

**CHAPITRE IV**

***ETUDE STRUCTURALE DES MeAPO<sub>4</sub>-5 ET MeAPO<sub>4</sub>-11***

***SYNTHETISES***



Il a été montré dans les chapitres précédents que l'insertion des éléments métalliques Co, Fe et Sn dans les structures AlPO<sub>4-5</sub> et AlPO<sub>4-11</sub>, modifiait leurs propriétés physico-chimiques et leur procurait des propriétés catalytiques intéressantes.

Le mécanisme réactionnel de la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle s'est avéré du type redox, assuré par la réduction de l'élément métallique présent dans le catalyseur. Il serait donc intéressant de déterminer l'état d'oxydation de chaque élément dans les différentes structures obtenues.

Par ailleurs, et contrairement aux attentes, les structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> se sont montrées les plus actives et les plus sélectives alors que leurs surfaces spécifiques sont les moins importantes. Les structures au cobalt ont été les moins actives alors qu'elles possèdent la plus importante surface spécifique et le meilleur taux d'acidité.

Ceci nous incite à essayer 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, les sites qu'il occupe dans la charpente et l'éventuelle existence d'espèces superparamagnétiques dans le cas des structures FAPOs. Les premières caractérisations ont été insuffisantes pour obtenir de tels détails ce qui rend nécessaire l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer des deux isotopes <sup>57</sup>Fe et <sup>119</sup>Sn. Pour les structures au cobalt, une analyse par résonance paramagnétique électronique a été effectuée.

Les résultats obtenus à l'issue de ces études font l'objet de ce chapitre.

### **1. ETUDE DES STRUCTURES FAPO<sub>4-5</sub> ET FAPO<sub>4-11</sub> :**

L'étude structurale des FAPOs consiste en une analyse par Résonance Gamma Nucléaire du <sup>57</sup>Fe. Cette analyse est une technique de pointe qui donne des renseignements précieux sur la nature, l'environnement local et les propriétés magnétiques du fer. Les spectres Mössbauer ont été obtenus en transmission avec un appareil Mössbauer standard. La source utilisée est le <sup>57</sup>Co inséré dans du rhodium et l'étalonnage de la vitesse a été effectué en utilisant une feuille de fer métallique.

Suivant la forme du spectre, l'affinement peut être simple ou complexe. Théoriquement, il n'y a pas de limite quand au nombre de sous spectres que l'on peut introduire pour faire le calcul, mais au-delà d'un certain nombre, l'affinement cesse d'être significatif. Généralement on se base sur trois critères fondamentaux pour apprécier la qualité du calcul :

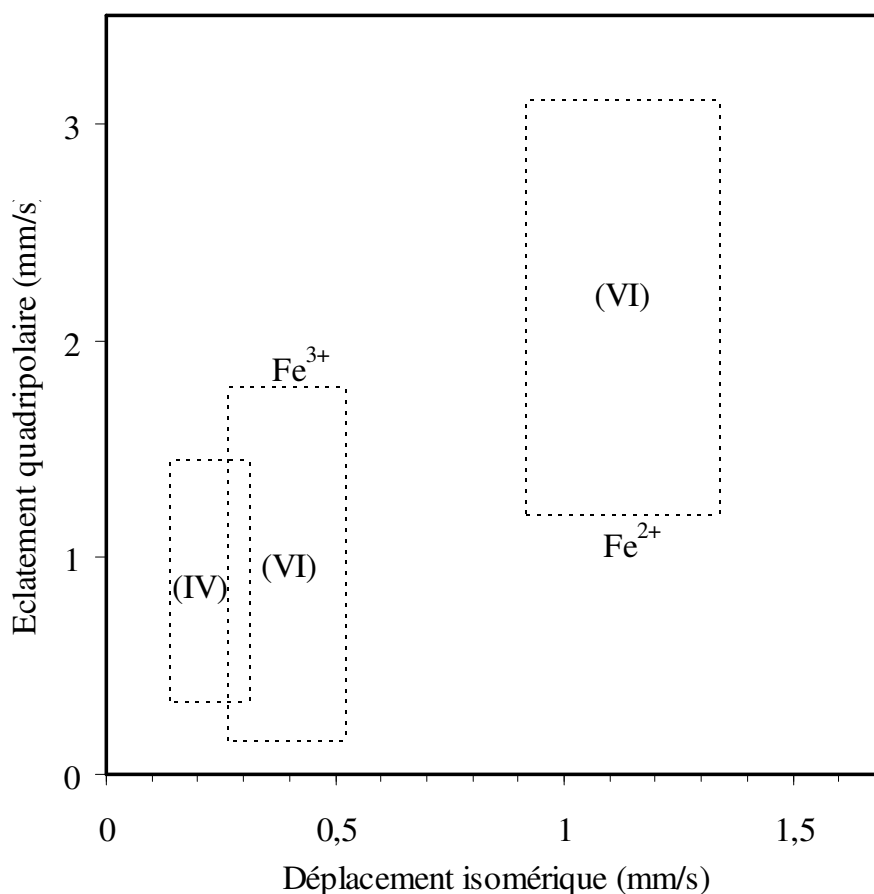
- La largeur des raies,

- L'accord entre paramètres Mössbauer et données structurales,
- Valeur minimale de  $\chi^2$ .

Dans ce travail, les spectres obtenus ont été calculés avec le programme ISO [1] en utilisant des lorentziennes. La qualité des ajustements a été contrôlée par le test du  $\chi^2$ . Les valeurs du déplacement isomérique sont données par rapport au fer métallique.

Les paramètres Mössbauer obtenus après affinement sont le déplacement isomérique  $\delta$  dont les valeur sont données par rapport au fer métallique, la séparation quadrupolaire  $\Delta$ , la largeur des raies à mi-hauteur  $\Gamma$ , la contribution de chaque sous spectre A et le champ magnétique hyperfin H pour les spectres obtenus à basses températures.

L'état d'oxydation du fer et la nature des sites qu'il occupe sont caractérisés par les symboles  $\delta$  et  $\Delta$  comme le montre la *figure 1*



**Figure 1** : évolution des paramètres Mössbauer suivant la coordination (IV : tétraédrique, VI : octaédrique) et l'état d'oxydation du fer [2]

### 1.1 Spectres Mössbauer des FAPOs issues de synthèse :

Les spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, des structures  $FAPO_4-5$  et  $FAPO_4-11$  issues de synthèse sont représentés sur la *figure 2*. Ces spectres ont été pris à des vitesses comprises entre -4 et 4 mm/s

Le spectre obtenu pour le  $FAPO_4-5$  est affiné en quatre sous-spectres A, B, C et D constitués de doublets alors que le spectre obtenu pour le  $FAPO_4-11$  est affiné en 3 sous-spectres A', B' et C' constitués de doublets également.

Les paramètres obtenus par affinement de ces spectres sont regroupés dans le *tableau 1*

Les deux structures FAPOs sont caractérisés par un doublet à  $\delta=0,4$  mm/s (A pour le  $FAPO_4-5$  et A' pour le  $FAPO_4-11$ ) qui correspond à la présence de l'espèce  $Fe^{3+}$ . Les autres doublets, de moindre intensité et à des déplacements isomériques compris entre 0,95 et 1,17 mm/s, correspondent aux espèces  $Fe^{2+}$ . Sachant que la source de fer utilisée pour la synthèse est le  $FeCl_3$ , nous pouvons déduire qu'une réduction partielle des espèces  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  s'est produite. Cette réduction est plus importante pour le  $FAPO_4-5$  où la surface correspondant aux espèces  $Fe^{2+}$  représente 34% alors que pour le  $FAPO_4-11$  elle n'est que de 6%.

**Tableau 1** : paramètres Mössbauer des  $FAPO_4-5$  et  $FAPO_4-11$  issus de synthèse

Solides	Nature des sous-spectres	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Attribution	$\chi^2$
$FAPO_4-5$	Doublet A	0,41(1)	0,68(1)	0,53(1)	66	$Fe^{3+}$ octaédrique	0,589
	Doublet B	1,03(3)	2,42(5)	0,78(7)	22	$Fe^{2+}$ octa/tétraédrique	
	Doublet C	1,08(2)	3,65(3)	0,30(4)	8	$Fe^{2+}$ octaédrique	
	Doublet D	1,13(2)	3,17(4)	0,28(8)	4	$Fe^{2+}$ octaédrique	
$FAPO_4-11$	Doublet A'	0,39(1)	0,62(1)	0,51(3)	94	$Fe^{3+}$ octaédrique	1,229
	Doublet B'	0,97(3)	2,15(4)	0,31(6)	2	$Fe^{2+}$ tétraédrique	
	Doublet C'	1,17(4)	3,20(6)	0,51(9)	4	$Fe^{2+}$ tétraédrique	

