HAL
open science

# Élaboration et caractérisation structurale de nouveaux phosphates de cuivre de type nasicon

Isabelle Bussereau

## To cite this version:

Isabelle Bussereau. Élaboration et caractérisation structurale de nouveaux phosphates de cuivre de type nasicon. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10610 . tel-00170836

**HAL Id: tel-00170836**

**https://theses.hal.science/tel-00170836**

Submitted on 10 Sep 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 502

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

# L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**Isabelle BUSSEREAU**
Ingénieur ENSCT

---

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE NOUVEAUX PHOSPHATES DE CUIVRE DE TYPE NASICON**

---

*Soutenue le 4 octobre 1990, devant la Commission d'Examen :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. | P. HAGENMULLER | *Président.* |
| | R. BROCHU | *Examinateurs.* |
| | P. COURTINE | |
| | C. DELMAS | |
| | H. DEXPERT | |
| | J. ETOURNEAU | |
| | G. LE FLEM | |
| | R. OLAZCUAGA | |

---

— 1990 —

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS. Je remercie Monsieur le Professeur* J.ETOURNEAU *pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, il me fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur* P.HAGENMULLER *pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur le Professeur* P.COURTINE *de l'Université Technologique de Compiègne a bien voulu être le rapporteur de ce mémoire. Je tiens à le remercier.*

*Monsieur* C.DELMAS, *directeur de recherches, a apporté toute son expérience dans le domaine des composés d'intercalation. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses précieux conseils et pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.*

*Monsieur* H.DEXPERT, *Directeur de Recherches au L.U.R.E. à Orsay, a témoigné d'un intérêt constant pour ce travail et a accepté de faire partie de ce jury. Je lui exprime mes sincères remerciements.*

*Monsieur* R.BROCHU, *Professeur associé à l'Université Mohamed V de RABAT, me fait l'honneur de faire partie de ce jury. Qu'il en soit remercié.*

*Monsieur* G.LE FLEM, *Directeur de Recherches, m'a proposé ce sujet et m'a conseillé tout au long de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.*

*Monsieur* R.OLAZCUAGA, *Maître de Conférences, a dirigé ce travail avec beaucoup de dynamisme, d'efficacité et de patience; qu'il en soit sincèrement remercié.*

*Ce travail a nécessité de nombreuses collaborations. Je tiens à exprimer ma gratitude à :*

- E.FARGIN, C.CARTIER *et* M.VERDAGUER *pour l'exploitation*

*des résultats EXAFS,*

- C. PARENT *et* P.BOUTINAUD *pour l'analyse des propriétés luminescentes,*
- J.M.DANCE, E.MARQUESTAUT, R.BERGER *et* M.HADDAD *pour les mesures RPE,*
- F.WEILL *et* B.DARRIET *pour l'étude par microscopie électronique,*
- A.BOIREAU, P.GRAVEREAU *et* J.L.SOUBEYROUX *pour les déterminations structurales,*
- J.SENEGAS *et* K.S.SUH *pour l'étude par RMN,*
- J.J.VIDEAU *pour l'analyse par spectroscopie Infrarouge,*
- F.GUILLEN *et* G.LEDUC *pour leur apport technique,*
- B.LESTIENNE *pour le support informatique.*

*Je remercie également* S.BRETHES, J.P.CAZORLA, M.CLAVEL, P.DUBERGE, M.DUPEYRON, P.DURAND, C.SANZ, L.TRUT.

*Enfin, je tiens à saluer les étudiants du laboratoire qui ont largement contribué à créer une bonne ambiance tout au long de ce travail :* H.AURADOU, Y.BORTHOMIEU, A.DEMOURGUES, C.DUCHESNE, R.DORMOY, N.ELJOUHARI, C.ESTOURNES, C.FAURE, C.GEOFFROY, L.GUERLOU, A.HOJJAJI, S.LAMARTI, J.M.TALLON, I.SAADOUNE, H.ZHANG.

## SOMMAIRE


INTRODUCTION. p.1

I LE TYPE STRUCTURAL NASICON. p.4

I-1 *Description de la structure de* $NaZr_2(PO_4)_3$. p.5
I-2 *Déformation structurale.* p.7
I-3 *Comparaison du type Nasicon et du type Grenat.* p.8

II TECHNIQUES EXPERIMENTALES. p.9

II-1 *La spectroscopie d'Absorption des Rayons X.* p.10
II-1-1 Dispositifs expérimentaux. p.11
II-1-1-1 Caractéristiques du rayonnement synchrotron. p.11
II-1-1-2 Montage EXAFS utilisé. p.11
II-1-1-3 Mise en forme des échantillons. p.14
II-1-2 Traitement des données expérimentales. p.14

II-2 *Diffraction des rayons X.* p.23
II-2-1 Analyse radiocristallographique. p.23
II-2-2 Affinement de structure. p.23

II-3 *Diffraction de neutrons.* p.24

III LES PHOSPHATES $Cu_xM_2(PO_4)_3$ ($Cu^{2+}$ : x=0.5; $Cu^+$ : x=1) (M = Ti, Zr). p.26

III-1 *Rappel sur les phosphates de titane* $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ *et* $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. p.27
III-1-1 Préparation. p.27
III-1-2 Etude radiocristallographique. p.28
III-1-3 Etude par RPE. p.30
III-1-3-1 Choix de la méthode de simulation. p.30
III-1-3-2 Résultats. p.32
III-2 *Les phosphates de cuivre et de zirconium* $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ *et* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.33
III-2-1 Obtention de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ par voie solide. p.33

III-2-2 Obtention de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ par voie sol-gel. p.34
III-2-3 Etude radiocristallographique. p.36
III-2-4 Etude par RPE. p.38
III-2-5 Spectres de réflexion diffuse. p.41
III-2-6 Etude magnétique. p.43
III-2-7 Etude Infrarouge. p.45
III-2-8 Action du cuivre métallique. p.46
III-2-8-1 Etude radiocristallographique. p.47
III-2-8-2 Spectre de réflexion diffuse. p.48
III-2-8-3 Propriétés luminescentes. p.48
III-2-9 Application du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) à la catalyse hétérogène. p.50

IV AFFINEMENT DES STRUCTURES DE $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.54

IV-1 *Affinement de la structure de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (diffraction X, diffraction de neutrons).* p.55
IV-1-1 Diffraction X. p.55
IV-1-2 Diffraction de neutrons. p.56
IV-1-3 Description de la structure de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$. p.57

IV-2 *Etude par microscopie électronique.* p.67
IV-2-1 Avantages de la diffraction électronique. p.67
IV-2-2 Détermination des paramètres de maille. p.68
IV-2-3 Détermination du groupe d'espace. p.70
IV-2-4 Existence d'une macle. p.71

IV-3 *Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X de $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).* p.77
IV-3-1 Les phosphates $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 1$). p.77
IV-3-1-1 Résultats de l'étude XANES. p.77
IV-3-1-2 Résultats de l'étude EXAFS. p.78
IV-3-2 Les phosphates $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr). p.85
IV-3-2-1 Résultats de l'étude XANES. p.85
IV-3-2-2 Résultats de l'étude EXAFS. p.86
IV-3-2-2-1 Cas de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. p.86
IV-3-2-2-2 Cas de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.86

IV-3-2-2-3 Discussion. p.93
IV-3-2-2-4 Conclusion. p.95

V LES PHOSPHATES DE TYPE NASICON ENRICHIS EN CUIVRE. p.97

V-1 *Méthodes de préparation.* p.98
V-1-1 Obtention de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g) par voie sol-gel. p.98
V-1-2 Obtention de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) par voie solide. p.99
V-2 *Etude radiocristallographique.* p.99
V-3 *Structure de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ par diffraction X (méthode RIETVELD).* p.102
V-3-1 Description de la structure. p.104
V-4 *Etude par RPE.* p.108
V-5 *Etude magnétique.* p.110

VI INTERCALATION DU LITHIUM ET DU MAGNESIUM DANS $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. p.112

VI-1 *Intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.* p.113
VI-1-1 Voie chimique. p.113
VI-1-2 Intercalation par court-circuit chimique. p.115
VI-1-3 Etude radiocristallographique. p.116
VI-1-4 Etude par RPE. p.118
VI-1-5 Propriétés magnétiques. p.120
VI-1-6 Etude de la résonance magnétique nucléaire du lithium et du cuivre dans $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 3.5$). p.125
VI-1-6-1 Rappel sur le second moment magnétique. p.125
VI-1-6-2 RMN du lithium. p.127
VI-1-6-3 Informations structurales déduites de $M_2$ exp.. p.130
VI-1-6-4 RMN MAS haute résolution. p.131
VI-1-6-5 RMN du cuivre. p.133

VI-2 *Insertion du magnésium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.* p.134
VI-2-1 Méthode de préparation. p.134
VI-2-2 Etude radiocristallographique. p.135

VI-2-3 Etude par RPE. p.136
VI-2-4 Etude magnétique. p.137

VII INTERCALATION DANS LES PHOSPHATES DE CUIVRE ET DE ZIRCONIUM $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ PREPARES PAR VOIE SOLIDE OU SOL-GEL. p.138

VII-1 *Hydrogénation de* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ *(s ou g).* p.139
VII-1-1 Elaboration. p.139
VII-1-2 Action de l'hydrogène sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$ et $g_{600}$). p.140
VII-1-3 Etude radiocristallographique. p.143
VII-1-4 Etude par RPE. p.144
VII-1-5 Etude par microscopie électronique à haute résolution. p.145
VII-1-6 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X. p.147
VII-1-7 Etude de la résonance magnétique nucléaire du proton pour les phosphates $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) et ($g_H$). p.150
VII-1-8 Analyse par spectroscopie Infrarouge. p.154
VII-1-9 Propriétés luminescentes de Cu(I) dans les phosphates de cuivre hydrogénés $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$). p.157
VII-1-9-1 Dispositif expérimental. p.157
VII-1-9-2 Résultats expérimentaux. p.157
VII-1-9-3 Analyse des propriétés luminescentes des deux variétés de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$). p.161

VII-2 *Intercalation du lithium dans* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.163
VII-2-1 Préparation. p.163
VII-2-2 Etude radiocristallographique. p.164
VII-2-3 Etude par RPE. p.165
VII-2-4 Etude magnétique. p.166
VII-2-5 Etude de la résonance magnétique nucléaire du lithium et du cuivre dans $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.167

VII-3 *Insertion du magnésium dans* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. p.169

VII-3-1 Méthode de préparation. p.169
VII-3-2 Etude radiocristallographique. p.170
VII-3-3 Etude par RPE. p.171
VII-3-4 Propriétés luminescentes. p.172

CONCLUSION. p.175

ANNEXE. p.178
BIBLIOGRAPHIE. p.191
LEGENDE DES FIGURES. p.199
LEGENDE DES TABLEAUX. p.209

# INTRODUCTION.

Les phosphates de type Nasicon (Na Super Ionic Conductor) sont des matériaux attractifs dans des domaines très variés de la Chimie du Solide: conductivité ionique, céramiques à faible coefficient de dilatation thermique, intercalation, luminescence (1,2,3,4). Cette diversité des propriétés repose à la fois sur la souplesse des compositions envisagées et sur la structure particulière de ces matériaux.

Ces composés ont pour formule générale $A_xM_y(PO_4)_3$ où A peut être un cation monovalent ou divalent (A = $Li^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$...), M un ion di-, tri-, tétra- ou pentavalent (M = $Mg^{2+}$, $Sc^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Nb^{5+}$, $Ta^{5+}$...). Leur structure est constituée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $MO_6$ donnant naissance à des cavités dans lesquelles peuvent se déplacer notamment les ions alcalins.

Le remplacement de ces derniers par le cuivre ou l'argent a conduit à l'obtention de phosphates inédits présentant des propriétés originales. Dans ces matériaux, le cuivre peut exister simultanément aux degrés I et II. Lors de la réaction d'oxydo-réduction réversible $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$, la charpente tridimensionnelle n'est pas modifiée du fait de la rigidité du squelette $[\ M_y(PO_4)_3\ ]$. Cette propriété a été surtout exploitée en catalyse hétérogène pour les phosphates $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M=Ti,Zr) (5,6,7,8). De plus, le phosphate de cuivre monovalent $Cu^IZr_2(PO_4)_3$ présente une luminescence intense sous excitation U.V., ce phénomène étant dû vraisemblablement à la présence de monomères Cu(I) et de paires Cu(I)-Cu(I) (4).

L'amélioration des propriétés catalytiques de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ passait notamment par une augmentation sensible de sa surface spécifique. Cet objectif a pu être atteint par la mise au point d'une méthode sol-gel (9). D'une façon générale une comparaison systématique des propriétés des phosphates de type Nasicon $Cu_xM_2(PO_4)_3$ (x=0.5 pour $Cu^{2+}$ et x=1 pour $Cu^+$) (M=Ti,Zr) obtenus par voie solide ou par voie sol-gel a été entreprise. La localisation du cuivre au

sein des divers matériaux obtenus a été suivie à la fois par absorption des rayons X (EXAFS), par diffraction X et par diffraction de neutrons.

Un second intérêt du type structural Nasicon est son caractère lacunaire qui permet d'envisager un enrichissement en cuivre des phosphates déjà obtenus (ex : $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$) ainsi que l'intercalation d'éléments tels que : H, Li, Na ou Mg. On peut alors s'interroger sur les divers degrés d'oxydation des cations présents aux différents stades de l'intercalation. Parmi les nouveaux phosphates ainsi élaborés ceux de la solution solide $Li_xCu_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr) ont plus particulièrement retenu notre attention.

En règle générale, au delà de l'obtention de nouveaux phosphates de cuivre de type Nasicon, résultat d'une collaboration très étroite avec les groupes de catalyse de COMPIEGNE et de RABAT, ce travail se propose de répondre aux questions les plus fondamentales permettant d'expliquer les propriétés catalytiques et luminescentes de ces matériaux. Il repose sur la mise en oeuvre des techniques les plus variées de la chimie du solide : méthode de profilation de raies permettant l'analyse des spectres de diffraction X et de neutrons, microscopie électronique, RPE, RMN, EXAFS. Une telle démarche a nécessité une collaboration approfondie avec les chercheurs spécialistes de ces techniques soit au laboratoire, soit au LURE soit à l'ILL.

# CHAPITRE I

## LE TYPE STRUCTURAL NASICON.

La structure Nasicon a été initialement décrite par L. HAGMÅN et al. pour le phosphate $NaZr_2(PO_4)_3$ (10).

## I-1 *Description de la structure de $NaZr_2(PO_4)_3$.*

Cette phase cristallise dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}c$). La maille hexagonale équivalente sont $a_h$=8.84 Å et $c_h$= 22.75 Å contient six groupements formulaires. Elle peut être décrite comme étant formée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $ZrO_6$ liés par les sommets (Fig.I-1). Tous les oxygènes appartiennent simultanément aux groupements $PO_4$ et $ZrO_6$.

Les positions atomiques sont regroupées au tableau I-1.

Tableau I-1 : Positions atomiques de $NaZr_2(PO_4)_3$ d'après L.O. HAGMAN (10).

| ATOME | POSITION | SYMETRIE DU SITE | x | y | z |
|---|---|---|---|---|---|
| Na | 6b | $c_{3i}$ | 0 | 0 | 0 |
| Zr | 12c | $c_3$ | 0 | 0 | 0.1456 |
| P | 18e | $c_2$ | 0.2909 | 0 | 0.25 |
| O(1) | 36f | $c_1$ | 0.1913 | 0.1683 | 0.0866 |
| O(2) | 36f | $c_1$ | 0.1860 | 0.9856 | 0.1949 |

La charpente présente deux sites possibles pour les ions alcalins, usuellement appelés M(1) et M(2).

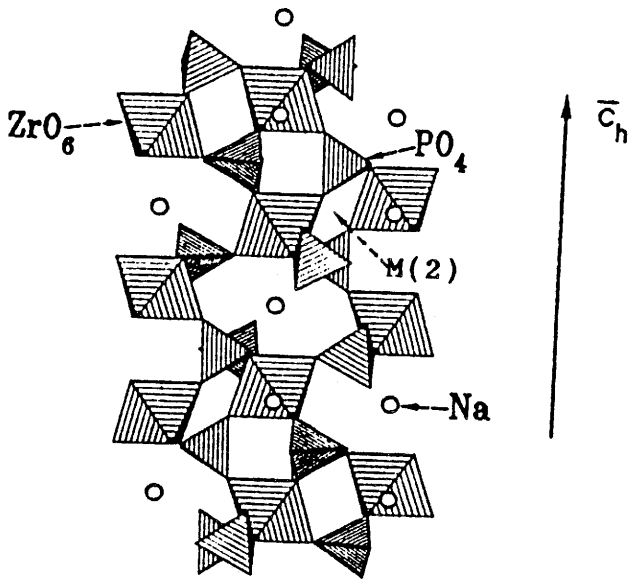



Fig.I-1 : Enchaînement des octaèdres $ZrO_6$ et des tétraèdres $PO_4$ dans le réseau de $NaZr_2(PO_4)_3$.

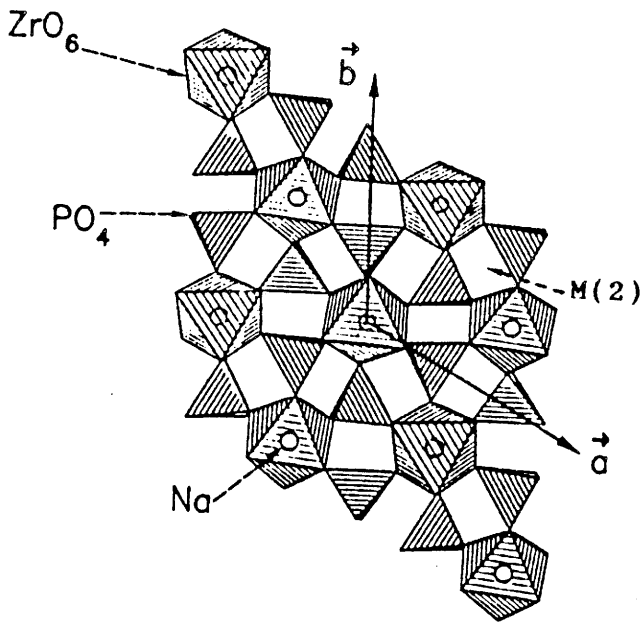



Fig.I-2 : Vue de dessus de la structure de $NaZr_2(PO_4)_3$.

Les atomes de sodium occupent les sites M(1), position 6b de symétrie $c_{3i}$, localisés au centre d'antiprismes oxygénés partageant des faces communes avec deux octaèdres $ZrO_6$ voisins. Le réseau de $NaZr_2(PO_4)_3$ peut être considéré comme formé de files infinies

$$(O_3ZrO_3\square O_3ZrO_3Na(1)O_3ZrO_3\square O_3ZrO_3Na(1))_\infty$$

parallèles à l'axe $\vec{c}$ et reliées entre elles par des tétraèdres $PO_4$ (Fig.I-2).

La projection des files sur le plan xOy et leur connection par les tétraèdres $PO_4$ sont représentées à la figure I-2. Le site M(2), position 18e, se trouve entre les files sur un axe binaire. Chaque site M(1) est entouré par six sites M(2) qui sont arrangés octaédriquement autour de lui.

Les sites M(1) et M(2) peuvent être totalement vides comme dans $NbTi(PO_4)_3$ (11), partiellement occupés (cas de $NaZr_2(PO_4)_3$ (10) ou de $Na_3M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe) (12)) ou totalement occupés comme pour $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ (1) ou $Na_{4.5}Ln_{1.5}(PO_4)_3$ (13).

## I-2 *Déformation structurale.*

La structure Nasicon (groupe spatial $R\bar{3}c$) présente différents types de modifications structurales (14-18). Elles résultent le plus souvent d'une distribution ordonnée des ions $Na^+$ dans le squelette. La déformation la plus fréquente se traduit par une distorsion monoclinique mise en évidence par H.Y.P. HONG (2).

qui détruisent la symétrie ternaire de l'axe des séquences d'empilement (19); elle disparaît en général par élévation de la température (20,21,22).

Dans la maille distordue, il existe deux types de sites M(2) distincts qui correspondent aux positions 4e et 8f du groupe spatial C2/c.

$$M(1)[M(2)]_3Zr_2(PO_4)_3 \longrightarrow M(1)M(3)[M(4)]_2Zr_2(PO_4)_3$$

## I-3 *Comparaison du type Nasicon et du type Grenat.*

Il existe une similitude entre les phases de type Grenat et les phases de type Nasicon (23,24). En effet, dans les deux cas, le squelette est constitué d'un enchaînement d'octaèdres $MO_6$ et de tétraèdres $XO_4$. Leurs réseaux peuvent être décrits comme une maille pseudo-cubique. Leur ressemblance est liée aux positions des cations M dans les squelettes $M_y(XO_4)_3$ (X = P, W, S....). Ces cations sont situés au sein d'octaèdres $MO_6$. Ils forment un empilement cubique soit exact dans le cas du Grenat soit légèrement déformé pour le Nasicon.

# CHAPITRE II

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

La mise en oeuvre de nouvelles méthodes de synthèse (voie sol-gel, intercalation) a permis d'améliorer certaines propriétés intrinsèques (catalyse) mais a rendu plus difficile l'obtention de matériaux parfaitement cristallisés, voire de monocristaux. La nécessité de données structurales précises nous a amené à envisager l'utilisation de plusieurs méthodes susceptibles de nous fournir ces informations. Citons plus particulièrement la spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES), la diffraction de rayons X, la diffraction de neutrons ( méthode RIETVELD de profilation de raies).

## II-1 *La Spectroscopie d'Absorption des Rayons X.*

La Spectroscopie d'Absorption des Rayons X repose sur le principe d'extraction d'électrons des couches K,L,... de certains atomes par des photons incidents de haute énergie. Il en résulte des transitions électroniques spécifiques de l'atome excité et de son environnement.

Deux cas sont à considérer :

- Si l'énergie des photons X est égale à celle nécessaire à une transition possible pour un électron vers les niveaux vides , il apparaît un seuil d'absorption caractéristique de l'élément étudié. La courbe d'absorption obtenue au voisinage de ce seuil (XANES : X Ray Absorption Near Edge Structure) nous renseigne sur la nature de la liaison envisagée et sur la structure électronique de l'élément étudié (degré d'oxydation).

- L'EXAFS (Extended X Ray Absorption Fine Structure) repose sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts au delà de l'énergie du seuil d'absorption. Ce signal donne des

informations sur la distribution radiale autour de l'atome excité grâce à une technique mathématique qui calcule sa Transformée de Fourier. On peut alors connaître le nombre de proches voisins et les distances interatomiques correspondantes (Fig II-1).

## II-1-1 Dispositifs expérimentaux.

### II-1-1-1 Caractéristiques du rayonnement synchrotron.

Une expérience d'EXAFS nécessite une source de lumière intense dont l'énergie doit pouvoir varier de façon continue dans un grand domaine d'énergie autour du seuil d'absorption (une centaine d'électron-volts). Le rayonnement synchrotron remplit ces conditions (25,26). Il est émis par le Dispositif de Collision dans l'Igloo du LURE (DCI). Celui-ci permet le stockage et l'accélération d'un faisceau de positrons issus de l'accélérateur linéaire d'Orsay (LINAC) à la fréquence de 3.3 MHz soit une énergie de 1.75 GeV.

### II-1-1-2 Montage d'EXAFS utilisé.

Nous avons travaillé sur le poste EXAFS III. Le schéma de principe du montage est donné à la figure II-2.

Le monochromateur utilisé est constitué de deux

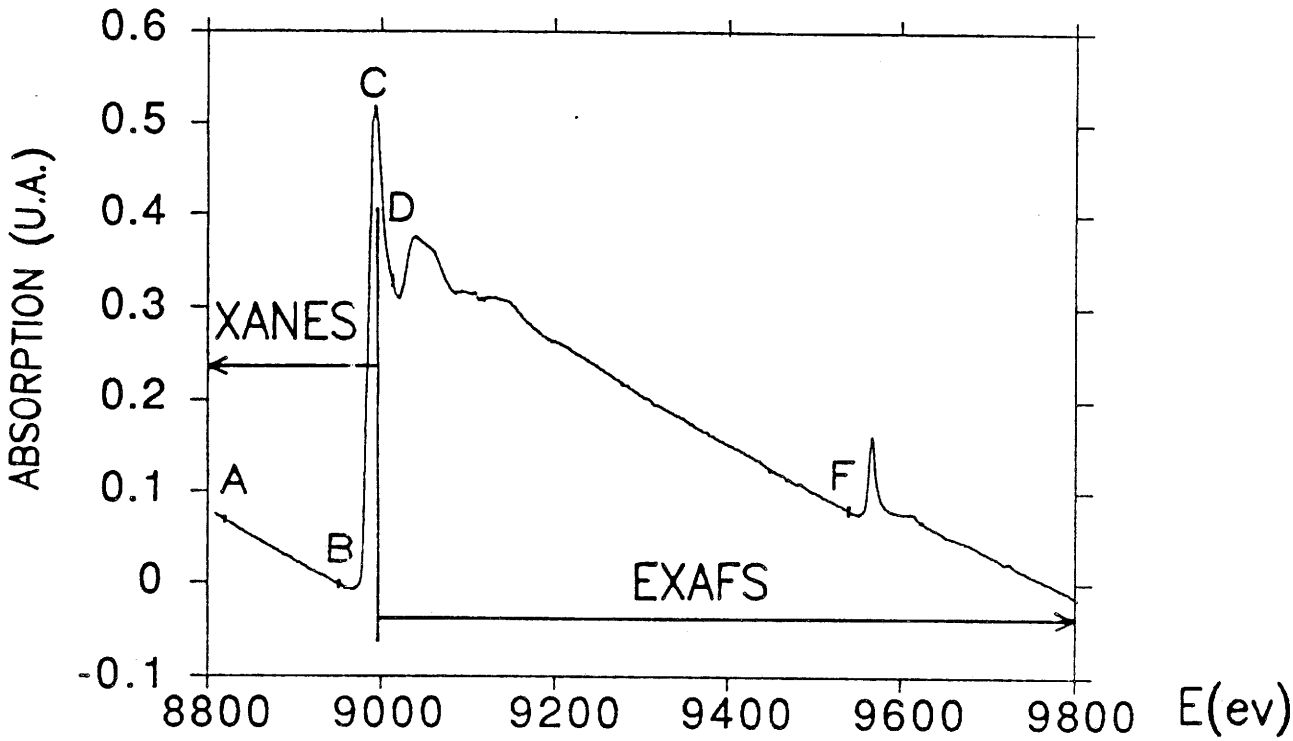



Fig.II-1 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du cuivre.

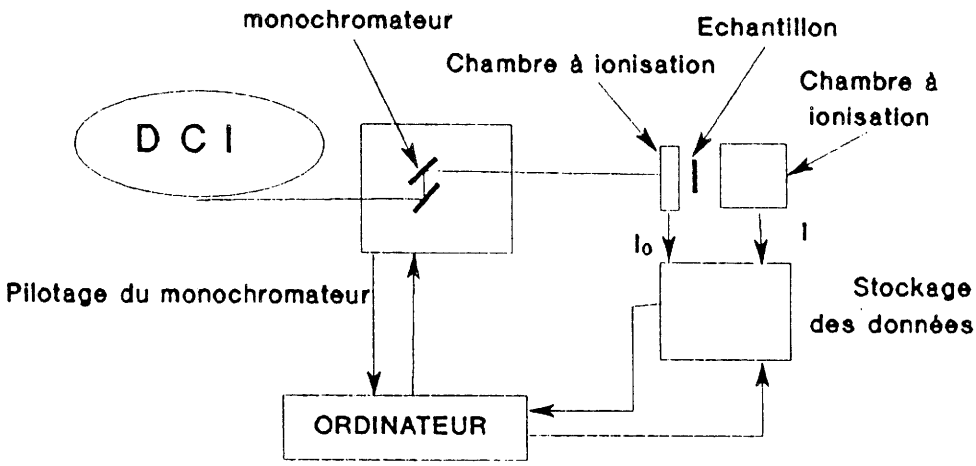



Fig.II-2 : Schéma de principe d'un spectromètre EXAFS d'après (27).

cristaux parallèles taillés suivant les mêmes plans cristallographiques (Si(311)). Il sélectionne l'énergie des photons incidents par deux réflexions de Bragg successives permettant ainsi l'obtention d'un faisceau monochromatique parallèle à la direction incidente (Fig.II-3).

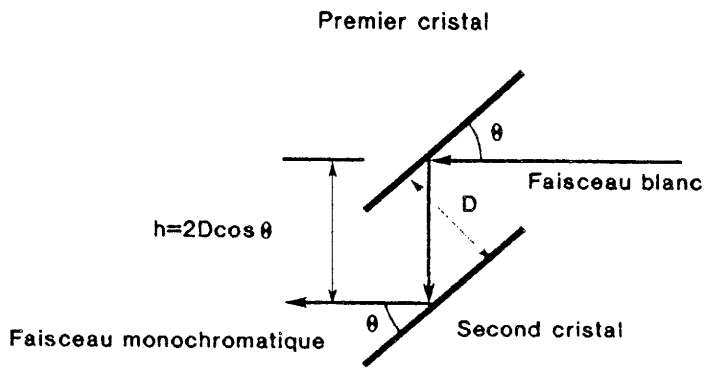



Fig.II-3 : Trajet optique du faisceau dans le monochromateur d'après (27).

L'intensité du faisceau avant l'échantillon ($I_0$) et l'intensité transmise (I) sont mesurées par deux chambres à ionisation remplies d'air.

L'expérience est pilotée par un ordinateur (PDP 11) qui assure: - l'étalonnage du monochromateur à l'aide d'échantillons métalliques connus (ici le cuivre).

- le positionnement à l'énergie désirée.
- le choix de l'étendue du spectre à étudier (100 eV pour un spectre XANES et 1000 eV pour un spectre EXAFS).

### II-1-1-3 Mise en forme des échantillons.

Les échantillons se présentent sous forme de poudres qui sont étalées sur une surface d'environ $1cm^2$ entre deux papiers adhésifs transparents aux rayons X. Ils sont ensuite placés entre les deux chambres à ionisation.

Lors de sa préparation, il est nécessaire de veiller à l'homogénéité de l'échantillon en taille de particules et en épaisseur. Cette dernière ne doit pas être trop importante afin d'éviter les effets de saturation et de manière à rester dans le domaine de validité de la loi de BOUGUER-BEER-LAMBERT $I = I_0 e^{-\mu x}$ (28,29).

Pour les phosphates de cuivre de type Nasicon, chaque échantillon comprend environ 30 mg de produit.

## II-1-2 Traitement des données expérimentales.

Les données expérimentales $\ln(I_0/I) = f(E)$, stockées sur ordinateur PDP 11 au LURE,ont nécessité un transfert pour leur exploitation. Les logiciels de calculs ont été conçus par P.LAGARDE et D.RAOUX (30), adaptés sur micro-ordinateur par C. PEYROUTOU à Montpellier, puis par T. ROISNEL sur IBM XT à Bordeaux (31) et par A. MICHALOWICZ sur Macintosh à Orsay (32). L'exploitation des données expérimentales comprend la mise en oeuvre des programmes successifs suivants :

1- Le programme EXAFS permet la lecture du fichier $\ln(I_0/I) = f(E)$ et précise la position des points C (Energie du seuil), D et F (début et fin du spectre EXAFS) (Fig.II-1). Dans le cas des phosphates de cuivre et de zirconium, le point F se situe à une énergie inférieure à 9540 eV, limite

imposée par la présence du signal d'absorption au seuil $L_{III}$ du hafnium (impureté).

La première étape consiste à évaluer le fond continu $\mu_0(E)$. Il contient essentiellement l'absorption autre que celle des électrons K du cuivre. Il faut retrancher cette absorption qui est paramétrée par une fonction de type VICTOREEN $\mu_0(E) = A.E^{-3} + B.E^{-4}$ ou par une fonction linéaire $\mu_0 = a.E + b$.

Au delà du seuil, l'absorption "atomique" $\mu_1(E)$ peut être simulée par un polynôme de TCHEBYCHNEFF de degré 5 ou 6.

Après soustaction du fond continu et de l'absorption atomique, le signal EXAFS $k\chi(k) = k\frac{\mu(k)-\mu_1(k)}{\mu_1(k)-\mu_0(k)}$ est obtenu dans l'espace des moments k du photoélectron (Fig.II-4).

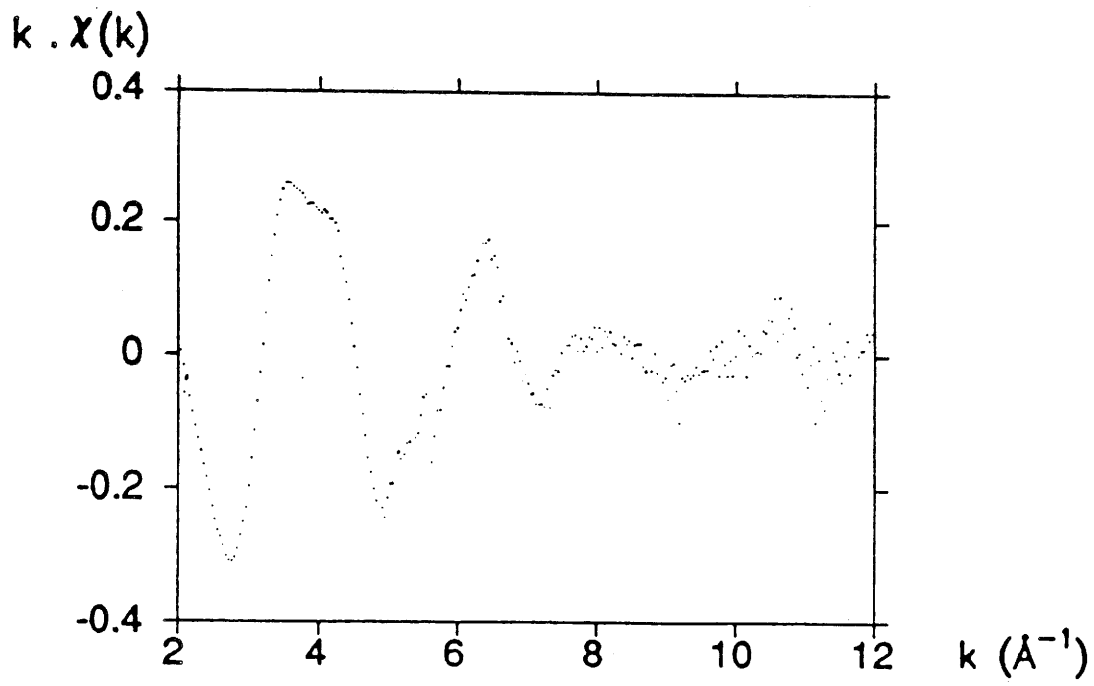



Fig.II-4 : Spectre EXAFS $k.\chi(k)$ en fonction de k.

2- Le programme FOURIER détermine une Transformée de Fourier qui permet le passage de l'espace des moments k ($\mathring{A}^{-1}$) à l'espace des distances R($\mathring{A}$) en utilisant une pondération de $k^n$ ( Fig.II-5). En général, n sera pris égal à 3.

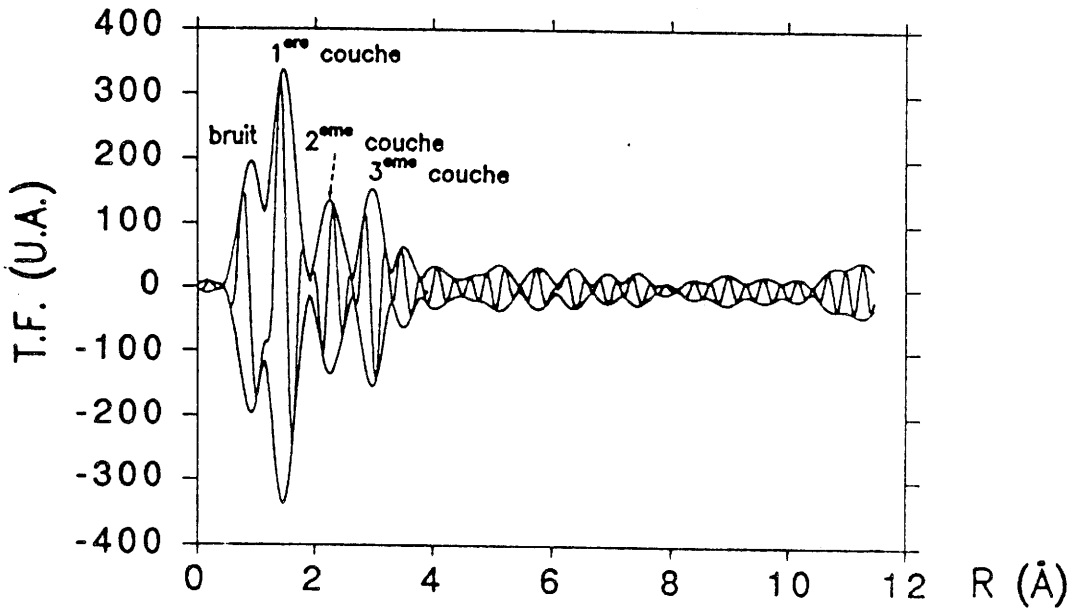



Fig.II-5 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en $k^3$.

La formule de l'EXAFS n'étant valable ni pour les faibles valeurs de k, ni à haute énergie lorsque le bruit de fond est prépondérant devant le signal EXAFS, il est nécessaire d'effectuer des coupures avec des fenêtres dites d'apodisation. Pour l'étude de la première couche dans les phosphates de structure Nasicon, nous avons utilisé une fenêtre de type HANNING, alors que pour la deuxième couche, elle est de type KAISER ( coefficient de pondération $\tau$=1.5). Les spectres ont été traités de manière homogène pour permettre une comparaison directe des Transformées de Fourier.

A ce stade du traitement, une fonction $\rho$(R) est

obtenue dans l'espace des distances où R est proche de la distance réelle $R_j$ :

$$\rho(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k).k^n.\chi(k).e^{2ikr}.dk$$

avec W(k) : fenêtre d'apodisation

$k^n$ : coefficient de pondération

$\chi(k)$ : oscillations EXAFS exprimées dans l'espace des k.

Le module de $\rho(R)$ correspond à la distribution radiale non corrigée de la phase de Cu-O et de l'amplitude de l'oxygène.

3- Le programme <u>FILTRE</u> isole dans l'espace des distances le pic correspondant à la couche désirée. Par une Transformée de Fourier inverse, le spectre ainsi obtenu donne le signal EXAFS relatif à une couche ( Fig.II-6).

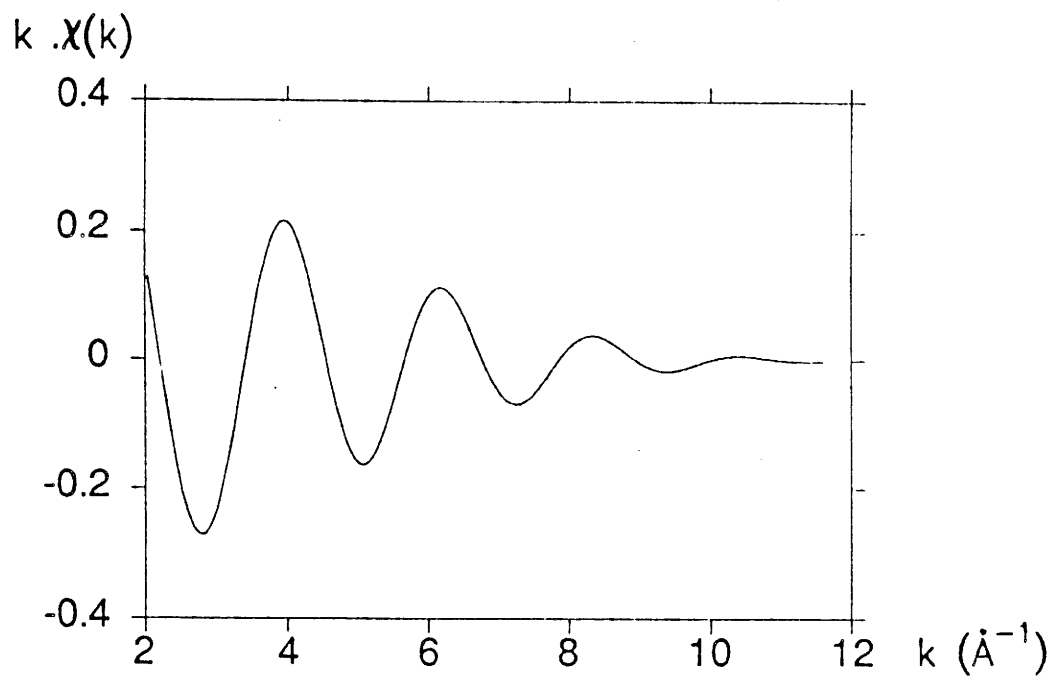



Fig.II-6 : Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination.

4- Le programme <u>SIMULATION</u> consiste à reproduire le spectre expérimental par une somme de sinusoïdes amorties d'après l'expression:

$$\chi(k) \propto \sum_j \frac{N_j}{k.R_j^2}.A_j(k).e^{-2k^2\tau_j^2}.e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}}.\sin(2kR_j+\phi_{i,j}(k)) \quad (33).$$

Cette expression est valable pour le seuil K dans l'approximation de l'onde plane.

- $j$ : désigne la couche d'atomes rétrodiffuseurs de numéro j à la distance $R_j$ en nombre $N_j$.
- $A_j(k)$ : amplitude de rétrodiffusion de l'onde par un atome j.
- $\tau_j$ : terme de Debye-Waller représentant l'écart type de la distribution des distances R.
- $\lambda(k)$ : décrit l'état de l'électron avant qu'il ne perde sa cohérence avec l'état initial.
- $\phi_j(k)$ : déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome j.

Pour un composé de structure connue ($N_j$ et $R_j$ connus), il est possible de déterminer les paramètres de phase et d'amplitude. La connaissance préalable des différents phosphates à analyser dans cette étude laissant présager des distances cuivre-oxygène voisines de 2 Å, nous avons choisi d'utiliser les paramètres de phase et d'amplitude extraits de CuO (Fig.II-7 et II-8). Pour cet oxyde, les 4 oxygènes premiers voisins sont à une distance de 1.948 Å (34). La Transformée de Fourier des signaux EXAFS a été traitée afin d'extraire les paramètres de phase et d'amplitude pour la première sphère de coordination autour du cuivre dans CuO. Ce choix a été validé par la suite.

La deuxième sphère de coordination pour CuO est constituée de deux oxygènes à une distance de 2.766 Å. Toutefois, il n'a pas été envisagé d'extraire les paramètres

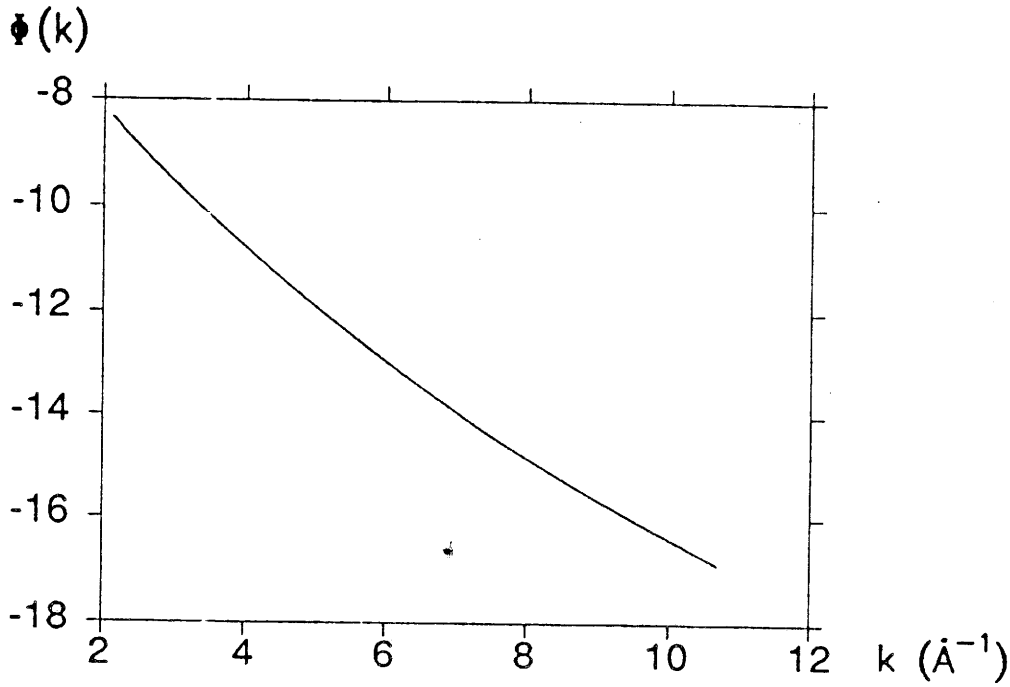



Fig.II-7 : Déphasage $\phi(k)$ extrait de CuO.

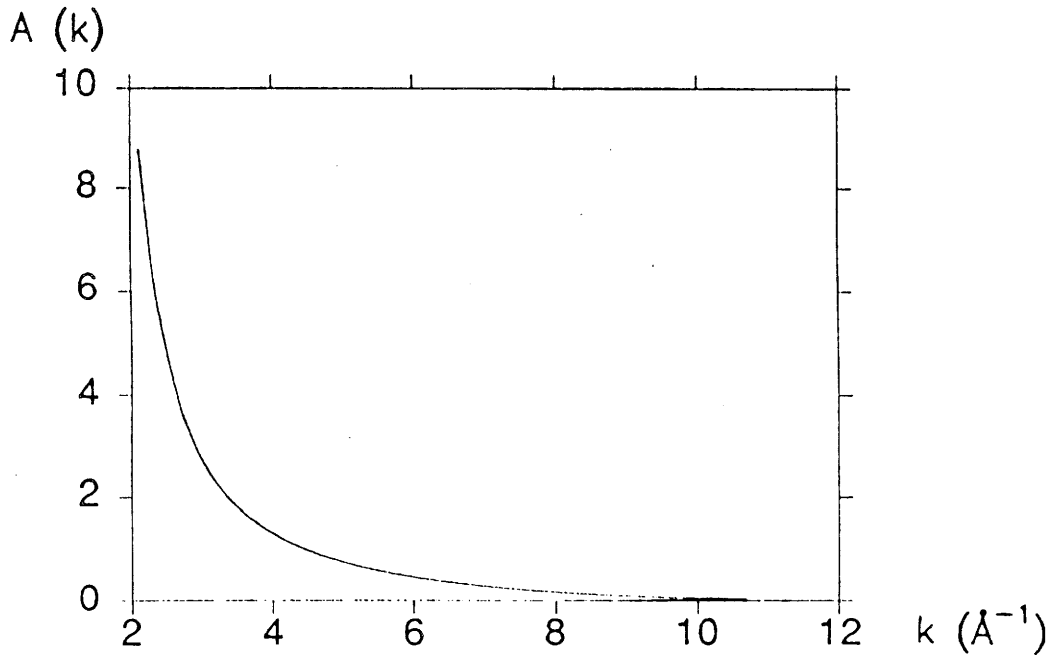



Fig.II-8 : Amplitude de rétrodiffusion de l'oxygène dans le composé de référence CuO en fonction de k.

de phase et d'amplitude pour ces deux oxygènes car le rapport signal/bruit de la Transformée de Fourier du signal EXAFS de ce composé nous a paru insuffisant. Ainsi pour l'étude de la deuxième sphère, nous utiliserons les paramètres de phase et d'amplitude extraits de l'acétate de cuivre II (35).

L'obtention des informations structurales pour un matériau inconnu est envisageable connaissant les paramètres électroniques $A_j(k)$ et $\phi_{i,j}(k)$. Ainsi le signal de la Transformée de Fourier inverse est décrit par:

* les paramètres physiques :
  - le nombre de voisins N,
  - $\Delta\tau$ : différence du terme de Debye-Waller entre le composé étalon et le composé inconnu ($\Delta\tau \simeq 0$).
  - R : distance absorbeur-voisins.
* les paramètres d'ajustement :
  - $\Delta\gamma$ avec $\gamma = k^n.\lambda^{-1}$, $\Delta\gamma \simeq 1$
  - $\Delta E_0$ : décalage par rapport à l'énergie $E_0$ du point B choisi lors de l'extraction du signal EXAFS.

5- L'ajustement des paramètres se fait à l'aide du programme AUTOUR DE MINUIT (Fig.II-9). Le minimum du facteur de qualité r est recherché par la méthode du simplex puis par celle du gradient.

$$r = \frac{\Sigma\ k^3.(\chi_{exp.} - \chi_{calc.})^2}{\Sigma\ (\chi_{exp.})^2}$$

Le nombre de variables X dans la procédure d'ajustement est limité par la relation suivante (36) :

$$X = (\ 2.\Delta R_{fil}.\Delta k\ )/\pi$$

$\Delta R_{fil}$ représente la largeur du filtre appliqué sur la Transformée de Fourier.

Le tableau II-1 schématise les étapes de traitement

d'un spectre.

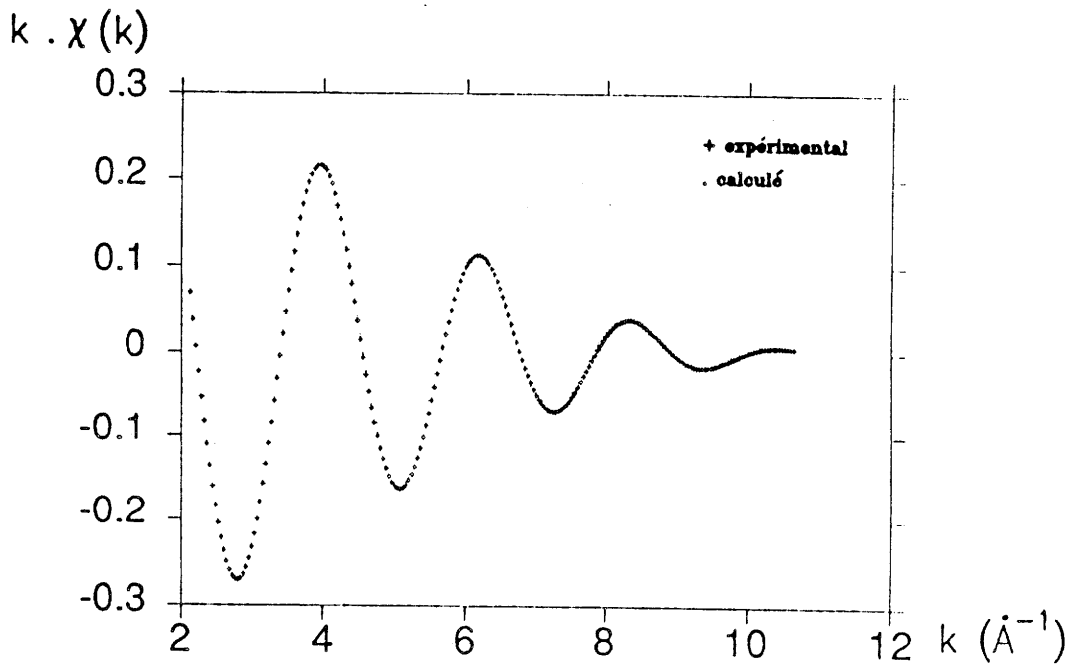
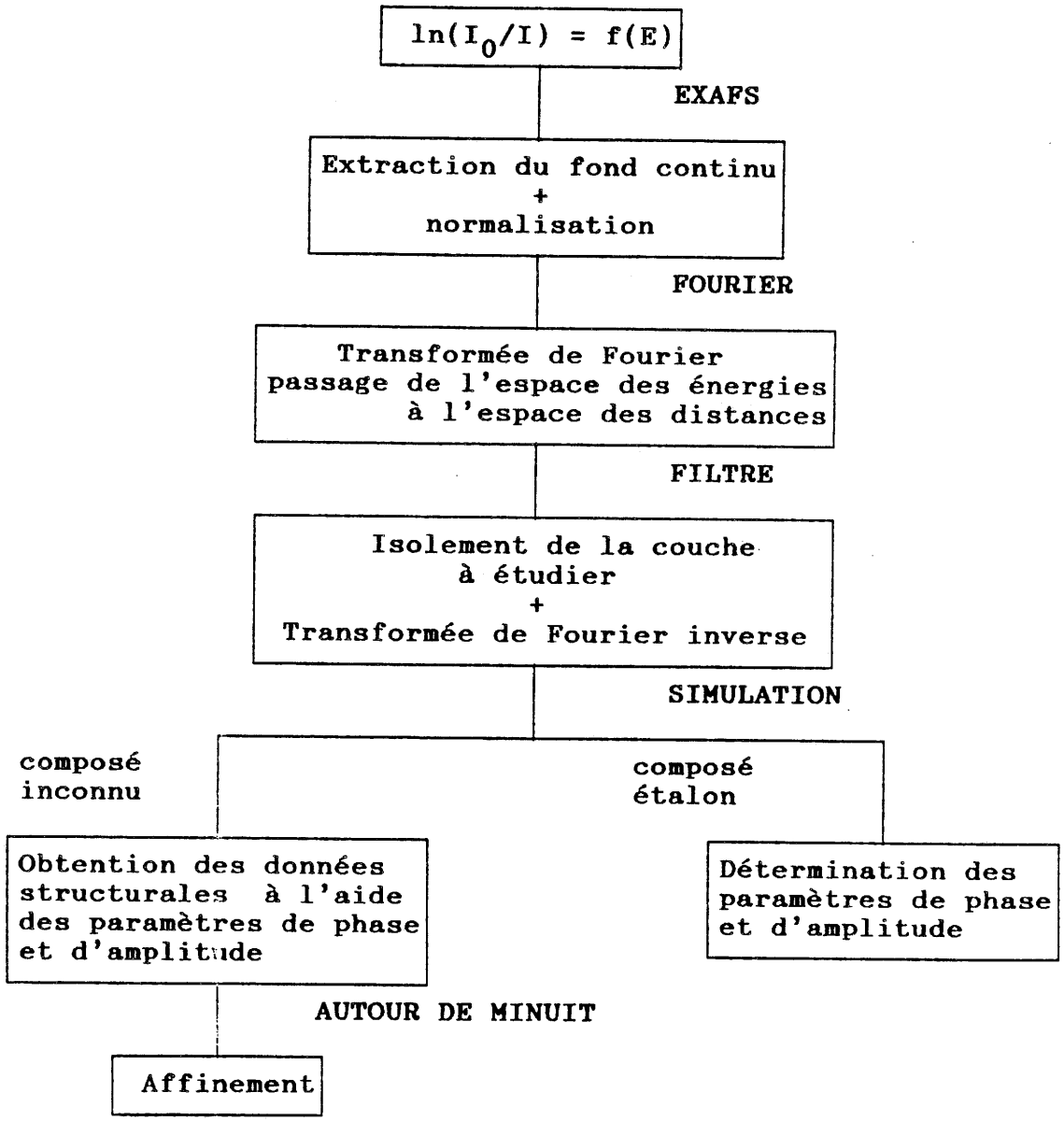



Fig.II-9 : Simulation d'un spectre EXAFS pour une couche.

Tableau II-1 : Schéma de traitement d'un spectre :



## II-2 *Diffraction des rayons X.*

### II-2-1 Analyse radiocristallographique.

Les diffractogrammes X sont enregistrés avec la longueur d'onde $K_\alpha$ du cuivre à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique PHILIPS PW 1050 utilisant un compteur proportionnel et une baie de mesure PW 1710. L'ensemble de l'installation a été mis au point au laboratoire par P. GRAVEREAU et L. TRUT.

Le faisceau diffracté passant à travers une fente de largeur 0.2 mm est intercepté par un monochromateur en graphite. L'acquisition des données de diffraction est effectuée suivant la technique de BRAGG-BRENTANO par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 11.7 $s.pas^{-1}$. L'angle varie de 12 à 112°.

Une fine couche de produit est tassée sur le porte--échantillon; une seconde couche tamisée à 40 $\mu m$ est superposée à la première. Les microcristallites sont ainsi orientés au hasard et les orientations préférentielles éventuelles sont éliminées.
Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

### II-2-2 Affinement de structure.

Les structures cristallines sont affinées par la

méthode RIETVELD (37). Les calculs font appel au programme DBW3-2S-8711 mis au point au laboratoire par P. GRAVEREAU (38). Ils sont effectués sur micro-Vax 2000. Nous avons choisi la fonction pseudo-Voigt pour représenter le profil de raie. La largeur de raie à mi-hauteur FWHM varie en fonction de $\Theta$ suivant la forme quadratique :

$$(FWHM)^2 = U.tg^2\Theta + V.tg\Theta + W$$

U,V et W sont des paramètres affinés.

L'intensité du fond continu est corrigée par interpolation linéaire entre des valeurs mesurées correspondant à des positions pour lesquelles les contributions de Bragg sont pratiquement nulles.

## II-3 *Diffraction de neutrons.*

La diffraction de neutrons permet d'obtenir des informations structurales même sur des composés à faible densité électronique (par exemple l'hydrogène).

- Description du diffractomètre

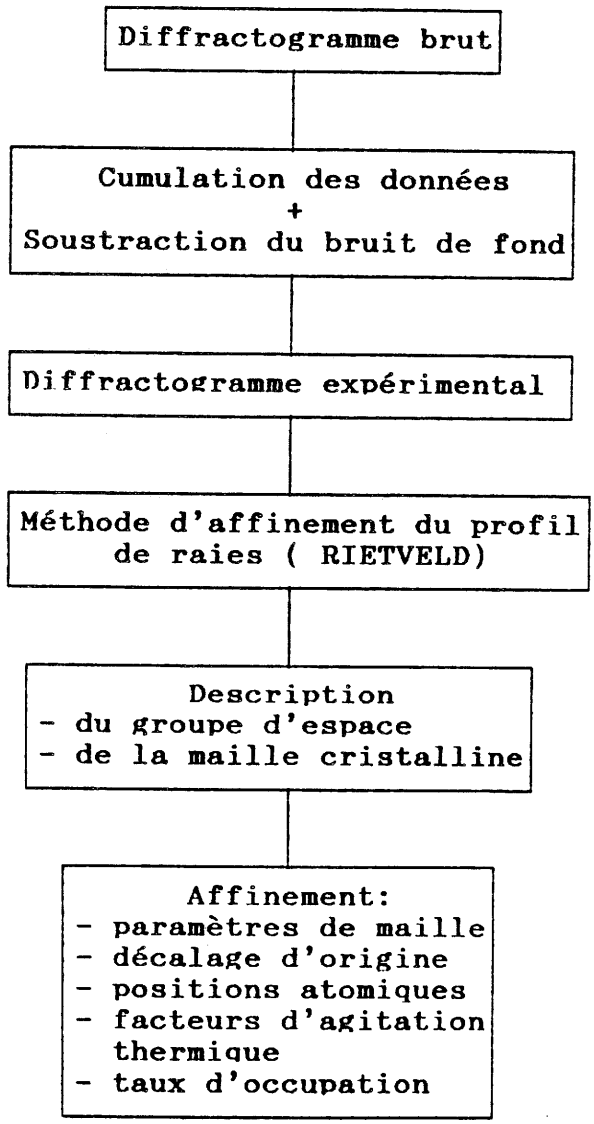
Les spectres de diffraction de neutrons ont été enregistrés sur le diffractomètre $D_2B$ de l'Institut LAÜE-LANGEVIN (ILL - Grenoble) par A. BOIREAU et J.L. SOUBEYROUX.

