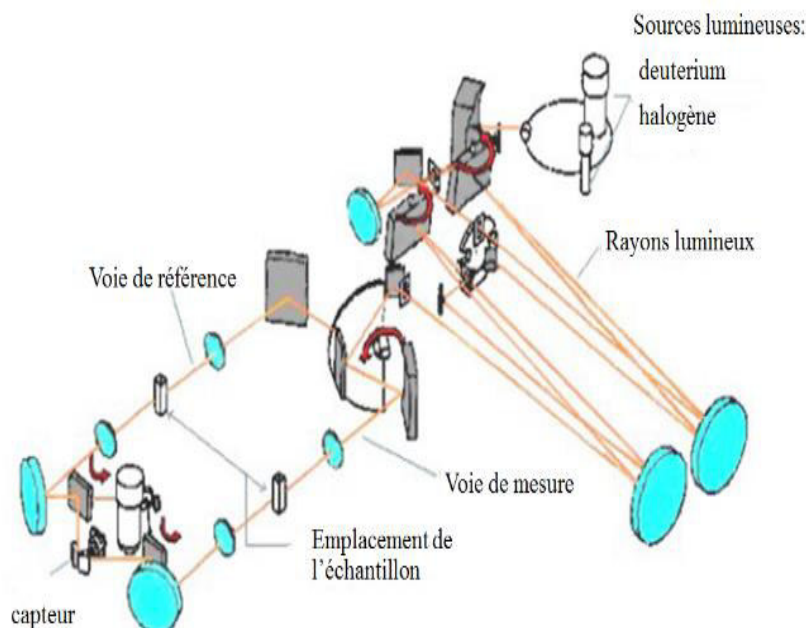


Figure 8 : Schéma de principe d'un spectromètre à réflexion diffuse.

Pour les mesures en mode réflexion, le spectromètre est équipé d'un composant optique appelé *sphère d'intégration*. Il s'agit d'une cavité creuse dont l'intérieur est revêtu d'une peinture possédant un facteur de réflexion diffuse élevé et possédant des ports d'entrée et de sortie relativement petits. Pour les applications dans le domaine visible, le revêtement le plus utilisé est le sulfate de baryum (BaSO_4) blanc.

Deux configurations permettent de mesurer les facteurs de réflexion incluant, ou non, la composante spéculaire (*figure 9*). Dans la position "S + D", en inclinant l'échantillon de $3^\circ 20'$ par rapport à la normale, l'ensemble des flux réfléchis sont injectés dans la sphère. On mesure ainsi la réflexion totale. Dans la position "D", les flux spéculaires se réfléchissant perpendiculairement sur les deux faces de l'échantillon, ils sont ré-envoyés dans la direction du flux incident. Ainsi, seuls les flux diffus sont récupérés [14].

Alternativement et pour chaque longueur d'onde, un faisceau incident touche l'échantillon, puis le faisceau de référence, le halon de la sphère. Deux détecteurs, situés au sommet de la sphère enregistrent l'énergie diffusée par les deux faisceaux. Les détecteurs fonctionnent selon la longueur d'onde. Pour le domaine du proche infrarouge, une cellule en PbS est utilisée. Pour le domaine visible et ultra-violet, un photomultiplicateur est employé [5].

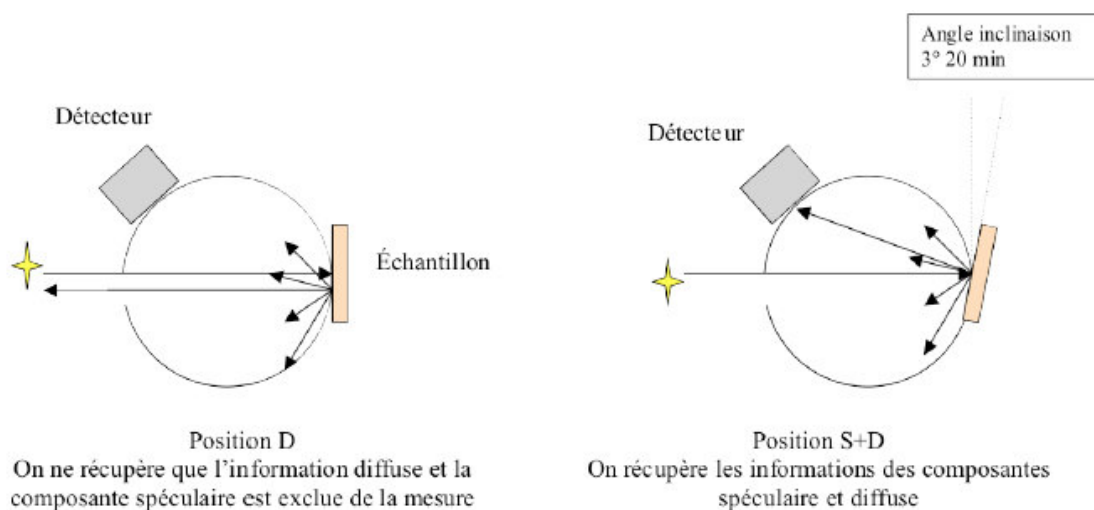


Figure 9 : configurations des mesures en réflexion.

Pour les mesures spectrométriques par réflexion diffuse, nous avons utilisé, dans ce travail, un spectromètre double faisceau UV-Visible-PIR (200-1100 nm) de type Specord 200 Plus (figure 10), équipé d'une sphère d'intégration de 10 cm de diamètre. L'intérieur de la sphère est recouvert de halon (polytétrafluoroéthylène). Le halon a la propriété de réfléchir à 100 % les radiations d'une grande partie de la région d'étude. Ce qui nous a permis de l'utiliser comme référence.



Figure 10 : Spectromètre Ultraviolet-visible Specord 200 PLUS
(Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Bousmail).

II.6.3 Le spectre en réflexion diffuse

Dans un spectre de réflexion diffuse, il faut distinguer le fond continu (ou ligne de base) des bandes d'absorption. Les bandes d'absorption sont provoquées par des phénomènes électroniques dans le visible (bandes centrées sur 410 ou 610 nm). Le fond continu est considéré comme une combinaison de phénomènes tels que la réflexion spéculaire, la diffusion multiple ou l'absorption de matériaux à signatures constantes. [15]. La réflexion diffuse prend en compte ces deux types de paramètres. Il s'agit donc d'un phénomène complexe.

Il n'existe pas actuellement de modèle expliquant parfaitement les spectres d'échantillons naturels. Aussi, un modèle très employé consiste en un traitement statistique empirique, la théorie de Kubelka-Munk, dont le formalisme est décrit par Wendlandt et Hecht en 1966 [16] puis Frei et Mac Neil en 1973 [17], entre autres.

La *figure 11* représente les spectres de réflectance diffuse d'un matériau bleu et d'un matériau jaune entre 2300 et 400 nm.

