



HAL
open science

Nouveaux Phosphates d'Elément Trivalent : Synthèses, Déterminations Structurales et Caractérisations physico-chimiques.

Julien Lesage

► **To cite this version:**

Julien Lesage. Nouveaux Phosphates d'Elément Trivalent : Synthèses, Déterminations Structurales et Caractérisations physico-chimiques.. Matériaux. Université de Caen, 2006. Français. NNT : 2006CAEN2062 . tel-00187612v2

HAL Id: tel-00187612

<https://theses.hal.science/tel-00187612v2>

Submitted on 10 Dec 2010

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.



UNIVERSITÉ DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. SCIENCES

ÉCOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.



THÈSE

présentée par

Mr Julien LESAGE

et soutenue publiquement le 4 décembre 2006



en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

Spécialité Chimie des Matériaux

(Arrêté du 7 août 2006)



NOUVEAUX PHOSPHATES D'ÉLÉMENT TRIVALENT

SYNTHÈSES, DÉTERMINATIONS STRUCTURALES ET

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Membres du Jury :

Mr Daniel AVIGNANT,	Professeur à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	(<i>Rapporteur</i>)
Mr Christian MASQUELIER,	Professeur à l'Université de Picardie Jules Vernes, Amiens	(<i>Rapporteur</i>)
Mr Gérard FÉREY,	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles	(<i>Examineur</i>)
Mr Bernard RAVEAU,	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à l'UCBN, Caen	(<i>Examineur</i>)
Mme Maryvonne HERVIEU,	Professeur à l'ENSICAEN, Caen	(<i>Examineur</i>)
Melle Anne GUESDON,	Maître de Conférences HDR à l'UCBN, Caen	(<i>Directrice de thèse</i>)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire CRISMAT (ENSICAEN), dirigé successivement par le Pr. Bernard RAVEAU, membre de l'Académie des Sciences, qui m'a accueilli lors de mon stage de recherche de DEA, puis par le Dr Antoine MAIGNAN, qui m'a donné tous les moyens nécessaires pour mener ce travail à son terme, ainsi que pour en présenter les résultats devant une audience internationale. Je leur en suis infiniment reconnaissant.

Je remercie le Pr. Daniel AVIGNAN et Pr. Christian MASQUELIER d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Leur analyse détaillée du manuscrit ainsi que les remarques pertinentes effectuées sur celui-ci représentent une contribution précieuse. Qu'ils acceptent le témoignage de ma respectueuse considération.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait le Pr. Gérard FERREY, de l'Institut Universitaire de France, membre de l'Académie des Sciences, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et d'avoir examiné d'un œil si attentif ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens également à témoigner au Pr. Maryvonne HERVIEU de l'intérêt qu'elle m'a porté durant l'ensemble de mon cursus universitaire ainsi que pour la collaboration fructueuse que nous avons pu entreprendre. Je la remercie chaleureusement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

La grande rigueur, les larges compétences, les qualités humaines inestimables, la disponibilité et la patience dont a fait preuve le Dr Anne GUESDON m'ont permis d'atteindre un niveau d'exigence remarquable qui me met grandement en valeur. Je tiens à lui assurer de mon entière reconnaissance et du réel plaisir éprouvé au cours de ces quatre dernières années sous sa direction. J'associe évidemment à cet hommage le Pr. Bernard RAVEAU. Ils ont su me transmettre leur grande expérience, leur passion intacte de la recherche et leur créativité sans cesse renouvelée. Qu'ils reçoivent l'expression de ma sincère et profonde admiration.

Bien entendu, ce travail est le produit de collaborations fructueuses et n'aurait pu se faire sans la synergie des compétences techniques et des diverses expériences et expertises présentes au laboratoire. Aussi je tiens à marquer à leur égard toute ma considération et j'adresse mes plus vifs remerciements aux personnes suivantes :

- Pr. Marco DATURI et Dr. Fransisca ROMERO SARRIA du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de l'Université de Caen Basse-Normandie pour leurs études par spectroscopie IR et la réactivité des matériaux en catalyse.
- Pr. Vaclav PETRICEK, de l'Institut de Physique de l'Université de Prague (République Tchèque), pour son expertise en cristallographie.
- Pr. Maryvonne HERVIEU pour la microscopie électronique en transmission.
- Dr Sylvain MARINEL et Gilles ALLAINMAT pour les mesures diélectriques.
- Dr Christophe TENAILLEAU et Dr Vincent CAIGNAERT pour les mesures de conduction ionique.

- Dr André LECLAIRE pour sa bonne humeur et son sens aigu du calembour, ainsi que Dr Olivier PEREZ et Pr. Dominique GREBILLE pour leur grande expérience et leur expertise en cristallographie. Ils n'ont pas compté leur temps lors des nombreuses discussions fructueuses que j'ai sollicitées.
- Dr Christine MARTIN pour m'avoir permis de me familiariser avec la diffraction des neutrons.
- Hélène ROUSSELIÈRE et Josiane CHARDON pour leur aide et leurs expériences précieuses dans le tri des cristaux et les mesures par EDS.
- Guillaume RENOUF pour son aide et son expérience précieuse dans la synthèse des matériaux.
- Jean-François LOHIER du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique de l'Université de Caen Basse-Normandie pour son accès à la base de données CSD.
- L'ensemble des permanents et des personnels techniques et administratifs du CRISMAT pour leur disponibilité et leurs compétences, et en particulier Marie LOZIER, Dr Nicolas BARRIER et Dr Sylvie MALO pour leur savoir-faire dans l'acquisition et l'affinement des diagrammes de diffraction des RX sur poudre.
- Dr Anne GUESDON, Dr Sylvie MALO, Dr Yohann BREARD et Dr Loïc LE PLUART pour leur gentillesse et leur sens de la pédagogie, ainsi que tous mes collègues rencontrés dans le cadre du monitorat.
- Jean-Pierre BEUVE pour sa gouaille, sa gentillesse et sa compétence.
- L'ensemble des étudiants, des thésards et post-doctorants du CRISMAT et des autres laboratoires, pour les marques de sympathie qu'ils m'ont témoignées et l'ambiance de franche camaraderie qui s'est dégagée de mon séjour au laboratoire ; et en particulier Nicolas MALICKI, Jean-François COLIN et Hervé MUGUERRA pour quelques discussions fort intéressantes. Je n'oublie pas Christophe LEPOITTEVIN qui tient une place spéciale à mes yeux.
- Hervé RAYNAUD et Yannick LOUSTEAU, pour toutes ces choses, essentielles, même et surtout non scientifiques, qu'ils m'ont transmises en si peu de temps et qui m'ont permis d'aller beaucoup plus loin que je ne l'aurais imaginé.
- Damien BACHELLERIE, Nicolas LEJEUNE, Delphine LECERCLE, Aurore BOGAERT et Frédéric VAULTIER pour tous ces bons moments passés ensemble, qui aident à tenir le coup.
- Arnaud FOUCHET pour sa bonne humeur et sa gentillesse communicative. Tu sais pas la dernière ? Heureusement que t'étais là...
- Maud GIOT, la meilleure pour la fin, pour son indéfectible soutien et les innombrables moments, sérieux mais pas toujours, que nous avons partagé. Sans toi, une thèse, c'est pas pareil...

Ce tableau ne serait pas complet sans rendre un hommage appuyé et sincère à tous ceux, amis ou membres de ma famille, qui de près ou de loin m'ont supporté et aidé, parfois sans le savoir eux-mêmes, pendant ces trois années qui resteront inoubliables. Un grand et simple merci à vous tous !

A mon papa et ma maman, qui serait si fière de moi, et sans qui rien n'aurait été possible.

Je vous aime.

Table des Matières

INTRODUCTION	9
Références Bibliographiques.....	15
PARTIE I : Protocole Expérimental.....	17
I] Récapitulatif.....	19
II] Synthèses.....	21
II] A – Rappel des stratégies de synthèses mises en place	21
II] B – Choix des précurseurs	22
II] C – Pesée et broyage des précurseurs.....	22
II] D – Étape préliminaire.....	23
II] E – Synthèse à l'état solide	23
II] F – Synthèse hydrothermale.....	24
II] G – Choix et représentation des compositions étudiées	25
III] Observation visuelle	28
III] A – Loupe binoculaire.....	28
III] B – Microscope à lumière polarisée	28
III] C – Microscope électronique à balayage.....	30
IV] Étude préliminaire par diffraction des RX sur poudre.....	31
IV] A – Appareillage.....	31
IV] B – Intérêt et limitations	32
IV] C – Préparation des échantillons.....	34
IV] D – Identification	34
V] Analyse semi-quantitative par EDS	35
V] A – Principe.....	35
V] B – Appareillages	35
V] C – Intérêt et limitations	36
V] D – Préparation des échantillons.....	37
V] E – Analyse des résultats	37
VI] Étude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal.....	38
VI] A – Principe.....	38
VI] B – Appareillage.....	38
VI] C – Intérêt	39
VI] D – Préparation des échantillons.....	39
VI] E – Analyse des résultats et identification.....	40
VII] Enregistrement des données.....	41
VII] A – Choix du cristal	41
VII] B – Enregistrement	41
VII] C – Intégration des intensités.....	42
VII] D – Traitement des intensités.....	42
VIII] Résolution structurale	44
VIII] A – Détermination du groupe d'espace	44
VIII] B – Résolution structurale.....	44
VIII] C – Affinement	46
VIII] D – Corrections d'absorption et d'extinction secondaire	46
VIII] E – Calcul de valence.....	47
VIII] F – Détermination de la position des atomes d'hydrogène.....	47
VIII] G – Vérification de la résolution structurale	48
IX] Affinement en DRX sur poudre par la méthode de Rietveld	49
IX] A – Méthode de Rietveld.....	49
IX] B – Préparation de l'échantillon et enregistrement	49
IX] C – Paramètres d'affinement	50
IX] D – Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	50
IX] E – Affinement en « pattern-matching »	51
IX] F – Affinement avec modèle structural	51

X]	Études complémentaires : caractérisations structurales.....	52
X] A –	ATG/ATD	52
X] B –	TEM	52
X] C –	Études IR <i>in situ</i>	53
XI]	Études supplémentaires : caractérisations physico-chimiques.....	55
XI] A –	Études IR <i>operando</i>	55
XI] B –	Mesures diélectriques.....	57
	Références Bibliographiques.....	58
PARTIE II : Phases Obtenues par Synthèse Hydrothermale		59
I]	$A_x A'_{1-x} M_2(OH)(OH)_2(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ ($A = Rb, Cs$; $A' = H_3O, NH_4$; $M = Al, Ga$; $0 \leq x \leq 1$) ..	61
I] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	61
I] B –	Description structurale.....	63
I] C –	Analyse et relations structurales.....	65
II]	$CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ et $(NH_4)In(OH)PO_4$	68
II] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	68
II] B –	Descriptions et relations structurales	70
II] C –	Analyse structurale.....	74
III]	$RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) et $CsIn(PO_3(OH))_2$	77
III] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	77
III] B –	Descriptions structurales.....	79
III] C –	Analyse et relations structurales.....	84
IV]	$(NH_4)_{3-x} A_x Ga_2(PO_4)_3$ ($A = Rb, Cs$; $0 \leq x < 1$).....	86
IV] A –	Synthèses	86
IV] A – 1.	<i>Synthèses des monocristaux étudiés</i>	86
IV] A – 2.	<i>Synthèse des échantillons quasi monophasés</i>	87
IV] A – 3.	<i>Synthèses supplémentaires en vue des études de réactivité</i>	88
IV] B –	Étude structurale par DRX et spectroscopie IR.....	89
IV] B – 1.	<i>Originalité de l'étude structurale</i>	89
IV] B – 2.	<i>Déterminations structurales par DRX sur monocristaux</i>	89
IV] B – 3.	<i>Description et analyse structurale de la charpente ouverte $[Ga_2(PO_4)_3]_{\infty}$</i>	90
IV] B – 4.	<i>Détermination de la nature des espèces insérées dans les tunnels</i>	93
IV] B – 5.	<i>Liaisons hydrogène</i>	95
IV] B – 6.	<i>Étude fine par spectroscopie IR et substitution isotopique</i>	97
IV] B – 7.	<i>Stabilité thermique et équilibre chimique</i>	100
IV] B – 8.	<i>Relations structurales</i>	102
IV] C –	Études des propriétés catalytiques.....	104
IV] C – 1.	<i>Problématique de la réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote NO_x ou réaction $DeNO_x$</i>	104
IV] C – 2.	<i>Pertinence de l'étude</i>	105
IV] C – 3.	<i>Réactivité de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$</i>	106
IV] C – 4.	<i>Détermination de la limite de stabilité des composés $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$)</i>	107
IV] C – 5.	<i>Réactivité de $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$)</i>	108
IV] D –	Conclusions et perspectives	110
V]	$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$ et $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$	112
V] A –	Synthèse et étude structurale de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$).....	112
V] A – 1.	<i>Synthèse</i>	112
V] A – 2.	<i>Détermination structurale par DRX sur monocristal</i>	112
V] A – 3.	<i>Description structurale</i>	115
V] A – 4.	<i>Détermination de la teneur en eau</i>	118
V] B –	Déshydratation topotactique de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$)	119
V] B – 1.	<i>Études par diffraction électronique en transmission</i>	119
V] B – 2.	<i>Étude en température par diffraction des rayons X sur poudre</i>	121
V] B – 3.	<i>Nature de la transition</i>	122
V] C –	Étude structurale de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$	123
V] C – 1.	<i>Détermination structurale par DRX sur monocristal</i>	123
V] C – 2.	<i>Description et relations structurales</i>	124
	Références Bibliographiques.....	126

PARTIE III : Phases Obtenues par Synthèse À l'État Solide	129
I] $BaIn_2(P_2O_7)_2$	131
I] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	131
I] B – Description structurale.....	132
I] C – Analyse et relations structurales.....	133
II] $RbM_3(P_3O_{10})_2$ ($M = Al, Ga$) et $CsAl_3(P_3O_{10})_2$	135
II] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	135
II] B – Descriptions structurales.....	137
II] C – Analyse et relations structurales.....	141
III] $AGa_2P_5O_{16}$ ($A = Rb, Cs$)	145
III] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	145
III] B – Description structurale.....	146
III] C – Analyse et relations structurales.....	148
III] D – Mesures diélectriques.....	152
Références Bibliographiques.....	154
PARTIE IV : Discussion	157
I] Analyse structurale des phosphates d'Al, Ga et In avec un alcalin, un alcalino-terreux ou NH_4^+	159
I] A – Condensation des groupements phosphates PO_4	159
I] B – Condensation des groupements MO_n ($M = Al, Ga, In$)	160
I] C – Conséquences structurales de la condensation des groupements MO_n et PO_4	163
I] D – Relations entre les structures obtenues et le mode de synthèse utilisé.....	164
II] Évaluation de l'ouverture d'une structure.....	165
II] A – Problématique	165
II] B – Méthode expérimentale	165
II] C – Densité de réseau.....	166
II] D – Analyse topologique	166
III] Définition des paramètres structuraux	167
III] A – Paramètres τ, ϵ, χ et ω	167
III] B – Définition du paramètre δ	167
III] C – Interprétation du paramètre δ	168
III] D – Influence des paramètres structuraux sur le degré d'ouverture d'une charpente :	
définition du paramètre ρ	171
III] E – Intérêt, limites et perspective	172
IV] Influence des cations A et M sur les structures obtenues.....	175
IV] A – Influence de l'agent structurant A	175
IV] B – Influence de l'élément trivalent M	177
Références Bibliographiques.....	179
CONCLUSION	181
RÉFÉRENCES	187
Publications dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture	187
Logiciels utilisés.....	187
ANNEXES (Volume Séparé)	189
A – Liste des précurseurs utilisés	195
B – Valeurs utilisées pour les calculs de valence électrostatique.....	196
C – Données supplémentaires.....	197

INTRODUCTION

Les phosphates forment une classe importante de matériaux dont les nombreuses familles présentent une grande originalité structurale¹⁻⁹. Cette originalité résulte du comportement chimique du groupement phosphate PO_4 qui, à l'état solide, doit s'associer à d'autres éléments A et/ou M pour former des composés stables. On distingue les éléments M , formant des liaisons plutôt ionocovalentes avec les groupements phosphates, des éléments A formant avec eux des liaisons plutôt ioniques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux composés « $AMPO$ », hydratés ou non. Ces oxydes, à l'inverse des structures denses observées pour les composés « MPO » ou « APO », présentent la particularité de générer une charpente anionique « MPO » comportant des tunnels ou des cavités, à l'intérieur desquels sont situés des contre-cations A . Cette entité joue alors le rôle d'agent structurant de la charpente. En effet, la forme et la taille des tunnels et cavités sont corrélées à celles du cation A inséré. En fonction de la proportion et de la nature des éléments A et M associés, ces phosphates présentent soit des charpentes purement tétraédriques soit des charpentes mixtes formées de plusieurs types de polyèdres de coordination. Dans ces structures, les tétraèdres PO_4 et d'autres polyèdres MO_4 (tétraèdre ou plan carré), MO_5 (bipyramides à base triangulaire ou pyramides à base carrées) et MO_6 (octaèdres) partagent leurs sommets, leurs arêtes ou plus rarement leurs faces.

En raison de la richesse structurale des phosphates, les propriétés physico-chimiques qui leur sont associés sont très variées. Elles sont liées aussi bien à la nature du ou des éléments associés aux groupements phosphates qu'au degré d'ouverture de la charpente formée, qui peut être dense, ouverte voire même microporeuse. Ainsi, le KTP ^{10,11} et certains phosphates de terres rares dont la structure est non-centrosymétrique ont des applications en optique non linéaire, par exemple pour la fabrication de lasers^{12,13}. Des propriétés de ferroélasticité sont également observées pour les ultraphosphates de terres rares¹⁴, de ferroélectricité pour TlBePO_4 ¹⁵ ou encore de piézo-électricité pour GaPO_4 ^{16,17}. Mais les propriétés des phosphates sont par ailleurs directement corrélées à la nature et au degré d'oxydation des cations M introduits dans la charpente, quel que soit son degré d'ouverture. Elles peuvent être magnétiques dans les phosphates d'éléments de transition¹⁸⁻²¹ ou de terres rares²², électroniques dans les bronzes phosphates de tungstène

à ondes de densité de charge²³⁻²⁶, ou luminescentes dans les phosphates de terres rares²⁷⁻³⁰. Des phosphates d'aluminium³¹ ou de gallium³² sont utilisés pour leurs propriétés catalytiques³³⁻³⁷, dans l'industrie pétrochimique par exemple, principalement en raison de leur caractère acide. Certains phosphates d'éléments de transition sont également utilisés comme catalyseurs d'oxydoréduction³⁸⁻⁴². Ces applications en catalyse sont cependant d'autant plus efficaces que ces phosphates sont microporeux, c'est-à-dire qu'ils présentent une grande surface spécifique. Les applications des phosphates microporeux ne se limitent cependant pas aux propriétés catalytiques⁴³. Ils peuvent en effet être utilisés comme tamis moléculaire^{44,45} (*e. g.* adoucisseur d'eau, détergeant, dessiccateur) ou séparateur de phase (*e. g.* distillation de l'air^{46,47}).

Les nombreuses structures ouvertes, *i.e.* qui présentent un degré d'ouverture intermédiaire entre les structures denses et microporeuses, présentent des propriétés associées à l'une ou l'autre des deux familles. En particulier, les réactions catalytiques ne nécessitant pas l'extraction de l'agent structurant peuvent avoir lieu dans ces matériaux. Par exemple, les composés contenant de l'ammonium peuvent être utilisés en réduction sélective des oxydes d'azote⁴⁸. Les matériaux insérant des cations *A* de petite taille comme le lithium, le sodium ou l'argent sont particulièrement étudiés pour les applications de conduction ionique (*e. g.* structures de type NASICON^{49,50}). En électrochimie, on cherche aussi à y introduire un élément de transition en valence mixte qui permet la désintercalation réversible du cation *A* électropositif, tout en présentant un potentiel d'électrode cathodique ou anodique élevé⁵¹ (*e. g.* olivine⁵²). Enfin, dans le cadre du retraitement et du stockage des déchets environnementaux, les structures ouvertes pouvant insérer des éléments radioactifs comme les actinides⁵³ ou le césium, par exemple, sont également recherchées (*e. g.* apatite, hollandite, monazite^{54,55} ou clinoptilolite⁵⁶).

Le CRISMAT, laboratoire de recherche dédié à l'étude et à la mise en forme d'oxydes à propriétés physiques remarquables, est historiquement impliqué dans l'étude des phosphates à charpentes mixtes. Les recherches effectuées dans ce laboratoire au cours des vingt dernières années sur ce thème sont principalement axées sur la possibilité d'isoler de nouveaux matériaux contenant des éléments de transition avec une valence

mixte et/ou présentant un état d'oxydation inusuel, comme le tungstène, le vanadium, le molybdène, le niobium ou encore le titane^{5,57-59}. De nombreuses structures originales ont été découvertes à l'occasion de ces travaux. De plus, dans le but d'établir les relations entre ces structures et leurs propriétés, une collaboration étroite s'est mise en place avec le LCS (Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen) afin de réaliser des études concernant la réactivité de ces matériaux, en catalyse d'oxydation ménagée par exemple⁶⁰. Dans la continuité de ces recherches, il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'exploration et la caractérisation des phosphates d'élément trivalent (M^{III}) et d'alcalins (A^I) ou d'alcalino-terreux (A^{II}).

En ce qui concerne l'élément trivalent M , nous avons choisi le gallium principalement, mais aussi l'aluminium et l'indium. D'une part, ces éléments n'ont pas la possibilité de présenter d'autres états d'oxydation, même si l'indium est parfois observé au degré I dans certaines conditions de synthèse réductrice^{61,62}. En ce sens, l'analyse des structures obtenues est *a priori* simplifiée par rapport à celle des structures incorporant un élément de transition. D'autre part, les oxydes de ces éléments présentent des résultats prometteurs sur la réaction « water gas shift » pour la production de H_2 ⁶³, en réduction sélective des oxydes d'azote⁶⁴ ou dans les réactions d'aromatisation des hydrocarbures légers^{65,66}.

En ce qui concerne l'élément A , nous avons choisi le rubidium, l'ammonium et le césium dans un premier temps, puis le baryum et le strontium. En effet, la taille de ces cations est intermédiaire entre celles des petits alcalins et alcalino-terreux et des molécules organiques. Les structures obtenues sont donc susceptibles d'adopter un comportement charnière d'un point de vue structural. De plus, dans des conditions de synthèse inorganique, ces contre-cations sont ceux qui génèrent les plus grands tunnels et cavités. Par ailleurs, les composés contenant du césium peuvent aussi présenter un intérêt comme matrices de stockage, et ceux contenant de l'ammonium comme catalyseurs en réduction sélective des oxydes d'azote.

Nous avons exploré ces systèmes chimiques en utilisant à la fois la synthèse à l'état solide et la synthèse par voie hydrothermale. Dans ce cadre, nous avons fait le choix délibéré d'adopter des conditions de synthèses mettant en jeu le moins de paramètres

possibles, afin de faciliter l'établissement des relations entre les synthèses effectuées et les structures obtenues. De manière générale, nous avons limité le nombre de précurseurs utilisés et n'avons pas tenté de substitution partielle, en mélangeant plusieurs éléments trivalents et/ou alcalin et alcalino-terreux. Pour les synthèses hydrothermales, nous n'avons pas utilisé de solvant organique ni utilisé de source de fluorures ou de composés organiques, à l'inverse de la plupart des études récentes sur ces systèmes chimiques.

L'objectif principal de ce travail est donc la découverte et la caractérisation de nouvelles phases, si possible avec des structures inédites, par deux techniques de synthèse très différentes et complémentaires. Les choix effectués sont pressentis comme un cadre privilégié pour discuter de l'évolution des structures obtenues en fonction de l'élément trivalent associé aux groupements phosphates et du contre-cation inséré. Dans cette optique, nous nous sommes efforcés d'explorer simultanément les différents systèmes chimiques évoqués pour les mêmes compositions, dans le but d'étudier l'influence des substitutions sur les structures obtenues. Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'étude des phosphates de gallium et de césium, en raison du comportement charnière de ces deux éléments d'un point de vue structural.

Après avoir décrit les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail (*Partie I*), nous présenterons, par degré d'ouverture croissant, les structures des nouveaux composés obtenus par synthèse hydrothermale (*Partie II*) et à l'état solide (*Partie III*). Nous montrerons également les résultats des caractérisations physico-chimiques effectuées en catalyse dans le cadre d'une étude effectuée au sein du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen. Enfin, nous établirons systématiquement les relations et analogies structurales pour chacune des phases découvertes. Ce travail, ainsi que l'analyse structurale des composés de cette famille très riche, nous amènera à décrire un classement raisonné des structures existantes (*Partie IV*). Ce classement s'appuie sur la définition d'un paramètre permettant d'évaluer le degré d'ouverture d'une charpente, qui justifie l'ordre de présentation des différentes structures. Pour finir, nous verrons les enseignements que nous pouvons tirer de la description des phénomènes de substitutions, et nous pourrons ainsi établir leur influence sur les structures des phases obtenues.

Références Bibliographiques

- ¹ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996)
- ² A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press, London (1995)
- ³ S. T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E. M. Flaningen, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 1146
- ⁴ B. Raveau, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 96 (1986) 419-448
- ⁵ B. Raveau, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, Int. J. Modern Physics B, 7 (1993) 4109-4143
- ⁶ A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed., 38 (1999) 3268-3292
- ⁷ R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater., 4 (1992) 31-48
- ⁸ S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 25 (1998) 259-277
- ⁹ K. H. Lii, Y. F. Huang, V. Zima, C. Y. Huang, H. M. Lin, Y. C. Jiang, F. L. Liao, S. L. Wang, Chem. Mater., 10 (1998) 2599-2609
- ¹⁰ F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, T. E. Gier, J. Appl. Phys., 47 (1976) 4980
- ¹¹ G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier, Chem. Mater., 1 (1989) 492
- ¹² H. G. Danielmeyer, H. P. Weber, I. E. E. J. Quant. Elect., 8 (1972) 805
- ¹³ H. P. Weber, T. C. Damen, H. G. Danielmeyer, B.C. Tofield, Appl. Phys. Lett., 22 (1973) 534
- ¹⁴ H. P. Weber, B. C. Tofield, P. F. Liao, Phys. Rev. B, 11 (1975) 1152-1159
- ¹⁵ G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir, M. Quarton, J. Phys. III France, 4 (1994) 1197-1204
- ¹⁶ P. Krempf, G. Schleinzer, W. Wallnöfer, Sensors and Actuators A61 (1997) 361-363
- ¹⁷ R. Ouillon, J. P. Pinan-Lucarre, P. Ranson, J. Raman Spectrosc., 31 (2000) 605-613
- ¹⁸ E. Canadell, J. Provost, A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, Chem. Mater., 9 (1997) 68-75
- ¹⁹ N. Stock, G. Férey, A. K. Cheetham, Solid State Sciences 2 (2000) 307-312
- ²⁰ K. F. Hsu, S.L. Wang, Inorg. Chem. 39 (2000) 1773-1778
- ²¹ M. Cavellec, D. Riou, J. M. Grenèche, G. Férey, Inorg. Chem., 36 (1997) 2187-2190
- ²² J. M. Cole, M. R. Lees, J. A. K. Howard, R. J. Newport, G. A. Saunders, E. Schönher, J. Solid State Chem., 150 (2000) 377-382
- ²³ P. Roussel, O. Pérez, P. Labbé, Acta Cryst. B57 (2001) 603-632
- ²⁴ E. Wang, M. Greenblatt, E. I. Rachidi, E. Canadell, M. H. Whangbo, S. Vadlamannati, Phys. Rev. B, 40 (1989) 11964
- ²⁵ M. Greenblatt, Oxide Bronzes, Singapore, Ed. World Scientific (1993)
- ²⁶ C. Schlenker, Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides, Vol. 11, Dordrecht, Ed. Kluwer Academic Publishers (1989)
- ²⁷ B. Piriou, A. Elfakir, M. Quarton, J. Lum., 93 (2001) 17-26
- ²⁸ B. Bihari, H. Eilers, B. M. Tissue, J. Lum., 75 (1997) 1-10
- ²⁹ C. R. Ronda, J. Lum., 72-74 (1997) 49-54
- ³⁰ E. Säilynoja, M. Lastusaari, J. Hölsä, P. Porcher, J. Lum., 72-74 (1997) 201-203
- ³¹ S. T. Wilson, B.M. Lok, E. M. Flaningen, U. S. Patent 4,310,440 (1982)
- ³² J. B. Parise, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 606-607
- ³³ A. Corma, Chem. Rev., 97 (1997) 2373-2419

- 34** R. Raja, J. M. Thomas, *Solid State Sciences*, 8 (2006) 326-331
- 35** A. G. Oblad, *Oil and Gas*, 70 (1972) 84-87
- 36** N. Y. Chen, W. Garwood, *J. Catal.*, 52 (1978) 453-458
- 37** L. Smith, A. K. Cheetham, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen, E. Gianotti, *Catal. Lett.*, 41 (1996) 13-16
- 38** I. Saadoune, F. Corà, M. Alfredsson, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 3003-3011
- 39** F. Corà, C. R. A. Catlow, A. D'Ercole, *J. Mol. Catal. A*, 166 (2001) 87-99
- 40** F. Cavani, F. Trifiro, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 18
- 41** C. Subrahmanyam, B. Viswanathan, T. K. Varadajan, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 223 (2004) 149-153
- 42** J. M. Thomas, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 33 (1994) 913
- 43** M. E. Davis, *Nature*, 417 (2002) 813-821
- 44** H. Suzuki, U. S. Patent 4,699,892 (1997)
- 45** K. C. Jansen, E. N. Coker, *Current Opinion in solid state and materials science*, 1 (1996) 65-68
- 46** T. R. Gaffney, *Current Opinion in solid state and materials science*, 1 (1996) 69-75
- 47** C. Mellot, J. Lignièrès, *in Physical Adsorption : experiment, theory and applications*, J. Fraissard, Ed. Kluwer Academic Publishers (1997) 429-459
- 48** M. Richter, R. Eckelt, B. Parltitz, R. Fricke, *Appl. Catal. B : Environ.*, 15 (1998) 129-146
- 49** L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1822-1832
- 50** J. B. Goodenough, H. Y. P Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976) 203-220
- 51** A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2581-2586
- 52** A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188-1194
- 53** J. M. Montel, M. Veschambre, C. Nicollet, *C. R. Acad. Sci., Série II*, 318 (1994) 1489-1495
- 54** G. J. Mc Carthy, W. B. White, D. E. Pfoertsch, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 1239-1245
- 55** J. Carpéna, J. L. Lacout, *L'Act. Chim.*, 2 (1997) 3-9
- 56** L. L. Ames, *Am. Miner.*, 45 (1960) 689-700
- 57** S. Boudin, A. Guesdon, A. Leclaire, M. M. Borel, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 561-579
- 58** G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 13 (1993) 77-101
- 59** M. M. Borel, M. Goreaud, A. Grandin, Ph. Labbé, A. Leclaire, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 93-129
- 60** L. Savary, G. Costentin, F. Maugé, J. C. Lavalley, J. El Fallah, F. Studer, A. Guesdon, H. Ponceblanc, *J. of Catalysis*, 169 (1997) 287-300
- 61** V. Peltier, P. L'Haridon, R. Marchand, Y. Laurent, *Acta Cryst. B52* (1996) 905-908
- 62** H. Thauern, R. Glaum, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630 (2004) 2463-2467
- 63** M. Haneda, E. Joubert, J-C. Ménézo, D. Duprez, J. Barbier, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J-C. Lavalley, H. Hamada, *Chem. Letters*, 29 (2000) 974-975
- 64** M. Haneda, E. Joubert, J-C. Ménézo, D. Duprez, J. Barbier, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J-C. Lavalley, H. Hamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1366-1375
- 65** I. Nakamura, K. Fujimoto, *Catal. Today*, 31 (1996) 335-344
- 66** R. Le Van Mao, J. Yao, R. Carli, *Applied Catal. A : General*, 86 (1992) 127-138

PARTIE I : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Cette partie a pour but de présenter les méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette étude, ainsi que de décrire les expériences réalisées à la fois par synthèse hydrothermale et par synthèse à l'état solide. Ce protocole se veut un cadre rigoureux pour déterminer de manière exhaustive les différentes phases des systèmes chimiques étudiés. Il marque également notre volonté de rigueur dans la caractérisation des nouveaux phosphates obtenus. En ce sens, les difficultés et les limitations inhérentes à ce genre de recherche sont mises en évidence, tant du point de vue des modes de synthèse que de celui des techniques de caractérisation structurales et physico-chimiques.

I]	Récapitulatif	19
II]	Synthèses	21
II] A –	Rappel des stratégies de synthèses mises en place	21
II] B –	Choix des précurseurs	22
II] C –	Pesée et broyage des précurseurs	22
II] D –	Étape préliminaire	23
II] E –	Synthèse à l'état solide	23
II] F –	Synthèse hydrothermale	24
II] G –	Choix et représentation des compositions étudiées	25
III]	Observation visuelle	28
III] A –	Loupe binoculaire	28
III] B –	Microscope à lumière polarisée	28
III] C –	Microscope électronique à balayage	30
IV]	Étude préliminaire par diffraction des RX sur poudre	31
IV] A –	Appareillage	31
IV] B –	Intérêt et limitations	32
IV] C –	Préparation des échantillons	34
IV] D –	Identification	34
V]	Analyse semi-quantitative par EDS	35
V] A –	Principe	35
V] B –	Appareillages	35
V] C –	Intérêt et limitations	36
V] D –	Préparation des échantillons	37
V] E –	Analyse des résultats	37
VI]	Étude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal	38
VI] A –	Principe	38
VI] B –	Appareillage	38
VI] C –	Intérêt	39
VI] D –	Préparation des échantillons	39
VI] E –	Analyse des résultats et identification	40
VII]	Enregistrement des données	41
VII] A –	Choix du cristal	41
VII] B –	Enregistrement	41
VII] C –	Intégration des intensités	42
VII] D –	Traitement des intensités	42
VIII]	Résolution structurale	44
VIII] A –	Détermination du groupe d'espace	44
VIII] B –	Résolution structurale	44
VIII] C –	Affinement	46
VIII] D –	Corrections d'absorption et d'extinction secondaire	46
VIII] E –	Calcul de valence	47
VIII] F –	Détermination de la position des atomes d'hydrogène	47
VIII] G –	Vérification de la résolution structurale	48
IX]	Affinement en DRX sur poudre par la méthode de Rietveld	49
IX] A –	Méthode de Rietveld	49
IX] B –	Préparation de l'échantillon et enregistrement	49
IX] C –	Paramètres d'affinement	50
IX] D –	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	50
IX] E –	Affinement en « pattern-matching »	51
IX] F –	Affinement avec modèle structural	51
X]	Études complémentaires : caractérisations structurales	52
X] A –	ATG/ATD	52
X] B –	TEM	52
X] C –	Études IR <i>in situ</i>	53
XI]	Études supplémentaires : caractérisations physico-chimiques	55
XI] A –	Études IR <i>operando</i>	55
XI] B –	Mesures diélectriques	57
	Références Bibliographiques	58

I] Récapitulatif

Nous avons adopté le protocole expérimental résumé dans la *Figure I-1* page 20. Il illustre les moyens utilisés pour atteindre notre objectif général : mettre à jour les relations entre synthèses (à gauche), structures (au centre) et propriétés (à droite). L'exploration des systèmes choisis permet de déterminer la structure de nouveaux matériaux par diffraction des RX sur monocristal, après avoir vérifié par analyse EDS que le composé contient bien les éléments recherchés. L'accès à sa composition cationique approximative donne également une indication précieuse lors de la résolution structurale. Elle permet aussi de relancer une synthèse (optimisation) qui n'aurait pas fourni de cristaux de qualité suffisante ou des cristaux trop petits pour être exploités à la composition nominale, en se plaçant à la composition issue de l'analyse EDS. Une fois la structure résolue, on effectue de nouvelles expériences d'optimisation de synthèse à la composition stœchiométrique, dans le but d'obtenir un échantillon monophasé du composé étudié. Des caractérisations physiques peuvent alors être entreprises : les techniques d'analyse complémentaires à l'étude structurale et les techniques supplémentaires en vue de caractériser les propriétés des matériaux. L'ensemble de ces étapes est détaillé dans les paragraphes suivants.

Le dépouillement scrupuleux de nos résultats est une étape cruciale pour comprendre les relations synthèse–structure–propriétés. Pour cela, on s'assure que les trois identifications (étude préliminaire par DRX sur poudre de l'échantillon synthétisé, analyse semi-quantitative par EDS des cristaux formés et étude préliminaire par DRX sur monocristal) sont cohérentes. L'analyse systématique de tous les échantillons par diffraction des RX sur poudre permet d'identifier les phases présentes par comparaison avec une base de données. Elle est mise à jour avec les diffractogrammes RX sur poudre simulés après résolution des nouvelles structures. Ce travail exhaustif permet de cerner les conditions de synthèses requises pour l'obtention d'une phase donnée. Les conditions de caractérisation d'un échantillon monophasé sont résumées dans le cadre en pointillé de la *Figure I-1*.

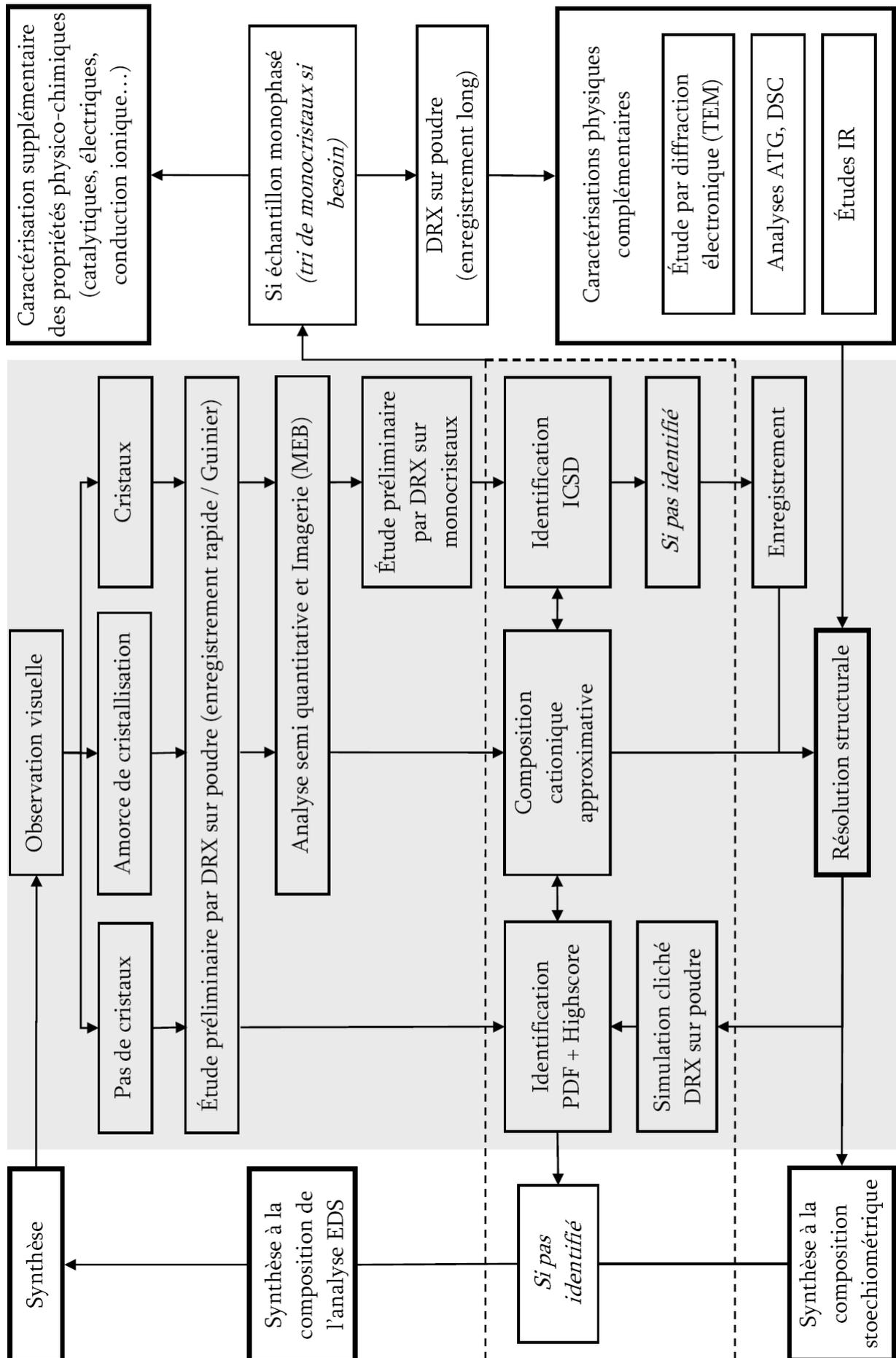


Figure I-1 : Récapitulatif du protocole expérimental

II] Synthèses

II] A – Rappel des stratégies de synthèses mises en place

Il existe un grand nombre de voies possibles pour synthétiser les phosphates¹, en solution ou à l'état solide, y compris par des méthodes de flux. Nous avons choisi d'employer deux modes de synthèses : la synthèse à l'état solide et la synthèse hydrothermale à basse température en pression autogène, mise au point par Milton à la fin des années 1940². La plupart des recherches sur les phosphates d'aluminium, de gallium et d'indium effectuées par voie hydrothermale ont repris les acquis de la synthèse des zéolithes^{3,4}, par l'utilisation quasi systématique d'agents structurants organiques^{5,6}, d'agents fluorés⁷ ou encore de solvants organiques non aqueux⁸. Lors de cette thèse, au contraire, nous avons fait le choix de n'utiliser que des précurseurs inorganiques et non fluorés, ainsi qu'un milieu exclusivement aqueux.

Deux variantes ont été mis en œuvre pour la synthèse par voie solide : à l'air ou en tube scellé sous vide. La synthèse en tube scellé a été préférée car elle maximise les chances d'obtenir des monocristaux. Toutefois, elle ne peut pas être mise en œuvre au dessus de 1200°C, la température de fusion du tube de silice. La synthèse à l'air, moins contraignante à mettre en œuvre mais moins favorable à la croissance cristalline, a été utilisée pour tenter la synthèse d'échantillons monophasés où l'obtention de monocristaux n'est alors plus indispensable, ou pour des températures supérieures à 1200°C. Elle est aussi naturellement indiquée comme étape intermédiaire pour déterminer le point de fusion d'un mélange de précurseurs solides.

Ces deux modes de synthèse sont très distincts et complémentaires. Ils produisent des matériaux aussi différents en terme de structures obtenues que de stratégies de synthèse à mettre en œuvre pour les obtenir, même si certaines structures (les plus stables thermodynamiquement, comme GaPO₄ par exemple) sont accessibles par les deux méthodes. Par exemple, il est plus important d'optimiser le cycle de température que de

faire varier le type de précurseurs en synthèse à l'état solide, alors que c'est l'inverse en synthèse hydrothermale. De manière générale, la synthèse à l'état solide est sans doute moins difficile à contrôler que la synthèse hydrothermale, très complexe en raison du grand nombre de paramètres interdépendants qui la gouvernent. La synthèse à l'état solide est davantage contrôlée par des facteurs thermodynamiques tandis que la synthèse hydrothermale est davantage contrôlée par des facteurs cinétiques. Pour une composition et une température données, la potentialité d'obtenir des échantillons monophasés est donc plus grande par voie solide que par voie hydrothermale où des phases différentes peuvent être obtenues en fonction des conditions de synthèse.

II] B – Choix des précurseurs

Pour les synthèses à l'état solide, nous avons utilisé principalement les précurseurs suivants : l'hydrogénophosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, l'oxyde métallique $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) et les nitrates, carbonates ou hydroxydes solides des alcalins et alcalino-terreux utilisés ($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Sr}$). En plus des précurseurs solides indiqués ci-dessus, nous avons utilisé en synthèse hydrothermale l'acide phosphorique H_3PO_4 (75 ou 85%) et les hydroxydes et acétates en général liquides, mais aussi les chlorures solides des alcalins et alcalino-terreux correspondants. Certaines synthèses à l'air (« état solide ») ont été réalisées avec H_3PO_4 . Les références des précurseurs utilisés sont données dans l'annexe A –, où sont également indiqués leurs solubilités et leurs densités relevés dans le Handbook of Chemistry and Physics⁹.

II] C – Pesée et broyage des précurseurs

Les quantités voulues de précurseurs, y compris liquides, ont été pesées à l'aide des balances de précision *Precisa 180A* ou *Scaltec SBA31*. Leur sensibilité est de 0,0001 g et l'erreur systématique observée sur la mesure de $\pm 0,0005$ g. Au final, nous pesions généralement une masse totale de précurseurs d'environ 0,8 g. Le volume des précurseurs liquides était en général de l'ordre de quelques dizaines de microlitres. Nous avons donc utilisé une micropipette *Expellette* de la marque *Elkay* (gamme de mesure 20 à 200 μl , volume moyen 50 μl , erreur de justesse -0,04% ; erreur sur la mesure 0,26%) munie

d'embouts en plastique interchangeables. Cependant, même si le volume à introduire peut être estimé grâce à la connaissance des densités (annexe A –), sa mesure est bien moins précise que celle de la masse correspondante. C'est pourquoi nous avons choisi de mesurer la masse des précurseurs plutôt que leur volume. Au final, ce sont bien entendu toujours les masses des précurseurs solides ou liquides effectivement introduites qui ont été reportées dans le cahier de manipulation, afin de pouvoir éventuellement tenir compte *a posteriori* de toute sous ou sur-stœchiométrie, même légère. Les précurseurs solides étaient ensuite broyés dans un mortier en agate.

II] D – Étape préliminaire

Cette étape est indispensable pour les synthèses en tubes scellés, mais c'est également un paramètre important de la synthèse hydrothermale, pour laquelle elle peut être réalisée ou non. Elle consiste à placer la poudre obtenue dans un creuset de platine pour l'introduire dans un four à 400°C pendant quelques heures. L'opération de broyage facilite la perte de masse, qui doit se faire à la température la plus basse possible pour que le mélange obtenu soit d'autant plus réactif car moins cristallisé. On broie à nouveau le mélange à la sortie du four pour le rendre homogène. Durant le chauffage, les nitrates se décomposent en libérant un mélange de gaz NO_x et O_2 , les carbonates CO_2 et les hydroxydes H_2O pour donner A_2O ou AO . $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ perd NH_3 et H_2O en donnant P_2O_5 . En fonction du précurseur, la perte de masse peut ne pas être suffisante à 400°C. On broie alors de nouveau le mélange et on élève la température à 450°C, puis 500°C voire au maximum 600°C.

II] E – Synthèse à l'état solide

La synthèse à l'état solide peut se décomposer en trois étapes : l'étape préliminaire (voir ci-dessus), puis la détermination du point de fusion du mélange (même si cette étape n'a pas été réalisée systématiquement) qui permet de déterminer les paramètres optimaux pour procéder à la synthèse proprement dite, à l'air ou en tube scellé.

Le paramètre critique de la croissance cristalline reste en effet avant tout le cycle de température imposé au mélange issu de la perte de masse initiale, quel que soit le mode

de synthèse finalement choisi, à l'air ou en tube scellé. Pour cela, on cherche à déterminer le point de fusion T_f du mélange en chauffant à l'air le mélange de précurseurs dans un creuset de platine. L'apparence de la poudre est vérifiée tous les 50 ou 100 K pour en estimer l'état solide, fondu ou vitreux.

La croissance cristalline proprement dite, pour finir, s'effectue en maintenant le mélange issu de l'étape préliminaire quelques heures voire quelques jours à cette température (comprise entre 600 et 1200°C) avant de descendre le plus lentement possible (de l'ordre de 1 à 2 K par heure) jusqu'à une température nettement inférieure, en général 50 K en dessous de T_f . La poudre est ensuite ramenée à température ambiante en suivant l'inertie du four. Dans l'hypothèse d'une synthèse à l'air, on laisse dans le four le mélange intermédiaire issu de la perte de masse initiale à l'air ambiant, placé dans un creuset de platine. Parfois, la poudre est aussi broyée en cours de cycle. Pour les synthèses en tube scellé, un vide correspondant à une pression d'environ 10^{-2} mbar est appliqué à la poudre insérée dans un tube de silice qui est ensuite scellé à l'aide d'une flamme butane/oxygène. On introduit ensuite le tube scellé au centre d'un four tubulaire. Une fois le cycle de température effectué, on brise le tube et on récupère la poudre et les cristaux éventuellement formés.

II] F – Synthèse hydrothermale

On introduit l'eau, le mélange de précurseurs solides et les précurseurs liquides dans une enceinte en téflon d'un volume de 21 ml que l'on enferme dans un autoclave en acier de la marque *Paar*. Le pH de la solution est évalué à l'aide d'un papier pH, après avoir appliqué un mouvement de rotation à l'enceinte pour homogénéiser le mélange. En général, le cycle de température consiste à effectuer un palier d'environ 24 heures à une température comprise entre 150 et 220°C puis une descente relativement lente de quelques heures (environ 18) jusqu'à la température ambiante. A la fin de la réaction, on évalue à nouveau le pH de la solution si cela est possible. On filtre ensuite la préparation sur fritté en rinçant avec de l'eau distillée. La poudre et les cristaux éventuellement présents sont recueillis sur un disque en fibre de verre. On laisse enfin sécher l'ensemble à l'air ambiant, parfois au dessus d'une étuve.

II] G – Choix et représentation des compositions étudiées

La partie gauche de l'organigramme (*Figure I-1* page 20) illustre la démarche générale suivie pour le choix des compositions étudiées, qui peut être résumée en deux phases consécutives : la phase d'exploration, puisqu'il s'agit de découvrir des nouveaux matériaux, et la phase d'optimisation, puisqu'il s'agit aussi d'obtenir ces nouveaux matériaux sous forme monocristalline (pour résoudre plus facilement la structure) et monophasée (pour étudier les propriétés physiques). Les diagrammes ternaires des systèmes étudiés ont donc tout d'abord été explorés aussi largement que possible, puis les conditions de synthèses ont été optimisées en effectuant des allers-retours entre synthèse et caractérisations.

Chaque composition peut être visualisée dans un diagramme pseudo-ternaire $A_2O : M_2O_3 : P_2O_5$ pour les alcalins et $2AO : M_2O_3 : P_2O_5$ pour les alcalino-terreux. La *Figure II-1* indique les compositions cationiques explorées dans chacun des systèmes étudiés en synthèse hydrothermale ou à l'état solide. Cette représentation est adaptée pour les synthèses à l'état solide mais n'est pas entièrement satisfaisante pour les synthèses hydrothermales puisqu'elle n'indique pas la présence éventuelle en solution des contre-ions « spectateurs » (nitrates, chlorures, carbonates, acétates...). Nous avons cependant conservé ce formalisme, mais en adoptant un symbole différent pour chaque combinaison d'ions « spectateurs » mis en jeu. Les compositions des expériences effectuées à l'état solide sont donc représentées par les croix + légendées « aucun », de la même manière que les expériences hydrothermales où aucun ions « spectateurs » n'étaient présents en solution.

Nous ne décrivons pas en détail les caractéristiques de toutes les expériences qui ont été effectuées au cours de ce travail (de l'ordre de 300). Seules les conditions des expériences ayant donné lieu à une étude structurale, suite à l'obtention d'un monocristal ou d'un échantillon monophasé, sont détaillées dans l'annexe C – pour chaque phase présentée dans les parties III et IV.

- | | | |
|-----------------|-----------------------|-----------------|
| 1- AM_2P_{12} | 2- AMP_6 | 3- AMP_5 |
| 4- AM_3P_3 | 5- A_3MP_{12} | 6- AM_2P_3 |
| 7- $A_2M_5P_3$ | 8- AMP_2 | 9- $A_5M_6P_9$ |
| 10- $A_2M_2P_3$ | 11- $A_6M_9P_{11}$ | 12- A_2MP_3 |
| 13- $A_3M_2P_3$ | 14- $A_5M_2P_3$ | 15- $A_4M_2P_3$ |
| 16- $A_9M_7P_4$ | 17- $A_{20}M_6P_{15}$ | 18- $A_3M_2P_3$ |
| 19- AMP_6 | 20- M_2P_5 | 21- M_2P_5 |
| 22- MP | 23- MP_2 | 24- MP_3 |
| 25- M_2P_{15} | 26- $A_3M_3P_{11}$ | 27- $A_3M_6P_8$ |
| 28- $A_6M_3P_8$ | 29- AMP_{15} | 30- AMP_3 |
| 31- AMP_2 | 32- AMP_6 | 33- AMP |
| 34- $A_2M_3P_5$ | 35- AMP_2 | 36- AMP_3 |
| 37- AMP_3P | 38- A_2MP_2 | 39- A_2M_2P |
| 40- A_3MP | 41- A_3M_3P | 42- $A_3M_3P_3$ |
| 43- AM_2P_4 | 44- $A_3M_3P_4$ | 45- A_2MP |
| 46- AM_6P_6 | 47- AMP_4 | 48- AMP_2 |

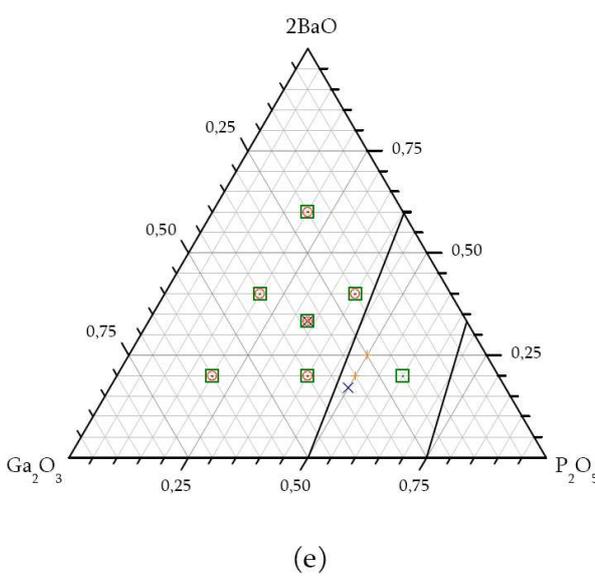
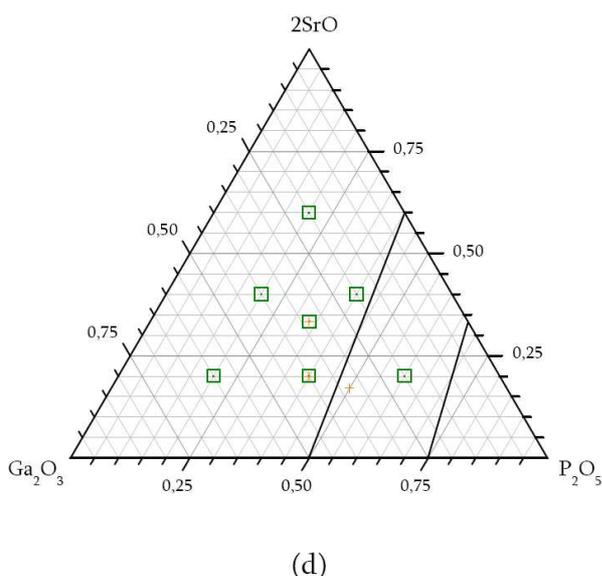
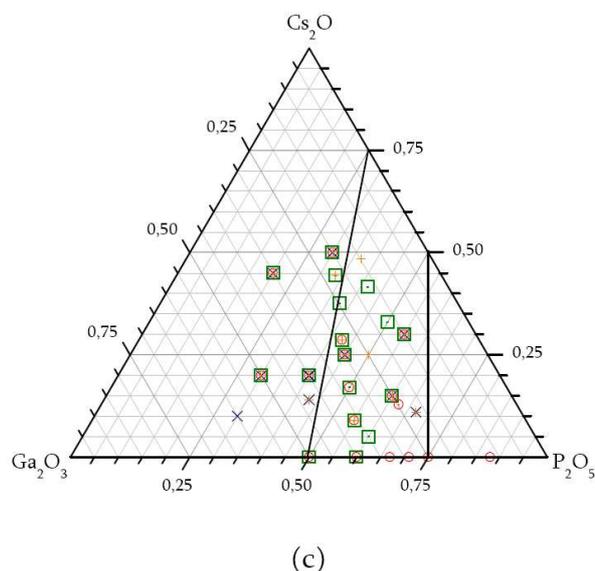
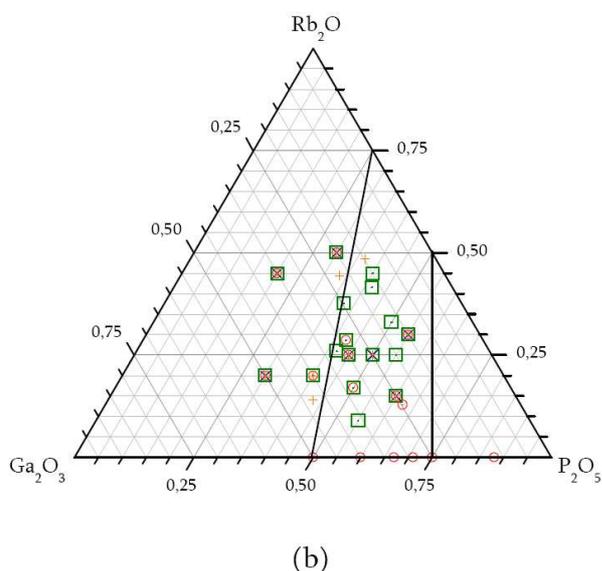
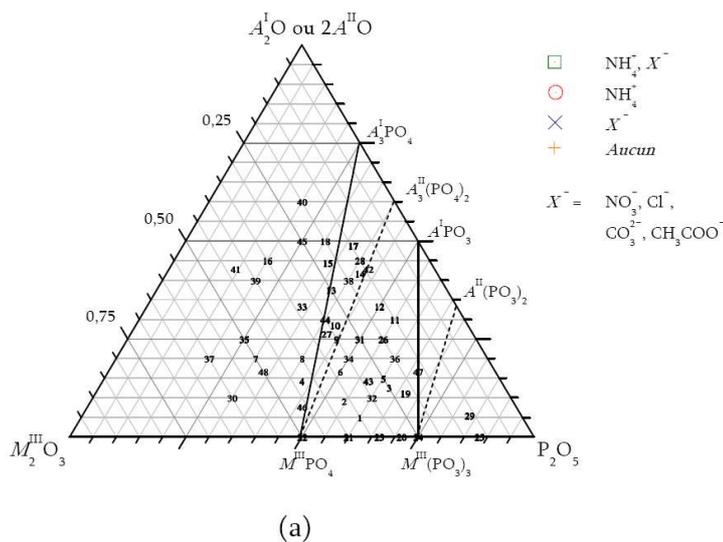
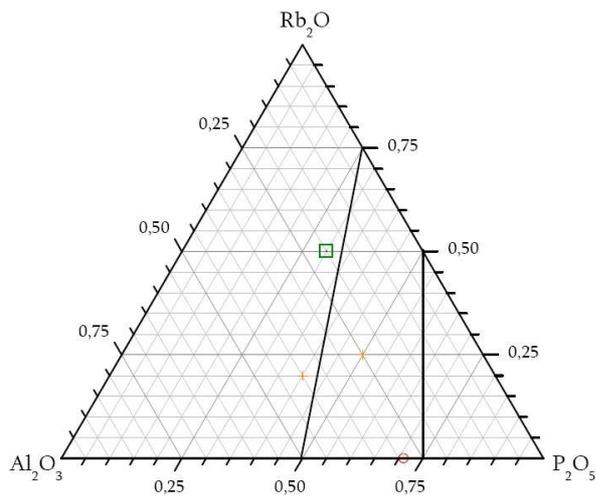
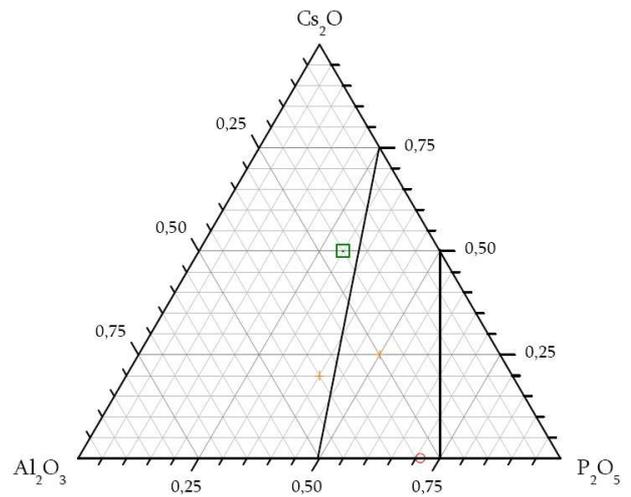


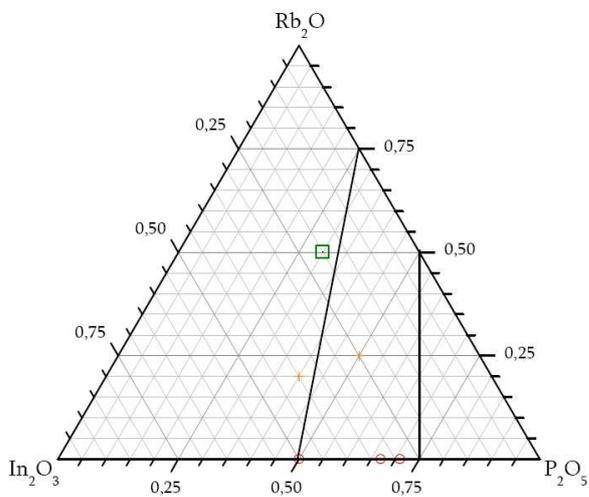
Figure II-1: Représentation des compositions cationiques des expériences réalisées en synthèse hydrothermale et à l'état solide dans le cadre de cette thèse pour les différents systèmes A/M/P étudiés. La signification des traits est expliquée dans le paragraphe III] C – de la partie IV, page 168.



