



HAL
open science

**Synthèse et caractérisation physico-chimique de
nouveaux phosphates de magnésium : (A¹ ou
B²)Mg M³(PO) (A = Na, Ag ; B = Ca, Pb, Sr, Ba ; M
= Fe, In)**

Ahmed Ould Saleck

► **To cite this version:**

Ahmed Ould Saleck. Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux phosphates de magnésium : (A¹ ou B²)Mg M³(PO) (A = Na, Ag ; B = Ca, Pb, Sr, Ba ; M = Fe, In). Matière Condensée [cond-mat]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis; Université Mohammed V (Rabat), 2018. Français. NNT : 2018VALE0045 . tel-03366381

HAL Id: tel-03366381

<https://uphf.hal.science/tel-03366381v1>

Submitted on 5 Oct 2021

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.

**Thèse de doctorat
En co-tutelle**



**Pour obtenir le grade de Docteur de
l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**

et de l'UNIVERSITE MOHAMMED V Rabat

Spécialité Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue par Ahmed OULD SALECK.

Le 29/11/2018, à Rabat (Maroc)

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

Laboratoire : Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443)

TITRE

Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux phosphates de magnésium : $(A^I_2 \text{ ou } B^{II})Mg_2M^{III}(PO_4)_3$ (A = Na, Ag ; B = Ca, Pb, Sr, Ba ; M = Fe, In)

Président du jury

- EL AMMARI, Lahcen. PES. Université Mohammed V Rabat/Maroc

Rapporteurs

- LAHMAR, Abdelilah. IR CNRS HDR. Université de Picardie Jules Verne/France

- AATIQ, Abderrahim. PES. Université Hassan II de Casablanca/Maroc

Examineurs

- MINAUD-DAVIERO, Sylvie. PR. Université de Lille/France.

Directeurs de thèse

- FOLLET, Claudine. PR. Université Polytechnique Hauts-de-France/France.

- SAADI, Mohamed. PES. Université Mohammed V Rabat/Maroc

Co-encadrants :

- ALBERT-MERCIER, Cyrille. MCF. Université Polytechnique Hauts-de-France/France.

- ASSANI, Abderrazzak. PES. Université Mohammed V Rabat/Maroc

Dédicace

A

Mon cher Papa Saleck

Ma chère maman Mariem

Mes oncles Ali et Dedda

Ma chérie Khdiya

Toute ma famille

Mes amis

Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé en collaboration entre le laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux et le laboratoire de Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443) dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc) et l'Université Polytechnique Hauts-de-France (France), sous la direction des Professeurs Mohamed SAADI et Claudine FOLLET et les co-encadrements du Professeur Abderrazzak ASSANI et de Cyrille MERCIER, Maître de Conférences.

Je voudrais tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Abdelhakim ARTIBA, Président de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, de m'avoir accordé une bourse du Président durant mes 18 mois de séjour en France, ce qui m'a permis de bénéficier d'une cotutelle de thèse.

J'exprime toutes mes gratitudes à mon directeur de thèse, Monsieur Mohamed SAADI, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc) pour la confiance qu'il m'a faite, pour les encadrements pédagogiques, les conseils, et les encouragements, tout au long de ce travail de recherche. Veuillez recevoir, Monsieur SAADI, mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Abderrazzak ASSANI, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc), d'avoir accepté de co-encadrer mon travail de thèse. Je le remercie non seulement pour son aide scientifique, sa rigueur, sa disponibilité et la clarté de ses explications mais aussi pour ses qualités humaines, son soutien et ses discussions scientifiques qui ont facilité mon parcours doctoral.

Je remercie Monsieur Christian COURTOIS, Professeur à l'Université Polytechnique Hauts-de-France (France) et Directeur du LMCPA, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Claudine FOLLET, Professeur à l'Université Polytechnique Hauts-de-France (France), pour avoir accepté de diriger ce travail et aussi pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé durant mon séjour en France, ainsi que pour les corrections et les relectures de ce manuscrit.

Je tiens à remercier chaleureusement ma co-encadrante, Madame Cyrille MERCIER, Maître de Conférences à l'Université Polytechnique Hauts-de-France (France), pour l'encadrement qu'elle m'a offert, pour le suivi des synthèses, ses conseils et ses encouragements.

Je remercie chaleureusement Monsieur Lahcen EL AMMARI, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc), Directeur du laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie profondément Monsieur Abdelilah LAHMAR, Ingénieur de Recherche Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de Picardie Jules Verne (France) et Monsieur Abderrahim AATIQ, Professeur à l'Université Hassan II de Casablanca (Maroc) d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Madame Sylvie DAVIERO-MINAUD, Professeur à l'Université de Lille (France), a accepté d'être examinatrice de cette thèse, je l'en remercie très sincèrement.

Je remercie également Edouard Capoen (Ingénieur d'études à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille, Villeneuve d'Ascq (France) pour l'aide apportée aux mesures et à l'exploitation des conductivités, et de sa disponibilité.

Mes remerciements vont également à mes chers amis du laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (Rabat-Maroc) : Saïd, Elhassan, Hadouchi, Alami, Adam, Jamal, Ghaleb, Wafae, Fatima zahra et Nour elhouda. Merci pour votre aide et votre soutien.

Je souhaite remercier également toutes les personnes du laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (Maubeuge-France) surtout les supers amis : Ghailen, Hugo, Kelly, Rafatou, Saliou, Shaan, Mohamed et Mélanie pour les moments chaleureux que nous avons passés ensemble.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes parents, mes frères et sœurs, toute ma famille en général et tous les amis pour leur soutien indéfectible durant ces longues années d'études.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la contribution au programme de valorisation des matériaux phosphatés et plus particulièrement, les phosphates de type alluaudite ou α -CrPO₄. Ces composés se distinguent par leurs propriétés physico-chimiques aussi variées qu'importantes et sont très convoités dans plusieurs domaines d'applications comme la catalyse et l'électrochimie.

Nous avons pu isoler onze nouveaux phosphates et déterminer leur structure par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Le phosphate PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ a été préparé par la méthode hydrothermale. Sa structure cristalline a été résolue dans le système monoclinique I2/m.

La substitution d'un cation Mg²⁺ par un fer trivalent (Fe^{III}) dans le composé PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ a permis d'isoler cinq nouveaux composés par voie solide. Quatre phosphates de formule MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr, Pb, Ca) s'apparentent à deux types structuraux différents. Les composés contenant Sr et Ba sont de type α -CrPO₄ et cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Imma. Quant à ceux contenant Ca ou Pb, leur structure s'affine dans le groupe d'espace P2₁/n du système monoclinique. Le cinquième phosphate est de formule Ca₂MgFe₂(PO₄)₄ cristallisant dans le système monoclinique avec un groupe d'espace Pbca.

Enfin, nous avons synthétisé cinq nouveaux phosphates à base de Mg, de Fe et d'élément monovalents : NaMg₃(HPO₄)₂(PO₄), Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃, Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃, Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ et Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃, en utilisant aussi bien la méthode hydrothermale que la synthèse par voie solide. Ces phosphates cristallisent dans le système monoclinique de groupe d'espace C2/c et s'apparentent au type structural alluaudite. La poudre cristalline des phases stœchiométriques A₂Mg₂Fe(PO₄)₃ (A = Na, Ag) a été synthétisée par voie solide et caractérisée par la diffraction de rayons X sur poudre. L'étude de la conductivité en fonction de la température de ces deux composés conduit à $\sigma = 0,12 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ pour Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ et à $\sigma = 4 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ pour Ag₂Mg₂Fe(PO₄)₃ à 500°C.

Mots clés : Phosphate, alluaudite, α -CrPO₄, synthèse hydrothermale, synthèse par diffusion à l'état solide, diffraction de rayons X, résolution structurale, conductivité.

Abstract

This study is a part of contribution to the investigation program aiming to elaborate and to characterize new phosphate-based materials, particularly, with the alluaudite and/or α -CrPO₄ type structure. These compounds are characterized by their wide physico-chemical properties that they can exhibit in several fields of application such as catalysis and electrochemistry.

We have isolated and determined the structure of eleven new phosphates by means of single crystal X-ray diffraction.

The phosphate PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ was synthesized by hydrothermal method. Its structure was resolved in monoclinic system with space group I2/m.

The substitution of one cation Mg²⁺ by Fe³⁺ has allowed us to isolate five new compounds using solid-state diffusion method. Four compounds of general formula MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr, Pb, Ca) exhibit two different structural types. The Sr or Ba based compounds are related to the α -CrPO₄ type structure and crystallize with the space group Imma of the orthorhombic system. Besides, the Ca or Pb based phosphates crystallize with the P2₁/n space group of the monoclinic system. The fifth phase, namely Ca₂MgFe₂(PO₄)₄, crystallizes in orthorhombic system with a Pbca space group.

Finally, we have succeeded to synthesize five new Mg, Fe and monovalent elements based phosphates, namely NaMg₃(HPO₄)₂(PO₄), Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃, Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃, Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ and Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃, using both the hydrothermal and the solid-state diffusion methods. All these phosphates crystallize in the monoclinic system with C2/c space group and are similar to the alluaudite type structural. The powder of stoichiometric compounds A₂Mg₂Fe(PO₄)₃ (A = Na, Ag) were synthesized by solid-state method and characterized by X-Ray powder diffraction. Conductivity's studies by impedance spectroscopic method have allowed determining values for Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ ($\sigma = 0.12 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ at 500°C) and for Ag₂Mg₂Fe(PO₄)₃ ($\sigma = 4 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹ at 500°C) due to cations migration in the channels of the structure.

Key words: Phosphate, alluaudite, α -CrPO₄, structural resolution, hydrothermal synthesis, solid-state reaction, X-ray diffraction, conductivity.

Table de matières

| | |
|--|------|
| Liste de figures..... | ix |
| Liste de tableaux..... | xiii |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I. Généralités sur les phosphates..... | 4 |
| I. 1. Introduction..... | 5 |
| I. 2. Classification et nomenclature..... | 6 |
| I. 3. Rappels sur les phosphates de type α -CrPO ₄ | 10 |
| I. 3. 1 Description de la structure de α -CrPO ₄ | 10 |
| I. 3. 2 Propriétés physicochimiques des phosphates de type α -CrPO ₄ | 14 |
| I. 4. Rappels sur les phosphates de type alluaudite..... | 14 |
| I. 4. 1 Description de la structure alluaudite..... | 14 |
| I. 4. 2 Propriétés physicochimiques des phosphates de type alluaudite..... | 18 |
| Chapitre II. Synthèse et étude structurale du phosphate PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 19 |
| II. 1. Introduction..... | 20 |
| II. 2. Synthèse de PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 20 |
| II. 3. Résolution et affinement de la structure PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 21 |
| ➤ Rappels sur la loi de maclé (TWIN)..... | 22 |
| II. 4. Description de la structure du phosphate PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 26 |
| II. 5. Conclusion..... | 34 |
| Chapitre III. Synthèse et étude structurale de nouveaux phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | 35 |
| (M = Ca, Pb, Sr, Ba) et Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 35 |
| III. 1. Introduction..... | 36 |
| III. 2. Synthèses et études structurales des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba)..... | 37 |
| III. 2. 1 Synthèse des cristaux de MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba)..... | 37 |
| III. 2. 2 Résolution et affinement structural des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba)..... | 38 |
| III. 2. 3 Description des structures des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba)..... | 41 |
| III. 3. Synthèse et étude structurale des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 50 |
| III. 3. 1 Synthèse des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 50 |
| III. 3. 2 Résolution et affinement de la structure des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 51 |
| III. 3. 3 Description des structures des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 56 |
| ➤ Rappel sur le calcul de bande de valence..... | 56 |
| III. 4. Synthèse et étude structurale du phosphate Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 70 |
| III. 4. 1 Résolution et affinement structural de Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 70 |
| III. 4. 2 Description de la structure du phosphate Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 75 |

| | |
|--|-----|
| III. 4. 3 Synthèse de poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et modélisation de son diagramme de diffraction..... | 86 |
| III. 4. 3. 1. Synthèse de poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ | 86 |
| III. 4. 3. 2. Affinement du diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ par la méthode de A. Le Bail..... | 87 |
| III. 5. Conclusion | 89 |
| Chapitre IV. Synthèse et étude structurale du nouveau phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 90 |
| IV. 1. Introduction | 91 |
| IV. 2. Synthèse du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 91 |
| IV. 3. Résolution et affinement structural du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 92 |
| IV. 4. Description de la structure du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 95 |
| IV. 5. Conclusion | 103 |
| Chapitre V. Synthèse, étude structurale et caractérisations physico-chimiques des phosphates de type alluaudite : $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag et M = Fe, In)..... | 104 |
| V. 1. Introduction..... | 105 |
| V. 2. Synthèse et étude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 105 |
| V. 2. 1 Synthèse des cristaux de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 105 |
| V. 2. 2 Etude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 105 |
| V. 2. 3 Description des structures de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 109 |
| V. 2. 4 Synthèse de la poudre et modélisation du diagramme de poudre des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 118 |
| V. 2. 4. 1. Synthèse de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 118 |
| V. 2. 4. 2. Affinement du diagramme de diffraction de rayons X sur poudre des composés $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) par la méthode de A. Le Bail..... | 120 |
| V. 2. 5 Analyse thermique ATD-ATG | 122 |
| V. 2. 6 Diffraction des rayons X en fonction de la température | 123 |
| V. 2. 7 Etude de la conductivité de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 125 |
| V. 2. 7. 1. Etude de la conductivité de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 125 |
| V. 2. 7. 2. Etude de la conductivité de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 128 |
| V. 3. Synthèse et études structurales des phosphates (avec M = In ^{III}) $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 131 |
| V. 3. 1 Synthèse des cristaux de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) | 131 |
| V. 3. 2 Etude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)..... | 131 |
| V. 3. 3 Description des structures de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 135 |
| V. 4. Conclusion | 144 |
| Conclusion générale | 145 |
| Annexe I : Techniques de synthèse et de caractérisation | 147 |

| | |
|---|-----|
| Introduction | 148 |
| I. Méthodes de synthèse..... | 148 |
| I. 1. Synthèse par voie hydrothermale | 148 |
| I. 2. Synthèse par voie solide..... | 149 |
| I. 2. 1. Synthèse des monocristaux par voie solide | 150 |
| I. 2. 2. Synthèse des poudres par voie solide..... | 150 |
| II. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) | 151 |
| II. 1. Diffraction de rayons X sur poudre..... | 151 |
| II. 2. Diffraction de rayons X sur poudre en fonction de la température | 151 |
| II. 3. Diffraction de rayons X sur monocristal | 152 |
| III. Analyse thermique (ATD/ATG)..... | 154 |
| Annexe II : Liste de publications et communications | 158 |
| Liste de publications et communications..... | 159 |
| Références..... | 160 |

Liste de figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Réserves et production mondiale de phosphate naturel | 5 |
| Figure I-2 : Monophosphates d'anions substitués $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ | 6 |
| Figure I-3 : Diphosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ du phosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 7 |
| Figure I-4 : Cyclophosphate $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ du composé $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 7 |
| Figure I-5 : Projection de la structure de $\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_2$ de type zéolite dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 9 |
| Figure I-6 : Représentation de la structure LiFePO_4 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 9 |
| Figure I-7 : Chaînes infinies Cr1P1O_9 orientées suivant l'axe \vec{b} | 11 |
| Figure I-8 : Entité $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ | 12 |
| Figure I-9 : Feuillet $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) | 12 |
| Figure I-10 : Projection de la structure de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{c}) | 13 |
| Figure I-11 : Chaîne en zigzag suivant la rangée [101]..... | 15 |
| Figure I-12 : Feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) | 16 |
| Figure I-13 : Projection de la structure de $\text{Na}_{2,5}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}^{2+}_{4,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{7,9}(\text{PO}_4)_{12}$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 16 |
| Figure II-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1, P2 et P3 pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 28 |
| Figure II-2 : Environnement des ions Mg^{2+} dans les sites Mg1, Mg2 et Mg3 pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 30 |
| Figure II-3 : Représentation des dimères Mg_2O_{10} et Mg_3O_{10} pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 30 |
| Figure II-4 : Représentation des entités $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Mg}_3\text{P}_3\text{O}_{14}$ pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 31 |
| Figure II-5 : Représentation du feuillet $(\text{Mg}_4\text{P}_4\text{O}_{26})^{24-}$ parallèle au plan (\vec{a}, \vec{b}) pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 31 |
| Figure II-6 : Représentation de la chaîne Mg1P1O_9 suivant l'axe \vec{b} pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 32 |
| Figure II-7 : Représentation de la jonction entre les chaînes Mg1P1O_9 et les feuillets $(\text{Mg}_4\text{P}_4\text{O}_{26})^{24-}$ pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ | 32 |
| Figure II-8 : Projection de la structure de $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 33 |
| Figure III-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1 et P2 dans les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 45 |
| Figure III-2 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Fe1/Mg1 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 46 |
| Figure III-3 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Mg2/Fe2 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 46 |
| Figure III-4 : Environnement du cation M dans le site Sr/Ca pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 47 |
| Figure III-5 : Dimères $(\text{Mg2/Fe2})_2\text{O}_{10}$ pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)..... | 47 |
| Figure III-6 : Entité $(\text{Mg2/Fe2})_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 48 |
| Figure III-7 : Feuillet $(\text{Mg2/Fe2})_4\text{P}_4\text{O}_{26}$ parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 48 |
| Figure III-8 : Chaîne infinie $(\text{Fe1/Mg1})\text{P1O}_9$ suivant l'axe \vec{b} pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) | 49 |

| | |
|--|----|
| Figure III-9 : Représentation de la jonction entre les chaînes (Fe1/Mg1)P1O ₉ et les feuillets (Mg2/Fe2) ₄ P2 ₄ O ₂₆ pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba) | 49 |
| Figure III-10 : Projection de la structure MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba) dans le plan (\vec{a}, \vec{c})..... | 50 |
| Figure III-11 : Projection de la structure MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Sr, Ba) dans le plan (\vec{b}, \vec{c})..... | 50 |
| Figure III-12 : Environnement de l'ion P ⁵⁺ dans les sites P1, P2 et P3 pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 62 |
| Figure III-13 : Environnement de l'ion Fe ³⁺ dans les sites Fe1 et Fe1/Mg1 pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 63 |
| Figure III-14 : Environnement de l'ion Mg ²⁺ dans les sites Mg2 et Mg2/Fe2 pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 64 |
| Figure III-15 : Environnement des ions Mg ²⁺ dans le site Mg3 pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 65 |
| Figure III-16 : Entités Mg ₂ Mg ₃ O ₉ et (Mg ₂ /Fe ₂)Mg ₃ O ₉ pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 65 |
| Figure III-17 : Représentation de la chaîne en zigzag suivant [0 1 0]..... | 66 |
| Figure III-18 : Projection des feuillets à z = 0,15 et à z = 0,85 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 66 |
| Figure III-19 : Projection des feuillets à z = 0,35 et à z = 0 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 67 |
| Figure III-20 : Projection des feuillets à z = 0,15 et à z = 0,85 dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 67 |
| Figure III-21 : Projection des feuillets à z = 0,35 et à z = 0,65 dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb)..... | 68 |
| Figure III-22 : Projection des doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 68 |
| Figure III-23 : Connexion entre doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c})..... | 69 |
| Figure III-24 : Projection de la structure des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 70 |
| Figure III-25 : Environnement de l'ion P ⁵⁺ dans les sites P1, P2, P3 et P4 pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 78 |
| Figure III-26 : Environnement des ions Fe ³⁺ et de Mg ²⁺ dans les sites Fe1 et Fe2/Mg1 pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 79 |
| Figure III-27 : Environnement des ions Fe ³⁺ et de Mg ²⁺ dans le site Mg2/Fe3 pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 80 |
| Figure III-28 : Environnement des ions Ca ²⁺ dans les sites Ca1 et Ca2 pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 80 |
| Figure III-29 : Première type d'anneau formé par les polyèdres P2O ₄ -P3O ₄ -(Mg2/Fe3)O ₆ -Fe1O ₆ pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 81 |
| Figure III-30 : Première type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 82 |
| Figure III-31 : Deuxième type d'anneau formé par les polyèdres P4O ₄ -(Fe2/Mg1)O ₆ pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 82 |
| Figure III-32 : Deuxième type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 83 |
| Figure III-33 : Projection des feuillets de 1 ^{er} type dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ .. | 83 |
| Figure III-34 : Représentation des doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 84 |
| Figure III-35 : Projection des feuillets de 2 ^{ème} type dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-36 : Projection de la structure de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) | 86 |
| Figure III-37 : Diffractogrammes calculé, observé et différentiel pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ | 88 |
| Figure IV-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1 et P2 pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 97 |
| Figure IV-2 : Environnement des ions Mg^{2+} dans les sites Mg1 et Mg2 pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 99 |
| Figure IV-3 : Environnement de Na^+ dans le site Na pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 99 |
| Figure IV-4 : Trimère $\text{Mg}(2)_2\text{Mg}(1)\text{O}_{14}$ pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 100 |
| Figure IV-5 : Chaîne infinie $(\text{Mg}_2\text{Mg}_1\text{O}_{14})_\infty$ suivant la rangée [101] pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 100 |
| Figure IV-6 : Feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 101 |
| Figure IV-7 : Connexion des feuillets via les sommets de P_2O_4 et de Mg_2O_6 pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 101 |
| Figure IV-8 : Projection de la structure de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 102 |
| Figure V-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1 et P2 pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 113 |
| Figure V-2 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Fe1/Mg1 pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 114 |
| Figure V-3 : Environnement des ions Mg^{2+} dans le site Mg2 pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 115 |
| Figure V-4 : Environnement des ions Na^+ dans le site Na dans $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 115 |
| Figure V-5 : Environnement des ions Ag^+ et Mg^{2+} dans le site Ag1/Mg3 et des ions Ag^+ dans le site Ag2 pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 116 |
| Figure V-6 : Entité $(\text{Fe1/Mg1})_2\text{Mg}_2\text{O}_{14}$ pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$.. | 116 |
| Figure V-7 : Chaîne infinie $[(\text{Fe1/Mg1})_2\text{Mg}_2\text{O}_{14}]_\infty$ suivant la rangée [101] pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 117 |
| Figure V-8 : Feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 117 |
| Figure V-9 : Projection de la structure des phosphates $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 118 |
| Figure V-10 : Diagrammes de diffraction X expérimental (noir) et calculé à partir des données sur monocristal (rouge) de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 119 |
| Figure V-11 : Diagramme de diffraction X expérimental (noir) et calculé à partir des données sur monocristal (rouge) de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 120 |
| Figure V-12 : Diagrammes de diffraction de rayons X calculé, observé et différence pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 121 |
| Figure V-13 : Diagrammes de diffraction de rayons X calculé, observé et différence pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 121 |
| Figure V-14 : Courbes ATD/ATG de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ avec $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air | 122 |
| Figure V-15 : Courbes ATD/ATG de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ avec $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air | 123 |
| Figure V-16 : Diffractogrammes obtenus sur poudre en fonction de la température de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 124 |
| Figure V-17 : Diffractogrammes obtenus sur poudre en fonction de la température de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 124 |
| Figure V-18 : Impédance complexe de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 126 |
| Figure V-19 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 127 |
| Figure V-20 : Impédance complexe de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 129 |

| | |
|--|-----|
| Figure V-21 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 130 |
| Figure V-22 : Environnement de l'ion P^{5+} dans les sites P1 et P2..... | 138 |
| Figure V-23 : Environnement des ions Mg^{2+} et In^{3+} dans les sites Mg1/In1 et In2/Mg2 dans $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 139 |
| Figure V-24 : Environnement des ions Na^+ dans les sites Na1 et Na2 et des ions Ag^+ dans les sites Ag1 et Ag2 dans $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 140 |
| Figure V-25 : Chaînes infinie suivant [101] pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 141 |
| Figure V-26 : Feuillelet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 141 |
| Figure V-27 : Projection de la structure de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) | 142 |

Liste de tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 : Phosphates et leurs nomenclatures | 8 |
| Tableau I-2 : Données cristallographiques de α -CrPO ₄ et β -CrXO ₄ (X = P ou V) | 10 |
| Tableau I-3 : Positions atomiques dans le composé α -CrPO ₄ | 11 |
| Tableau I-4 : Paramètres de maille des composés de type α -CrPO ₄ | 13 |
| Tableau I-5 : Sites Wickoff, occupation et coordonnées atomiques (x y z) dans Na _{2,5} Li _{0,1} Ca _{0,5} Mn ²⁺ _{4,5} Mg _{0,2} Fe ³⁺ _{7,9} (PO ₄) ₁₂ | 15 |
| Tableau I-6 : Positions atomiques et sites Wyckoff dans les alluaudites | 17 |
| Tableau II-1 : Données cristallographiques du phosphate PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 23 |
| Tableau II-2 : Collecte des données et affinement de PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 24 |
| Tableau II-3 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et paramètres de déplacement atomique isotrope (U_{iso}^*/U_{eq}) (Å ²) pour PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 25 |
| Tableau II-4 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å ²) pour PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 25 |
| Tableau II-5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé PbMg ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | 26 |
| Tableau II-6 : Données cristallographiques des phosphates PbM ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ (M = Co, Mg) | 33 |
| Tableau III-1 : Données cristallographiques des composés MM' ₂ B(PO ₄) ₃ (M et M' = cations bivalents et B = cation trivalent) | 36 |
| Tableau III-2 : Données cristallographiques des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ba, Sr) | 38 |
| Tableau III-3 : Collecte des données de diffraction des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | 38 |
| Tableau III-4 : Résultats de l'affinement des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ba, Sr) | 39 |
| Tableau III-5 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacement atomique équivalent (Å ²) de SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ et de BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | 40 |
| Tableau III-6 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å ²) pour SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ et BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ * | 41 |
| Tableau III-7 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ba, Sr) | 42 |
| Tableau III-8 : Données cristallographiques des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 51 |
| Tableau III-9 : Collecte des données et affinement des structures des phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 52 |
| Tableau III-10 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent (Å ²) pour CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ et PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ * | 54 |
| Tableau III-11 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å ²) pour CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ et PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ * | 55 |
| Tableau III-12 : Valence calculées des cations dans les phosphates MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 57 |
| Tableau III-13 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour les composés MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ca, Pb) | 58 |
| Tableau III-14 : Données cristallographiques et conditions de collecte des intensités du phosphate Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 71 |
| Tableau III-15 : Résultats de l'affinement structural de Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 72 |
| Tableau III-16 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent (Å ²) pour Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 73 |
| Tableau III-17 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å ²) dans Ca ₂ MgFe ₂ (PO ₄) ₄ | 74 |

| | |
|---|-----|
| Tableau III-18 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ | 75 |
| Tableau IV-1 : Données cristallographiques du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 92 |
| Tableau IV-2 : Collecte des données et affinement de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 93 |
| Tableau IV-3 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacements atomiques isotropes ($U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$) (Å ²) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 94 |
| Tableau IV-4 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes équivalents (Å ²) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 94 |
| Tableau IV-5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 95 |
| Tableau IV-6 : Liaisons hydrogènes dans le composé $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | 97 |
| Tableau IV-7 : Données cristallographiques des phosphates $\text{AM}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (A= Na, Ag ; M= Co, Mn, Ni, Mg)..... | 102 |
| Tableau V-1 : Données cristallographiques de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 106 |
| Tableau V-2 : Collecte des données de diffraction de rayons X sur monocristal de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 106 |
| Tableau V-3 : Résultats de l'affinement des structures $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 107 |
| Tableau V-4 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent (Å ²) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3^*$ | 108 |
| Tableau V-5 : Paramètres des déplacements atomiques anisotropes (Å ²) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3^*$ | 109 |
| Tableau V-6 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ | 110 |
| Tableau V-7 : Energie d'activation, conductivité pour des conducteurs par ions Ag^+ de type alluaudite..... | 127 |
| Tableau V-8 : Energie d'activation, conductivité et volume de la maille dans des conducteurs par ions Na^+ de type alluaudite..... | 130 |
| Tableau V-9 : Données cristallographiques de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 132 |
| Tableau V-10 : Collecte des données de diffraction de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 132 |
| Tableau V-11 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique équivalent (U_{eq}) de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3^*$ | 133 |
| Tableau V-12 : Résultats de l'affinement structural de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 134 |
| Tableau V-13 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å ²) de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3^*$ | 134 |
| Tableau V-14 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ | 136 |
| Tableau V-15 : Données cristallographiques des composés $\text{A}_2\text{M}_2\text{M}'(\text{PO}_4)_3$ (A = cations monovalent, M = cations bivalents et M' = cation trivalent)..... | 143 |

Introduction générale

Les phosphates constituent une classe de matériaux qui n'a cessé d'être valorisée durant plusieurs décennies pour connaître une importance de plus en plus grande, corroborée par de nombreux travaux publiés dans des revues scientifiques de grande renommée. De tels matériaux suscitent, par conséquent, beaucoup d'intérêt du fait de leur diversité structurale et de leurs potentiels d'applications dans différents domaines de la technologie moderne. Sur le plan structural, la combinaison du groupement tétraédrique PO_4^{3-} avec différents polyèdres d'éléments métalliques MO_n ($n = 4, 5, \text{ et } 6$) favorise la formation d'une charpente anionique aussi variée qu'originale [1,2]. Le type de structure formée et la nature des cations métalliques sont à l'origine des propriétés physiques remarquables de cette classe de matériaux, engendrant ainsi des applications potentielles dans différents secteurs de l'industrie moderne. Nous pouvons citer à titre d'exemple :

- la société chimique « Enichem » qui a développé des catalyseurs chimiques à base de phosphates d'aluminium et de silicium dopés par le titane. Ces catalyseurs de type zéolite sont très actifs et sélectifs pour les synthèses organiques y compris les réactions d'oxydation de composés aromatiques, des alcanes, des alcènes et des alcools ainsi que pour les réactions de condensation [3].
- le composé LiFePO_4 et ses dérivés qui ont été largement étudiés comme électrode positive pour les batteries au lithium grâce à leurs nombreux avantages tels que leurs capacités spécifiques élevées, la bonne stabilité au cours du recyclage. Leur bonne stabilité dans les électrolytes, leur absence de toxicité et enfin leur prix de revient réduit, les classent parmi les meilleures électrodes pour les batteries au lithium [4,5]. Par ailleurs, les phosphates $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [6,7], $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [8], $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [8], $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [9] et $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [10] de types nasicon, se sont distingués par leur conductivité ionique très élevée.
- les orthophosphates de type $\alpha\text{-MPO}_4$ ($M = \text{B, Al, Ga}$) qui sont connus pour leurs propriétés piézoélectriques remarquables [11–13].
- l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (phosphate de calcium ou HAP) qui trouve son application dans les biomatériaux grâce à sa morphologie, sa composition chimique et sa stabilité thermodynamique sous les conditions physiologiques (la température, le pH...) [14,15].

Afin de contribuer au programme d'investigation des matériaux phosphatés, un des axes développés au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux, Université Mohammed V de Rabat - Maroc, est la synthèse et la caractérisation de nouveaux phosphates de type alluaudite ou de type $\alpha\text{-CrPO}_4$. Les structures

de ces phases sont caractérisées par un enchaînement tridimensionnel libérant des tunnels. Le choix de ce sujet a été dicté par l'intérêt croissant des propriétés physico-chimiques de ces familles de matériaux. À titre d'exemple, $\text{AgCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{AgCd}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$ se sont avérés performants dans le domaine de la catalyse [16], alors que les tests électrochimiques des phosphates $\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [17], $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ [18], $\alpha\text{-Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [19], comme électrode positive dans les batteries au sodium, sont très prometteurs.

Notons que les phosphates de type alluaudite ont suscité beaucoup de travaux de recherche qui ont permis de synthétiser et de caractériser non seulement les homologues vanadates alluaudite, comme $\text{Na}_2(\text{Fe/Co})_2\text{Co}(\text{VO}_4)_3$ et $\text{Ag}_2(\text{Fe/Co})_2\text{Co}(\text{VO}_4)_3$ récemment publiés [20] mais en plus des sulfates [21] et des molybdates [22].

Dans ce contexte, le Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux de l'Université Mohammed V de Rabat - Maroc, en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA, EA 2443) de l'Université Polytechnique Hauts de France - France, ont axé les travaux de la thèse, réalisée en cotutelle, sur la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux phosphates à base de magnésium et d'éléments monovalents et trivalents qui peuvent s'apparenter aux composés de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ ou alluaudite.

Après l'introduction, le mémoire de thèse est structuré de la manière suivante :

- dans un premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les phosphates et des rappels bibliographiques sur les phosphates de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ et de type alluaudite.
- le deuxième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale du nouveau phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$.
- le troisième chapitre est consacré à la synthèse et à l'étude structurale de nouveaux phosphates de formule $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$.
- le quatrième chapitre présente la synthèse et l'étude structurale du nouveau phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$.
- le cinquième chapitre relate l'élaboration, l'étude structurale et les propriétés électriques de nouveaux phosphates de formule $\text{AMg}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$ et $\text{M} = \text{Fe}, \text{In}$).

Ce mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Des notions sur les différentes techniques de synthèse et de caractérisation sont présentées en annexe I. L'annexe II rassemble les publications et les communications réalisées durant la thèse.

Chapitre I. Généralités sur les phosphates

I. 1. Introduction

Les phosphates désignent une classe importante de familles chimiques naturelles ou synthétiques. La majeure partie des réserves mondiales des gisements de phosphate naturel est située au Maroc. Ce pays représente les trois quarts de la réserve mondiale (Figure I-1). La Chine est classée en deuxième place avec un pourcentage de 5%, la Russie en troisième avec 2% environ. Les 18% restants sont attribués à 30 autres pays. Par contre, au niveau de la production mondiale de phosphate naturel, les Etats-Unis, la Chine, le Maroc, et la Russie produisent environ 72 % du total. 28 autres pays produisent les 28% restants [23] (Figure I-1).