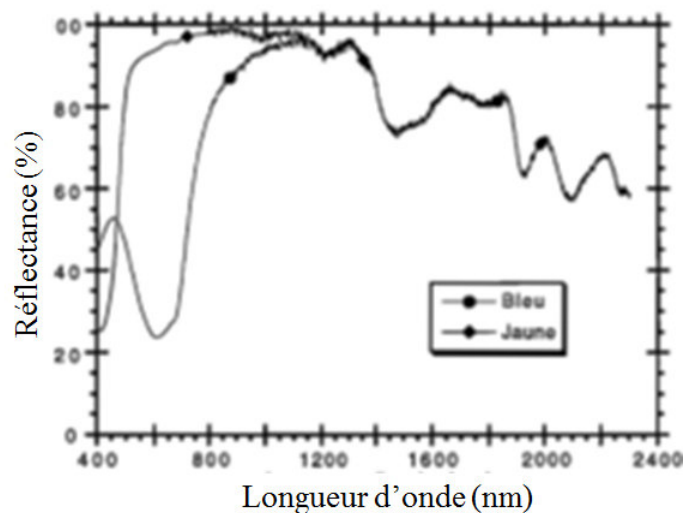


Figure 11 : Exemple de variation de l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour deux matériaux de couleurs différentes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. barkahoum, Mémoire de Magister, universite Mentouri de Constantine, 2006
- [2] H. Haddou, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2010
- [3] F. Barka-Bouaïfel, Thèse de doctorat, Université de Lille et Université de Bejaia, Algérie, 2012
- [4] H. Hentit, cours de Techniques d'Analyse Physico-Chimiques, Université de Mostaganem, 2019
- [5] T. Brassat, thèse de doctorat, Université Denis Diderot-Paris, 1995
- [6] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1081/13/Synthese-Bibliographique4.pdf>, (2019)
- [7] S. Zaydoun, Cours de Méthodes Spectroscopiques d'Analyse, 2013
- [8] F. Z. Hallala, cours de Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes, 2018
- [9] http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf (2019)
- [10] http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_inorg/chp_cristallin/mod_chmp_cristallin_Oh.htm (2019)
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Haut_spin_et_bas_spin, (2019)
- [12] L. Ferreira, A. Garcia, M. Freixo, S. Costa, J.Chem.Soc.Faraday Trans, 89(1993)1937
- [13] A. Elaziouti, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014
- [14] R. Jarrige, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2012
- [15] J. M. Sunshine, C.M. Pieters, S.F. Pratt, Deconvolution of mineral absorption bands: an improved approach, Journal of Geophysical Research, Vol. 95, nO B5, 1990
- [16] W .W . Wendlandt, H. G.Hecht, Reflectance spectroscopy, Interscience, New York, U.S.A, 1966
- [17] R.W. Frei, J.D. MacNeil, Diffuse reflectance spectroscopy in environmental problemsolving, CRC Press, 1973

CHAPITRE III

**Synthèse et caractérisation des matériaux de type
MeAPO₄₋₅ (Me : Co, Fe) par spectrométrie à réflexion
diffuse (DRS)**

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de préparation de matériaux de type métalloaluminophosphates dans la phase AFI. Les métaux insérés sont le fer et le cobalt. Ces matériaux, sont caractérisés par spectrométrie à réflexion diffuse (DRS) afin de connaître certains détails sur l'environnement et l'état d'oxydation du métal inséré dans la charpente aluminophosphate, de déterminer le domaine d'absorption des matériaux préparés et déduire leur seuil d'absorption (gap optique).

III.1 MÉCANISME DE FORMATION DES ALUMINOPHOSPHATES DOPÉS :

Les solides microporeux, de type aluminophosphates et dérivés, s'obtiennent par synthèse hydrothermale à des températures comprises entre 150 et 200°C environ. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus simplement « gel » comprend une source d'éléments T (T=P, Al, Si ...) et un solvant (eau), permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (amines). La synthèse a été étendue à des milieux quasi non aqueux (solvants de type alcool) mais des traces d'eau sont généralement présentes.

La cristallisation des matériaux microporeux est un phénomène complexe qui comporte deux étapes principales : la *germination* (ou nucléation) qui est généralement admise comme hétérogène et la *croissance* des germes formés [1]. Plusieurs mécanismes de cristallisation sont donc proposés et peuvent être regroupés dans deux approches de formation différentes. Il s'agit de :

a. L'approche de Berrer [2] :

Ce mécanisme consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxydes ou fluorures.

Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux du solide microporeux vont apparaître et grandir.

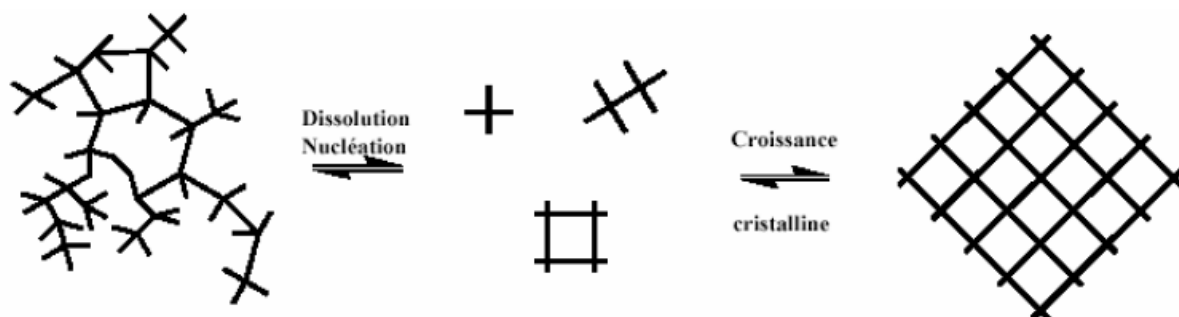


Figure 1 : Formation du solide microporeux depuis la phase liquide du gel.

b. L'approche de Flanigen [3] :

De leur côté, Flanigen et al. [3] supposent que la formation des solides microporeux résulte d'une réorganisation de la phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la germination aurait lieu à l'intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation hydrogel – solide cristallisé. Toutefois, même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la germination se fait préférentiellement à l'interface gel-solution (sursaturation plus élevée), ce qui équivaudrait au mécanisme proposé par Berrer [2].

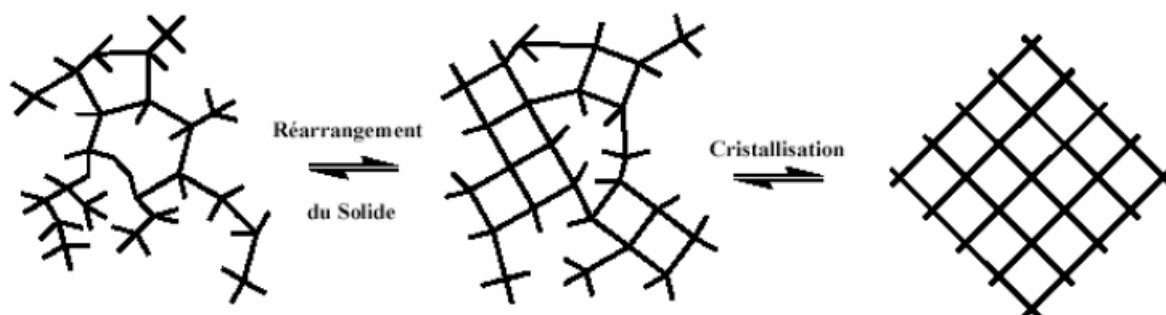


Figure 2 : Formation du solide microporeux par réorganisation de la phase solide du gel.

III.2 PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

L'élaboration de ces matériaux se fait selon les étapes suivantes :

III.2.1 Préparation du gel aluminophosphate :

La formation des aluminophosphates et de leurs dérivés a lieu habituellement dans un milieu complexe contenant l'eau et les sources d'aluminium, de phosphore, de l'élément dopant et d'agent structurant. Le mélange réactionnel du départ est comme suit :



Où :

R est le structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique...)

Me est le métal inséré,

a, *b* et *d* sont toujours différents de 0.

a. Source d'aluminium :

La source d'aluminium utilisée dans ce travail, l'isopropylate d'aluminium (Al (OCH(CH₃)₂)₃).

b. Source de phosphore :

La source de phosphore est utilisée sous forme d'acide orthophosphorique à 85%. Il faut noter que des essais plus laborieux ont été réalisés avec du pentoxyde de phosphore (P₂O₅) ou de l'acide phosphorique à 100%.

c. Le structurant organique :

La structure obtenue dépend de la distribution de charge, la taille et la forme de ce structurant. L'agent structurant de l'AlPO₄₋₅ peut être le tétrapropylammonium, le tri-n-propylamine ou 23 autres amines. Dans ce travail l'agent structurant du type structural AFI utilisée est le triéthylamine (TEA).

d. L'eau :

L'eau est le constituant essentiel du mélange réactionnel. Elle joue le rôle de solvant en permettant la mobilité des espèces actives résultant de la dissolution de la phase amorphe (gel) et leur arrangement autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline. Elle est ainsi responsable de la formation des microporosités et intervient directement dans la formation de la structure. De même, l'eau remplit les canaux et les cavités et contribue par ses interactions avec les cations et les éléments de la charpente à la stabilité thermodynamique des phases mises en jeux. Il faut noter que les quantités d'eau présentes dans les différents réactifs utilisés, doivent être prises en compte lors de la synthèse. Par exemple un acide orthophosphorique à 85% contient 61,6% en masse de P₂O₅ et 38,4% d'eau.

e. Les sources des éléments dopés :

Comme sources de métaux, on utilise généralement les acétates, les chlorures, les sulfates ou les nitrates de métaux.