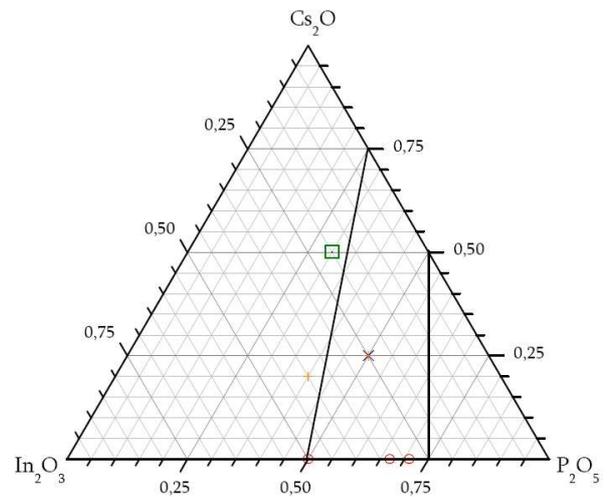
(f)



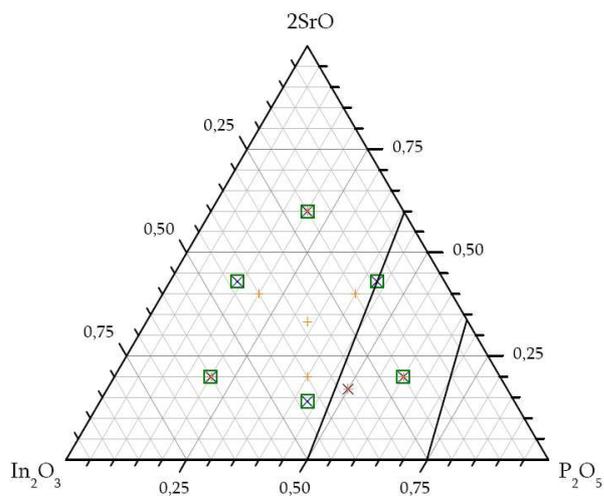
(g)



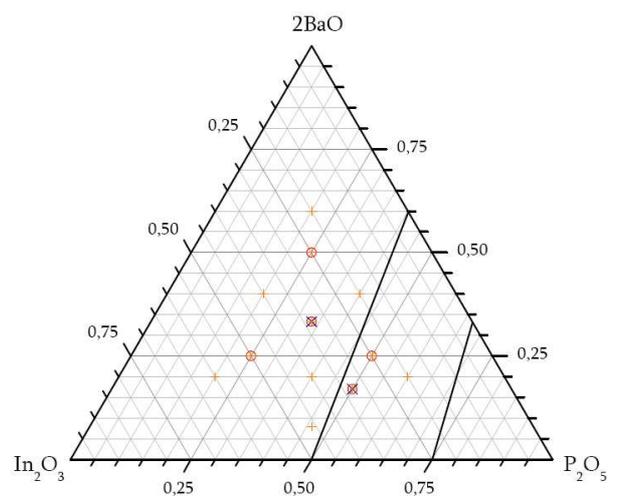
(h)



(i)



(j)



(k)

Figure II-1 : (suite) Représentation des compositions cationiques des expériences réalisées en synthèse hydrothermale et à l'état solide dans le cadre de cette thèse pour les différents systèmes A/M/P étudiés. La signification des traits est expliquée dans le paragraphe III] C – de la partie IV, page 168.

III] Observation visuelle

III] A – Loupe binoculaire

Une fois la synthèse effectuée, chaque manipulation a été systématiquement observée grâce à une loupe binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois. Cette étude permet de déceler la présence éventuelle de cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative.

Les informations recueillies lors de cette première observation visuelle sont d'une importance primordiale, tout d'abord pour comparer aisément deux manipulations éloignées dans le temps. Plus fondamentalement, elles permettent de se faire une idée rapide de la qualité d'une préparation, ce qui conditionne la suite de l'étude.

III] B – Microscope à lumière polarisée

Ce microscope est muni de deux filtres pouvant polariser la lumière, c'est-à-dire pouvant sélectionner un seul plan de l'onde lumineuse. Le premier de ces filtres, appelé polariseur, est placé entre la source lumineuse et l'échantillon. Le deuxième filtre, appelé analyseur, est placé entre l'échantillon et l'oculaire, mais il est orienté perpendiculairement au premier filtre. Le système ainsi formé empêche le passage de la lumière en l'absence d'échantillon ou si l'échantillon est amorphe ou isotrope. Par exemple, il est isotrope quelle que soit l'orientation du cristal observé si son système est cubique, ou si le cristal est orienté perpendiculairement à l'axe z dans les systèmes hexagonaux ou quadratiques. En présence d'un échantillon cristallisé, le cristal va prendre une teinte de biréfringence caractéristique quand la lumière est déviée par les plans atomiques perpendiculaires à la lumière polarisée, comme illustré dans la *Figure III-1*.

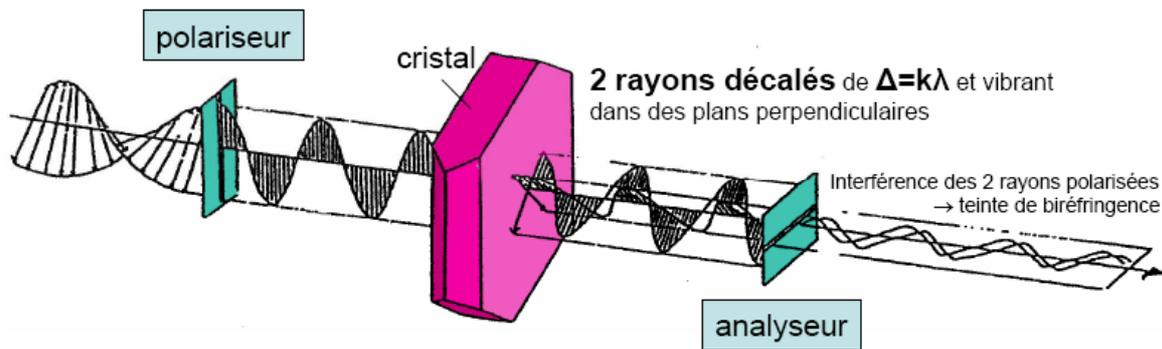


Figure III-1 : Principe de fonctionnement du microscope à lumière polarisée¹⁰.

Cette teinte est fonction de l'épaisseur, de la structure atomique et de l'orientation du cristal. Elle peut varier en faisant tourner le cristal autour du rayon incident polarisé (pleochroïsme). Si le cristal présente une section d'allongement et un clivage parallèle à cet allongement (typiquement un feuillet par exemple), il est possible de l'orienter de telle sorte qu'il soit complètement éteint pour un angle d'extinction caractéristique.

Ce microscope a été utilisé quand la présence de macles était soupçonnée dans les cristaux observés. Dans ce cas, chaque domaine maclé prend une teinte caractéristique différente. Le fait de faire tourner le cristal amène successivement chaque domaine en position d'extinction, pour des angles d'extinction caractéristiques. Le résultat obtenu est schématisé en fonction de différents types de macles dans la *Figure III-2*.

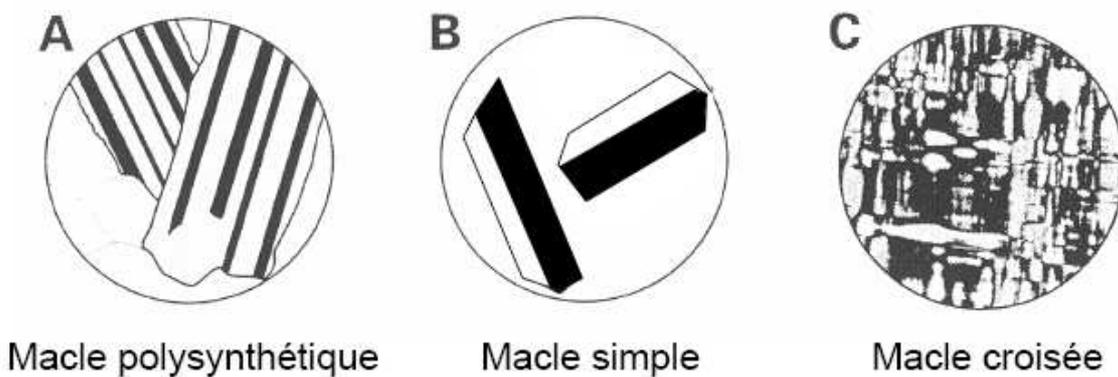


Figure III-2 : Schématisation de l'apparence de différents cristaux maclés sous un microscope à lumière polarisée¹⁰.

III] C – Microscope électronique à balayage

Les cristaux extraits des préparations ont été observés à l'aide du microscope électronique à balayage *PHILIPS XL30 FEG*. Le faisceau d'électrons, émis sous vide primaire par le FEG (« Field Emission Gun ») balaye la fenêtre de mesure. Les électrons secondaires, réémis lors de l'interaction entre le faisceau et la matière, sont détectés. Une image très fortement agrandie de l'échantillon observé, rafraîchie à la vitesse du balayage du faisceau électronique, peut donc être reconstituée par ordinateur. Cette technique, couplée à des analyses semi-quantitatives (voir paragraphe *V]* page 35), a permis de s'assurer de la morphologie ou de la qualité des individus présents dans certaines manipulations. Il était en effet parfois difficile de différencier un petit cristal d'un amas polycristallin. Une mesure beaucoup plus précise de la taille moyenne des cristaux et cristallites d'une manipulation est aussi accessible par ce biais.

IV] Étude préliminaire par diffraction des RX sur poudre

IV] A – Appareillage

Nous avons utilisé trois appareils pour réaliser ces diffractogrammes RX sur poudre : une chambre de Guinier-De Wolff et deux diffractomètres automatiques : un *Philips PW1830* et un *Philips X'Pert MPD Pro*. La plupart des diffractogrammes RX sur poudre ont été obtenus grâce à une chambre de Guinier-De Wolff. Dans ce dispositif, la poudre est placée à la périphérie de la chambre et le rayonnement diffracté est visible sous forme de raies sur un film photographique. Le rayonnement $K\alpha$ du cuivre est utilisé, rendu monochromatique par un filtre en nickel. Un collimateur permet de focaliser le faisceau sur l'objet étudié. Le même dispositif est utilisé pour le diffractomètre automatique *Philips PW1830* mais le film photographique est remplacé par un détecteur un cercle (géométrie θ - 2θ), ce qui permet de lister avec précision les positions et intensités des pics de diffraction dans un fichier numérisé.

Le *Philips X'Pert MPD Pro*, est un diffractomètre automatique de génération plus récente qui n'a été disponible qu'en fin de thèse. Il observe une géométrie Bragg-Brentano (θ - θ) où l'échantillon est fixe tandis que la source de RX et le détecteur sont mobiles (*Figure IV-1*). Le tube de RX est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda K\alpha_2 = 1,54441 \text{ \AA}$; $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1) = 0,483$) mais une anticathode de cobalt est également disponible si certains éléments composant la poudre étudiée sont fluorescents avec la longueur d'onde du cuivre. L'utilisation du cobalt permet aussi une meilleure séparation des pics de diffraction. La largeur du faisceau de RX est définie par la largeur d'un masque situé à la sortie du tube. Plusieurs fentes (de Soller, anti-divergence, anti-diffusion) sont placées entre la source et l'échantillon (optique primaire) et entre l'échantillon et le détecteur (optique secondaire). Ils modifient la forme du faisceau de RX et donc la résolution des pics de diffraction. Plus une fente est fine, plus la résolution est

élevée mais plus le flux du faisceau RX est faible et donc l'enregistrement long. Un monochromateur plan est situé à la sortie de ce dispositif pour éliminer la longueur d'onde $\lambda K\beta$ et réduire le bruit de fond plus efficacement qu'un filtre en Ni. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur *X'Ceerator* solide, cent fois plus rapide qu'un détecteur proportionnel classique pour une résolution équivalente. L'échantillon peut tourner autour de lui-même à une vitesse variable (spinner), ce qui optimise la surface d'éclairement, améliore la statistique de distribution des différentes orientations des cristallites et limite les phénomènes d'orientation préférentielle. Enfin, une chambre *TTK 450* d'*Anton Parr* peut être installée si une étude en DRX sur poudre en fonction de la température (de la température de l'azote liquide jusqu'à 450°C) ou sous atmosphère contrôlée (sous air, argon ou vide) est nécessaire.

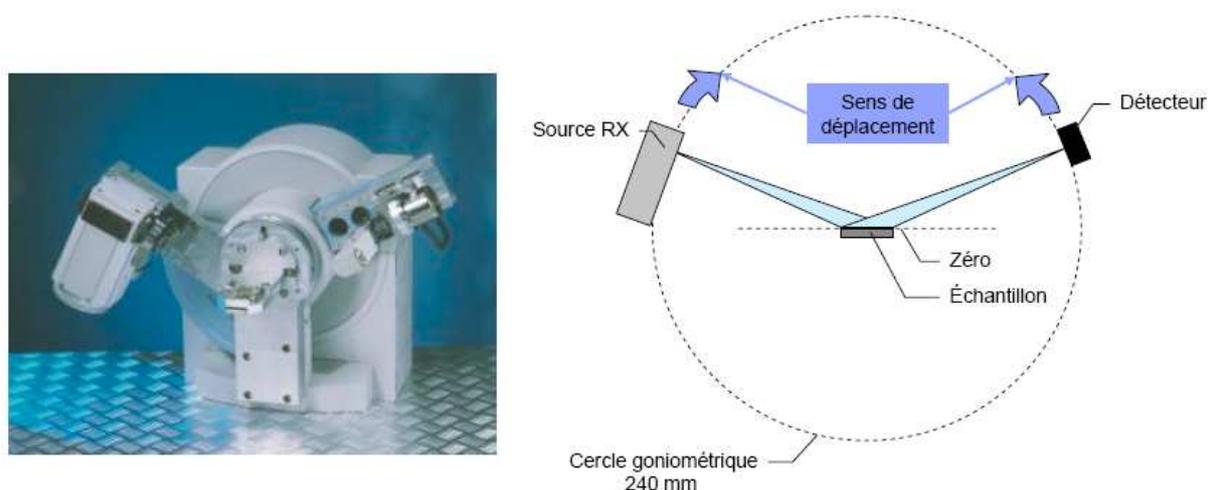


Figure IV-1 : Photographie et principe de fonctionnement du diffractomètre automatique Philips X'Pert MDP Pro.

IV] B – Intérêt et limitations

Le support photographique des clichés Guinier présente l'avantage de pouvoir comparer rapidement différentes manipulations, mais les positions des pics de diffraction et surtout leurs intensités relatives ne peuvent être qu'estimées, et seulement qualitativement pour les intensités. En fin de thèse, des enregistrements rapides ont pu être effectués avec le *Philips X'Pert MPD Pro* configuré avec des fentes larges (largeur de masque de 10 mm, fentes de Soller 0,04 rad, fentes anti-divergence $\frac{1}{4}^\circ$, fentes anti-diffusion $\frac{1}{2}^\circ$, spinner) avec un pas de $0,017^\circ$ (2θ de 5 à 90° en général) et une mesure

d'environ 20 à 30 secondes par pas. Ces diffractogrammes, effectués avec une grande puissance du flux du faisceau RX donc une résolution moyenne, sont équivalents aux clichés Guinier, mais l'identification des phases peut être automatisée à l'aide du logiciel *X'Pert HIGHSCORE¹¹* de *PANalytical* (voir paragraphe IV] D – page 34).

Un diffractogramme RX sur poudre a donc été systématiquement réalisé sur nos échantillons pour identifier rapidement et de manière fiable les phases connues dans chaque manipulation. On peut ainsi isoler ou mettre en évidence la présence d'une ou plusieurs phases inconnues. Les positions des raies sont caractéristiques des paramètres de maille et du groupe d'espace de la phase étudiée, tandis que leurs intensités dépendent de la nature et de la position des atomes dans la maille. De plus, la finesse des raies et l'intensité maximum du diffractogramme donnent une idée de la cristallinité du composé : les raies sont d'autant plus larges et moins intenses que leurs distances inter réticulaires associées sont mal définies donc que le composé est mal cristallisé. Enfin, un bruit de fond élevé peut indiquer la présence de phase amorphe dans la préparation.

Cette méthode permet donc de caractériser le « bulk » du matériau, qui n'est pas forcément toujours représentatif des monocristaux éventuellement présents et caractérisés par ailleurs (voir paragraphe VI] page 38). Il faut donc garder à l'esprit qu'il est théoriquement possible de ne pas identifier une phase réellement présente dans une manipulation si la proportion des cristaux n'est pas suffisante pour être détectable sur le diagramme de diffraction. Ce risque est accentué si d'autres cristaux, dont la structure est connue, y sont également présents. Cependant, ces phases non détectées en DRX sur poudre peuvent en principe être stabilisées majoritairement en modifiant les conditions de synthèse. L'exploration minutieuse des compositions et des paramètres de synthèse, couplée à une observation et un tri des manipulations aussi consciencieux que possible, doivent donc permettre en théorie l'identification exhaustive des phases pour un système donné, ce qui justifie la pertinence du protocole mis en place. Un autre intérêt de cette méthode est d'être non destructive, ce qui permet de s'assurer de la nature exacte d'une manipulation avant qu'elle ne soit éventuellement amenée à subir d'autres caractérisations.

IV] C – Préparation des échantillons

Une partie du produit de la manipulation est prélevée et finement broyée. Elle est ensuite déposée soit entre deux morceaux de rubans adhésifs pour les clichés Guinier, soit sur un porte-échantillon pour les diffractomètres automatiques. Dans ce dernier cas, nous avons placé le plus souvent la poudre sur du verre dépoli à l'aide d'une spatule avant d'aplanir sa surface avec une lame de verre. Si un phénomène d'orientation préférentielle était à craindre, la poudre était saupoudrée grâce à un tamis au dessus du verre dépoli. Si la quantité de poudre disponible était très faible, un porte-échantillon en silicium était utilisé, mais la raie correspondant au plan de sa surface apparaissait sur le diagramme de diffraction à $28,4^\circ$ (2θ).

IV] D – Identification

Avec les clichés Guinier, la procédure d'identification a été faite visuellement, par comparaison avec une représentation équivalente des phases susceptibles de se former et répertoriées dans la base *PDF2*¹². Cependant, cette base de données ne prend pas en compte certaines phases répertoriées dans la base *ICSD* (voir paragraphe *VI] E* – page 40). Nous l'avons donc mise à jour manuellement en simulant et éditant les diffractogrammes correspondant à ces phases ainsi que les nouvelles phases découvertes.

Il n'est pas toujours évident de détecter les mélanges de phases puisque les pics de diffraction des différentes phases peuvent se recouvrir. C'est pourquoi il est préférable, lorsque c'est possible, d'effectuer autant de diffractogrammes que de phases discernables visuellement dans les préparations. Par ailleurs, des algorithmes d'identification ont été mis au point et intégré dans le logiciel *X'Pert HIGHSCORE*¹¹ de *PANalytical* pour automatiser ce travail d'identification. Nous y avons importé la base de données *PDF2*, également augmentée manuellement avec les phases de la base *ICSD*, les phases nouvelles ou les diffractogrammes RX de nos échantillons.

V] Analyse semi-quantitative par EDS

V] A – Principe

L'analyse EDS (« Energy Dispersion Spectroscopy ») est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec la matière. En effet, le cristal émet sous l'action du bombardement électronique des photons X d'énergies caractéristiques des éléments qu'il contient. Cette diffusion est mesurée par une sonde EDS. Un logiciel détecte ensuite automatiquement les éléments présents dans le cristal et quantifie leur proportion en fonction des positions et des intensités relatives des raies de diffusion $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ caractéristiques de chaque élément.

Puisque cette technique s'appuie sur la diffusion des RX, on considère en général qu'elle ne permet de quantifier que la proportion des éléments plus lourds que le sodium. C'est pourquoi on parle d'analyse semi-quantitative puisque les proportions d'oxygène et d'azote, fréquemment voire systématiquement présents dans nos cristaux, ne sont pas accessibles par cette méthode.

V] B – Appareillages

De façon systématique, les cristaux extraits des préparations ont été analysés par une sonde *Oxford 6650* couplée au microscope électronique à balayage *PHILIPS XL30 FEG*, décrit dans le paragraphe *III] C – page 30*. Les logiciels *SEMQUANT* puis *INCA* d'*Oxford* ont permis d'analyser et de mettre en forme les résultats obtenus.

Par ailleurs, lorsque des études par diffraction électronique en transmission ont été mises en œuvre, la composition cationique des échantillons étudiés a été mesurée à l'aide d'une sonde *Kevex* couplé au microscope *JEOL 200 CX*.

V] C – Intérêt et limitations

Cette technique permet tout d'abord de s'assurer de manière fiable que le cristal étudié contient tous les éléments désirés. Nous avons donc réalisé cette analyse quand des cristaux étaient présents dans la préparation, quelle que soit leur taille ou leur cristallisation. Si l'étude préliminaire par diffraction des RX sur poudre montrait la présence d'une phase connue, l'analyse de ces cristaux permettait de confirmer ou d'orienter l'identification par comparaison avec la composition théorique. Si l'étude préliminaire par diffraction des RX sur poudre indiquait l'existence d'un composé inconnu, elle fournissait des indications précieuses pour relancer une synthèse en cas de cristaux de qualité ou de taille insuffisante, ou pour l'éventuelle résolution ultérieure de la structure.

Cependant, l'observation a montré que la composition proposée pour le cristal est assez approximative. Nous avons en effet constaté une tendance à surestimer la part des éléments pauvres en électrons (typiquement P) en comparant les résultats obtenus sur des cristaux de composition connue, identifiés par diffraction des RX sur poudre ou à l'issue d'une étude préliminaire sur monocristal. Par exemple, l'analyse EDS d'un cristal identifié par DRX comme étant GaPO_4 donnait une composition cationique autour de 40:60 pour Ga:P.

Sur la base statistique de ces observations, nous avons déterminé empiriquement des facteurs correctifs à appliquer aux résultats proposés par l'analyse EDS. Après re-normalisation, une estimation plus proche de la composition semi-quantitative réelle du cristal étudié est accessible. La fiabilité de cette manipulation est cependant à considérer avec prudence. En tout état de cause, elle semble toutefois indiquer que l'erreur manifestement observée sur les mesures n'est pas liée, ou seulement ponctuellement, aux contaminations aléatoires ou à la qualité de la préparation, mais plutôt à une calibration insuffisante de l'appareillage ou à une limitation intrinsèque de cette technique.

V] D – Préparation des échantillons

Les cristaux à étudier sont triés et prélevés à l'aide d'une aiguille légèrement recouverte de graisse de silicone. Ils sont ensuite immobilisés sur une pastille de carbone graphite autocollante double face placée sur un support en aluminium. Le graphite étant conducteur, cette pastille permet essentiellement d'assurer une évacuation efficace des charges pouvant s'accumuler à la surface des cristaux sous l'action du faisceau d'électrons.

Pour s'assurer de la qualité optimale de la mesure, il faut d'une part avoir préalablement calibré l'appareillage. Cette opération a été faite pour chaque élément lors de l'installation de l'appareil. En principe, il suffit alors d'effectuer une mesure de calibration sur du cobalt métallique avant chaque série de mesure pour avoir accès à des valeurs fiables. Cette mesure de calibration par rapport au cobalt a été systématiquement réalisée. D'autre part, il faut faire en sorte que l'échantillon soit plan et que ce plan soit homogène, si nécessaire par le biais d'une opération de polissage. Cette étape est en revanche impossible à réaliser dans nos conditions en raison des dimensions trop petites des cristaux étudiés. Lors du tri, nous nous sommes cependant efforcés de présenter perpendiculairement au faisceau d'électrons une face nette des cristaux étudiés. Les petits cristaux en forme de polyèdres sont cependant morphologiquement difficiles à placer dans cette configuration. Dans tous les cas, on a soigneusement choisi des endroits de mesure apparemment les plus plans et les moins rugueux.

V] E – Analyse des résultats

Le logiciel de mesure propose ensuite une détection automatique des éléments présents dans le cristal et quantifie leur proportion. A ce stade, il faut éliminer de la mesure les éléments moins lourds que le sodium (carbone venant de poussières ou de la pastille, oxygène, azote) ainsi que ceux qui ne sont présents que sous forme d'impuretés. En particulier, la graisse utilisée lors du tri peut se retrouver sous la forme de Si en quantité plus ou moins importante.

VI] Étude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal

VI] A – Principe

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laue et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline. Pour cela, on centre le cristal dans le faisceau de RX perpendiculairement à celui-ci et on effectue un φ scan et un φ - χ scan tous les 90° sur le cristal orienté aléatoirement¹³.

VI] B – Appareillage

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles automatique *KappaCCD* de *Brüker-Nonius* équipé d'une caméra CCD (*Figure VI-1*). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

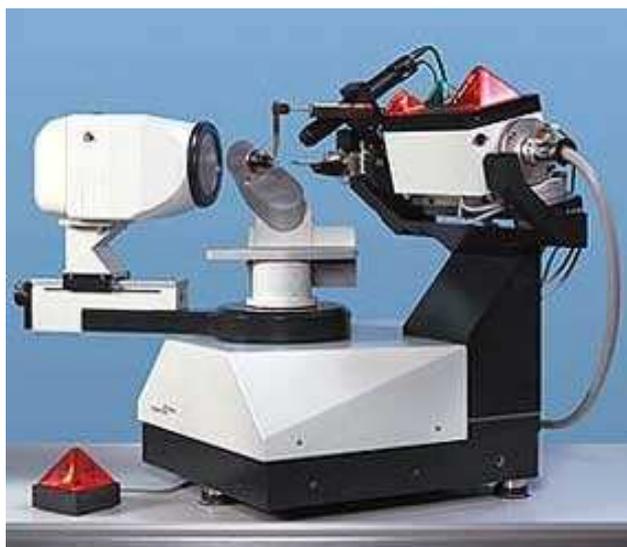


Figure VI-1 : Diffractomètre automatique quatre cercles KappaCCD de Brüker-Nonius.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de Gd_2O_2S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de 620×576 pixels de $0,11 \times 0,11$ mm, soit une surface de $6,8 \times 6,3$ cm pour le détecteur.

VI] C – Intérêt

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ $25 \mu m$ de côté, parfois jusqu'à $10 \mu m$ s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes (voir paragraphe VI] E – page 40), cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de nos échantillons.

VI] D – Préparation des échantillons

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'un scalpel. On note la taille et la morphologie du cristal, puis on le colle sur une tige de verre de Lindemann ($\varnothing = 0,01$ mm), qui absorbe beaucoup moins le rayonnement X que le verre classique.

VI] E – Analyse des résultats et identification

Un premier examen des huit images établies lors de l'étude préliminaire renseigne sur la qualité effective du cristal. Des taches en forme de croissants ou la présence d'anneaux indiquent un objet mal cristallisé ou d'une grande mosaïcité (surtout visible sur les φ - χ scans). Des taches supplémentaires peuvent indiquer la présence d'une inclusion ou de plusieurs objets accolés. Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir de ces images et une maille est proposée à l'aide du logiciel *DIRAX*¹⁴ de *Bruker Nonius*, qui essaie d'indexer le plus de réflexions possibles. On a également accès au groupe de Laue et au mode de réseau. De par sa conception, ce logiciel est particulièrement adapté à la mise en évidence de plusieurs réseaux, donc en particulier aux cristaux maclés ou modulés.

Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données *ICSD*¹⁵ ou déterminées à partir d'une étude bibliographique (notamment pour la plupart des phosphates avec des agents structurants organiques qui n'y sont pas référencés). Bien entendu, elles sont comparées également aux autres mailles issues des études préliminaires antérieures de cristaux de structures encore inconnues ou déjà résolues. On peut ainsi savoir de la manière la plus fiable possible si la structure de notre cristal est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue.

VII] Enregistrement des données

VII] A – Choix du cristal

Parmi les monocristaux de même maille présentant un intérêt, il reste à enregistrer celui qui présente les réflexions les plus ponctuelles et les plus intenses. En général, il est donc recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit le plus gros possible, mais pas trop pour éviter les phénomènes d'absorption et pour qu'il soit entièrement baigné par le faisceau de RX. On détermine la morphologie et l'indexation des faces du cristal à l'aide du diffractomètre automatique qui est équipé d'une caméra de contrôle.

VII] B – Enregistrement

Quelques enregistrements ont été effectués en début de thèse avec un diffractomètre automatique *Enraf Nonius CAD4 Kappa* muni d'un détecteur ponctuel, mais le diffractomètre *KappaCCD* présenté ci-dessus a été utilisé pour la quasi-totalité des cristaux étudiés lors de cette thèse.

L'utilisation du molybdène comme anti-cathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur : $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Le rayon de la sphère d'Ewald associé $r_{SE} = 1/\lambda$ est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer (θ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en θ pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles. En effet, plus le nombre de réflexions collectées (les réflexions faibles en l'occurrence) est important, meilleure est la statistique donc l'erreur sur la mesure et plus on pourra affiner de paramètres indépendants lors de la résolution structurale.

De manière générale, nous avons placé le cristal à 34 mm du détecteur. Les réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle maximal $\theta \approx 45^\circ$ en fonction de la qualité du cristal et de l'intensité des réflexions. L'ordinateur calcule une stratégie basée sur des scans

en φ et ω . Pour former une image, le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation de $0,2^\circ$ à 2° autour de φ . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Notons qu'il y a fréquemment une différence marquée entre quelques réflexions très intenses (à bas θ), la plupart des réflexions et les réflexions faibles (à haut θ). Pour avoir une bonne mesure de l'intensité de ces taches faibles, on dépasse en général le temps de saturation calculé pour les taches les plus intenses. On effectue alors des scans supplémentaires avec un temps de pose plus court pour avoir également une bonne mesure des taches intenses à bas θ . Pour chaque cristal étudié dont la résolution structurale a été menée lors de cette thèse, les conditions d'enregistrement sont indiquées dans l'annexe C –.

VII] C – Intégration des intensités

L'intensité d'une réflexion est calculée à l'aide du programme *EVAl-14¹⁶* qui décompose chacune des images en boîtes contenant une réflexion chacune. A partir d'un masque, notamment défini par le faciès et la taille du cristal, le logiciel sépare pour chaque boîte les N_P pixels d'intensité P attribués au pic de diffraction (typiquement 200) des N_B pixels d'intensités B attribués au bruit de fond (typiquement 1500), et fait une moyenne $\langle B \rangle$ du bruit de fond. L'intensité nette et l'erreur associée sont calculées suivant les

formules
$$I_{\text{net}} = \sum_{N_P} (P - \langle B \rangle) \quad \text{et} \quad \sigma(I_{\text{net}}) = \sqrt{\sum_{N_P} P + \left(\frac{N_P}{N_B}\right)^2 \sum_{N_B} B}.$$

VII] D – Traitement des intensités

Les données sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation par le programme *EVAl-14¹⁶*. On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées pendant l'enregistrement à l'aide du programme *POSTREF*. En général, on recommence l'intégration avec ces nouveaux paramètres. Le logiciel *NANNY* produit en fichier listant, pour chaque réflexion hkl , son intensité et l'erreur associée et affiche les statistiques du jeu

de données. Il donne en particulier des valeurs (R_{sym} et R_{mes}) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix du groupe de Laue. R_{mes} , toujours supérieur à R_{sym} , est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois où chaque réflexion a été mesurée (redondance). Idéalement, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%, voire 15% au maximum.

Nous avons fréquemment utilisé le programme *SADABS*¹⁷. Il produit un fichier de données corrigées, à partir du fichier produit précédemment. Il permet de s'affranchir des erreurs systématiques de l'enregistrement, d'effectuer une correction empirique de l'absorption du cristal et de visualiser certaines statistiques de l'enregistrement utiles lors de la résolution. Une valeur de R_{sym} plus petite est ainsi généralement obtenue.

Des clichés de précession sont également reconstitués à partir des images enregistrées. Un des autres grands avantages des détecteurs bidimensionnels est en effet de prendre en compte des réflexions qui n'appartiennent pas au réseau de la maille déterminée lors de l'étude préliminaire. Même si l'intégration ne se fait qu'aux endroits définis par cette maille, des phénomènes de surstructures, macles, traînées diffuses, réflexions satellites sont visibles. Les clichés de précession doivent donc être examinés avec attention, et une nouvelle intégration des données effectuée si besoin avec une ou plusieurs nouvelles mailles pour rendre compte et expliquer la structure réelle du cristal étudié.

VIII] Résolution structurale

VIII] A – Détermination du groupe d'espace

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques. On peut aussi s'attacher à l'examen de la fonction de Patterson (décrite dans le paragraphe suivant). En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes.

VIII] B – Résolution structurale

Le traitement des intensités enregistrées permet, à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique $\rho(x,y,z)$ dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \times e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille.}$$

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{\text{exp}} = F_{hkl} \times F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2 \quad \text{si la structure est centrosymétrique.}$$

F_{hkl} est le facteur de structure. C'est un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \times e^{i\alpha}$$

Les mesures de I_{hkl} , données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$ reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

Afin de résoudre les structures des cristaux étudiés, nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. Dans un premier temps, on détermine les coordonnées des atomes les plus lourds de la maille à l'aide de la fonction de Patterson :

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \times e^{-2i\pi(hu+kv+lw)} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille.}$$

Cette fonction passe par un maximum chaque fois que (u,v,w) correspond à un vecteur interatomique : pour N atomes, il y aura donc $N(N-1)$ maxima. A partir du groupe d'espace et des tables internationales de cristallographie¹⁸, on détermine les pics de Harker. Ils correspondent aux vecteurs entre deux atomes en positions équivalentes, c'est à dire reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace. La hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre d'électrons de la paire d'atomes. On accède aux positions des atomes lourds (x_j, y_j, z_j) en déconvoluant les premiers pics de la fonction de Patterson. Ces coordonnées (x_j, y_j, z_j) sont alors utilisées pour calculer les valeurs des facteurs de structure :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \times e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{avec } f_j = (f_{0,j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j) \times \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

où $f_{0,j}$ est le facteur de diffusion de l'atome j . $\Delta f'_j$ et $\Delta f''_j$ sont des termes correctifs correspondant à la diffusion anormale et B_j est le paramètre de déplacement atomique (ADP en anglais) en Å^2 . Il peut être isotrope (ADP du 1^{er} ordre) si l'agitation de l'atome est sphérique (typiquement pour les atomes d'hydrogène), anisotrope (ADP 2^{ème} ordre) si l'agitation est elliptique. On peut rendre compte de formes de la densité électronique plus complexe en y ajoutant des composantes anharmoniques (ADP du 3^{ème} ordre ou supérieur). En général, on exprime les ADP sous la forme d'une agitation isotrope équivalente.

La valeur de $f_{0,j}$ dépend de la nature de l'atome considéré et du $\sin\theta/\lambda$ associé à la réflexion d'indice hkl ¹⁸. Plus l'atome est lourd, plus son $f_{0,j}$ est grand. L'atome lourd va donc « imposer sa phase », ce qui permet d'amorcer le calcul de la densité électronique. Les positions des autres atomes de la maille sont ensuite déterminées à l'aide du calcul de séries de Fourier observées et différences successives.

Tous les calculs informatiques concernant la résolution structurale et l'affinement des structures étudiées ont été effectués avec le logiciel *JANA2000*¹⁹.

VIII] C – Affinement

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité

$$P = \sum_{hkl} w (|F_c| - |F_o|)^2$$
 par moindres carrés sur tous les facteurs de structures

observés F_o et calculés F_c .
$$w = \frac{1}{\sigma(F_o)^2 + 1 \cdot 10^{-4} F_o^2}$$
 est le schéma de

pondération. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_o . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord. Les

facteurs d'accord
$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$
 et
$$Rw = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$
 doivent

donc être les plus petits possibles.

VIII] D – Corrections d'absorption et d'extinction secondaire

A la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire²⁰ sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 e^{-\mu \ell}$ où ℓ représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} qui dépend de la composition atomique du cristal. Plus μ est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du faciès (*i.e.* en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et souhaitable si $1 < \mu \cdot x < 3$. Une correction empirique (par le logiciel *SADABS*¹⁷ par exemple) est suffisante si $\mu \cdot x < 1$. Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

VIII] E – Calcul de valence

Le calcul des valences électrostatique s'effectue à partir des longueurs de liaison déterminées lors de l'affinement. La valence V_i d'un atome i est donnée par la formule suivante²¹ : $V_i = \sum_j s_{ij}$ avec $s_{ij} = \exp\left[\frac{(r_0 - r_{ij})}{B}\right]$ et $B = 0,37$, où s_{ij} est la contribution de la liaison entre les atomes i et j et r_{ij} est la longueur de cette liaison. Des valeurs de r_0 , parfois avec un B différent, sont proposées pour tous les éléments^{21,22}, y compris pour l'ion ammonium²³. Les valeurs utilisées sont données dans l'annexe $B-$. La valence obtenue est alors généralement proche de la valence réelle des atomes, sauf pour les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le modèle est peu précis. Cependant, le calcul effectué permet de localiser les atomes d'hydrogène près des atomes d'oxygène dont la valence est significativement plus petite que 2. Plusieurs valeurs (r_{ij} , B) ont également été proposées pour calculer la contribution des atomes hydrogène. Les résultats obtenus sont en général peu fiables. C'est pourquoi nous avons préféré prendre comme référence les graphiques établis dans la publication originale²² donnant un résultat plus significatif. Ils sont également reproduits dans l'annexe $B-$.

VIII] F – Détermination de la position des atomes d'hydrogène

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta/\lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement. On observe généralement des distances O-H autour de 0,82 Å. En fait, le paramètre déterminant est la distance O...O qui varie entre 2,4 et 3,2 Å, la liaison étant

d'autant plus forte que cette distance est courte. L'angle H-O...H varie entre 180° pour les liaisons hydrogène les plus fortes (liaisons symétriques où l'hydrogène se situe à égale distance des deux atomes, soit 1,2 Å) et 120° pour les liaisons les plus faibles. Dans ce cas, la déviation par rapport à 180° reflète la déviation imposée par le doublet de l'atome d'oxygène accepteur²⁴. On peut affiner les paramètres des atomes d'hydrogène, mais il faut garder à l'esprit ces considérations géométriques. La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut également être affinée soit librement, soit en contraignant tout ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent de l'atome d'oxygène auquel il est lié²⁵.

VIII] G – Vérification de la résolution structurale

On considère que la résolution structurale est achevée si R et R_w , calculés avec les valeurs de F pour lesquels $I \geq 3 \sigma(I)$, sont inférieurs à 5%. Il faut aussi s'assurer que l'affinement converge (erreurs sur les paramètres inférieures à 1%) et qu'il n'y a pas de corrélation excessive entre les paramètres. Pour cela, il faut au minimum 10 réflexions indépendantes par paramètres affinés. Il faut également que les résidus électroniques soient situés autour des atomes de l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément. Dans le cas où ces résidus sont encore élevés à la fin de l'affinement, nous avons parfois introduit des paramètres de déplacement atomique anharmonique (3^{ème} ordre) afin de prendre en compte une forme du nuage électronique plus complexe que l'ellipsoïde anisotrope (ADP du 2^{ème} ordre).

Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en terme d'électroneutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et de distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre²⁵...

IX] Affinement en DRX sur poudre par la méthode de Rietveld

IX] A – Méthode de Rietveld

Dans la méthode de Rietveld, chaque point i du diagramme de diffraction est calculé suivant la formule $y_{C,i} = b_i + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{hkl} I_{hkl,\phi} \cdot \Omega \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl,\phi})$ où b est la valeur du bruit de fond et S le facteur d'échelle de chaque phase ϕ présente. Pour chaque réflexion hkl , l'intensité $I_{hkl,\phi} = \left\{ m \cdot L \cdot A \cdot P \cdot C \cdot F^2 \right\}_{hkl,\phi}$ dépend de sa multiplicité m , des facteurs de polarisation et de Lorentz (L), de la correction d'absorption A , des facteurs de structures F et éventuellement d'une fonction d'orientation préférentielle P et d'autres corrections C supplémentaires. Ω est la fonction de profil qui est lié à la fois à la résolution intrinsèque de l'appareil et aux caractéristiques physiques de la poudre étudiée. On cherche ici à minimiser la valeur $\chi^2 = \sum_i w_i [y_i - y_{C,i}]^2$ avec $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$ par la méthode des moindres carrés. De nombreux facteurs d'accord sont décrits dans la littérature : R_p , R_{wp} et χ^2 indiquent la qualité d'affinement du profil tandis que R_B et R_F reflètent la fiabilité du modèle structural.

IX] B – Préparation de l'échantillon et enregistrement

Pour obtenir un enregistrement exploitable lors de l'affinement Rietveld, il faut que les fonctions de profil et le bruit de fond soient les plus simples possibles. Pour cela, une préparation optimale de la poudre est nécessaire : surface de l'échantillon parfaitement plane et homogène, finesse des grains entre 1 et 10 μm , orientation aléatoire des cristallites. Si la quantité de poudre disponible est suffisante, on essaie de remplir le porte-échantillon par l'arrière. Les enregistrements ont été réalisés en début de thèse à l'aide du diffractomètre *PW1830* puis avec le *X'Pert MPD Pro* (voir paragraphe *IV] A –*

page 31), équipé de fentes fines pour améliorer la résolution (largeur de masque de 15 mm, fentes de Soller 0,02 rad, fentes anti-divergence $\frac{1}{8}^\circ$, fentes anti-diffusion $\frac{1}{4}^\circ$, spinner), avec un pas de $0,0084^\circ$ (2θ de 5 à 90° en général) et une mesure d'environ 150 s par pas.

IX] C – Paramètres d'affinement

Pour la configuration indiquée ci-dessus, un fichier du profil provenant uniquement de l'appareillage a été déterminé en affinant le diffractogramme d'un composé de référence (LaB_6). L'utilisation d'une fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (comprenant une correction de l'asymétrie due à la divergence axiale) pour modéliser le profil de nos pics de diffraction permet d'interpréter les caractéristiques physiques de la poudre polycristalline étudiée : effets de taille (reliés principalement aux paramètres U et X) et aux micro contraintes (reliées principalement au paramètre Y). L'utilisation du *Philips PW1830* ne permet pas de réaliser ce genre d'affinement car la forme des pics n'est pas assez résolue.

Nous avons utilisé le logiciel *FULLPROF*²⁶ pour traiter les données recueillies par DRX sur poudre. Le bruit de fond a été déterminé manuellement puis recalculé par interpolation pour chaque point. L'intensité des points du bruit de fond a été affinée pour améliorer le profil.

IX] D – Simulation du diffractogramme RX sur poudre

Une simulation du diagramme de DRX sur poudre (sans bruit de fond) a été systématiquement générée avec le logiciel *FULLPROF* à partir du modèle structural. Les paramètres de maille et le groupe d'espace imposent la position des pics en 2θ tandis que le calcul de leurs intensités est effectué à partir des facteurs de structure donc de la nature et de la position des atomes dans la maille.

IX] E – Affinement en « pattern-matching »

Il est possible d'affiner le modèle structural à partir du diffractogramme en ne rentrant que les paramètres de maille et le groupe d'espace. L'intensité des pics est alors automatiquement ajustée. Ce mode est pratique, rapide et efficace pour affiner les paramètres de maille des phases présentes dans un échantillon, déterminer le zéro (2θ) du diffractogramme et approcher le profil des pics. C'est donc une méthode idéale pour s'assurer qu'un échantillon est monophasé ou pour mettre en évidence l'existence de phases minoritaires.

IX] F – Affinement avec modèle structural

Cependant, le mode d'affinement en « pattern-matching » n'est pas entièrement satisfaisant et peut mener à des erreurs d'interprétation. En effet le programme peut dans ce cas ignorer la contribution d'une autre phase minoritaire dont les pics les plus intenses se confondent avec ceux de la phase majoritaire. On introduit donc le modèle structural dans l'affinement pour s'assurer que les intensités relatives d'une phase sont bien évaluées. Il faut tout d'abord affiner le facteur d'échelle de chaque phase présente, puis en cas de problème, on peut affiner la position des atomes les plus lourds. Cependant, en partant du principe que notre échantillon est homogène, il faut veiller à ne pas trop s'éloigner du modèle initial, puisqu'il est issu d'une étude sur monocristal, plus fiable *a priori*. Une fois envisagée la présence d'un phénomène d'orientation préférentielle, une différence importante peut être observée entre les intensités des spectres expérimental et calculé. Dans ce cas, il faut envisager la possibilité d'un échantillon de poudre structuralement inhomogène, c'est-à-dire où des phénomènes de désordre (dans les tunnels de nos structures principalement) peuvent apparaître et influencer grandement l'intensité des premiers pics du diagramme de diffraction.

Une attention particulière doit être également portée sur les valeurs de profil qui doivent rester cohérentes. Si un diffractogramme RX sur poudre est bien affiné, les facteurs d'accord sont en général en dessous de 10%. En cas d'échantillon polyphasé, on peut alors accéder à une analyse quantitative de la poudre étudiée.

X] Études complémentaires : caractérisations structurales

Pour compléter ou confirmer la structure obtenue, il faut effectuer de nouvelles caractérisations.

X] A – ATG/ATD

Des analyses thermiques (ATG et ATD) permettent de caractériser les transitions des phases étudiées en fonction de la température. Une ATG mesure les variations de masse et permet en général de s'assurer du nombre de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles présents dans une structure. Une ATD (Analyse ThermoDifférentielle) mesure les capacités calorifiques des transitions mises en jeu lors des pertes de masse associées. Les ATG ont été faites avec l'appareil *TGA 92-16.18* de *Setaram* et les ATD avec un *DCS 2920* de *TA Instrument*. Une mesure combinée ATG/ATD, moins précise, a été réalisée avec l'appareil *SDT 2960* de *TA Instrument*, en général pour des expériences préliminaires.

X] B – TEM

Le microscope électronique en transmission *JEOL 200 CX* a été utilisé en modes diffraction et image pour accéder aux informations sur l'organisation atomique locale de la matière, en particulier les divers phénomènes de désordre (micro-maclage, défauts d'empilement, transition topotactique par exemple). Pour cela, des monocristaux de la phase étudiée ont été broyés dans l'alcool et les petites cristallites en suspension déposées sur un film de carbone poreux supporté par une grille de cuivre. De tels travaux ont été réalisés par Mme le Pr. Maryvonne Hervieu lors de l'étude du composé $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$.

X] C – Études IR *in situ*

Des analyses par spectroscopie FT-IR *in situ*, réalisées par le Dr F. Romero dans le laboratoire LCS de Caen, nous ont aussi permis d'obtenir des renseignements sur l'existence ou l'environnement des atomes d'hydrogène.

Les spectres IR de structure ont été enregistré au dessus de 400 cm^{-1} avec un instrument à transformées de Fourier *Nicolet Magna 550* équipé d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS. Des disques en poudre ont été pressés après dilution de 2% de l'échantillon dans du KBr. Les propriétés de surface du matériau ont été étudiées par absorption de molécules sondes sur des pastilles autosupportées d'échantillons de $10\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans la cellule représentée dans la *Figure X-1*.

Elle est reliée à un bâti sous vide par un raccord sphérique à joint viton, permettant d'atteindre un vide secondaire dynamique d'environ 10^{-6} Torr. Elle est constituée de deux parties et du porte-pastille. La partie inférieure (sur laquelle se trouve le four) est en quartz ; les fenêtres en bromure de potassium sont collées au quartz par de l'*Araldite*. La partie supérieure, en *Pyrex*, est munie de trois vannes "SVT", une de gros diamètre d'ouverture pour l'évacuation de la cellule et deux de diamètre plus petit permettant l'introduction d'une quantité connue de la molécule sonde. Les deux parties de la cellule sont connectées à l'aide de raccords verre – métal, l'étanchéité étant assurée par un joint en viton.

Le porte-pastille est en quartz et il peut occuper deux positions dans la cellule : une position haute pour le chauffage (programmé) de la pastille dans le four, une position basse pour l'enregistrement des spectres de notre échantillon. Ces spectres seront ainsi nécessairement enregistrés après retour à température ambiante. La transition entre les deux positions est effectuée à l'aide d'aimants qui déplacent les parties en fer doux qui se trouvent sur le porte-pastille et dans la partie supérieure de la cellule.

Les spectres IR ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} après avoir trempé nos échantillons à la température ambiante. Les molécules sondes ont été introduites à température ambiante sur les échantillons activés et mis sous vide. Les spectres ont été traités par le logiciel *OMNIC™* de *Nicolet*.

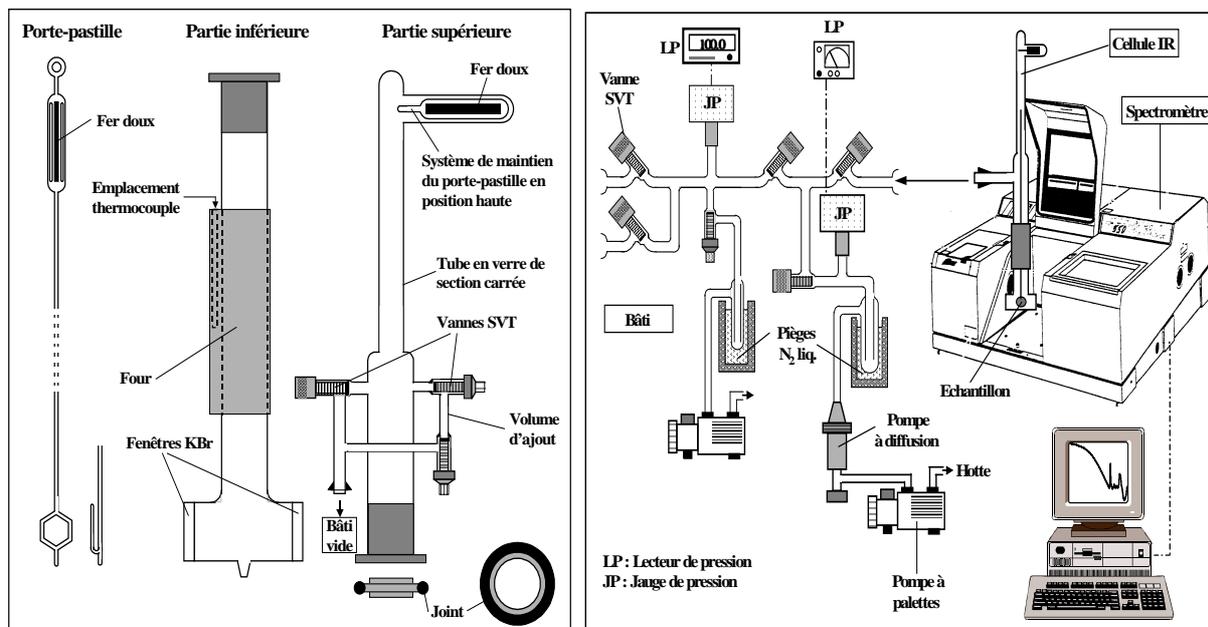


Figure X-1 : Cellule IR statique "classique" et bâti correspondant.

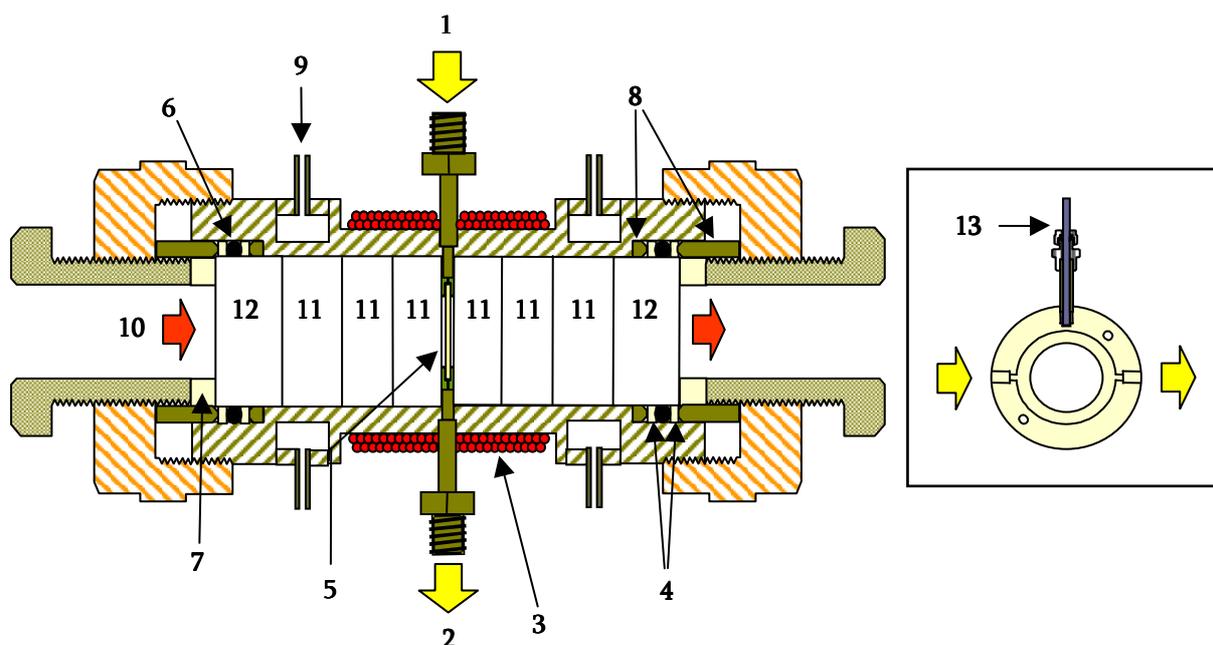
XI] Études supplémentaires : caractérisations physico-chimiques

XI] A – Études IR *operando*

Les analyses de réactivité ont été réalisées par le Dr F. Romero dans une cellule de réaction IR insérée dans le système *operando*²⁷ du laboratoire LCS de Caen. En effet, il n'est pas possible avec le montage *in situ* décrit précédemment de travailler sous flux, et donc de suivre simultanément les espèces en surface et les phases gaz effluentes.

La cellule de réaction (*Figure XI-1*) est constituée d'un cylindre en acier inoxydable supportant un porte-échantillon toroïdal en son centre, où le catalyseur est placé sous la forme d'une pastille auto supportée de $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (environ 20 mg) au centre du système de chauffage. Un thermocouple permet de suivre la température au niveau du catalyseur. Le système de chauffage garantit une température maximale de 773 K au niveau de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées à la pression atmosphérique. Les réactifs arrivent sur une extrémité de la pastille, passent sur chacune de ses faces, réagissent et ressortent à l'autre extrémité. Le reste de l'espace est rempli par des fenêtres en KBr qui minimisent le chemin optique et limitent le volume mort à $0,12 \text{ cm}^3$, ce qui favorise le contact entre les réactifs et la surface active.

Aux extrémités se trouvent des fenêtres de BaF₂ (cristal très dur supportant les efforts de serrage) enchâssées dans des bagues *Peek*. L'étanchéité est assurée par des joints *Kalrez*. Un système de refroidissement maintient cette partie de la cellule à une température inférieure à 300°C afin d'éviter d'une part la surchauffe de ces joints et d'autre part la condensation sur les points froids.



1 – Entrée gaz, 2 – Sortie gaz, 3 – Résistance chauffante, 4 – Joints *Peek*, 5 – Catalyseur dans son porte-échantillon, 6 – Joint *Kalrez*, 7 – Bague téflon, 8 – Bagues métalliques, 9 – Refroidissement (air), 10 – Faisceau IR, 11 – Fenêtres KBr, 12 – Fenêtres BaF₂, 13 – Thermocouple.

Figure XI-1 : Schéma de la cellule réacteur "transmission". Le porte-échantillon dans lequel est placée la pastille de catalyseur est représenté en insert.

Les spectres IR sont collectés avec un spectromètre *Magna 750 FT-IR Nicolet* équipé de détecteurs MCT, à la vitesse maximum d'un spectre toutes les 50 ms. En général, pour améliorer le rapport signal/bruit, 64 scans à une résolution de 4 cm^{-1} étaient accumulés pour avoir un spectre par seconde. Le même temps de résolution est obtenu dans le cas d'une analyse par spectrométrie de masse quadrupolaire.

Le système *operando* est constitué d'un système classique de lignes de gaz connecté à une cellule de réaction IR. Les gaz sont introduits dans les lignes (chauffées à 333 K) par l'intermédiaire de débitmètres massiques, tandis que les phases vapeur peuvent être envoyées via un saturateur purgé par un flux porteur d'argon de $10\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Deux mélanges de gaz indépendants peuvent être réalisés en même temps dans ce système (flux d'activation et de réaction ou flux oxydant et réducteur, par exemple) puis ils sont envoyés dans la cellule de réaction décrite précédemment. Le système permet l'analyse des réactifs et/ou des produits de réaction par spectrométrie de masse quadripolaire (*Balzers TCP 121*), spectroscopie FT-IR (via un microcellule à gaz de volume $0,088\text{ cm}^3$) et chromatographie phase gaz (*Varian micro GC CP-4900*).

XI] B – Mesures diélectriques

Les caractéristiques diélectriques ont été mesurées, en collaboration avec G. Allainmat et le Dr S. Marinel, à plusieurs fréquences (1 kHz, 500 kHz et 1 MHz) à l'aide d'un pont RLC (*Fluke PM6306*) sur des pastilles frittées dont les faces ont été recouvertes d'un alliage à point eutectique (InGa) en guise d'électrodes. Les mesures de la constante diélectrique relative ϵ et du facteur de pertes $\tan(\delta)$ ont été acquises en fonction de la température. La résistance d'isolement a été déterminée grâce à un pico ampèremètre *Sefelec*.

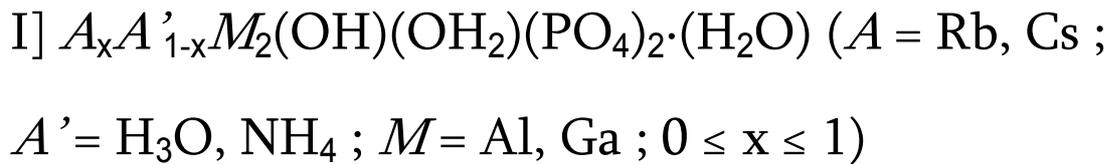
Références Bibliographiques

- ¹ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996)
- ² R. M. Milton, U. S. Patent. 1,882,243 (1959)
- ³ C. S. Cundy, P. A. Cox, Microporous and Mesoporous Materials, 82 (2005) 1-78
- ⁴ J. L. Casci, Microporous and Mesoporous Materials, 82 (2005) 217-226
- ⁵ C. Sassoey, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, Chem. Comm. (2000) 943-944
- ⁶ E. Estermann, L. B. Mc Custer, C. Baerlocker, A. Merrouche, H. Kessler, Nature 352 (1991) 320-323
- ⁷ P. Caullet, J. L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, C. R. Chimie, 8 (2005) 245-266
- ⁸ M. Mertens, C. Schott-Darie, P. Reinert, J. L. Guth, Microporous Mater., 5 (1995) 91-96
- ⁹ Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition. A ready-reference book of chemical and physical data, Ed. CRC Press, Inc, Boston, (1991-1992).
- ¹⁰ Ronan Hébert, Guide de Pétrologie descriptive – Utilisation du microscope optique polarisant et applications aux roches magmatiques, Ed. Nathan Université (1998)
- ¹¹ X'Pert HighScore, Version 2.0a (2.0.1), Copyright© PANalytical 2004, Almelo, The Netherlands
- ¹² PCPDF WIN Version 2.2 (2001)
- ¹³ A. J. M. Duisenberg, R. W. W. Hooft, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, J. Appl. Cryst., 33 (2000) 893-898
- ¹⁴ A. J. M. Duisenberg, J. Appl. Cryst., 25 (1992) 92-96
- ¹⁵ ISCD Database 2006-01, 89064 entrées
- ¹⁶ A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, J. Appl. Cryst., 36 (2003) 220-229
- ¹⁷ G. Sheldrick, B. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-38
- ¹⁸ The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, International Tables for Crystallography, Vol. A (1992)
- ¹⁹ V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, The crystallographic computing system JANA2000, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha (2005)
- ²⁰ P. J. Becker, P. Coppens, Acta Cryst. A30 (1974) 129-147
- ²¹ N.E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Cryst. B47 (1991) 192-197
- ²² I.D. Brown, D. Altermatt, Acta Cryst., B41 (1985) 244-247
- ²³ L. Garcia-Rodriguez, A. Rute-Perez, J. Ramon Pinero, C. Gonzales Silgo, Acta Cryst. B56 (2000) 565-569
- ²⁴ I. D. Brown, Acta Cryst. A32 (1976) 24-31
- ²⁵ W. Massa, Crystal Structure Determination, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004)
- ²⁶ Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF : A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis ; Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, p.127 (1990)
- ²⁷ T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Daturi, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 4435-4440

PARTIE II : PHASES OBTENUES PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

Nous présentons dans cette deuxième partie les phases synthétisées par voie hydrothermale. La diversité des structures obtenues est illustrée non seulement à travers les caractéristiques structurales de chaque phase mais aussi par les relations avec d'autres structures existantes. Nous décrivons également les résultats prometteurs obtenus sur l'une de ces phases en réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.