Une pile atomique produit les neutrons utilisés pour la diffractométrie. Un collimateur placé à la sortie du réacteur limite le faisceau. Le flux de neutrons est important, ainsi est-il possible d'obtenir une bonne résolution aux petits angles. De plus, les neutrons présentent une dispersion énergétique ce qui nécessite l'utilisation d'un monochromateur (cristal de germanium).

Celui-ci sélectionne une bande dans un fond continu ainsi que les harmoniques d'intensité non détectable. La longueur d'onde utilisée est 1.6 Å.

Les données sont ensuite analysées par la méthode de profilation de raies de RIETVELD en utilisant le programme écrit par E.PRINCE (39). Un schéma de traitement de diffractogramme est proposé au tableau II-2.

Tableau II-2:
Schéma de traitement d'un diffractogramme.



# CHAPITRE III

## LES PHOSPHATES $Cu_xM_2(PO_4)_3$ ($Cu^{2+}$ : x=0.5; $Cu^{+}$ : x=1) (M = Ti, Zr)

## III-1- *Rappel sur les phosphates de titane $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.*

### III-1-1 Préparation.

$Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ se prépare par action à l'état solide de $TiP_2O_7$ sur un mélange de Cu, CuO et $TiO_2$ pris en proportions stoechiométriques (8,40,41). Avant toute utilisation, CuO est porté 15h à 600°C sous courant d'oxygène et le cuivre métallique à 400°C sous courant d'argon-hydrogène (10% $H_2$). La réaction

$$3\ TiP_2O_7 + Cu + CuO + TiO_2 \longrightarrow 2\ Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$$

se fait en tube de silice scellé sous vide en présence de cuivre métallique de manière à piéger les traces d'oxygène. Deux traitements thermiques de 15 heures à 800°C et à 1000°C sont nécessaires pour obtenir une réaction totale. Le produit obtenu est de couleur rouge orangé.

$Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ s'obtient par oxydation de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ à 500°C pendant 4 heures suivant la réaction :

$$Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3 \xrightarrow[500°C]{O_2} Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 + 1/2\ CuO$$

CuO est ensuite éliminé par lavage dans l'acide nitrique 2N pendant un temps très court (t<5min). Le phosphate obtenu est calciné à 600°C pendant 15 heures. Sa couleur est verte.

## III-1-2 Etude radiocristallographique.

$Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}c$) (Fig.III-1). Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont donnés au tableau III-1.

$Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ présente, à température ambiante, une distorsion monoclinique de la maille due à l'effet Jahn Teller résultant de l'apparition de $Cu^{2+}$ (Fig.III-2). Les paramètres sont :

$$a_m = 14.57 \pm 0.03 \text{ Å}$$
$$b_m = 8.41 \pm 0.02 \text{ Å}$$
$$c_m = 17.52 \pm 0.04 \text{ Å}$$
$$\beta = 123.60 \pm 0.02°$$

Le paramètre $c_m$ est le double de celui de la maille monoclinique (C2/c) de $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ de H.Y.P.HONG (2). Ceci est probablement dû à un ordre $Cu^{2+}$ - lacune suivant l'axe $\vec{Oz}$. La distorsion monoclinique disparaît par élévation de la température (550°C).

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont donnés au tableau III-1.

Tableau III-1 : Paramètres des mailles hexagonales équivalentes de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

| | $a_h$ (± 0.02 Å) | $c_h$ (± 0.05 Å) |
|---|---|---|
| $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ | 8.53 | 21.36 |
| $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ | 8.41 | 21.88 |

Le dépouillement de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est proposé en annexe (Tableau I).

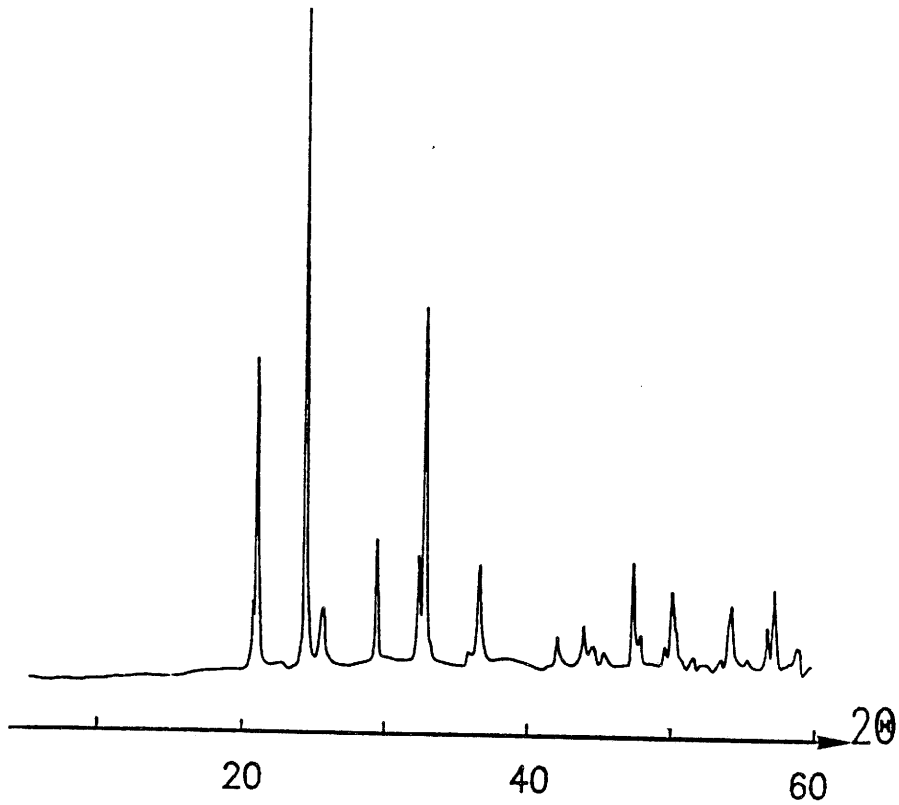



Fig.III-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$.

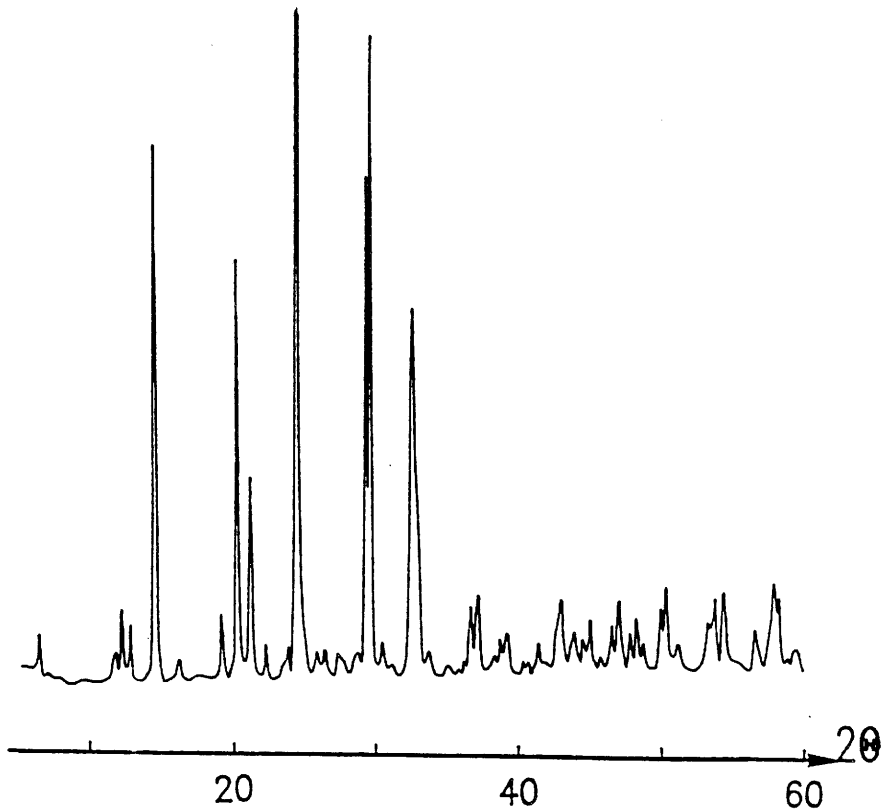



Fig.III-2 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

### III-1-3 Etude par RPE.

L'analyse des spectres RPE des phosphates $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ avait été réalisée qualitativement (41,42). La simulation du spectre RPE de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ a permis d'affiner les valeurs des paramètres RPE.

#### III-1-3-1 Choix de la méthode de simulation.

Dans le cas des composés étudiés, le signal RPE provient des ions $Cu^{2+}$ (spin électronique S=1/2 et spin nucléaire I=3/2). L'expression du champ de résonance est alors :

$$H_0 = \frac{h\nu - Am}{g\beta}$$

avec : h : la constante de Planck,

$\nu$ : la fréquence de l'onde électromagnétique appliquée,

A : la constante de couplage hyperfin,

m : le nombre quantique magnétique nucléaire,

g : le facteur de décomposition spectroscopique du centre paramagnétique,

$\beta$ : le magnéton de Bohr.

Dans le cas d'une anisotropie orthorhombique, on a :

$$g = \left[(g_1^2\cos^2\varphi + g_2^2\sin^2\varphi).\sin^2\theta + g_3^2\cos^2\theta\right]^{1/2}$$

et

$$A = \frac{1}{g}\cdot\left[(g_1^2A_1^2\cos^2\varphi + g_2^2A_2^2\sin^2\varphi)\cdot\sin^2\theta + g_3^2A_3^2\cos^2\theta\right]^{1/2}$$

où $g_i$ et $A_i$ sont les paramètres correspondant aux directions principales des tenseurs.

La simulation du spectre RPE fait intervenir une méthode qui consiste à proposer un spectre théorique à partir des paramètres déduits du spectre expérimental et à modifier les paramètres jusqu'à ajustement du spectre simulé avec le spectre expérimental.

Le programme de simulation ne tient compte que de l'isotope $^{63}Cu$. Il permet le calcul de l'intensité de la raie en fonction du champ magnétique statique H (43). En considérant une symétrie orthorhombique pour $Cu^{2+}$, la relation s'écrit :

$$I(H) \propto \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} \int_{\phi=0}^{\phi=\frac{\pi}{2}} F\left(\frac{H-H_0}{\Delta h}\right).\sin\theta.d\theta.d\phi$$

H : champ magnétique statique,

$H_0$ : champ de résonance,

$\Delta h$ : demi largeur à mi-hauteur,

$\phi$ et $\theta$ : coordonnées polaires du champ magnétique.

La raie est supposée de forme gaussienne avec une largeur qui varie suivant l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du potentiel cristallin. Le tracé du spectre RPE est lié à une fonction F(H) de la forme :

$$F(H)=\frac{1}{\Delta h}\exp\left[-\ln 2.\left(\frac{H-H_0}{\Delta h}\right)^2\right]$$

avec $$\Delta h = \left[\left(\frac{1}{\Delta h_1^2}\cos^2\phi + \frac{1}{\Delta h_2^2}\sin^2\phi\right)\sin^2\theta + \frac{1}{\Delta h_3^2}\cos^2\theta\right]^{-\frac{1}{2}}$$

L'ensemble des calculs repose sur l'utilisation de la méthode de GAUSS-LEGENDRE.

III-1-3-2 Résultats.

Les spectres RPE expérimental et simulé de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ sont donnés à la figure III-3.

Les paramètres affinés sont :

| | | |
|---|---|---|
| $g_1 = 2.067$ | $A_1 = 20$ G | $\Delta h_1 = 58$ G |
| $g_2 = 2.067$ | $A_2 = 20$ G | $\Delta h_2 = 58$ G |
| $g_3 = 2.44$ | $A_3 = 90$ G | $\Delta h_3 = 80$ G. |

Ils traduisent une symétrie axiale du site ($g_3 = g_{\parallel}$ ; $g_1 = g_2 = g_{\perp}$) occupé par l'ion $Cu^{2+}$. Sa configuration électronique $d^1_{x^2-y^2}\ d^2_{z^2}$ induit une déformation Jahn Teller de l'octaèdre $CuO_6$ avec quatre liaisons courtes et deux liaisons longues.

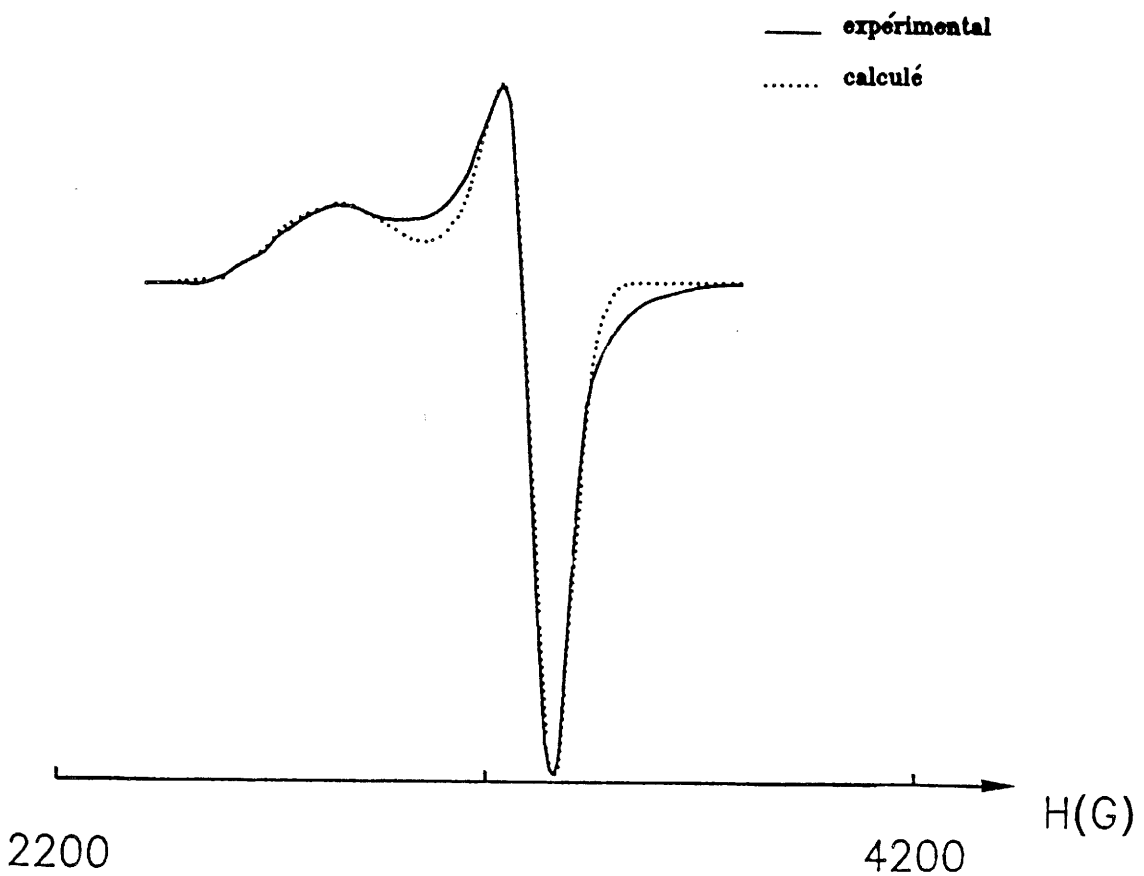



Fig.III-3 : Spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (simulé et expérimental).

## III-2 *les phosphates de cuivre et de zirconium* $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ *et* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

En vue d'optimiser les propriétés catalytiques de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, déjà testées lors de la réaction de décomposition du butanol-2, il était intéressant d'envisager une méthode de préparation de basse température dans le but d'augmenter la surface spécifique du catalyseur (5).

### III-2-1 Obtention de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ par voie solide.

$Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ peut être préparé par la méthode décrite pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$.

L'obtention de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) résulte alors de l'oxydation de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ selon le schéma :

$$Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3 + 1/4\ O_2 \longrightarrow Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3\ (s_{500}) + 1/2\ CuO$$

La température de réaction (500°C) a été déterminée à partir de l'analyse thermogravimétrique de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (Fig.III-4). En effet, l'eau adsorbée à la surface du matériau s'évapore vers 90°C, puis dès 330°C $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ commence à s'oxyder. L'oxydation est totale à 400°C (gain de masse 0.20%). Au delà de 500°C, le phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ formé réagit alors avec CuO pour redonner le composé initial. A 700°C, seul $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ est présent.

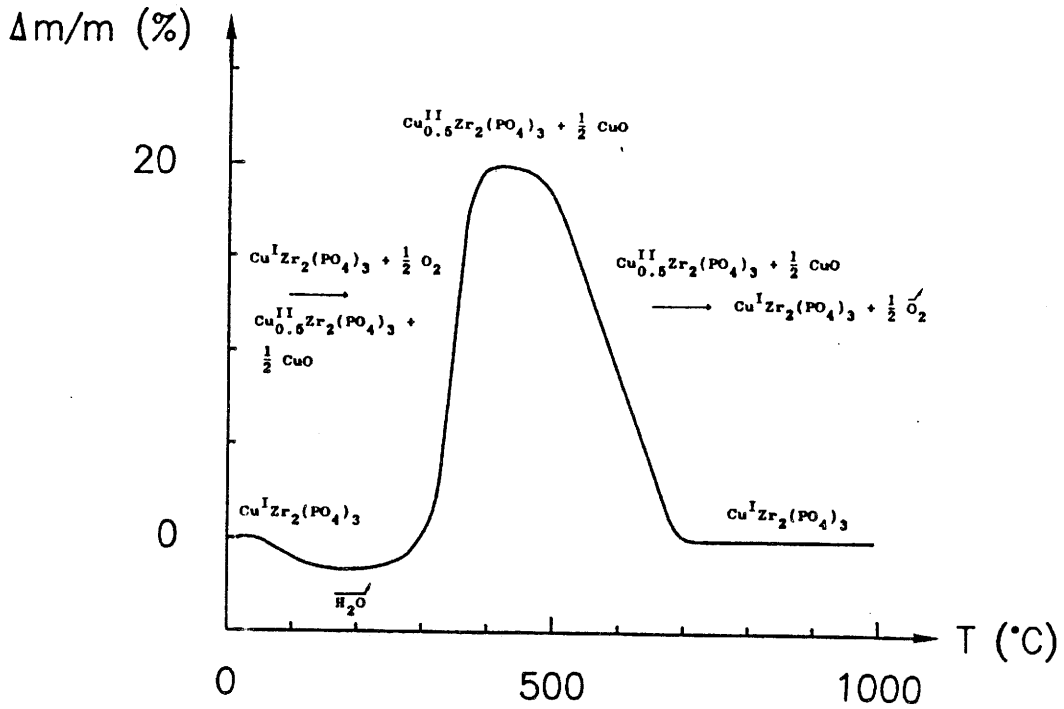



Fig.III-4 : Analyse thermogravimétrique à l'air de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Une telle évolution est possible par la mise en jeu du système oxydo-réducteur $Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^{-}$ qui s'effectue sans modification de la charpente $Zr_2(PO_4)_3$.

### III-2-2 Obtention de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ par voie sol-gel.

Les composés de départ $ZrOCl_2,8H_2O$ et CuO sont dissous séparément dans l'acide nitrique 2N. Les solutions sont mélangées en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de $NH_4H_2PO_4$, sous agitation constante, donne naissance à un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont maintenus 24h à 80°C. Une calcination progressive du résidu, de 200°C à 400°C, permet le dégagement

des vapeurs nitreuses et ammoniacales. La poudre ainsi obtenue est de couleur bleu vert. Elle est amorphe aux rayons X. La cristallisation débute vers 600°C, elle est complète à 800°C. Le composé obtenu par voie sol-gel sera noté (g).

L'analyse chimique des différents éléments donne des rapports atomiques proches des valeurs théoriques (Tableau III-2).

Tableau III-2 : Dosage des phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

| Rapports atomiques | Cu/Zr | Cu/P | P/Zr |
|---|---|---|---|
| Théoriques | 0.25 | 0.17 | 1.50 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) | 0.27 | 0.18 | 1.50 |
| ($g_{400}$) | 0.22 | 0.15 | 1.45 |
| ($g_{800}$) | 0.23 | 0.15 | 1.48 |

Une analyse par microsonde de CASTAING révèle une distribution inhomogène du cuivre dans le phosphate amorphe ($g_{400}$), tandis que la distribution est homogéne lorsque la cristallisation est totale ($g_{800}$) (Fig.III-5).

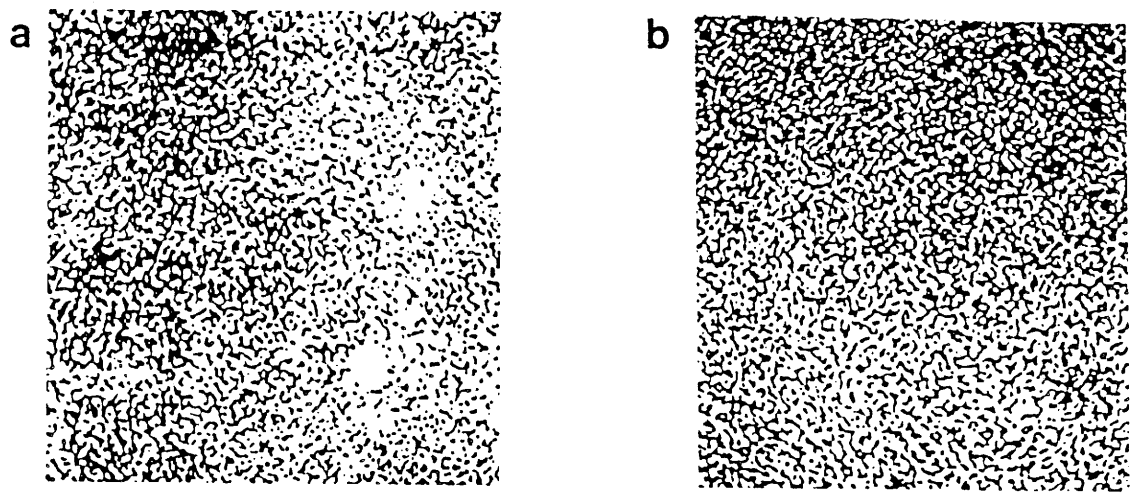



Fig.III-5 : a- Cliché de microsonde de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$).
b- Cliché de microsonde de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).
(Les points blancs représentent le cuivre).

La surface spécifique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel a été mesurée par la méthode B.E.T. Comme prévu, elle diminue lorsque la température de calcination augmente. Elle vaut respectivement 85 $m^2/g$ pour ($g_{400}$), 65 $m^2/g$ pour ($g_{600}$) et 10 $m^2/g$ pour ($g_{800}$).

### III-2-3 Etude radiocristallographique.

Les spectres de diffraction X des échantillons préparés par voie sol-gel et calcinés à différentes températures ($g_{400}$,$g_{600}$ et $g_{800}$) sont comparés à la figure III-6 à celui de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie solide ($s_{500}$).

A température ambiante, $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) et ($s_{500}$) peuvent être indexés dans le système monoclinique avec les paramètres suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| ($g_{800}$) : | $a_m$ = 15.30 ± 0.04 Å | ($s_{500}$) : | $a_m$ = 15.31 ± 0.04 Å |
| | $b_m$ = 8.85 ± 0.02 Å | | $b_m$ = 8.84 ± 0.02 Å |
| | $c_m$ = 17.74 ± 0.05 Å | | $c_m$ = 18.28 ± 0.05 Å |
| | $\beta$ = 126.0 ± 0.03° | | $\beta$ = 123.9 ± 0.03° |

Les dépouillements de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $s_{500}$) sont proposés en annexe (Tableaux II et III).

Dans les deux cas, le paramètre $c_m$ est environ deux fois plus élevé que celui de la maille Nasicon de symétrie monoclinique de H.Y.P.HONG (2). Ceci est probablement dû à un ordre $Cu^{2+}$-lacune.

Les paramètres des mailles hexagonales équivalentes sont :

($g_{800}$) : $a_h$ = 8.84 ± 0.02 Å $c_h$ = 21.77 ± 0.05 Å

$(s_{500})$ : $a_h = 8.84 \pm 0.02$ Å $c_h = 22.77 \pm 0.05$ Å

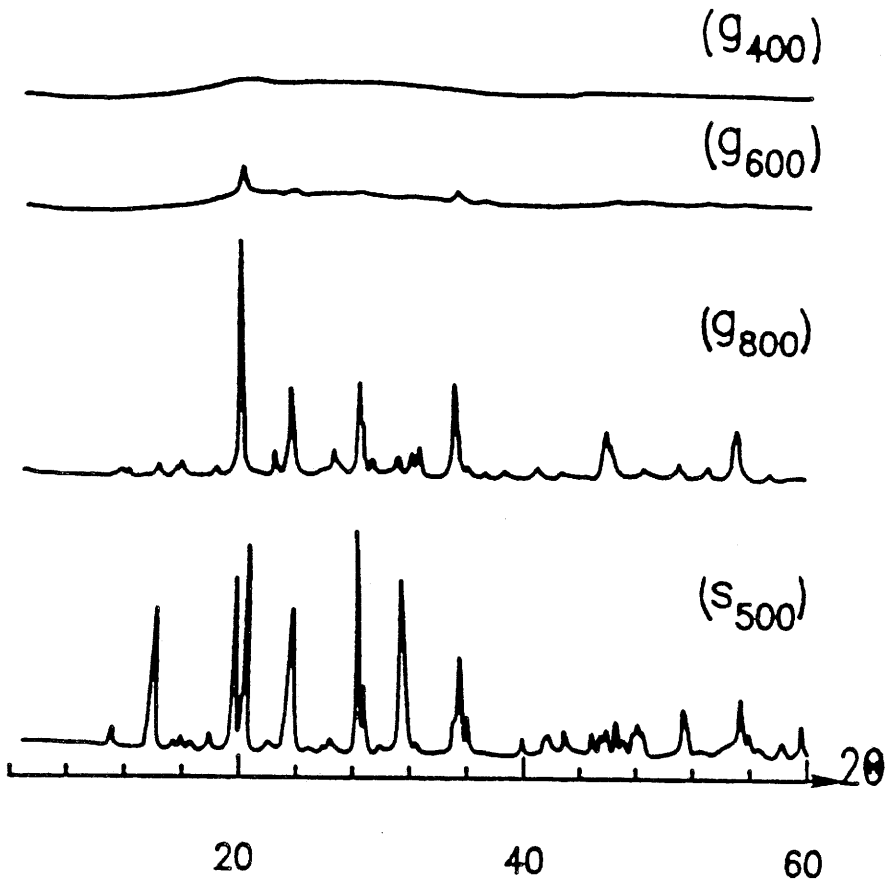



Fig.III-6 : Comparaison des spectres de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ obtenu par voie solide (s) ou sol-gel (g).

Les densités mesurées (3.32 ± 0.05 pour $(g_{800})$ et 3.24 ± 0.05 pour $(s_{500})$) sont en bon accord avec celles calculées (respectivement 3.37 et 3.23) pour huit groupements formulaires par maille monoclinique.

Ces résultats peuvent être comparés avec les données cristallographiques des phosphates de type Nasicon $M^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (M = Cd, Ca, Sr, Pb) (44). Dans tous ces matériaux, le cation divalent occupe la moitié des sites M(1). Lorsque la taille du cation $M^{2+}$ augmente, le paramètre

$c_h$ augmente et le paramètre $a_h$ diminue. Une telle évolution n'est pas observée sur les paramètres $c_h$ trouvés pour les phases $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $s_{500}$) (Fig.III-7). Ces valeurs impliquent des différences structurales entre ces phases. Celles-ci seront discutées au chapitre V.

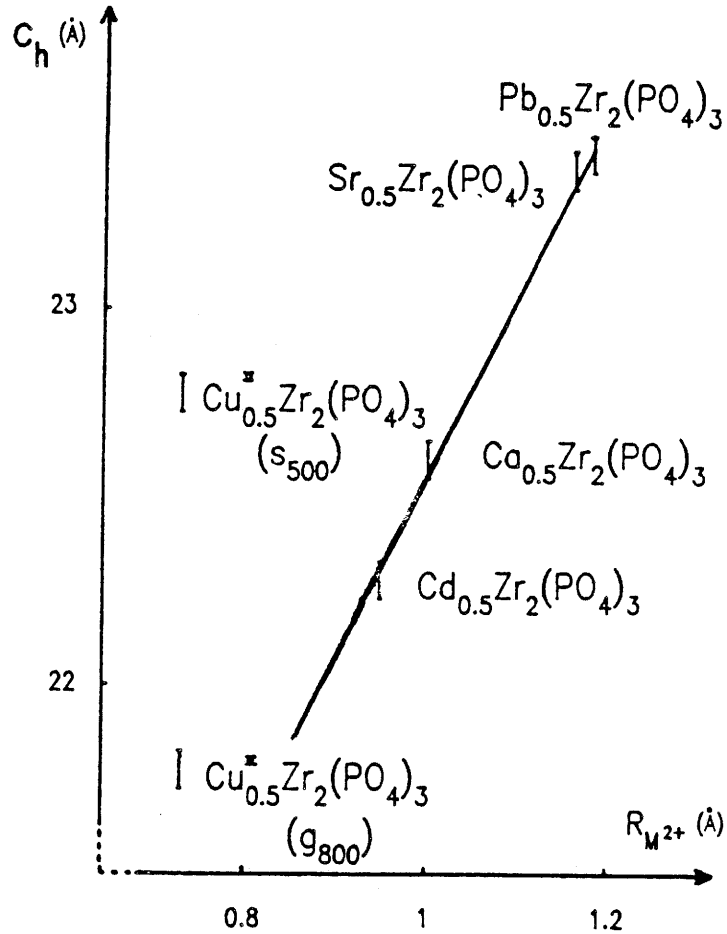



Fig.III-7 : Evolution du paramètre $c_h$ pour les phosphates $M^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($M^{2+}$ = $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Pb^{2+}$) en fonction du rayon ionique du cation divalent.

### III-2-4 Etude par RPE.

Les spectres RPE des phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g ou s) sont comparés à la figure III-8. Les paramètres sont

donnés au tableau III-3.

Ils sont sensiblement voisins et traduisent une localisation de $Cu^{2+}$ dans des sites semblables avec une configuration électronique $d^2_{z^2}\ d^1_{x^2-y^2}$. La distorsion due à l'effet Jahn Teller induit une élongation de l'octaèdre $CuO_6$ avec quatre liaisons courtes et deux liaisons longues.

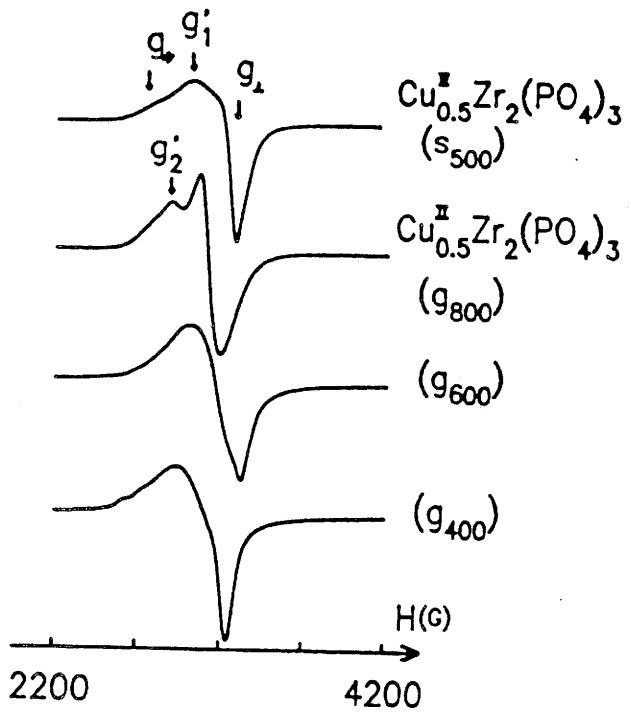



Fig.III-8 : Comparaison des spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel ou par voie solide.

Tableau III-3 : Paramètres RPE déduits des spectres expérimentaux.

| | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $g'$ | $A_{\parallel}$ (G) | $A_{\perp}$ (G) |
|---|---|---|---|---|---|
| $s_{500}$ | 2.37 | 2.08 | 2.22 | — | — |
| $g_{800}$ | 2.40 | 2.11 | 2.29 | — | — |
| $g_{600}$ | 2.40 | 2.11<br>2.09 | — | 110 | — |
| $g_{400}$ | 2.40 | 2.09 | — | 115 | — |

Pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$), la présence d'un signal g' ($g'_1$ et $g'_2$) qui est exactement la moyenne de $g_{\parallel}$ et de $g_{\perp}$ implique, selon D.REINEN, des interactions dipolaires magnétiques entre deux proches voisins $Cu^{2+}$ (45). Cette hypothèse a été confirmée par l'apparition d'un signal g" lorsque la champ est abaissé de moitié. Cette interaction croît lorsque l'on passe du composé ($g_{400}$) au composé ($g_{800}$). Ce signal est tout de même très faible car il correspond à la transition interdite $\Delta m_s = 2$. Ainsi, quelle que soit la méthode d'élaboration de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g ou s), un certain taux d'ions $Cu^{2+}$ ne se trouve pas dans les sites M(1) mais dans les sites M(2) de manière à former des paires d'ions $Cu^{2+}$. Le taux de paires sera précisé ultérieurement par une étude EXAFS.

Le spectre RPE du phosphate ($g_{400}$) qui présente une structure hyperfine a pu être simulé (Fig.III-9).

Les nouveaux paramètres RPE sont :

| | | |
|---|---|---|
| $g_1 = 2.095$ | $A_1 = 10$ G | $\Delta h_1 = 10$ G |
| $g_2 = 2.120$ | $A_2 = 10$ G | $\Delta h_2 = 30$ G |
| $g_3 = 2.325$ | $A_3 = 110$ G | $\Delta h_3 = 170$ G |

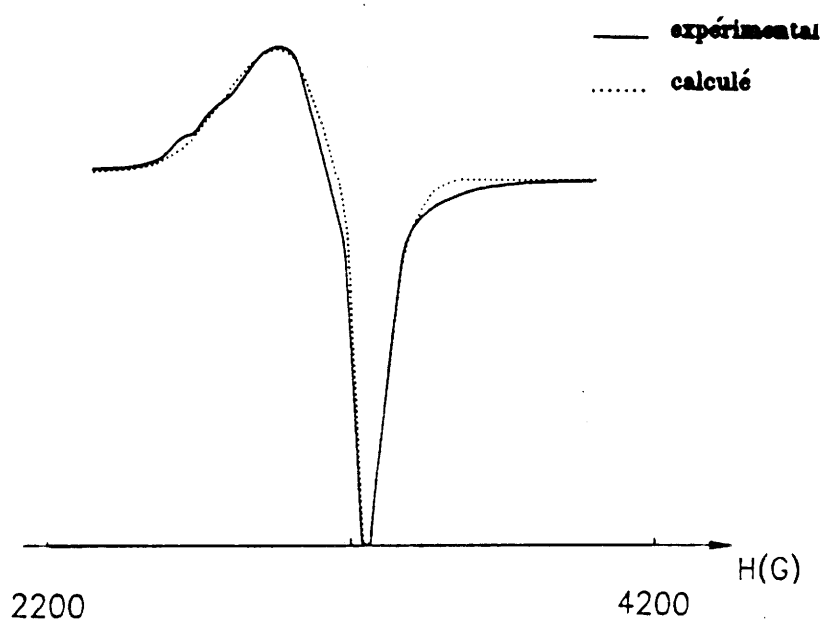



Fig.III-9 : Spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) (simulé et expérimental).

Les spectres RPE des phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$) n'ont pu être simulés du fait des interactions trop importantes entre ions $Cu^{2+}$, celles-ci n'étant pas prises en compte par le programme de simulation.

### III-2-5 Spectres de réflexion diffuse.

Les spectres de réflexion diffuse des phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $g_{400}$) sont comparés avec celui de ($s_{500}$) à la figure III-10.

La bande d'absorption à 245 nm (5.06 eV) peut être attribuée aux transferts électroniques $O^{2-} \longrightarrow Cu^{2+}$ et $O^{2-} \longrightarrow Zr^{4+}$ (44,46).

La large bande comprise entre 500 et 1400 nm correspond à des transitions entre les niveaux de $Cu^{2+}$ résultant à la fois de l'action du champ cristallin au site du cuivre et de l'effet Jahn Teller.

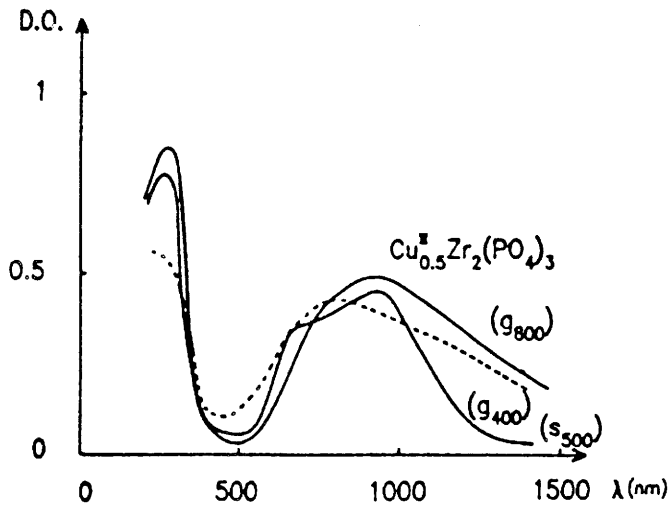



Fig.III-10 : Spectres de réflexion diffuse de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$, $g_{800}$ et $s_{500}$).

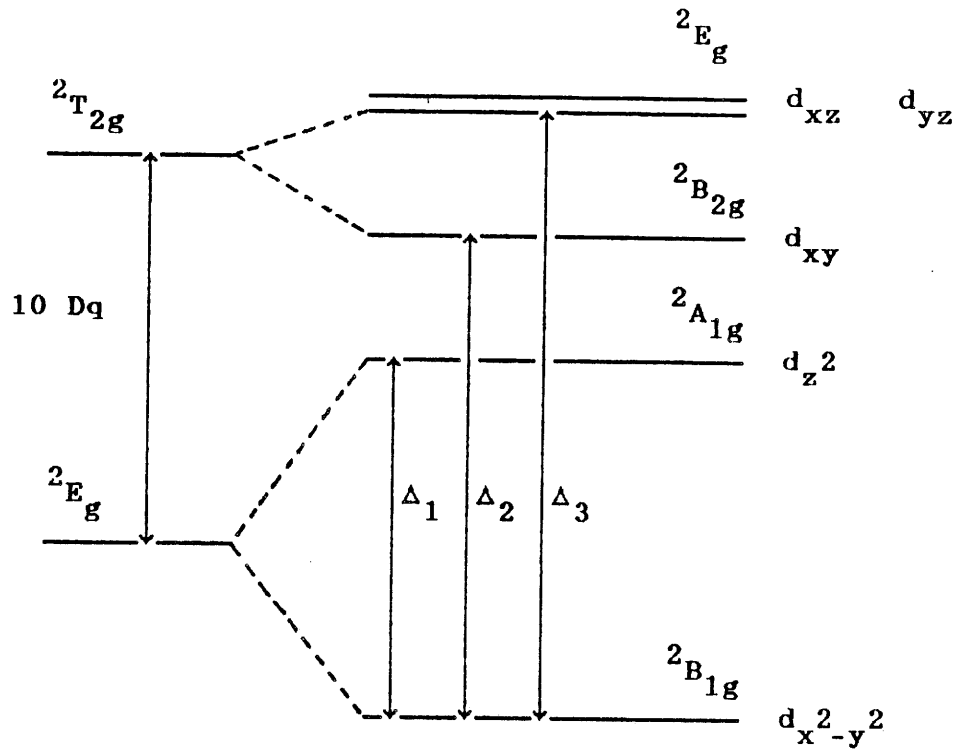



Fig.III-11 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion $Cu^{2+}$ dans $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr) (octaèdre allongé, formalisme du trou).

Le déplacement de cette bande vers le rouge pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) par rapport à ($s_{500}$) implique un plus faible éclatement des niveaux $T_{2g}$ et $E_g$ (Fig.III-11) et entraîne une moindre distorsion des sites octaédriques du cuivre. Cette même bande pour le phosphate amorphe ($g_{400}$) est localisée entre celles relatives aux deux composés cristallisés ($g_{800}$) et ($s_{500}$) , ce qui caractérise l'inhomogénéité de la distribution des cuivres dans la structure.

### III-2-6 Etude magnétique.

La susceptibilité magnétique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ a été mesurée entre 4.2 et 900 K pour ($g_{800}$ et $s_{500}$), entre 4.2 et 300 K pour ($g_{400}$).

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour ($g_{800}$) est très proche de celle observée dans le cas de ($s_{500}$) (Fig.III-12). A basse température, $\chi_m^{-1} = f(T)$ suit une loi de Curie. Au delà de 160 K, la courbe s'incurve progressivement vers l'axe des températures. Cette évolution résulte de l'influence croissante d'un terme paramagnétique indépendant de la température (T.I.P.). La courbe peut être paramétrée selon l'équation :

$$\chi\ [2\ Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3\ (g_{800})] = \frac{0.425}{T} + 160.10^{-6} \text{ uem CGS}$$

pour le composé ($g_{800}$). Celle-ci est proche de celle calculée pour ($s_{500}$) :

$$\chi\ [2\ Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3\ (s_{500})] = \frac{0.452}{T} + 100.10^{-6} \text{ uem CGS.}$$

Pour le phosphate amorphe ($g_{400}$), les valeurs des susceptibilités mesurées sont identiques à celles obtenues pour ($g_{800}$) à partir de 100 K (Fig.III-13). Au dessous de 100K, $\chi_m = f(T)$ présente un maximum aux alentours de 60 K.

Un comportement de verre de spin n'est pas à exclure, mais il est plus réaliste d'attribuer ce dernier à une répartition inhomogène du cuivre à l'intérieur du matériau comme nous l'avons vu par microsonde (§ III-2-2). De plus, des domaines apparaissent avec des interactions d'échange dues à des ions $Cu^{2+}$ proches voisins. La courbe représentant la différence entre les susceptibilités de ($g_{400}$ et $g_{800}$) a une allure typique de comportement de chaîne antiferromagnétique (47) (Fig.III-13).

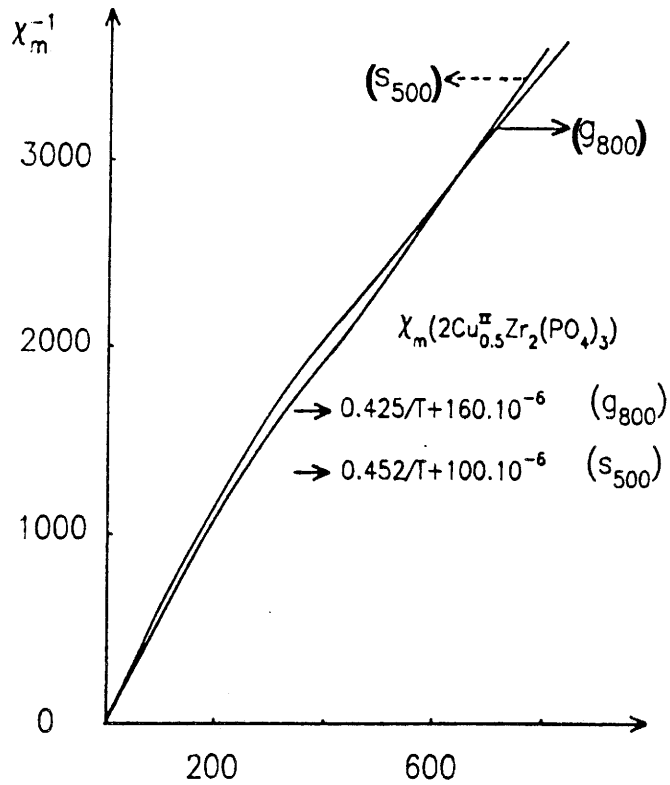



Fig.III-12 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $s_{500}$).

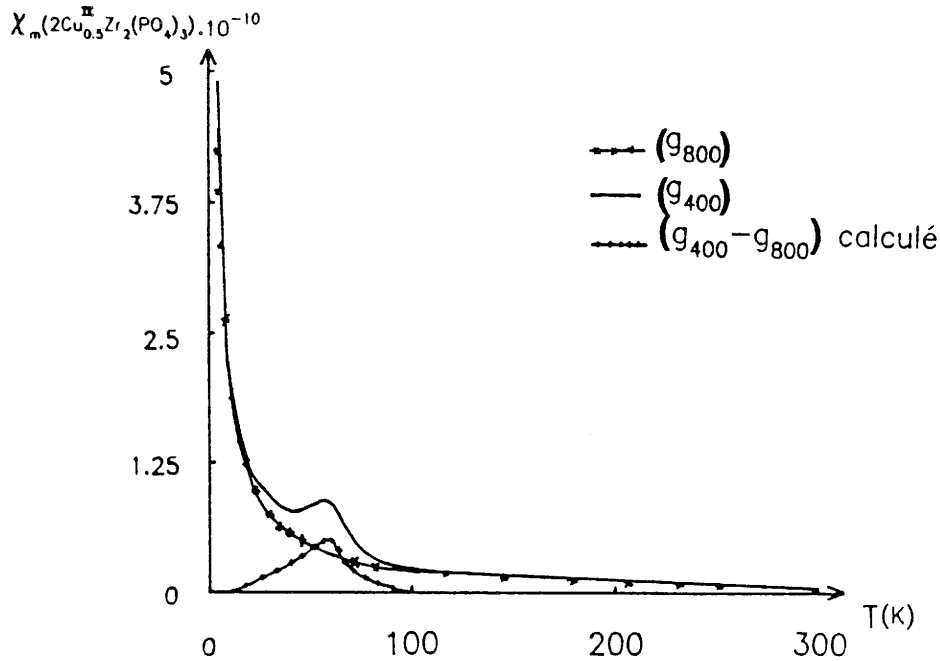



Fig.III-13 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $g_{400}$).

### III-2-7 Etude Infrarouge.

Les spectres Infrarouge de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$, $g_{800}$, $g_{600}$ et $g_{400}$) sont donnés à la figure III-14. La résolution des bandes est d'autant meilleure que le degré de cristallisation est plus élevé. Les fréquences IR des composés cristallisés sont rassemblées au tableau III-4.

Tableau III-4 : Fréquences Infrarouge observées pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$).

| $g_{800}$ | $s_{500}$ | attribution |
|---|---|---|
| 1220 | 1220 | |
| 1195 | 1195 | |
| | 1135 | $\nu_1$ |
| 1110 | 1110 | |
| | 1090 | |
| 1070 | 1075 | |
| | 1050 | |
| 1030 | 1030 | |
| | 1015 | |
| 990 | 980 | |
| 950 | | $\nu_3$ |
| 935 | 925 | |
| 910 | 910 | |

| $g_{800}$ | $s_{500}$ | attribution |
|---|---|---|
| 676 | 680 | |
| 674 | 660 | |
| 640 | 645 | |
| | 630 | |
| 600 | 600 | $\nu_4$ |
| | 580 | |
| 570 | 570 | |
| 555 | 550 | |
| 485 | 490 | |
| 470 | 480 | |
| 445 | 450 | $\nu_2$ |
| 420 | 430 | |
| 385 | 395 | vibrations de réseau |
| | 375 | |
| 340 | 350 | |
| 325 | 330 | |

Les modes $\nu_1$ et $\nu_3$ représentent les élongations des liaisons P-O, ils sont situés entre 1250 $cm^{-1}$ et 900 $cm^{-1}$. Les modes $\nu_2$ et $\nu_4$ sont des déformations des angles O-P-O et sont présents entre 700 $cm^{-1}$ et 400 $cm^{-1}$. Les vibrations de réseau se trouvent entre 400 $cm^{-1}$ et 50 $cm^{-1}$ (19,48).

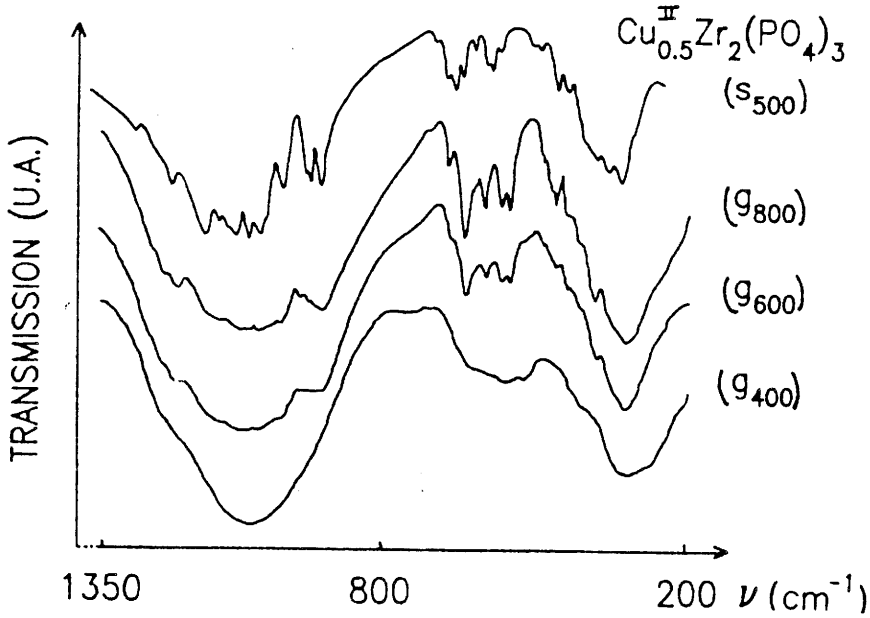



Fig.III-14 : Spectres Infrarouge de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

La comparaison des spectres met en évidence pour le composé sol-gel un élargissement des massifs et une moins bonne résolution des bandes. Ceci peut s'expliquer par un plus grand désordre dans la distribution des groupements $PO_4^{3-}$.

### III-2-8 Action du cuivre métallique.

L'action du cuivre métallique sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel ($g_{400}$, $g_{600}$, $g_{800}$) ou par voie solide conduit à la formation de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (41).

La réaction :

$$Cu + 2\ Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 \longrightarrow 2\ Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$$

s'effectue en tube de silice scellé sous vide en présence de cuivre métallique respectivement aux températures de 450°C, 650°C, 850°C pour ($g_{400}$), ($g_{600}$) et ($g_{800}$) et 900 °C pour ($s_{500}$).

Le phosphate $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ même préparé à 450°C présente un haut degré de cristallinité. Il est toutefois peu stable et s'oxyde rapidement à l'air.

### III-2-8-1 Etude radiocristallographique.

$Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ cristallise dans le système rhomboédrique ($R\bar{3}c$) (Fig.III-15). Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont :

$$a_h = 8.891 \pm 0.009 \text{ Å}$$
$$c_h = 22.20 \pm 0.01 \text{ Å}$$

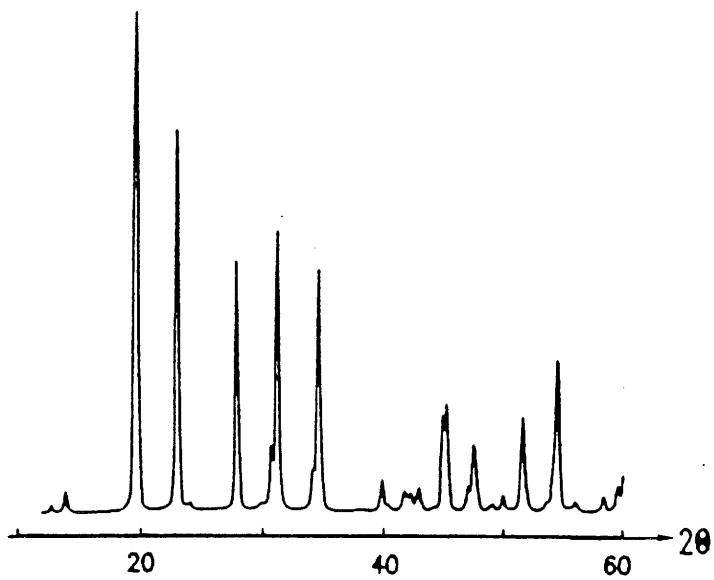



Fig.III-15 : Spectre de diffraction X de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

### III-2-8-2 Spectre de réflexion diffuse.

Le spectre de réflexion diffuse de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ est caractérisé par la présence d'une bande d'absorption dont le maximum se situe aux alentours de 230 nm (Fig.III-16). L'absorption observée correspond au transfert électronique $O^{2-} \longrightarrow Zr^{4+}$. D'autre part, on note la présence d'un épaulement vers 300 nm. Ce dernier est significatif d'une absorption entre les niveaux de configuration $3d^{10}$ et $3d^{9}$ de l'ion $Cu^{+}$ (41).

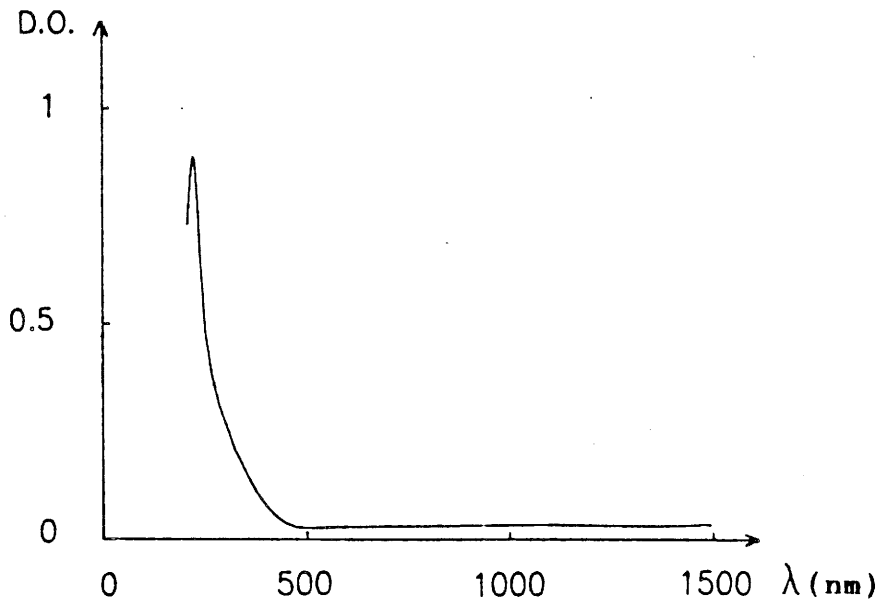



Fig.III-16 : Spectre de réflexion diffuse de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

### III-2-8-3 Propriétés luminescentes.

Le spectre de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ a été enregistré à

température ambiante sous excitation continue à 254 nm (Fig.III-17). Il présente une bande unique avec un maximum à 540 nm (émission verte). Par abaissement de la température apparaît une seconde émission vers 410 nm. Ces résultats complètent ceux obtenus par G. LE POLLES (4). Le mécanisme a l'origine de ces propriétés luminescentes fait l'objet d'une étude approfondie menée par P. BOUTINAUD.

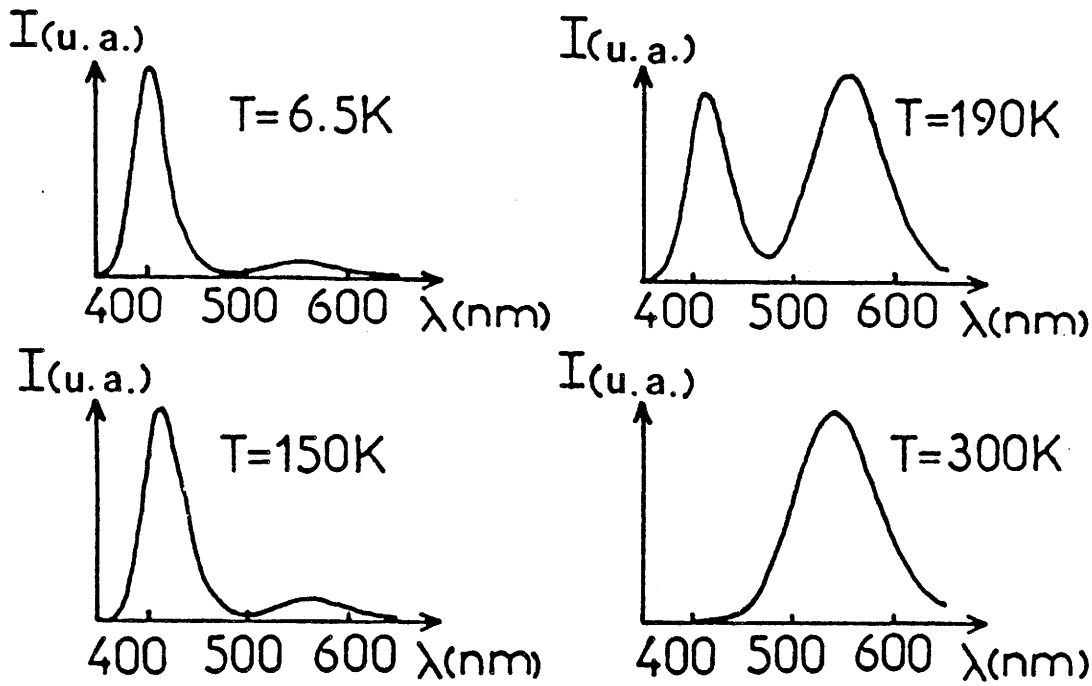



Fig.III-17 : Spectres d'émission de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ à différentes températures sous excitation continue à 254 nm.

## III-2-9 Application du phosphate $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) à la catalyse hétérogène.

L'activité catalytique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ a été testée au Centre de Recherche d'Aubervilliers de RHONE POULENC lors d'une réaction de rupture d'un alcane (49).

La réaction envisagée était la transformation du butane en acide acétique en présence d'oxygène :

$$C_4H_{10} + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2\ CH_3COOH + H_2O$$

Très schématiquement un bon catalyseur doit présenter les propriétés suivantes :
- être actif : obtention d'un bon rendement,
- être sélectif : sélection de la réaction désirée.

$Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) présente différents avantages. En effet, sa surface spécifique est très importante (S = 85 $m^2/g$). D'autre part, il comprend l'ion $Zr^{4+}$ qui est un acide dur et $Cu^{2+}$ connu pour être un bon catalyseur d'oxydation.

Test catalytique :

Un mélange air-butane-eau traverse un réacteur à lit fixe maintenu à une température constante par un bain de sable. Les différents composés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Mode opératoire :

Le test catalytique est effectué dans les conditions suivantes :
- Le débit gazeux est choisi afin d'obtenir un temps de contact avec le lit catalytique (25 ml) de 3s soit 0.5 l/mn.

-Différents mélanges de gaz butane/air/eau ont été utilisés 1/1/0 et 2/1/2 (en volume).
- Le test a été effectué aux trois températures : 280°C, 320°C et 350°C.

Préparation du catalyseur :

Le catalyseur se présente sous la forme de pastilles cylindriques (Φ = 4 cm, h = 0.5 cm) qui sont ensuite cassées afin d'obtenir de petits morceaux irréguliers de taille moyenne ( ≃ 0.3 cm).

Résultats :

En l'absence d'eau, $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ dès 280°C présente une activité catalytique qui est cependant faible même à 350°C où elle atteint 10%. L'activité correspond au rapport du nombre de moles de butane transformées sur le nombre de moles de butane introduites. L'acétone se forme principalement avec une sélectivité de 75 à 80%, les autres produits formés sont la méthyléthylcétone et la crotonaldéhyde.

La sélectivité est définie comme le rapport du nombre de moles du produit i formées sur le nombre de moles de butane transformées, multiplié par $\delta$ qui est le rapport du nombre d'atomes de carbone présents dans le produit i et dans le butane.