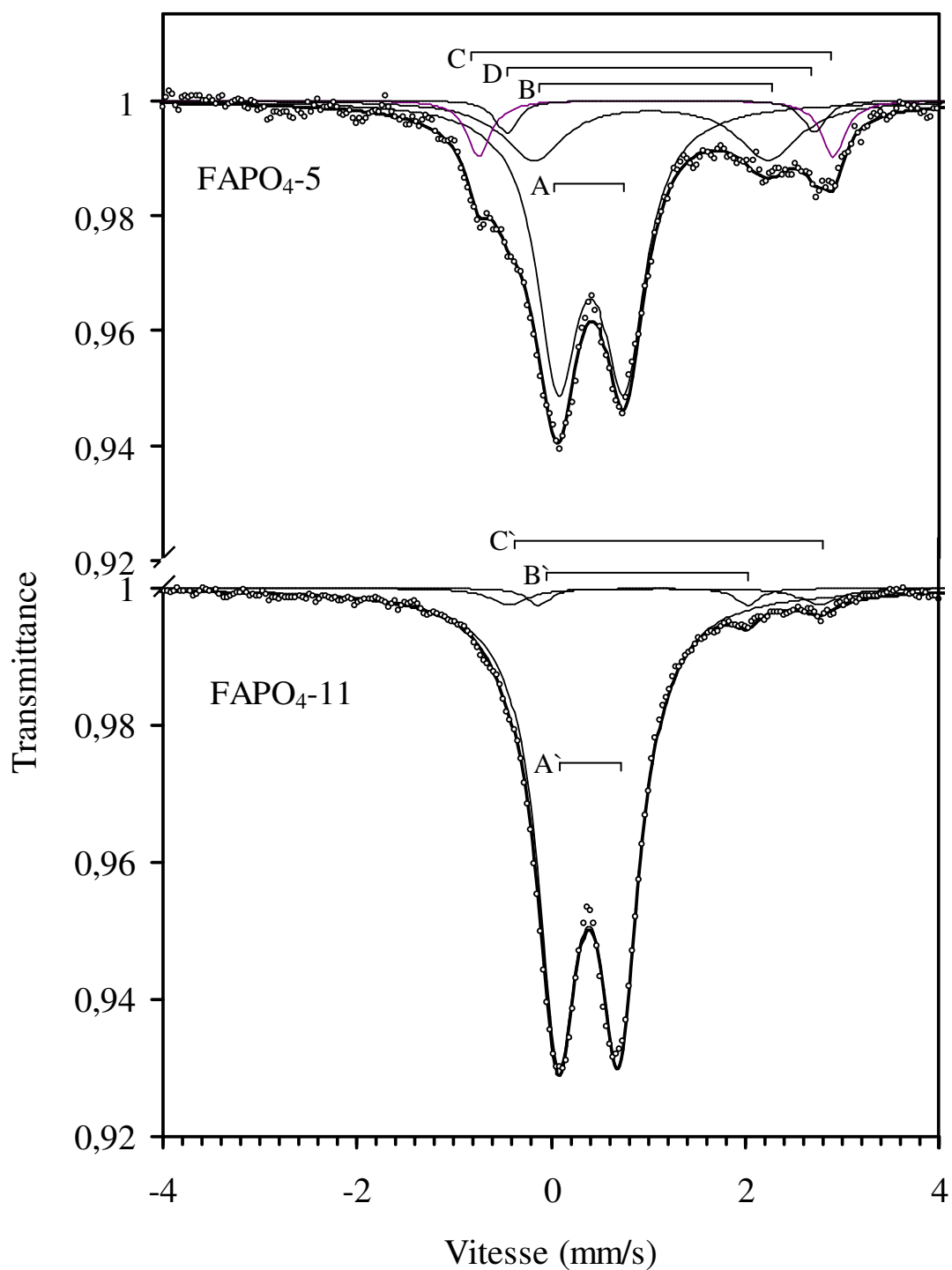


Figure 2 : Spectres Mössbauer des structures  $\text{FAPO}_4\text{-5}$  et  $\text{FAPO}_4\text{-11}$  issues de synthèse

Les paramètres obtenus pour le FAPO<sub>4-5</sub> montrent que le fer est présent dans quatre phases différentes. Le premier doublet (A) de déplacement isomérique  $\delta=0,41$  mm/s est caractéristique de l'espèce Fe<sup>3+</sup> dans un environnement octaédrique [3, 4]. Les deux doublets C et D de déplacement isomérique 1,08 et 1,13 mm/s représente des espèces Fe<sup>2+</sup> en environnement octaédrique [4]. Le déplacement isomérique  $\delta=1,03$  mm/s correspondant au doublet B, est situé à la limite inférieure aux valeurs trouvées pour un fer coordonné avec six oxygènes [5] mais la valeur importante de la largeur de raie obtenue pour ce doublet ( $\Gamma=0,72$ mm/s) nous mène à penser qu'il serait caractéristique d'une distribution de sites différents pour le fer où il occuperait des sites tétraédriques ou octaédriques.

Le doublet A` du spectre Mössbauer du FAPO<sub>4-11</sub> a un déplacement isomérique  $\delta=0,39$  mm/s ce qui est caractéristique d'une espèce Fe<sup>3+</sup> octaédrique. Les deux autres doublet B` et C` de déplacement isomérique 0,9 et 1,05 mm/s caractérisent des espèce Fe<sup>2+</sup> occupant des sites tétraédrique et octaédrique respectivement.

### 1.2 Spectres Mössbauer des FAPOs calcinés :

Les spectres Mössbauer, des structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> calcinés sont représentés sur la *figure 3*. Ces spectres ont été enregistrés à la température ambiante avec des vitesses comprises entre -4 et 4 mm/s

Pour le FAPO<sub>4-5</sub>, le spectre est affiné en trois sous-spectres A, B et C constitués de doublets. Celui du FAPO<sub>4-11</sub> est affiné en 3 sous spectres A`, B` et C` constitués de doublet également.

Les paramètres obtenus par affinement de ces spectres sont regroupés dans le *tableau2*

**Tableau 2** : paramètres Mössbauer des FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> calcinés.

Solides	Nature des sous-spectres	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Attribution	$\chi^2$
FAPO <sub>4-5</sub> calciné	Doublet A	0,39(1)	0,98(1)	0,46(2)	64	Fe <sup>3+</sup> octaédrique	0,411
	Doublet B	0,35(4)	1,51(7)	0,68(4)	33	Fe <sup>3+</sup> octaédrique	
	Doublet C	0,13(4)	0,18(4)	0,24(10)	3	Fe <sup>3+</sup> tétraédrique	
FAPO <sub>4-11</sub> calciné	Doublet A`	0,42(2)	0,94(3)	0,52(3)	67	Fe <sup>3+</sup> octaédrique	0,416
	Doublet B`	0,39(4)	1,63(4)	0,44(5)	27	Fe <sup>3+</sup> octaédrique	
	Doublet C`	0,14(2)	0,63(3)	0,23(5)	6	Fe <sup>3+</sup> tétraédrique	

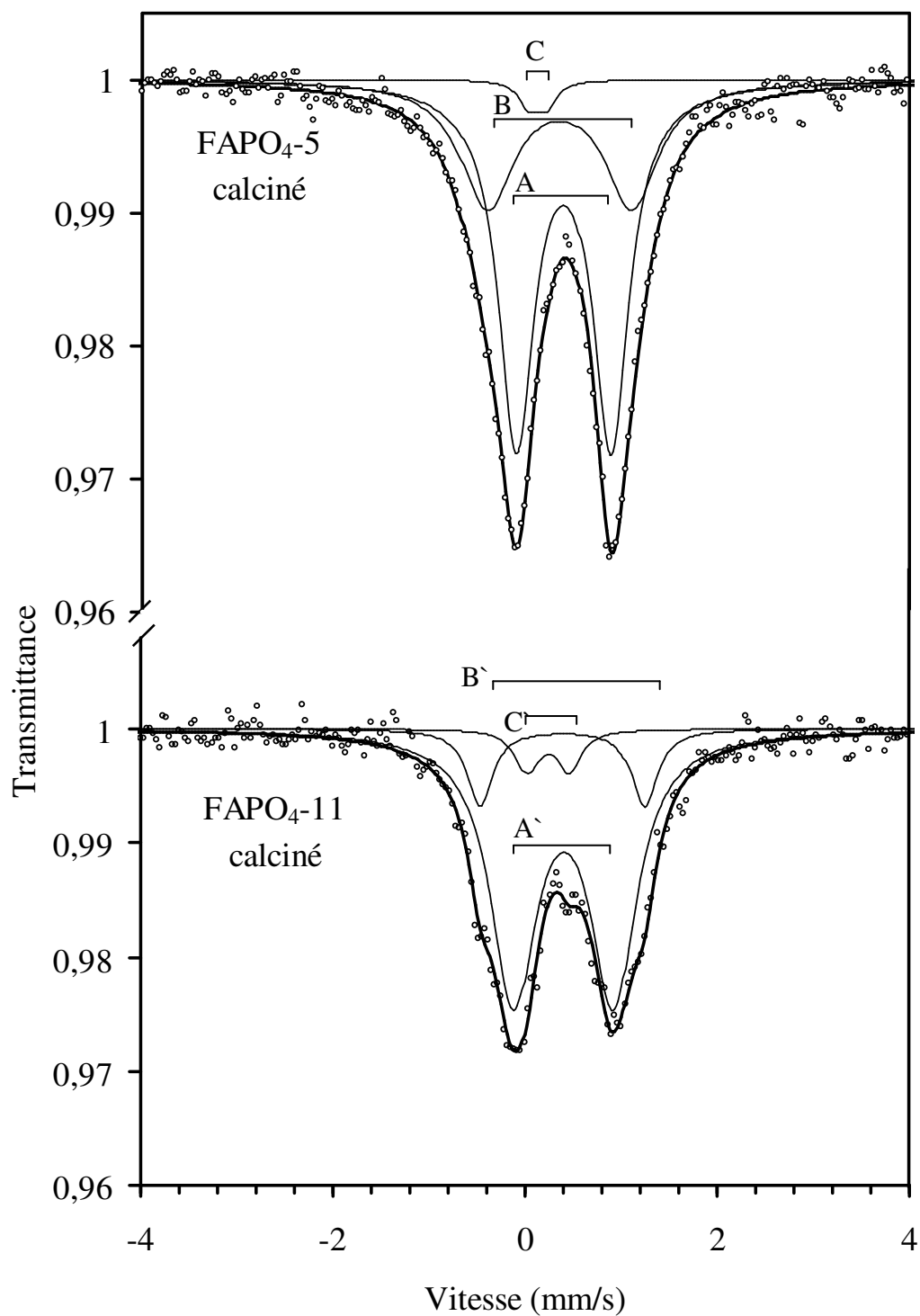


Figure 3 : spectres Mössbauer des  $\text{FAPO}_4\text{-5}$  et  $\text{FAPO}_4\text{-11}$  calcinés.