Comme source de fer, nous avons utilisé le chlorure de fer hexahydraté ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Pour le matériau au cobalt, l'acétate de cobalt (II) a été utilisé comme précurseur.

Le *tableau 1* regroupe les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés dans notre synthèse.

Tableau 1 : Réactifs (sources minérales et organiques) utilisés dans la synthèse hydrothermale.

Eléments	Réactifs	Pureté	Fournisseur
Aluminium	Isopropylates d'aluminium $Al[(CH_3)_2CHO]$	98%	Fluka
Phosphore	Acide phosphorique H_3PO_4	85%	Prolabo
Fer	Trichlorure de fer $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	98%	Prolabo
Cobalt	Acétate de cobalt II $Co C_4H_6 \cdot 4H_2O$	99%	Riedel-de Haën
Structurants organique	Triéthylamine	98%	Fluka

III.2.2 Mûrissement :

Une fois le gel obtenu, il subit selon les cas, un mûrissement qui consiste à laisser reposer le mélange, sans agitation, à une température allant de l'ambiante à $100^\circ C$ pendant une durée qui varie de quelques heures à quelques jours. Au cours de cette phase, peut se produire une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide. Parmi les matériaux préparés, c'est l'élaboration du $FAPO_4-5$ qui a nécessité un mûrissement à $90^\circ C$ pendant 96 heures.

III.2.3 Cristallisation :

Cette étape est la dernière dans l'élaboration des aluminophosphates. Suite à la réaction de condensation entre les espèces présentes, les premiers anneaux de tétraèdres (unités secondaires de construction : SBU) se forment dans l'hydrogel amorphe et s'assemblent en cages et cavités. Ces dernières construisent progressivement la structure cristalline en se développant dans les trois directions de l'espèce.

La cristallisation a lieu généralement dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de polytétrafluoroéthylène inerte et étanche à des températures variables entre 150°C et 200°C et pendant des durées allant de quelques heures à quelques jours. Cette étape peut se dérouler avec ou sans agitation. Suite à cette étape, deux phases sont obtenues : une phase cristalline d'aluminophosphate et une phase liquide.

III.2.4 Lavage et séchage :

A la fin de chaque cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH s'avère souvent nécessaire et peut être un bon indicateur de l'arrivée à terme du lavage. La poudre obtenue est par la suite, séchée à l'air.

III.2.5 Calcination :

La calcination intervient en fin de chaîne de traitement. Elle est réalisée sous air. La température augmente, avec une vitesse de 1°C/min, jusqu'à 550°C. Elle est ensuite maintenue pendant 6 heures. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporés dans la charpente. Nous obtenons alors les composés déshydratés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air libre. Les matériaux sont appelés *calcinés*.

La méthode de synthèse employée pour la préparation des différents solides est représentée schématiquement sur la *figure 3*.

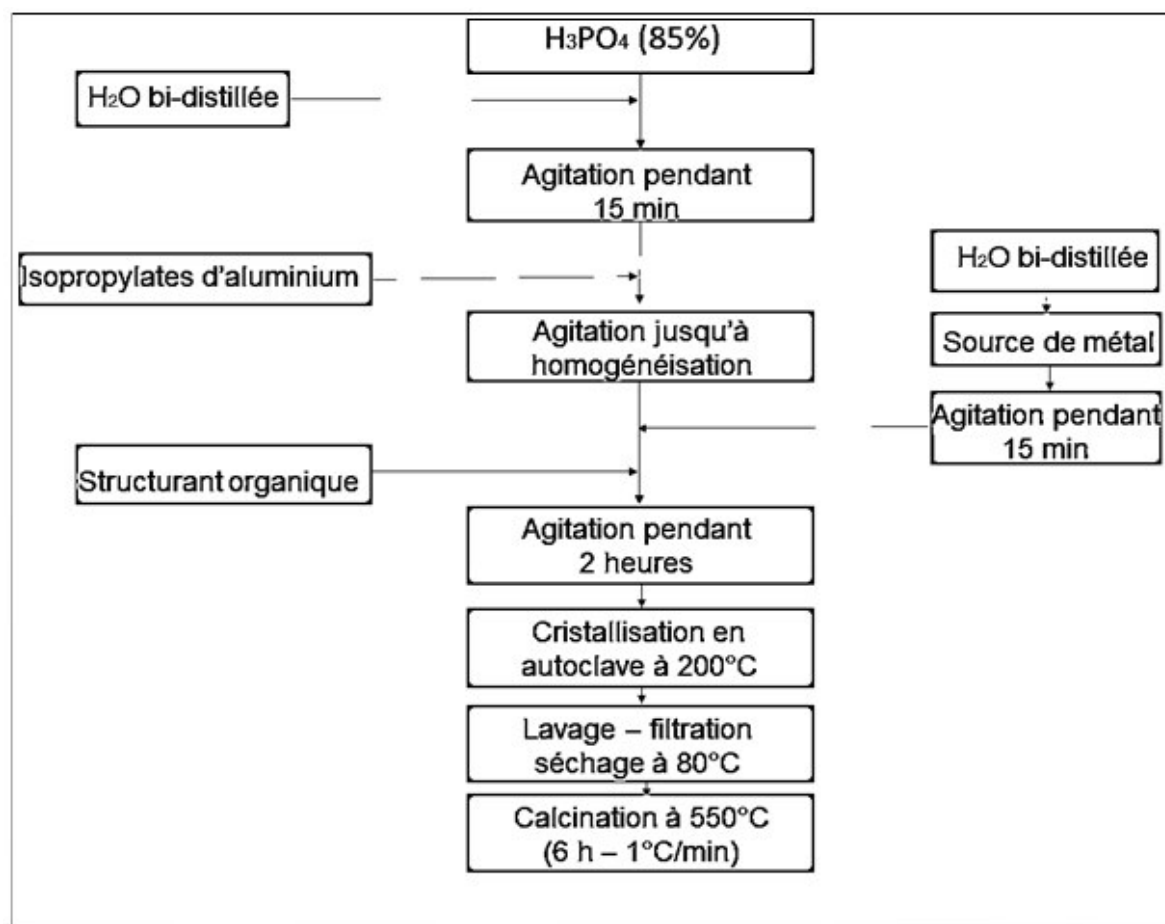


Figure 3 : Schéma de synthèse des solides préparés [1].

Le tableau 2 regroupe la composition du gel de départ des différents aluminophosphates préparés ainsi que leurs conditions de synthèse, le tableau 3 présente l'allure des matériaux obtenus.

Tableau 2 : compositions des gels et conditions de préparation des aluminophosphates

Matériaux	Composition du gel						Mûrissement		Cristallisation	
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MeO	R	H ₂ O	PH	Température	Temps	Température	Temps
AlPO ₄ -5	1	1	0	1.4	70	8.6	-	-	200°C	24h
FAPO ₄ -5	0.9	1	0.1	1.4	70	10.2	90°C	96h	200°C	24h
CoAPO ₄ -5	0.9	1	0.1	1.4	70	8.4	-	-	200°C	24h

Tableau 3 : Allure des matériaux obtenus à différentes étapes de leur élaboration.