Lorsque la température augmente, la quantité de crotonaldéhyde augmente tandis que celles de méthyléthylcétone et d'acétone diminuent. Il n'y a toujours pas de formation d'acide acétique et la formation d'acétaldéhyde est très faible.

En présence de vapeur d'eau, la conversion du butane diminue mais la sélectivité en acétone augmente. Elle est alors de 78 à 85%. Dans le cas de la méthyléthylcétone (M.E.C.), la sélectivité, beaucoup plus faible, n'atteint que

15%.

Ces résultats, donnés à titre indicatif, sont rassemblés aux figures III-18,19 et 20.

Conclusion :

Le catalyseur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) ne permet pas d'oxyder le butane en acide acétique. Il permet toutefois une formation préférentielle d'aldéhydes et de cétones. En particulier, l'acétone est obtenu avec une bonne sélectivité. La présence de vapeur d'eau s'avère néfaste pour la formation de crotonaldéhyde et diminue alors les sites actifs.

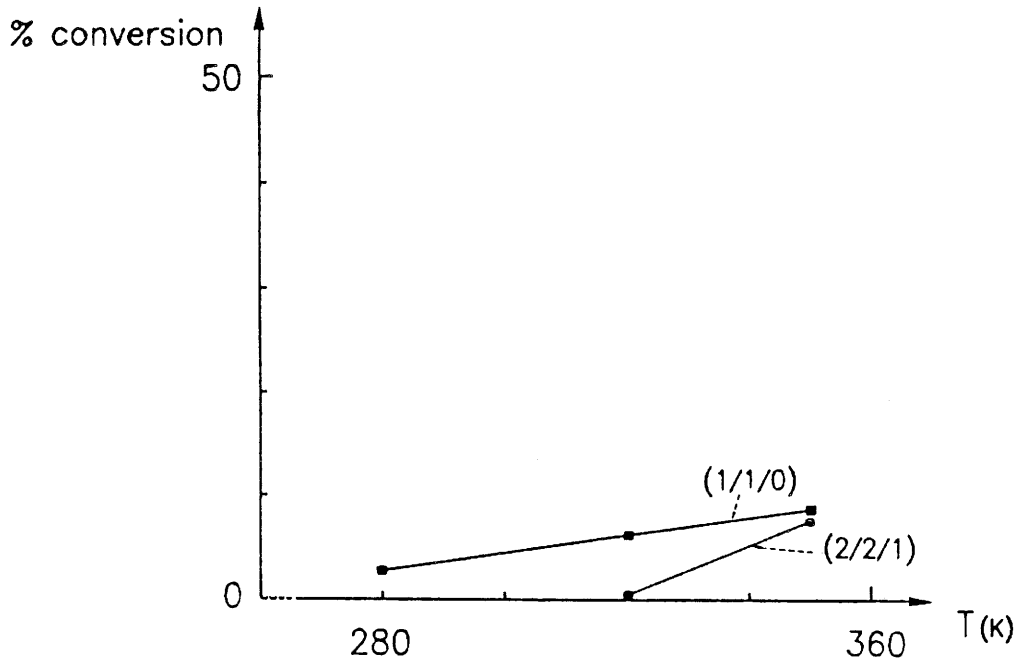



Fig.III-18 : Evolution thermique du taux de conversion du butane.

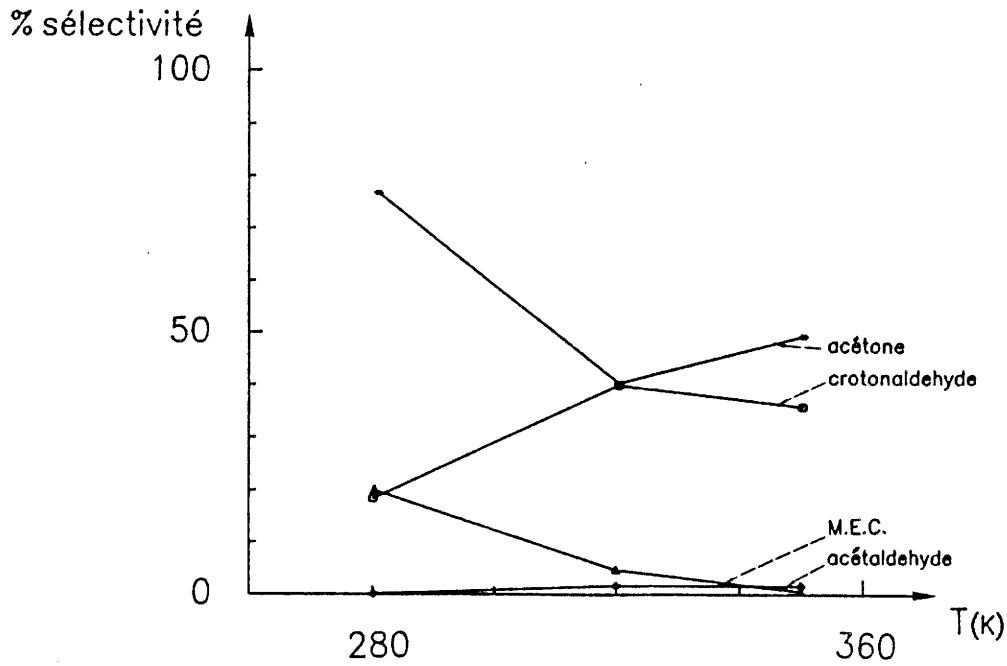



Fig.III-19 : Evolution thermique de la sélectivité de la réaction pour un mélange (1/1/0).

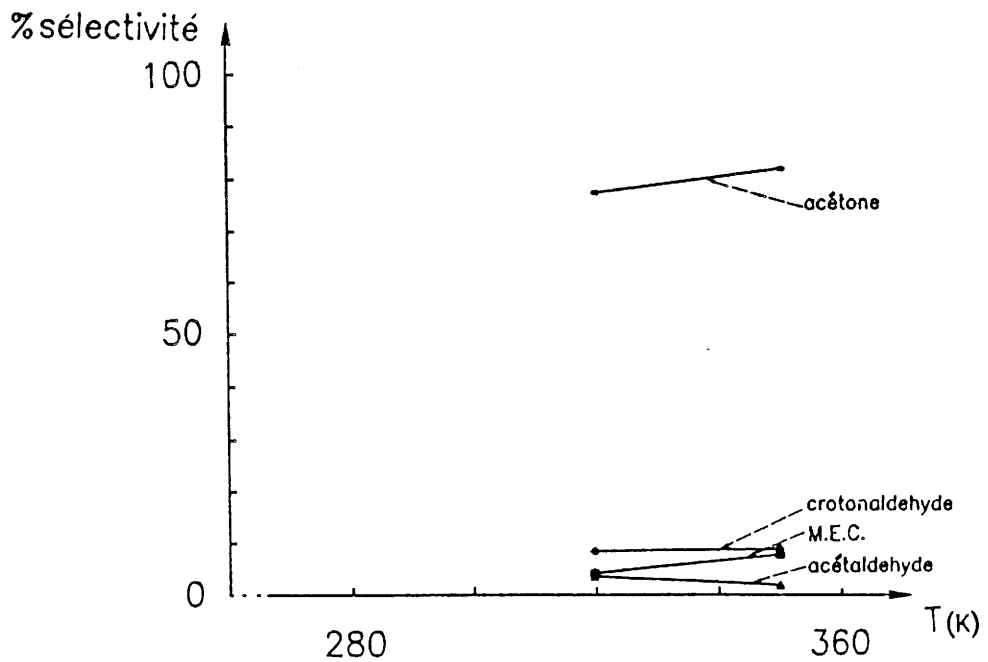



Fig.III-20 : Evolution thermique de la sélectivité de la réaction pour un mélange (2/2/1).

CHAPITRE IV

# AFFINEMENT DES STRUCTURES DE $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$.

Les problèmes posés par la répartition du cuivre à l'intérieur de la matrice $[M_2(PO_4)_3]$ (M = Ti, Zr) nous ont amené à caractériser les phosphates $Cu_xM_2(PO_4)_3$ (x = 0.5 ou 1) par différentes techniques complémentaires : diffractions X, de neutrons et électronique, EXAFS, XANES.

La diffraction X et la diffraction de neutrons ont permis de préciser la structure de $Cu^IZr_2(PO_4)_3$. $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) a été caractérisé par diffraction électronique.

La spectroscopie d'Absorption X nous donne des informations locales autour de l'élément étudié (connaissance du nombre, de la nature des proches voisins et de leurs distances respectives).

## IV-1 *Affinement de la structure de $Cu^IZr_2(PO_4)_3$ (diffraction X, diffraction de neutrons).*

Ces études ont été éffectuées en collaboration avec M. BELKHIRIA et P. GRAVEREAU (diffraction X) d'une part et A. BOIREAU et J.L. SOUBEYROUX (diffraction de neutrons) d'autre part.

### IV-1-1 Diffraction X.

Les coordonnées atomiques utilisées initialement pour l'affinement de la structure de $Cu^IZr_2(PO_4)_3$ sont celles de $NaZr_2(PO_4)_3$ (10). Le principal problème posé par cette

détermination était la localisation du cuivre. Afin de lever toute ambiguïté, tous les sites possibles ont été systématiquement envisagés. Le cuivre est placé en site M(1), il a pour coordonnées (0,0,0). Ce premier affinement conduit à des indicateurs d'accord $R_p$ = 5.75%, $R_{wp}$= 7.56% et $R_I$= 9.76%. Dans ce cas, le facteur d'agitation pour le cuivre est trop élevé ($B_{iso}$= 38.25 $\mathring{A}^2$).

Les affinements suivants sont effectués avec des facteurs d'agitation fixes : $B_{iso}$ = 2 $\mathring{A}^2$.

En considérant le cuivre situé dans les sites M(1) et M(2) du squelette Nasicon, l'affinement des taux d'occupation des deux sites ($\zeta_{M(2)}$= 0.093) montre que la probabilité d'avoir du cuivre en site M(2) est faible d'autant plus que les facteurs de reliabilité atteignent des valeurs nettement plus élevées : $R_p$= 7.91%, $R_{wp}$ = 12.25% et $R_I$ =14.18%.

Si les taux d'occupation des sites M(1) et M(2) sont corrélés, les calculs donnent respectivement pour ces deux sites 0.58584 et 0.41416 avec des facteurs de reliabilité élevés : $R_p$= 9.15%, $R_{wp}$= 12.25% et $R_I$= 16.92%. Les valeurs négatives des paramètres de température pour le phosphore et l'oxygène excluent cette hypothèse.

En libérant les facteurs de température et en maintenant constants les taux d'occupation, les facteurs d'agitation thermique sont très élevés : pour M(1), $B_{iso}$ vaut 21 $\mathring{A}^2$ et pour M(2) 42 $\mathring{A}^2$ avec des facteurs de reliabilité $R_p$ = 6.4%, $R_{wp}$ = 8.7% et $R_I$ = 10.93%.

Un affinement utilisant les positions atomiques de $Cu^I Ti_2(PO_4)_3$ a alors été effectué (6,50). Le cuivre est alors situé en position générale autour du centre du site M(1). Lorsque tous les paramètres structuraux sont libérés, les indicateurs d'accord ainsi que les facteurs de température prennent des valeurs satisfaisantes : $R_p$=3.99%, $R_{wp}$= 5.12% et $R_I$= 4.73%. Un calcul de distances et d'angles de liaison autour du cuivre confirme ce résultat.

Un essai effectué avec des paramètres thermiques anisotropes n'apporte pas une amélioration sensible des facteurs de température : $R_p$= 3.93%, $R_{wp}$ = 5.07% et $R_I$ =

4.70%.

Le facteur de reliabilité, calculé avec le programme SHELX et utilisant les facteurs de structure observés, donne une valeur R = 5.29%. Cet affinement a été effectué avec un poids unitaire.

La figure IV-1 donne le spectre expérimental et la courbe différence entre le spectre précédent et le spectre calculé.

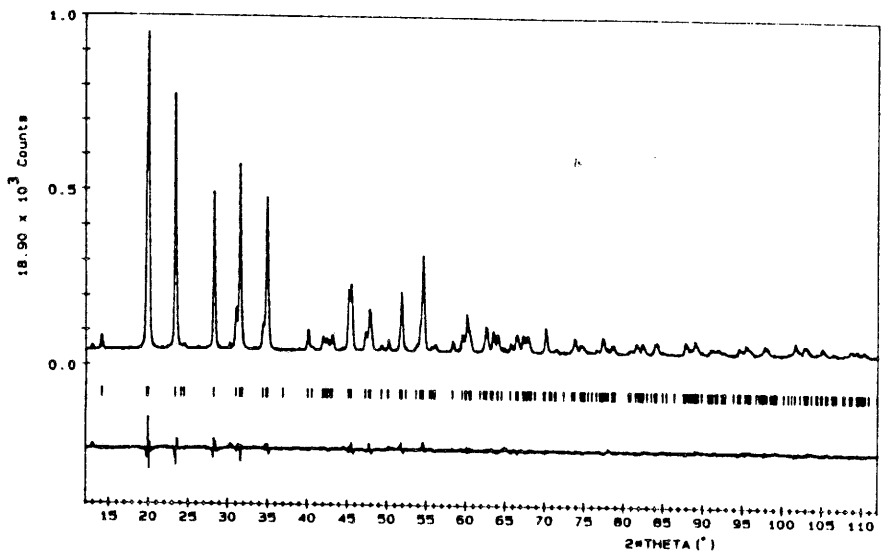



Fig.IV-1 : Spectre de diffraction X de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et courbe différence.

## IV-1-2 Diffraction de neutrons.

Une étude parallèle a été effectuée par diffraction de neutrons (51). Les positions atomiques ont été déterminées avec une relative bonne précision. Le facteur de reliabilité de Bragg concernant les intensités observées et calculées vaut 9.1%, celui concernant les facteurs de structure est

égal à 8.1%. Les positions trouvées pour le cuivre confirment les résultats obtenus par diffraction X.

La figure IV-2 donne le spectre expérimental et la courbe représentant la différence entre le spectre précédent et le spectre calculé.

Les résultats de l'affinement par diffraction des rayons X et par diffraction de neutrons sont rassemblés aux tableaux IV-1 et IV-2.

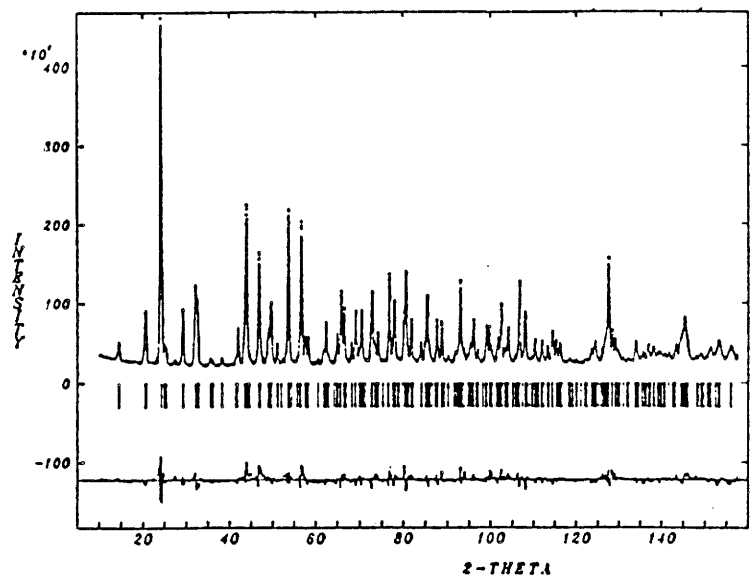



Fig.IV-2 : Spectre de diffraction de neutrons de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et courbe différence.

Tableau IV-1 : Paramètres de maille.

| | $a_h$ (± 0.009 Å) | $c_h$ (± 0.01 Å) |
|---|---|---|
| diffraction X | 8.901 | 22.20 |
| diffraction de neutrons | 8.892 | 22.19 |

Tableau IV-2 : Positions atomiques pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$,
1$^e$ ligne : diffraction X,
2$^e$ ligne : diffraction de neutrons.

| | Position | x/a | y/b | z/c | $B_{iso}$ Å$^2$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 36f | 0.098<br>0.093 | 0.143<br>0.139 | 0.001<br>0 | 2.5<br>3.45 | 0.166<br>0.161 |
| Zr | 12c | 0<br>0 | 0<br>0 | 0.142<br>0.142 | 0.62<br>0.87 | 0.333<br>0.333 |
| P | 18e | 0.286<br>0.286 | 0<br>0 | 0.25<br>0.25 | 1.20<br>1.10 | 0.5<br>0.5 |
| O(1) | 36f | 0.184<br>0.187 | 0.992<br>0.991 | 0.192<br>0.194 | 1.80<br>1.78 | 1.<br>1. |
| O(2) | 36f | 0.195<br>0.198 | 0.167<br>0.171 | 0.083<br>0.085 | 1.30<br>1.26 | 1.<br>1. |

N est le taux d'occupation du site.

Les distances interatomiques inférieures à 3.5 Å sont reportées au tableau IV-3.

Tableau IV-3 : distances interatomiques dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.
1$^e$ ligne : diffraction X,
2$^e$ ligne : diffraction de neutrons.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu-Cu* | 2.25Å | -O(2) | 2.08Å | -O(2) | 3.27Å | -O(2) | 2×1.59Å |
| | 2.18Å | | 2.12Å | | 3.27Å | | 2×1.54Å |
| -O(1) | 2.81Å | -O(2) | 2.67Å | Zr-O(1) | 3×2.01Å | | |
| | 2.80Å | | 2.69Å | | 3×2.06Å | | |
| -O(1) | 2.81Å | -O(2) | 2.74Å | -O(2) | 3×2.09Å | | |
| | 2.87Å | | 2.78Å | | 3×2.08Å | | |
| -O(2) | 1.98Å | -O(2) | 3.21Å | P-O(1) | 2×1.56Å | | |
| | 2.06Å | | 3.24Å | | 2×1.50Å | | |

* Positions symétriques pour le cuivre par rapport à l'axe ternaire de l'antiprisme M(1).

L'accord obtenu sur les positions atomiques par diffraction X et par diffraction de neutrons est excellent dans la mesure où il s'inscrit dans les marges d'erreur.

Il était intéressant de s'interroger sur la présence de deux atomes de cuivre à l'intérieur du même site M(1). Pour des raisons stéréochimiques évidentes, ils ne pouvaient être disposés que dans des positions symétriques par rapport à l'axe ternaire de l'antiprisme M(1). Les valeurs des distances Cu(I)-Cu(I) correspondantes sont trouvées égales à 2.25 Å par diffraction X et à 2.18 Å par diffraction de neutrons, cette faible différence étant induite par le léger écart entre les coordonnées atomiques trouvées par les deux méthodes. Ces distances semblent à priori irréalistes mais ce point sera discuté en détail au paragraphe suivant.

### IV-1-3 Description de la structure de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Le réseau tridimensionnel est constitué de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $ZrO_6$ ayant pour sommets communs des oxygènes. Le site M(1) formé par ces derniers est un antiprisme allongé le long de l'axe $\vec{c}$ (Fig.IV-3).

L'octaèdre $ZrO_6$ est légérement distordu avec deux distances Zr-O différentes (2.01 Å et 2.09 Å d'après la diffraction X, 2.06 Å et 2.08 Å d'après la diffraction de neutrons), la distance $Zr-O_1$ étant inférieure à celle de $Zr-O_2$. La distance moyenne <Zr-O> calculée par diffraction de neutrons (2.07 Å) est voisine de celle trouvée dans le cas des phosphates $AZr_2(PO_4)_3$ (A = Li, Na ou K) (2.06 Å) et celle obtenue par diffraction X est légèrement inférieure (2.05 Å).

Le tétraèdre $PO_4$ est à peu près régulier avec une légère dispersion des angles $\widehat{O-P-O}$ qui sont compris entre

106.7 et 112.2°. D'après les résultats obtenus par diffraction X, la distance moyenne <P-O> (1.56 Å) est légèrement plus longue que celle observée dans $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ (1.52 Å) ou dans les phosphates $AZr_2(PO_4)_3$ (A = Li : 1.52 Å, A = Na : 1.54 Å, A = K : 1.53 Å) (6). Par contre, la valeur obtenue par diffraction de neutrons (1.52 Å) est très voisine de celle calculée pour ces derniers.

Ainsi, les résultats de diffraction de neutrons permettent une description plus réaliste du squelette $Zr_2(PO_4)_3$ que ceux obtenus par diffraction X dans la limite des marges d'erreurs.

L'environnement du cuivre (Fig.IV-4) dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ est similaire à celui trouvé dans $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ (6).

Les atomes de cuivre sont distribués dans six positions équivalentes (36f) à l'intérieur du site M(1) et sont donc décentrés. Dans ces conditions, le cuivre présente deux distances Cu-O courtes et quatre longues. Cet environnement est identique à celui trouvé pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$, les distances Cu-O étant alors 2.01 Å et 2.11 Å pour les distances courtes, 2.44 Å et 2.60 Å pour les moyennes, 2.87 Å et 2.94 Å pour les longues.

Pour tous les phosphates Nasicon au cuivre I, la coordinence du cuivre apparaît être un compromis entre la coordinence linéaire usuelle et celle imposée par la géométrie du site M(1) créé par les oxygènes.

En ce qui concerne les oxydes de cuivre de coordinence linéaire, la distance Cu-O est plus courte. Par exemple, pour $Cu_2O$, la distance vaut 1.85 Å (52), pour les oxydes de type Delafossite, la distance varie entre 1.80 Å ($CuScO_2$) et 1.86 Å ($CuAlO_2$) (53). Dans le cas de $Cu^{I}NbO_3$ qui est constitué de feuillets $NbO_3$, la coordinence du cuivre est presque linéaire et la distance moyenne est celle trouvée pour $Cu_2O$ : 1.85 Å (54). L'écart à la linéarité est inférieur à 5%.

Ouvrir l'angle $\widehat{O\text{-}Cu\text{-}O}$ conduit à augmenter les distances Cu-O comme l'ont montré des travaux récents :

(i) dans $Cu^{I}Nb_3O_8$, où le cuivre est localisé dans un

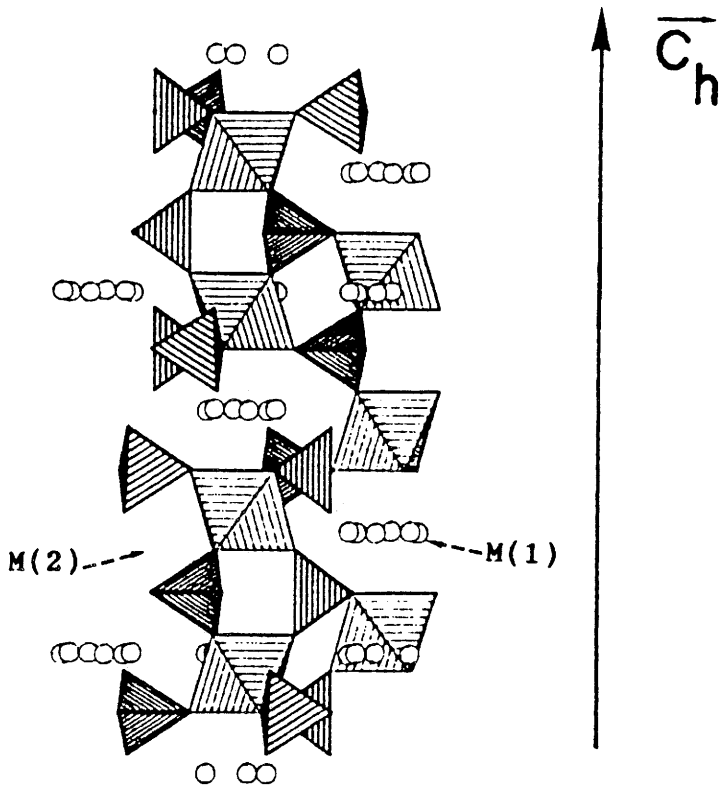



Fig.IV-3 : Vue schématique de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

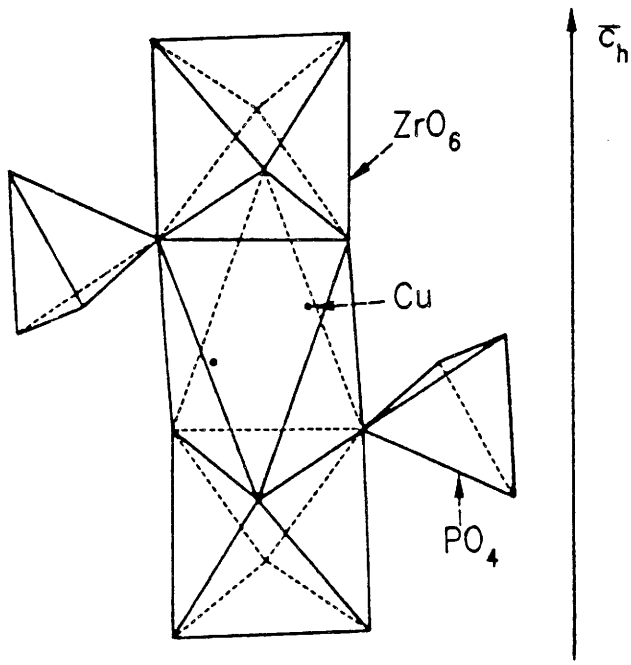



Fig.IV-4 : Environnement du cuivre dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

tétraèdre distordu, les distances Cu-O varient de 2.08 Å à 2.25 Å (55),

(ii) pour $Cu^{I}_{6}Mo_{5}O_{18}$, le cuivre se situe dans un tétraèdre. Les distances Cu-O sont alors plus courtes. Elles varient entre 1.90 Å et 2.27 Å (56).

A première vue, l'environnement du cuivre dans $Cu^{I}Ti_{2}(PO_{4})_{3}$ et dans $Cu^{I}Zr_{2}(PO_{4})_{3}$ est similaire. Cependant, la comparaison des angles et des distances pour le site M(1) conduit à des conclusions intéressantes. En effet, dans le phosphate de titane, les distances O-O plus courtes que dans celui de zirconium sont à l'origine d'un rétrécissement de l'antiprisme formé par les oxygènes le long de l'axe $\vec{c}$. Or, la valeur moyenne des distances courtes Cu-O ne varie pratiquement pas (2.06 Å pour Ti et 2.04 Å pour Zr). La conjonction de ces deux caractères structuraux fait que l'angle $\widehat{O\text{-}Cu\text{-}O}$ correspondant aux distances Cu-O courtes est beaucoup plus petit dans la phase du titane (141.8°) que dans celle du zirconium (163.6°). En conséquence, les distances entre sites du cuivre à l'intérieur de M(1) sont réduites. Ainsi, pour les positions symétriques par rapport au centre du site M(1), ces distances sont de 1.59 Å pour $Cu^{I}Ti_{2}(PO_{4})_{3}$ et de 2.25 Å pour $Cu^{I}Zr_{2}(PO_{4})_{3}$. Une telle valeur dans le cas du phosphate de zirconium rend discutable mais pas totalement impossible la coexistence de deux Cu(I) à l'intérieur d'un même site.

## Rappel sur Les paires Cu(I)-Cu(I) dans les matériaux.

Les paires Cu(I)-Cu(I) ne semblent avoir été mises en évidence que très récemment dans le domaine de la chimie du solide (57). En revanche, elles sont connues depuis longtemps dans les composés de chimie de coordination.

Le problème des paires de cuivre I se présente sous

un triple aspect : (i) structural, (ii) théorique et (iii) optique.

(i) Sur le plan structural, les complexes du Cu(I) peuvent donner naissance à des clusters de cuivre ayant des distances Cu-Cu pouvant être très courtes par exemple 2.38 Å dans le cas du groupement $Cu_{10}S_{16}^{22-}$ (58). Une telle distance est inférieure de 0.2 Å à la distance Cu-Cu dans le cuivre métallique.

Dans un travail récent, S.BENAZETH et al. ont montré l'existence de paires Cu(I)-Cu(I) à 2.35 Å dans le spinelle $Cu_{2x}Cr_{2x}Sn_{2-2x}S_4$ ($0 < 2x < 1$) (57).
Ainsi, sur le plan structural, la distance Cu(I)-Cu(I) = 2.25 Å est envisageable.

(ii) Sur le plan théorique, F.A.COTTON et G.WILKINSON (58) montrent bien qu'il y a là une situation conflictuelle :

- d'une part, le cuivre monovalent comporte une configuration $d^{10}$ et ne devrait pas donner lieu à des liaisons Cu-Cu,
- d'autre part, deux atomes de cuivre peuvent être rapprochés lorsqu'ils sont pontés par un ligande. Une telle disposition est rencontrée dans les composés de coordination.

Cette ambiguïté a commencé à être levée par un calcul de P.K.MEHOTRA et R.HOFFMANN (59). L'interaction entre ions $Cu_n^{n+}$ (n=2,4...) a été envisagée sur la base d'un modèle d'orbitales moléculaires. La prise en compte des seules orbitales 3d implique une répulsion entre les centres $d^{10}$. En revanche, le mélange des orbitales s et p transforme cette répulsion en une faible attraction quelle que soit la taille des clusters de Cu(I). Celle-ci peut-être modifiée lors de l'introduction d'un ligande.

La figure IV-5 montre à titre d'exemple les niveaux

d'énergie de $Cu_2^{2+}$ à 2.58 Å et met en évidence les orbitales $\sigma$ générées par les orbitales 4s au dessus du système d'orbitales 3d. Dans ces conditions, une excitation optique par exemple pourrait extraire un électron d'une orbitale antiliante $\sigma^*_{(3d)}$ pour peupler une orbitale liante $\sigma_{(4s)}$.

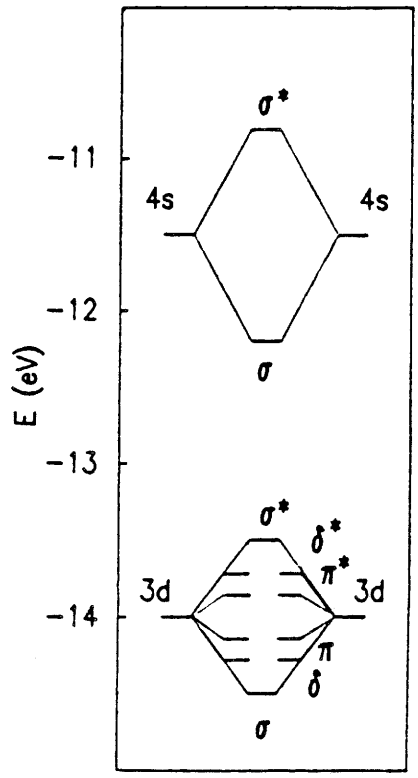



Fig.IV-5 : Niveaux d'énergie d'une paire Cu(I)-Cu(I) à une distance de 2.58 Å d'après (59).

(iii) Nous rappellerons, dans ce contexte, les corrélations entre les propriétés luminescentes et la structure des complexes de Cu(I) discutées par N.P. RATH et al. (60). Les molécules étudiées résultaient de l'action d'une base de Lewis sur l'iodure cuivreux.

Quelle que soit la nature du ligande, une émission donneur-accepteur est observée aux environs de 440 nm ainsi qu'une émission à plus basse énergie entre 550 et 628 nm lorsqu'existent dans la structure des distances Cu(I)-Cu(I) inférieures à 2.8 Å. C'est le cas des complexes résultant de l'action de la pyridine sur l'iodure cuivreux CuI (Fig.IV-6).

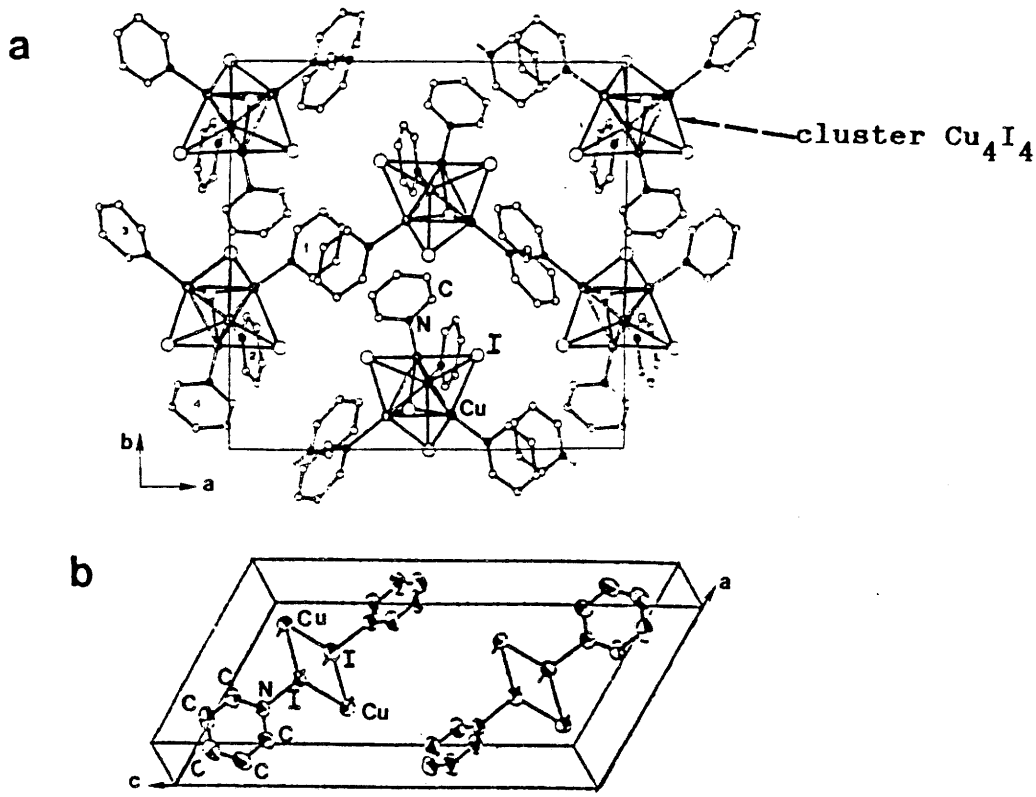



Fig.IV-6 : a- Représentation de la structure de $(CuIpy)_4$,
b- représentation de la structure de $(CuIpy)_\infty$.

Dans $(CuIpy)_4$, le cuivre se trouve dans un tétraèdre (2.619 Å < $d_{Cu(I)-Cu(I)}$ <2.722 Å) et on observe ces deux fluorescences (61). A l'inverse, pour $(CuIpy)_\infty$ ($d_{Cu(I)-Cu(I)}$ = 2.875 Å), seule l'émission bleue due à l'interaction donneur-accepteur ($d^9\pi^* \rightleftarrows d^{10}$) est observée (62).

Il semble donc que les propriétés luminescentes de telles phases soient fortement corrélées à l'existence de paires Cu(I)-Cu(I). Ce problème est actuellement à l'étude au laboratoire.

## IV-2 *Etude par microscopie électronique.*

Cette étude a été effectuée en collaboration avec B. DARRIET et F.WEILL.

L'affinement des structures de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) ou ($g_{800}$) n'a pu être réalisé, la détermination des paramètres de maille au moyen de la seule diffraction X étant relativement imprécise.

Une étude par diffraction électronique a été entreprise sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_2$ ($s_{500}$) avec pour objectif une redétermination des paramètres de maille et éventuellement du groupe d'espace.

### IV-2-1 Avantages de la diffraction électronique.

Alors que la diffraction X et la diffraction de neutrons concernent des échantillons polycristallins, la taille de la sonde utilisée pour la diffraction électronique est relative à celle des micro-monocristaux.

Les diagrammes obtenus par cette technique constituent des images non déformées des plans réciproques du matériau étudié. Deux types d'informations sont contenus sur ces diagrammes :

- Les distances entre les taches sont, à une constante près, l'inverse des distances entre les plans réticulaires.
- Les angles entre les directions du réseau réciproque sont les angles entre les plans réticulaires correspondants.

D'autre part, les indexations des taches doivent se déduire logiquement les unes des autres, ces différentes informations permettant alors d'indexer sans ambiguïté les diagrammes de diffraction électronique.

Pour le composé $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$), l'unicité de l'interprétation constitue donc un avantage par rapport à la diffraction X et à la diffraction de neutrons puisque la structure supposée, possédant un grand nombre de distances réticulaires très voisines, ne permet pas une indexation unique des diagrammes de diffraction X ou de neutrons.

### IV-2-2 Détermination des paramètres de maille.

La première étape de la détermination du réseau cristallin consiste à construire le réseau réciproque tridimensionnel.

Pour cela il est nécessaire de disposer de plusieurs diagrammes de diffraction électronique, c'est à dire de plusieurs images de plans réciproques différents. La construction s'effectue alors en orientant dans l'espace réciproque ces différents plans les uns par rapport aux autres grâce à la connaissance des conditions expérimentales qui ont permis de les obtenir. Cette opération est simplifiée quand une direction réciproque est commune à plusieurs clichés.

La détermination du réseau direct à partir du réseau réciproque constitue la deuxième étape. Elle s'effectue en appliquant les relations définissant le réseau réciproque.

Pour l'étude de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$), quatre diagrammes de diffraction électronique ont été obtenus. Ceux-ci présentent tous une direction commune et ont été obtenus par rotations successives autour de cet axe.

La connaissance de la mesure de l'angle de rotation nous a permis, comme le montre la figure IV-7, de construire le réseau réciproque et de mettre en évidence une maille monoclinique $m_1$ dont les paramètres rapportés au réseau direct sont :

$a_{m_1} = 16.84$ Å, $b_{m_1} = 9.25$ Å, $c_{m_1} = 14.93$ Å et $\beta_1 = 108.10°$.

Ces paramètres qui sont nettement différents de ceux envisagés au chapitre précédent permettent d'indexer parfaitement la totalité du diffractogramme de poudre. Ils peuvent être reliés à une maille monoclinique $m_2$ dont le volume est 4 fois plus élevé (Fig.IV-8) :

$$\vec{a}_{m_2} = \vec{c}_{m_1} \qquad \vec{b}_{m_2} = \vec{b}_{m_1} \qquad \vec{c}_{m_2} = 4\vec{a}_{m_1} - \vec{c}_{m_1}$$

avec $a_{m_2} = 14.9$ Å, $b_{m_2} = 9.2$ Å, $c_{m_2} = 73.3$ Å, $\beta_2 \simeq 120°$

Nous pouvons remarquer que le paramètre $c_{m_2}$ est 4 fois supérieur à celui trouvé au chapitre III (18.28 Å), tandis que les autres paramètres sont voisins ($a_m = 15.31$ Å, $b_m = 8.84$ Å, $\beta = 123.9°$).

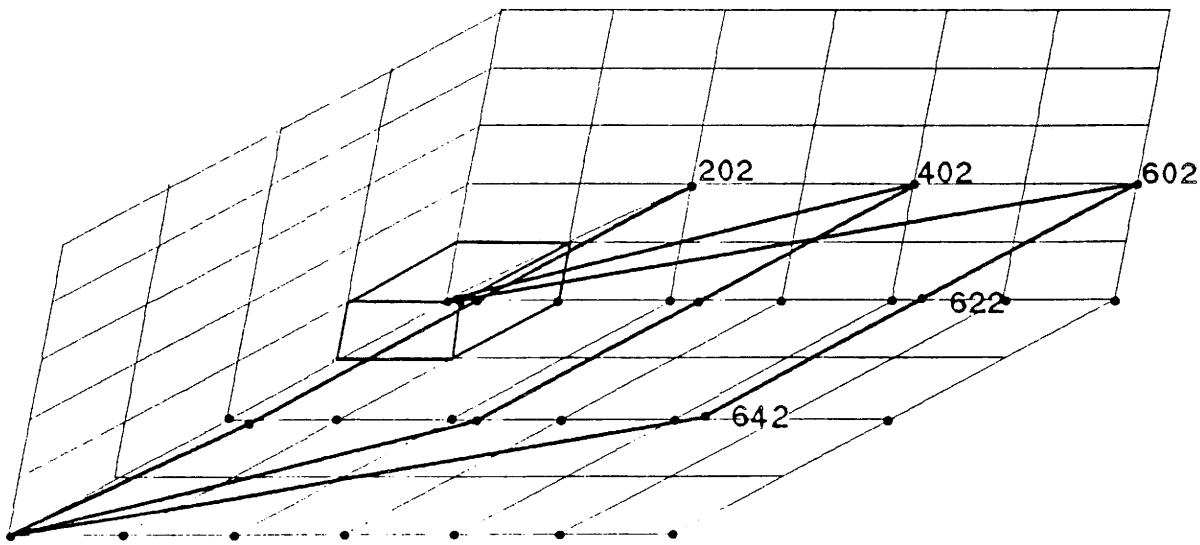



Fig.IV-7 : Construction du réseau réciproque de la maille de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

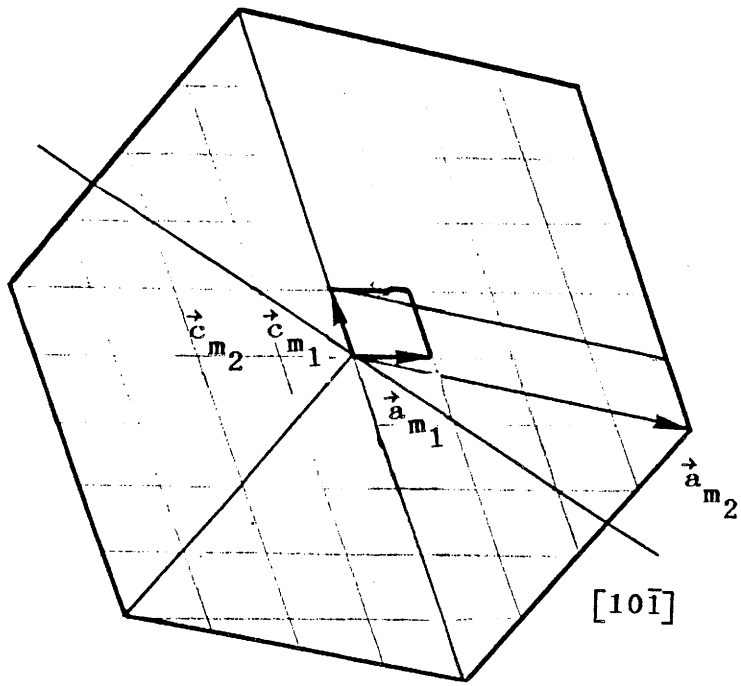



Fig.IV-8 : Représentation de la maille monoclinique $m_1$ et de la maille monoclinique $m_2$.

## IV-2-3 Détermination du groupe d'espace.

Pour déterminer le groupe de symétrie, il convient tout comme pour la diffraction X ou de neutrons de repérer les extinctions systématiques. Cependant, dans le cas des électrons, la double diffraction peut compliquer la détermination en faisant apparaître des réflexions normalement interdites par le groupe spatial.

Néanmoins, le diagramme IV-9 révèle une extinction systématique lorsque k = 2n+1 pour les taches (0kl). Ceci peut résulter de la présence d'un plan de symétrie translatoire b parallèle à (100) ou d'une condition d'extinction plus générale.

Les clichés IV-10 et IV-11 montrent l'absence de tache de diffraction lorsque h+k ou k+l est impair pour hkl quelconque. Ces extinctions traduisent l'existence d'un réseau C ou A. Le cliché IV-12 lève cette indétermination et permet d'affirmer l'existence d'une face C.

Il nous est donc impossible de nous prononcer en ce qui concerne le plan translatoire puisque si h = 0 alors h+k =2n+1 = 0+k. Les groupes spatiaux possibles sont donc Cm, C2/m, C2, Cc, et C2/c.

### IV-2-4 Existence d'une macle.

En fait, la maille envisagée ne permet pas d'expliciter certaines taches de faible intensité des diagrammes IV-7 et IV-9. Celles-ci sont indexables en multipliant par 2 les paramètres de la maille dans les trois directions de l'espace. On se trouve alors confronté à des valeurs de paramètres extrêmement importantes liées à une structure très complexe pouvant être le résultat soit d'une faible distorsion du réseau covalent $Zr_2(PO_4)_3$ soit d'une distribution également complexe des ions $Cu^{2+}$.

La présence d'une macle peut également expliquer ces taches de faible intensité. Son existence est en effet révèlée sur la plupart des clichés de diffraction par un dédoublement des spots qui correspond à une superposition des deux individus de la macle. Ce phénomène est très net sur la figure IV-11 ainsi que sur le cliché de microscopie correspondant (Fig.IV-13). Sur ce diagramme IV-11, seuls les spots hhh ne se dédoublent pas.

Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- La direction $[111]^*$ est commune aux deux réseaux réciproques.

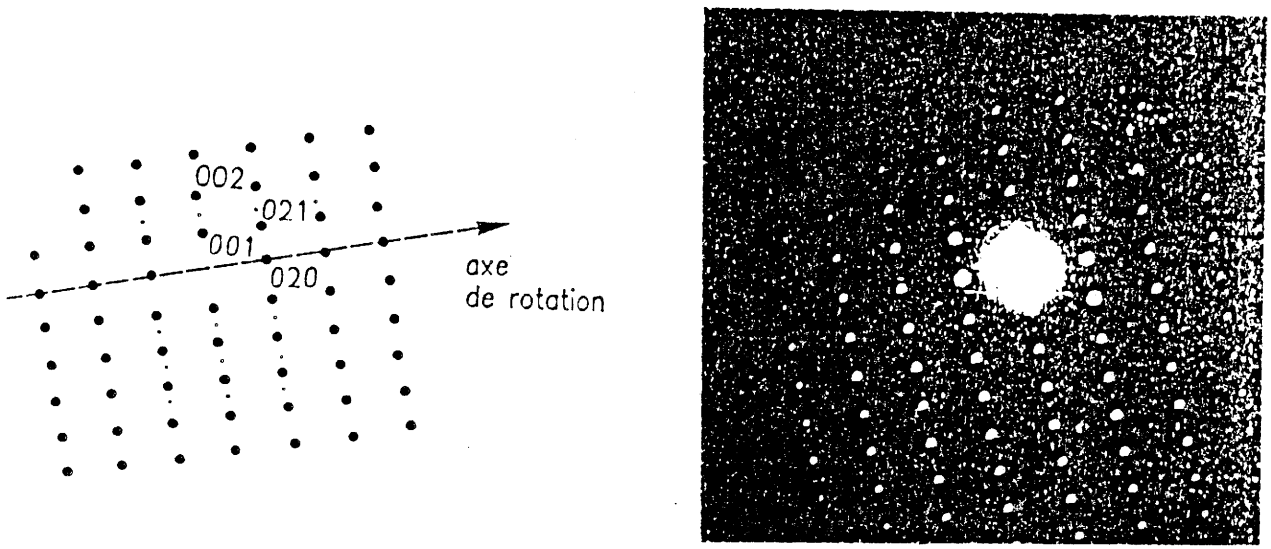



Fig.IV-9 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[00\bar{1}]$.

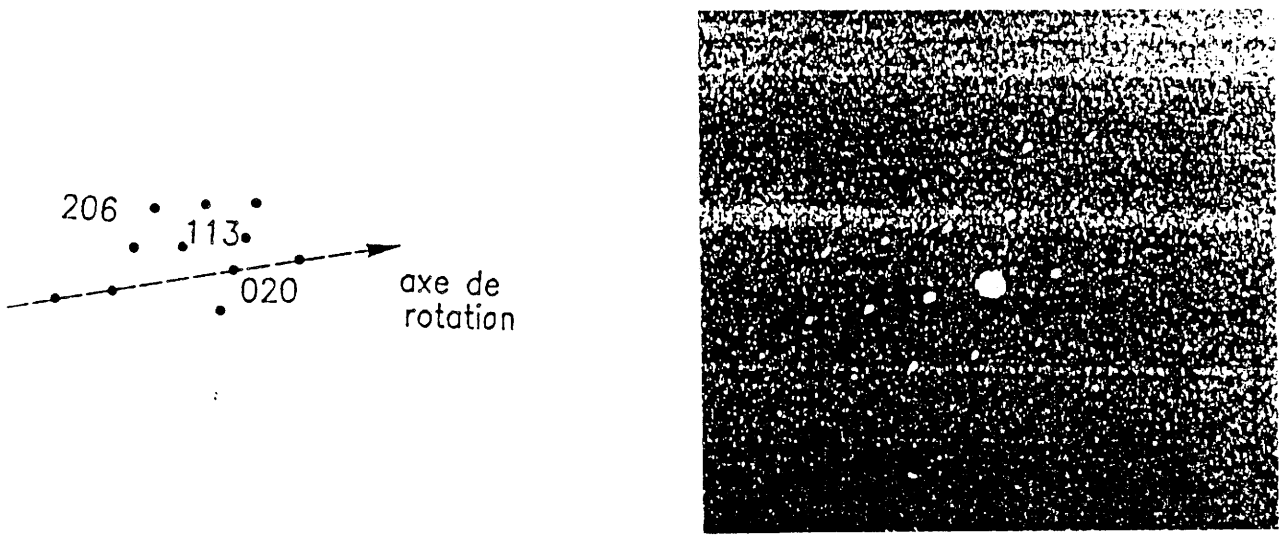



Fig.IV-10 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[10\bar{3}]$.

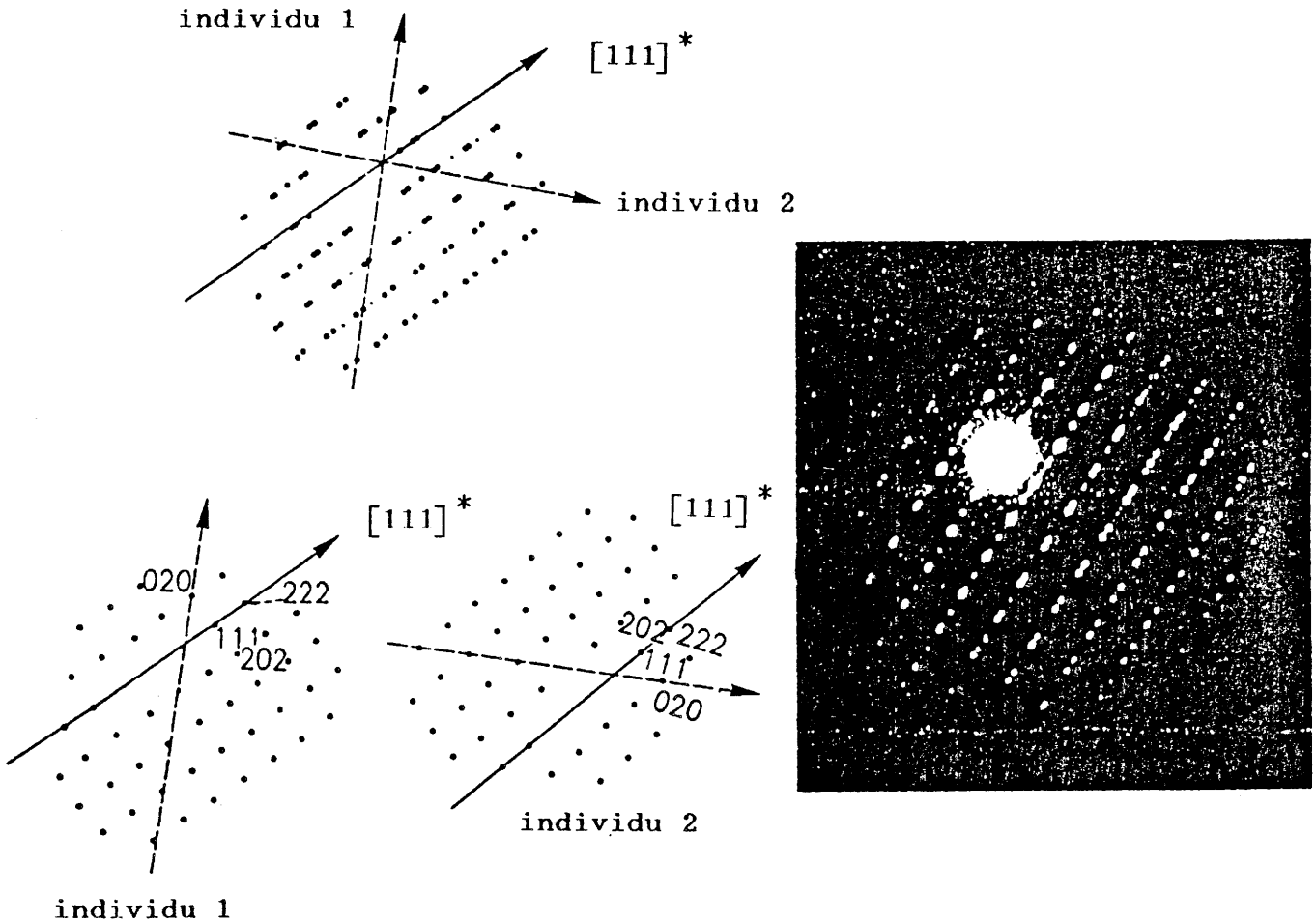



Fig.IV-11 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) (Zone $[10\bar{1}]$) et schémas de décomposition des deux individus à l'origine de la macle.

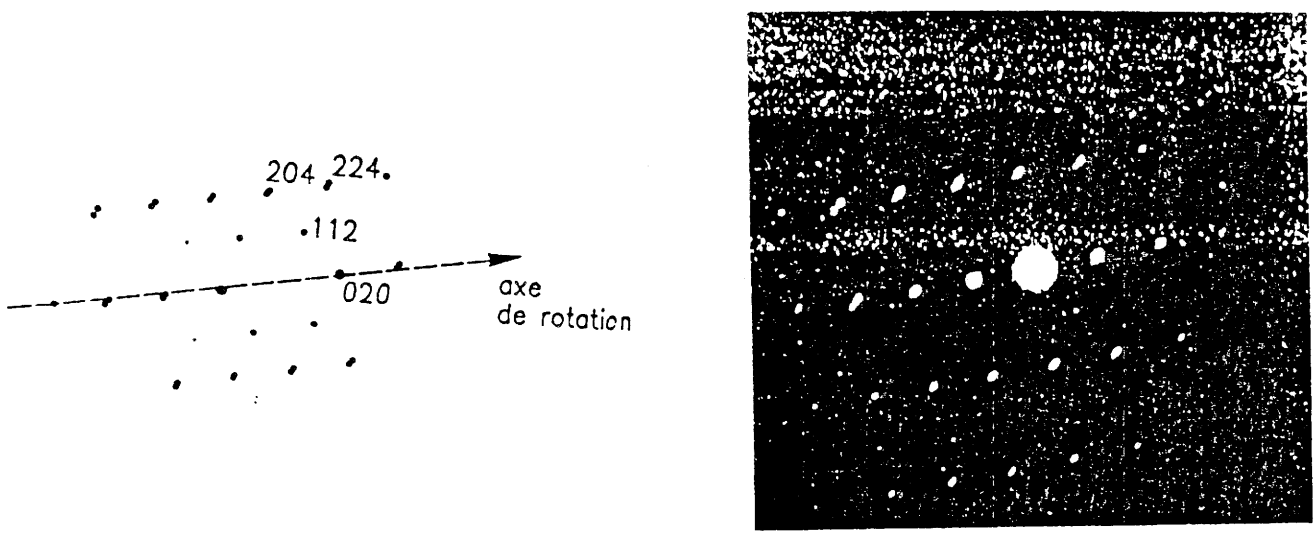



Fig.IV-12 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[10\bar{2}]$.

- Un plan réciproque contenant $[111]^*$, par exemple $(10\bar{1})$, est commun aux deux réseaux réciproques.

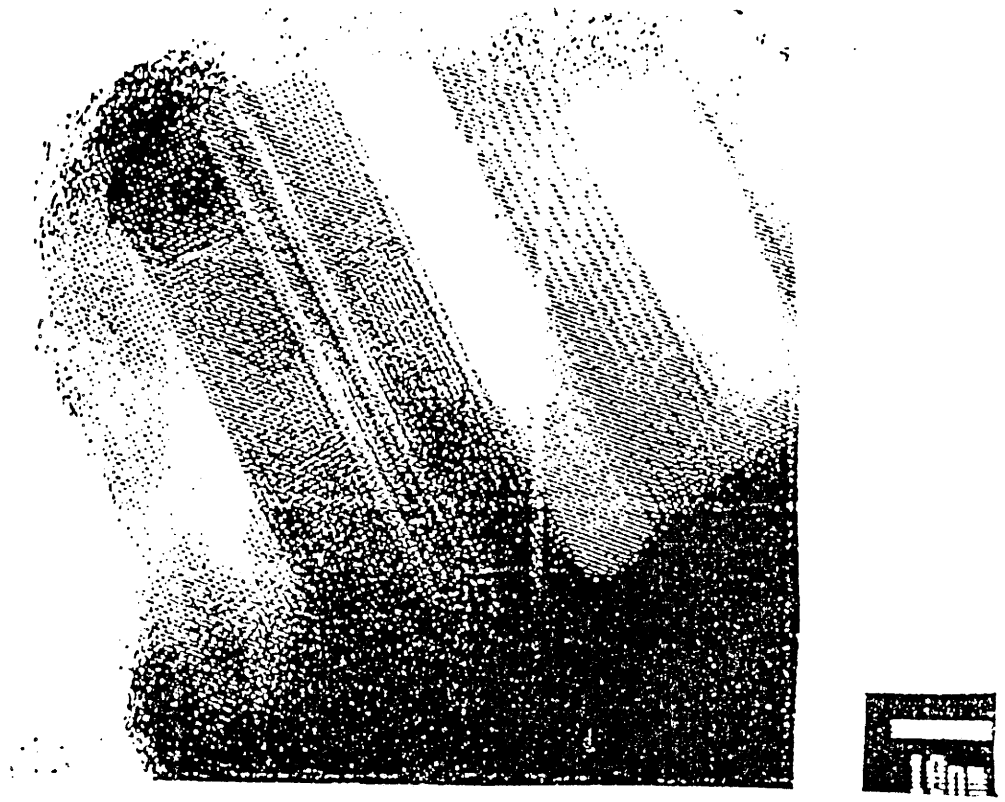


Fig.IV-13 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Présence d'une macle.

Dans le premier cas, le plan (111) est commun aux deux individus qui forment la macle et qui sont symétriques par rapport à ce plan, alors que dans le deuxième cas, c'est la direction $[10\bar{1}]$ qui est commune.

Cette dernière interprétation permet de proposer une hypothèse pour expliquer la formation de la macle.

D'après le paragraphe IV-2-2, la maille monoclinique $m_1$ est reliée à la maille monoclinique $m_2$ dont le volume est 4 fois plus élevé et l'angle $\beta_2$ est proche de 120°. De plus, les paramètres $a_{m_2}$ et $c_{m_2}$ étant tels que $5a_{m_2} \simeq c_{m_2}$, il est possible à partir de $m_2$ de construire une maille pseudo-hexagonale. La direction $[10\bar{1}]_{m_1}$ correspond alors dans

cette maille hexagonale à la trace dans le plan (010) d'un miroir ou à un axe d'ordre 2.

La présence de cette macle peut être due à la perte d'un élément de symétrie lors du passage de la forme hexagonale (variété haute température) à la forme monoclinique (variété basse température).

### IV-2-5 Remarque

Une telle étude n'a pu être réalisée sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$). Le composé , bien que parfaitement cristallisé est instable sous le faisceau d'électrons (Fig.IV-14). En effet, après quelques secondes d'irradiation, les plans présents précédemment disparaissent et on peut également remarquer la croissance de filaments de cuivre métallique au cours de l'observation (Fig.IV-15). Ce phénomène est à rapprocher de celui observé par F. OUDET et al pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ dans des conditions similaires (7).