Pour ces structures calcinées, les paramètres Mössbauer obtenus montre que tous le fer est présent en espèces Fe<sup>3+</sup>, ce qui indique qu'une oxydation totale des espèces Fe<sup>2+</sup> a eu lieu lors de la calcination.

Les deux doublets A et B du solide FAPO<sub>4-5</sub> ont des déplacements isomériques d'une coordination octaédrique de l'espèce Fe<sup>3+</sup> et sont caractérisés par des séparations quadrupolaires importantes indiquant une grande distorsion de la symétrie octaédrique de ces espèces [4]. La même observation peut être faite pour les doublet A` et B` de la structure FAPO<sub>4-11</sub>.

Par ailleurs, les deux doublets C et C` ayant les déplacements isomériques de 0,13 m/s pour le FAPO<sub>4-5</sub> et 0.14 mm/s pour le FAPO<sub>4-11</sub> et de faibles valeurs de séparation quadrupolaire sont caractéristiques d'espèces Fe<sup>3+</sup> tétracoordonnées [4].

### 1.3 Spectres Mössbauer à basses températures (77°K) des FAPOs calcinés :

Les spectres Mössbauer, enregistrés à 77°K, des structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> calcinées, sont représentés sur la *figure 4*. Les vitesses d'enregistrement sont comprises entre -10 et +10 mm/s.

Le spectre du FAPO<sub>4-5</sub> est affiné en un seul sous spectre constitué d'un doublet alors que celui du FAPO<sub>4-11</sub> s'ajuste en deux sous spectres constitués d'un doublet et d'un sextet. Les paramètres obtenus par affinement de ces spectres sont regroupés dans le *tableau 3*.

**Tableau 3** : paramètres Mössbauer des solides FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> analysés à 77°K

Solides	Nature des sous spectres	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	H (T)	A (%)	Espèce	$\chi^2$
FAPO <sub>4-5</sub> calciné	Doublet A	0,50(1)	1,16(1)	0,71(1)	0,0	100	Fe <sup>3+</sup>	0,654
FAPO <sub>4-11</sub> calciné	Doublet A`	0,47(2)	0,95(4)	0,83(6)	0,0	63	Fe <sup>3+</sup>	0,527
	Sextet B`	0,45(1)	-0,05(5)	1,63(3)	36,8	37	Fe <sup>3+</sup>	

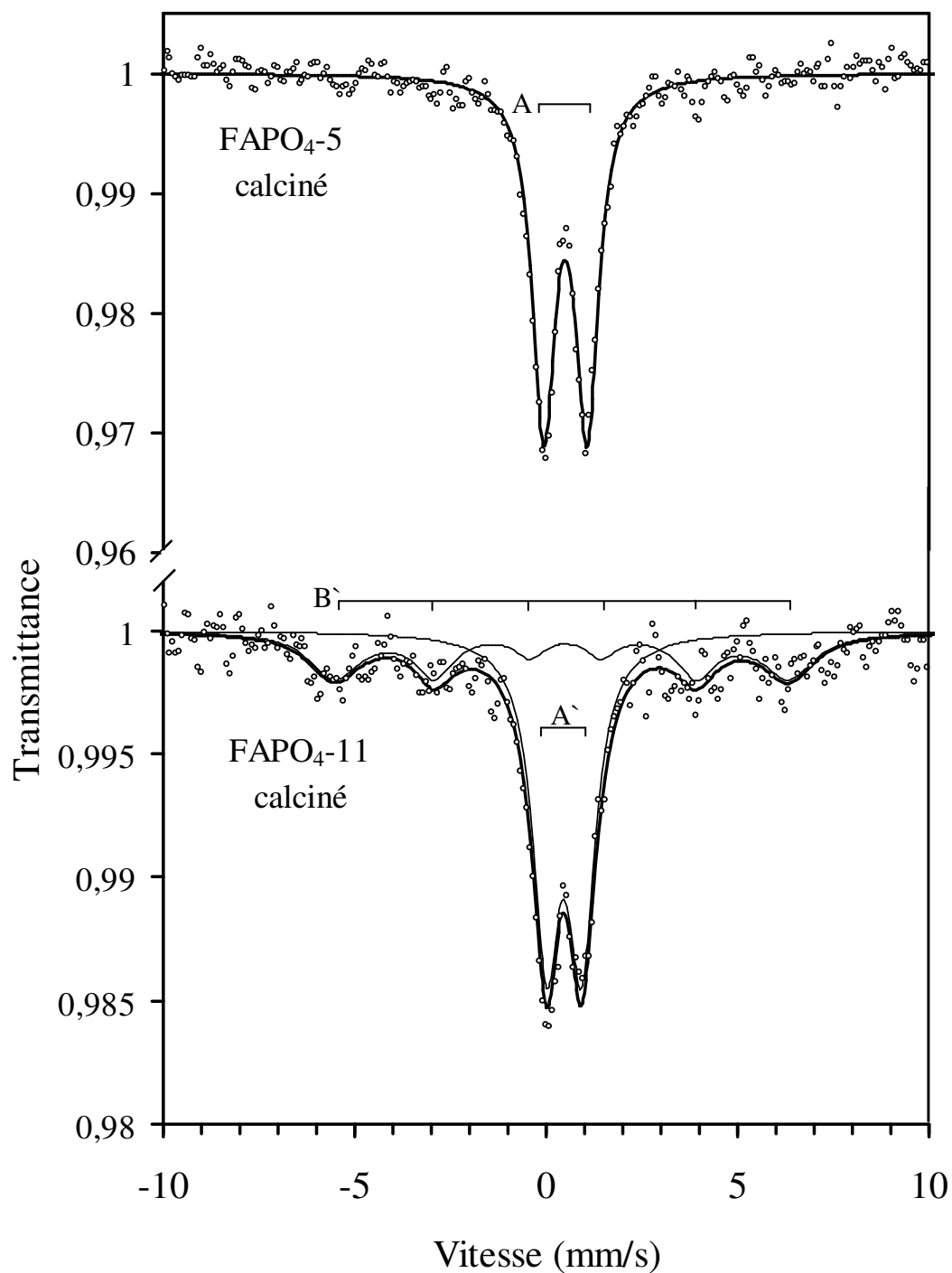


Figure 4 : Spectres Mössbauer, enregistrés à 77°K, des  $\text{FAPO}_4$ -5 et  $\text{FAPO}_4$ -11 calcinés

Les paramètres obtenus pour le FAPO<sub>4-5</sub> sont caractéristiques d'une espèce Fe<sup>3+</sup> dans un environnement octaédrique. La valeur élevée de la séparation quadrupolaire montre que cet environnement est distordu.

Pour la structure FAPO<sub>4-11</sub> une espèce Fe<sup>3+</sup> est détectée donnant un déplacement isomérique de 0,47 mm/s et une séparation quadrupolaire de 0,95 mm/s caractéristiques d'un environnement octaédrique.

De plus une espèce magnétique est détectée en obtenant un sextet avec un déplacement isomérique de 0,45 mm/s mais le champ magnétique de 36,8 T obtenu pour cette espèce est inférieur à celui caractéristique des espèces oxyde de fer de type hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6].

#### **1.4 Discussion des résultats :**

Les spectres Mössbauer obtenus pour les structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse, ont révélé la présence des deux espèces Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> dans le solide. La source de fer utilisée dans nos synthèses est le FeCl<sub>3</sub>, ce qui signifie qu'une partie des espèces fer du départ (Fe<sup>3+</sup>) a été réduite lors de la synthèse. Ce phénomène a été noté également par Cardile et al.[3] qui ont vérifié qu'au cours de la synthèse, une partie des espèces Fe<sup>3+</sup> est réduite par le structurant organique en Fe<sup>2+</sup>. Dans notre cas, et vu que les mêmes quantités des réactifs ont été utilisées pour avoir les structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub>, nous pouvons déduire que la triéthylamine a un effet réducteur plus important que la dipropylamine. En effet pour le FAPO<sub>4-11</sub> la surface des pics correspondant aux espèces Fe<sup>2+</sup> ne représente que 6% de la surface totale alors que dans le FAPO<sub>4-5</sub>, elle représente 34%.

Les espèces Fe<sup>2+</sup> présentes dans le FAPO<sub>4-5</sub> occupent trois sites différents et sont en majeure partie en coordination octaédrique. Une de ces phases, contenant le Fe<sup>2+</sup>, de déplacement isomérique  $\delta=1,08$  mm/s et de séparation quadrupolaire  $\Delta=3,65$ mm/s, a été détectée également par Cardile et al [3] avec des paramètres comparables.

Dans le FAPO<sub>4-11</sub>, les espèces Fe<sup>2+</sup> occupent deux sites différents, le premier est de coordination tétraédrique avec un déplacement isomérique de 0,95mm/s et le deuxième est de coordination octaédrique

Pour les deux structures, les espèces majoritaires Fe<sup>3+</sup> sont en coordination octaédrique et existent en une seule phase ce qui signifie qu'elles occupent le même site. De plus nous pouvons constater que les paramètres Mössbauer correspondant à ces espèces, pour les deux structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub>, sont comparables.

D'après Brückner et al.[4], cette espèce occupe un site aluminium de la charpente et elle ne pourra assumer une coordination octaédrique que si elle se trouve dans un site de la surface des pores. Dans ce cas, deux autres coordinations seraient autorisées et la liaison pourrait se faire avec les molécules d'eau ou du structurant présents dans les pores.