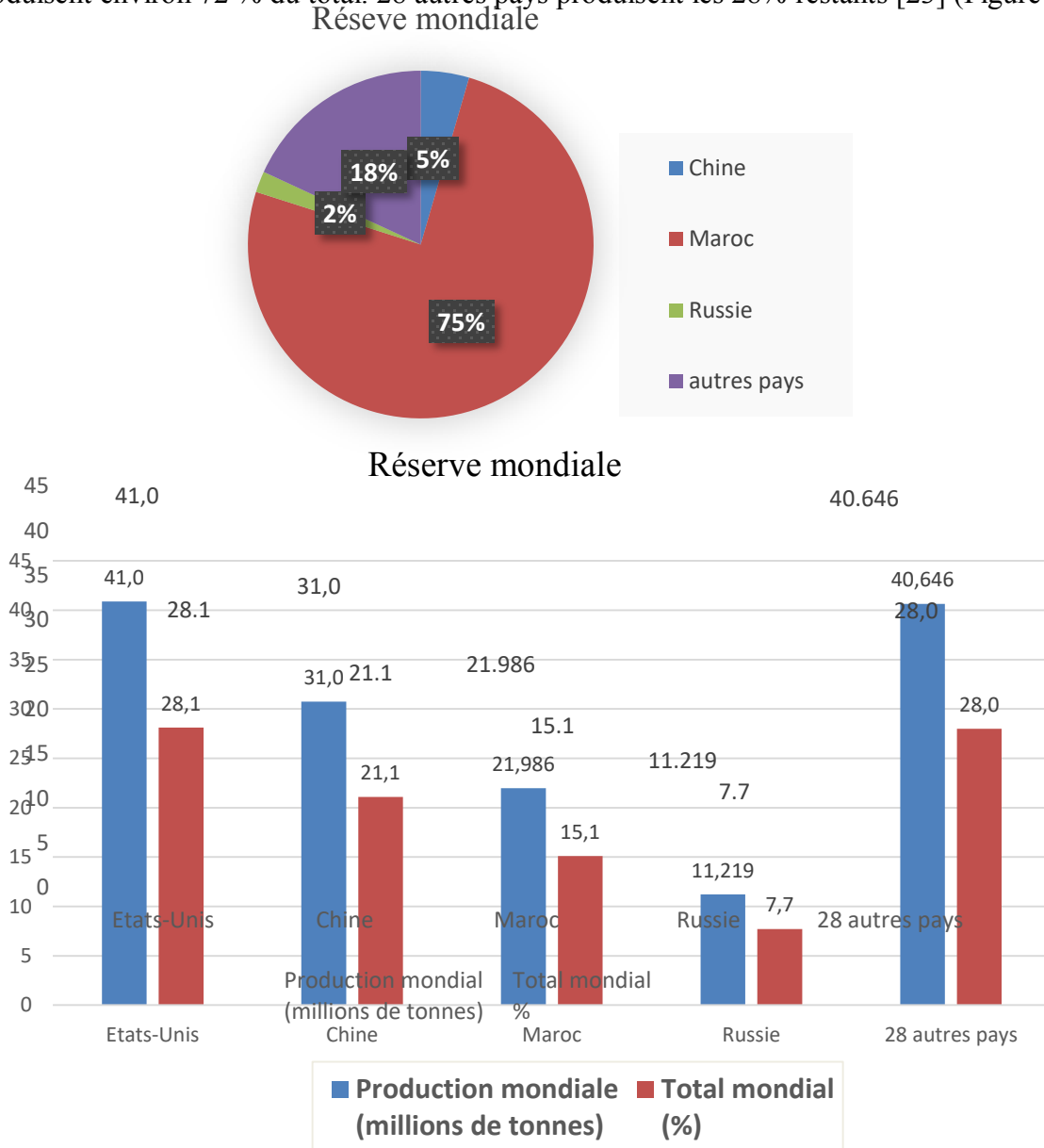


Figure I-1 : Réserves et production mondiale de phosphate naturel

Étant donné que le Maroc détient la plus grande réserve de phosphate, l'un des axes de recherches le plus développé dans ce pays porte sur la valorisation des matériaux phosphatés. Notre laboratoire s'inscrit dans ce vaste programme pour la recherche de nouveaux phosphates (synthèse et caractérisation structurale) qui pourraient avoir une valeur ajoutée au niveau des applications dans différents domaines de la technologie moderne. L'alluaudite (minéral naturel sous forme de phosphate) a été choisi car ce minéral présente une structure à charpente ouverte (tunnels). Ce type structural présente des propriétés intéressantes : conductivité, électrochimie et même des applications au niveau des batteries.

I. 2. Classification et nomenclature

L'acide phosphorique H_3PO_4 commercialisé est très utilisé dans les laboratoires comme source de phosphate pour la synthèse de composés. Selon la géométrie des anions PO_4^{3-} , nous pouvons classer les phosphates en deux grandes familles : les monophosphates et les phosphates condensés.

- Monophosphates

Les monophosphates, appelés aussi orthophosphates, se distinguent par la présence des tétraèdres PO_4^{3-} isolés, qui partagent leurs sommets avec des éléments cationiques pour former des composés stables avec les cations M et/ou A.

La substitution d'un ion O^{2-} par d'autres anions tels que F^- et S^{2-} donne des entités PO_3F^{2-} [24] et PO_3S^{3-} [25] (Figure I-2).

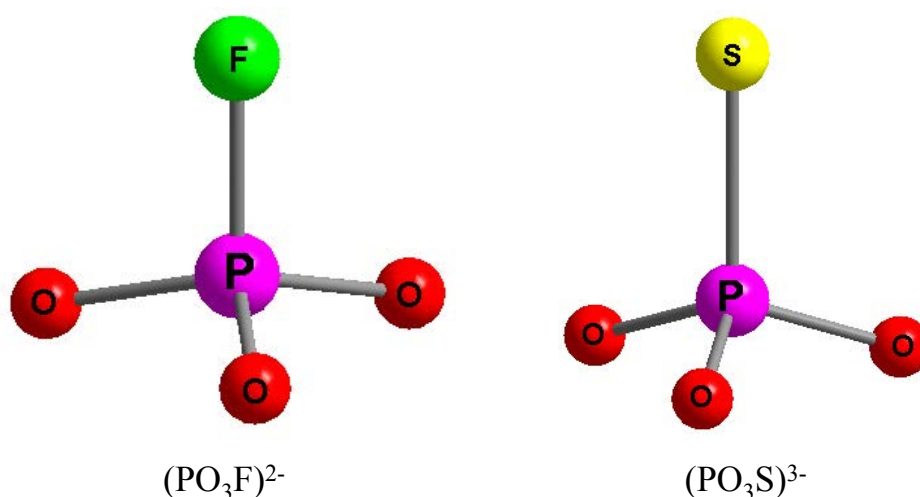


Figure I-2 : Monophosphates d'anions substitués Ag_2PO_3F [26]

et $NaSr[PO_3S], 9H_2O$ [27]

- Phosphates condensés

Les phosphates condensés sont caractérisés par l'existence de liaisons P-O-P permettant la formation des entités anioniques de formule générale P_nO_{3n+1} , le rapport le plus simple avec $n = 2$, révèle le diphosphate $P_2O_7^{4-}$ [28–30] (Figure I-3).

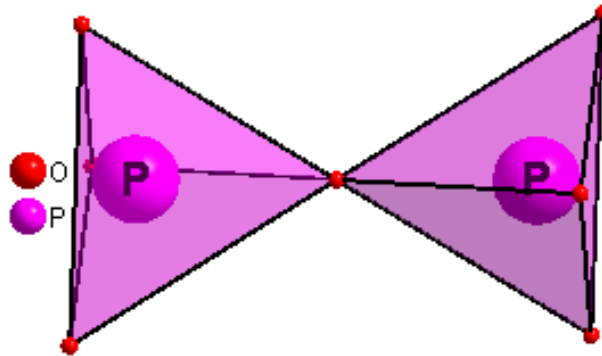


Figure I-3 : Diphosphate $P_2O_7^{4-}$ du phosphate $Ca_2P_2O_7 \cdot H_2O$ [31]

De plus, nous pouvons aussi obtenir des cyclophosphates par la condensation de trois groupements PO_4 ou plus pour produire les anions cyclophosphates de formule générale $P_nO_{3n}^{2n-}$ (Figure I-4).

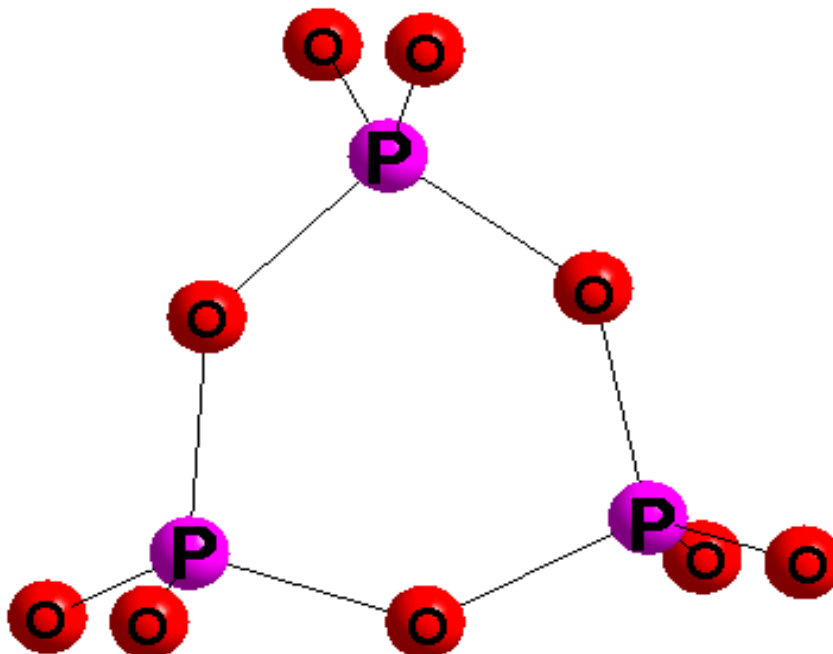


Figure I-4 : Cyclophosphate $P_3O_9^{3-}$ du composé $LaP_3O_9 \cdot 3H_2O$ [32]

Le tableau I-1 regroupe quelques anions substitués ou condensés et leurs nomenclatures [1,2].

Tableau I-1 : Phosphates et leurs nomenclatures

| Phosphates substitués | | |
|--|--|----------------------------|
| Substituant | Anions | Nomenclatures |
| H | HPO ₃ | Métaphosphate d'hydrogène |
| Na | NaPO ₃ | Métaphosphate de sodium |
| K | KPO ₃ | Métaphosphate de potassium |
| F | PO ₃ F ²⁻ | Monofluorophosphate |
| S | PO ₃ S ³⁻ | Monothiophosphate |
| Phosphates condensés de formule générale P_nO_{3n+1} | | |
| Nombres de PO ₄ condensés | Anions | Nomenclatures |
| 2 | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Diphosphates |
| 3 | P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ | Triphosphates |
| 4 | P ₄ O ₁₃ ⁶⁻ | Tétraphosphates |
| 5 | P ₅ O ₁₆ ⁷⁻ | Pentaphosphates |
| Cyclophosphates condensés de formule générale P_nO_{3n} | | |
| 3 | P ₃ O ₉ ³⁻ | Cyclotriphosphates |
| 4 | P ₄ O ₁₂ ⁴⁻ | Cyclotétraphosphates |
| 5 | P ₅ O ₁₅ ⁵⁻ | Cyclopentaphosphates |
| 6 | P ₆ O ₁₈ ⁶⁻ | Cyclohexaphosphates |
| 8 | P ₈ O ₂₄ ⁸⁻ | Cyclooctaphosphates |
| 9 | P ₉ O ₂₇ ⁹⁻ | Cyclonanophosphates |
| 10 | P ₁₀ O ₃₀ ¹⁰⁻ | Cyclodécaphosphates |
| 12 | P ₁₂ O ₃₆ ¹²⁻ | Cyclododécaphosphates |

Notre intérêt porte sur les orthophosphates (PO₄³⁻). Le groupement PO₄³⁻ désigne une entité qui joue un rôle très important en tant qu'agent structural. En effet, cette espèce peut se combiner avec d'autres éléments chimiques pour former des structures 2D ou 3D stables avec des propriétés physicochimiques très variées [33]. Les composés obtenus sont formulés : A(M)_xM'_y(PO₄)_n (A : cation monovalent, M : cation bivalent et M' : élément de transition). En fonction de la nature et la proportion des éléments A et M associés, la structure de ces phosphates présente :

- soit des charpentes purement tétraédriques, formées par le partage des sommets des tétraèdres PO₄ et MO₄ libérant des tunnels occupés par les cations A. La famille de type

zéolite peut être citée à titre d'exemple [34–41]. La figure I-5 représente la projection de la structure de $\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_2$ [42] de type zéolite dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

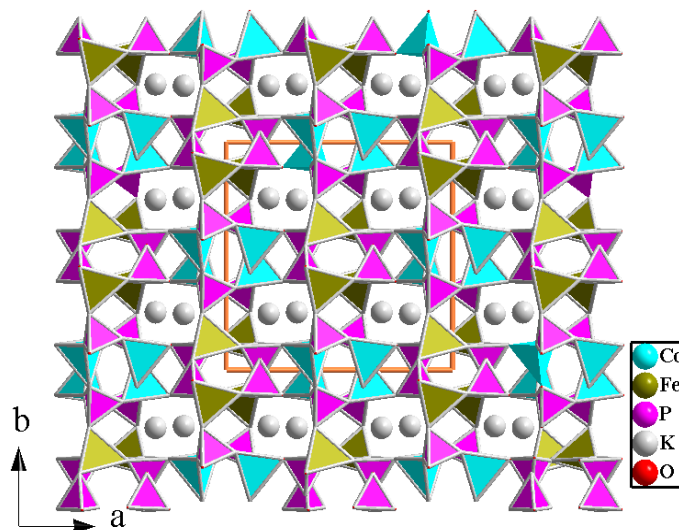


Figure I-5 : Projection de la structure de $\text{KCoFe}(\text{PO}_4)_2$ de type zéolite dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) [42]

- soit des charpentes formées de plusieurs types de polyèdres, tels que des tétraèdres PO_4 et des polyèdres MO_n (soit des tétraèdres ou des plans carrés, soit des bipyramides à base triangulaire ou des octaèdres). Le partage des sommets, des arêtes ou des faces de ces polyèdres conduit à une charpente présentant des tunnels ou des cavités dans lesquels sont situés les cations A. Plusieurs applications ont été observées pour ce type de matériaux. A titre d'exemple, les applications en tant qu'électrodes positives dans les batteries au lithium ou au sodium pour le composé LiFePO_4 et ses isotypes [43–49].

La figure I-6 représente la structure de LiFePO_4 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) [50].

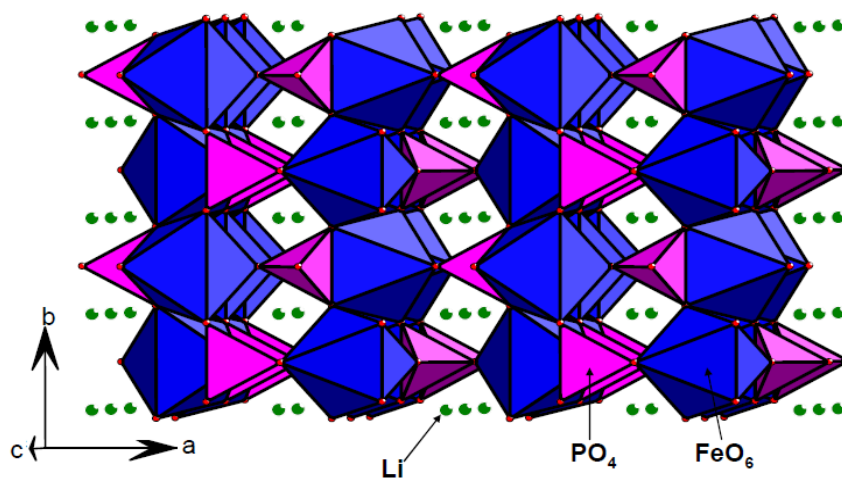


Figure I-6 : Représentation de la structure LiFePO_4 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) [50]

Au cours de notre travail, nous nous sommes focalisés sur deux grandes familles d'orthophosphates : la première famille est apparentée au phosphate α -CrPO₄ et la deuxième est de type alluaudite.

I. 3. Rappels sur les phosphates de type α -CrPO₄

La structure de α -CrPO₄ a été résolue pour la première fois en 1986 par J.P. Attfield *et al.*[51,52]. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique dans le groupe d'espace Imma, les paramètres de maille sont égaux à : $a = 10,405\text{\AA}$, $b = 12,899\text{\AA}$ et $c = 6,299\text{\AA}$ et le volume de maille V vaut $845,414\text{\AA}^3$. Le phosphate CrPO₄ existe sous forme deux variétés allotropiques α et β dont la température de transition est égale à 1175°C .

La variété basse température β -CrPO₄ cristallise dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Cmcm et les paramètres de maille $a = 5,165\text{\AA}$, $b = 7,750\text{\AA}$ et $c = 6,131\text{\AA}$ avec un volume $V = 245,575\text{\AA}^3$ [53]. Cette variété est isotype à celle du vanadate β -CrVO₄ [54].

Le tableau I-2 rassemble les données cristallographiques de α -CrPO₄, β -CrPO₄ et de β -CrVO₄.

Tableau I-2 : Données cristallographiques de α -CrPO₄ et β -CrXO₄ (X = P ou V)

| Composé | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Référence |
|-----------------------------|-----------------|--------|--------|-------|---------------------|-----------|
| α -CrPO ₄ | Imma | 10,405 | 12,899 | 6,299 | 845,4 | [51] |
| β -CrPO ₄ | Cmcm | 5,165 | 7,750 | 6,131 | 245,58 | [53] |
| β -CrVO ₄ | Cmcm | 5,589 | 8,252 | 5,993 | 276,40 | [54] |

I. 3. 1 Description de la structure de α -CrPO₄

La structure de α -CrPO₄ a été déterminée à partir des données de la diffraction de rayons X sur poudre. La poudre de ce composé a été synthétisée par évaporation d'une solution aqueuse, obtenue après dissolution de quantités stœchiométriques des réactifs Cr(NO₃)₃, 9H₂O et (NH₄)₂HPO₄, suivie par une calcination à différentes températures jusqu'à 1400°C .

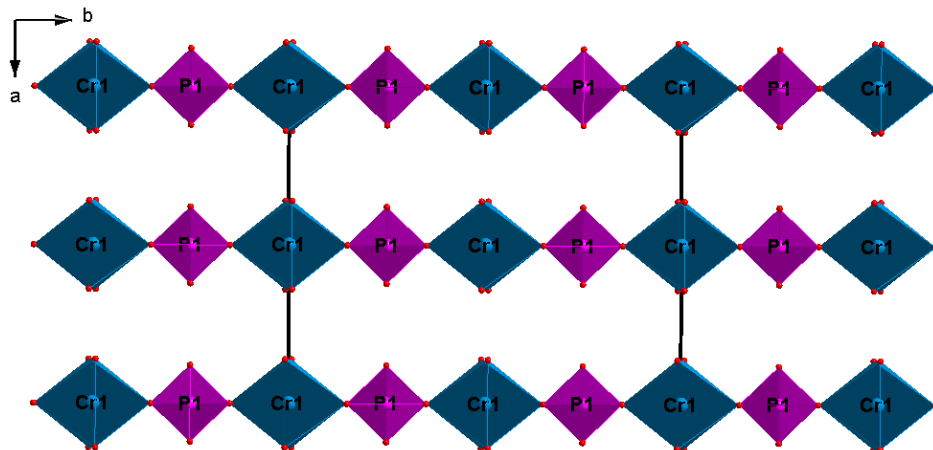
L'affinement structural par la méthode de Rietveld montre que la structure de α -CrPO₄ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Imma. La structure tridimensionnelle de α -CrPO₄ est constituée de deux ions Cr³⁺, sites Cr1 et Cr2, situés respectivement dans les positions (4b) et (8g). Deux ions P⁵⁺, sites P1 et P2, se placent respectivement dans les positions spéciales (4e) et (8g). Deux ions O²⁻, sites O1 et O4, sont

situés respectivement dans les positions spéciales (8i) et (8h) et les deux autres ions O^{2-} , sites O2 et O3, occupent la position générale (16j) (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Positions atomiques dans le composé α -CrPO₄

| Atome | Position | x | y | z |
|-------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Cr1 | 4b | 0,5 | 0,5 | 0 |
| Cr2 | 8g | 0,25 | 0,3653(3) | 0,25 |
| P1 | 4e | 0,5 | 0,25 | 0,080(1) |
| P2 | 8g | 0,25 | 0,5740(5) | 0,25 |
| O1 | 8i | 0,380(1) | 0,25(2) | 0,228(2) |
| O2 | 16j | 0,3601(7) | 0,4912(6) | 0,215(1) |
| O3 | 16j | 0,2259(7) | 0,6353(6) | 0,058(1) |
| O4 | 8h | 0,5 | 0,3507(8) | -0,047(2) |

Les octaèdres Cr1O₆ et les tétraèdres P1O₄ partagent un sommet pour construire des chaînes infinies Cr1P1O₉ orientées suivant l'axe \vec{b} (Figure I-7).

Figure I-7 : Chaînes infinies Cr1P1O₉ orientées suivant l'axe \vec{b}

Deux octaèdres Cr2O₆ et deux tétraèdres P2O₄ partagent les arêtes pour former une entité Cr₂P₂O₁₄ (Figure I-8).

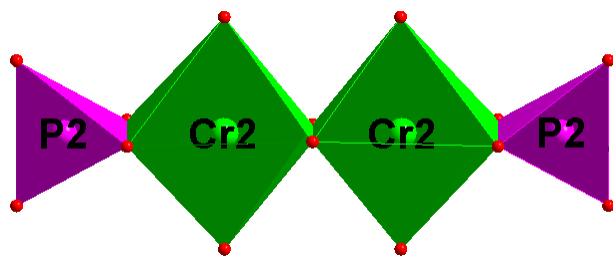


Figure I-8 : Entité $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$

La connexion de ces entités est assurée par la mise en commun de chacun des deux sommets libres des tétraèdres P_2O_4 d'une entité $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ avec ceux des octaèdres Cr_2O_6 d'entités adjacentes. Une telle conformation conduit à la formation d'un feuillet $(\text{Cr}_4\text{P}_4\text{O}_{24})_n$ parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figure I-9).

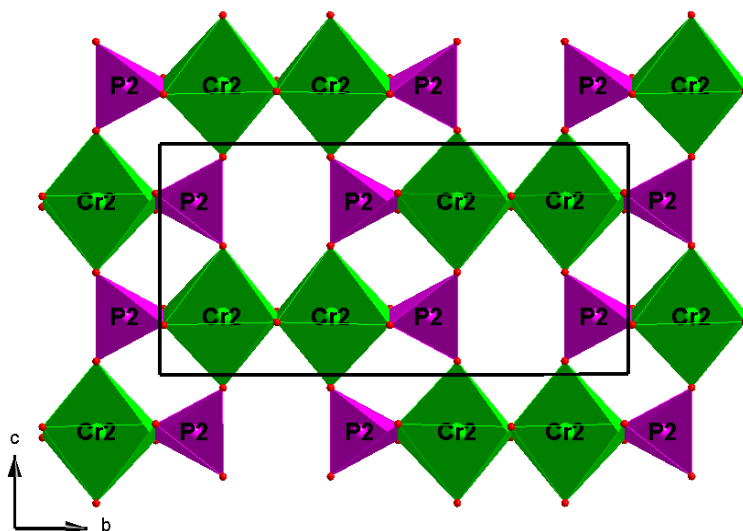
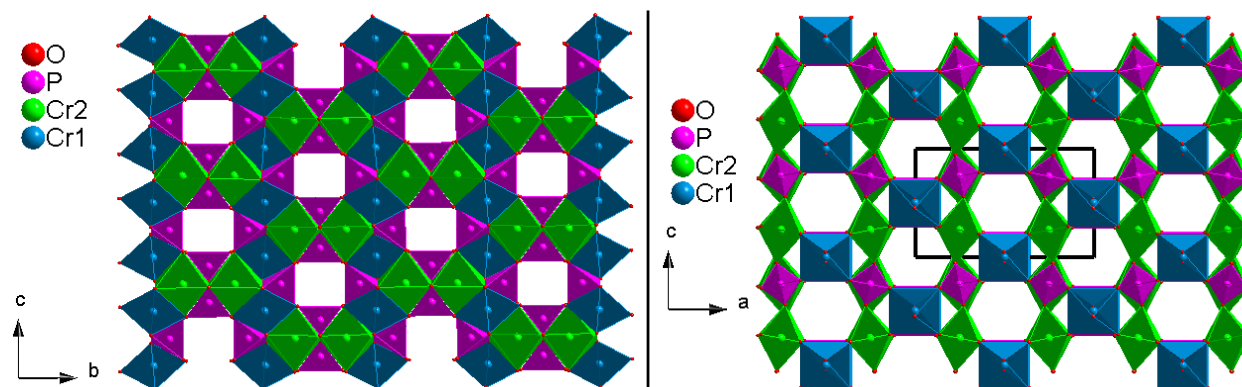


Figure I-9 : Feuillet $\text{Cr}_4\text{P}_4\text{O}_{24}$ dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

La jonction entre les chaînes $\text{Cr}_1\text{P}_1\text{O}_9$ et les feuillets $\text{Cr}_4\text{P}_4\text{O}_{24}$ conduit à la structure tridimensionnelle de $\alpha\text{-CrPO}_4$ libérant deux types de tunnels vacants l'un selon l'axe \vec{a} et l'autre selon l'axe \vec{b} (Figure I-10).

Figure I-10 : Projection de la structure de type α -CrPO₄ dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{c})

D'après la bibliographie, les travaux de recherche réalisés sur cette famille de composés ont permis d'élaborer plusieurs phosphates de type α -CrPO₄, en utilisant la méthode de synthèse par diffusion à l'état solide ou la synthèse hydrothermale. Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace Imma avec des paramètres de maille proches de ceux de α -CrPO₄ (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Paramètres de maille des composés de type α -CrPO₄

| Composé | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Références |
|---|-----------------|--------|--------|--------|---------------------|------------|
| α -CrPO ₄ | Imma | 10,405 | 12,899 | 6,299 | 845,4 | [51] |
| Na _{1,2} Mg _{1,2} Cr _{1,8} (PO ₄) ₃ | Imma | 10,393 | 13,030 | 6,394 | 865,9 | [55] |
| NaZnCr ₂ (PO ₄) ₃ | Imma | 10,412 | 13,026 | 6,377 | 864,7 | [55] |
| NaMgCr ₂ (PO ₄) ₃ | Imma | 10,406 | 12,998 | 6,363 | 860,7 | [55] |
| Na ₂ Ni ₂ Cr(PO ₄) ₃ | Imma | 10,392 | 12,968 | 6,358 | 856,8 | [56] |
| NaNiCr ₂ (PO ₄) ₃ | Imma | 10,348 | 13,086 | 6,465 | 875,5 | [56] |
| NaCoCr ₂ (PO ₄) ₃ | Imma | 10,399 | 13,007 | 6,362 | 860,6 | [56,57] |
| Ag ₂ Co ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | Imma | 12,981 | 6,595 | 10,706 | 916,55 | [58] |
| Ag ₂ Ni ₃ (HPO ₄)(PO ₄) ₂ | Imma | 12,923 | 6,568 | 10,663 | 905,08 | [59] |
| CaNi ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Imma | 10,312 | 13,113 | 6,440 | 871,0 | [60] |
| SrNi ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Imma | 10,388 | 13,159 | 6,511 | 890,1 | [61] |
| SrCo ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Imma | 10,410 | 13,271 | 6,548 | 904,63 | [62] |
| SrMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ | Imma | 10,237 | 13,898 | 6,623 | 942,3 | [63] |
| PbMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ | Imma | 10,232 | 13,938 | 6,657 | 949,4 | [64] |
| BaMn ^{II} ₂ Mn ^{III} (PO ₄) ₃ | Imma | 10,303 | 14,016 | 6,713 | 969,4 | [65] |

Par contre, le composé $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [42] est reporté dans la littérature avec une maille monoclinique très proche de celle de $\alpha\text{-CrPO}_4$, mais avec un groupe d'espace $I2/m$ et les paramètres de maille suivants : $a = 6,6368\text{\AA}$; $b = 10,7335\text{\AA}$, $c = 13,194\text{\AA}$ et de $\beta = 90,0^\circ$.

I. 3. 2 Propriétés physicochimiques des phosphates de type $\alpha\text{-CrPO}_4$

Les travaux de recherche réalisés sur les composés de type $\alpha\text{-CrPO}_4$ montrent qu'ils présentent des propriétés physicochimiques intéressantes. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, les propriétés magnétiques des composés CrXO_4 ($X = \text{P}, \text{V}, \text{S}, \text{As}$) [52, 66–68] et MSO_4 ($M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) [69–72]. Tous ces composés, excepté NiSO_4 , sont caractérisés par un comportement antiferromagnétique dû à la forte interaction observée entre les chaînes tétraédriques MO_4 . Dans le cas de NiSO_4 , cette interaction est négligeable pour les tétraèdres NiO_4 , ce qui justifie le comportement ferromagnétique de NiSO_4 . Par contre, le phosphate $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [57] présente une transition de phase para - antiferromagnétique à $T_N = 32\text{K}$ résultant d'une forte interaction magnétique entre les polyèdres de dimères M_2O_{10} ($\text{M}_2 = 0,5\text{Co} + 0,5\text{Cr}$).

Récemment, une étude réalisée sur $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ et ses isotypes $\text{NaNiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ par H. Ben Yahya *et al.* [56], révèle que ces phosphates peuvent être utilisés comme matériau de cathode pour les batteries ion-sodium, grâce à leurs capacités élevées respectivement de 352, 385 et 368 mAh g^{-1} .

I. 4. Rappels sur les phosphates de type alluaudite

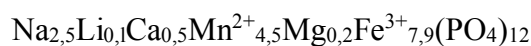
En 1848, le minéralogiste Français Alexis Damour a découvert la phase alluaudite, il a dédié cette phase à son collègue géologue François Alluaud d'où le nom alluaudite.

Le terme alluaudite désigne une grande famille constituée essentiellement de phosphates naturels ou synthétiques et plus récemment d'arséniates [73–77], de molybdates [78–81], de sulfates [82,83] ou de vanadates [20,84].

I. 4. 1 Description de la structure alluaudite

P.B. Moore [85] a déterminé la structure de l'alluaudite pour la première fois de la variété minéralogique $\text{Na}_{2,5}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}^{2+}_{4,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{7,9}(\text{PO}_4)_{12}$. Elle cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ et les paramètres $a = 12,004(2)\text{\AA}$; $b = 12,533(1)\text{\AA}$; $c = 6,404(1)\text{\AA}$ et $\beta = 114,4(1)^\circ$.

Tableau I-5 : Sites Wickoff, occupation et coordonnées atomiques (x y z) dans



| Atome | Site | Occupation | x | y | z |
|-------------|------|-------------------|-----------|------------|-----------|
| Na1/Mn1/Ca1 | 4b | 0,628/0,175/0,125 | 0,5 | 0 | 0 |
| Mn2/Mg1/Li1 | 4e | 0,95/0,025/0,025 | 0 | 0,2599(2) | 0,25 |
| Fe1/Mg2 | 8f | 0,9875/0,0125 | 0,2812(1) | 0,6525(1) | 0,3713(2) |
| P1 | 8f | 1 | 0,2424(2) | -0,1089(2) | 0,1325(4) |
| P2 | 4e | 1 | 0 | -0,2844(3) | 0,25 |
| O1 | 8f | 1 | 0,4533(6) | 0,7152(2) | 0,534(1) |
| O2 | 8f | 1 | 0,0988(7) | 0,6375(7) | 0,240(1) |
| O3 | 8f | 1 | 0,3272(7) | 0,6633(7) | 0,102(1) |
| O4 | 8f | 1 | 0,1213(7) | 0,3974(7) | 0,312(1) |
| O5 | 8f | 1 | 0,2251(7) | 0,8220(7) | 0,317(1) |
| O6 | 4f | 1 | 0,3102(7) | 0,5021(7) | 0,374(1) |

La structure de ce phosphate est construite à partir de deux sites mixtes M1 et M2 occupés respectivement par (Mn, Li ou Mg) et (Fe ou Mg) formant deux types d'octaèdres (MnLiMg)O₆ et (FeMg)O₆. Ces octaèdres mettent en commun des arêtes pour former une chaîne infinie en zigzag suivant la rangée [101] (Figure I-11).

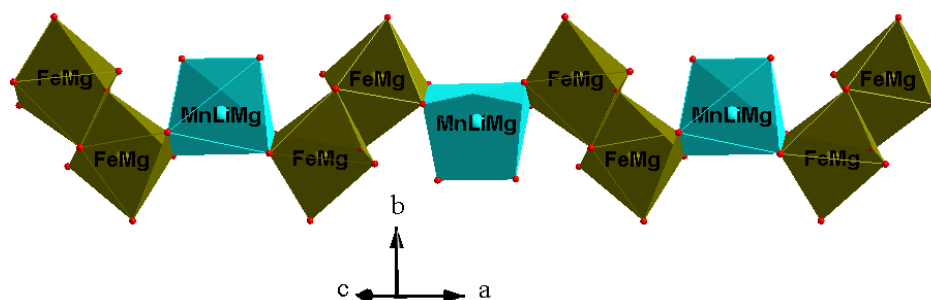


Figure I-11 : Chaîne en zigzag suivant la rangée [101]

Les chaînes infinies d'octaèdres (MnLiMg)O₆ et (FeMg)O₆ sont connectées via les tétraèdres P1O₄ et P2O₄ pour former des feuillets parallèles au plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure I-12).

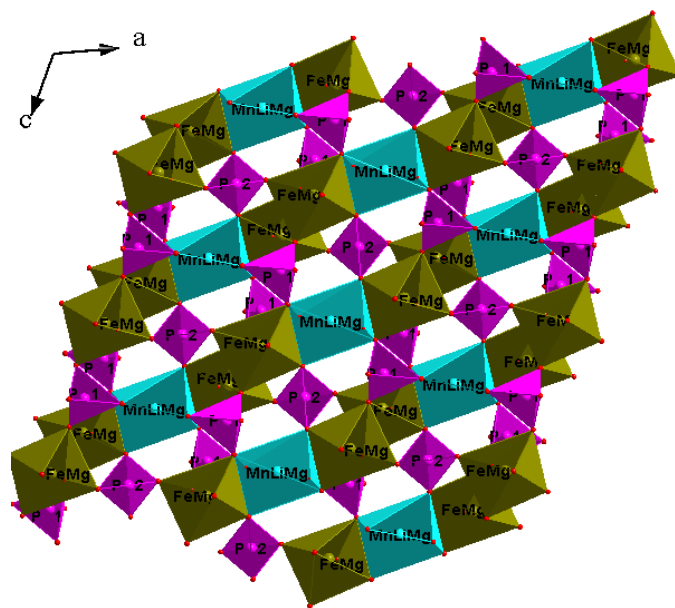


Figure I-12 : Feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c})

La connexion des feuillets via les sommets libres des différents polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle délimitant deux types de tunnels hexagonaux orientés suivant l'axe \vec{c} , dont un est occupé par les cations Na^+ , Mn^{2+} ou Ca^{2+} avec différents taux d'occupation, alors que le deuxième type de tunnel demeure vacant (Figure I-13).