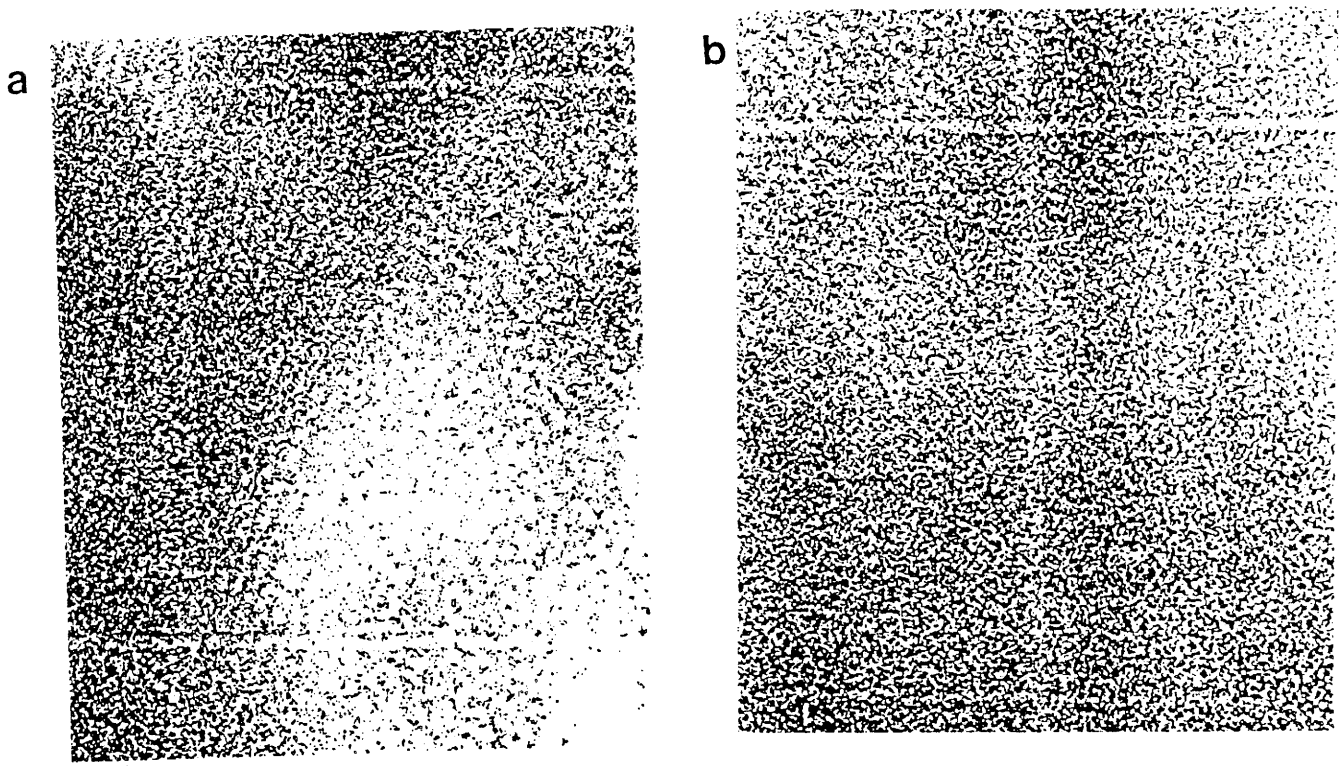



Fig.IV-14 : a-Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).
b-Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) après quelques minutes d'irradiation.

Fig.IV-15 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) après quelques minutes d'irradiation. Présence de filaments de cuivre.

## IV-3 *Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X. de $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).*

Ce travail a été réalisé en collaboration avec E. FARGIN. Il avait pour objectif la détermination de la structure locale autour du cuivre et la connaissance du nombre et de la nature de ses proches voisins.

### IV-3-1 Les phosphates $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_xZr_2(PO_4)_3$. $(0 < x \leq 1)$.

Une étude comparative par absorption des rayons X des phosphates $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_xZr_2(PO_4)_3$ $(0 \leq x \leq 1)$ a été entreprise.

#### IV-3-1-1 Résultats de l'étude XANES.

Les seuils sont caractéristiques du cuivre I (Fig.IV-16) (27) : il n'existe pas de préseuil et l'énergie de seuil (8990 eV) est déplacée vers les basses énergies par rapport à celle du cuivre II (8992 eV). Nous pouvons remarquer la différence entre le seuil de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et celui de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$. Celle-ci est due au fait que le titane et le zirconium présents dans les premières couches diffusent différemment.

IV-3-2 Résultats de l'étude EXAFS.

Les spectres EXAFS pour les composés $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_xZr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) indiquent la présence pour la première couche de deux oxygènesà une distance de 1.99 Å ±0.02 Å (Tableau IV-4). A titre d'exemple, les simulations des spectre EXAFS de ces composés sont comparées aux figures IV-17, IV-18, IV-19. Pour $Na_{0.75}Cu^{I}_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, les deux oxygènes premiers voisins sont un peu plus éloignés soit 2.02 Å.

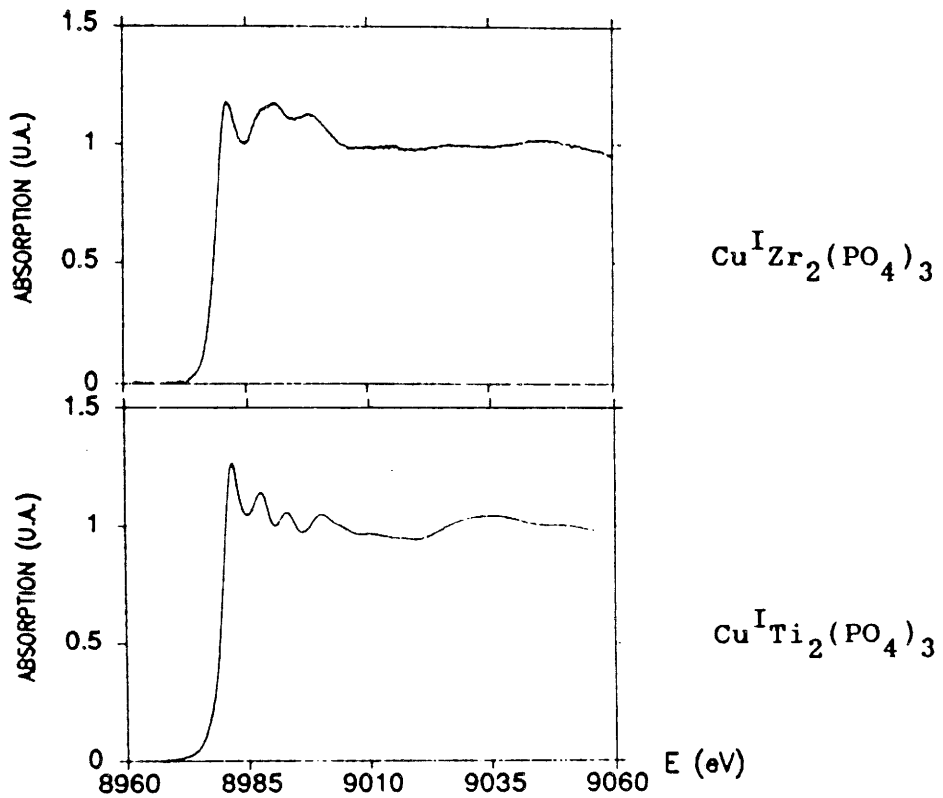



Fig.IV-16 : Seuil d'absorption de $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).

La comparaison des transformées de Fourier des divers composés (Fig.IV-20,21,22) montre des différences pour la 2ème sphère de coordination. En effet, pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$, le signal pouvant être considéré comme caractéristique de la 2ème sphère de coordination se confond pratiquement avec le bruit. Cela exclut la présence de paires de cuivre dans les sites M(1) ou M(2). Dans le cas de la solution solide $Na_{1-x}Cu^{I}_xZr_2(PO_4)_3$, il apparaît un pic d'intensité non

négligeable à une distance de 2.1 Å. Celle-ci est décalée par rapport à la distance réelle d'un facteur correctif qui prend en compte le déphasage de l'onde émise par l'électron éjecté d'un atome de cuivre et réfléchi sur un atome d'oxygène voisin. Son intensité diminue avec le taux de cuivre présent dans le matériau.

Tableau IV-4 : Eléménts de la simulation pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

| | Facteur de Debye Waller $Å^2$ | gamma | distance Cu-O (Å) | energie de seuil E (ev) | résidu r |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuTi_2(PO_4)_3$ | 0.081 | 1.62 | 1.99 | 8986.9 | 0.018 |
| $CuZr_2(PO_4)_3$ | 0.050 | 1.87 | 1.99 | 8986.7 | 0.008 |
| $Na_{.25}Cu_{.75}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.056 | 1.77 | 1.97 | 8992.2 | 0.008 |
| $Na_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.056 | 1.66 | 1.96 | 8991.8 | 0.003 |
| $Na_{.75}Cu_{.25}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.086 | 1.63 | 2.02 | 8991.8 | 0.001 |

Le résidu r est caractéristique de la qualité de l'ajustement :

$$r = \frac{\sum_i k^3.(\chi_{exp.}-\chi_{calc.})^2}{\sum_i (\chi_{exp.})^2}$$

Une étude plus approfondie de la $2^{ème}$ couche pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ s'avérait indispensable. Elle prouve la présence de 0.4 cuivre à une distance de 2.40 Å (30% de paires Cu(I)-Cu(I)) et de 1.6 atomes d'oxygène à 2.72 Å (Tableau IV-5). La courbe de simulation du spectre EXAFS (Fig.IV-23) indique une parfaite coïncidence entre le modèle envisagé et la courbe expérimentale.

négligeable à une distance de 2.1 Å. Celle-ci est décalée par rapport à la distance réelle d'un facteur correctif qui prend en compte le déphasage de l'onde émise par l'électron éjecté d'un atome de cuivre et réfléchi sur un atome d'oxygène voisin. Son intensité diminue avec le taux de cuivre présent dans le matériau.

Tableau IV-4 : Eléménts de la simulation pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_xZr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

| | Facteur de Debye Waller Å$^2$ | gamma | distance Cu-O (Å) | energie de seuil E (ev) | résidu r |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuTi_2(PO_4)_3$ | 0.081 | 1.62 | 1.99 | 8986.9 | 0.018 |
| $CuZr_2(PO_4)_3$ | 0.050 | 1.87 | 1.99 | 8986.7 | 0.008 |
| $Na_{.25}Cu_{.75}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.056 | 1.77 | 1.97 | 8992.2 | 0.008 |
| $Na_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.056 | 1.66 | 1.96 | 8991.8 | 0.003 |
| $Na_{.75}Cu_{.25}Zr_2(PO_4)_3$ | 0.086 | 1.63 | 2.02 | 8991.8 | 0.001 |

Le résidu r est caractéristique de la qualité de l'ajustement :

$$r = \frac{\sum_i k^3.(\chi_{exp.}-\chi_{calc.})^2}{\sum_i (\chi_{exp.})^2}$$

Une étude plus approfondie de la 2ème couche pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ s'avérait indispensable. Elle prouve la présence de 0.4 cuivre à une distance de 2.40 Å (30% de paires Cu(I)-Cu(I)) et de 1.6 atomes d'oxygène à 2.72 Å (Tableau IV-5). La courbe de simulation du spectre EXAFS (Fig.IV-23) indique une parfaite coïncidence entre le modèle envisagé et la courbe expérimentale.

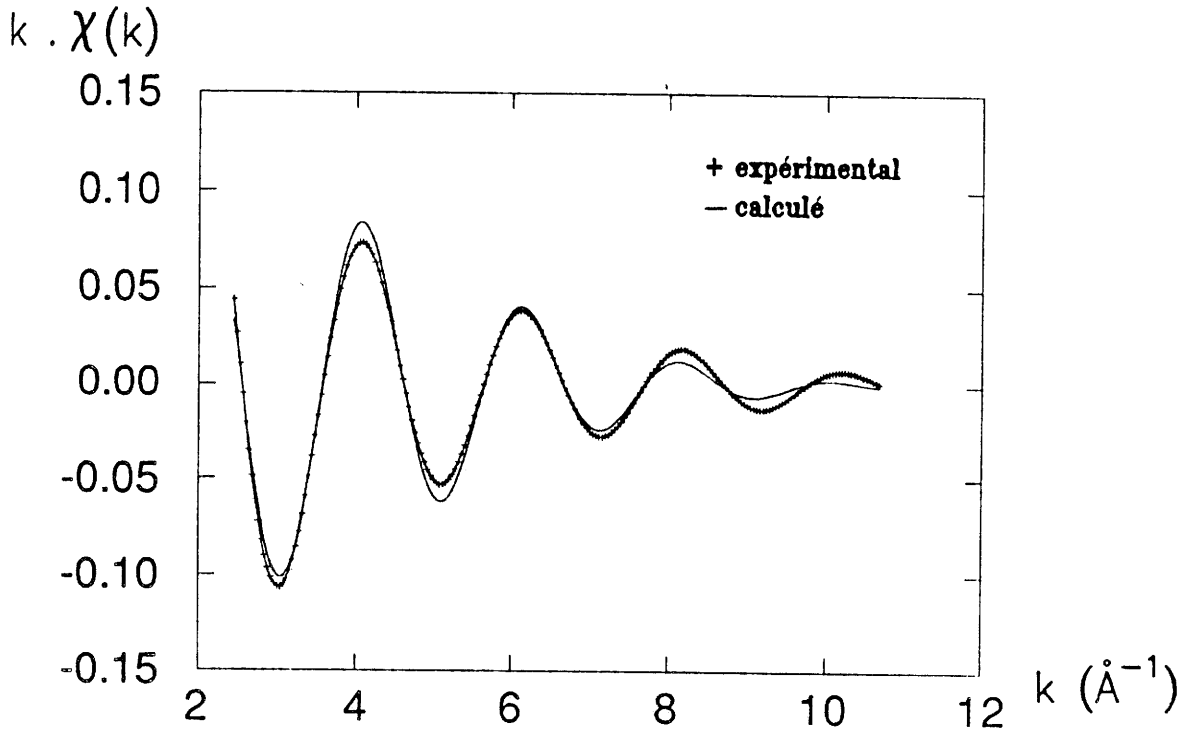



Fig.IV-17 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$.

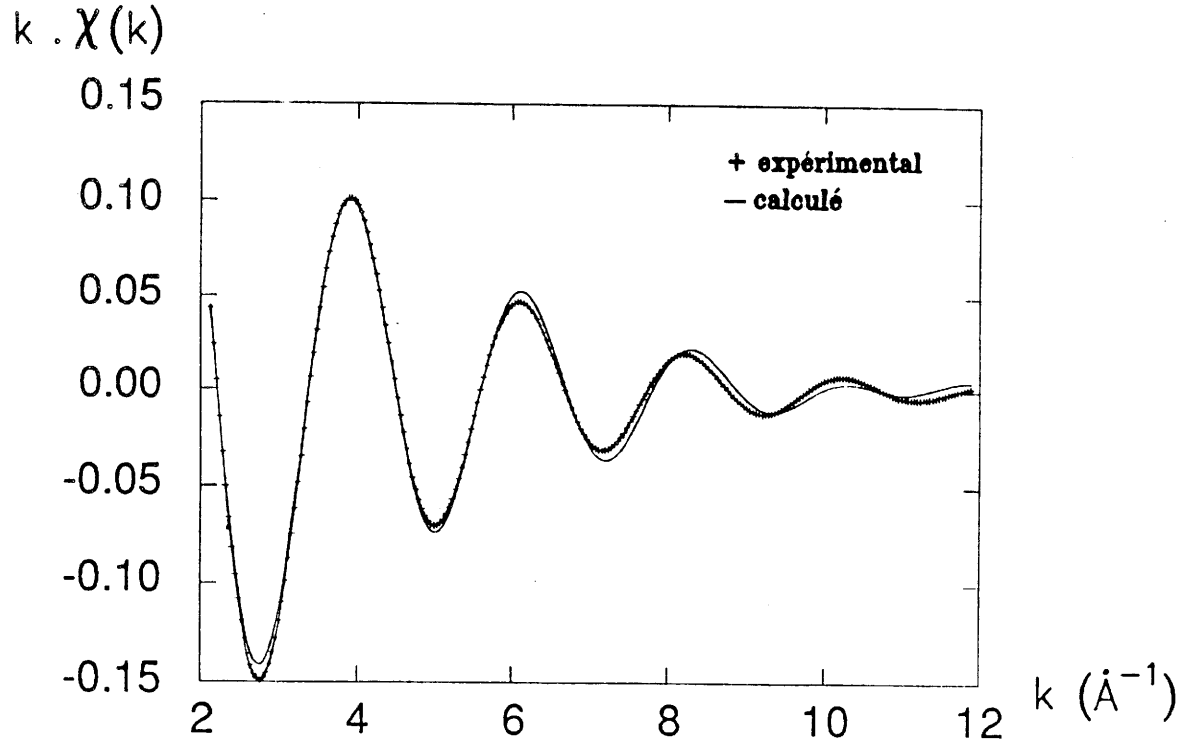



Fig.IV-18 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

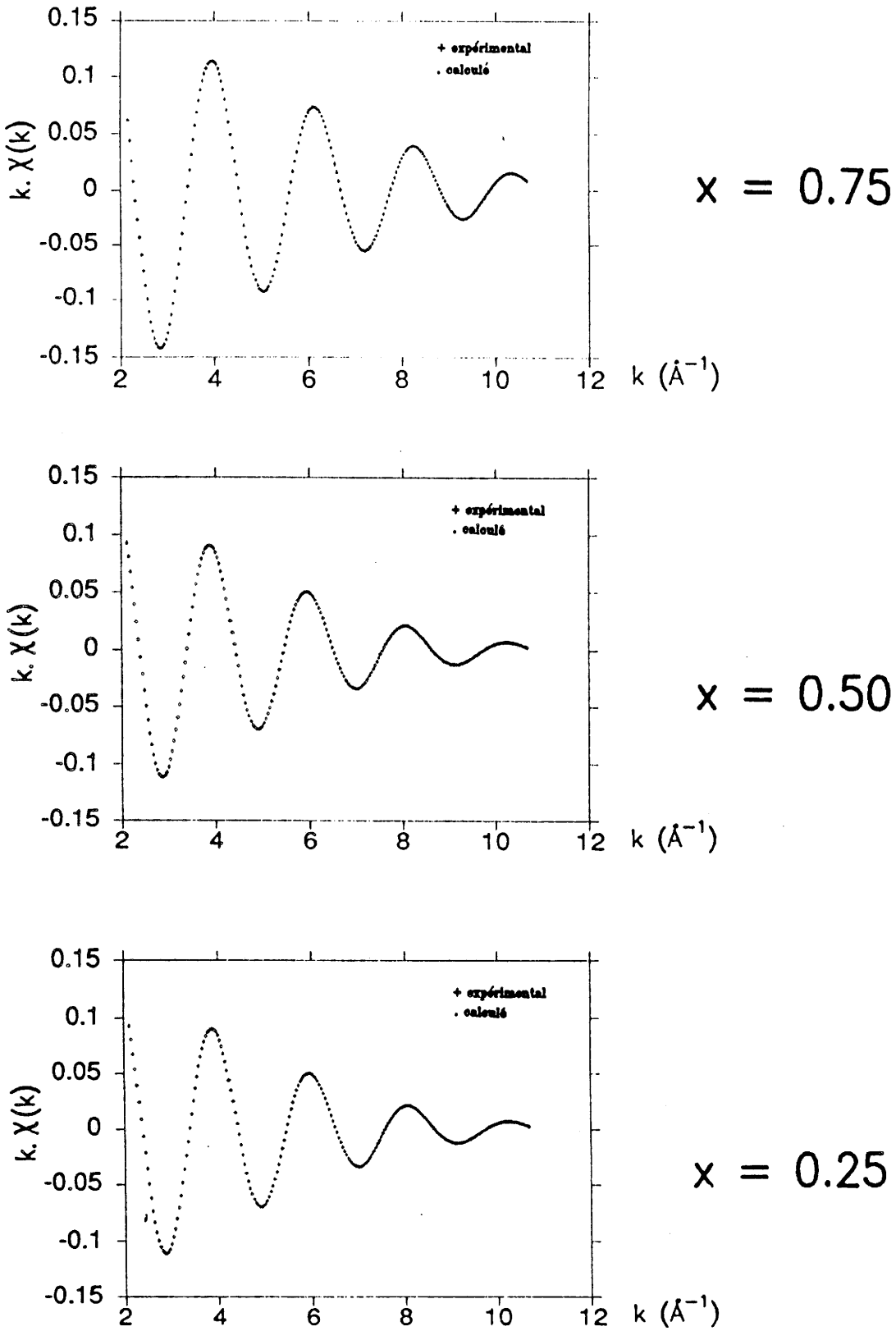



Fig.IV-19 : Simulation de la 1ère couche de $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$).

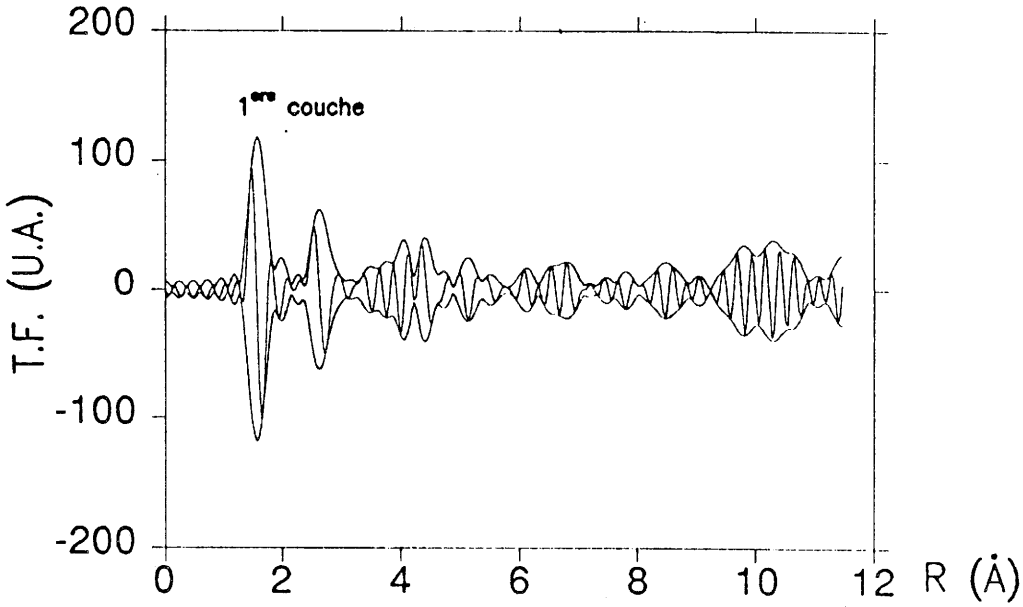



Fig.IV-20 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

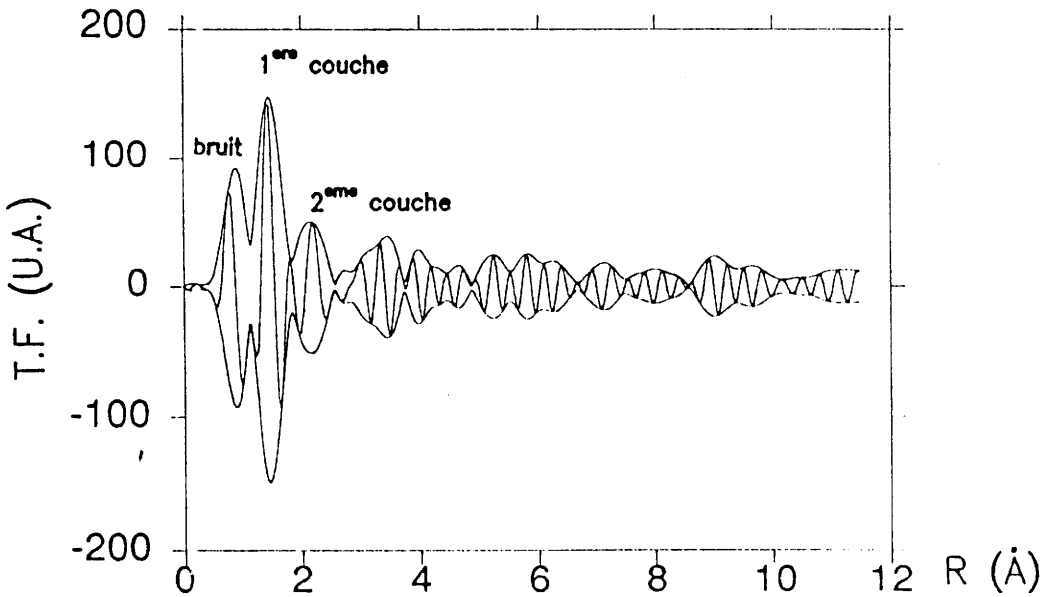



Fig.IV-21 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

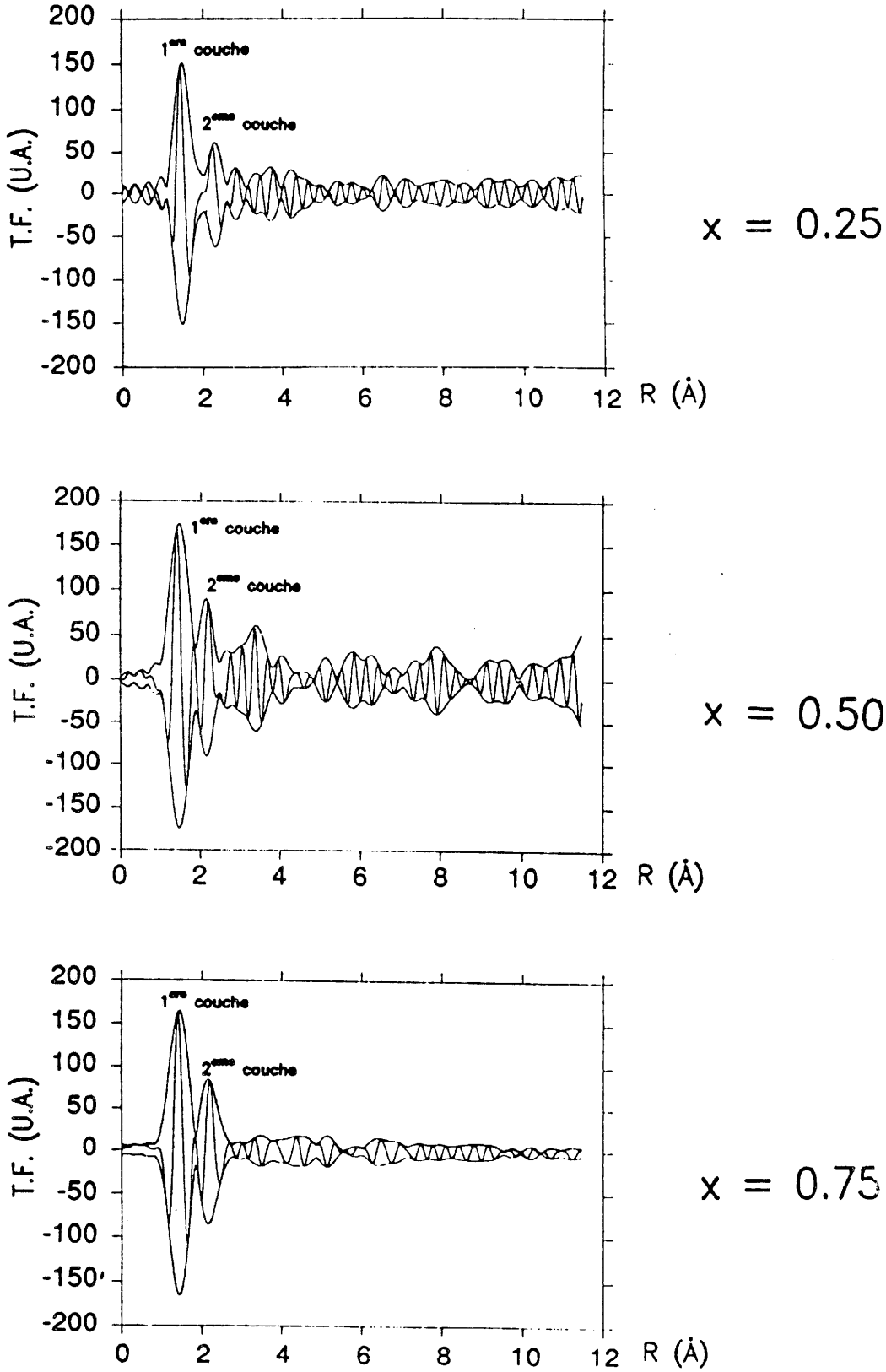



Fig.IV-22 : T.F. des oscillations EXAFS de $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre ($0.25 \leq x \leq 0.75$).

Tableau IV-5 : Eléments de simulation pour la deuxième couche pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

| Nature des voisins | Nombre de voisins | Facteur de Debye Waller $Å^2$ | Gamma | Distance Cu-X (Å) | Energie de seuil E (eV) | Résidu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 0.4 | 0.07 | 1.57 | 2.40 | 9003.8 | 0.008 |
| O | 1.6 | 0.10 | 1.13 | 2.72 | 8991.5 | |

Les 1.6 voisins oxygènes s'expliquent car chaque cuivre constituant une paire voit les mêmes oxygènes à 2.72 Å.

Ainsi, la spectroscopie d'absorption des rayons X confirme les résultats trouvés par diffraction X et par diffraction de neutrons pour les 4 premiers oxygènes autour du cuivre dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$. Elle montre l'existence d'un certain pourcentage de paires Cu(I)-Cu(I) à l'intérieur du site M(1) et d'ions $Cu^{+}$ isolés. Ce résultat est d'une importance essentielle pour la modélisation des propriétés luminescentes.

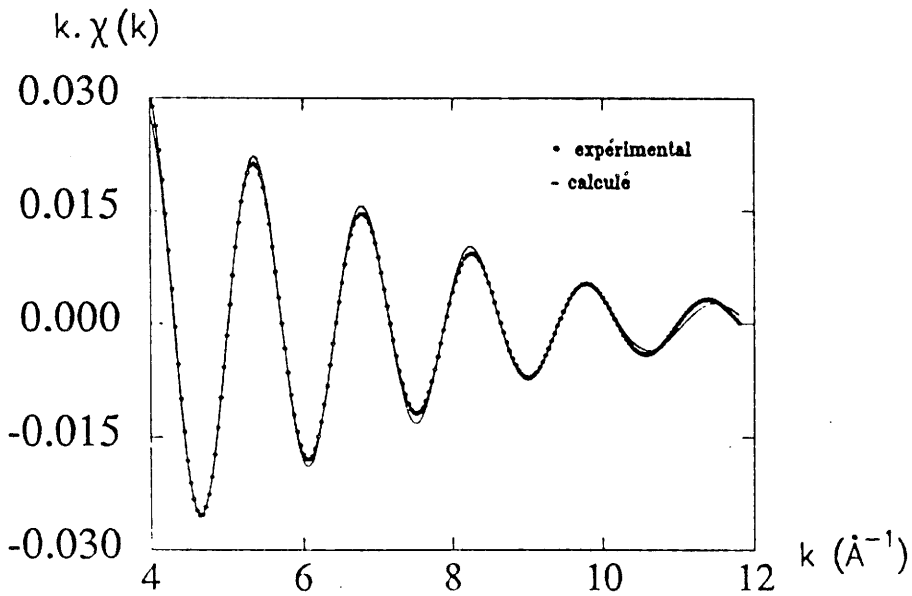



Fig.IV-23 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

## IV-3-2 Les phosphates $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).

Parallèlement, les phosphates $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s) et (g) ont été étudiés par XANES et par EXAFS de manière à connaître la position du cuivre au sein de la structure.

### IV-3-2-1 Résultats de l'étude XANES.

Le spectre XANES de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) est donné à la figure IV-24. L'allure du seuil est caractéristique de cuivre divalent. La présence de l'épaulement est due à l'orbitale $4p_z$ qui se trouve à plus basse énergie que $4p_x$ et $4p_y$. L'orbitale $p_z$ étant stabilisée, la configuration électronique est alors $d^2_{z^2}\ d^1_{x^2-y^2}$. Ce résultat est confirmé par RPE. L'environnement du cuivre est plan carré avec deux oxygènes plus éloignés (D4h) (27).

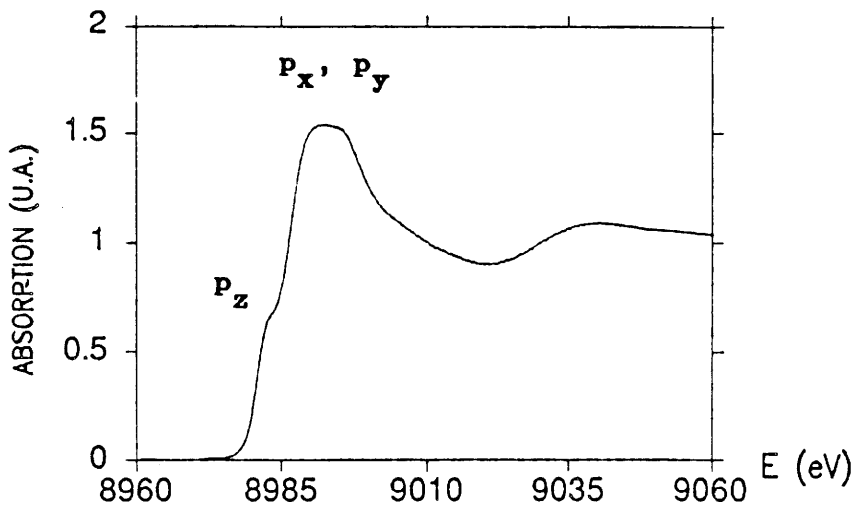



Fig.IV-24 : Seuil d'absorption de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

### IV-3-2-2 Résultats de l'étude EXAFS :

#### IV-3-2-2-1 Cas de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Le dépouillement du spectre EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ montre la présence de 4 atomes d'oxygène à une distance de 1.95 Å. La figure IV-25 compare les spectres EXAFS expérimental et calculé pour cette distribution. Après la première couche, comme le montre la transformée de Fourier (Fig.IV-26),le signal est trop peu important pour être analysé. Ceci implique que la deuxième couche ne contient pas de cuivre.

Ce résultat est confirmé par l'évolution des paramètres de maille de $Ca^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (64). En effet, lorsque l'ion $Cu^{2+}$ (r = 0.73 Å) est remplacé par un ion plus volumineux tel que $Ca^{2+}$ (r = 1.00 Å), le paramètre $c_h$ croît de 21.88 Å à 22.06 Å (65). Cette évolution entraîne une répartition identique des ions $Cu^{2+}$ et $Ca^{2+}$, c'est à dire uniquement dans la moitié des sites M(1), comme l'ont montré les études structurales antérieures réalisées sur divers phosphates de type Nasicon.

#### IV-3-2-2-2 Cas de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Le phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie solide a été comparé à ceux élaborés par une méthode sol-gel ($g_{400}$, $g_{800}$). Les Transformées de Fourier des 3 matériaux sont peu différentes. Pour les phosphates obtenus par voie sol-gel,

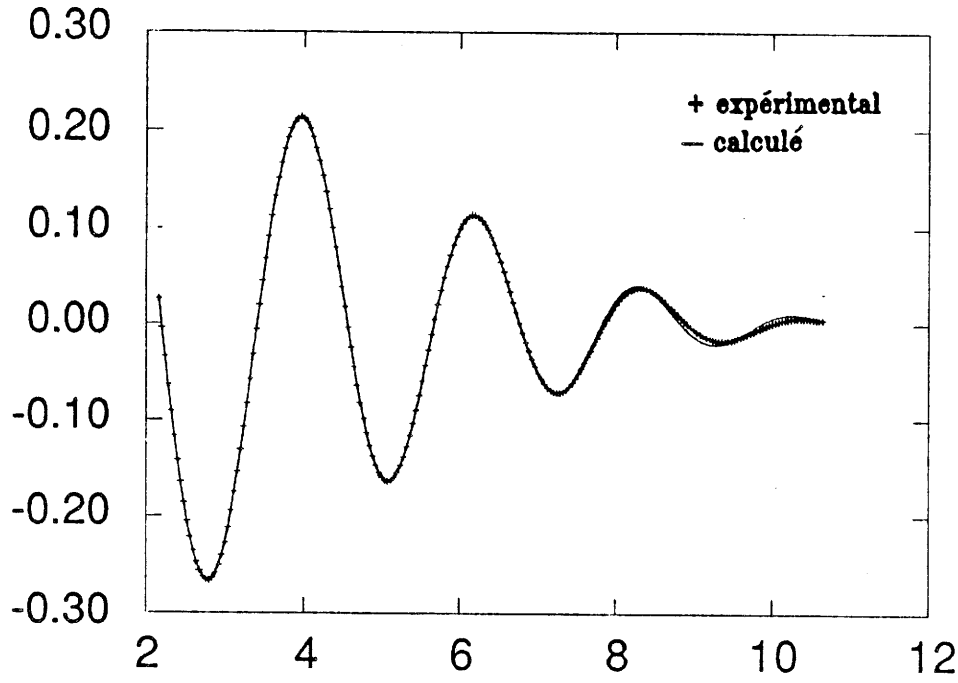



Fig.IV-25 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

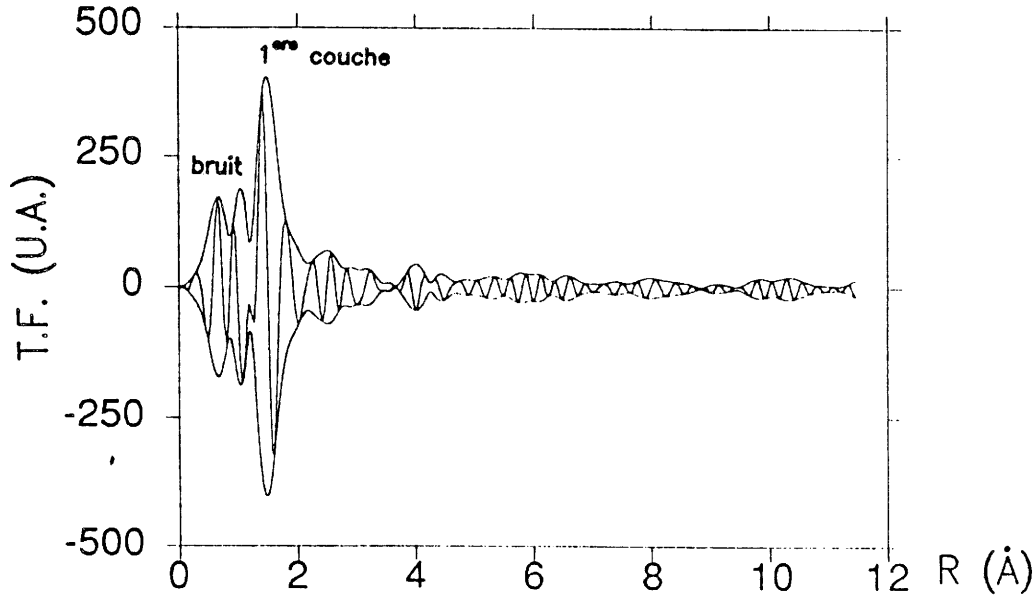



Fig.IV-26 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

nous trouvons 4 premiers voisins à 1.94 Å. Pour le composé préparé par voie solide, il apparaît 4 premiers voisins à 1.95 Å (Tableau IV-6). Les simulations du spectre EXAFS sont représentées aux figures IV-27 et IV-28.

Tableau IV-6 : Eléments de simulation pour $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

| | Facteur de Debye Waller Å$^2$ | Gamma | Distance Cu-O (Å) | Energie de seuil E (eV) | Résidu |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ | 0.059 | 1.81 | 1.95 | 8992.9 | 0.008 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) | 0.077 | 1.71 | 1.94 | 8992.7 | 0.004 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) | 0.070 | 1.95 | 1.94 | 8992.3 | 0.003 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) | 0.061 | 1.79 | 1.95 | 8993.1 | 0.001 |

La comparaison des transformées de Fourier des 2 composés cristallisés $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$) a donné les résultats suivants (Fig.IV-29) : alors que la première et la troisième sphère de coordination se superposent, l'allure de la deuxième sphère différe. La comparaison des spectres EXAFS pour la deuxième sphère (Fig.IV-30 et IV-31) ainsi que pour la troisième sphère (Fig.IV-32) confirme cette évolution.

La deuxième couche a été exploitée à l'aide des paramètres de phase et d'amplitude extraits de l'acétate de cuivre II qui présente des paires de $Cu^{2+}$ à 2.55 Å (35). La simulation du spectre EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) indique que la deuxième couche est constituée de 0.9 Cu à une distance de 2.76 Å et de 0.6 oxygène à une distance de 2.82 Å (Fig.IV-33) (tableau IV-7). Pour le phosphate préparé par

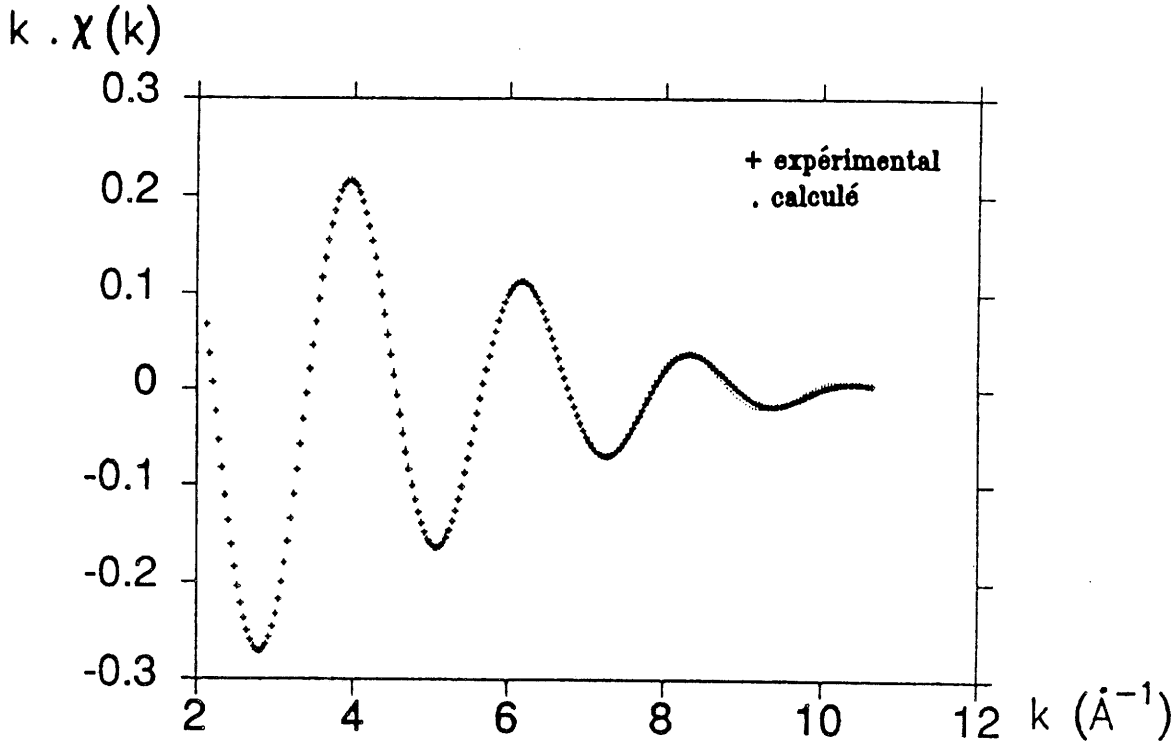



Fig.IV-27 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

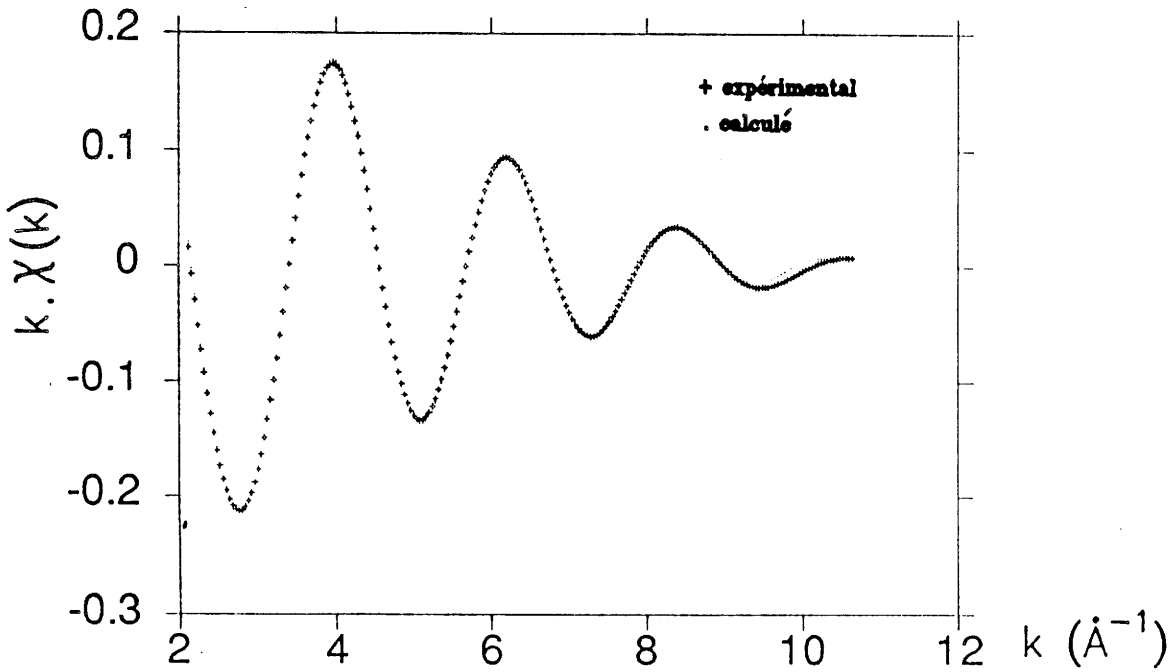



Fig.IV-28 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

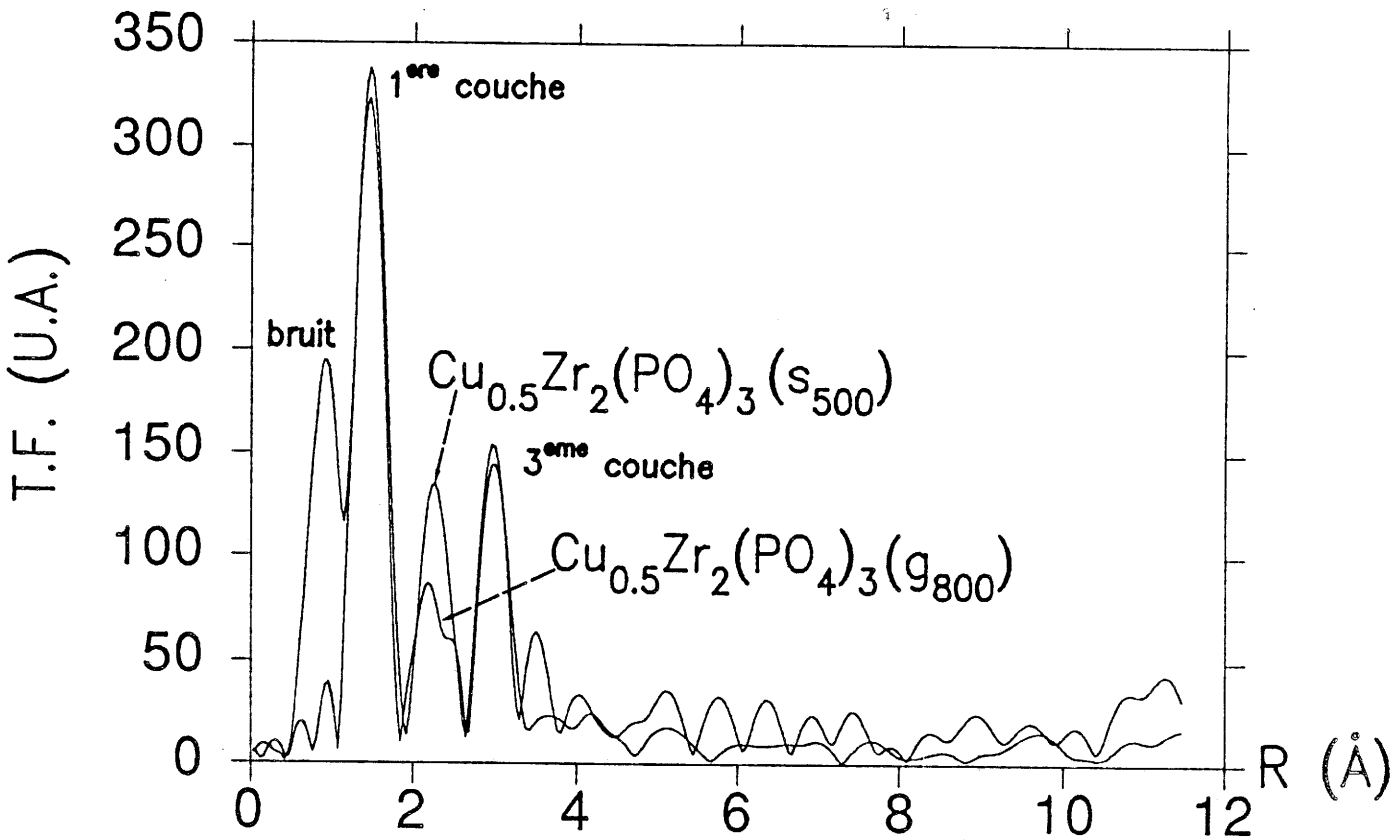



Fig.IV-29 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$) au seuil K du cuivre.

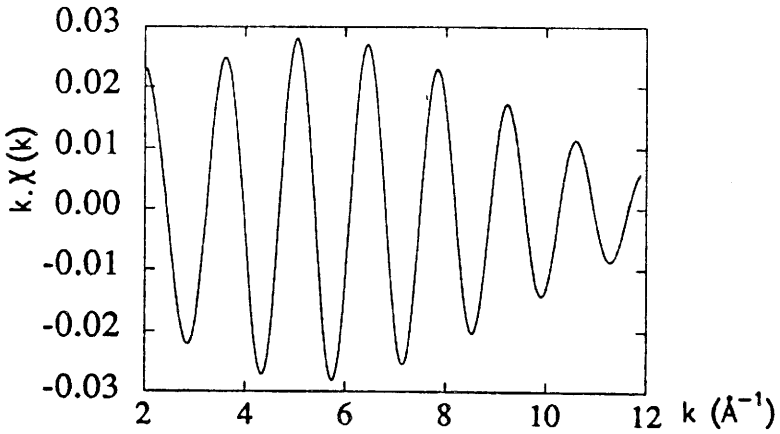



Fig.IV-30 : Spectre EXAFS de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

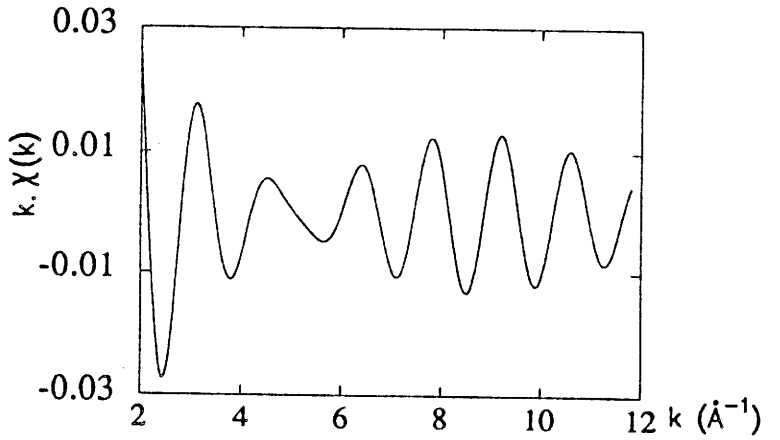



Fig.IV-31 : Spectre EXAFS de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

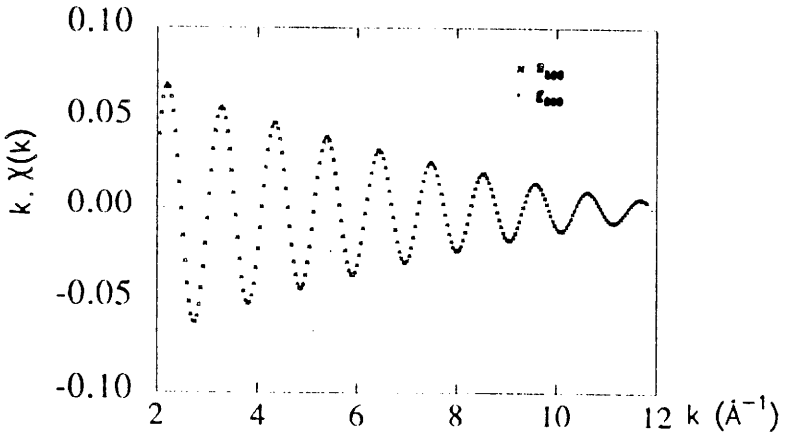



Fig.IV-32 : Comparaison des spectres EXAFS de la 3ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$).

voie sol-gel, le cuivre a 0.5 Cu à 2.76 Å et 0.4 Cu à 2.88 Å, les 0.7 voisins oxygène sont beaucoup plus éloignés (2.95 Å) que dans le cas du phosphate préparé par voie solide (Fig.IV-34).

Tableau IV-7 : Eléments de simulation de la deuxième couche pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

| Nature des voisins | Nombre de voisins | Facteur de Debye Waller Å$^2$ | Gamma | Distance Cu-X (Å) | Energie de seuil E (eV) | Résidu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) | | | | | | |
| Cu | 0.5 | 0.02 | 1.57 | 2.76 | 8973.8 | 0.003 |
| Cu | 0.4 | 0.05 | 1.51 | 2.88 | 8998.7 | |
| O | 0.7 | 0.034 | 1.17 | 2.95 | 8982.9 | |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) | | | | | | |
| Cu | 0.9 | 0.05 | 1.29 | 2.76 | 8976.8 | 0.004 |
| O | 0.6 | 0.05 | 1.06 | 2.82 | 8994.7 | |

La troisième couche contient des atomes lourds à environ 3.5 Å comme le montre la comparaison des transformées de Fourier en $k^1$ et $k^3$. En effet, lorsque n diminue, la contribution des atomes lourds augmente. Quel que soit le phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) ou ($g_{800}$), le signal EXAFS correspondant est identique (Fig.IV-32) . Cette couche est vraisemblablement constituée en grande partie par les atomes de zirconium. Elle contient également des atomes tels que le phosphore.

Ainsi, le cuivre situé en site M(1) est localisé au centre du plan carré formé par les 4 proches voisins oxygènes. Les cuivres, plus éloignés, situés à une distance de 2.73 Å et 2.88 Å sont alors localisés dans le site M(2). La différence entre les deux phosphates préparés par voie solide ou sol-gel réside principalement dans la distance des

seconds voisins oxygènes. En effet, dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$), ces voisins sont à 2.82 Å tandis que dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$), ils sont à une distance de 2.95 Å.

### IV-3-2-2-3 Discussion.

Ces résultats doivent être replacés dans le contexte de l'évolution structurale des composés $A_xZr_2(PO_4)_3$ où x représente le nombre d'atomes pouvant occuper la totalité des sites M(1) et M(2) (Tableau IV-8).

Tableau IV-8 : Paramètres des mailles hexagonales équivalentes de quelques phosphates de type Nasicon.

| $A_xZr_2(PO_4)_3$ | $a_h$ (Å) | $c_h$ (Å) | Réf. |
|---|---|---|---|
| $LiZr_2(PO_4)_3$ | 8.847 | 22.24 | 66 |
| $NaZr_2(PO_4)_3$ | 8.804 | 22.76 | 10 |
| $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | 8.83 | 21.70 | 67 |
| $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ | 8.805 | 22.60 | 68 |
| $Eu_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ | 8.76 | 22.80 | 69 |
| $Zr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ | 8.802 | 23.06 | 70 |

Ce tableau montre que la variation du paramètre $c_h$ de la maille hexagonale équivalente reflète à la fois la taille des ions en site M(1), les attractions coulombiennes et les répulsions électrostatiques entre couches d'oxygènes perpendiculaires à cette axe et délimitant ce site. Les valeurs rassemblées au tableau IV-8 appellent un certain nombre de remarques :

1) Lorsque le taux de remplissage du site M(1) est supérieur ou égal à 50%, le phénomène d'attraction

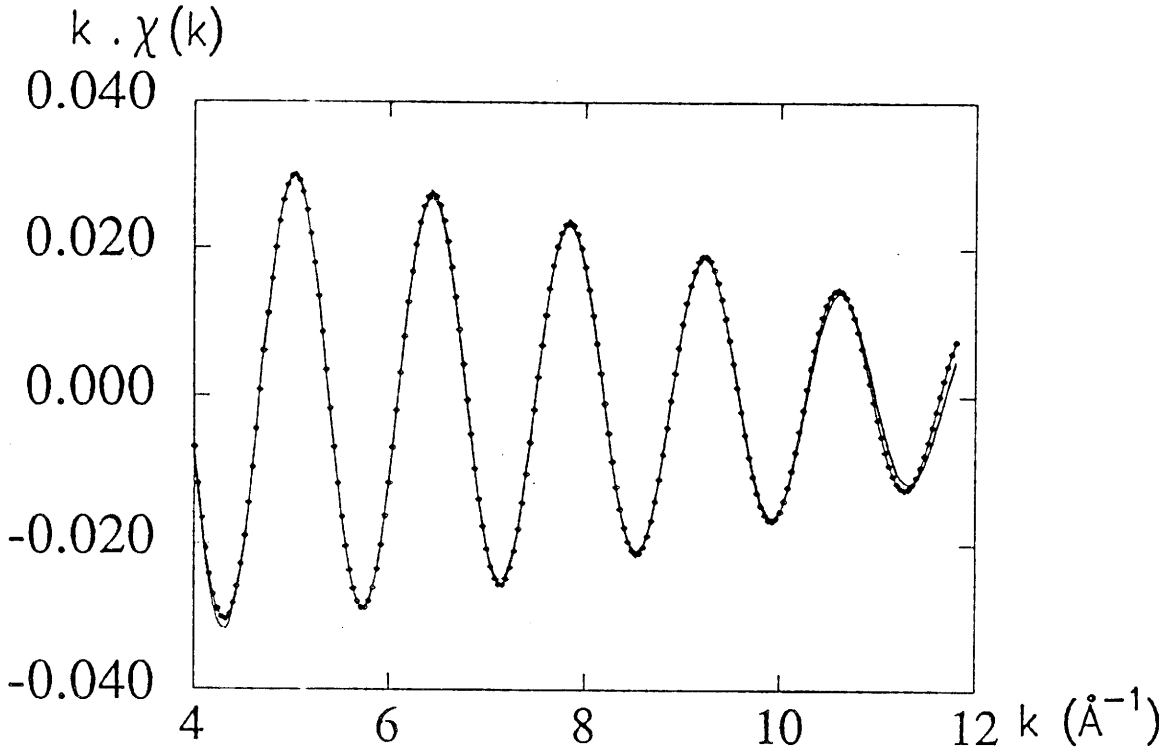



Fig.IV-33 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

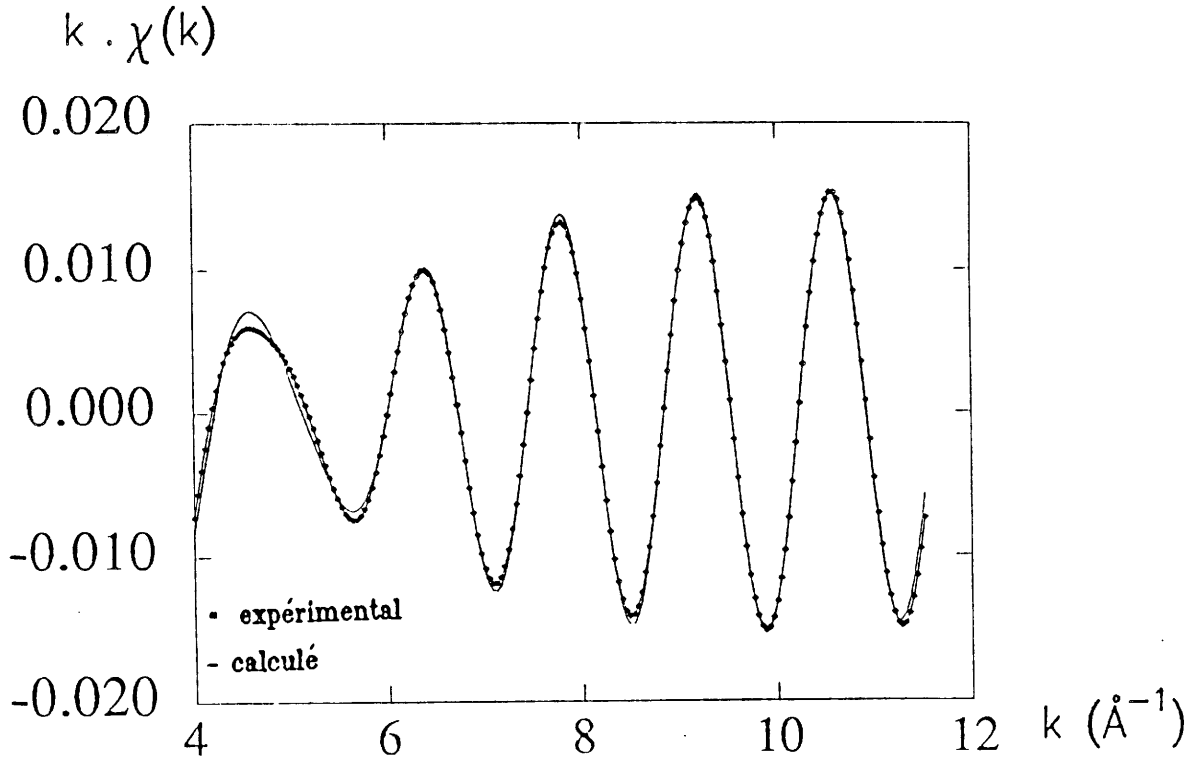



Fig.IV-34 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

semble prépondérant. Ainsi les paramètres $c_h$ de $Mg^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ et de $Ca^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ sont inférieurs respectivement à ceux des composés du lithium $LiZr_2(PO_4)_3$ ou du sodium $NaZr_2(PO_4)_3$. Le paramètre $c_h$ de ce dernier est supérieur à celui du phosphate de lithium, comme celui du calcium à son homologue du magnésium pour des raisons stériques.