Ceci pourrait être le cas dans nos solides, puisque les résultats de l'analyse chimiques (Chapitre II, p 51) montrent qu'entre le phosphore et l'aluminium, c'est le dernier qui serait substitué par le fer. De plus, les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique montrent que pour les structures FAPOs, la plus grande quantité du structurant n'est retirée du solide qu'à des températures relativement élevées à savoir,  $482^\circ\text{C}$  pour le  $FAPO_4-5$  et  $529^\circ\text{C}$  pour le  $FAPO_4-11$ , ce qui indique qu'une partie des molécules du structurant est fortement liée à la charpente en présence du fer.

La calcination des solides FAPOs mène à une oxydation totale des espèces  $Fe^{2+}$ . Une oxydation en température programmée nous a permis de déterminer la température à laquelle la réaction  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  se fait. Les courbes donnant le taux de désorption de l'oxygène en fonction de la température sont présentées sur la *figure 5*. Ces courbes permettent de déduire que l'oxydation des espèces  $Fe^{2+}$  est totale à  $407,8^\circ\text{C}$  pour le  $FAPO_4-11$  et à  $522^\circ\text{C}$  pour le  $FAPO_4-5$ . De plus, une comparaison des aires des pics de désorption obtenus pour les deux solides montre clairement que la quantité des espèces  $Fe^{2+}$  est plus importante dans le  $FAPO_4-5$ .

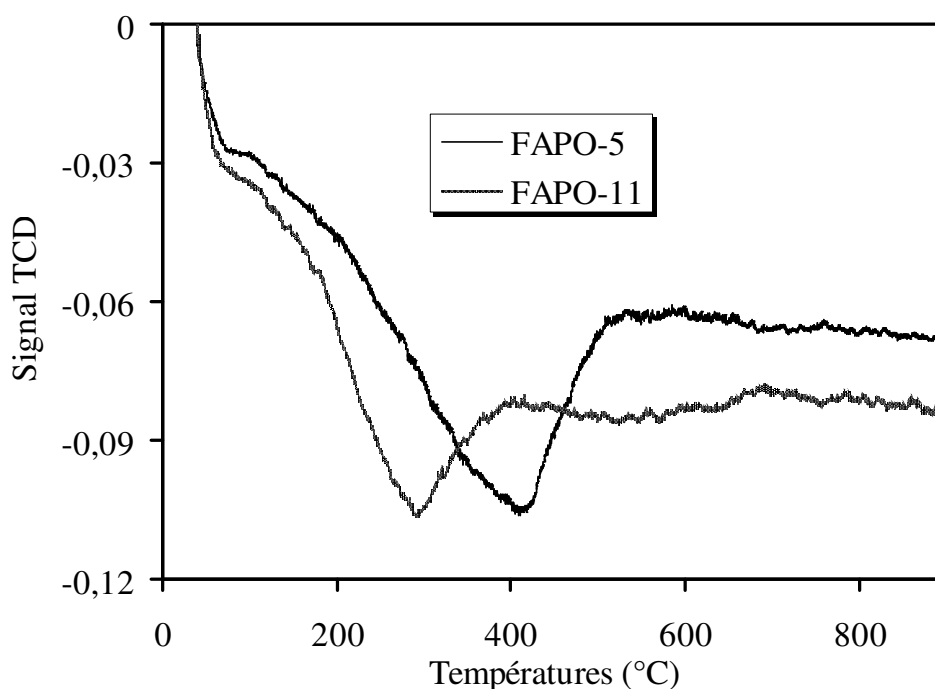


Figure 5 : oxydation en température programmée des structures  $FAPO_4-5$  et  $FAPO_4-11$

Pour les FAPOs calcinés, les espèces Fe<sup>3+</sup> occupent trois sites différents. Les phases ferriques de déplacement isomérique de 0,13 mm/s pour le FAPO<sub>4-5</sub> et 0,14 mm/s pour le FAPO<sub>4-11</sub> et de séparation quadrupolaire relativement faible sont caractéristiques d'un environnement tétraédrique symétrique. D'après Brückner et al.[4], ces espèces ferriques occuperaient un site d'aluminium dans la charpente aluminophosphate.

Par ailleurs, les deux autres sites qu'occupent les espèces ferriques sont octaédriques et sont caractérisés par des séparations quadrupolaires relativement élevées pour les deux solides traduisant une grande distorsion de la symétrie octaédrique. D'après la littérature [4], ces espèces pourraient occuper des sites de la charpente aluminophosphate où la symétrie est perturbée par la présence d'atomes d'oxygène en positions interstitielles dans le réseau. Ces oxygènes sont produits après la décomposition du structurant organique lors de la calcination. La grande valeur des largeurs de raies, traduit la diversité des environnements autour de ces espèces ferriques.

Il serait également important de rappeler que les solides FAPOs obtenus contiennent des phases annexes où les espèces ferriques peuvent être octacoordonnées.

L'étude des structures FAPOs à basses températures nous a permis de vérifier que la présence d'espèces ferriques superparamagnétiques extra-réseaux n'était pas à exclure. En effet, le spectre Mössbauer, obtenu à 77°K pour la structure FAPO<sub>4-11</sub> calcinée, a révélé la présence d'une phase Fe<sup>3+</sup> magnétique caractérisée par un sextet dont la valeur du champ magnétique interne est de 36,8 T. Ces espèces, représentant 36% du spectre total, sont en sites octaédriques avec une séparation quadrupolaire de -0,05 mm/s et une largeur de raies relativement importante.

Les paramètres obtenus nous mènent à penser que ces phases superparamagnétique pourraient être des phases feroxyhite ( $\delta$ -FeOOH :  $\delta=0,4$  mm/s, H=39,3 T) [7] ou goethite ( $\alpha$ -FeOOH :  $\delta=0,35$  mm/s, H=38,4 T) [8], mais le fait que nos solides soit calcinés avant l'analyse ne nous permet pas d'affirmer cette supposition.

Par ailleurs, le champ obtenu pour cette phase est plus faible pour conclure qu'il s'agisse d'une phase hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H=52,1 T) [6]. Mais on pourrait supposer qu'il s'agisse de phase d'oxyde ferrique où le fer est substitué par l'aluminium. En effet, il est établi que la présence d'aluminium dans une phase hématite diminue le champ magnétique interne et la température de Neel (température de blocage), température au dessous de laquelle le sextet magnétique apparaît [9]. Cette diminution est proportionnelle au taux d'aluminium présent et elle est due à la nature diamagnétique de l'espèce Al<sup>3+</sup> [10,11].

Dans ce cas là, on pourrait penser que cette phase existe également dans le solide FAPO<sub>4-5</sub> mais avec un taux d'aluminium plus important ou une taille de particule plus petite pour être observée à une température de 77°K.

Pour l'autre doublet Fe<sup>3+</sup>, la séparation quadrupolaire reste inchangée par rapport à celle à température ambiante. Ceci indique que l'interaction quadrupolaire est due seulement à la partie structurale du gradient de champ électrique plutôt qu'électronique.

### **1.6 Conclusion :**

Les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer des structures FAPOs permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✓ Lors de la synthèse des FAPOs une partie des espèces ferriques est réduite par le structurant organique à l'état Fe<sup>2+</sup>. Entre les deux structurants utilisés, c'est le triéthylamine qui a l'effet réducteur le plus important.
- ✓ Dans les structures issues de synthèse le fer dans ses deux états d'oxydation se trouve dans des environnements différents et majoritairement octaédriques. Les espèces ferriques sont supposées substituer l'aluminium dans le seul cas où elles occupent des sites à la surface des pores.
- ✓ Dans les phases calcinées, les espèces Fe<sup>2+</sup> sont entièrement oxydées.
- ✓ Dans ces phases, les espèces ferriques se trouvent dans deux types de sites octaédriques. Ces sites pourraient être des sites de la charpente, où l'environnement octaédrique est assuré par la présence d'atomes oxygènes occupant des positions interstitielles du réseau, ou des sites des phases annexes présentes dans le solide.
- ✓ Les phases ferriques en coordination tétraédrique présentes dans les solides calcinés sont supposées substituer l'aluminium dans la charpente.
- ✓ Des espèces superparamagnétiques sont présentes dans le solide FAPO<sub>4-11</sub>. Ces espèces sont de faible champ magnétique et on suppose que ce sont des phases hématite où l'aluminium substitue le fer.

## **2. ETUDE DES STRUCTURES SnAPOs PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DU <sup>119</sup>Sn :**

Les spectres Mössbauer des structures SnAPOs ont été obtenus en transmission à la température ambiante. La source utilisée est le Ba<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub> et l'étalonnage de la vitesse a été effectué par rapport au spectre du fer  $\alpha$  obtenu à la température ambiante en utilisant une source de <sup>57</sup>Co(Rh).

Les spectres obtenus ont été ajustés avec le programme ISO [1] en utilisant des lorentziennes et Les valeurs du déplacement isomérique sont données par rapport au spectre du BaSnO<sub>3</sub> obtenu à température ambiante

## 2. 1 Spectres Mössbauer des structures SnAPOs issues de synthèse :

Les spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, des structures SnAPO<sub>4-5</sub> et SnAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse sont représentés sur la *figure 6*. Les vitesses d'enregistrement sont comprises entre -6 et 6 mm/s.

Le spectre obtenu pour la structure SnAPO<sub>4-5</sub> est ajusté en un seul doublet A alors que celui obtenus pour le solide SnAPO<sub>4-11</sub> est ajusté en deux sous spectres, A` et B`, constitués de doublets.

Les paramètres Mössbauer obtenus par affinement des spectres des structures SnAPOs issues de synthèse sont regroupés dans le tableau 4.