I]	$A_x A'_{1-x} M_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ ($A = Rb, Cs$; $A' = H_3O, NH_4$; $M = Al, Ga$; $0 \leq x \leq 1$) ..	61
I] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	61
I] B –	Description structurale.....	63
I] C –	Analyse et relations structurales.....	65
II]	$CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ et $(NH_4)In(OH)PO_4$	68
II] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	68
II] B –	Descriptions et relations structurales	70
II] C –	Analyse structurale.....	74
III]	$RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) et $CsIn(PO_3(OH))_2$	77
III] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	77
III] B –	Descriptions structurales.....	79
III] C –	Analyse et relations structurales.....	84
IV]	$(NH_4)_{3-x} A_x Ga_2(PO_4)_3$ ($A = Rb, Cs$; $0 \leq x < 1$)	86
IV] A –	Synthèses	86
IV] A – 1.	<i>Synthèses des monocristaux étudiés</i>	86
IV] A – 2.	<i>Synthèse des échantillons quasi monophasés.....</i>	87
IV] A – 3.	<i>Synthèses supplémentaires en vue des études de réactivité.....</i>	88
IV] B –	Étude structurale par DRX et spectroscopie IR.....	89
IV] B – 1.	<i>Originalité de l'étude structurale</i>	89
IV] B – 2.	<i>Déterminations structurales par DRX sur monocristaux</i>	89
IV] B – 3.	<i>Description et analyse structurale de la charpente ouverte $[Ga_2(PO_4)_3]_{\infty}$.....</i>	90
IV] B – 4.	<i>Détermination de la nature des espèces insérées dans les tunnels.....</i>	93
IV] B – 5.	<i>Liaisons hydrogène.....</i>	95
IV] B – 6.	<i>Étude fine par spectroscopie IR et substitution isotopique.....</i>	97
IV] B – 7.	<i>Stabilité thermique et équilibre chimique.....</i>	100
IV] B – 8.	<i>Relations structurales.....</i>	102
IV] C –	Études des propriétés catalytiques.....	104
IV] C – 1.	<i>Problématique de la réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote NO_x ou réaction $DeNO_x$.....</i>	104
IV] C – 2.	<i>Pertinence de l'étude.....</i>	105
IV] C – 3.	<i>Réactivité de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$.....</i>	106
IV] C – 4.	<i>Détermination de la limite de stabilité des composés $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$).....</i>	107
IV] C – 5.	<i>Réactivité de $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$).....</i>	108
IV] D –	Conclusions et perspectives	110
V]	$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$ et $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$	112
V] A –	Synthèse et étude structurale de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$).....	112
V] A – 1.	<i>Synthèse.....</i>	112
V] A – 2.	<i>Détermination structurale par DRX sur monocristal.....</i>	112
V] A – 3.	<i>Description structurale.....</i>	115
V] A – 4.	<i>Détermination de la teneur en eau.....</i>	118
V] B –	Déshydratation topotactique de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$)	119
V] B – 1.	<i>Études par diffraction électronique en transmission.....</i>	119
V] B – 2.	<i>Étude en température par diffraction des rayons X sur poudre.....</i>	121
V] B – 3.	<i>Nature de la transition.....</i>	122
V] C –	Étude structurale de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$	123
V] C – 1.	<i>Détermination structurale par DRX sur monocristal.....</i>	123
V] C – 2.	<i>Description et relations structurales.....</i>	124
	Références Bibliographiques.....	126



Commençons par décrire trois nouveaux phosphates isotopes de la structure de type leucophosphate $AM_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})^{1,2}$, dont de nombreuses phases appartenant à la même famille sont déjà connues. Ces phosphates ont été synthétisés très fréquemment lors de l'exploration des systèmes Rb-Ga-P-O et Cs-Ga-P-O, avec ou sans présence d'ammonium dans le milieu de synthèse, même à des compositions éloignées de leur stœchiométrie. Leur structure, extraordinairement flexible au vu des substitutions pouvant être effectuées sur A ou M , est caractérisée par la présence de nombreux tunnels entrecroisés et de modes de liaison hydrogène très complexes, autorisant par ailleurs l'apparition de désordre dans ces tunnels.

I] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les conditions d'obtention des monocristaux ayant permis la résolution structurale des phases $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cs}_{0,222}(\text{H}_3\text{O})_{0,888}\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ et $\text{RbAl}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ sont reportées dans les annexes $C-1. (i)$, $C-2. (i)$, et $C-3. (i)$, respectivement. Les caractéristiques structurales essentielles de ces phases sont résumées dans le *Tableau I-1*, où elles peuvent être comparées aux autres phases connues. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement des différents cristaux sont indiqués dans les annexes $C-1. (ii)$ et $C-1. (iii)$ pour $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $C-2. (ii)$ et $C-2. (iii)$ pour $\text{Cs}_{0,222}(\text{H}_3\text{O})_{0,888}\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ et $C-3. (ii)$ et $C-3. (iii)$ pour $\text{RbAl}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, respectivement. La structure de $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives, menant aux facteurs d'accord $R = 0,0343$ et $R_w = 0,0298$. Les résolutions structurales des deux autres structures ont alors été entreprises en partant du modèle précédemment établi, menant aux facteurs d'accord

R = 0,0418 et $R_w = 0,0524$ pour $Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ et $R = 0,0272$ et $R_w = 0,0303$ pour $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$. Pour le gallophosphate de césium partiellement substitué, la somme des taux d'occupation des deux entités a été contrainte à 1 sur le site considéré. Ce modèle peut être proposé sans équivoque au vu des conditions de synthèse, sans ammonium, ayant permis l'obtention du cristal (annexe C – 2. (i)). Il se rapproche alors de celui de $GaPO_4 \cdot 2H_2O^1$, dont la formule peut également s'écrire sous la forme $(H_3O)Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$.

Formule	a	b	c	β	V	G. E.	Z
$CsGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$	9,7431	9,7479	9,8198	102,376	911,0	P2 _{1/n}	4
$Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}(Ga_2(PO_4)_2(OH)(OH_2)) \cdot (H_2O)$	9,7107	9,6796	9,7822	102,769	886,7	P2 _{1/n}	4
$RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$	9,5273	9,5413	9,5682	103,271	846,5	P2 _{1/n}	4
$GaPO_4(H_2O)_2^1$	9,77	9,64	9,68	102,7	889,38	P2 _{1/n}	8
$KFe_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)^2$	9,782	9,658	9,751	102,24	900,28	P2 _{1/n}	4
$(NH_4)Al_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)^{3,4}$	9,6167	9,572	9,5563	103,589	855,04	P2 _{1/n}	4
$(NH_4)Fe_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)^{5,6}$	9,819	9,737	9,874	102,82	920,5	P2 _{1/n}	4
$(NH_4)(Ga_2(PO_4)_2(OH)(H_2O))(H_2O)^7$	9,689	9,703	9,788	102,78	897,4	P2 _{1/n}	4
$(NH_4)(V_2(OH)(PO_4)_2(H_2O))(H_2O)^8$	9,803	9,688	9,858	102,91	912,56	P2 _{1/n}	4
$KAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)^9$	9,499	9,503	9,535	103,26	837,77	P2 _{1/n}	4
$RbGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)^{10}$	9,6384	9,6723	9,7512	102,465	887,63	P2 _{1/n}	4
$(NH_4)Mo_2(P_2O_{10})(H_2O)^{11}$	9,78	9,681	9,884	102,17	914,79	P2 _{1/n}	4
$RbMo_2(P_2O_{10}) \cdot 0,9H_2O^{12}$	9,789	9,752	12,347	128,81	918,5	P2 _{1/c}	4
$CsMo_2P_2O_{10}^{13}$	9,428	9,943	12,348	127,38	919,8	P2 _{1/c}	4
$K_{1,5}Mo_2(P_2O_{10}) \cdot xH_2O^{13}$	9,714	9,802	12,325	128,73	915,5	P2 _{1/c}	4
$Rb_{1,5}Mo_2(P_2O_{10}) \cdot xH_2O^{13}$	9,827	9,620	12,368	128,33	917	P2 _{1/c}	4
$Tl_{1,5}Mo_2(P_2O_{10}) \cdot xH_2O^{13}$	9,840	9,586	12,449	127,87	927	P2 _{1/c}	4
$A_{1,5}Al_2O_{0,5}(OH)_{0,5}(OH_2)(PO_4) \cdot xH_2O (A=K, Rb)^{14}$	9,495	9,5589	9,4348	101,74	838,8	P2 _{1/n}	4

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales des différentes phases de type leucophosphate.

La charpente commune à cette série de composés laisse apparaître que trois atomes d'hydrogène doivent être ajoutés au modèle pour satisfaire la neutralité électrique de l'ensemble. L'analyse des calculs de valence électrostatiques effectués à la fin de l'affinement structural confirme la localisation d'un groupement hydroxyle sur l'atome

O(9) et d'une molécule d'eau de structure sur l'atome O(10). L'atome O(11), pour sa part, correspond à une molécule d'eau libre. Cependant, les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas pu être localisées avec suffisamment de précision pour les trois cristaux étudiés. Les détails de la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et le détail des calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes *C – 1. (iv)* à *C – 1. (viii)* pour $CsGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$, *C – 2. (iv)* à *C – 2. (viii)* pour $Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ et *C – 3. (v)* à *C – 3. (viii)* pour $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$, respectivement.

I] B – Description structurale

La charpente tridimensionnelle de $AM_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ est construite à partir d'unités $M_4(OH)_2(OH_2)_2(PO_4)_4$ partageant leurs sommets. Cette unité comprend des tétraèdres PO_4 et des unités tétramériques d'octaèdres $MO_4(OH)_2$ et $MO_4(OH)(OH_2)$ (*Figure I-1*). Les cations A et les molécules d'eau sont situés à l'intersection des nombreux tunnels entrecroisés générés par la charpente le long des directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, et $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ (*Figure I-2*). Dans l'unité octamérique $M_4(OH)_2(OH_2)_2(PO_4)_4$, centrosymétrique, deux octaèdres $M(1)O_4(OH)_2$ partagent une arête, au milieu de laquelle se trouve le centre d'inversion. Les deux sommets ainsi mis en commun sont eux-mêmes liés avec les sommets de deux octaèdres $M(2)O_4(OH)(OH_2)$ supplémentaires. L'atome d'oxygène triplement lié correspond à l'emplacement du groupement hydroxyle commun aux octaèdres $M(1)$ et $M(2)$. La molécule d'eau terminale de l'octaèdre $M(2)$ se trouve en position *cis* par rapport au groupement hydroxyle (*Figure I-1*).

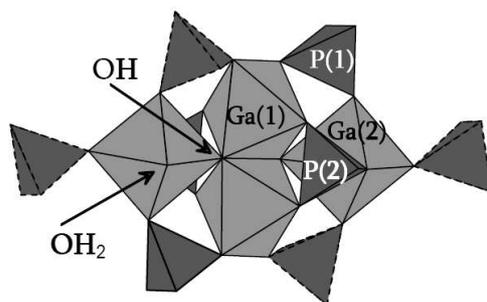


Figure I-1: Représentation de l'unité structurale $Ga_4(OH)_2(OH_2)_2(PO_4)_4$ de la structure de type leucophosphite $AM_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$, en traits pleins. Les tétraèdres en pointillés représentent les groupements phosphates appartenant aux unités adjacentes.

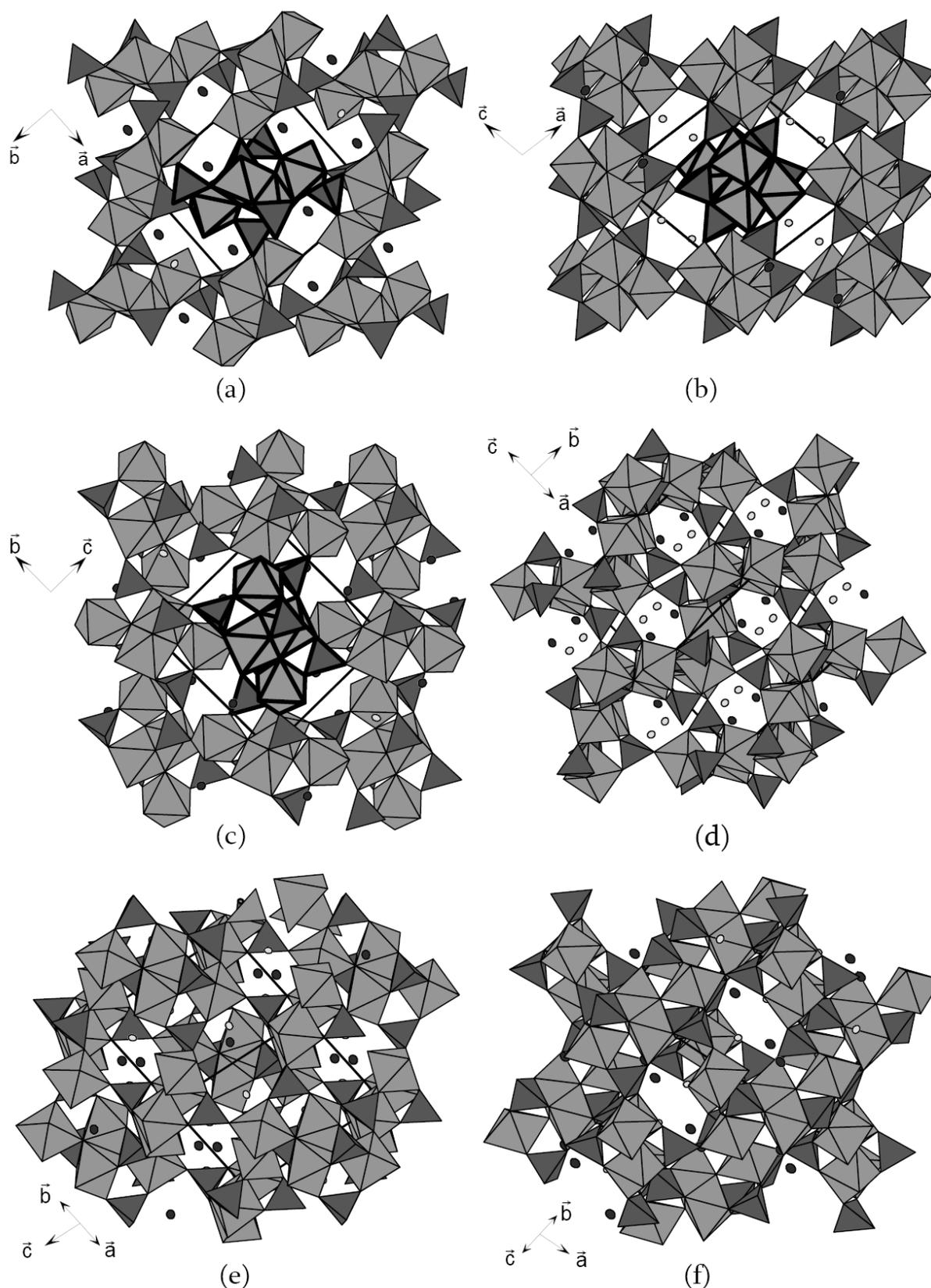


Figure I-2 : Projections selon les axes \bar{c} **(a)**, \bar{b} **(b)**, \bar{a} **(c)** et les directions $[101]$ **(d)**, $[1\bar{1}0]$ **(e)** et $[0\bar{1}1]$ **(f)** de la structure de type leucophosphate $AM_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Une unité de construction octamérique est représentée en trait gras dans **(a)**, **(b)** et **(c)**. Les tétraèdres PO_4 sont dessinés en gris foncé et les octaèdres $MO_4(OH)_2$ et $MO_4(OH)(OH_2)$ en gris intermédiaire. Les cations A et les molécules d'eau sont symbolisés par les ellipsoïdes gris clair et noir, respectivement, calculées avec une probabilité de 70%.

Les tétramères $M_4O_{16}(OH)_2(OH_2)_2$ sont reliés entre eux par l'intermédiaire de groupements phosphates. Le groupement $P(1)O_4$ partage un sommet avec l'octaèdre $M(1)$ et un autre sommet avec l'octaèdre $M(2)$ d'un même tétramère, ses deux autres sommets étant lié à un tétramère adjacent. Le groupement $P(2)O_4$ partage deux sommets avec l'octaèdre $M(1)$ et un autre sommet avec l'octaèdre $M(2)$ d'un même tétramère ; le sommet restant est lié à un octaèdre $Ga(2)$ d'un tétramère adjacent. Chaque unité structurale est donc liée par les sommets à six unités voisines, en générant de nombreux tunnels entrecroisés (*Figure I-2*). Les cations A sont situés à l'intérieur des tunnels selon \vec{b} et $[101]$ (*Figure I-2b* et *d*, respectivement) tandis que les molécules d'eau se trouvent à l'intersection des tunnels selon \vec{c} , $[101]$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ (*Figure I-2a*, *d*, *e* et *f*, respectivement). Il est enfin intéressant de remarquer que les tunnels selon \vec{a} (*Figure I-2c*) ne sont occupés par aucune de ces entités, laissant apparaître un site supplémentaire vide à l'intérieur de la charpente.

I] C – Analyse et relations structurales

Les géométries des polyèdres PO_4 et MO_6 sont similaires à celles observées dans les composés de la même famille. Les distances P-O sont homogènes, variant de 1,518 à 1,549 Å dans $CsGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$, de 1,509 à 1,547 Å et dans le gallophosphate de césium partiellement substitué $Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et de 1,516 à 1,550 Å dans $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (valeur moyenne de 1,534 Å pour les gallophosphates et de 1,531 Å pour l'aluminophosphate). Le polyèdre P(1) est légèrement moins déformé que le polyèdre P(2).

Les géométries des octaèdres sont en revanche assez déformées. Pour les atomes d'oxygène partagés avec les groupements phosphates, les distances observées sont très homogènes, en particulier dans $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (de 1,834 à 1,872 Å). Dans les phosphates de gallium, où une distance $Ga(2)-O(5)$ plus longue est à noter (en vis-à-vis de la liaison $P(2)-O(5)$ la plus courte) les distances varient de 1,912 à 1,967 Å dans $CsGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ et de 1,906 à 1,946 Å dans $Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Les distances $M(1)-OH$ sont les plus longues, suivies par la distance $M-OH_2$, variant de 1,944 à 2,223 Å dans l'aluminophosphate de rubidium, de 2,036 à 2,124 Å dans

le gallophosphate de césium substitué et de 2,030 à 2,177 Å dans le gallophosphate de césium.

Les cations A sont entourés de 8 atomes d'oxygène, 1 molécule d'eau de charpente et 1 molécule d'eau libre avec des distances variant de 2,797 à 3,511 Å dans $\text{RbAl}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de 2,913 à 3,599 Å dans $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. C'est la première fois qu'une structure de type leucophosphate incorporant un métal trivalent est observée avec du césium, confirmant le caractère flexible de cette charpente. On peut donc supposer que de nouveaux termes de cette famille sont encore à découvrir.

A ce titre, notons qu'un autre aluminophosphate de rubidium avec la structure leucophosphate a été mis en évidence par Nandini Devi *et al.*¹⁴, dans lequel le site laissé vacant dans la structure la plus couramment observée est occupé (tunnels parallèles à \vec{a}). En contrepartie, il faut supposer la perte d'autant d'atomes d'hydrogène associés à la charpente. Assumant cette perte uniquement sur le groupement hydroxyle, ces auteurs ont proposé la formule $A_{1,5}\text{Al}_2\text{O}_{0,5}(\text{OH})_{0,5}(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), avec le site supplémentaire complètement occupé. Le ratio A/M est donc de $\frac{3}{4}$ dans cette phase, alors qu'il est de $\frac{1}{2}$ dans la structure « conventionnelle ». Lors de l'exploration du système Rb-Ga-O en présence d'ammonium, nous avons pu caractériser des cristaux dont la structure s'apparente à cette nouvelle forme, mais dans lequel l'occupation de chacun des deux sites Rb est partielle. Ces structures désordonnées ne sont pas présentées ici. Il faudrait mettre en œuvre des techniques de caractérisation complémentaires pour déterminer avec plus de certitude les espèces insérées (ion hydroxyde et/ou ammonium) dans les tunnels de la charpente. De plus, il serait intéressant de mesurer l'influence de ce désordre sur le réseau de liaisons hydrogène, puisqu'il est corrélé à la fois à la perte d'atomes d'hydrogène de la charpente et à une occupation partielle de la molécule d'eau libre. Les liaisons hydrogène présentes dans la structure « conventionnelle » ont été très précisément déterminées par diffraction des neutrons dans $\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵ ou par DRX haute résolution dans $(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶.

Ces phénomènes de désordre sont également observés dans les phases $A_{1,5}\text{Mo}_2(\text{P}_2\text{O}_{10}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹³ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$), où les atomes de molybdène sont en valence mixte IV/V et forment une liaison Mo-Mo, sans qu'aucun atome d'hydrogène ne soit par

conséquent observé dans l'unité structurale¹¹⁻¹³. D'autres composés apparentés à la leucophosphate sont connus, comme $GaPO_4-C7$ ¹⁷ incorporant 0,13 PrOH. Enfin, l'unité structurale de la leucophosphate a été observée dans la structure de $Ga_4(HPO_4)(PO_4)_3(OH)_3 \cdot 4N_2C_4H_{14} \cdot 6H_2O$ ^{18,19}, avec des tunnels délimités par 20 polyèdres. Notons pour finir que la structure de type leucophosphate ne semble pas pouvoir être stabilisée avec un cation plus petit que le potassium. Il existe d'ailleurs deux aluminophosphates de potassium de même composition cationique que $KAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ mais n'adoptant pas ce type structural : $KAl_2(PO_4)_2(OH)(H_2O)_4$ ²⁰ dans lequel deux octaèdres AlO_6 partagent un sommet, et $KAl_2(PO_4)_2(OH)(H_2O)_2$ ²⁰ dans lequel un octaèdre AlO_6 et une bipyramide à base triangulaire AlO_5 partagent un sommet. Enfin, on retrouve dans le gallophosphate de sodium $NaGa_2(OH)(PO_4)$ ²¹ quasiment la même organisation structurale que pour la leucophosphate, mais avec une unité de base octamérique où les deux octaèdres joints par un sommet aux octaèdres partageant une arête sont remplacés par deux bipyramides à base triangulaire.

II] $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ et $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$

La structure de type leucophosphate, bien qu'elle soit observée dans la grande majorité des expériences réalisées dans le système Cs-Ga-P-O, est très fréquemment accompagnée d'une ou plusieurs autres phases, même quand la synthèse est réalisée pour la même composition cationique 1 : 2 : 2. Ainsi, $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ est un nouveau gallophosphate de césium bidimensionnel avec cette composition stoechiométrique. Sa structure est composée de couches identiques à celles observées dans $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ ²² et $en_{0,5}M(\text{OH})\text{PO}_4$ ($M = \text{Ga}$ ²³, Fe ²⁴), où en^{2+} est le cation éthylènediammonium $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$. Cependant, ces trois structures diffèrent par la manière dont ces couches s'empilent, qui dépend des modes de liaisons hydrogène les unissant. A ce titre, un type de liaison hydrogène inusuel est mis en évidence dans $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$. Nous décrivons également dans ce paragraphe la structure d'une nouvelle forme de l'indophosphate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$, isotype de $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$.

II] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la résolution structurale de la phase $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ sont indiquées dans l'annexe C – 4. (i). Les essais effectués à la composition stœchiométrique, pour obtenir un échantillon monophasé en vue d'analyses supplémentaires, ont révélé la présence d'au moins sept phases contenant du césium. Néanmoins, un échantillon ne contenant que Ga_2O_3 comme phase secondaire a été synthétisé au ratio 1 : 2 : 1 pour Cs : Ga : P (annexe C – 4. (ii)). Les essais de substitution de Cs par Rb et Ga par In et Al n'ont pas été concluants. Par ailleurs, les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la résolution structurale de la phase $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ sont reportées dans l'annexe C – 5. (i). Les caractéristiques structurales essentielles de ces deux composés sont résumées dans le *Tableau II-1*, où elles sont comparées avec les autres phases à structures bidimensionnelles mentionnées plus haut.

Formule	CsGa ₂ (OH) ₂ [(PO ₄)H(PO ₄)]	(NH ₄)In(OH)PO ₄	(NH ₄)Ga(OH)PO ₄	en _{0,5} Ga(OH)PO ₄	en _{0,5} Fe(OH)PO ₄
Paramètres de maille	a = 16,079(6) Å b = 5,9873(12) Å c = 4,5033(15) Å β = 93,36(4) °	a = 8,5371(5) Å b = 6,5810(4) Å c = 4,648(8) Å β = 101,203(9) °	a = 8,564(1) Å b = 6,0387(8) Å c = 4,8843(6) Å β = 98,05(1) °	a = 18,538(2) Å b = 5,994(1) Å c = 4,4643(9) Å β = 94,71(1) °	a = 18,515(3) Å b = 6,1355(9) Å c = 4,5164(5) Å β = 94,58(2) °
Volume	432,8(2) Å ³	256,2(3) Å ³	229,83 Å ³	494,4 Å ³	511,42(13) Å ³
Z	2	2	2	4	4
G. E.	P2 ₁ /a	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a

Tableau II-1: Caractéristiques structurales des phosphates à structures bidimensionnelles CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)], (NH₄)M(OH)PO₄ (M = In, Ga) et en_{0,5}M(OH)PO₄ (M = Ga, Fe). Les paramètres et le groupe d'espace reportés dans les publications originales des phosphates contenant la molécule organique ont été transformés pour faciliter leur comparaison avec le gallophosphate de césium.

Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement du cristal de CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)] sont indiqués dans les annexes C – 4. (iii) et C – 4. (iv). Nous avons choisi de la décrire dans un groupe d'espace non standard afin de faciliter la comparaison de la structure obtenue avec celle de (NH₄)M(OH)PO₄ (M = Al, In). Dans un premier temps, la résolution *ab initio* par la méthode de l'atome lourd ne nous a permis de localiser ni les atomes d'hydrogène ni l'atome Cs(2). L'affinement avec le site de Cs(1) totalement occupé avait alors donné les facteurs d'accord R = 0,0464 et Rw = 0,0502. De plus, il restait un résidu de 4,46 e⁻/Å³ sur la Fourier différence aux coordonnées approximatives (0,5 ; 0,25 ; 0), ainsi que trois résidus d'environ 2,3 e⁻/Å³ autour de Ga(1). Ces résidus ont fortement diminués quand nous avons affiné l'occupation du site de Cs(1) à 0,935(3), tandis que le résidu à (0,5 ; 0,25 ; 0) était toujours présent à 3,82 e⁻/Å³ avec R = 0,0423 et Rw = 0,0462. Nous avons donc introduit Cs(2) à la position (0,5 ; 0,25 ; 0) en contraignant la somme des occupations des deux sites du césium à un atome par unité asymétrique de la maille. Les facteurs d'accord obtenus (R = 0,0353 et Rw = 0,0339) semblent montrer que l'hypothèse d'un éclatement de la position des atomes de césium dans les tunnels est vérifiée, puisque l'occupation du site Cs(1) après cette introduction est restée proche de sa valeur initiale. De plus, un affinement libre des deux occupations a conduit aux valeurs 0,937(2) pour Cs(1) et 0,044(2) pour Cs(2), soit 1,025(6) césium par unité asymétrique de la maille. Ce résultat justifie donc bien l'hypothèse réalisée et la contrainte imposée sur l'occupation des deux sites du césium.

L'examen des calculs de valence montre des valeurs expérimentales proches des valeurs théoriques pour les espèces cationiques, c'est-à-dire 1 pour le césium, 3 pour le gallium et 5 pour le phosphore. La plupart des atomes d'oxygène adopte la valeur attendue de 2, sauf les atomes O(3) et O(4) pour lesquels les valeurs calculées sont 1,58 et 1,23, respectivement, suggérant la présence d'au moins un groupement hydroxyle sur l'atome O(4). La Fourier différence montre des résidus d'environ $1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, parmi lesquels les atomes d'hydrogène ont pu être localisés près des atomes O(4) et O(3). Notons que l'atome H(3) est placé sur un centre d'inversion, de telle sorte qu'il est partagé entre deux atomes O(3). Les résultats de l'affinement conduisent donc pour ce phosphate à la formule $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$. Les détails de la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et les calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes C – 4. (v) à C – 4. (ix), respectivement.

Les détails supplémentaires et les conditions d'enregistrement du cristal de $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ étudié sont indiqués dans les annexes C – 5. (ii) et C – 5. (iii), respectivement. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives. Les positions des atomes d'hydrogène, cohérentes avec la géométrie usuelle des liaisons hydrogène, ont pu être déterminées, à l'inverse de la résolution structurale de $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ ²², réalisée par DRX sur poudre. Les calculs de valence effectués à la fin de l'affinement sont en bon accord avec les valences attendues. Les détails de la résolution et de l'affinement structural ($R = 0,0241$ et $R_w = 0,0270$), ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et les calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes C – 5. (iv) à C – 5. (viii), respectivement.

II] B – Descriptions et relations structurales

Comme le montrent leurs projections selon $\langle 001 \rangle$ (Figure II-1) et $\langle 010 \rangle$ (Figure II-2), les structures de $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$, $(\text{NH}_4)\text{M}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{In}$) et $n_{0,5}\text{M}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$) sont formées à partir d'octaèdres $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ et de tétraèdre PO_4 , en générant des couches $[\text{M}(\text{OH})\text{PO}_4]_\infty$ ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$) parallèles au plan (100). Dans

ces couches (*Figure II-3a*), chaque octaèdre $M(OH)_2O_4$ partage deux arêtes opposées avec deux autres octaèdres pour former des chaînes $[MO_2(OH)_2]_\infty$ de type rutile le long de \vec{b} . Chaque tétraèdre PO_4 partage deux sommets avec deux octaèdres successifs de la même chaîne et un troisième sommet avec une autre chaîne, son quatrième sommet étant libre. Par conséquent, chaque octaèdre $MO_4(OH)_2$ partage quatre sommets avec quatre tétraèdres PO_4 . Les deux sommets restants correspondent aux groupements hydroxyles, dont les atomes d'hydrogène sont orientés en positions *trans* le long de la chaîne rutile. La cohésion entre les couches ainsi formées est assurée par des cations H^+ et Cs^+ (distribué sur deux sites) dans $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ (*Figure II-1a* et *Figure II-2a*), NH_4^+ dans $(NH_4)M(OH)PO_4$ ($M = Al, In$) (*Figure II-1b* et *Figure II-2b*) et en^{2+} dans $en_{0,5}M(OH)PO_4$ ($M = Ga, Fe$) (*Figure II-1c* et *Figure II-2c*).

La grande similitude des couches $[Ga(OH)PO_4]_\infty$ dans les trois gallophosphates de césium, d'ammonium et d'éthylènediammonium est également visible par l'examen des paramètres b et c caractérisant leurs géométries (*Tableau II-1*) : b de 5,987, 6,039, 5,994 Å et c de 4,503, 4,488, 4,464 Å, respectivement. Pour autant, les trois structures ne sont pas isotypes. Tout d'abord, il est évident que l'organisation des couches entre elles dépend de la nature et de la taille du cation inséré. D'un point de vue cristallographique cependant, s'il est clair que le gallophosphate d'ammonium et de césium ne cristallise ni dans la même maille ni dans le même groupe d'espace, il n'est pas aussi évident de comparer les gallophosphates de césium et d'éthylènediammonium. Nous avons donc transformé les coordonnées de $en_{0,5}Ga(OH)PO_4$ données dans la publication originale²³ dans le groupe d'espace $P2_1/a$ et déplacé l'origine de la maille d'un vecteur $(1/2 ; 0 ; 0)$. Il apparaît alors que les structures de $(en)Ga_2(OH)_2(PO_4)_2$ et de $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ se déduisent approximativement l'une de l'autre par l'intermédiaire d'un axe 2 parallèle à \vec{a} , par exemple (voir les items *(a)* et *(c)* des *Figure II-1* et *Figure II-2*). Il s'agit donc d'un élément de symétrie n'appartenant pas au groupe ponctuel de ces deux structures, ce qui prouve que les deux structures ne sont pas isotypes.

Dans les faits, on observe qu'une couche sur deux est déplacée d'environ $b/4$ dans les gallophosphates de césium et d'éthylènediammonium, par rapport au gallophosphate d'ammonium. De plus, l'empilement selon \vec{a} des couches successives se fait en sens opposé,

si on compare le gallophosphate d'éthylènediammonium d'une part (*Figure II-2c*) et les gallophosphates de césium et d'ammonium d'autre part (*Figure II-2a* et *Figure II-2b*, respectivement).

Par conséquent, le paramètre *a* des phases avec Cs et *en* est environ deux fois plus grand que celui de la phase à l'ammonium, avec 16,07 et 18,54 Å contre 8,50 Å, respectivement. Sans surprise, l'espacement entre les couches est donc plus grand dans le phosphate d'éthylènediammonium (9,27 Å) que dans les deux autres phosphates. Cependant, cet écart est plus petit dans le phosphate de césium (8,03 Å) que dans le phosphate d'ammonium (8,50 Å), malgré la plus grande taille des cations Cs⁺ par rapport aux cations NH₄⁺. Ce phénomène peut être simplement expliqué par le fait qu'il y a deux fois moins de cations Cs⁺ que de cations NH₄⁺ entre les couches. En parallèle, il apparaît plus précisément qu'il s'interprète également d'après les modes de liaisons hydrogène unissant les couches.

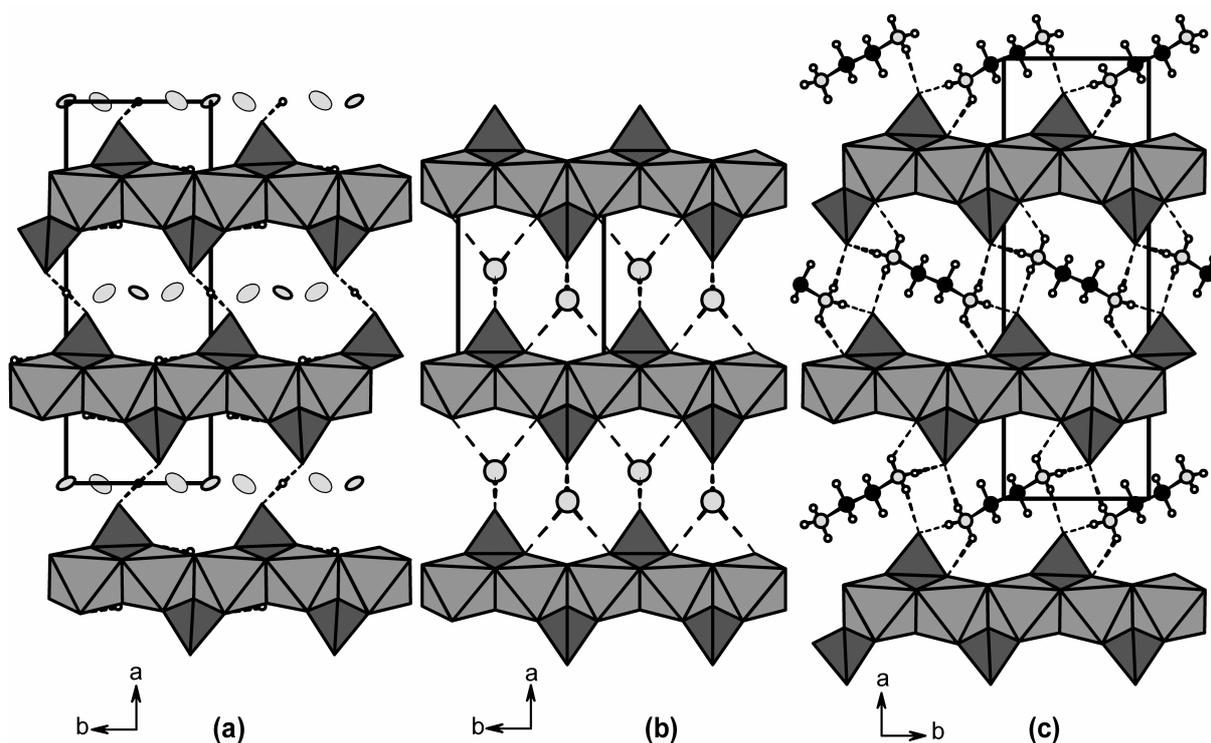


Figure II-1 : Projections de $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ **(a)**, et de $(NH_4)M(OH)PO_4$ ($M = In, Ga$) **(b)** selon $[001]$, et de $en_{0,5}M(OH)PO_4$ ($M = Ga, Fe$) **(c)** selon $[00\bar{1}]$. Pour faciliter la comparaison entre les différentes structures, les trois composés à base de gallium sont représentés à la même échelle. Les tétraèdres PO_4 sont dessinés en gris foncé et les octaèdres $M(OH)_2O_4$ en gris intermédiaire. Les cations Cs(1) et Cs(2) sont symbolisés avec des traits épais et fins, respectivement, sous la forme d'ellipsoïdes gris clair calculés avec une probabilité de 70%. Les atomes d'azote et de carbone sont les cercles gris clair et noir, respectivement tandis que les petits cercles blancs représentent les atomes d'hydrogène. Les traits gras en pointillés symbolisent les liaisons hydrogène.

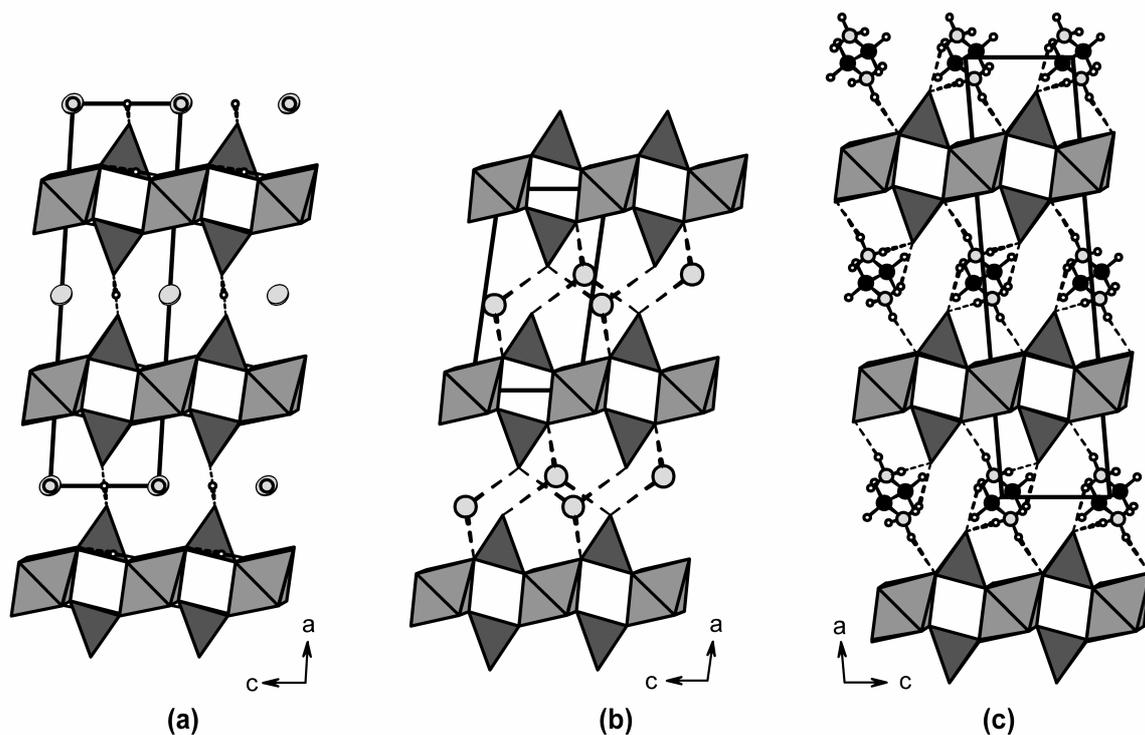


Figure II-2: Projections à la même échelle des structures de $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$ **(a)**, et de $(NH_4)M(OH)PO_4$ ($M = In, Ga$) **(b)** selon $[0\bar{1}0]$, et de $en_{0,5}M(OH)PO_4$ ($M = Ga, Fe$) **(c)** selon $[010]$. Voir la Figure II-1 pour la légende complète.

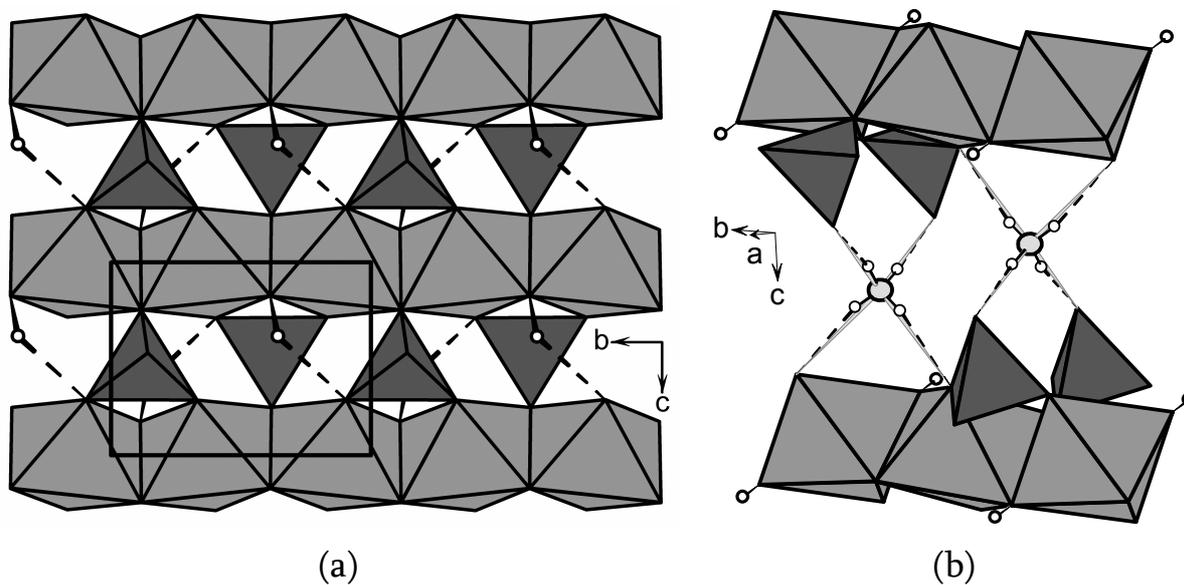


Figure II-3: **(a)** Projection selon \bar{a} d'une couche $[M(OH)PO_4]_\infty$ ($M = Ga, In, Fe$). **(b)** Géométrie des liaisons hydrogène entre deux couches dans $(NH_4)In(OH)PO_4$. Voir la Figure II-1 pour la légende complète.

II] C – Analyse structurale

On peut ainsi noter que les cations ammonium et éthylènediammonium forment respectivement quatre (*Figure II-3b*) et trois liaisons hydrogène avec les couches voisines tandis que le césium forme des liaisons de type ionique avec les atomes d'oxygène de la charpente. Ce phénomène gouverne donc les positions relatives de deux couches successives ainsi que les distances entre elles. Les sommets libres des tétraèdres PO_4 appartenant à deux couches successives sont séparés par des distances $\text{O}\cdots\text{O}$ caractéristiques, avec des valeurs de 3,67 et 2,39 Å pour les composés avec NH_4^+ et Cs^+ , respectivement. Une valeur intermédiaire de 3,41 Å est observée pour le composé avec en^{2+} , bien que l'espace entre ses couches soit plus grand que dans le composé à l'ammonium. Ce fait s'explique par le déplacement le long de \vec{b} de deux couches successives entre les deux structures.

L'existence de ces liaisons hydrogène est par ailleurs corrélée à une petite déformation dans la couche des phosphates de césium et d'éthylènediammonium (*Figure II-1a* et *Figure II-1c*, respectivement) par rapport à la couche présente dans le phosphate d'ammonium, la plus symétrique (*Figure II-1b*). Cette déformation se manifeste par un léger déplacement de l'atome d'oxygène correspondant au sommet libre des tétraèdres PO_4 par rapport à l'axe \vec{a} , les tétraèdres subissant une légère rotation selon \vec{b} dans les phases avec Cs et *en*. Notons que cette rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre pour la phase avec Cs^+ (*Figure II-1a*) alors qu'elle a lieu dans le sens inverse des aiguilles d'une montre pour la phase avec en^{2+} (*Figure II-1c*).

Une des caractéristiques originales de la structure de $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ tient dans la distance particulièrement courte de 2,39 Å formée entre les deux atomes d'oxygène libres des groupements PO_4 appartenant à deux couches successives. L'atome d'hydrogène est partagé entre ces deux groupements phosphates, situé à égale distance des sommets libres. D'après les paramètres de calculs de valence établis par Brown et Altermatt²⁵, cette configuration crée la plus forte des liaisons hydrogène possible entre les couches, entraînant une valence de 0,5 pour la liaison $\text{O}(3)\cdots\text{H}(3)$ (annexe B -). Cette valeur correspond bien à la différence entre la valence calculée pour l'atome O(3) de 1,58

(voir annexe C – 5. (viii)) et la valence attendue. De telles liaisons hydrogène symétriques caractérisées par une courte distance O...O d'environ 2,4 Å ont déjà été observées dans de nombreux hydroxyphosphates^{26-29 par exemple}. L'hypothèse communément admise de la symétrie de ces deux liaisons est assumée, car elle reste la plus probable faute d'une étude plus approfondie. Cependant, Olovsson *et al.* ont récemment mis en évidence que des liaisons similaires pouvaient être légèrement asymétriques malgré l'environnement centrosymétrique de la structure de K₂Cl₄O₈C₈H₂³⁰.

L'analyse des distances interatomiques montre que les tétraèdres PO₄ de la structure de CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)] sont assez réguliers, avec des distances P-O variant de 1,528(2) à 1,569(2) Å, la distance la plus longue correspondant à la liaison avec l'atome triplement lié O(1). Les tétraèdres présents dans les autres phosphates, dans lesquels la distance P-O avec l'atome d'oxygène lié par une liaison hydrogène est plus courte, observent la même géométrie mais sont plus déformés, avec des valeurs P-O variant de 1,500 à 1,585 Å. L'octaèdre GaO₄(OH)₂ est légèrement déformé dans CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)], avec des distances Ga-O variant de 1,944(2) à 2,016(2) Å (moyenne de 1,973 Å). La liaison la plus courte correspond au groupe hydroxyle O(4)-H(4) alors que les plus longues correspondent aux atomes d'oxygène reliant les rubans rutile aux groupements phosphates, en particulier O(1). On observe la même géométrie dans les autres composés (distances Ga-O variant de 1,934 à 2,012 Å ; 1,969 Å en moyenne dans *en*_{0,5}Ga(OH)PO₄) mais l'octaèdre présent dans (NH₄)Ga(OH)PO₄ est plus déformé (distances Ga-O variant de 1,913 à 2,023 Å ; 1,957 Å en moyenne). Les autres distances M-O sont conformes aux valeurs usuellement observées pour les éléments Fe et In, en accord avec leur rayon ionique (distances In-O variant de 2,123 à 2,177 Å ; 2,143 Å en moyenne et distances Fe-O de 1,989 à 2,056 Å ; 2,016 Å en moyenne). La distance O(4)-H(4) longue de 0,96(4) Å rend compte de liaisons hydrogène faibles classiques entre deux rubans rutile d'une même couche. En effet, nous observons une distance O(4)---O(2) d'environ 2,998(3) Å et un angle O(4)-H(4)...O(2) de 144(3)°.

Le cation Cs⁺ inséré entre les couches est distribué sur deux sites qui sont trop proches l'un de l'autre pour être occupés simultanément. La plupart des atomes de césium (93 %) sont localisés sur le site Cs(1) en coordinence huit avec des distances Cs-O variant

de 3,073(2) à 3,293(2) Å, tandis qu'une très petite fraction (7 %) est situé sur le site Cs(2) en coordinence neuf avec des distances Cs-O variant de 2,439(10) à 3,577(10) Å. Ces distances irréalistes pour le deuxième cation Cs indiquent qu'une autre configuration, minoritaire dans ce cristal, existe probablement pour décrire l'empilement des couches. On peut donc penser que des caractérisations supplémentaires (en RMN ^1H , par DRX haute résolution ou par diffraction des neutrons) seraient en mesure d'améliorer le modèle structural (moyen) proposé ici.

Pour finir, indiquons que $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ est le quatrième indophosphate d'ammonium connu à ce jour, après les phases $(\text{NH}_4)_2\text{In}[(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]$ ³¹, $(\text{NH}_4)\text{In}[(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ ³² et surtout $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ ^{33,34}, dans lequel des octaèdres $\text{InO}_4(\text{OH})_2$ partagent leurs sommets en cis pour former des chaînes d'octaèdres en spirale qui s'associent aux tétraèdres PO_4 pour générer un réseau tridimensionnel. C'est d'ailleurs cette phase, en général polycristalline, qui est majoritairement produite lors des essais d'obtention d'échantillon monophasé. La nouvelle forme de $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ isotype de $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ n'apparaît en effet que sous la forme de petit cristaux isolés, à l'inverse du composé au gallium dont la structure a été résolu par la méthode de Rietveld en DRX sur poudre. Notons pour conclure que des chaînes d'octaèdres d'indium joints par les sommets en cis sont également observées dans la structure de composition stœchiométrique identique $\text{LiGa}(\text{OH})\text{PO}_4$ ³⁵.

III] $RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) et $CsIn(PO_3(OH))_2$

L'exploration des différents systèmes chimiques à la composition 1 : 1 : 2 pour $A : M : P$ a mis en évidence trois nouveaux hydroxyphosphates correspondant à deux types structuraux. Les structures $RbGa(PO_3(OH))_2$ et $RbAl(PO_3(OH))_2$, isotopes de $RbFe(PO_3(OH))_2$ ³⁶, cristallisent dans une symétrie rhomboédrique. La structure de $CsIn(PO_3(OH))_2$, isotype de nombreuses autres phases déjà connues³⁷⁻⁴¹, cristallise dans une maille triclinique, mais les deux types structuraux ont d'étroites relations structurales.

III] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la résolution structurale de $CsIn(PO_3(OH))_2$, $RbGa(PO_3(OH))_2$ et $RbAl(PO_3(OH))_2$ sont reportées dans les annexes *C – 6. (i)*, *C – 7. (i)* et *C – 8. (i)*, respectivement. Les caractéristiques structurales essentielles des deux structures sont indiquées dans le *Tableau III-1* pour la forme monoclinique et dans le *Tableau III-2* pour la forme rhomboédrique, où elles peuvent être comparées aux autres composés isotopes connus. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement des différents cristaux sont indiqués dans les annexes *C – 6. (ii)* et *C – 6. (iii)* pour $CsIn(PO_3(OH))_2$, *C – 7. (ii)* et *C – 7. (iii)* pour $RbGa(PO_3(OH))_2$, et *C – 8. (ii)* et *C – 8. (iii)* pour $RbAl(PO_3(OH))_2$, respectivement.

La structure de $CsIn(PO_3(OH))_2$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives. Les atomes d'hydrogène présents dans la structure ont pu être localisés près des atomes d'oxygène présentant une valence déficitaire d'après le calcul de valence. Les liaisons hydrogène formées adoptent une géométrie usuelle. Les détails de la résolution et de l'affinement structural ($R = 0,0309$ et $R_w = 0,0335$), ainsi que les paramètres atomiques et de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et les calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes *C – 6. (iv)* à *C – 6. (viii)*, respectivement.

La structure de $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives, menant aux facteurs d'accord $R = 0,0343$ et $R_w = 0,0298$. L'atome d'hydrogène présent dans la structure a également pu être localisé près de l'atome d'oxygène désigné par le calcul de valence électrostatique. La liaison hydrogène formée adopte une géométrie usuelle.

La résolution structurale de $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ a ensuite été entreprise en partant du modèle de $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$. Pour localiser l'atome d'hydrogène, il a été nécessaire d'affiner les paramètres de déplacements atomiques du site Rb(1) avec des tenseurs anharmoniques du troisième ordre. Les facteurs d'accord finalement obtenus sont $R = 0,0418$ et $R_w = 0,0524$. Les détails de la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques et de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et les calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes C – 7. (iv) à C – 7. (viii) pour $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ et C – 8. (iv) à C – 8. (viii) pour $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, respectivement.

Formule	a	b	c	α	β	γ	V	Z	G. E.
$\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$	7,415	9,092	9,785	65,53	70,20	69,56	547,8	3	$P\bar{1}$
$\alpha\text{-(NH}_4\text{)V}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ ³⁷	7,173	8,841	9,458	65,08	70,68	69,59	497,73	3	$P\bar{1}$
$\alpha\text{-RbV}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ ³⁸	7,180	8,831	9,450	65,34	70,44	69,73	497,99	3	$P\bar{1}$
$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ ³⁹	7,185	8,857	9,478	64,79	70,20	69,37	497,88	3	$P\bar{1}$
$(\text{NH}_4)(\text{Al}_{0,64}\text{Ga}_{0,36})(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ ⁴⁰	7,109	8,695	9,252	65,01	70,25	69,01	472,1	3	$P\bar{1}$
$(\text{H}_3\text{O})\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ ⁴¹	7,117	8,672	9,220	65,11	70,52	68,50	469,42	3	$P\bar{1}$

Tableau III-1: Caractéristiques structurales des composés $\text{AM}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ de symétrie triclinique. Les paramètres de maille réduits sont indiqués pour faciliter leur comparaison, quand ils diffèrent de ceux reportés dans la publication originale.

Formule	$\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$	$\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$	$\text{RbFe}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$
Paramètres de maille	a = 8,1188(15) Å c = 51,943(4) Å	a = 8,0581(18) Å c = 51,081(12) Å	a = 8,160(1) Å c = 52,75(1) Å
Volume	2965,1(8) Å ³	2872,5(8) Å ³	3041,8(7) Å ³
Z	18	18	18
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$

Tableau III-2: Caractéristiques structurales des composés $\text{RbM}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ de symétrie rhomboédrique, exprimées dans une maille triple hexagonale.

III] B – Descriptions structurales

Les deux charpentes $[M^{\text{III}}(PO_3(OH))_2]_{\infty}$ sont générées par la jonction par les sommets d'unités structurales $M_3O_6[PO_3(OH)]_6$ similaires (*Figure III-1*). Dans ces unités, trois octaèdres MO_6 ($M = In, Al, Ga$) partagent leurs sommets avec six tétraèdres $PO_3(OH)$. L'octaèdre central de cette unité centrosymétrique $M_3O_6[PO_3(OH)]_6$ partage ses six sommets avec six groupes hydroxyphosphates différents dans une même unité, tandis que les deux autres octaèdres partagent trois sommets avec trois tétraèdres de l'unité structurale et ses trois sommets restants avec les tétraèdres de trois unités adjacentes. Par conséquent, chaque groupe monophosphate $PO_3(OH)$ partage deux de ses sommets avec les octaèdres de son unité, et son troisième sommet avec un octaèdre d'une unité adjacente. Son dernier sommet, correspondant au groupement hydroxyle, ne participe pas à la charpente de manière directe. Malgré ces similitudes, les unités structurales $M_3O_6[PO_3(OH)]_6$ rencontrées dans la forme triclinique et rhomboédrique ne sont pas identiques. Les *Figure III-1b* et *d* montrent que la disposition des tétraèdres autour des octaèdres est moins symétrique, ou plus déformée, dans la forme triclinique que dans la forme rhomboédrique.

Dans la structure de symétrie triclinique, les unités $In_3O_6[PO_3(OH)]_6$ sont connectées selon \vec{c} pour former des colonnes $[In_3O_4[PO_3(OH)]_6]_{\infty}$ qui partagent leur sommets selon \vec{a} et \vec{b} pour générer la charpente tridimensionnelle (*Figure III-2a*). Dans les structures de symétrie rhomboédrique, il existe également des colonnes $[M_3O_4[PO_3(OH)]_6]_{\infty}$ ($M = Ga, Al$) parallèles aux directions $\langle 2\bar{2}1 \rangle$ de la maille hexagonale (*Figure III-2b*). Cependant, dans ces colonnes, deux unités successives sont déduites l'une de l'autre à travers les axes 2 parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$, ce qui constitue la différence la plus évidente entre les deux types structuraux (*Figure III-2a* et *b*). C'est pourquoi le volume de la maille rhomboédrique (trois fois plus petite que la maille hexagonale) est environ deux fois plus important que celui de la maille triclinique, si on néglige l'effet de la taille de l'élément trivalent constituant la charpente. Cependant, cette colonne rhomboédrique de symétrie « $\bar{3}c$ », à l'instar de la colonne triclinique de symétrie « $\bar{1}$ », partage également ses sommets avec les polyèdres de quatre colonnes adjacentes, ce qui donne naissance à de nombreux tunnels entrecroisés à l'intérieur desquels sont insérés les

différents contre-cations. En raison de sa plus faible symétrie, remarquons qu'il est possible de décrire la structure triclinique comme la jonction d'autres colonnes selon les directions $[\bar{1}01]$ et $[01\bar{1}]$, correspondant aux directions d'empilement des unités les formant. Ces directions sont en revanche équivalentes dans la symétrie rhomboédrique. Ce phénomène se manifeste également dans le type de tunnels générés dans les deux structures.

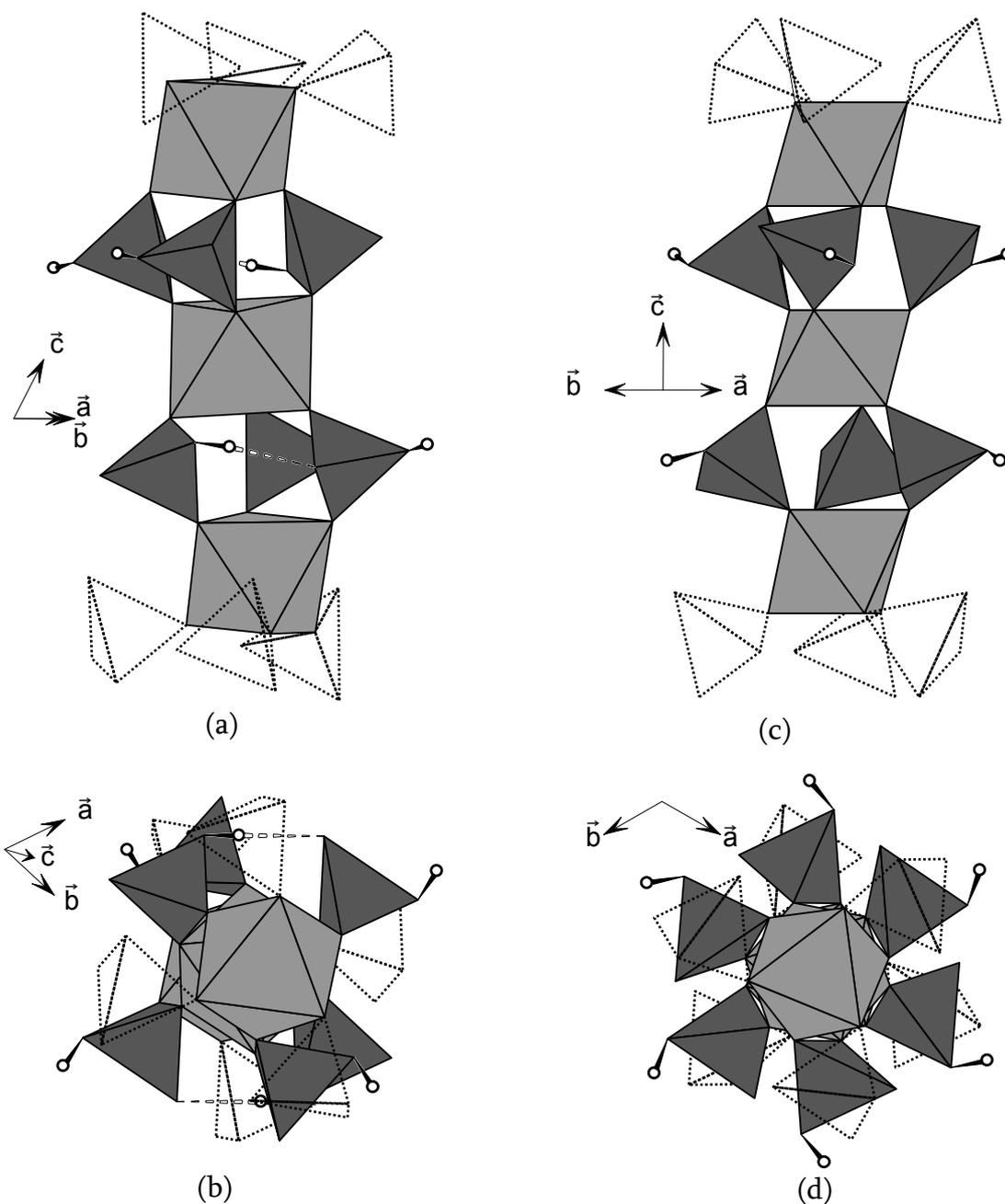


Figure III-1 : Projections des unités structurales $M_3O_6[PO_3(OH)]_6$ dans $CsIn(PO_3(OH))_2$ selon $[1\bar{1}0]$ **(a)** et $[11\bar{3}]$ **(b)** et de $RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) selon $[\bar{1}\bar{1}0]$ **(c)** et $[0\bar{1}0]$ **(d)**. Les tétraèdres PO_4 sont dessinés en gris foncé et les polyèdres MO_6 ($M = Al, Ga, In$) en gris intermédiaire. Les atomes d'hydrogène sont symbolisés par les sphères blanches et les liaisons hydrogène par les traits pointillés blancs. Les tétraèdres transparents délimités par des traits en pointillés représentent les groupements hydroxymonophosphates appartenant aux six unités structurales adjacentes.