2) Lorsque le taux de remplissage diminue, l'influence croissante des répulsions électrostatiques entre couches d'oxygènes au niveau des sites M(1) vides donne naissance à un accroissement notable de $c_h$. Ainsi, pour $Zr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $c_h$ a une valeur élevée qui dépasse par exemple celle de $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

L'évolution du paramètre $c_h$ pour les phases $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ ($c_h$ = 21.20 Å), $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) ($c_h$ = 22.77 A) est en bon accord avec les conclusions précédentes et confirme que plus de la moitié des sites M(1) a été vidée (74% pour $s_{500}$), tandis que pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ le taux d'occupation du site M(1) est de 70%.

Pour le phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$), le taux d'occupation du site M(1) est de 26%, il est identique à celui trouvé pour le phosphate préparé par voie solide.Une hypothèse peut alors être envisagée pour expliquer la différence des paramètres $c_h$ : ce phosphate préparé par voie sol-gel présente une distorsion importante vis à vis de la structure Nasicon. Cette hypothèse est en accord avec le fait qu'aucune phase hexagonale haute température n'a été obtenue contrairement à la phase $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Une étude EXAFS ultérieure au seuil du zirconium et du phosphore devrait permettre de trancher.

IV-3-2-2-4 Conclusion.

Ces études structurales permettent d'illustrer les

mécanismes de réaction d'oxydo-réduction du couple $Cu^{2+}/Cu^{+}$ conduisant au passage entre les phases $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ préparées par voie solide (M = Ti, Zr).

Dans le cas des phosphates de titane, l'oxydation de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ correspond à la migration de la moitié des atomes de cuivre du site M(1) vers l'extérieur de la structure pour former l'oxyde cuivrique CuO et au déplacement des cuivres restants de la périphérie du site M(1) vers le centre (Fig.IV-35). La réaction de réduction procéde du mécanisme inverse. A. MBANDZA a décelé lors de l'oxydation de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ à 550°C l'existence d'une étape intermédiaire correspondant à la formation de $Cu_2O$. La migration de la moitié des atomes de cuivre vers l'extérieur ou l'intérieur du squelette covalent s'effectuait lorsque tous les ions cuivre étaient monovalents (8).

Dans le cas des phosphates de zirconium, le mécanisme est plus complexe puisqu'il implique d'une part le découplage ou le couplage des ions $Cu^{+}$ en site M(1) et la présence d'ions $Cu^{2+}$ à la fois en site M(1) et M(2) dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Bien que nous n'ayions jamais observé de variation de paramètres dans les phases $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$), il est clair que les conditions expérimentales de réalisation des cycles d'oxydo-réduction doivent influer sur la répartition cationique des composés finaux que ce soit pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (proportion de paires de cuivres) ou pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) (taux de cuivre respectif en site M(1) et M(2)).

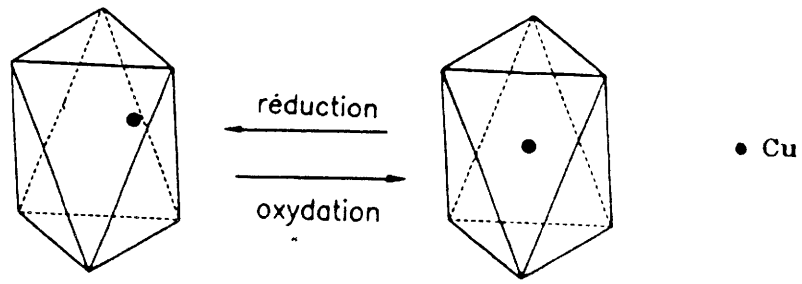



Fig.IV-35 : Déplacement du cuivre à l'intérieur du site M(1) lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

# CHAPITRE V

## LES PHOSPHATES DE TYPE NASICON ENRICHIS EN CUIVRE.

L'étude structurale précédente dont la conclusion la plus remarquée est la proximité des ions $Cu^{+}$ au sein du réseau Nasicon débouchait naturellement sur le problème de l'enrichissement en cuivre de ces phosphates. Cette tentative qui s'est avérée particulièrement délicate sur le plan de l'élaboration des matériaux a fait l'objet d'une démarche parallèle avec le groupe de Rabat (A. SERGHINI, R. BROCHU). Les premiers résultats sont présentés dans ce chapitre. Ils concernent les phosphates de formule $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ et $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$.

## V-1 *Méthodes de préparation.*

Deux modes opératoires différents ont été mis au point.

### V-1-1 Obtention de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g) par voie sol-gel.

Comme pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g), le phosphate $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ peut être préparé par une méthode sol-gel. Les composés de départ $ZrOCl_2,8H_2O$, $CrNO_3,9H_2O$ et CuO sont dissous séparément dans l'acide nitrique. Les solutions sont mélangées en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de $NH_4H_2PO_4$ sous agitation constante forme un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont portés à sec 24h à 80°C. La poudre ainsi obtenue est calcinée 15h à 400°C puis 15h à 700°C.
Le produit final est de couleur vert foncé.

$Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ s'obtient à partir de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g) selon la réaction :

$$Cu + Cu^{II}CrZr(PO_4)_3 \longrightarrow Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$$

Cette réaction s'effectue dans un tube scellé sous vide en présence de Cu. Le traitement thermique dure 15h à 800°C. Le produit obtenu est de couleur verte.

### V-1-2 Obtention de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) par voie solide.

$Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) peut également être obtenu par calcination sous oxygène de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ à 500°C suivant la réaction :

$$2\ Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Cu^{II}CrZr(PO_4)_3\ (s) + 2\ CuO$$

L'oxyde de cuivre est éliminé par lavage du mélange dans l'acide nitrique dilué pendant un temps très court (t<5mn). Le phosphate est ensuite filtré puis calciné à 600°C. $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) est de couleur vert foncé.

## V-2 *Etude radiocristallographique.*

$Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}c$) (Fig.V-1). Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont donnés au tableau V-1.

A température ambiante, $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g)

présentent une distorsion monoclinique de la maille hexagonale due à l'effet Jahn Teller du cuivre (Fig.V-2). Ces phases sont mal cristallisées. Leurs spectres de rayons X peuvent être indexés avec les paramètres suivants :

(g) : $a_m$ = 15.15 ± 0.04 Å
$b_m$ = 8.63 ± 0.02 Å
$c_m$ = 17.40 ± 0.04 Å
$\beta$ = 126.37± 0.06°

(s) : $a_m$ = 14.79 ± 0.04 Å
$b_m$ = 8.68 ± 0.02 Å
$c_m$ = 18.20 ± 0.04 Å
$\beta$ = 124.10± 0.06°

Les dépouillements et les indexations sont proposés en annexe (Tableaux IV, V et VI).

Les paramètres des mailles hexagonales équivalentes sont comparés au tableau V-1 à ceux des phases $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s et g).

Tableau V-1 : Paramètres des phosphates dans la maille hexagonale équivalente.

| | $a_h$ ± 0.02 Å | $c_h$ ± 0.05 Å |
|---|---|---|
| $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ | 8.73 | 21.88 |
| $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g) | 8.66 | 21.60 |
| $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) | 8.65 | 22.66 |
| $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ | 8.89 | 22.20 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g) | 8.84 | 21.77 |
| $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s) | 8.84 | 22.77 |

Les densités calculées sont en bon accord avec les densités mesurées (6 groupements formulaires par maille hexagonale) :

- $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ $d_{théor.}$ = 3.79 $d_{exp.}$ = 3.84 ± 0.05
- $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g) $d_{théor.}$ = 3.56 $d_{exp.}$ = 3.57 ± 0.05
- $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) $d_{théor.}$ = 3.37 $d_{exp.}$ = 3.42 ± 0.05

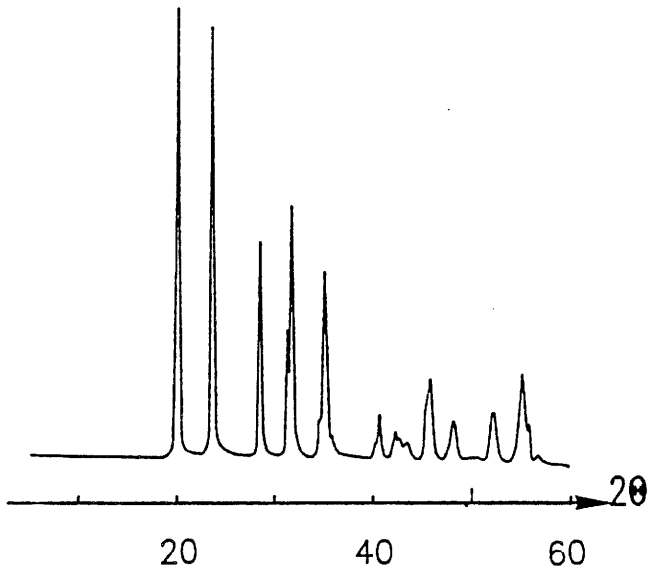



Fig.V-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

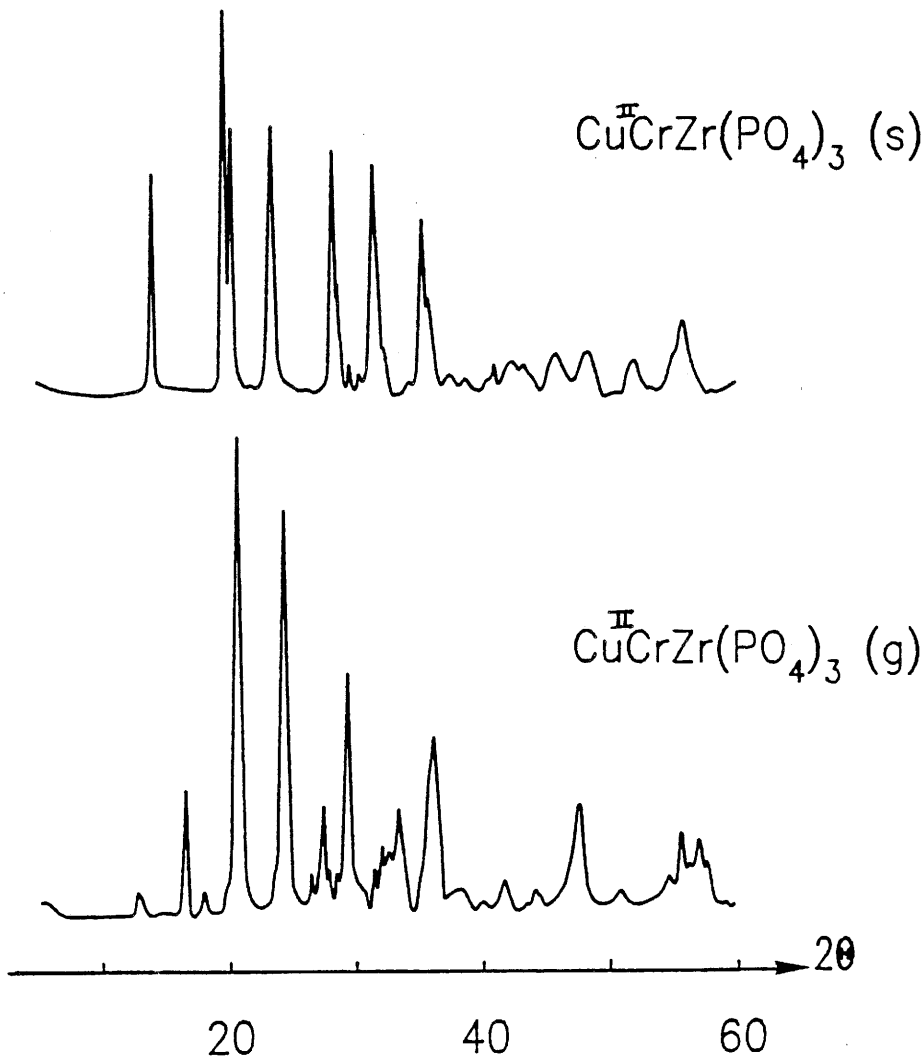



Fig.V-2 : Diagrammes de diffraction X de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g).

L'enrichissement en cuivre des phosphates $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ a conduit à l'obtention de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ et aux deux variétés de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$. L'évolution des paramètres qui en résulte, diminution des paramètres $a_h$ et $c_h$ de la maille hexagonale équivalente, est en bon accord avec le remplacement de $Zr^{4+}$ (r = 0.72 Å) par $Cr^{3+}$ (r = 0.63 Å) et avec l'augmentation du taux de cuivre qui diminue les répulsions électrostatiques entre les oxygènes formant le site M(1) le long de l'axe $\vec{c}$ (65).

## V-3 *Structure de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ par diffraction X (méthode Rietveld).*

Une première tentative de détermination de la structure de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ a été effectuée par A. BOIREAU.

L'affinement a été réalisé par la méthode RIETVELD, les coordonnées atomiques utilisées sont celles de $NaZr_2(PO_4)_3$. Le cuivre supplémentaire a été placé au centre du site M(2).

L'affinement a donné les valeurs suivantes pour les facteurs de reliabilité : $R_p$ = 2.67%, $R_{wp}$ = 3.45% et $R_B$= 5.03%.

L'ion $Cu^+$, comme dans le cas de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$, est distribué statistiquement sur six positions dans le site M(1). Les positions atomiques après affinement sont données au tableau V-2.

Les paramètres de la maille hexagonale affinée sont:

$$a_h = 8.734 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c_h = 21.879 \text{ Å} .$$

La figure V-3 donne le spectre expérimental et la fonction différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

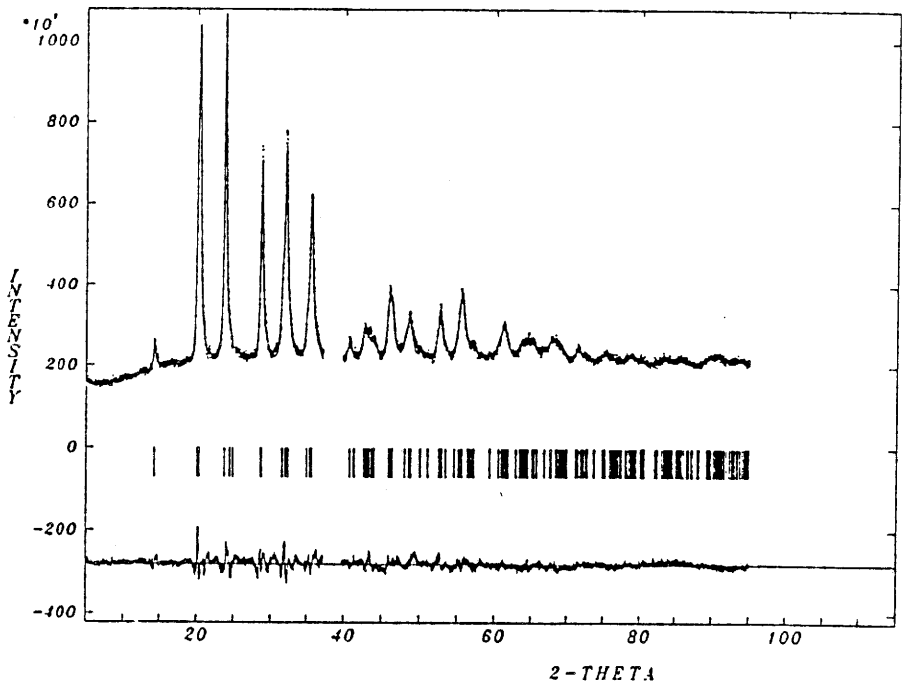



Fig.V-3 : Spectre de diffraction X expérimental de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ et fonction différence entre les spectres expérimental et calculé.

Tableau V-2 : coordonnées atomiques de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ affinées dans le groupe spatial $R\bar{3}c$.

| | Position | x | y | z | $B_{iso}(Å^2)$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_1$ | 36f | 0.959 | 0.115 | 0.997 | 4.23 | 1.33 |
| $Cu_2$ | 36f | 0.681 | 0.102 | 0.286 | 2.26 | 0.67 |
| Cr | 12c | 0 | 0 | 0.143 | 1.05 | 1 |
| Zr | 12c | 0 | 0 | 0.143 | 1.05 | 1 |
| P | 18e | 0.291 | 0 | 0.25 | 2.29 | 3 |
| $O_1$ | 36f | 0.203 | 0.988 | 0.185 | 4.77 | 6 |
| $O_2$ | 36f | 0.183 | 0.160 | 0.086 | 0.77 | 6 |

Les distances interatomiques inférieures à 3.5 Å sont reportées au tableau V-3.

Tableau V-3 : distances interatomiques de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_1$-$Cu_1^*$ | 2.46 Å | -$O_2$ | 2.66 Å | -$O_1$ | 3.02 Å | -$O_2$ | 3×1.96 Å |
| -$Cu_2$ | 2.28 Å | -$O_2$ | 2.76 Å | -$O_2$ | 1.83 Å | P-$O_1$ | 2×1.60 Å |
| -$O_1$ | 2.56 Å | -$O_2$ | 3.16 Å | -$O_2$ | 2.27 Å | -$O_2$ | 2×1.61 Å |
| -$O_1$ | 3.22 Å | -$O_2$ | 3.33 Å | -$O_2$ | 2.99 Å | | |
| -$O_2$ | 1.90 Å | $Cu_2$-$Cu_2$ | 2.20 Å | -$O_2$ | 3.00 Å | | |
| -$O_2$ | 2.17 Å | -$O_1$ | 2.46 Å | Zr-$O_1$ | 3×2.05 Å | | |

* Positions du cuivre symétriques par rapport à l'axe ternaire du site M(1).

## V-3-1 Description de la structure.

$Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ présente le type structural Nasicon (Fig.V-4).

Le zirconium et le chrome se placent statistiquement à l'intérieur d'octaèdres oxygénés légèrement distordus avec trois distances égales à 1.96 Å et trois autres à 2.05 Å.

Les tétraèdres $PO_4$ sont presque réguliers. Ils présentent deux liaisons P-O à 1.60 Å et deux autres à 1.61 Å. Ces distances sont légèrement supérieures à celles trouvées pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (1.57 Å et 1.58 Å).

La présence du second cuivre ainsi que celle du chrome ne modifient pas la charpente tridimensionnelle constituée de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $ZrO_6$ comme dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (Fig.V-5).

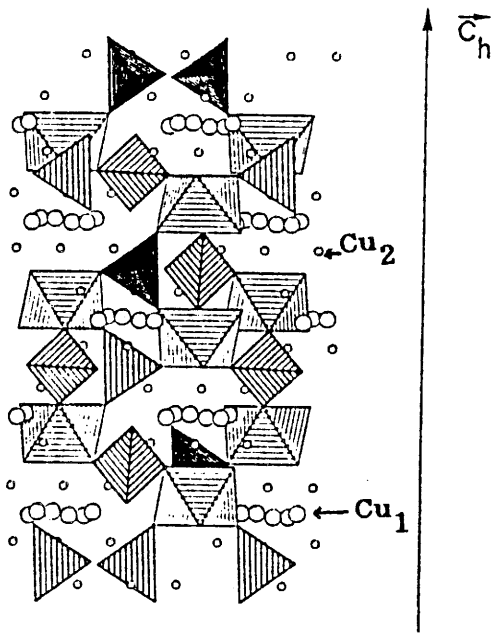



Fig.V-4 : Vue schématique de $Cu_2^I CrZr(PO_4)_3$.

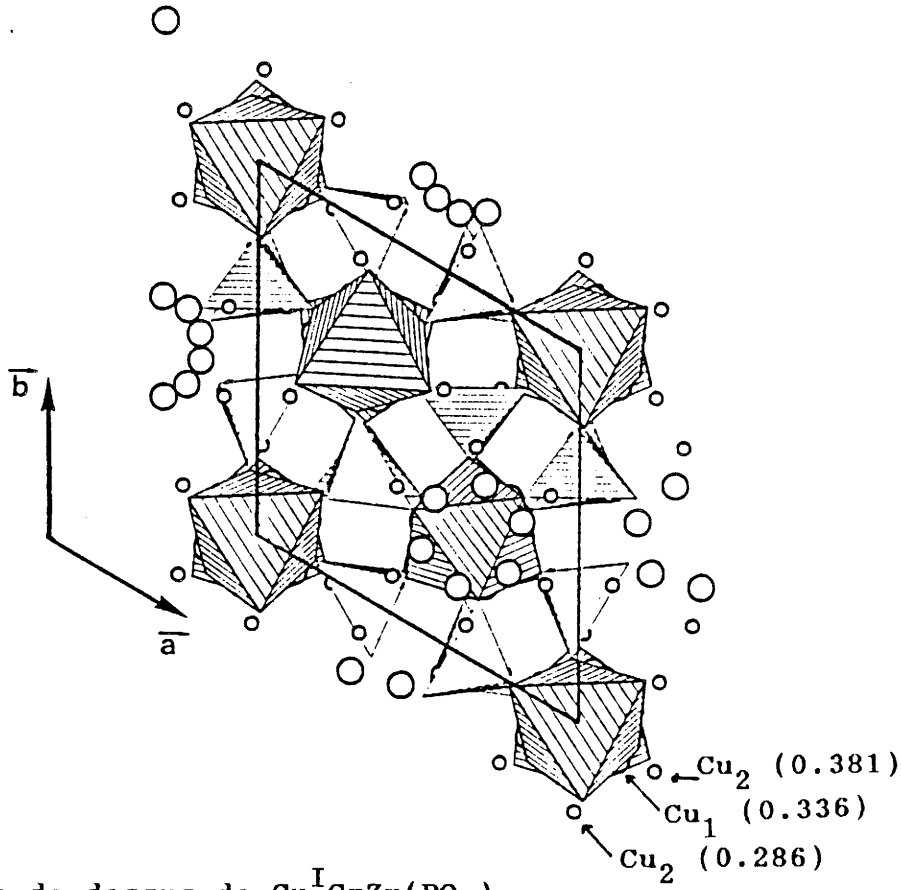



Fig.V-5 : Vue de dessus de $Cu_2^I CrZr(PO_4)_3$.

Le cuivre en site M(1) est distribué statistiquement sur six positions équivalentes : il est décentré et se rapproche d'une arête de l'antiprisme comme dans le cas de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$. Le cuivre en site M(2) $Cu_2$ est également décentré, il est proche d'une arête commune aux sites M(1) et M(2) (Fig.V-6).

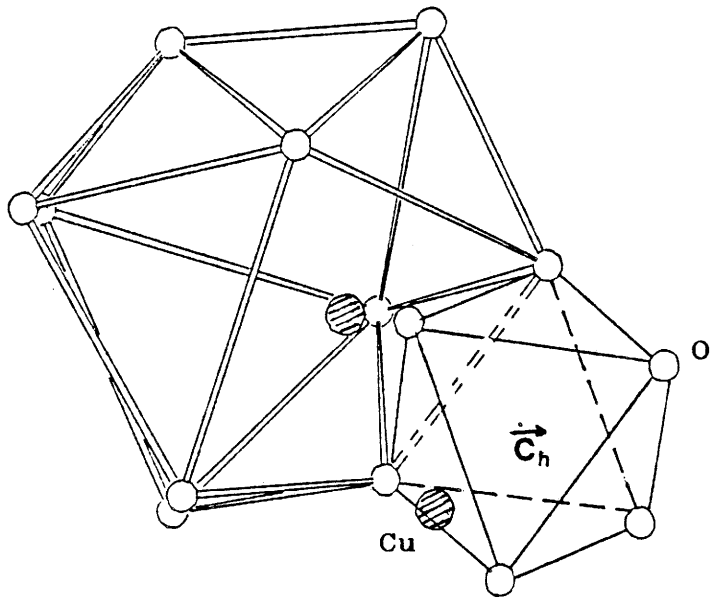



Fig.V-6 : Environnement du cuivre au sein de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$.

Comme dans le cas de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$, le cuivre en site M(1) présente deux distances courtes Cu-O (1.90 Å et 2.17 Å), deux moyennes (2.66 Å et 2.76 Å) et deux longues (3.16 Å et 3.33 Å). L'angle $\widehat{O\text{-}Cu\text{-}O}$ correspondant aux distances Cu-O courtes (170.0°) est légérement supérieur à celui trouvé pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (163.6°). D'autre part, le taux d'occupation de ce site est de 1.33. Ainsi, les cuivres se mettent sous forme de paires dans les sites M(1) ($d_{Cu(I)-Cu(I)}$ = 2.46 Å). Au delà d'un certain taux

d'occupation de ce site, les autres atomes de cuivre se placent en site M(2). Ce résultat est voisin de celui trouvé pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (51).

Le site M(2) est un polyèdre très vaste et distordu. Les atomes de cuivre présents dans ce site sont distribués statistiquement dans deux positions équivalentes soit une occupation moyenne de 1/9 par site possible. Les atomes de cuivre en M(2) ont une coordinence à peu près linéaire ($O-Cu_2-O$: 178.5°). Ils présentent deux liaisons courtes à des distances de 1.83 Å et 2.27 Å. Les autres voisins sont nettement plus éloignés : $Cu_2-O_1$ : 2.46 Å et 3.02 Å, $Cu_2-O_2$ : 2.99 Å et 3.00 Å. Les atomes d'oxygène formant les liaisons courtes avec $Cu_2$ appartiennent à une arête commune aux sites M(1) et M(2) et peuvent être ainsi à l'origine de dimères bien que les distances mesurées soient relativement courtes ($d_{Cu_2-Cu_1}$ = 2.28 Å et $d_{Cu_2-Cu_2}$ = 2.20 Å).

Cette structure est un nouvel exemple démontrant l'existence de paires de cuivres en site M(1). La répartition des atomes de cuivre en site M(2) soulève la question de l'existence d'autre paires Cu(I)-Cu(I) soit à l'intérieur de M(2) soit entre M(1) et M(2).

Cette hypothèse de structure est compatible avec les résultats antérieurs concernant les phosphates de cuivre de structure Nasicon. Ce premier résultat devra être confronté avec une étude par EXAFS et par diffraction de neutrons pour modifier les "contrastes" entre les atomes impliqués afin de mieux préciser la position des atomes de cuivre au sein du site M(2).

V-4 *Etude par RPE.*

Les spectres RPE de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g) sont comparés à la figure V-7.

Le spectre RPE de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ est caractéristique de l'ion $Cr^{3+}$ ($d^3$, S = 3/2). Il comporte une seule raie, le chrome est donc en symétrie axiale. La valeur de g est 1.99.

Les spectres RPE de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) et (g) sont la superposition des spectres dus à $Cu^{2+}$ et à $Cr^{3+}$.Dans le cas de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g), le signal de $Cu^{2+}$ a pu être extrait du signal total, le signal de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ ayant été pris comme référence pour $Cr^{3+}$.Les paramètres RPE sont 1.99 pour l'ion $Cr^{3+}$, et $g_{\parallel}$ = 2.46 et $g_{\perp}$= 2.11 pour $Cu^{2+}$ (Fig.V-8). Le spectre RPE dû à $Cu^{2+}$ présente également un signal g' = 2.33 qui traduit la présence de paires de $Cu^{2+}$. L'existence de $g_{\perp}$ et $g_{\parallel}$ est compatible avec l'environnement oxygéné du cuivre qui est constitué de quatre liaisons courtes et de deux longues dans $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g).

Il n'a pas été possible d'extraire les paramètres RPE de $Cu^{2+}$ pour $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s) à cause de la superposition des signaux dûs au cuivre et au chrome (FigV-7).

La différence des spectres RPE des phosphates $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel ou par voie solide implique vraisemblabement une distribution différente des ions cuivre dans ces matériaux.

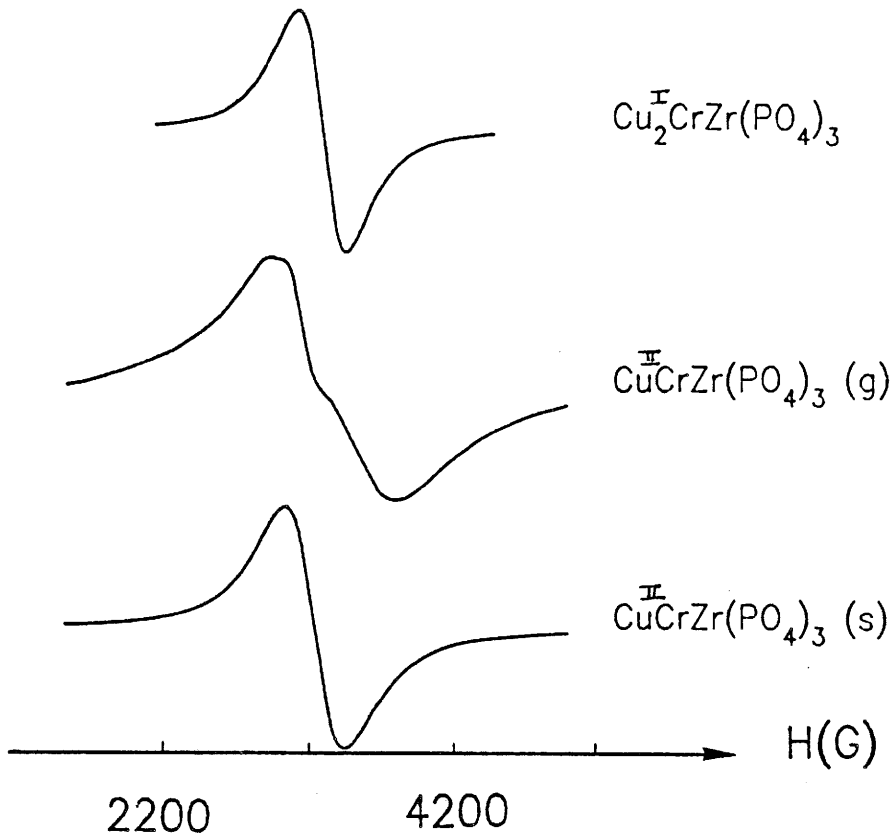



Fig.V-7 : Comparaison des spectres RPE de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g).

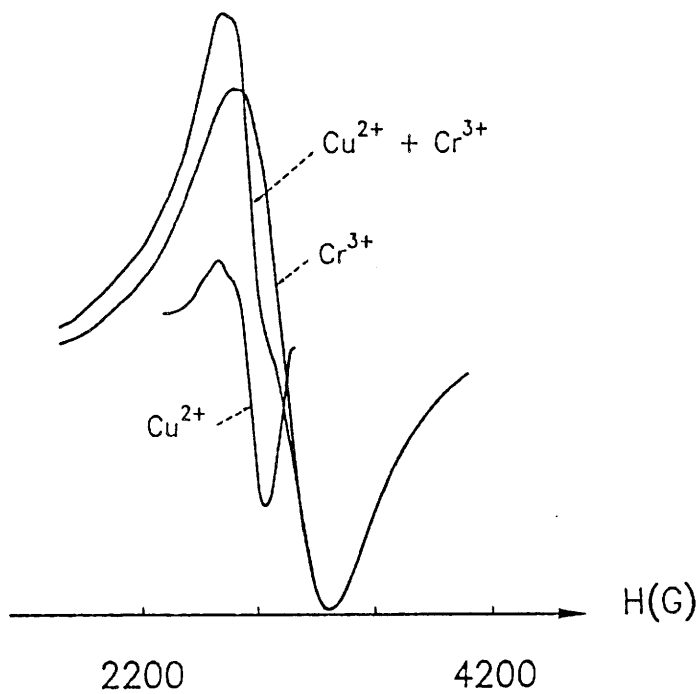



Fig.V-8 : Déconvolution du spectre RPE de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g).

## V-5 *Etude magnétique.*

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ est représentée à la figure V-9. Au dessus de 80 K, $\chi_m^{-1} = f(T)$ suit une loi de type Curie-Weiss. A basse température, la courbe s'incurve et passe par l'origine.

La constante de Curie expérimentale ($C_{exp.}$ = 1.88) est en bon accord avec la constante théorique de $Cr^{3+}$ ($C_{théor.}$ = 1.875) dans l'hypothèse de la seule contribution du spin.

Pour $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g), la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique devient linéaire à partir de 100 K (Fig.V-10). Les constantes de Curie mesurées dans ce domaine valent respectivement 2.27 pour (g) et 2.30 pour (s). Elles sont en bon accord avec les constantes théoriques ($C_{théor.}$ = 2.25) calculées dans l'hypothèse du blocage du moment orbital.

L'étude de ces nouvelles phases n'en est qu'à son début. L'hypothèse structurale présentée pour $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ ouvre un certain nombre de perspectives quant aux posibilités d'agrégation des ions $Cu^+$. D'autre part, restent à préciser les mécanismes mettant en jeu dans cette phase le couple redox $Cu^{2+}/Cu^+$.

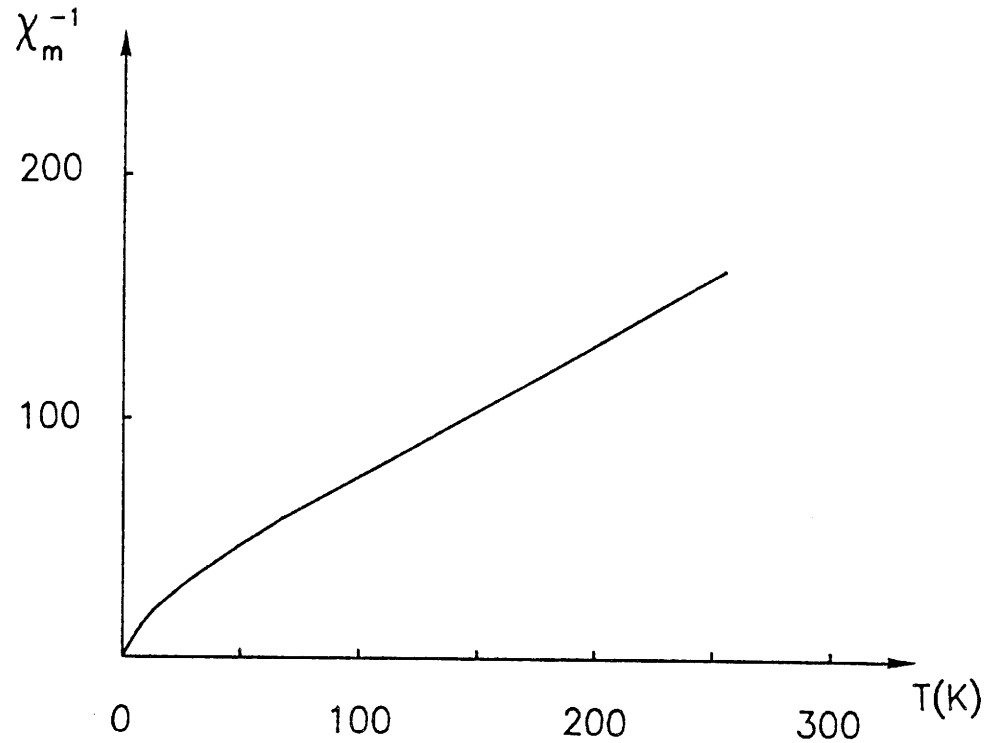



Fig.V-9 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

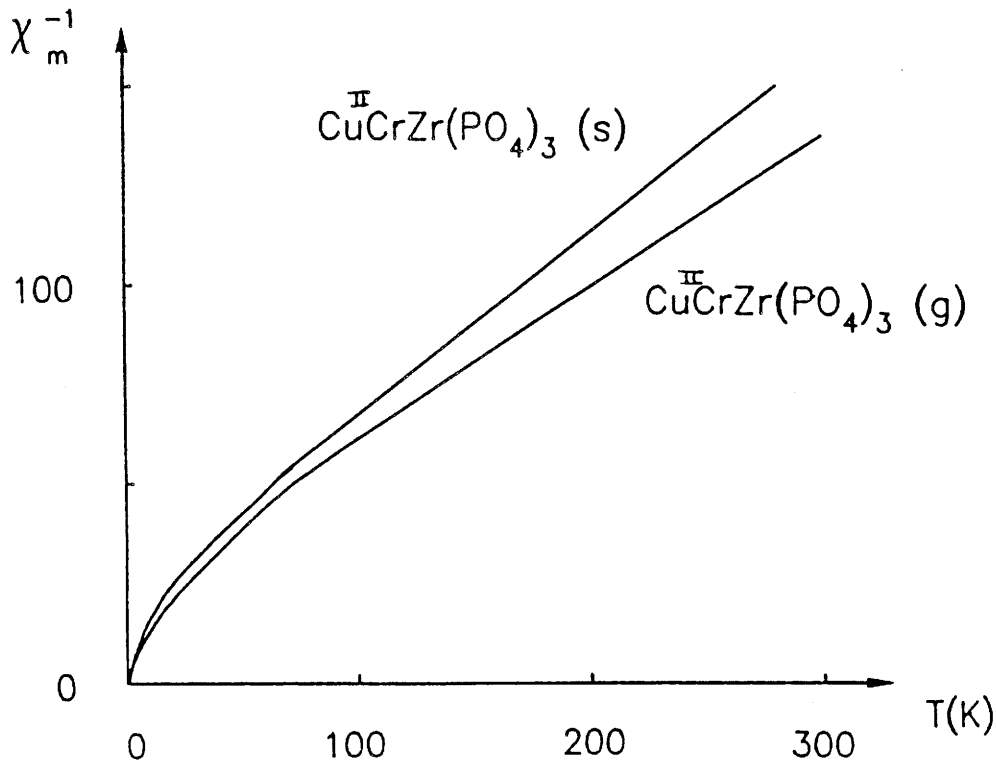



Fig.V-10 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g).

CHAPITRE VI

# INTERCALATION DU LITHIUM ET DU MAGNESIUM DANS $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Le caractère lacunaire de la structure Nasicon a déjà été signalé dans les différents chapitres de ce mémoire. Ces phosphates comportant des ions de transition plus ou moins facilement réductibles sont donc potentiellement aptes à réagir vis à vis d'éléments très réducteurs, la neutralité électrique étant assurée par compensation de charge. Divers mécanismes vont être examinés dans la deuxième partie de ce travail.

1) Intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$,
2) Réaction du magnésium avec $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$,
3) Hydrogénation de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s ou g),
4) Intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s),
5) Réaction du magnésium avec $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s ou g).

## VI-1 *Intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.*

Ce travail a été fait en collaboration avec C. DELMAS et A. EL JAZOULI.

### VI-1-1 Voie chimique.

La phase $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ intercalée chimiquement peut être préparée par action du butyl-lithium sur $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

A une quantité déterminée de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ plongée dans un solvant organique (l'hexane), est ajouté goutte à goutte un volume nécessaire à la réaction ou un excès de

buthyl-lithium. Le matériau prend alors une couleur foncée.

La réaction se fait à température ambiante. Elle s'écrit :

$$Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 + x\ Li\text{-}C_4H_9 \longrightarrow Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 + \frac{x}{2}\ C_8H_{18}$$

Il est indispensable de travailler en boîte à gants sous atmosphère d'Argon compte tenu du caractère très réducteur du butyl-lithium ($E_{Li/Li^+} = 1$ eV).

La solution est homogénéisée par agitation mécanique pendant 5 jours afin d'obtenir une réaction totale. Le mélange est ensuite filtré, rincé à l'hexane puis séché sous vide et broyé.

Diverses compositions ($0 < x \leq 3.5$) ont été obtenues. L'analyse chimique de ces phases, réalisée au Service Central d'analyses du CNRS de Vernaison, a donné pour les rapports atomiques des valeurs proches des valeurs théoriques (Tableau VI-1).

Tableau VI-1 : Analyse chimique de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 3.5$).

| rapports atomiques | | Li/Cu | Li/Ti | P/Li | Ti/Cu | P/Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|
| x = 0.5 | exp. | 1.01 | 0.25 | 5.79 | 4.10 | 1.42 |
| | théor. | 1 | 0.25 | 6 | 4 | 1.5 |
| x = 1 | exp. | 1.88 | 0.46 | 3.01 | 4.06 | 1.40 |
| | théor | 2 | 0.5 | 3 | 4 | 1.5 |
| x = 2 | exp. | 3.92 | 1.01 | 1.53 | 3.89 | 1.54 |
| | théor. | 4 | 1 | 1.5 | 4 | 1.5 |
| x = 2.5 | exp. | 5.09 | 1.24 | 1.13 | 4.12 | 1.40 |
| | théor | 5 | 1.25 | 1.2 | 4 | 1.5 |
| x = 3 | exp. | 6.11 | 1.48 | 0.97 | 4.13 | 1.43 |
| | théor. | 6 | 1.5 | 1 | 4 | 1.5 |
| x = 3.5 | exp. | 7.29 | 1.75 | 0.86 | 4.17 | 1.50 |
| | théor. | 7 | 1.75 | 0.86 | 4 | 1.5 |

Le taux maximum d'intercalation de lithium (x = 3.5) est supérieur à celui nécessaire à la réduction de la totalité de $Cu^{2+}$ en $Cu^{+}$ et de $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$.

### VI-1-2 Intercalation par court-circuit chimique.

L'intercalation peut également se faire par court-circuit chimique (71). Cette méthode, basée sur le principe d'une batterie en court-circuit, permet d'explorer tout le domaine de composition entre une phase non intercalée et une phase intercalée. Les compositions extrêmes $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ sont mélangées en proportions convenables pour former $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ suivant le schéma réactionnel :

$$(7 - 2x)\ Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 \quad + \quad 2x\ Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$$

$$\longrightarrow \quad 7\ Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3.$$

Cette réaction s'effectue en tube de verre scellé sous vide à 200°C pendant 15 heures ou à température ambiante, la cinétique étant alors plus lente. Les résultats sont identiques à ceux obtenus par intercalation chimique.

L'intercalation par voie électrochimique n'a pas donné de résultat car lors de l'intercalation du lithium le cuivre est extrait du phosphate du fait de la polarité du solvant.

### VI-1-3 Etude radiocristallographique.

Les phosphates $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ $(0 \leq x \leq 3.5)$ cristallisent dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille monoclinique, dérivée de la variété basse température du Nasicon, ainsi que ceux de la maille hexagonale équivalente sont donnés au tableau VI-2.

La figure VI-1 représente le spectre de diffraction X de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. Son indexation est donnée en annexe (Tableau VII).

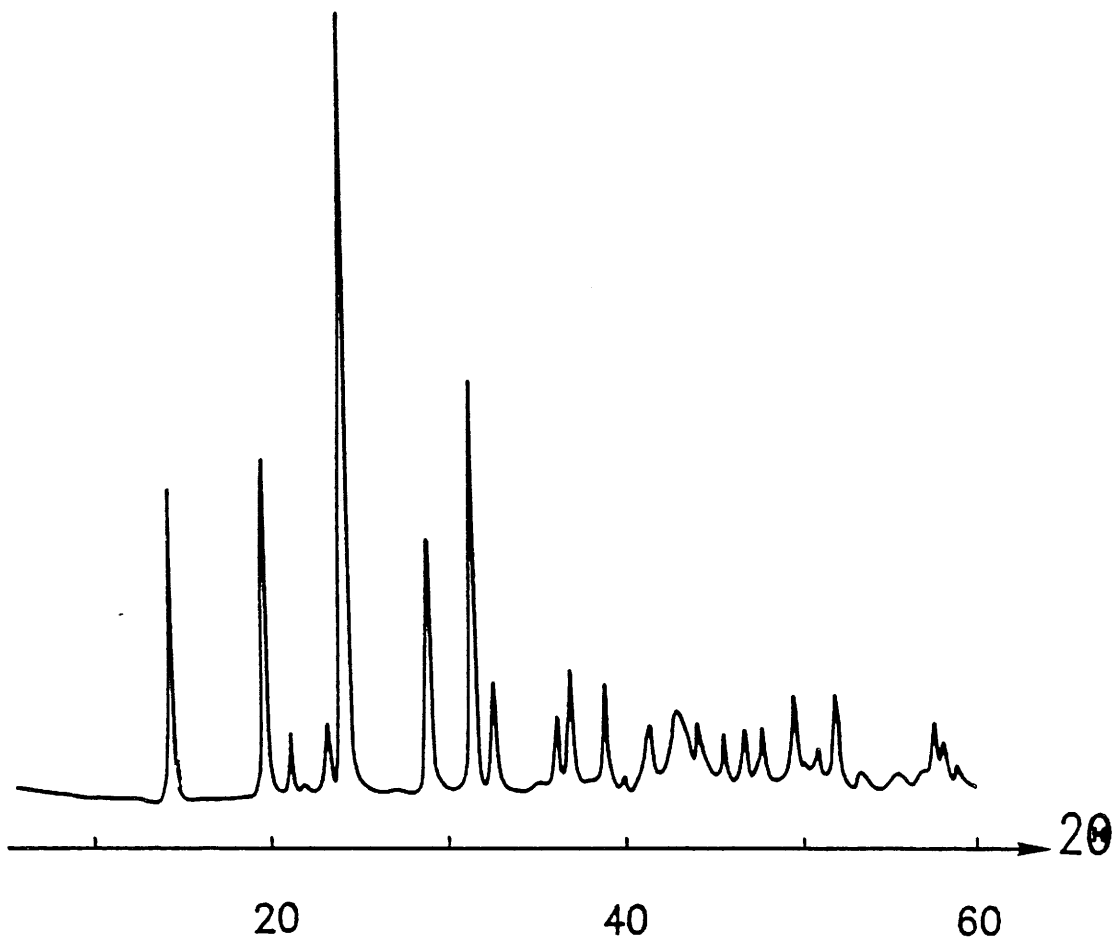



Fig.VI-1 : Diagramme de diffraction X de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Tableau VI-2 : Paramètres cristallins des phases $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3.5$).

| x | $a_h$ (±0.02Å) | $c_h$ (±0.05Å) | $a_m$ (±0.04Å) | $b_m$ (±0.02Å) | $c_m$ (±0.04Å) | $\beta$ (±0.06°) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 8.41 | 21.88 | 14.51 | 8.38 | 17.60 | 123.34 |
| 0.5 | 8.38 | 22.36 | 14.51 | 8.38 | 17.77 | 122.99 |
| 1 | 8.38 | 22.55 | 14.51 | 8.38 | 17.88 | 122.77 |
| 2 | 8.38 | 22.83 | 14.51 | 8.38 | 18.03 | 122.47 |
| 2.5 | 8.39 | 22.93 | 14.53 | 8.39 | 18.10 | 122.36 |
| 3 | 8.39 | 23.00 | 14.53 | 8.39 | 18.13 | 122.29 |
| 3.5 | 8.39 | 23.06 | 14.53 | 8.39 | 18.16 | 122.23 |

On constate que lorsque le taux de lithium augmente, le paramètre $a_h$ (maille hexagonale équivalente) reste pratiquement constant alors que le paramètre $c_h$ varie de 22.36 Å à 23.06 Å (Fig.VII-2).

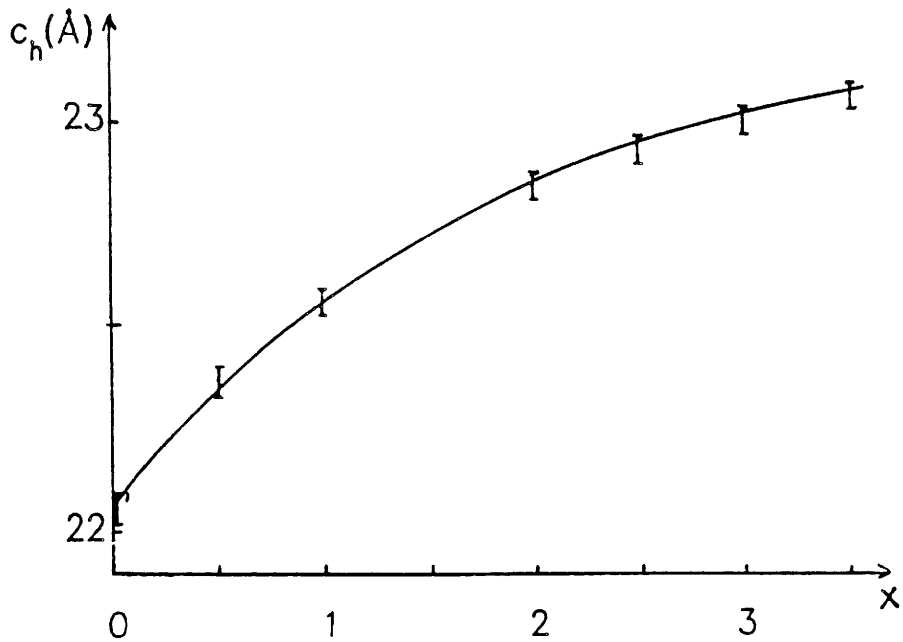



Fig.VI-2 : Evolution du paramètre $c_h$ (maille hexagonale équivalente en fonction du taux x de lithium intercalé pour les phases $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Cette évolution des paramètres peut s'expliquer par la réduction successive de $Cu^{2+}$ puis de $Ti^{4+}$ qui a pour conséquence l'augmentation de la taille de ces ions. Cet effet est largement prépondérant par rapport à la diminution des répulsions électrostatiques entre les octaèdres d'oxygènes qui aurait tendance à abaisser le paramètre $c_h$.

La localisation du lithium dans la structure sera étudiée ultérieurement.

### VI-1-4 Etude par RPE.

L'étude RPE a été réalisée à 300K et à 4K car le signal de $Ti^{3+}$ n'est pas décelable à température ambiante. Les spectres évoluent avec le taux de lithium intercalé. En effet, pour un taux de lithium compris entre 0 et 0.5, le spectre RPE met en évidence des traces de $Cu^{2+}$ à température ambiante.

A basse température (4K), $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ne présente qu'un faible signal, tandis que les spectres RPE de $LiCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et de $Li_2Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ sont la superposition du signal de $Cu^{2+}$ et de celui de $Ti^{3+}$ (Fig.VI-3).

La présence de traces de $Cu^{2+}$ est vraisemblablement due aux problèmes de diffusion du lithium au niveau des grains.

A partir du taux d'intercalation x = 2, le spectre RPE ne présente aucun signal à température ambiante. A 4K, on observe une raie centrée à 1.86 traduisant la présence de $Ti^{3+}$ (Fig.VI-4).

Tableau VI-3 : Paramètres RPE en fonction du taux de lithium intercalé.

| | x = 0.5 | 1 ≤x< 2 | 2 ≤x≤ 3.5 |
|---|---|---|---|
| 300K | ε $Cu^{2+}$<br>$g_{\parallel}$ = 2.44<br>$g_{\perp}$ = 2.07 | ε $Cu^{2+}$<br>$g_{\parallel}$ = 2.44<br>$g_{\perp}$ = 2.07 | ——— |
| 4K | ε $Cu^{2+}$ | ε $Cu^{2+}$<br>+ $Ti^{3+}$<br>g = 1.86 | $Ti^{3+}$<br>g = 1.86 |

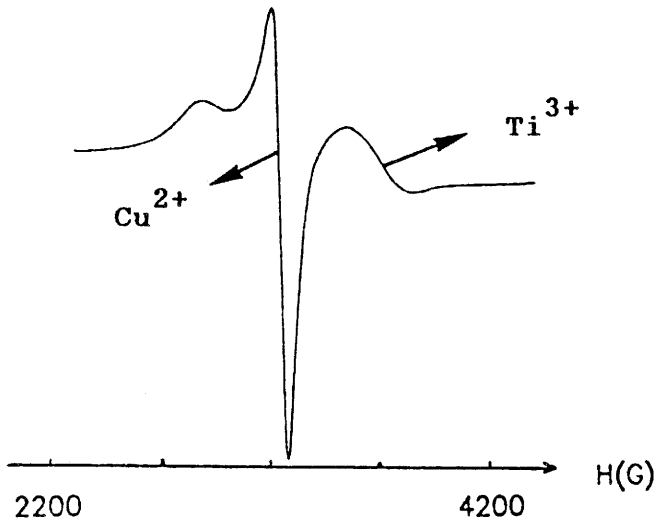



Fig.VI-3 : Spectre RPE de $LiCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

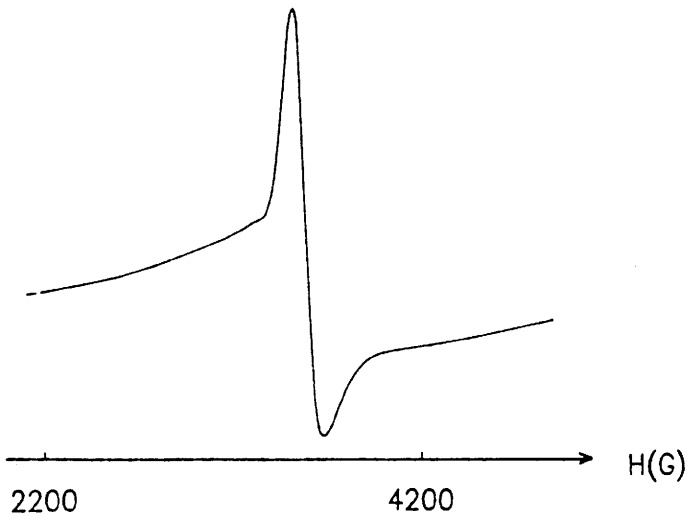



Fig.VI-4 : Spectre RPE de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

VI-1-5 Propriétés magnétiques.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3.5$) entre 4.2 K et 300K est représentée à la figure Fig.VI-5.

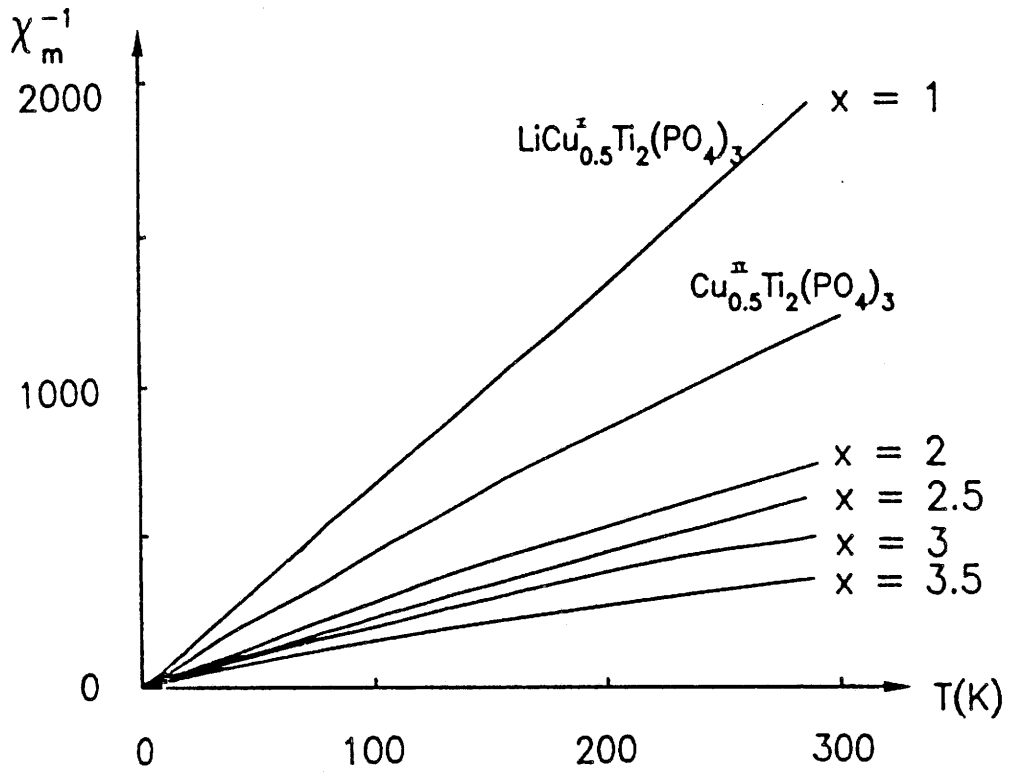



Fig.VI-5 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3.5$).

La courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ relative à $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est difficile à tracer car la susceptibilité magnétique mesurée est de l'ordre de grandeur de la susceptibilité diamagnétique des constituants. La couleur orange du composé traduit en fait la coexistence de Cu(I) et de Ti(IV) puisqu'elle résulte du transfert de charge de ces deux entités.

Dans les autres cas, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité suit sensiblement une loi de Curie à l'exception de la composition x = 3.5. Pour cette dernière valeur, la linéarité n'est atteinte que vers 125K. Formellement, l'intercalation du lithium conduit à la formation de $Ti^{3+}$ puis de $Ti^{2+}$ en l'absence de Cu métallique.