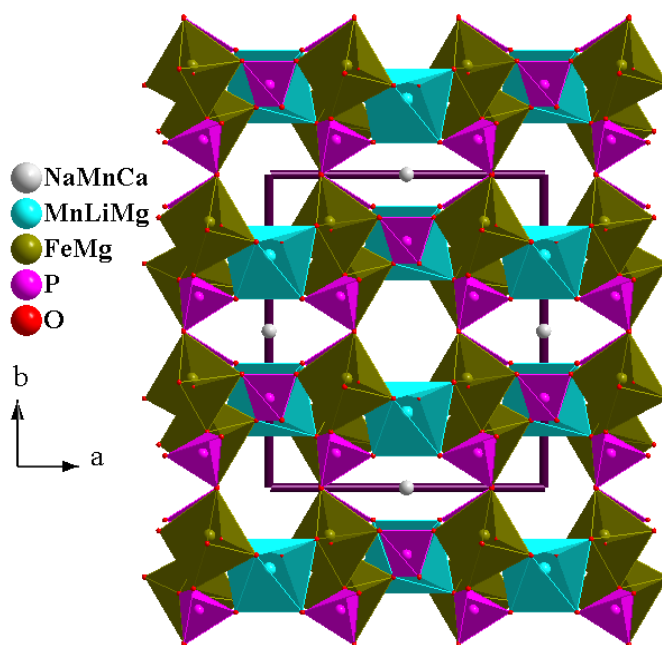


Figure I-13 : Projection de la structure de $\text{Na}_{2,5}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}^{2+}_{4,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{7,9}(\text{PO}_4)_{12}$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

P.B. Moore [85] a proposé la formule générale suivante : $A_1A_2M_1M_2(PO_4)_3$, avec A1 et A2 des sites pouvant accueillir des cations monovalents et/ou bivalents ($A_1, A_2 = Na^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}$ dans $Na_{2,5}Li_{0,1}Ca_{0,5}Mn^{2+}_{4,5}Mg_{0,2}Fe^{3+}_{7,9}(PO_4)_{12}$) et M1 et M2 des sites pouvant accueillir des cations monovalents, bivalents ou trivalents. ($M_1, M_2 = (Li^+, Mn^{2+}, Mg^{2+}, et Fe^{3+}$ dans $Na_{2,5}Li_{0,1}Ca_{0,5}Mn^{2+}_{4,5}Mg_{0,2}Fe^{3+}_{7,9}(PO_4)_{12}$).

Des études approfondies par F. Hatert *et al.* [86], ont montré clairement la présence d'autres sites cationiques dans la structure alluaudite, qui n'étaient pas reportés par P.B. Moore [85]. Ces sites sont situés dans les tunnels et leurs coordonnées cristallographiques sont différentes de celles de A1 et A2.

La formule générale peut être écrite de la façon suivante : $[A_2A_2'] [A_1A_1'A_1''] M_1M_2(PO_4)_3$. Les ions dans les sites A1, A1' et A1'', se placent respectivement dans les positions (4b) ; (4e) ; et (8f), de coordonnées : (1/2, 0, 0) pour A1 ; (0, $y \sim 1/2$, 1/4) pour A1' et (x, y, z) pour A1'', tandis que les sites A2 et A2' correspondent successivement aux positions (4a) et (4e) de coordonnées (0, 0, 0) pour A2 et (0, $y \sim 0$, 1/4) pour A2'. Selon cette nouvelle représentation, F. Hatert *et al.* [86] ont réalisé un classement des phosphates alluaudites (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Positions atomiques et sites Wyckoff dans les alluaudites selon F. Hatert *et al.* [86]

| Site | A1 | A2 | A2' | A1' | A1'' | Références |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------|------------|
| Positions | $\frac{1}{2}, 0, 0$ | 0, 0, 0 | 0, y, $\frac{1}{4}$ ($y \sim 0$) | 0, y, $\frac{1}{4}$ ($y \sim \frac{1}{2}$) | x, y, z | |
| Sites Wyckoff | 4b | 4a | 4e | 4e | 8f | |
| $NaMnFe_2(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [86] |
| $Na_{0,5}Li_{0,5}MnFe_2(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Li, Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [86] |
| $NaMnFe_2(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [87] |
| $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [88] |
| $Na_2Cd_2Fe(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [88] |
| $Na_2Cd_2Ga(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [88] |
| $Na_2Cd_2Cr(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [88] |
| $NaCdIn_2(PO_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [89] |

| | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| $\text{Cu}_{1,35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ | <input type="checkbox"/> | Cu | <input type="checkbox"/> | Cu | Cu | [90] |
| $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ | Na, Cd | <input type="checkbox"/> | Na,Ca | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [91] |
| $\text{NaMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | H | [92] |
| $\text{AgMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ag | <input type="checkbox"/> | H | [93] |
| $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ | Na | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [94] |
| $\text{NaFe}_{3,67}(\text{PO}_4)_3$ | Fe | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | [95] |

I. 4. 2 Propriétés physicochimiques des phosphates de type alluaudite

L'intérêt croissant de ces matériaux est lié à leurs propriétés physico-chimiques, en particulier les propriétés électrochimiques. A titre d'exemple, le phosphate $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ de type alluaudite [19], est l'un des phosphates les plus prometteurs comme cathode dans les batteries au sodium puisque son comportement électrochimique est comparable à celui du phosphate LiFePO_4 qui est déjà commercialisé dans les batteries au lithium à l'échelle internationale. Ainsi, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ délivre une capacité de 160 mAh g^{-1} à 3,6 V vs. Na^+ / Na , qui est de même ordre de grandeur que celle de LiFePO_4 , qui fournit une capacité de 160 mAh g^{-1} à 3,45 V vs. Li^+ / Li [45,96].

Récemment, un nouveau matériau de type alluaudite sous forme de sulfate de fer - sodium, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, est très prometteur comme matériau de cathode pour les batteries ion-sodium [97]. Ce matériau fournit une capacité spécifique d'environ 100 mAh g^{-1} avec un potentiel de fonctionnement moyen d'environ 3,8 V vs Na / Na^+ . Ces potentiels restent les plus élevés parmi tous les composés de sodium à base de Fe, dépassant même le record le plus élevé dans le système Li. De même, la densité d'énergie théorique de l'alluaudite $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ est extrêmement élevée ($> 540 \text{ Wh kg}^{-1}$ vs. Na / Na^+) et est suffisante pour rendre les batteries au sodium compétitives avec les batteries au lithium les plus modernes. Le molybdate de sodium et de manganèse, $\text{Na}_{2,67}\text{Mn}_{1,67}(\text{MoO}_4)_3$ [22], a fait lui aussi ses preuves comme cathode dans les batteries au sodium en fournissant des voltages plus élevés (3,45 V vs Na^+ / Na) par rapport aux phosphates de type alluaudite. De plus, après la publication du premier vanadate de type alluaudite, $(\text{Na}_{0,7})(\text{Na}_{0,70}\text{Mn}_{0,30})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}(\text{VO}_4)_3$ en 2016 [98], beaucoup de chercheurs se sont intéressés à leurs propriétés électrochimiques. A titre d'exemple, les tests électrochimiques prouvent que $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ est actif en tant qu'électrodes positive et négative dans les batteries aux ions-sodium [99].

Chapitre II. Synthèse et étude structurale du phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

II. 1. Introduction

Depuis plusieurs années, notre équipe de recherche s'intéresse aux phosphates de type α -CrPO₄.

Pour rappel, le phosphate α -CrPO₄ [51] cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Imma avec les paramètres de maille suivants : $a = 10,4058(1)\text{\AA}$; $b = 12,8995(1)\text{\AA}$; $c = 6,2993(1)\text{\AA}$ et un volume de maille égal à $845,414(1)\text{\AA}^3$. Sa structure est construite à partir d'octaèdres Cr1O₆ et Cr2O₆ et de tétraèdres PO₄. L'enchaînement de ces polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle libérant deux types de tunnels vacants.

Antérieurement, dans notre laboratoire, deux phosphates de type α -CrPO₄, Ag₂M₃(HPO₄)(PO₄)₂ (M = Co, Ni) [58,59], ont été synthétisés. La structure de ces composés est caractérisée par la présence de tétraèdres de type HPO₄ et de type PO₄ liés aux octaèdres de cations bivalents (M) de manière à libérer deux types de tunnels occupés par les cations (Ag⁺). Dans cet ordre d'idée, nous avons voulu chercher les homologues de ces phosphates avec le magnésium et substituer les cations monovalents d'argent par un cation bivalent M (M = Ca, Pb, Sr, Ba) pour arriver à des phosphates de formule générale suivante : MMg₃(HPO₄)(PO₄)₂, afin d'obtenir des phosphate de type α -CrPO₄.

Les différents essais de synthèse ont conduit à l'élaboration d'une seule phase au plomb PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ décrite dans ce chapitre.

II. 2. Synthèse de PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂

Le composé PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ est synthétisé par voie hydrothermale. Le mélange réactionnel de nitrate de plomb (PbNO₃ = 0,1696g, Merck, 99,5%, d'oxyde de magnésium (MgO = 0,0605g, Merck), 97%) et d'acide phosphorique (H₃PO₄ : V = 0,10 mL, VWR Chemicals, 85%) selon un rapport molaire Pb : Mg : P = 1 : 3 : 3, est placé dans une chemise en Téflon de volume 23 mL avec 12 mL d'eau distillée. Celle-ci est ensuite introduite dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est porté à une température de 210°C dans une étuve pour une durée de cinq jours. Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à la température ambiante.

L'observation du produit obtenu sous le champ d'une binoculaire de type SCHOTT (KL 1500 LCD) montre la présence de cristaux parallélépipédiques transparents et d'une poudre blanche.

II. 3. Résolution et affinement de la structure $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

Un monocristal sans fracture et de taille convenable est sélectionné sous le champ d'une binoculaire SCHOTT (KL 1500 LCD). Il est ensuite nettoyé de la poudre blanche à l'aide d'une graisse de silicone, puis collé sur une tige en verre. Le monocristal choisi est analysé à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles (Bruker X8) [100], des Unités d'Appuis Techniques à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), situées à Rabat. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur bidimensionnel, d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène.

Les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X sur ce monocristal montrent que $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ cristallise dans le système orthorhombique I avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,64\text{\AA}$; $b = 10,62\text{\AA}$; $c = 13,12\text{\AA}$ et un volume de maille de $935,12\text{\AA}^3$.

La détermination de la structure est réalisée par l'interface WinGX [101] en utilisant les programmes SHELXS97 [102] pour la résolution et SHELXL97 [103] pour l'affinement de la structure.

Les essais de la détermination structurale de $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ dans les différents groupes d'espace du système orthorhombique en respectant les conditions de diffraction (Immm, I2mm, Im2m, Imm2, I222, I2₁2₁2₁) n'ont pas été concluants. En effet, les modèles proposés n'ont pas permis d'affiner la structure.

Devant ces difficultés, d'autres cristaux ont été synthétisés dans les mêmes conditions. La recherche de maille sur un cristal propose deux mailles avec le même volume $933,29(1)\text{\AA}^3$:

- orthorhombique I de paramètres $a = 6,6403(1)\text{\AA}$; $b = 13,1169(2)\text{\AA}$ et $c = 10,7153(1)\text{\AA}$
- monoclinique C de paramètres $a = 12,5869(1)\text{\AA}$; $b = 13,1169(2)\text{\AA}$; $c = 6,6403(1)\text{\AA}$ et $\beta = 121,01(1)^\circ$

Nous avons commencé par des essais de détermination structurale de ce cristal dans les différents groupes d'espaces du système orthorhombique mais sans réussite. Nous avons ainsi essayé la détermination dans les groupes d'espace du système monoclinique respectant les conditions de diffraction (C2/m, Cm et C2). Ces essais ont conduit à des résultats satisfaisants dans le groupe centrosymétrique C2/m. En effet, l'affinement de tous les ions (sauf le proton) en anisotropie aboutit à de très bons facteurs de reliabilité : $R1 = 2,54\%$ et $WR = 6,75\%$. Pour autant, la variance (Goodness of Fit : $S = 1,56$) et le résidu de densité demeurent relativement élevés ($\Delta\rho_{\text{max}} = 1,88 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -3,44 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Ce même problème a été observé lors de l'étude structurale du phosphate $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [42], dont la solution a été apportée par l'introduction d'une loi de macles.

➤ **Rappels sur la loi de macle (TWIN)**

Plusieurs définitions ont été proposées pour la notion de macle, nous présentons la principale d'entre elles qui a été donnée par E. Fritsch [104–106]:

- Une macle est l'association, suivant des lois géométriques bien définies, de deux individus d'une même espèce minérale. Elle est due à l'existence d'un réseau commun (ou presque commun) aux deux cristaux d'orientation différente.

En effet, les macles sont souvent présentes dans la majorité des minéraux. A. Abreal [107] a classé les macles en trois types, selon la géométrie ou le mode de chevauchement observé entre les individus :

- classification géométrique
- classification d'origine (génétique)
- classification par morphologie

• **Classification géométrique**

Les macles géométriques sont construites à partir d'éléments de symétrie simples dits éléments de macle. Ces éléments sont constitués de centres de symétries, de miroirs ou d'axes de rotations A_2 , A_3 , A_4 , ou A_6 . Ces éléments doivent être différents des éléments de symétrie des individus formant la macle.

• **Classification génétique**

Trois groupes de macles génétiques peuvent être distingués : les macles de croissance, les macles de transformation ou polymorphiques et les macles mécaniques.

- Macles de croissance : elles résultent d'une croissance simultanée de deux individus cristallins en géométrie de macle.
- Macles de transformation ou polymorphiques : on parle de transformation polymorphique lorsqu'un minéral passe de l'état solide d'une phase haute température A à une phase de température plus basse B (variétés allotropiques).
- Macles mécaniques : les macles mécaniques sont des déformations de réseau dans certaines espèces minérales dues aux chocs ou des contraintes anisotropes.

• **Classification par morphologie**

Les macles par la morphologie peuvent être divisées en quatre types : les macles par contact, les macles par pénétration, les macles mimétiques et les macles multiples.

- Macle par contact : on parle de macle par contact s'il n'existe qu'un seul plan de contact entre les deux individus de la macle.

- Macles par pénétration : une macle par pénétration est définie par opposition à la macle par contact. Il y a donc plusieurs plans de jonctions entre les deux individus.
- Macles mimétiques : il s'agit de macles qui « miment » un édifice de symétrie supérieure.
- Macles multiples : les macles multiples sont définies par opposition avec les macles simples, elles ne sont pas constituées seulement deux individus, mais d'un plus grand nombre.

Après ce bref rappel sur la notion de macle, nous avons considéré que la morphologie de notre cristal pouvait présenter une macle et nous avons essayé, par conséquent, de résoudre sa structure cristalline en introduisant une loi de macle. Finalement, la structure de $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ est résolue dans le groupe d'espace $I2/m$ ($1\ I2/m\ 1$) et affinée en introduisant la loi de macle (TWIN) suivante : $(1\ 0\ 0)\ (0\ \bar{1}\ 0)\ (0\ 0\ \bar{1})\ 2$. Le pourcentage de chaque individu est de 1,78%. Les données cristallographiques de ce phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ sont rassemblées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Données cristallographiques du phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

| | |
|--|--|
| Formule chimique | $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ |
| Système | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $I\ 2/m$ |
| Paramètres de maille (Å, °) | a = 6,6403 (2) b = 13,1169 (5) c = 10,7153 (4) $\beta = 90,194$ (1) |
| Volume de maille (Å ³) | 933,30 (6) |
| Multiplicité Z | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 566,04 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 4,028 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 18,86 |
| Taille du cristal (mm) | 0,04 × 0,03 × 0,02 |

Après la localisation de l'ion Pb^{2+} (site Pb) dans la position particulière (4i) du groupe d'espace $I2/m$, nous avons localisé et affiné les trois ions Mg^{2+} (sites Mg1, Mg2 et Mg3) dans

les positions (4e), (4h) et (4g) respectivement. Ensuite, nous avons localisé et affiné les trois ions P^{5+} (sites P1, P2 et P3) en position (4i), (4h) et (4g) respectivement. Les cinq premiers ions O^{2-} (sites O1, O2, O3, O4 et O5) sont affinés dans la position générale (8j). Les autres ions O^{2-} (sites O6 et O7) ainsi que le proton (site H) ont été localisés dans la position spéciale (4i).

A la fin, Pb^{2+} est affiné en deux sites PbA et PbB réparties dans la position particulière (4i), conduisant à un désordre de Pb^{2+} . L'affinement en anisotropie des ions Pb^{2+} , P^{5+} , Mg^{2+} et O^{2-} et en isotropie du proton conduit aux facteurs d'accords $R1 = 1,6 \%$ et $wR = 3,9 \%$ avec une variance (Goodness of Fit) $S = 1,21$ pour 2196 réflexions satisfaisant le critère $I \geq 2\sigma(I)$. Après cet affinement, la carte de densité électronique obtenue lors de la synthèse de Fourier différence finale présente un résidu de densité faible ($\Delta\rho_{\max} = 1,75 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$; $\Delta\rho_{\min} = -1,28 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$).

Les informations concernant la collecte des données et de l'affinement sont rassemblées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Collecte des données et affinement de $PbMg_3(HPO_4)(PO_4)_2$

| Collecte des données | |
|--|--|
| Diffractomètre | 4-cercle Brüker X8 APEX- CCD |
| Réflexions mesurées/uniques | 20481/2213 |
| Réflexions satisfaisant à $I \geq 2\sigma(I)$ | 2196 |
| R_{int} | 0,034 |
| Limites des indices de Miller | $h = -10 \rightarrow 10, k = -21 \rightarrow 21, l = -17 \rightarrow 16$ |
| Affinement structural | |
| Facteur de confiance : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0,016 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,039 |
| S (Goodness-of-Fit) : | 1,21 |
| Densité résiduelle maximale $\Delta\rho_{\max}$ | $1,75 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ |
| Densité résiduelle minimale $\Delta\rho_{\min}$ | $-1,28 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ |
| Schéma de pondération : $(P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3)$ | $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0104P)^2 + 4,9017P]$ |

Les positions atomiques ainsi que les paramètres de déplacements atomiques isotropes ou isotropes équivalents sont présentés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Coordonnées atomiques (x, y, z) et paramètres de déplacement atomique isotrope (U_{iso}^*/U_{eq}) (\AA^2) pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

| Atome | Site | Occupation | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} |
|-------|------|------------|------------|------------|------------|--------------------|
| PbA | 4i | 0,9611 (1) | 0,1305 (4) | 0,5000 | 0,7971 (1) | 0,0084 (3) |
| PbB | 4i | 0,0388 (2) | 0,1370 (2) | 0,5000 | 0,7700 (1) | 0,0920 (7) |
| Mg1 | 4e | 1 | 0,7500 | 0,7500 | 0,7500 | 0,0047 (1) |
| Mg2 | 4h | 1 | 0,5000 | 0,6196 (1) | 1,0000 | 0,0069 (1) |
| Mg3 | 4g | 1 | 0,5000 | 0,6145 (1) | 0,5000 | 0,0112 (2) |
| P1 | 4i | 1 | 0,0000 | 0,6757 (1) | 0,5000 | 0,0052 (1) |
| P2 | 4h | 1 | 0,5000 | 0,8158 (1) | 0,5000 | 0,0042 (1) |
| P3 | 4g | 1 | 0,6474 (1) | 0,5000 | 0,7529 (1) | 0,0033 (1) |
| O1 | 8j | 1 | 0,1811 (2) | 0,6021 (1) | 0,5261 (1) | 0,0093 (3) |
| O2 | 8j | 1 | 0,0337 (2) | 0,7473 (1) | 0,3900 (1) | 0,0071 (3) |
| O3 | 8j | 1 | 0,6809 (2) | 0,8854 (1) | 0,4668 (1) | 0,0078 (3) |
| O4 | 8j | 1 | 0,5455 (2) | 0,7426 (1) | 0,6085 (2) | 0,0064 (2) |
| O5 | 8j | 1 | 0,7795 (2) | 0,5944 (1) | 0,7586 (2) | 0,0072 (3) |
| O6 | 4i | 1 | 0,5155 (3) | 0,5000 | 0,6330 (2) | 0,0058 (3) |
| O7 | 4i | 1 | 0,5025 (3) | 0,5000 | 0,8682 (2) | 0,0066 (3) |
| H | 4i | 1 | 0,3819 (1) | 0,5000 | 0,8844 (1) | 0,010* |

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) des ions Pb^{2+} , P^{5+} , Mg^{2+} et O^{2-} dans la structure de $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ sont reportés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| PbA | 0,0062 (5) | 0,0112 (5) | 0,0080 (1) | 0,000 | -0,0001 (3) | 0,000 |
| PbB | 0,0170 (4) | 0,0660 (8) | 0,1930 (2) | 0,000 | -0,0140 (7) | 0,000 |
| Mg1 | 0,0048 (4) | 0,0045 (4) | 0,0048 (4) | -0,0003 (3) | -0,0002 (3) | -0,0003 (3) |
| Mg2 | 0,0079 (5) | 0,0052 (4) | 0,0079 (4) | 0,000 | 0,0004 (4) | 0,000 |
| Mg3 | 0,0211 (6) | 0,0047 (4) | 0,0080 (5) | 0,000 | -0,0037 (4) | 0,000 |
| P1 | 0,0050 (3) | 0,0042 (3) | 0,0066 (3) | 0,000 | 0,0020 (2) | 0,000 |
| P2 | 0,0038 (3) | 0,0035 (3) | 0,0055 (3) | 0,000 | -0,0005 (2) | 0,000 |
| P3 | 0,0028 (3) | 0,0032 (2) | 0,0040 (3) | 0,000 | 0,0003 (2) | 0,000 |
| O1 | 0,0067 (7) | 0,0083 (6) | 0,0130 (7) | 0,0035 (5) | -0,0007 (5) | 0,0009 (5) |
| O2 | 0,0078 (6) | 0,0072 (6) | 0,0062 (6) | 0,0002 (5) | 0,0022 (5) | 0,0010 (5) |
| O3 | 0,0056 (6) | 0,0074 (6) | 0,0104 (6) | -0,0024 (5) | -0,0001 (5) | 0,0019 (5) |
| O4 | 0,0072 (6) | 0,0058 (6) | 0,0060 (6) | -0,0005 (5) | -0,0022 (5) | 0,0009 (5) |
| O5 | 0,0072 (6) | 0,0040 (6) | 0,0105 (6) | -0,0020 (5) | -0,0006 (5) | 0,0002 (5) |
| O6 | 0,0047 (8) | 0,0078 (8) | 0,0048 (8) | 0,000 | -0,0017 (7) | 0,000 |
| O7 | 0,0056 (9) | 0,0084 (8) | 0,0058 (8) | 0,000 | 0,0016 (7) | 0,000 |

II. 4. Description de la structure du phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

Après l'affinement structural du phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, sa structure est dessinée à l'aide du logiciel Diamond 2 [108]. L'unité asymétrique du composé $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ est constituée d'un ion Pb^{2+} désordonné, trois ions P^{5+} , trois ions Mg^{2+} , sept ions O^{2-} et d'un proton.

Les principales distances et les angles interatomiques sont reportés dans le tableau II-5.

Tableau II-5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

| Distances (P—O) et angles (O—P—O) | | | |
|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|------------|
| Atome | Distance | Atome | Angle |
| P1—O2 ^v | 1,524 (2) | O2 ^v —P1—O2 | 103,94 (1) |
| P1—O2 | 1,524 (2) | O2 ^v —P1—O1 ^v | 113,78 (9) |
| P1—O1 ^v | 1,566 (2) | O2—P1—O1 ^v | 110,84 (9) |
| P1—O1 | 1,566 (2) | O2 ^v —P1—O1 | 110,84 (9) |
| <P1—O> | 1,545 | O2—P1—O1 | 113,78 (9) |
| | | O1 ^v —P1—O1 | 103,95 (1) |
| P2—O4 ^{vi} | 1,537 (2) | O4 ^{vi} —P2—O4 | 102,76 (1) |
| P2—O4 | 1,537 (2) | O4 ^{vi} —P2—O3 | 110,12 (9) |
| P2—O3 | 1,551 (2) | O4—P2—O3 | 113,01 (8) |
| P2—O3 ^{vi} | 1,551 (2) | O4 ^{vi} —P2—O3 ^{vi} | 113,01 (8) |
| <P2—O> | 1,544 | O4—P2—O3 ^{vi} | 110,12 (9) |
| | | O3—P2—O3 ^{vi} | 107,87 (1) |
| P3—O5 | 1,519 (2) | O5—P3—O5 ^{vii} | 109,28 (1) |
| P3—O5 ^{vii} | 1,519 (2) | O5—P3—O6 | 110,93 (8) |
| P3—O6 | 1,553 (2) | O5 ^{vii} —P3—O6 | 110,93 (8) |
| P3—O7 | 1,568 (2) | O5—P3—O7 | 108,93 (8) |
| <P3—O> | 1,539 | O5 ^{vii} —P3—O7 | 108,93 (8) |
| | | O6—P3—O7 | 107,79 (1) |
| Distances (Mg—O) et angles (O—Mg—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Mg1—O4 | 2,034 (2) | Mg2—O2 ^{ix} | 2,118 (2) |
| Mg1—O4 ^{viii} | 2,034 (2) | Mg2—O3 ⁱ | 2,149 (2) |
| Mg1—O5 ^{viii} | 2,052 (2) | Mg2—O3 ^{viii} | 2,149 (2) |
| Mg1—O5 | 2,052 (2) | Mg3—O4 | 2,066 (2) |
| Mg1—O2 ^{ix} | 2,081 (2) | Mg3—O4 ^{vi} | 2,066 (2) |
| Mg1—O2 ^{vi} | 2,081 (2) | Mg3—O6 ^{xii} | 2,073 (2) |
| Mg2—O7 | 2,112 (2) | Mg3—O6 | 2,073 (2) |
| Mg2—O7 ^x | 2,112 (2) | Mg3—O1 | 2,143 (2) |

Chapitre II

| Mg2—O2 ^{xi} | 2,118 (2) | Mg3—O1 ^{vi} | 2,143 (2) |
|--|-----------|--|------------|
| Atome | Angle | Atome | Angle |
| O2 ^{ix} —Mg1—O2 ^{vi} | 180,0 | O2 ^{ix} —Mg2—O3 ^{viii} | 90,68 (7) |
| O4—Mg1—O2 ^{ix} | 94,42 (7) | O2 ^{xi} —Mg2—O3 ^{viii} | 92,26 (7) |
| O5—Mg1—O2 ^{ix} | 92,89 (6) | O7—Mg2—O7 ^x | 84,0 (1) |
| O4 ^{viii} —Mg1—O2 ^{ix} | 85,58 (6) | O7—Mg2—O2 ^{ix} | 103,84 (6) |
| O5 ^{viii} —Mg1—O2 ^{ix} | 87,11 (6) | O2 ^{xi} —Mg2—O2 ^{ix} | 69,05 (9) |
| O4—Mg1—O2 ^{vi} | 85,58 (6) | O7 ^x —Mg2—O2 ^{xi} | 103,84 (6) |
| O5—Mg1—O2 ^{vi} | 87,11 (6) | O1—Mg3—O1 ^{vi} | 171,4 (1) |
| O4 ^{viii} —Mg1—O2 ^{vi} | 94,42 (7) | O6—Mg3—O1 | 84,40 (8) |
| O5 ^{viii} —Mg1—O2 ^{vi} | 92,89 (6) | O6 ^{xii} —Mg3—O1 | 89,34 (8) |
| O4—Mg1—O5 | 92,87 (6) | O4 ^{vi} —Mg3—O1 | 89,56 (7) |
| O4—Mg1—O5 ^{viii} | 87,13 (6) | O4—Mg3—O1 | 97,48 (7) |
| O4 ^{viii} —Mg1—O5 ^{viii} | 92,87 (6) | O6—Mg3—O1 ^{vi} | 89,34 (8) |
| O4 ^{viii} —Mg1—O5 | 87,13 (6) | O6 ^{xii} —Mg3—O1 ^{vi} | 84,40 (8) |
| O3 ⁱ —Mg2—O3 ^{viii} | 176,4 (1) | O4 ^{vi} —Mg3—O1 ^{vi} | 97,48 (7) |
| O7 ^x —Mg2—O3 ⁱ | 94,46 (8) | O4—Mg3—O1 ^{vi} | 89,56 (7) |
| O7—Mg2—O3 ⁱ | 82,88 (8) | O6 ^{xii} —Mg3—O6 | 87,12 (9) |
| O2 ^{ix} —Mg2—O3 ⁱ | 92,26 (7) | O4—Mg3—O6 | 101,28 (6) |
| O2 ^{xi} —Mg2—O3 ⁱ | 90,68 (7) | O4—Mg3—O4 ^{vi} | 71,09 (9) |
| O7 ^x —Mg2—O3 ^{viii} | 82,88 (8) | O4 ^{vi} —Mg3—O6 ^{xii} | 101,28 (6) |
| O7—Mg2—O3 ^{viii} | 94,46 (8) | | |
| Distances (Pb—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| PbA—O3 ⁱ | 2,382 (2) | PbB—O3 ⁱ | 2,60 (3) |
| PbA—O3 ⁱⁱ | 2,382 (2) | PbB—O3 ⁱⁱ | 2,60 (3) |
| PbA—O7 | 2,582 (2) | PbB—O7 | 2,640 (2) |
| PbA—O5 ⁱⁱⁱ | 2,670 (2) | PbB—O5 ⁱⁱⁱ | 2,680 (1) |
| PbA—O5 ^{iv} | 2,670 (2) | PbB—O5 ^{iv} | 2,680 (1) |

Codes de symétries: (i) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $x-1/2, y-1/2, z+1/2$; (iii) $x-1, -y+1, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x, y, -z+1$; (vi) $-x+1, y, -z+1$; (vii) $x, -y+1, z$; (viii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+3/2$; (ix) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+2$; (xi) $-x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$; (xii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Les trois ions P⁵⁺ dans la structure de PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ adoptent un environnement tétraédrique. L'ion P⁵⁺, localisé dans le site P1, est entouré par quatre ions O²⁻, dont un est lié au proton H, pour former un groupement tétraédrique P1O₃OH avec des distances P1—O

variant entre 1,519(2)Å et 1,568(2)Å et la distance O7—H de 0,820(1)Å. Pour les tétraèdres P2O₄ et P3O₄, les distances P2—O varient de 1,524(2)Å à 1,566(6)Å alors que les distances P3—O sont comprises entre 1,537(2)Å et 1,551(2)Å (Figure II-1).

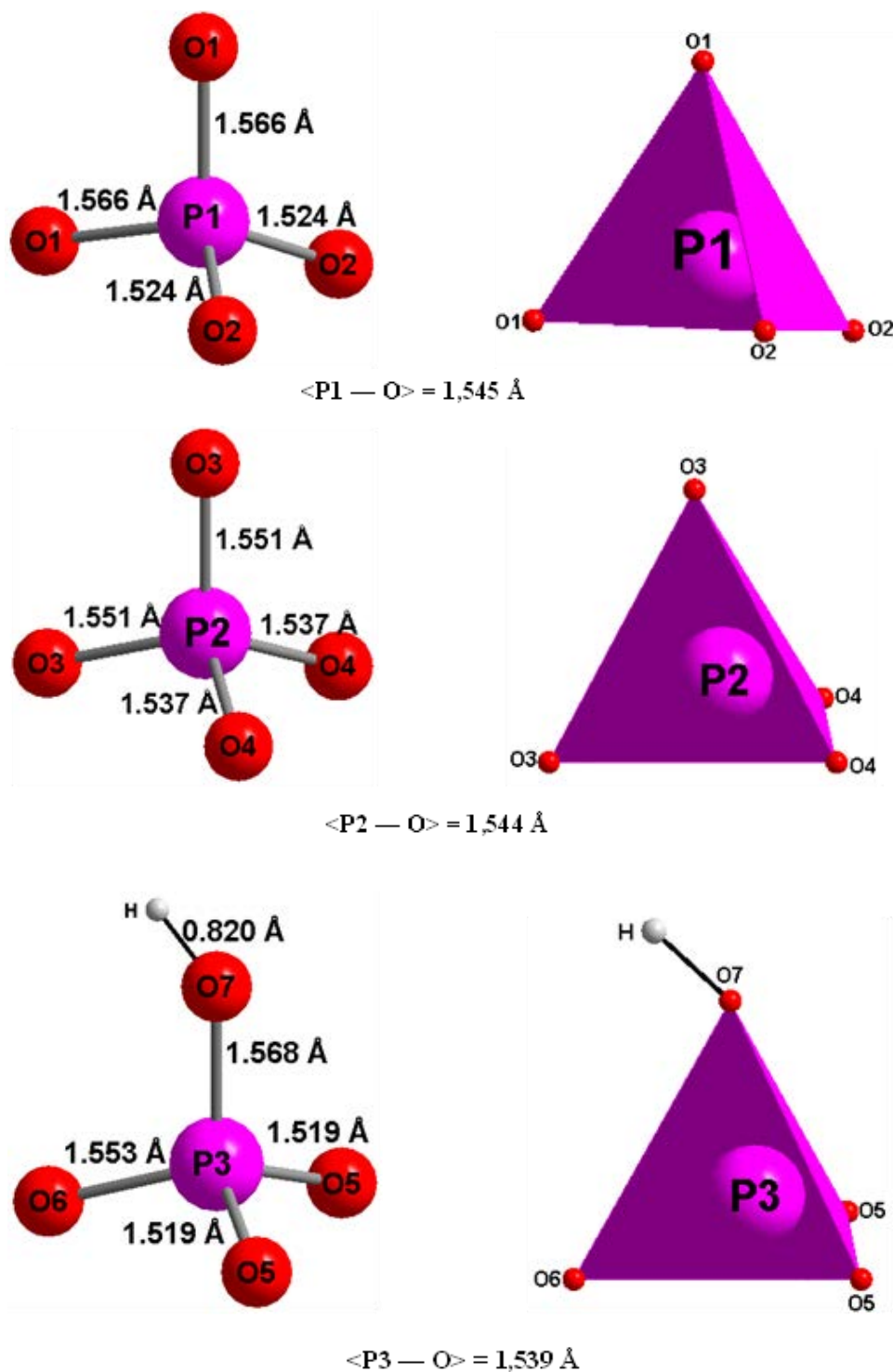
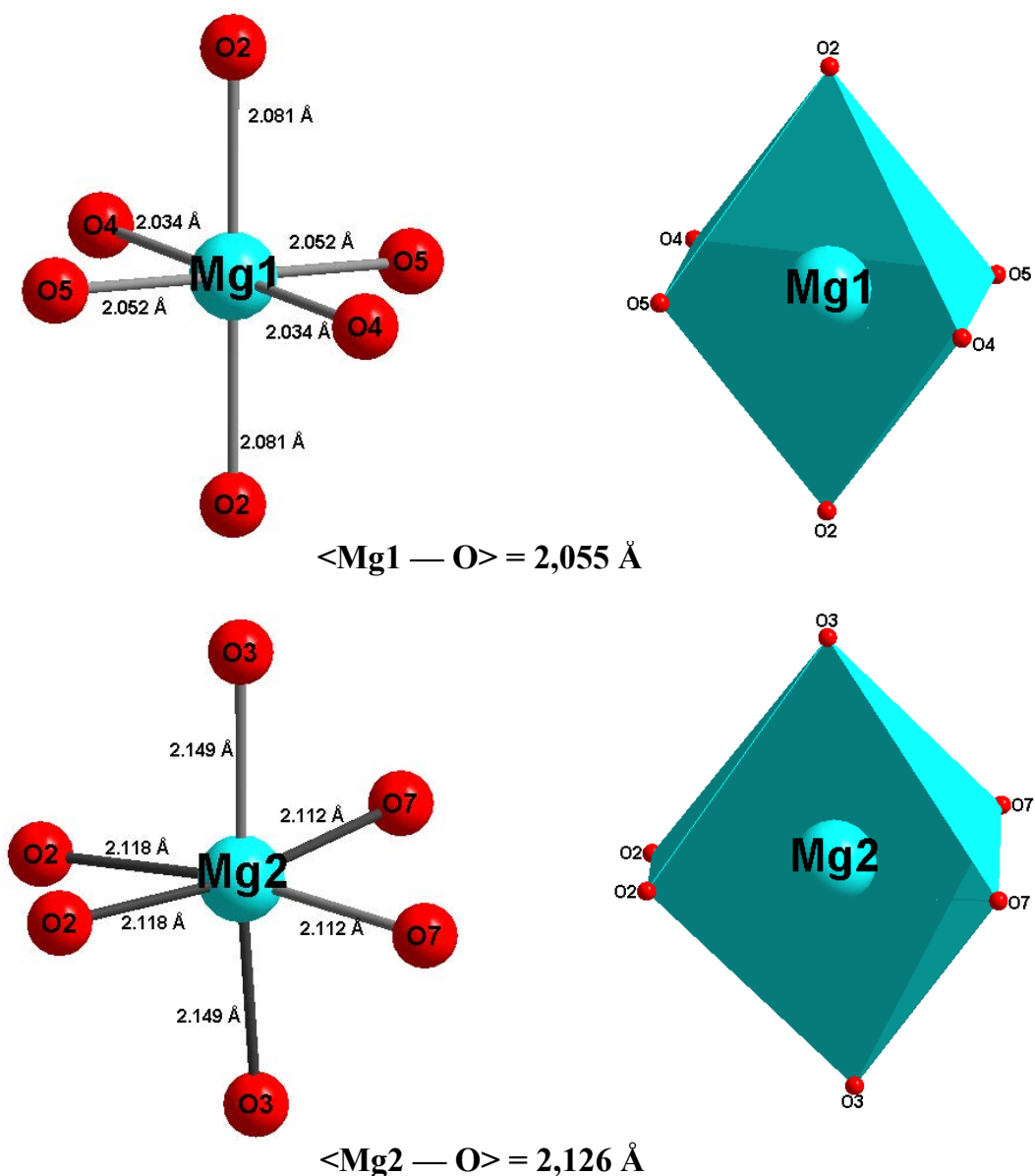


Figure II-1 : Environnement des ions P⁵⁺ dans les sites P1, P2 et P3 pour PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂

Cette coordination des ions P^{5+} a déjà été observée pour le composé $PbCo_3(HPO_4)(PO_4)_2$ [42].