Pour le solide SnAPO<sub>4-5</sub> une seule phase apparaît pour avec un déplacement isomérique caractéristique d'une espèce Sn<sup>4+</sup>.

Pour le SnAPO<sub>4-11</sub>, les paramètres Mössbauer obtenus montrent que l'espèce Sn<sup>4+</sup> occupe deux sites différents.

**Tableau 4 :** Paramètres Mössbauer des structures SnAPO<sub>4-5</sub> et SnAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse

Solides	Nature des sous-spectres	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\delta/\text{SnO}_2$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Attribution
SnAPO <sub>4-5</sub>	Doublet A	0,22(1)	0,31(1)	0,47(1)	0,93(1)	100	Sn <sup>4+</sup> tétraédrique
SnAPO <sub>4-11</sub>	Doublet A`	-0,24(2)	-0,15(2)	0,54(2)	0,78(3)	53	Sn <sup>4+</sup> tétraédrique
	Doublet B`	0,07(3)	0,16(3)	0,64(2)	0,78(4)	47	Sn <sup>4+</sup> tétraédrique

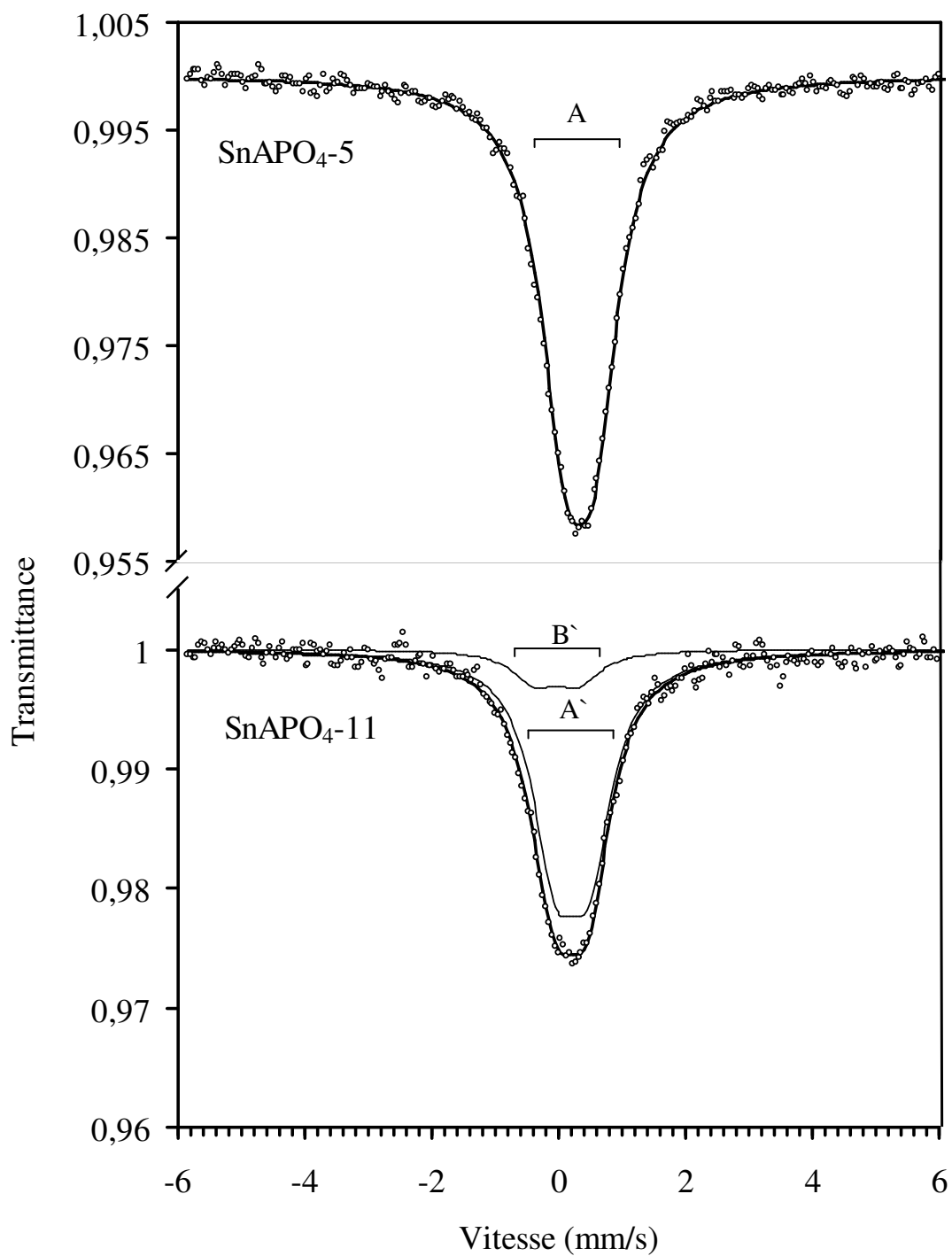


Figure 6 : spectres Mössbauer des structures  $\text{SnAPO}_4\text{-5}$  et  $\text{SnAPO}_4\text{-11}$  issues de synthèse

## 2.2 Spectres Mössbauer des SnAPOs calcinés :

Les spectres Mössbauer des structures SnAPOs calcinées sont représentés sur la *figure 7*. Ces spectres sont enregistrés à la température ambiante et les vitesses d'enregistrement sont comprises entre -6 et 6 mm/s.

Les spectres obtenus pour les deux structures sont affinés en deux sous spectres constitués de doublets. Les paramètres Mössbauer obtenu par cet affinement sont regroupés dans le *tableau 5*.

**Tableau 5 :** paramètres Mössbauer des structures  $\text{SnAPO}_4$ -5 et  $\text{SnAPO}_4$ -11 calcinées.

Solides	Nature des sous-spectres	$\delta/\text{BaSnO}_3$ (mm/s)	$\delta/\text{SnO}_2$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Attribution
$\text{SnAPO}_4$ -5 calciné	Doublet A	-0,33(2)	-0,24(2)	0,53(1)	0,84(3)	40	$\text{Sn}^{4+}$ tétraédrique
	Doublet B	0,01(2)	0,10(2)	0,68(1)	1,03(2)	60	$\text{Sn}^{4+}$ tétraédrique
$\text{SnAPO}_4$ -11 calciné	Doublet A`	-0,23(6)	-0,14(6)	0,56(3)	0,90(5)	52	$\text{Sn}^{4+}$ tétraédrique
	Doublet B`	0,04(6)	0,13(6)	0,66(3)	0,88(7)	48	$\text{Sn}^{4+}$ tétraédrique

Les déplacements isomériques obtenus sont caractéristiques de l'espèce  $\text{Sn}^{4+}$ .

Pour la structure  $\text{SnAPO}_4$ -5, la calcination fait apparaître un deuxième doublet. La valeur négative du déplacement isomérique du doublet A indique une forte électronégativité du ligand [12].

Pour le  $\text{SnAPO}_4$ -11, les paramètres n'ont pas évolué après calcination sauf pour la largeur de raie qui augmente traduisant une augmentation du nombre de défauts dans le réseau.

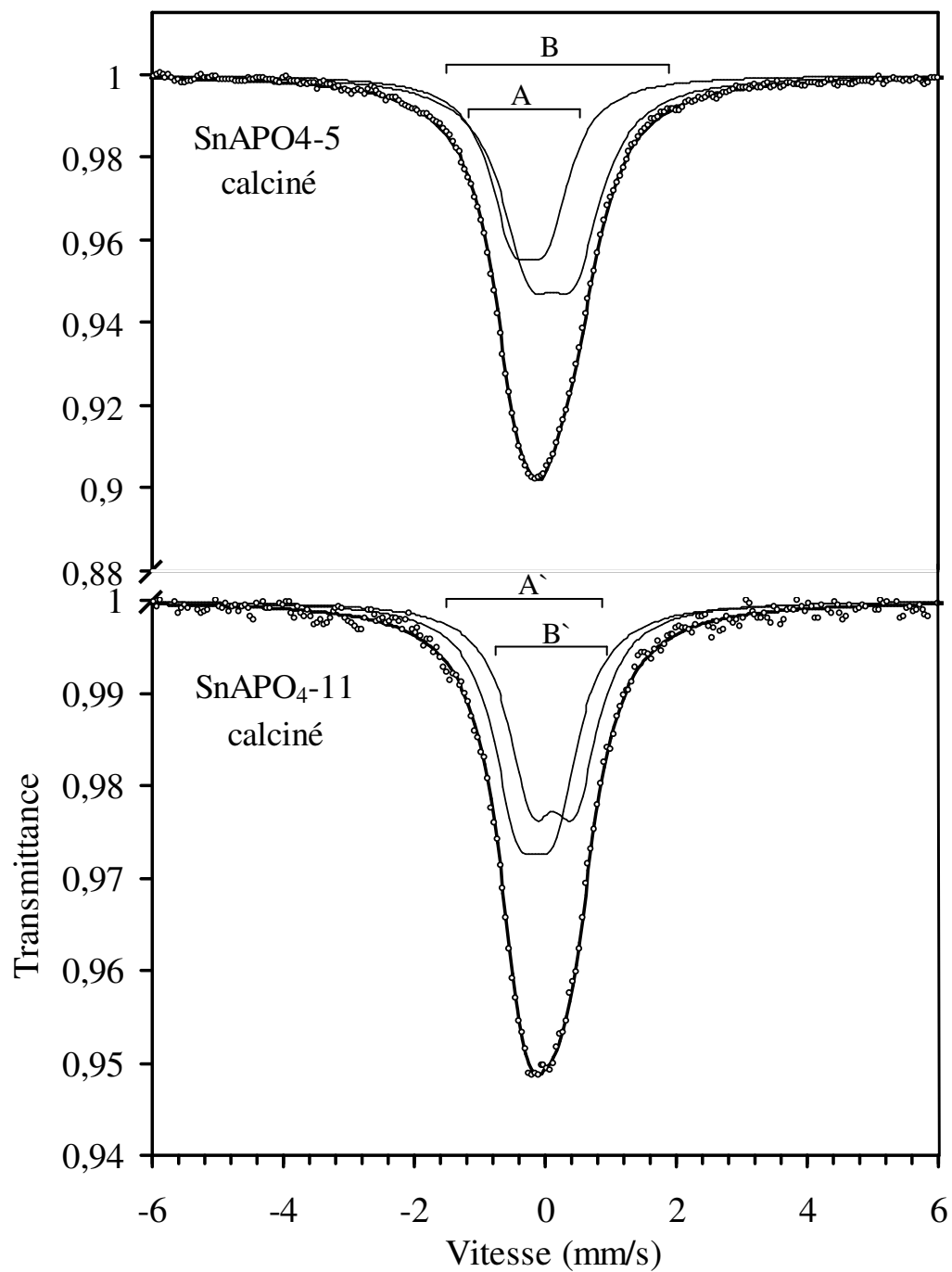


Figure 7 : spectres Mössbauer des structures  $\text{SnAPO}_4\text{-5}$  et  $\text{SnAPO}_4\text{-11}$  calcinées