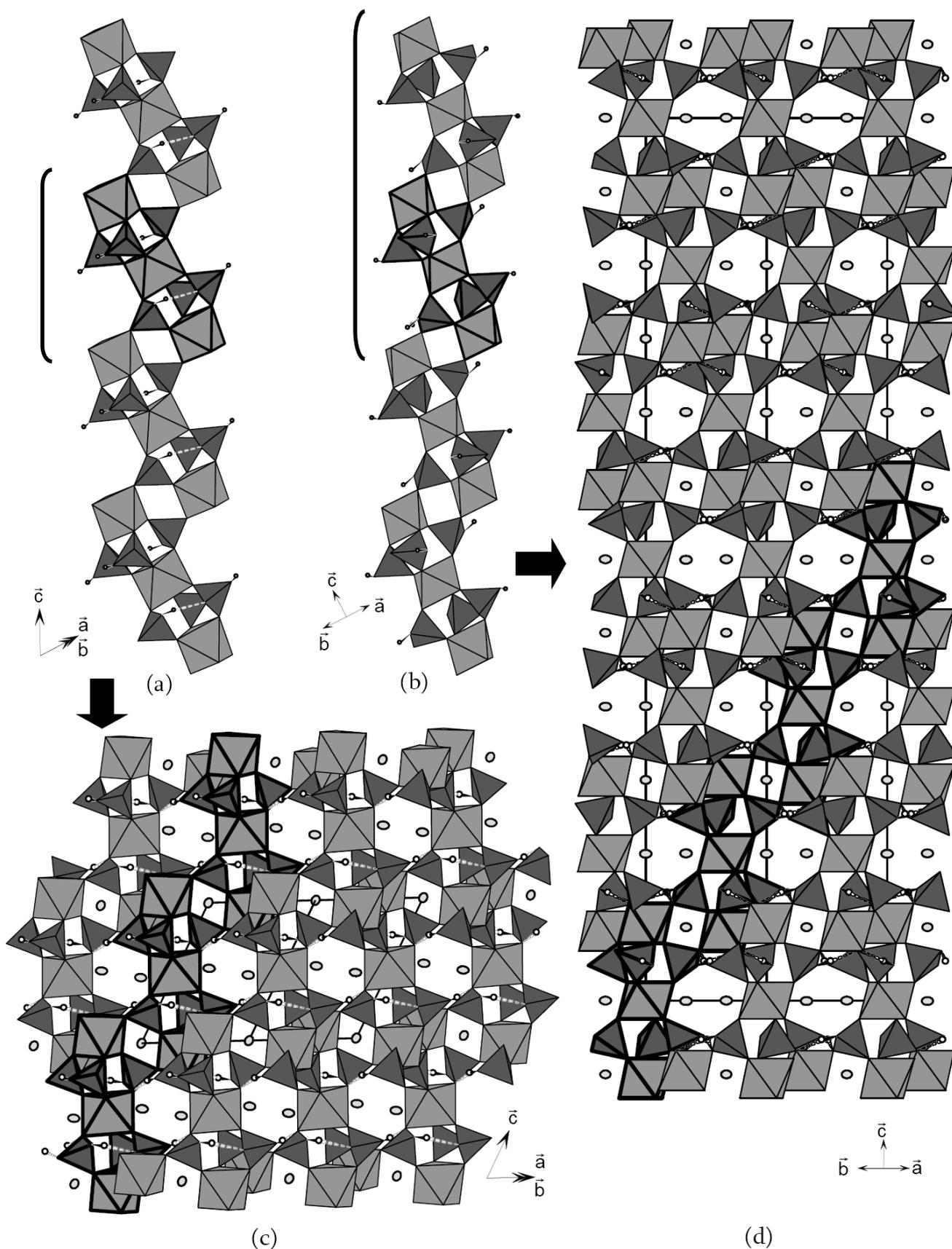


Figure III-2: Projections des colonnes $[M_3O_4[PO_3(OH)_6]_\infty$ dans $CsIn(PO_3(OH))_2$ selon $[1\bar{1}0]$ **(a)** et de $RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) selon $[1\bar{1}0]$ **(b)**, où une unité structurale $M_3O_6[PO_3(OH)_6]$ est soulignée en traits gras. Projections des structures correspondantes selon les mêmes directions **(c)** et **(d)**, respectivement) où une colonne $[M_3O_4[PO_3(OH)_6]_\infty$ est indiquée en trait gras. Les cations A ($A = Cs, Rb$) sont représentés par les ellipsoïdes gris clair, calculés avec une probabilité de 70%. Voir la Figure III-1 pour la légende complète.

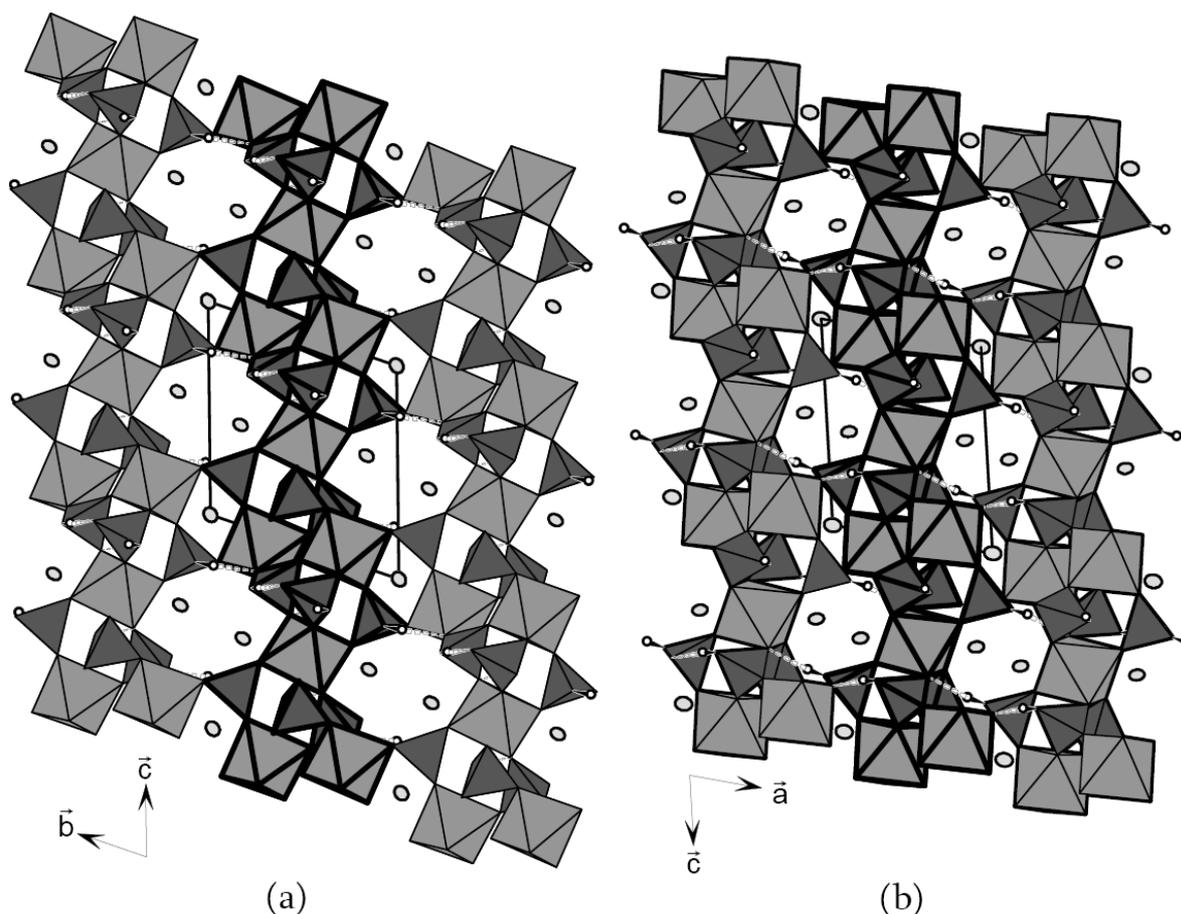


Figure III-3: Projections de la structure de $CsIn(PO_3(OH)_2)$ selon les directions $[100]$ et $[010]$, où une colonne $[M_3O_4[PO_3(OH)_6]_\infty]$ selon \vec{c} est indiquée en trait gras. Voir la Figure III-1 et la Figure III-2 pour la légende complète.

Alors que trois types de tunnels délimités par quatre octaèdres et quatre tétraèdres sont visibles dans la structure triclinique suivant les directions de jonction des colonnes selon \vec{a} (Figure III-3a), \vec{b} (Figure III-3b) et $[1\bar{1}0]$ (Figure III-2c), un seul type de ces tunnels est visible dans la structure rhomboédrique, par exemple selon $[110]$ (Figure III-2d). De même, suivant les directions perpendiculaires aux colonnes, on ne distingue dans cette structure qu'un seul type de tunnel en forme de croix, par exemple selon la direction $[2\bar{2}1]$ (Figure III-4a). En revanche, trois types de tunnel existent dans la structure triclinique, en forme de S selon $[01\bar{1}]$ (Figure III-4b), de forme elliptique selon \vec{c} (Figure III-4c) et délimité par quatre octaèdres et quatre tétraèdres selon $[\bar{1}01]$ (Figure III-4d).

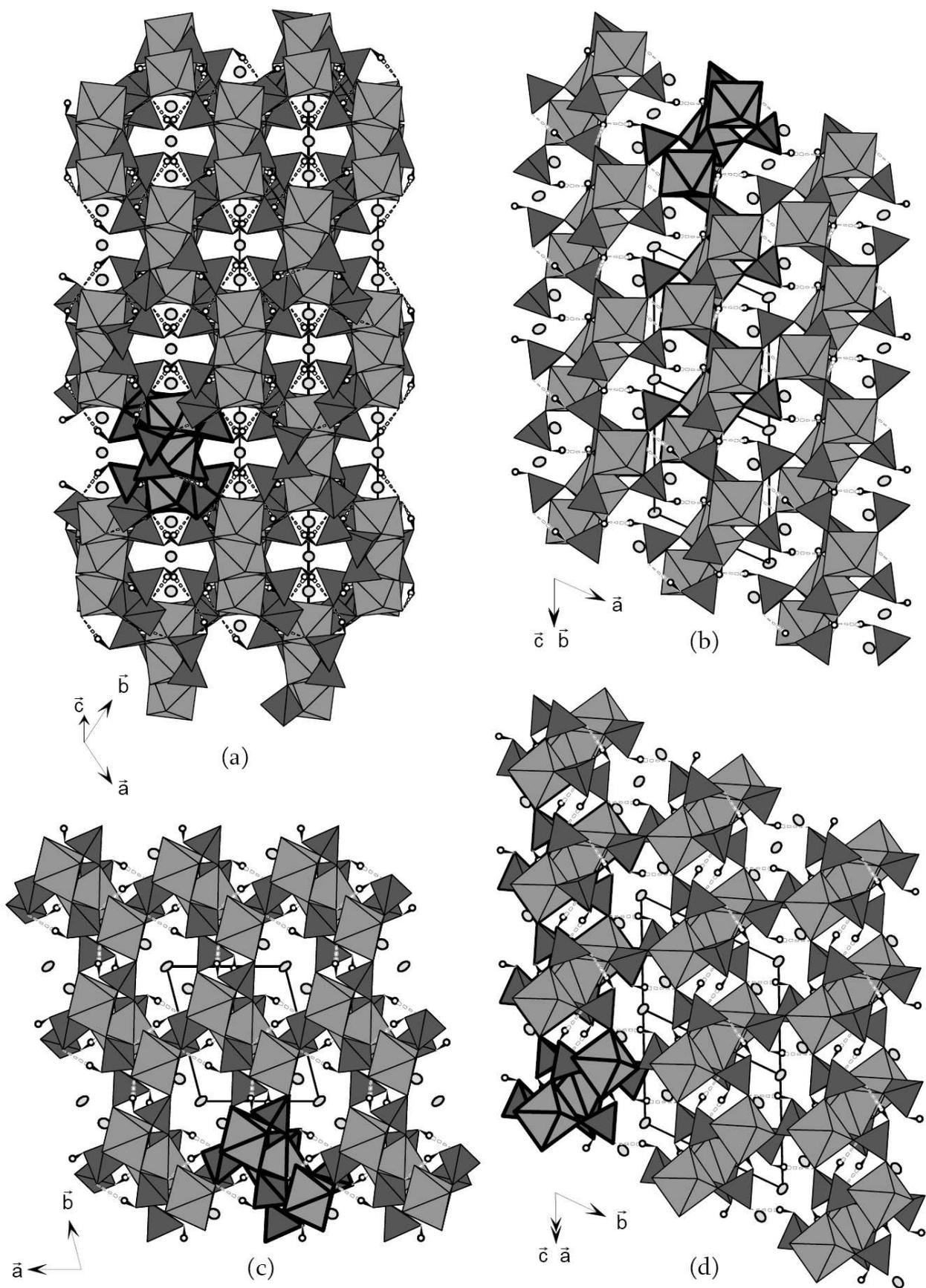


Figure III-4: Projections de la structure de $RbM(PO_3(OH))_2$ ($M = Ga, Al$) selon $[2\bar{2}1]$ (a) et de la structure de $CsIn(PO_3(OH))_2$ selon les directions $[01\bar{1}]$ (b), $[00\bar{1}]$ (c) et $[\bar{1}01]$ (d), où une colonne $[M_3O_4[PO_3(OH)_6]_\infty]$ est indiquée en trait gras. Voir la Figure III-1 et la Figure III-2 pour la légende complète.

III] C – Analyse et relations structurales

Les polyèdres présents dans les trois structures ont des géométries conformes à celles généralement observées dans les structures de même type. Les valeurs moyennes pour les distances $M-O$ sont en effet de 2,136 Å pour In-O dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, 1,963 Å pour Ga-O dans $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ et 1,898 Å pour Al-O dans $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$. Les distances P-O moyennes sont de 1,538 Å, 1,538 Å et 1,537 Å dans les hydroxyphosphates d'indium, de gallium et d'aluminium, respectivement.

Dans ces trois composés, l'octaèdre $M(1)$, situé au centre de l'unité structurale, est plus régulier que l'octaèdre $M(2)$. Les liaisons entre $M(2)$ et les trois atomes d'oxygène appartenant à la même unité (2,091 à 2,094 Å dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, 1,944 Å dans $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ et 1,879 Å dans $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$) sont en effet plus courtes que les liaisons entre deux unités adjacentes (2,155 à 2,186 Å dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, 1,991 Å dans $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ et 1,920 Å dans $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$).

Dans les tétraèdres $\text{PO}_3(\text{OH})$, les liaisons P-OH sont, sans surprise, les plus longues (1,587 Å en moyenne contre 1,520 Å pour les distances P-O). Les groupes hydroxyles sont orientés en direction des atomes d'oxygène les plus proches en formant des liaisons hydrogène classiques, assez fortes dans $\text{Rb}M(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ (distances $\text{O}\cdots\text{O}$ d'environ 2,60 Å). Dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, une des liaisons est plus forte que les deux autres, avec une distance $\text{O}\cdots\text{O}$ d'environ 2,60 Å et deux autres d'environ 2,75 Å et des angles O-H \cdots O autour de 170°. Dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, un des atomes d'hydrogène est dirigé vers un atome de la même unité tandis que les deux autres pointent vers des atomes d'unités voisines à peu près suivant l'axe \vec{a} , et l'axe \vec{b} pour la plus forte d'entre elles. Dans $\text{Rb}M(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, la liaison hydrogène est orientée entre les chaînes vers les unités voisines.

Les cations césium et rubidium sont situés à l'intersection des tunnels précédemment décrits. Les cations $A(1)$ observent une coordination à douze voisins, six atomes d'oxygène et six groupements hydroxyles, quelque soit le type structural. Sans surprise, le polyèdre de coordination est plus déformé dans la structure triclinique, avec des distances comprises entre 2,971(3) Å et 3,606(3) Å dans $\text{CsIn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, contre une gamme plus homogène dans $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$ et $\text{RbAl}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$, variant de 3,0204(19) Å à 3,250(2) Å et de 2,9977(16) Å à 3,2666(18) Å, respectivement. Le cation $\text{Rb}(2)$ est

également entouré de 12 voisins dans la structure rhomboédrique, mais les distances sont plus inhomogènes que pour $A(1)$, de 2,9095(18) à 3,4414(18) Å pour le gallophosphate et de 2,8796(15) Å à 3,3932(17) Å pour l'aluminophosphate. Dans la structure triclinique, $Cs(2)$ est voisin de 7 atomes d'oxygène et 3 groupements hydroxyles, à des distances variant de 3,0006(19) à 3,591(2) Å.

Notons qu'il ne semble pas possible d'établir de corrélation entre le type de structure obtenue, triclinique ou rhomboédrique, et la taille des cations A et M présents. Par ailleurs, Lii *et al.* ont même relevé la coexistence du polymorphe triclinique avec la structure rhomboédrique de $RbFe(PO_3(OH))_2$ ³⁶, même s'ils n'ont pas pu isoler de cristaux de qualité suffisante pour caractériser sans ambiguïté la structure triclinique. Outre ces deux polymorphes, il existe de nombreux autres types structuraux pour la même formulation en fonction des cations A et M des systèmes chimiques considérés. $LiIn(PO_3(OH))_2$ cristallise en effet dans une symétrie orthorhombique, β - $RbV(PO_3(OH))$ ³⁸, $AIn(PO_3(OH))_2$ ^{33,34} ($A = K, NH_4, Rb$) sous deux formes monocliniques distinctes et $NaIn(PO_3(OH))_2$ ⁴² sous une forme triclinique supplémentaire.

A notre connaissance, les chaînes $[M_3O_4[PO_3(OH)_6]_\infty$ sont observées pour la première fois. Cependant, des unités structurales formées par deux octaèdres connectés par trois groupements monophosphates sont observées dans de nombreuses autres structures. Par exemple, on note dans la structure de $Ca_2In(PO_4)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ⁴³ des colonnes $[In(PO_4)(PO_3(OH))_2]_\infty$ formées par la succession d'octaèdres InO_6 avec trois groupes monophosphates. Les structures de $ABaIn_2(PO_4)_3$ ⁴⁴ ($A = Na, K, Cs$) et les deux formes de $Li_3In_2P_3O_{12}$ ^{45,46} présentent une charpente tridimensionnelle dans laquelle on n'observe pas de colonnes $[In_3O_4(PO_4)]_\infty$ puisque tous les atomes d'oxygène des unités $In_2P_3O_{12}$ sont partagés avec des unités adjacentes. Notons pour finir la présence de cette unité dans les structures de type NASICON⁴⁷, adoptée notamment par la forme rhomboédrique de $Li_3In_2P_3O_{12}$ ⁴⁶.

IV] $(\text{NH}_4)_{3-x}A_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$; $0 \leq x < 1$)

L'exploration des diagrammes ternaires Cs-Ga-P-O et Rb-Ga-P-O à la composition 2 : 3 pour Ga : P a permis de caractériser deux nouveaux phosphates de gallium contenant du rubidium et du césium. L'examen de leur structure montre qu'ils sont isotypes du gallophosphate $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, découvert récemment par Bonhomme *et al.*²². Cependant, il nous a semblé intéressant de mener une étude plus approfondie de cet oxyde à charpente ouverte, dénommé 3D-GAPON par ses inventeurs, à la fois d'un point de vue structural et au regard de ses applications potentielles en catalyse.

Cette étude a été rendue possible par la recherche et l'optimisation de nouvelles conditions de synthèse, plus simples au demeurant que celles proposées par Bonhomme *et al.* Elles ont permis d'obtenir à la fois des monocristaux de taille suffisante et des échantillons quasi-monophasés. L'opportunité de mener ce genre d'étude exhaustive (relations structures/propriétés), n'est pas si fréquente étant données les difficultés, déjà mentionnées par ailleurs, à maîtriser la synthèse hydrothermale dans les systèmes chimiques étudiés.

Nous avons développé une collaboration avec le Dr F. Romero et le Pr. M. Daturi du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen pour les études structurales par spectroscopie IR *in situ* (étude complémentaire) et sur la réactivité par spectroscopie IR *operando* (étude supplémentaire).

IV] A – Synthèses

IV] A – 1. Synthèses des monocristaux étudiés

Les conditions d'obtention des cristaux ayant permis la détermination des structures des phases $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ sont résumées dans les annexes C – 9. (i), C – 10. (i) et C – 11. (i), respectivement. Les essais effectués pour substituer totalement NH_4^+ par Cs^+ ou Rb^+ (*i.e.* pour obtenir les composés $A_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$), réalisées dans les mêmes conditions de concentration, volume et

pH que pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, ont été infructueux. En réalité, comme nous le verrons plus loin à propos de l'analyse de ces structures, il est vite apparu que la présence d'ions ammonium NH_4^+ dans le milieu de synthèse est une condition nécessaire à l'obtention de ces phases.

IV] A – 2. Synthèse des échantillons quasi monophasés

Nos efforts pour synthétiser des échantillons monophasés en vue d'études physiques se sont d'abord concentrés sur $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$. Pour cela, deux conditions sont apparues nécessaires : contrôler le pH et la concentration de la solution. Dans un premier temps, nous avons ainsi déterminé qu'il fallait que la solution préparée soit aussi concentrée et visqueuse que possible. Notons que Bonhomme *et al.*²² avaient totalement ou partiellement utilisé l'éthylène glycol comme solvant, notamment dans ce but. Typiquement, nous avons ajouté un volume d'environ 0,4 ml d'eau distillée seulement pour 0,8 g du mélange phosphate/oxyde ou environ 1 ml pour une masse de 2 g. Dans nos conditions aqueuses, l'augmentation de la quantité d'eau ajoutée en conditions neutres ou légèrement acides produit des phases secondaires de type leucophosphite $\text{AGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), décrites dans le paragraphe I/ page 61.

Dans un deuxième temps, nous avons pu déterminer que les conditions de pH jouent également un rôle décisif pour isoler la phase recherchée. Une solution préparée dans les conditions mises en œuvre pour obtenir le monocristal devient franchement basique à la fin de la réaction, alors qu'elle était neutre au départ, voire légèrement basique (pH calculé à 8,1). L'analyse des diffractogrammes a montré que deux phases supplémentaires apparaissent dans ces conditions : Ga_2O_3 et $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ ²². La structure bidimensionnelle de cette phase, que nous avons décrit dans le paragraphe II/ page 68, a été résolue par DRX sur poudre. Rappelons qu'aucun monocristal n'a pu être isolé pour cette phase, mais seulement une fine poudre blanche. Les nombreux essais réalisés ont cependant mis en évidence que l'apparition de $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ était corrélée à des conditions de synthèse basiques.

Pour éviter l'évolution de notre système vers les pH élevés et ainsi maximiser les chances d'obtention d'un échantillon monophasé de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, nous avons donc

essayé de tamponner la solution de départ, en utilisant à la fois $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et H_3PO_4 (85%) comme précurseur pour P_2O_5 . L'acide phosphorique acidifie le milieu tandis que $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ est bien entendu nécessaire comme source d'ions ammonium. Les conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ sont indiquées dans l'annexe C – 11. (ii). Dans ces conditions, le pH (calculé à 6,9) reste neutre à la fin de la réaction, et la phase $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ n'est plus détectée lors de l'étude des diffractogrammes. Pour réduire au maximum la quantité de l'oxyde de gallium de départ, nous avons également porté le ratio molaire Ga : P à 2 : 5. Notons cependant que Ga_2O_3 est toujours présent, même quand ce ratio a été porté jusqu'à 2 : 15.

Nous avons donc reproduit le même type de conditions afin de synthétiser des échantillons de qualité équivalente pour les composés contenant partiellement des ions alcalins et les composés contenant un métal de transition divalent (Co et Mn). Dans le cas des composés $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{A}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ (annexes C – 9. (ii) et C – 10. (ii), respectivement), notons que $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ n'est jamais apparue comme phase secondaire, que nous ayons utilisé $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ seul ou avec H_3PO_4 (85%).

IV] A – 3. Synthèses supplémentaires en vue des études de réactivité

Les conditions de synthèse des phases $(\text{NH}_4)[M(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ contenant un élément de transition divalent ($M' = \text{Co}, \text{Mn}$) sont reportées dans les annexes C – 11. (iii) et C – 11. (iv). Elles adoptent des couleurs caractéristiques : violet pour le composé au cobalt et bleu pâle pour le composé au manganèse. L'analyse des diffractogrammes de ces poudres montre qu'aucun pic supplémentaire (autre que Ga_2O_3) n'a été détecté en « pattern-matching ».

Le comportement catalytique de nos composés a également été comparé au système mis en place par l'équipe du Pr. Marco Daturi (LCS). Il est composé d'une zéolithe HY_{SA} pré-imprégnée de NH_3 , mélangée mécaniquement à un échantillon de cérine modifiée, utilisée comme catalyseurs d'oxydation. La zéolithe, obtenue à partir d'une zéolithe mère ($\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}} = 2,72$) traitée à la vapeur à 823 K, possède une acidité de Lewis induite par des espèces aluminium hors charpente avec un ratio $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$ de 11,2.

IV] B – Étude structurale par DRX et spectroscopie IR

IV] B – 1. Originalité de l'étude structurale

La structure du composé $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ avait été résolue à l'origine par diffraction des rayons X sur poudre en s'appuyant sur une étude sommaire par spectroscopie IR. La re-détermination de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal couplée à une analyse fine de son spectre IR, nous a permis de mettre en évidence ses caractéristiques avec une finesse et une richesse de détails inédites. En effet, après nous être assuré de l'absence d'eau à l'intérieur de la charpente, nous avons été en mesure de localiser plus précisément les atomes, et en particulier les atomes d'hydrogène, et d'établir les interactions existantes entre les molécules NH_4^+ et le réseau hôte $[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$.

De plus, une étude bibliographique approfondie a montré que la charpente $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) est largement répandue et qu'elle reste pratiquement inchangée quelle que soit la nature des espèces insérées. Nous avons déjà indiqué la possibilité de substituer partiellement le cation monovalent NH_4^+ par Rb^+ et Cs^+ , conduisant aux composés de formule générale $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{A}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,23$ pour $A = \text{Rb}$ et $x = 0,54$ pour $A = \text{Cs}$). Mais il est également apparu que cette charpente peut accueillir un élément de transition supplémentaire, comme dans les phosphates $(\text{NH}_4)[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $M' = \text{Co}, \text{Mn}$ ^{48,49} en particulier.

IV] B – 2. Déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les caractéristiques structurales essentielles des trois phases sont résumées dans le *Tableau IV-1*. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement des différents cristaux et les résultats de la résolution et de l'affinement structural sont indiqués dans les annexes *C - 9. (iii)* et *C - 9. (iv)* pour $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, *C - 10. (iii)* et *C - 10. (iv)* pour $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et *C - 11. (v)* et *C - 11. (vi)* pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, respectivement. La structure de $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence

successives, et en prenant en considération les éléments du modèle déterminés plus loin, pour aboutir aux facteurs d'accord $R = 0,0363$ et $R_w = 0,0366$. Les résolutions structurales des deux autres structures ont alors été entreprises en partant du modèle établi, menant aux facteurs d'accord $R = 0,0249$ et $R_w = 0,0275$ pour $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et $R = 0,0291$ et $R_w = 0,0260$ pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$. Les détails des résolutions et des affinements structuraux, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et le détail des calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes *C - 9. (v)* à *C - 9. (ix)* pour $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, *C - 10. (v)* à *C - 10. (ix)* pour $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et *C - 11. (vii)* à *C - 11. (xi)* pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, respectivement.

Formule	$(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Paramètres de maille	a = 13,392(2) Å b = 10,3579(9) Å c = 9,0436(8) Å $\beta = 111,412(9)^\circ$	a = 13,3782(13) Å b = 10,3260(6) Å c = 9,0204(7) Å $\beta = 111,366(7)^\circ$	a = 13,3948(16) Å b = 10,3138(9) Å c = 9,0361(9) Å $\beta = 111,323(7)^\circ$
Volume	1167,8(2) Å ³	1160,46(17) Å ³	1162,9(2) Å ³
Z	4	4	4
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c	C 2/c

Tableau IV-1 : Caractéristiques structurales des composés de type 3D-GAPON.

IV] B – 3. Description et analyse structurale de la charpente ouverte $[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$

La détermination structurale sur monocristal du gallophosphate contenant uniquement de l'ammonium confirme la structure déterminée auparavant par DRX sur poudre de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, mais apporte des informations supplémentaires en raison de la plus grande précision apportée par cette technique. La charpente $[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$ ne varie pas significativement dans les phases substituées partiellement au césium ($x = 0,54$) et au rubidium ($x = 0,23$). On observe seulement que la taille des polyèdres GaO_5 et PO_4 est légèrement plus grande pour $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ que pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et pour $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, suivant ainsi l'évolution des paramètres de maille, directement corrélée à la taille des cations monovalents insérés.

Les projections de la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ selon les directions $[10\bar{1}]$ (*Figure IV-1a*), $[101]$ (*Figure IV-1b*) et $[001]$ (*Figure IV-2a*) montrent le caractère ouvert de la

charpente $[Ga_2(PO_4)_3]_\infty$. En effet, elle est formée de bipyramides à base triangulaire GaO_5 jointes par les sommets aux tétraèdres PO_4 pour générer des grands tunnels entrecroisés parallèles aux directions $\langle 101 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$ et $[001]$ dans lesquels sont situés les différents contre-cations. On peut décrire simplement la charpente d'après la *Figure IV-2a* par l'empilement le long de \vec{a} de couches $[Ga_2P_2O_{10}]_\infty$ et de couches $[PO_2]_\infty$ de tétraèdres PO_4 isolés. En projetant selon la direction de l'empilement une couche $[Ga_2P_2O_{10}]_\infty$ (*Figure IV-2b*), il apparaît qu'elle peut être décrite par l'assemblage le long de \vec{c} de chaînes ondulées $[GaPO_7]_\infty$ parallèles à \vec{b} . Chaque chaîne $[GaPO_7]_\infty$ est liée à la suivante par les sommets de ses polyèdres, le sommet d'un tétraèdre PO_4 d'une chaîne étant partagé avec le sommet d'une bipyramide GaO_5 de la chaîne suivante. Des fenêtres délimitées par huit polyèdres (4 bipyramides GaO_5 et 4 tétraèdres PO_4) sont ainsi générées au sein des couches $[Ga_2P_2O_{10}]_\infty$.

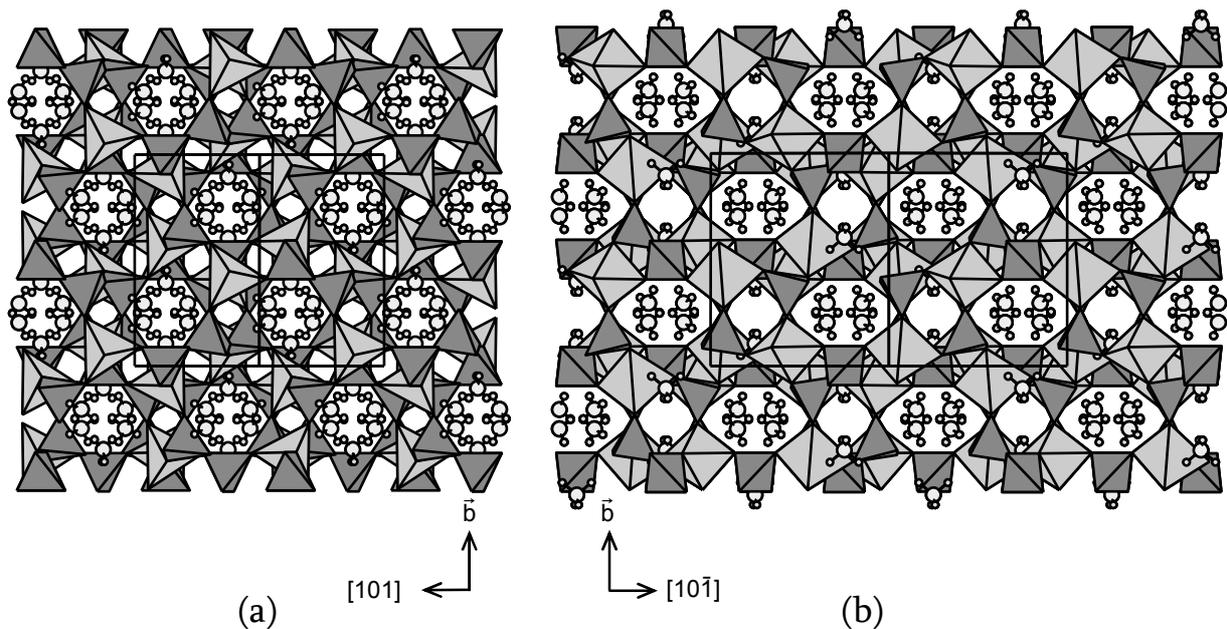


Figure IV-1 : Projection de la structure de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$ selon $[10\bar{1}]$ (a) et $[101]$ (b). Les bipyramides à base triangulaires GaO_5 sont indiquées en gris clair et les tétraèdres PO_4 en gris foncé. Les cations ammonium sont symbolisés par des cercles gris clair, les atomes d'hydrogène étant les petits cercles blancs.

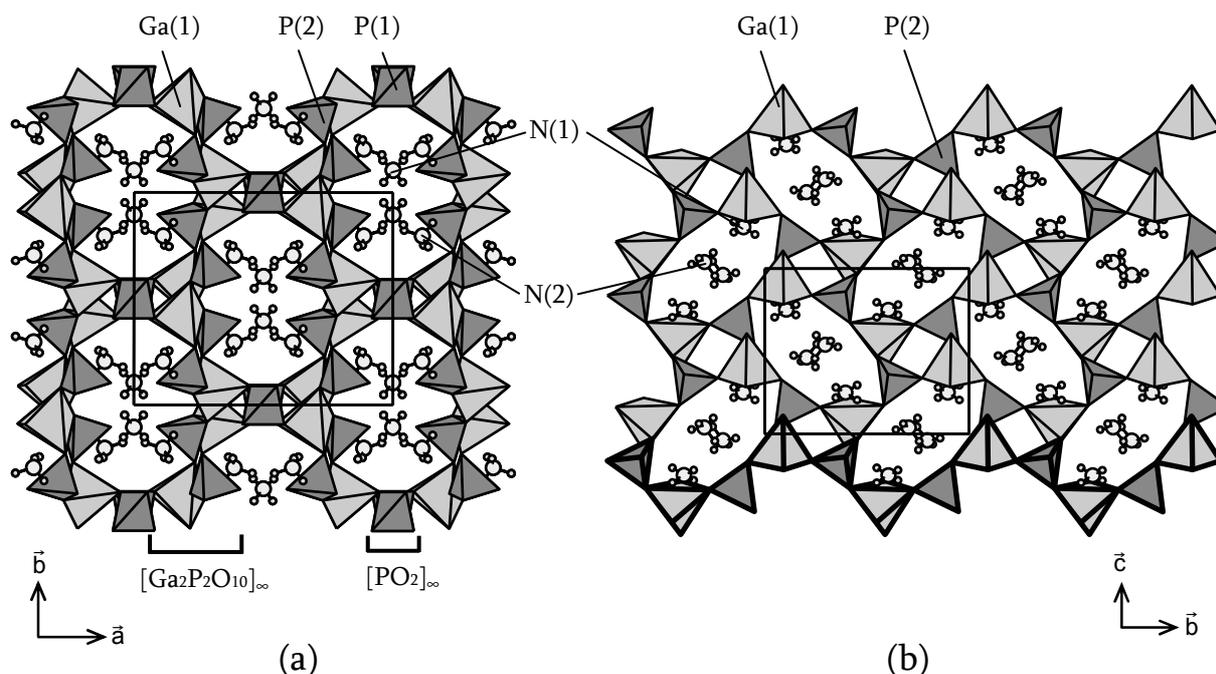


Figure IV-2: (a) Projection selon \bar{c} de la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) Projection selon \bar{a} d'une couche $[\text{Ga}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]_\infty$ montrant la chaîne ondulée $[\text{GaPO}_7]_\infty$ en traits gras. Voir la Figure IV-1 pour la légende complète.

Les distances interatomiques calculées à partir des données enregistrées sur monocristal permettent de préciser les caractéristiques structurales de la charpente, bien qu'elles soient similaires à celles déterminées précédemment à partir des données enregistrées sur poudre, où l'introduction de contraintes sur la géométrie des polyèdres s'étaient avérée nécessaire. Les bipyramides GaO_5 sont ainsi légèrement moins déformées par rapport aux données de DRX sur poudre. Les trois distances équatoriales observées lors de l'affinement sur monocristal sont légèrement plus grandes (1,838 - 1,849 Å au lieu de 1,786 - 1,821 Å) et les liaisons apicales sont plus courtes ou quasiment égales (1,985 - 1,988 Å au lieu de 1,966 - 2,00 Å). Les tétraèdres P(1), appartenant aux couches $[\text{PO}_2]_\infty$ de tétraèdres isolées, sont quasiment réguliers avec des distances P-O variant de 1,534 à 1,544 Å, alors que l'affinement sur poudre les donnait plus déformées (1,507 - 1,550 Å). Les tétraèdres P(2) O_4 appartenant aux chaînes $[\text{GaPO}_7]_\infty$ sont plus déformés, avec une liaison P-O courte correspondante au sommet libre (1,512 Å, similaire à celle obtenue à partir de l'affinement sur poudre de 1,514 Å) et trois plus longues (1,533 - 1,552 Å, à comparer à 1,531 - 1,546 Å par l'affinement sur poudre).

IV] B – 4. Détermination de la nature des espèces insérées dans les tunnels

Si la détermination structurale de la charpente ne présente pas d'ambiguïté, la détermination de la nature des espèces insérées a demandé une attention particulière. Nous avons en effet déjà mentionné que l'étude réalisée par Bonhomme *et al.* s'est effectuée sur des composés synthétisés en milieu non aqueux. Or, la modification des conditions de synthèse, abolissant l'utilisation de solvant organique, nous a imposé de considérer la possibilité d'incorporer à l'intérieur de la charpente des groupements hydroxyles, des molécules d'eau ou des ions H_3O^+ . Cette nécessité est renforcée par l'existence de composés tels que $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ avec $M' = Co, Mn$ et surtout $(H_3O)[Fe^{II}(H_2O)_2](Fe^{III}_{0,8}Al_{1,2})(PO_4)_3$ ⁵⁰ qui incluent des molécules d'eau et/ou des ions oxoniums tout en appartenant à la même famille structurale, comme nous le verrons plus loin dans le paragraphe IV] B – 8 page 102.

Nous avons donc testé différents modèles, incluant un atome d'oxygène (représentant H_2O ou H_3O^+) et/ou un atome d'azote (représentant NH_4^+) sur chacun des deux sites cristallographiques existants à l'intérieur des tunnels, en affinant le taux d'occupation de chaque site $A(1)$ et $A(2)$. Les facteurs d'accord suivants ont été obtenus pour les différentes hypothèses considérées : $R = 3,16$ pour N sur $A(1)$ et $A(2)$; $R = 3,17$ pour N sur $A(2)$ et 0,9 O sur $A(1)$; $R = 3,21$ pour N sur $A(1)$ et 1,8 O sur $A(2)$; $R = 3,21$ pour 0,9 O sur $A(1)$ et 1,8 O sur $A(2)$. Même si l'hypothèse intégrant exclusivement de l'ammonium donne *a priori* la solution la plus satisfaisante, les autres hypothèses ne peuvent pas être éliminées pour autant à l'issue d'une telle étude cristallographique.

A partir de l'échantillon quasi monphasé de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$, une analyse de la structure de notre composé a donc été entreprise par spectroscopie IR *in situ*, pour vérifier la nature des espèces insérées. Le spectre a été obtenu par spectroscopie IR en diluant 2 mg de poudre dans 100 mg de KBr à température ambiante (*Figure IV-3*). Le massif dans la gamme $1300 - 800\text{ cm}^{-1}$ contient les vibrations $\nu(PO_4)$, le pic à 989 cm^{-1} se reportant aux vibrations symétriques⁵¹. Le petit pic à 754 cm^{-1} est très probablement dû au mode $\nu(P-O-Ga)$, tandis que les bandes entre 700 et 400 cm^{-1} sont attribués sans ambiguïté aux modes de flexions $\delta(PO_4)$, présentant probablement le mode symétrique à 445 cm^{-1} . Les

bandes entre 2200 et 1600 cm^{-1} sont le résultat de la superposition des harmoniques de vibrations des phosphates avec les composantes des liaisons hydrogène dues à la coordination de l'ammonium. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le paragraphe IV] B – 6 page 97.

Aucune bande n'est présente dans la région des modes d'élongation $\nu(\text{OH})$, ce qui confirme qu'aucune molécule d'eau n'est présente dans la structure. Le massif dans la gamme $3300 - 2600\text{ cm}^{-1}$ est donc attribué à la présence dans la structure des molécules d'ammonium, dont les principales composantes des modes d'élongation $\nu(\text{NH})$ sont à 3194 , 3102 et 2802 cm^{-1} , en bon accord avec la théorie⁵². Dans ce cas, on doit également observer l'existence des modes $\delta(\text{NH})$ à environ 1450 cm^{-1} . En fait, deux bandes fines complexes sont visibles à 1453 et 1399 cm^{-1} qui reflètent l'existence des deux ions NH_4^+ ayant des modes de coordinations, donc des symétries, différentes.

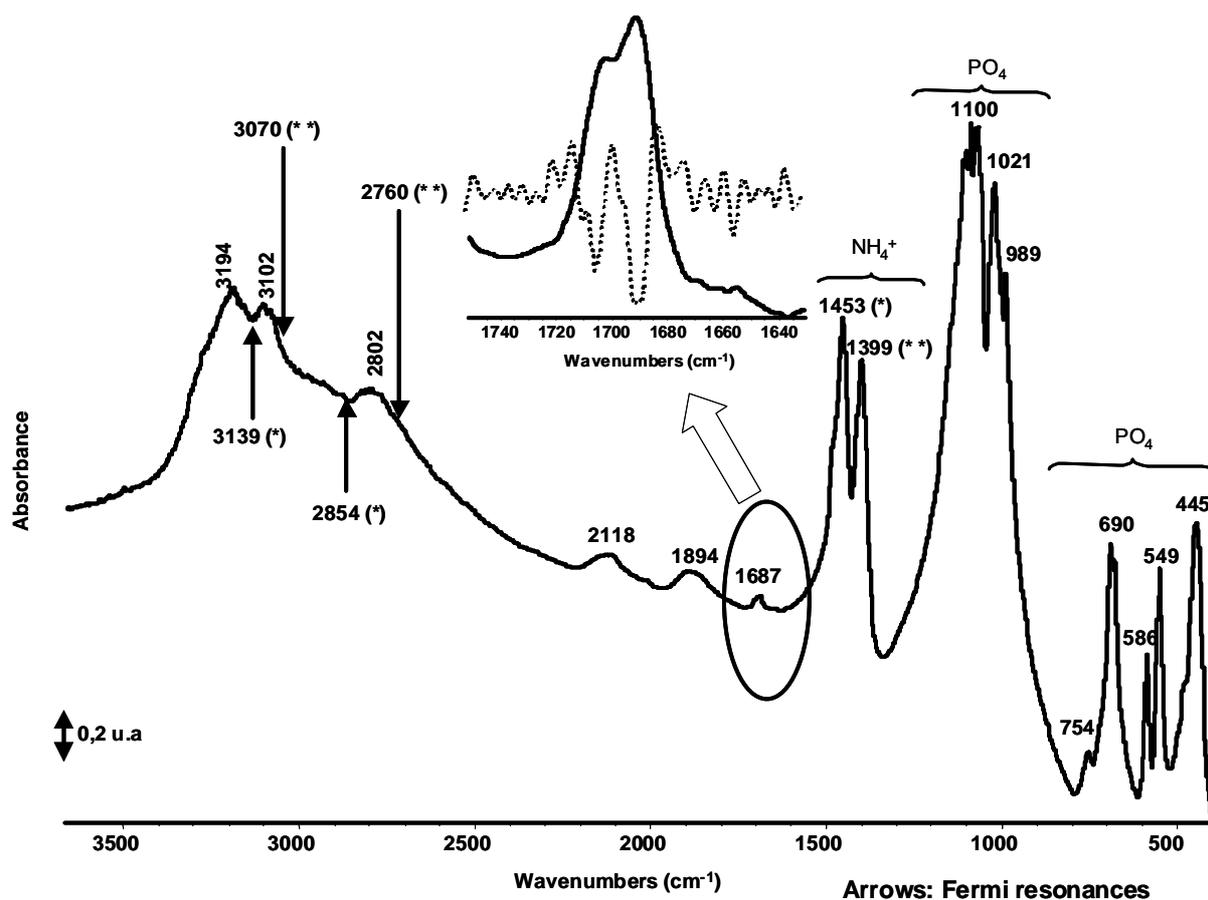


Figure IV-3 : Spectre IR de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ dans KBr (échantillon dilué à 2%).

IV] B – 5. Liaisons hydrogène

Sur la base de cette étude IR préliminaire, nous avons approfondi l'étude cristallographique de la structure de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, en collaboration avec le Pr. Vaclav Petricek (Institut de Physique, Prague, République Tchèque). En effet, les atomes d'hydrogène ont pu être localisés autour des deux sites N présents à l'intérieur des tunnels de la charpente. Le cation NH_4^+ nommé N(2) adopte la géométrie tétraédrique attendue, quoique légèrement déformée, avec une distance moyenne N(2)-H de 0,83 Å et un angle moyen H-N(2)-H de 109°. La géométrie du groupe ammonium N(1) est beaucoup plus déformée mais les valeurs moyennes respectent cette géométrie (0,82 Å et 110°).

Les positions des atomes d'hydrogène (*Figure IV-4*) autour des cations NH_4^+ mettent en évidence la formation de nombreuses liaisons hydrogène N-H...O assez fortes. Chaque cation $\text{N}(1)\text{H}_4^+$ est entouré par huit atomes d'oxygène situés à des distances allant de 2,822 à 3,382 Å, et forme des liaisons hydrogène fortes avec au moins deux d'entre eux (*Figure IV-4a*). Le cation $\text{N}(2)\text{H}_4^+$ est entouré de huit atomes d'oxygène à des distances variant de 2,741 à 3,275 Å et forme des liaisons hydrogène fortes avec quatre d'entre eux (*Figure IV-4b*). Les angles N-H...O reflètent la force de ces liaisons, variant de 154° à 168°. Les calculs de valence électrostatique reportés dans l'annexe C – 11. (xi) confirment l'existence de ces liaisons fortes N-H...O : les quatre atomes d'oxygène O(2), O(4), O(5) et O(6) affichent en effet un écart significatif par rapport à la valence attendue. En particulier, l'atome O(6), lié à un seul atome de la charpente, forme deux liaisons fortes avec chacun des deux ions ammonium (voir aussi la *Figure IV-8* page 103). Les valeurs des valences obtenues en introduisant les ions ammoniums dans le calcul sont en revanche très proches des valeurs théoriques attendues.

Il est intéressant d'analyser la disposition des cations ammonium, placés sur deux sites différents à l'intérieur des tunnels. En effet, ces derniers forment des colonnes de tétraèdres déformés $[\text{N}(1)-(\text{N}(2))_4]$ partageant leurs arêtes le long de \vec{c} (*Figure IV-5a*). Les sommets de ces tétraèdres $[\text{N}(1)-(\text{N}(2))_4]$ sont les cations ammonium des sites N(2) tandis que leur centre est occupé par l'autre cation NH_4^+ sur le site N(1). La disposition relative des colonnes de tétraèdres $[\text{N}(1)-(\text{N}(2))_4]_\infty$ (*Figure IV-5b*) montre que les distances N(2)-N(2) entre deux colonnes adjacentes sont d'environ 3,6 Å, alors que les distances

N(1)-N(2) s'élèvent à 3,6 et 3,75 Å, ce qui suggère que des liaisons hydrogène N-H...N pourraient également se former. Ainsi, l'existence de nombreuses liaisons hydrogène apportées par la présence des ions NH_4^+ joue un rôle évident dans la stabilité de cette charpente microporeuse.

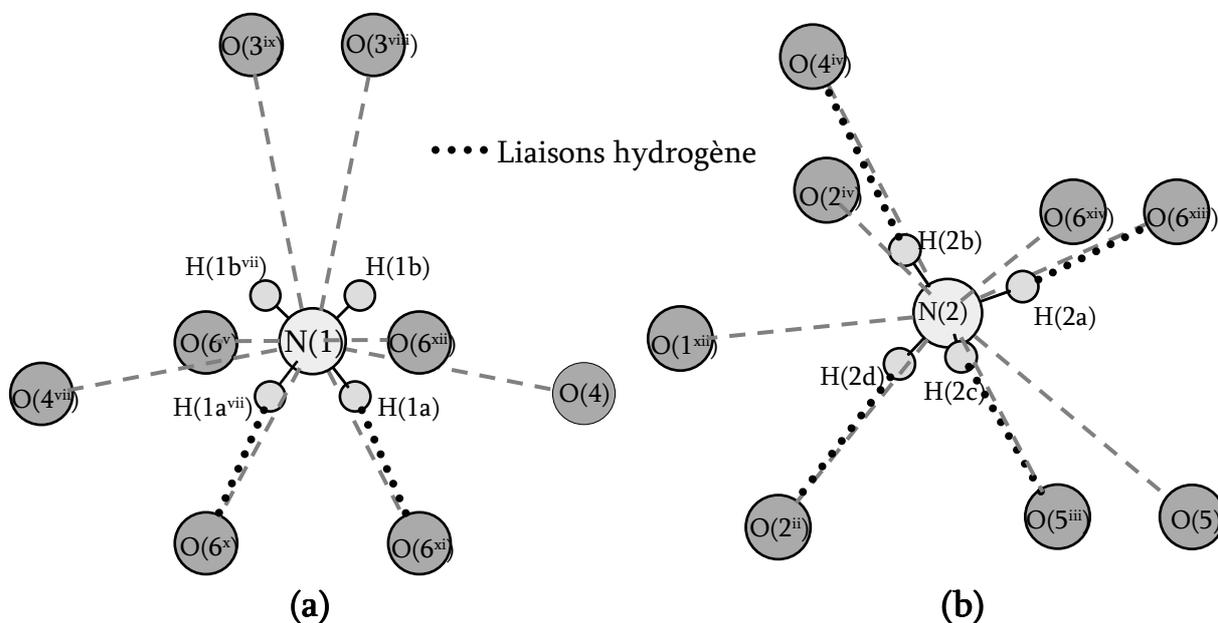


Figure IV-4 : Environnement et liaisons hydrogène des cations ammonium $\text{N}(1)\text{H}_4^+$ **(a)** et $\text{N}(2)\text{H}_4^+$ **(b)** dans $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$.

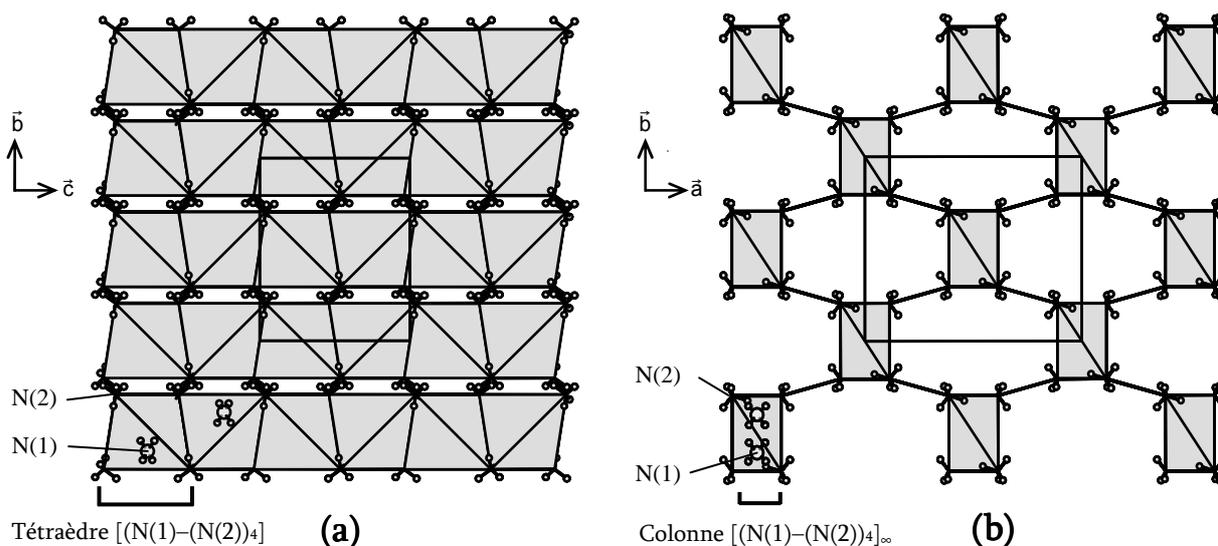


Figure IV-5 : Configuration des ions NH_4^+ à l'intérieur de la charpente $[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$ de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ (projections suivant \bar{a} **(a)** et suivant \bar{c} **(b)**). Pour des raisons de clarté, les cations $\text{N}(1)$ à l'intérieur des tétraèdres $[\text{N}(2)]_4$ ne sont montrés qu'une seule fois.

IV] B – 6. Étude fine par spectroscopie IR et substitution isotopique

L'analyse du spectre IR *in situ* permet non seulement d'identifier la nature des espèces insérées dans les tunnels, mais surtout de mieux comprendre les modes de coordination des ions ammonium avec la charpente. En effet, aucune bande associée aux élongations des liaisons N-H « libres » n'est présente dans le spectre de la *Figure IV-3*, ce qui confirme que tous les ions ammonium présents sont en coordination tétraédrique. Si ces espèces ont une symétrie C_s (en notation de Schoenflies ; m en notation d'Hermann-Mauguin), cinq pics doivent être recherchés dans la région des modes de déformation, deux dans la gamme $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ et trois dans la gamme $1550 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, respectivement, comme suggéré par Zecchina *et al.*⁵². L'examen des deux profils à 1453 et 1399 cm^{-1} indique (en calculant la dérivée seconde du spectre) que chaque bande est en fait constituée par trois composantes à $1481, 1450, 1432 \text{ cm}^{-1}$ et à $1413, 1399, 1389 \text{ cm}^{-1}$, respectivement (les détails ne sont pas montrés). A nombres d'onde plus élevés, nous observons deux pics larges près de 1699 et 1683 cm^{-1} (insert de la *Figure IV-3*), qui sont constitués des quatre modes recherchés à $1704, 1699, 1690$ et 1685 cm^{-1} , comme le prouve la dérivée seconde du spectre.

La présence de bandes de combinaison entre les modes de flexion précédemment décrits et deux rotations frustrées absorbant à très bas nombres d'onde génère deux bandes de faibles intensités dans le domaine $2150 - 1850 \text{ cm}^{-1}$. En outre, la présence d'un fort phénomène de résonance de Fermi entre les modes d'élongation fondamentaux et les harmoniques (et/ou les combinaisons) des modes de flexion dans l'intervalle des groupes N-H ($1800 - 1600$ et $1550 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) conduit à la formation de deux importantes fenêtres d'Evans dans la région $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. En particulier, des fenêtres d'Evans (la principale est entre 3139 et 2854 cm^{-1}) apparaissent clairement quand la fréquence de ces harmoniques et de ces combinaisons tombe près du maximum de la bande large $\nu(\text{NH})$. Les deux premières fenêtres d'Evans sont générées par l'interaction résonante avec les harmoniques des modes de déformation près de 1399 et 1453 cm^{-1} (un doublet dérivant des modes T2 de l'ion ammonium libre) tandis que les deux fenêtres suivantes proviennent de l'interaction résonante avec les modes de combinaisons entre les vibrations des

déformations mentionnées ci-dessus et celles près de 1699 et 1683 cm^{-1} (dérivant du mode E de l'ion ammonium)⁵².

Pour compléter l'étude de cette partie du spectre et mieux détailler les profils dans la région 2200 - 1700 cm^{-1} , nous avons soumis une pastille autosupportée de notre composé à une substitution isotopique des molécules NH_4^+ de la structure par des espèces ND_4^+ . Pour cela, ND_3 a été envoyé dans la cellule IR à une pression de 133 Pa en chauffant l'échantillon à 423 K. Comme la *Figure IV-6* le montre, en ligne pleine, la bande près de 2100 cm^{-1} présente deux composantes. La première, à 2115 cm^{-1} (pratiquement inchangée après le marquage isotopique), est de toute évidence associée aux harmoniques des modes d'élongations asymétriques $\nu(\text{PO}_4)$. L'autre mode, à 2132 cm^{-1} , est très probablement du aux bandes de combinaison entre les modes de déformation près de 1450 cm^{-1} et une rotation frustrée $\gamma(\text{N-H})$ absorbant dans la gamme 550 - 100 cm^{-1} ⁵². Un calcul simple nous amène à proposer qu'une telle bande devrait être contenue dans le massif à 445 cm^{-1} , constitué principalement par la vibration $\delta_s(\text{PO}_4)$. Après l'introduction de l'ammoniac deutérée (spectre en pointillé), une nouvelle caractéristique apparaît, donnant naissance à une augmentation de l'intensité des pics centrés à 2125 cm^{-1} . De manière concomitante, deux autres bandes apparaissent à 2350 et 2305 cm^{-1} . Ces trois pics correspondent à un déplacement isotopique des modes d'élongations $\nu(\text{NH})$ décrits plus haut, en considérant un facteur de déplacement isotopique de 0,74. Cette valeur est en excellent accord avec le facteur théorique de 0,73 calculé via l'approximation de l'oscillateur harmonique⁵³, prenant aussi en compte la présence de liaisons hydrogène qui abaissent davantage la position des vibrations.

La bande à 1887 cm^{-1} (dont l'intensité décroît partiellement avec l'introduction de ND_3) pourrait au contraire correspondre au mode $2 \times \nu_{\text{sym}}(\text{PO}_4)$ superposé à la liaison hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Cette vibration est abaissée aux alentours de 1400 cm^{-1} , qui est par conséquent confondue avec les $\delta(\text{NH})$ intenses. A l'inverse, les nouvelles liaisons N-D génèrent des modes vibrant dans la région des modes du réseau phosphates. De plus, nous pouvons proposer que la combinaison des bandes D mentionnée par Zecchina *et al.*⁵² a lieu dans cette région près de 1887 cm^{-1} . Après deutération partielle du composé, les modes fondamentaux se déplacent vers des nombres d'onde plus petits, de telle sorte que

la bande de combinaison entreprend aussi un déplacement vers le rouge : les profils décrits précédemment dans la région $1650 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ sont à présent traduits à 1301 et 1628 cm^{-1} .

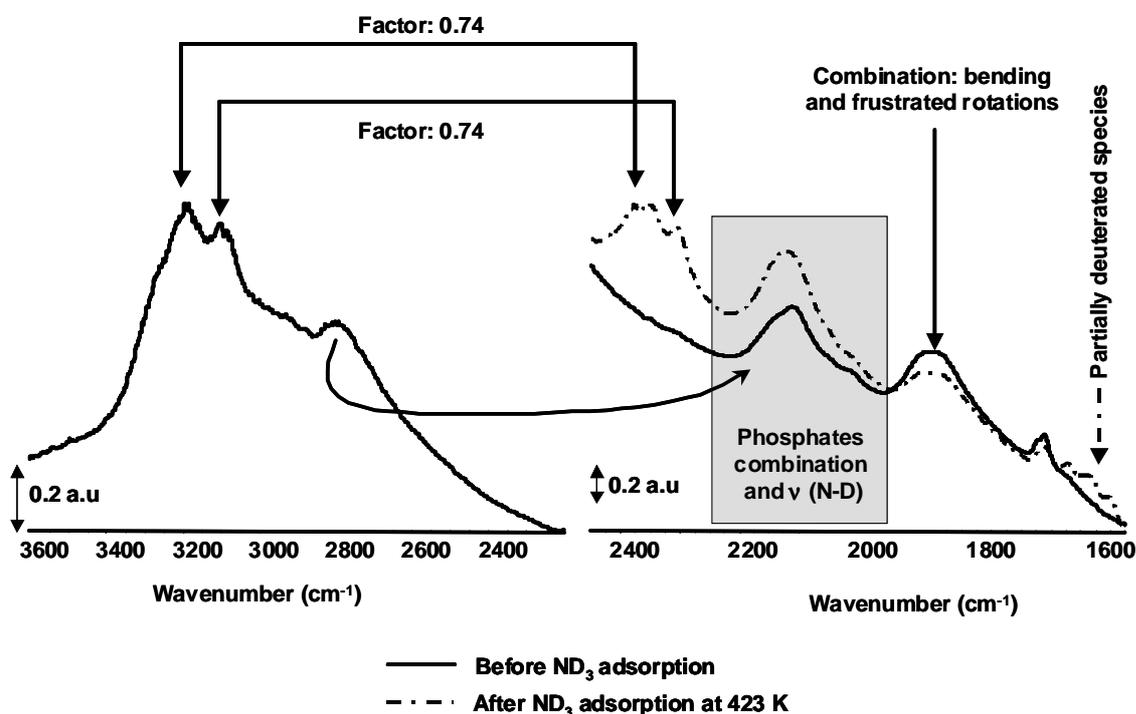


Figure IV-6: Comparaison du spectre IR avant et après absorption de ND_3 .

Il est intéressant de remarquer que les deux bandes de nombres d'onde élevés conduisent à nouveau à la formation de deux fenêtres d'Evans dans le spectre du composé deutéré pour les vibrations correspondant aux modes de flexion aux plus hautes fréquences. Au contraire, les bandes $\nu(NH)$ près de 2800 cm^{-1} et les fenêtres d'Evans correspondantes observées dans le spectre du composé avec NH_4^+ pour le mode $\delta(N-H)$ à plus basses fréquences, ne sont pas reproduites après la substitution isotopique. Cela signifierait que ces espèces ammonium ne sont pas substituées. Nous pouvons donc en déduire qu'une seule des deux entités ammonium est échangée préférentiellement dans nos conditions expérimentales (N(1)), tandis que l'autre entité $N(2)H_4^+$ présenterait une plus forte stabilité. L'étude cristallographique avait en effet établi que le site N(2) est indispensable à la stabilité de la structure, puisqu'il forme quatre liaisons hydrogène fortes avec la charpente. Au contraire le site N(1) semble être plus réactif, car seules deux liaisons fortes sont mises en évidence par l'étude en DRX sur monocristal et qu'il est possible de lui substituer partiellement un cation de taille équivalente.

IV] B – 7. Stabilité thermique et équilibre chimique

Cette analyse est confirmée par les expériences d'ATG et de TPD. La *Figure IV-7* représente le résultat d'une TPD de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, réalisée sur le système *operando* décrit dans le paragraphe *XI] A* – du protocole expérimental page 55 (*Partie II*). Il est en effet adapté pour mesurer la quantité d'ammoniac désorbé pendant l'expérience, les changements possibles de la structure du composé peuvent être détectés simultanément par analyse en spectroscopie IR et SM du matériau. Pour cela, une pastille autosupportée d'environ 20 mg a été chauffée jusqu'à 673 K à une vitesse de $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous flux d'argon. Aucune modification n'a été détectée par le spectromètre de masse pour la masse 18 (correspondant à H_2O), tandis que deux maxima à 543 et 576 K ont été mis en évidence pour la masse 17 correspondant au signal de NH_3 , ce qui est confirmé par l'analyse IR des gaz libérés.

