

**CHAPITRE II**

***ELABORATION ET CARACTERISATION DES SOLIDES***

***MeAPO<sub>4</sub>-5 ET MeAPO<sub>4</sub>-11***

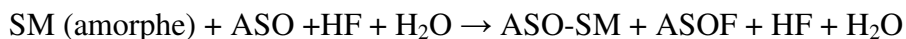
Dans ce chapitre, seront décrites les méthodes de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail.

Les solides synthétisés sont des aluminophosphates microporeux de phases AFI et AEL non dopées et dopées au fer, au cobalt ou à l'étain.

### **1. MECANISMES DE FORMATION DES SOLIDES MICROPOREUX :**

D'une manière générale, les solides microporeux (zéolithes, métallophosphates) 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 ...), un solvant (eau), un agent minéralisateur (ion hydroxyle ou ion fluorure) 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.

Comme toute réaction chimique, il est important de commencer par la présentation des phénomènes thermodynamiques entrant en jeu. Pour ce faire, il convient alors de considérer la totalité du procédé de synthèse. Helmkamp et Davis furent les premiers à le faire [1]. Plus récemment, Piccione et al. [2] ont attentivement étudié les interactions entre l'agent structurant organique (ASO) et la charpente zéolithique dans laquelle il se trouve occlus (par clathratisation). Le procédé de synthèse peut être décrit comme suit (où F est l'agent mobilisateur) :



ASO-SM représente la phase cristallisée (solide microporeux SM avec la clathratisation de l'agent structurant AS). Les coefficients stoechiométriques sont volontairement omis car ils diffèrent d'une synthèse à une autre.

La thermodynamique de cette réaction peut être répartie en trois étapes :

- La transformation d'un aluminosilicate ou métallophosphate amorphe en un solide microporeux,
- La migration de l'agent structurant organique (ASO) de la solution vers la charpente,
- La dilution des espèces ASO et HF restantes en solution à la fin de la synthèse.

Piccione et al. ont montré que chacune de ces étapes contribue à l'ensemble des phénomènes thermodynamiques et qu'aucune variable ne domine l'ensemble des enthalpies libres de Gibbs [2]. Les différences énergétiques de l'ensemble des procédés de synthèse utilisant une grande variété de structurants organiques sont suffisamment faibles pour dire que ce facteur n'est pas déterminant dans la synthèse des solides microporeux [2]. L'analyse thermodynamique suggère, que des facteurs cinétiques ont une importance majeure et plus spécialement la cinétique de germination qui semble être une étape critique lorsqu'elle est impliquée dans la prédiction d'un matériau obtenu à partir d'une préparation de composition donnée.

Plusieurs mécanismes de cristallisation sont donc proposés et peuvent être regroupés dans deux approches de formation différentes. Il s'agit de :

L'approche de Berrer [3] :

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.

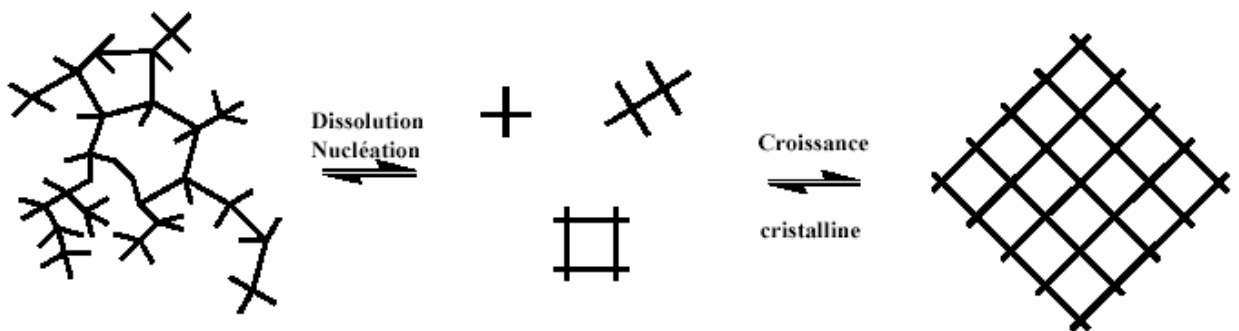


Figure 1 : Formation du solide microporeux depuis la phase liquide du gel

L'approche de Flanigen [4] :

De leur côté, Flanigen et al. [4] 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 équivaldrait au mécanisme proposé par Barrer [3].

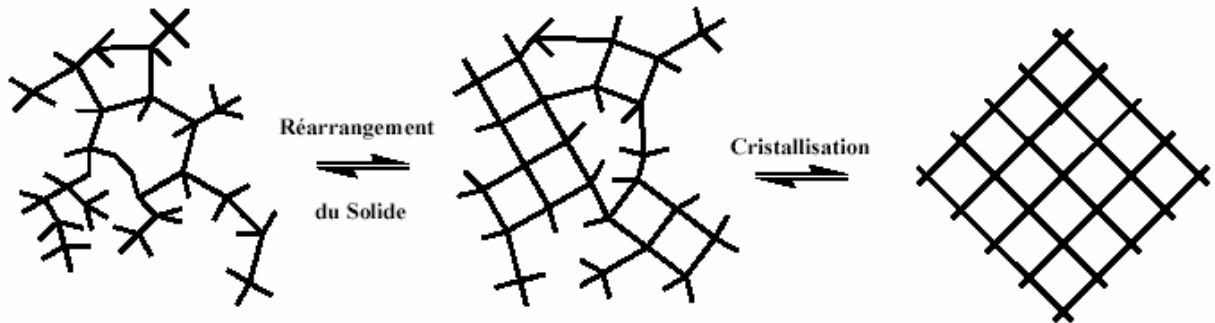


Figure 2 : Formation du solide microporeux par réorganisation de la phase solide du gel

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

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdre  $AlO_4^-$  et  $PO_4^+$  liés par des ponts oxygènes. La formation du réseau résultant de cet enchaînement se fait par la cristallisation d'un gel formé à partir d'un mélange solvant-aluminophosphate en présence d'un agent structurant qui est une molécule organique dite « template ».

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

### **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 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.

Les Sources d'aluminium :

Les sources d'aluminium utilisées dans la synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivés, sont souvent similaires à celles utilisées dans la synthèse des zéolithes. Ces sources sont des réactifs de types pseudoboehmite (AlOOH) (ou oxyde d'aluminium hydraté) ou l'isopropylate d'aluminium (Al(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). D'autres réactifs tels que NaAlO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sont rarement utilisés.

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 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou de l'acide phosphorique à 100%. Par ailleurs, Wilson et al. [5] ont proposé d'autres sources organiques telle que le triéthylphosphate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou le (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mais ces sources sont rarement utilisées.

Le structurant :

Toutes les élaborations de matériaux microporeux aluminophosphates et dérivés s'effectuent en présence d'un structurant organique. La structure obtenue dépend de la distribution de charge, la taille et la forme de ce structurant et plusieurs remarques peuvent être formulées concernant son rôle :

- un agent structurant peut conduire à différentes structures (le tétraéthylammonium peut former des structures de type AlPO<sub>4-18</sub> ou AlPO<sub>4-34</sub>),
- différents agents structurants avec des tailles et des formes différentes peuvent mener aux mêmes structures (l'agent structurant de l'AlPO<sub>4-5</sub> peut être le tétrapropylammonium, le tri-n-propylamine ou 23 autres amines),
- enfin, certaines structures sont obtenues sans agent structurant.

Dans le *tableau 1*, sont regroupés les agents structurants utilisés pour des structures aluminophosphates bien connues classées selon la taille des micropores.

**Tableau 1 : structurants organiques utilisés pour la synthèse des aluminophosphates [6]**

Structure	Nombre de structurants	Les structurants les plus utilisés
Pores de grande taille		
AlPO <sub>4</sub> -5	>25	Tri-n-propylamine Triéthylamine Tetrapropylammonium
AlPO <sub>4</sub> -36	2	Tri-n-propylamine
AlPO <sub>4</sub> -37	1	Tétrapropylammonium+tétraméthyleammonium
AlPO <sub>4</sub> -46	1	di-n-propylamine
Pores de taille moyenne		
AlPO <sub>4</sub> -11	>7	di-iso-propylamine di-n-propylamine
AlPO <sub>4</sub> -31	2	di-n-propylamine
AlPO <sub>4</sub> -41		di-n-propylamine
Petite porosité		
AlPO <sub>4</sub> -14		Isopropylamine
AlPO <sub>4</sub> -17	4	Quinuclidine, piperdine
AlPO <sub>4</sub> -18	1	Tétraéthylammonium
AlPO <sub>4</sub> -34	3	Tetraethylammonium
AlPO <sub>4</sub> -35		Quinuclidine
AlPO <sub>4</sub> -44	1	Cyclohexylamine
AlPO <sub>4</sub> -47	3	Diéthyléthanolamine
Très petite porosité		
AlPO <sub>4</sub> -20	3	Tétraméthylammonium

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 prise en compte lors de la synthèse. Par exemple un acide orthophosphorique à 85% contient 61,6% en masse de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 38,4% d'eau

Les sources de métaux :

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

## **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°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.

## **2.3 La 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'espace.

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.

## **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.

Lors de l'élaboration des aluminophosphates, nombreux sont les facteurs qui influent sur la nature, la structure, la concentration des espèces intermédiaires et aussi sur l'homogénéité texturale et la composition sur tout le volume du réseau cristallin obtenu.

La taille des cristaux est contrôlée par le taux de germination. Dans un système fermé, la germination est un phénomène thermodynamique basé sur le réarrangement du gel qui conduit à la genèse des premières mailles cristallographiques organisées du cristal [7]. Le taux de germination peut être contrôlé par :

➤ ***La nature et la quantité des réactifs :***

La synthèse d'aluminophosphate se fait en présence de sources appropriées d'aluminium et de phosphore. Les atomes d'aluminium, dans la suspension d'hydroxyde d'aluminium, sont en coordination octaédrique, entourés par les oxygènes des molécules d'eau ou des ions hydroxydes. L'ajout de l'acide phosphorique mène à une dépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium donnant naissance à des espèces où l'aluminium a un environnement tétraédrique. La formation de ces espèces est favorisée pour une fraction molaire P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprise entre 1,3 et 1,7 [8]. Mais ces espèces sont instables dans un environnement où le pH est faible et peuvent, sous l'effet de l'eau, retrouver un environnement octaédrique [8]. La présence de l'agent structurant a pour rôle de les stabiliser et conserver leur coordination tétraédrique jusqu'à la cristallisation totale, pour donner la structure microporeuse désirée [9]. Un rapport Agent structurant/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> légèrement supérieur à 1 est donc souhaitable [9].

➤ ***La durée de mûrissement (vieillessement du gel réactionnel) :***

Une augmentation de la durée de mûrissement a pour effet d'augmenter le nombre de germes et par conséquent diminuer la taille des cristaux de l'aluminophosphate [10,11]

➤ ***Le pH du milieu réactionnel :***

Sa valeur optimale est comprise entre 3 et 10. Une augmentation de l'alcalinité du gel réactionnel a pour effet d'élever la sursaturation du milieu et peut donc ajuster le taux de germination.

Le pH est fonction de nombreux paramètres tels que la réactivité de la source de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le rapport P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/structurant organique et la présence d'adjuvants ou agents mobilisateur tel que l'acide fluorhydrique. Il faut noter qu'avant l'ajout de la source de métal, il est nécessaire de s'assurer que le pH du milieu ne favorise pas la précipitation de ce métal.

L'ajustement du pH se fait, selon les cas, par ajout de d'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium.

➤ ***La présence éventuelle de l'acide fluorhydrique :***

S'opposant à l'obtention de cristaux de petite taille (nanocristaux), l'utilisation d'anions fluorure modifie la solubilisation de la phase solide du gel qui passe par la formation de complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T (T=P, Al, ...). La condensation entre les groupements hydroxyles de ces espèces conduit ensuite à l'édification de la charpente minérale. Le pH du milieu réactionnel est compris entre 5 et 9. La concentration des éléments T en solution est plus faible et les durées de cristallisation sont plus longues. Les cristaux sont généralement de plus grande taille et présentent moins de défauts [12].

L'ajout d'acide fluorhydrique permet également la synthèse de nouvelles structures ou de matériaux à l'état pur comme l'AlPO<sub>4</sub>-34 [13,14]. En effet, les ions fluorures complexent les atomes d'aluminium tout en jouant le rôle d'agents "co-structurants". Ils peuvent même former des liaisons covalentes avec le réseau.

➤ ***La température et la durée de cristallisation :***

La température a un effet sur la taille des cristaux des matériaux microporeux puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation. Pour des températures de synthèse élevées, la croissance des cristaux l'emporte sur le taux de germination.

Le domaine optimal de température de synthèse des aluminophosphates est compris entre 100 et 200°C. Pour des températures inférieures à 100°C, les phases obtenues sont de type (AlPO<sub>4</sub>, nH<sub>2</sub>O). Des températures de synthèse dépassant 200°C, favorisent l'obtention de phases denses (fermées).

La durée optimale de chauffage varie selon le type de matériaux voulu. Généralement, elle est comprise entre quelques heures et 10 jours. Cette durée pourrait être diminuée si la cristallisation d'effectue en mode agité ou en micro-onde

### **3. SYNTHÈSE DES ALUMINOPHOSPHATES ETUDIÉS :**

#### **3.1 Réactifs :**

Le *tableau 2* regroupe les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés dans nos synthèses.

**Tableau 2 : réactifs employés pour la synthèse des aluminophosphates étudiés**

Elément	Réactifs	Pureté	Fournisseur
<i>Aluminium</i>	Isopropylates d'aluminium Al[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO]	98%	Fluka
<i>Phosphore</i>	Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	Prolabo
<i>Fer</i>	Trichlorure de fer FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	98%	Prolabo
<i>Cobalt</i>	Acétate de cobalt II C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Co.4H <sub>2</sub> O	99%	Riedel-de Haën
<i>Etain</i>	tétrachlorure d'étain SnCl <sub>4</sub>	99%	Aldrich
<i>Structurants</i>	Triéthylamine	98%	Fluka
<i>organiques</i>	Di-propylamine	98%	Fluka

### 3.2 Schémas et conditions de synthèse :

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

La synthèse de ces matériaux est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène. Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Wilson et al. [5,15] et Messina et al. [16].

Le mélange réactionnel est obtenu en mettant en contact, sous agitation constante les différentes sources d'éléments nécessaires à la formation des structures recherchées. Vu la nature hygroscopique de certains réactifs, la préparation de ces mélanges a été effectuée sous boîte à gants sous atmosphère d'azote à la pression atmosphérique. Les structurants organiques utilisés sont la triéthylamine pour les phases AFI et la di-propylamine pour les phases AEL. Pour les aluminophosphates dopés au fer et à l'étain, un mûrissement du gel, à 90°C pendant 96 heures, précède l'ajout du structurant organique.

Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) est placé dans un autoclave. La cristallisation a alors lieu à une température fixe de 200°C sur une durée de 24 heures pour les phases AFI et 40 heures pour les phases AEL.