Matériaux	Mélanges Réactionnels	Solides issus de Synthèse	Solides calcinés
$AlPO_4-5$	Sol. Blanche	Poudre blanche	Poudre écrue
$CoAlPO_4-5$	Gel rose	Poudre bleue	Poudre verte
$FAPO_4-5$	Sol. Jaune	Poudre vert foncé	Poudre ocre

III.3 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR SPECTROMÉTRIE À RÉFLEXION DIFFUSE :

La composante diffuse est principalement la résultante de deux phénomènes physiques : l'absorption et la diffusion des particules. L'allure des spectres de réflexion diffuse dépend donc principalement de la structure électronique du matériau définissant les transitions électroniques autorisées mais dépend également de paramètres extrinsèques liés à la morphologie, la taille et la distribution en taille des particules constituant la poudre.

Dans ce travail, la spectrométrie en réflexion diffuse va nous permettre de connaître certains détails sur l'environnement et l'état d'oxydation du cobalt et du fer insérés dans la charpente aluminophosphate et de déterminer le domaine d'absorption de nos solides et déduire leur seuil d'absorption (gap optique). Les spectres sont obtenus dans un domaine de longueur d'onde compris entre 250 et 800 nm en mode reflectance et absorbance.

III.3.1 Interprétation des spectres en mode absorbance :

a. Matériaux $AlPO_4-5$:

Le spectre obtenu, en mode absorbance, pour l' $AlPO_4-5$ calciné est présenté sur la *figure 4*. Sur ce spectre, une seule bande apparaît, située dans le domaine de l'ultraviolet avec un maximum d'absorption à 390 nm ce qui explique l'aspect blanc (incolore) de notre matériau.

Cette bande correspondrait à des transitions inter-atomiques de type transfert de charge [5]. En effet, pour les composés de type oxydes, la bande d'absorption qui peut être caractérisée par spectrométrie à réflexion diffuse sur poudres et qui présente une intensité importante est attribuée à un phénomène de transfert de charge entre l'entité qui constitue majoritairement la bande de valence (dans le cas des oxydes les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et celle constituant majoritairement la bande de conduction ($3s$ et $3p$ de Al^{3+}).

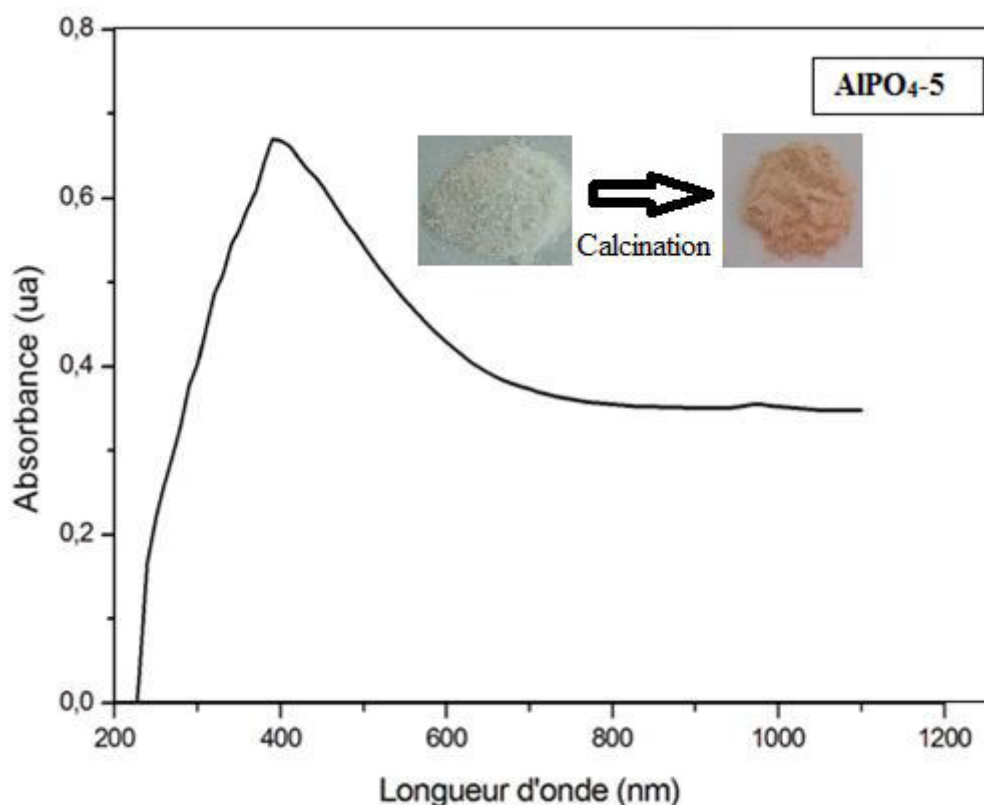


Figure 4 : Spectre DRS en mode absorbance pour l' $AlPO_4-5$ et allure du matériaux.

b. Matériaux $CoAlPO_4-5$:

Le spectre obtenu, en mode absorbance, pour le matériau préparé ($CoAlPO_4-5$) est présenté sur la *figure 5*. Sur ce spectre, six bandes d'absorption bien distinctes sont observées.

Les deux premières bandes chevauchées se trouvent dans le domaine de l'ultraviolet et présentent des maximum d'absorption à environ 250 et 300 nm correspondraient probablement à des transitions inter-atomiques de type transfert de charge [5] entre l'entité qui constitue majoritairement la bande de valence (dans le cas des oxydes les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et celle constituant majoritairement la bande de conduction ($3d$ et $4s$ pour le Co^{2+} et Co^{3+}) [6].

La troisième bande d'absorption, plus large, est observée vers 400 nm serait probablement la même présente sur le spectre de l' $AlPO_4-5$ relative à une transition de transfert de charge entre les orbitales $2p^6$ de l'oxygène constituant la bande de valence et les orbitales $3s3p$ de Al^{3+} constituant la bande de conduction.

Donc la substance du $CoAlPO_4-5$ prend la couleur jaune-vert.

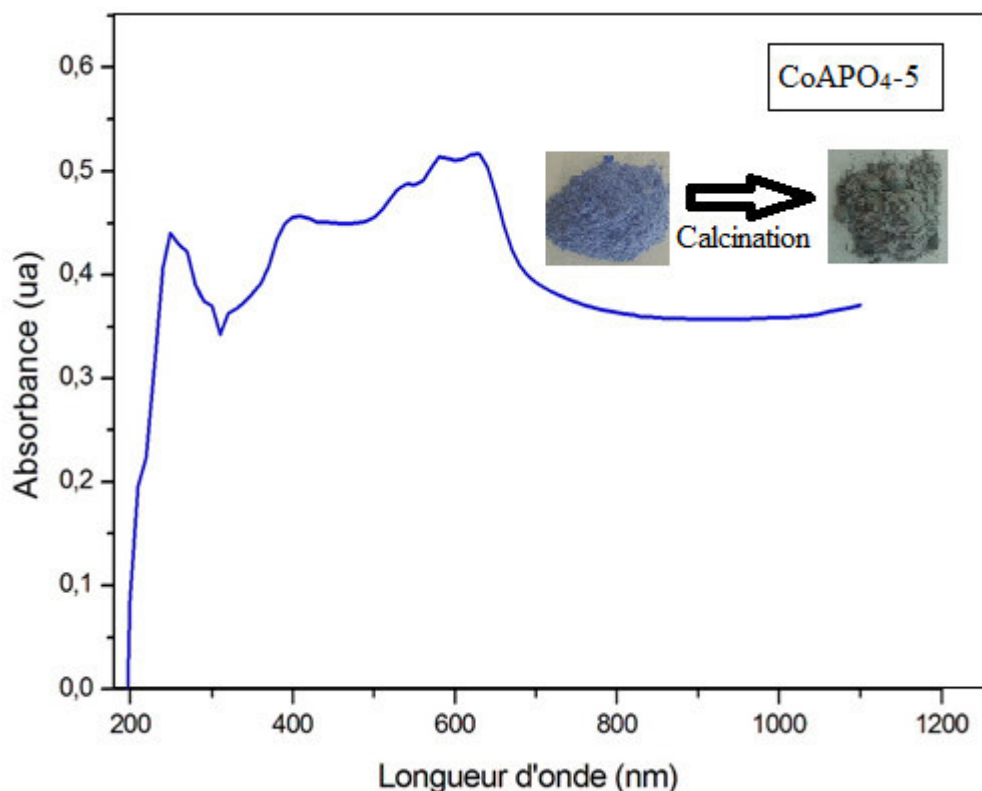


Figure 5 : Spectre DRS en mode absorbance pour le $CoAPO_4-5$ et allure du matériaux.