## 2.3 Discussion des résultats :

### *a. Déplacement isomérique*

La configuration électronique de l'atome d'étain est  $[Kr](4d^{10})(5s^2)(5p^2)$  et celle de l'ion  $Sn^{4+}$  est  $[Kr](4d^{10})$  qui est dépourvu des électrons 5s. Le déplacement isomérique  $\delta$  est fonction de la densité électronique de la couche 5s ( $|\Psi_{5s}|^2$ ) (voir le chapitre annexe).

Les solides SnAPOs étudiés donnent deux valeurs différentes de déplacement isomérique qui nous laissent penser que l'étain occupe deux sites différents. Une valeur positive supérieure à celle de  $SnO_2$  surtout pour le  $SnAPO_4-5$  issus de synthèse et une valeur négative.

Ces valeurs sont loin de correspondre à celle de  $Sn^{2+}$  ou  $Sn_2O_3$ .

L'insertion de l'étain par substitution dans une charpente aluminophosphate et zéolithique en assumant une coordination tétraédrique et a été mise en évidence par Tapp et al [13], Làzàr et al. [14] et Fejes et al. [15]. Les valeurs des déplacements isomériques obtenues par ces auteurs sont comparables à celles obtenues dans ce travail.

Si nous supposons que l'étain substitue le phosphore ou l'aluminium dans la charpente aluminophosphate, cette augmentation du déplacement isomérique semble bien être en relation avec un changement de coordination des espèces  $Sn^{4+}$  qui passe d'une coordination octaédrique à une coordination tétraédrique ce qui augmenterait la densité électronique [13].

Par ailleurs, si l'étain substitue l'aluminium dans le réseau, des centres donneurs seront créés et permettront un peuplement partiel de la couche 5s de l'étain. Nous assistons donc à un transfert d'électrons de conduction du réseau vers la couche 5s. La densité électronique augmenterait menant à une augmentation du déplacement isomérique. Les petites variations du déplacement font penser que les électrons qui sont à l'origine de l'augmentation de la densité électronique sont délocalisés, dans le cas contraire, l'effet aurait été plus important.

Donc les valeurs positives des déplacements isomériques obtenues seraient probablement caractéristiques d'une espèce  $Sn^{4+}$  en coordination tétraédrique substituant l'aluminium.

Quant à la deuxième valeur négative du déplacement isomérique, elle pourrait être expliquée par l'effet de l'électronégativité. Si l'étain substitue un site de phosphore dans le réseau, la liaison Sn-O serait fortement polaire par rapport à la liaison P-O. Quand l'électronégativité augmente, la liaison devient de plus en plus ionique, la densité électronique diminue autour de l'atome d'étain et par conséquent le déplacement isomérique aussi [12]. Ce

phénomène a été observé par Fejes et al [15] lorsqu'il a substitué le silicium par le Sn<sup>4+</sup> dans une charpente de silicalite (MFI).

*b. Séparation quadrupolaire :*

Les valeurs des séparations quadrupolaires sont nettement supérieures à celles de SnO<sub>2</sub>, sauf celui du SnAPO<sub>4-5</sub> issu de synthèse qui a une séparation quadrupolaire presque similaire [8].

Comme il est indiqué au chapitre annexe, la séparation quadrupolaire résulte de l'interaction entre le moment quadrupolaire de l'état excité de l'étain et le gradient de champ électrique (GCE) provenant de l'asymétrie des électrons de valence et des ions voisins. Donc l'augmentation des valeurs de la séparation quadrupolaire indique une augmentation du GCE de l'étain.

Pour une espèce Sn<sup>4+</sup> entourée d'oxygène, la séparation quadrupolaire est due essentiellement à la contribution du réseau cristallin et provient probablement de la distorsion du réseau tétraédrique autour de l'atome d'étain lorsque celui-ci substitue l'aluminium ou le phosphore dans la charpente aluminophosphate[13].

**2.4 Conclusion :**

De l'étude des structures SnAPOs par spectroscopie Mössbauer il ressort que :

- ✓ L'espèce Sn<sup>4+</sup> est la seule espèce présente dans les structures SnAPOs.
- ✓ Les modifications rencontrées dans les paramètres Mössbauer traduisent l'existence de deux types de sites occupés par l'espèce Sn<sup>4+</sup> :
  - Un site de forte densité électronique où l'étain ayant un environnement tétraédrique est supposé occuper, par substitution, les sites de l'aluminium.
  - Un site caractérisé par un déplacement isomérique négatif expliqué par des liaisons Sn-O fortement électronégatives où l'étain, en coordination tétraédrique également, est supposé substituer le phosphore dans la charpente.
- ✓ Cette insertion de l'étain dans des sites aluminium ou phosphore mène à une distorsion de la symétrie autour de l'atome donnant des valeurs de séparation quadrupolaire relativement importantes.

### **3. ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES STRUCTURES**

#### **COAPOs :**

L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) va nous permettre de sonder la présence du cobalt dans les solides CoAPOs synthétisés. Ces informations peuvent être qualitatives par la confirmation de la présence ou pas du cobalt dans nos solides ou quantitatives en précisant la coordination de cette espèce et son état d'oxydation. Les spectres ont été enregistrés à 110°K en bande X à une fréquence de 9.5 GHz.

#### **3.1 Structures CoAPO<sub>4-5</sub> et CoAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse :**

Les spectres RPE des structures CoAPO<sub>4-5</sub> et CoAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse sont représentés sur les *figure 8 (a)* et *(b)* respectivement.

Le CoAPO<sub>4-5</sub> donne un signal intense à  $g=5,7$  et deux signaux faibles à  $g = 2,08$  et  $2,01$ .

Le CoAPO<sub>4-11</sub> quant à lui, présente un signal intense à  $g=2,1$ , un autre à  $g=4,4$  et un signal faible  $g = 2$ .

#### **3.2 Structures CoAPO<sub>4-5</sub> et CoAPO<sub>4-11</sub> calcinées :**

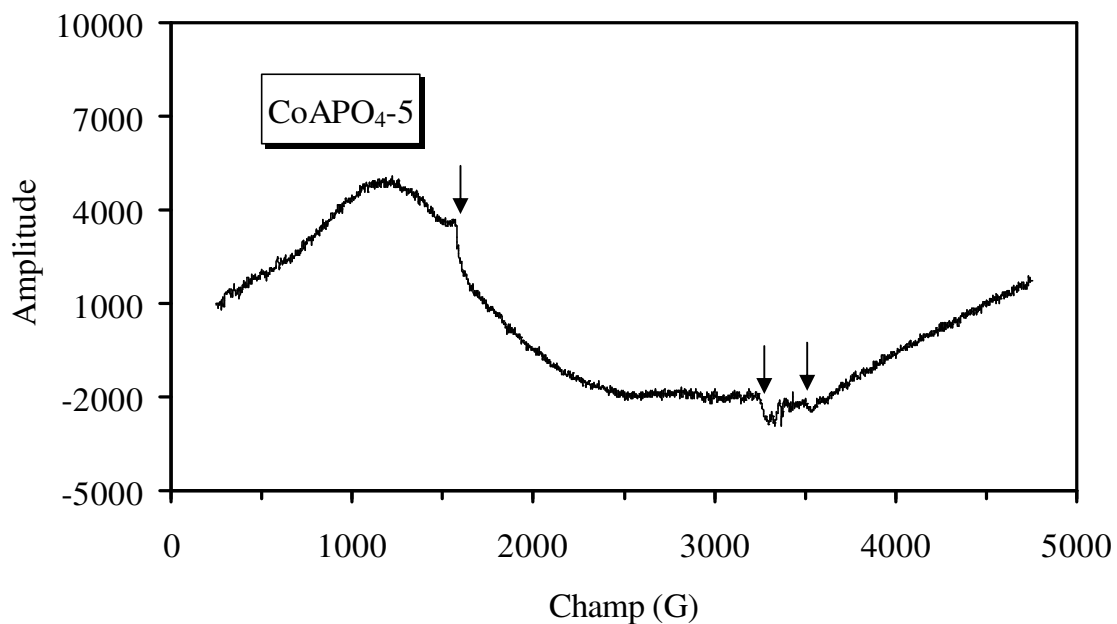
Sur la *figure 9 (a)* et *(b)* sont représentés les spectres RPE des structures CoAPO<sub>4-5</sub> et CoAPO<sub>4-11</sub> calcinées.