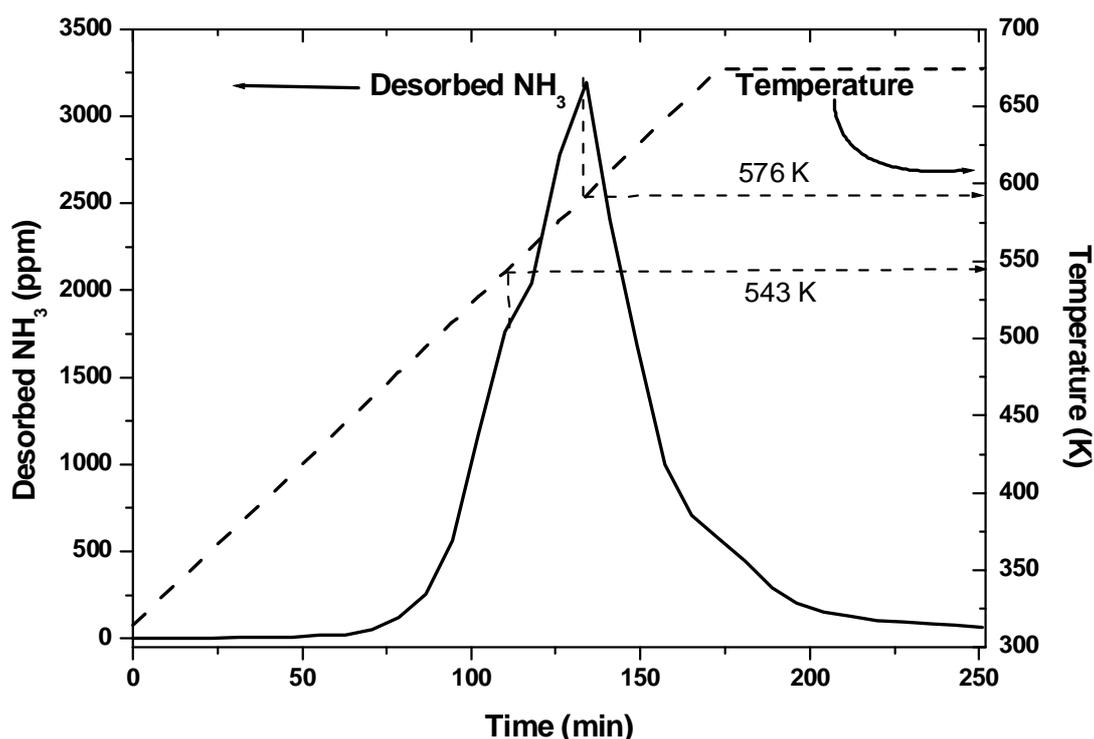


Figure IV-7: Dégagement d'ammoniac pendant l'expérience de TPD sous flux d'argon (analyse IR de la phase gaz).

Chacun des deux ions ammonium de coordinations différentes s'échappe donc de la structure à deux températures distinctes, mais consécutivement. Nous avons pu déterminer la nature des espèces intermédiaires issues de cette décomposition. Dans un premier temps, $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ se décompose en Ga_2O_3 et dans la forme orthorhombique

de GaPO_4 ⁵⁴ et une phase amorphe supplémentaire. Si l'élévation de température se poursuit, la forme hexagonale de GaPO_4 ⁵⁵, la plus stable, est produite.

En milieu aqueux, la phase se comporte de la même manière que lors des synthèses *ab initio*. Outre le fait, évident à l'issue de cette étude, que la substitution totale de NH_4^+ par voie douce est impossible, $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ ²² se stabilise vers d'autres phases en fonction du pH : GaPO_4 hexagonale⁵⁵ en conditions acides fortes, phases de type leucophosphite en conditions acides douces et $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ ²² en conditions basiques.

Il est important de noter que la substitution partielle de NH_4^+ par les cations Cs^+ ou Rb^+ s'effectue uniquement sur le site N(1), le site N(2) étant exclusivement occupé par NH_4^+ . Pour cette raison, seuls les atomes d'hydrogène du site N(2) ont pu être localisés pour ces composés. Ceci suggère que le taux d'occupation des sites ammonium par le césium ou le rubidium devrait s'élever au maximum à $x = 1$ et que les deux cations ammonium du site N(2) jouent un rôle particulier dans la stabilité de la structure. Plusieurs cristaux ont été enregistrés, résolus et affinés pour la composition $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ afin d'évaluer la limite d'incorporation de l'ion alcalin dans la charpente. Les trois taux de césium ont été affinés à $x = 0,3, 0,4$ et $0,54$ pour la structure détaillée ici. Il est à noter que l'augmentation de la proportion de CsNO_3 lors de la synthèse (dont est issue le cristal étudié) ne conduit pas à la substitution complète de l'ion N(1) H_4^+ . La pression chimique censée s'opérer n'amène pas à d'autre résultat que la recristallisation en longues aiguilles incolores du précurseur. L'affinement des diffractogrammes de DRX sur poudre réalisé sur les échantillons quasi-monophasés contenant du césium et du rubidium, non détaillée ici, tendrait à démontrer un taux moyen de césium et de rubidium autour de 30% et 60%, respectivement. Pour le composé au césium, le volume de maille déterminé ne semble d'ailleurs même plus évoluer à partir d'une substitution sur N(1) d'environ 40% maximum, puisque qu'il est identique à celui du composé décrit ici (substitué à 54%), malgré des changements mineurs observés sur les paramètres de maille.

IV] B – 8. Relations structurales

Pour compléter cette étude structurale, nous avons analysé la littérature à la recherche de phosphates présentant la même charpente $[M_2(PO_4)_3]_\infty$ ($M = Ga, Al$). A notre connaissance, six phases caractérisées par DRX sur monocristaux, dont les paramètres structuraux sont reportés dans le *Tableau IV-2*, appartiennent à cette famille particulièrement riche. L'existence de la série de composés $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn, Zn, Fe, Mg$) caractérisée par DRX sur poudre et de nombreuses méthodes complémentaires a également été mise en évidence⁵⁶. Notons que pour certains composés, le site du métal trivalent (gallium) peut être partiellement substitué par du fer (III), ou même totalement par de l'aluminium. Toutes ces structures présentent des charpentes ouvertes composées de polyèdres $M^{III}O_5$ et PO_4 joints par les sommets, pratiquement identiques à celle décrite pour $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Z	G.E.
$(NH_4)[Mn(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ⁴⁹	13,543(4)	10,230(2)	8,894(3)	108,54(3)	1168,22	4	C2/c
$(NH_4)[Co(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ⁴⁸	13,223(3)	10,245(1)	8,886(2)	108,43(2)	1150,68	4	C2/c
$(NH_4)[Co(H_2O)_2]Al_2(PO_4)_3$ ⁵⁷	13,110(2)	10,163(15)	8,742(1)	108,83(1)	1102,8(3)	4	C2/c
$K[Ni(H_2O)_2]Al_2(PO_4)_3$ ⁵⁸	13,0755(1)	10,114(1)	8,720(1)	108,16(1)	1095,7(3)	4	C2/c
$(H_3O)[Fe^{II}(H_2O)_2](Fe^{III}_{0,8}Al_{1,2})(PO_4)_3$ ⁵⁹	13,320(1)	10,210(1)	8,8412(9)	108,590(2)	1139,7(2)	4	C2/c
$Mn_3(H_2O)_6Ga_4(PO_4)_6$ ⁶⁰	8,9468(4)	10,1481(5)	13,5540(7)	108,249(1)	1168,7(1)	2	P2 ₁ /n

Tableau IV-2 : Paramètres structuraux des phases reportées dans la littérature à notre connaissance ayant la même charpente $[M_2(PO_4)_3]_\infty$ ($M = Ga, Ga/Fe, Al$).

La différence principale entre nos composés et les phases $A[M'(H_2O)_2]M_2(PO_4)_3$ tient au fait qu'un élément de transition divalent (Co, Mn, Fe ou Ni) est inséré sur un autre site à l'intérieur du tunnel, s'intégrant à la charpente pour former un octaèdre déformé $M^{II}O_6$ (*Figure IV-8*). Deux liaisons $M^{II}-O$ sont formées avec les sommets libres de deux tétraèdres P(2) adjacents et deux autres plus longues avec les atomes d'oxygène partagés par les tétraèdres P(1)O₄ et les bipyramides MO_5 de la charpente $[M_2(PO_4)_3]_\infty$. La coordination octaédrique du cation métallique M' est complétée par deux molécules d'H₂O localisées sur le site N(2) de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$, ce qui assure la neutralité électrique des structures ainsi formées. Le site N(1) de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$ est occupé par un ion ayant une

charge positive : NH_4^+ , H_3O^+ ou même le cation alcalin K^+ en fonction des phases isolées. Ainsi, dans ces phosphates, le métal de transition divalent renforce la stabilité de la charpente tridimensionnelle $[M_2(PO_4)_3]_\infty$, compensant l'absence de cations NH_4^+ sur les sites N(2). Notons que le réseau hôte $[Ga_2(PO_4)_3]_\infty$ peut aussi être stabilisé sans cations ammonium, comme le montre l'existence du gallophosphate de manganèse $Mn_3(H_2O)_6Ga_4(PO_4)_6$ ⁶⁰.

L'extraordinaire capacité de cette charpente ouverte à accueillir un grand nombre d'espèces différentes, et en particulier des éléments de transition, fait donc de cette famille structurale un objet d'étude prometteur notamment en catalyse. En effet, la stabilité relative qu'elle semble présenter laisse penser qu'il est possible, en fonction des espèces insérées, de moduler ses propriétés en fonction de l'application recherchée. Nous nous sommes en particulier intéressés aux composés $(NH_4)[M(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$).

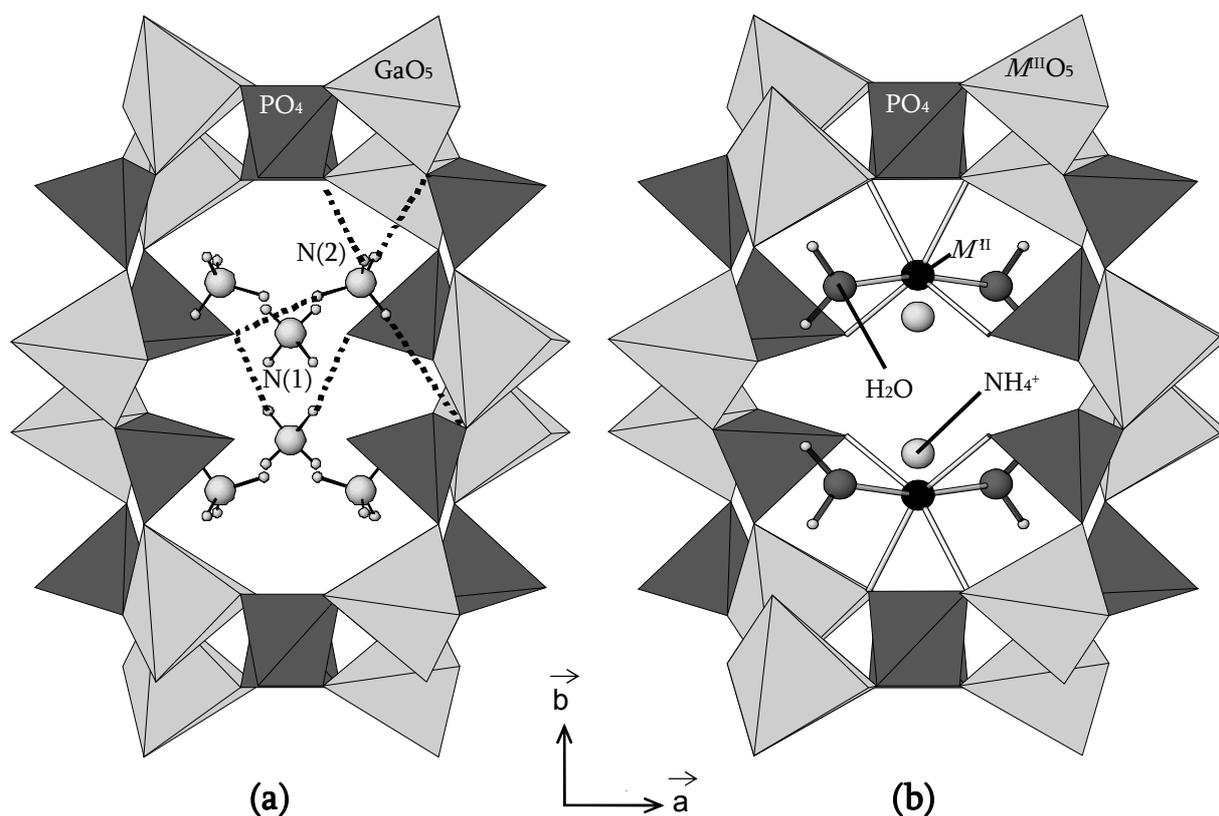


Figure IV-8 : Vue du tunnel parallèle à \vec{c} dans la charpente $[M_2(PO_4)_3]_\infty$.

(a) $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$: les liaisons hydrogène sont indiquées pointillées.

(b) les différents composés de la même famille $A[M'(H_2O)_2]M_2(PO_4)_3$ reportés dans le Tableau IV-2 ($A = NH_4^+, H_3O^+, K^+$; $M' = Mn, Co, Fe, Ni, Zn, Mg$; $M = Ga, Al, Ga/Fe$). L'arrangement des ions Mn et des molécules d'eau dans le tunnel de $Mn_3(H_2O)_6Ga_4(PO_4)_6$ n'est pas montré ici.

IV] C – Études des propriétés catalytiques

IV] C – 1. Problématique de la réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote NO_x ou réaction DeNO_x.

Du point de vue des applications éventuelles, ce composé semble être un candidat en catalyse pour réduire sélectivement les oxydes d'azote NO_x. Parmi les catalyseurs utilisés pour cette réduction, on trouve le plus souvent le titane supportant du vanadium, avec du tungstène ou du molybdène comme promoteurs ; mais la température de la réaction se situe entre 573 et 673 K⁶¹. Or, dans l'industrie du ciment ou du verre où le traitement des effluents gazeux est nécessaire, la température de la cheminée peut être aussi peu élevée que 393 K⁶². Pour éviter le coût supplémentaire occasionné par le chauffage des gaz jusqu'à la température nécessaire à la réduction, il est donc intéressant de chercher des catalyseurs de SCR efficaces à basse température.

A ce titre, des zéolithes pré-imprégnées de NH₃ (comme NH₄⁺ sur des sites de Brønsted ou NH₃ coordiné sur des sites acides de Lewis) sont susceptibles d'être adaptées à cette application particulière, puisque de tels catalyseurs peuvent être très facilement régénérés par un flux d'ammoniac⁶³. L'équation globale de la réaction DeNO_x avec l'ammoniac, qui n'a pas lieu en l'absence de catalyseur, s'écrit ainsi :



En raison de sa stœchiométrie, cette dernière réaction apparaît être particulièrement avantageuse pour les applications pratiques. On peut donc noter que la présence de NO₂ dans le flux est nécessaire pour accroître l'activité et la sélectivité de la conversion en azote⁶⁴⁻⁶⁶.

Une bonne compréhension des différentes étapes de cette réaction doit permettre d'optimiser les conditions de la réaction : température, composition du catalyseur et décroissance de l'apport d'ammoniac gazeux. Dans cette perspective, une étude simultanée des phases gaz libérées et de la surface pendant la réaction a été mise en œuvre dans les conditions industrielles réelles, grâce au système par spectroscopie infrarouge *operando* décrit dans le protocole expérimental (paragraphe XI] A – page 55).

Dans cette optique, le Dr F. Romero et le Pr. M. Daturi ont donc mis au point un système catalytique formé d'une zéolithe de type Y et d'un catalyseur d'oxydation (CeO_2 modifiée) pour améliorer la conversion $NO \rightarrow NO_2$. Une zéolithe de type Y a été choisie en raison de son comportement acide bien connu lui conférant une capacité de stockage de NH_3 plutôt élevée et la possibilité de modifier à la fois le nombre et la force de ses sites acides. La capacité de stockage de NH_3 doit en effet être considérée avec attention, parce que la réaction de SCR n'a plus lieu une fois les espèces absorbées totalement consommées. Dans ces conditions, la réduction catalytique des NO_x est très sélective, conférant au système étudié une efficacité satisfaisante en SCR à basse température⁶⁷.

Malgré les résultats prometteurs obtenus, une forte baisse de l'activité a été observée lorsque SO_2 est ajouté au flux entrant dans le catalyseur. Une étude attentive de l'activité de chacun des deux catalyseurs a montré que le SO_2 est un poison uniquement pour le catalyseur d'oxydation. SO_2 étant toujours présent dans les gaz d'échappement industriels, il est nécessaire de chercher un système catalytique plus efficace en conditions réelles.

IV] C – 2. Pertinence de l'étude

A l'issue de cette présentation liminaire, il apparaît clairement que notre composé présente une solution alternative au problème de la réaction $DeNO_x$ à basse température. Tout d'abord, il convient de noter que la faible stabilité thermique généralement observée par les phosphates de gallium^{56,68}, et confirmé pour notre composé par des analyses en ATG et TPD, n'est pas ici un handicap vu le domaine thermique d'application. De plus, ce nouveau matériau présente *ab initio* et *in situ* les caractéristiques recherchées : la propriété de stockage de NH_3 , la possibilité d'introduire une fonction potentiellement oxydante dans la charpente et la nature intrinsèquement acide du matériau.

En effet, puisque SO_2 est un gaz acide, il ne devrait pas interagir avec un catalyseur acide. Or, il est connu que les phosphates présentent une forte acidité^{69,70}, ce qui en fait en théorie de bons candidats pour améliorer la thiorésistance du système catalytique. Nous avons également préparé et testé les deux composés contenant Mn et Co afin de vérifier le

rôle d'une telle fonction dans le processus de réduction sélective, puisque les éléments de transition montrent typiquement des propriétés oxydantes⁷¹⁻⁷³.

Avant de tester la thiorésistance de ces composés en ajoutant SO₂ dans le flux entrant, il est tout d'abord nécessaire de vérifier que ces composés montrent une activité intrinsèque vis-à-vis de la réduction sélective avec un flux contenant seulement de l'ammonium. La réactivité de l'ammonium de structure vis-à-vis des NO_x a donc été testée pour (NH₄)₃Ga₂(PO₄)₃ et (NH₄)[M'(H₂O)₂]₂Ga₂(PO₄)₃ avec M' = Co, Mn.

IV] C – 3. Réactivité de (NH₄)₃Ga₂(PO₄)₃

Dans un premier temps, (NH₄)₃Ga₂(PO₄)₃ a été testé à 433 K. Les flux de réaction utilisés pour les expériences de réactivité sont composés de 500 ppm NO et 10% O₂. Le flux de régénération de l'ammonium est constitué de 500 ppm de NH₃. L'argon est utilisé comme gaz porteur pour un flux total de 12,5 ml·min⁻¹, qui conduit à des vitesses spatiales d'environ 30 000 h⁻¹, très proches des conditions industrielles. La présence d'ammoniac dans le flux est indispensable, puisque la suppression des ions NH₄⁺ de la structure suite à leur réaction avec les molécules NO_x, conduirait à l'effondrement structural observé lors des expériences d'ATG et de TPD (*Figure IV-7*), si ces derniers n'étaient pas continuellement régénérés par le flux d'ammoniac.

En étudiant la phase gaz par spectroscopie IR et par spectrométrie de masse, aucune consommation de NO ou NH₃ n'est observée à la température étudiée. Cependant, des résultats très différents sont obtenus en remplaçant NO par NO₂ dans le flux de gaz traversant le catalyseur. On observe une consommation de NO₂ et NH₃ et une production simultanée de N₂. Le rendement de conversion de NO_x en N₂ est alors d'environ 64%. Les calculs des analyses quantitatives ont donné des résultats très similaires avec les deux techniques d'analyse utilisées (spectroscopie IR et SM ; *Figure IV-9*). L'absence de N₂O et/ou d'autres espèces contenant N absorbés à la surface, établie par l'analyse du spectre IR, confirme la très bonne corrélation entre la quantité d'azote produite et la consommation des composés contenant de l'azote. Nous pouvons donc conclure qu'une valeur de sélectivité proche de 100% est atteinte dans ces conditions (*Tableau IV-3*).

Ainsi, il est évident que la présence de NO₂ dans le flux réactionnel promeut l'activité de ce matériau. Par conséquent, nous pouvons dire que l'oxydation de NO en

NO_2 est la première étape du chemin réactionnel. Dans cette optique, l'insertion dans la structure du composé d'une fonction favorisant potentiellement l'oxydation de NO devrait probablement améliorer l'activité du catalyseur, si un flux « réel » avec NO et O_2 est utilisé. C'est pourquoi nous avons étudié les deux composés contenant Mn et Co .

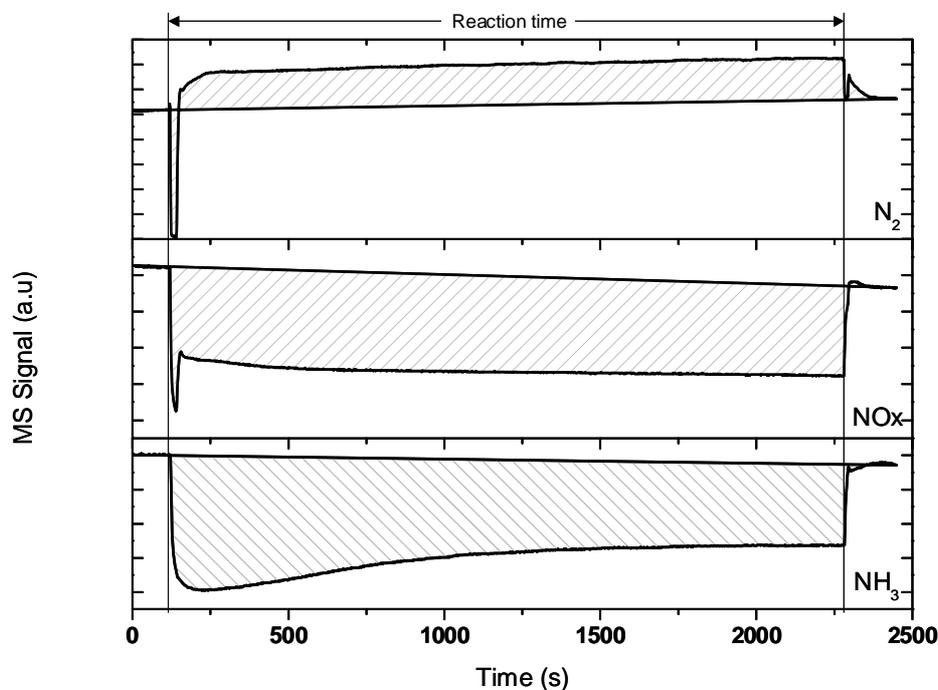


Figure IV-9 : Évolution des réactifs et des produits au cours de la réaction de l'échantillon $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$ avec le mélange de gaz NO / NO_2 à 433 K.

	IR	MS
NH_3 consommé (mmol/g)	0,25	0,26
NO_x consommé (mmol/g)	0,29	0,22
N_2 produit (mmol/g)	-	0,23

Tableau IV-3 : Quantité de produits et de réactif lors de la réaction $DeNO_x$ (SCR) de $(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$ (433 K)

IV] C – 4. Détermination de la limite de stabilité des composés $(NH_4)[M'(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$ ($M' = Co, Mn$)

La capacité d'oxydation étant fortement dépendante de la température mise en œuvre, la conversion est en principe d'autant meilleure que la température est élevée. Il est donc nécessaire de connaître la stabilité thermique de ces composés pour établir la gamme de température de travail accessible. Dans le but de le vérifier dans des conditions proches de celle de la réaction, nous avons soumis le composé $(NH_4)[Mn(H_2O)_2]Ga_2(PO_4)_3$

à une expérience de TPD ($2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un flux d'Ar). L'étude montre clairement la présence d'un seul type d'ammonium dans la structure puisqu'un seul pic est présent dans l'analyse TPD sur la *Figure IV-10*), contrairement à ce qui avait été mesuré dans le composé parent $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ (*Figure IV-7*). Ce résultat est cohérent avec le fait que dans le cas présent les espèces ammonium ont été partiellement remplacées par des molécules d'eau. La consommation d'ammoniac quantifiée à l'aide de la *Figure IV-10*, montre un excellent accord avec la quantité établie d'après la formule chimique de l'analyse structurale ($6,16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ contre une valeur attendue de $6,29 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

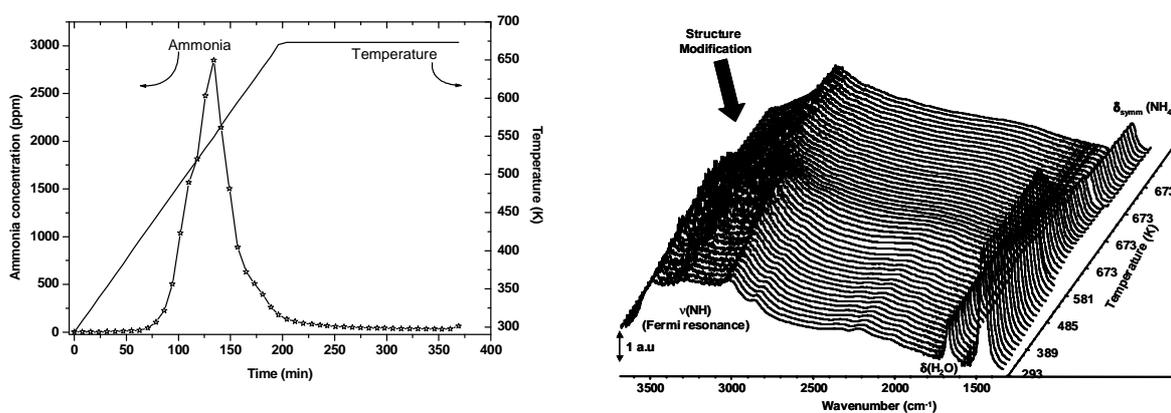


Figure IV-10: Dégagement d'ammoniac de l'échantillon de $(\text{NH}_4)[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ (à gauche) et évolution de sa surface (à droite) pendant l'expérience de TPD.

Les changements possibles de la structure peuvent être déterminés à partir de la caractérisation de surface (*Figure IV-10*) : pour le catalyseur testé, la limite de stabilité de la structure a été déterminée à environ 673 K. Puisque les deux composés contenant un métal de transition ont la même structure, la stabilité thermique de $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, qui a été évaluée par ATG, est similaire (non reproduite ici). Par conséquent, l'utilisation des phosphates de gallium modifié au Mn et Co pour l'application DeNO_x doit être limitée à une température inférieure à 673 K, afin d'éviter l'écroulement structural s'accompagnant d'une perte sévère d'activité.

IV] C – 5. Réactivité de $(\text{NH}_4)[M(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M' = \text{Co}, \text{Mn}$)

Nous avons donc testé les échantillons contenant Mn et Co pour évaluer leur capacité d'oxydation dans la gamme de température 433-623 K précédemment établie. Ils ont été soumis aux mêmes conditions de réaction que les échantillons contenant

uniquement des ions ammonium (500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, flux porteur Ar), qui sont très proches des conditions réelles. Le suivi continu de la phase gaz par spectroscopies IR et de masse quand le flux passe à travers le catalyseur dans l'état stationnaire, indique qu'aucune variation dans la composition et la concentration des gaz n'a lieu pendant la réaction. De même, aucun changement à la surface du catalyseur n'a été détecté par spectroscopie IR. Cela signifie qu'aucune activité catalytique n'est détectée sur cet échantillon dans ces conditions. L'analyse gaz par IR, permettant de distinguer NO de NO₂, nous permet de vérifier l'absence d'oxydation de NO en NO₂ dans les conditions mises en œuvre. Nous pouvons donc conclure que l'absence d'une fonction oxydante efficace dans ce composé avec nos conditions de réaction implique l'absence de propriétés catalytiques du solide.

Même si ces échantillons n'ont pas été en mesure de produire la quantité nécessaire de NO₂ pour obtenir une activité en SCR, le rôle de l'ammonium de structure a été testé sur le composé contenant Co, en utilisant un flux de NO₂ en présence de NH₃, Ar étant le gaz porteur. L'objectif était de tester si l'ammonium présent dans la structure pouvait réagir avec une phase gaz adaptée. La réaction en présence de NO₂ donne, comme prévu, de meilleurs résultats. Nous pouvons en effet observer une baisse simultanée de la concentration de NH₃ et NO₂ (*Figure IV-11*), couplée à la formation de N₂ (à partir du spectre de masse, pas reproduit ici). Ce fait confirme que les ions ammoniums de la structure sont en mesure de réagir avec le NO₂ présent dans le flux, malgré une température assez élevée de 623 K. L'étude du spectre IR de la surface montre que la structure n'est pas altérée pendant la réaction (*Figure IV-11*).

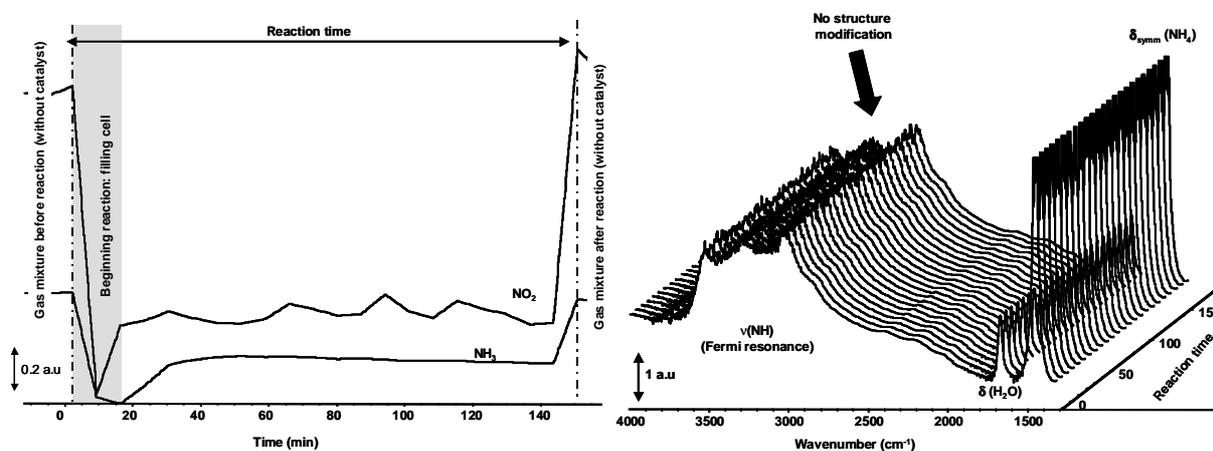


Figure IV-11 : Évolution de l'ammoniac et de NO₂ (à gauche) et comportement de la surface de l'échantillon $(NH_4)[Co(H_2O)_2]Ga(PO_4)_3$ (à droite) pendant la réaction à 623 K.

IV] D – Conclusions et perspectives

La synergie de deux techniques d'analyse aussi puissantes que la diffraction des RX et la spectroscopie infrarouge nous a permis de prouver l'existence de deux sites ammonium dans la charpente du composé $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$. Un des cations ammonium semble être indispensable à la stabilité de l'ensemble structural, tandis que l'autre entité semble être plus réactive. L'étude bibliographique a mis en valeur la caractéristique largement ouverte de la charpente, qui peut accueillir des cations monovalents comme l'ammonium, Rb, Cs ou encore un métal de transition divalent associé à des molécules d'eau ou des ions oxonium sans que la charpente ne soit modifiée pour autant. Il semble donc hautement probable qu'il reste encore à découvrir de nombreux autres membres de cette famille structurale.

Du point de vue des applications pratiques, ces catalyseurs pourraient répondre à la demande de procédés DeNO_x à basse température, puisque leur structure est fortement modifiée à des températures supérieures à 673 K et que les composés résultant de la modification structurale ne sont pas actifs. Les ions ammonium présents dans la structure sont capables de réagir en présence d'une quantité adéquate de NO₂ et NH₃ en donnant une sélectivité et une conversion significatives. De plus, nous avons vérifié que les espèces ammonium actives à l'intérieur de la structure peuvent être aisément régénérées par l'ammoniac de la phase gaz, donnant lieu à une bonne activité. Malheureusement, l'introduction dans la charpente d'un élément de transition pour générer une fonction oxydante n'est pas en mesure de produire une quantité de NO₂ suffisante. L'élément de transition étant fixé dans l'état d'oxydation le plus réduit (+II) du couple Fe(III)/Fe(II), il n'est pas si étonnant de constater *a posteriori* qu'il lui est impossible de manifester des propriétés redox. Le couple Fe(II)/Fe n'est pas non plus en mesure de s'exprimer, ni d'un point de vue structural ni au niveau de son potentiel oxydant.

In fine, nous pouvons souligner l'excellente complémentarité entre un examen attentif des conditions de synthèse, une étude cristallographique poussée, une analyse précise des spectres IR basée sur des considérations théoriques et par substitution isotopique, ainsi qu'une étude IR *operando* permettant de suivre simultanément la phase gaz et la surface de nos composés lors de l'analyse en conditions réelles de la réaction

DeNO_x. Cette étude nous a donc permis d'établir tous les paramètres influençant les fonctionnalités d'un tel catalyseur.

Par conséquent, il semble possible de concevoir les modifications nécessaires dans la formulation du catalyseur pour améliorer ses performances, étant donné la grande diversité des éléments pouvant s'insérer dans la charpente au vu de l'étude bibliographique. Ainsi une étude transversale synthèse/structures/propriétés semble accessible. Des investigations en ce sens sont actuellement menées par Laure Adam lors de son stage de Master II puis sa thèse au laboratoire CRISMAT, en collaboration avec le LCS. Il s'agit de découvrir un composé répondant aux conditions déterminées à l'issue de cette étude : phosphates contenant à la fois de l'ammonium et un métal de transition pouvant passer de son état réduit à son état oxydé de manière réversible, condition nécessaire à une oxydation suffisante de NO en NO₂ dans le flux réactionnel. Pour cela, plusieurs chemins semblent pouvoir être explorés : la synthèse du composé en utilisant des précurseurs d'éléments de transition dans leur état le plus oxydé (en particulier Fe) ou l'introduction dans la charpente d'atomes de silicium impliquant un changement du nombre d'oxydation du métal de transition inséré.

V] $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ et

$\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$

La richesse du système Cs-Ga-P-O, dont nous avons déjà décrit trois phases différentes, est à nouveau illustrée par la découverte d'un hydroxygallophosphate de césium hydraté, $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1,55$). Cette structure peut se déshydrater de manière lente mais réversible en donnant $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, dont la structure est isotype de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{M}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$)^{74,75}, à travers une réaction topotactique où le départ de l'eau s'accompagne d'une réorganisation de la charpente et du déplacement de cations Cs à l'intérieur de ses tunnels.

V] A – Synthèse et étude structurale de
 $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1,55$)

V] A – 1. Synthèse

Les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la détermination structurale de la phase $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1,55$) sont indiquées dans l'annexe C – 12. (i). La synthèse d'un échantillon monophasé n'a pu être réalisée malgré les nombreux essais mettant en jeu des conditions variées. Toutefois, il a été possible de synthétiser des cristaux à grande échelle en employant une méthode en deux étapes (annexe C – 12. (ii) pour plus de détail). Des cristaux incolores assez grands en forme de feuillet ou de bâtonnets ont alors été obtenus en majorité. Ils ont donc pu être aisément extraits de la poudre résiduelle en vue de réaliser les études complémentaires en ATG et diffraction électronique en transmission.

V] A – 2. Détermination structurale par DRX sur monocristal

Deux types de cristaux ont été obtenus pour la nouvelle phase aussi bien sous la forme de feuillets perpendiculaires à l'axe \vec{c} que de bâtonnets parallèle à l'axe \vec{a} . Nous

avons donc entrepris des études préliminaires par DRX sur plusieurs monocristaux incolores. L'examen des images et l'analyse des paramètres de maille révèlent une symétrie pseudo-orthorhombique, avec un angle β variant d'environ $90,1^\circ$ à $90,5^\circ$ quelque soit la forme du cristal étudié. Ces observations suggèrent l'existence probable de macles par pseudo-mériédrie. Pour la résolution et l'affinement structural, nous avons donc choisi un monocristal assez grand pour avoir les meilleures données cristallographiques mais avec un angle β aussi éloigné de 90° que possible, pour éviter un taux maclage trop proche de 50%. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement du cristal sont indiqués dans les annexes *C – 12. (iii)* et *C – 12. (iv)*, respectivement.

Dans un premier temps, aucune loi de macle n'a été introduite. L'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacement atomiques isotropes de tous les atomes a conduit à des facteurs d'accord très élevés ($R = 0,1950$ et $R_w = 0,2526$). De plus, l'affinement du paramètre d'agitation isotrope de l'atome O(27) conduisait à une valeur négative et il restait un très important résidu de densité électronique ($17,89 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) à $0,77 \text{ \AA}$ de O(28). Il était également impossible d'affiner les paramètres d'agitation anisotropes d'aucun atome. L'introduction d'une loi de macle semble donc nécessaire pour rendre compte de la structure du composé.

Pour déterminer la loi de macle et, plus précisément, choisir entre un miroir de macle perpendiculaire à \vec{a}^* ou à \vec{c}^* , nous avons réalisé une deuxième collecte de données en reculant le détecteur à 90 mm du cristal. L'examen du diagramme de précession reconstitué à partir de ces images pour la strate $h2l$ (*Figure V-1a*) prouve que les taches se séparent à mesure que h augmente, et non pas l . L'élément de maclage a donc été identifié comme un miroir perpendiculaire à \vec{c}^* et la matrice correspondante $[1\ 0\ 0,004 / 0\ 1\ 0 / 0\ 0\ \bar{1}]$ a donc été introduite pour la détermination et l'affinement structural, réalisés avec la première collecte de données ($D_x = 34\text{mm}$). Pendant l'affinement, deux taches hkl et $hk\bar{l}$ ont été considérées comme étant complètement recouvertes si leur différence angulaire maximale n'excédait pas $0,25^\circ$. Cette valeur, visant à prendre en compte la pseudo-mériédrie du système, doit être comparée avec la déviation d'environ $0,2^\circ$ par rapport à la symétrie orthorhombique observée pour le cristal étudié. Notons au passage que l'examen des strates hkl montre clairement une mosaïcité macroscopique du cristal autour de l'axe \vec{a}^* , comme par exemple sur la strate $2kl$ (*Figure*

V-1b). Une nouvelle intégration des taches de diffraction a donc été entreprise en introduisant un paramètre de mosaïcité anisotrope pour aboutir à une meilleure valeur de R_{sym} .

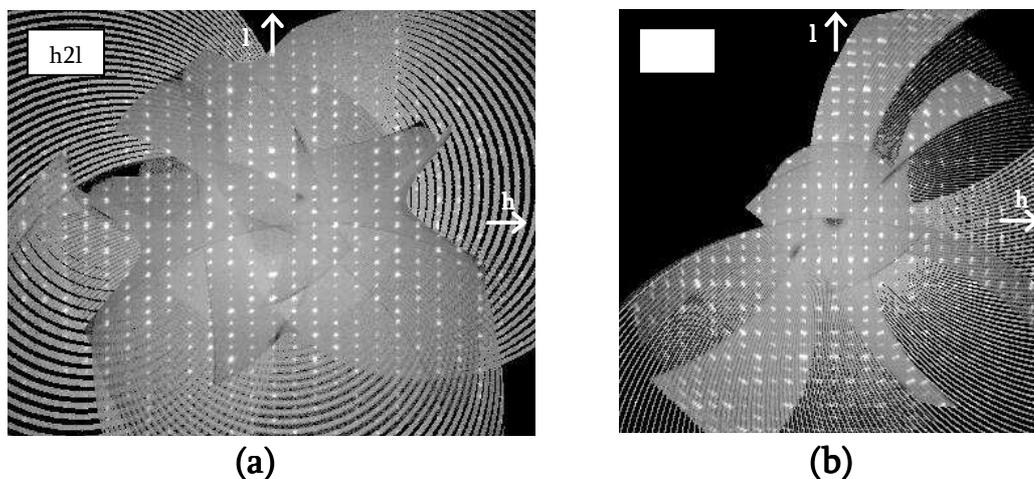


Figure V-1: Clichés de précession reconstitués $2kl$ (a) et $h2l$ (b) des taches de diffraction du cristal de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) enregistrées à $Dx = 90$ mm

L'affinement réalisé avec la loi de macle avant l'introduction des atomes d'hydrogène a conduit aux facteurs d'accord $R = 0,0432$ et $R_w = 0,0409$, avec tous les atomes décrits par des ellipsoïdes anisotropes positifs. Cependant, un résidu de densité électronique de $2,38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ a été observé à $0,67 \text{ \AA}$ de Cs(1). Nous avons donc affiné son paramètre de déplacement atomique anharmoniquement (3ème ordre), réduisant la densité électronique résiduelle maximum de $1,47 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ et menant aux facteurs d'accord $R = 0,0421$ et $R_w = 0,0398$.

L'examen des résultats des calculs de valence électrostatique montre pour les éléments cationiques (*i.e.* césium, gallium et phosphore) des valeurs proches des valeurs théoriques (*i.e.* 1, 3 et 5, respectivement). La plupart des atomes d'oxygène présente la valeur attendue de 2, à l'exception de O(5) et O(18) pour lesquels on calcule une valence de 1,24 et 1,20, respectivement, ce qui suggère la présence de groupements hydroxyles. Enfin, les atomes O(27) et O(28) ont été identifiés comme des molécules d'eau, puisqu'ils présentent des valeurs de valence électrostatique de 0,21 et 0,25, respectivement. Les deux atomes d'hydrogène liés à O(28) ont pu être localisés mais pas ceux de la molécule d'eau $H_2O(27)$ ni celui de chacun des groupements hydroxyles HO(5) et HO(18). Notons que le site accueillant la molécule d'eau O(27) est seulement partiellement occupé, avec un taux d'occupation affiné à 0,549(19). La fraction de macle a été affiné à 0,3285(7). Les détails de

la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques, les distances associées (avec les erreurs calculées) et les calculs de valence électrostatique sont indiqués dans les annexes C – 12. (v) à C – 12. (ix), respectivement.

V] A – 3. Description structurale

Les projections de la structure de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) selon les directions [100] et [110] (*Figure V-2a* et *Figure V-3a*, respectivement) montrent que sa charpente tridimensionnelle est construite à partir de bipyramides $GaO_4(OH)$ et de tétraèdres GaO_4 et PO_4 partageant leurs sommets. Les cations césium et les molécules d'eau sont situés aux intersections des tunnels parallèles aux directions [100] et $\langle 110 \rangle$. La charpente $[Ga_6(OH)_2(PO_4)_6]_\infty$ peut être décrite à partir de couches $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$ parallèles à (010), interconnectés selon [010] par l'intermédiaire de chaînes de tétraèdres $[GaPO_6]_\infty$ en zigzag le long de [100] (*Figure V-2a*). La charpente tridimensionnelle $[Ga_6(OH)_2(PO_4)_6]_\infty$ ainsi générée forme des tunnels à six côtés le long de \vec{a} , délimités par les polyèdres de deux chaînes $[GaPO_6]_\infty$ et deux couches $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$.

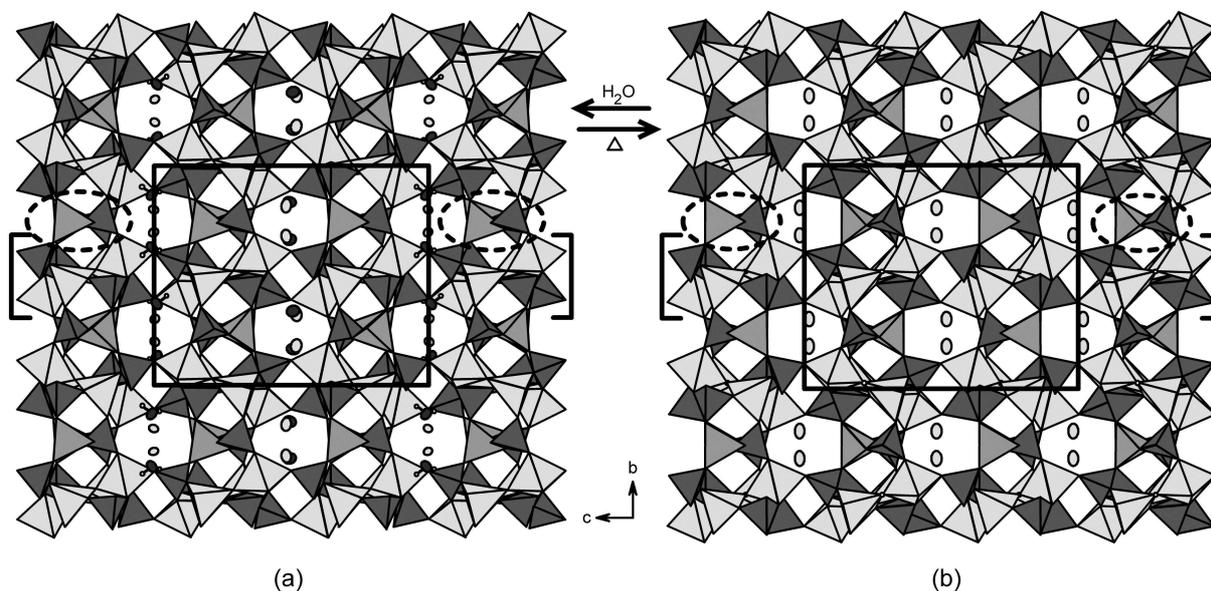


Figure V-2: Projections selon \vec{a} des structures de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) **(a)** et de sa forme déshydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ **(b)**. Pour chaque structure, une couche $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$ est placée entre crochets et deux chaînes $[GaPO_6]_\infty$ sont encadrées par des pointillés. Les tétraèdres PO_4 sont représentés en gris foncé, les tétraèdres GaO_4 en gris intermédiaire et le bipyramides à base triangulaire $GaO_4(OH)$ en gris clair. Les cations césium sont symbolisés par des ellipsoïdes gris clair et les molécules d'eau par des ellipsoïdes noirs calculés avec une probabilité de 70%. Les petits cercles indiquent les atomes d'hydrogène. Pour le composé hydraté **(a)**, $Cs(1)$ et $H_2O(27)$ sont localisés dans la maille à $z = 1/2$ et $Cs(2)$ et $H_2O(28)$ à $z = 0$.

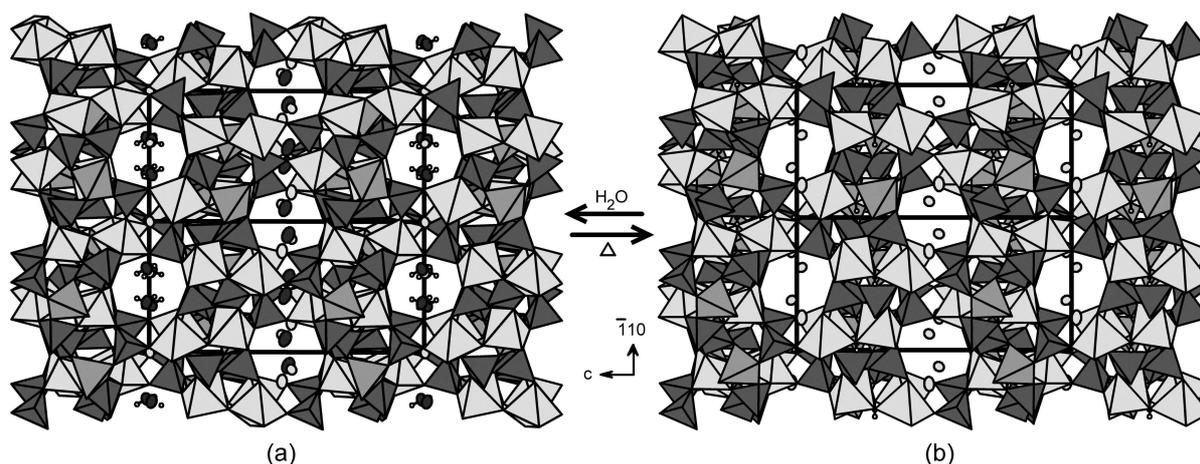


Figure V-3 : Projections selon $[110]$ des structures de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) **(a)** et de sa forme déshydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ **(b)**. Voir la Figure V-2 pour la légende complète.

Comme illustré sur la *Figure V-4*, les chaînes $[GaPO_6]_\infty$ résultent d'une alternance de tétraèdres GaO_4 et PO_4 le long de \bar{a} . Notons que deux chaînes $[GaPO_6]_\infty$ indépendantes existent dans la structure, formées par les tétraèdres $Ga(3)$ et $P(3)$ d'une part, et les tétraèdres $Ga(6)$ et $P(6)$ d'autre part. Dans ces chaînes, chaque tétraèdre PO_4 et chaque tétraèdre GaO_4 partage deux de ses sommets avec les bipyramides $GaO_4(OH)$ et avec les tétraèdres PO_4 des couches $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$, respectivement.

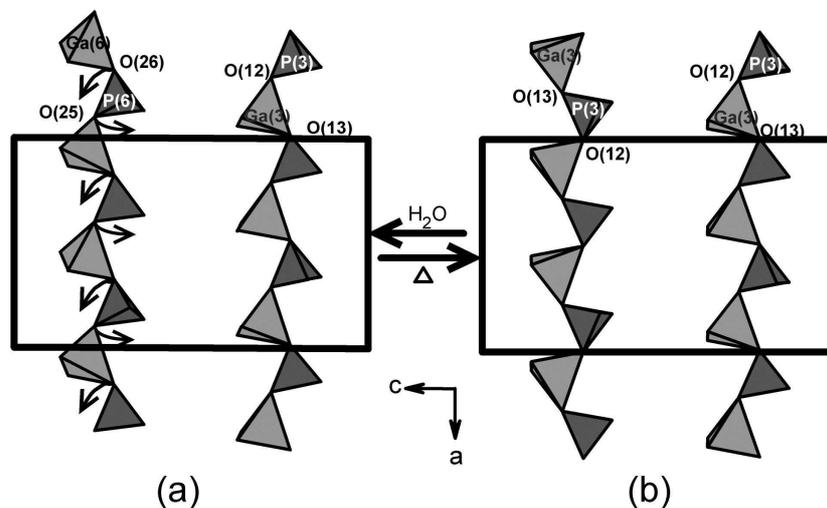


Figure V-4 : Projection selon \bar{b} d'une chaîne en zigzag $[GaPO_6]_\infty$ parallèle à \bar{a} dans $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) **(a)** et dans $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ **(b)**. Les flèches indiquent de quelle manière certains atomes d'oxygène se déplacent pendant la réaction topotactique de déshydratation. Voir la Figure V-2 pour la légende complète.

La projection d'une couche $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$ selon $[010]$ montre qu'elle est construite à partir de bipyramides $GaO_4(OH)$ et de tétraèdres PO_4 partageant leurs sommets pour former des rubans ondulés $[Ga_4(OH)_2P_4O_{26}]_\infty$ parallèles à \bar{a} et assemblés selon \bar{c} (*Figure V-5a*). Ces rubans peuvent eux-mêmes être décrits comme un assemblage

de deux chaînes $[Ga_2(OH)_2P_2O_{12}]_\infty$ indépendantes, dans lesquels les bipyramides à base triangulaire $Ga(OH)O_4$ alternent avec les tétraèdres PO_4 . Une de ces chaînes correspond à la séquence Ga(1)-P(2)-Ga(5)-P(4), tandis que l'autre correspond à Ga(2)-P(1)-Ga(4)-P(5). La connexion entre deux chaînes $[Ga_2(OH)_2P_2O_{12}]_\infty$ forme un ruban ondulé $[Ga_4(OH)_2P_4O_{26}]_\infty$ où chaque bipyramide Ga(1) et Ga(4) partage un sommet avec P(1) et P(4), respectivement, et un sommet avec Ga(2) et Ga(5), respectivement.

Notons que les groupes hydroxyles sont partagés entre deux polyèdres de gallium, *i.e.* entre Ga(1) et Ga(2) et entre Ga(4) et Ga(5). Ainsi, chaque couche $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$ est le résultat de la jonction de deux rubans ondulés $[Ga_4(OH)_2P_4O_{26}]_\infty$ le long de \vec{c} , les tétraèdres P(2) et P(5) d'un ruban partageant un sommet avec les bipyramides à base triangulaire Ga(5) et Ga(2) du ruban suivant, respectivement. Cet assemblage conduit à la présence dans les couches de petites fenêtres rectangulaires et de grandes fenêtres octogonales (*Figure V-5a*). Dans la charpente tridimensionnelle $[Ga_6(OH)_2(PO_4)_6]_\infty$, deux couches successives sont reliées par les chaînes en zigzag $[GaPO_6]_\infty$. Elles se déduisent l'une de l'autre par l'intermédiaire d'un axe 2_1 parallèle à \vec{b} (1/4, y, 0), de telle sorte que les grandes fenêtres octogonales ne sont pas superposées le long de \vec{b} mais le long des directions $\langle 110 \rangle$, pour former des tunnels à huit côtés (*Figure V-3a*). Les cations césium et les molécules d'eau sont situés à l'intersection de ces tunnels avec les tunnels à six côtés parallèles à \vec{a} (*Figure V-2a*).

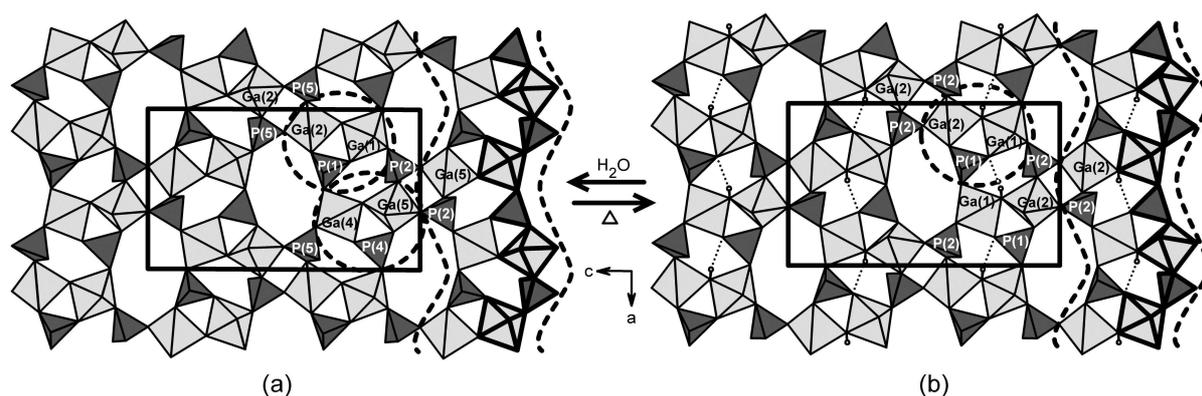


Figure V-5: Projections selon \vec{b} d'une couche $[Ga_4(OH)_2P_4O_{22}]_\infty$ parallèle à (010) dans $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) **(a)** et $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ **(b)**. Les unités $Ga_2(OH)PO_{10}$ sont entourées de pointillés. Les polyèdres d'une chaîne ondulée $[Ga_2(OH)_2P_2O_{12}]_\infty$ sont mis en évidence par des traits en gras et un ruban ondulé $[Ga_4(OH)_2P_4O_{26}]_\infty$ est indiqué entre les lignes en pointillés gras. Les liaisons hydrogène sont symbolisées par des traits pointillés fins dans le composé déshydraté **(b)**. Voir la Figure V-2 pour la légende complète.

V] A – 4. Détermination de la teneur en eau.

Pour confirmer les résultats obtenus lors de l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons effectué une ATG sur l'échantillon monophasé préparé précédemment. Il s'agissait avant tout de vérifier que la quantité d'eau présente dans la structure, mesurée pour le monocristal étudié, correspondait bien à une grandeur macroscopique caractéristique du composé. Une investigation préliminaire a tout d'abord indiqué que notre échantillon présentait une quantité importante d'eau physisorbée. C'est pourquoi nous avons adopté le protocole suivant : 15,43 mg de l'échantillon de poudre ont été placés à l'air dans un creuset en platine et chauffé à 100°C en observant un palier de 5 heures afin d'évaporer toute l'eau physisorbée. L'échantillon a été ensuite chauffé à 1°C/min jusqu'à 450°C. Après la perte attendue correspondant à l'eau physisorbée, une perte de masse en deux étapes a été clairement observée. La première étape a lieu juste après 100°C et s'étend jusqu'à environ 350°C, correspondant à une perte de masse de 2,18%, équivalente à 1,59 H₂O par unité de formule (voir *Figure V-6*). Cette valeur présente un bon accord avec celle obtenue lors de l'étude structurale mettant en évidence 1,55(2) H₂O dans la structure. La seconde perte de masse est observée à partir de 400°C et correspond à 1,42%, ce qui concorde avec le départ d'une molécule d'eau provenant de la condensation de deux groupes hydroxyles (valeur théorique attendue de 1,40%).

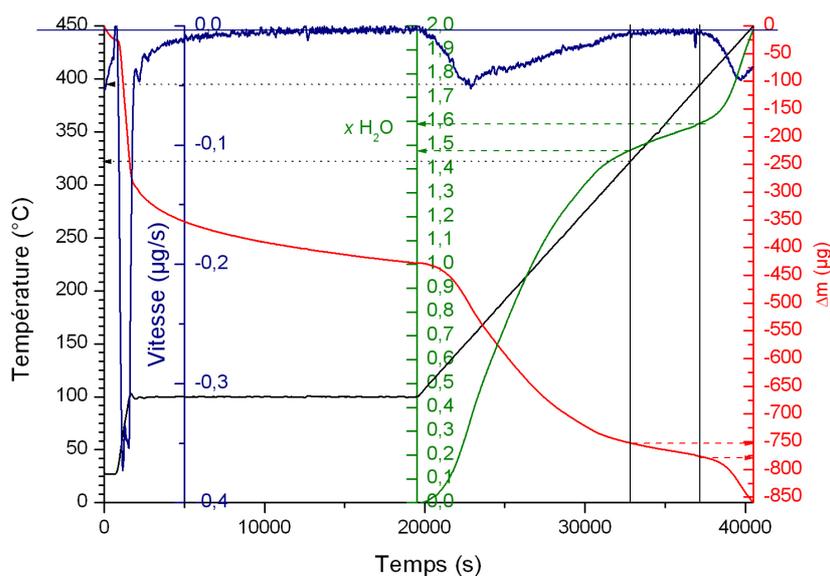
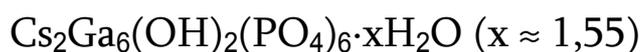


Figure V-6: ATG d'un échantillon monophasé de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) matérialisant le nombre de moles x d' H_2O libéré par mole du produit (de 1,48 à 1,59 maximum) après la perte totale à 100°C de l'eau physisorbée et avant la perte du groupement hydroxyle à partir de 400°C.

V] B – Déshydratation topotactique de



V] B – 1. Études par diffraction électronique en transmission

Dans un premier temps, des investigations ont été menées par le Pr. M. Hervieu microscopie électronique en transmission pour vérifier l'existence de domaines de micro-maclage, communément observés dans les structures pseudo-orthorhombiques. Cependant, les premières expériences ont montré que l'échantillon était sensible à l'irradiation du faisceau d'électrons, ce qui indique l'existence d'une transition structurale.

Une première série d'observations a donc été entreprise en utilisant un faisceau de faible intensité dans le but d'éviter une transformation induite par l'irradiation du faisceau. Dans ces conditions, la reconstruction de l'espace réciproque par rotation autour des axes cristallographiques conduit à une maille monoclinique avec $a \approx 10,2 \text{ \AA}$, $b \approx 13,9 \text{ \AA}$, $c \approx 17,3 \text{ \AA}$ et β légèrement différent mais très proche de 90° . Les conditions limitant les réflexions sont $h0l : h = 2n$ et $0k0 : k = 2n$, cohérent avec le groupe d'espace $P2_1/a$. Les clichés de diffraction électroniques $[001]$ et $[010]$ sont donnés dans la *Figure V-7a* et *Figure V-7b*, respectivement. Les réflexions $0k0 : k = 2n+1$, indiquées par les petites flèches blanches sur la *Figure V-7a* proviennent d'un phénomène de double diffraction, ce qui a été vérifié en effectuant une rotation autour de \vec{b}^* . La finesse des réflexions atteste de la grande cristallinité des grains. Les techniques d'imagerie en champ sombre et clair confirment cette qualité cristalline de l'échantillon et montrent que la largeur des domaines de macles détectés par diffraction des rayons X sur monocristal est plus grande que le micromètre.

Dans un deuxième temps, l'intensité du faisceau a été augmentée dans le but d'observer la nature de la transition structurale. Les différentes évolutions des clichés de diffraction électronique $[001]$ et $[100]$, pendant quelques minutes, sont illustrées dans la *Figure V-7c* et la *Figure V-7d*. Les réflexions sont dessinées schématiquement à droite des clichés expérimentaux.