Les propriétés magnétiques doivent être examinées en premier lieu dans le domaine d'apparition du titane trivalent ($1 \leq x \leq 2.5$) puis pour $x > 2.5$. Le tableau VI-4 donne les constantes de Curie molaire expérimentales et les valeurs du moment effectif (pour 1 $Ti^{3+}$). La constante de Curie augmente avec le taux de lithium mais parallèlement le moment effectif ramené à un ion $Ti^{3+}$ diminue.

Tableau VI-4 : Constantes de Curie molaire expérimentales et valeurs du moment effectif (pour 1 $Ti^{3+}$).

| x | $C_{mol.exp.}$ | $\mu_{eff.}$ ($1Ti^{3+}$) |
|---|---|---|
| 1 | 0.143 | 1.51 |
| 2 | 0.379 | 1.42 |
| 2.5 | 0.460 | 1.34 |
| 3 | 0.507 | |
| 3.5 | 0.914 | |

Ces caractéristiques doivent être comparées avec celles des phosphates appartenant au même type structural résultant également de l'intercalation du lithium soit dans $LiTi_2(PO_4)_3$, soit dans $Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à savoir $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ et $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. Les propriétés magnétiques de ces deux composés sont trés voisines (Fig.VI-6) (71). Le moment effectif augmente avec la température entre 1.5 et 1.75 $\mu_B$ environ. Cette variation a été interprétée dans le cadre du modèle de Figgis en supposant une distorsion de l'octaèdre $TiO_6$ et une réduction importante du moment orbital. Ce modèle a été confirmé implicitement par une étude structurale

récente de $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ qui montre bien que les octaèdres $TiO_6$ sont plus distordus dans $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ que dans $LiTi_2(PO_4)_3$ (72). En résumé, il s'agit là d'un comportement d'ions $Ti^{3+}$ isolés dans le cadre d'un modèle d'électrons localisés (41,71).

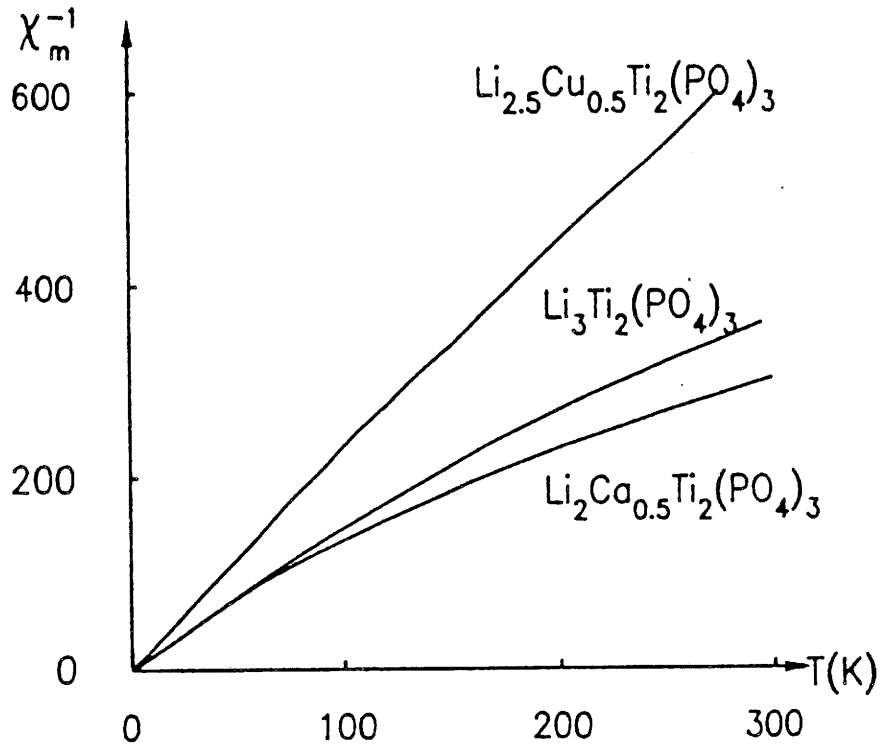



Fig.VI-6 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Li_{2.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ comparée à celles de $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ et de $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Les valeurs des moments magnétiques pour les composés du cuivre excluent l'application du modèle précédent : la constance du moment effectif en fonction de la température impliquerait des valeurs numériques pour les variables de l'Hamiltonien de Figgis totalement irréalistes.

Il est donc intéressant d'examiner dans le détail

les différences structurales entre les phosphates de type Nasicon comportant ou ne comportant pas de cuivre. Dans la structure de toutes ces phases, les octaèdres $TiO_6$ et le site M(1) forment une entité structurale constituée de polyèdres (2 octaèdres et 1 antiprisme) liés entre eux par des faces communes. Les distances entre le centre de l'octaèdre et le centre de M(1) sont relativement courtes, de l'ordre de 3.4 Å. Dans $Li_3Ti_2(PO_4)_3$, les sites M(1) étant vides, les ions $Ti^{3+}$ sont donc très éloignés les uns des autres. Dans le cas de $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, on peut sans ambiguïté faire l'hypothèse que la moitié des sites M(1) sont occupés par $Ca^{2+}$ et la situation est à peu près équivalente.

En revanche, dans le cas des phosphates de cuivre, la totalité des ions $Cu^+$ se trouvent dans les sites M(1) au centre d'un cluster $[TiO_6][CuO_6][TiO_6]$. Bien que $Cu^+$ soit théoriquement diamagnétique, sa configuration électronique $3d^{10}$ est d'une nature totalement différente de celle d'un ion comme $Ca^{2+}$ par exemple qui est celle de l'argon.

Il est donc clair que le cuivre joue un rôle sur les propriétés magnétiques qu'il est encore difficile de préciser : l'écart à un comportement usuel d'un ion $Ti^{3+}$ isolé, tel qu'il a été précédemment observé dans $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ et $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, augmente avec le taux de titane trivalent.

La comparaison des spectres RPE des phases $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ confirme cette hypothèse. En effet, on note un rétrécissement du pic (700 G pour le phosphate au calcium et 150 G pour celui au cuivre) qui est vraisemblablement induit par des interactions entre $Ti^{3+}$ par l'intermédiaire du cuivre (Fig.VI-7).

Pour les phases les plus riches en lithium, c'est à dire lorsque le degré d'oxydation moyen du titane est inférieur à III, la constante de Curie continue à augmenter d'une façon très significative. Une interprétation des mesures magnétiques ne pourra être proposée qu'en tenant compte des résultats apportés par des mesures d'ESCA actuellement en cours.

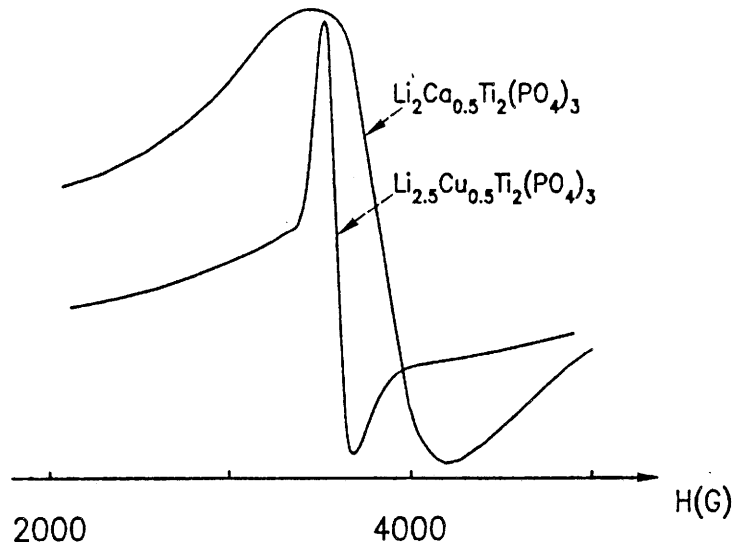



Fig.VI-7 : Comparaison des spectres RPE de $Li_{2.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et de $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Les renseignements fournis par les courbes magnétiques et les spectres RPE permettent de préciser les degrés d'oxydation aux différents stades de l'intercalation.

Jusqu'à x = 0.5, il y a réduction partielle de $Cu^{2+}$ en $Cu^{+}$. Pour la composition x = 0.5, les degrés d'oxydation sont $Li_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Ti^{IV}_{2}(PO_4)_3$.

Au delà de cette valeur, $Ti^{4+}$ passe progressivement à l'état $Ti^{3+}$. Ainsi, pour x = 2.5, la totalité du titane est sous forme de $Ti^{3+}$ ce qui conduit à la formule $Li_{2.5}Cu^{I}_{0.5}Ti^{III}_{2}(PO_4)_3$.

Pour un taux d'intercalation supérieur à 2.5, deux éventualités sont à considérer. Il y a possibilité de réduction de $Cu^{I}$ en $Cu^{0}$ ou apparition de $Ti^{2+}$.

Les résultats RMN qui suivent vont nous permettre de trancher entre ces deux possibiltés.

## VI-1-6 Etude de la résonance magnétique nucléaire du lithium et du cuivre dans $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 3.5$).

Cette étude a été réalisée avec l'aide de J. SENEGAS et K.S. SUH.

La RMN est une technique bien adaptée à l'étude des mouvements ioniques dans les solides. L'obtention d'informations structurales concernant la position du lithium dans la matrice hôte est parfois possible.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur un spectromètre haute résolution BRUKER MSL 200. Pour le lithium $^7Li$, la fréquence de résonance était de 77.7 MHz. Une technique d'écho de spin a été utilisée (temps de répétition : 20 à 60 s, largeur d'impulsion : 4 µs)

Dans le cas des spectres de haute résolution obtenus par rotation à l'angle magique (M.A.S.), la vitesse de rotation de l'échantillon était d'environ 3 kHz.

La RMN du cuivre a sondé le noyau $^{63}Cu$ à une fréquence de 52.936 MHz. La même technique d'écho de spin a été employée avec un temps de répétition de 10 s et une largeur d'impulsion de 2.3 µs.

### VI-1-6-1 Rappel sur le second moment magnétique.

Le calcul du second moment magnétique ne peut se faire que dans le cas d'un matériau diamagnétique où la largeur de raie est uniquement liée aux interactions dipolaires qu'il subit.

L'interaction dipolaire entre deux spins nucléaires s'exprime par l'Hamiltonien :

$$H_{1,2} = \frac{h^2.\gamma^2}{r_{12}^3} \cdot \left[ \frac{I_1 \cdot I_2 - 3(I_1 \cdot \vec{r}_{12})(I_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right]$$

avec $r_{12}$ : distance entre deux noyaux interagissant,
$\gamma$ : facteur gyromagnétique,
$I_i$ : moment du noyau i.

Dans le cas d'un réseau rigide, le second moment est calculable par la méthode de VAN VLECK (73). Celle-ci permet de relier le spectre d'absorption aux positions des noyaux porteurs de spins.

Le second moment expérimental déduit de la raie de résonance est défini par la relation :

$$M_{2\ exp.} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^2 \cdot f(h) \cdot dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(h) \cdot dh}$$

avec $h = H - H_0$,
f(h) représente la courbe d'absorption,
$H_0$ est le champ correspondant au centre de gravité de la raie d'absorption.

Le second moment théorique peut se calculer à partir des données structurales et de l'expression théorique de VAN VLECK :

$$M_{2\ théor.} = \frac{3}{5} \cdot \gamma_i^2 h^2 I(I+1) N_i^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1}^{N} \alpha_i \alpha_j r_{i,j}^{-6}$$

$$+ \frac{4}{5} \cdot h^2 S(S+1) N_i^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,k=1}^{N} \gamma_s^2 (S+1) \alpha_i \alpha_k r_{i,k}^{-6}.$$

Dans cette expression I,S,h,N,$r_{i,j,k}$ ont leur signification habituelle :

- $\gamma_H$ est le rapport gyromagnétique du noyau I, $\gamma_S$ celui d'un noyau de spin S,

- $\alpha_{i,j,k}$ sont les taux d'occupation des sites i,j,k. Le taux d'occupation pour l'atome i,j,k correspond à $\frac{x \cdot 6}{n}$ (6 motifs par maille hexagonale équivalente) des n positions équivalentes dans la maille.

La méthode utilisée consiste à comparer le second moment expérimental aux seconds moments théoriques pour plusieurs hypothèses d'occupation de sites pour les ions lithium.

Compte tenu des concentrations des atomes présents, des rapports gyromagnétiques et des taux isotopiques des noyaux résonants ($^{7}Li$, $^{63}Cu$, $^{47}Ti$, $^{49}Ti$, $^{31}P$, $^{17}O$), seules ont été prises en compte dans les calculs de second moment théorique qui suivront les interactions Li-Li, Li-P, Li-Cu pour la RMN du $^{7}Li$ et Cu-Cu, Cu-Li pour la RMN du $^{63}Cu$. Quelles que soient les positions du titane, les distances Li-Ti et Cu-Ti (> 2 Å) sont trop élevées pour que les interactions dipolaires correspondantes apportent une contribution appréciable aux seconds moments.

### VI-1-6-2 RMN du lithium.

La figure VI-8 regroupe les spectres du $^{7}Li$ correspondant aux compositions de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 3.5$).

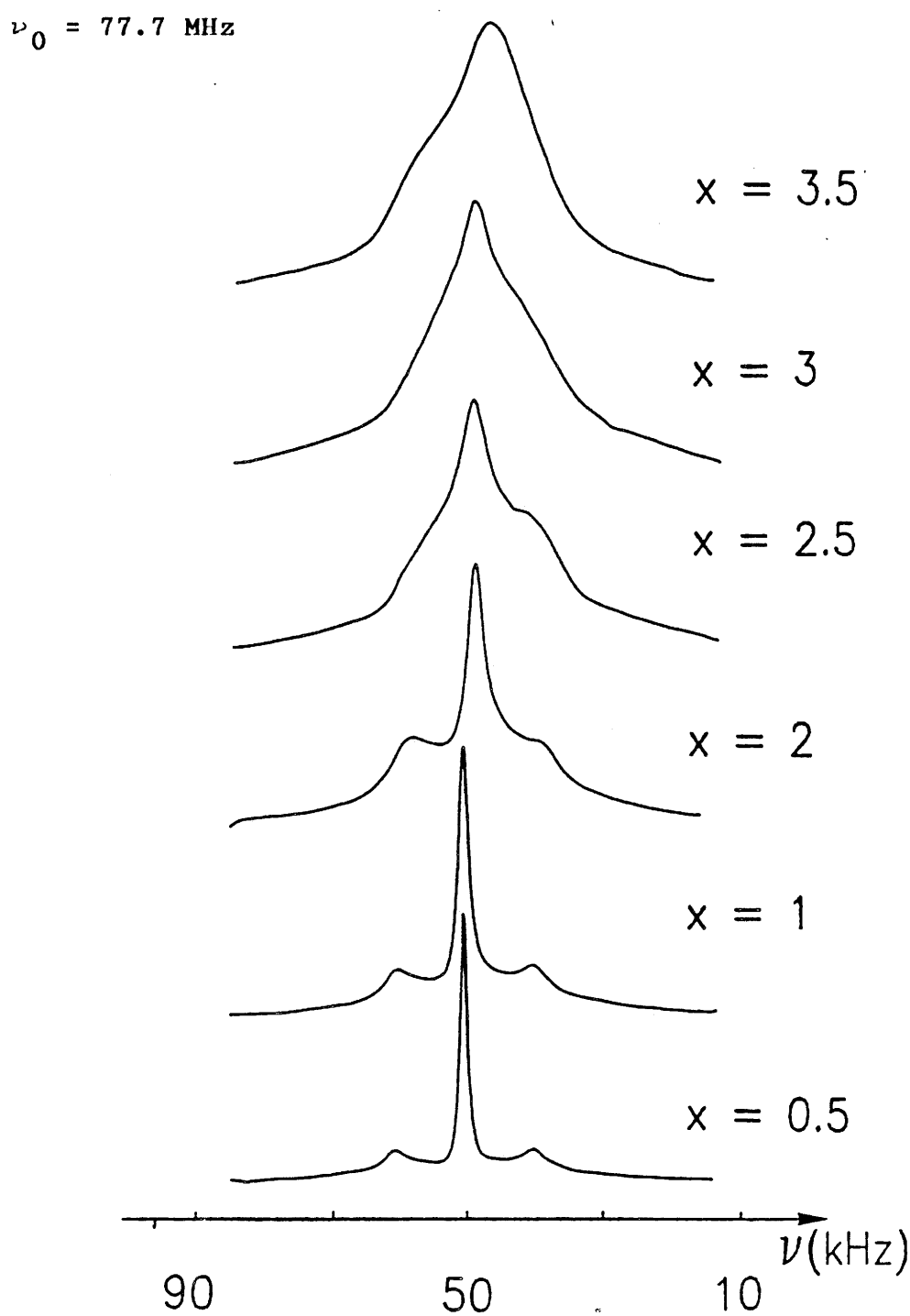



Fig.VI-8 : Evolution des spectres RMN de $^7$Li en fonction du du taux lithium intercalé.

L'augmentation avec x croissant de la surface des spectres d'absorption est due principalement aux interactions magnétiques entre les noyaux de lithium et les spins électroniques des ions de transition. La surface des raies évolue linéairement en fonction de l'aimantation de ces matériaux ce qui tend à prouver que l'intercalation du lithium se fait de manière continue (Fig.VI-9).

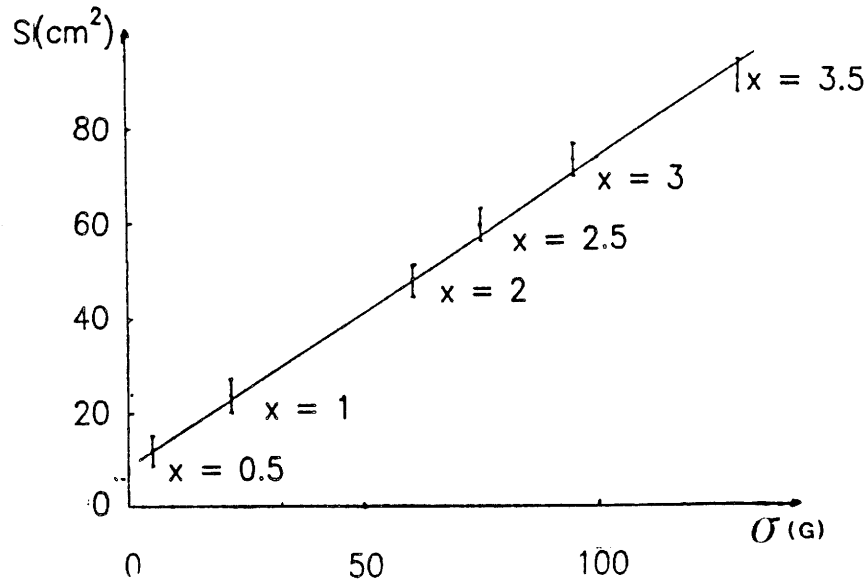



Fig.VI-9 : Surface du pic d'absorption RMN du $^7Li$ en fonction de l'aimantation de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0.5 \leq x \leq 3.5$).

Le spectre de $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est caractéristique d'un effet quadripolaire du premier ordre de $^7Li$. L'éclatement observé de 22.7 kHz est légérement dissymétrique (10.11 kHz et 12.58 kHz) par rapport à la raie centrale.

Au fur et à mesure que le taux de lithium s'accroît, on constate une déformation et un élargissement des satellites.

Pour $Li_{2.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et au delà, la raie centrale elle-même s'élargit considérablement. On observe alors un phénomène de coalescence entre les satellites et la raie centrale. Malgré une dissymétrie croissante, l'effet

quadripolaire persiste pour toutes les compositions étudiées.

L'éclatement quadripolaire est dû à la présence statique du lithium dans un site bien défini mais distordu.

La dissymétrie de l'éclatement et la déformation des satellites ainsi que celle de la raie centrale s'interprètent comme une interaction magnétique hyperfine entre le spin nucléaire du lithium et les spins électroniques d'ions paramagnétiques environnants.

### VI-1-6-3 Informations structurales déduites de $M_{2\ exp.}$.

Le calcul du second moment $M_{2exp.}$ du lithium pour la phase $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ a permis d'obtenir des informations structurales. Il est obtenu par un relevé point par point du spectre de résonance. Ce relevé est ensuite traité par un programme informatique mis au point au laboratoire. La valeur obtenue est $M_{2exp.} = 0.12 \pm 0.02\ G^2$.

Le calcul du second moment théorique a été réalisé avec les hypothèses suivantes :

- Les positions atomiques sont celles de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ (6).

Tableau VII-4 : Positions atomiques possibles pour le cuivre, le titane et le phosphore.

| | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Cu | 0.024 | 0.921 | 0 |
| P | 0.288 | 0 | 0.25 |
| Ti | 0 | 0 | 0.142 |

- Deux positions ont été envisagées : le lithium se situe en site M(1) comme dans le cas de $LiTi_2(PO_4)_3$, il sera noté Li1, ou le lithium se situe en site M(2) comme dans le cas de $Li_3Ti_2(PO_4)_3$, il sera noté Li2 (72).

Tableau VII-5 : Hypothèses de positions atomiques pour le lithium.

| | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Li1 | 0 | 0 | 0 |
| Li2 | 0.682 | 0.057 | 0.282 |

Deux distributions ont été retenues :

- Si les atomes de lithium sont en site M(2), le second moment théorique vaut 1.79 $G^2$ lorsque toutes les positions statistiques du lithium et du cuivre sont considérées. Lorsque l'on restreint la distance minimum entre un lithium et un cuivre à 2 Å, ce qui équivaut à exclure certaines positions statistiques, le second moment vaut 1.45.$G^2$.

- Si les atomes de lithium sont en site M(1), le second moment théorique vaut 0.08 $G^2$. Il est en bon accord avec le moment expérimental (0.12 ± 0.02 $G^2$).

Ainsi, la comparaison des seconds moments démontre que le lithium se place en site M(1) dans $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

### VI-1-6-4 RMN MAS haute résolution.

Les spectres RMN MAS haute résolution du $^7Li$ ont été enregistrés pour $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (Fig.VI-10 et VI-11).

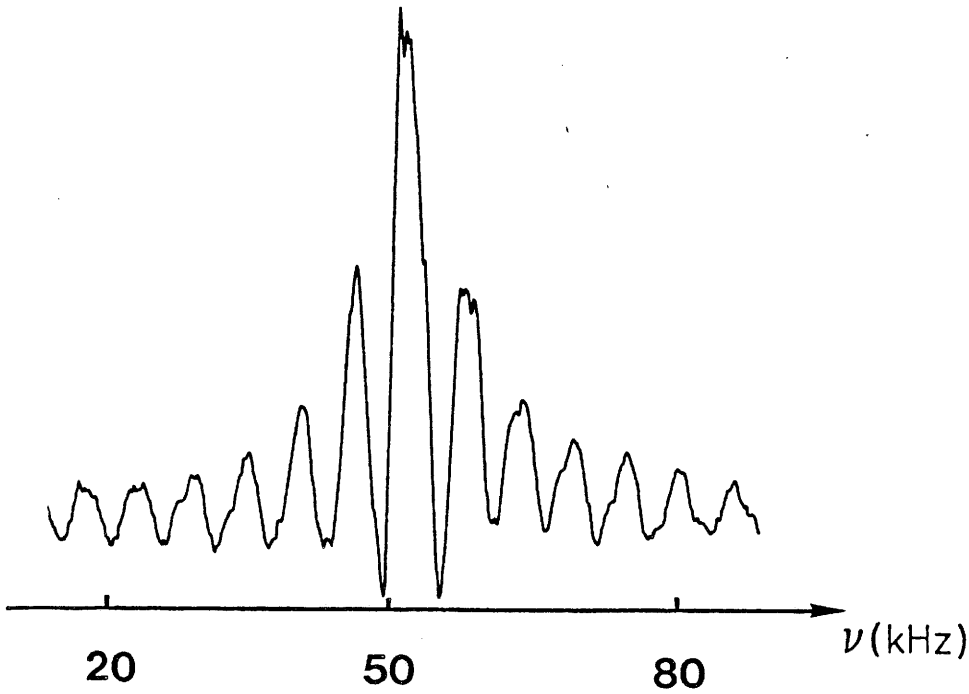



Fig.VI-10 : Spectre MAS de $^{7}Li$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_{2}(PO_{4})_{3}$.

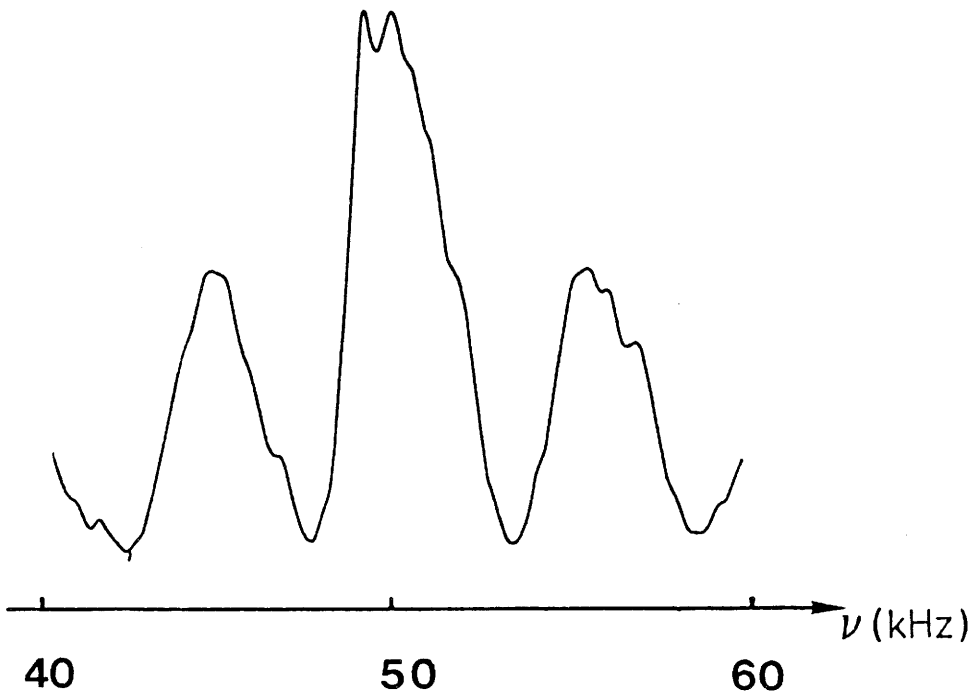



Fig.VI-11 : Spectre MAS de $^{7}Li$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_{2}(PO_{4})_{3}$.
(Agrandissement de la figure VI-10).

Sur le spectre VI-10, la raie centrale et les bandes de rotation apparaissent. Cette raie centrale située à 50 kHz est déplacée d'environ 1 kHz par rapport à celle correspondant au lithium dans $Li_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (Li en site M(1)). Pour la composition $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, une partie du lithium est nécessairement située dans l'autre site possible c'est à dire M(2). Sur la figure VI-11 (agrandissement de la figure VI-10), on observe nettement sur la raie centrale une structure fine (5 pics) qui peut être attribuée à au moins cinq types d'interactions hyperfines différentes engagées par les atomes de lithium. Ces interactions résultent, selon toute vraisemblance, du couplage magnétique entre le spin nucléaire du lithium en site M(2) et les spins électroniques des atomes de $Ti^{2+}$ et de $Ti^{3+}$. Compte tenu de la taille des sites M(2), il est même possible d'envisager plusieurs positions stables des lithiums à l'intérieur de ce site. Ainsi, sans qu'il soit possible d'attribuer sans ambiguïté chaque type d'interaction, cette étude peut néammoins confirmer la présence des degrés d'oxydation +II et +III du titane.

### VI-1-6-5 RMN du cuivre.

La RMN du $^{63}Cu$ a été étudiée sur les échantillons $Li_2Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. Les spectres sont superposables. Ils sont représentés à la figure VI-12.

Aucun "Knight Shift" n'est observé. L'hypothèse d'apparition du cuivre au degré d'oxydation 0 peut donc être écartée.

La différence entre le second moment théorique (5.5 $G^2$) et le second moment expérimental (38 $G^2$) peut s'expliquer par la présence d'un effet quadripolaire du premier ordre de $^{63}Cu$ qui élargirait de manière considérable le pic.

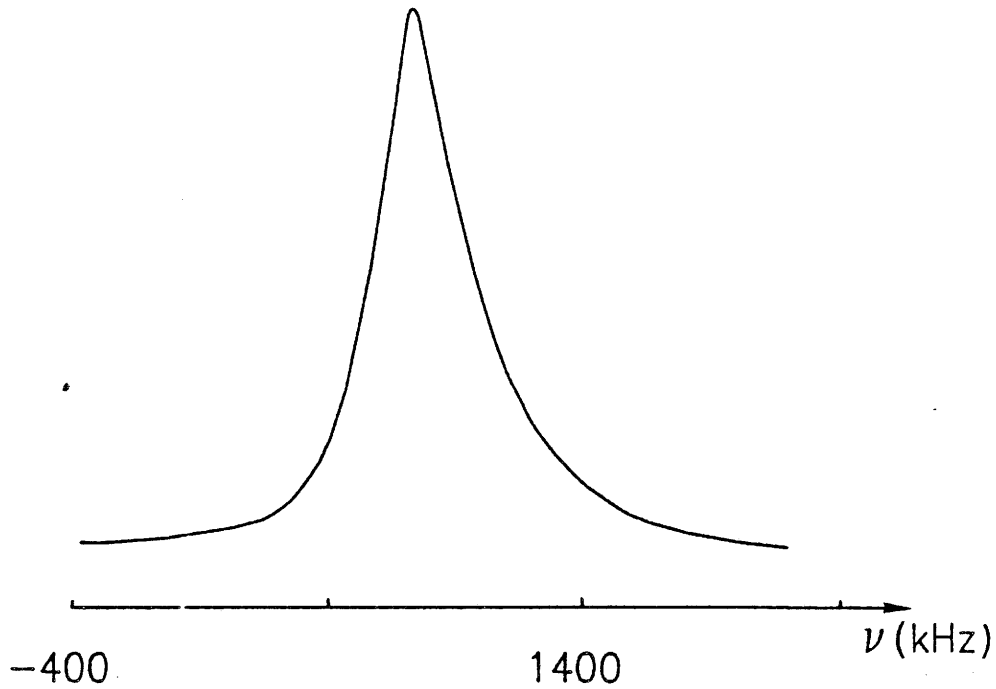



Fig.VI-12 : Spectre RMN de $^{63}Cu$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

## VI-2 *Insertion du magnésium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.*

### VI-2-1 Méthode de préparation.

La réaction d'intercalation se fait par action à l'état solide du magnésium sur $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

L'équation s'écrit :

$$x\ Mg + Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 \longrightarrow Mg_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3.$$

Cette réaction se fait en tube de silice scellé sous vide pendant 15 heures à 700°C.

Cette réaction se fait en tube de silice scellé sous vide pendant 15 heures à 700°C.

Le composé $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est de couleur orange. Cette coloration est due au transfert de charge $Cu^+ \longrightarrow Ti^{4+}$.

Au fur et à mesure que le taux de magnésium augmente, le phosphate prend une couleur foncée vert bouteille. Le taux maximum d'intercalation est de 0.5.

### VI-2-2 Etude radiocristallographique.

Les composés $Mg_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (x = 0.25 et x = 0.5) cristallisent dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille monoclinique ainsi que ceux de la maille hexagonale équivalente sont donnés au tableau VI-6.

Le dépouillement de la phase $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est donné en annexe (Tableau VIII).

Tableau VI-6 : Variation des paramètres de maille pour $Mg_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (x =0.25 et x = 0.5).

| x | $a_h$ (±0.02Å) | $c_h$ (±0.05Å) | $a_m$ (±0.04Å) | $b_m$ (±0.02Å) | $c_m$ (±0.04Å) | $\beta$ (±0.06°) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.25 | 8.52 | 21.36 | 14.85 | 8.52 | 17.31 | 124.6 |
| 0.5 | 8.54 | 21.33 | 14.70 | 8.55 | 17.28 | 124.6 |

Quelle que soit la composition envisagée (x =0.25 et x = 0.5), les paramètres des mailles hexagonales équivalentes sont peu différents de ceux de $Cu^ITi_2(PO_4)_3$ ($a_h$ = 8.53 Å, $c_h$ = 21.36 Å).

VI-2-3 Etude par RPE.

Le composé $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ne présente qu'un signal très faible dû à $Cu^{2+}$. Le magnésium a donc réduit la quasi totalité du cuivre divalent en cuivre monovalent. La formule supposée peut s'écrire : $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Ti^{IV}_{2}(PO_4)_3$.

A température ambiante, $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ne présente aucun signal. A basse température, le signal dû à $Ti^{3+}$ apparaît (Fig.VI-13). Il augmente de 4.2K à 20K.
Le paramètre RPE vaut 1.90.

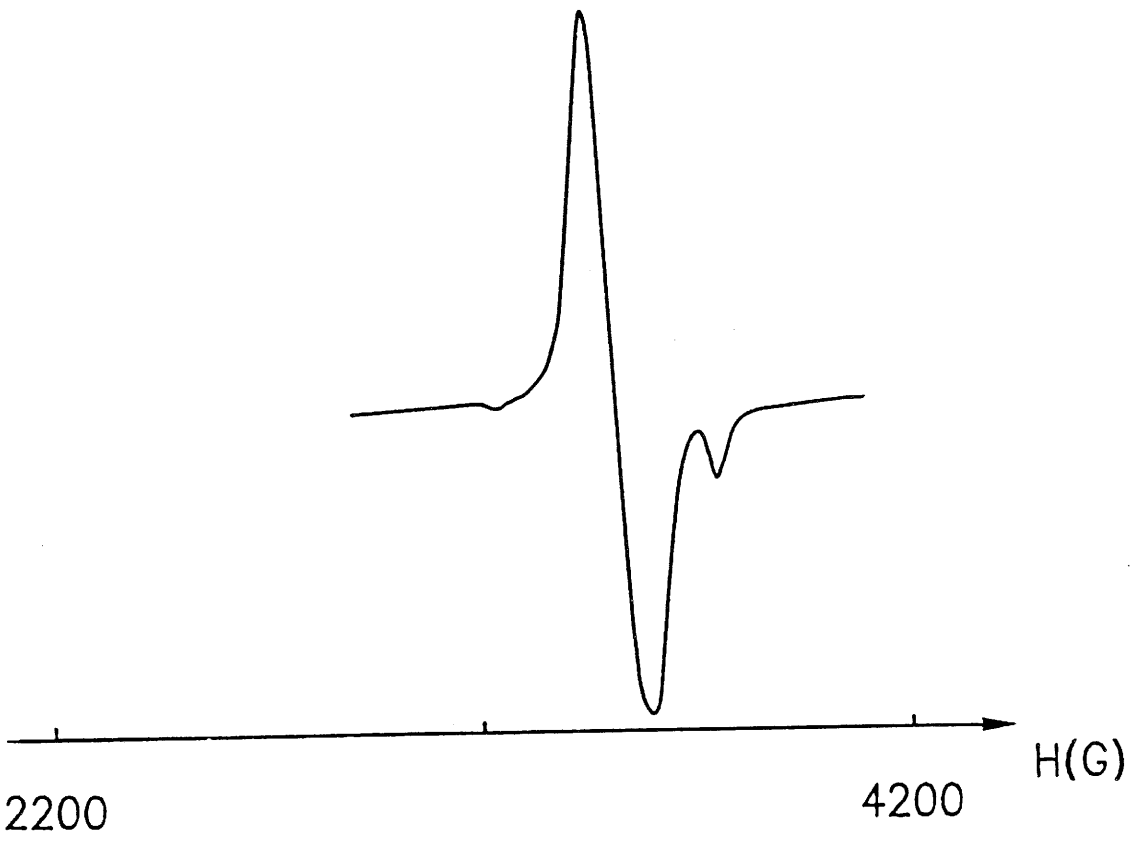



Fig.VI-13 : Spectre RPE de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

VI-2-4 Etude magnétique.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ est représentée à la figure VI-14. La courbe passe par l'origine et s'incurve vers l'axe des températures lorsque T croît. La susceptibilité à température ambiante est légèrement plus faible que celle de $LiCu^{I}_{0.5}Ti^{IV}_{1.5}Ti^{III}_{0.5}(PO_4)_3$. Ainsi la formule proposée pour ce taux d'intercalation (x = 0.5) est $Mg_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Ti^{IV}_{1.5}Ti^{III}_{0.5}(PO_4)_3$.

Comme dans le cas de l'intercalation du lithium dans $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, $Cu^{2+}$ commence par être réduit puis $Ti^{4+}$ se transforme progressivement en $Ti^{3+}$.

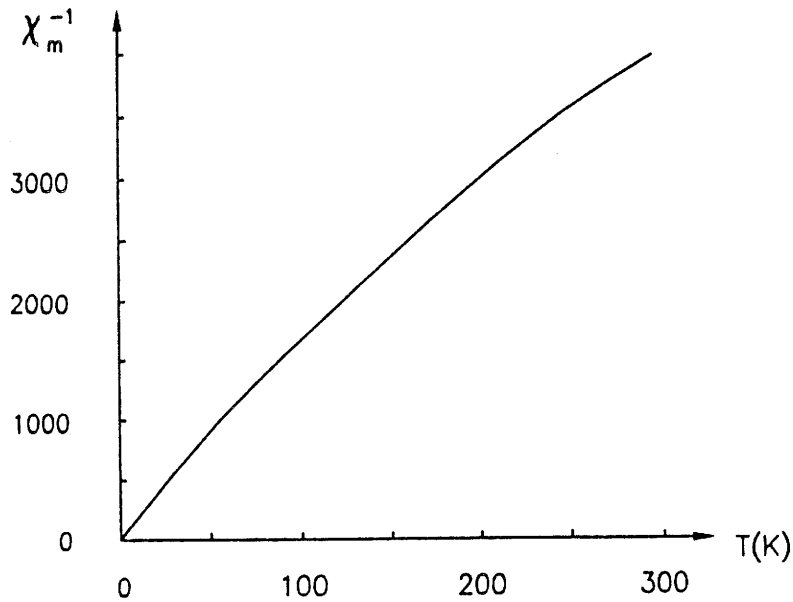



Fig.VI-14 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

# CHAPITRE VII

## INTERCALATION DANS LES PHOSPHATES DE CUIVRE ET DE ZIRCONIUM $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ PREPARES PAR VOIE SOLIDE OU SOL-GEL.

## VII-1 *Hydrogénation de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s ou g).*

Le phosphate hydrogéné $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) a été préalablement isolé par G.LE POLLES (4). Ce matériau joue un rôle important dans la réaction de décomposition du butanol-2 (5). L'obtention d'une nouvelle variété (g) de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ par voie sol-gel nous a amené à étudier son hydrogénation. Nous présentons les propriétés inédites des deux matériaux hydrogénés ($s_H$) et ($g_H$) de type Nasicon.

### VII-1-1 Elaboration.

$H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) se prépare par réduction de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) à 400°C pendant 15 heures sous courant d'Argon-hydrogène (10% $H_2$).

$H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) est obtenu également par hydrogénation de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) mais à température légèrement plus élevée (500°C).

Les deux phosphates hydrogénés ($s_H$) et ($g_H$) sont de couleur blanche.

L'équation générale de réaction s'écrit :

$$Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 + 1/4\ H_2 \longrightarrow H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3.$$

Dans les deux cas, la réaction est réversible. Un traitement thermique à 500°C sous oxygène restitue la phase initiale :

$$8\ H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 + O_2 \longrightarrow 8\ Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 + 2\ H_2O.$$

L'analyse chimique de ces deux matériaux a donné des valeurs de rapports atomiques proches des valeurs théoriques (Tableau VII-1).

Tableau VII-1 : Analyse chimique de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) ou ($g_H$).

| rapports atomiques | Cu/Zr | H/Zr |
|---|---|---|
| théor. | 0.25 | 0.25 |
| exp. ($s_H$) | 0.25 | 0.28 |
| exp. ($g_H$) | 0.24 | 0.32 |

### VII-1-2 Action de l'hydrogène sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$ et $g_{600}$).

L'action à 450°C pendant quelques heures de l'hydrogène sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé à plus basse température ($g_{400}$ et $g_{600}$) conduit à une extraction du cuivre et non à une intercalation comme précédemment.

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$\underset{(g_{400}\text{ ou }g_{600})}{Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3} + x\,H_2 \longrightarrow x\,Cu + H_{2x}Cu^{II}_{0.5-x}Zr_2(PO_4)_3$$

La réduction de $Cu^{2+}$ au degré +1 n'a donc pas été observée. Le diagramme X du produit final montre la présence du cuivre métallique et d'une phase amorphe (Fig.VII-1).

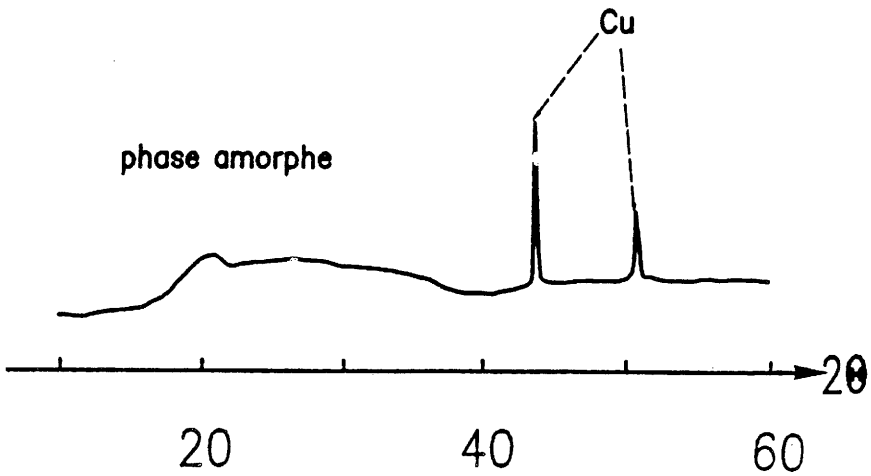



Fig.VII-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 8 heures.

L'étude par RPE confirme la présence de Cu (II). Cette remarque est confortée par la comparaison des spectres XANES et EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ hydrogéné respectivement pendant 4 heures et 8 heures. En effet, le spectre XANES indique qu'après 4 heures de réaction, le cuivre II n'a toujours pas été réduit. Après 8 heures, une partie du cuivre II est réduite en cuivre métal (Fig.VII-2 et VII-3). Le passage par le degré d'oxydation I n'est jamais observé. L'étude EXAFS de ce composé confirme la présence de Cu (II) dont les 4 oxygènes premiers voisins sont à une distance de 1.96 Å (Tableau VII-2).

Tableau VII-2 : Eléments de simulation pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ hydrogéné 4h ou 8h.

| | Nombre de voisins | Facteur de Debye Waller $Å^2$ | Gamma | Distance Cu-O (Å) | Energie de seuil E (eV) | Résidu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4h | 4 | 0.02 | 1.87 | 1.94 | 8992.7 | 0.007 |
| 8h | 4 | 0.04 | 1.94 | 1.94 | 8992.9 | 0.010 |

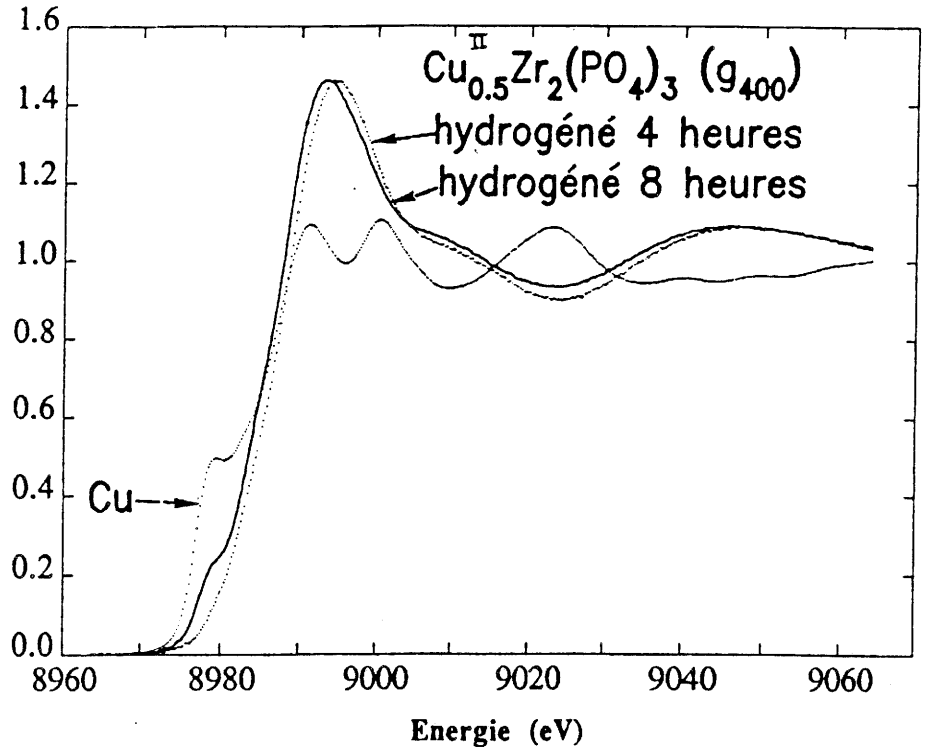



Fig.VII-2 : Spectres XANES du cuivre et de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 4 heures et 8 heures.

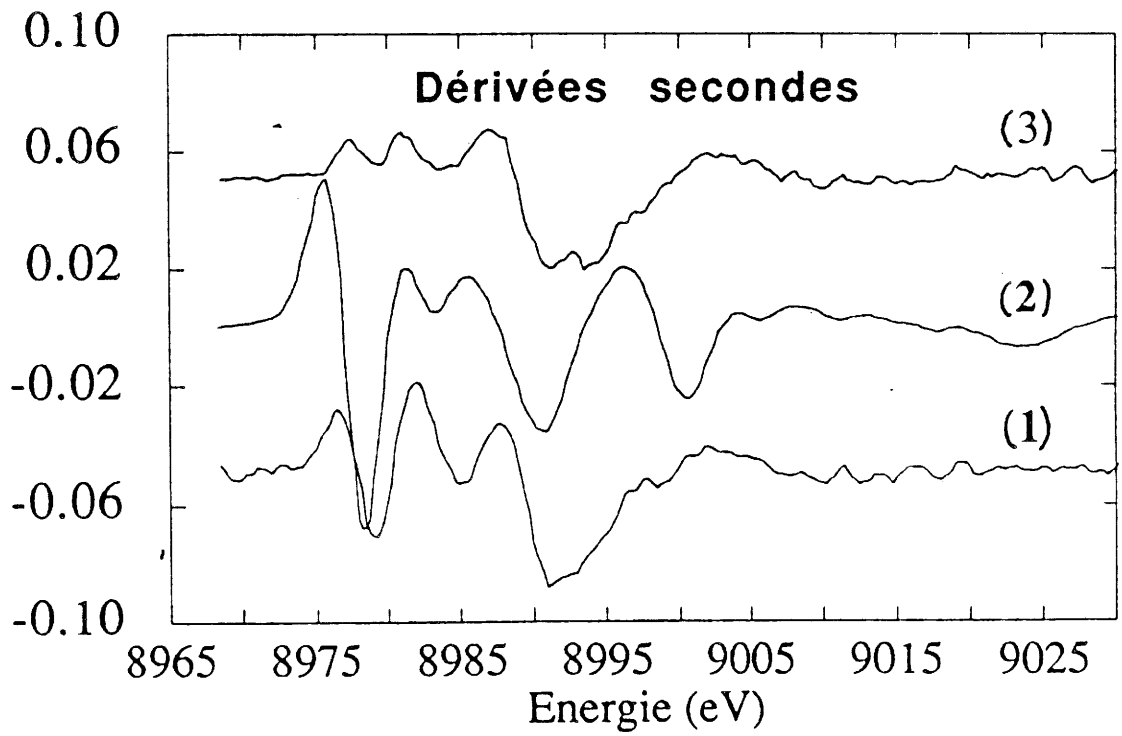



Fig.VII-3 : Dérivées secondes des spectres XANES du cuivre (2) et de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 4 heures (1) et 8 heures (3).

### VII-1-3 Etude radiocristallographique.

A température ambiante, les deux variétés ($s_H$) et ($g_H$) peuvent être indexées dans le système monoclinique avec les paramètres suivants :

($s_H$) : $a_m$ = 15.38 ± 0.04 Å
$b_m$ = 8.84 ± 0.02 Å
$c_m$ = 9.06 ± 0.02 Å
$\beta$ = 123.18 ± 0.02°

($g_H$) : $a_m$ = 15.44 ± 0.04 Å
$b_m$ = 8.87 ± 0.02 Å
$c_m$ = 8.77 ± 0.02 Å
$\beta$ = 124.92 ± 0.02°.

Les spectres de diffraction X sont donnés à la figure VII-4. Les dépouillements sont donnés en annexe (Tableaux IX et X).

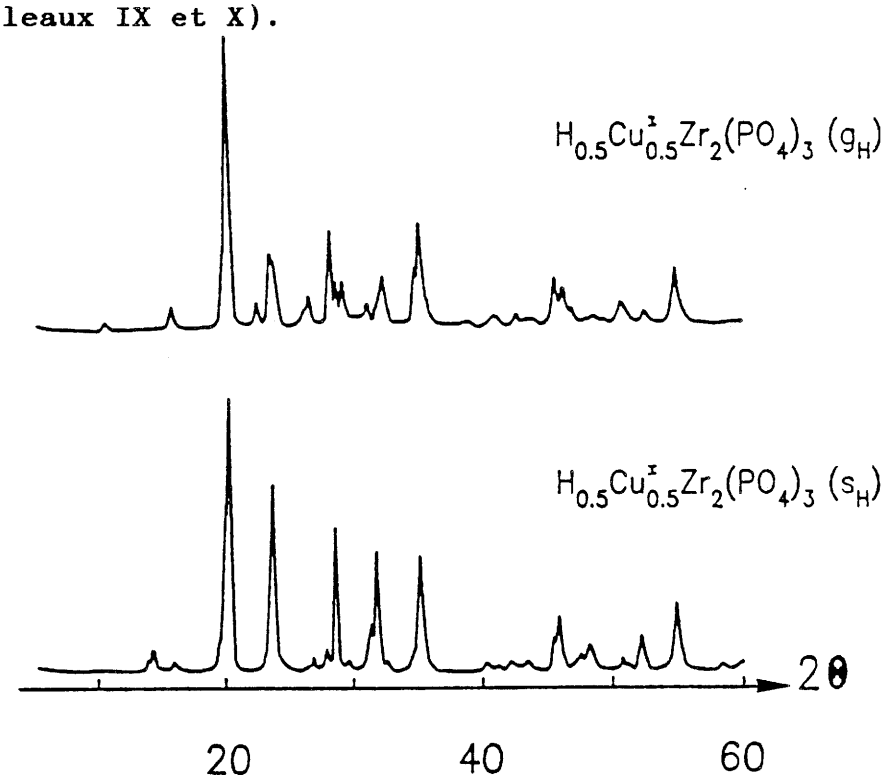



Fig.VII-4 : Diagrammes de diffraction X de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$ et $s_H$).

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont :

($s_H$) : $a_h$ = 8.84 ± 0.02 Å  $c_h$ = 22.31 + 0.05 Å
($g_H$) : $a_h$ = 8.87 ± 0.02 Å  $c_h$ = 21.35 ± 0.05 Å.

Il apparaît une différence notable entre les paramètres $c_h$. Comme pour les phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$), cette différence, voisine de 1 Å, peut s'expliquer par une répartition différente des atomes de cuivre et par un positionnement identique des hydrogènes dans la matrice. Ainsi, l'introduction de l'hydrogène semble sans influence sur la répartition des atomes de cuivre.

Seule la variété $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) donne naissance à une variété rhomboédrique à 450°C. Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont :

$$a_h = 8.84 \text{ Å et } c_h = 22.307 \text{ Å}.$$

Les densités mesurées ($d_{exp.} = 3.17 \pm 0.05$ pour ($s_H$) et $d_{exp.} = 3.23 \pm 0.05$ pour ($g_H$)) sont en bon accord avec celles calculées ($d_{calc.} = 3.22$ pour ($s_H$) et $d_{calc.} = 3.21$ pour ($g_H$)) en considérant quatre groupements formulaires par maille.

### VII-1-4 Etude par RPE.

Les spectres RPE de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$) sont donnés à la figure VII-5. L'apparition du spectre hyperfin montre que, dans les deux cas, la quasi totalité de $Cu^{2+}$ a été réduit à l'état de $Cu^{+}$.

La présence de trois valeurs de g ($g_x$, $g_y$, $g_z$) implique une symétrie orthorhombique pour le site occupé par $Cu^{2+}$ dans ces phosphates hydrogénés. Pour $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$), le site de $Cu^{2+}$ est plus distordu que pour le phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) (l'écart entre $g_x$ et $g_y$ est plus faible).

Les paramètres déduits des spectres RPE sont donnés au tableau VII-3.

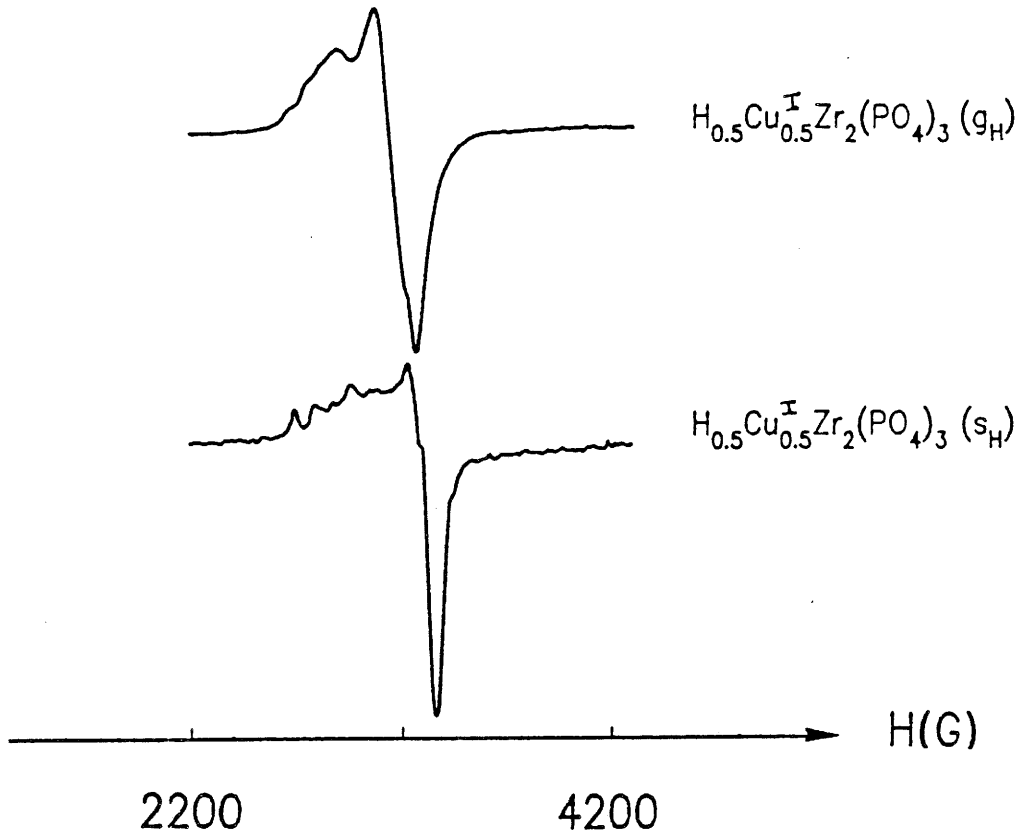



Fig.VII-5 : Spectres RPE de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Tableau VII-3 : Paramètres RPE de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

| | $g_x$ | $g_y$ | $g_z$ | $A_x$(G) | $A_y$(G) | $A_z$(G) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ($s_H$) | 2.06 | 2.07 | 2.37 | 14 | 13 | 119 |
| ($g_H$) | 2.05 | 2.11 | 2.40 | — | — | 94 |

### VII-1-5 Etude par microscopie électronique à haute résolution.

Les clichés ont été réalisés par F.OUDET à l'Université de Technologie de COMPIEGNE sur

$H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$).

Ce phosphate hydrogéné est beaucoup plus stable sous le faisceau d'électrons que $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$). Les clichés VII-6, VII-7 et VII-8, réalisés avec un très fort grossissement, sont compatibles avec une symétrie hexagonale du sous réseau dont les paramètres valent respectivement : $a_h \simeq 8$ Å et $c_h \simeq 22$ Å.

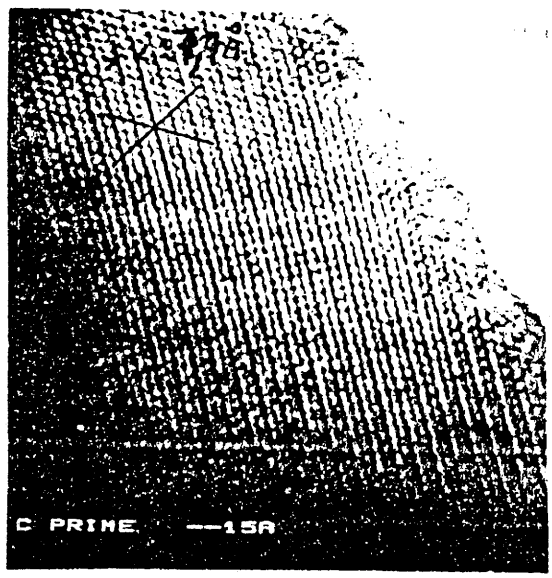



Fig.VII-6 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$). Zone [001].

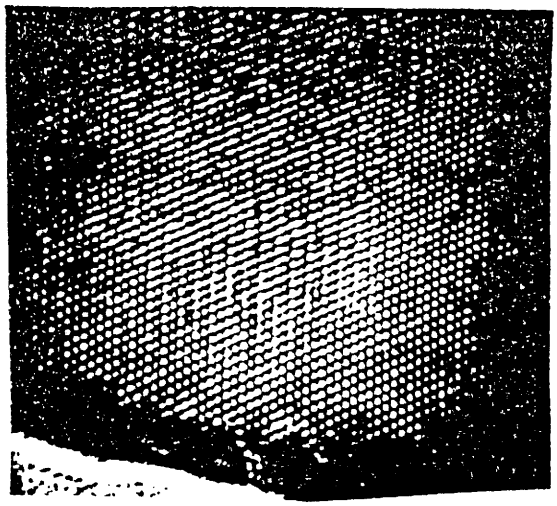


Fig.VII-7 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$). Zone [001].

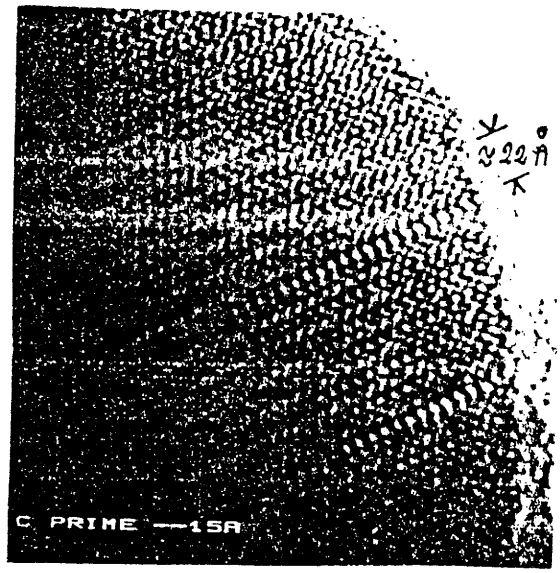



Fig.VII-8 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$).