Des signaux relativement faibles correspondant à des tenseurs  $g$  de valeurs  $2,21$  ;  $2,16$  ;  $2,08$  et  $4,41$  sont présents dans la structure CoAPO<sub>4-5</sub> calcinée.

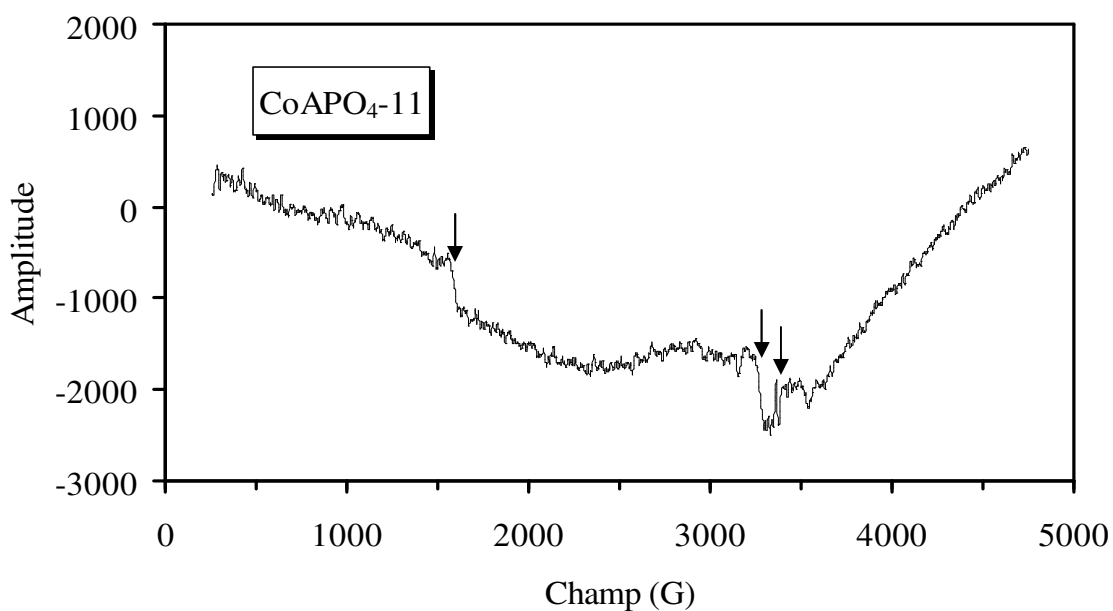
Le CoAPO<sub>4-11</sub> calcinés présente des signaux intenses qui correspondent à  $g = 2,09$  et  $4,43$ .

#### **3.3 Discussion des résultats :**

Nous pouvons constater sur les résultats obtenus par RPE que les deux structures CoAPO<sub>4-5</sub> et CoAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse et calcinées donnent des signaux à des valeurs  $g = 2 - 2,2$  et  $g=4,3 - 5,7$ . Ces valeurs sont bien citées dans la littérature [16, 17].

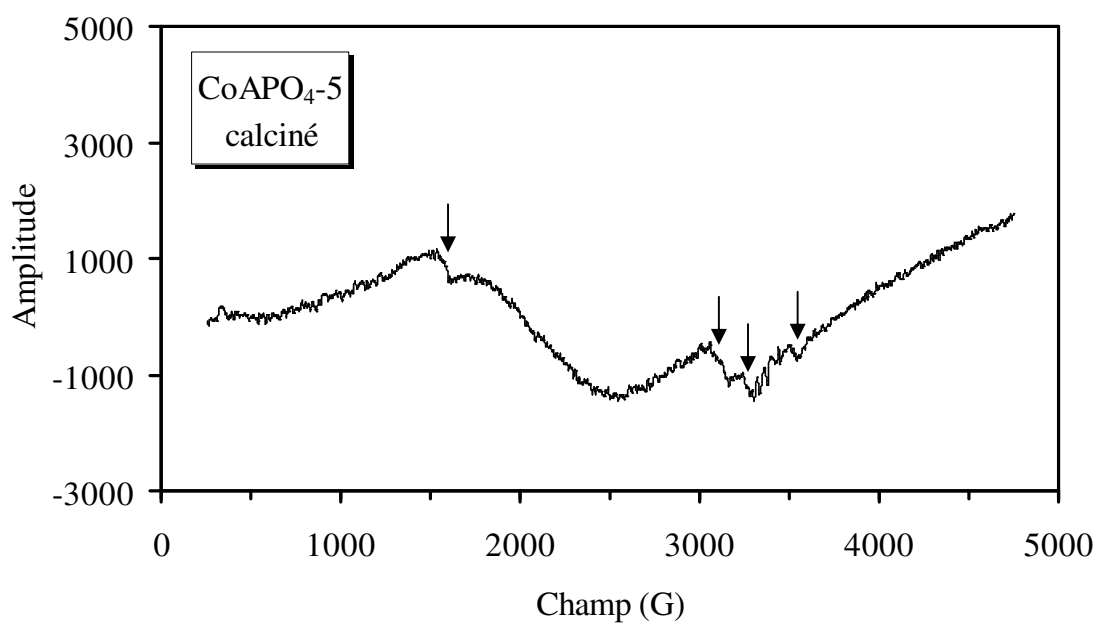


(a)

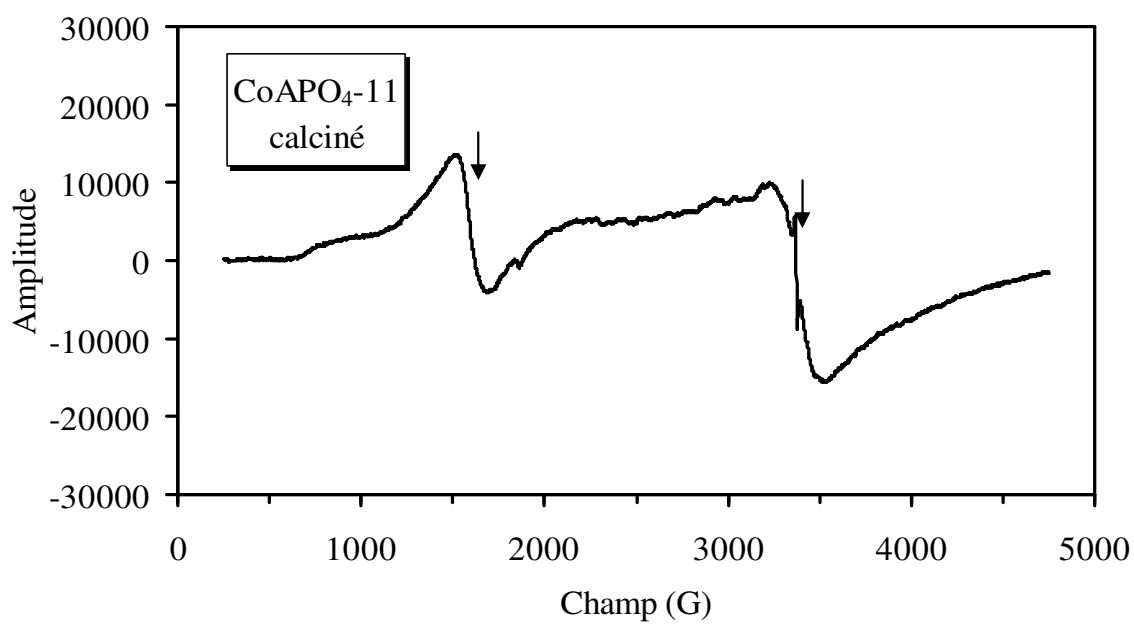


(b)

Figure 8 : spectre RPE des structures (a)  $\text{CoAPO}_4\text{-5}$  et (b)  $\text{CoAPO}_4\text{-11}$  issues de synthèse



(a)



(b)

Figure 9 : spectre RPE des structures (a)  $CoAPO_4-5$  et (b)  $CoAPO_4-11$  calcinées

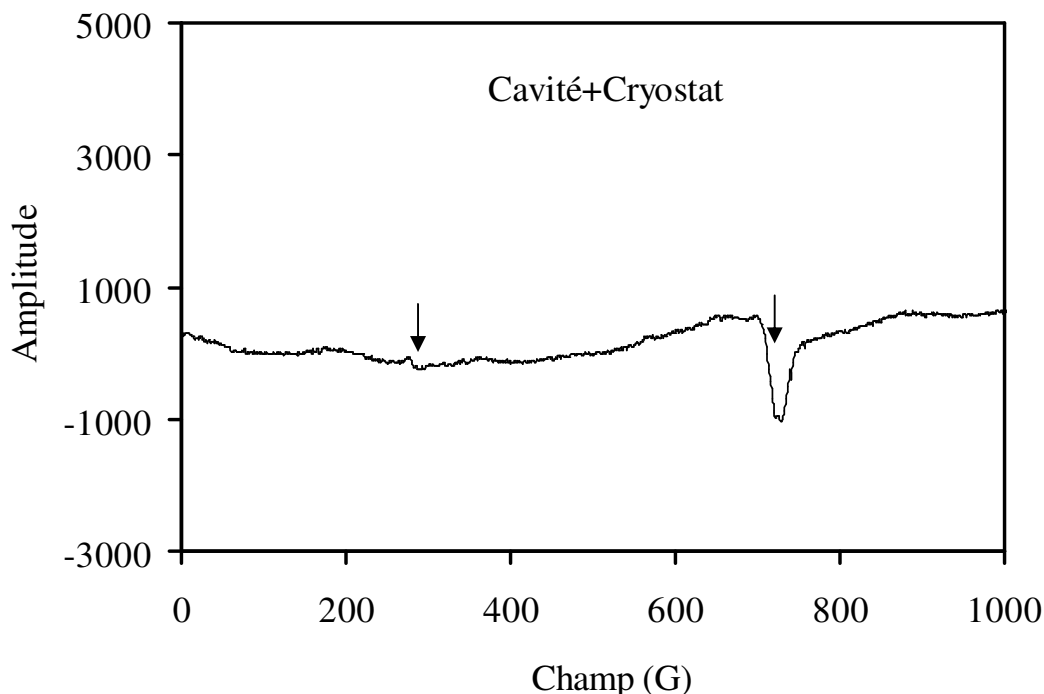
Dans leur étude par RPE de la structure  $\text{CoAPO}_4\text{-5}$  issue de synthèse, Iton et al [17] ont obtenu un signal à  $g=2,05$  qu'il ont attribué à l'espèce  $\text{Co}^{2+}$  occupant un site tétraédrique de la charpente. De leur côté Kurshev et al. [18] indiquent que cette espèce en coordination tétraédrique dans la charpente  $\text{CoAPO}_4\text{-5}$  issue de synthèse est caractérisé aussi par un signal de tenseur  $g=5,47$  ce qui est aussi en bon accord avec nos résultats obtenus sur le  $\text{CoAPO}_4\text{-5}$  synthétisé.