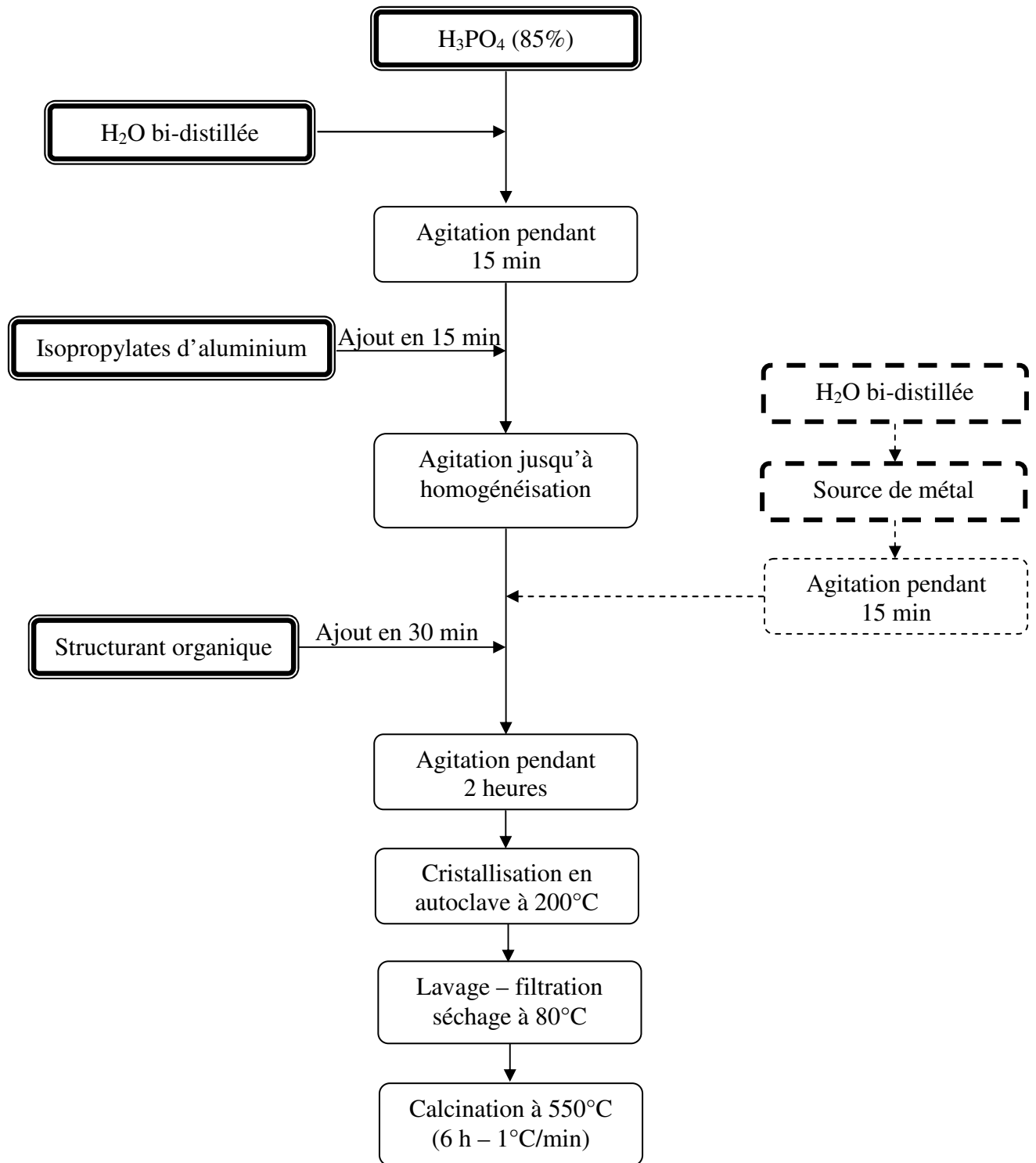


Figure 3 : Schéma de synthèse des solides préparés

Le tableau 3 regroupe la composition du gel de départ des différents aluminophosphates préparés ainsi que leurs conditions de synthèse.

La poudre obtenue est ensuite lavée, séparée par filtration, broyée puis séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. A cette étape, les matériaux sont appelés *issus de synthèse*. Une dernière étape, la calcination, permet d'obtenir les composés microporeux après départ de l'agent structurant.

**Tableau 3 : compositions des gels et conditions de préparation des aluminophosphates**

Matériaux	Composition du gel					Mûrissement		Cristallisation		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MeO	R	H <sub>2</sub> O	pH	Température	Temps	Température	Temps
AlPO-5	1	1	0	1,4	70	8,6	-	-	200 °C	24 h
AlPO-11	1	1	0	1,4	70	9,6	-	-	200 °C	40 h
FAPO-5	0,9	1	0,1	1,4	70	10,2	90°C	96 h	200 °C	24 h
CoAPO-5	0,9	1	0,1	1,4	70	8,4	-	-	200 °C	24 h
SnAPO-5	0,8	1	0,2	1,4	70	7,6	90°C	96 h	200 °C	24 h
FAPO-11	0,9	1	0,1	1,4	70	9,5	90°C	96 h	200 °C	40 h
CoAPO-11	0,9	1	0,1	1,4	70	8,4	-	-	200 °C	40 h
SnAPO-11	0,8	1	0,2	1,4	70	7,8	90°C	96 h	200 °C	40 h

### 3.3 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*.

**Tableau 4 : Allure des matériaux obtenus à différentes étapes de leur élaboration**

Matériaux	Mélanges réactionnels	Solides issus de synthèse	Solides calcinés
AlPO <sub>4</sub> -5	Sol. blanche	Poudre blanche	Poudre écru
AlPO <sub>4</sub> -11	Sol. blanche	Poudre blanche	Poudre écru
FAPO <sub>4</sub> -5	Sol. jaune	Poudre vert foncé	Poudre ocre
CoAPO <sub>4</sub> -5	Gel rose	Poudre bleue	Poudre verte
SnAPO <sub>4</sub> -5	Gel consistant blanc	Poudre blanche	Poudre blanche
FAPO <sub>4</sub> -11	Sol jaune	Poudre vert clair	Poudre ocre
CoAPO <sub>4</sub> -11	Gel rose	Poudre bleu	Poudre verte
SnAPO <sub>4</sub> -11	Gel consistant blanc	Poudre blanche	Poudre blanche

**4. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLIDES PREPARES :**

**4.1 Analyse chimique par émission atomique :**

L'analyse chimique élémentaire est effectuée par émission à plasma par couplage inductif (ICP). Les échantillons, calcinés, sont tous mis en solution par attaque acide (HCl+HNO<sub>3</sub>) avant d'être envoyés dans la flamme.

Cette technique a permis de connaître la composition chimique des échantillons préparés et de vérifier la teneur en métaux dans les aluminophosphates substitués. Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau 5*.

**Tableau 5 :** composition chimique des aluminophosphates calcinés

Matériaux	Composition chimique (% atomique)			Me <sub>gel</sub> (%)	Me <sub>solide</sub> (%)	Formule Chimique (TO <sub>2</sub> )
	Me	Al	P			
AlPO <sub>4-5</sub>	-	42,5	57,5	0	0	Al <sub>0,425</sub> P <sub>0,575</sub> O <sub>2</sub>
CoAPO <sub>4-5</sub>	2,2	52,2	45,6	2,6	2,2	Co <sub>0,022</sub> Al <sub>0,522</sub> P <sub>0,456</sub> O <sub>2</sub>
FAPO <sub>4-5</sub>	5,5	37,2	57,3	5	5,5	Fe <sub>0,055</sub> Al <sub>0,372</sub> P <sub>0,573</sub> O <sub>2</sub>
SnAPO <sub>4-5</sub>	4,4	48,1	47,4	5,3	4,4	Sn <sub>0,044</sub> Al <sub>0,481</sub> P <sub>0,474</sub> O <sub>2</sub>
AlPO <sub>4-11</sub>	-	48,2	51,8	0	0	Al <sub>0,482</sub> P <sub>0,518</sub> O <sub>2</sub>
CoAPO <sub>4-11</sub>	2,5	44,4	53,1	2,6	2,5	Co <sub>0,025</sub> Al <sub>0,444</sub> P <sub>0,531</sub> O <sub>2</sub>
FAPO <sub>4-11</sub>	5,6	41,5	52,9	5	5,6	Fe <sub>0,056</sub> Al <sub>0,415</sub> P <sub>0,529</sub> O <sub>2</sub>
SnAPO <sub>4-11</sub>	1,5	52,1	46,4	5,3	1,5	Sn <sub>0,015</sub> Al <sub>0,521</sub> P <sub>0,464</sub> O <sub>2</sub>

Où

Me<sub>gel</sub> (%) = [Me/(Me+Al+P)] : teneur en élément Me dans le mélange réactionnel.

Me<sub>solide</sub> (%) = [Me/(Me+Al+P)] : teneur en élément Me dans le solide obtenu.

Sur les résultats obtenus, nous notons un rapport P/Al très proche de 1 pour la structure AlPO<sub>4-11</sub>. Pour l'AlPO<sub>4-5</sub>, cette valeur est légèrement supérieure à 1 mais reste dans la limite des valeurs proposées par la littérature [5]. Nous pouvons constater également que les teneurs des solides en éléments Fe et Co sont très proches que celles fixées dans le gel réactionnel. Ceci montre qu'à de faibles quantités dans le mélange réactionnel, le fer et le cobalt sont entièrement introduits dans le solide obtenu.

Pour l'étain, nous remarquons que la teneur en cet élément est inférieure à celle fixée lors de la préparation du gel, en particulier, dans la structure SnAPO<sub>4-11</sub> où le rapport Sn<sub>solide</sub>(%)/Sn<sub>gel</sub>(%) n'est que de 28 % uniquement.

En outre, les résultats obtenus par cette analyse ne nous permettent pas de confirmer s'il y a substitution de l'élément Me dans un site aluminium ou phosphore de la charpente.

## 4.2 Diffraction des rayons X :

La diffraction X nous permet de mettre en évidence la bonne cristallinité de ces solides d'une part et de vérifier d'autre part, s'ils présentent les phases désirées. Pour ce faire, les spectres obtenus pour les différentes structures AFI et AEL issues de synthèse et calcinées sont comparés avec ceux présents dans la littérature.

Un affinement du profil des spectres de diffraction est effectué en utilisant le programme FULLPROF [17]. Les différents paramètres affinés sont :

- le facteur d'échelle,
- le fond continu,
- le décalage de zéro,
- les paramètres de maille,
- les paramètres de largeur et de profil de raie,
- les facteurs d'asymétrie.

Ceci nous permettra d'étudier l'influence de l'insertion des éléments métalliques sur les paramètres de mailles des structures AFI et AEL.

De plus, en l'absence de contraintes importantes, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer :

$$D_C = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}$$

Avec  $D_C$  : diamètre des cristallites

$K$  : constante de forme ( $\approx 0,9$ ),

$\lambda$  : longueur d'onde de la source (pour le cuivre  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),

$\theta$  : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg),

FWHM : largeur à mi-hauteur exprimée en degré.

Les largeurs à mi-hauteur FWHM sont déterminées en utilisant le programme X'PERT HighScore. Elles seront données à titre indicatif mais permettent cependant d'avoir une bonne idée sur l'ordre de grandeur des tailles des cristaux et de leur évolution.

### 4.2.1 Phase AFI

Sur la figure 3 sont présentés les spectres de diffraction X des structures  $AlPO_4-5$ ,  $FAPO_4-5$ ,  $CoAPO_4-5$  et  $SnAPO_4-5$  issues de synthèse. La figure 4 présente les spectres de diffraction des différentes phases AFI calcinées.