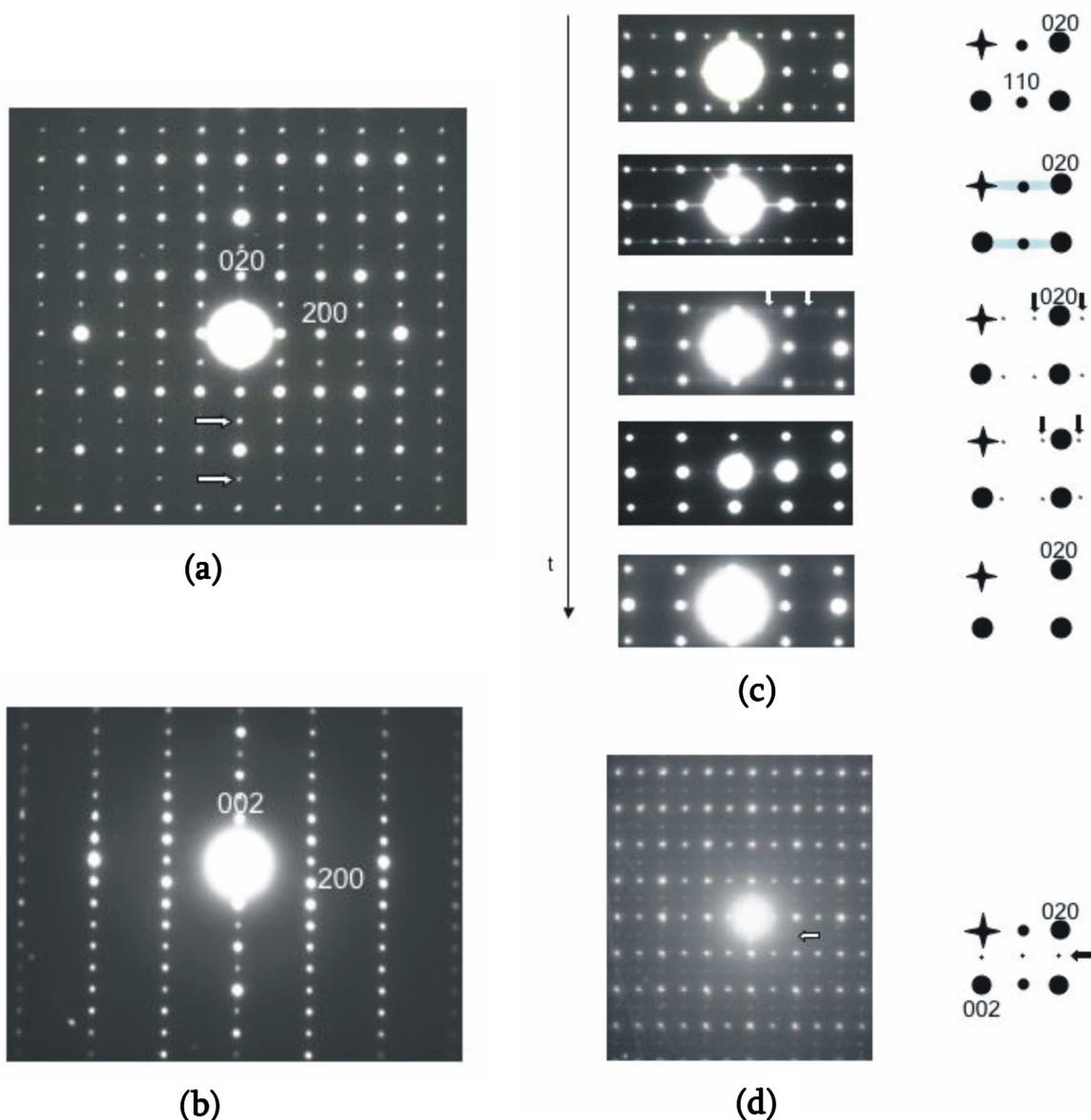


Figure V-7: Clichés de diffraction électronique de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) selon [001] **(a)** et [010] **(b)** en utilisant un faisceau d'électron de faible intensité et selon [001] **(c)** et [100] **(d)** en fonction du temps quand l'intensité du faisceau est augmentée. Les réflexions indiquées par des flèches répondant aux conditions $0k0 = 2n+1$ **(a)** sont dues au phénomène de double diffraction.

Selon [001], la transition structurale a lieu par étapes (*Figure V-7c*) : la première image est celle de la phase monoclinique : elle ne présente pas de condition sur $hk0$, sauf $h00 : h = 2n+1$ et $0k0 : k = 2n+1$ qui sont générés par le phénomène de double diffraction. Dans la seconde image, la sous-maille monoclinique est conservée mais des lignes de diffusion apparaissent le long de \vec{b}^* , attestant du désordre qui se manifeste selon cette direction. Dans la troisième image, les réflexions $hk0$ avec $k = 2n+1$ ne sont plus observées, ce qui indique un changement de symétrie. Toutefois, des réflexions de très faible intensité (indiquées par de petites flèches) apparaissent en positions incommensurables

avec un vecteur $\vec{q}^* \approx 0,6 \vec{b}^*$ pour l'échantillon étudié. Les positions des satellites varient ($\vec{q}^* \approx 0,5 \vec{b}^*$) et leurs intensités décroissent avec le temps d'irradiation, comme le montre la quatrième image. Dans les clichés de diffraction électronique pris selon [100], on observe la condition $hk0 : k = 2n$. Les positions des réflexions ne changent pas, mais on constate une diminution de l'intensité des réflexions $0kl : l = 2n+1$, comme illustré dans la *Figure V-7d* où elles sont à peine visible (voir les petites flèches), jusqu'à leur extinction totale. Les clichés de diffraction électronique selon [010] restent inchangés pendant la transition.

A la fin de l'évolution, la maille est orthorhombique, avec des paramètres proches des valeurs initiales. Les conditions limitant les réflexions observées $hk0 : k = 2n$, $0kl : l = 2n$ et $h0l : h = 2n$ sont compatibles avec le groupe d'espace $Pcab$. Ces résultats démontrent définitivement le processus topotactique de la déshydratation.

La transition n'est pas réversible *in situ*, ce qui est en accord avec les analyses thermogravimétriques qui la corrèle à la perte des molécules d'eau. Le point intéressant de cette transition est visible selon [001], puisqu'il est clairement démontré que la transition n'est pas du premier ordre mais est stabilisée par l'ancrage de phénomènes d'ordre-désordre, dans des microstructures à modulation incommensurable, l'amplitude du vecteur de modulation étant ($\vec{q}^* \approx v \cdot \vec{b}^*$). Cet effet suggère que la réaction topotactique a lieu couche par couche, par groupes de couches (010).

V] B – 2. Étude en température par diffraction des rayons X sur poudre

A la vue des résultats de l'analyse thermogravimétrique et des études par microscopie électronique en transmission, nous avons entrepris de suivre l'évolution de la structure *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température. Notons tout d'abord que le diffractogramme RX sur poudre enregistré à température ambiante a conduit aux paramètres de maille suivants, très similaires à ceux obtenus par l'étude sur monocristal pour $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$: $a = 10,2220(6) \text{ \AA}$, $b = 13,9565(7) \text{ \AA}$, $c = 17,2629(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90,452(2)^\circ$. Ce résultat confirme la symétrie monoclinique du composé et la qualité monophasée de l'échantillon. Il permet aussi d'accéder à une valeur fiable pour l'angle β , puisque le phénomène de maillage n'a pas d'influence sur les diffractogrammes de DRX sur poudre. A 100°C , on n'observe pas de

modification significative du diffractogramme, ce qui confirme que la perte de masse de l'ATG jusqu'à 100°C est uniquement due à l'eau physisorbée. Entre 160°C et 225°C, le diffractogramme se transforme. Finalement, à 350°C, tous les pics ont été indexés dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $Pcab$, avec $a = 10,2278(7) \text{ \AA}$, $b = 13,944(1) \text{ \AA}$, $c = 17,105(1) \text{ \AA}$. Cette dernière phase, $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$, est stable en atmosphère sèche à température ambiante et adopte, comme attendu, des paramètres de maille un peu plus petit : $a = 10,1694(6) \text{ \AA}$, $b = 13,9850(8) \text{ \AA}$, $c = 16,952(1) \text{ \AA}$. Les paramètres structuraux obtenus ainsi que l'intensité des différentes raies sur le diffractogramme sont en bon accord avec l'étude structurale sur monocristal de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$, décrite dans le paragraphe suivant. Les résultats détaillés des affinements des diffractogramme RX sur poudre, une fois introduits les modèles structuraux des deux phases (hydratée et déshydratée) sont reportés dans l'annexe C – 13. (i). Ils confirment la déshydratation progressive, correspondant à une transition du deuxième ordre de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$ vers $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$. En effet, un mélange des deux phases (de symétries respectives monoclinique et orthorhombique) est observé sur les diffractogrammes à 160°C et 225°C, alors que les pics de la phase monoclinique $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$ ont complètement disparu à 350°C. L'étude montre également que la phase déshydratée est stable à température et atmosphère ambiantes.

V] B – 3. Nature de la transition

Les résultats combinés des analyses complémentaires par DRX sur poudre, ATG et MET, s'appuyant sur les études de DRX sur monocristal, démontrent donc clairement que $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$ se déshydrate pour donner $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ à travers un processus topotactique. Cette réaction de déshydratation est indéniablement une transition du second ordre, très lente et progressive, résultant d'un phénomène local d'ordre-désordre couche par couche, par groupes de couches (010), comme le démontre l'existence de structures incommensurables intermédiaires. Ce phénomène a par ailleurs été confirmé par ailleurs lors de l'étude sur monocristal de la phase déshydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$.

La réaction est réversible, mais elle est lente comparée à celle observée par les composés zéolithiques classiques. L'exposition à l'humidité de l'air n'est pas suffisant pour retrouver la phase hydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$. Nous avons cependant observé la transformation d'un monocristal de la phase déshydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ de symétrie orthorhombique vers sa forme hydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ de symétrie monoclinique, en le plaçant deux heures immergé dans de l'eau à température ambiante.

V] C – Étude structurale de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$

V] C – 1. Détermination structurale par DRX sur monocristal

Pour obtenir la phase déshydratée, des cristaux de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ont été portés à $350^\circ C$ pendant environ 16 heures dans un creuset en platine. Aucune modification de la morphologie des cristaux n'est observée pendant cette déshydratation. Les données obtenues par diffraction des RX sur le cristal choisi (annexe C – 13. (ii)) ont été collectées avec les paramètres donnés dans l'annexe C – 13. (iii). Les taches de diffraction observées sont larges à cause de la grande mosaïcité du cristal, mais les intensités ont été intégrées avec une mosaïcité isotrope puisque aucune anisotropie n'a été observée. La symétrie monoclinique n'est plus observée (ni le phénomène de maillage qui lui est associé), laissant la place à une maille strictement orthorhombique dont les paramètres sont proches de ceux de la phase hydratée (Tableau V-1), par ailleurs en accord avec les études de DRX sur poudre.

Formule	$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$)	$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$
Paramètres de maille	a = 10,2190(4) Å b = 13,9565(15) Å c = 17,260(2) Å $\beta = 90,193(5)^\circ$	a = 10,1662(4) Å b = 13,9762(12) Å c = 16,931(2) Å
Volume	2461,6(4) Å ³	2405,6(4) Å ³
Z	4	4
Groupe d'espace	P2 ₁ /a	Pcab

Tableau V-1 : Caractéristiques structurales de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) et de sa forme déshydratée $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$.

Les absences systématiques observées sur les clichés de précession reconstitués concordent avec celles observées en MET. Les paramètres structuraux ont été affinés de la

même manière que pour la phase hydratée, aboutissant aux facteurs d'accord $R = 0,0363$ et $R_w = 0,0380$. Cependant, la présence de deux résidus de densité électronique de 4,21 et 2,42 $e^-/\text{Å}^3$ autour de Cs(1) nous a incité à affiner ses paramètres de déplacements atomiques avec des tenseurs anharmoniques du troisième ordre. Il n'y avait plus de résidus élevés autour de Cs(1) après cet affinement (résidu maximal de 0,87 $e^-/\text{Å}^3$) et des valeurs de facteurs d'accord sensiblement plus petites ont été obtenues ($R = 0,0274$ et $R_w = 0,0279$).

Les calculs de valence électrostatique ont confirmé que, comme dans le composé monoclinique, il y a un groupement hydroxyle sur l'atome d'oxygène O(5) liant les deux bipyramides à base triangulaire de gallium. Ces calculs donnent les valeurs attendues pour tous les autres atomes. L'examen des résidus électroniques observés sur la carte de Fourier différence nous a permis de déterminer la position de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle. Les paramètres de la résolution et de l'affinement, ainsi que les paramètres atomiques et de déplacements atomiques, les distances et angles de la structure (avec les erreurs calculées), et les calculs de valence électrostatique, sont donnés dans les annexes C – 13. (iv) à C – 13. (viii), respectivement.

V] C – 2. Description et relations structurales

Les projections de la structure de cet hydroxyphosphate déshydraté selon les directions [100] et [110] (*Figure V-2b* et *Figure V-3b*) montrent sa grande similarité avec la structure hydratée (*Figure V-2a* et *Figure V-3a*). On observe en effet une charpente $[\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]_\infty$ semblable, formant des tunnels à six et huit côtés entrecroisés le long des directions [100] et $\langle 110 \rangle$, respectivement. Les couches $[\text{Ga}_4(\text{OH})_2\text{P}_4\text{O}_{22}]_\infty$ adoptent la même symétrie dans la phase hydratée (*Figure V-5a*) que dans la phase non hydratée (*Figure V-5b*), caractéristique du groupe d'espace orthorhombique $Pcab$. Les deux structures diffèrent en fait par la géométrie des chaînes de tétraèdres $[\text{GaPO}_6]_\infty$: on observe en effet des chaînes identiques dans la phase déshydratée, compatibles avec le groupe d'espace $Pcab$ (*Figure V-4b*), tandis que deux types de chaînes différentes, induites par le groupe d'espace $P2_1/a$, sont observées dans la phase hydratée (*Figure V-4a*). Toutefois, la différence de symétrie entre ces deux structures vient principalement de la position des cations Cs^+ dans la charpente, comme l'illustrent les projections selon \vec{b} des deux structures (*Figure V-8*). Le départ de l'eau de la phase hydratée s'accompagne en

effet du déplacement de l'atome Cs(2) d'environ 3 Å dans les tunnels le long de \vec{a} , de telle sorte que sa nouvelle position dans la phase déshydratée (*Figure V-8b*) est localisée non loin de celle des molécules H₂O dans la phase hydratée (*Figure V-8a*).

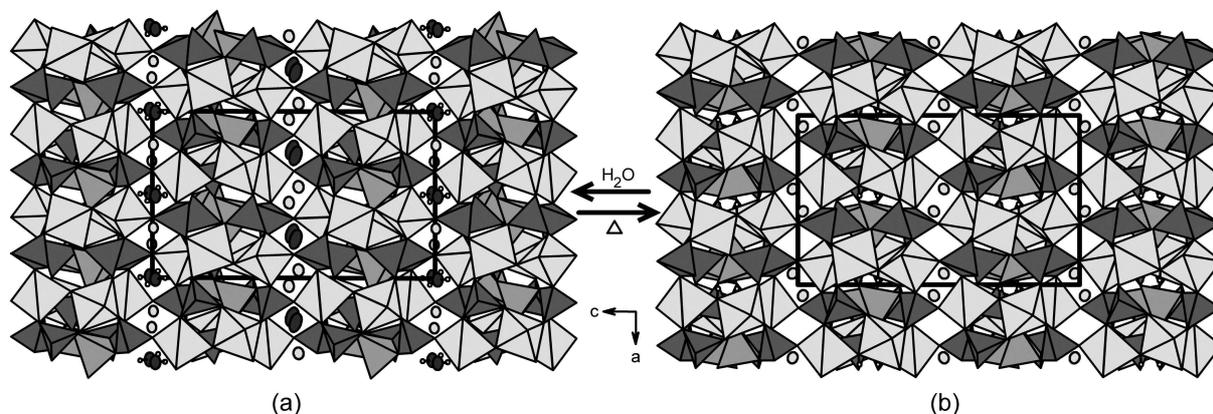


Figure V-8: Projections selon [010] des structures de $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ($x \approx 1,55$) **(a)** et $Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$ **(b)**, mettant en évidence la mobilité des cations Cs(2) ($z=0$) dans les tunnels le long de \vec{a} lors de la déshydratation topotactique. Voir la Figure V-2 pour la légende complète.

La géométrie des polyèdres est très similaire dans les deux structures, avec des liaisons P-O variant d'environ 1,51 Å à 1,55 Å, la distance P-O la plus longue correspondant aux atomes d'oxygène partagés avec un tétraèdre GaO₄. La géométrie régulière des tétraèdres PO₄ est confirmée par les angles O-P-O compris entre 104° et 113°. La géométrie des tétraèdres GaO₄ est conforme à celle généralement observée, avec des distances Ga-O variant de 1,807 Å à 1,831 Å. Notons que, dans la phase hydratée, le tétraèdre Ga(6) est légèrement plus déformé que le tétraèdre Ga(3), en raison de l'absence de la symétrie Pcab entre deux chaînes $[GaPO_6]_\infty$ indépendantes. Les bipyramides GaO₄(OH) adoptent des géométries très proches dans les deux structures avec trois distances équatoriales variant de 1,837 Å à 1,885 Å et deux distances apicales plus longues variant de 1,933 Å à 1,998 Å. Il faut noter que les bipyramides Ga(1) et Ga(4) sont les plus déformées. Enfin, on observe une liaison O-H de 0,62 Å, formant avec O(2) une liaison hydrogène classique, avec angle O-H-O de 164(5)° pour d(O---O) de 2,724 Å.

Les cations Cs⁺ adoptent des coordinences neuf et dix dans les phases hydratées et déshydratées, respectivement. Dans la phase hydratée, le cation Cs(1) montre des distances Cs-O sensiblement plus courtes (jusqu'à 2,90 Å) que le cation Cs(2) (jusqu'à 3,08 Å), tandis que les distances Cs-O de la phase déshydratée (jusqu'à 3,12 Å) sont intermédiaires entre celles observées pour Cs(1) et Cs(2) dans la phase hydratée.

Références Bibliographiques

- ¹ R. C. L. Mooney-Slater, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 526-534
- ² P.B. Moore, *Am. Mineral.*, 57 (1972) 397-410
- ³ J.B. Parise, *Acta Cryst. C40* (1984) 1641-1643
- ⁴ J. J. Pluth, J.V. Smith, *Acta Cryst. C40* (1984) 2008-2011
- ⁵ O.V. Yakubovitch, M.S. Dadashov, *Kristallografiya*, 37 (1992) 1403-1409
- ⁶ M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Acta Cryst. C50* (1994) 1379-1381
- ⁷ T. Loiseau, G. Férey, *Eur. Journal of Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 575-581
- ⁸ V. Soghomonian, L.A. Meyer, R.C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorganica Chimica Acta*, 275 (1998) 122-129
- ⁹ *Z. Naturforsch.*, 54 b (1999) 1835-1390
- ¹⁰ L. Beitone, T. Loiseau, G. Férey, *Acta Cryst. C58* (2002) 103-105
- ¹¹ H. E. King Jr., L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 1-7
- ¹² A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 108 (1994) 177-183
- ¹³ A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, B. Raveau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1841-1849
- ¹⁴ R. Nandini Devi, K. Vidyasagar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3841-3845
- ¹⁵ S. Dick, T. Zeiske, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 508-515
- ¹⁶ E. Aubert, F. Porcher, M. Souhassou, C. Lecomte, *Acta Cryst. B59* (2003) 687-700
- ¹⁷ T. Wang, G. Yang, S. Feng, C. Shang, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 948-949
- ¹⁸ A. M. Chippindale, K. J. Peacock, A. R. Cowley, *J. Solid State Chem.*, 145 (1999) 379-386
- ¹⁹ R. I. Walton, F. Millange, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4552-4555
- ²⁰ S. Dick, U. Gossner, G. Grossman, G. Ohms, T. Zeiske, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B Anorganische Chemie*, 52 (1997) 1439-1446
- ²¹ A. Guesdon, Y. Monnin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 2 (1972) 237-242
- ²² F. Bonhomme, S. G. Thoma, T. M. Nenoff, *Microporous and Mesoporous Materials* 53 (2002) 87-96
- ²³ R. H. Jones, J. M. Thomas, Q. Huo, R. Xu, M. B. Hursthouse, *J. Chem., J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1991) 1520-1522
- ²⁴ M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Acta Cryst. C51* (1991) 2242-2244
- ²⁵ I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B41* (1985) 244-247
- ²⁶ B. Klinkert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 567 (1988) 77-86
- ²⁷ A. J. Wright, C. Ruiz-Valero and J. P. Attfield, *J. Solid State Chem.*, 145 (1999) 479-483
- ²⁸ A. J. Wright, J. P. Attfield, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3858-3861
- ²⁹ A. J. Wright, J. P. Attfield, *J. Solid State Chem.*, 141 (1998) 160-163
- ³⁰ I. Olovsson, H. Ptasiwicz-Bak, T. Gustafsson, I. Marjez, *Acta Cryst. B58* (2002) 627-631
- ³¹ M. R. Li, S. Y. Mao, H. H. Chen, J. F. Deng, J. X. Mi, J. T. Zhao, *Z. Kristallogr., NCS* 217 (2002) 309-310
- ³² S. Y. Mao, M. R. Li, J. X. Mi, H. H. Chen, J. F. Deng, J. T. Zhao, *Z. Kristallogr., NCS* 217 (2002) 311-312
- ³³ S. Y. Mao, M. R. Li, J. X. Huang, J. X. Mi, H. H. Chen, Z. B. Wei, J. T. Zhao, *J. Solid State Chem.*, 165 (2002) 209-213

- 34** A. A. Filaretov, M. G. Zhizhin, L. N. Komissarova, V. P. Danilov, V. V. Chernyshev, B. I. Lazoryak, J. Solid State Chem., 166 (2002) 362-368
- 35** L. Beitone, N. Guillou, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, Solid State Sciences, 4 (2002) 1061-1065
- 36** H. K. Lii, L. S. Wu, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 1577-1580
- 37** Z. Bircsak, W. T. A. Harrison, Acta Cryst. C54 (1998) 1195-1197
- 38** R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubetia, Inorg. Chim. Acta, 232 (1995) 83-89
- 39** O. V. Yakubovitch, Kristallografiya, 38 (1993) 43-48
- 40** S. M. Stalder, A. P. Wilkinson, J. Mater. Chem., 8 (1998) 261-263
- 41** W. Yan, J. Yu, Z. Shi, R. Xu, Chem. Comm. (2000) 1431-1432
- 42** J. X. Mi, Y. X. Huang, S. Y. Mao, X. D. Huang, Z. B. Wei, Z. L. Huang, J. T. Zhao, J. Solid State Chem., 157 (2001) 213-219
- 43** X. Tang, A. Jones, A. Lachgar, B.J. Gross, J.L. Yarger, Inorg. Chem. 38 (1999) 6032-6038
- 44** D. Louer, V. Moise, M. Liégeois-Duyckaerts, A. Rulmont, Powder diffraction, 17 (2002) 1-6
- 45** D. Tran Qui, S. Hamdoune, Acta Cryst. C43 (1987) 397-399
- 46** K. A. Genkina, L. A. Muradyan, B. A. Maksimov, B. A. Merinov, S. E. Sigarev, Kristallografiya, 32 (1987) 74-78
- 47** L. O. Hagman, P. Kierkegaard, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 1822-1832
- 48** A. M. Chippindale, A.R. Cowley, R. I. Walton, J. Mater. Chem. 6 (1996) 611-614
- 49** A. M. Chippindale, A. R. Cowley, A. D. Bond, Acta Cryst. C 54 (1998) IUC9800061
- 50** L. Peng, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Fang, R. Xu, C. R. Chimie, 8 (2005) 541-547
- 51** M. Daturi, G. Busca, A. Guesdon, M. M. Borel, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1726-1731
- 52** A. Zecchina, L. Marchese, S. Bordiga, C. Paze et E. Gianotti, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 10128-10135
- 53** G. Herzberg, Infrared and raman spectra of polyatomic molecules, Vol. II, 9^{ème} édition, Ed. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, (1960)
- 54** R. C. L. Mooney, Acta Cryst., 9 (1956) 728-734
- 55** A. Goiffon, G. Bayle, R. Astier, J. C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot, Revue de Chimie Générale, 20 (1983) 338-350
- 56** A. R. Overweg, J. W. de Haan, P. C. M. M. Magusin, R. A. van Santen, G. Sankar, J. M. Thomas, Chem. Mater., 11 (1999) 1680-1686
- 57** C. Panz, K. Polborn, P. Berhens, Inorganica Chimica Acta 269 (1998) 73-82
- 58** L. M. Meyer, R. C. Haushalter, Chemistry of Materials, 6 (1994) 349-350
- 59** L. Peng, J. Li, J. Yu, G. Li, Q. Fang, R. Xu, C.R. Chimie, 8 (2005) 541-547
- 60** K. F. Hsu, S. L. Wang, Inorg. Chem, 39 (2000) 1773-1778
- 61** N. Y. Topsoe, H. Topsoe, A. Dumesnic, J. Catal., 151 (1995) 226-240
- 62** M. Ottmarn, C. Kusser, L'industrie Céramique Verrière Paris, 968 (2001) 138-139
- 63** M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz, R. Fricke, Appl. Catal. B : Environ., 151 (1998) 129-146
- 64** R. M. Heck, Catal. Today, 53 (1999) 519-523
- 65** M. Koebel, G. Madia, M. Elsener, Catal. Today, 73 (2002) 239-247
- 66** M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K. W. Brzenzinka, E. schreier, M. Schneider, M. M. Pohl, R. Fricke, J. Catal., 206 (2002) 98-113

- 67** F. Romero Sarria, O. Marie, P. Bazin, J. Saussey, J. Lesage, A. Guesdon, M. Daturi, *Catalysis Today*, 113 (2006) 87-93
- 68** S. Girard, J. D. Gale, C. Mellot-Draznieks, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 1040-1051
- 69** I. Mastuura, T. Ishimura, S. Hayakana, N. Kimura, *Catal. Today*, 28 (1996) 133-138
- 70** G. Busca, V. Lorenzelli, P. Galli, A. La Ginestra, P. Patrono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 853-864
- 71** M. Richter, H. Berndt, M. Schneider, R. Fricke, *Catal. Today*, 54 (1999) 531-545
- 72** D. Kaucky, J. Dedeczek, B. Wichterlova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 31 (1999) 75-87
- 73** C. Resini, T. Montanari, L. Nappi, G. Bagnasco, M. Turco, G. Busca, F. Bregani, M. Notaro, G. Rocchini, *J. Catal.*, 214 (2003) 179-190
- 74** A. M. Chippindale, A. V. Powell, R. H. Jones, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, Q. H. Huo, R. Xu, *Acta Cryst. C50* (1994) 1537-1540
- 75** F. P. Glasser, R. H. Howie, Q. Kan, *Acta Cryst. C50* (1994) 848-850

PARTIE III : PHASES OBTENUES PAR SYNTHÈSE À L'ÉTAT SOLIDE

Nous présentons dans cette troisième partie les phases synthétisées à l'état solide. Leurs structures présentent la particularité d'être formées de phosphates condensés. Nous avons en effet découvert un diphosphate d'indium, trois triphosphates d'aluminium et de gallium et deux pentaphosphates de gallium. Nous verrons également les relations structurales de ces composés avec les autres phosphates condensés connus.

I]	BaIn ₂ (P ₂ O ₇) ₂	131
I] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	131
I] B –	Description structurale.....	132
I] C –	Analyse et relations structurales.....	133
II]	RbM ₃ (P ₃ O ₁₀) ₂ (M = Al, Ga) et CsAl ₃ (P ₃ O ₁₀) ₂	135
II] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	135
II] B –	Descriptions structurales.....	137
II] C –	Analyse et relations structurales.....	141
III]	AGa ₂ P ₅ O ₁₆ (A = Rb, Cs)	145
III] A –	Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux	145
III] B –	Description structurale.....	146
III] C –	Analyse et relations structurales.....	148
III] D –	Mesures diélectriques.....	152
	Références Bibliographiques.....	154

I] $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

La synthèse à l'état solide permet d'obtenir des phosphates condensés, parmi lesquels les diphosphates sont les plus fréquents. Nous décrivons ici la structure de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, isotype des celles des composés $\text{BaM}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Ti}^{\text{I}}, \text{V}^{\text{II}}, \text{Mo}^{\text{VI}}$), mais qui est le premier diphosphate d'indium présentant des unités $\text{InP}_4\text{O}_{16}$ dans lesquels deux groupements diphosphates bidentés sont reliés en *cis* au même octaèdre InO_6 .

I] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la résolution structurale de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sont reportées dans l'annexe C – 14. (i). Les caractéristiques structurales essentielles de cette phase sont indiquées dans le *Tableau I-1*, où elles peuvent être comparés avec les composés isotypes connus. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement du cristal sont indiqués dans les annexes C – 14. (ii) et C – 14. (iii), respectivement. La structure de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ a été résolue par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives, menant aux facteurs d'accord $R = 0,0264$ et $R_w = 0,0243$. Les détails de la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques et les distances associées (avec les erreurs calculées) sont indiqués dans les annexes C – 14. (iv) à C – 14. (vii), respectivement.

Formule	$\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{BaMo}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{BaTi}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{BaV}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
Paramètres de maille	a = 10,9008(4) Å b = 10,6517(4) Å c = 9,8799(4) Å $\beta = 103,531(4)^\circ$	a = 10,8135(8) Å b = 10,6407(7) Å c = 9,8210(6) Å $\beta = 103,629(7)^\circ$	a = 10,680(3) Å b = 10,564(4) Å c = 9,834(4) Å $\beta = 102,88(3)^\circ$	a = 10,6213(8) Å b = 10,4685(7) Å c = 9,7063(13) Å $\beta = 103,074(9)^\circ$
Volume	1115,33(4) Å ³	1098(2) Å ³	1081,6(6) Å ³	1051,3 Å ³
Z	4	4	4	4
Groupe d'espace	C2/c (n°15)	C2/c (n°15)	C2/c (n°15)	C2/c (n°15)

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

I] B – Description structurale

Les projections de la structure de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ selon \vec{c} (Figure I-1a) et \vec{b} (Figure I-2) montrent qu'elle est formée de groupements P_2O_7 joints par les sommets à des octaèdres InO_6 en générant des cages à l'intérieur desquelles sont situés les ions baryum. Le réseau hôte $[\text{In}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_\infty$ peut être décrit comme l'assemblage par les sommets de colonnes $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_\infty$ par l'intermédiaire d'autres octaèdres InO_6 . Cette chaîne est elle-même constituée d'unités $\text{InP}_4\text{O}_{16}$ partageant leurs sommets le long de \vec{c} (Figure I-1b). Dans ces unités, deux groupes P_2O_7 différents partagent deux de leurs sommets avec une arête de l'octaèdre $\text{In}(1)\text{O}_6$. Les deux groupes bidentates ainsi formés sont placés sur des arêtes en position *cis*. Chaque groupement P_2O_7 partage ses trois sommets restants avec les octaèdres $\text{In}(2)\text{O}_6$ à l'extérieur de la colonne en générant la charpente tridimensionnelle.

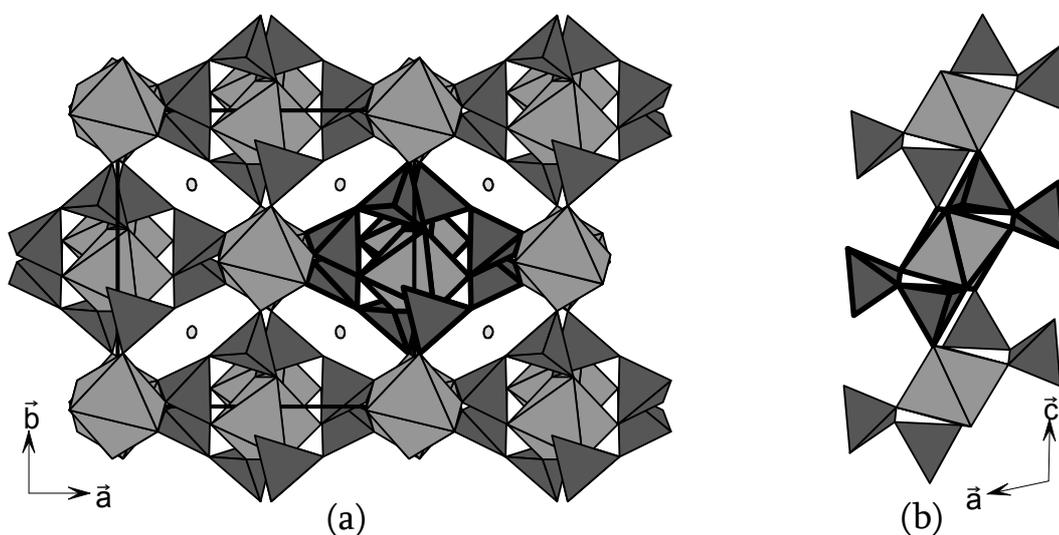


Figure I-1 : (a) Projection selon \vec{c} de la structure de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ où une colonne $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_\infty$ est indiquée en trait gras. (b) Projection selon \vec{b} d'une colonne $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_\infty$ où l'unité de construction $\text{InP}_4\text{O}_{16}$ est indiquée en trait gras. Les tétraèdres PO_4 sont dessinés en gris foncé et les octaèdres InO_6 en gris intermédiaire. Les ions baryum sont symbolisés par les ellipsoïdes en gris clair, calculés avec une probabilité de 70%.

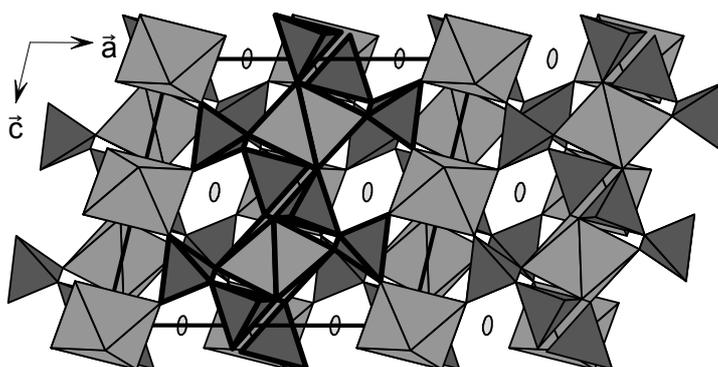


Figure I-2 : Projection selon \vec{b} de la structure de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Voir la Figure I-1 pour la légende complète.

I] C – Analyse et relations structurales

La revue très complète des phosphates condensés établie par Durif⁴ montre que malgré les très nombreux diphosphates d'élément trivalent existants, ils cristallisent dans un nombre relativement peu élevé de structures différentes. De même, il existe relativement peu d'unités structurales caractéristiques formées entre les groupements P_2O_7 et les polyèdres $M^{III}O_n$. Les diphosphates d'indium, de gallium et d'aluminium répertoriés dans la base de donnée ICSD sont représentatifs de cet état de fait, comme l'illustre le *Tableau I-2*. Outre les composés où les octaèdres partagent leurs sommets avec six groupements diphosphates différents (*Tableau I-2a*), la plupart des autres structures renferment des unités InP_2O_{11} dans lesquelles un groupement P_2O_7 est bidenté sur un octaèdre (*Tableau I-2b*). Des unités MP_4O_{16} avec $M = Al, Ga$ sont par ailleurs observées dans des composés hydrogénés, mais les deux groupements bidentés sont reliés à un octaèdre sur des arêtes en position *trans* (*Tableau I-2c*). L'angle P-O-P ($130,88^\circ$) et la distance P-P ($2,918 \text{ \AA}$) observés pour P_2O_7 dans cette structure sont du même ordre de grandeur que les valeurs observées pour les autres groupements bidentés.

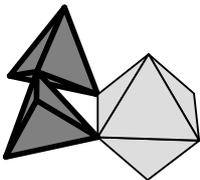
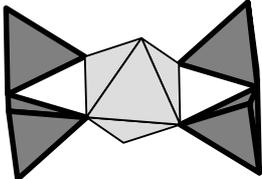
	Unité structurale	Phase	P-P (Å)	P-O-P (°)
(a)	/	$Na_{27}Ca_3Al_5(P_2O_7)_{12}$ ⁵	2,964	131,89
		$In_2H_2(P_2O_7)(P_4O_{12})$ ⁶	3,014	136,75
(b)		$LiInP_2O_7$ ⁷	3,033	139,18
		$NaAlP_2O_7$ ⁸	2,933	132,73
		$KAlP_2O_7$ ⁹	2,929	130,93
		$KGaP_2O_7$ ¹⁰	2,827	123,18
		$Li_9M_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ ¹¹ ($M = Al, Ga$)	2,848	123,76
		$Na_7(InP_2O_7)_4(PO_4)$ ^{12,13}	2,848	123,76
(c)		$Na_2AlH_3(P_2O_7)_2$ ¹⁴	2,924	134,31
		$KAl(H_2P_2O_7)_2$ ¹⁵	2,989	136,65
		$Ba_2GaH(P_2O_7)_2$ ¹⁶	2,926	133,36
		$Cs_2GaH_3(P_2O_7)_2$ ¹⁷	2,907	131,42

Tableau I-2: Caractéristiques géométriques des différentes configurations des groupements diphosphates dans les phosphates d'aluminium, de gallium et d'indium répertoriés dans la base de données ICSD.

Les moyennes des distances P-O (1,535 Å) et des angles O-P-O (109,41°) dans les tétraèdres PO₄ sont conformes à la valeur P-O observée pour les monophosphates (1,54 Å) ainsi qu'à l'angle caractéristique de la géométrie tétraédrique. Cependant, les liaisons P-O correspondant au pont diphosphate sont sensiblement plus longues (1,604 Å en moyenne) que celles liées aux octaèdres InO₆ (1,512 Å en moyenne).

L'octaèdre In(2)O₆ a une géométrie plus régulière que celle de l'octaèdre In(1)O₆, avec des distances In(1)-O variant de 2,093 à 2,176 Å contre des distances variant de 2,099 à 2,133 Å pour In(2)-O. Cette différence vient du fait que l'octaèdre In(2)O₆ partagent ses sommets avec six groupes P₂O₇ différents, tandis que l'octaèdre In(1)O₆ partage ses six sommets avec seulement quatre groupes P₂O₇. Les deux distances In-O les plus longues sont en effet celles étant par ailleurs liées au groupement bidenté. La géométrie de ces deux octaèdres reste cependant relativement déformée, les écarts aux angles idéalement attendus allant jusqu'à 10°. Les mêmes déformations sont observées sur les polyèdres des composés isotypes BaM₂(P₂O₇)₂ (M = Mo, Ti, V) avec des distances M-O variant de 2,056 à 2,127 Å pour BaMo₂(P₂O₇)₂, de 1,981 à 2,089 Å pour BaTi₂(P₂O₇)₂ et de 1,956 à 2,059 Å pour BaV₂(P₂O₇)₂. Les distances moyennes des liaisons M-O pour chacune de ces phases (2,128 Å pour M=In, 2,09 Å pour M=Mo, 2,04 Å pour M=Ti et 2,005 Å pour M=V) évoluent conformément aux rayons ioniques déterminés par Shannon¹⁸ (distances théoriques M^{III}-O de 2,15, 2,04, 2,02 et 1,99 Å pour M^{III} = In, Mo, Ti, et V en coordination octaédrique, respectivement). On note cependant que la distance In-O est plus petite que celle attendue, à l'inverse des autres distances M-O. C'est pourquoi on observe une différence bien moins importante entre les valeurs expérimentales des distances In-O et Mo-O (0,04 Å) par rapport à la différence attendue en théorie (0,11 Å).

Ce phénomène est cohérent avec l'analyse des longueurs des liaisons Ba-O relatant la taille des cavités formées pour les différents composés. Le cation baryum est en effet entouré par dix atomes d'oxygène à des distances variant de 2,809 à 3,122 Å dans BaIn₂(P₂O₇)₂, avec une distance moyenne de 2,954 Å très similaire à celle observée pour BaMo₂(P₂O₇)₂ (2,943 Å), BaTi₂(P₂O₇)₂ (2,936 Å) et BaV₂(P₂O₇)₂ (2,918 Å). Par ailleurs, le nuage électronique du cation est allongé selon \vec{c} (U₃₃ > U₂₂ > U₁₁), suivant en cela la direction d'ouverture des cages de la charpente (*Figure I-1a* et *Figure I-2*)

II] **RbM₃(P₃O₁₀)₂ (M = Al, Ga) et CsAl₃(P₃O₁₀)₂**

Le groupement diphosphate n'est pas le seul anion condensé rencontré dans les phosphates, même s'il est le plus fréquent. Nous décrivons ici deux nouvelles structures originales, basées sur le groupement triphosphate, RbM₃(P₃O₁₀)₂ (M = Al, Ga) et CsAl₃(P₃O₁₀)₂, qui partagent de nombreuses caractéristiques structurales originales.

II] A – **Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux**

Les conditions d'obtention du monocristal étudié pour la détermination structurale de la phase RbGa₃(P₃O₁₀)₂, qui a été synthétisée en premier lieu, sont indiquées dans l'annexe C – 15. (i). Nous avons ensuite effectué des synthèses à la composition stœchiométrique en substituant Rb par K et Cs et Ga par Al et In. Deux composés présentant des paramètres de maille similaires et un groupe de Laue identique ont été isolés : RbAl₃(P₃O₁₀)₂ et CsAl₃(P₃O₁₀)₂, dont les conditions d'obtention sont précisées dans les annexes C – 16. (i) et C – 17. (i), respectivement. Les tentatives de synthèse d'un échantillon monophasé de RbGa₃(P₃O₁₀)₂ en se plaçant à la composition stœchiométrique n'ont pas été concluants. En effet, la phase de formule RbGa₂P₅O₁₆, dont la structure est décrite dans le paragraphe III] suivant, est systématiquement apparue à côté de la phase étudiée lors de l'étude préliminaire des diffractogrammes. En revanche, les deux aluminotriphosphates ont pu être isolés et étudiés par DRX sur poudre dans les conditions indiquées dans l'annexe C – 16. (viii) pour RbAl₃(P₃O₁₀)₂ et l'annexe C – 17. (viii) pour CsAl₃(P₃O₁₀)₂. Les paramètres de maille obtenus sont similaires à ceux obtenus lors des études sur monocristal. Cependant, ces affinements ont révélé l'existence de quelques pics non indexés correspondant à la présence d'une phase secondaire non identifiée au moins, même si nos phases sont largement majoritaires pour les préparations étudiées.

Les caractéristiques structurales essentielles de RbGa₃(P₃O₁₀)₂, RbAl₃(P₃O₁₀)₂ et CsAl₃(P₃O₁₀)₂ sont indiquées dans le *Tableau II-1*. Les détails supplémentaires des trois

cristaux étudiés ainsi que leurs conditions d'enregistrement sont indiqués dans les annexes *C - 15. (ii)* et *C - 15. (iii)* pour $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, *C - 16. (ii)* et *C - 16. (iii)* pour $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, et *C - 17. (ii)* et *C - 17. (iii)* pour $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, respectivement.

Formule	$\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$	$\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$	$\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Paramètres de maille	a = 10,0017(8) Å b = 13,0822(8) Å c = 12,0710(4) Å	a = 9,8757(7) Å b = 12,8854(10) Å c = 11,9192(7) Å	a = 10,0048(7) Å b = 13,3008(10) Å c = 12,1698(7) Å
Volume	1579,42(17) Å ³	1516,75(18) Å ³	1619,46(19) Å ³
Z	4	4	4
Groupe d'espace	C222 ₁ (n°20)	C222 ₁ (n°20)	C2ce (n°41)

Tableau II-1 : Caractéristiques structurales de $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ et $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$.

Le groupe d'espace de la structure, C222₁, est non-centrosymétrique et il ne contient pas de miroir. Par conséquent, la structure peut cristalliser sous deux formes énantiomorphes et nous devons donc introduire une loi de macle $[\bar{1} 0 0 / 0 \bar{1} 0 / 0 0 \bar{1}]$ correspondant à une macle d'inversion dans l'affinement pour rendre compte de la structure réelle du composé. Les paramètres de la résolution de $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($R = 0,0350$ et $R_w = 0,0290$) sont détaillés dans l'annexe *C - 15. (iv)*. Les paramètres atomiques correspondants, ainsi que les paramètres de déplacements atomiques et les distances associées (avec les erreurs calculées) sont indiquées dans les annexes *C - 15. (v)* à *C - 15. (vii)*, respectivement. L'affinement du taux de macle, également appelé paramètre de Flack¹⁹ dans ce cas particulier, a conduit à la valeur -0,009(7) pour le cristal étudié, ce qui confirme que le cristal est énantiomorphiquement pur. Deux autres cristaux de $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ont été étudiés avec un paramètre de Flack proche de 0,5, indiquant que les deux énantiomorphes coexistent à parts égales dans ces monocristaux. Il est intéressant de noter au passage que les paramètres de déplacements atomiques anisotropes des atomes d'oxygène ($U_{\text{iso},\text{éq.}} \sim 0,02 \text{ \AA}^2$) sont sensiblement plus élevés que ceux du pur énantiomorphe ($U_{\text{iso},\text{éq.}} \sim 0,01 \text{ \AA}^2$). L'existence de l'autre forme énantiomorphe, si elle n'a pas pu être démontrée, n'en reste donc pas moins probable.

Le cristal de $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, dont les paramètres de la résolution sont détaillés dans l'annexe *C - 16. (iv)*, montre que sa structure est isotype de $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($R = 0,0371$ et $R_w = 0,0324$). Les paramètres atomiques correspondants, ainsi que les paramètres de déplacements atomiques et les distances associées (avec les erreurs calculées) sont

indiquées dans les annexes *C – 16. (v)* à *C – 16. (vii)*, respectivement. La valeur du paramètre de Flack pour le cristal étudié est -0,004(9), ce qui confirme que le cristal est énantiomorphiquement pur. Cependant, il présente la forme inverse de celle observée pour $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. Deux autres monocristaux de ce phosphate ont été étudiés, pour lesquels les paramètres de Flack affinés prennent les valeurs -0,002(13) et -0,032(8). Ils adoptent donc la même structure que le premier monocristal présenté, mais nous ne pouvons pas affirmer non plus que l'autre forme énantiomorphe, ou un mélange des deux formes, n'existe pas pour $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$.

En revanche, l'étude de $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ a montré que sa structure n'est pas isotype des deux composés précédents, malgré des paramètres de maille similaires et un groupe de Laue identique. Pour preuve, l'introduction du modèle obtenu pour $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ a conduit à des facteurs d'accord de l'ordre de 30%. La résolution de $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, détaillée dans l'annexe *C – 17. (iv)*, montre en particulier que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $C2ce$ et non plus $C222_1$ ($R = 0,0314$ et $R_w = 0,0318$). Les paramètres atomiques correspondants, ainsi que les paramètres de déplacements atomiques et les distances associées (avec les erreurs calculées) sont indiquées dans les annexes *C – 17. (v)* à *C – 17. (vii)*, respectivement.

II] B – Descriptions structurales

Les projections des deux structures selon la direction [110] (*Figure II-1a* et *Figure II-1b*) montrent que les groupements triphosphate P_3O_{10} partagent leurs sommets avec des polyèdres MO_4 et MO_6 pour générer deux charpentes ouvertes qui ne sont pas isotypes mais présentent des caractéristiques structurales communes. On observe en effet que chacune de ces deux structures peut être décrite par l'empilement le long de \bar{c} de couches $[\text{M}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]_\infty$ identiques. La projection de ces couches $[\text{M}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]_\infty$ selon \bar{c} met en évidence leur grande similitude. Dans les deux cas (phases au rubidium (*Figure II-2a*) et au césium (*Figure II-2b*)), les octaèdres MO_6 sont disposés sur un réseau approximativement carré et joints entre eux grâce à deux tétraèdres PO_4 , pour former des anneaux $[\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{22}]$. Ils sont surmontés de ponts $[\text{MP}_2\text{O}_{10}]$ formés d'un tétraèdre MO_4 entouré de deux tétraèdres PO_4 , qui se lient au diphosphate des anneaux voisins pour compléter le triphosphate P_3O_{10} .

Cette configuration entraîne la formation de fenêtres à six, cinq et quatre côtés, plus grandes dans le triphosphate de césium que dans les triphosphates de rubidium.

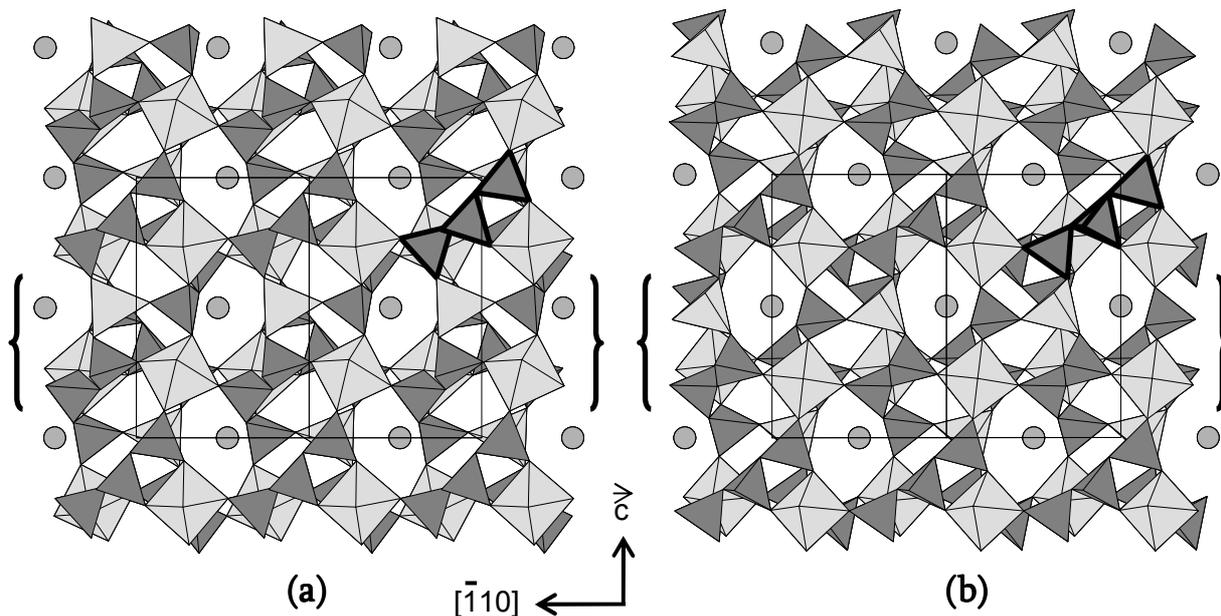


Figure II-1 : Projection selon $[110]$ des structures de $RbM_3(P_3O_{10})_2$ (M = Ga, Al) (a) et $CsAl_3(P_3O_{10})_2$ (b). Les octaèdres MO_6 et les tétraèdres MO_4 (M = Ga, Al) sont colorés en gris clair et les tétraèdres PO_4 en gris foncé. Un groupement triphosphate P_3O_{10} est mis en valeur par des traits gras et une couche $[M_3P_6O_{24}]_\infty$ est mise entre crochets pour chaque structure.

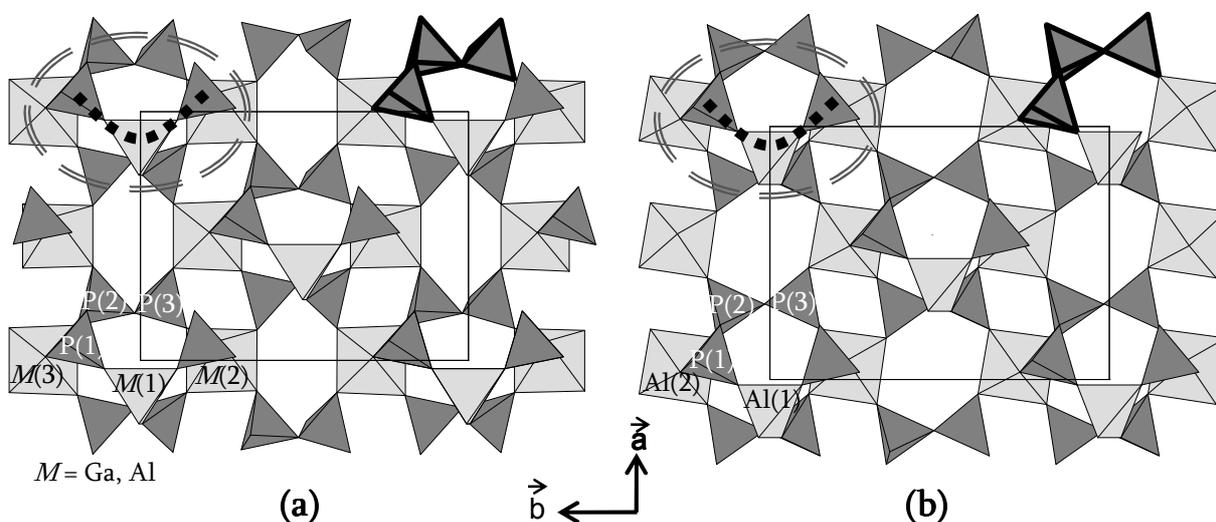


Figure II-2 : Projection d'une couche $[M_3P_6O_{24}]_\infty$ parallèle au plan (001) (M = Ga, Al) observé dans $RbAl_3(P_3O_{10})_2$ (a) et $CsAl_3(P_3O_{10})_2$ (b). où sont visibles les fenêtres à quatre, cinq et six côtés. Un groupement triphosphate P_3O_{10} est mis en valeur par des traits gras. Le cercle en pointillés matérialise un anneau $M_2P_4O_{22}$ et la ligne en traits gras pointillés un pont MP_2O_{10} .

En fait, cette différence dans la configuration des couches $[M_3P_6O_{20}]_\infty$ est le résultat d'une différence plus fondamentale entre les deux structures. En effet, deux couches s'empilent le long de \bar{c} par l'intermédiaire de l'axe 2_1 dans $RbM_3(P_3O_{10})_2$ (Figure II-1a) et du miroir c dans $CsAl_3(P_3O_{10})_2$ (Figure II-1b). Cette différence se manifeste clairement en

observant les projections selon \bar{c} des deux structures (*Figure II-3a* et *Figure II-3b*) montrant les tunnels formés selon la direction d'empilement. On observe alors des tunnels de formes très différentes, puisqu'ils possèdent selon cette direction cinq côtés dans le triphosphate de césium et six côtés dans les triphosphates de rubidium. De plus, on peut remarquer qu'il y a deux fois plus de tunnels selon \bar{c} dans $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ que dans $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. Les tunnels selon $\langle 110 \rangle$ présentent des formes similaires dans les deux types de charpentes mais sont alignés le long de \bar{c} dans les phases au rubidium tandis qu'ils sont disposés en quinconce selon cette direction dans la phase au césium (*Figure II-1*). Les cations de rubidium ou de césium se placent à l'intersection des tunnels formés le long des directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.

Une étude plus attentive des deux charpentes met en évidence une caractéristique primordiale de cette structure, à savoir que les groupements P_3O_{10} et MO_4 partagent leurs sommets pour former un sous-réseau de tétraèdres $[\text{MP}_6\text{O}_{20}]_\infty$ unidimensionnel dans $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) et bidimensionnel dans $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. La tridimensionnalité de la charpente est ensuite assurée par la jonction de ces sous-réseaux avec le réseau d'octaèdre MO_6 . (*Figure II-3a* et *Figure II-3b*).

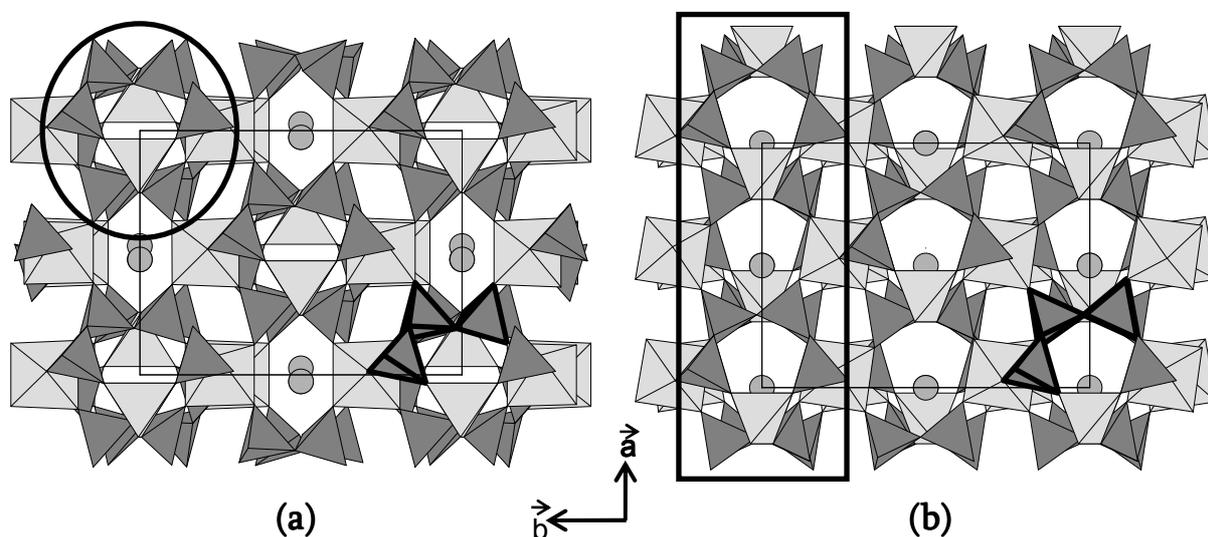


Figure II-3: Projections selon \bar{c} des structures de $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) **(a)** et $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ **(b)**. Un groupement triphosphate P_3O_{10} est mis en valeur par des traits gras. Une colonne ou une couche de tétraèdres $[\text{AlP}_6\text{O}_{20}]_\infty$ est respectivement entourée dans $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) **(a)** et encadrée dans $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ **(b)**. Voir la Figure II-1 pour la légende complète.

La vue en perspective d'une colonne isolée de tétraèdres parallèle à \bar{c} (*Figure II-4a*) dans $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ montre qu'elle peut être décrite comme l'entrelacement de deux chaînes hélicoïdales $[\text{MP}_3\text{O}_{12}]_\infty$ autour de l'axe 2_1 . Dans chaque chaîne, un tétraèdre MO_4

alterne avec un groupe P_3O_{10} et les deux chaînes partagent leur tétraèdre MO_4 pour former les colonnes de tétraèdres $[MP_6O_{20}]_{\infty}$. La vue en perspective d'une couche de tétraèdres parallèle au plan (100) (*Figure II-4b*) dans $CsAl_3(P_3O_{10})_2$ montre qu'elle présente les mêmes éléments hélicoïdaux. Deux groupes P_3O_{10} et un tétraèdre AlO_4 sont en effet connectés pour former des groupes hélicoïdaux $[AlP_6O_{22}]$. Chaque tétraèdre AlO_4 d'un groupe hélicoïdal $[AlP_6O_{22}]$ est relié à deux autres groupes $[AlP_6O_{22}]$ pour former la couche de tétraèdres $[AlP_6O_{20}]_{\infty}$. Notons que des groupes $[MP_6O_{22}]$ similaires sont également observés dans la colonne de tétraèdres $[MP_6O_{20}]_{\infty}$. Néanmoins, deux unités $[MP_6O_{22}]$ successives se déduisent l'une de l'autre par l'axe 2_1 dans les colonnes de $RbM_3(P_3O_{10})_2$ et par un miroir n dans les couches de $CsAl_3(P_3O_{10})_2$.

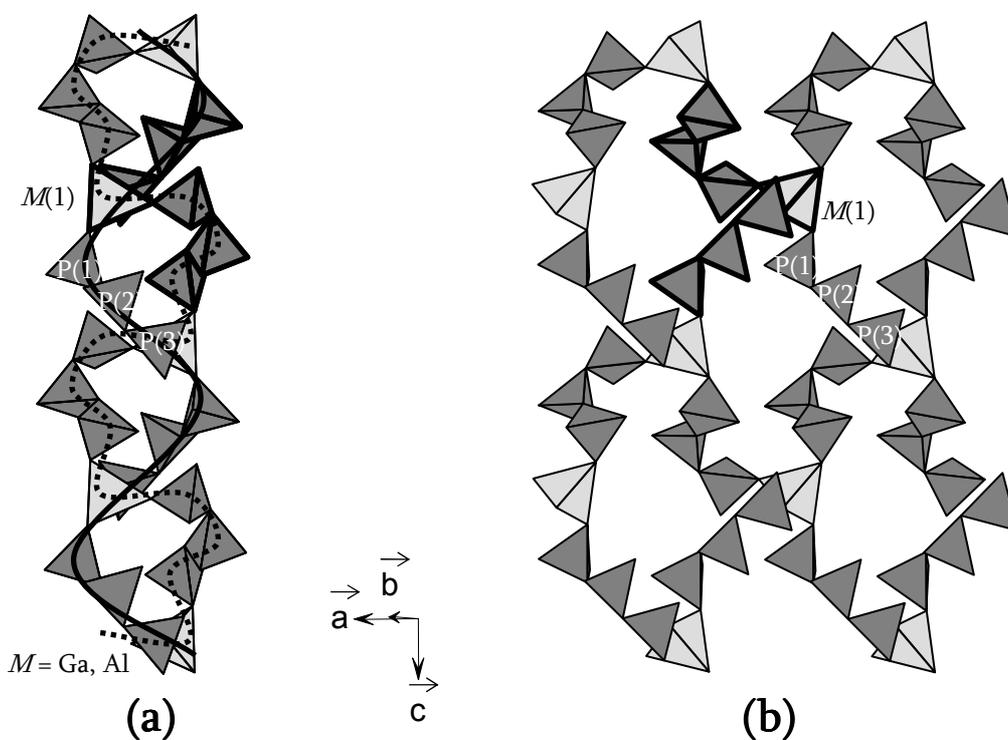


Figure II-4 : Vue en perspective montrant le caractère hélicoïdal de la colonne tétraédrique $[AlP_6O_{20}]_{\infty}$ selon la direction $[001]$ dans $RbM_3(P_3O_{10})_2$ ($M = Ga, Al$) **(a)** et de la couche tétraédrique $[AlP_6O_{20}]_{\infty}$ parallèle au plan (100) dans $CsAl_3(P_3O_{10})_2$ **(b)**. Les deux chaînes $[AlP_3O_{12}]_{\infty}$ entrelacées dans la colonne tétraédrique sont mises en évidence par des lignes en traits continus et pointillés. L'unité structurale tétraédrique $[AlP_6O_{22}]$ en hélice de la colonne $[AlP_6O_{20}]_{\infty}$ commune aux deux structures est indiquée en trait gras.