D'autre part, pour la structure  $\text{CoAPO}_4\text{-11}$  issues de synthèse Wu et al. [19] ont obtenu un signal  $g=4,4$  et un autre moins intense à  $1,9$  ce qui est en bon accord avec nos résultats. Ces auteurs [19] ont attribué ces signaux à la présence de l'espèce  $\text{Co}^{2+}$  tétracoordonnée dans la charpente aluminophosphate.

Donc pour les deux structures issues de synthèse le cobalt est présent en espèce  $\text{Co}^{2+}$  en coordination tétraédrique dans la charpente aluminophosphate.

Après calcination, les mêmes signaux sont présents dans les structures calcinées avec des intensités différentes.

Pour que nous puissions faire une comparaison entre les spectres obtenus avant et après calcination, nous avons jugé nécessaire de faire un spectre RPE de la cavité à vide. Le spectre obtenu est représenté sur la *figure 10*.



**Figure 10** : Spectre RPE de la cavité à vide

Ce spectre, obtenu à une température de 6°K, présente deux signaux. A une température de 110°K ces signaux seraient moins intenses.

Le premier signal est très faible avec  $g=4,31$  et ne risque pas d'influer nos résultats par contre le deuxième signal est un peu plus intense avec  $g=2$  et on le trouve dans tous les spectres obtenus.

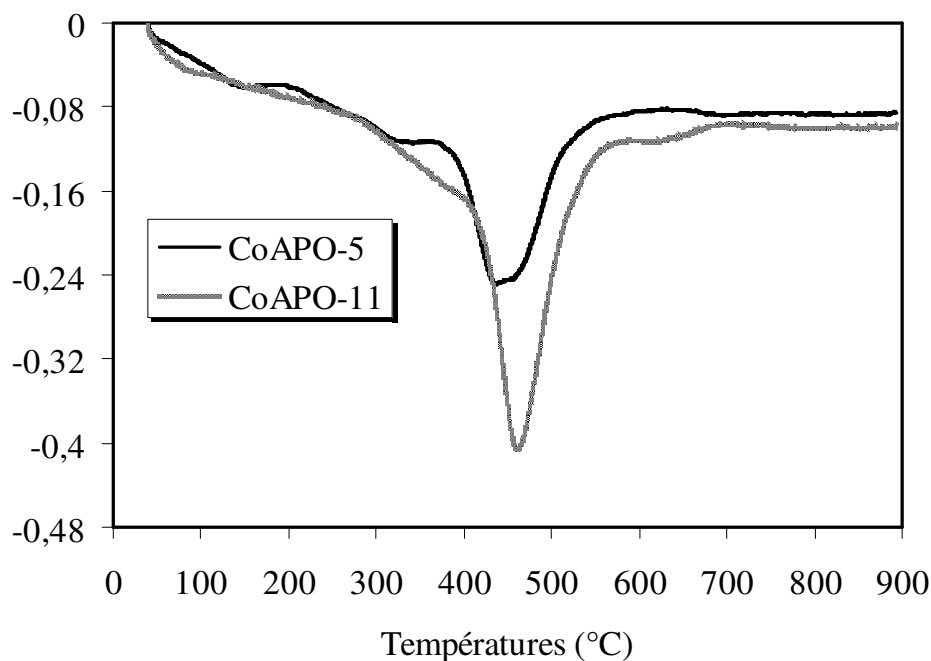
Pour le CoAPO-5, la calcination a mené à la diminution de l'intensité des signaux caractéristiques de l'espèce  $Co^{2+}$ , par contre, deux signaux à  $g=2,21$  et  $2,16$  sont apparus. Ces signaux sont attribués par Hong et al [20] à des défauts cristallins de nature paramagnétique. Cette diminution de l'intensité du signal nous laisse penser qu'il y a eu oxydation partielle des espèces  $Co^{2+}$  en  $Co^{3+}$ . Cette hypothèse est appuyée par certains auteurs [17, 21-23].

D'autres auteurs [18, 19, 24] supposent que la calcination mène à une distorsion du réseau autour de l'espèce  $Co^{2+}$  et la création d'une espèce diamagnétique Co-O-O-H, ce qui explique la diminution du signal et le passage du solide d'une couleur bleu à une couleur verte.

D'autre part et contrairement à nos attentes, le spectre RPE du solide CoAPO<sub>4-11</sub> calciné présentent les mêmes signaux caractéristiques de l'espèce  $Co^{2+}$  tétracoordonnée mais avec des intensités plus importantes et inexplicées.

Une oxydation en température programmée a été effectuée pour les deux échantillons CoAPOs. Un pic de désorption de l'oxygène est présent à des températures de 443°C pour la structure CoAPO<sub>4-5</sub> et 465°C pour le CoAPO<sub>4-11</sub>. Pour cette dernière l'aire de ce pic est plus importante indiquant la quantité importante d'oxygène chimisorbée dans ce solide.

Ces résultats pourraient appuyer l'hypothèse d'une oxydation des espèces  $Co^{2+}$  en  $Co^{3+}$ , à des températures comprises entre 400 et 500°C, lors de la calcination.



**Figure 11 :** Oxydation en température programmée des structures  $CoAPO_4-5$  et  $CoAPO_4-11$ .

### 3.4 Conclusion :

Les résultats obtenus par une analyse par résonance paramagnétique électronique complétée par une oxydation en température programmée des structures  $CoAPOs$ , nous ont permis :

- ✓ De mettre en évidence l'insertion des espèce  $Co^{2+}$  en coordination tétraédrique dans la charpente aluminophosphate issue de synthèse.
- ✓ D'appuyer la possibilité qu'il ait oxydation partielle du  $Co^{2+}$  en  $Co^{3+}$  lors de la calcination.
- ✓ De noter une distorsion de la symétrie autour du cobalt et une apparition de défauts cristallins après calcination des solides  $CoAPOs$ .

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1] W. Künding, *Nucl. Instrum. Methods*, 75 (1969) 336.
- [2] J. M. D. Coey, *Atom. Energ. Rev*, 18 (1980) 73.
- [3] C. M. Cardile, N. J. Tapp, N. B. Milstone, *Zeolites*, 10 (1990) 90.
- [4] A. Brückner, U. Lohse, H. Mehner, *Micropor. Mater*, 20 (1998) 207.
- [5] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 763.
- [6] F. Van der Wood, *Phys. Stat. Sol*, 17 (1966) 417.
- [7] I. Dészi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Molnàr, N. A. Eissa. *Phys. Stat. Sol*, 22 (1967) 617.
- [8] J. B. Forsyth, I.G. Hedley, C. E. Johnson, *J. Phys. C. Ser*, 2-1 (1968) 179.
- [9] B. G. Davy, J. D Russel, M. J. Wilson, *Geoderma*, 14 (1975) 185
- [10] B. A. Goodman, D.G. Lewis, *J. Soil. Sci*, 32 (1981) 351.
- [11] S. A. Fysh, P. E. Clark, *Phys. Chem. Minerals*, 8 (1982) 180.
- [12] B. Benaichouba, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Claude Bernard, Lyon I. 1982
- [13] N. J. Tapp, C. M. Cardile, *Zeolites*. 10 (1990) 680
- [14] K. Làzar, A.M. Szeleczky, N.K. Mal, A.V. Ramaswamy, *Zeolites*, 19 (1997) 123.
- [15] P. Fejes, J. B. Nagy, K. Kovfacs, G. Vanko, *Appl Catal A: General*, 145 (1996) 155
- [16] C. Montes, M. E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys.Chem*, 94 (1990) 6425.
- [17] L. E. Iton, I. Choi, J. A.Desjardin, V. A. Maroni, *Zeolites*. 9 (1989) 535.
- [18] V. Kurshev, L. Kevan, D.J. Parillo, C. Pereira, G .T. Kokotailo, R.J. Gorte, *J. Phys. Chem*, 9 (1994) 10160.
- [19] C.N. Wu, K. J. Chao, H. Chang, L.J. Lee, C. Naccache, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 93 (1997) 3551.
- [20] S. B. Hong, S. J. Kim, Y.S. Uh, *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 15923.
- [21] R. A. Schoonheydt, R. de Vos, J. Pelgrims, H. Leeman, *Zeolites: Facts, Figures, Future, Studies in Surface Science and Catalysis*, P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Ed. Elsevier : Amsterdam, 49 (1989) 559.
- [22] V. P. Shiralkar, C. H. Saldarriaga, J. O. Perez, A. Clearfield, *Zeolites*. 9(1989) 474.
- [23] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem*. 100 (1996) 8977.
- [24] H. Berndt, A. Martin, Y. Zhang, *Micropor. Mater*. 6 (1996) 1.