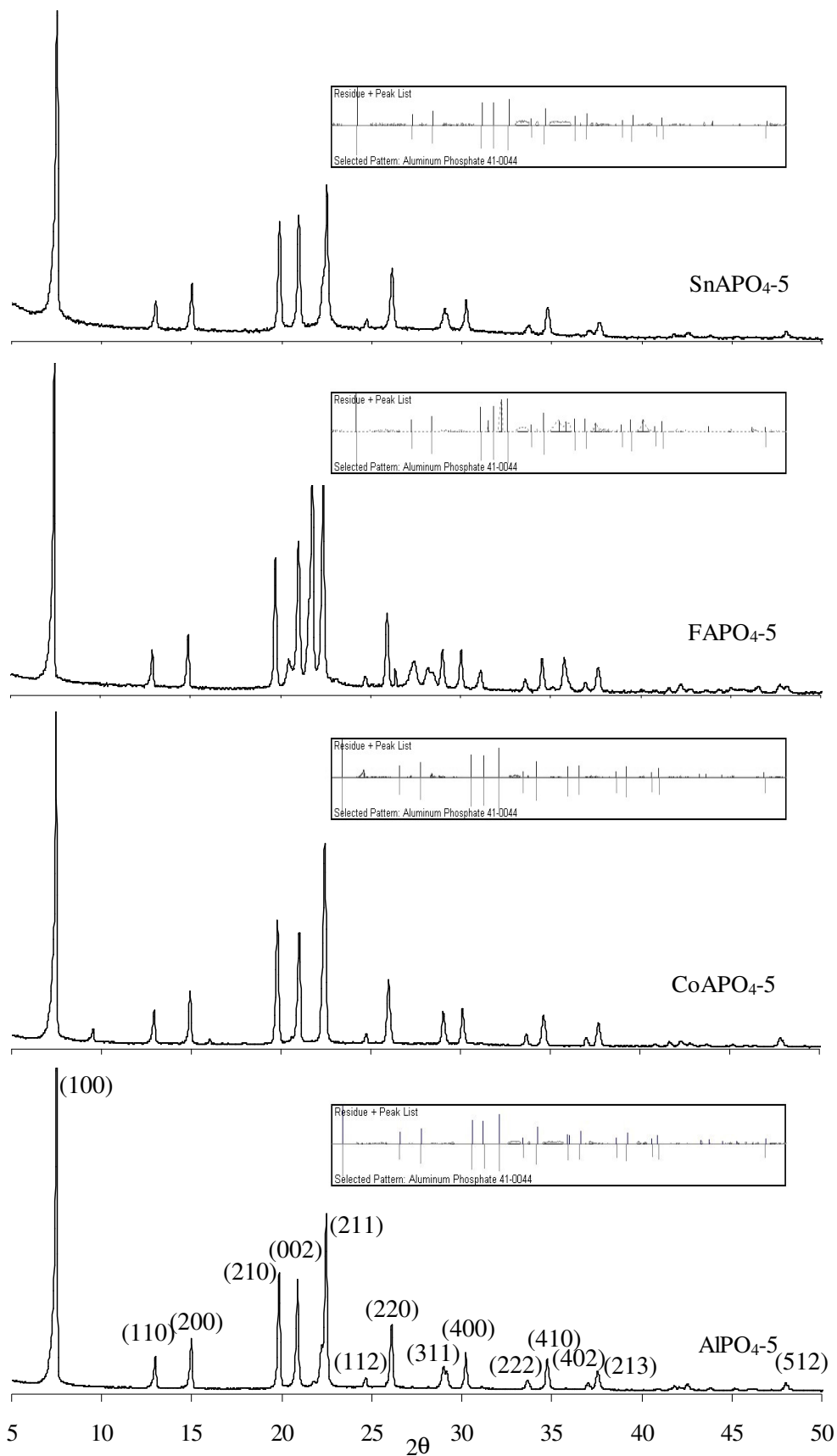


Figure 3 : Spectres de diffraction X des structures AFI issues de synthèse

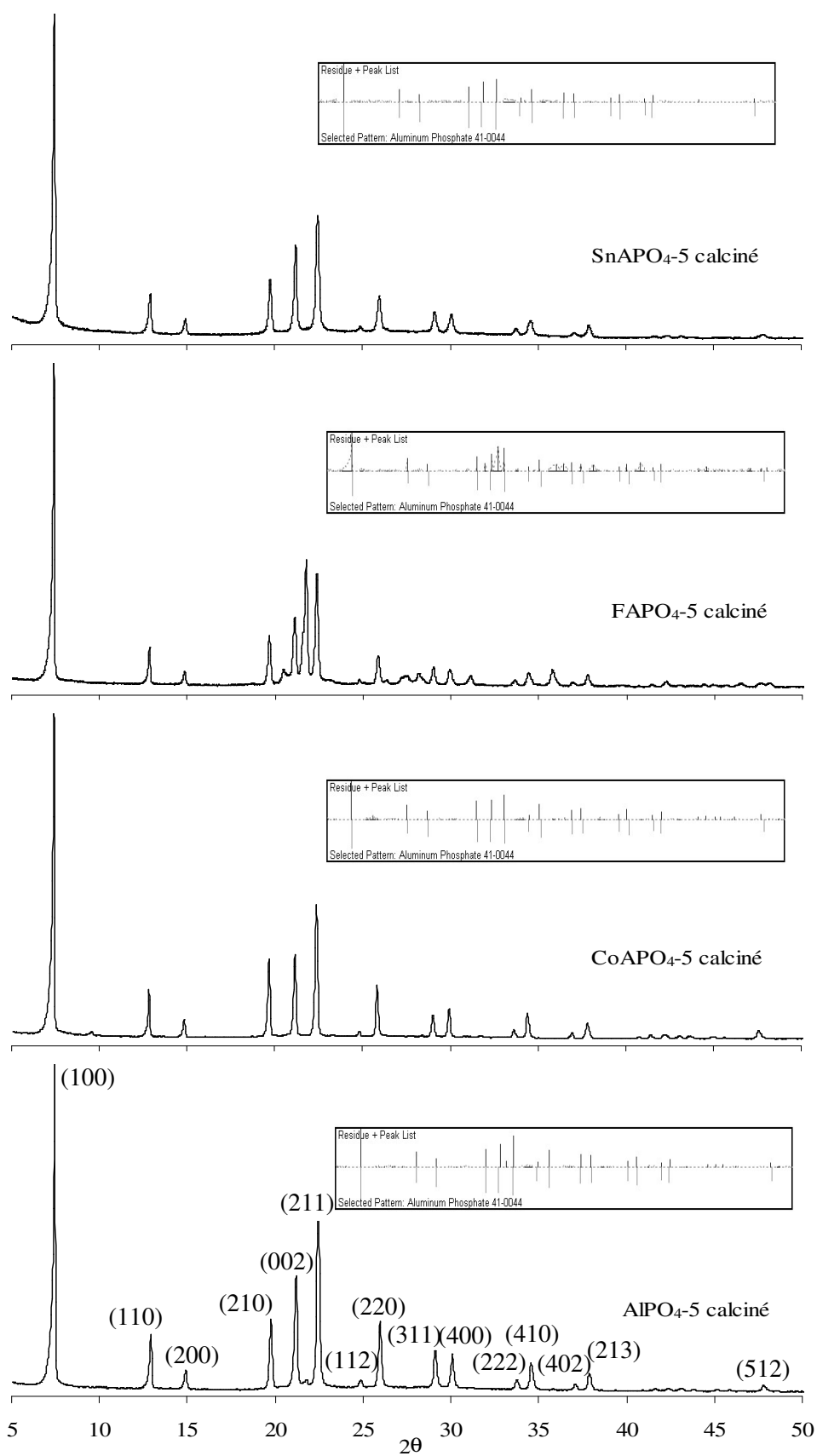


Figure 4 : Spectres de diffraction X des structures AFI calcinées

Une comparaison de ces spectres avec ceux proposés dans la littérature [5, 18-21] montre que :

- les raies caractéristiques d'une structure AFI sont bien présentes. Donc les phases obtenues présentent bien la structure désirée.
- Les phases AlPO<sub>4-5</sub>, CoAPO<sub>4-5</sub> et SnAPO<sub>4-5</sub> sont d'une grande pureté.
- Dans le spectre correspondant au FAPO<sub>4-5</sub> des raies supplémentaires ont été détectées. Ces raies peuvent correspondre à des structures impures non définies ou peuvent être une conséquence des distorsions de la charpente après l'insertion du fer dans la structure.
- De légers déplacements, par rapport à la phase AlPO<sub>4-5</sub>, sont notés pour certaines réflexions et varient selon le métal inséré dans la structure.
- La calcination mène à une modification de l'intensité de certaines raies de diffraction.

L'affinement des spectres des différentes structures AFI calcinées a été effectué en considérant les structures monophasées. Pour une structure AFI, la maille est hexagonale de symétrie *P6cc* et les paramètres de maille donnés dans la littérature [18] sont :

$$a = b = 13,7104 \text{ \AA} ; c = 8,4616 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

L'affinement a montré que la structure FAPO<sub>4-5</sub> contient des phases impures non définies. Une réflexion caractéristique de ces impuretés est située à  $2\theta = 21,71^\circ$ . La région correspondant à cette réflexion a été exclue pour pouvoir poursuivre les affinements et obtenir les paramètres de mailles de la phase prédominante c'est-à-dire la phase AFI.

Les paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées sont regroupés dans le *tableau 6*

Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont du même ordre de grandeur que celles cités dans la littérature [18, 19].

Les résultats montrent que l'insertion de l'élément métallique dans la structure AlPO<sub>4-5</sub> a une influence sur les paramètres de maille. Pour les structures FAPO<sub>4-5</sub> et SnAPO<sub>4-5</sub>, une augmentation des paramètres *a* et *b* ainsi que du volume de la maille, par rapport à la structure AlPO<sub>4-5</sub>, est notée. Les structures sont classées selon l'ordre décroissant des paramètres *a*, *b* et du volume de maille comme suit : FAPO<sub>4-5</sub> > SnAPO<sub>4-5</sub> > CoAPO<sub>4-5</sub> alors que le classement selon l'ordre décroissant du paramètre *c* est le suivant : FAPO<sub>4-5</sub> > CoAPO<sub>4-5</sub> > SnAPO<sub>4-5</sub>.

Le rapport *c/a* varie très légèrement entre les différentes structures et il est très proche du rapport *c/a* d'une structure hexagonale compacte.

**Tableau 6 :** Paramètres de maille des différentes structures AFI calcinées

Solides	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	13,7044	8,3944	0,6125	90	90	120	1365,432
$\text{CoAPO}_4\text{-5}$	13,6862	8,4001	0,6138	90	90	120	1362,520
$\text{FAPO}_4\text{-5}$	13,8148	8,4270	0,6100	90	90	120	1392,813
$\text{SnAPO}_4\text{-5}$	13,7287	8,3861	0,6138	90	90	120	1368,842

Nous pouvons noter que le volume de la maille varie dans le même sens d'évolution que le taux de présence des éléments métalliques dans les solides.

La diminution du volume de la maille lorsque le cobalt est introduit a été notée également par Kurshev et al. [22]. Dans ces travaux le volume de la maille passe de 1554 Å<sup>3</sup> pour la structure  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  à 1375 Å<sup>3</sup> pour un  $\text{CoAPO}_4\text{-5}$  où le cobalt est présent avec un taux de 2%.

Les diamètres des cristallites des différentes structures AFI issues de synthèse et calcinées ont été estimés en utilisant l'équation de Scherrer et en utilisant la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau 7*.

Ces résultats montrent que pour les structures issues de synthèse, la taille des cristaux n'est pas influencée par la nature du métal inséré dans la structure. Cependant, sur les structures calcinées, la taille varie d'une phase à une autre. Les solides sont classés par ordre décroissant de taille des cristaux comme suit :  $\text{FAPO}_4\text{-5} > \text{SnAPO}_4\text{-5} > \text{CoAPO}_4\text{-5} > \text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Ces résultats peuvent indiquer qu'en présence d'un élément métallique, la croissance l'emporte sur la germination et cette croissance dépend de l'élément métallique inséré.

**Tableau 7 :** taille moyenne des cristaux pour les différentes structures AFI issues de synthèse et calcinées.

Solides	Taille moyenne des cristallites $D_C$ (Å)	
	Issu de synthèse	Calciné
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	817	613
$\text{CoAPO}_4\text{-5}$	817	817
$\text{FAPO}_4\text{-5}$	817	1190
$\text{SnAPO}_4\text{-5}$	817	952

#### 4.2.2 Phase AEL :

Les spectres de diffraction X des structures  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ,  $\text{FAPO}_4\text{-11}$ ,  $\text{CoAPO}_4\text{-11}$  et  $\text{SnAPO}_4\text{-11}$  issus de synthèse sont présentés sur la *figure 5* tandis que sur la *figure 6* sont présentés les spectres de diffraction des différentes phases AEL calcinées.

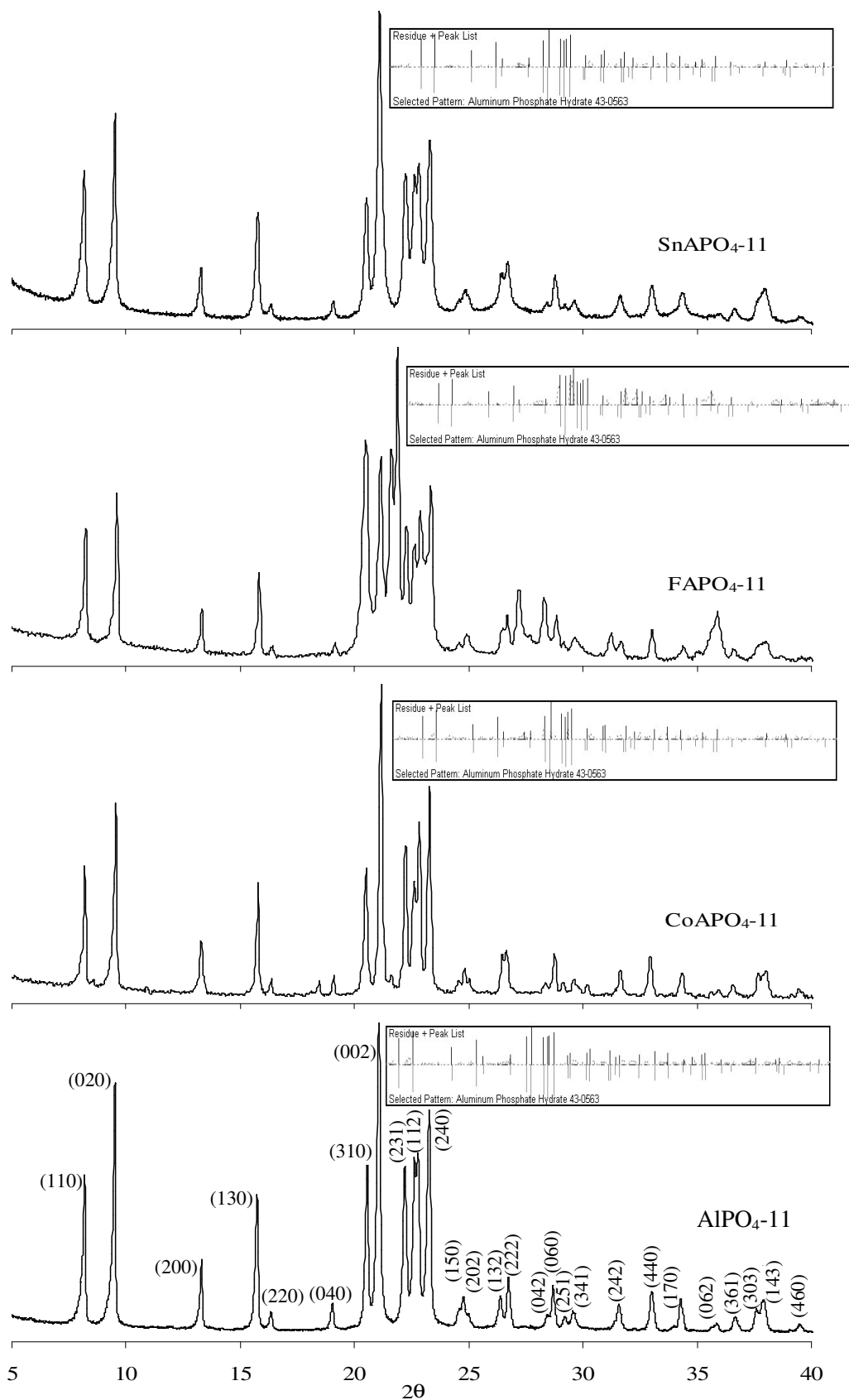


Figure 5 : Spectres de diffraction X des structures AEL issues de synthèse

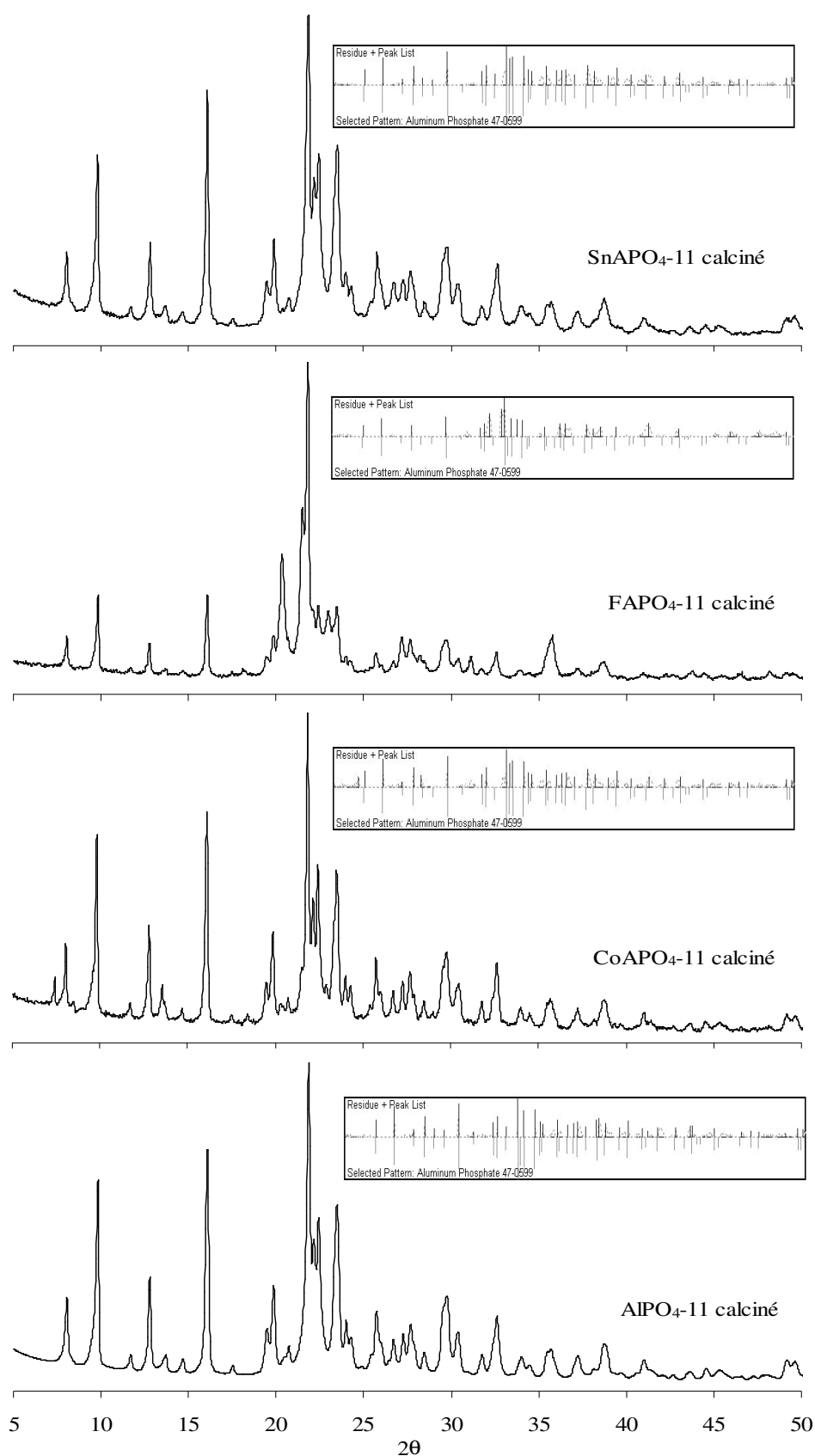


Figure 6 : Spectres de diffraction X des structures AEL calcinées

Une comparaison de ces spectres avec ceux rapportés dans la littérature [5] montre que :