### VII-1-6 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X.

L'analyse des spectres EXAFS de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ montre que le premier pic de la Transformée de Fourier est constitué de deux oxygènes premiers voisins à 1.96 Å pour ($s_H$) et à 1.97 Å pour ($g_H$) (Fig.VII-9 et VII-10). Les paramètres pour les deux composés sont donnés au tableau VII-4.

Tableau VII-4 : Eléments de simulation pour $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ ou $g_H$).

| | Nombre de voisins | Facteur de Debye Waller Å$^2$ | Gamma | Distance Cu-O (Å) | Energie de seuil E (eV) | Résidu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ($s_H$) | 2 | 0.01 | 1.99 | 1.96 | 8987.6 | 0.008 |
| ($g_H$) | 2 | 0.06 | 1.95 | 1.97 | 8988.0 | 0.010 |

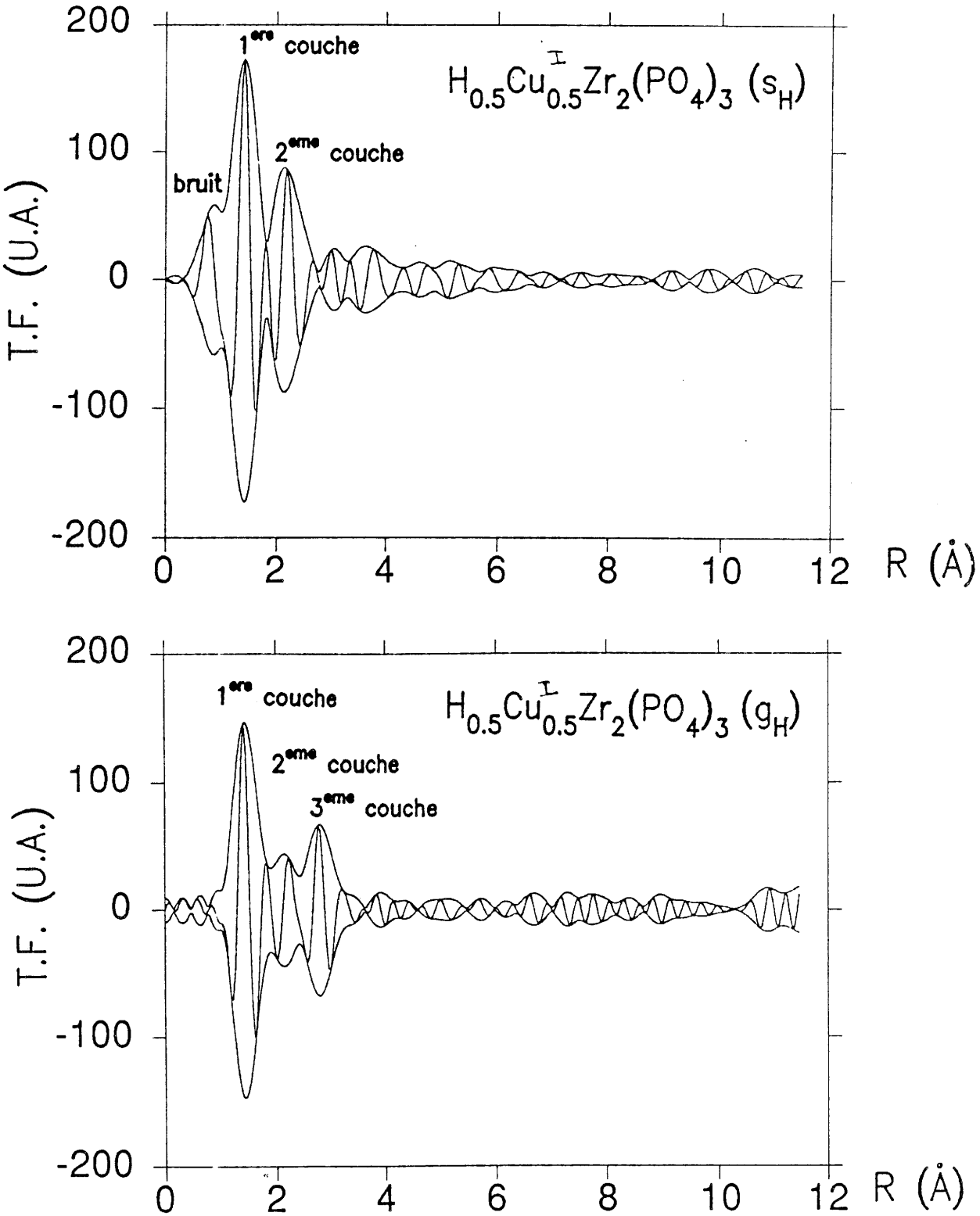
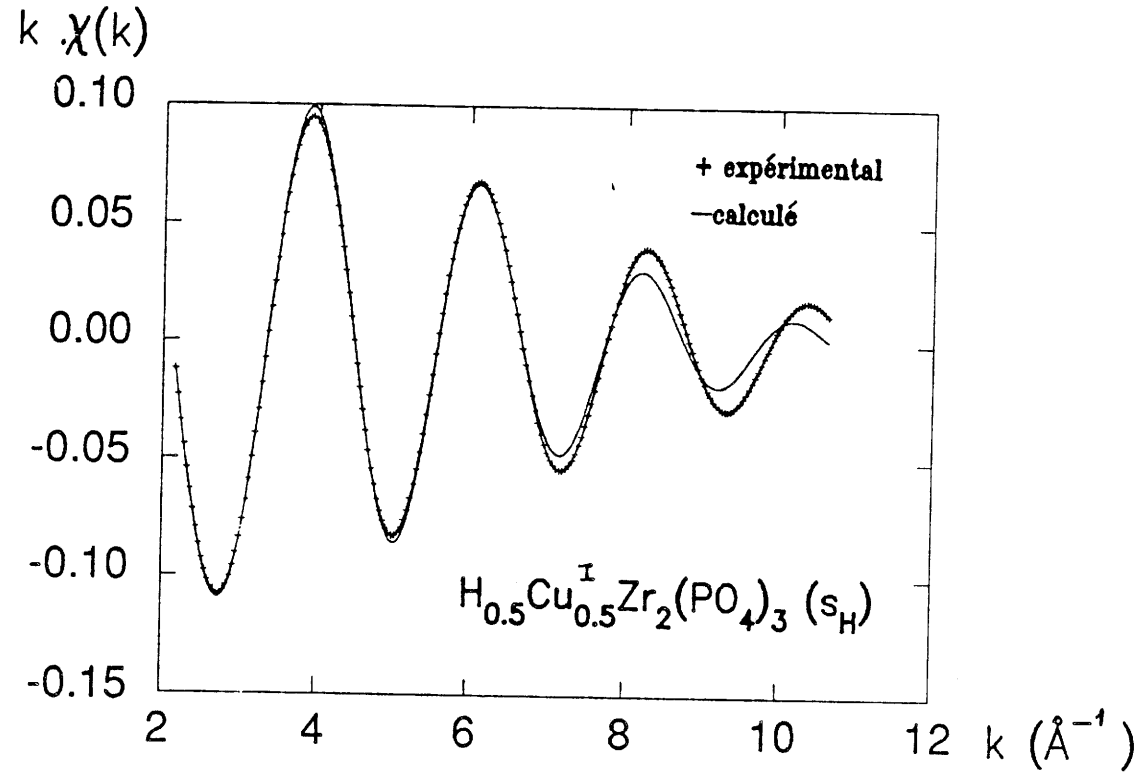



Fig.VII-9 : T.F. des oscillations EXAFS de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$) au seuil K du cuivre.



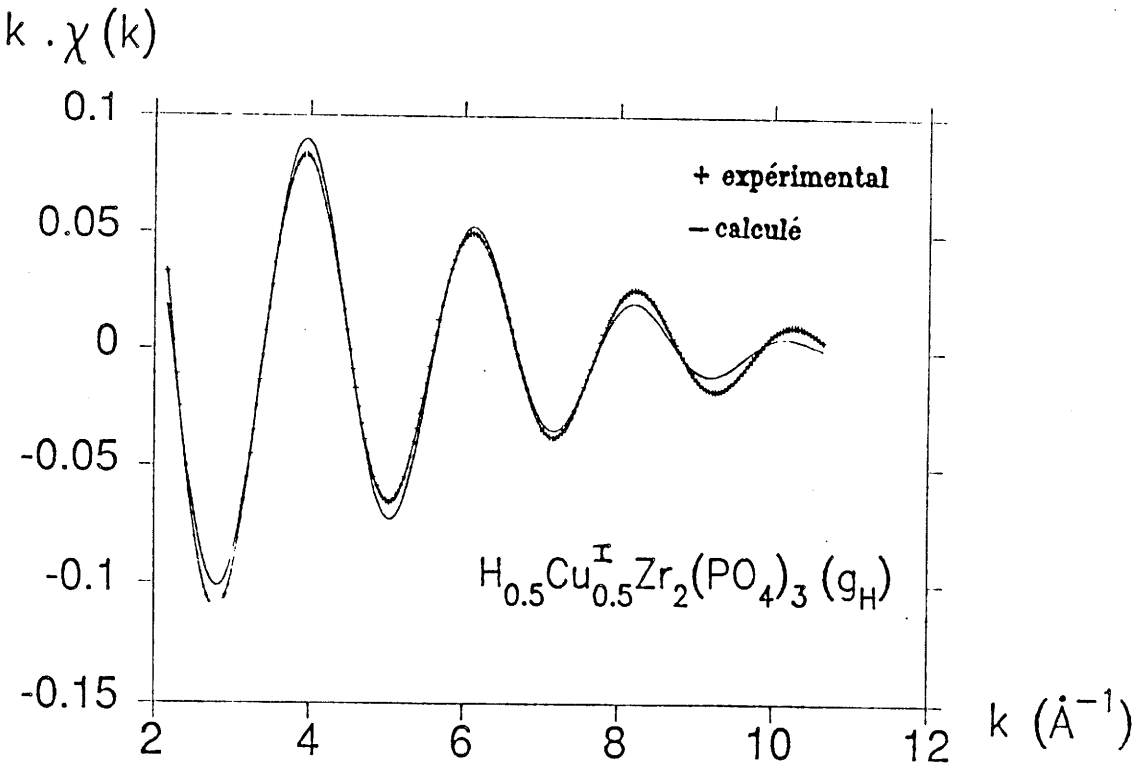




Fig.VII-10 : Simulation de la 1ère couche de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Si la première sphère de coordination est identique dans les deux cas, en revanche l'examen du second pic de la Transformée de Fourier indique des différences. L'intensité de ce pic pour le composé ($s_H$) est beaucoup plus intense que pour ($g_H$). Ainsi, $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) contient plus de paires Cu(I)-Cu(I) à une distance d'environ 2.40 Å que ($g_H$).

### VII-1-7 Etude de la résonance magnétique nucléaire du proton pour les phosphates $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Une étude RMN a été entreprise de manière à obtenir des informations structurales sur la position de l'atome d'hydrogène dans la matrice. La méthode utilisée consiste à comparer le second moment expérimental ($M_{2exp.}$) en réseau rigide aux seconds moments théoriques.

Le calcul du second moment expérimental pour chaque composé ($s_H$) ou ($g_H$) est obtenu par un relevé point par point de la courbe d'absorption. Celle-ci a été enregistrée à température ambiante avec une fréquence de 200.13 MHz (Fig.VII-11).

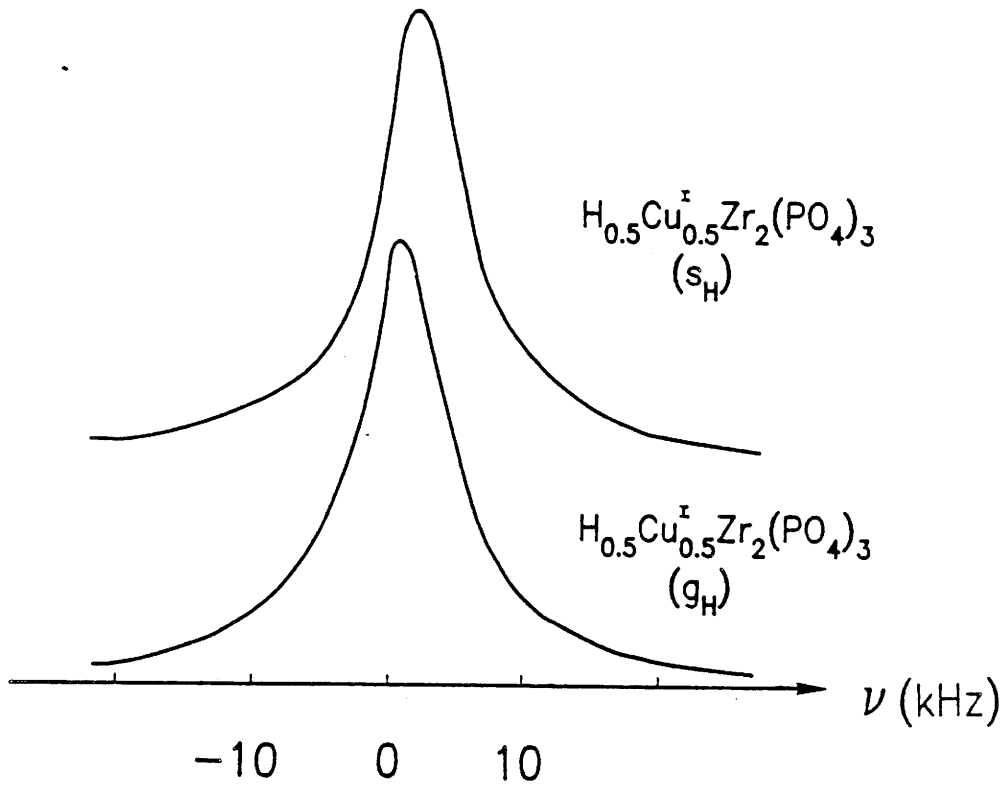



Fig.VII-11 : Spectres RMN de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Les courbes sont très voisines et la valeur trouvée dans les deux cas vaut $M_{2exp.} = 1.13 \pm 0.1\ G^2$. Cette valeur est en bon accord avec celle précédemment déterminée par G. LE POLLES pour $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) (42,74).

Il nous a paru intéressant d'étendre ce calcul au phosphate hydrogéné préparé par voie sol-gel ($g_H$).

Les hypothèses utilisées pour le calcul du second moment théorique sont les suivantes :

+ Les positions [illegible]ivre, du zirconium et du phosphore sont celles déterminées par diffraction X pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (Tableau IV-1).

+ L'atome d'hydrogène se situe sur les groupements $PO_4$. Comme dans le cas de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$), il peut être dans un site M(1) (Fig.VII-12).

+ La longueur de la liaison O-H (1 Å) et l'angle P-O-H 115.9° sont les valeurs moyennes relevées dans la

phosphorique $H_3PO_4$ (75,76).
Tous les calculs sont effectués dans la maille hexagonale équivalente.

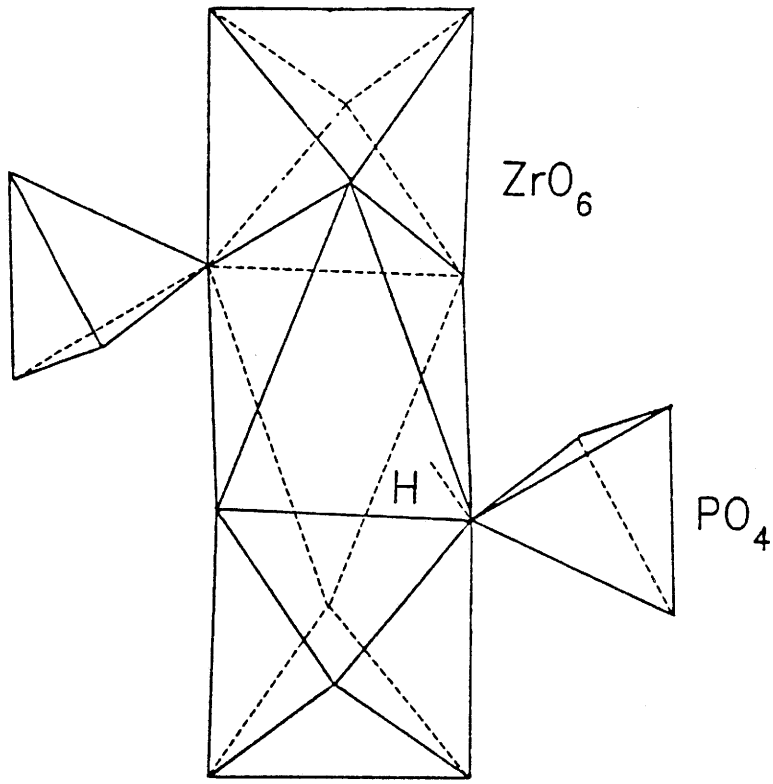



Fig.VII-12 : Position de l'hydrogène dans $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Les positions atomiques de l'hydrogène déterminées à partir des hypothèses ci-dessus sont précisées au tableau VII-5.

Tableau VII-5 : Coordonnées atomiques de l'hydrogène pour les variétés ($s_H$ et $g_H$).

| variété | x | y | z |
|---|---|---|---|
| $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) | 0.316 | 0.784 | 0.214 |
| $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) | 0.316 | 0.784 | 0.212 |

Des calculs ont été effectués en introduisant des interactions H-H, Cu-H et P-H. Si l'on considère les positions cristallographiques du zirconium, les distances Zr-H sont trop élevées pour que les interactions dipolaires correspondantes apportent une contribution au second moment. Celles-ci ont donc été négligées.

Le taux d'occupation de l'hydrogéne ou du cuivre vaut 0.084 compte tenu du nombre de motifs par maille $\left[\frac{0.05\times 6}{36}\right]$, celui du phosphore est égal à 1.

Les résultats du calcul du second moment théorique sont présentés au tableau VII-6.

Pour le phosphate hydrogéné préparé par voie solide ($s_H$), le meilleur accord entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est obtenu pour une distance minimale H-H de 1.95 Å et une distance H-Cu de 1.3 Å. La valeur du second moment théorique vaut alors 0.94 $G^2$ ($M_{2\ exp.}$ = 1.13 $G^2$).

Dans le cas de la variété préparée par voie sol-gel, la distance minimale est voisine mais la distance Cu-H est plus importante : 1.9 Å. Le second moment théorique est égal à 1.00 $G^2$ ($M_{2\ exp.}$ = 1.13 $G^2$).

L'étude de la localisation du proton par RMN montre bien que pour les deux variétés du phosphate hydrogéné $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ l'hydrogène se situe dans les sites M(1). Toutefois, les différences observées dans les distances Cu-H notamment laissent supposer que le mode d'élaboration (voie sol-gel ou solide) entraîne une distribution différente des atomes de cuivre et d'hydrogène au sein du réseau de type Nasicon.

Tableau VII-6 : Valeurs du second moment théorique ($M_{2\ théor.}$) en fonction des distances minimales considérées.

| | distance min. H-H (Å) | distance min. H-Cu (Å) | $M_{2\ théor.}$ ($\pm 0.02G^2$) |
|---|---|---|---|
| variété solide ($s_H$) | 0 | 0 | 5.44 |
| | 0 | 1.3 | 2.05 |
| | 0 | 1.9 | 1.93 |
| | 1.95 | 0 | 4.32 |
| | 1.95 | 1.3 | 0.93 |
| | 1.95 | 1.9 | 0.81 |
| variété sol-gel ($g_H$) | 0 | 0 | 7.34 |
| | 0 | 1.1 | 3.88 |
| | 0 | 1.9 | 2.09 |
| | 2 | 0 | 6.25 |
| | 2 | 1.1 | 2.79 |
| | 2 | 1.9 | 1.00 |

### VII-1-8 Analyse par spectroscopie Infrarouge.

Les spectres Infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 983. Les échantillons sont mis en suspension dans du nujol. Le spectre d'absorption de ce dernier est ensuite soustrait du spectre observé.

Les spectres Infrarouge des phosphates hydrogénés ($s_H$) et ($g_H$) sont représentés à la figure VII-13.

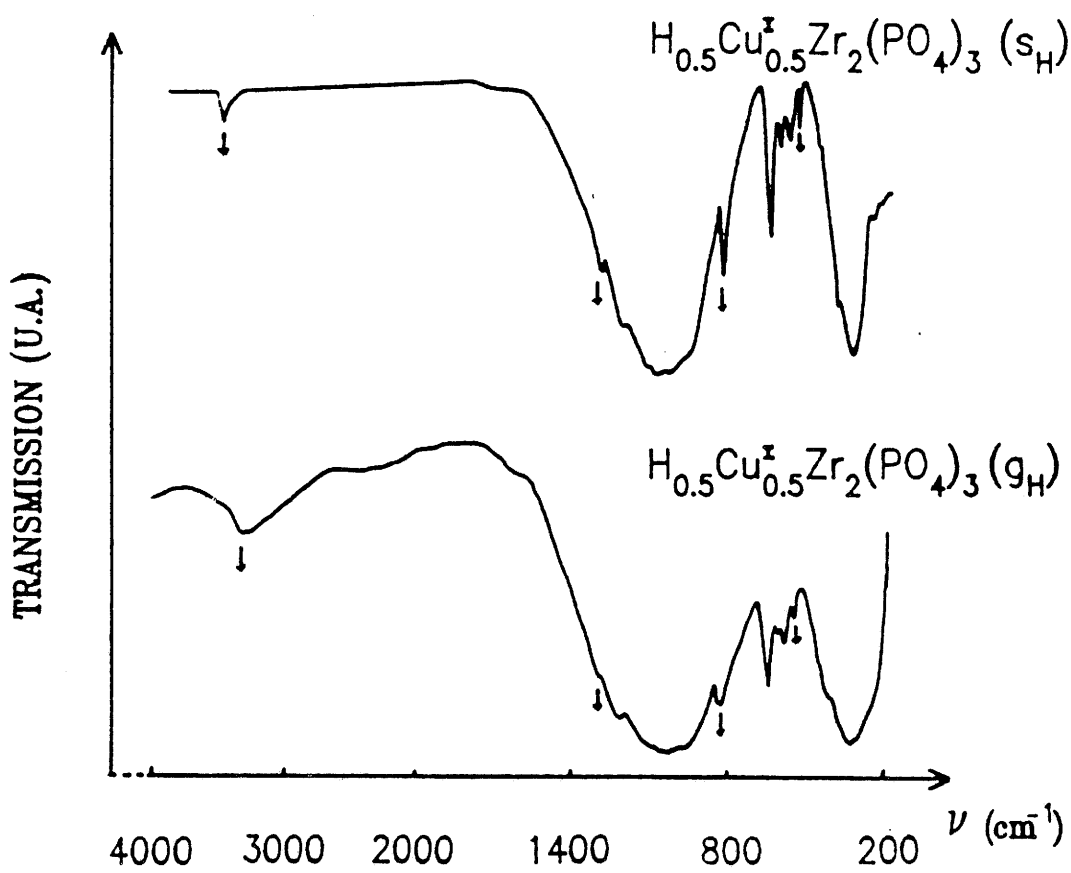



Fig.VII-13 : Spectres IR de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Il existe une grande analogie entre les deux spectres, bien que les bandes soient plus larges et les épaulements moins bien résolus dans le cas de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$). Ceci permet d'envisager une certaine distribution des sites légèrement différente pour les groupements $PO_4^{3-}$.

Les fréquences IR observées pour les deux composés sont données au tableau VII-7.

Les bandes à 3450 $cm^{-1}$, 1280 $cm^{-1}$, 820 $cm^{-1}$ et 530 $cm^{-1}$ pour le composé ($s_H$) et à 3310 $cm^{-1}$, 1260 $cm^{-1}$, 820 $cm^{-1}$ et 530 $cm^{-1}$ pour ($g_H$) confirment la présence d'hydrogène. La bande à 3400 $cm^{-1}$ est caractéristique d'un groupement OH appartenant à un anion $HPO_4^{2-}$ ($\nu_{O-H}$ : élongation de la liaison O-H). Les bandes à 1280 $cm^{-1}$ et à 1260 $cm^{-1}$ sont attribuées à un mode de déformation $\delta_{O-H}$ dans le plan, celle à 820 $cm^{-1}$ à

une élongation $\nu_{P-OH}$ et celle à 530 $cm^{-1}$ à une déformation $\gamma_{O-H}$ hors du plan (77,78).

Tableau VII-7 : Fréquences Infrarouge observées pour les phosphates hydrogénés ($s_H$ et $g_H$).

| ($s_H$) | ($g_H$) | Attribution |
|---|---|---|
| 3450 | 3320 | $\nu_{O-H}$ |
| | 1620 | $H_2O$ |
| 1280 | 1276 | $\delta_{O-H}$ |
| 1200 | 1201 | $\nu_1$ |
| 1160 | | |
| 1110 | 1098 | |
| 1070 | 1069 | |
| 1020 | 1016 | $\nu_3$ |
| | 994 | |
| 960 | 953 | |
| | 916 | |
| 820 | 822 | $\nu_{P-OH}$ |
| | 812 | |

| ($s_H$) | ($g_H$) | Attribution |
|---|---|---|
| 640 | 624 | |
| 600 | 594 | $\nu_4$ |
| 570 | 565 | |
| 530 | 532 | $\gamma_{OH}$ |
| 450 | | $\nu_2$ |
| | 395 | vibrations |
| 340 | 348 | de |
| | 318 | réseau |
| 280 | 295 | |
| 250 | 253 | |

L'étude par spectroscopie Infrarouge des deux phosphates hydrogénés a donc permis la mise en évidence de groupements $HPO_4^{2-}$. La forme asymétrique des bandes qui leur sont associées (notamment à 3450 $cm^{-1}$) traduit une distribution aléatoire de l'hydrogène dans ces entités, compatible avec l'hypothèse de localisation de l'hydrogène en M(1) démontrée par RMN.

## VII-1-9 Propriétés luminescentes du Cu(I) dans les phosphates de cuivre hydrogénés $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) et ($g_H$).

### VII-1-9-1 Dispositif expérimental.

L'étude des propriétés d'émission et d'excitation a été menée à l'aide d'un spectrofluorimètre JOBIN-YVON. La source lumineuse est une lampe à arc au xénon de 150 W. Le flux lumineux émis est détecté à l'aide d'un photomultiplicateur de type R-160 sensible entre 2000 Å et 7000 Å. Les spectres présentés ont été corrigés à l'aide de facteurs calculés à partir des caractéristiques de transmission du réseau et de réponse du photomultiplicateur. Ils ont également été normalisés et ne permettent pas la comparaison des intensités d'émission et d'excitation à différentes températures.

### VII-1-9-2 Résultats expérimentaux.

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés par P.BOUTINAUD et G.LE POLLES à 300, 90 et 6K sur des échantillons exempts de $Cu^{2+}$ comme l'a montré l'étude par RPE.

Les deux composés ne présentent pas le même comportement. En effet, à 300K, $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) présente sous excitation à 254 nm une large bande d'émission dont le maximum est situé à 550 nm (Fig.VII-14). La bande d'excitation pour cette émission présente un maximum vers 280

nm ainsi qu'un épaulement aux basses énergies (Fig.VII-15).

Inversement, $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) n'est pas luminescent à température ambiante.

A plus basse température (T = 90K), sous excitation à 254 nm, le spectre d'émission de ($s_H$) est constitué de deux bandes. La plus intense est centrée vers 400 nm, la seconde à 550 nm (Fig.VII-14). Cette dernière bande a le même profil que celle observée à température ambiante.

Le composé ($g_H$) présente une luminescence très faible à 90K. Sous excitation à 254 nm, l'émission bleue et l'émission verte apparaissent ainsi qu'une troisième émission ($\lambda_{ém.}$ = 430 nm).

A basse température (6K), les spectres d'émission ont été enregistrés sous excitation continue à 254 nm. Pour $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$), seule subsiste l'émission bleue (Fig.VII-14).

Le phosphate ($g_H$) présente un comportement totalement différent. Trois bandes d'émission sous excitation à 254 nm sont observées présentant des maximum à 410 nm, 470 nm et 550 nm (Fig.VII-16).

Le spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) présente une bande centrée à 270 nm pour une longueur d'onde d'émission de 410 nm (Fig.VII-17). Quant à celui de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$), il faut noter un recouvrement des bandes d'excitation pour les émetteurs bleus et verts. Les spectres pour les émissions à 430 nm et à 550 nm sont voisins (Fig.VII-18 et VII-19). L'excitation des émetteurs bleus entraîne un accroissement de la partie haute énergie tandis que l'excitation des émetteurs verts est caractérisée par une partie basse énergie plus intense au delà de 270 nm.

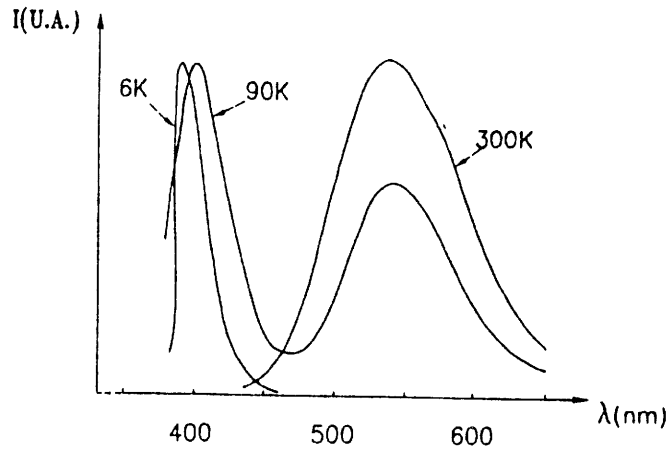



Fig.VII-14 : Spectres d'émission de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(s_H)$ sous excitation continue à 254 nm.

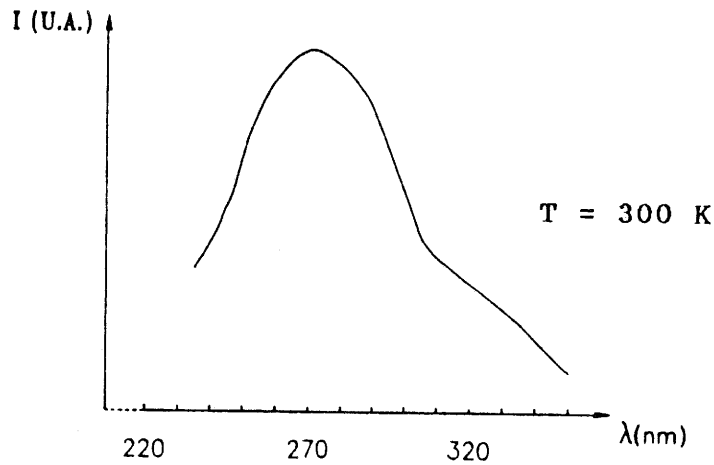



Fig.VII-15 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(s_H)$ pour l'émission à 550 nm.

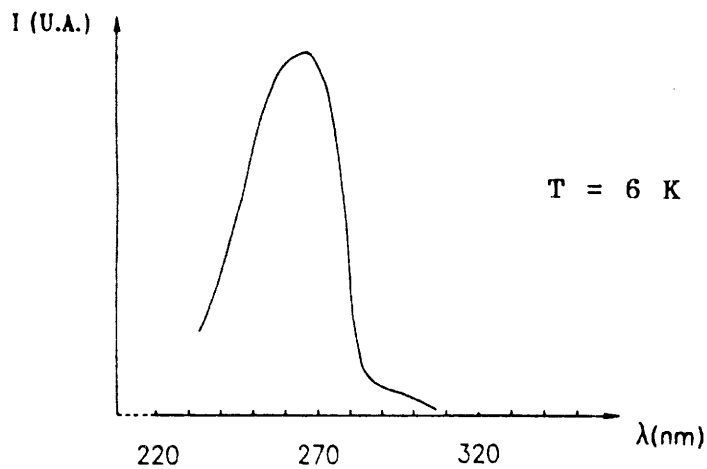



Fig.VII-17 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(s_H)$ pour l'émission à 410 nm.

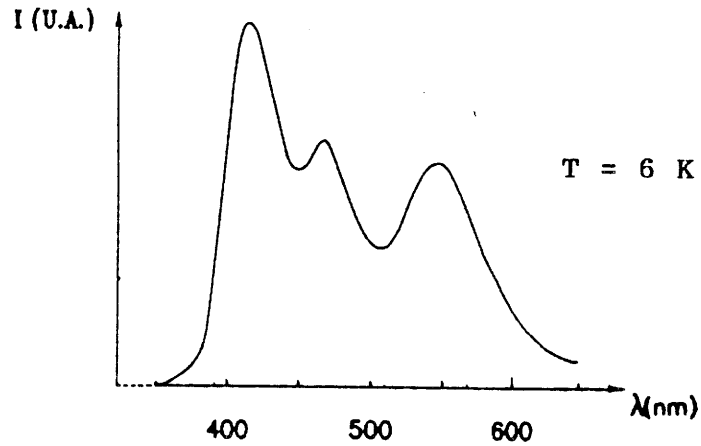



Fig.VII-16 : Spectre d'émission de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(g_H)$ sous excitation continue à 254 nm.

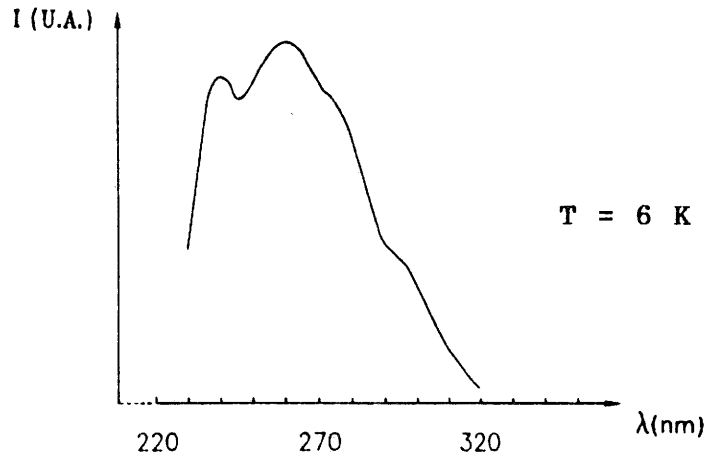



Fig.VII-18 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(g_H)$ pour l'émission à 570 nm.

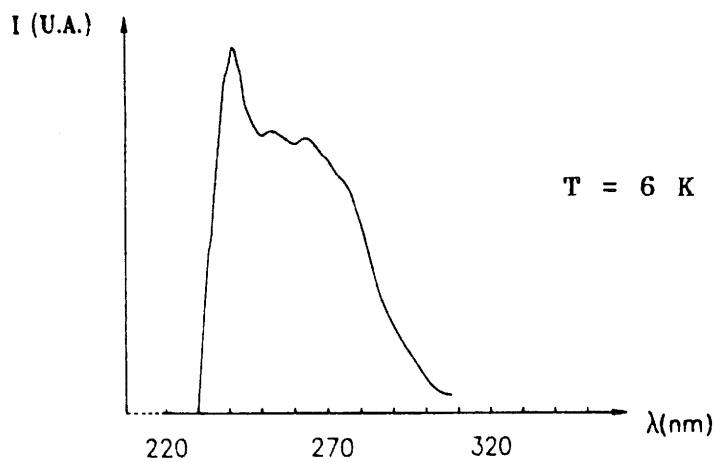



Fig.VII-19 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ $(g_H)$ pour l'émission à 430 nm.

### VII-1-9-3 Analyse des propriétés luminescentes des deux variétés de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Le cuivre monovalent possède un état fondamental $^1S_0$ de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Les premiers états excités appartiennent aux configurations électroniques $3d^9 4s$ (terme $^3D$ et $^1D$) et $3d^9 4p$ (terme $^3P$ et $^1F$).

Dans les halogénures alcalins, l'ion $Cu^+$ se substitue aux cations et se place dans un environnement oxygéné octaédrique. En fait, il se décentre dans l'octaèdre: l'attribution des niveaux d'excitation et d'émission a été complétement effectuée dans la mesure où la présence de paires a été exclue du fait de la faible quantité de cuivre dans les cristaux (79).

Le phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) se comporte comme $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ (4). Lorsque l'émission verte existe seule (300K), la bande d'excitation présente un épaulement vers 300 nm dont l'intensité relative décroît avec la température. En fait, la bande d'excitation peut être divisée en deux composantes : celle de plus haute énergie qui peut être attribuée aux émetteurs bleus, celle de plus basse énergie attribuée aux émetteurs verts. Dans ces conditions, une excitation dans les émetteurs bleus ($Cu^+$ isolés) peut être suivie d'un transfert vers les émetteurs verts (paires Cu(I)-Cu(I)).

Pour une longueur d'onde d'excitation de 254 nm, un diagramme énergétique peut alors être construit en utilisant le modèle des courbes de configuration (Fig.VII-20). A basse température, seuls les niveaux d'énergie les plus bas des centres émetteurs ($Cu^+$ isolés) sont peuplés. La relaxation de ces niveaux est alors plus probable qu'un transfert et l'émission bleue est unique. Elle résulte des transitions

$3d^9 4s \longrightarrow 3d^{10}$ rendues permises par le déplacement de l'ion luminescent dans son site vers une position excentrée.

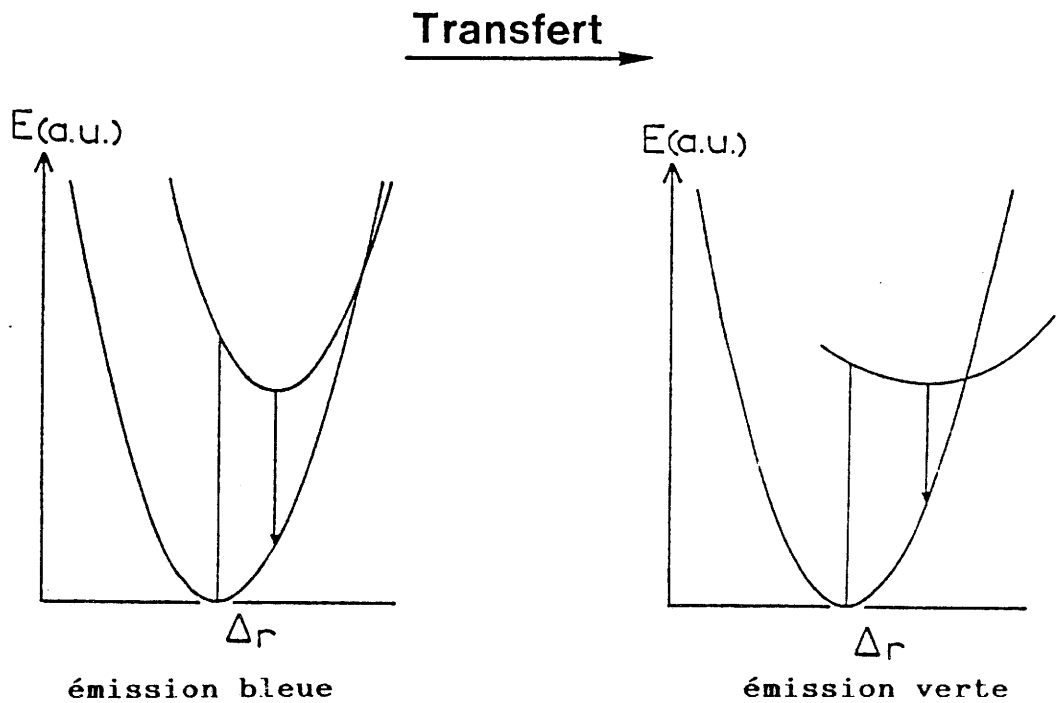



Fig.VII-20 : Courbes de configuration.

Par élévation de température, une deuxième possibilité de désexcitation radiative apparaît. A 300K, l'excitation d'un émetteur bleu conduira préférentiellement à l'émission de lumière verte après transfert.

Le phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) présente un comportement totalement différent. A température ambiante, le composé n'est pas luminescent. Lorsque la température décroît, les trois émissions apparaissent de plus en plus intenses. A basse température, les spectres d'excitation obtenus pour une émission à 410 nm et à 550 nm sont identiques. Ainsi le transfert des monomères vers les dimères est activé dès les basses températures.

Il résulte de ces observations que la méthode de préparation des phosphates (voie solide ou sol-gel) a une

influence considérable sur les propriétés luminescentes. Des études complémentaires, actuellement en cours, sont nécessaires pour expliquer ce phénomène :

1) il est indispensable de préciser les différences structurales entre ces deux matériaux.

2) L'émission verte doit être caractérisée par sa durée de vie sous excitation pulsée à 337 nm.

3) Une attribution pour la troisième émission à 470 nm doit être effectuée.

## VII-2 *Intercalation du lithium dans* $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$

L'intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ a mis en évidence la réduction progressive du cuivre II puis du titane IV. Il nous a paru intéressant de vérifier si un phénomène analogue se produisait lors de l'intercalation du lithium dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

### VII-2-1 Préparation.

$Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ se prépare suivant la méthode utilisée pour obtenir la phase homologue du titane.
La réaction d'intercalation s'écrit :

$$x\ Li\text{-}C_4H_9 + \underset{(s_{500})}{Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3} \longrightarrow Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 + \frac{x}{2}\ C_8H_{18}$$

Lors de l'addition du butyl-lithium, le matériau prend instantanément une couleur foncée.

Deux compositions successives ont été obtenues : d'une part x = 0.5 et d'autre part x ≃ 1 lorsque le butyl-lithium est mis en excès.

### VII-2-2 Etude radiocristallographique.

Les spectres des composés $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.5, x ≃ 1) peuvent être indexés dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille dérivée de la variété basse température du Nasicon, ainsi que ceux de la maille hexagonale équivalente, sont donnés au tableau VII-8. La figure VII-21 représente le spectre de diffraction X de $LiCu_{0.5}Zr_2(PC_4)_3$.

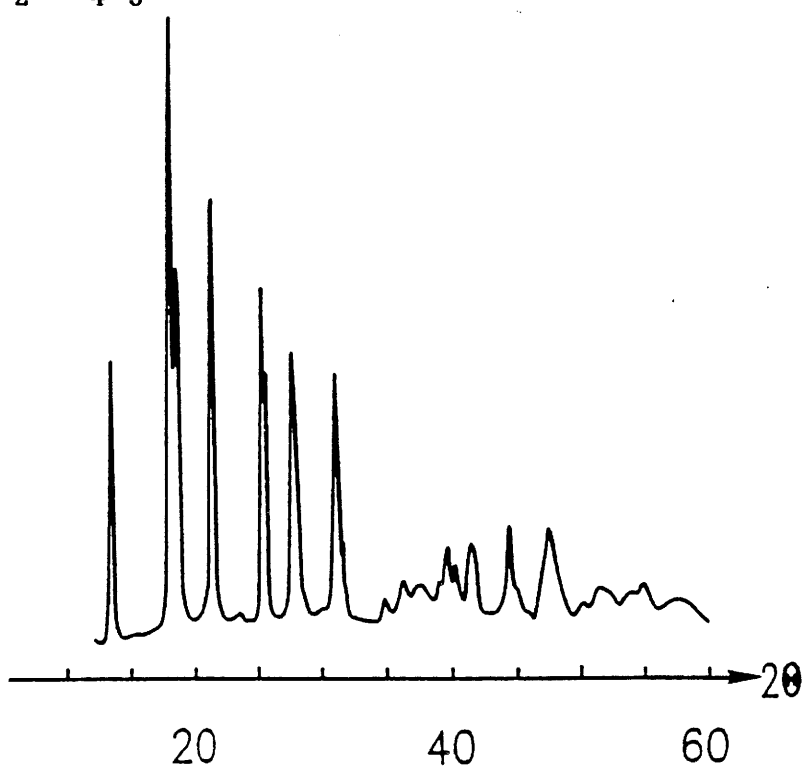



Fig.VII-21 : Diagramme de diffraction X de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau VII-8 : Paramètres de maille de $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 0.5$, $x \simeq 1$).

| x | $a_h$ (±0.02Å) | $c_h$ (±0.05Å) | $a_m$ (±0.04Å) | $b_m$ (±0.02Å) | $c_m$ (±0.04Å) | $\beta$ (±0.06°) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 8.84 | 22.77 | 15.31 | 8.84 | 18.29 | 123.9 |
| 0.5 | 8.86 | 23.04 | 15.35 | 8.86 | 18.46 | 123.7 |
| 1 | 8.90 | 23.23 | 15.42 | 8.90 | 18.59 | 123.6 |

Comme pour les phosphates homologues du titane, lorsque le taux de lithium augmente, le paramètre $a_h$ varie faiblement, tandis que le paramètre $c_h$ de la maille hexagonale augmente de façon sensible.

Cette évolution du paramètre $c_h$ va dans le sens d'une réduction de $Cu^{II}$ en $Cu^{I}$ de taille plus élevée.

### VII-2-3 Etude par RPE.

L'étude a été faite à température ambiante.

Le spectre RPE de $Li_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ révèle que la quasi totalité du cuivre II a été réduite à l'état de cuivre monovalent. Le phosphate peut alors s'écrire $Li_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

L'intercalation de 0.5 lithium supplémentaire montre que le cuivre divalent se trouve encore à l'état de traces ($g_{\parallel} = 2.37$, $g_{\perp} = 2.08$) (Fig.VII-22). De plus, il apparaît deux signaux supplémentaires.Le signal à $g = 2.003$ correspond à un électron piégé, celui à $g = 1.99$ peut être caractéristique de $Zr^{3+}$ comme l'ont montré N.SCHWARTZ et al dans des verres fluorés (80,81). Cette hypothèse sera

discutée ultérieurement.

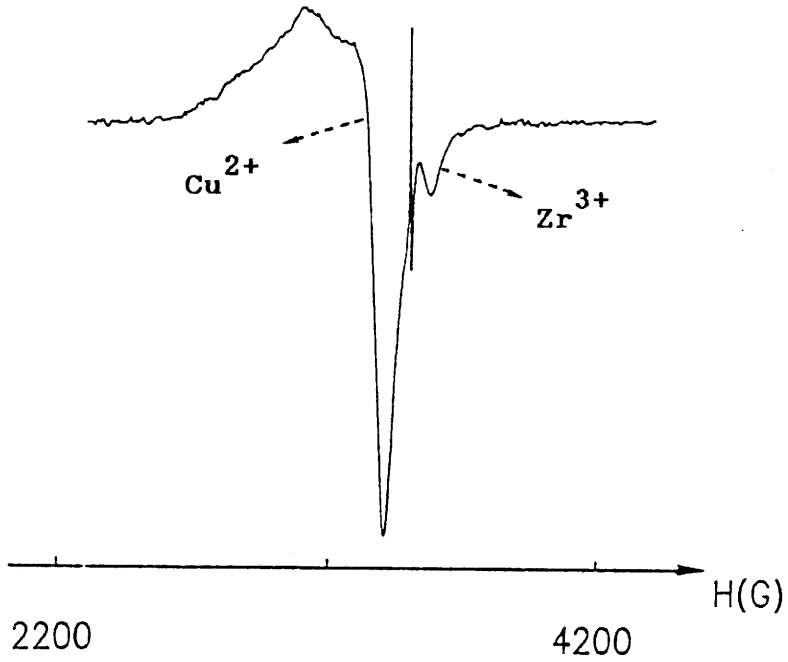



Fig.VII-22 : Spectre RPE de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

VII-2-4 Etude magnétique.

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique ont été mesurées pour $Li_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ et $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Dans le premier cas, les valeurs des susceptibilités expérimentales sont du même ordre de grandeur que celles des susceptibilités diamagnétiques des ions présents.

La courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ pour $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ passe par l'origine et s'incurve vers l'axe des températures lorsque T croît (Fig.VII-23). Cette évolution semble bien s'apparenter au comportement d'un ion $d^1$.

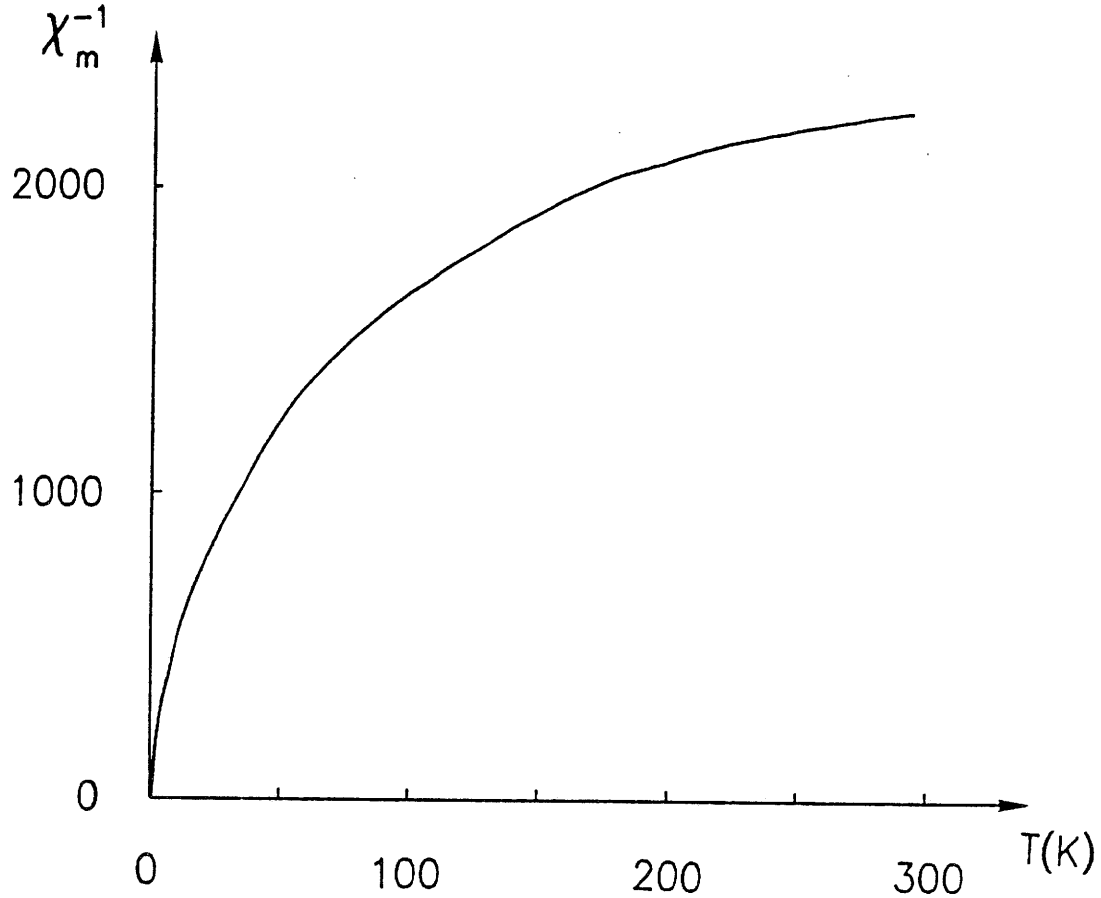



Fig.VII-23 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

## VII-2-5 Etude de la résonance magnétique nucléaire du lithium et du cuivre dans $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Les spectres RMN du lithium pour les phosphates $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les phases homologues du titane.

La figure VII-24 donne les spectres de $^7Li$ des phases $Li_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ et $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Comme pour $Li_{0.5}Cu^I_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$, le spectre de

$Li_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ est caractéristique d'un effet quadripolaire du premier ordre du $^7Li$. Cependant l'éclatement observé est beaucoup plus important (56.231 kHz). De plus, il est légérement dissymétrique (27.72 kHz et 28.51 kHz) par rapport à la raie centrale.

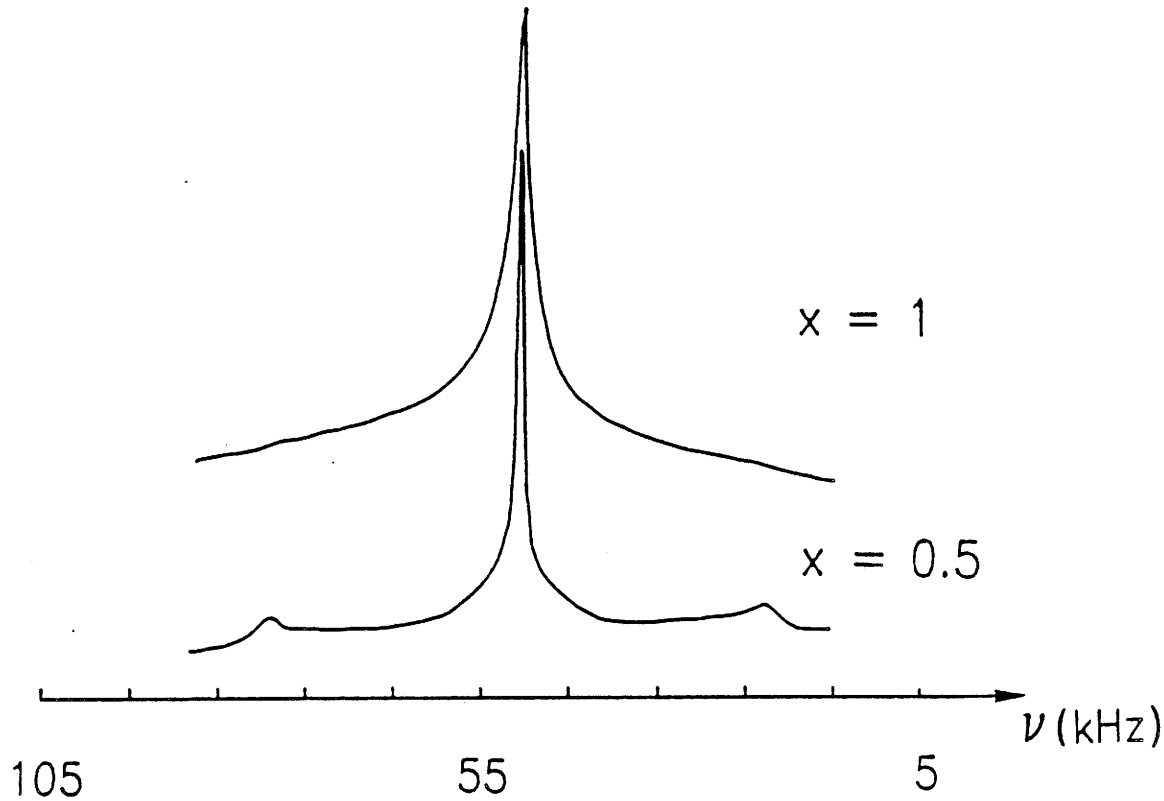



Fig.VII-24 : Spectres RMN de $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x=0.5 ou 1).

Le calcul du second moment montre que le lithium se trouve dans le site M(1) laissé vide par le cuivre. En effet, lorsque le lithium se trouve dans le même site que le cuivre, le second moment vaut 14.6 $G^2$. Lorsque le cuivre est dans un site M(1) et le lithium dans le site laissé vacant par le cuivre, le second moment prend une valeur de 0.10 $G^2$. Cette valeur est comparable à celle déduite du spectre expérimental :

$$M_{2\ exp.} = 0.29\ G^2.$$

Lorsque le taux de lithium augmente, l'éclatement

quadripolaire n'est plus visible. D'autre part, le pic central s'élargit. Cet élargissement peut s'interpréter comme une interaction magnétique entre le spin nucléaire du lithium et les spins électroniques d'un ion paramagnétique comme $Zr^{3+}$.

Le spectre RMN de $^{63}Cu$ pour $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ est identique à celui de $Li_2Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. La présence de cuivre monovalent est ainsi confirmée.

En conclusion, lors de l'intercalation du lithium dans $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$), le cuivre II est réduit en cuivre I puis une partie du zirconium IV se réduit en zirconium III. La RMN du cuivre permet d'exclure l'apparition de cuivre métallique. La formule de ce phosphate peut alors s'écrire :

$$LiCu^{I}_{0.5}Zr^{III}_{0.5}Zr^{IV}_{1.5}(PO_4)_3.$$

## VII-3 *Insertion du magnésium dans $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.*

### VII-3-1 Méthode de préparation.

$Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ est préparé par action du magnésium sur $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ élaboré par voie solide ou sol-gel.

L'équation de réaction s'écrit :

$$0.25\ Mg + Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3 \longrightarrow Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3.$$

Cette réaction se fait en tube de silice scellé sous vide pendant 15 heures à 700°C.

Comme pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, on obtient deux variétés de $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Elles seront notées ($s_{Mg}$) pour le composé préparé à partir de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) et ($g_{Mg}$) pour celui obtenu à partir de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

Les deux phosphates obtenus sont blancs.

### VII-3-2 Etude radiocristallographique.

Les deux variétés de $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ cristallisent dans le système monoclinique. Les spectres de diffraction X sont présentés à la figure VII-25. Les dépouillements sont donnés en annexe (Tableaux XI et XII).

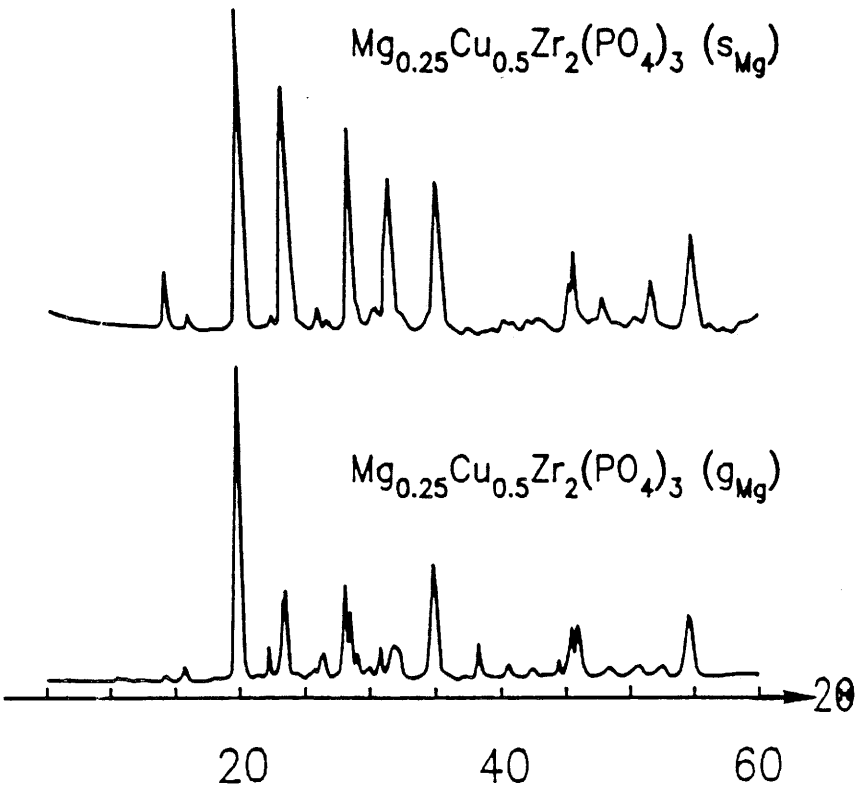



Fig.VII-25 : Diagrammes de diffraction X des phosphates $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente et de la maille monoclinique sont donnés au tableau VII-9.

Tableau VII-9 : Paramètres de maille des phases $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).

| | $a_h$ (±0.02Å) | $c_h$ (±0.05Å) | $a_m$ (±0.04Å) | $b_m$ (±0.02Å) | $c_m$ (±0.04Å) | $\beta$ (±0.06°) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $s_{Mg}$ | 8.87 | 22.41 | 15.26 | 8.88 | 9.01 | 124.03 |
| $g_{Mg}$ | 8.87 | 22.22 | 15.36 | 8.87 | 9.03 | 124.7 |

Les paramètres de maille des phases $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$) sont proches des paramètres de maille de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ préparé à partir de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ ou $g_{800}$).