Chaque ion Mg^{2+} est entouré par six ions O^{2-} pour former un environnement octaédrique. Les distances $Mg1-O$, $Mg2-O$, et $Mg3-O$ sont situées respectivement dans les intervalles : $2,034(2)\text{Å} - 2,082(2)\text{Å}$; $2,112(2)\text{Å} - 2,149(2)\text{Å}$ et $2,066(2)\text{Å} - 2,143(2)\text{Å}$ (Figure II-2).



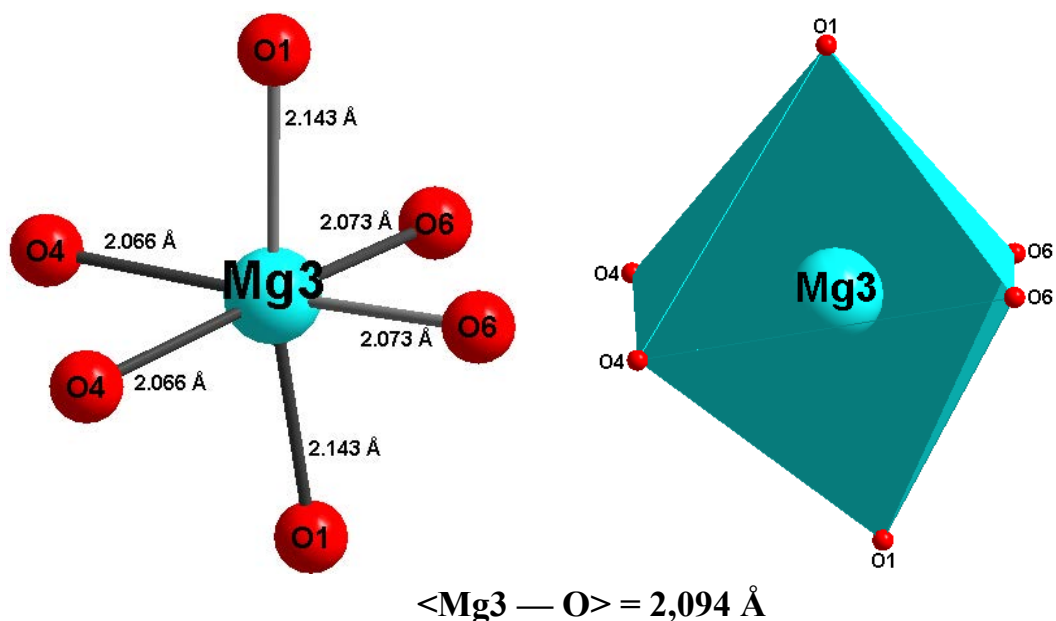


Figure II-2 : Environnement des ions Mg^{2+} dans les sites Mg1, Mg2 et Mg3 pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

Cet environnement octaédrique de Mg^{2+} a déjà été observé pour l'ion Co^{2+} dans le composé $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [42].

Deux octaèdres Mg_2O_6 mettent en commun une arête O7–O7 pour former le dimère Mg_2O_{10} . Pareillement, deux octaèdres Mg_3O_6 partagent l'arête O6-O6 pour former le dimère Mg_3O_{10} (Figure II-3).

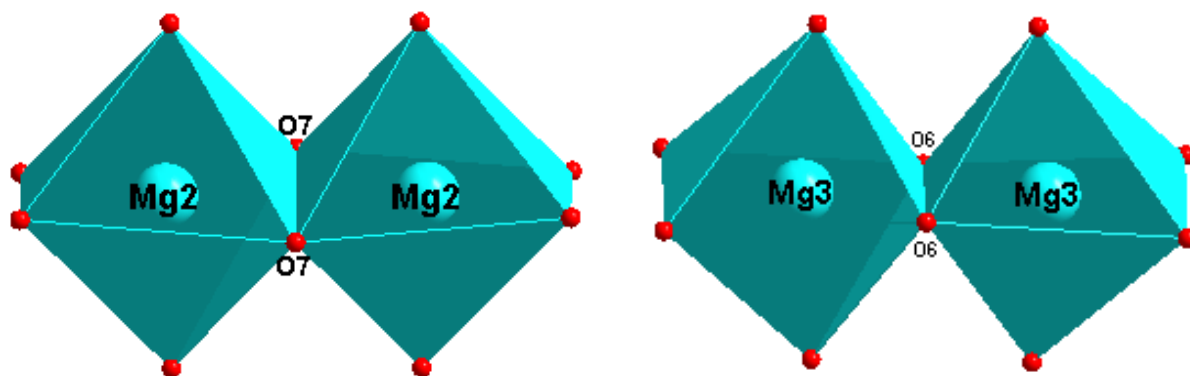


Figure II-3 : Représentation des dimères Mg_2O_{10} et Mg_3O_{10} pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

Chaque dimère Mg_2O_{10} et Mg_3O_{10} partage deux arêtes respectivement avec les tétraèdres P_2O_4 et P_3O_4 pour former les entités $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Mg}_3\text{P}_3\text{O}_{14}$ (Figure II-4).

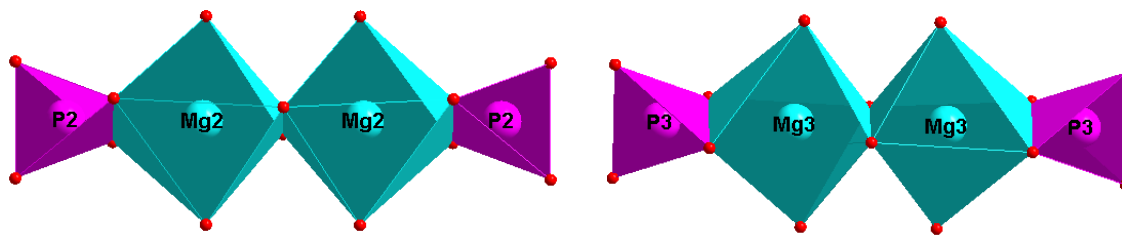


Figure II-4 : Représentation des entités $Mg_2P_2O_{14}$ et $Mg_3P_3O_{14}$ pour $PbMg_3(HPO_4)(PO_4)_2$

Les entités $Mg_2P_2O_{14}$ et $Mg_3P_3O_{14}$ partagent les sommets laissés libres des tétraèdres et des octaèdres pour former un feuillet $Mg_4P_4O_{26}$ parallèle au le plan (\vec{a}, \vec{b}) (Figure II-5).

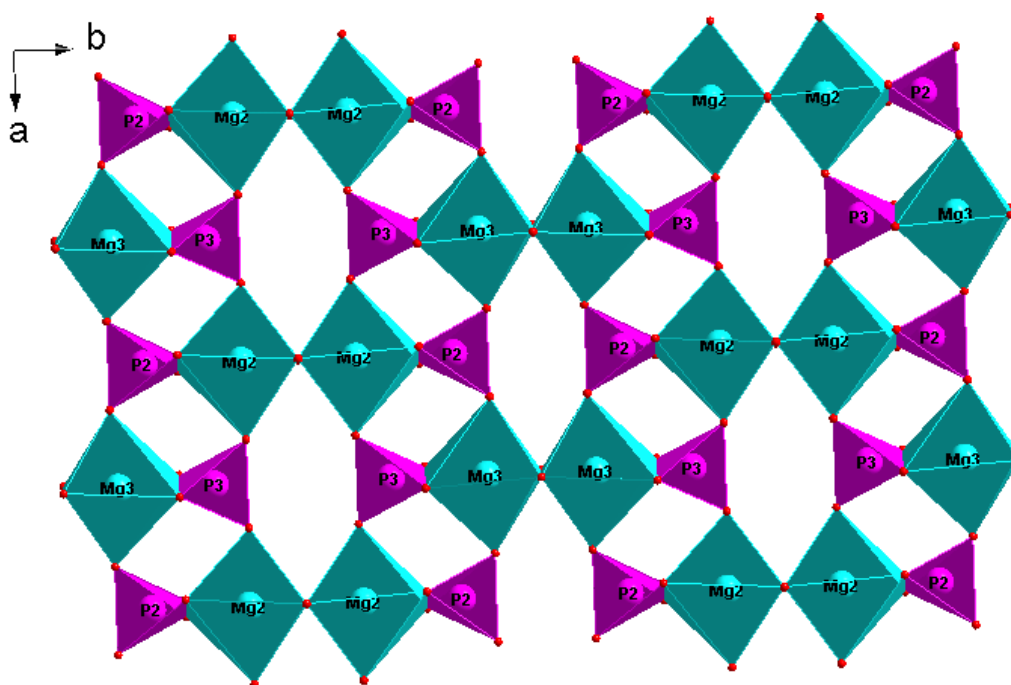


Figure II-5 : Représentation du feuillet $Mg_4P_4O_{26}$ parallèle au plan (\vec{a}, \vec{b}) pour $PbMg_3(HPO_4)(PO_4)_2$

De plus, les octaèdres $Mg1O_6$ et les tétraèdres $P1O_4$ partagent des sommets pour conduire à la formation d'une chaîne infinie $Mg1P1O_9$ parallèle à l'axe \vec{b} (Figure II-6).

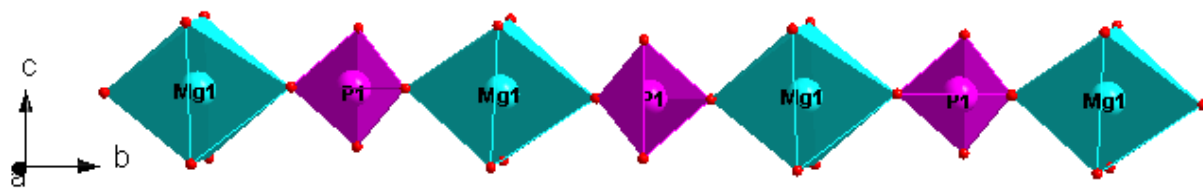


Figure II-6 : Représentation de la chaîne Mg1P1O_9 suivant l'axe \vec{b} pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

La jonction entre deux feuillets $\text{Mg}_4\text{P}_4\text{O}_{26}$ successifs est assurée par le partage des sommets libres des octaèdres Mg1O_6 et des tétraèdres P1O_4 des chaînes Mg1P1O_9 (Figure II-7).

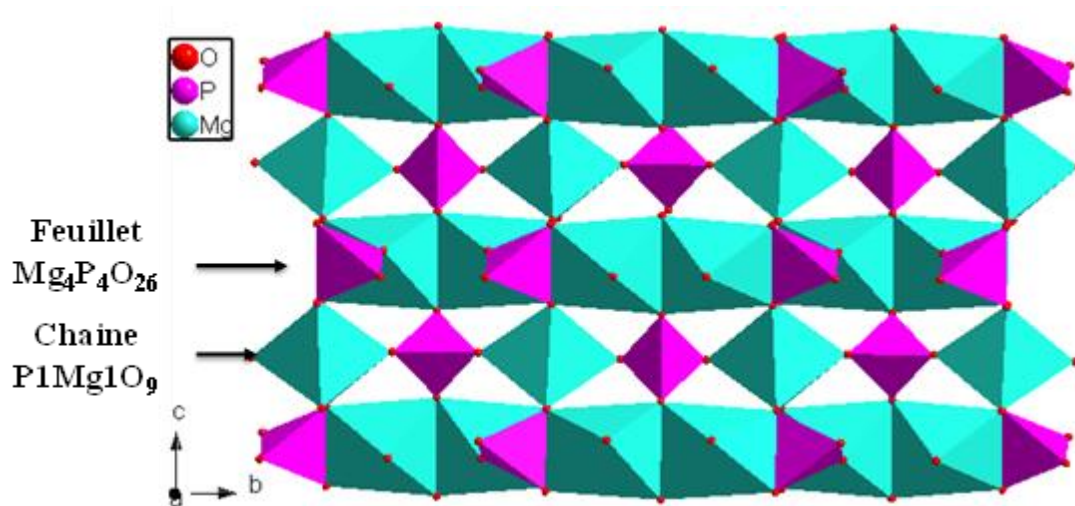


Figure II-7 : Représentation de la jonction entre les chaînes Mg1P1O_9 et les feuillets $\text{Mg}_4\text{P}_4\text{O}_{26}$ pour $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$

Cet enchaînement conduit à une structure tridimensionnelle libérant des tunnels où les ions Pb^{2+} se localisent (sites PbA et PbB) (Figure II-8).

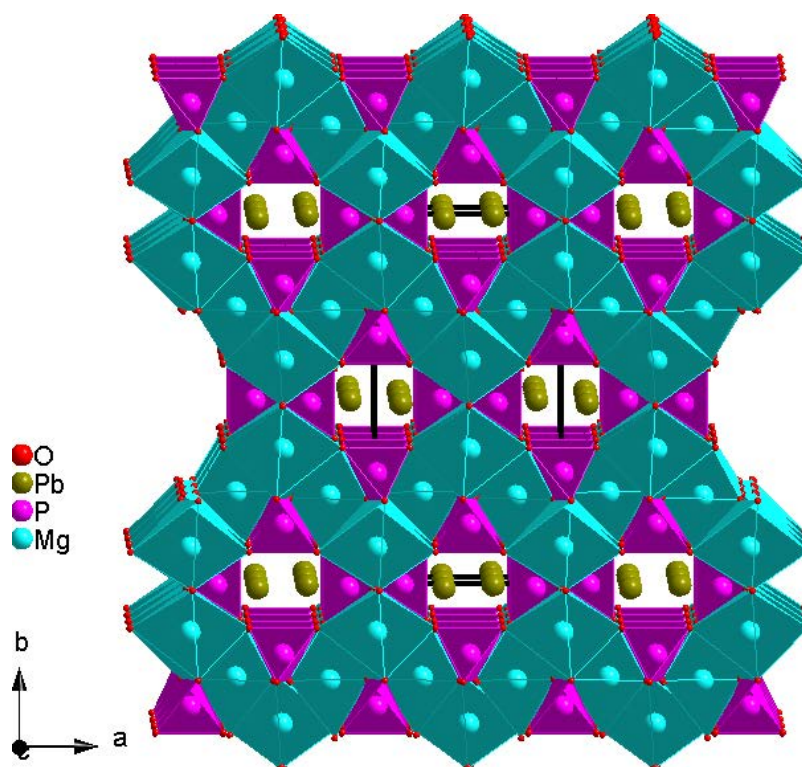


Figure II-8 : Projection de la structure de $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

D'après les distances interatomiques et les angles de liaison, le proton, lié à l'ion O^{2-} localisé dans le site O7, forme une liaison hydrogène avec le doublet libre de Pb^{2+} sans pour autant être engagé dans aucune autre liaison hydrogène avec les autres ions O^{2-} de la structure.

Le phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ est isotype au seul phosphate $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ mentionné dans la littérature [42]. La comparaison des données cristallographiques de ces deux phosphates est consignée dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Données cristallographiques des phosphates $\text{PbM}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mg}$)

| Composé | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) |
|---|-----------------|-----------|------------|------------|-------------|---------------------|
| $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [42] | I2/m | 6,6368(3) | 10,7335(4) | 13,1941(5) | 90 | 939,32(7) |
| $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ [ce travail] | I2/m | 6,6403(2) | 13,1169(5) | 10,7153(4) | 90,194(1) | 933,30(6) |

II. 5. Conclusion

La synthèse dans les conditions hydrothermales à partir d'un mélange stœchiométrique du nitrate de plomb, d'oxyde de magnésium et d'acide phosphorique, nous a permis d'isoler des cristaux transparents du nouveau phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$.

L'étude structurale par la diffraction de rayons X sur monocristal a montré que le cristal étudié cristallise dans le groupe d'espace $I2/m$ d'un système monoclinique avec les paramètres : $a = 6,6403(2)\text{Å}$; $b = 13,1169(5)\text{Å}$; $c = 10,7153(4)\text{Å}$ et $\beta = 90,194(1)^\circ$. L'affinement de la structure en introduisant une loi de macles aboutit à de très bons facteurs de fiabilité ($R1 = 0,016$ et $wR = 0,039$). L'association des octaèdres Mg1O_6 , Mg2O_6 , Mg3O_6 et des tétraèdres $\text{P1O}_3\text{OH}$, P2O_4 et P3O_4 conduit à un enchaînement tridimensionnel libérant des tunnels occupés par les ions Pb^{2+} . Les ions Pb^{2+} présentent des paramètres de déplacements atomiques anisotropiques plus élevés que pour les autres ions. Ceci est dû à la délocalisation des ions Pb^{2+} sur deux sites pareillement occupés dans les tunnels. Ainsi, on peut prévoir éventuellement une conductivité ionique par ions Pb^{2+} .

$\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ est isotype au seul phosphate au cobalt de formule $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ cité dans la littérature [42].

**Chapitre III. Synthèse et étude structurale de nouveaux phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$
(M = Ca, Pb, Sr, Ba) et $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$**

III. 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la synthèse hydrothermale et l'étude structurale du nouveau phosphate $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Ce chapitre est consacré à la recherche de nouveaux phosphates de magnésium et de cations bivalents en substituant dans $\text{PbMg}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ un des ions Mg^{2+} par le fer trivalent (Fe^{III}) afin d'obtenir des phosphates de formule : $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ca}$).

A partir de l'analyse bibliographique, nous avons rassemblé dans le tableau III-1 les données cristallographiques des composés de formule générale $\text{MM}'_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ avec M et $\text{M}' =$ cations bivalents et $\text{B} =$ cation trivalent.

Tableau III-1 : Données cristallographiques des composés $\text{MM}'_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ (M et $\text{M}' =$ cations bivalents et $\text{B} =$ cation trivalent)

| Composé | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | Référence |
|---|-----------------|------------|------------|-----------|---------------------|-----------|
| $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,3126(3) | 13,1138(3) | 6,4406(2) | 871,00(4) | [60] |
| $\text{SrNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,388(1) | 13,159(1) | 6,512(7) | 890,15(2) | [61] |
| $\text{SrCo}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,409(2) | 13,271(3) | 6,548(2) | 904,63(4) | [62] |
| $\text{PbCo}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,4326(5) | 13,2811(2) | 6,5746(4) | 910,95(7) | [42] |
| $\text{SrFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,452(3) | 13,429(3) | 6,528(2) | 916,3(4) | [109] |
| $\text{PbMg}_{0,6}\text{Fe}^{\text{II}}_{1,4}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,481(5) | 13,331(3) | 6,596(3) | 921,6(7) | [110] |
| $\text{BaCo}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,5067(2) | 13,3155(3) | 6,6471(2) | 929,94(4) | [42] |
| $\text{BaMg}_{0,6}\text{Fe}^{\text{II}}_{1,4}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,555(4) | 13,395(5) | 6,642(3) | 939,2(6) | [110] |
| $\text{BaFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,524(3) | 13,445(4) | 6,641(2) | 939,75 | [111] |
| $\text{SrMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,237(1) | 13,898(2) | 6,623(6) | 942,31(2) | [63] |
| $\text{PbMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,233(8) | 13,939(9) | 6,657(4) | 949,46(1) | [64] |
| $\text{BaMn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ | Imma | 10,304(7) | 14,016(1) | 6,713(4) | 969,44(1) | [65] |

D'après l'analyse du tableau III-1, nous remarquons que tous ces phosphates cristallisent dans une maille orthorhombique, avec le même groupe d'espace (Imma), et s'apparentent ainsi à la phase $\alpha\text{-CrPO}_4$ [51] dont la structure est décrite dans le chapitre I.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal de quatre nouveaux phosphates de formule : $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ca}$. De même, au cours de l'investigation des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, qui constitue l'objectif principal de ce travail, nous avons isolé un nouveau phosphate dont

l'étude structurale sur monocristal a permis de trouver la formule $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et qui fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

III. 2. Synthèses et études structurales des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

III. 2. 1 Synthèse des cristaux de $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Les deux composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) sont synthétisés par diffusion à l'état solide en utilisant un four programmable sous atmosphère libre. Ils sont obtenus à partir des proportions stœchiométriques de carbonate de baryum ou de strontium MCO_3 (BaCO_3 : Seelze-Hannover, 99% ; SrCO_3 : Sigma-Aldrich, 98%), du nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 97%), du nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Panreac, 98%) et du dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Alfa Aesar, 98%). Après homogénéisation dans un mortier en agate, les mélanges réactionnels sont mis dans un creuset de platine puis subissent des traitements thermiques aux températures de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C entrecoupés de broyages intermédiaires. Les mélanges sont portés à la fusion à 1080°C pour le composé au baryum et à 1200°C pour celui au strontium, puis refroidis à une vitesse de 5°C/h jusqu'à la température ambiante. Les produits obtenus sont lavés avec l'éthanol absolu (VWR Chemicals, 99,8%) pour séparer les cristaux de la poudre en utilisant les ultrasons. Des cristaux parallélépipédiques soit de couleur marron soit transparents sont isolés dans le cas de la synthèse avec le baryum et de couleur verdâtre dans le cas du strontium.

A partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal, la recherche de maille correspondant aux différents types de cristaux obtenus révèle que :

- dans l'essai de synthèse du composé contenant du baryum, les cristaux transparents correspondent à la phase $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [28] alors que les cristaux marrons cristallisent dans une maille orthorhombique avec un volume proche de celui de $\alpha\text{-CrPO}_4$ qui pourrait correspondre à la formation de la nouvelle phase recherchée $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

- dans l'essai de synthèse du composé contenant du strontium, l'étude des cristaux verdâtres conduit au composé prévu $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, également de type $\alpha\text{-CrPO}_4$

Pour l'ensemble des composés étudiés, la collecte des données nécessaires pour la résolution et l'affinement structural est enregistrée en utilisant le diffractomètre quatre cercles (Bruker X8), des Unités d'Appuis Techniques à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à Rabat (Maroc) [100]. Leur structure est résolue en utilisant le programme SHELXS97 [102] et affinée par le programme SHELXL97 [103] de l'interface WinGX [101].

III. 2. 2 Résolution et affinement structural des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Les structures des deux composés $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont isotypes et cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Imma .

Les données cristallographiques des deux phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ba, Sr) sont rassemblées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Données cristallographiques des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ba, Sr)

| Formule chimique | $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|--|--|
| Système | Orthorhombique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | Imma | Imma |
| Paramètres de maille (Å) | a = 10,3998 (2) b = 13,2000 (2) c = 6,5364 (1) | a = 10,4996 (2) b = 13,2696 (1) c = 6,6330 (2) |
| Volume de maille (Å ³) | 897,30 (3) | 924,15 (3) |
| Multiplicité Z | 4 | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 477,00 | 526,72 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 3,531 | 3,786 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 8,31 | 6,53 |

Les conditions des données de diffraction de rayons X sont regroupées dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Collecte des données de diffraction des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ba, Sr)

| Collecte de données | | |
|--|--|--|
| Composé | $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ |
| Diffractomètre | 4-cercle Brüker X8 APEX-CCD | 4-cercle Brüker X8 APEX-CCD |
| Réflexions mesurées/uniques | 9561/892 | 22556/1671 |
| Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ | 876 | 1595 |
| R_{int} | 0,035 | 0,032 |
| Limites des indices de Miller | $h = -13 \rightarrow 15$ $k = -19 \rightarrow 19$ $l = -9 \rightarrow 9$ | $h = -15 \rightarrow 19$ $k = -24 \rightarrow 24$ $l = -12 \rightarrow 12$ |
| Domaine de θ (°) | 3,1 - 32,5 | 3,1 - 41,5 |

Dans un premier temps, les ions lourds Sr^{2+} (pour $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$), ou Ba^{2+} (pour $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$), et Fe^{3+} sont localisés par la méthode de Patterson. La succession des cycles

d'affinement et de synthèse de Fourier différence permet de localiser les ions Mg^{2+} , P^{5+} et O^{2-} et d'affiner leurs positions.

Pour les deux structures, l'affinement de tous les ions en anisotropie avec un taux d'occupation de 100% conduit à des facteurs de reliabilité corrects ($R1 = 0,024$ et $wR = 0,073$ pour $BaMg_2Fe(PO_4)_3$, $R1 = 0,025$ et $wR = 0,071$ pour $SrMg_2Fe(PO_4)_3$) mais avec des coefficients d'agitation thermique négatifs pour Mg^{2+} , un résidu de densité élevé au voisinage de Mg^{2+} et un déficit de densité au voisinage de Fe^{3+} .

Pour améliorer ces résultats, l'affinement est repris en supposant que le site Fe1 initialement attribué seulement à Fe^{3+} est occupé à la fois par ce dernier et par Mg^{2+} , le site étant alors nommé Fe1/Mg1. L'affinement du taux d'occupation de Fe1/Mg1 en présence de Mg^{2+} dans la position spéciale (4e) conduit à un taux d'occupation de 0,88 pour Fe^{3+} et 0,12 pour Mg^{2+} pour les deux composés. De même, le site Mg2 initialement attribué au Mg^{2+} est attribué à la fois au Mg^{2+} et au Fe^{3+} , le site étant alors nommé Mg2/Fe2. L'affinement du taux d'occupation du Mg^{2+} en présence de Fe^{3+} dans la position spéciale (8g) pour les deux composés aboutit à une occupation de 0,94 pour Mg^{2+} et 0,06 pour Fe^{3+} .

Tous les autres ions occupent totalement leur site cristallographique. En effet, le cation bivalent (site = Ba1 ou Sr1) est affiné dans la position spéciale (4e). Les ions P^{5+} (sites nommés P1 et P2) sont localisés dans les positions spéciales de Wychoff (4e) et (8g) respectivement. Deux sites des ions O^{2-} , nommés O1 et O2, sont affinés dans les positions spéciales (8h) et (8i) respectivement, alors que les autres ions O^{2-} (sites O3 et O4) sont en position générale (16j).

Les résultats de l'affinement des deux phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ba, Sr$), sont consignés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Résultats de l'affinement des phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ba, Sr$)

| Affinement | | |
|--|--------------------|--------------------|
| Composé | $SrMg_2Fe(PO_4)_3$ | $BaMg_2Fe(PO_4)_3$ |
| Facteur de confiance : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0,018 | 0,016 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,047 | 0,045 |
| S (Goodness-of-Fit) | 1,19 | 1,08 |
| Nombre de paramètres affinés | 54 | 54 |
| $\Delta\rho_{max}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | 0,58 | 1,38 |
| $\Delta\rho_{min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | -0,82 | -1,03 |

Les coordonnées atomiques (x y z) et les paramètres de déplacement atomique équivalent pour $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont rassemblés dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacement atomique équivalent (\AA^2) de $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

| Atome | Site | Occupation | x | y | z | U _{éq} |
|----------|------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Sr1 | 4e | 1 | 1,0000 | 0,7500 | 0,59942 (3) | 0,00871 (8) |
| Ba1* | | | 1,0000 | 0,7500 | 0,60778 (2) | 0,00789 (4) |
| Fe1/Mg1 | 4a | 0,88/0,12 | 0,5000 | 0,5000 | 0,5000 | 0,00398 (9) |
| Fe1/Mg1* | | 0,88/0,12 | 0,5000 | 0,5000 | 0,5000 | 0,00384 (5) |
| Mg2/Fe2 | 8g | 0,94/0,06 | 0,7500 | 0,63349 (4) | 0,2500 | 0,0053 (1) |
| Mg2/Fe2* | | 0,94/0,06 | 0,7500 | 0,63293 (3) | 0,2500 | 0,00283 (7) |
| P1 | 4e | 1 | 1,0000 | 0,7500 | 0,09209 (8) | 0,0038 (1) |
| P1* | | | 1,0000 | 0,7500 | 0,10104 (8) | 0,00341 (8) |
| P2 | 8g | 1 | 0,7500 | 0,42840 (3) | 0,2500 | 0,0043 (1) |
| P2* | | | 0,7500 | 0,42965 (3) | 0,2500 | 0,00396 (6) |
| O1 | 8h | 1 | 1,0000 | 0,65613 (9) | -0,0436 (2) | 0,0071 (2) |
| O1* | | | 1,0000 | 0,65524 (8) | -0,0294 (2) | 0,0065 (2) |
| O2 | 8i | 1 | 0,8822 (1) | 0,7500 | 0,2362 (2) | 0,0064 (2) |
| O2* | | | 0,8813 (1) | 0,7500 | 0,2390 (2) | 0,0059 (2) |
| O3 | 16j | 1 | 0,71114 (9) | 0,36450 (7) | 0,0665 (1) | 0,00808 (17) |
| O3* | | | 0,71689 (9) | 0,36643 (6) | 0,0661 (1) | 0,0082 (1) |
| O4 | 16j | 1 | 0,63860 (8) | 0,50528 (6) | 0,2950 (1) | 0,0062 (2) |
| O4* | | | 0,63800 (7) | 0,50498 (6) | 0,2930 (1) | 0,0062 (1) |

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes équivalents sont rapportés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) pour
 $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Sr1 | 0,0091 (1) | 0,0114 (1) | 0,0056 (1) | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Ba1* | 0,00716 (6) | 0,01205 (6) | 0,00447 (5) | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Fe1/Mg1 | 0,0034 (2) | 0,0041 (2) | 0,0044 (2) | 0,000 | 0,000 | 0,0003 (1) |
| Fe1/Mg1* | 0,0034 (1) | 0,0040 (1) | 0,0041 (1) | 0,000 | 0,000 | 0,00011 (8) |
| Mg2/Fe2 | 0,0051 (2) | 0,0040 (2) | 0,0067 (2) | 0,000 | 0,0002 (2) | 0,000 |
| Mg2/Fe2* | 0,0027 (2) | 0,0013 (2) | 0,0045 (2) | 0,000 | 0,0003 (1) | 0,000 |
| P1 | 0,0038 (2) | 0,0034 (2) | 0,0043 (2) | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| P1* | 0,0033 (2) | 0,0033 (2) | 0,0036 (2) | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| P2 | 0,0047 (2) | 0,0038 (2) | 0,0044 (2) | 0,000 | 0,0005 (1) | 0,000 |
| P2* | 0,0040 (1) | 0,0039 (1) | 0,0040 (1) | 0,000 | 0,0005 (1) | 0,000 |
| O1 | 0,0088 (5) | 0,0050 (5) | 0,0074 (5) | 0,000 | 0,000 | -0,0018 (4) |
| O1* | 0,0086 (4) | 0,0039 (3) | 0,0069 (4) | 0,000 | 0,000 | -0,0018 (3) |
| O2 | 0,0051 (5) | 0,0071 (5) | 0,0070 (5) | 0,000 | 0,0015 (4) | 0,000 |
| O2* | 0,0042 (4) | 0,0076 (3) | 0,0059 (4) | 0,000 | 0,0016 (3) | 0,000 |
| O3 | 0,0101 (4) | 0,0074 (4) | 0,0067 (3) | -0,0018 (3) | 0,0002 (3) | -0,0022 (3) |
| O3* | 0,0096 (3) | 0,0085 (3) | 0,0065 (3) | -0,0021 (2) | 0,0003 (2) | -0,0027 (2) |
| O4 | 0,0053 (3) | 0,0059 (3) | 0,0075 (3) | 0,0012 (3) | 0,0015 (3) | 0,0006 (3) |
| O4* | 0,0047 (3) | 0,0064 (2) | 0,0073 (3) | 0,0011 (2) | 0,0017 (2) | 0,0008 (2) |

III. 2. 3 Description des structures des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Chaque unité structurale asymétrique des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) est construite à partir de :