- Les phases issues de synthèse obtenues présentent la structure désirée puisque les raies caractéristiques d'une structure AEL sont bien présentes [5].
- Les phase AlPO<sub>4-11</sub>, CoAPO<sub>4-11</sub> et SnAPO<sub>4-11</sub> issues de synthèse sont d'une grande pureté.
- Des raies supplémentaires sont présentes dans le spectre de diffraction de la structure FAPO<sub>4-11</sub>. Dans ce cas aussi, ces raies pourraient correspondre à des structures impures non définies ou peuvent être une conséquence des distorsions de la charpente après l'insertion du fer dans la structure.
- De légers déplacements, par rapport à la phase AlPO<sub>4-11</sub>, sont notés pour certaines réflexions et ça varie selon le métal inséré dans la structure. Ceci pourrait indiquer un changement de paramètres de la maille cristalline en présence des éléments métalliques.
- Les différentes structures AEL calcinées, présentent des spectres de diffraction différents de ceux des structures issues de synthèse. Ce phénomène a été observé par Tapp et al [23] et Khouzami et al. [24] qui ont montré qu'au cours de la réhydratation après calcination une transition du groupe de symétrie *Ima2* au groupe *Pbn2<sub>1</sub>* s'est produite.

Le profil des spectres de diffraction des différentes structures AEL issues de synthèses a été affiné en considérant la maille orthorhombique de symétrie *Ibm2* et les paramètres de maille données dans la littérature [5] sont :

$$a = 13,392 \text{ \AA} ; b = 18,729 \text{ \AA} ; c = 8,312 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 90^\circ$$

Les paramètres de maille des différentes structures AEL, obtenus après affinement sont regroupés dans le tableau 8.

**Tableau 8 : Paramètres de maille des différentes structures AEL issues de synthèse**

Solides	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )
AlPO <sub>4-11</sub>	8,4389	18,6700	13,3392	90	90	90	2101,638
CoAPO <sub>4-11</sub>	8,4106	18,6414	13,3892	90	90	90	2099,233
FAPO <sub>4-11</sub>	8,2465	18,6578	13,4327	90	90	90	2066,762
SnAPO <sub>4-11</sub>	8,4348	18,6667	13,3817	90	90	90	2106,947

Les valeurs des paramètres de mailles obtenues pour les différentes structures AEL sont du même ordre de grandeur que celles cités dans la littérature [5,25] mais elles semblent

cependant, être influencées par la présence des éléments métalliques. En effet, une évolution des paramètres a et b ainsi que du volume de la maille, se fait selon l'ordre suivant :

$$\text{SnAPO}_{4-11} > \text{CoAPO}_{4-11} > \text{FAPO}_{4-11}.$$

Par ailleurs, le paramètre c évolue selon le sens inverse c'est-à-dire :

$$\text{FAPO}_{4-11} > \text{CoAPO}_{4-11} > \text{SnAPO}_{4-11}$$

Cette évolution du paramètre c semble suivre les taux de présence des éléments métalliques donnés par les résultats de l'analyse chimique et montrent qu'en présence des éléments métallique la maille a tendance à s'allonger selon l'axe c.

De même que les structures AFI, les diamètres des cristallites des différentes structures AEL issues de synthèse et calcinées ont été estimés en employant la relation de Scherrer. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau 9*.

Pour une même structure, la taille des grains semble être influencée par la calcination où il est à noter une diminution dans le cas de l'AlPO<sub>4-11</sub> et du FAPO<sub>4-11</sub> et une croissance dans le cas du SnAPO-11 alors qu'elle reste pratiquement constante pour le CoAPO<sub>4-11</sub>.

Les solides MeAPO<sub>4-11</sub> issus de synthèse sont classés par ordre décroissant de taille des cristaux comme suit : FAPO<sub>4-11</sub> > CoAPO<sub>4-11</sub> > SnAPO<sub>4-11</sub>, une évolution qui semble suivre le taux de présence de l'élément métallique dans la structure, alors que les solides calcinés sont classés comme suit : CoAPO<sub>4-11</sub> = SnAPO<sub>4-11</sub> > FAPO<sub>4-11</sub>.

Le fait que les éléments métalliques soient présents dans la structure AEL avec des taux différents ne nous permet pas d'arriver à une conclusion sur l'évolution de la taille des cristaux avec le métal inséré.

**Tableau 9 :** *taille moyenne des cristaux pour les différentes structures AFI issues de synthèse et calcinées.*

Matériaux	Taille moyenne des cristallites D <sub>C</sub> (Å)	
	Issu de synthèse	Calciné
AlPO <sub>4-11</sub>	604	498
CoAPO <sub>4-11</sub>	622	623
FAPO <sub>4-11</sub>	623	498
SnAPO <sub>4-11</sub>	415	623

### **4.2.3 Conclusion :**

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✓ Les structures MeAPO<sub>4-5</sub> et MeAPO<sub>4-11</sub> ont bien été obtenues en employant les méthodes de synthèse hydrothermales en milieu conventionnel.
- ✓ La pureté de ces structures dépend de l'élément métallique inséré. Les structures FAPO<sub>4-5</sub> et FAPO<sub>4-11</sub> contiennent des phases impures non définies avec des tailles de grains qui leur ont permis d'être détectés par diffraction X.
- ✓ La présence d'éléments métalliques semble avoir une influence sur les paramètres et sur le volume de la maille cristalline des structures AFI et AEL.
- ✓ La présence des éléments métalliques semble également avoir une influence sur la taille des cristaux.

### **4.3 Microscopie électronique à balayage :**

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, la cristallinité de ces phases, etc. Dans l'étude des aluminophosphates synthétisés, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ d'où une impression de vision tridimensionnelle.

#### **4.3.1 Phase AFI**

##### AlPO<sub>4-5</sub> :

Sur la *figure 7* sont présentées les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour l'AlPO<sub>4-5</sub> avant (*figure 7 (a)*) et après calcination (*figure 7 (b)*). Pour cette structure et mis à part la tailles des cristaux, la calcination ne semble pas avoir un effet sur la morphologie cristalline. Les cristaux présentent des formes hexagonales rassemblées en amas sphériques.

Pour la structure issue de synthèse la longueur moyenne de ces hexagones est de 19 µm et leur diamètre moyen est de 3µm. Les amas sont de diamètre moyen de 35 µm

Pour la structure calcinée les hexagones sont de longueur moyenne de 6 µm et de diamètre moyen de 2 µm.

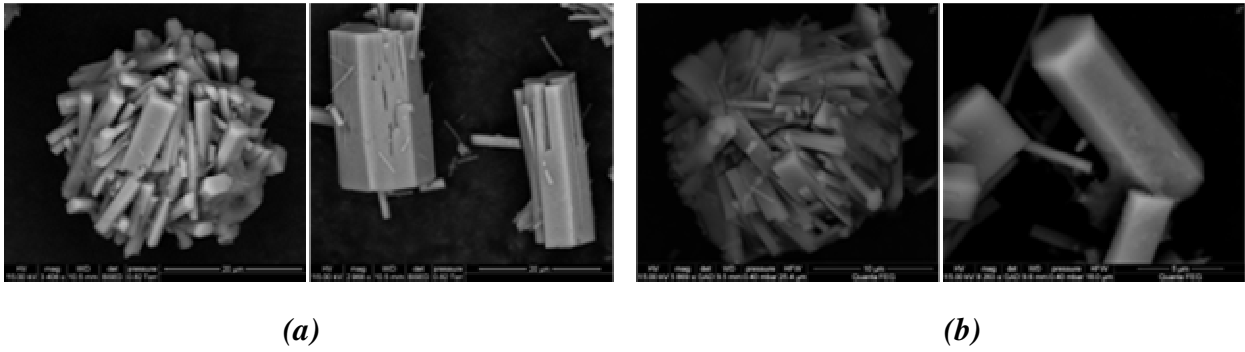


Figure 7 : Micrographies des cristaux  $AlPO_4-5$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

$CoAPO_4-5$  :

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de la structure  $CoAPO_4-5$  issue de synthèse et calcinée sont représentées sur les figures 8 (a) et 8 (b) respectivement. Ces micrographies montrent une modification de la morphologie cristalline après calcination.

La structure issue de synthèse consiste en des lamelles ou des aiguilles qui s'enchevêtrent pour former des rosaces.

La structure calcinée consiste en des lamelles plus épaisses et des bâtonnets hexagonaux ou parallélépipédiques qui s'assemblent en amas sphériques d'environ  $60 \mu m$  de diamètre ou en fagots.

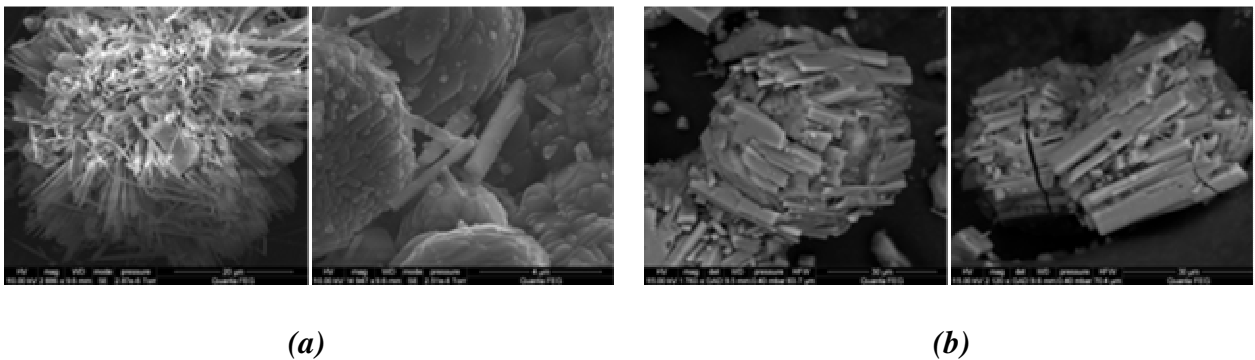


Figure 8 : Micrographies des cristaux  $CoAPO_4-5$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

$FAPO_4-5$  :

La figure 9 présentent les micrographies obtenus pour la structure  $FAPO_4-5$  issue de synthèse (figure 9 (a)) et calcinée (figure 9 (b)).

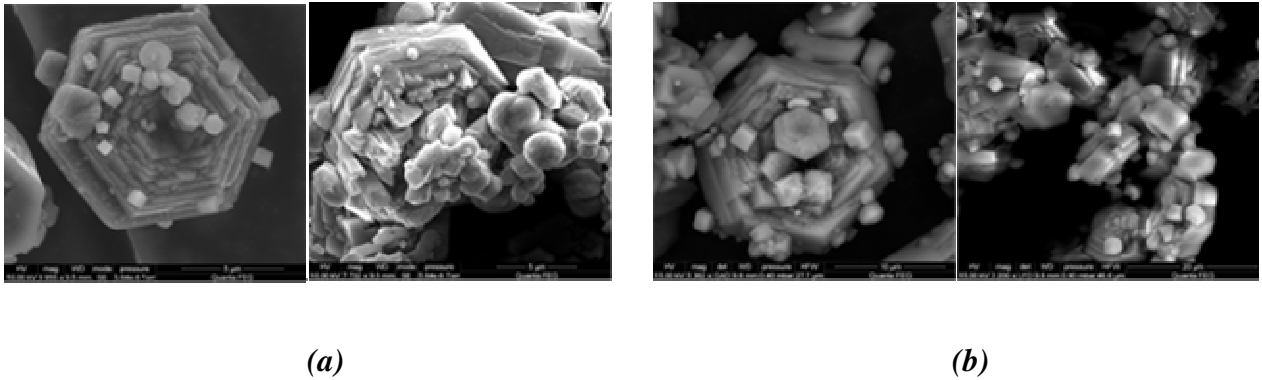


Figure 9 : Micrographies des cristaux  $FAPO_4-5$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

Les micrographies montrent que la phase  $FAPO_4-5$  ne présente pas de modification de la morphologie cristalline après calcination. Des cristaux hexagonaux de faible longueur sont obtenus donnant l'impression d'une croissance interrompue selon l'axe  $c$ .

Le diamètre des cristaux issus de synthèse est d'environ  $12 \mu\text{m}$  et leur épaisseur est de  $3 \mu\text{m}$  en moyenne.

Les cristaux calcinés présentent un diamètre moyen de  $12 \mu\text{m}$  et une épaisseur moyenne de  $5 \mu\text{m}$ .

Les phases d'impureté détectées par diffraction X sont observées également sur les micrographies des structures calcinées et issues de synthèse. Ces phases présentent un contraste plus important indiquant leur richesse en fer et présentent des morphologies sphériques de  $3 \mu\text{m}$  de diamètre ou cubique de  $1.5 \mu\text{m}$  de longueur d'arête. Cette phase est présentée sur la figure 10.