Les trois autres bandes d'absorption se situent dans le domaine du visible et sont probablement dues à des transitions d-d caractéristiques des complexes de métaux de transition [5] et expliquent la couleur verte du matériau. La présence de trois bandes pour un même type de transition (d-d) montre que le cobalt se trouve dans des environnements différents en terme d'état d'oxydation et de coordination dans la charpente aluminophosphate et n'exclue pas l'éventuelle présence d'espèces de cobalt extra-réseau (oxyde de cobalt II ou III).

Des travaux antérieures ont montré que le $CoAPO_4-5$ issu de synthèse est de couleur bleu caractérisant l'environnement tétraédrique du cobalt dans la charpente ($CoHIO_4$). Ceci se confirme aussi par la présence d'une transition d-d dans un spectre UV-visible [7]. Lorsque le solide est calciné à des températures comprises entre 400 et 500°C, sa couleur passe du bleu au vert, vert-jaune ou un beige, selon la concentration du cobalt dans ce solide. Pour certains auteurs, ce changement de couleur est lié au changement du degré d'oxydation du cobalt dans le solide vers l'état $Co(III)$ [8-9-10-11].

Pour d'autres, ce changement de couleur après calcination est expliqué par la distorsion du réseau cristallin et donc sa perte de symétrie [12].

D'autres études [6] ont montré que seul le Co(II) se trouvant inséré dans la charpente aluminophosphate est transformé en Co(III), tandis que les espèces de Co(II) extra-réseau, si elles sont présentes, ne sont pas oxydées. Les études EXAFS [13] (Extended X-ray Absorption Fine Structure) indiquent qu'une fraction seulement, environ 20%, de la charpente Co(II) est oxydée lors de la calcination. En conséquence, CoII et CoIII coexistent au sein d'une même structure CoAPO₄₋₅ calciné.

D'après Rajic et al. [14], la bande située à 630 nm est attribuée pour le CoAPO₄₋₅ calciné à une espèce Co(II) en coordination pseudo-tétraédrique dans la charpente aluminophosphate indiquant une légère distortion du réseau suite à l'insertion du cobalt.

Les deux autres bandes à 535 et 580 nm sont notées dans la littérature et attribuées à du cobalt en coordination tétraédrique, pour les matériaux non calcinés il s'agit Co(II) [14]. Dans notre cas le Co(III) pourrait être présent. Un calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin tétraédrique pour les deux espèces nous donnerait une estimation sur l'état le plus stable.

Cette énergie est donnée par la relation (1)[15] :

$$E_{SCC} = x(-3/5\Delta_t) + y(2/5\Delta_t) \quad (1)$$

Où :

Δ_t est l'éclatement du champ cristallin tétraédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux e et t_2 . Il est donné par la relation : $\Delta_t = hc/\lambda$

x et y sont les nombres d'électrons dans le niveau e et t_2 respectivement

Cette relation prend compte du fait que la règle de Hund est respectée vu que le calcul se fait pour une coordination tétraédrique qui présente généralement une configuration spin élevé et champ faible[15].

La configuration électronique de l'ion Co³⁺ est [Ar] 3d⁶4s⁰4p⁰ et celle du Co²⁺ est [Ar] 3d⁷4s⁰4p⁰. Les résultats des calculs sont regroupés dans le *tableau 4*.

Tableau 4 : Valeurs des énergies de stabilisation du Co présent dans la charpente aluminophosphate.

λ (nm)	535	580	630
Δ_t (eV)	2,32	2,13	1,97
EscCo Co(II) (eV)	-2,78	-2,56	-2,36
EscCo Co(III) (eV)	-1,39	-1,28	-----

d'après les résultats présentés sur le *tableau 4*, la phase Co(II) est plus stable que Co(III), et les bandes à 535 nm et 580 nm peuvent être essentiellement attribuées au Co(II) en coordination tétraédrique dans la charpente aluminophosphate.

c. Matériaux FAPO₄₋₅ :

le spectre obtenu pour le FAPO₄₋₅ est présenté sur la *figure 6*. Il présente quatre bandes d'absorption distinctes centrées à 280 nm avec une intensité significative et 340, 360 et 390 nm.

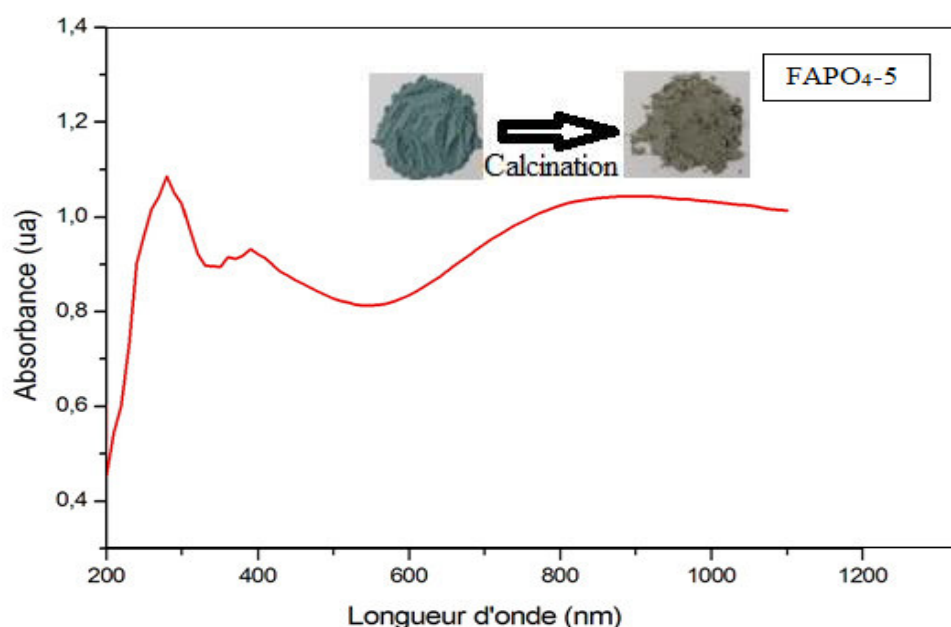


Figure 6 : Spectre DRS en mode absorbance pour le FAPO₄₋₅ et allure du matériaux.

La bande d'absorption, est observée à 390 nm est toujours présente et attribuée probablement à une transition de transfert de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et 3s3p de Al³⁺.

D'après la littérature, L'absorption à 280 nm provient principalement de la transition de transfert de charge p-d entre les orbitales 2p de l'oxygène constituant la bande de valence et 3d3p du fer.

Les travaux antérieurs montrent que le fer dans le FAPO₄₋₅ calciné est totalement dans un état d'oxydation Fe(III) [1].

La bande à 360 nm pourrait provenir, d'après Sun et al [16], de transitions de type d-d de Fe³⁺ dans un environnement de coordination tétraédrique.

La bande à 340 nm peut être probablement attribuée à une transition d-d du fer(III) dont la coordination n'est pas mentionnée dans la littérature. Un calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin indiquera la phase la plus stable entre Fe(III) tétraédrique ou octaédrique.