- du cation M (Ba^{2+} ou Sr^{2+}) occupant le site 4e
- Fe^{3+} se répartissant entre deux sites Fe1/Mg1 (4a), occupé majoritaire par Fe^{3+} , et Mg2/Fe2 (8g)
- Mg^{2+} localisé dans deux sites Mg2/Fe2 (8g), occupé majoritaire par Mg^{2+} , et Fe1/Mg1 (4a)
- P^{5+} localisé dans deux sites P1 (4e) et P2 (8g)
- O^{2-} localisé dans 4 sites O1 (8h), O2 (8i), O3 (16j) et O4 (16j)

Le tableau III-7 regroupe les distances et les angles interatomiques dans les phosphates $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Tableau III-7 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les phosphates
 $MMg_2Fe(PO_4)_3$ (M = Ba, Sr)

| Distances P—O (Å) et angles O—P—O (°) | | |
|---|---|---|
| Distance (Å) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| P1—O1 | 1,524 (1) | 1,526 (1) |
| P1—O1 ^{ix} | 1,524 (1) | 1,526 (1) |
| P1—O2 ^{ix} | 1,546 (1) | 1,546 (1) |
| P1—O2 | 1,546 (1) | 1,546 (1) |
| Distances moyennes | 1,535 | 1,536 |
| P2—O3 | 1,521 (1) | 1,521 (1) |
| P2—O3 ^{vii} | 1,521 (1) | 1,521 (1) |
| P2—O4 ^{vii} | 1,568 (1) | 1,570 (8) |
| P2—O4 | 1,568 (1) | 1,570 (8) |
| Distances moyennes | 1,544 | 1,545 |
| Angle (°) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| O1—P1—O1 ^{ix} | 108,8 (1) | 109,61 (3) |
| O1—P1—O2 ^{ix} | 110,77 (3) | 110,94 (9) |
| O1 ^{ix} —P1—O2 ^{ix} | 110,77 (3) | 109,61 (3) |
| O1—P1—O2 | 110,77 (3) | 109,61 (3) |
| O1 ^{ix} —P1—O2 | 110,77 (3) | 109,61 (3) |
| O2 ^{ix} —P1—O2 | 104,91 (9) | 107,40 (9) |
| O3—P2—O3 ^{vii} | 112,62 (7) | 112,15 (4) |
| O3—P2—O4 ^{vii} | 114,04 (5) | 113,05 (7) |
| O3 ^{vii} —P2—O4 ^{vii} | 108,10 (5) | 109,00 (5) |
| O3—P2—O4 | 108,10 (5) | 109,00 (5) |
| O3 ^{vii} —P2—O4 | 114,04 (5) | 112,15 (4) |
| O4 ^{vii} —P2—O4 | 99,34 (7) | 100,87 (6) |
| Distances Fe—O (Å) et angles O—Fe—O (°) | | |
| Distance (Å) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| Fe1/Mg1—O4 ⁱ | 1,9692 (8) | 1,9975 (8) |
| Fe1/Mg1—O4 ⁱⁱ | 1,9692 (8) | 1,9975 (8) |
| Fe1/Mg1—O4 ⁱⁱⁱ | 1,9692 (8) | 1,9975 (8) |
| Fe1/Mg1—O4 | 1,9692 (8) | 1,9975 (8) |
| Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 2,081 (1) | 2,069 (1) |

Chapitre III

| | | |
|---|---|---|
| Fe1/Mg1—O1 ^v | 2,081 (1) | 2,069 (1) |
| Distances moyennes | 2,007 | 2,021 |
| Angle (°) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| O1 ^{iv} —Fe1/Mg1—O1 ^v | 180,0 | 180,000 (6) |
| O4 ⁱⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^v | 86,67 (3) | 88,18 (3) |
| O4 ⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^v | 93,33 (3) | 91,82 (3) |
| O4 ⁱⁱⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^v | 93,33 (3) | 91,82 (3) |
| O4—Fe1/Mg1—O1 ^v | 86,67 (3) | 88,18 (3) |
| O4—Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 93,33 (3) | 91,82 (3) |
| O4 ⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 86,67 (3) | 88,18 (3) |
| O4 ⁱⁱⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 86,67 (3) | 88,18 (3) |
| O4 ⁱⁱ —Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 93,33 (3) | 91,82 (3) |
| O4 ⁱ —Fe1/Mg1—O4 | 85,90 (5) | 87,00 (5) |
| O4 ⁱ —Fe1/Mg1—O4 ⁱⁱⁱ | 94,10 (5) | 93,00 (5) |
| O4 ⁱⁱ —Fe1/Mg1—O4 ⁱⁱⁱ | 85,90 (5) | 87,00 (5) |
| O4 ⁱⁱ —Fe1/Mg1—O4 | 94,10 (5) | 93,00 (5) |
| Distances Mg—O (Å) et angles O—Mg—O (°) | | |
| Distance (Å) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| Mg2/Fe2—O2 | 2,0647 (9) | 2,0784 (8) |
| Mg2/Fe2—O2 ^{vi} | 2,0647 (9) | 2,0784 (8) |
| Mg2/Fe2—O4 | 2,0719 (9) | 2,0849 (9) |
| Mg2/Fe2—O4 ^{vii} | 2,0719 (9) | 2,0849 (9) |
| Mg2/Fe2—O3 ^v | 2,1083 (9) | 2,1252 (8) |
| Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 2,1083 (9) | 2,1252 (8) |
| Distances moyennes | 2,082 | 2,096 |
| Angle (°) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| O3 ^v —Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 178,56 (6) | 179,55 (5) |
| O4—Mg2/Fe2—O3 ^v | 88,74 (4) | 87,75 (3) |
| O4 ^{vii} —Mg2/Fe2—O3 ^v | 92,44 (4) | 92,62 (3) |
| O2—Mg2/Fe2—O3 ^v | 84,60 (4) | 85,59 (4) |
| O2 ^{vi} —Mg2/Fe2—O3 ^v | 94,32 (4) | 94,07 (4) |
| O4—Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 92,44 (4) | 92,62 (3) |
| O4 ^{vii} —Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 88,74 (4) | 87,75 (3) |
| O2—Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 94,32 (4) | 94,07 (4) |
| O2 ^{vi} —Mg2/Fe2—O3 ^{viii} | 84,60 (4) | 85,59 (4) |

| | | |
|--|---|---|
| O4—Mg ₂ /Fe ₂ —O4 ^{vii} | 70,47 (5) | 70,95 (4) |
| O2—Mg ₂ /Fe ₂ —O4 ^{vii} | 103,29 (3) | 103,28 (3) |
| O2—Mg ₂ /Fe ₂ —O2 ^{vi} | 83,70 (5) | 83,27 (5) |
| O2 ^{vi} —Mg ₂ /Fe ₂ —O4 | 103,29 (3) | 103,28 (3) |
| Distances M1—O (Å) (M = Sr, Ba) | | |
| Distance (Å) | SrMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | BaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| M1—O1 ^{xi} | 2,642 (1) | 2,715 (1) |
| M1—O2 | 2,672 (1) | 2,715 (1) |
| M1—O2 ^{ix} | 2,672 (1) | 2,745 (1) |
| M1—O3 ^v | 2,6744 (9) | 2,745 (1) |
| M1—O3 ^{xii} | 2,6744 (9) | 2,7658 (9) |
| M1—O3 ^{xiii} | 2,6744 (9) | 2,7658 (9) |
| M1—O3 ^{xiv} | 2,6744 (9) | 2,7658 (9) |
| M1—O1 ^{xi} | 2,642 (1) | 2,7658 (9) |
| Distances moyennes | 2,666 | 2,740 |

Codes de symétries : (i) $x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $x-1/2, y, -z+1/2$; (v) $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; (vi) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1/2$; (vii) $-x+3/2, y, -z+1/2$; (viii) $x, -y+1, -z$; (ix) $-x+2, -y+3/2, z$; (x) $-x+2, -y+3/2, z+1$; (xi) $x, y, z+1$; (xii) $-x+3/2, y+1/2, z+1/2$; (xiii) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (xiv) $x+1/2, -y+1, z+1/2$.

Dans les deux composés SrMg₂Fe(PO₄)₃ et BaMg₂Fe(PO₄)₃, l'un des ions P⁵⁺, localisé dans le site P1 (4e), possède un environnement tétraédrique avec des longueurs de liaison P1—O égales deux à deux, elles valent 1,524(1)Å et 1,546(1)Å pour SrMg₂Fe(PO₄)₃ et 1,526(1)Å et 1,546(1)Å pour BaMg₂Fe(PO₄)₃. De même, le second ion P⁵⁺, localisé dans le site P2 (8g) dans les deux composés, est entouré par quatre O²⁻ pour former un environnement tétraédrique avec les distances P2—O identiques deux à deux. La liaison P2-O3 est de 1,521(1)Å pour les deux composés alors que la liaison P2—O4 est de 1,568(1)Å pour SrMg₂Fe(PO₄)₃ et de 1,570(1)Å pour BaMg₂Fe(PO₄)₃ (Figure III-1).

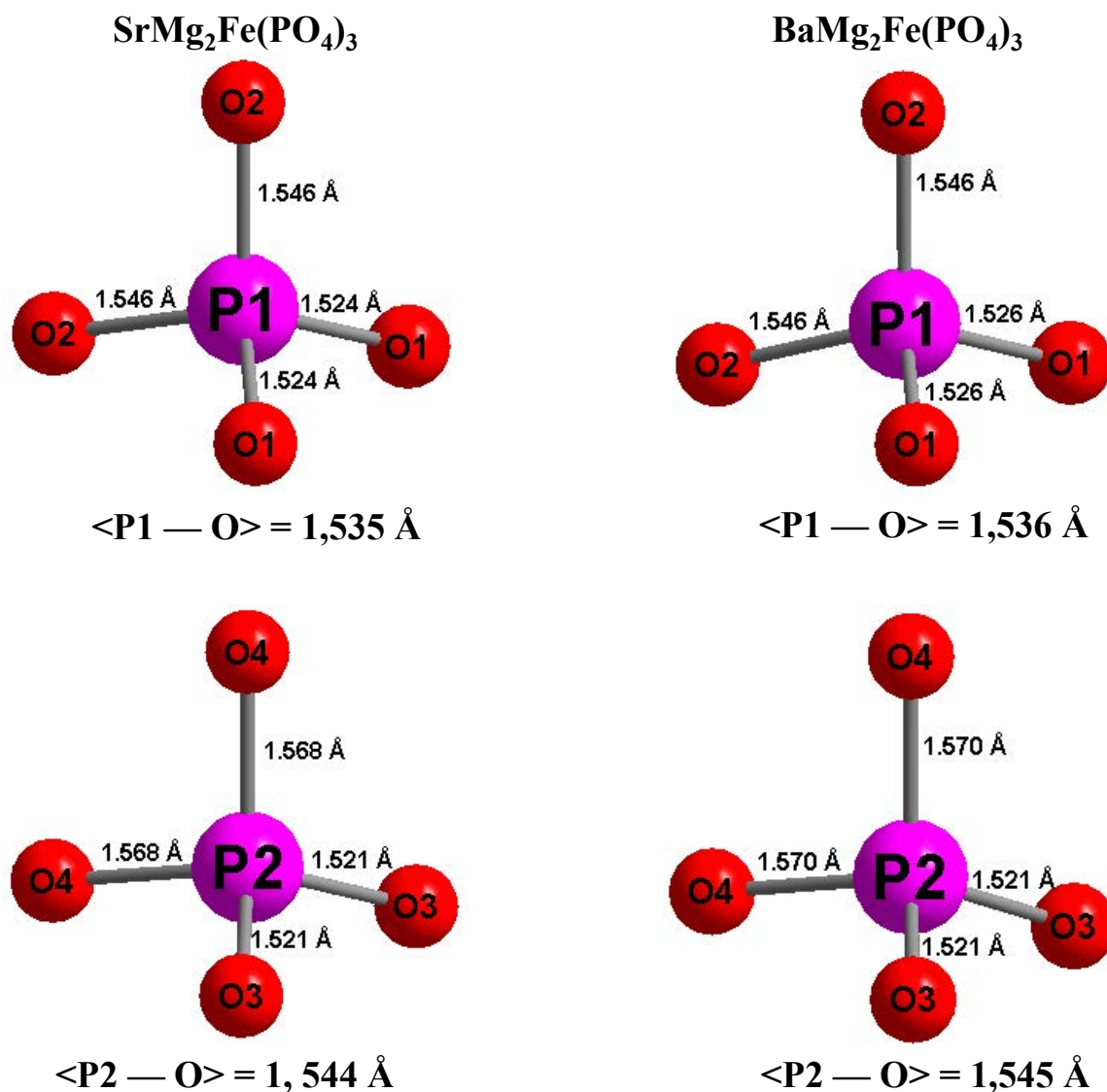


Figure III-1 : Environnement des ions P⁵⁺ dans les sites P1 et P2 dans les composés MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Sr, Ba)

Ce type de coordination pour l'ion P⁵⁺ est couramment observé dans les orthophosphates tel que SrCo₂Fe(PO₄)₃ [62].

Dans chacun des phosphates MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Sr, Ba), les cations Fe³⁺ et Mg²⁺, situés en Fe1/Mg1, sont affinés dans la même position cristallographique (4a). Ils sont entourés par six O²⁻ formant un octaèdre avec une distance moyenne <Fe1/Mg1–O> de 2,007Å pour SrMg₂Fe(PO₄)₃ et de 2,021Å pour BaMg₂Fe(PO₄)₃ (Figure III-2).

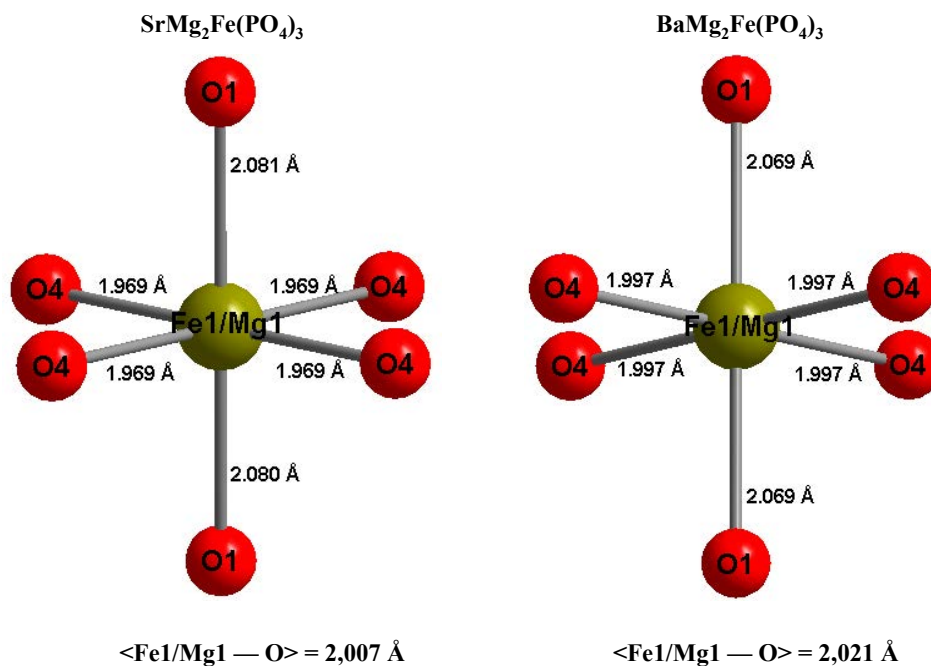


Figure III-2 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Fe1/Mg1 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Pour le site Mg2/Fe2 , les cations Mg^{2+} et Fe^{3+} se répartissent dans la position (8g) et adoptent un environnement octaédrique avec une distance moyenne $\langle \text{Mg2/Fe2-O} \rangle$ de 2,082Å pour $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de 2,096Å pour $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-3).

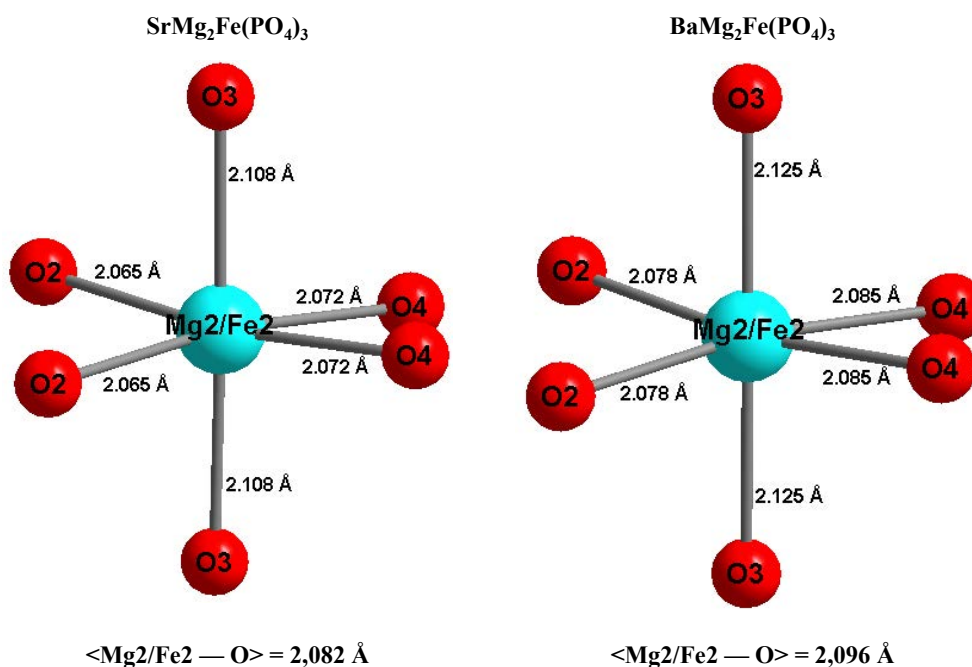


Figure III-3 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Mg2/Fe2 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Les ions Mg^{2+} présentent la même géométrie pour $AgMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [117], de même les ions Fe^{3+} pour $CaNi_2Fe(PO_4)_3$ [64].

Pour chaque composé, le cation M (Sr^{2+} ou Ba^{2+}) est entouré par huit ions O^{2-} avec une distance M—O allant de 2,642(1)Å à 2,674(1)Å pour $SrMg_2Fe(PO_4)_3$ et de 2,715(1)Å à 2,766(1)Å pour $BaMg_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-4).

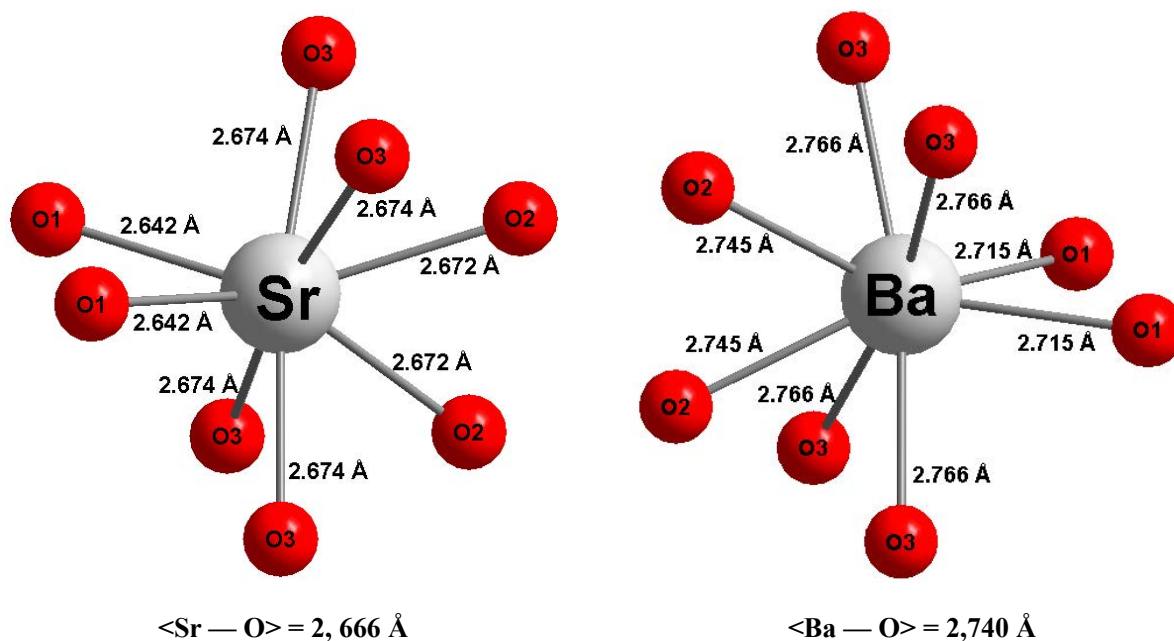


Figure III-4 : Environnement du cation M dans le site Sr/Ba pour les composés $MMg_2Fe(PO_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Sr^{2+} présente le même environnement dans la structure de $SrMn^{II}_2Mn^{III}(PO_4)_3$ [63].

Dans les deux structures, les octaèdres $(Mg_2/Fe_2)O_6$ partagent l'arête O2-O2 pour former des dimères $(Mg_2/Fe_2)_2O_{10}$ (Figure III-5).

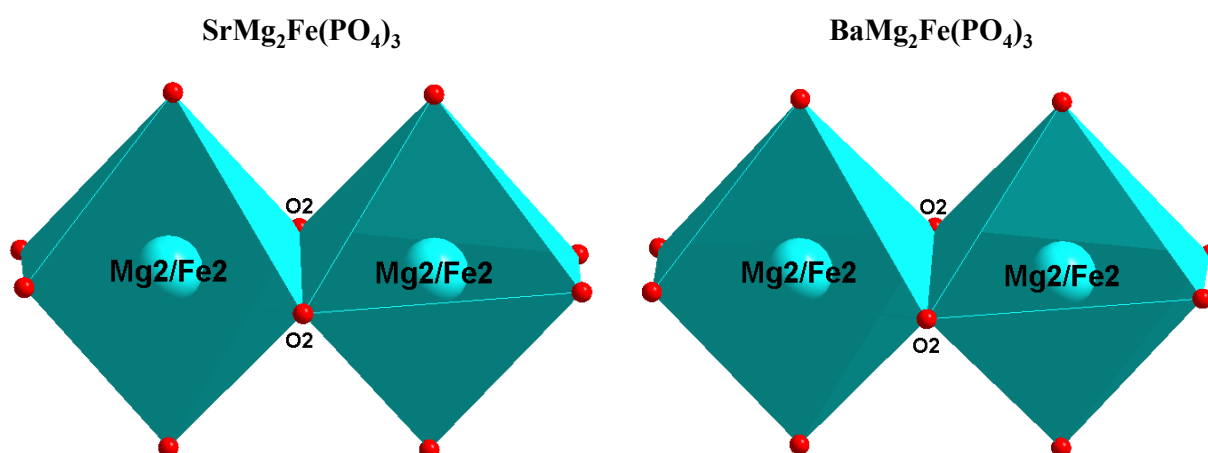


Figure III-5 : Dimères $(Mg_2/Fe_2)_2O_{10}$ pour les composés $MMg_2Fe(PO_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Chaque dimère $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_2\text{O}_{10}$ est lié aux deux groupements tétraédriques $\text{P}(2)\text{O}_4$ par une arête O4-O4 pour former l'entité $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ (

Figure III-6).

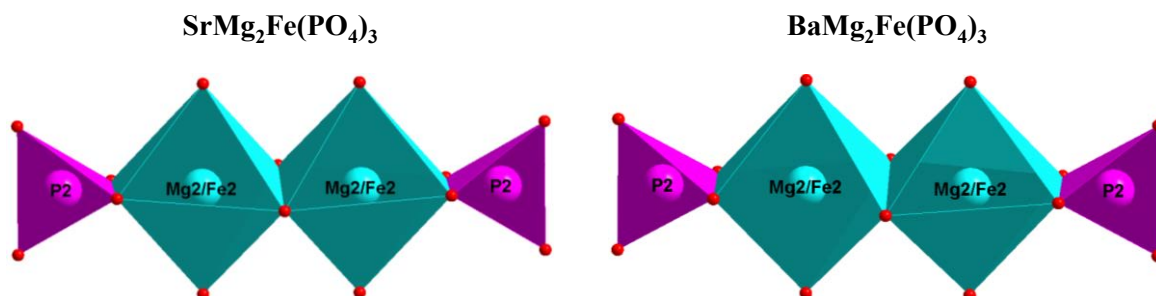


Figure III-6 : Entité $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Les entités $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_2\text{P}_2\text{O}_{14}$ mettent en commun les sommets O3 afin de former des feuillets $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_4\text{P}_4\text{O}_{26}$ parallèle au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figure III-7).

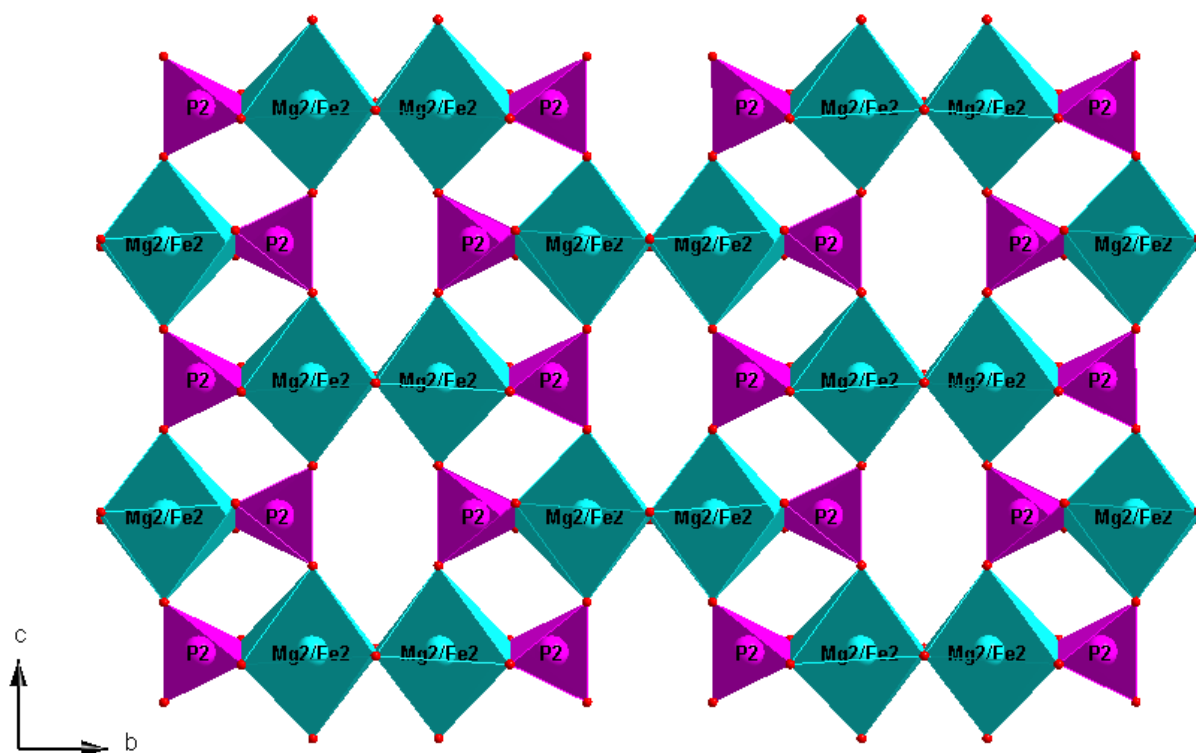


Figure III-7 : Feuillet $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)_4\text{P}_4\text{O}_{26}$ parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba)

Parallèlement, les octaèdres Fe1/Mg1O_6 et les tétraèdres P1O_4 mettent en commun les sommets O1 de façon alternée pour former une chaîne infinie $(\text{Fe1/Mg1})\text{P1O}_9$ le long de l'axe \vec{b} (Figure III-8).

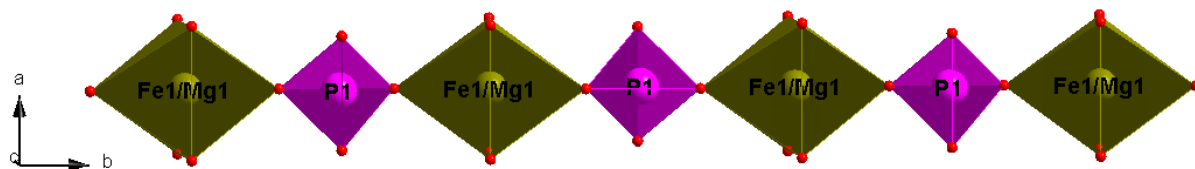


Figure III-8 : Chaîne infinie $(\text{Fe1/Mg1})\text{P1O}_9$ suivant l'axe \vec{b} pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Deux feuillets adjacents de type $(\text{Mg2/Fe2})_4\text{P2}_4\text{O}_{26}$ sont connectés via les sommets libres O2 des tétraèdres P1O_4 et d'octaèdres Fe1/Mg1O_6 de la chaîne infinie $(\text{Fe1/Mg1})\text{P1O}_9$ (Figure III-9).

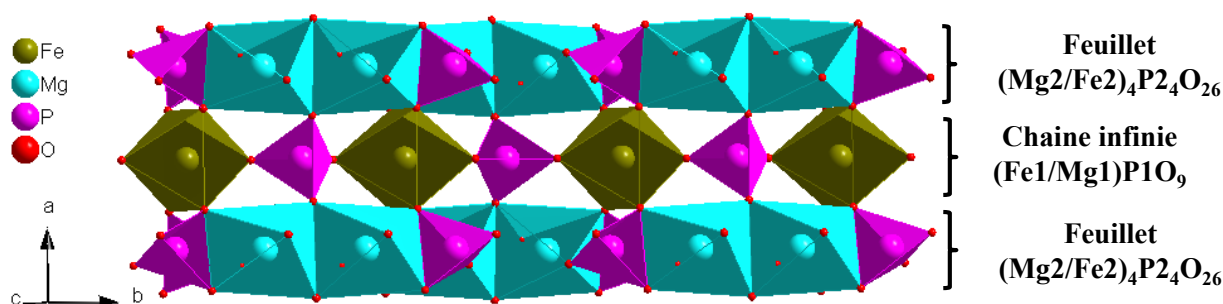


Figure III-9 : Représentation de la jonction entre les chaînes $(\text{Fe1/Mg1})\text{P1O}_9$ et les feuillets $(\text{Mg2/Fe2})_4\text{P2}_4\text{O}_{26}$ pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)

Cet enchaînement forme une charpente tridimensionnelle libérant des tunnels hexagonaux libres occupés par les cations M (Sr^{2+} ou Ba^{2+}) (Figure III-10).

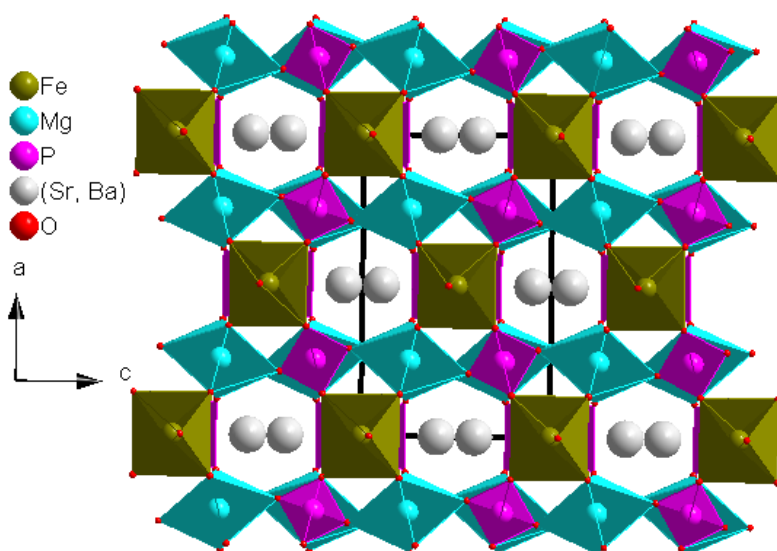


Figure III-10 : Projection de la structure $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Sr, Ba$)

dans le plan (\vec{a}, \vec{c})

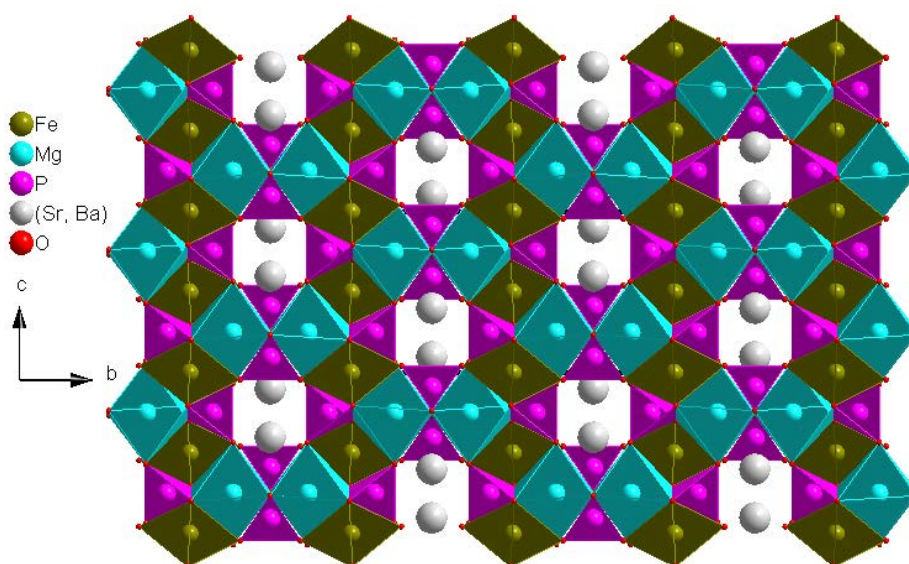


Figure III-11 : Projection de la structure $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Sr, Ba$)

dans le plan (\vec{b}, \vec{c})

III. 3. Synthèse et étude structurale des phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

III. 3. 1 Synthèse des phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

Les cristaux des composés $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$) sont obtenus en mélangeant dans les proportions stœchiométriques le nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 97%), le nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Panreac, 98%), le dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$, Alfa Aesar, 98%), le carbonate de calcium ($CaCO_3$, (Acros, 98,5%) pour le composé contenant du calcium et le nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_3$, Merck,

99,5%) pour celui contenant du plomb. Les mélanges subissent des traitements thermiques entrecoupés de broyage aux températures 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C. Ensuite, les produits obtenus sont portés à la fusion ($T = 1060^\circ\text{C}$) puis refroidis à une vitesse de 4°C/h jusqu'à l'ambiante. L'observation sous binoculaire du produit obtenu à partir de la préparation contenant le calcium montre l'existence de deux types de cristaux : d'une part des cristaux sous forme de parallélépipèdes transparents et d'autre part des cristaux jaunâtres. La détermination structurale, par diffraction de rayons X, révèle que le premier type de cristaux correspond au composé recherché : $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, tandis que les cristaux jaunâtres correspondent à un nouveau composé : $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Quant au produit obtenu à partir du mélange réactionnel à base de plomb, il contient des cristaux gris dont l'étude montre qu'il s'agit du composé attendu : $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

III. 3. 2 Résolution et affinement de la structure des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb)

La caractérisation, par diffraction de rayons X, des cristaux des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb) montre qu'ils cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ et de paramètres de maille : $a = 6,2312(2)\text{Å}$; $b = 8,3410(2)\text{Å}$; $c = 17,8741(6)\text{Å}$; $\beta = 90,275(1)^\circ$ et un volume de maille de $928,99(5)\text{Å}^3$ pour le composé contenant le calcium et $a = 6,377(2)\text{Å}$; $b = 8,321(2)\text{Å}$; $c = 17,865(5)\text{Å}$; $\beta = 90,28(1)^\circ$ et un volume de maille de $948,0(5)\text{Å}^3$ pour celui contenant le plomb. Les données cristallographiques des deux nouveaux phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb) sont regroupées dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Données cristallographiques des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M=Ca, Pb)

| Formule chimique | $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ |
|---------------------------------------|---|---|
| Système | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $\text{P2}_1/\text{n}$ | $\text{P2}_1/\text{n}$ |
| Paramètres de maille (Å, °) | 6,2312 (2) | 6,377 (2) |
| | 8,3410 (2) | 8,321 (2) |
| | 17,8741 (6) | 17,865 (5) |
| | 90,275 (1) | 90,28 (1) |
| Volume de maille (Å ³) | 928,99 (1) | 948,0 (5) |
| Multiplicité Z | 4 | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 429,46 | 596,56 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 3,071 | 4,180 |

La structure de $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est résolue par la méthode directe, tandis que la structure de $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est déterminée par la méthode de Patterson. L'affinement des positions atomiques et des facteurs de déplacements atomiques anisotropes de tous les ions dans $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ conduit aux facteurs de fiabilité finaux de $R_1 = 4,8 \%$ et $wR = 9,9 \%$ et une variance S de 1,19 pour 2382 réflexions satisfaisant le critère $I \geq 2\sigma(I)$. La structure de $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est affinée jusqu'aux facteurs de confiance $R_1 = 3,2 \%$ et $wR = 7,2 \%$ et un facteur $S = 1,30$ pour 3864 réflexions avec $I \geq 2\sigma(I)$. Le tableau III-9 reporte la collecte de données ainsi que les résultats de l'affinement structural des deux phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Pb}$).