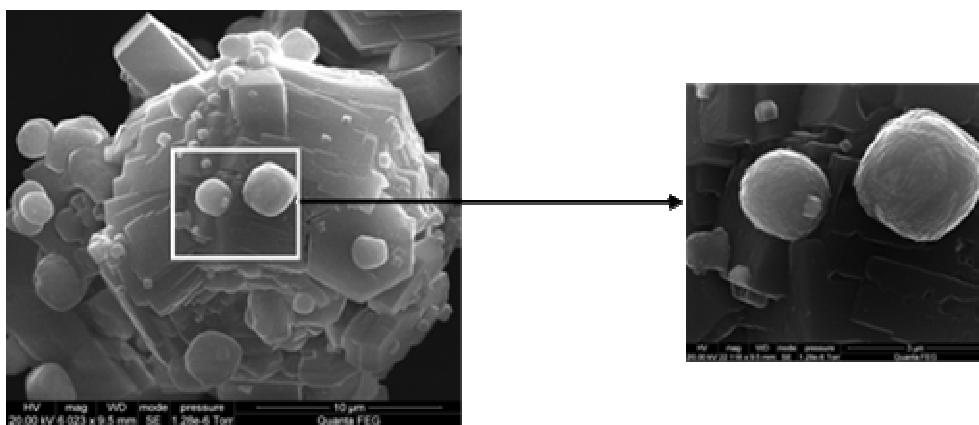


Figure 10 : micrographie de la phase supplémentaire présente dans le  $FAPO_4-5$

Une analyse EDX a permis de doser les éléments présents dans ces grains et a révélé la présence de l'aluminium, du phosphore et du fer avec les pourcentages présentés sur le tableau 8

**Tableau 8 :** composition chimique d'un grain des phases supplémentaires présentes dans le  $FAPO_4-5$

	Al	P	Fe	O
% atomique	13,18	17,26	14,90	54,66
% massique	13,69	20,59	32,04	33,68

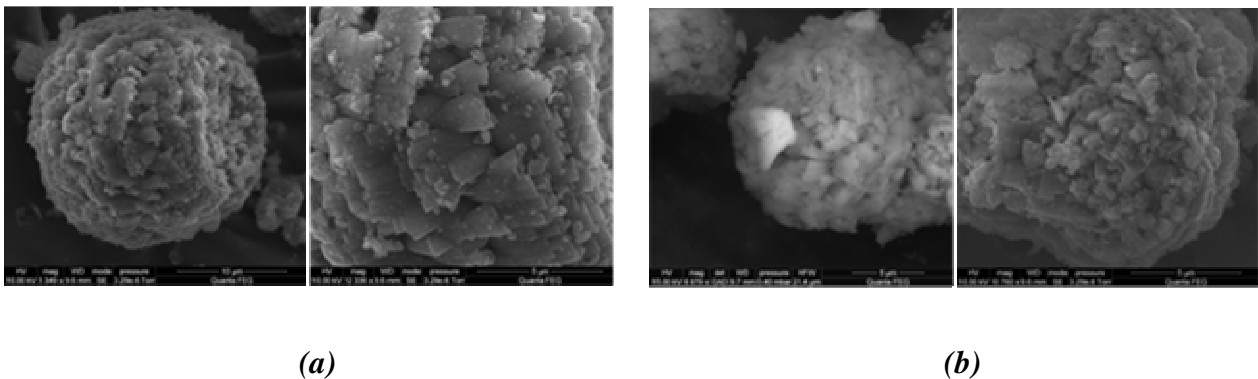
Ces résultats nous permettent de déduire que ces phases sont des ferro-aluminophosphates riches en fer.

$SnAPO_4-5$  :

Sur la figure 11 sont présentées les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de la structure  $SnAPO_4-5$  issue de synthèse (figure 11 (a)) et calcinées (figure 11 (b)).

Le solide présente pratiquement la même morphologie cristalline avant et après calcination. Les cristaux sont des lamelles rassemblées en amas sous forme de rosaces de diamètre moyen de 22  $\mu\text{m}$  pour le solide issu de synthèse.

Pour le solide calciné, ces lamelles sont légèrement plus épaisses et les amas sont en moyenne de 16  $\mu\text{m}$  de diamètre.

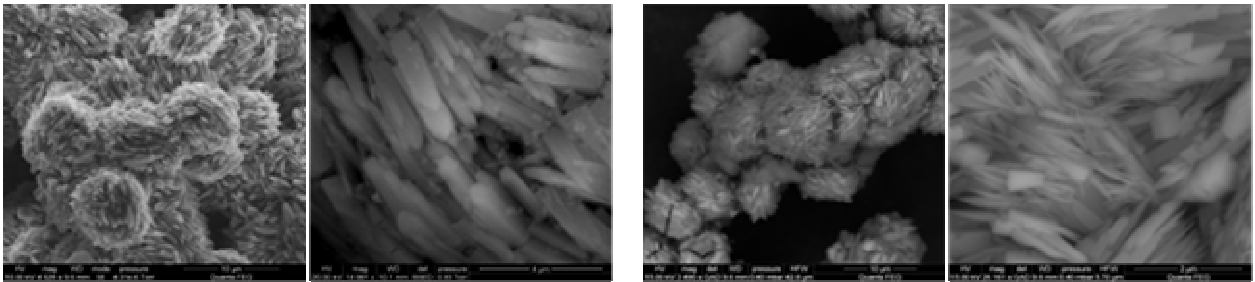


**Figure 11 :** Micrographies des cristaux  $SnAPO_4-5$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

4.3.2 Phase AEL :

$\text{AlPO}_4-11$  :

Les micrographies obtenues pour la structure  $\text{AlPO}_4-11$  issue de synthèse et calcinée sont représentées sur les figures 12 (a) et 12 (b) respectivement.



(a)

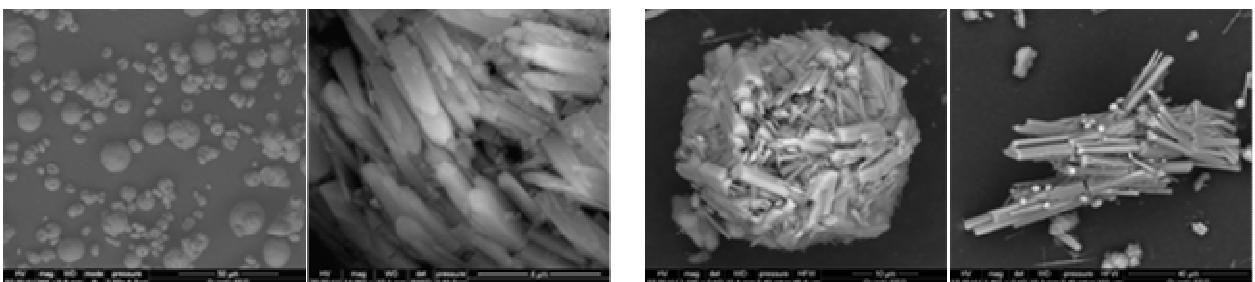
(b)

Figure 12 : Micrographies des cristaux  $\text{AlPO}_4-11$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

La morphologie cristalline de l' $\text{AlPO}_4-11$  issu de synthèse consiste en des bâtonnets ou des lamelles allongées qui se rassemblent en amas sous forme d'hérissons. Après calcination ces bâtonnets s'affinent et prennent la forme d'aiguilles.

$\text{CoAlPO}_4-11$  :

Les micrographies représentant la structure  $\text{CoAlPO}_4-11$  sont présentées sur la figure 13 (a) pour le solide issu de synthèse et la figure 13 (b) pour le solide calciné.



(a)

(b)

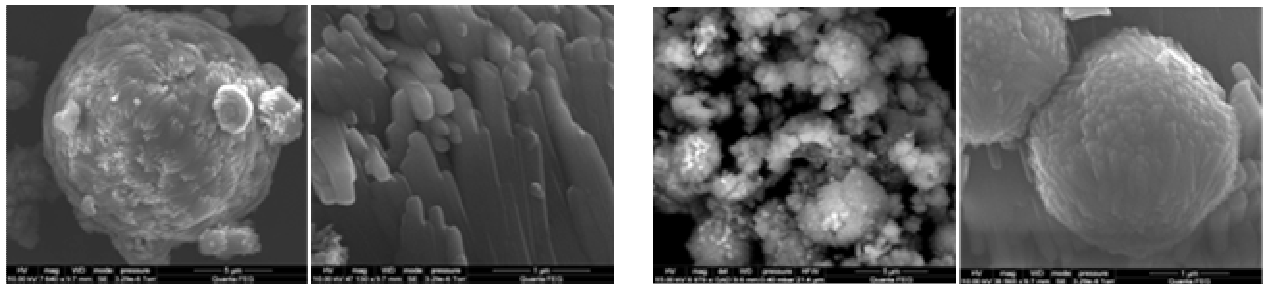
Figure 13 : Micrographies des cristaux  $\text{CoAlPO}_4-11$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

Les cristaux du solide issu de synthèse ont la forme de bâtonnets qui s'enchevêtrent pour former des amas sphériques de différentes tailles.

Le solide calciné est formé de cristaux sous forme de bâtonnets, de différentes longueurs et épaisseurs, qui s'entassent en amas sphériques ou en fagots.

FAPO<sub>4-11</sub> :

La morphologie cristalline de la structure FAPO<sub>4-11</sub> est présentée sur les micrographies de la *figure 14*.



(a)

(b)

**Figure 14** : Micrographies des cristaux FAPO<sub>4-11</sub> (a) issus de synthèse, (b) calcinés

Pour le FAPO<sub>4-11</sub> issu de synthèse, les cristaux sont formés en lamelles allongées qui s'entassent pour former des amas sphériques de diamètre moyen de 15  $\mu\text{m}$  (*figure 14 (a)*).

Les cristaux du FAPO<sub>4-11</sub> calcinés sont plus épais et moins allongés et s'enchevêtrent pour former des rosaces (*figure 14 (b)*).

SnAPO<sub>4-11</sub> :

Les formes cristallines du solide SnAPO<sub>4-11</sub> sont illustrées sur les micrographies de la *figure 15 (a)* pour le solide issu de synthèse et *15 (b)* pour le solide calciné.

Le solide issu de synthèse consiste en des lamelles de différentes formes qui s'enchevêtrent pour former des amas sphériques ou des rosaces. Le solide calciné est formé de cristaux lamellaires qui s'enchevêtrent également pour donner des amas sphériques aplatis parfois sous forme de couronne.

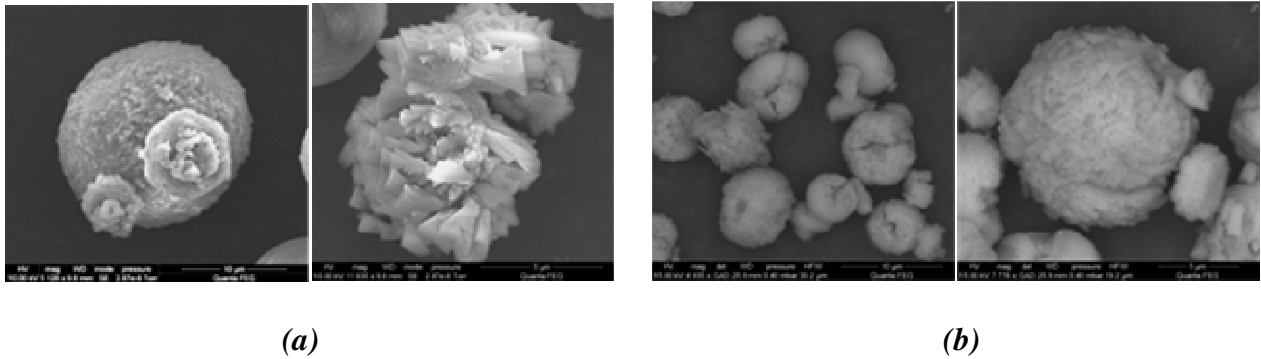


Figure 15 : Micrographies des cristaux  $\text{SnAPO}_4-11$  (a) issus de synthèse, (b) calcinés

#### 4.3.3 Conclusion :

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour les différents solides synthétisés nous permettent de déduire que :

- ✓ Les solides synthétisés présentent une bonne cristallinité et aucune trace de phase amorphe ou de gel n'est détectée.
- ✓ La croissance cristalline des différents solides semble être hétérogène.
- ✓ L'insertion des éléments métalliques cobalt, fer et étain dans les structures  $\text{AlPO}_4-5$  et  $\text{AlPO}_4-11$  modifie leurs morphologies cristallines.
- ✓ La calcination implique une modification de morphologie pour les solides  $\text{CoAPO}_4-5$ ,  $\text{AlPO}_4-11$ ,  $\text{CoAPO}_4-11$ ,  $\text{FAPO}_4-11$  et  $\text{SnAPO}_4-11$ .
- ✓ Pour les structures  $\text{FAPO}_4-5$  et  $\text{FAPO}_4-11$  la présence de phases supplémentaires détectées par diffraction X est bien confirmée sur les micrographies obtenues. L'analyse EDX effectuée sur un grain de ces phases montre qu'il s'agit d'un ferro-aluminophosphate riche en fer.

#### 4.4 Etude texturale par adsorption désorption de l'azote- la méthode BET

La caractérisation texturale des solides microporeux repose essentiellement sur l'adsorption physique de l'azote à sa température de liquéfaction ( $77^\circ\text{K}$ ). L'isotherme d'adsorption est déterminée en considérant le volume de l'azote adsorbé par l'échantillon comme une fonction de la pression relative.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée. Pour ce faire, l'échantillon calciné est placé dans une cellule en pyrex et soumis au préalable à une

désorption à pression réduite ( $< 10^{-4}$  torr), à une température de 300°C pour une durée de 10 heures. La cellule est connectée par la suite à l'appareil pour les mesures.

Cette technique va nous permettre de déterminer :

- Les isothermes d'adsorption obtenues pour les différents solides
- La surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)
- La surface externe et le volume microporeux par la méthode t-plot
- La distribution de la taille des pores par la méthode HK (Horvath et Kawazoe)

La *figure 16* présentes les isothermes d'adsorption obtenues pour les structures AFI (*figure 16 (a)*) et AEL (*figure 16 (b)*) calcinées.

Pour tous les solides préparés, ces isothermes ont l'allure d'isothermes de type I mais à pressions relatives élevées le comportement est de type II. Elles sont caractérisées par l'existence d'un palier horizontal traduisant la saturation du solide malgré l'augmentation de la pression, ce qui indique la présence de micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. A la fin de ce palier la surface du solide est entièrement recouverte de molécules de l'adsorbat et on parle d'adsorption monocouche. Aux pressions relatives élevées une augmentation progressive de la quantité adsorbée est observée et ça varie d'un solide à un autre. Cette augmentation est probablement due à un épaissement de la couche adsorbée ce qui est caractéristique d'une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Dans ce domaine, nous pouvons observer aussi une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

#### **4.4.1 Détermination des surfaces spécifiques BET ( $\sigma_{\text{BET}}$ ) :**

La détermination du point correspondant à la formation d'une monocouche d'adsorbat permet de calculer la surface spécifique  $\sigma$  des différents solides. Cette dernière se calcule par la relation

$$\sigma = \frac{A}{m_s} = \left( \frac{n_a^m}{m_s} \right) N_A \sigma_m \quad (1)$$

Où :

A est la surface du solide entièrement recouverte de molécules adsorbées,

$m_s$  est la masse du solide adsorbant,

$n_a^m$  est appelé capacité monomoléculaire. C'est la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface A d'une couche monomoléculaire.