Si la coordination est octaédrique, $\Delta_o = (hc/\lambda)$ étant inférieur à l'énergie d'appariement des électrons (P), la configuration est de type spin élevé et champ faible, la règle de Hund sera donc respectée et E_{SCC} se calcule selon la relation (2) [15] :

$$E_{SCC} = x(-2/5\Delta_o) + y(3/5\Delta_o) \quad (2)$$

Pour la configuration tétraédrique du fer(III) la relation (1) est employée dans le cas où on considère que la règle de Hund est respectée mais vu l'environnement complexe du Fe(III) dans la structure FAPO₄₋₅ [1], par la présence de défauts cristallins dus à des impuretés dans les solides préparés et d'éventuelles distortions du réseau cristallin, il se peut que la configuration soit de type spin faible et champ cristallin fort. Le calcul de E_{SCC} se fera dans le cas où la règle de Hund est non respectée. L'énergie de stabilisation du champ cristallin se calcule par la relation (3) [15] :

$$E_{SCC} = 4(-3/5\Delta_t) + 1(2/5\Delta_t) \quad (3)$$

La configuration électronique du Fe(III) est [Ar]3d⁵4s⁰4p⁰, le *tableau 5* regroupe les résultats de calcul.

Tableau 5 : Valeurs des énergies de stabilisation du Fe(III) présent dans la charpente aluminophosphate.

λ (nm)	340	360
Δ_0 (eV)	3,65	3,45
E _{SCC} Fe(III)/octa (eV)	0	-----
E _{SCC} Fe(III)/ tétra (eV)	0	0
(Champ faible)		
E _{SCC} Fe(III)/tétra (eV)	-5,84	-5,2
(Champ fort)		

Les calculs montrent que l'énergie de stabilisation pour le F(III) en configuration champ faible est nulle ce qui est en accord avec la théorie [15].

Pour la configuration tétraédrique en champ fort, l'énergie de stabilisation montre que le matériau est plus stable lorsqu'il adopte cette configuration et ça serai attendu pour l'environnement complexe du fer dans la structure FAPO₄₋₅.

Une analyse du FAPO₄₋₅ par résonance paramagnétique électronique (ESR), mené par J. W. Park et al [17] a montré que le fer(III) est introduit dans des sites tétraédriques de la charpente.

Par ailleurs, une étude de la structure FAPO₄₋₅ par spectroscopie Mössbauer [1], a montré que le fer (III) se trouve dans une coordination tétraédrique dans la structure FAPO₄₋₅ substituant l'aluminium, comme il existe également en coordinance octaédrique dans un environnement très complexe en surface des micropores du matériaux. La présence de phases annexes à la phase étudiée (AFI) peut être prise en considération et reste à étudier.

III.3.2 Spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les solides préparés :

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes [4]:

➤ pour une transition indirecte : $\alpha \cdot hv = B(hv - Eg)^2$ (4)

➤ pour une transition directe : $\alpha \cdot hv = B(hv - Eg)^{1/2}$ (5)

où B est une constante

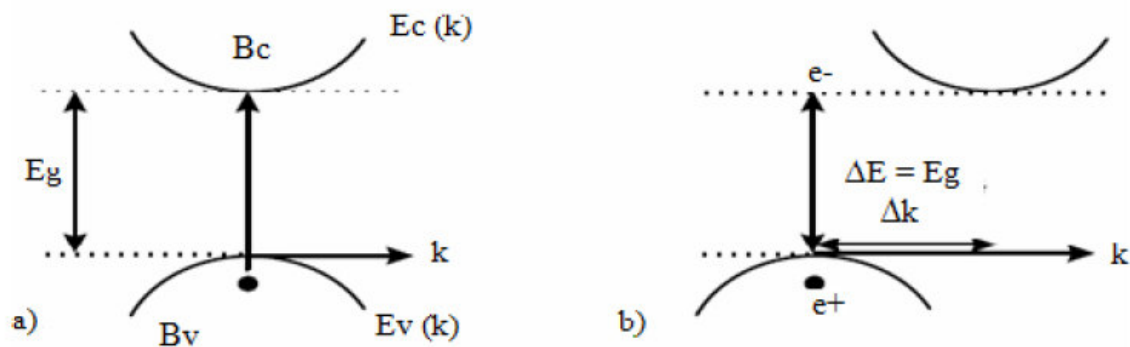


Figure 7 : Structure de bande des semiconducteurs à gap direct (a) et indirect (b)

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Dans le cas des catalyseurs préparés, les grains formant la poudre sont de tailles moyennes au minimum cinq fois supérieures aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse [1].

La diffusion est alors beaucoup plus faible et les spectres de réflexion diffuse peuvent alors être transformés mathématiquement par la relation de Kubelka-Munk [8], afin d'obtenir un spectre d'absorption qui va minimiser la diffusion et représenter ainsi les intensités relatives des différentes transitions.

Les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le coefficient d'absorption (α) des poudres à leurs réflectances R par l'équation (6) [18] :

$$\alpha = F(R) = (1-R)^2 / 2R \quad (6)$$

À partir des spectres obtenus en réflexion diffuse nous pouvons déterminer l'énergie du gap pour des solides préparés.

En associant la relation (4) ou (5) et l'approche de Kubulka-Munk, un tracé de $(F(R)hv)^2$ pour un gap directe (ou $(F(R)hv)^{1/2}$ pour un gap indirecte) en fonction de l'énergie donne une courbe qui doit présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $F(R) = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau [5].

Les résultats obtenus pour les matériaux étudiés sont présentés sur les figures 8 à 13.

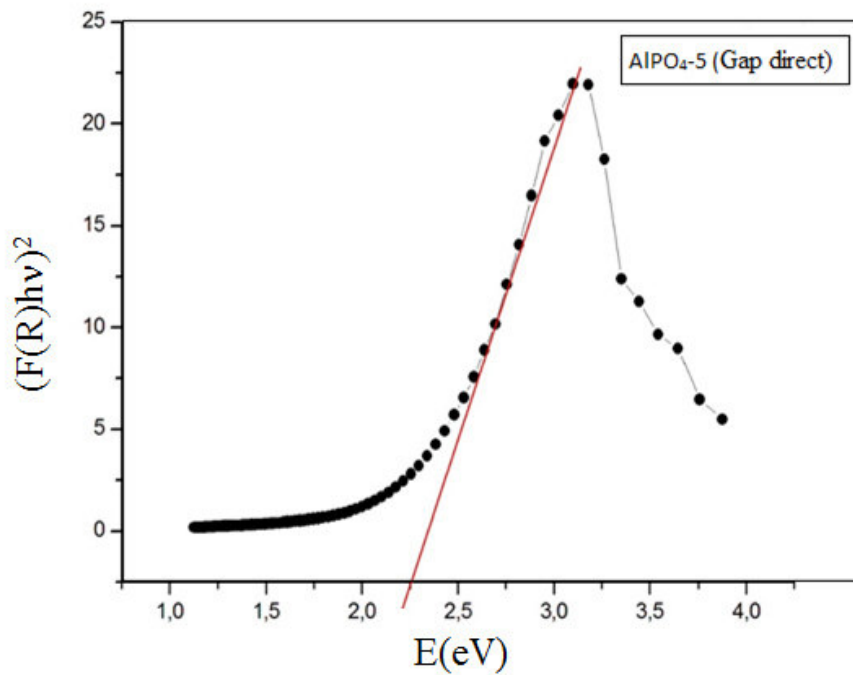


Figure 8 : Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour l'AlPO₄-5.