### VII-3-3 Etude par RPE.

Les paramètres RPE des deux variétés $Mg_{0.25}Cu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$) sont donnés au tableau VII-10.

L'existence du spectre hyperfin pour ces deux composés montre que la majeure partie de $Cu^{2+}$ a été réduite en $Cu^{+}$. La formule présumée peut donc s'écrire $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau VII-10 : Paramètres RPE de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).

| | $g_x$ | $g_y$ | $g_z$ | $A_z$ |
|---|---|---|---|---|
| $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) | 2.07 | 2.07 | 2.37 | 118 |
| $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) | 2.05 | 2.11 | 2.40 | 95 |

### VII-3-4 Propriétés luminescentes.

Comme dans le cas des phosphates hydrogénés $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$), les variétés ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$) de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ne présentent pas le même comportement.

En effet, à 300K, $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) présente sous excitation à 254 nm une large bande d'émission à 440 nm (Fig.VII-26). La bande d'excitation,correspondant à une longueur d'onde d'émission à 570 nm, centrée à 280 nm, présente un épaulement très marqué à 320 nm (Fig.VII-27).

A basse température, seule l'émission bleue (410nm) est présente (Fig.VII-26). Le spectre d'excitation pour une émission à 410 nm présente une bande avec un maximum à 270 nm (Fig.VII-28).

Le phosphate $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) ne présente quant à lui aucune luminescence à température ambiante.

A basse température (20K), sous excitation continue à 254 nm, il présente trois bandes d'émission centrées à 410 nm, 470 nm et 550 nm (Fig.VII-29). Les spectres d'excitation pour des longueurs d'onde d'émission à 550 nm et 430 nm se recouvrent (Fig.VII-30,31).

Ces comportements sont identiques à ceux observés dans le cas des phosphates hydrogénés $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$). Ainsi, les propriétés de ces matériaux sont fortement liées au mode de préparation du $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ de départ. Afin d'expliquer ces résultats, il sera nécessaire d'envisager une approche structurale de ces phosphates.

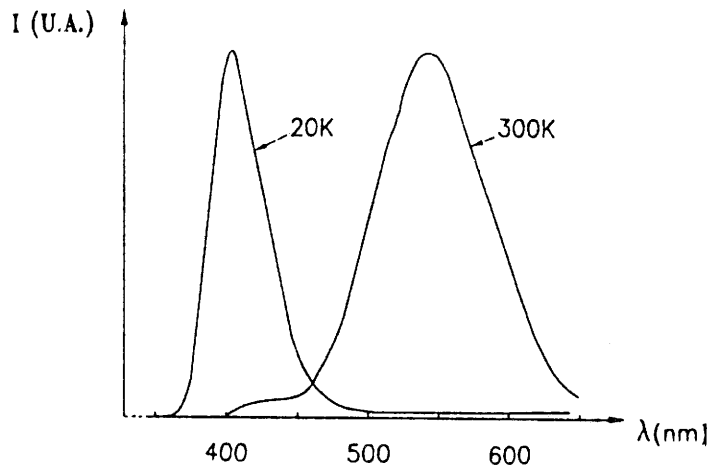



Fig.VII-26 : Spectres d'émission de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) sous excitation continue à 254 nm.

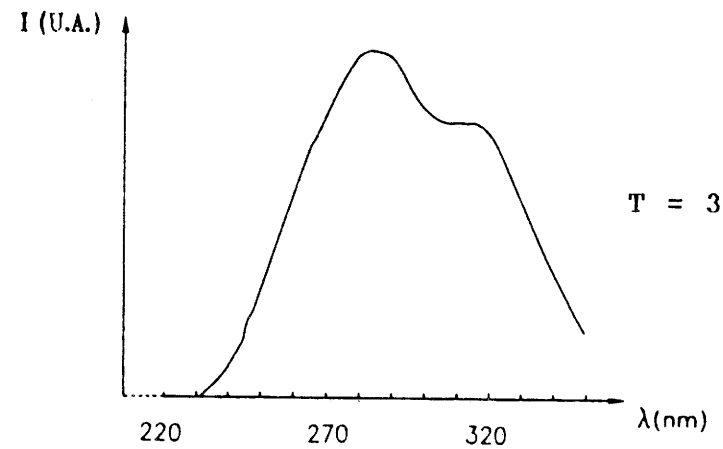



Fig.VII-27 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) pour l'émission à 550 nm.

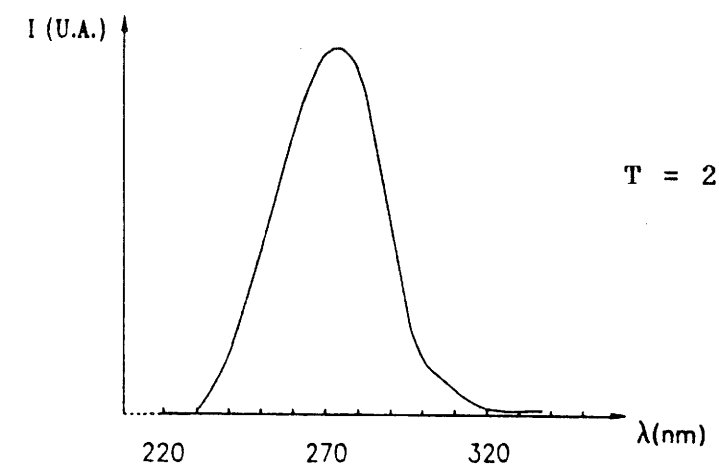



Fig.VII-28 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) pour l'émission à 430 nm.

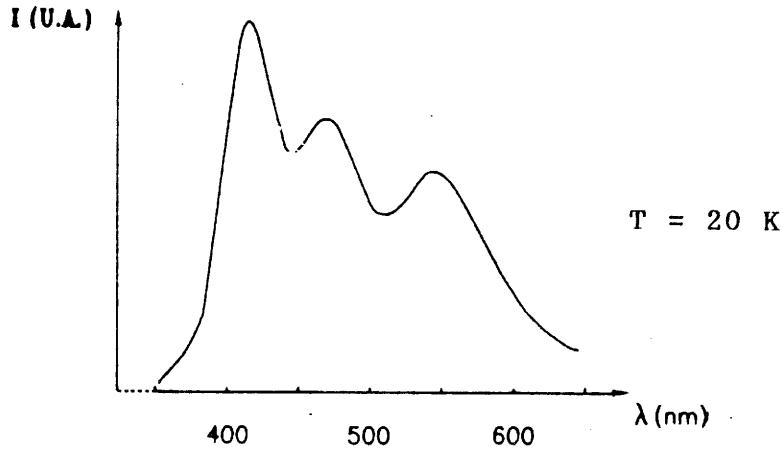



Fig.VII-29 : Spectres d'émission de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) sous excitation continue à 254 nm.

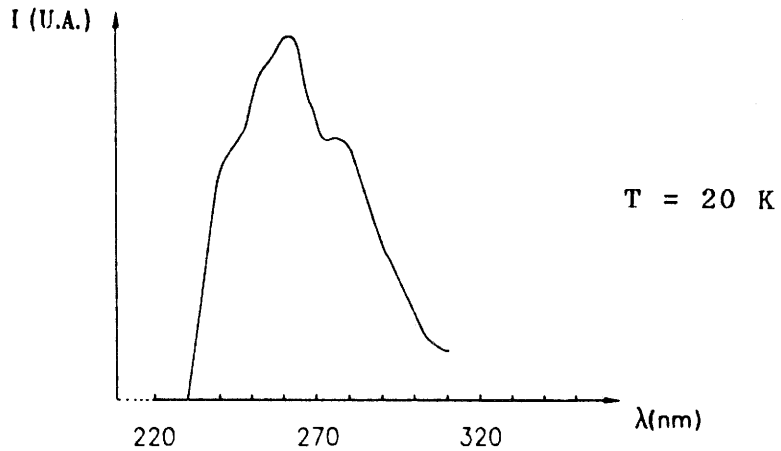



Fig.VII-30 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) pour l'émission à 550 nm.

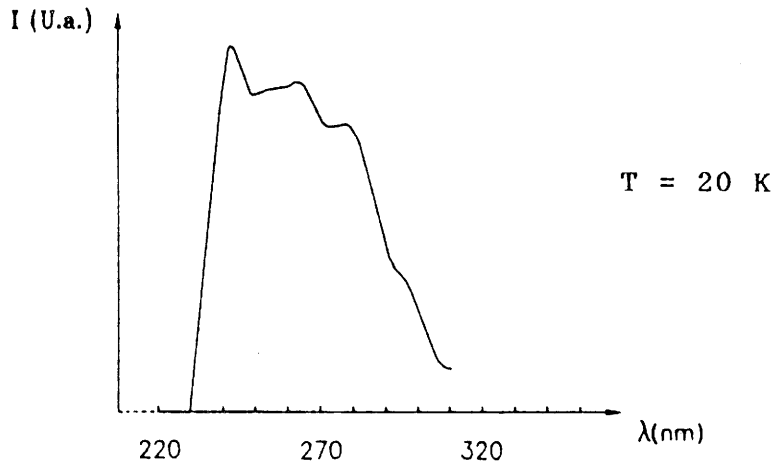



Fig.VII-31 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) pour l'émission à 430 nm.

# CONCLUSION.

L'objectif de ce travail était double. Une première démarche a permis d'étudier la localisation du cuivre (I ou II) dans les phosphates de type Nasicon. Cette investigation a nécessité l'utilisation de techniques complémentaires en particulier de l'EXAFS. La connaissance très détaillée de l'environnement du cuivre dans ces matériaux était l'étude indispensable à l'établissement de modèles rendant compte de leurs propriétés catalytiques et luminescentes. Le second intérêt visait à exploiter le caractère lacunaire de ces matériaux en envisageant des réactions d'enrichissement en cuivre présentant des degrés d'oxydation inédits.

L'obtention par voie sol-gel de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, amorphe à 400°C, a permis de tester ce matériau lors de la transformation du butane en acide acétique.

Remarquable par ses propriétés luminescentes, le phosphate $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ a fait l'objet d'investigations poussées. Une étude par diffraction X a montré la localisation de Cu(I) dans le site M(1) de la structure Nasicon. L'analyse par EXAFS a, quant à elle, clairement mis en évidence l'existence de paires Cu(I)-Cu(I) au sein de ce site, confirmant ainsi le modèle proposé pour expliquer les propriétés luminescentes. Le mécanisme d'oxydo-réduction $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ est donc corrélé au déplacement de Cu(II) du centre du site M(1) pour $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ vers une position décentrée de Cu(I) dans $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).

Le caractère lacunaire du phosphate de cuivre de type Nasicon a été souligné :

* par <u>l'enrichissement</u> en cuivre de ces matériaux. Ainsi $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ et deux variétés de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ ont été obtenues et caractérisées.

* par <u>l'intercalation</u> notamment du lithium et de l'hydrogène dans les phosphates $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr). Diverses techniques ont été nécessaires pour caractériser les degrés d'oxydation inédits ($Ti^{3+}$, $Zr^{3+}$) apparaissant aux étapes successives de la réduction et pour analyser les composés obtenus (RMN du lithium, du cuivre et du proton ; EXAFS et microscopie électronique à haute résolution pour le

composé hydrogéné $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$). En général, il a été mis en évidence que les matériaux ont des propriétés différentes, notamment sur le plan de la luminescence, suivant qu'ils sont préparés par voie sol-gel ou par voie solide. La variété des résultats obtenus indique l'originalité de la structure de ces phosphates de cuivre de type Nasicon.

# ANNEXE.

Tableau I : Indexation de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 101 | 7.57 | 7.51 |
| 002 | 7.27 | 7.29 |
| 011 | | 7.29 |
| 110 | 6.93 | 6.91 |
| $20\bar{2}$ | | 6.90 |
| 200 | 6.10 | 6.08 |
| $11\bar{2}$ | | 6.06 |
| $21\bar{1}$ | 5.47 | 5.46 |
| $21\bar{3}$ | 4.65 | 4.66 |
| $30\bar{1}$ | | 4.61 |
| $30\bar{3}$ | | 4.61 |
| 112 | 4.38 | 4.38 |
| $20\bar{4}$ | | 4.37 |
| $31\bar{2}$ | 4.21 | 4.21 |
| 020 | | 4.21 |
| $12\bar{1}$ | 4.01 | 4.02 |
| $21\bar{4}$ | 3.86 | 3.88 |
| $12\bar{2}$ | 3.76 | 3.79 |
| 202 | | 3.75 |
| $11\bar{4}$ | | 3.75 |
| 004 | 3.64 | 3.65 |
| 310 | | 3.64 |
| 022 | | 3.64 |
| $31\bar{4}$ | | 3.64 |
| $40\bar{2}$ | 3.59 | 3.59 |
| 220 | 3.46 | 3.46 |
| $40\bar{4}$ | | 3.45 |
| $12\bar{3}$ | 3.38 | 3.39 |
| $10\bar{5}$ | 3.28 | 3.28 |
| 203 | 3.06 | 3.06 |
| 104 | | 3.06 |
| $11\bar{5}$ | | 3.06 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 400 | 3.03 | 3.03 |
| $22\bar{4}$ | | 3.03 |
| $41\bar{5}$ | 2.94 | 2.95 |
| 213 | 2.87 | 2.87 |
| 114 | | 2.87 |
| $20\bar{6}$ | | 2.87 |
| 030 | 2.80 | 2.80 |
| 222 | | 2.80 |
| $40\bar{6}$ | | 2.80 |
| $50\bar{5}$ | 2.77 | 2.76 |
| 024 | 2.75 | 2.76 |
| $31\bar{6}$ | | 2.75 |
| $42\bar{2}$ | 2.73 | 2.73 |
| 130 | | 2.73 |
| $51\bar{2}$ | 2.67 | 2.67 |
| $13\bar{2}$ | | 2.67 |
| 420 | 2.460 | 2.460 |
| 132 | | 2.459 |
| $51\bar{6}$ | | 2.458 |
| $60\bar{4}$ | 2.427 | 2.428 |
| $33\bar{2}$ | | 2.428 |
| 500 | | 2.427 |
| $50\bar{7}$ | 2.351 | 2.350 |
| 332 | 2.307 | 2.304 |
| 224 | 2.189 | 2.188 |
| $40\bar{8}$ | | 2.186 |
| $41\bar{8}$ | 2.122 | 2.116 |
| 026 | 2.108 | 2.106 |
| $70\bar{4}$ | 2.074 | 2.072 |
| 104 | | 2.072 |
| 430 | 2.061 | 2.059 |

Tableau II : Indexation de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 101 | 7.98 | 7.83 |
| $11\bar{2}$ | 6.36 | 6.37 |
| 200 | | 6.35 |
| $01\underline{2}$ | 5.77 | 5.76 |
| $21\bar{1}$ | | 5.74 |
| $21\bar{2}$ | 5.60 | 5.60 |
| 102 | 5.37 | 5.34 |
| $20\underline{1}$ | 4.99 | 4.96 |
| $11\bar{3}$ | | 4.96 |
| $11\underline{2}$ | 4.57 | 4.57 |
| $20\bar{4}$ | | 4.57 |
| $02\underline{0}$ | 4.43 | 4.42 |
| $31\bar{2}$ | | 4.42 |
| 013 | 4.38 | 4.39 |
| $21\bar{4}$ | 4.06 | 4.06 |
| 103 | 4.00 | 4.02 |
| $20\underline{2}$ | 3.93 | 3.91 |
| $11\bar{4}$ | | 3.91 |
| 121 | 3.83 | 3.85 |
| 310 | | 3.82 |
| $02\underline{2}$ | | 3.82 |
| $31\bar{4}$ | | 3.82 |
| $40\bar{3}$ | 3.81 | 3.81 |
| $00\underline{4}$ | 3.79 | 3.79 |
| $40\bar{2}$ | | 3.77 |
| $01\underline{4}$ | 3.49 | 3.49 |
| $41\bar{2}$ | | 3.47 |
| $10\bar{5}$ | 3.42 | 3.41 |
| 122 | | 3.40 |
| $20\underline{3}$ | 3.19 | 3.19 |
| $11\bar{5}$ | | 3.19 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $40\underline{0}$ | 3.14 | 3.14 |
| $22\bar{4}$ | | 3.14 |
| $13\bar{1}$ | 2.89 | 2.89 |
| $51\bar{3}$ | | 2.89 |
| $42\bar{3}$ | | 2.89 |
| $13\underline{0}$ | 2.86 | 2.87 |
| $42\bar{2}$ | | 2.87 |
| $51\bar{4}$ | | 2.87 |
| $10\bar{6}$ | 2.798 | 2.798 |
| 411 | 2.677 | 2.679 |
| $22\underline{3}$ | 2.589 | 2.585 |
| $40\bar{7}$ | | 2.584 |
| 214 | 2.559 | 2.554 |
| $20\bar{7}$ | 2.523 | 2.528 |
| $22\underline{4}$ | 2.283 | 2.284 |
| $40\bar{8}$ | | 2.283 |
| $50\bar{8}$ | 2.222 | 2.229 |
| 520 | 2.202 | 2.203 |
| $04\underline{1}$ | 2.186 | 2.187 |
| $62\bar{3}$ | | 2.187 |
| $62\bar{5}$ | | 2.187 |
| $14\bar{1}$ | | 2.186 |
| $14\underline{1}$ | 2.127 | 2.127 |
| $70\bar{3}$ | | 2.127 |
| 142 | 2.037 | 2.042 |
| 431 | | 2.034 |
| $34\bar{1}$ | 2.011 | 2.010 |
| $34\bar{3}$ | | 2.010 |
| $52\bar{8}$ | 1.991 | 1.990 |
| $51\bar{9}$ | 1.964 | 1.965 |
| 107 | | 1.964 |

Tableau III: Indexation de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $11\bar{1}$ | 7.56 | 7.54 |
| 110 | 7.19 | 7.20 |
| 002 | | 7.18 |
| $11\bar{2}$ | 6.21 | 6.26 |
| 200 | | 6.19 |
| $21\bar{2}$ | 5.63 | 5.63 |
| $21\bar{3}$ | 4.81 | 4.83 |
| $11\bar{3}$ | | 4.81 |
| $20\bar{4}$ | 4.41 | 4.43 |
| 020 | | 4.42 |
| $31\bar{2}$ | | 4.42 |
| 112 | | 4.39 |
| $12\bar{2}$ | 3.96 | 3.96 |
| $11\bar{4}$ | 3.77 | 3.77 |
| 022 | | 3.77 |
| 220 | 3.61 | 3.60 |
| 004 | | 3.59 |
| 113 | 3.47 | 3.47 |
| 301 | | 3.46 |
| $32\bar{2}$ | 3.34 | 3.34 |
| $22\bar{4}$ | 3.13 | 3.13 |
| 400 | 3.10 | 3.10 |
| $32\bar{4}$ | 3.04 | 3.04 |
| $50\bar{4}$ | | 3.04 |
| $12\bar{4}$ | | 3.03 |
| $51\bar{4}$ | 2.87 | 2.87 |
| 005 | | 2.87 |
| $20\bar{6}$ | | 2.87 |
| 130 | | 2.87 |
| $42\bar{2}$ | | 2.87 |
| 024 | 2.79 | 2.79 |
| $51\bar{2}$ | | 2.78 |
| 312 | | 2.77 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 131 | 2.74 | 2.74 |
| $41\bar{6}$ | | 2.74 |
| $42\bar{1}$ | | 2.73 |
| $51\bar{6}$ | 2.56 | 2.56 |
| $33\bar{2}$ | | 2.55 |
| $60\bar{4}$ | | 2.55 |
| 132 | | 2.55 |
| $11\bar{6}$ | | 2.55 |
| 420 | | 2.54 |
| $40\bar{8}$ | 2.212 | 2.217 |
| 040 | | 2.212 |
| 318 | 2.119 | 2.116 |
| $24\bar{2}$ | | 2.115 |
| $42\bar{8}$ | 1.983 | 1.982 |
| $50\bar{9}$ | 1.962 | 1.966 |
| $40\bar{9}$ | | 1.963 |
| $52\bar{8}$ | | 1.960 |

Tableau IV : Indexation de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g).

| hkl | $d_{obs.}$ (Å) | $d_{calc.}$ (Å) |
|---|---|---|
| 110 | 7.07 | 7.05 |
| $21\bar{2}$ | 5.49 | 5.51 |
| 012 | | 5.44 |
| $31\bar{2}$ | 4.38 | 4.36 |
| $20\bar{4}$ | 4.33 | 4.35 |
| 020 | | 4.31 |
| 112 | | 4.29 |
| $31\bar{4}$ | 3.77 | 3.72 |
| $22\bar{2}$ | 3.68 | 3.70 |
| 310 | | 3.68 |
| $11\bar{4}$ | | 3.68 |
| 220 | 3.52 | 3.52 |
| $32\bar{2}$ | 3.28 | 3.28 |
| $22\bar{4}$ | 3.06 | 3.06 |
| 400 | | 3.05 |
| $50\bar{4}$ | 3.00 | 3.00 |
| $32\bar{4}$ | | 2.98 |
| $20\bar{6}$ | 2.80 | 2.80 |
| 130 | | 2.80 |
| 222 | | 2.79 |
| $42\bar{4}$ | 2.75 | 2.75 |
| $52\bar{2}$ | | 2.75 |
| $31\bar{6}$ | | 2.75 |
| 024 | 2.71 | 2.71 |
| 312 | | 2.72 |
| $23\bar{2}$ | 2.67 | 2.67 |
| $21\bar{6}$ | | 2.67 |
| 032 | | 2.66 |
| $33\bar{2}$ | 2.498 | 2.499 |
| 420 | | 2.498 |
| 132 | 2.479 | 2.485 |
| $11\bar{6}$ | | 2.484 |
| 204 | | 2.470 |

| hkl | $d_{obs.}$ (Å) | $d_{calc.}$ (Å) |
|---|---|---|
| $61\bar{2}$ | 2.281 | 2.280 |
| $24\bar{4}$ | 1.927 | 1.932 |
| $13\bar{6}$ | | 1.927 |
| $52\bar{8}$ | | 1.924 |

Tableau V : Indexation de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $11\bar{2}$ | 6.27 | 6.27 |
| 200 | | 6.30 |
| 112 | 4.48 | 4.49 |
| $10\bar{4}$ | 4.40 | 4.35 |
| 020 | 4.34 | 4.34 |
| 202 | 3.83 | 3.82 |
| 121 | 3.77 | 3.77 |
| 004 | | 3.77 |
| 022 | 3.75 | 3.76 |
| $31\bar{4}$ | | 3.76 |
| $22\bar{1}$ | 3.73 | 3.73 |
| 104 | 3.14 | 3.14 |
| $22\bar{4}$ | | 3.14 |
| $12\bar{4}$ | 3.09 | 3.07 |
| $32\bar{4}$ | 3.00 | 3.01 |
| $50\bar{3}$ | 2.94 | 2.95 |
| 015 | 2.84 | 2.85 |
| 024 | | 2.85 |
| $50\bar{2}$ | | 2.84 |
| $21\bar{6}$ | 2.82 | 2.82 |
| 130 | | 2.82 |
| $13\bar{2}$ | 2.76 | 2.76 |
| $50\bar{1}$ | 2.66 | 2.67 |
| 223 | 2.53 | 2.53 |
| 132 | | 2.53 |
| $51\bar{6}$ | | 2.53 |
| 115 | 2.495 | 2.497 |
| $33\bar{2}$ | | 2.945 |
| $33\bar{3}$ | 2.466 | 2.466 |
| $60\bar{4}$ | | 2.464 |

Tableau VI : Indexation de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 012 | 6.20 | 6.24 |
| 104 | 4.42 | 4.44 |
| 110 | 4.37 | 4.39 |
| 113 | 3.75 | 3.76 |
| 024 | 3.11 | 3.12 |
| 116 | 2.80 | 2.81 |
| 300 | 2.53 | 2.53 |
| 208<br>220 | 2.215 | 2.221<br>2.195 |
| 217 | 2.118 | 2.116 |
| 134 | 1.973 | 1.968 |
| 042 | 1.869 | 1.873 |
| 321 | 1.739 | 1.739 |
| 140 | 1.656 | 1.659 |
| 164<br>0513 | 1.130 | 1.134<br>1.130 |
| 2413 | 1.092 | 1.093 |

Tableau VII : Indexation de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 200 | 6.15 | 6.15 |
| $11\bar{2}$ | | 6.15 |
| 112 | 4.51 | 4.51 |
| 022 | 4.20 | 4.20 |
| $31\bar{2}$ | | 4.19 |
| 021 | 4.01 | 4.05 |
| $31\bar{1}$ | | 4.05 |
| $31\bar{3}$ | | 4.05 |
| 004 | 3.83 | 3.84 |
| 022 | 3.68 | 3.68 |
| 310 | | 3.68 |
| $31\bar{4}$ | | 3.68 |
| 311 | 3.27 | 3.25 |
| $40\bar{5}$ | 3.16 | 3.18 |
| 400 | 3.07 | 3.07 |
| $22\bar{4}$ | | 3.07 |
| 005 | | 3.07 |
| $31\bar{6}$ | 2.82 | 2.83 |
| 130 | 2.73 | 2.73 |
| $42\bar{2}$ | | 2.73 |
| $51\bar{4}$ | | 2.73 |
| 025 | 2.475 | 2.479 |
| $51\bar{6}$ | | 2.479 |
| $31\bar{7}$ | | 2.479 |
| $33\bar{2}$ | 2.426 | 2.422 |
| $13\bar{4}$ | 2.359 | 2.359 |
| 510 | | 2.359 |
| $42\bar{6}$ | | 2.359 |
| 224 | 2.257 | 2.257 |
| 116 | 2.194 | 2.197 |
| $20\bar{8}$ | | 2.197 |
| 007 | | 2.195 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 403 | 2.173 | 2.173 |
| $22\bar{7}$ | | 2.173 |
| 422 | 2.106 | 2.109 |
| 134 | | 2.109 |
| $51\bar{8}$ | | 2.109 |
| 600 | 2.045 | 2.049 |
| $33\bar{6}$ | | 2.049 |
| $60\bar{8}$ | | 2.048 |
| 512 | 1.989 | 1.988 |
| $13\bar{6}$ | | 1.988 |
| $42\bar{8}$ | | 1.988 |
| 240 | 1.981 | 1.985 |
| 117 | 1.937 | 1.932 |
| $24\bar{4}$ | 1.903 | 1.902 |
| 333 | | 1.902 |
| 601 | | 1.902 |
| $33\bar{7}$ | | 1.902 |

Tableau VIII : Indexation de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 110 | 6.94 | 6.98 |
| $20\bar{2}$ | | 6.95 |
| $11\bar{2}$ | 6.05 | 6.08 |
| 200 | | 6.05 |
| $30\bar{2}$ | 4.85 | 4.90 |
| 112 | 4.31 | 4.33 |
| $20\bar{4}$ | | 4.32 |
| 020 | 4.27 | 4.28 |
| $31\bar{2}$ | | 4.25 |
| 013 | 4.15 | 4.15 |
| 103 | 3.78 | 3.75 |
| 022 | 3.66 | 3.66 |
| $40\bar{3}$ | | 3.66 |
| 310 | | 3.65 |
| $31\bar{4}$ | | 3.65 |
| 004 | 3.53 | 3.56 |
| 220 | 3.49 | 3.49 |
| 113 | 3.43 | 3.43 |
| $20\bar{5}$ | | 3.43 |
| $41\bar{2}$ | 3.32 | 3.33 |
| $32\bar{2}$ | 3.22 | 3.22 |
| $41\bar{4}$ | | 3.22 |
| $22\bar{4}$ | 3.04 | 3.04 |
| 400 | 3.02 | 3.03 |
| $11\bar{5}$ | | 3.00 |
| 203 | | 3.00 |
| $12\bar{4}$ | 2.96 | 2.96 |
| $41\bar{5}$ | | 2.95 |
| $50\bar{5}$ | 2.77 | 2.78 |
| 130 | | 2.77 |
| $51\bar{3}$ | | 2.77 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $51\bar{4}$ | 2.74 | 2.76 |
| 024 | | 2.76 |
| 312 | | 2.76 |
| $31\bar{6}$ | | 2.73 |
| $10\bar{6}$ | 2.61 | 2.62 |
| $12\bar{5}$ | 2.55 | 2.56 |
| 411 | | 2.55 |
| $13\bar{3}$ | | 2.54 |
| $23\bar{3}$ | | 2.54 |
| $11\bar{6}$ | 2.51 | 2.518 |
| 204 | 2.49 | 2.50 |
| $51\bar{6}$ | 2.461 | 2.465 |
| $33\bar{2}$ | | 2.464 |
| 303 | | 2.460 |
| $30\bar{7}$ | | 2.460 |
| 025 | 2.364 | 2.368 |
| 313 | | 2.364 |
| $31\bar{7}$ | | 2.364 |
| $52\bar{2}$ | | 2.362 |
| 016 | 2.283 | 2.284 |
| 224 | 2.162 | 2.164 |
| $40\bar{8}$ | | 2.158 |
| $62\bar{3}$ | 2.101 | 2.102 |
| $62\bar{5}$ | | 2.102 |
| $70\bar{5}$ | | 2.097 |
| $70\bar{6}$ | 2.058 | 2.060 |
| 422 | | 2.057 |
| $52\bar{7}$ | | 2.054 |
| $20\bar{8}$ | 2.047 | 2.049 |
| 042 | | 2.047 |
| $71\bar{7}$ | 1.930 | 1.934 |
| $13\bar{6}$ | | 1.930 |
| $42\bar{8}$ | | 1.927 |
| $24\bar{4}$ | 1.915 | 1.916 |

Tableau IX : Indexation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 200 | 6.43 | 6.44 |
| $11\bar{1}$ | 6.32 | 6.32 |
| 111 | 4.60 | 4.59 |
| $20\bar{2}$ | 4.53 | 4.52 |
| $31\bar{1}$ | 4.44 | 4.44 |
| $11\bar{2}$ | 3.88 | 3.89 |
| 310 | 3.85 | 3.86 |
| 021 | 3.82 | 3.81 |
| 400 | 3.23 | 3.22 |
| $22\bar{2}$ | 3.16 | 3.16 |
| 311 | 2.92 | 2.91 |
| 022<br>512 | 2.88 | 2.88<br>2.87 |
| $31\bar{3}$ | 2.85 | 2.86 |
| 420 | 2.61 | 2.60 |
| $13\underline{1}$<br>$51\bar{3}$ | 2.57 | 2.58<br>2.58 |
| $62\bar{2}$ | 2.23 | 2.22 |
| 113 | 2.196 | 2.188 |
| 600 | 2.155 | 2.146 |
| $71\bar{2}$<br>331 | 2.126 | 2.127<br>2.130 |
| $53\bar{1}$<br>240 | 2.096 | 2.098<br>2.091 |
| $71\bar{1}$ | 2.007 | 2.011 |
| $11\bar{4}$ | 1.993 | 1.991 |
| 214 | 1.923 | 1.929 |

Tableau X : Indexation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $11\bar{1}$ | 6.21 | 6.24 |
| $21\bar{1}$ | 5.63 | 5.60 |
| 011 | | 5.59 |
| $31\bar{1}$ | 4.48 | 4.45 |
| $12\bar{1}$ | 3.98 | 3.96 |
| 310 | 3.79 | 3.81 |
| $40\bar{1}$ | | 3.81 |
| 201 | | 3.80 |
| $31\bar{2}$ | 3.76 | 3.76 |
| $11\bar{2}$ | | 3.75 |
| $32\bar{1}$ | 3.36 | 3.36 |
| 400 | 3.16 | 3.16 |
| $22\bar{2}$ | 3.11 | 3.12 |
| 320 | 3.06 | 3.07 |
| $50\bar{2}$ | | 3.06 |
| 221 | 2.88 | 2.88 |
| $51\bar{2}$ | | 2.88 |
| 130 | | 2.88 |
| 112 | | 2.87 |
| $51\bar{1}$ | 2.82 | 2.83 |
| 311 | | 2.82 |
| $31\bar{3}$ | 2.78 | 2.78 |
| 420 | 2.58 | 2.58 |
| $60\bar{2}$ | | 2.57 |
| $33\bar{1}$ | 2.56 | 2.56 |
| 202 | | 2.56 |
| 131 | | 2.56 |
| 222 | 2.217 | 2.217 |
| 040 | | 2.217 |
| 421 | 2.131 | 2.130 |

Tableau XI: Indexation de $Mg_{.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (s).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 200 | 6.33 | 6.32 |
| 11$\bar{1}$ | | 6.32 |
| 21$\bar{1}$ | 5.63 | 5.60 |
| 111 | 4.51 | 4.53 |
| 20$\bar{2}$ | | 4.50 |
| 020 | 4.44 | 4.44 |
| 12$\bar{1}$ | 3.97 | 3.98 |
| 021 | 3.81 | 3.82 |
| 310 | | 3.81 |
| 012 | 3.43 | 3.44 |
| 121 | 3.36 | 3.39 |
| 32$\bar{1}$ | | 3.36 |
| 400 | 3.16 | 3.16 |
| 22$\bar{2}$ | | 3.16 |
| 102 | 3.11 | 3.13 |
| 12$\bar{2}$ | | 3.08 |
| 300 | 2.95 | 2.96 |
| 112 | | 2.96 |
| 50$\bar{1}$ | | 2.95 |
| 20$\bar{3}$ | | 2.94 |
| 42$\bar{1}$ | 2.86 | 2.87 |
| 51$\bar{2}$ | | 2.86 |
| 311 | | 2.86 |
| 022 | | 2.86 |
| 202 | 2.62 | 2.63 |
| 11$\bar{3}$ | | 2.63 |
| 131 | 2.57 | 2.58 |
| 420 | | 2.57 |
| 122 | 2.55 | 2.56 |
| 51$\bar{3}$ | | 2.56 |
| 33$\bar{1}$ | | 2.56 |
| 60$\bar{2}$ | | 2.54 |
| 33$\bar{2}$ | 2.414 | 2.417 |
| 60$\bar{1}$ | | 2.412 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 41$\bar{1}$ | 2.364 | 2.369 |
| 222 | 2.262 | 2.265 |
| 041 | 2.127 | 2.127 |
| 10$\bar{4}$ | 2.017 | 2.016 |
| 511 | | 2.015 |
| 13$\bar{3}$ | | 2.015 |
| 32$\bar{4}$ | 1.992 | 1.993 |
| 24$\bar{2}$ | | 1.990 |
| 340 | 1.962 | 1.964 |
| 34$\bar{2}$ | | 1.961 |
| 41$\bar{1}$ | 1.909 | 1.912 |
| 71$\bar{4}$ | | 1.910 |
| 042 | | 1.908 |
| 033 | | 1.905 |
| 440 | 1.815 | 1.816 |
| 142 | | 1.811 |

Tableau XII: Indexation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (g).

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| 200 | 6.21 | 6.26 |
| $21\bar{1}$ | 5.64 | 5.66 |
| 111 | 4.49 | 4.48 |
| 020 | 4.44 | 4.44 |
| $10\bar{2}$ | 4.32 | 4.30 |
| $12\bar{1}$ | 3.97 | 3.98 |
| 021 | 3.80 | 3.81 |
| 310 | 3.75 | 3.78 |
| 012 | 3.43 | 3.42 |
| 121 | 3.36 | 3.37 |
| $32\bar{1}$ | | 3.36 |
| $22\bar{2}$ | 3.16 | 3.18 |
| 102 | 3.10 | 3.09 |
| $32\bar{2}$ | 3.06 | 3.08 |
| $50\bar{2}$ | | 3.07 |
| $20\bar{3}$ | 2.95 | 2.96 |
| 030 | | 2.96 |
| $50\bar{1}$ | | 2.95 |
| 410 | | 2.95 |
| 405 | | 2.95 |
| $42\bar{1}$ | 2.88 | 2.88 |
| 130 | | 2.88 |
| $31\bar{3}$ | | 2.88 |
| 022 | 2.85 | 2.84 |
| $42\bar{2}$ | 2.82 | 2.83 |
| 311 | | 2.82 |
| $13\bar{1}$ | | 2.81 |
| $41\bar{3}$ | 2.78 | 2.80 |
| $60\bar{2}$ | 2.57 | 2.57 |
| 131 | | 2.57 |

| hkl | $d_{obs.}$(Å) | $d_{calc.}$(Å) |
|---|---|---|
| $33\bar{1}$ | 2.56 | 2.56 |
| 420 | | 2.56 |
| 212 | 2.489 | 2.489 |
| $61\bar{3}$ | 2.362 | 2.360 |
| $40\bar{4}$ | 2.282 | 2.281 |
| $41\bar{4}$ | 2.212 | 2.209 |
| 023 | 2.160 | 2.158 |
| $14\bar{1}$ | | 2.156 |
| 113 | 2.126 | 2.128 |
| 421 | | 2.126 |
| $04\bar{1}$ | | 2.125 |
| $71\bar{2}$ | | 2.124 |
| $24\bar{1}$ | | 2.124 |
| $61\bar{4}$ | 2.080 | 2.078 |
| $52\bar{4}$ | 1.996 | 2.000 |
| $24\bar{2}$ | | 1.995 |
| $70\bar{4}$ | | 1.994 |
| 123 | 1.965 | 1.965 |
| 402 | 1.905 | 1.905 |
| 042 | | 1.903 |
| 405 | 1.805 | 1.808 |
| $43\bar{4}$ | | 1.806 |
| $60\bar{5}$ | | 1.803 |
| 142 | | 1.803 |

# BIBLIOGRAPHIE.

1 - J.B. GOODENOUGH, H.Y.P. HONG et J.A. KAFALAS
Mat. Res. Bull., 11, 203, 1976.

2 - H.Y.P. HONG
Mat. Res. Bull., 11, 173, 1976.

3 - J. ALAMO et R. ROY
J. Amer. Ceram. Soc., 5, c78, 1984.

4 - G. LE POLLES, C. PARENT, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc., Paris, 306, Série II, 765, 1988.

5 - A. SERGHINI, M. KACIMI, M. ZIYAD et R. BROCHU
J. Chem. Phys., 85, 4, 499, 1988.

6 - A. MBANZA, E. BORDES, P. COURTINE, A. EL JAZOULI, J.L. SOUBEYROUX, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER.
Reactivity of solids, 5, 315, 1988.

7 - F. OUDET, A. VEJUS, T. KOMPANY, E. BORDES et P. COURTINE
Mat. Res. Bull., 24, 561, 1989.

8 - A. MBANZDA
Thèse de l'Université de COMPIEGNE, 1987.

9 - I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER
Eur. J. Solid State and Inorg. Chem., 26, 383, 1989.

10 - L.O. HAGMAN et P. KIERKEGAARD
Acta Chem. Scand., 22, 1822, 1968.

11 - R. MASSE, A. DURIF, J.C. GUITTEL et J. TORDJMAN
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 95, 47, 1972.

12 - C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAOUI, R. BROCHU et G. LE FLEM
C.R. Acad. Sc., Série C, 287, 169, 1978.

13 - R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE et G. LE FLEM
Mat. Res. Bull., 14, 85, 1978.

14 - M. PINTARD-SCREPEL, F. D'YVOIRE et F. REMY
C.R. Acad. Sc., Série C, 286, 381, 1978.

15 - J.P. BOILOT, G. COLLIN et R. COMES
Solid State Comm., 45, 231, 1983.

16 - J.P. BOILOT, G. COLLIN et Ph. COLOMBAN
Mat. Res. Bull., 22, 669, 1987.

17 - M. GUIOT DE LA ROCHERE
Thèse de 3ème cycle,
Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1984.

18 - M. KIZILYALLI, A. SUNGUR et D.S. JONES
J. Less Comm. Metals, 110, 249,1985.

19 - M. BARJ, H. PERTHUIS et Ph. COLOMBAN
Solid State Ionics, 11, 157, 1983.

20 - V. VON ALPEN, M.F. BELL,et W. WICHELHAUS
Mat. Res. Bull., 14, 1317, 1979.

21 - J.P. BOILOT, J.P. SALANIE, G. DESPLANCHES et
D. LE POITIER
Mat. Res. Bull., 14, 1469, 1979.

22 - J.J. DIDISHEIM, E. PRINCE et B.J. WUENSH
Solid State Ionics, 18 et 19, 944, 1986.

23 - Y. PIFFARD, A. VERBAERE et M. KINOSHITA
J. Solid State Chem., 71, 121, 1987.

24 - S. OYETOLA
Thèse de l'Université de Nantes, 1988.

25 - F. WUILLEMER
Rapport LURE 7103.

26 - D. DAGNEAUX et al.
Annales de Physique, 9, n°1, 1975.

27 - C. CARTIER
Thèse de l'Université de Paris Sud, 1988.

28 - E.A. STERN et K. KIM
Phys. Rev., B 23, 3781, 1981.

29 - S.M. HEALD
EXAFS and Near Edge Structure II, Springer-Verlag, 1983.

30 - P. LAGARDE et D. RAOUX
Communication privée, LURE, Orsay.

31 - T. ROISNEL
Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1989.

32 - A. MICHALOWICZ, M. VERDAGUER, Y. MATHEY et K. CLEMENT
Current Topics in Chemistry,
éd. H. MANDELKOW, Springer, Berlin, 1987.

33 - R.E. SAYERS, E.A. STERN, F.W. LYTLE
Adv. X. Ray Anal., 13, 248, 1970.

34 - G. TUNELL et C.J. KSANDA
J. Wash. Acad. Sci., 25, 32, 1935.
W. KURZ
Z. Krist., 92A, 355, 1935.

35 - J.N. VAN NIEKERK et F.R.L. SCHOENING
Acta Cryst., 6, 227, 1953.

36 - B.K. TEO
EXAFS : Basic Principles and Data Analysis,

Springer Verlag, 132, 1985.

37 - H.M. RIETVELD
J. Appl. Cryst., 2, 65, 1969.

38 - D.B. WILES, A. SAKTHIVEL et R.A. YOUNG
Program DBW 3 2S for Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns, School of physics, Georgia Institue of Technology, Atlanta, G A 30332, 1987.

39 - E. PRINCE
NBS, U.S. Tech., note n°1117, 8, 1980.

40 - A. SERGHINI IDRISSI
Thèse de 3ème cycle
Faculté des Sciences de Rabat, 1984.

41 - A. EL JAZOULI
Thèse d'état
Université de Bordeaux I, 1986.

42 - G. LE POLLES
Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1987.

43 - R. BERGER et M. HADDAD
Communication privée, CPMOH, Bordeaux I.

44 - A. EL JAZOULI, M. ALAMI, R. BROCHU, J.M. DANCE, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 71, 444, 1987.

45 - D. REINEN, C. FRIEDEL et V. PROPACH
Z. Anorg. Allg. Chem., 408, 1871, 1974

46 - A. EL JAZOULI, J.L. SOUBEYROUX, J.M. DANCE et G. LE FLEM
J. Solid State Chem., 65, 351, 1986.

47 - L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA
Adv. Physics, 1, 23, 1974.

48 - P. TARTE, A. RULMONT et C. MERCKAERT-ANSAY
Spectrochemica Acta, 42A, (9), 1009, 1986.

49 - J.C. STECK
Rapport de stage
RHONE POULENC Aubervilliers, Août-Novembre 1989.

50 - E.M. Mc CARRON, J.C. CALABRESE et M.A. SUBRAMANIA
Mat. Res. Bull., 92, 1421, 1987.

51 - A. BOIREAU, J.L. SOUBEYROUX, M. BELKHIRIA, I. BUSSEREAU, P. GRAVEREAU, R. OLAZCUAGA et G. LE FLEM
à paraître.

52 - H.E. SWANSON et R.K. FUYAT
N.B.S. Circular, 539, 2, 23, 1953.

53 - T. ISHIGURO, A. KITAZAWA, N. MIZUTANI et M. KATO
J. Solid State Chem., 40, 170, 1981.

54 - B.O. MARINDER et E. WAHLSTÖM
Chemica Scripta, 23, 157, 1984.

55 - B-O. MARINDER, P-E. WERNER, E. WAHLSTRÖM et G. MALMROS
Acta Chem. Scand., A34, 51, 1980.

56 - E.M. Mc CARRON (III) et J.C. CALABRESE
J. Solid State Chem., 65, 215, 1986.

57 - S. BENAZETH, M. DANOT, P. COLOMBET, H. DEXPERT et P. LAGARDE
Journal de Physique, Colloque C8, 47, 777,1986.

58 - F.A. COTTON et G. WILKINSON
Adv. Inorg. Chem., 4$^{th}$ Edition, 3d Wiley New York, 1980.

59 - P.K. MEHOTRA et R. HOFFMANN
Inorg. Chem., 17, 8, 2187, 1978.

60 - N.P. RATH, E. HOLT et K. TANIMURA
Inorg. Chem., 24, 3934, 1985.

61 - C.L. RASTON et A.H. WHITE
J. Chem. Soc., Dalton, 2153, 1976.

62 - E. EITEL, D. DELKRUG, W. HILLER et J. STRALHE
Z. Naturforsch, 35b, 1247, 1980.

63 - G. SCHIFFMACHER et M. PALAZZI
Mat. Res. Bull., 16, 1401, 1981.

64 - I. MAKOTO, K.SEIICHI, K.AKIRA, K. MAKIO
Nippon Kagaku, 11, 1752, 1982.

65 - R.D. SHANNON
Acta Cryst., A32, 751, 1976.

66 - D. PETIT, P. COLOMBAN, G. COLLIN et J.P. BOILOT
Mat. Res. Bull., 21, 365,1986.

67 - S. IKEDA, M. TAKAHASHI, J. ISHIKAWA et K. ITO
Solid State Ionics, 23, 125, 1987.

68 - M. NAGAI, S. FUJITSU, T. KANAZAWA et H. YANAGIDA
Journal of Mater. Science, 16, 1633, 1981.
T. OOTA et I. YAMAI
Journal of Amer. Ceram. Soc., 69(1), 1, 1986.
M. ALAMI
Doctorat de 3ème cycle,
Université de Rabat, Maroc, 1987.

69 - M. ALAMI et R. BROCHU
Communication privée, Rabat, Maroc.

70 - J. ALAMO et R. ROY
Comm. Amer. Ceram. Soc., C80, 1984.

71 - A. NADIRI
Thèse d'Etat de l'Université de Bordeaux I, 1986.

72 - C. DELMAS, J.L. SOUBEYROUX et A. NADIRI
en cours de parution.

73 - J.H. VAN VLECK
Phys. Rev., 74, 1169, 1948.

74 - J. SENEGAS, G. LE POLLES, I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA
G. LE FLEM et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 87, 1, 1990.

75 - S. FURBERG
Acta Chem. Scand., 8, 532,1954.

76 - J.P. SMITH, W.E. BROWN, J.R. LEHR
J. Amer. Chem. Soc., 77, 2728, 1955.

77 - E.E. BERRY et C.B. BADDIEL
Spectrochemica Acta, 23A, 2089, 1967.

78 - E.E. BERRY
Spectrochemica Acta, 24A, 1727, 1968.

79 - B. MOINE
Thèse de l'Université G. BERNARD de Lyon, 1984.

80 - N.S. GARYFJANOV, N.R. YAFAEV
J.E.T.Ph., 43, 198, 1962.

81 - R.N. SCHWARTZ, M. ROBINSON, G.D. LEI et L. KEVAN
Radiat. Phys. Chem., 22, 3, 439, 1988.

# LEGENDE DES FIGURES.

Fig.I-1 : Enchaînement des octaèdres $ZrO_6$ et des tétraèdres $PO_4$ dans le réseau de $NaZr_2(PO_4)_3$.

Fig.I-2 : Vue de dessus de la structure de $NaZr_2(PO_4)_3$.

Fig.II-1 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du cuivre.

Fig.II-2 : Schéma de principe d'un spectromètre EXAFS d'après (27).

Fig.II-3 : Trajet optique du faisceau dans le monochromateur d'après (27).

Fig.II-4 : Spectre EXAFS $k.\chi(k)$ en fonction de k.

Fig.II-5 : Transformée de Fourier du spectre EXAFS pondéré en $k^3$.

Fig.II-6 : Oscillations EXAFS relatives à la première sphère de coordination.

Fig.II-7 : Déphasage $\phi(k)$ extrait de CuO.

Fig.II-8 : Amplitude de rétrodiffusion de l'oxygène dans le composé de référence CuO en fonction de k.

Fig.II-9 : Simulation d'un spectre EXAFS pour une couche.

Fig.III-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.III-2 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.III-3 : Spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (simulé et expérimental).

Fig.III-4 : Analyse thermogravimétrique à l'air de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.III-5 : a- Cliché de microsonde de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$).
b- Cliché de microsonde de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).
(Les points blancs représentent le cuivre).

Fig.III-6 : Comparaison des spectres de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ obtenu par voie solide (s) ou sol-gel (g).

Fig.III-7 : Evolution du paramètre $c_h$ pour les phosphates $M^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($M^{2+}$ = $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Pb^{2+}$) en fonction du rayon ionique du cation divalent.

Fig.III-8 : Comparaison des spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ préparé par voie sol-gel ou par voie solide.

Fig.III-9 : Spectres RPE de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) (simulé et expérimental).

Fig.III-10 : Spectres de réflexion diffuse de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$, $g_{800}$ et $s_{500}$).

Fig.III-11 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion $Cu^{2+}$ dans $Cu^{II}_{0.5}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr) (octaèdre allongé, formalisme du trou).

Fig.III-12 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $s_{500}$).

Fig.III-13 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$ et $g_{400}$).

Fig.III-14 : Spectres Infrarouge de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.III-15 : Spectre de diffraction X de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.III-16 : Spectre de réflexion diffuse de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.III-17 : Spectres d'émission de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ à différentes températures sous excitation continue à 254 nm.

Fig.III-18 : Evolution thermique du taux de conversion du butane.

Fig.III-19 : Evolution thermique de la sélectivité de la réaction pour un mélange (1/1/0).

Fig.III-20 : Evolution thermique de la sélectivité de la réaction pour un mélange (2/2/1).

Fig.IV-1 : Spectre de diffraction X de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et courbe différence.

Fig.IV-2 : Spectre de diffraction de neutrons de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ et courbe différence.

Fig.IV-3 : Vue schématique de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-4 : Environnement du cuivre dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-5 : Niveaux d'énergie d'une paire Cu(I)-Cu(I) à une distance de 2.58 Å d'après (59).

Fig.IV-6 : a- Représentation de la structure de $(CuIpy)_4$,
b- représentation de la structure de $(CuIpy)_\infty$.

Fig.IV-7 : Construction du réseau réciproque de la maille de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Fig.IV-8 : Représentation de la maille monoclinique $m_1$ et de la maille monoclinique $m_2$.

Fig.IV-9 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[00\bar{1}]$.

Fig.IV-10 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[10\bar{3}]$.

Fig.IV-11 : Diagramme de diffraction électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$) (Zone $[10\bar{1}]$) et schémas de décomposition des deux individus à l'origine de la macle.

Fig.IV-12 : Diagramme de diffraction électronique du phospha -te $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Zone $[10\bar{2}]$.

Fig.IV-13 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$). Présence d'une macle.

Fig.IV-14 : a-Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).
b-Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) après quelques minutes d'irradiation.

Fig.IV-15 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$) après quelques minutes d'irradiation. Présence de filaments de cuivre.

Fig.IV-16 : Seuil d'absorption de $Cu^{I}M_2(PO_4)_3$ (M = Ti, Zr).

Fig.IV-17 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-18 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-19 : Simulation de la 1ère couche de $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$).

Fig.IV-20 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

Fig.IV-21 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

Fig.IV-22 : T.F. des oscillations EXAFS de $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre ($0.25 \leq x \leq 0.75$).

Fig.IV-23 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-24 : Seuil d'absorption de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Fig.IV-25 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.IV-26 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ au seuil K du cuivre.

Fig.IV-27 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Fig.IV-28 : Simulation de la 1ère couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

Fig.IV-29 : T.F. des oscillations EXAFS de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$) au seuil K du cuivre.

Fig.IV-30 : Spectre EXAFS de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Fig.IV-31 : Spectre EXAFS de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

Fig.IV-32 : Comparaison des spectres EXAFS de la 3ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$).

Fig.IV-33 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$).

Fig.IV-34 : Simulation de la 2ème couche de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{800}$).

Fig.IV-35 : Déplacement du cuivre à l'intérieur du site M(1) lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

Fig.V-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

Fig.V-2 : Diagrammes de diffraction X de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ s et g.

Fig.V-3 : Spectre de diffraction X expérimental de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ et fonction différence entre les spectres expérimental et calculé.

Fig.V-4 : Vue schématique de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

Fig.V-5 : Vue de dessus de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

Fig.V-6 : Environnement du cuivre au sein de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

Fig.V-7 : Comparaison des spectres RPE de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$ et de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g).

Fig.V-8 : Déconvolution du spectre RPE de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (g).

Fig.V-9 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu_2^{I}CrZr(PO_4)_3$.

Fig.V-10 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Cu^{II}CrZr(PO_4)_3$ (s et g).

Fig.VI-1 : Diagramme de diffraction X de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-2 : Evolution du paramètre $c_h$ (maille hexagonale équivalente en fonction du taux x de lithium intercalé pour les phases $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-3 : Spectre RPE de $LiCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

Fig.VI-4 : Spectre RPE de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

Fig.VI-5 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3.5$).

Fig.VI-6 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Li_{2.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ comparée à celles de $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ et de $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-7 : Comparaison des spectres RPE de $Li_{2.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et de $Li_2Ca_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-8 : Evolution des spectres RMN de $^7Li$ en fonction du du taux lithium intercalé.

Fig.VI-9 : Surface du pic d'absorption RMN du $^7Li$ en fonction de l'aimantation de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0.5 \leq x \leq 3.5$).

Fig.VI-10 : Spectre MAS de $^7Li$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-11 : Spectre MAS de $^7Li$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$. (Agrandissement de la figure VI-10).

Fig.VI-12 : Spectre RMN de $^{63}Cu$ de $Li_{3.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VI-13 : Spectre RPE de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ à 4K.

Fig.VI-14 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Fig.VII-1 : Diagramme de diffraction X de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 8 heures.

Fig.VII-2 : Spectres XANES du cuivre et de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 4 heures et 8 heures.

Fig.VII-3 : Dérivées secondes des spectres XANES du cuivre (2) et de $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{400}$) hydrogéné pendant 4 heures (1) et 8 heures (3).

Fig.VII-4 : Diagrammes de diffraction X de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$ et $s_H$).

Fig.VII-5 : Spectres RPE de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Fig.VII-6 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$). Zone [001].

Fig.VII-7 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$). Zone [001].

Fig.VII-8 : Cliché de microscopie électronique du phosphate $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$).

Fig.VII-9 : T.F. des oscillations EXAFS de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$) au seuil K du cuivre.

Fig.VII-10 : Simulation de la 1ère couche de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Fig.VII-11 : Spectres RMN de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Fig.VII-12 : Position de l'hydrogène dans $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.VII-13 : Spectres IR de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ et $g_H$).

Fig.VII-14 : Spectres d'émission de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) sous excitation continue à 254 nm.

Fig.VII-15 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) pour l'émission à 550 nm.

Fig.VII-16 : Spectre d'émission de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) sous excitation continue à 254 nm.

Fig.VII-17 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$) pour l'émission à 410 nm.

Fig.VII-18 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) pour l'émission à 570 nm.

Fig.VII-19 : Spectre d'excitation de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_H$) pour l'émission à 430 nm.

Fig.VII-20 : Courbes de configuration.

Fig.VII-21 : Diagramme de diffraction X de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.VII-22 : Spectre RPE de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.VII-23 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $LiCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Fig.VII-24 : Spectres RMN de $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0 ou 1).

Fig.VII-25 : Diagramme de diffraction X des phosphates $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).

Fig.VII-26 : Spectres d'émission de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) sous excitation continue à 254 nm.

Fig.VII-27 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) pour l'émission à 550 nm.

Fig.VII-28 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$) pour l'émission à 430 nm.

Fig.VII-29 : Spectres d'émission de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) sous excitation continue à 254 nm.

Fig.VII-30 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) pour l'émission à 550 nm.

Fig.VII-31 : Spectre d'excitation de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($g_{Mg}$) pour l'émission à 430 nm.

# LEGENDE DES TABLEAUX.

Tableau I-1 : Positions atomiques de $NaZr_2(PO_4)_3$ d'après L.O. HAGMAN (10).

Tableau II-1 : Schéma de traitemènt d'un spectre.

Tableau II-2 : Schéma de traitement d'un diffractogramme.

Tableau III-1 : Paramètres des mailles hexagonales équivalentes de $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$.

Tableau III-2 : Dosage des phosphates $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau III-3 : Paramètres RPE déduits des spectres expérimentaux.

Tableau III-4 : Fréquences Infrarouge observées pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{500}$ et $g_{800}$).

Tableau IV-1 : Paramètres de maille.

Tableau IV-2 : Positions atomiques pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$,
1$^{e}$ ligne : diffraction X,
2$^{e}$ ligne : diffraction de neutrons.

Tableau IV-3 : distances interatomiques dans $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.
1$^{e}$ ligne : diffraction X,
2$^{e}$ ligne : diffraction de neutrons.

Tableau IV-4 : Eléménts de la simulation pour $Cu^{I}Ti_2(PO_4)_3$ et $Na_{1-x}Cu^{I}_{x}Zr_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Tableau IV-5 : Eléments de simulation pour la deuxième couche pour $Cu^{I}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau IV-6 : Eléments de simulation pour $Cu^{II}_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ et $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau IV-7 : Eléments de simulation de la deuxième couche pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau IV-8 : Paramètres des mailles hexagonales équivalentes de quelques phosphates de type Nasicon.

Tableau V-1 : Paramètres des phosphates dans la maille hexagonale équivalente.

Tableau V-2 : Coordonnées atomiques de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$ affinées dans le groupe spatial $R\bar{3}c$.

Tableau V-3 : Distances interatomiques de $Cu^{I}_2CrZr(PO_4)_3$.

Tableau VI-1 : Analyse chimique de $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 3.5$).

Tableau VI-2 : Paramètres cristallins des phases $Li_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3.5$).

Tableau VI-3 : Paramètres RPE en fonction du taux de lithium intercalé.

Tableau VI-4 : Constantes de Curie molaire expérimentales et valeurs du moment effectif (pour 1 $Ti^{3+}$).

Tableau VI-5 : Positions atomiques possibles pour le cuivre, le titane et le phosphore.

Tableau VI-6 : Hypothèses de positions atomiques pour le lithium.

Tableau VI-7 : Variation des paramètres de maille pour $Mg_xCu_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0.25$ et $x = 0.5$).

Tableau VII-1 : Analyse chimique de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$)

ou ($g_H$).

Tableau VII-2 : Eléments de simulation pour $Cu^{II}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ hydrogéné 4h ou 8h.

Tableau VII-3 : Paramètres RPE de $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Tableau VII-4 : Eléments de simulation pour $H_{0.5}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_H$ ou $g_H$).

Tableau VII-5 : Coordonnées atomiques de l'hydrogène pour les variétés ($s_H$ et $g_H$).

Tableau VII-6 : Valeurs du second moment théorique ($M_{2\ théor.}$) en fonction des distances minimales considérées.

Tableau VII-7 : Fréquences Infrarouge observées pour les phosphates hydrogénés ($s_H$ et $g_H$).

Tableau VII-8 : Paramètres de maille de $Li_xCu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 0.5$, $x \simeq 1$).

Tableau VII-9 : Paramètres de maille des phases $Mg_{0.25}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).

Tableau VII-10 : Paramètres RPE de $Mg_{0.25}Cu^{I}_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($s_{Mg}$ et $g_{Mg}$).