$N_a$  est le nombre d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ )

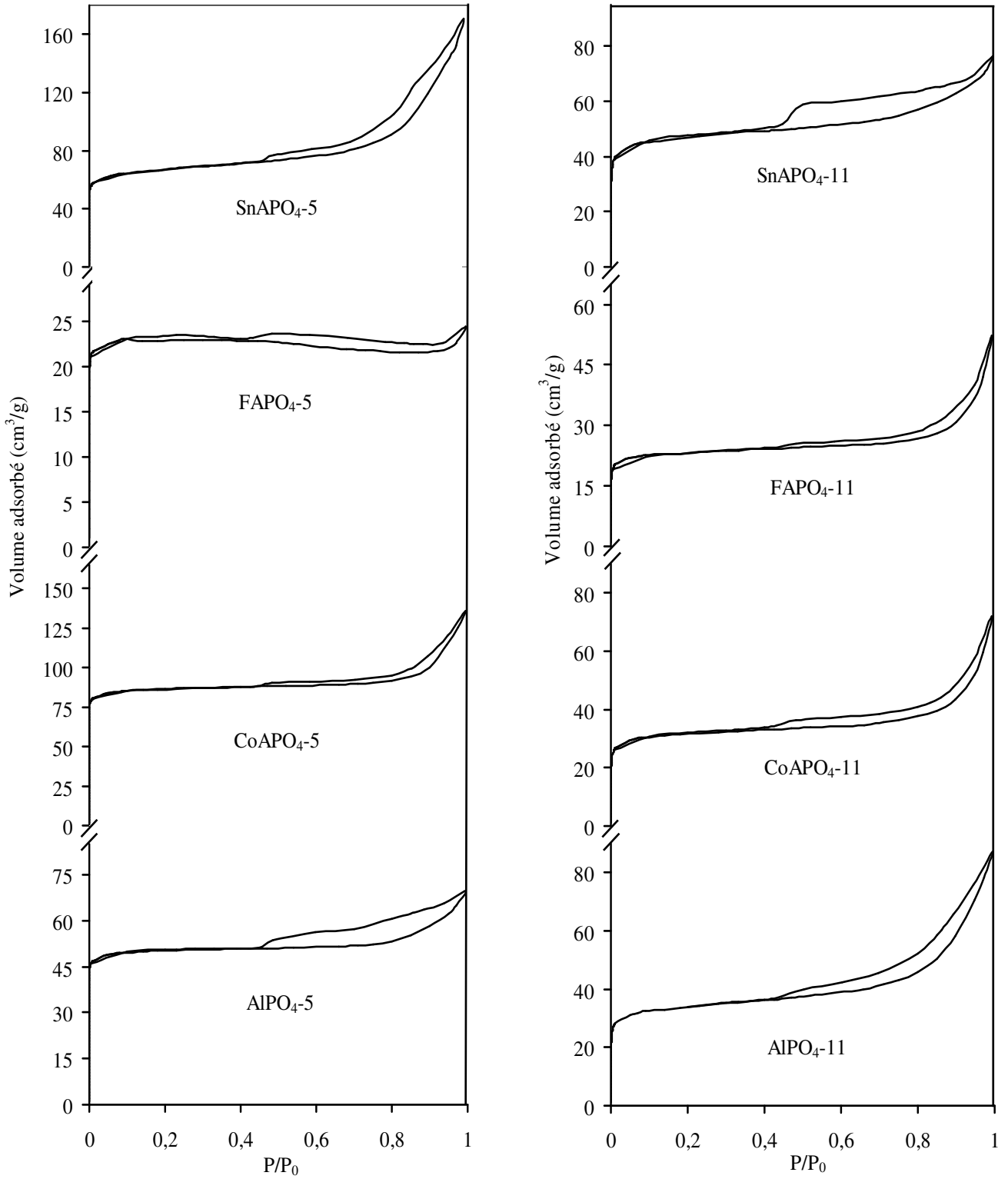


Figure 16 : isothermes d'adsorption des aluminophosphates calcinés (a) phase AFI, (b) phase AEL

$\sigma_m$  est l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire. La valeur recommandée par l'IUPAC pour l'azote adsorbé à sa température de liquéfaction est de 0,162 nm<sup>2</sup> [26].

Comme tout les logiciels commerciaux, le logiciel utilisé dans notre travail exprime la capacité monomoléculaire en terme de volume de gaz rapporté aux conditions normales de température et de pression (0°C et 101325 Pa), c'est-à-dire en utilisant le volume, noté  $V_a^m$  nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme du solide d'une couche monomoléculaire.

La relation donnant la surface spécifique  $\sigma$  devient alors :

$$\sigma(\text{m}^2 / \text{g}) = 4,353 \left( \frac{V_a^m(\text{cm}^3)}{m_s(\text{g})} \right) \quad (2)$$

Généralement l'équation transformée BET est utilisée comme une équation de référence pour la détermination de  $V_a^m$ . Cette équation s'écrit en terme de volume adsorbé  $V_a$  comme suit [27]:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_a^m C} + \left[ \frac{C-1}{V_a^m C} \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3)$$

ou encore :

$$\frac{1}{V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_a^m C} + \left[ \frac{C-1}{V_a^m C} \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

où :

$V_a$  est le volume adsorbé pour différentes valeurs de pression relative,

$C$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche de l'adsorbat  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat  $E_L$ , à la température  $T$  et à la constante des gaz parfaits  $R$  par la relation :

$$C = \text{Exp} \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

La partie linéaire du graphique de  $\frac{1}{V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  en fonction de la pression relative  $P/P_0$  est le domaine dans lequel l'équation BET est vérifiée. Le calcul de la pente  $s$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  de la droite BET va permettre de déterminer la constante  $C$  et le volume  $V_a^m$  en

employant les relations :

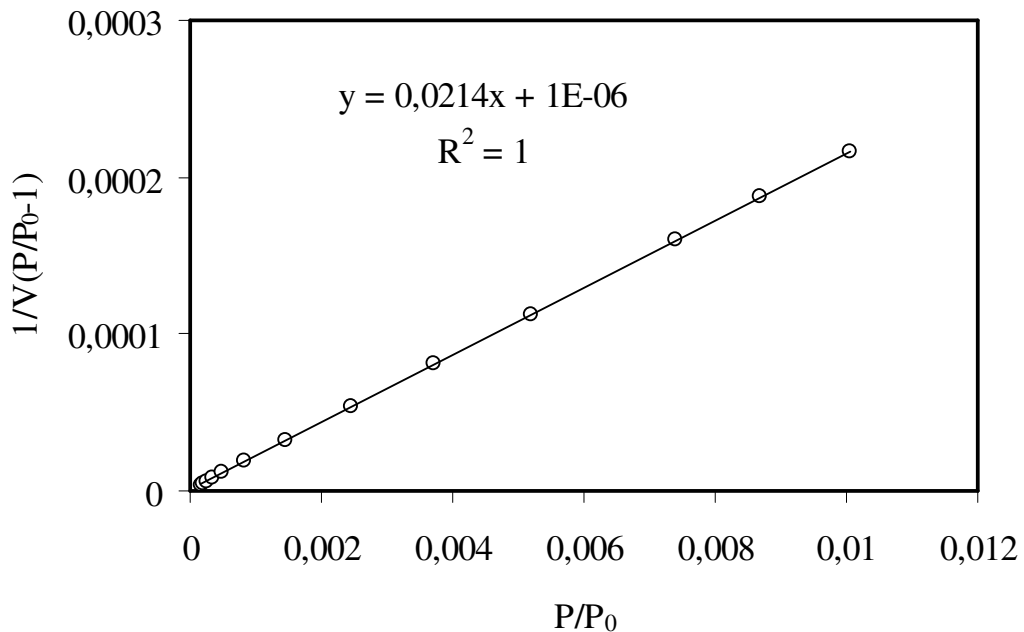
$$C = \frac{s}{b} + 1 \qquad V_a^m = \frac{1}{bC}$$

la surface spécifique  $\sigma$  est donc déterminée comme suit :

$$\sigma = 4,353 \frac{V_a^m}{m_s} = 4,353 \frac{1}{m_s(s+b)} \qquad (5)$$

A titre d'exemple, le domaine des pressions relatives où l'équation BET est vérifiée pour le solide AlPO<sub>4</sub>-5 est représenté sur la *figure 17* où est tracée la droite d'équation transformée BET. La pente de cette courbe ainsi que l'ordonnée à l'origine vont nous permettre de déterminer la surface spécifique de ce solide. Les valeurs de  $V_a$  étant normalisées par rapport à la masse,  $m_s$  est prise égale à 1.

De la même manière, les surfaces spécifiques des aluminophosphates préparés ont été déterminées. Les résultats sont regroupés dans le *tableau 9*.



**Figure 17 :** domaine de pressions relatives où l'équation BET transformée est vérifiée

**Tableau 9** : surfaces spécifiques des solides préparés obtenues par la méthode BET

échantillons	s	b	C	$V_a^m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\sigma_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
AlPO <sub>4</sub> -5	0,0214	10 <sup>-6</sup>	21401,000	46,727	203,403
CoAPO <sub>4</sub> -5	0,0124	10 <sup>-6</sup>	12401,000	80,639	351,021
FAPO <sub>4</sub> -5	0,0466	2 10 <sup>-6</sup>	23301,000	21,458	93,407
SnAPO <sub>4</sub> -5	0,0168	7 10 <sup>-6</sup>	2401,000	59,449	258,781
AlPO <sub>4</sub> -11	0,0332	3 10 <sup>-5</sup>	1107,667	30,093	130,995
CoAPO <sub>4</sub> -11	0,0356	2 10 <sup>-5</sup>	1781,000	28,074	122,206
FAPO <sub>4</sub> -11	0,0475	3 10 <sup>-5</sup>	1584,333	21,039	91,583
SnAPO <sub>4</sub> -11	0,0237	2 10 <sup>-5</sup>	1186,000	42,158	183,514

Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique des solides calcinés varie d'une structure à une autre.

Pour les solides AFI sa valeur varie en décroissant comme suit :

$$CoAPO_4-5 > SnAPO_4-5 > AlPO_4-5 > FAPO_4-5$$

A l'exception de la structure FAPO<sub>4</sub>-5, les valeurs de  $\sigma_{BET}$  obtenues sont du même ordre de grandeur des celles trouvées dans la littérature pour les structures AFI [28-30].

Il serait intéressant de remarquer que la valeur de la surface spécifique de la phase AFI dopée au fer est assez faible par rapport aux valeurs obtenues pour la même phase dopée au cobalt et à l'étain.

Les solides AEL préparés sont classés par ordre décroissant de la surface spécifique comme suit :

$$SnAPO_4-11 > AlPO_4-11 > CoAPO_4-11 > FAPO_4-11$$

Cet ordre diffère de celui obtenu pour la phase AFI.

Pour cette phase également et à l'exception de la structure FAPO<sub>4</sub>-11, les valeurs des surfaces spécifiques obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature [31,32].

#### 4.4.2 Détermination de la surface externe $\sigma_t$ et du volume microporeux :

Les isothermes d'adsorption nous permettent également de calculer la surface externe et le volume microporeux par la méthode t-plot.

La surface externe  $\sigma_t$  est la surface sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'adsorbat dont l'épaisseur, notée  $t$ , augmente avec la pression relative d'équilibre.

La couche adsorbée par un gramme d'adsorbant est supposée liquide et occupe donc un volume  $V$  :

$$V = \frac{n_a M}{m_s \rho_l} \quad (6)$$

Où

$n_a$  : la quantité d'azote adsorbée,

$m_s$  : la masse de l'adsorbant,

$M$  : la masse molaire de l'adsorbat (pour l'azote  $M=28$  g/mole),

$\rho_l$  : la masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide (pour l'azote  $\rho_l = 0,809$  g/cm<sup>3</sup>).

Pour l'azote, et en exprimant la quantité adsorbée en volume d'azote adsorbé par gramme d'adsorbant  $V_a$ , le volume occupé dans l'adsorbant est donné comme suit [26] :

$$V \text{ (cm}^3\text{)} = 0,001547 V_a \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

La surface  $\sigma_t$  d'un gramme d'adsorbant, recouverte par la couche adsorbée, d'épaisseur  $t$ , est donc telle que :

$$\sigma_t = V/t$$

La méthode-t consiste à tracer une courbe transformée  $t$  où la quantité d'azote adsorbée (exprimée en volume dans notre cas) est fonction de l'épaisseur «  $t$  » de la couche multimoléculaire adsorbée. Les valeurs de cette épaisseur sont obtenues par l'équation de Harkins et Jura [26] qui la lie à la pression relative d'équilibre comme suit :

$$t = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{0.5}$$

Où l'épaisseur  $t$  est exprimée en Angström.

La *figure 18* représente la courbe transformée  $t$  pour le solide AlPO<sub>4-5</sub> préparé. Nous pouvons noter que cette courbe ne passe pas par l'origine. Par ailleurs, pour des épaisseurs  $t$  supérieures à 3,5 Å, l'évolution du volume adsorbé avec l'épaisseur de la couche multimoléculaire est linéaire et on peut tracer une droite dont la pente  $s$  va nous permettre de déterminer la surface externe  $\sigma_t$  exprimée en m<sup>2</sup>/g en employant la relation :

$$s = \frac{\Delta V_a}{\Delta t} = \frac{\sigma_t}{15.47}$$

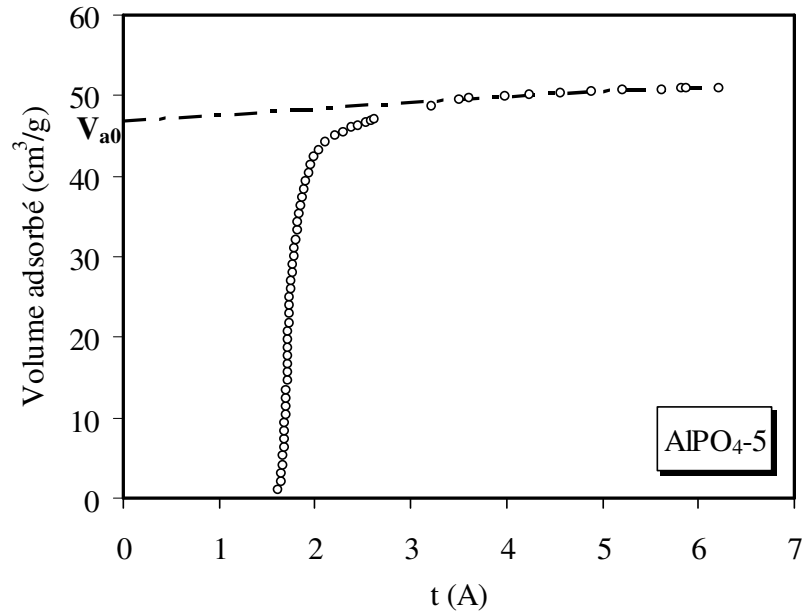


Figure 18 : Courbe transformée  $t$  pour l'échantillon  $AlPO_4-5$  calciné

La valeur du volume adsorbé  $V_{a0}$ , ordonnée à l'origine de cette droite extrapolée, traduit le volume d'azote adsorbé par les micropores. Cette valeur exprimée en volume occupé  $V$  n'est autre que le volume microporeux  $V_{\mu}$  par gramme du solide et s'écrit donc :

$$V_{\mu} (\text{cm}^3/\text{g}) = 0,001547 V_{a0}$$

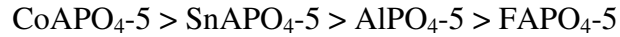
Le tableau 10 regroupe les valeurs obtenues des surfaces externes  $\sigma_t$  et des volumes microporeux, des solides synthétisés, par la méthode- $t$ .

Tableau 10 : Volumes microporeux et surfaces externes des solides préparés, obtenus par la méthode- $t$

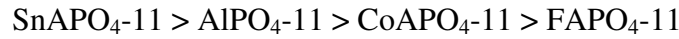
échantillons	s	$V_{10}$	$V_{\mu} (\text{cm}^3/\text{g})$	$\sigma_t (\text{m}^2/\text{g})$	$\sigma_{\text{BET}} - \sigma_t$
$AlPO_4-5$	0,773	46,775	0,0723	11,958	191,445
$CoAPO_4-5$	1,643	78,999	0,1222	25,416	325,605
$FAPO_4-5$	0,018	22,882	0,0354	0,278	93,129
$SnAPO_4-5$	3,733	50,702	0,0784	57,743	201,038
$AlPO_4-11$	1,943	25,321	0,0392	30,054	100,941
$CoAPO_4-11$	1,469	25,068	0,0388	22,731	99,475
$FAPO_4-11$	0,892	19,311	0,0299	13,803	77,780
$SnAPO_4-11$	2,281	36,921	0,0571	35,285	148,229

Il est à noter que d'après les résultats obtenus, les valeurs du volume microporeux varient d'une structure à l'autre.