Tableau III-9 : Collecte des données et affinement des structures des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Pb}$)

| Collecte de données | | |
|---|--|---|
| Composé | $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ |
| Diffractomètre | 4-cercle Brüker X8 APEX- CCD | 4-cercle Brüker X8 APEX- CCD |
| Réflexions mesurées/uniques | 19770/2616 | 21186/4167 |
| Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma$ (I) | 2382 | 3864 |
| R_{int} | 0,035 | 0,037 |
| Limites des indices de Miller | $h = -7 \rightarrow 8$ $k = -11 \rightarrow 11$ $l = -24 \rightarrow 24$ | $h = -8 \rightarrow 10$ $k = -13 \rightarrow 13$ $l = -27 \rightarrow 28$ |
| Domaine de θ ($^\circ$) | 2,3 - 29,6 | 2,3 - 35 |
| Longueur d'onde λ (Å) | 0,71073 | 0,71073 |
| Affinement | | |
| Facteur de confiance : $R[F^2 > 2\sigma$ (F^2) | 0,048 | 0,032 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,099 | 0,072 |
| S (Goodness-of-Fit) | 1,19 | 1,30 |
| Nombre de réflexions | 2616 | 4167 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ ($e \text{ Å}^{-3}$) : | 1,55 | 2,24 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{ Å}^{-3}$) : | -0,80 | -1,60 |
| Nombres de paramètres affinés | 174 | 183 |

Dans la structure de $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, tous les ions occupent totalement la position générale (4e) du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, sauf l'ion Pb^{2+} qui se répartit entre deux positions générales (4e), sites PbA et PbB, avec un taux d'occupation de 0,945 et 0,055 respectivement. Les autres ions occupent totalement leur site cristallographique (4e) (Tableau III-10).

Pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Fe^{3+} se répartit dans le site Fe1, totalement occupé par Fe^{3+} pour $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et dans le site Mg2, totalement occupé par Mg^{2+} , les taux d'occupation s'affinant respectivement à 0,93 pour Fe1 et 0,07 en Mg2. Pour ce composé, le site Fe1 devient Fe1/Mg1 et le site Mg2 devient Mg2/Fe2. Inversement, l'un des ions Mg^{2+} se répartit majoritairement dans le site Mg2/Fe2 et dans le site Fe1/Mg1, les taux d'occupation s'affinant respectivement 0,93 en Mg2/Fe2 et 0,07 en Fe1/Mg1. Les autres ions occupent totalement leur site cristallographique (4e) (Tableau III-10).

Pour la structure de $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, nous aboutissons à dix-neuf sites indépendants correspondant tous à la position générale (4e) du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, tandis que pour $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, les ions se répartissent dans 20 sites indépendants compte-tenu de l'éclatement de Pb^{2+} dans deux sites indépendants.

Le tableau III-10 reporte les positions atomiques (x y z) et les paramètres de déplacements atomiques anisotropes équivalents (\AA^2) des ions composant ces phosphates.

Tableau III-10 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent (\AA^2) pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | Occupation | x | y | z | U _{eq} |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Ca | 1 | 0,0001 (1) | 0,7446 (1) | 0,57128 (5) | 0,0188 (2) |
| PbA*/PbB* | 0,945/0,055 | 0,00103 (7) | 0,74252 (5) | 0,56924 (5) | 0,0110 (2) |
| | | -0,004 (2) | 0,754 (2) | 0,5589 (13) | 0,051 (7) |
| Fe1/Mg1 | 0,93/0,07 | 0,99814 (9) | 0,75559 (8) | 0,18662 (3) | 0,0069 (1) |
| Fe1* | 1 | 0,99751 (9) | 0,75689 (7) | 0,18253 (3) | 0,0053 (1) |
| Mg2/Fe2 | 0,93/0,07 | 0,6659 (2) | 0,6085 (2) | 0,37791 (8) | 0,0120 (5) |
| Mg2* | 1 | 0,6605 (2) | 0,6067 (2) | 0,37358 (8) | 0,0040 (2) |
| Mg3 | 1 | 0,3424 (2) | 0,8928 (2) | 0,37930 (8) | 0,0085 (3) |
| Mg3* | | 0,3473 (2) | 0,8963 (2) | 0,37439 (8) | 0,0049 (2) |
| P1 | 1 | 0,4992 (2) | 0,7526 (1) | 0,53489 (5) | 0,0075 (2) |
| P1* | | 0,4984 (2) | 0,7538 (1) | 0,53043 (5) | 0,0052 (2) |
| P2 | 1 | 0,1605 (2) | 0,5424 (3) | 0,32933 (6) | 0,0104 (2) |
| P2* | | 0,1611 (2) | 0,5457 (1) | 0,32497 (6) | 0,0064 (2) |
| P3 | 1 | 0,8398 (2) | 0,9663 (1) | 0,32219 (6) | 0,0105 (2) |
| P3* | | 0,8400 (2) | 0,9643 (1) | 0,31740 (6) | 0,0054 (2) |
| O1 | 1 | 0,3932 (5) | 0,6277 (4) | 0,5875 (2) | 0,0098 (5) |
| O1* | | 0,3925 (5) | 0,6292 (4) | 0,5845 (2) | 0,0069 (5) |
| O2 | 1 | 0,6073 (5) | 0,8698 (4) | 0,5919 () | 0,0106 (6) |
| O2* | | 0,6036 (5) | 0,8690 (3) | 0,5894 (2) | 0,0064 (5) |
| O3 | 1 | 0,3185 (5) | 0,8309 (4) | 0,4907 (2) | 0,0138 (6) |
| O3* | | 0,3288 (5) | 0,8383 (4) | 0,4858 (2) | 0,0105 (5) |
| O4 | 1 | 0,6807 (5) | 0,6840 (4) | 0,4888 (2) | 0,0135 (6) |
| O4* | | 0,6686 (5) | 0,6773 (4) | 0,4834 (2) | 0,0103 (5) |
| O5 | 1 | 0,2232 (5) | 0,3645 (4) | 0,3273 (2) | 0,0139 (6) |
| O5* | | 0,2270 (5) | 0,3661 (4) | 0,3260 (2) | 0,0085 (5) |
| O6 | 1 | 0,3461 (5) | 0,6485 (4) | 0,3557 (2) | 0,0122 (6) |
| O6* | | 0,3423 (5) | 0,6521 (4) | 0,3510 (2) | 0,0094 (5) |
| O7 | 1 | -0,0285 (6) | 0,5494 (5) | 0,3831 (3) | 0,0288 (9) |
| O7* | | -0,0285 (6) | 0,5548 (4) | 0,3769 (2) | 0,0148 (6) |
| O8 | 1 | 0,0940 (7) | 0,5906 (6) | 0,2499 (3) | 0,044 (1) |
| O8* | | 0,1001 (6) | 0,5860 (5) | 0,2436 (2) | 0,0177 (7) |
| O9 | 1 | 1,0415 (6) | 0,9440 (5) | 0,3672 (2) | 0,0297 (9) |
| O9* | | 1,0430 (6) | 0,9392 (4) | 0,3600 (2) | 0,0157 (6) |
| O10 | 1 | 0,6598 (5) | 0,8546 (4) | 0,3485 (2) | 0,0129 (6) |
| O10* | | 0,6643 (5) | 0,8526 (4) | 0,3444 (2) | 0,0092 (5) |
| O11 | 1 | 0,7799 (5) | 1,1439 (4) | 0,3302 (2) | 0,0126 (6) |
| O11* | | 0,7780 (5) | 1,1431 (4) | 0,3283 (2) | 0,0081 (5) |
| O12 | 1 | 0,8776 (6) | 0,9387 (5) | 0,2369 (2) | 0,0279 (9) |
| O12* | | 0,8719 (6) | 0,9416 (4) | 0,2316 (2) | 0,0112 (6) |

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) de tous les ions pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont regroupés dans le tableau III-11.

Tableau III-11 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|---------|------------|------------|------------|--------------|--------------|-------------|
| Ca | 0,0101 (4) | 0,0232 (5) | 0,0229 (4) | -0,0054 (3) | -0,0016 (3) | 0,0029 (4) |
| PbA* | 0,0073 (2) | 0,0133 (2) | 0,0123 (2) | -0,00219 (8) | -0,00047 (8) | 0,0020 (1) |
| PbB* | 0,033 (5) | 0,090 (15) | 0,029 (5) | -0,015 (5) | -0,012 (3) | 0,030 (7) |
| Fe1/Mg1 | 0,0064 (2) | 0,0070 (3) | 0,0073 (2) | -0,0009 (2) | 0,0002 (2) | 0,0002 (2) |
| Fe1* | 0,0060 (2) | 0,0043 (2) | 0,0058 (2) | -0,0002 (2) | 0,0003 (2) | 0,0003 (2) |
| Mg2/Fe2 | 0,0097 (7) | 0,0066 (7) | 0,0195 (8) | 0,0012 (5) | -0,0046 (5) | 0,0018 (5) |
| Mg2* | 0,0022 (6) | 0,0040 (5) | 0,0057 (5) | 0,0001 (4) | 0,0007 (4) | 0,0000 (4) |
| Mg3 | 0,0055 (6) | 0,0011 (6) | 0,0191 (7) | 0,0005 (5) | 0,0041 (5) | -0,0032 (5) |
| Mg3* | 0,0024 (6) | 0,0043 (5) | 0,0080 (6) | 0,0006 (4) | 0,0004 (4) | -0,0017 (4) |
| P1 | 0,0068 (4) | 0,0082 (4) | 0,0075 (4) | -0,0002 (4) | 0,0001 (3) | 0,0003 (4) |
| P1* | 0,0054 (4) | 0,0054 (4) | 0,0048 (4) | -0,0001 (3) | 0,0004 (3) | 0,0004 (3) |
| P2 | 0,0047 (4) | 0,0087 (5) | 0,0179 (5) | -0,0007 (3) | -0,0001 (4) | 0,0052 (4) |
| P2* | 0,0031 (4) | 0,0055 (4) | 0,0106 (4) | 0,0001 (3) | 0,0002 (3) | 0,0021 (3) |
| P3 | 0,0047 (4) | 0,0077 (5) | 0,0192 (5) | -0,0001 (3) | 0,0002 (4) | -0,0045 (4) |
| P3* | 0,0035 (4) | 0,0043 (4) | 0,0084 (4) | 0,0003 (3) | 0,0008 (3) | -0,0011 (3) |
| O1 | 0,010 (1) | 0,008 (1) | 0,011 (1) | -0,002 (1) | 0,000 (1) | 0,000 (1) |
| O1* | 0,007 (1) | 0,007 (1) | 0,007 (1) | -0,001 (1) | 0,0012 (9) | 0,0000 (9) |
| O2 | 0,010 (1) | 0,007 (1) | 0,014 (1) | -0,004 (1) | -0,001 (1) | 0,000 (1) |
| O2* | 0,007 (1) | 0,005 (1) | 0,007 (1) | -0,0006 (9) | -0,0010 (9) | -0,0004 (9) |
| O3 | 0,011 (1) | 0,018 (1) | 0,012 (1) | 0,003 (1) | -0,003 (1) | 0,002 (1) |
| O3* | 0,009 (1) | 0,014 (1) | 0,009 (1) | 0,002 (1) | -0,002 (1) | 0,004 (1) |
| O4 | 0,010 (1) | 0,019 (2) | 0,011 (1) | 0,001 (1) | 0,002 (1) | -0,003 (1) |
| O4* | 0,008 (1) | 0,014 (1) | 0,009 (1) | 0,001 (1) | 0,002 (1) | -0,003 (1) |
| O5 | 0,008 (1) | 0,011 (1) | 0,023 (2) | 0,001 (1) | 0,000 (1) | -0,002 (1) |
| O5* | 0,007 (1) | 0,006 (1) | 0,013 (1) | 0,001 (1) | 0,000 (1) | 0,001 (1) |
| O6 | 0,007 (1) | 0,008 (1) | 0,022 (2) | 0,000 (1) | 0,000 (1) | 0,001 (1) |

| | | | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O6* | 0,004 (1) | 0,008 (1) | 0,016 (1) | 0,000 (1) | 0,000 (1) | 0,003 (1) |
| O7 | 0,014 (2) | 0,019 (2) | 0,054 (3) | -0,004 (1) | 0,018 (2) | -0,006 (2) |
| O7* | 0,009 (1) | 0,011 (1) | 0,024 (2) | 0,002 (1) | 0,007 (1) | -0,003 (1) |
| O8 | 0,042 (2) | 0,041 (3) | 0,050 (3) | -0,025 (2) | -0,032 (2) | 0,035 (2) |
| O8* | 0,016 (2) | 0,018 (2) | 0,019 (2) | -0,008 (1) | -0,011 (1) | 0,012 (1) |
| O9 | 0,013 (2) | 0,024 (2) | 0,052 (3) | -0,002 (1) | -0,012 (2) | 0,010 (2) |
| O9* | 0,008 (2) | 0,015 (2) | 0,024 (2) | 0,001 (1) | -0,003 (1) | 0,005 (1) |
| O10 | 0,010 (1) | 0,011 (1) | 0,019 (2) | -0,003 (1) | -0,002 (1) | -0,001 (1) |
| O10* | 0,006 (1) | 0,009 (1) | 0,013 (1) | -0,002 (1) | 0,002 (1) | 0,002 (1) |
| O11 | 0,010 (1) | 0,008 (1) | 0,020 (2) | 0,002 (1) | 0,000 (1) | -0,001 (1) |
| O11* | 0,005 (1) | 0,007 (1) | 0,012 (1) | 0,000 (1) | 0,000 (1) | -0,001 (1) |
| O12 | 0,029 (2) | 0,026 (2) | 0,029 (2) | -0,010 (2) | 0,015 (2) | -0,016 (2) |
| O12* | 0,013 (2) | 0,010 (1) | 0,011 (1) | -0,001 (1) | 0,005 (1) | -0,003 (1) |

III. 3. 3 Description des structures des phosphates $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$)

L'unité asymétrique de $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ comprend un ion Ca^{2+} , un ion Fe^{3+} se répartissant dans deux sites Fe1/Mg1 et Mg2/Fe2. Ces deux sites sont également occupés par l'ion Mg^{2+} , ce dernier occupant un troisième site Mg3. Les trois ions P^{5+} occupent trois sites indépendants P1, P2, P3 et les ions O^{2-} douze sites indépendants.

L'unité asymétrique de $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est constituée de 20 sites indépendants : un ion Fe^{3+} en Fe1, deux ions Mg^{2+} dans Mg2 et Mg3, trois ions P^{5+} dans P1, P2 et P3, un ion Pb^{2+} éclaté en deux positions PbA et PbB et douze ions O^{2-} dans douze sites indépendants.

Afin de confirmer le degré d'oxydation de chaque cation en fonction de son environnement, un calcul de la valence de liaison est réalisé. Pour calculer les valeurs de la valence de liaison des cations des deux phosphates, la méthode de calcul utilisée est rappelée.

➤ Rappel sur le calcul de la valence de liaison

Le calcul de la valence de liaison est basé sur le modèle de Pauling [113], qui a introduit en 1929, la notion de "force électrostatique de liaison" ou "valence de liaison". La force moyenne (s) de la liaison d'un cation de charge V entouré de n anions est $s = V/n$. En effet, la valence d'une liaison cation - anion dépend de la longueur de cette liaison.

Deux expressions sont généralement utilisées pour décrire la relation entre la longueur de liaison (r) et sa valence (s) :

$$s = (r/r_0)^{-N} \quad (\text{Eq, 1})$$

$$s = \exp [(r_0-r)/B] \quad (\text{Eq, 2})$$

où r_0 , N et B sont des paramètres empiriques qui ont été tabulés [114,115].

Le degré d'oxydation V_i d'un cation i est égal à la somme des valences de liaison s_{ij} entre le cation i et les anions j qui constituent son polyèdre de coordination [116].

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (\text{Eq, 3})$$

La valeur de N varie d'une paire cation-anion à une autre alors celle de B est pratiquement indépendante des espèces chimiques, l'équation peut alors s'écrire :

$$V_i = \sum_j \exp(r_0-r_{ij})/B \quad (\text{Eq, 4})$$

Une valeur de r_0 est calculée pour chaque paire cation-anion. La valeur $B = 0,37$ est généralement utilisée [117].

Les résultats de calcul de la valence de liaison pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$) sont regroupés dans le tableau III-12.

Tableau III-12 : Valences de liaison calculées pour les cations dans les phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

| CaMg₂Fe(PO₄)₃ | | | PbMg₂Fe(PO₄)₃ | | |
|---|---------|-------------|---|---------|-------------|
| Atome | Valence | Coordinance | Atome | Valence | Coordinance |
| Fe1 | 3,221 | 6 | Fe1 | 3,153 | 6 |
| Mg2 | 1,959 | 6 | Mg2 | 1,947 | 6 |
| Mg3 | 1,953 | 5 | Mg3 | 1,848 | 5 |
| P1 | 4,961 | 4 | P1 | 4,889 | 4 |
| P2 | 5,064 | 4 | P2 | 4,96 | 4 |
| P3 | 5,034 | 4 | P3 | 4,934 | 4 |
| Ca | 1,668 | 8 | PbA | 1,950 | 8 |
| - | - | - | PbB | 1,913 | 8 |

D'après ces valeurs de valence, le fer a une valence de 3,221 dans le composé $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ et 3,153 dans le composé $PbMg_2Fe(PO_4)_3$, ce qui confirme son degré d'oxydation +3 (Fe^{3+}). Les valences de magnésium sont de 1,959 et 1,953 et de 1,947 et 1,843 respectivement pour $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ et $PbMg_2Fe(PO_4)_3$, ces résultats confirment le degré d'oxydation +2 pour le magnésium (Mg^{2+}). Les valeurs de valence obtenues pour le

phosphore sont de l'ordre de 5, ce qui confirme le degré d'oxydation +5 (P^{5+}) pour les deux composés. Les valences du cation M (Ca pour $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ et Pb pour $PbMg_2Fe(PO_4)_3$) sont approximativement égales à 2 ce qui confirme le degré d'oxydation de +2 ($M^{2+} = Ca^{2+}$ ou Pb^{2+}). Il faut noter la coordinence de 5 pour Mg^{2+} lorsqu'il est localisé dans le site $Mg3$.

Les principales distances et les angles interatomiques des deux composés $MMg_2Fe(PO_4)_3$ (M = Ca, Pb) sont reportés dans le tableau III-13.

Tableau III-13 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour les composés $MMg_2Fe(PO_4)_3$ (M = Ca, Pb)

| Distances P—O (Å) et angles O—P—O (°) | | |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Distance (Å) | $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ | $PbMg_2Fe(PO_4)_3$ |
| P1—O4 | 1,515 (3) | 1,516 (3) |
| P1—O3 | 1,520 (3) | 1,514 (3) |
| P1—O1 | 1,553 (3) | 1,572 (3) |
| P1—O2 | 1,563 (3) | 1,573 (3) |
| Distances moyennes | 1,538 | 1,544 |
| P2—O7 | 1,525 (4) | 1,530 (4) |
| P2—O6 | 1,529 (3) | 1,527 (3) |
| P2—O8 | 1,531 (4) | 1,541 (4) |
| P2—O5 | 1,534 (3) | 1,552 (3) |
| Distances moyennes | 1,530 | 1,538 |
| P3—O9 | 1,501 (4) | 1,513 (4) |
| P3—O10 | 1,533 (3) | 1,535 (3) |
| P3—O11 | 1,535 (3) | 1,552 (3) |
| P3—O12 | 1,561 (4) | 1,559 (3) |
| Distances moyennes | 1,536 | 1,540 |
| Angle (°) | $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ | $PbMg_2Fe(PO_4)_3$ |
| O4—P1—O3 | 115,7 (2) | 114,5 (2) |
| O4—P1—O1 | 113,3 (2) | 112,0 (2) |
| O3—P1—O1 | 106,7 (2) | 108,8 (2) |
| O4—P1—O2 | 105,7 (2) | 108,9 (2) |
| O3—P1—O2 | 112,7 (2) | 111,8 (2) |
| O1—P1—O2 | 102,0 (2) | 100,0 (2) |

| | | |
|---|---|---|
| O7—P2—O6 | 111,7 (2) | 112,7 (2) |
| O7—P2—O8 | 111,6 (3) | 111,4 (2) |
| O6—P2—O8 | 109,5 (2) | 110,4 (2) |
| O7—P2—O5 | 104,4 (2) | 104,8 (2) |
| O6—P2—O5 | 112,0 (2) | 110,5 (2) |
| O8—P2—O5 | 107,5 (2) | 106,7 (2) |
| O9—P3—O10 | 111,9 (2) | 112,5 (2) |
| O9—P3—O11 | 105,8 (2) | 106,6 (2) |
| O10—P3—O11 | 112,3 (2) | 110,7 (2) |
| O9—P3—O12 | 112,1 (2) | 111,2 (2) |
| O10—P3—O12 | 108,9 (2) | 109,6 (2) |
| O11—P3—O12 | 105,7 (2) | 105,9 (2) |
| Distances Fe—O (Å) et angles O—Fe—O (°) | | |
| Distance (Å) | CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O8 ⁱ | 1,877 (4) | 1,906 (3) |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O12 | 1,926 (4) | 1,944 (3) |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O5 ⁱⁱ | 1,977 (3) | 1,985 (3) |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O11 ⁱⁱⁱ | 1,988 (3) | 2,005 (3) |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O2 ^{iv} | 2,105 (3) | 2,082 (3) |
| (Fe1/Mg1, Fe1)—O1 ^{iv} | 2,123 (3) | 2,098 (3) |
| Distances moyennes | 1,999 | 2,003 |
| Angle (°) | CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O11 ⁱⁱⁱ | 164,0 (1) | 170,0 (1) |
| O12—(Fe1/Mg1, Fe1)—O11 ⁱⁱⁱ | 95,8 (2) | 93,1 (1) |
| O11 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O1 ^{iv} | 79,9 (1) | 81,7 (1) |
| O11 ⁱⁱⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O2 ^{iv} | 86,0 (2) | 88,5 (1) |
| O8 ⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O11 ⁱⁱⁱ | 91,3 (2) | 90,1 (1) |
| O12—(Fe1/Mg1, Fe1)—O5 ⁱⁱ | 92,2 (2) | 92,2 (1) |
| O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O1 ^{iv} | 87,2 (1) | 90,5 (1) |
| O5 ⁱⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O2 ^{iv} | 80,8 (1) | 83,0 (1) |
| O8 ⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O5 ⁱⁱ | 97,8 (2) | 94,8 (2) |
| O12—(Fe1/Mg1, Fe1)—O1 ^{iv} | 84,6 (2) | 83,6 (1) |
| O2 ^{iv} —(Fe1/Mg1, Fe1)—O1 ^{iv} | 69,9 (1) | 70,4 (1) |

| | | |
|--|---|---|
| O8 ⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O2 ^{iv} | 91,0 (2) | 88,3 (2) |
| O8 ⁱ —(Fe1/Mg1, Fe1)—O12 | 115,1 (2) | 118,2 (2) |
| Distances Mg—O (Å) et angles O—Mg—O (°) | | |
| Distance (Å) | CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O7 ⁱ | 1,969 (4) | 2,030 (4) |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O6 | 2,057 (3) | 2,101 (4) |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O4 | 2,081 (3) | 2,048 (3) |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O1 ^v | 2,098 (3) | 2,129 (3) |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O10 | 2,120 (3) | 2,112 (3) |
| (Mg2/Fe2, Mg2)—O12 ⁱⁱⁱ | 2,506 (5) | 2,336 (4) |
| Distances moyennes | 2,139 | 2,126 |
| Mg3—O9 ^{vi} | 1,934 (4) | 1,989 (4) |
| Mg3—O3 | 2,063 (3) | 2,051 (3) |
| Mg3—O2 ^{vii} | 2,069 (3) | 2,080 (3) |
| Mg3—O10 | 2,080 (3) | 2,125 (4) |
| Mg3—O6 | 2,081 (3) | 2,075 (4) |
| Distances moyennes | 2,045 | 2,064 |
| Angle (°) | CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| O7 ⁱ —(Mg2/Fe2, Mg1)—O6 | 170,2 (2) | 170,5 (2) |
| O7 ⁱ —(Mg2/Fe2, Mg1)—O12 ⁱⁱⁱ | 89,9 (2) | 88,9 (1) |
| O7 ⁱ —(Mg2/Fe2, Mg2)—O10 | 105,7 (2) | 101,6 (2) |
| O7 ⁱ —(Mg2/Fe2, Mg2)—O4 | 89,6 (2) | 90,8 (2) |
| O7 ⁱ —(Mg2/Fe2, Mg1)—O1 ^v | 85,5 (2) | 87,1 (1) |
| O6—(Mg2/Fe2, Mg2)—O12 ⁱⁱⁱ | 80,4 (1) | 82,5 (1) |
| O6—(Mg2/Fe2, Mg2)—O10 | 77,2 (1) | 77,9 (1) |
| O6—(Mg2/Fe2, Mg2)—O4 | 100,0 (1) | 98,7 (1) |
| O6—(Mg2/Fe2, Mg2)—O1 ^v | 92,2 (1) | 94,5 (1) |
| O10—(Mg2/Fe2, Mg2)—O12 ⁱⁱⁱ | 110,0 (1) | 111,9 (1) |
| O4—(Mg2/Fe2, Mg2)—O10 | 86,8 (1) | 87,6 (1) |
| O4—(Mg2/Fe2, Mg2)—O1 ^v | 90,6 (1) | 86,0 (1) |
| O1 ^v —(Mg2/Fe2, Mg2)—O12 ⁱⁱⁱ | 72,1 (1) | 74,2 (2) |
| O2 ^{vii} —Mg3—O6 | 170,2 (1) | 169,8 (2) |
| O3—Mg3—O6 | 87,2 (1) | 87,9 (1) |

| | | |
|---|---|---|
| O9 ^{vi} —Mg3—O6 | 101,9 (2) | 97,8 (2) |
| O10—Mg3—O6 | 77,6 (1) | 78,2 (1) |
| O3—Mg3—O2 ^{vii} | 90,6 (1) | 85,9 (1) |
| O9 ^{vi} —Mg3—O2 ^{vii} | 87,82 (2) | 91,0 (2) |
| O2 ^{vii} —Mg3—O10 | 94,0 (1) | 95,6 (1) |
| O9 ^{vi} —Mg3—O3 | 95,1 (1) | 96,1 (2) |
| O3—Mg3—O10 | 106,9 (1) | 105,3 (2) |
| Distances M1—O (Å) (M1 = Ca, Pb) | | |
| Distance (Å) | CaMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | PbMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ |
| (Ca, (PbA et PbB))—O11 ^{vii} | 2,413 (3) | 2,493 (3) et 2,62 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O5 ^{viii} | 2,464 (3) | 2,543 (3) et 2,70 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O4 ^{vi} | 2,522 (3) | 2,667 (4) et 2,56 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O3 | 2,560 (3) | 2,694 (3) et 2,60 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O7 ^{viii} | 2,590 (4) | 2,660 (4) et 2,82 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O1 | 2,651 (3) | 2,681 (3) et 2,77 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O2 ^{vi} | 2,689 (3) | 2,770 (3) et 2,73 (2) |
| (Ca, (PbA et PbB))—O9 ^{vii} | 2,833 (4) | 2,948 (4) et 2,94 (2) |
| Distances moyennes | 2,590 | 2,682 et 2,718 |

Codes de symétries : (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $x-1, y, z$; (vii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (viii) $-x, -y+1, -z+1$.

Pour les deux composés, l'ion P⁵⁺ possède un environnement tétraédrique. La distance P1—O varie entre 1,514(3)Å et 1,573(3)Å pour PbMg₂Fe(PO₄)₃ et entre 1,515(3)Å et 1,563(3)Å pour CaMg₂Fe(PO₄)₃. Les distances P2—O vont de 1,530(4)Å à 1,552(3)Å pour PbMg₂Fe(PO₄)₃ et de 1,525(4)Å à 1,534(3)Å pour CaMg₂Fe(PO₄)₃. Pour le site P3, les distances P3—O sont situées dans l'intervalle 1,513(4)Å - 1,559(3)Å pour PbMg₂Fe(PO₄)₃ et 1,501(4)Å - 1,561(4)Å pour CaMg₂Fe(PO₄)₃ (Figure III-12).

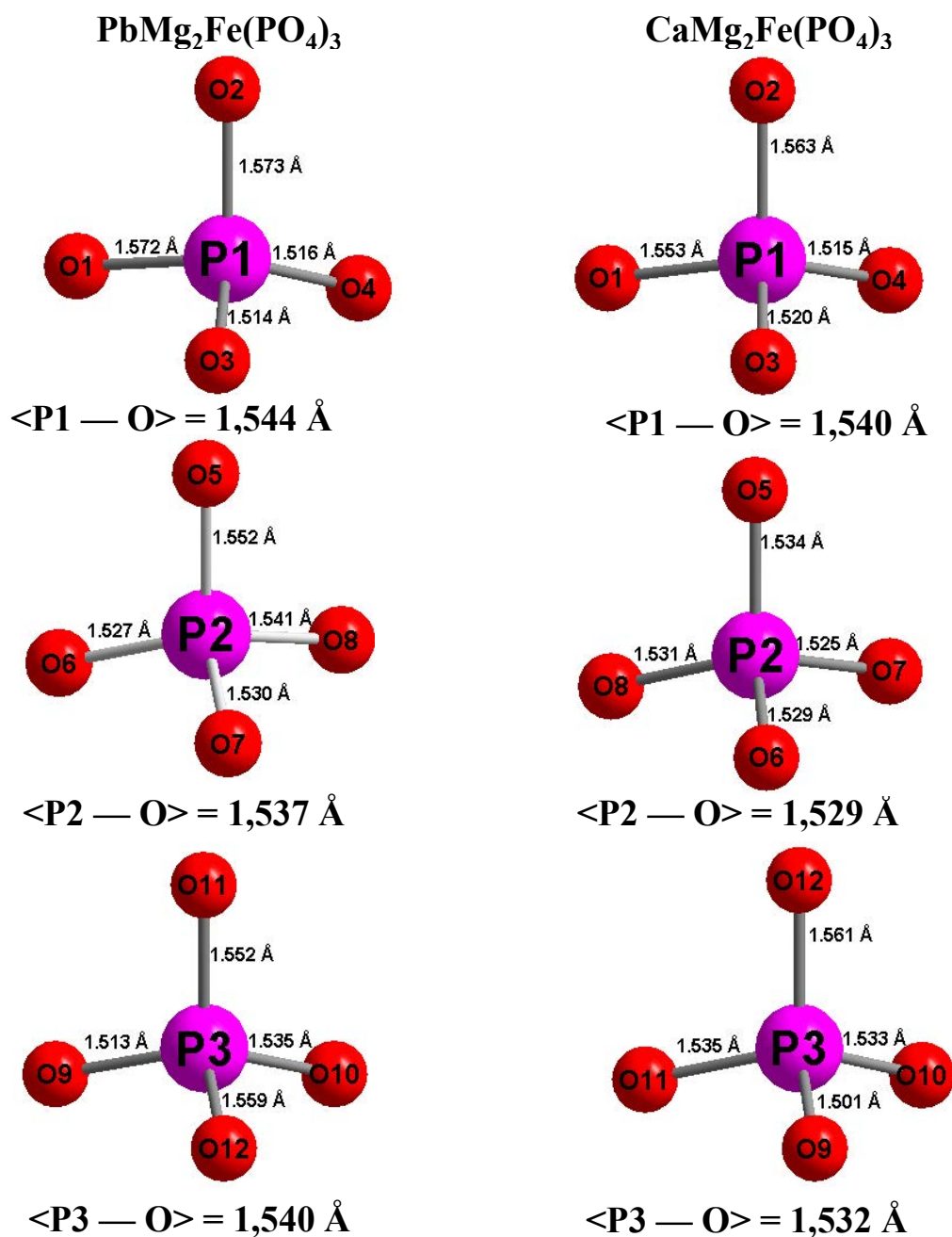


Figure III-12 : Environnement de l'ion P^{5+} dans les sites P1, P2 et P3 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}$)

Ce type d'environnement est également observé pour l'ion P^{5+} dans $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. [60].

Les ions localisés dans les sites Fe1 pour $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et Fe1/Mg1 dans $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sont entourés par six ions O^{2-} formant respectivement des octaèdres Fe1O_6 et $(\text{Fe1/Mg1})\text{O}_6$. Les distances $\text{Fe1}-\text{O}$ sont comprises entre $1,877(4)\text{\AA}$ et $2,123(3)\text{\AA}$ pour

$\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, alors que les distances (Fe1/Mg1)—O varient entre 1,906(3)Å et 2,098(3)Å pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-13).