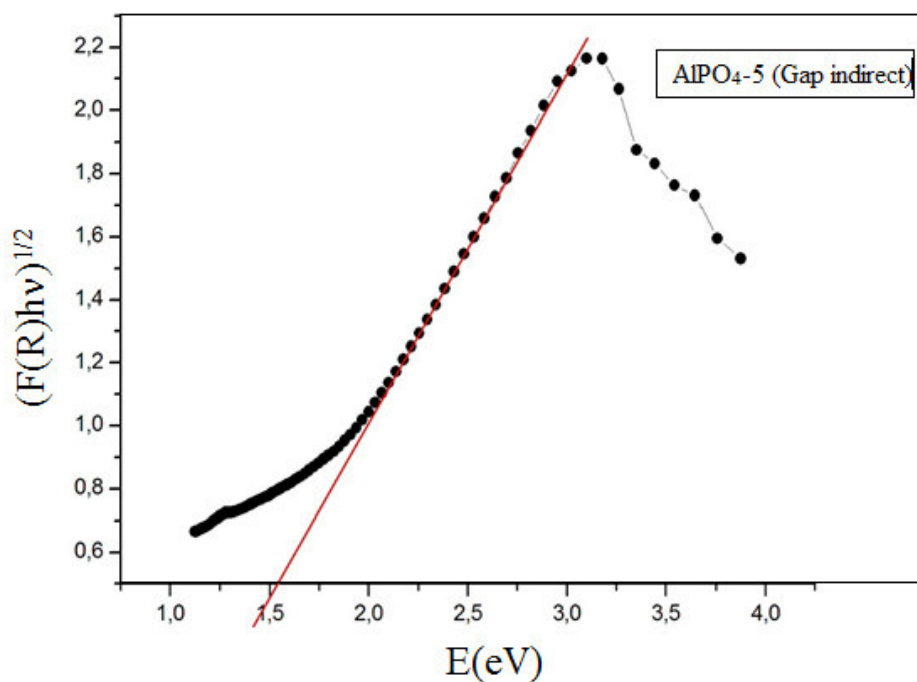


Figure 9 : Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour l' $AlPO_4-5$.

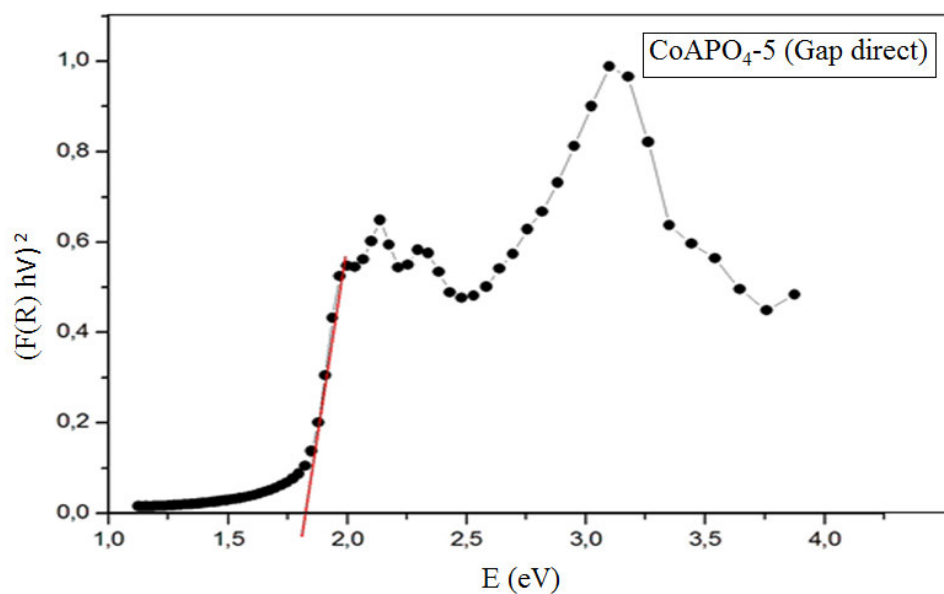


Figure 10 : Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour le $CoAPO_4-5$.

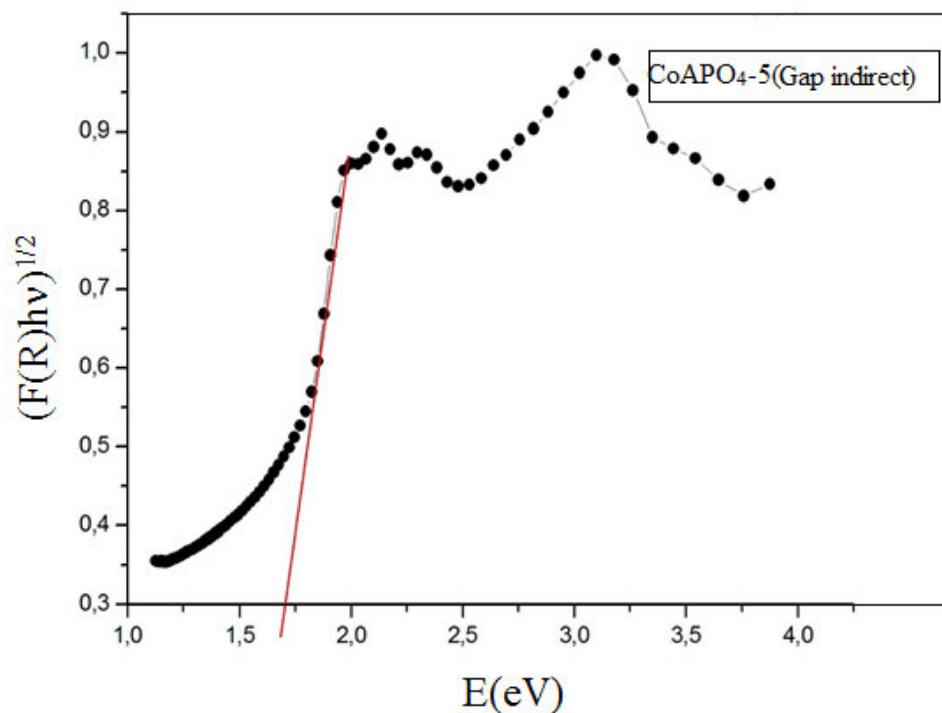


Figure 11 : Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour le $CoAPO_4-5$.

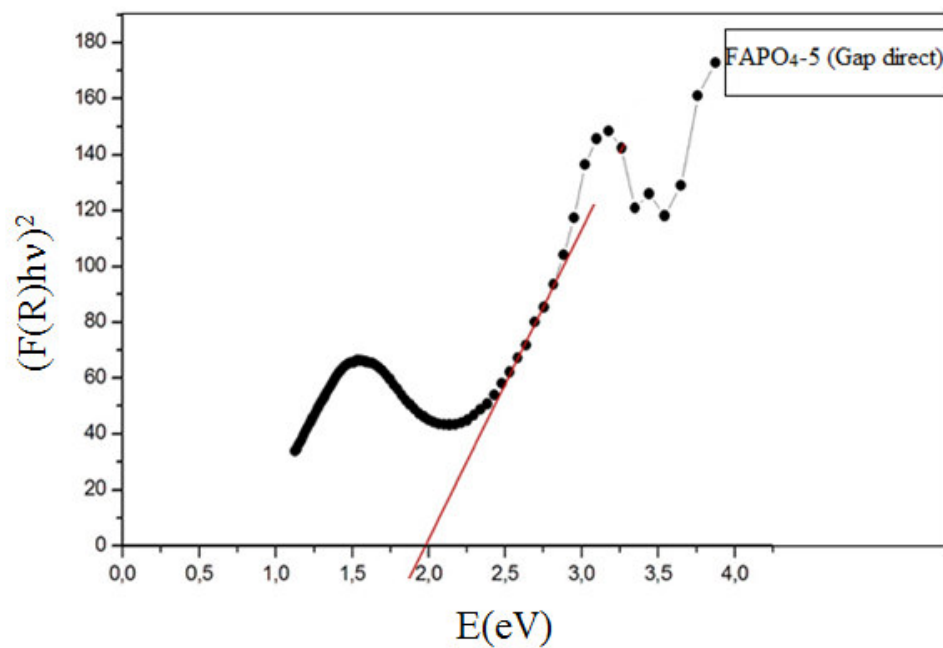


Figure 12: Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour le $FAPO_4-5$.