Pour les phases AFI, les solides sont classés par ordre décroissant du volume microporeux comme suit :



Pour les phases AFI, le classement est le suivant :



Ce qui permet de noter que le volume microporeux évolue dans le même sens que la surface BET avec nos solides.

Les valeurs  $\sigma_{\text{BET}} - \sigma_t$  nous permettent de donner les surfaces microporeuses équivalentes des solides étudiés et donc donner une estimation sur l'homogénéité texturales des grains qui les constituent. Ainsi nous pouvons constater que pour les structures dopées à l'étain, la surface externe est relativement importante indiquant la présence de zones non microporeuses, ce qui explique la grande inclinaison de l'isotherme d'adsorption pour des pression relatives élevées.

La courbe transformée t obtenue pour le FAPO<sub>4-5</sub> et pour des valeurs de t supérieures à 3,5 est pratiquement horizontale, ce qui explique la très faible valeur de la surface externe traduisant une texture purement microporeuse. Ceci permet de déduire que même les phases impures présentes dans le solide obtenu auraient une texture microporeuse.

#### **4.4.3 Répartition de la taille des pores :**

Pour les structures microporeuses Horvath et Kawazoe ont établi une relation entre la pression relative de remplissage et la taille des pores r. Dans le cas où la molécule adsorbée est l'azote et à sa température de liquéfaction cette relation s'écrit [26] :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{61,23}{r-0,64} \left[ \frac{1,895 \cdot 10^{-3}}{(r-0,32)^3} - \frac{2,709 \cdot 10^{-7}}{(r-0,32)^9} - 0,05014 \right] \quad (7)$$

En employant cette relation, les diamètres des pores sont déterminés pour les différentes valeurs des pressions relatives.

Les courbes de la *figure 19* donnent les distributions en volume de la taille des pores dV/dr en fonction du diamètre des pores r. Sur ces courbes nous pouvons constater que les diamètres des pores sont situés dans un domaine étroit compris entre 4 et 6 Å ce qui est caractéristique d'une texture microporeuse d'un tamis moléculaire de type aluminophosphate.

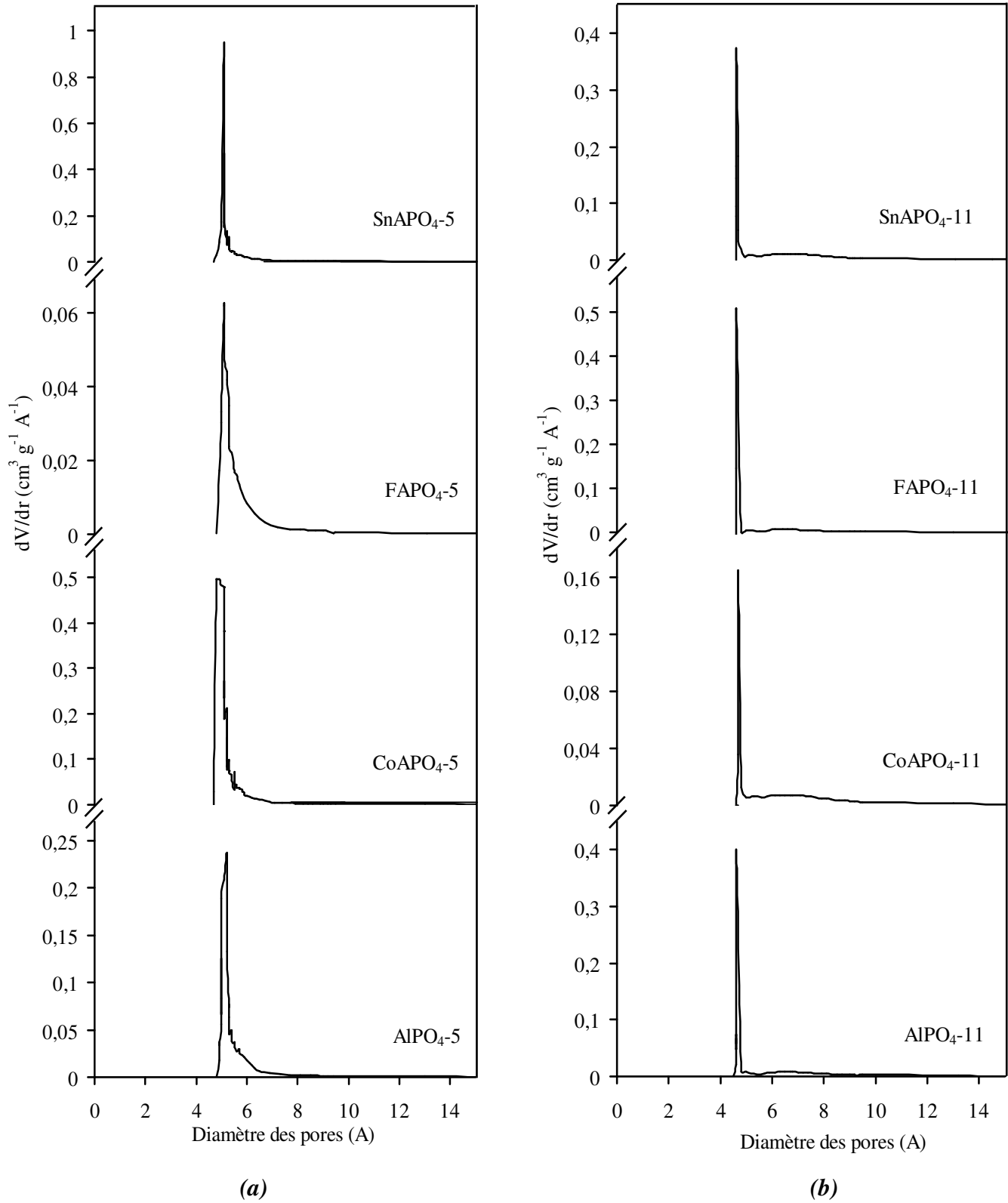


Figure 19 : Densité de distribution de la taille des pores pour les solides préparés (a) phase AFI, (b) phase AEL

Pour les phases AFI la taille des pores est répartie sur un domaine relativement plus large par rapport aux structures AEL.

Les valeurs du diamètre moyen  $\Phi_{HK}$  correspondant aux différentes structures sont regroupés dans le *tableau 11*

**Tableau 11 : diamètres moyens des pores pour les structures aluminophosphates calcinées**

Phase AFI		Phase AEL	
matériau	$\Phi_{HK}$ (Å)	matériau	$\Phi_{HK}$ (Å)
AlPO <sub>4-5</sub>	5,638	AlPO <sub>4-11</sub>	6,428
CoAPO <sub>4-5</sub>	5,176	CoAPO <sub>4-11</sub>	6,301
FAPO <sub>4-5</sub>	5,303	FAPO <sub>4-11</sub>	6,189
SnAPO <sub>4-5</sub>	5,580	SnAPO <sub>4-11</sub>	6,346

Nous pouvons remarquer sur les résultats présentés sur le tableau, que l'insertion des métaux dans la charpente aluminophosphate implique une diminution du diamètre des pores.

De toutes les structures dopées aux métaux, celles dopées à l'étain possèdent les plus grandes tailles des pores.

Par ailleurs, nous notons que le diamètre obtenu pour la structure AlPO<sub>4-5</sub> est inférieur de celui cité dans la littérature (7 Å) [33].

Pour les structures AEL la taille des pores est du même ordre de grandeur que celles cités dans la littérature mais il est à noter que la méthode employée ne prend pas compte de la forme elliptique des pores.

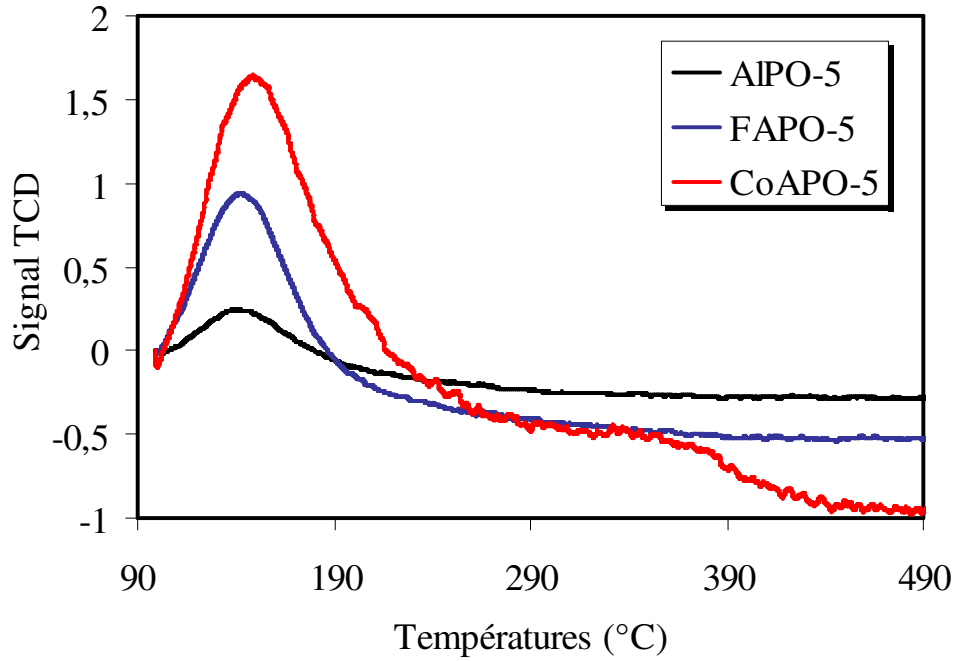
#### **4.4.3 Conclusion :**

L'analyse par adsorption-désorption de l'azote à 77°K nous a permis de montrer que :

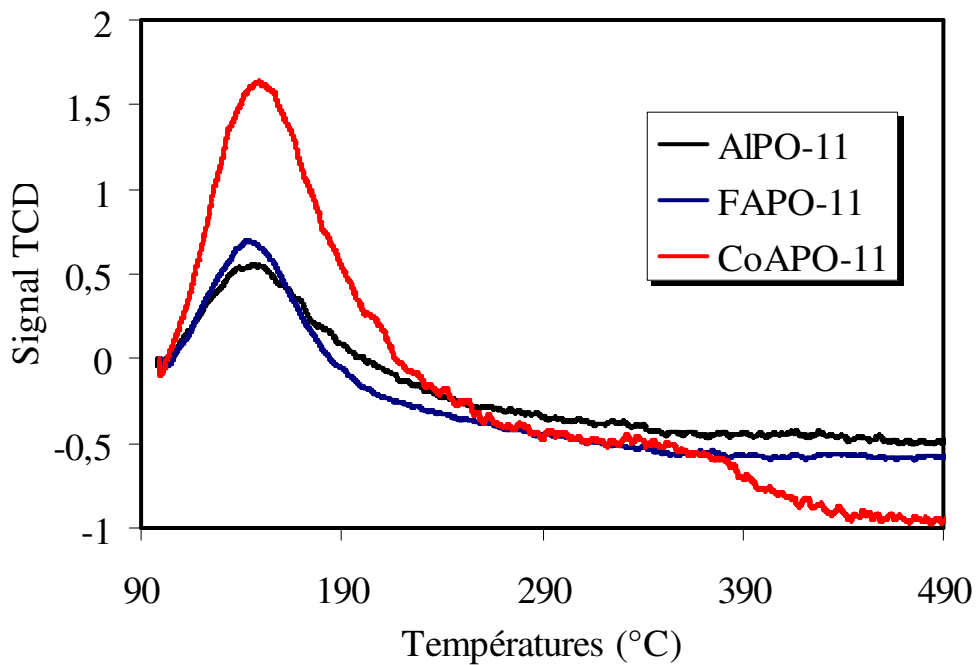
- ✓ Les isothermes obtenues pour les solides aluminophosphates calcinés sont des composites de type I+II caractéristiques d'un comportement microporeux, avec présence d'une surface externe variable d'une structure à l'autre.
- ✓ Une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est observée pour les pressions relatives élevées.
- ✓ L'insertion des métaux Co, Fe et Sn modifie les propriétés texturales des aluminophosphates.
- ✓ Le solide FAPO<sub>4-5</sub> présentent une surface externe négligeable, ce qui indique une texture purement microporeuse. Ceci semble indiquer que les phases impures présentes sont également microporeuses.

#### 4.5 Mesure de l'acidité des solides par thermodésorption de l'ammoniac :

L'acidité de surface des solides préparés est estimée par l'étude de la désorption de l'ammoniac en fonction de la température.



(a)



(b)

Figure 20 : courbes de désorption de l'ammoniac en fonction de la température pour (a) les structures AFI, (b) les structures AEL

Les graphiques des *figures 20(a)* et *20 (b)* présentent les courbes de désorption de l'ammoniac adsorbé par la surface des solides en fonction de la température pour les structures AFI et AEL respectivement. Pour les structures dopées à l'étain aucune courbe de désorption n'a été obtenu, ceci est probablement dû au fait que l'adsorption de la molécule sonde utilisée (l'ammoniac) demanderait des températures beaucoup plus basses (inférieures à 0°C) pour être adsorbée sur la surface de ce solide [34].

Pour les autres structures, les courbes obtenues pourraient nous renseigner sur :

#### **4.5.1 La distribution de la force d'acidité :**

Il est connu qu'une température de désorption élevée signifie que les molécules d'ammoniac sont mieux retenues sur le solide ce qui indiquerait une force d'acidité élevée.

Les solides préparés présentent des pics de désorption à des températures relativement faibles, ainsi nous notons que la désorption commence à la température à laquelle l'adsorption a été effectuée, c'est-à-dire 100°C et s'étale jusqu'à des températures, notées  $T_f$ , variables d'une structure à une autre dont les plus faibles sont attribuées aux structures aluminophosphates non dopées et les plus importantes correspondent aux structures dopées au cobalt. Les valeurs des températures indiquant la fin de désorption  $T_f$  ainsi que les maximums des pics de désorption  $T_{max}$  sont regroupés dans le *tableau 12*.

Nous notons par ailleurs, que pour les structures aluminophosphates dopées au cobalt, un épaulement apparaît aux hautes températures. Cet épaulement, qui s'étale entre des températures allant de 380 à 400°C, pourrait indiquer l'existence de sites présentant une forte acidité dans les structures CoAPO<sub>4</sub>-5 et CoAPO<sub>4</sub>-11.

#### **4.5.2 La densité des centres acides :**

Il s'agit du nombre total des sites acides rapporté à l'unité de masse ou de surface de l'échantillon. Cette grandeur, exprimée en mmole d'ammoniac désorbé par gramme d'échantillon, est obtenue par intégration du pic de désorption. Les valeurs obtenues nous renseignent sur la concentration des sites acides présents dans les solides. Les taux de sites acides obtenus pour les solides aluminophosphates préparés sont regroupés dans le *tableau 12*.

**Tableau 12 :** Propriétés acides des aluminophosphates préparés déterminées par thermodésorption de l'ammoniac

Phase AFI				Phase AEL			
matériau	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>	Acidité*	Matériau	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>	Acidité*
AlPO <sub>4-5</sub>	142,1	232	0,095	AlPO <sub>4-11</sub>	147,3	253	0,2533
CoAPO <sub>4-5</sub>	152,3	271	0,725	CoAPO <sub>4-11</sub>	149,8	288	0,6401
FAPO <sub>4-5</sub>	144,5	269	0,302	FAPO <sub>4-11</sub>	145,2	272	0,2554
SnAPO <sub>4-5</sub>	-	-	-	SnAPO <sub>4-11</sub>	-	-	-

\* acidité totale exprimée en mmole de NH<sub>3</sub> désorbé/g

Les résultats présentés sur le *tableau 12* montrent la faible acidité des charpentes aluminophosphate non dopé. Ce qui en bon accord avec la littérature vu la neutralité de la charpente [35,36].