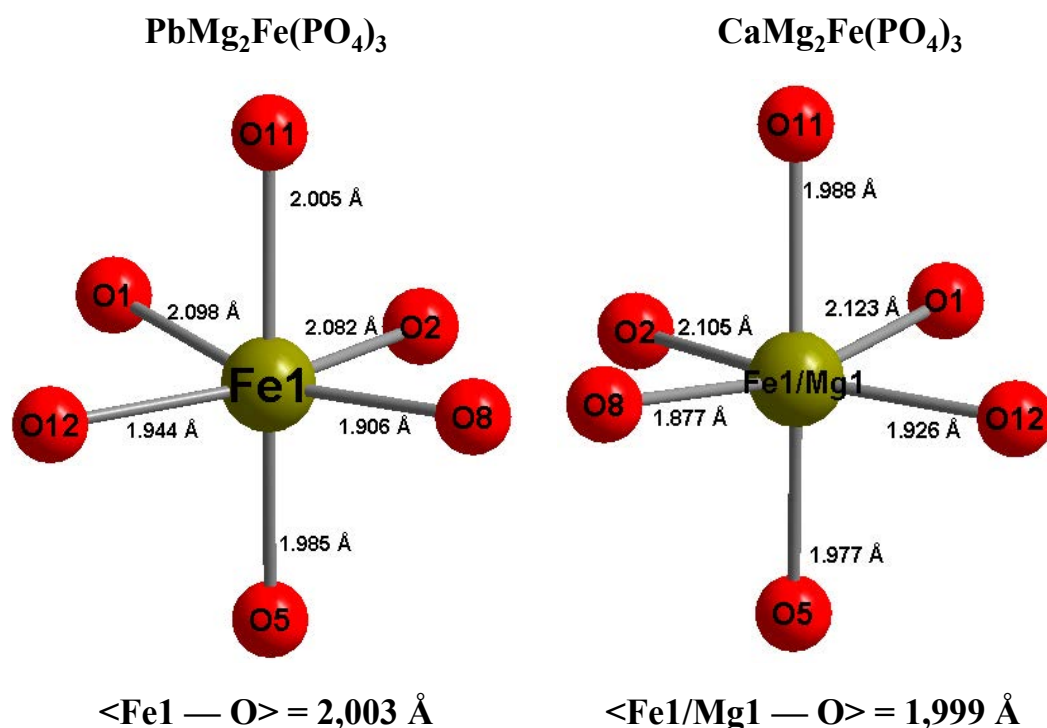


Figure III-13 : Environnement de l'ion Fe^{3+} dans les sites Fe1 et Fe1/Mg1 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb)

Ces résultats sont comparables à ceux observés dans d'autres phosphates de fer tels que $\text{SrNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [61] et $\text{BaFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ [111].

L'ion Mg^{2+} , localisé dans le site Mg2 pour $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et dans le site Mg2/Fe2 pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, est également entouré par six ions O^{2-} pour former respectivement des octaèdres déformés Mg_2O_6 et $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)\text{O}_6$. Cette déformation est due à la présence d'une distance Mg-O plus longue : $\text{Mg}_2\text{-O}_{12} = 2,336(4)\text{Å}$ pour $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $(\text{Mg}_2/\text{Fe}_2)\text{-O}_{12} = 2,506(5)\text{Å}$ pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (Figure III-14).

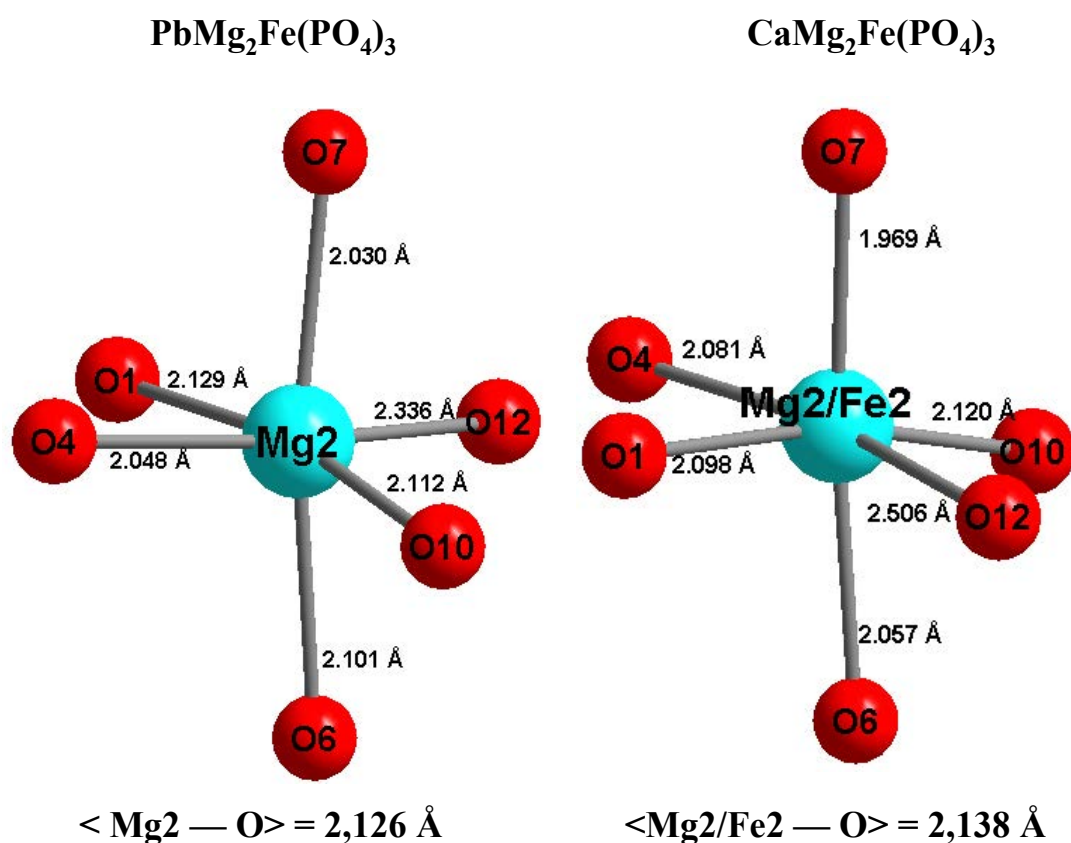


Figure III-14 : Environnement de l'ion Mg^{2+} dans les sites Mg2 et Mg2/Fe2 pour les composés $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb)

Cette géométrie déformée de Mg^{2+} est reportée dans la littérature pour $\text{Na}_{1,25}\text{Mg}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$ [118].

Dans les deux structures, l'ion Mg^{2+} localisé dans le site Mg3 est entouré par cinq ions O^{2-} résultant d'une géométrie bipyramidale à base triangulaire. Les distances Mg3—O varient de 1,934(4)Å à 2,081(3)Å et de 1,989(4)Å à 2,125(4)Å pour $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ respectivement (Figure III-15). Il faut noter que Mg^{2+} adopte habituellement un environnement octaédrique. Mais, dans le site Mg3, il est entouré par cinq ions O^{2-} . Cet environnement est confirmé par le calcul des valences de liaison (tableau III-12).

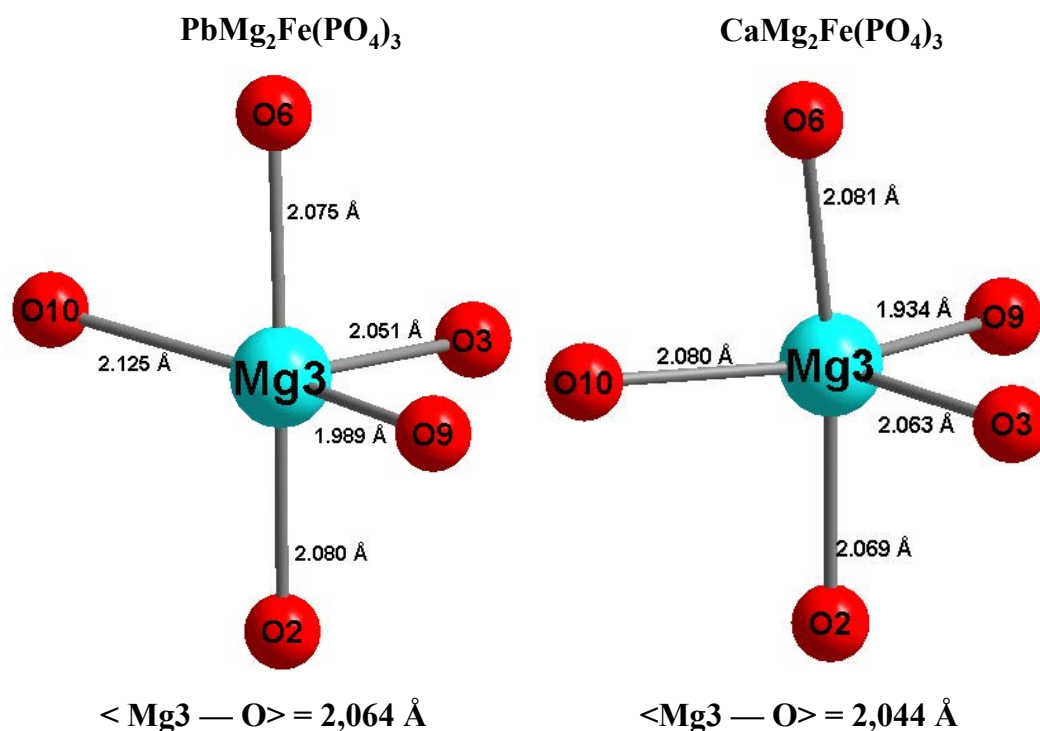


Figure III-15 : Environnement des ions Mg²⁺ dans le site Mg3 pour les composés MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ca, Pb)

Dans le cas de PbMg₂Fe(PO₄)₃, les polyèdres Mg₃O₅ et les octaèdres Mg₂O₆ partagent les arêtes O6-O10 pour former les entités Mg₂Mg₃O₉. Pour CaMg₂Fe(PO₄)₃, les polyèdres Mg₃O₅ et les octaèdres (Mg₂/Fe₂)O₆ partagent également les arêtes O6-O10 pour former les entités (Mg₂/Fe₂)Mg₃O₉ (Figure III-16).

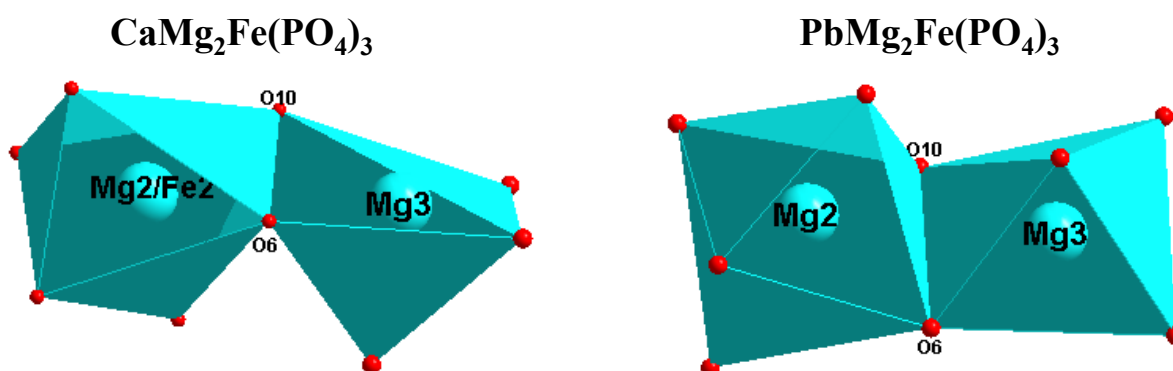


Figure III-16 : Entités Mg₂Mg₃O₉ et (Mg₂/Fe₂)Mg₃O₉ pour MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ca, Pb) pour MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ca, Pb)

Deux entités $Mg_2Mg_3O_9$ (ou $(Mg_2/Fe_2)Mg_3O_9$) partagent l'arrête O1-O12 et le sommet O2 avec Fe_1O_6 (ou avec $(Fe_1/Mg_1)O_6$) pour former une chaîne en zigzag se développant suivant $[0\ 1\ 0]$: $[(Mg_2Mg_3Fe_1)O_{12}]$ pour $PbMg_2Fe(PO_4)_3$ et $[(Mg_2/Fe_2)Mg_3(Fe_1/Mg_1)O_{12}]$ pour $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ (Figure III-17).

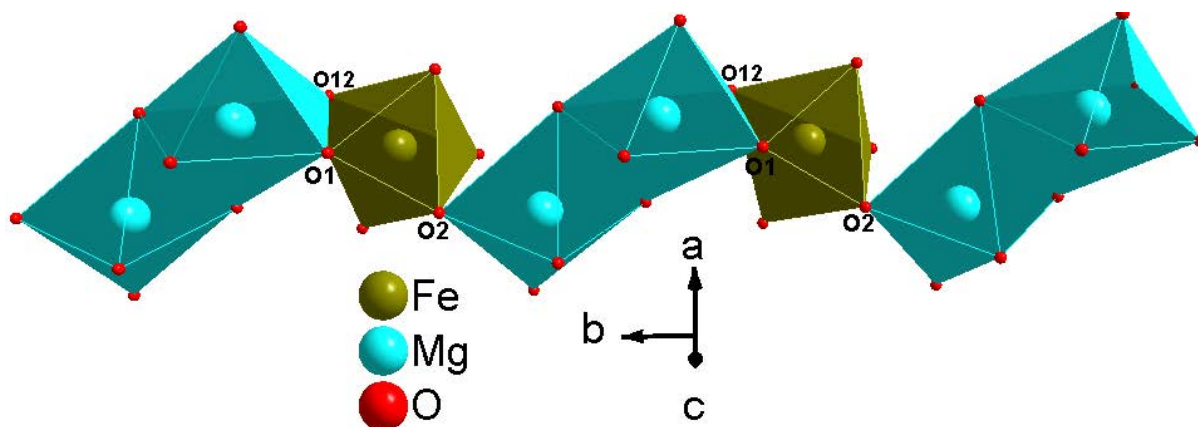


Figure III-17 : Représentation de la chaîne en zigzag suivant $[0\ 1\ 0]$
pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

Les sommets libres de ces chaînes sont liées aux tétraèdres P_2O_4 et P_3O_4 pour conduire à la formation de deux types de feuillets parallèles au plan (\vec{a}, \vec{b}) . Le premier type de feuillets est situé à $z = 0,15$ et à $z = 0,85$ et le deuxième type de feuillets est situé à $z = 0,35$ et à $z = 0,65$.

La figure III-18 représente la projection du 1^{er} type de feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

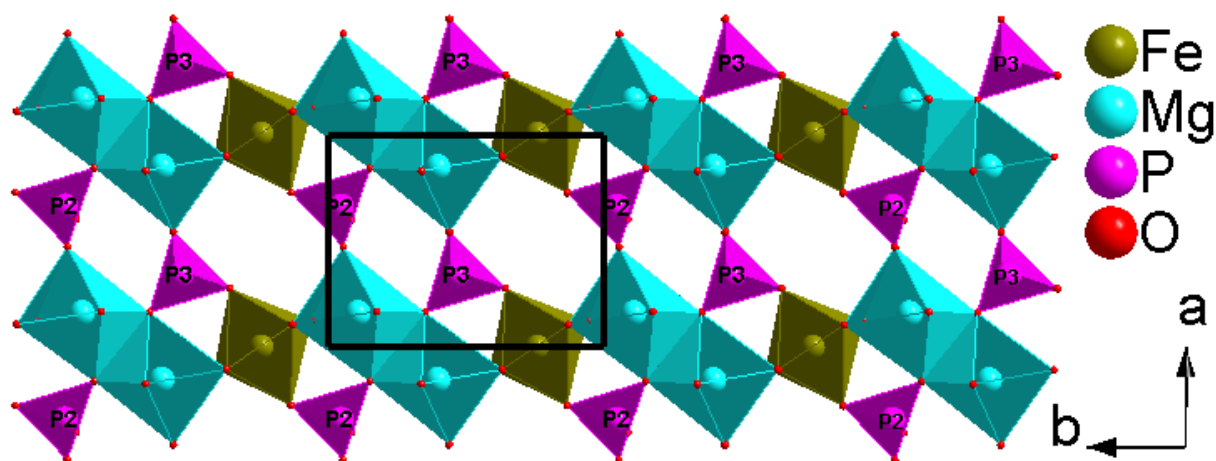


Figure III-18 : Projection des feuillets à $z = 0,15$ et à $z = 0,85$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour
 $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

La figure III-19 représente la projection du 2^{ème} type de feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

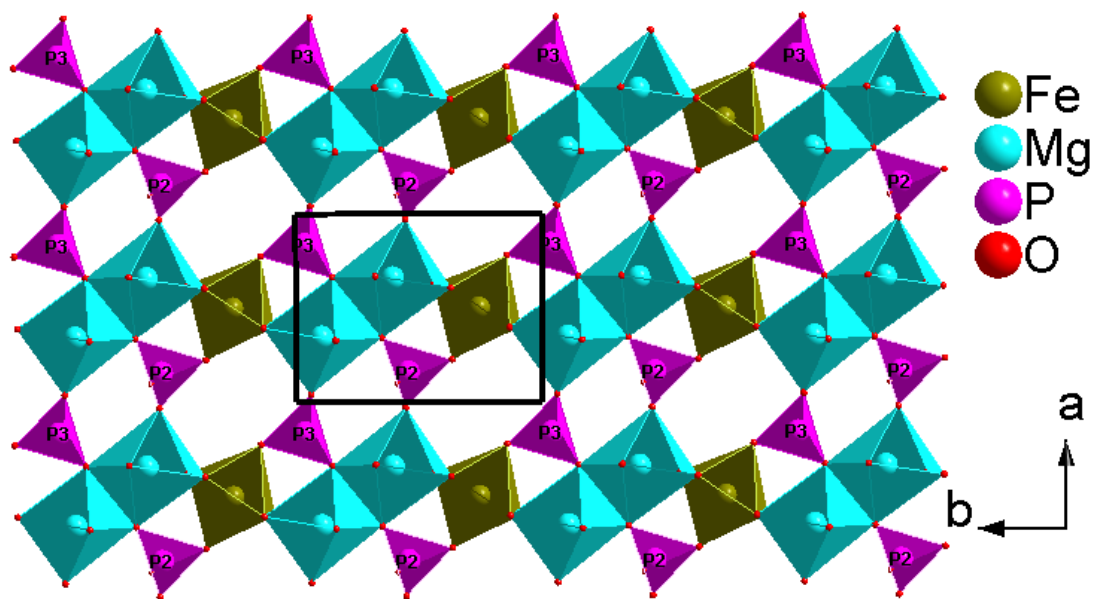


Figure III-19 : Projection des feuillets à $z = 0,35$ et à $z = 0$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

Nous constatons que les feuillets à $z = 0,15$ et à $z = 0,85$ sont décalés d'un angle de 90° par rapport aux feuillets situés à $z = 0,35$ et à $z = 0,65$.

Les figures III-20 et III-21 représentent la projection de ces mêmes feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

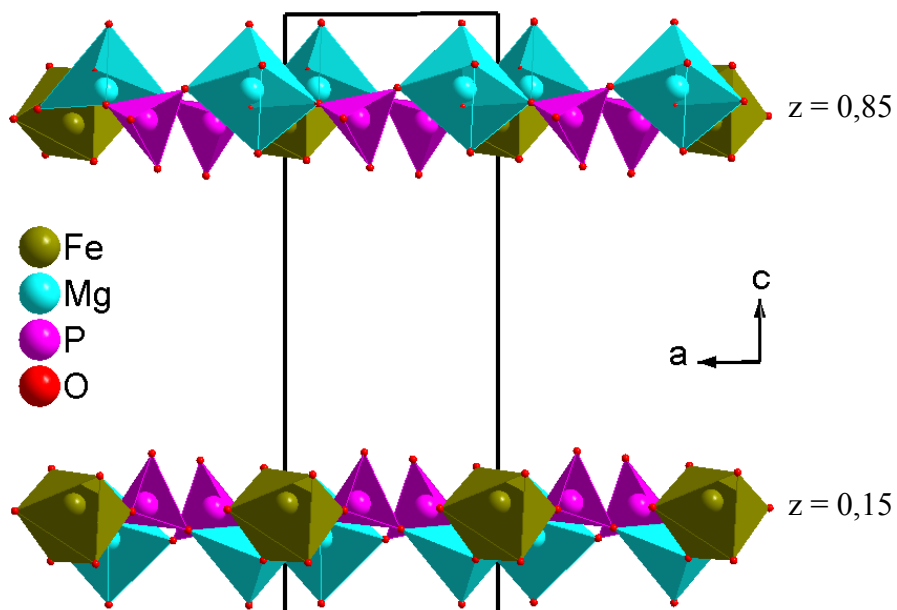


Figure III-20 : Projection des feuillets à $z = 0,15$ et à $z = 0,85$ dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

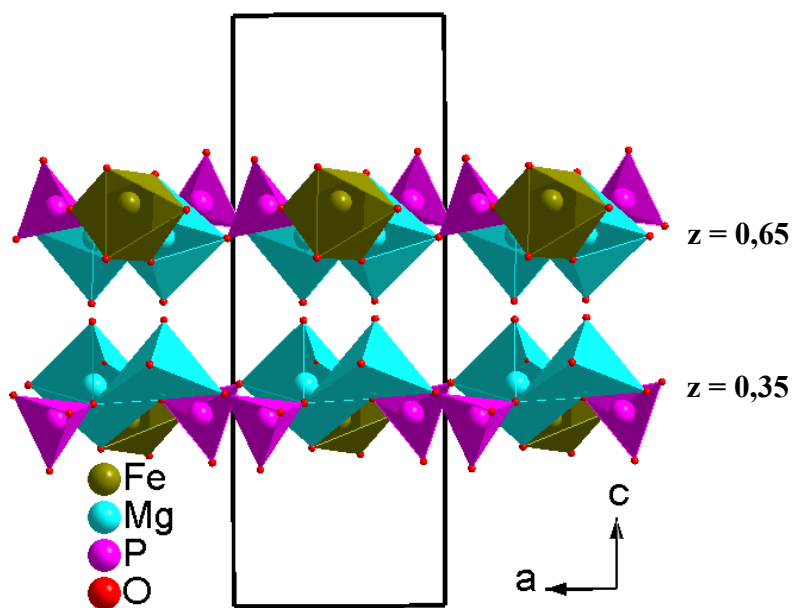


Figure III-21 : Projection des feuillets à $z = 0,35$ et à $z = 0,65$ dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

Les sommets libres O8 des tétraèdres P_2O_4 et O12 des tétraèdres P_3O_4 relient d'une part les feuillets à $z = 0,15$ et à $z = 0,35$ et d'autre part les feuillets à $z = 0,65$ et à $z = 0,85$ pour aboutir à deux doubles feuillets. La figure III-22 représente la projection de ces doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

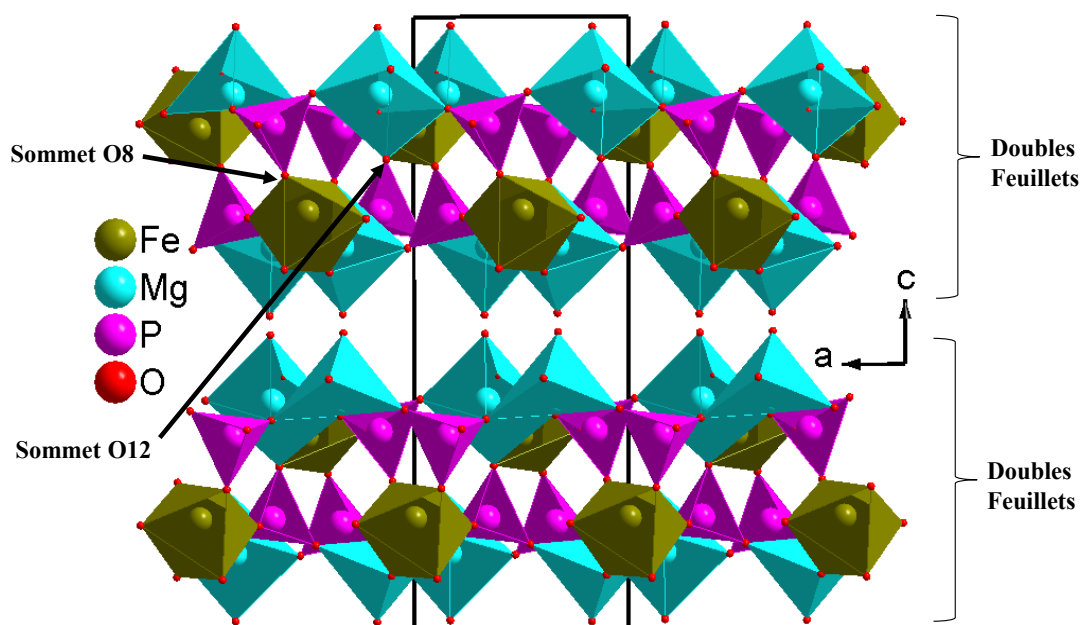


Figure III-22 : Projection des doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

La connexion entre les deux doubles feuillets est assurée par les tétraèdres $P1O_4$ en partageant une arête $O1 - O2$ avec $Fe1O_6$, un sommet $O4$ avec $Mg2O_6$ et l'autre sommet $O3$ avec $Mg3O_5$ pour $PbMg_2Fe(PO_4)_3$. De même, dans le cas de $CaMg_2Fe(PO_4)_3$, les tétraèdres $P1O_4$ partagent une arête $O1 - O2$ avec $(Fe1/Mg1)O_6$, un sommet $O4$ avec $(Mg2/Fe2)O_6$ et l'autre sommet $O3$ avec $Mg3O_5$. Pour les deux composés, cet enchaînement conduit à une structure tridimensionnelle libérant des tunnels (Figure III-23).

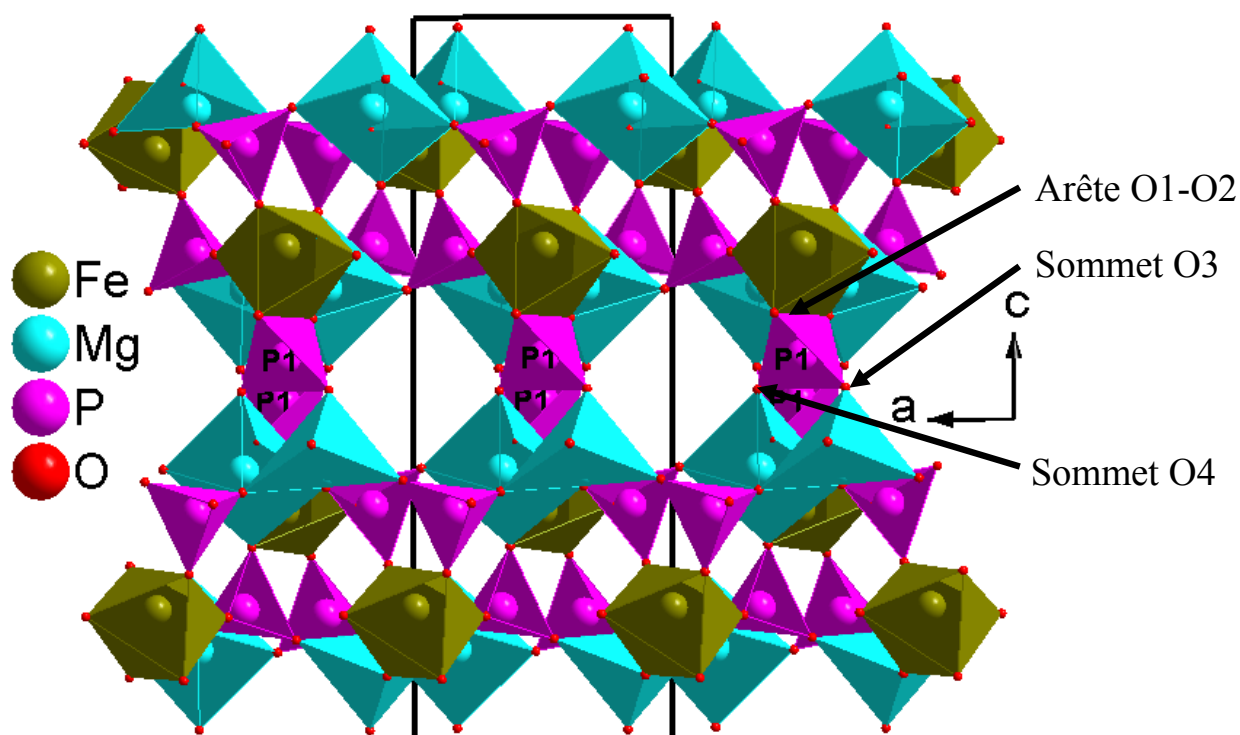


Figure III-23 : Connexion entre doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$)

Les tunnels sont occupés par les cations Ca^{2+} ou Pb^{2+} (Figure III-24).

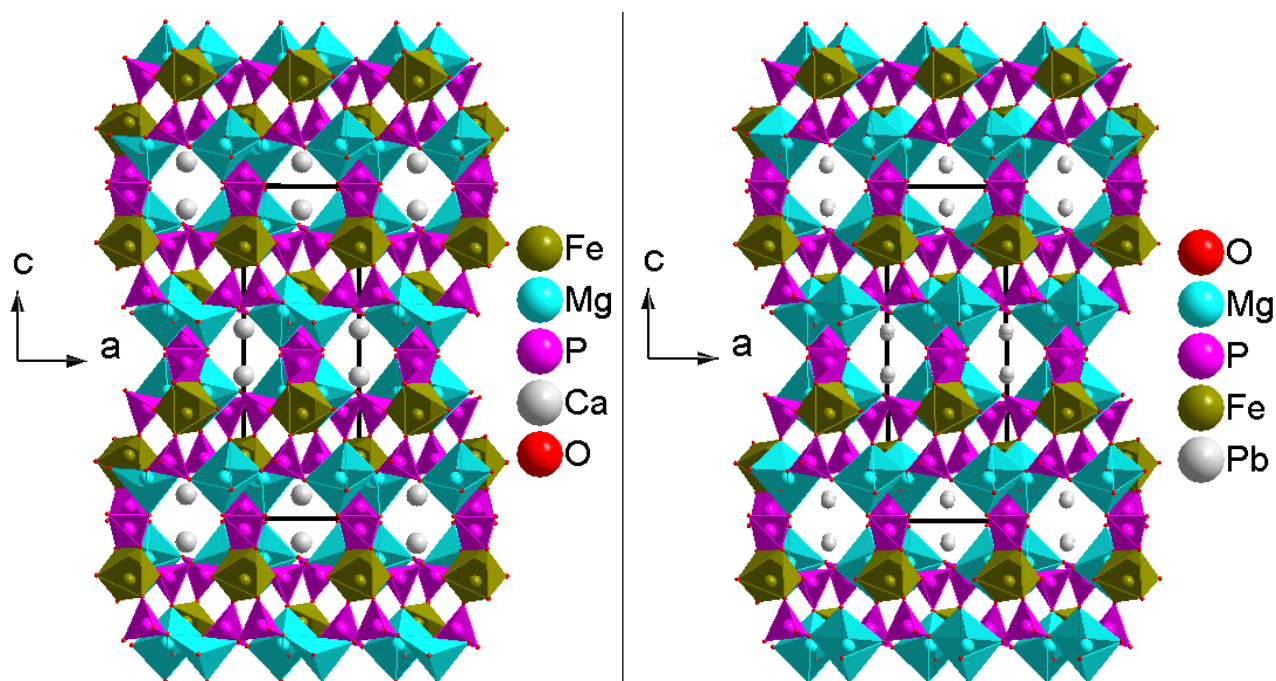


Figure III-24 : Projection de la structure des phosphates $MMg_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Ca, Pb$) dans le plan (\vec{a}, \vec{c})

III. 4. Synthèse et étude structurale du phosphate $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$

Comme nous l'avons précisé, lors de l'essai de synthèse du phosphate $CaMg_2Fe(PO_4)_3$ nous avons isolé des cristaux jaunâtres d'un nouveau composé dont la résolution structurale aboutit à la formule : $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$.

III. 4. 1 Résolution et affinement structural de $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$

La structure du phosphate est résolue dans le groupe d'espace $Pbca$ d'une maille orthorhombique dont les paramètres sont : $a = 9,3357(7)\text{\AA}$; $b = 8,7340(6)\text{\AA}$; $c = 29,422(2)\text{\AA}$ et dont le volume de maille est égal à $2399,0(3)\text{\AA}^3$. Le tableau III-14 rassemble les données cristallographiques et les conditions de collecte des intensités. La collecte des données aboutit à un total de 20131 réflexions. La réduction des données de diffraction des rayons X et la correction des intensités des effets de Lorentz, de polarisation et d'absorption ont conduit à 3362 réflexions indépendantes dont 3043 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$.

Tableau III-14 : Données cristallographiques et conditions de collecte des intensités du phosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

| Données cristallographiques | |
|--|--|
| Formule chimique | $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ |
| Système | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | Pbca |
| Paramètres de maille (Å) | a = 9,3357 (7) b = 8,7340 (6) c = 29,422 (2) |
| Volume de maille (Å ³) | 2399,0 (3) |
| Multiplicité Z | 8 |
| Masse molaire (g/mol) | 596,05 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 3,301 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 3,96 |
| Collecte des données | |
| Diffractomètre | 4-cercle Brüker X8 APEX- CCD |
| Réflexions mesurées/unicues | 20131/3362 |
| Réflexions satisfaisant à $I \geq 2\sigma(I)$ | 3043 |
| R_{int} | 0,027 |
| Limite des indices de Miller | h = -12→12 k = -12→10 l = -40→28 |
| Domaine de θ (°) | 29,6 – 2,6 |
| Longueur d'onde λ (Å) | 0,71073 |
| Nombres de paramètres affinés | 226 |

Après avoir déterminé le groupe d'espace, les cations (Fe^{3+} , P^{5+} , Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont localisés à l'aide de la méthode directe en utilisant le programme SHLEXS97 [102]. La synthèse de Fourier différence, exécutée après l'affinement de ces ions, permet de localiser seize ions O^{2-} dans des sites indépendants. L'affinement des coordonnées de tous les ions en anisotropie avec un taux d'occupation de 100% des sites cristallographique conduit aux facteurs de reliabilité ($R_1 = 4,2\%$, $WR = 13,2\%$) avec un coefficient d'agitation thermique négatif pour Mg^{2+} et une densité élevée autour de cet ion. De plus, un déficit de densité est constaté autour du deuxième site occupé par Fe^{3+} (site Fe2).