Remarquons pour finir la présence dans la structure de $RbM_3(P_3O_{10})_2$ ($M = Ga, Al$) d'octaèdres bidentés en cis, mais dans une configuration encore différente de celle observée dans $BaIn_2(P_2O_7)_2$ (*Figure II-5a* et *Figure II-5b*). En revanche, on retrouve la configuration des octaèdres présents dans $BaIn_2(P_2O_7)_2$ pour les octaèdres du phosphate d'aluminium $AlH_2P_3O_{10}^{20}$ (*Figure II-5b* et *Figure II-5c*).

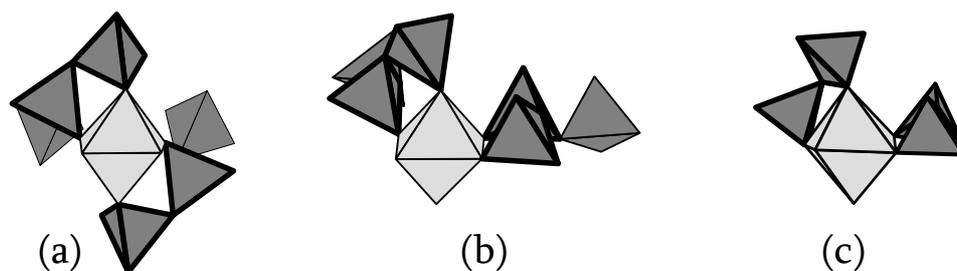


Figure II-5: Comparaison des unités MP_6O_{22} et MP_4O_{16} dans lesquelles un octaèdre MO_6 partage ses sommets avec deux groupements diphosphates bidentés en cis, dans $RbM_3(P_3O_{10})_2$ ($M = Ga, Al$) **(a)**, $AlH_2P_3O_{10}$ **(b)** et $BaM_2(P_2O_7)_2$ ($M = In, Mo, V, Ti$) **(c)**.

II] C – Analyse et relations structurales

L'analyse des autres triphosphates répertoriés à notre connaissance dans la littérature (*Tableau II-2*) montrent que la présence de groupements triphosphates s'accompagne le plus souvent de celle d'atomes d'hydrogène, de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau. En effet, il existe seulement neuf réseaux hôtes différents ne contenant pas d'atomes d'hydrogène dans ces structures. Cinq d'entre eux ne contiennent que des groupes P_3O_{10} : $ABe_2P_3O_{10}$ ($A = Rb, NH_4$), $KThP_3O_{10}$, $Na_5P_3O_{10}$, $LiM_2P_3O_{10}$ ($M = Co, Ni$) et $CsMP_3O_{10}$ avec $M = Ga, Al, Cr$. Les quatre phases restantes sont des phosphates mixtes contenant simultanément des groupes P_3O_{10} et PO_4 dans $U_2P_3O_{10}(PO_4)$ et $CsTa_2P_3O_{10}(PO_4)_2$ ou des groupes P_3O_{10} et P_2O_7 dans $Na_7Y_2P_3O_{10}(P_2O_7)_2$ et $AM_6P_3O_{10}(P_2O_7)_2$ avec $A = NH_4, K, Na, Ag$ et $M = Cd, Mn$.

Le groupe P_3O_{10} , est très flexible, sa configuration dépendant de la façon dont il se connecte avec les polyèdres MO_n environnants. Dans les trois phases étudiées ici, les deux groupes P_3O_{10} ont une géométrie très similaire. Les valeurs moyennes des distances P-P (2,88 Å) et des angles P-P-P (124°) sont intermédiaires par rapport aux valeurs limites observées dans la littérature pour les groupements triphosphate dans les différents composés. En effet, les distances P-P varient de 2,76 à 3,05 Å, tandis que les angles P-P-P peuvent varier de 80° quand les groupes P_3O_{10} partagent trois sommets avec le même octaèdre (*Tableau II-2a*), à 151° quand chaque tétraèdre PO_4 est lié à différents polyèdres de coordination de la charpente (*Tableau II-2i*). Dans nos composés, le fait que chaque groupe P_2O_7 appartenant aux groupements P_3O_{10} partage deux sommets avec le même octaèdre AlO_6 induit des angles P-P-P plus petits que 151° , en fait environ 124° .

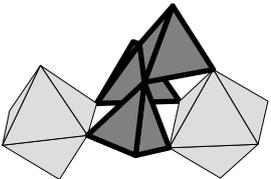
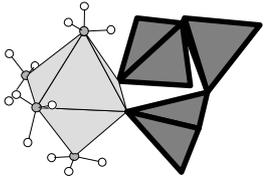
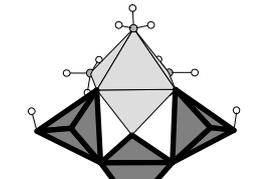
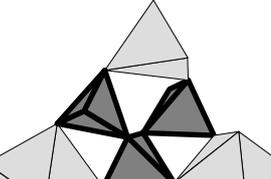
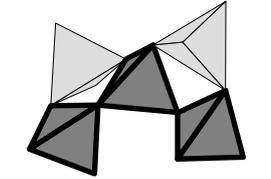
	Unité structurale	Phase	P-P (Å)		P-P-P (°)
(a)		$\text{Cs}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ ^{21,22}	2,877	2,931	80,01
		$\text{Cs}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ ^{21,22}	2,877	2,958	81,07
		$\text{KSmHP}_3\text{O}_{10}$ ²³	2,876	2,974	84,34
		$(\text{NH}_4)\text{BiHP}_3\text{O}_{10}$ ²⁴	2,878	2,977	84,52
		$\text{YbH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ²⁵	2,925	2,925	87,64
(b)		$(\text{Co}(\text{NH}_3)_4)(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})$ ^{26,27}	2,907	2,939	86,00
		$\text{ACd}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ²⁸ (A = NH ₄ , K, Na, Ag)	3,019	3,019	92,38
		$\text{AMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ²⁹ (A = NH ₄ , K, Na, Ag)	3,019	3,019	93,66
		$\text{U}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ³⁰	2,961	2,992	95,96
(c)		$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})$ ³¹	2,896	2,896	93,32
		$\text{CuNa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ³²	2,947	2,996	93,60
		$(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$ ³³	2,918	2,940	99,01
(d)		$\text{NaZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_9$ ³⁴	2,906	2,912	98,04
		$\text{Zn}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_6$ ³⁵	2,913	2,915	98,05
		$(\text{NH}_4)\text{Zn}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_7$ ³⁶	2,916	2,920	98,41
		$\text{Zn}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_{17}$ ^{37,38}	2,895	2,923	98,65
		$\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_8$ ³⁹	2,915	2,931	99,64
		$\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰	2,987	2,991	98,10
		$\text{KMn}(\text{HP}_3\text{O}_{10})$ ⁴¹	2,741	2,824	101,56
		$\text{Pb}_2(\text{HP}_3\text{O}_{10})$ ⁴²	2,807	2,807	102,70
		$(\text{NH}_4)_4\text{Na}(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_4$ ⁴³	2,946	2,946	104,01
		$\text{Pb}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ⁴⁴	3,080	3,086	105,65
(e)		$\text{Be}_2\text{Rb}(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ⁴⁵	2,817	2,817	105,30
		$(\text{NH}_4)\text{Be}(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ⁴⁶	2,820	2,820	105,40

Tableau II-2 : Caractéristiques géométriques du groupement triphosphate P_3O_{10} dans les différents composés reportés dans la littérature en fonction de sa configuration dans la charpente vis-à-vis des polyèdres MO_n .

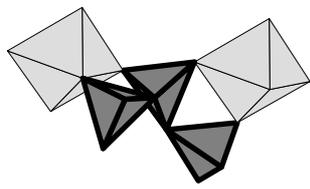
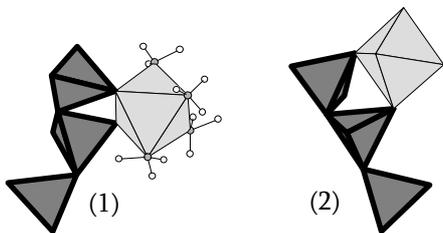
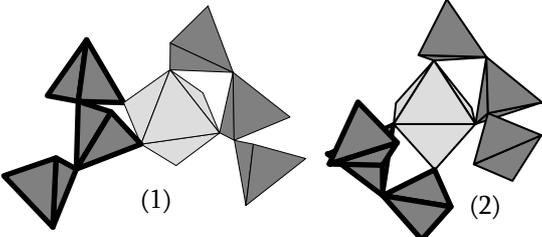
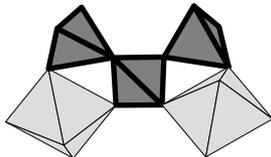
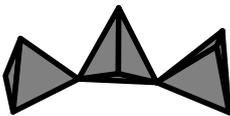
		$(NH_4)_5(P_3O_{10})(H_2O)^{47}$	2,918	2,943	107,51
		$CsTa_2(PO_4)_2P_3O_{10}^{48}$	2,857	2,896	111,20
(f)		$CsV(HP_3O_{10})^{49}$	2,882	2,882	111,57
		$CsGa(HP_3O_{10})^{50}$	2,882	2,882	111,85
		$Fe(NH_4)HP_3O_{10}^{51}$	2,897	2,897	112,19
		$FeH_2P_3O_{10}(H_2O)^{52}$	2,898	2,898	112,21
		$RbMn(HP_3O_{10})^{53}$	2,908	2,908	113,45
		$CsMnH(P_3O_{10})^{54}$	2,859	2,859	115,37
		$Na_7Y_2(P_2O_7)_2(P_3O_{10})^{55}$	2,944	2,944	118,43
(g)		(1) $(CoH_2P_3O_{10}(NH_3)_4)(H_2O)^{56}$	2,871	2,909	116,10
		(2) $CsAl_3(P_3O_{10})_2$	2,856	2,991	122,26
(h)		(1) $AlH_2P_3O_{10}^{20}$	2,904	2,905	123,56
		(2) $RbGa_3(P_3O_{10})_2$	2,845	2,858	126,24
		(2) $RbAl_3(P_3O_{10})_2$	2,834	2,856	126,32
(f)		$(NH_4)AlHP_3O_{10}^{57}$	2,919	2,919	127,69
		$CsGaH(P_3O_{10})^{58}$	2,938	2,943	127,70
		$CsGa(HP_3O_{10})^{59}$	2,935	2,935	128,40
(i)		$KTh(P_3O_{10})^{60}$	2,769	3,021	131,81
		$Na_4(HP_3O_{10})(H_2O)^{61}$	2,947	2,947	133,44
		$LiCo_2(P_3O_{10})^{62,63}$	2,858	3,000	144,05
		$LiNi_2(P_3O_{10})^{63}$	2,871	2,987	144,03
		$Na_5P_3O_{10}(H_2O)_6^{64}$	2,877	2,881	151,29
		$Na_5(P_3O_{10})^{65,66,67}$	2,886	2,886	151,53

Tableau II-2: (suite) Caractéristiques géométriques du groupement triphosphate P_3O_{10} dans les différents composés reportés dans la littérature en fonction de sa configuration dans la charpente vis-à-vis des polyèdres MO_n .

La géométrie des tétraèdres PO_4 est proche de celle généralement observée dans les groupements triphosphates. Comme dans les groupements diphosphates, deux groupes de distances peuvent en effet être distingués. Les liaisons P-O correspondant aux deux ponts P-O-P du groupement P_3O_{10} sont les plus grandes (de 1,5757(15) Å à 1,640(2) Å). Par conséquent, les deux tétraèdres « externes » P(1) et P(3) présentent une distance P-O longue (de 1,6084(14) à 1,640(2) Å) et trois plus petites (de 1,4702(18) à 1,536(3) Å), alors que le tétraèdre « central » P(2) a deux liaisons longues (de 1,5757(15) à 1,5945(14) Å) et deux plus courtes (de 1,477(2) à 1,4963(14) Å).

Les cations césium et rubidium sont entourés par dix et huit atomes d'oxygène, respectivement. Les distances Cs-O (de 3,0271(19) à 3,594(2) Å) sont significativement plus longues que les distances Rb-O. En effet, elles varient de 2,958(3) à 3,306(2) Å dans $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ et de 2,9764(15) à 3,269(2) Å dans $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. La différence significative entre les deux volumes des deux phases au rubidium ($1579,42(17) \text{ \AA}^3$ pour $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ contre $1516,75(18) \text{ \AA}^3$ pour $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$) est donc bien due à la différence des rayons ioniques entre le gallium et l'aluminium, visibles par ailleurs par l'examen des distances Al-O et Ga-O. Les polyèdres MO_4 et MO_6 présentent en effet des géométries conformes à celles habituellement observées, avec des distances Al-O variant de 1,7113(17) à 1,7518(17) Å dans les tétraèdres, et de 1,8462(14) à 1,9142(18) dans les octaèdres et des distances Ga-O variant de 1,793(3) à 1,830(2) Å dans les tétraèdres, et de 1,919(2) à 1,981(2) dans les octaèdres.

La présence dans la même charpente de deux types de polyèdres différents pour l'aluminium ou le gallium et de groupements triphosphates est une autre particularité remarquable de ces charpentes. En effet, la plupart des phosphates non fluorés ou ne contenant pas d'agents structurants organiques, et présentant une telle caractéristique structurale, contiennent par ailleurs de l'eau ou/et des groupes hydroxyles. A notre connaissance, il n'y a pas de phosphates de gallium et seulement deux phosphates d'aluminium répondant à ces critères : $\text{Mg}_6\text{Si}_2\text{Al}_{22}\text{P}_{26}\text{O}_{112}$ ⁶⁸ dont les atomes d'aluminium ont une coordination tétraédrique et octaédrique, et $\text{NaRb}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ⁶⁹ dont la structure est formée de polyèdres AlO_4 et AlO_5 .

III] $AGa_2P_5O_{16}$ ($A = Rb, Cs$)

Pour finir, nous avons pu synthétiser les deux premiers pentaphosphates de gallium $RbGa_2P_5O_{16}$ et $CsGa_2P_5O_{16}$, isotypes des pentaphosphates de fer et de vanadium $CsM_2P_5O_{16}$ ($M = Fe, V$) découverts par Klinkert *et al.*⁷⁰. L'anion pentaphosphate est rarement isolé, sans doute parce qu'il s'agit du plus grand terme des polyphosphates connu à l'état solide.

III] A – Synthèses et déterminations structurales par DRX sur monocristaux

Les conditions d'obtention du monocristal ayant permis la résolution structurale de la phase $RbGa_2P_5O_{16}$ sont reportées dans l'annexe C – 18. (i). Plusieurs essais ont été réalisés, par différentes méthodes de synthèse, dans le but d'obtenir les composés isotypes $AM_2P_5O_{16}$ avec $A = Na, K, Rb, Cs$ et $M = Ga, Al, In$. Seul le pentaphosphate de gallium et de césium $CsGa_2P_5O_{16}$ a pu être isolé en adoptant les conditions de synthèse indiquées dans l'annexe C – 19. (i). Les conditions d'obtention des échantillons sur lesquels ont été réalisés des mesures diélectriques sont indiquées dans l'annexe C – 18. (ii) pour $RbGa_2P_5O_{16}$ et l'annexe C – 19. (ii) pour $CsGa_2P_5O_{16}$, respectivement. Les diffractogrammes RX sur poudre correspondants ont été enregistrés dans les conditions indiquées dans les annexes C – 18. (ix) et C – 19. (ix). Pour la phase au césium, tous les pics ont été indexés et affinés en mode « pattern-matching » dans la maille monoclinique, avec des paramètres proches de ceux obtenus par l'étude sur monocristal. Pour l'échantillon au rubidium, la plupart des pics de diffraction ont été indexés dans la maille monoclinique déduite de l'étude sur monocristal. Cependant, l'existence de quelques pics non indexés de faibles intensités correspondant à $GaPO_4$ prouve que l'échantillon n'était pas monophasé.

Les caractéristiques structurales essentielles de $RbGa_2P_5O_{16}$ et $CsGa_2P_5O_{16}$ sont indiquées dans le *Tableau I-1*, où elles peuvent être comparés avec les composés isotypes connus. Les détails supplémentaires ainsi que les conditions d'enregistrement des deux

cristaux sont indiqués dans les annexes *C – 18. (iii)* et *C – 18. (iv)* pour $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ et *C – 19. (iii)* et *C – 19. (iv)* pour $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, respectivement. Les conditions d'extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe centrosymétrique P2/n et le groupe non-centrosymétrique Pn . Les essais de résolution dans le groupe P2/n n'ont pas aboutis. La structure de $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ a alors été résolue dans le groupe Pn par la méthode de l'atome lourd et des synthèses de Fourier et Fourier différence successives, puis celle de $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ à partir du modèle obtenu pour $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, menant aux facteurs d'accord $R = 0,0363$ et $R_w = 0,0363$ pour $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ et $R = 0,0381$ et $R_w = 0,0382$ pour $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$. Les détails de la résolution et de l'affinement structural, ainsi que les paramètres atomiques, de déplacements atomiques et les distances associées (avec les erreurs calculées) sont indiquées dans les annexes *C – 18. (v)* à *C – 18. (viii)* pour $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, et *C – 19. (v)* à *C – 19. (viii)* pour $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, respectivement.

Formule	$\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$	$\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$	$\text{CsVP}_5\text{O}_{16}$	$\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$
Paramètres de maille	a = 7,4058(3) Å b = 9,2151(12) Å c = 10,091(11) Å $\beta = 110,768(8)^\circ$	a = 7,462(2) Å b = 9,241(3) Å c = 10,103(2) Å $\beta = 110,731(16)^\circ$	a = 7,5379(7) Å b = 9,4105(12) Å c = 10,1729(12) Å $\beta = 111,16(9)^\circ$	a = 7,5299(17) Å b = 9,3777(44) Å c = 10,2090(18) Å $\beta = 111,02(1)^\circ$
Volume	643,93(12) Å ³	651,5(3) Å ³	672,96 Å ³	672,92 Å ³
Z	2	2	2	2
Groupe d'espace	Pn (n°7)	Pn (n°7)	Pn (n°7)	Pn (n°7)

Tableau III-1 : Caractéristiques structurales de $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ et $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$.

III] B – Description structurale

Comme l'illustre la projection de la structure selon \vec{c} (*Figure III-1a*) et $[101]$ (*Figure III-1b*), la charpente $[\text{Ga}_2\text{P}_5\text{O}_{16}]_\infty$ est formée d'octaèdres GaO_6 isolés partageant leur sommets avec cinq tétraèdres PO_4 assemblés en unités pentaphosphates P_5O_{16} . Les tunnels entrecroisés ainsi générés selon les directions $[001]$ et $[101]$ accueillent les cations alcalins Rb^+ ou Cs^+ . En observant la projection de la structure suivant \vec{a} (*Figure III-2a*), on peut décrire la charpente $[\text{Ga}_2\text{P}_5\text{O}_{16}]_\infty$ comme un empilement le long de \vec{c} de couches $[\text{Ga}_2\text{P}_5\text{O}_{16}]_\infty$ parallèles à (001) . La projection d'une de ces couches (*Figure III-2b*) montre que l'octaèdre $\text{Ga}(1)\text{O}_6$ est connecté à un groupement P_5O_{16} selon \vec{a} pour former des rubans $[\text{GaP}_5\text{O}_{16}]_\infty$.

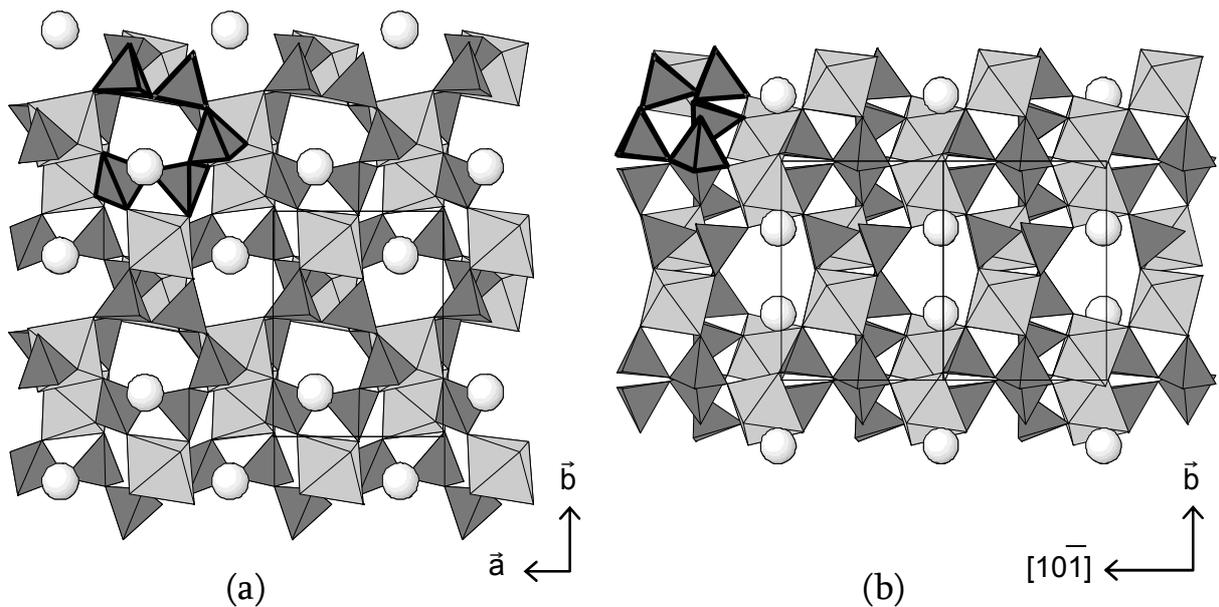


Figure III-1 : Projections de la structure de $AGa_2P_5O_{16}$ ($A=Rb, Cs$) selon \bar{c} **(a)** et $[10\bar{1}]$ **(b)**. Les octaèdres GaO_6 sont dessinés en gris intermédiaire et les tétraèdres PO_4 en gris foncé. Un groupement pentaphosphate P_5O_{16} est indiqué en traits gras. Les atomes de césium sont symbolisés par les sphères ombrées en gris clair.

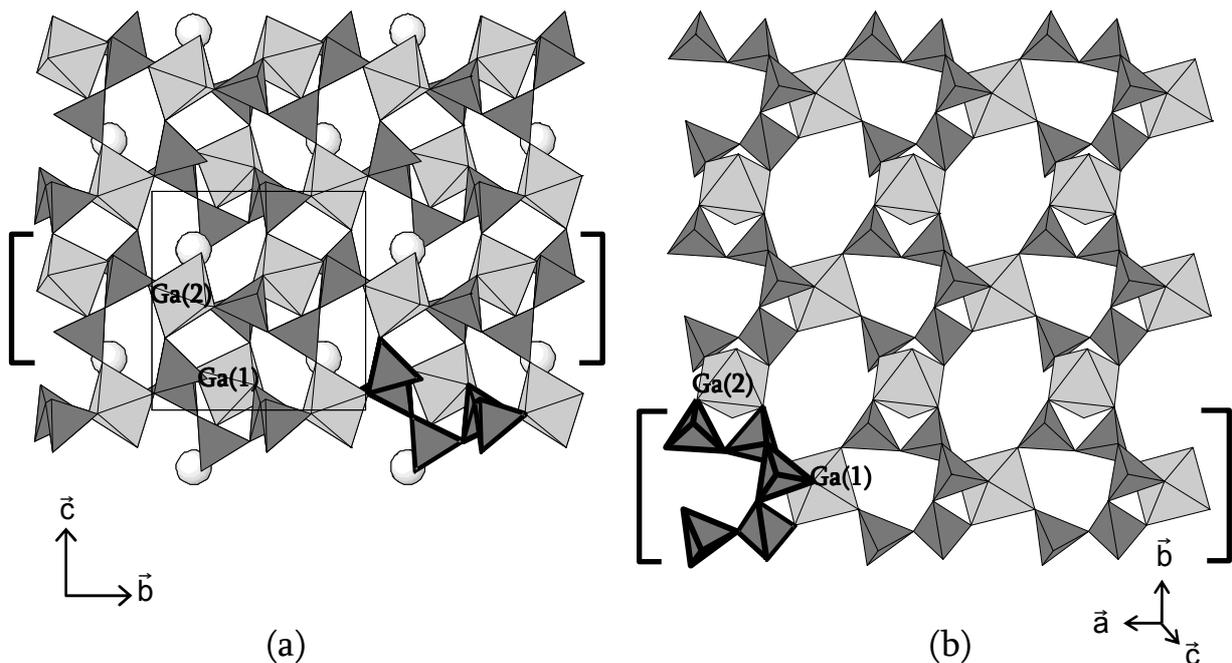


Figure III-2: (a) Projection de la structure de $AGa_2P_5O_{16}$ ($A = Rb, Cs$) selon \bar{a} montrant entre crochets l'empilement le long de \bar{c} des couches $[Ga_2P_5O_{19}]_{\infty}$. **(b)** Projection selon la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ de cette couche $[Ga_2P_5O_{19}]_{\infty}$ parallèle au plan (001) montrant entre crochets un ruban $[GaP_5O_{19}]_{\infty}$. Voir la Figure III-1 pour la légende complète.

Dans ces rubans, chaque octaèdre $Ga(1)O_6$ partage trois sommets avec un groupement P_5O_{16} et deux autres sommets avec le groupement P_5O_{16} suivant, ce qui génère les fenêtres à six côtés délimitées par cinq tétraèdres PO_4 et un octaèdre $Ga(1)O_6$. Ces rubans sont reliés entre eux le long de \bar{b} par l'intermédiaire de l'octaèdre $Ga(2)O_6$.

Chaque octaèdre $\text{Ga}(2)\text{O}_6$ partage deux sommets avec un groupement P_5O_{16} d'un ruban et deux autres sommets avec un groupement P_5O_{16} du ruban suivant pour former les fenêtres à huit côtés délimitées par quatre PO_4 appartenant à quatre unités P_5O_{16} différentes et par quatre octaèdres GaO_6 (deux $\text{Ga}(1)\text{O}_6$ et deux $\text{Ga}(2)\text{O}_6$), un octaèdre alternant avec un tétraèdre. Les octaèdres d'une couche $[\text{Ga}_2\text{P}_5\text{O}_{19}]_\infty$ sont liés avec les tétraèdres des deux couches voisines le long de \vec{c} (*Figure III-2a*). Les fenêtres à six côtés d'une couche se superposent dans cette direction avec les fenêtres à huit côtés de la couche suivante, ce qui conduit par conséquent à l'existence de petits tunnels le long de l'axe \vec{c} (*Figure III-1a*) et de tunnels un peu plus grands suivant la direction $\langle 101 \rangle$ (*Figure III-1b*) dans lesquels sont insérés les cations alcalins.

III] C – Analyse et relations structurales

Les unités P_5O_{16} sont très rarement observées dans la littérature puisque seulement quatre autres pentaphosphates sont connus : les pentaphosphates $\text{Cs}M_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ avec $M = \text{V}$, Fe^{70} , $\text{Mg}_2\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{16}^{71,72}$, et le phosphate mixte $\text{Rb}_2\text{TaH}(\text{PO}_4)_2\text{P}_5\text{O}_{16}^{73}$. Les unités P_5O_{16} adoptent une conformation caractéristique en forme de fer à cheval. Dans nos composés, de la même manière que dans $\text{CsV}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ et $\text{CsFe}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, le tétraèdre central est fortement décalé par rapport au plan moyen formé par les quatre autres tétraèdres (*Figure III-3a*). La nature et la taille des cations M et A de ces quatre pentaphosphates $AM_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ n'affectent donc pas la géométrie de l'anion $[\text{P}_5\text{O}_{16}]^{7-}$. En revanche, les fers à cheval observés pour les pentaphosphates $\text{Rb}_2\text{Ta}_2\text{H}(\text{PO}_4)\text{P}_5\text{O}_{16}$ (*Figure III-3b*) et $\text{Na}_3\text{Mg}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ (*Figure III-3c*) adoptent des géométries à la fois significativement plus ouvertes et plus planaires que celle des pentaphosphates $AM_2\text{P}_5\text{O}_{16}$. En particulier, les cinq tétraèdres de l'unité P_5O_{16} dans $\text{Na}_3\text{Mg}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ appartiennent au même plan. En fait, la géométrie des groupes P_5O_{16} des pentaphosphates $AM_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ se rapproche davantage de celle observée dans les cyclopentaphosphates $\text{Na}_2\text{MnP}_5\text{O}_{15}^{74}$ et surtout $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{75}$ (*Tableau III-2*). L'angle central P(2)-P(3)-P(4) observé dans les quatre isotopes ($\approx 87^\circ$) est même plus petit que dans les cyclopentaphosphates, traduisant ainsi la forte tension le long de la chaîne de phosphates.

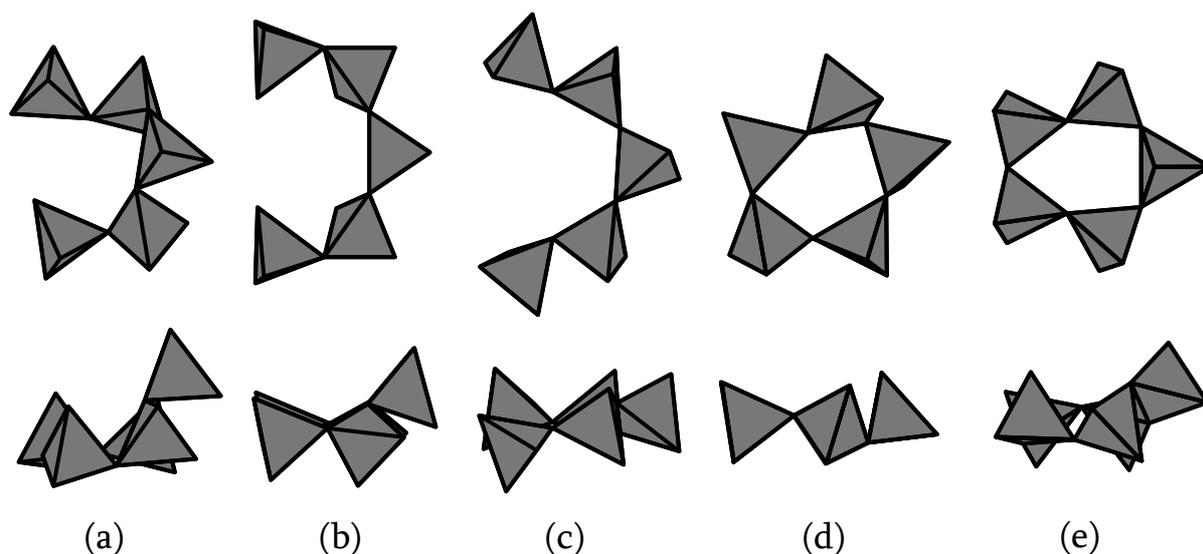


Figure III-3: Représentation (vue « de dessus » en haut et « de profil » en bas) des groupements pentaphosphates P_5O_{16} en forme de fer à cheval dans $AM_2P_5O_{16}$ ($A = Rb, Cs$ and $M = Ga, V, Fe$) **(a)**, $Rb_2Ta_2H(PO_4)_2P_5O_{16}$ **(b)**, $Na_3Mg_2P_5O_{16}$ **(c)**, $Na_2MnP_5O_{15}$ **(d)** et $Na_4(NH_4)P_5O_{15} \cdot 4H_2O$ **(e)**.

	Phase	Angles P-P-P (°)					Moyenne
(a)	$RbGa_2P_5O_{16}$	115,1	86,68	112,02	/	/	104,6
	$CsGa_2P_5O_{16}$	115,68	86,8	111,92	/	/	104,8
	$CsFe_2P_5O_{16}$ ⁷⁰	115,67	86,7	112,31	/	/	104,89
	$CsV_2P_5O_{16}$	115,4	87,27	113,13	/	/	105,27
(b)	$Rb_2Ta_2H(PO_4)_2P_5O_{16}$ ⁷³	122,16	106,17	122,16	/	/	116,83
(c)	$Na_3Mg_2P_5O_{16}$ ^{71,72}	120,01	133,95	133,95	/	/	129,3
(d)	$Na_4(NH_4)P_5O_{15} \cdot 4H_2O$ ⁷⁵	95,82	113,7	93,96	114,04	102,63	104,03
(e)	$Na_2MnP_5O_{15}$ ⁷⁴	110,57	110,57	106,49	106,49	105,32	107,89

Tableau III-2: Comparaison de l'ouverture des groupements pentaphosphates (angles P-P-P) pour les phases étudiées et les autres pentaphosphates et les cyclopentaphosphates répertoriés dans la littérature.

En revanche, cet angle est plus grand que celui observé dans le groupement triphosphate de $Cs_2MP_3O_{10}$ ^{21,22} ($M = Al, Ga, Cr$) ($\approx 80^\circ$) ayant la même configuration vis-à-vis d'un octaèdre MO_6 (Figure III-4a). Dans cette structure, le groupement P_3O_{10} est très resserré car il est directement relié à un autre octaèdre tandis que deux tétraèdres PO_4 supplémentaires font la jonction avec l'octaèdre suivant dans $CsM_2P_5O_{16}$, diminuant la contrainte sur les trois tétraèdres centraux du groupement P_5O_{16} (Figure III-4b).

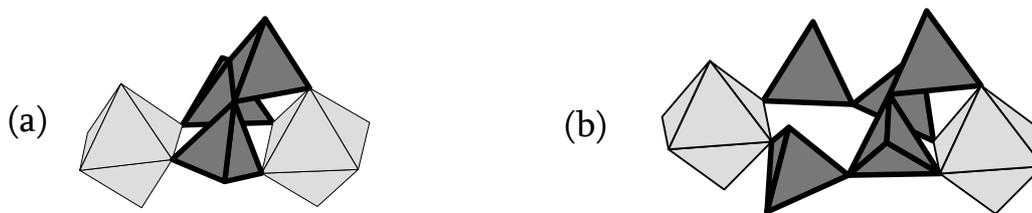


Figure III-4: Comparaison de la géométrie du groupement triphosphate dans $Cs_2GaP_3O_{10}$ **(a)** et du groupement pentaphosphate dans $CsGa_2P_5O_{16}$ **(b)**.

Ce phénomène de contrainte est aussi visible par l'examen des déformations caractéristiques des distances et des angles des cinq tétraèdres du groupement P_5O_{16} . Cette déformation est très similaire pour les quatre pentaphosphates $AM_2P_5O_{16}$. Comme nous l'avons en effet déjà remarqué à propos des diphosphates et des triphosphates, nous pouvons en effet distinguer deux groupes de distances et d'angles. Pour cela, appelons O(L) les atomes d'oxygène communs à deux groupements phosphates et O(E) les atomes restants. Les distances P-O(L) sont significativement plus élevées que la moyenne (1,602 Å) variant de 1,556 à 1,639 Å, et les angles associés O(L)-P-O(L) sont significativement plus petits que la moyenne. On peut en outre remarquer que les distances P-O(L) aux extrémités de la chaîne P_5O_{16} sont bien plus longues que la distance maximale observée dans les autres polyphosphates (1,628 Å).

Les octaèdres GaO_6 adoptent une géométrie très similaire de celle des octaèdres VO_6 et FeO_6 des isotypes au vanadium et au fer. L'octaèdre Ga(1) partage ces sommets avec trois unités P_5O_{16} : deux d'entre elles appartiennent à la même couche $[Ga_2P_5O_{19}]_\infty$ (Figure III-2b), alors que la troisième est située dans la couche adjacente (Figure III-2a). Les distances Ga(1)-O correspondantes sont les plus grandes : elles varient de 1,970(4) à 2,059(5) Å dans $RbGa_2P_5O_{16}$ et de 1,987(5) à 2,049(6) Å dans $CsGa_2P_5O_{16}$. Les trois liaisons Ga(1)-O restantes sont comprises entre 1,896(3) et 1,915(4) Å dans $RbGa_2P_5O_{16}$ et entre 1,896(5) à 1,917(6) Å dans $CsGa_2P_5O_{16}$. Cette distribution des distances Ga(1)-O en deux groupes se retrouve dans les octaèdres $V(1)O_6$ et $Fe(1)O_6$, qui montrent trois distances longues (variant de 2,014(5) à 2,053(5) Å dans $CsV_2P_5O_{16}$ et de 2,021(4) à 2,096(5) Å dans $CsFe_2P_5O_{16}$) et trois distances plus courtes (entre 1,927(5) à 1,963(5) Å dans le pentaphosphate de vanadium et entre 1,953(4) à 1,941(4) Å dans le composé au fer).

L'octaèdre Ga(2) est connecté à quatre groupes P_5O_{16} : deux d'entre eux appartiennent à la même couche $[Ga_2P_5O_{19}]_\infty$ (Figure III-2b), les deux autres groupes

appartenant respectivement aux deux couches adjacentes (*Figure III-2a*). Tous les octaèdres Ga(2)O₆ ont une liaison Ga(2)-O plus courte : 1,888(5) et 1,883(6) respectivement pour RbGa₂P₅O₁₆ et CsGa₂P₅O₁₆, à comparer à 1,914(5) Å pour V(2) dans CsV₂P₅O₁₆ et 1,917(4) Å pour Fe(2) dans CsFe₂P₅O₁₆. Dans les composés au gallium, il y a aussi une liaison Ga(2)-O plus grande (2,072(5) et 2,079(5) pour le gallophosphate de rubidium et de césium, respectivement) et quatre distances Ga(2)-O intermédiaires (allant respectivement de 1,931(4) à 1,995(4) Å et de 1,937(5) à 1,994(5) Å). Cette géométrie plutôt déformée est très similaire à celle de l'octaèdre Fe(2)O₆ observé dans CsFe₂P₅O₁₆, qui met également en jeu une distance Fe(2)-O plus longue de 2,086(5) Å et quatre distances Fe(2)-O intermédiaires entre 1,960(4) et 2,034(4) Å. Dans le composé CsV₂P₅O₁₆, l'octaèdre V(2)O₆, bien qu'il présente aussi une liaison V(2)-O(14) plus courte, semble moins déformé. Plus particulièrement, on peut noter qu'il n'a pas de liaison V(2)-O significativement plus grande que les autres.

La coordination à six voisins de Cs⁺ et Rb⁺ dans les pentaphosphates *AGa₂P₅O₁₆* est similaire à celle observée dans Cs*M₂P₅O₁₆* avec *M* = Fe, V. Néanmoins, en comparant les composés au césium, il apparaît que les distances Cs-O sont légèrement plus petites dans le pentaphosphate de gallium (de 3,081 à 3,257 Å) que dans les pentaphosphates de fer ou de vanadium (de 3,101 à 3,310 Å), en accord avec un volume de maille plus petit pour cette phase (652 Å³) que pour les deux autres phosphates de césium (673 Å³). En parallèle, les distances Ga-O observées dans CsGa₂P₅O₁₆ et RbGa₂P₅O₁₆ sont plus courtes (1,966 Å en moyenne) que les liaisons V-O et Fe-O correspondantes (1,999 Å en moyenne), comme les rayons ioniques des éléments trivalents concernés le laissaient supposer. Cela montre que la taille des tunnels dans CsGa₂P₅O₁₆ est la plus petite de la série Cs*M₂P₅O₁₆* (*M* = Ga, V, Fe) ce qui permet d'expliquer pourquoi le rubidium peut s'insérer dans la charpente [Ga₂P₅O₁₆]_∞ mais pas dans les charpentes [V₂P₅O₁₆]_∞ et [Fe₂P₅O₁₆]_∞. Les distances Rb-O dans RbGa₂P₅O₁₆ sont en effet significativement plus courtes (de 3,049 à 3,198 Å) que les distances Cs-O. Le volume de maille est également plus petit (644 Å³).

III] D – Mesures diélectriques

Les mesures de la constante diélectrique relative ϵ et du facteur de pertes $\tan(\delta)$ ont été acquises par G. Allainmat et le Dr S. Marinel en fonction de la température, de -60°C à 180°C , à 1 kHz, 500 kHz et 1 MHz. La constante diélectrique suit une dépendance linéaire en fonction de la température pour les deux composés au rubidium et au césium quelque soit la fréquence étudiée. La permittivité, autour de 4, et le coefficient de température d'environ 100 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ sont similaires pour les deux compositions. Le facteur de pertes est systématiquement en dessous de 10^{-3} . Nous pouvons donc conclure que nos composés sont deux très bons isolants. Le pic de la valeur de permittivité à 0°C pour les deux composés n'indique pas la présence de propriétés ferroélectriques puisqu'il n'est visible que pour la fréquence la plus basse et que la variation n'est pas reproductible. Ce phénomène serait donc plutôt associé à un frittage insuffisant des pastilles de poudre de nos échantillons.

Cependant, il est trop tôt pour conclure à l'absence de propriétés liées à la non centrosymétrie de ce matériau. La transition de phase accompagnant ces propriétés est en effet peut être trop élevée pour pouvoir être atteinte avec notre appareillage. Par exemple, on peut envisager poursuivre l'étude des propriétés potentielles de ces matériaux en piézo-électricité, à condition d'obtenir un échantillon sans GaPO_4 comme phase parasite. De même, les cristaux obtenus étant transparents, des propriétés d'ONL peuvent potentiellement exister, pour peu qu'un monocristal de taille suffisante soit synthétisé.

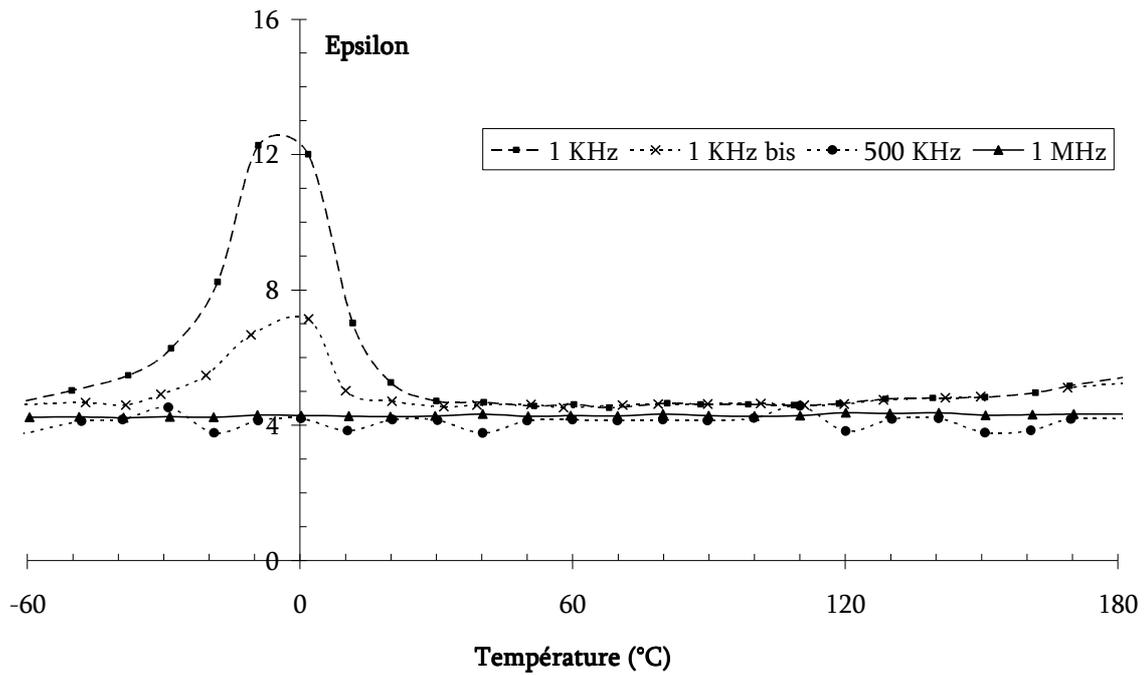


Figure III-5: Mesure en fonction de la température de la constante diélectrique ϵ d'une pastille frittée de $RbGa_2P_5O_{16}$.

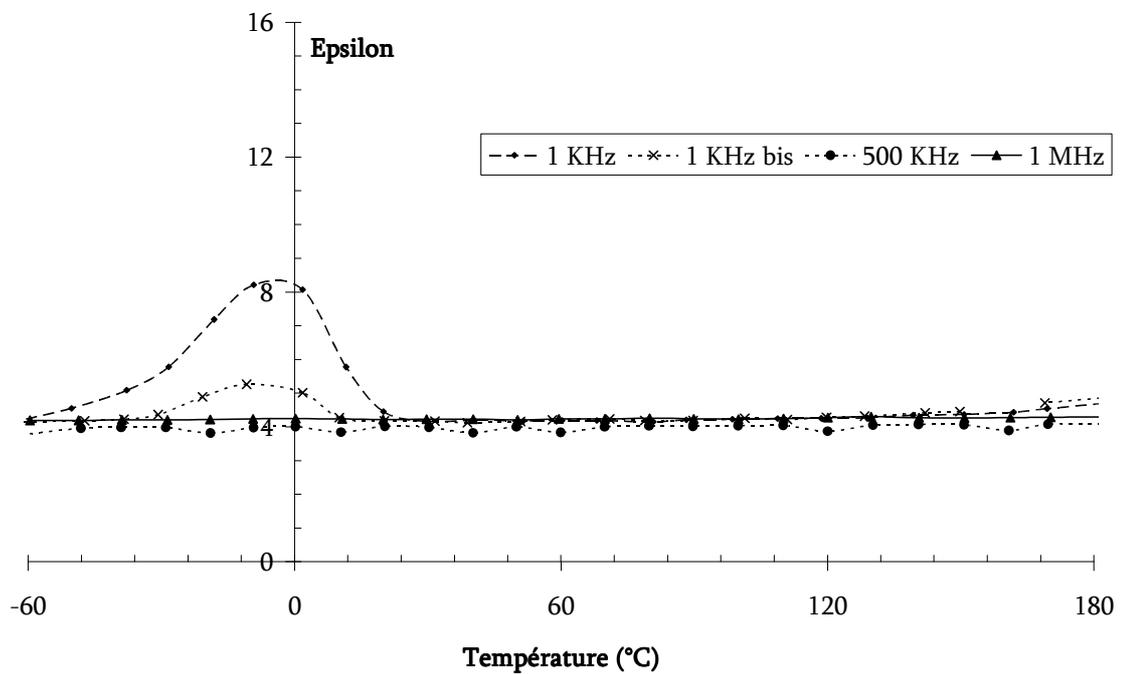


Figure III-6: Mesure en fonction de la température de la constante diélectrique ϵ d'une pastille frittée de $CsGa_2P_5O_{16}$.

Références Bibliographiques

- ¹ S. Wang, S. J. Hwu, J. Solid State Chem., 90 (1991) 31-41
- ² L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, Acta Cryst. C47 (1991) 2437-2438
- ³ A. Leclaire, J. Chardon, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, Z. Anorg. Allg. Chem. 617 (1992) 127-130
- ⁴ A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed phosphates, Ed. Plenum Press, London (1995)
- ⁵ J. Alkemper, H. Paulus, H. Fuess, Zeitschrift fuer Kristallographie, 210 (1995) 298-299
- ⁶ L. S. Ivashkevich, A. S. Lyakhov, A. F. Selevich, A. I. Lesnikovich, Zeitschrift fuer Kristallographie, 218 (2003) 32-36
- ⁷ Duc Tran Qui, S. Hamdoune, Y. Le Page, Acta Cryst. C43 (1987) 201-202
- ⁸ J. Alkemper, H. Paulus, H. Fuess, Zeitschrift fuer Kristallographie, 209 (1994) 616
- ⁹ H. N. Ng, C. Calvo, Canadian Journal of Chemistry, 51 (1973) 2613-2620
- ¹⁰ E. A. Genkina, V. A. Timofeeva, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 30 (1989) 173-175
- ¹¹ S. Poisson, F. d'Yvoire, H. D. Nguyen, E. Bretey, P. Berthet, J. Solid State Chem., 138 (1998) 32-40
- ¹² P. G. Nagorny, Dopov. Nats. Akad. Nauk. Ukr., 5 (1998) 141-146
- ¹³ N. V. Stus, V. V. Lisnyak, P. G. Nagorny, Journal of Alloys Compound, 314 (2001) 62-66
- ¹⁴ S. Gali, A. Cardenas, K. Byrappa, G. S. Gopalakrishnan, Acta Cryst. C48 (1992) 1650-1652
- ¹⁵ O. V. Yakubovich, M. S. Dadashov, B. N. Litvin, Kristallografiya, 33 (1988) 33-37
- ¹⁶ K. F. Hsu, S. L. Wang, Acta Cryst. C55 (1999) 1400-1401
- ¹⁷ I. Gruntze, S. I. Maksimova, K. K. Palkina, N. T. Chibiskova, N. N. Chudinova, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 24 (1988) 264-267
- ¹⁸ R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767
- ¹⁹ H. D. Flack, G. Bernardinelli, Acta Cryst. A55 (1999) 908-915
- ²⁰ V. A. Lyutsko, A. S. Lyakhov, G. K. Tuchkovskii, K. K. Palkina, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 36 (1991) 1165-1169
- ²¹ R. Nandini Devi, K. Vidyasagar, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2000) 1605-1608
- ²² A. Guesdon, E. Daguts, B. Raveau, J. Solid State Chem., 167 (2002) 258-264
- ²³ N. Zouari, T. Mhiri, A. Daoud, P. Gravereau, E. Lebraud, International Journal of Inorganic Materials, 2 (2000) 379-387
- ²⁴ M. T. Averbuch-Pouchot, M. Bagieu-Bucher, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 552 (1987) 171-180
- ²⁵ K. K. Palkina, S. I. Maksimova, V. G. Kuznetsov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 15 (1979) 2168-2170
- ²⁶ E. A. Merritt, M. Sundaralingam, R. D. Cornelius, Acta Crystallographica B37 (1981) 657-659
- ²⁷ E. A. Merritt, M. Sundaralingam, R. D. Cornelius, Journal of the American Chemical Society, 102 (1980) 6151-6153
- ²⁸ J. Bennazha, A. ElMaadi, A. Boukhari, E.M. Holt, Acta Cryst. C58 (2002) i76-i78
- ²⁹ J. Bennazha, A. ElMaadi, A. Boukhari, E.M. Holt, Solid State Sc., 3 (2001) 587-592
- ³⁰ R. Podor, M. Francois, N. Dacheux, J. Solid State Chem., 172 (2003) 66-72
- ³¹ E. A. Merritt, M. Sundaralingam, Acta Cryst. B37 (1981) 1505-1509

- 32** O. Jouini, M. Dabbabi, M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, A. Durif, *Acta Cryst.* C40 (1984) 728-730
- 33** A. S. Lyakhov, V. A. Lyutsko, T. N. Galkova, K. K. Palkina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 38 (1993) 1264-1269
- 34** M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B33 (1977) 1427-1431
- 35** M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B32 (1976) 1670-1673
- 36** A. S. Lyakhov, V. A. Lyutsko, T. N. Galkova, K. K. Palkina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 36 (1991) 3053-3059
- 37** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B31 (1975) 2482-2486
- 38** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Journal of Applied Crystallography*, 8 (1975) 564-564
- 39** A. S. Lyakhov, V. A. Lyutsko, L. I. Prodan, K. K. Palkina, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 27 (1991) 1014-1018
- 40** V. Lyutsko, G. Johansson, *Acta Chemica Scandinavica, Series A*, 38 (1984) 663-669
- 41** A. J. Wright, C. Ruiz-Valero, J. P. Attfield, *Journal of Solid State Chemistry*, 145 (1999) 479-483
- 42** G. Walther, R. Seydel, H. Worzala, *Materials Science Forum*, 79 (1991) 833-838
- 43** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Crystallographica C41* (1985) 1553-1555
- 44** H. Worzala, K. H. Jost, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 445 (1978) 36-46
- 45** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *C. R. Acad. Sci., Série 2*, 316 (1993) 609-614
- 46** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. Coing-Boyat, J.C. Guitel, *Acta Cryst.* B33 (1977) 203-205
- 47** A. S. Lyakhov, K. K. Palkina, A. F. Selevich, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 39 (1994) 1438-1442
- 48** G. G. Sadikov, V. P. Nikolaev, A. V. Lavrov, M. A. Porai-Koshits, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 264 (1982) 862-867
- 49** B. Klinkert, M. Jansen, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 567 (1988) 77-86
- 50** J. X. Mi, H. Borrmann, Y. X. Huang, J. T. Zhao, R. Kniep, *Zeitschrift fuer Kristallographie, New Crystal Structures*, 218 (2003) 167-168
- 51** V. V. Krasnikov, Z. A. Konstant, V. S. Fundamenskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 19 (1983) 1373-1378
- 52** M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B33 (1977) 1613-1615
- 53** A. J. Wright, J. P. Attfield, *Inorganic Chemistry*, 37 (1998) 3858-3861
- 54** A. J. Wright, J. P. Attfield, *Journal of Solid State Chemistry*, 141 (1998) 160-163
- 55** A. Hamady, T. Jouini, *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 1987-1990
- 56** E. A. Merritt, M. Sundaralingam, *Acta Cryst.* B36 (1980) 2576-2584
- 57** M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B33 (1977) 1436-1438
- 58** N. Anisimova, M. Bork, R. Hoppe, M. Meisel, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 621 (1995) 1069-1074
- 59** J. X. Mi, H. Borrmann, Y. X. Huang, J. T. Zhao, R. Kniep, *Zeitschrift fuer Kristallographie, New Crystal Structures*, 218 (2003) 169-170
- 60** Z. Ruzic Toros, B. Kojic-Prodic, R. Liminga, S. Popovic, *Inorg. Chim. Acta*, 8 (1974) 273-278
- 61** N. Kindler, M. Jansen, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623 (1997) 55-58
- 62** K. Rissouli, K. Benkhouja, A. Sadel, M. Bettach, M. Zahir, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 34 (1997) 221-230
- 63** F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1867-1869

- 64** D. M. Wiench, M. Jansen, R. Hoppe, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 488 (1982) 80-86
- 65** D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 263-269
- 66** R. Davies, D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 315-319.
- 67** D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 674-675
- 68** J. M. Bennett, B. K. Marcus, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 38 (1988) 269-279
- 69** Q. Huang, S. J. Hwu, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 1794-1799
- 70** B. Klinkert, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 567 (1988) 87-94
- 71** Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, A. I. Domanskii, J. Majling, *Kristallografiya* 23 (1978) 1264-1266
- 72** J. Majling, F. Hanic, *J. Appl. Crystallogr.*, 12 (1979) 244
- 73** G. G. Sadikov, V. P. Nikolaev, A. V. Lavrov, M. A. Porai-Koshits, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 266 (1982) 354-358
- 74** E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografiya*, 45, 4 (2000) 625-628
- 75** K. H. Jost, *Acta Cryst. B*28 (1972) 732-738

PARTIE IV : DISCUSSION

Dans cette quatrième partie, nous avons tenté de mieux comprendre certaines caractéristiques essentielles des systèmes chimiques étudiés, en resituant les phases obtenues par rapport aux autres phosphates d'aluminium, de gallium et d'indium connus. L'objectif est d'ordonner la complexité de nos structures afin d'établir les conditions expérimentales (mode de synthèse, composition chimique) pour lesquelles on maximise les chances d'obtenir une phase dont la structure présente quelques caractéristiques, simples, prédéfinies. Par ailleurs, nous avons déterminé l'influence de la nature et de la taille des cations A et M associés aux groupements phosphates sur la nature des structures observées.

I]	Analyse structurale des phosphates d'Al, Ga et In avec un alcalin, un alcalino-terreux.....	
ou NH_4^+	159
I] A –	Condensation des groupements phosphates PO_4	159
I] B –	Condensation des groupements MO_n ($M = \text{Al, Ga, In}$)	160
I] C –	Conséquences structurales de la condensation des groupements MO_n et PO_4	163
I] D –	Relations entre les structures obtenues et le mode de synthèse utilisé.....	164
II]	Évaluation de l'ouverture d'une structure.....	165
II] A –	Problématique	165
II] B –	Méthode expérimentale	165
II] C –	Densité de réseau.....	166
II] D –	Analyse topologique.....	166
III]	Définition des paramètres structuraux	167
III] A –	Paramètres τ , ε , χ et ω	167
III] B –	Définition du paramètre δ	167
III] C –	Interprétation du paramètre δ	168
III] D –	Influence des paramètres structuraux sur le degré d'ouverture d'une charpente :	
	définition du paramètre ρ	171
III] E –	Intérêt, limites et perspective	172
IV]	Influence des cations A et M sur les structures obtenues.....	175
IV] A –	Influence de l'agent structurant A	175
IV] B –	Influence de l'élément trivalent M	177
	Références Bibliographiques.....	179

I] Analyse structurale des phosphates d'Al, Ga et In avec un alcalin, un alcalino-terreux ou NH_4^+

Dans leurs revues très complètes, Durif et Averbuch-Pouchot ont mis en place une nomenclature s'appuyant sur le degré de condensation de l'anion phosphate^{1,2}. Ces entités ont été observées pour la première fois dans les phosphates simples d'alcalins *APX*, où les différentes espèces chimiques se condensent dans une solution très concentrée³ pour former un cristal ionique ou moléculaire.

I] A – Condensation des groupements phosphates PO_4

Le classement proposé par Durif s'appuie sur le nombre d'atomes d'oxygène partagés entre différents tétraèdres de groupements phosphates, à l'image de celui proposé pour les silicates⁴. Cette classification peut s'appliquer à tous les composés incluant au moins un groupement phosphate. Lorsque les tétraèdres PO_4 sont isolés les uns des autres, on obtient des monophosphates, également appelés orthophosphates dans une ancienne nomenclature. Tous les atomes d'oxygène sont alors partagés avec les cations *M*.

Nous avons également vu par ailleurs que l'anion phosphate PO_4^{3-} se condense de diverses manières pour former des polyphosphates, ou métaphosphates selon l'ancienne nomenclature. Ainsi, les tétraèdres PO_4 peuvent se lier entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène pontant, pour former les anions diphosphates $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, triphosphates $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, tétraphosphates $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ et pentaphosphates $\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$. Ces anions peuvent être désignés de manière générale à l'aide de la formule $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$, où *n* est leur degré de condensation⁵. Ces polyphosphates, également appelés oligophosphates, sont d'autant moins observés à l'état solide qu'ils sont plus condensés.

Il existe également, de manière plus rare encore à l'état solide, des cyclophosphates^{6,7} $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ dans lesquels tous les tétraèdres PO_4 partagent deux sommets avec d'autres tétraèdres (*n* = 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12). Les phases comprenant des files

infinies de tétraèdres partageant deux de leurs sommets sont appelés polyphosphates à longues chaînes et ont la même formule générale que les cyclophosphates, obtenue par ailleurs en dérivant la formule des oligophosphates pour $n \rightarrow \infty$, soit $(\text{PO}_3)_n^{n-}$.

Enfin, les composés où certains tétraèdres PO_4 partagent trois sommets avec d'autres tétraèdres PO_4 sont appelés les ultraphosphates⁸. Ces phases très denses sont observées en présence de petits cations A (comme le sodium ou les terres rares), lorsque la proportion du précurseur P_2O_5 est très élevée. C'est en suivant cette analogie que Durif a proposé comme formule générale pour ces composés $n\text{PO}_3 + m\text{P}_2\text{O}_5$, soit $\text{P}_{n+2m}\text{O}_{3n+5m}$ ou, en posant $n' = n+2m$, $\text{P}_{n'}\text{O}_{3n'-m}$. Pour compléter sa classification, Durif parle d'adduits pour désigner les structures dans lesquelles les anions phosphates sont liés à d'autres groupements chimiques ou sont en présence d'autres types d'anion phosphate.

I] B – Condensation des groupements MO_n ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

Par analogie, les groupements MO_n associés aux groupements phosphates peuvent également être décrits en terme de condensation. Très souvent, les polyèdres MO_n sont isolés les uns des autres dans la charpente, et partagent alors leurs sommets avec un groupement phosphate. Mais ils peuvent également s'assembler en unités polyédriques. Dans ce cas, les polyèdres MO_n se lient généralement par les sommets ou les arêtes, et plus rarement par les faces. Les éléments trivalents comme l'aluminium, le gallium et l'indium présentent différents types d'unités structurales finies ou d'enchaînements infinis, qui sont reportés dans le *Tableau I-1*. Trois types de coordination sont observés pour le gallium et l'aluminium : tétraédrique MO_4 , bipyramidale à base triangulaire MO_5 et octaédrique MO_6 . Les polyèdres de coordination des atomes d'indium présentent en revanche seulement la coordination octaédrique. La majorité des structures obtenues contient des octaèdres isolés, ces octaèdres partageant entre eux un ou plusieurs atomes d'oxygène dans de nombreuses configurations. Il est d'ailleurs intéressant de noter que les groupements polyphosphates sont observés uniquement en présence d'octaèdres MO_6 . Les structures contenant les autres types de polyèdres ou un mélange d'entre eux, condensés ou non, sont moins nombreuses et contiennent uniquement des monophosphates.