L'insertion des éléments Co et Fe augmente cette acidité aussi bien pour la phase AFI que AEL.

Nous pouvons noter également que les structures dopées au cobalt présentent la plus importante densité des centres acides. Il serait important de remarquer que la quantité des sites acides présentant une grande force d'acidité n'a pas été prise en compte pour le calcul des valeurs présentées sur le tableau.

### 4.5.3 Conclusion :

Les résultats obtenus par thermodésorption de l'ammoniac nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✓ Mis à part les structures dopées à l'étain, les structures préparées présentent une acidité traduite par la présence d'un pic de désorption de l'ammoniac à des températures assez basses montrant la faible force d'acidité.
- ✓ Les structures dopées à l'étain ne présente pas de pic de désorption. Ceci peut être dû au mauvais choix de la température d'adsorption. Une adsorption de la molécule NH<sub>3</sub> à de basses températures serait peut être nécessaire pour observer un pic de désorption.
- ✓ Pour le cobalt, deux types de sites acides ont été détectés. Le premier de faible force et le second se traduit par un épaulement de désorption à de plus hautes températures.
- ✓ Les structures dopées au cobalt présentent les meilleures acidités de surface.

## **4.6 Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

### **4.6.1 Résultats et discussion :**

L'analyse thermogravimétrique a pour objectif de vérifier la stabilité thermique des solides synthétisés et d'étudier leur teneur en molécules d'eau et en structurant organique.

Les analyses ATG ont été effectuées, sous flux d'azote, sur les solides issus de synthèse. Les thermogrammes ATG et leurs courbes dérivées DTG obtenus pour les structures AFI et AEL sont présentés sur les *figures 21(a)* et *21(b)* respectivement. Les mêmes échelles ont été choisies pour les deux phases afin de faire une étude comparative entre les deux.

Les courbes ATG obtenues montrent que les solides sont stables thermiquement jusqu'à la température maximale de l'analyse, c'est-à-dire 800°C. Les pertes de masse observées sont faibles et ne dépassent pas les 18% de la masse.

La première perte de masse est observée à des températures comprises entre 72 et 83°C pour les différents solides. Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées à la surface des solides. Nous pouvons noter que la quantité d'eau qui est présente dans les structures AFI est plus importante que celles présentes dans les structures AEL ce qui indique que les phases AFI sont plus hydrophiles.

Par ailleurs, la perte de masse due au départ des molécules d'eau ne varie pratiquement pas pour une même phase en présence des différents éléments métalliques, ce qui signifie que l'insertion de ces derniers n'a pas d'influence sur l'hydrophilicité des solides préparés.

Une deuxième perte de masse est observée à des températures comprises entre 171 et 186°C pour les structures AFI et entre 227 et 236°C pour les structures AEL et à 208°C pour la structure FAPO<sub>4</sub>-11. Cette perte de masse est attribuée à une première étape du départ du structurant organique. Notons que pour la structure FAPO<sub>4</sub>-5, cette perte de masse n'existe pas et que le départ du structurant ne commence qu'à des températures plus élevées.

Cette perte de masse varie entre la phase AFI et la phase AEL. Ceci est dû à la différence de nature du structurant entre les deux phases puisqu'il s'agit de la triéthylamine pour la phase AFI et de la dipropylamine pour la phase AEL.

Pour une même phase, la perte de masse varie selon l'élément métallique présent dans la structure, ce qui indique que la présence de ces éléments a une influence sur le mécanisme de disparition du structurant organique.

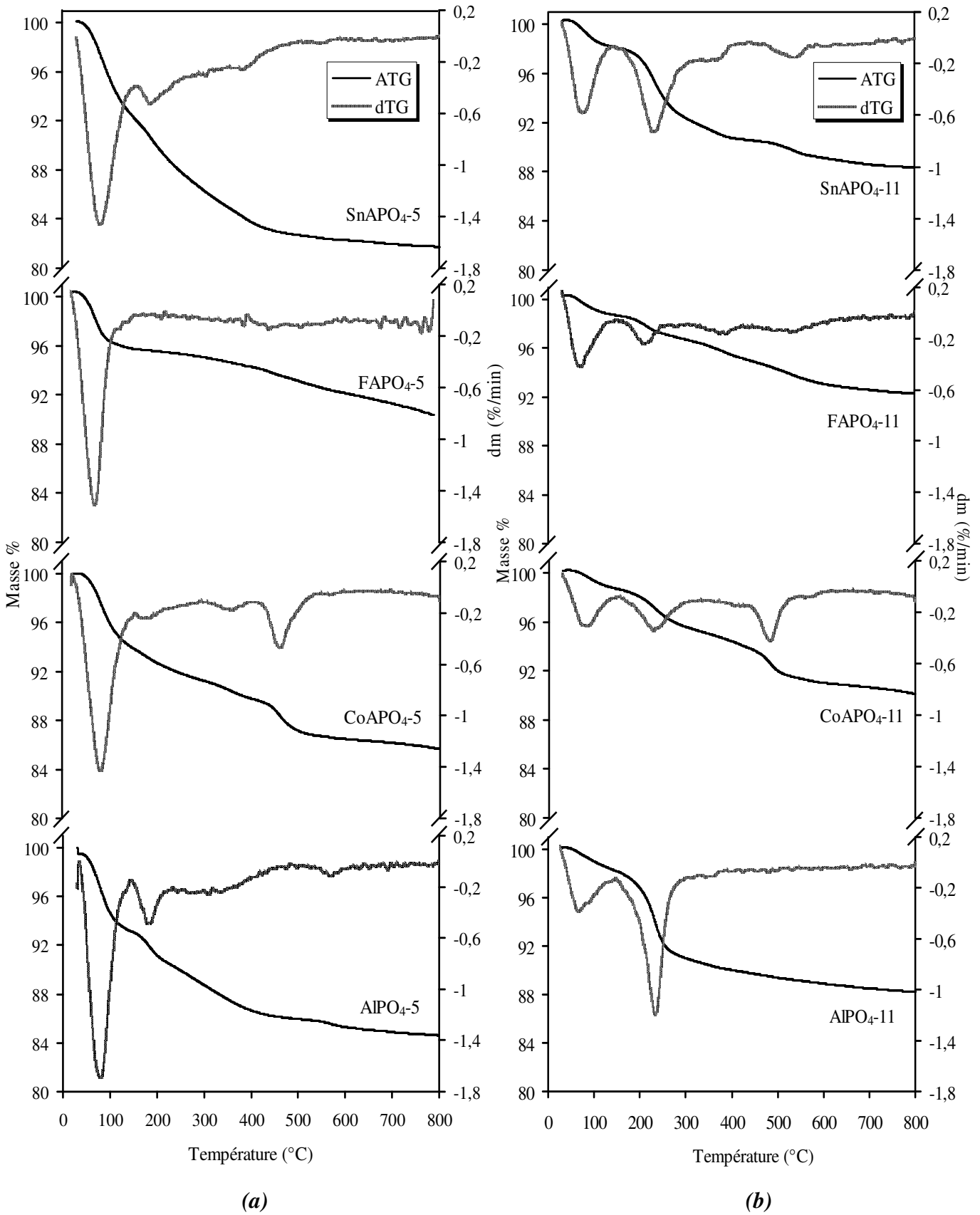


Figure 21 : Courbes ATG et dTG des structures (a) AFI et (b) AEL issues de synthèse

D'autres pertes de masse sont observées à des températures plus élevées mais inférieures à 600°C. A l'exception des structures dopées au cobalt, ces pertes sont relativement faibles. Pour la structure CoAPO<sub>4</sub>-5 nous pouvons constater que le départ du structurant organique se fait en trois étapes dont la quatrième, à 461°C, est celle qui présente la plus grande perte de masse. Pour la structure CoAPO<sub>4</sub>-11, le départ du structurant se fait en deux étapes, à 232 et 486°C aussi importantes l'une que l'autre.

Les thermogrammes obtenus pour les solides issus de synthèse montrent aussi que la teneur en structurant organique varie d'une phase à une autre et aussi d'une structure à une autre pour une même phase.

Dans le tableau 13 sont regroupées les différentes pertes de masse au cours des différentes étapes, exprimées en pourcentage, ainsi que les températures du maximum des pics DTG correspondants.

**Tableau 13 :** Pertes de masse et températures correspondantes obtenues par analyse thermogravimétrique des solides issus de synthèse

Solides	Perte de masse							
	1 <sup>ère</sup>		2 <sup>ème</sup>		3 <sup>ème</sup>		4 <sup>ème</sup>	
	T (°C)	Δm %	T (°C)	Δm %	T (°C)	Δm %	T (°C)	Δm %
AlPO <sub>4</sub> -5	80,6	5,15	179,5	1,34	316,8	2,02	569,1	0,62
CoAPO <sub>4</sub> -5	82,8	4,5	171,6	0,85	358,6	0,66	461,1	2,03
FAPO <sub>4</sub> -5	80,7	3,88	481,8	1,24	-	-	-	-
SnAPO <sub>4</sub> -5	80,6	5,96	186,0	1,41	382,5	1,39	-	-
AlPO <sub>4</sub> -11	72,6	1,53	236,1	5,86	366,1	1,52	-	-
CoAPO <sub>4</sub> -11	83,5	1,14	227,8	1,97	483,2	1,62	558,6	0,30
FAPO <sub>4</sub> -11	72,1	1,22	208,3	1,04	375,1	0,66	529,0	1,32
SnAPO <sub>4</sub> -11	76,4	1,83	228,8	4,16	367,4	1,03	535,6	0,72

#### 4.6.2 Conclusion :

Les résultats obtenus par analyse thermogravimétriques montrent que :

- ✓ Les solides synthétisés sont d'une grande stabilité thermique
- ✓ Les pertes de masses observées sur les thermogrammes sont dues au départ des molécules d'eau et du structurant organique présent dans les solides

- ✓ La phase AFI semble plus hydrophile que la phase AEL et l'insertion des éléments métalliques ne semble pas influencer sur l'hydrophilicité des solides pour une même phase.
- ✓ La teneur en structurant organique varie d'une structure à une autre mais pour tout les solides obtenus, le retrait de ce structurant se fait à des températures inférieures à 550°C, température choisie pour la calcination dans notre cas.

## **5. CONCLUSION GENERALE :**

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que nous avons pu synthétiser des structures aluminophosphates dans les phases AFI et AEL dopées au cobalt, au fer et à l'étain. A l'exception des structures dopées au fer, où nous avons détecté des phases annexes avec les phases désirées, toutes les autres structures sont d'une grande pureté.

Il a été montré que l'insertion des éléments métalliques dans les structures AlPO<sub>4-5</sub> et AlPO<sub>4-11</sub> avait une influence sur les paramètres de maille, le volume de la maille ainsi que sur la taille des cristaux et aussi sur leur morphologie.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont révélé que les solides obtenus sont dotés de propriétés texturales et acides intéressantes et qu'ils présentent une bonne stabilité thermique.

Leur texture microporeuse et leur acidité de surface en font de bons candidats pour servir de catalyseurs dans diverses réactions. Dans ce travail nous avons choisi une réaction d'alkylation de Friedel et Crafts pour tester les propriétés catalytiques de ces solides.

Une étude détaillée sur la réactivité des MeAPOs synthétisés dans la réaction d'alkylation, par le chlorure de benzyle, du benzène et du benzène substitué fera l'objet du prochain chapitre.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1] M. M. Helmkamp, M. E. Davis, *Annual Review of Materials Science*, 25 (1995) 161
- [2] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky et M. E. Davis, *J. Phys. Chem B*, 106 (2002) 3629
- [3] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, *J. Chem. Soc. Abstracts* (1959) 195.
- [4] E. M. Flanigen, *Advances in Chemistry Series*, 119 (1973) 121
- [5] S.T Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4,310,440 (1982)
- [6] E.M Flanigen, B. M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson. *Pure. Appl. Chem*, 58 (1986) 1351
- [7] A. Corma et M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem*, 5 (2004) 304.
- [8] E. Jahn, D. Miller, W. Wieker, J. Richter-Mendau, *Zeolites*, 9 (1989) 177
- [9] B. L. Newalkar, B. V. Kamath, R. V. Jasra, S. G. T. Bhat, *Zeolites*, 18 (1997) 286
- [10] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, *Zeolites*, 12 (1992) 742
- [11] J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, L. A. Despotovic, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 37 (1988) 107.
- [12] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites*, 9 (1989) 440
- [13] C. Schott-Darie, H. Kessler, E. Benazzi, *Proceedings of the International Symposium on Zeolite Microporous Crystals*, T. Hattori et coll., Ed. Elsevier, Amsterdam, (1994) 3
- [14] H. Kessler, dans *Synthesis, Characterization and Novel Applications of Molecular Sieves Materials*, R.L. Bedard et coll., Eds., Materials Research Society, Pittsburgh, 47 (1991) 233
- [15] S. T Wilson, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4,567,029 (1986)
- [16] C.A. Messina, B.M. Lok, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4,544,143 (1985)
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, Programme FULLPROF, LLB, CEA, Saclay (2001)
- [18] Xu, K., Meng, X., *Jilin Daxue Ziran Kexue Xuebao*, 104 (1987)
- [19] von Ballmoos, R., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites*, (1984)
- [20] V. Choudhary, D. Akolekar, *J. Catal.*, 103 (1987) 115
- [21] Quick, S., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in Aid*, (1991)
- [22] V. Kurshevt, L. Kevan, D. J. Parillo, C. Pereira, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem*, 98 (1994) 10160
- [23] N. J. Tapp, N. B. Milestone, M. E. Bowden, R. H. Meinhold, *Zeolites*, 10 (1990) 105
- [24] R. Khouzami, G. Coudurier, F. Lefebvre, J. C. Vedrine, B. F. Mentzen, *Zeolites*, 10 (1990) 183
- [25] Jr. J Richardson, J. Pluth, J. Smith, *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, 44 (1988) 367

- [26] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur, 1050
- [27] S. Brunauer, H. P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [28] P. Concepcirn, A. Corna, J.M. Lopez Nieto, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal A: General*, 143 (1996) 17
- [29] V.R. Vijayaraghavan, K. J. A. Raj. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 207 (2004) 41
- [30] K. Joseph Antony Raj, V.R. Vijayaraghavan, *J. Chem. Sci.*, 116 (2004) 107
- [31] Q. Xingyia, Z. Lilia, X. Wenhua, J. Tianhao, L. Rongguang, *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 89
- [32] S. Jhung, J. H. Lee, J. S Chang, *Micropor. Mesopor. Mat*, 112 (2008) 178
- [33] CH. Baerlocher, W. Meier, D.H. Olson, *Atlas of zéolite Framework type*, Elsevier 5<sup>th</sup> Eds (2001)
- [34] N. Sergent, Thèse de doctorat présentée à l'école nationale des Mines, saint Etienne, France (2003)
- [35] P. Tian, Z. Liu., Z. Wu, L. Xu, Y. He. *Catal. Today*, 93–95 (2004) 735
- [36] H. Nur, H. Hamdan, *Mat. Res Bul.*, 36 (2001) 315