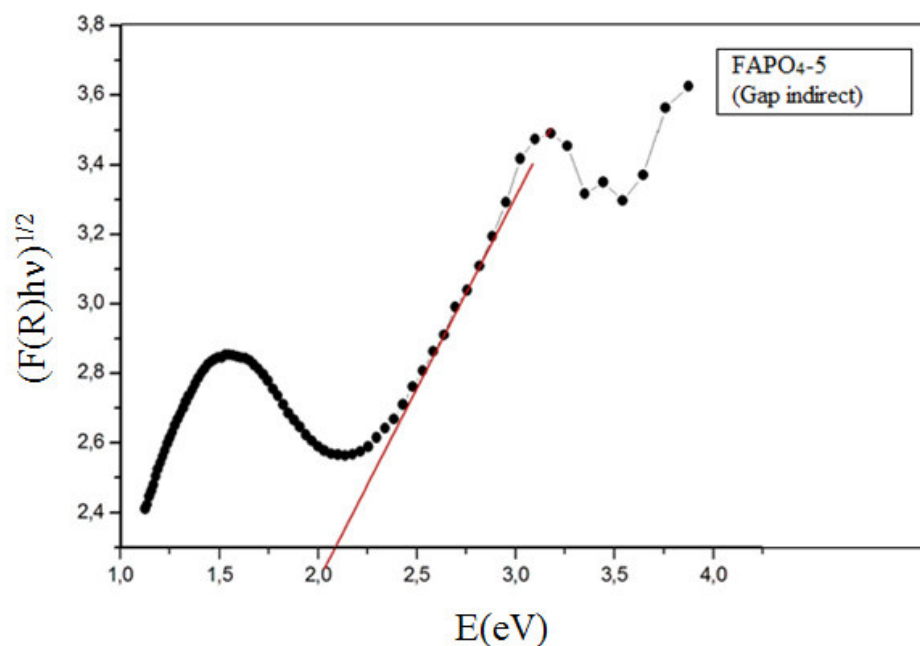


Figure 13: Spectre de réflexion diffuse corrigé par la relation de Kubelka-Munk pour le $FAPO_4-5$.

Les valeurs du gap obtenus pour nos matériaux à partir de la méthode de Kubulka-Munk sont regroupées dans le *tableau 6*.

Tableau 6 : valeurs du gap optique à partir de méthode de Kubulka-Munk.

Les matériaux	Gap Optique (eV)	
	Gap direct	Gap indirect
$AlPO_4-5$	2,25	1,54
$CoAPO_4-5$	1,8	1,7
$FAPO_4-5$	1,97	2,09

Si on considère le gap des matériaux préparés comme étant direct, on remarque que la valeur du gap passe de 2,25 eV pour l' $AlPO_4-5$ à 1,82 eV pour $CoAPO_4-5$ et à 1,97 eV pour le $FAPO_4-5$.

Si on considère le gap de nos catalyseurs comme indirect nous notons des valeurs du gap augmentent lorsque l'aluminophosphate est dopé au fer et au cobalt ce qui ne serait pas logique.

D'après la littérature [19], des calculs théoriques ont montré que l' $AlPO_4-5$ présente un gap direct avec une valeur d'énergie égale à 5,508 eV, une valeur supérieure à celle que nous avons trouvée par spectroétrie à réflexion diffuse.

III.4 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, la méthode de préparation des aluminophosphates dopé par des métaux de transition (Cobalt et Fer) a été présentée.

Les matériaux préparés ont été caractérisé par spectrométrie à réflexion diffuse. Cette technique nous a permis d'avoir une idée sur les propriétés structurales et optiques des catalyseurs préparés. Les résultats ont montré que les éléments métalliques Co et Fe sont bien insérés dans la structure $AlPO_4-5$, et que les matériaux dopés présentent des propriétés semiconductrices avec un seuil d'absorption dans le visible. Ces matériaux peuvent ainsi présenter des propriétés photocatalytiques très intéressantes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] H. Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis , 2008
- [2] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, J. Chem, Soc, Abstracts (1959)
- [3] E. M. Flanigen, Advances in Chemistry Series, 119 (1973) 121
- [4] A. Elaziouti, These de Doctorat, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014
- [5] R. Lopez, R. Gomez, J Sol-Gel Sci Technol, 61 (2012) 1
- [6] A.A. Verberckmoes, M.G. Uytterhoeven, R.A. Schoonheydt, Zeolites, 19 (1997). 180
- [7] M. Hartmann, L. Kevan, Res, Chem, Intermed, 28 (2002) 625
- [8] L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardin, V. A. Maroni, Zeolites, 9 (1989) 535
- [9] A. M. Prakash, S. V. V. Chilukuri, S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 92 (1996) 1257
- [10] R. A. Schoonheydt, R. de Vos, J. Pelgrims, H. Leeman, Zeolites: Facts, Figures, Future, Stud. Surf. Sci. Cat, 49 (1989) 559
- [11] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, J. Phys. Chem, 100 (1996) 8977
- [12] H. Berndt, A. Martin, Y. Zhang, Micropor, Mater, 6 (1996) 1
- [13] P.A. Barrett, G. Sankar, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, J. Phys. Chem, 100 (1996) 8977.
- [14] N. Rajic, V. Kaucic, N.Z. Logar, Molecular Sieves: Aluminophosphates, Encyclopedia of catalysis, 2011
- [15] http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04/Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf (2019)
- [16] Keju S, Fengtao Fan, Haiian Xia, Zhaochi Feng, Wei-Xue Li, et Can Li ,j. phys. Chem. 112 (2008) 16036
- [17] J. W. Park et H. Chon, J. Catal, 133 (1992) 159
- [18] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z, Tech, Phys. 12 (1931) 593
- [19] <https://materialsproject.org/materials/mp-5859/#snl> (2019)

CONCLUSIOIN GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de préparer des catalyseurs à base d'aluminophosphate et les caractériser par une méthode spectrométrique.

L'étude des aluminophosphates est le thème développé dans ce manuscrit. Sous forme de petits grains blancs ou parfois colorés en présence d'atomes métalliques, de tailles variables (de quelques micromètres à plusieurs millimètres), ces matériaux présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes et des applications diverses.

Parmi les techniques de synthèse existantes pour préparer les matériaux de type métalloaluminophosphate (MeAPO_4) microporeux, le procédé hydrothermal reste jusqu'à présent une stratégie prédominante pour la synthèse des tamis moléculaires MeAPO_4 et ça a été la technique utilisée pour la préparation des solides étudiés dans ce travail, à savoir, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, le $\text{CoAPO}_4\text{-5}$ et le $\text{FAPO}_4\text{-5}$. Ces matériaux ont été synthétisés avec succès.

La mesure de la réflectance diffuse avec un spectromètre UV-visible a été utilisée pour la détermination des propriétés d'absorption des matériaux préparés. Elle nous a permis de suivre les changements dans la structure des aluminophosphates microporeux substitués au cobalt et fer et l'état d'oxydation des ions cobalt et fer. Cette technique a permis de fournir des informations sur ces matériaux, à savoir, leurs propriétés d'absorption par l'étude des transitions mises en jeu sous rayonnement UV-Visible, l'état d'oxydation et l'environnement (coordination) du cobalt et du fer dans la structure aluminophosphate et le seuil d'absorption.

Pour l'échantillon $\text{AlPO}_4\text{-5}$, les transitions sont essentiellement de type transfert de charge entre les orbitales $2p^6$ de l'oxygène constituant la bande de valence et les orbitales $3s3p$ d' Al^{3+} constituant la bande de conduction.

Pour le $\text{CoAPO}_4\text{-5}$, les transitions mises en jeu sont de type transfert de charge et d-d et la longueur d'onde d'absorption relative aux transitions d-d laisse supposer que le cobalt est divalent et se trouve dans un environnement pseudo-tétraédrique ou tétraédrique.

Pour le FAPO₄₋₅. Les transitions mises en jeu sont également de type transfert de charge et d-d, et le fer dans la structure est tétravalent en coordination tétraédrique.

Par ailleurs, Les résultats obtenus ont montré que les matériaux dopés présentent des propriétés semiconductrices avec un seuil d'absorption dans le visible. Ces matériaux peuvent ainsi présenter des propriétés photocatalytiques très intéressantes.

Les résultats obtenus dans ce travail doivent être confirmés par d'autres techniques de caractérisation.