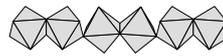
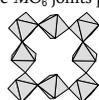
Structure à base d'octaèdre MO ₆	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
MO ₆ isolé 	Al(PO ₃) ₃ Al ₃ P ₉ O ₂₇ Al(H ₂ PO ₄) ₃ AlP ₃ O ₈ (OH) ₂ AlH ₂ P ₃ O ₁₀ LiAl(PO ₃) ₄ Li ₉ Al ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂ Na ₂ AlH ₃ (P ₂ O ₇) ₂ NaAlP ₂ O ₇ Na ₃ AlP ₃ O ₂₃ Na ₂₇ Ca ₃ Al ₃ (P ₂ O ₇) ₁₂ KAl(H ₂ P ₂ O ₇) ₂ KAlP ₂ O ₇ KAl(HPO ₄) ₂ (H ₂ O) K ₃ Al ₅ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₁₂ K ₃ Al ₅ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₁₈ RbAl(HPO₄)₂ AlPO ₄ (H ₂ O) ₂ Al(H ₂ PO ₄)(HPO ₄)H ₂ O Al ₂ (H ₂ PO ₄) ₃ (H ₂ O) ₆ (PO ₄) (H ₃ O)Al ₃ (H ₂ PO ₄) ₆ (HPO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ (H ₃ O) _{1.5} (AlP ₂ O ₈ (OH) ₂) _{1.5} (NH ₄)AlHP ₃ O ₁₀ Cs ₂ AlP ₃ O ₁₀	Ga(PO ₃) ₃ GaH ₂ P ₃ O ₁₀ Li ₉ Ga ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂ Na ₃ GaP ₃ O ₂₃ Ba ₂ GaH(P ₂ O ₇) ₂ KGaP ₂ O ₇ K ₂ Ga ₂ P ₃ O ₂₄ RbGa(HPO₄)₂ AGa₂P₃O₁₆ (A = Rb, Cs) GaPO ₄ (H ₂ O) ₂ Ga ₃ (H ₃ O)H ₆ (PO ₄) ₆ (H ₂ O) ₆ GaH ₃ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ (Cs ₂ Ga(H ₂ PO ₄)(HPO ₄) ₂)(H ₃ PO ₄)(H ₂ O) _{0.5} Cs ₂ GaH ₃ (P ₂ O ₇) ₂ Cs ₂ GaP ₃ O ₁₀ CsGaHP ₃ O ₁₀ CsGa(PO ₃) ₄	In(PO ₃) ₃ In ₂ H ₂ (P ₂ O ₇)(P ₄ O ₁₂) Li ₉ In ₂ (PO ₄) ₃ LiInP ₂ O ₇ LiIn(PO ₃ (OH)) ₂ Li ₂ In(PO ₄)(HPO ₄) Ca ₂ In(PO ₄)(HPO ₄) ₂ (H ₂ O) A ₂ In(PO ₄) ₇ (A = Ca, Sr) Na ₃ In(PO ₄) ₂ Na ₇ (InP ₂ O ₇) ₄ (PO ₄) Na _{4.11} (In ₈ (HPO ₄) ₁₄ (H ₂ O) ₆)(H ₂ O) _{12.03} Na ₂ In ₂ (PO ₃ (OH)) ₄ (H ₂ O) ABaIn ₂ (PO ₄) ₃ (A = Na, K, Cs) BaIn₂(P₂O₇)₂ A ₂ In(PO ₄) ₂ (A = K, Rb) AlIn(HPO ₄) ₂ (A = K, Rb, NH ₄ , Cs) Rb ₃ In(PO ₄) ₂ InPO ₄ (H ₂ O) ₂ (NH ₄) ₂ In(PO ₄)(HPO ₄) Cs ₃ (In ₃ P ₁₂ O ₃₆) CsIn ₂ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂
Unité de 2 MO ₆ partageant un sommet 	KAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH)(H ₂ O) ₄	/	/
Unité de 2 MO ₆ partageant une arête 	BaAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	/	CaIn ₂ (PO ₄) ₂ (HPO ₄) Na ₃ In ₂ (PO ₄) ₃ In(PO ₄)(H ₂ O)
Unité de 2 MO ₆ partageant une face 	/	/	In ₄ (P ₂ O ₇) ₃
Unité de 2 MO ₆ partageant une arête, reliés par un sommet à 2 autres MO ₆ 	AAl ₂ (OH)(OH) ₂ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) (A = K, Rb, NH ₄)	AGa₂(OH)(OH)₂(PO₄)₂(H₂O) (A = Rb, NH ₄ , Cs)	/
Chaîne de MO ₆ reliés par les arêtes en cis 	Ca ₂ Al(PO ₄) ₂ (OH)	CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)]	InPO ₄ (NH₄)In(OH)PO₄
Chaîne de MO ₆ reliés par les arêtes en trans 	Ca(H ₂ O) ₃ (CaAl ₂ (OH) ₄ (PO ₄) ₂) NaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	NaGa ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	/
Chaîne de MO ₆ reliés par les sommets 	LiAl(OH)PO ₄ LiNa ₂ HAl(PO ₄) ₂ (OH) MgAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ MgAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ (H ₂ O) ₂ Ca ₄ MgAl ₄ (PO ₄) ₆ (OH) ₄ (H ₂ O) ₁₂ CaMgAl(PO ₄) ₂ (OH)(H ₂ O) ₄ Na ₃ Al(OH)(HPO ₄)(PO ₄) Na ₄ Al(PO ₄) ₂ (OH) Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃ (H ₂ O) ₅ Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃ (H ₂ O) ₆	LiGa(OH)PO ₄ Na ₃ Ga(OH)(HPO ₄)(PO ₄)	AIn(OH)(PO ₄) (A = K, Rb, NH ₄)
Chaîne 1D d'unités de 2 MO ₆ partageant une arête, reliées par les sommets 	SrLi ₂ Al ₄ (OH) ₄ (PO ₄) ₄	/	/
Réseau 3D d'unités de 2 MO ₆ partageant une face, reliées par les sommets 	Al ₄ (OH) ₃ (PO ₄) ₃	/	/
Couche 2D de MO ₆ joints par les sommets 	NaAl ₃ (OH) ₄ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ AAl ₃ (OH) ₆ (HPO ₄)(PO ₄) (A = Ca, Sr, Ba)	/	/

Tableau I-1: Classement et description de l'état de condensation des polyèdres MO_n dans les phosphates d'aluminium, de gallium et d'indium contenant un ion alcalin, alcalino-terreux ou ammonium répertoriées dans la base de données ICSD. Voir la page suivante pour une légende plus complète.

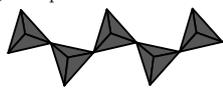
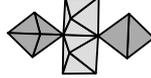
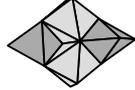
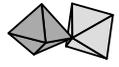
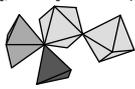
Structures à base de bipyramides trigonales MO_3	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
MO_3 isolée 	/	$(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$	/
Unité de 3 MO_3 reliées par les faces 	/	Ga_3PO_7	/
Structures à base de tétraèdres MO_4	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
MO_4 isolé 	$AlPO_4$ $Na_5Ca_2Al(PO_4)_4$ $NaCs_2Al(PO_4)_2$ $K_3Al_2P_3O_{12}$ $Rb_3Al_2P_3O_{12}$	$GaPO_4$	/
Unité de 2 MO_4 reliés par un sommet 	$Cs_2Al_2P_2O_9$	/	/
Chaîne de MO_4 reliés par les sommets 	$MgAl(PO_4)O$	/	/
Structures à base de polyèdres MO_4 et MO_5	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
Polyèdres isolés 	$NaRb_2Al_2(PO_4)_3$	$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot xH_2O$	/
Structures à base de polyèdres MO_4 et MO_6	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
Polyèdres isolés 	$AlPO_4(H_2O)$ $AlPO_4(H_2O)_{1.5}$ $Al_3P_3O_{12}(H_2O)_5$ $Al_{32}(PO_4)_{32}(H_2O)_{61,84}$ $AlPO_4(H_2O)_{2,33}$ $AAl_3(P_3O_{10})_2$ ($A = Rb, Cs$)	$RbGa_3(P_3O_{10})_2$	/
Structures à base de polyèdres MO_5 et MO_6	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
Unité de 2 MO_5 joints par les sommets à 2 MO_6 partageant une arête 	/	$NaGa_2(OH)(PO_4)$	/
Unité de 2 MO_5 joints par deux arêtes à 2 MO_6 partageant une autre arête 	$Al_2PO_4(OH)_3$	/	/
Unité de 1 MO_5 et 1 MO_6 joints par un sommet 	$KAl_2(PO_4)_2(OH)(H_2O)_2$	/	/
Unité de 1 MO_5 et 1 MO_6 partageant une arête, reliées par les sommets en chaîne 1D		$Na_3Ga_5(PO_4)_4O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$	/
Structures à base de polyèdres MO_4 , MO_5 et MO_6	Phosphates d'aluminium	Phosphates de gallium	Phosphates d'indium
Polyèdres isolés 	$AlPO_4(H_2O)_2$	$Rb_2Ga_4(HPO_4)(PO_4)_4 \cdot 0,5H_2O$	/
Unité de 2 MO_6 , 1 MO_5 et 1 MO_4 partageant 2 sommets 	/	$Na_3Ga_4O(OH)(H_2O)(PO_4)_4 \cdot H_2O$	/

Tableau I-1: (suite) Classement et description de l'état de condensation des polyèdres MO_n dans les phosphates d'aluminium, de gallium et d'indium contenant un ion alcalin, alcalino-terreux ou ammonium répertoriées dans la base de données ICSD. Les nouvelles phases découvertes dans le cadre de cette thèse sont indiquées en caractères gras.

I] C – Conséquences structurales de la condensation des groupements MO_n et PO_4

Lorsqu'un atome d'oxygène forme deux liaisons avec deux atomes M , il est soit lié à un troisième atome M (e. g. dans $Na_3Ga_4O(OH)(OH_2)(PO_4)_4 \cdot H_2O$), soit à un atome d'hydrogène en formant un groupement hydroxyle (e. g. dans $NH_4M(OH)(PO_4)$, $M = Ga, In$) ou les deux (e. g. dans $CsGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$). L'exemple du tétramère présent dans la structure de $Na_3Ga_4O(OH)(OH_2)(PO_4)_4 \cdot H_2O$ illustre bien différentes possibilités (Figure I-1). Cette propriété, capitale, trouve une justification simple dans la théorie des valences de liaison. Par exemple, dans le cas de deux octaèdres MO_6 partageant un sommet, chaque atome de gallium partage sa charge formelle (+ 3) entre six ligands, soit 0,5 électrons par liaison $M-O$. L'atome d'oxygène reçoit donc de ces deux liaisons une valence de 1 avec la charpente et a donc besoin d'un atome d'hydrogène, par exemple, pour compléter sa valence à 2.

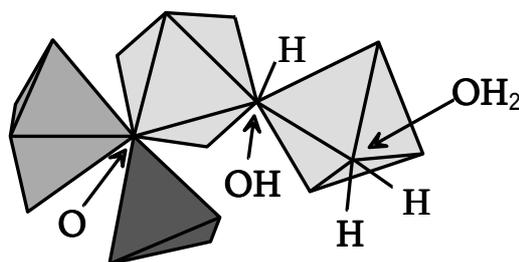


Figure I-1 : Représentation de l'unité polyédrique formée des trois polyèdres de coordination GaO_4 (en gris clair), GaO_5 (en gris intermédiaire) et GaO_6 (en gris foncé) dans $Na_3Ga_4O(OH)(OH_2)(PO_4)_4 \cdot H_2O$, mettant en évidence les configurations possibles pour les atomes d'oxygène reliés à deux ou trois atomes de gallium.

Si on applique ce raisonnement aux liaisons P-O-P, on constate au contraire un excès de valence sur l'oxygène pontant ($1,25 \times 2$ soit 0,5 électron supplémentaire). Ce phénomène se traduit par un allongement significatif des liaisons P-O qui, suivant la théorie de valence électrostatique, permet à chaque atome de se rapprocher autant que possible de sa valence théorique. Ce phénomène est couplé à un raccourcissement des autres liaisons puisque la distance moyenne caractéristique de la liaison P-O est conservée, ainsi que nous l'avons décrit lors de l'analyse des différents phosphates condensés présentés dans la *Partie III*. Une interprétation plus rigoureuse de ce phénomène caractéristique des oligophosphates a été proposée par Cruickshank¹⁰ en terme de recouvrement des orbitales $d\pi-p\pi$ du phosphore.

I] D – Relations entre les structures obtenues et le mode de synthèse utilisé

A la lumière des structures découvertes dans le cadre de cette thèse et du classement proposé pour les structures existantes, nous pouvons d'ores et déjà corréler les motifs structuraux généralement observés dans les systèmes chimiques considérés aux modes de synthèses utilisés. Ainsi, les phosphates condensés sont souvent rencontrés lors des synthèses à l'état solide, en raison de la forte condensation des précurseurs dans ces conditions. Au contraire, la concentration relativement basse des groupements phosphates en solution par rapport à l'état solide explique la prédominance des monophosphates parmi les structures formées en conditions hydrothermales.

D'autre part, la formation d'unités ou de chaînes de polyèdres de coordination de M est souvent liée à la présence d'atomes d'hydrogène dans le milieu de synthèse. Ce phénomène est donc fréquemment observé dans les charpentes de structures synthétisées par voie hydrothermale, sous la forme d'un atome d'oxygène « libre », d'un groupement hydroxyle ou d'une molécule d'eau. Au contraire, les polyèdres de coordination de M^{III} ont tendance à être isolés les uns des autres dans les phosphates synthétisés par voie solide. Dans ces composés, on ne trouve généralement pas non plus d'atome d'oxygène en position terminale, c'est-à-dire uniquement lié à 1 atome M ou P.

II] Évaluation de l'ouverture d'une structure

II] A – Problématique

Afin de parvenir à un classement homogène des différents phosphates à charpentes ouvertes, il semble pertinent d'évaluer le degré d'ouverture d'une charpente donnée, qui est lié à la fois à sa flexibilité et sa stabilité intrinsèque. L'idée est de pouvoir accéder à une mesure de l'ouverture intrinsèque d'une charpente à partir de ses caractéristiques structurales, sans tenir compte de la taille des différents cations A et M .

Il semble en fait très délicat de quantifier de manière fiable, sur des bases structurales, cette propriété pourtant essentielle. Nous avons déjà évoqué les paramètres justifiant le caractère ouvert de ces structures, c'est-à-dire la taille de l'agent structurant, la flexibilité dans la coordination des éléments trivalents et la présence d'atomes d'oxygène terminaux. Ils décrivent correctement les raisons de l'ouverture mais uniquement de manière qualitative.

II] B – Méthode expérimentale

Jusqu'à présent, la plupart des efforts dans ce domaine sont issus des études sur les zéolithes. Par exemple, il est possible de mesurer la surface spécifique des structures microporeuses, avec la méthode BET par exemple¹¹. D'une part, la mesure effectuée va dépendre de la qualité de l'échantillon testé (mode de préparation notamment). Mais surtout, cette méthode suppose de retirer l'agent structurant des tunnels et cavités de la charpente avant de le remplacer par une molécule sonde. Les structures ouvertes n'étant pas stables en absence de l'agent structurant, cette méthode ne peut donc pas s'appliquer aux matériaux considérés ici.

II] C – Densité de réseau

Une autre méthode, utilisée pour caractériser la porosité des zéolithes, consiste à calculer la densité de réseau d'une charpente, c'est-à-dire le nombre d'atomes en coordination tétraédrique pour un volume de 1000 \AA^3 . Cette deuxième méthode ne nécessite donc pas d'autres caractérisations que celle de la structure des matériaux. Pour l'adapter à l'étude des phosphates, il convient d'étendre la définition de la densité de réseau à l'ensemble des atomes constituant la charpente mixte, et pas seulement à ceux en coordination T. Cependant, les études réalisées sur l'application de cette méthode aux charpentes mixtes montrent qu'il n'est plus possible dans ce cas de comparer quantitativement les valeurs de densités de réseau calculées¹².

En outre, les résultats de ces deux méthodes empiriques dépendent fortement de la nature des différents cations A et M constituant une structure. On n'a donc pas accès à une mesure qui serait intrinsèquement reliée à une topologie donnée, nonobstant les éléments qui constituent la charpente ou qui y sont insérés. Ce problème est moins gênant concernant les zéolithes, où la substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium ne modifie pas significativement le volume de la maille.

II] D – Analyse topologique

Par définition, l'analyse topologique semble en mesure de dépasser cette limite. Les outils qu'elle apporte décrivent en effet très précisément les caractéristiques structurales d'une charpente. On peut déterminer le nombre de polyèdres encadrant un tunnel ou une cavité, la coordination des éléments trivalents, le nombre d'atomes d'oxygène terminaux ou encore la condensation des anions phosphates de la charpente^{13,14}.

Les travaux réalisés dans ce domaine¹² mettent en avant un paramètre susceptible de décrire plus quantitativement le degré d'ouverture d'une charpente, à savoir le taux d'oxygène de la charpente. Dans notre cas, l'analyse des structures montre que le rapport $n(\text{O})/n(\text{P})$ a tendance à augmenter avec le degré de condensation des polyèdres MO_n , c'est-à-dire le nombre d'atomes d'oxygène terminaux, et à diminuer avec le degré de condensation de l'anion phosphate, comme nous allons maintenant le développer.

III] Définition des paramètres structuraux

III] A – Paramètres τ , ε , χ et ω

Pour mieux rendre compte des différents paramètres structuraux, nous avons choisi de ramener arbitrairement le nombre d'atomes de phosphore à 1, quelle que soit la composition étudiée. Cette opération permet la comparaison des différentes structures sans avoir à prendre en compte le nombre de motifs par maille et se justifie car l'atome de phosphore est l'élément invariant de tous les phosphates. Pour une formule donnée, il suffit alors de diviser la stœchiométrie de chaque élément par celle du phosphore pour définir les paramètres τ et ε , désignant les rapports M/P et A/P , respectivement. Pour les phosphates hydratés, en général synthétisés par voie hydrothermale, la présence d'eau dans le milieu réactionnel implique la présence de deux nouveaux paramètres, que nous avons désigné par les symboles χ et ω . χ représente le nombre d'atomes d'hydrogène intégrés à la charpente par rapport au nombre d'atomes de phosphore tandis que ω renseigne sur le nombre de molécules d'eau présentes dans les tunnels par rapport au nombre d'atomes de phosphore. L'ion hydroxonium H_3O^+ , parfois présent dans les structures, est considéré au même titre qu'un agent structurant A , et sa proportion est donc comptabilisée à travers le paramètre ε .

III] B – Définition du paramètre δ

La stabilité des phosphates est d'autant plus grande que leur structure obéit aux troisième et quatrième règles de Pauling, décrivant la stabilité des édifices ioniques cristallins^{15,16}. La troisième règle stipule que deux polyèdres du même élément (élément trivalent ou phosphore) d'une charpente ont tendance à ne pas partager de sommets. La quatrième règle indique que les différents polyèdres d'une charpente ont tendance à ne pas partager d'arêtes, et encore moins de faces. Ces règles, basées sur des considérations électrostatiques simplificatrices, indiquent que les structures de phosphates présentant des

groupements phosphates condensés, ou des unités voire des chaînes infinies de polyèdres MO_n , sont moins stables que les composés respectant une alternance stricte de polyèdres MO_n et PO_4 joints par les sommets. Elles sont le pendant structural des considérations thermodynamiques sur la stabilité de la plupart des phosphates qui se décomposent vers des structures plus simples, pour lesquelles cette alternance est respectée. Rappelons ici l'exemple des gallophosphates complexes qui se décomposent sous l'effet de la chaleur pour former $GaPO_4$.

Les règles de Pauling reviennent à dire que la stabilité d'une structure augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène qui sont liés à la fois à un atome M et un atome P . En faisant l'hypothèse que le nombre d'atomes d'oxygène terminaux est nul, on constate que le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de phosphore est relativement constant. En effet, les formules générales décrivant les oligophosphates P_nO_{3n+1} , les cyclophosphates P_nO_{3n} , les polyphosphates à longue chaîne $(PO_3)_n$ ou les ultraphosphates P_nO_{3n-m} indiquent que le nombre d'atomes d'oxygène est environ trois fois plus grand que celui des atomes de phosphore. Nous pouvons donc définir un paramètre δ selon la formule : $\delta = \frac{n(O) - 3 \times n(P)}{n(P)}$, où $n(O)$ et $n(P)$ désignent respectivement le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de phosphore dans la maille.

Ainsi, les structures n'incluant pas d'atome d'hydrogène dans leur charpente ont pour formule générale $A_e M_\tau PO_{3+\delta}$ et les phosphates hydratés $A_e M_\tau PO_{3+\delta} H_\chi \cdot \omega H_2O$.

III] C – Interprétation du paramètre δ

Dans le cas des structures non hydratées, le paramètre δ peut s'interpréter comme un indice de la répartition des liaisons $M-O-M$ et $P-O-P$ dans la structure. En cela, il est un outil pertinent pour estimer l'écart de la structure à la configuration la plus stable selon les règles de Pauling, *i. e.* pour $\delta = 1$. Si $\delta > 1$, la structure a tendance à contenir des unités ou des chaînes infinies de polyèdres MO_n condensés, synonymes d'une relative ouverture par l'existence d'atomes d'oxygène terminaux. Au contraire, si $\delta < 1$, la structure a tendance à renfermer des groupements phosphates condensés, synonymes d'une relative fermeture. Notons toutefois que δ peut être en théorie égal à 1 alors qu'un diphosphate est présent dans la structure si deux polyèdres MO_n y partagent également un sommet.

Les trois paramètres sont reliés par la relation d'électroneutralité $1 + 2\delta - b\tau - a\varepsilon = 0$, où b représente la valence du cation M (ici $b = 3$) et a représente la valence du cation A (ici $a = 1$ ou $a = 2$). Il apparaît donc qu'en réalité ces systèmes sont définis uniquement par deux paramètres indépendants. Si on fait varier la proportion de A et M par rapport à P , donc les paramètres τ et ε , le paramètre δ est fixé en fonction du degré d'oxydation des cations A et M associés.

On peut alors visualiser sur un diagramme ternaire les différentes valeurs de δ pour un système chimique donné. La *Figure III-1* représente ces zones pour les systèmes étudiés au cours de cette thèse c'est-à-dire, pour $b = 3$, $a = 1$ et $a = 2$. De plus, les compositions des différentes phases existantes n'incluant pas d'hydrogène y sont indiquées, pour les systèmes chimiques analysés dans le *Tableau I-1*. La *Figure III-1a* concerne les systèmes comprenant un ion alcalin et la *Figure III-1b* les systèmes comprenant un ion alcalino-terreux. Les extrémités des droites tracées sur le diagramme correspondent aux compositions des phosphates simples de M ou de A . On maximise les chances de trouver les monophosphates pour $\delta = 1$, les phosphates condensés pour $0 < \delta < 1$, les polyphosphates à longues chaînes pour $\delta = 0$ et les ultraphosphates pour $\delta < 0$.

Cette représentation, basée sur des critères structuraux, est plus précise que le simple critère chimique, qui revient en effet à affirmer qualitativement que la condensation des phosphates a naturellement tendance à augmenter avec la proportion de phosphore. La définition du paramètre δ , en accentuant la partie « flexible » de la stœchiométrie en oxygène d'une charpente, permet donc d'orienter les synthèses en fonction du type de structure voulue.

Pour les phosphates contenant des atomes d'hydrogène, les paramètres sont associés par la relation d'électroneutralité $1 + 2\delta - b\tau - a\varepsilon - \chi = 0$. L'introduction d'un paramètre indépendant supplémentaire rend l'interprétation des différentes zones du diagramme dans le plan plus délicate. En effet, les droites matérialisées sur les diagrammes ternaires de la *Figure III-1* ne correspondent plus seulement à δ mais à la valeur $\delta - \chi/2$.

Il faudrait alors représenter les différentes compositions dans un diagramme (de forme tétraédrique) présentant une dimension supplémentaire, pour tenir compte de la proportion en H_2O dans le système. En l'état, on notera simplement que la zone d'exploration des systèmes chimiques est plus étendue par voie hydrothermale qu'en

synthèse à l'état solide, comme le montre l'examen de la répartition des compositions des phosphates contenant de l'hydrogène reportés dans le *Tableau I-1*. La *Figure III-1c* concerne les systèmes comprenant un ion alcalin, ammonium ou hydroxonium et la *Figure III-1d* les systèmes comprenant un ion alcalino-terreux.

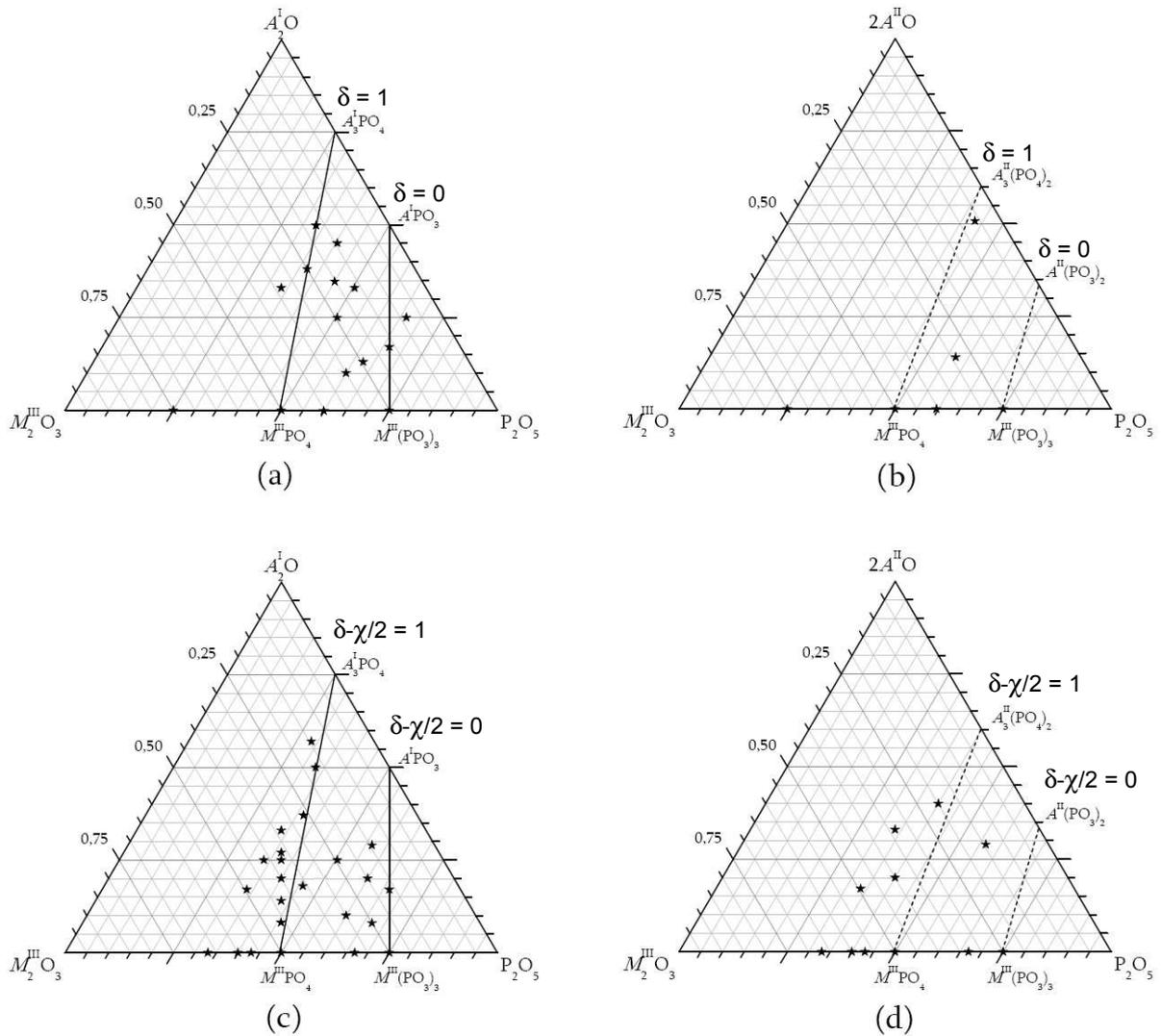


Figure III-1 : Visualisation des compositions des phases ne contenant pas d'hydrogène, répertoriées dans le *Tableau I-1*, pour les systèmes contenant un cation alcalin (a) et un cation alcalino-terreux (b). Le paramètre δ est matérialisé sur les diagrammes ternaires correspondants pour $b = 3$ en fonction de a ($a = 1$ en trait plein (a) et $a = 2$ en pointillé (b)). Les extrémités des droites tracées correspondent aux compositions des phosphates simples de M ou de A. Les compositions des phases contenant de l'hydrogène sont indiquées à titre de comparaison pour les systèmes contenant un cation alcalin, ammonium ou hydroxonium (c) et un cation alcalino-terreux (d).

III] D – Influence des paramètres structuraux sur le degré d'ouverture d'une charpente : définition du paramètre ρ

L'ouverture de la charpente dépend à la fois de paramètres structuraux décrivant l'ouverture intrinsèque de la charpente (δ et χ principalement, et τ dans une moindre mesure) et de paramètres chimiques liés à la proportion, la taille et la coordination des différents cations A et M présents (τ , ε et ω). L'augmentation de ε et ω implique en effet l'augmentation de la proportion d'agents structurants dans la charpente, donc son ouverture.

L'augmentation de τ indique l'augmentation de la proportion de l'élément trivalent qui est l'élément « flexible » de la charpente par rapport aux groupements phosphates, en raison des différentes géométries possibles pour MO_n . Elle est donc corrélée à une tendance plus grande à la formation d'unités ou de chaînes au détriment de la formation d'anions polyphosphates. Cette notion est reliée directement aux paramètres δ et χ , donc le paramètre τ n'influence l'ouverture d'une charpente que de manière indirecte. Par exemple, des valeurs élevées pour δ et τ sont observées avec la structure de $Ga_3PO_7^{17}$ ($\delta = 4$ et $\tau = 3$) sans pour autant que cette structure soit ouverte. Cette phase, synthétisée dans des conditions de pression drastiques en l'absence d'agent structurant, est au contraire certainement la plus dense des structures du système Ga-P-O connues à ce jour.

Une description de l'ouverture de la charpente peut être approchée en calculant la valeur $\frac{\varepsilon + \omega}{1 + \tau}$, c'est-à-dire $\frac{n(A) + n(H_2O)}{n(P) + n(M)}$ ou encore le rapport entre la proportion d'agent structurant et la proportion d'atomes de la charpente d'une structure. Ce calcul peut être amélioré en multipliant ce rapport par un facteur lié à la souplesse de la charpente. Cette caractéristique étant directement reliée aux paramètres δ et χ , nous proposons d'évaluer le degré d'ouverture avec la formule $\rho = \frac{\varepsilon + \omega}{1 + \tau} \cdot (\delta + \chi)$.

Rappelons toutefois le caractère potentiel de ce degré d'ouverture, puisque les charpentes s'effondreraient en l'absence d'agents structurants. De plus, ce paramètre ne tenant pas compte de la taille des éléments A et M , il reflète une grandeur associée à une

topologie donnée, comparable si toutes les charpentes considérées étaient constituées du même couple de cations A et M .

Le *Tableau III-1* indique les valeurs prises par ces paramètres pour les différentes structures présentées dans le cadre de cette thèse, ainsi que le résultat du calcul effectué pour les classer, par ordre décroissant, en fonction de leur degré d'ouverture (en gras). A titre de comparaison, nous avons effectué ce calcul pour les autres gallophosphates, puisque nous avons principalement exploré ces systèmes chimiques. La colonne « S » indique le mode de synthèse utilisé (H : par voie hydrothermale ; HP : par voie hydrothermale haute pression ; S : à l'état solide ; Ch : par évaporation en solution ; ChM : par évaporation en solution sous agitation micro-ondes ; F : méthode de flux). Les caractéristiques structurales de chaque phase sont également synthétiquement indiquées. La colonne « D » indique la dimensionnalité de la charpente. La colonne « MO_n » indique le type de coordination n observé pour M dans la structure et la colonne « cond. M » si les polyèdres MO_n forment des unités polyédriques ou des chaînes. La colonne « PO_4 » indique le degré de condensation des groupements phosphates dans la charpente (n : n -phosphate ; C_n : cyclo- n -phosphate ; ∞ : polyphosphate à longue chaîne ; ultra : ultraphosphates).

III] E – Intérêt, limites et perspective

Remarquons tout d'abord que le classement effectué dans le *Tableau III-1* montre que certaines structures tridimensionnelles ont un degré d'ouverture ρ plus élevé que les structures bidimensionnelles ou monodimensionnelles, ce qui peut paraître paradoxal. Cette remarque met surtout l'accent sur l'importance primordiale de la taille de l'agent structurant inséré dans les structures considérées. Nous avons vu en effet que les structures uni- ou bidimensionnelles doivent leur stabilité à des liaisons hydrogène. L'ouverture, ici l'espace entre les couches ou les chaînes constituant ces structures, peut donc être moins prononcée que celle permise par la plus grande stabilité des structures tridimensionnelles.

Formule	τ	ε	ω	δ	χ	ρ	S	D	MO_n	cond. M	PO_4
$Na_3Ga(OH)(HPO_4)(PO_4)$	0,50	1,50	0,00	1,50	1,00	2,50	H	3	6	chaîne	1
$Ga_3(H_3O)H_8(PO_4)_6(H_2O)_6$	0,50	0,17	1,00	1,00	1,33	1,81	Ch	3	6		1
$AGa_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot (H_2O)$ ($A = Rb, NH_4, Cs$)	1,00	0,50	0,50	2,00	1,50	1,75	H	3	6	unité	1
$GaH_3(PO_4)_2(H_2O)_2$	0,50	0,00	1,00	1,00	1,50	1,67	H	3	6		1
$LiGa(OH)PO_4$	1,00	1,00	0,00	2,00	1,00	1,50	H	3	6	chaîne	1
$(NH_4)M(OH)PO_4$ ($M = Ga, In$)	1,00	1,00	0,00	2,00	1,00	1,50	H	2		chaîne	1
$Na_3Ga_5(PO_4)_4O_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$	1,25	0,75	0,50	2,00	0,50	1,39	H	3	5+6	chaîne	1
$(Cs_2Ga(H_2PO_4)(HPO_4)_2)(H_3PO_4)(H_2O)_{0,5}$	0,25	0,50	0,13	1,00	1,75	1,38	ChM	1	6		1
$Na_3(Ga_4O(OH)(H_2O)(PO_4)_4)(H_2O)$	1,00	0,75	0,25	1,75	0,75	1,25	H	3	4+5+6	unité	1
$NaGa_3(PO_4)_2(OH)_4$	1,50	0,50	0,00	3,00	2,00	1,00	H	3	6	chaîne	1
$CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$	1,00	0,50	0,00	2,00	1,50	0,88	H	2	6	chaîne	1
$AM(HPO_4)_2$ ($A = Cs, Rb ; M = Al, Ga, In$)	0,50	0,50	0,00	1,00	1,00	0,67	H	3	6		1
$(NH_4)_3Ga_2(PO_4)_3$	0,67	1,00	0,00	1,00	0,00	0,60	H	3	5		1
$Li_9Ga_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$	0,38	1,13	0,00	0,63	0,00	0,51	H	2	6		1+2
$NaGa_2(OH)(PO_4)_2$	1,00	0,50	0,00	1,50	0,50	0,50	H	3	5+6	unité	1
$Cs_2GaH_3(P_2O_7)_2$	0,25	0,50	0,00	0,50	0,75	0,50	Ch	1	6		2
$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6 \cdot 1,55H_2O$	1,00	0,33	0,26	1,33	0,33	0,49	H	3	4+5		1
$Rb_2Ga_4(HPO_4)(PO_4)_4 \cdot 0,5H_2O$	0,80	0,40	0,10	1,00	0,20	0,33	H	3	4+5+6		1
$Ba_2GaH(P_2O_7)_2$	0,25	0,50	0,00	0,50	0,25	0,30	HP	1	6		2
$Cs_2Ga_6(OH)_2(PO_4)_6$	1,00	0,33	0,00	1,33	0,33	0,28	H	3	4+5		1
$KGaP_2O_7$	0,50	0,50	0,00	0,50	0,00	0,17	S	3	6		2
$Cs_2GaP_3O_{10}$	0,33	0,67	0,00	0,33	0,00	0,17	S	2	6		3
$CsGaHP_3O_{10}$	0,33	0,33	0,00	0,33	0,33	0,17	Ch	2	6		3
$BaIn_2(P_2O_7)_2$	0,5	0,25	0	0,5	0	0,08	S	3	6		2
$RbM_3(P_3O_{10})_2$ ($M = Ga, Al$) $CsAl_3(P_3O_{10})_2$	0,50	0,17	0,00	0,33	0,00	0,04	S	3	4+6		3
$AGa_2P_5O_{16}$ ($A = Rb, Cs$)	0,40	0,20	0,00	0,20	0,00	0,03	S	3	6		5
Ga_3PO_7	3,00	0,00	0,00	4,00	0,00	0,00	HP	3	5	unité	1
$GaH_2P_3O_{10}$	0,33	0,00	0,00	0,33	0,67	0,00	Ch	3	6		3
$GaPO_4$	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	S	3	4		1
$Ga(PO_3)_3$	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Ch	3	6		∞
$K_2Ga_2P_8O_{24}$	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	Ch	3	6		C8
$CsGa(PO_3)_4$	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	F	3	6		∞
$Na_3GaP_8O_{23}$	0,13	0,38	0,00	-0,13	0,00	-0,04	Ch	3	6		ultra

Tableau III-1 : Classement des nouvelles phases découvertes dans le cadre de cette thèse (en caractères gras) parmi les autres gallophosphates connus, suivant le degré d'ouverture ρ . Se reporter au texte pour la légende complète.

Par ailleurs, il apparaît qu'aucune combinaison des paramètres δ et χ n'est en mesure de déterminer avec précision la proportion et la répartition sur M et/ou P d'atomes d'oxygène « libres », groupements hydroxyle ou molécules d'eau structurales, qui serait l'expression la plus juste du paramètre de flexibilité. Le paramètre multiplicateur $\delta + \chi$ évalue ce facteur de façon moins précise mais il est utile en première approximation. Un exemple de cas limite est rencontré pour $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, où deux atomes d'oxygène terminaux sont présents dans l'unité asymétrique de la maille avec un facteur $\delta + \chi = 1$. Cependant, en prenant en compte la proportion d'agent structurant dans le calcul de ρ , la charpente de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ est classé avant celle de $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$, ce qui est cohérent avec une observation intuitive des deux structures.

La formule retenue pour calculer ρ semble donc pertinente pour évaluer le degré d'ouverture potentiel d'une charpente. Pour autant, la méthode proposée ici n'a pas, en l'état, de valeur prédictive quant aux structures susceptibles de se former ou aux substitutions susceptibles de pouvoir s'effectuer pour une structure donnée. En revanche, le paramètre δ apporte des informations assez précises et quantitatives sur les caractéristiques des structures existantes. En particulier, la visualisation de δ sur un diagramme ternaire peut orienter les recherches de nouvelles structures. De plus, le *Tableau III-1* montre une corrélation nette entre les motifs structuraux observés dans les structures et le mode de synthèse utilisée. Dans les composés synthétisés par voie hydrothermale, on a exclusivement des groupements monophosphates mais les polyèdres MO_n ont tendance à se condenser, tandis que dans les composés synthétisés par voie solide les phosphates sont condensés mais les polyèdres MO_n sont isolés les uns des autres.

Pour conclure, on peut imaginer améliorer la méthode en introduisant des facteurs tenant compte de la taille des différents cations A et M présents, et en détaillant davantage les caractéristiques topologiques des phases étudiées. En réalité, il faudrait sans doute établir une méthode plus puissante, mais aussi plus complexe, basée sur une exploitation plus complète des calculs de valence électrostatique^{18,19,20}. Nous avons vu en effet que ce calcul s'appuie sur une matrice de coordination décrivant synthétiquement la topologie d'une structure donnée, couplée à des paramètres empiriques sur la nature des éléments qui y sont présents.

IV] Influence des cations A et M sur les structures obtenues

Il n'y a pas de règles simples concernant les substitutions susceptibles d'avoir lieu pour un système chimique donné. Tout d'abord, puisque la taille des cations A évolue beaucoup plus rapidement que celle des cations M , l'agent structurant inséré a une influence beaucoup plus importante que M sur les structures obtenues. La notion fondamentale à retenir semble être le degré de déformation acceptable pour une structure donnée. Cette notion est fortement corrélée au degré d'ouverture d'une charpente qui est très difficile à quantifier, comme nous venons de le voir. La détermination du degré de déformation d'une charpente serait pourtant de nature à permettre la détermination des cations A et M pouvant se substituer à une structure existante, principalement sur des critères stériques. Même si le formalisme que nous venons de développer n'est pas en mesure de mettre en évidence des corrélations fortes et prédictives entre degré d'ouverture et substitution, on peut relever différents types de comportements vis-à-vis des substitutions observées parmi les structures décrites dans les parties *II* et *III*.

IV] A – Influence de l'agent structurant A

Notons pour commencer l'extraordinaire souplesse de la charpente de la structure de type leucophosphate, la plus ouverte des structures décrites selon le classement du *Tableau III-1*. Pour les gallophosphates, outre les structures déjà décrites contenant les ions Rb^+ , H_3O^+ et NH_4^+ , de tailles similaires, nous avons pu en effet mettre la phase contenant l'ion Cs^+ . Il est d'ailleurs probable que la présence de molécules d'eau dans les tunnels à côté des différents ions joue un rôle non négligeable dans la grande stabilité de cette structure, en compensant les déformations induites par ces substitutions. Cette capacité à accueillir les différents cations alcalins va de pair avec l'observation de phénomènes de désordre à l'intérieur des tunnels.

Il reste sans doute à découvrir de nombreuses phases adoptant cette structure, étant donné le grand nombre de phosphates d'ammonium déjà isolés, qui contiennent les éléments trivalents aluminium, gallium, vanadium, molybdène et fer. Sans préjuger de l'existence de ces nouvelles phases, on peut cependant tirer des enseignements des phases existantes. En effet, on remarque que l'introduction dans la charpente d'un cation trivalent de plus grande taille, ici le gallium à la place de l'aluminium, autorise parallèlement l'introduction d'un cation alcalin de plus grande taille, puisque l'aluminophosphate de césium n'a pas été décrit à ce jour. Il est en revanche probable que la structure de type leucophosphate avec du césium existe pour les phosphates des éléments de transition trivalents. A l'inverse, aucune phase observant ce type structural n'a été observé en présence de sodium. Le gallophosphate de sodium $\text{NaGa}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ présente une charpente différente, bien que très proche, de la structure type leucophosphate. De même, les aluminophosphates de sodium de même formule cationique présentent d'autres structures. D'ailleurs, à côté de $\text{KAl}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d'autres phases mettant en jeu des unités structurales différentes apparaissent déjà dans ce système pour la même stœchiométrie $\text{K} : \text{Al} : \text{P}$ (*Tableau I-1*).

Les mêmes phénomènes se produisent pour les phases synthétisées à l'état solide et présentant un degré d'ouverture moindre. Par exemple, nous avons vu que l'existence de la phase $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, à côté de $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$, s'explique par la plus petite taille de l'atome de gallium par rapport à celles des atomes de fer et de vanadium dans $\text{CsFe}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ et $\text{CsV}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$. Au contraire, la substitution du rubidium par le césium, parallèlement à celle de l'aluminium par le gallium dans les triphosphates $AM_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ entraîne une modification structurale de la charpente.

Il faut également garder à l'esprit que, pour un même système chimique et à une même composition, il est possible d'observer des structures différentes. Par exemple, trois formes existent pour la composition $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}$, et deux pour $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ ou $A\text{V}(\text{HPO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{NH}_4$). De même, il semble que les phases $AM(\text{HPO}_4)_2$ puissent adopter à la fois une forme triclinique ou rhomboédrique, du moins pour certains systèmes chimiques. En attendant de découvrir l'ensemble des phases existantes pour cette famille, il semble cependant impossible d'analyser la formation de l'une ou l'autre des deux formes en fonction du couple de cations A et M présents.

Concernant les structures synthétisées par voie hydrothermale, il faut également noter que les phases comportant le groupement ammonium semblent se former plus facilement que celles contenant un autre cation alcalin, quand les deux espèces sont présentes simultanément en solution. Ce phénomène est illustré par la synthèse systématique, en présence de l'ion NH_4^+ , d'un mélange des trois phases de gallophosphate d'ammonium existantes : $\text{NH}_4\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$. Il peut s'interpréter de deux façons. D'une part, la présence d'ion ammonium étant en général corrélée à l'utilisation du précurseur $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, la concentration en ions ammonium était généralement plus élevée dans le milieu de synthèse que celle du précurseur alcalin ou alcalino-terreux. D'autre part, et plus fondamentalement, la capacité de l'ion ammonium à former de nombreuses liaisons hydrogène, suivant les quatre directions autorisées par sa symétrie tétraédrique, semble de nature à fortement stabiliser les structures créées en sa présence.

Pour autant, de nombreuses phases ne contenant pas d'ions ammonium ont pu être formées en utilisant d'autres conditions de synthèse. Les phases contenant du césium sont particulièrement intéressantes, car leurs structures sont à la frontière des composés contenant exclusivement des cations alcalins plus petits et des cations organiques plus grands. L'évolution des structures $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$, $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ et $\text{en}_{0,5}\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$ est à ce titre particulièrement frappante. On peut constater que la présence de césium s'accompagne dans ce cas de l'existence d'une liaison hydrogène inusuelle. Dans le même ordre d'idée, la transition de la phase $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ vers sa forme déshydratée $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, isotype de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, s'accompagne d'une mobilité inusuelle du cation césium dans les tunnels de sa charpente.

IV] B – Influence de l'élément trivalent *M*

L'agent structurant n'est pas le seul à avoir une influence déterminante sur la nature des structures obtenues. On observe également une évolution manifeste des structures en fonction de l'élément trivalent qui les compose, en raison de ses caractéristiques chimiques.

D'un point de vue structural tout d'abord, certaines unités structurales primaires sont observées préférentiellement suivant la nature de l'élément trivalent. Ainsi, l'aluminium, bien qu'il puisse assez facilement adopter une géométrie bipyramidale à base triangulaire ou octaédrique, a plus tendance à conserver dans les phosphates la géométrie tétraédrique, généralement observée dans les zéolithes, que le gallium. Au contraire, l'indium est toujours observé en coordination octaédrique. Le gallium, pour sa part, peut observer les trois coordinations possibles, même si la coordination tétraédrique est plus rarement observée.

On retrouve cette évolution dans les caractéristiques topologiques des structures observées. L'aluminium se trouve ainsi le plus souvent dans des polyèdres isolés, c'est-à-dire exclusivement reliés à des groupements phosphates. Il peut également être sous la forme d'unités ou de chaînes infinies, avec les petits cations alcalins et alcalino-terreux. L'indium a davantage tendance à former des chaînes infinies avec des cations plus volumineux, comme dans $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$. Le gallium, pour sa part, peut former l'ensemble de ces motifs structuraux. Ses structures sont isotypes de celles de composés à l'indium, comme pour $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$, mais aussi de composés à l'aluminium, comme pour $\text{NH}_4\text{M}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{RbM}(\text{HPO}_4)_2$ ou $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. En revanche, il n'existe pas à notre connaissance de structures isotypes entre les composés à base d'aluminium et ceux à base d'indium.

On peut également constater que les phosphates d'indium étudiés lors de cette thèse sont isotypes de phosphates d'éléments de transition trivalents quand ils ne le sont pas de phosphates de gallium. C'est le cas de $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, dont la structure est isotype des phases $\text{BaM}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Ti}$) ou encore de $\text{CsIn}(\text{HPO}_4)_2$, isotype des phases $\text{AV}(\text{HPO}_4)_2$ ($A = \text{NH}_4, \text{Rb}$). Même si chaque système chimique présente des structures qui ne sont observées dans aucun autre, nous pouvons donc nous rendre compte que l'indium a tendance à se comporter structuralement comme les éléments de transition trivalents dans les phosphates. De la même manière que le césium pour les alcalins, les phosphates de gallium présentent donc, d'un point de vue structural, un comportement charnière entre les phosphates d'aluminium (souvent substitué par le fer) et les phosphates d'indium et de nombreux éléments de transition trivalents.

Références Bibliographiques

- ¹ A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed phosphates*, Ed. Plenum Press, London (1995)
- ² M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Topics in Phosphate Chemistry*, Ed. WorldScientific Publishing Co., London-Singapore (1996)
- ³ S. H. Swafford, A. Boutfessi, A. Boukhari E. M. Holt, *Structural Chemistry*, 12 (2001) 219-224
- ⁴ F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates : Structure, Bonding and Classification*, Ed. Springer, Berlin (1985)
- ⁵ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Annual Review of Materials Science*, Vol. 21, (1991), 65-92
- ⁶ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, 5 (1994) 1-160
- ⁷ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Eur. Journal of Solid State Inorganic Chemistry.*, 8 (1991) 9-22
- ⁸ M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Zeitschrift für Kristallographie*, 201 (1992) 69-92
- ⁹ A. Guesdon, Y. Monnin, B. Raveau, *J. of Solid State Chemistry*, 177 (2003) 181-188
- ¹⁰ D. W. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486-5505
- ¹¹ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319
- ¹² F. Liebau, H. Küppers, *Acta Cryst. B58* (2002) 457-462
- ¹³ L. B. McCusker, F. Libeau, C. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry*, 73 (2001) 381-394
- ¹⁴ F. Libeau, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 15-72
- ¹⁵ L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1010-1026
- ¹⁶ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Ithaca, Ed. Cornell University Press, New York (1960)
- ¹⁷ S. Boudin, K. H. Lii, *Acta Cryst. C54* (1998) 5-7
- ¹⁸ I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry : The Bond Valence Model*, IUCr Monograph on Crystallography, 12, Ed. Oxford University Press (2002)
- ¹⁹ F. C. Hawthorne, *Acta Cryst. B50* (1994) 481-510
- ²⁰ F. C. Hawthorne, *Mineralogical Magazine*, 62 (1998) 141-164

CONCLUSION

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis la synthèse, la détermination structurale et la caractérisation des propriétés physiques et catalytiques de plusieurs nouveaux phosphates d'éléments trivalents. Ces résultats, qui confirment l'extraordinaire richesse structurale des phosphates à charpentes mixtes, ont été analysés dans le but de mieux comprendre les relations existant à la fois entre les conditions de synthèse et les phases obtenues, et entre leurs structures et leurs propriétés.

Ainsi, l'exploration des systèmes chimiques A - M - P - O ($A = \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Ba}, \text{Sr}$ et $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Al}$), par synthèses à l'état solide et par voie hydrothermale pour les mêmes compositions, a permis de déterminer les différentes substitutions possibles pour une structure donnée. De plus, pour chaque nouvelle structure, nous avons cherché à déterminer les conditions de synthèse optimales en modifiant un par un quelques paramètres importants de la méthode de synthèse considérée (principalement précurseurs, cycles de température, et en synthèse hydrothermale changement du volume d'eau ajouté et surtout méthode de préparation du mélange). Dans les systèmes A^I - Ga - P - O , la grande stabilité de GaPO_4 est confirmée par sa présence quasi systématique, en plus ou moins grande proportion, dans les expériences réalisées à l'état solide. En synthèse hydrothermale, il apparaît que des conditions de pH fortement acides sont corrélées à la formation de GaPO_4 . En présence d'ammonium, nous avons pu déterminer qu'un milieu légèrement acide favorise l'apparition de $(\text{NH}_4)\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, un milieu neutre (tamponné) celle de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ et en milieu basique celle de $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$. En l'absence de l'ion ammonium, la méthode de préparation du mélange (ordre d'introduction des précurseurs, réalisation d'une étape de perte de masse préalable...) et des facteurs cinétiques semblent jouer un rôle plus important dans la nature des phases obtenues. Cependant, la formation de la phase de type leucophosphate $A\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) est fréquemment observée.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence une corrélation nette entre le type de structure obtenue et le type de synthèse employée. Par voie hydrothermale, on constate la présence de groupements monophosphates et une tendance à la formation de chaînes ou d'unités de polyèdres MO_n . A l'état solide, on remarque au contraire la présence de polyèdres MO_n isolés et la formation de polyphosphates. Nous avons également pu délimiter précisément les zones du diagramme ternaire où apparaissent ces phosphates, en

fonction de leur degré de condensation, pour les différents systèmes chimiques considérés. L'introduction d'un paramètre ρ , calculé à partir des caractéristiques structurales d'une charpente et permettant d'évaluer son degré d'ouverture, nous a conduit à établir un classement raisonné des phosphates étudiés dans le cadre de cette thèse. Toutefois, des améliorations pourraient être apportées au modèle proposé afin de définir un paramètre qui traduirait la flexibilité d'une charpente donnée et donc indiquerait les substitutions (M et A) susceptibles d'y être effectuées.

Nous avons en outre pu confirmer le rôle charnière, d'un point de vue structural, des phosphates de gallium et de césium. Dans les structures pouvant accueillir par ailleurs un agent structurant organique, sa substitution par le césium entraîne par exemple des caractéristiques structurales originales : modes de liaisons hydrogène dans $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ et déplacement du césium dans $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$. Plus généralement, même si les phosphates de gallium adoptent un comportement structural proche de celui des phosphates de fer et d'aluminium, ils sont aussi parfois isotypes de phosphates d'indium. Les phosphates d'indium, pour leur part, sont plus fréquemment isotypes des phosphates d'éléments de transition comme par exemple le molybdène, le vanadium ou le titane quand ils sont au degré III. C'est pourquoi, malgré les nombreuses nouvelles phases décrites dans ce mémoire, seulement deux d'entre elles présentent réellement des topologies inédites, *i. e.* $\text{RbM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) et $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. Il faut noter que ce sont les premiers phosphates de gallium, synthétisés à l'état solide, dont les charpentes présentent à la fois des octaèdres et des tétraèdres de gallium et les seuls phosphates d'élément trivalent où un groupement polyphosphate est associé à un polyèdre de coordination différent de l'octaèdre. D'autre part, les premiers pentaphosphates de gallium $\text{AGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) ont été mis en évidence. Les phosphates de gallium semblent donc présenter autant de potentialités structurales que les nombreux phosphates de fer ou de vanadium existants, bien que le gallium ne présente qu'un seul état d'oxydation. Cette analyse est confirmée par l'étude des diffractogrammes de poudre, révélant que de nombreuses phases restent encore à caractériser.

Au chapitre des perspectives, des caractérisations supplémentaires de certaines des phases étudiées pourraient être entreprises. Par exemple, les composés $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ et $\text{AGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), dont les cristaux sont transparents, ont des structures non-

centrosymétriques. Il serait donc intéressant d'examiner notamment leur comportement en optique non linéaire. Cependant, la mise en œuvre de telles études est limitée par la difficulté d'isoler des échantillons monophasés des phases considérées. Ce phénomène est la contrepartie de la richesse et de la complexité des systèmes chimiques étudiés. Il serait donc profitable de poursuivre nos efforts dans l'établissement des relations entre les conditions de synthèse et les phases obtenues. Une étude de la thermodynamique et de la cinétique des milieux réactionnels permettrait en outre de mieux définir les conditions d'obtention d'échantillons monophasés. Il est enfin primordial de mieux comprendre la cristallogénèse pour faciliter l'étude de nos matériaux. Par ailleurs, il semble pertinent d'explorer d'autres méthodes de synthèse, comme l'utilisation de l'agitation micro-ondes ou la haute pression en synthèse hydrothermale, ou encore les méthodes sol-gel.

De manière générale, le prix élevé du gallium constitue *a priori* un obstacle à l'utilisation des gallophosphates à l'échelle industrielle. En outre, du point de vue des applications en catalyse, leur stabilité thermique, relativement faible par rapport à celle des zéolithes ou des phosphates d'aluminium, limite leurs domaines d'applications. En contrepartie, les gallophosphates ont l'avantage d'être synthétisés à des températures plus basses. Dans ce cadre, la famille de composés de type 3D-GAPON a montré des résultats prometteurs en réduction catalytique sélective des oxydes d'azote à basse température. Les paramètres qui influencent l'activité catalytique de ces phases ont été définis, nous conduisant à déterminer les modifications à y apporter pour optimiser leur comportement. Les expériences correspondantes sont en cours de réalisation. De plus, lors de cette étude, la synergie des méthodes de diffraction de RX et de spectroscopie IR *in situ* montre l'intérêt des expériences permettant de suivre l'évolution du milieu réactionnel. Une meilleure connaissance des mécanismes de formation est en effet nécessaire à la conception de nouveaux matériaux dont les propriétés physiques et la réactivité chimique seraient optimisées.

Pour conclure, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse confortent la pertinence de notre stratégie, tout en remplissant les objectifs affichés en début de thèse. L'établissement des diagrammes de phase pour des conditions de synthèse données est en effet un préalable pour, dans un second temps, aller plus loin dans l'exploration, la caractérisation, la compréhension et l'optimisation des systèmes chimiques étudiés.

RÉFÉRENCES

Les références bibliographiques des différentes parties de ce manuscrit sont situées à la fin de chacune d'entre elles.

Publications dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture

“A novel cesium hydroxygallophosphate with a layered structure built up of rutile ribbons: $\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$ ”, J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau, J. Solid State Chem., 179 (2006) 3690-3696

“Unusual mobility of cesium via a reversible topotactic dehydration reaction in a new hydroxygallophosphate with an intersecting tunnel structure”, J. Lesage, A. Guesdon, M. Hervieu, B. Raveau, Chem. Mater., 18 (2006) 2895-2903

“FT-IR *operando* study of selective catalytic reduction of NO_x species by ammonia: a comparison between zeolitic and GAPON compounds”, F. Romero Sarria, O. Marie, P. Bazin, J. Saussey, J. Lesage, A. Guesdon and M. Daturi, Catal. Today, 113 (2006) 87-93

“Two aluminophosphates with closely related intersecting tunnel structures involving tetrahedral “ALP” chains and layers : $A\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ”, J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau, J. Solid State Chem., 178 (2005) 1212-1220

“ $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$: a new gallium phosphate isotypic with $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ”, J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau, Acta Cryst. C61 (2005) i44-i46

“The anionic 3D-framework $[\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$: a microporous host lattice for various species”, J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau, V. Petricek, J. Solid State Chem., 177 (2004) 3581-3589

“New gallium pentaphosphates: $A\text{Ga}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)”, J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau, Solid State Sciences, 6 (2004) 697-703

Logiciels utilisés

Microsoft® Word 2002 (10.2627.2625), Copyright© Microsoft Corporation 1983-2001

Microsoft® Excel 2002 (10.2614.2625), Copyright© Microsoft Corporation 1985-2001

Adobe Reader 6.0, version 6.0.3 30/11/04, Copyright© Adobe Systems Inc. et ses bailleurs 1987-2003

Micrografx Windows Draw 5.0, Copyright© Micrografx, Inc. 1987-1996

Diamond Version 2.1e, Klaus Brandenburg, Copyright© Crystal Impact GbR 1996-2001

Atoms V6.1, Copyright© Shape Software 2002

Origin 6.1, v6.1052 (B232), Copyright© OriginLab Corporation 1991-2000

Les références des autres logiciels scientifiques utilisés dans le cadre de cette thèse sont indiquées à la fin de la *Partie I* (Protocole Expérimental).

Nouveaux Phosphates d'Élément Trivalent : Synthèses, Déterminations Structurales et Caractérisations physico-chimiques

Cette thèse porte sur l'étude de phosphates à charpentes mixtes dont les structures comportent des cavités ou des feuillets susceptibles d'accueillir des cations en insertion. Ces matériaux trouvent des applications dans de nombreux domaines, notamment en catalyse. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux systèmes $A-M-P-O$ dans lesquels $A = NH_4, Rb, Cs, Ba$ ou Sr et $M = Ga, In$ ou Al . Nous avons isolé dix neuf nouvelles phases, par synthèse hydrothermale à basse température et par synthèse à l'état solide à haute température, à l'air et en tube scellé. Les déterminations structurales ont été effectuées par diffraction des rayons X sur monocristaux, systématiquement combinées par des études en diffraction des RX sur poudre et par des analyses EDS, parfois complétée par des investigations en diffraction et microscopie électronique, en spectroscopie infrarouge et par des analyses thermogravimétriques. Nous avons également caractérisé l'activité d'une de ces phases en réduction sélective des oxydes d'azote, par spectrométrie de masse et spectroscopie IR *in situ* et *operando*. La détermination précise des structures cristallines des nouvelles phases découvertes, dont deux sont originales, nous a permis de confirmer la grande diversité structurale de cette famille de composés. De plus, l'analyse de leurs caractéristiques et leur comparaison avec celles des phosphates de même nature ont permis de mettre en évidence les relations existantes entre le mode de synthèse utilisé, la composition chimique étudiée et la structure obtenue. L'ensemble de ces résultats nous a conduit à élaborer une méthode simple pour classer ces structures en fonction de leur degré d'ouverture.

New Trivalent Element Phosphates: Synthesis, Structural Determinations and physico-chemical Characterizations

This thesis deals with the study of mixed framework phosphates whose structures contain cavities or sheets, which are able to host cations in insertion. These materials can be used in numerous fields, in catalysis for example. We studied more particularly $A-M-P-O$ systems in which $A = NH_4, Rb, Cs, Ba$ or Sr and $M = Ga, In$ or Al . We have isolated nineteen new phases by low temperature hydrothermal synthesis and high temperature solid-state synthesis, in air or sealed tube. Structural determinations have been performed by single crystals X Ray diffraction, systematically combined with powder X Ray diffraction studies and EDX analysis, and sometimes completed by electron diffraction in a TEM, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. We have also tested the activity of one of these phases in selective catalytic reduction of nitrogen oxides, by mass spectroscopy and *in situ* and *operando* IR spectroscopy. The precise determination of the crystalline structures of these new phases (two of them are original) allowed us to confirm the great structural diversity of this class of compounds. Moreover, the analysis of their characteristics and their comparison with similar phosphates highlighted the relationships existing between the way of synthesis used, the chemical composition studied and the structures obtained. All this results led us to conceive a simple method to order those structures depending on their opening level.

Mots-clés : PHOSPHATES
STRUCTURE CRISTALLINE (SOLIDES)
COMPOSES INORGANIQUES, SYNTHÈSE
RAYONS X, DIFFRACTION
MONOCRISTAUX
GALLIUM
CATALYSE HETEROGENE

Discipline : CHIMIE DES MATÉRIAUX

Laboratoire d'accueil : Laboratoire CRISMAT, UMR6508
ENSICAEN
6, Boulevard du Maréchal Juin
14050 CAEN Cedex 4