Pour résoudre ce problème, divers modèles ont été testés. Les résultats obtenus pour le modèle qui donne les meilleurs facteurs de reliabilité ($R = 1,9\%$ et $wR = 4,8\%$) en respectant

le remplissage des sites cristallographiques et la neutralité des charges, sont rassemblés dans le tableau III-15.

Tableau III-15 : Résultats de l'affinement structural de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

| Affinement structural | |
|---|------------------------------------|
| Facteur de confiance : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0,019 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,048 |
| S (Goodness-of-Fit) : | 1,08 |
| Densité résiduelle maximale $\Delta\rho_{\text{max}}$ | $0,55 \text{ e}, \text{\AA}^{-3}$ |
| Densité résiduelle minimale $\Delta\rho_{\text{min}}$ | $-0,39 \text{ e}, \text{\AA}^{-3}$ |

Le tableau III-16 rassemble les coordonnées atomiques (x y z) et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent (U_{eq}) des différents atomes.

Tous les ions sont affinés dans la position générale (8c) de groupe d'espace Pbc_a. Un des ions Fe^{3+} se localise dans le site Fe1, avec un taux d'occupation de 1. Le second est délocalisé dans deux sites (Fe2/Mg1 et Mg2/Fe3) qui sont également partagés avec l'ion Mg^{2+} . Pour le site Fe2/Mg1, majoritairement occupé par Fe^{3+} , les taux d'occupation s'affinent respectivement à 0,75 pour Fe^{3+} et 0,25 pour Mg^{2+} . Inversement, le site Mg2/Fe3 est majoritairement occupé par Mg^{2+} , les taux d'occupation s'affinant respectivement à 0,75 et 0,25. Les positions des autres ions sont affinées avec un taux d'occupation de 100%. Ce modèle abouti à la formule chimique $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Tableau III-16 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent (\AA^2) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

| Atome | Occupation | x | y | z | U _{éq} |
|---------|------------|-------------|-------------|--------------|-----------------|
| Fe1 | 1 | 0,64595 (3) | 0,60846 (3) | 0,196251 (8) | 0,00527 (6) |
| Fe2/Mg1 | 0,75/0,25 | 0,69856 (3) | 0,54472 (3) | 0,043350 (9) | 0,00511 (6) |
| Mg2/Fe3 | 0,75/0,25 | 0,32487 (5) | 0,77518 (6) | 0,12837 (1) | 0,0105 (1) |
| P1 | 1 | 0,35795 (5) | 0,81205 (5) | 0,23506 (1) | 0,00462 (8) |
| P2 | 1 | 0,45056 (5) | 0,44136 (5) | 0,11940 (1) | 0,00579 (9) |
| P3 | 1 | 0,88616 (5) | 0,41175 (5) | 0,13281 (1) | 0,00555 (8) |
| P4 | 1 | 0,40656 (5) | 0,73416 (5) | 0,01686 (1) | 0,00601 (9) |
| Ca1 | 1 | 1,03281 (4) | 0,66505 (4) | 0,19113 (1) | 0,00787 (7) |
| Ca2 | 1 | 0,39729 (4) | 1,08148 (5) | 0,06107 (1) | 0,01321 (8) |
| O1 | 1 | 0,2661 (2) | 0,7733 (2) | 0,19375 (4) | 0,0094 (2) |
| O2 | 1 | 0,3659 (1) | 0,9861 (1) | 0,24327 (4) | 0,0082 (2) |
| O3 | 1 | 0,3019 (1) | 0,7360 (1) | 0,27836 (4) | 0,0078 (2) |
| O4 | 1 | 0,5108 (1) | 0,7488 (2) | 0,22902 (4) | 0,0095 (2) |
| O5 | 1 | 0,5201 (2) | 0,4530 (2) | 0,16660 (4) | 0,0101 (3) |
| O6 | 1 | 0,5531 (2) | 0,4634 (2) | 0,08035 (5) | 0,0163 (3) |
| O7 | 1 | 0,3915 (2) | 0,2750 (1) | 0,11648 (4) | 0,0096 (2) |
| O8 | 1 | 0,3227 (2) | 0,5504 (2) | 0,11595 (4) | 0,0131 (3) |
| O9 | 1 | 1,0475 (1) | 0,4555 (2) | 0,13681 (4) | 0,0114 (3) |
| O10 | 1 | 0,8150 (1) | 0,5065 (2) | 0,16978 (4) | 0,0106 (3) |
| O11 | 1 | 0,8736 (2) | 0,2393 (2) | 0,13965 (4) | 0,0176 (3) |
| O12 | 1 | 0,8425 (2) | 0,4595 (2) | 0,08498 (4) | 0,0154 (3) |
| O13 | 1 | 0,3592 (2) | 0,8103 (2) | 0,06101 (4) | 0,0120 (3) |
| O14 | 1 | 0,5663 (2) | 0,6958 (2) | 0,01539 (5) | 0,0127 (3) |
| O15 | 1 | 0,3826 (2) | 0,8546 (2) | -0,02110 (4) | 0,0127 (3) |
| O16 | 1 | 0,3081 (1) | 0,5947 (1) | 0,00867 (4) | 0,0095 (2) |

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes sont rassemblés dans le tableau III-17.

Tableau III-17 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) dans $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|---------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Fe1 | 0,0057 (1) | 0,0050 (1) | 0,0051 (1) | -0,00013 (9) | -0,00009 (8) | -0,00064 (8) |
| Fe2/Mg1 | 0,0050 (1) | 0,0058 (1) | 0,0046 (1) | -0,0001 (1) | -0,0001 (1) | 0,00068 (9) |
| Mg2/Fe3 | 0,0135 (2) | 0,0113 (2) | 0,0067 (2) | -0,0051 (2) | 0,0016 (2) | -0,0025 (2) |
| P1 | 0,0053 (2) | 0,0040 (2) | 0,0045 (2) | 0,0001 (2) | 0,0003 (1) | 0,0000 (1) |
| P2 | 0,0059 (2) | 0,0059 (2) | 0,0055 (2) | -0,0014 (2) | 0,0001 (2) | 0,0006 (1) |
| P3 | 0,0069 (2) | 0,0048 (2) | 0,0050 (2) | 0,0010 (2) | 0,0004 (2) | 0,0005 (1) |
| P4 | 0,0068 (2) | 0,0049 (2) | 0,0063 (2) | 0,0006 (2) | 0,0005 (2) | 0,0002 (1) |
| Ca1 | 0,0083 (2) | 0,0084 (2) | 0,0069 (1) | -0,0002 (1) | 0,0005 (1) | -0,0003 (1) |
| Ca2 | 0,0144 (2) | 0,0131 (2) | 0,0121 (2) | -0,0029 (2) | 0,0006 (14) | -0,0038 (1) |
| O1 | 0,0102 (6) | 0,0125 (6) | 0,0055 (5) | -0,0025 (5) | -0,0016 (4) | -0,0008 (4) |
| O2 | 0,0133 (6) | 0,0041 (5) | 0,0072 (5) | -0,0002 (5) | 0,0010 (5) | -0,0001 (4) |
| O3 | 0,0079 (6) | 0,0085 (6) | 0,0070 (5) | -0,0013 (5) | 0,0007 (4) | 0,0029 (4) |
| O4 | 0,0075 (6) | 0,0104 (6) | 0,0107 (5) | 0,0028 (5) | 0,0022 (5) | -0,0003 (5) |
| O5 | 0,0118 (6) | 0,0101 (6) | 0,0082 (5) | -0,0036 (5) | -0,0036 (5) | 0,0002 (4) |
| O6 | 0,0153 (7) | 0,0215 (8) | 0,0121 (6) | -0,0055 (6) | 0,0075 (5) | -0,0002 (5) |
| O7 | 0,0130 (7) | 0,0073 (6) | 0,0087 (5) | -0,0030 (5) | -0,0001 (5) | -0,0005 (4) |
| O8 | 0,0113 (7) | 0,0137 (6) | 0,0145 (6) | 0,0045 (5) | -0,0019 (5) | -0,0013 (5) |
| O9 | 0,0069 (6) | 0,0144 (7) | 0,0128 (6) | 0,0012 (5) | 0,0011 (5) | -0,0045 (5) |
| O10 | 0,0102 (6) | 0,0101 (6) | 0,0115 (6) | 0,0017 (5) | 0,0036 (5) | -0,0035 (5) |
| O11 | 0,0379 (9) | 0,0058 (6) | 0,0091 (6) | 0,0003 (6) | 0,0045 (6) | 0,0007 (5) |
| O12 | 0,0184 (7) | 0,0192 (7) | 0,0086 (6) | 0,0057 (6) | -0,0025 (5) | 0,0032 (5) |
| O13 | 0,0162 (7) | 0,0110 (6) | 0,0087 (6) | -0,0001 (5) | 0,0029 (5) | -0,0023 (5) |
| O14 | 0,0072 (6) | 0,0107 (6) | 0,0200 (6) | 0,0007 (5) | 0,0004 (5) | -0,0008 (5) |
| O15 | 0,0122 (7) | 0,0115 (6) | 0,0143 (6) | 0,0027 (5) | 0,0030 (5) | 0,0065 (5) |
| O16 | 0,0095 (6) | 0,0081 (6) | 0,0110 (6) | -0,0011 (5) | 0,0000 (5) | -0,0007 (5) |

III. 4. 2 Description de la structure du phosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'unité asymétrique du phosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est constituée de vingt-cinq positions cristallographiques indépendantes. Les différents ions se répartissent selon :

- un ion Fe^{3+} occupant le site Fe1 à 100%
- le deuxième ion Fe^{3+} se partageant le site Fe2/Mg1 à 75% et le site Mg2/Fe3 à 25%
- un ion Mg^{2+} délocalisé dans le site Mg2/Fe3 à 75% et dans le site Fe2/Mg1 à 25%
- quatre ions P^{5+} dans quatre sites indépendants P1, P2, P3 et P4, occupés chacun à 100%
- deux ions Ca^{2+} dans deux sites indépendants Ca1 et Ca2
- seize ions O^{2-} dans 16 sites indépendants

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés dans le tableau III-18.

Tableau III-18 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

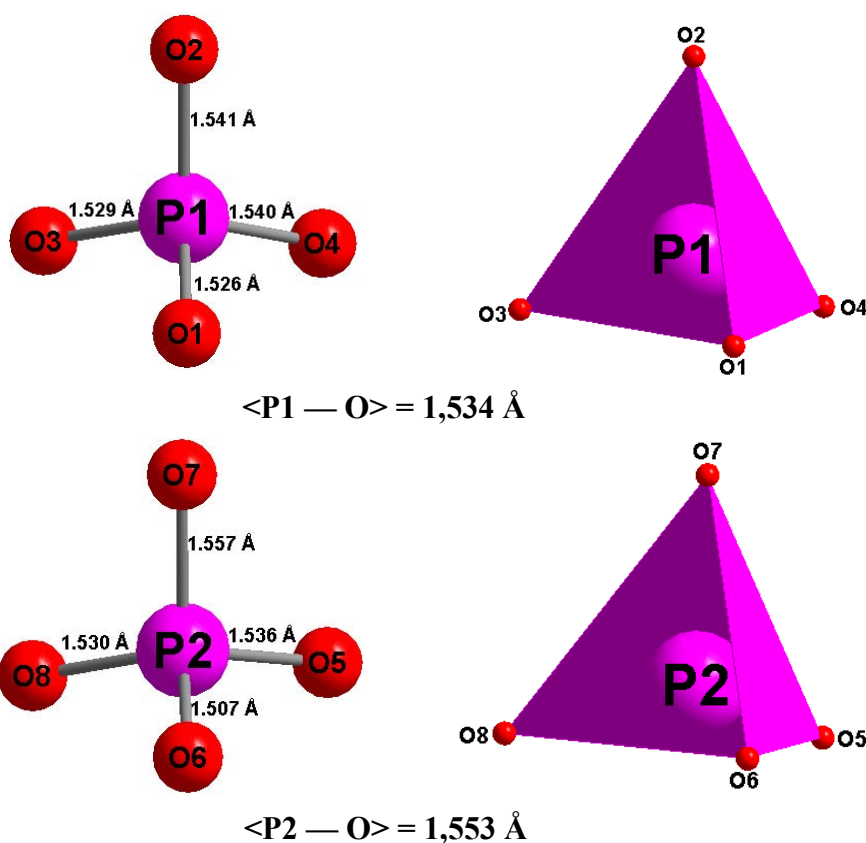
| Distances (P—O) et angles (O—P—O) | | | |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| P1—O1 | 1,526 (1) | P3—O10 | 1,520 (1) |
| P1—O3 | 1,528 (1) | P3—O12 | 1,523 (1) |
| P1—O4 | 1,540 (1) | P3—O11 | 1,524 (1) |
| P1—O2 | 1,541 (1) | P3—O9 | 1,558 (1) |
| <P1—O> | 1,5337 | <P3—O> | 1,5312 |
| P2—O6 | 1,507 (1) | P4—O13 | 1,525 (1) |
| P2—O8 | 1,530 (1) | P4—O14 | 1,529 (1) |
| P2—O5 | 1,536 (1) | P4—O16 | 1,545 (1) |
| P2—O7 | 1,557 (1) | P4—O15 | 1,550 (1) |
| <P2—O> | 1,5325 | <P4—O> | 1,5372 |
| Atome | Angle | Atome | Angle |
| O1—P1—O3 | 112,01 (7) | O10—P3—O12 | 113,26 (8) |
| O1—P1—O4 | 110,45 (7) | O10—P3—O11 | 114,21 (8) |
| O3—P1—O4 | 104,92 (7) | O12—P3—O11 | 111,85 (8) |
| O1—P1—O2 | 111,79 (7) | O10—P3—O9 | 103,58 (8) |
| O3—P1—O2 | 108,31 (7) | O12—P3—O9 | 105,14 (8) |
| O4—P1—O2 | 109,09 (8) | O11—P3—O9 | 107,87 (9) |
| O6—P2—O8 | 111,42 (8) | O13—P4—O14 | 113,73 (8) |
| O6—P2—O5 | 114,36 (8) | O13—P4—O16 | 107,71 (8) |
| O8—P2—O5 | 110,36 (8) | O14—P4—O16 | 113,77 (8) |

| | | | |
|--|------------|---|------------|
| O6—P2—O7 | 107,58 (8) | O13—P4—O15 | 106,01 (8) |
| O8—P2—O7 | 107,50 (8) | O14—P4—O15 | 105,62 (8) |
| O5—P2—O7 | 105,16 (7) | O16—P4—O15 | 109,68 (8) |
| Distances (Fe—O) et angles (O—Fe—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Fe1—O10 | 1,972 (1) | Fe2/Mg1—O6 | 1,880 (1) |
| Fe1—O3 ⁱⁱⁱ | 1,980 (1) | Fe2/Mg1—O16 ⁱ | 1,957 (1) |
| Fe1—O5 | 1,996 (1) | Fe2/Mg1—O12 | 1,965 (1) |
| Fe1—O4 | 2,006 (1) | Fe2/Mg1—O14 | 1,986 (1) |
| Fe1—O11 ^{iv} | 2,028 (1) | Fe2/Mg1—O15 ⁱⁱ | 2,038 (1) |
| Fe1—O2 ^v | 2,079 (1) | <Fe2/Mg1—O> | 1,9652 |
| <Fe1—O> | 2,010 | | |
| Atome | Angle | Atome | Angle |
| O11 ^{iv} —Fe1—O2 ^v | 171,08 (6) | O3 ⁱⁱⁱ —Fe1—O4 | 86,41 (5) |
| O10—Fe1—O11 ^{iv} | 90,12 (6) | O10—Fe1—O3 ⁱⁱⁱ | 79,32 (6) |
| O5—Fe1—O11 ^{iv} | 88,36 (6) | O16 ⁱ —Fe2/Mg1—O15 ⁱⁱ | 92,53 (6) |
| O4—Fe1—O11 ^{iv} | 89,64 (6) | O16 ⁱ —Fe2/Mg1—O12 | 105,89 (6) |
| O3 ⁱⁱⁱ —Fe1—O11 ^{iv} | 93,37 (6) | O6—Fe2/Mg1—O16 ⁱ | 101,23 (6) |
| O10—Fe1—O2 ^v | 98,55 (5) | O16 ⁱ —Fe2/Mg1—O14 | 94,00 (6) |
| O5—Fe1—O2 ^v | 89,60 (5) | O12—Fe2/Mg1—O15 ⁱⁱ | 77,70 (6) |
| O4—Fe1—O2 ^v | 82,49 (5) | O6—Fe2/Mg1—O12 | 89,43 (6) |
| O3 ⁱⁱⁱ —Fe1—O2 ^v | 90,32 (5) | O6—Fe2/Mg1—O14 | 92,38 (6) |
| O10—Fe1—O5 | 89,51 (6) | O14—Fe2/Mg1—O15 ⁱⁱ | 96,00 (6) |
| O5—Fe1—O4 | 104,79 (6) | | |
| Distances (Mg—O) et angles (O—Mg—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Mg2/Fe3—O9 ^{iv} | 1,991 (1) | Mg2/Fe3—O13 | 2,031 (1) |
| Mg2/Fe3—O8 | 1,997 (2) | Mg2/Fe3—O7 ^{vi} | 2,050 (2) |
| Mg2/Fe3—O1 | 2,001 (1) | <Mg2/Fe3—O> | 2,014 |
| Atome | Angle | Atome | Angle |
| O1—Mg2/Fe3—O13 | 169,39 (6) | O8—Mg2/Fe3—O1 | 99,49 (6) |
| O13—Mg2/Fe3—O7 ^{vi} | 89,37 (6) | O9 ^{iv} —Mg2/Fe3—O1 | 92,92 (6) |
| O8—Mg2/Fe3—O13 | 88,38 (6) | O8—Mg2/Fe3—O7 ^{vi} | 87,59 (6) |
| O9 ^{iv} —Mg2/Fe3—O13 | 84,71 (6) | O9 ^{iv} —Mg2/Fe3—O8 | 143,76 (6) |
| O1—Mg2/Fe3—O7 ^{vi} | 83,90 (5) | O9 ^{iv} —Mg2/Fe3—O7 ^{vi} | 127,74 (6) |

| Distances (Ca—O) | | | |
|------------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Ca1—O1 ^{vii} | 2,375 (1) | Ca2—O7 ^{ix} | 2,349 (1) |
| Ca1—O2 ^{viii} | 2,385 (1) | Ca2—O13 | 2,395 (1) |
| Ca1—O3 ⁱⁱⁱ | 2,416 (1) | Ca2—O15 ^x | 2,433 (1) |
| Ca1—O9 | 2,433 (1) | Ca2—O16 ^{vi} | 2,463 (1) |
| Ca1—O4 ⁱⁱⁱ | 2,469 (1) | Ca2—O9 ^{iv} | 2,538 (1) |
| Ca1—O7 ^{iv} | 2,499 (1) | Ca2—O8 ^{vi} | 2,627 (1) |
| Ca1—O10 | 2,539 (1) | Ca2—O12 ^{iv} | 2,744 (2) |
| Ca1—O5 ^{iv} | 2,663 (1) | Ca2—O11 | 2,994 (1) |
| <Ca1—O> | 2,472 | <Ca2—O> | 2,507 |

Codes de symétries : (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, -z$; (iii) $x+1/2, y, -z+1/2$; (iv) $-x+3/2, y+1/2, z$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, z$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $-x+3/2, y-1/2, z$; (ix) $x, y+1, z$; (x) $-x+1, -y+2, -z$.

Les quatre ions P^{5+} adoptent un environnement tétraédrique avec des distances (P—O) comprises entre 1,526(1)Å et 1,541(1)Å pour P1 ; 1,507(1)Å et 1,557(1)Å pour P2 ; 1,520(1)Å et 1,558(1)Å pour P3 et entre 1,525(1)Å et 1,550(1)Å pour P4 (Figure III-25).



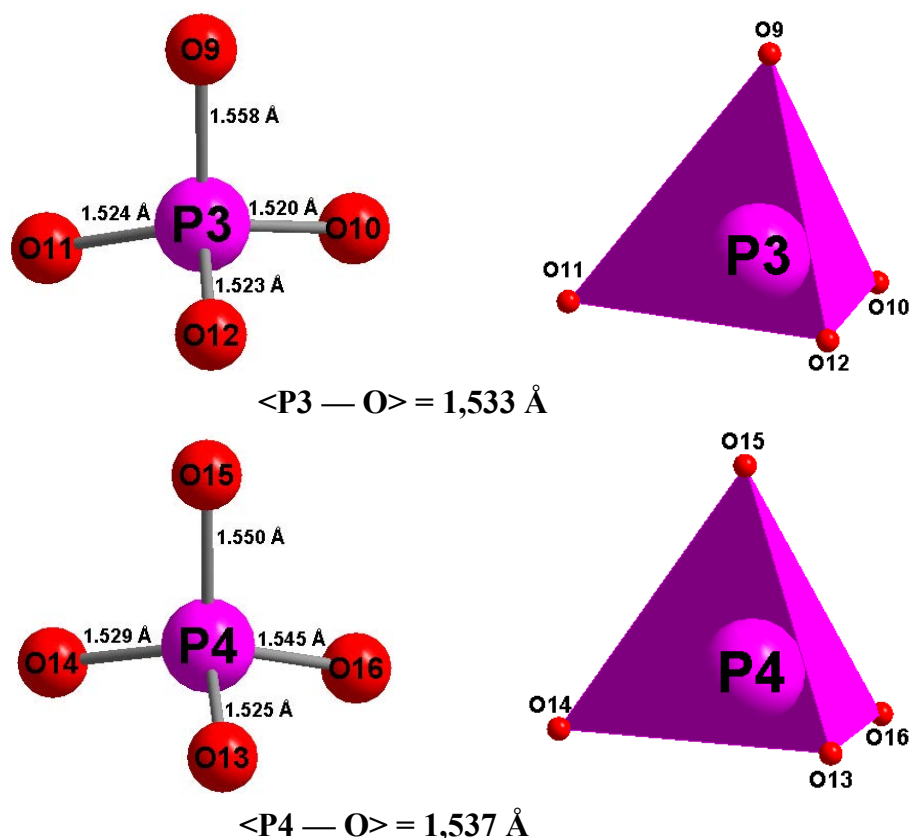


Figure III-25 : Environnement de l'ion P^{5+} dans les sites P1, P2, P3 et P4 pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Ce type de géométrie de P^{5+} est décrit dans la littérature pour $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ [119] et $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ [120].

L'un des ions Fe^{3+} , localisé dans le site Fe1, est entouré par six ions O^{2-} formant un octaèdre Fe1O_6 . Les distances $\text{Fe1}-\text{O}$ varient entre $1,973(1)\text{\AA}$ et $2,079(1)\text{\AA}$. Le deuxième ion Fe^{3+} , localisé dans le site Fe2/Mg1, présente une coordinance 5, résultant d'une géométrie pyramidale à base rectangulaire $(\text{Fe2/Mg1})\text{O}_5$. Les distances $\text{Fe2/Mg1}-\text{O}$ sont comprises entre $1,880(1)\text{\AA}$ et $2,038(1)\text{\AA}$ (Figure III-26).

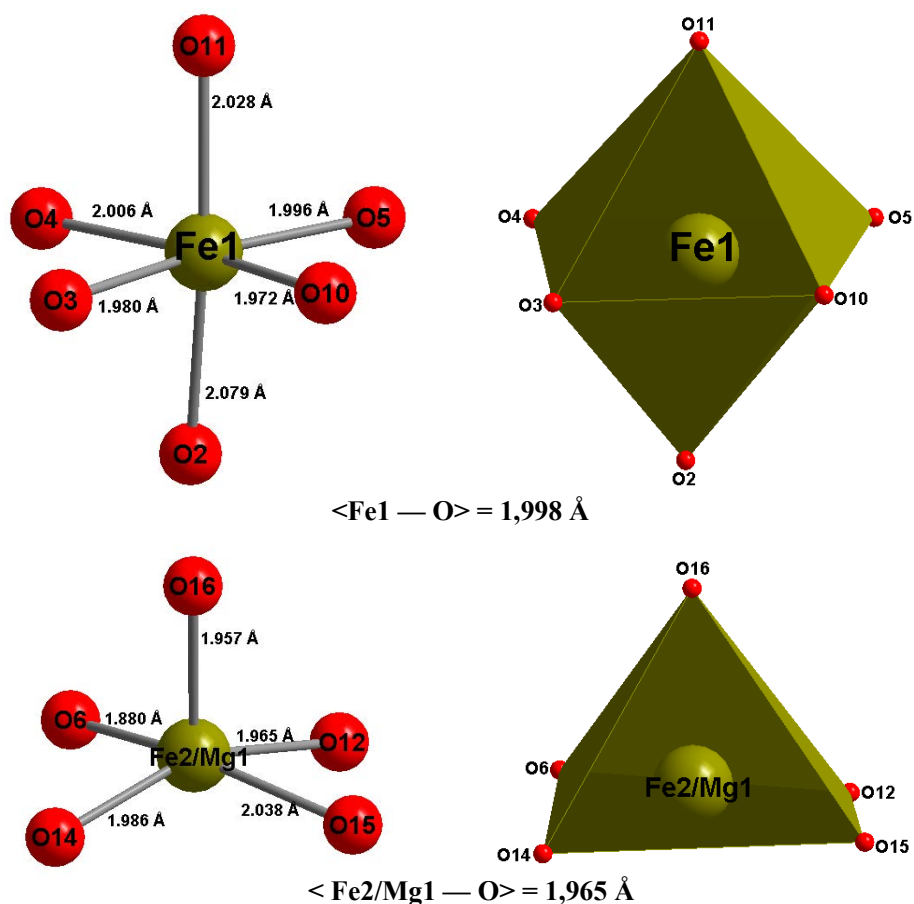


Figure III-26 : Environnement des ions Fe^{3+} et de Mg^{2+} dans les sites Fe1 et Fe2/Mg1 pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les distances Fe—O sont similaires à celles déterminées lors de l'étude de la structure de l'arséniate $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ [121].

Les ions localisés dans le site Mg2/Fe3 sont entourés par cinq ions O^{2-} pour former un environnement bipyramidal déformé à base triangulaire $(\text{Mg2/Fe3})\text{O}_5$ avec un angle bipyramide $\text{O1} - \text{Mg2/Fe3} - \text{O13}$ de $169,39(6)^\circ$. Les distances Mg2/Fe3-O sont comprises entre $1,991(1)\text{\AA}$ et $2,050(1)\text{\AA}$ (Figure III-27).

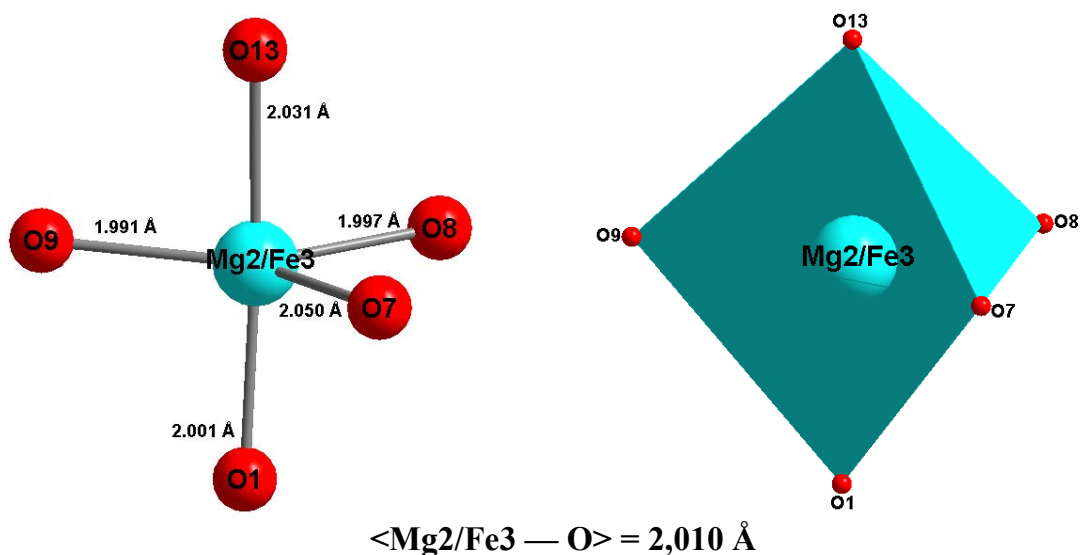


Figure III-27 : Environnement des ions Fe^{3+} et de Mg^{2+} dans le site Mg2/Fe3 pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les ions Ca^{2+} sont entourés par huit ions O^{2-} avec une distance Ca—O comprises entre 2,375(1)Å et 2,663(1)Å pour Ca1 et entre 2,349(1)Å et 2,994(1)Å pour Ca2 (Figure III-28).

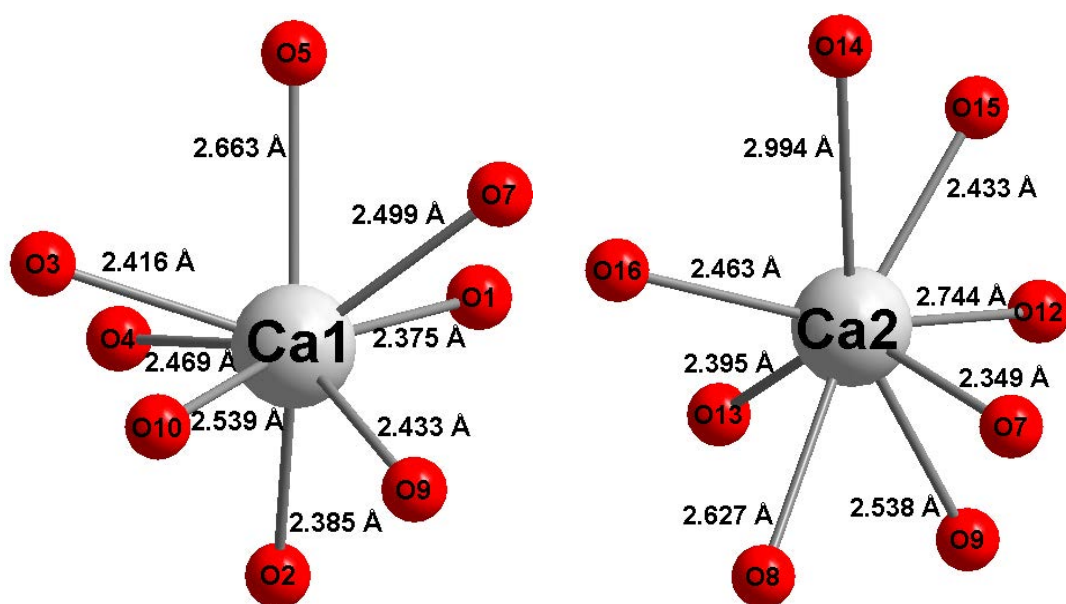


Figure III-28 : Environnement des ions Ca^{2+} dans les sites Ca1 et Ca2 pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Ce type d'environnement pour l'ion Ca^{2+} est observé dans la structure de $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ [122].

Deux tétraèdres $P2O_4$, deux tétraèdres $P3O_4$, deux octaèdres $(Mg2/Fe3)O_6$ et deux octaèdres $Fe1O_6$ partagent des sommets de façon alternative pour conduire à la formation d'un premier type d'anneau à huit polyèdres (Figure III-29).

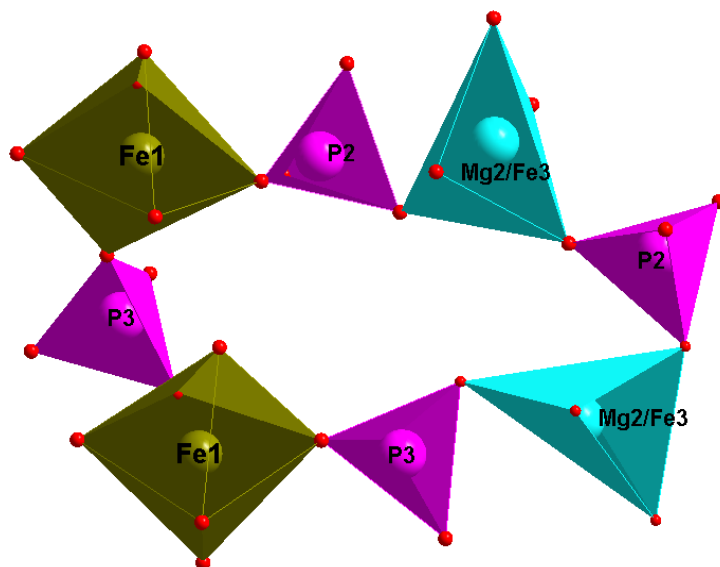


Figure III-29 : Premier type d'anneau formé par les polyèdres $P2O_4$ - $P3O_4$ - $(Mg2/Fe3)O_6$ - $Fe1O_6$ pour $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$

Chaque anneau est entouré par huit autres anneaux de même type pour former un premier type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (Figure III-30).

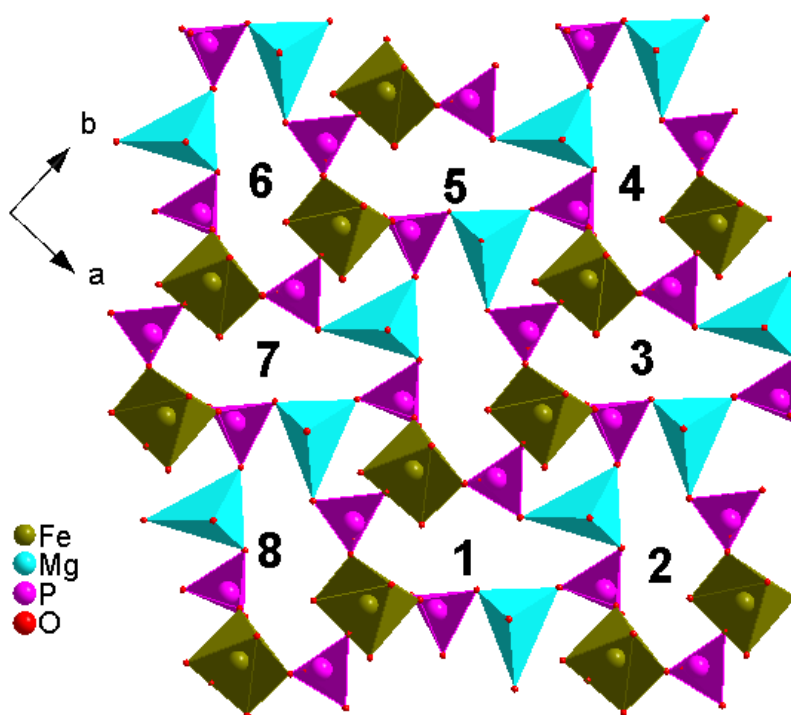


Figure III-30 : Premier type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Un deuxième type d'anneau est formé de quatre tétraèdres P4O_4 et quatre polyèdres $(\text{Fe2/Mg1})\text{O}_6$ qui mettent en commun des sommets (Figure III-31).

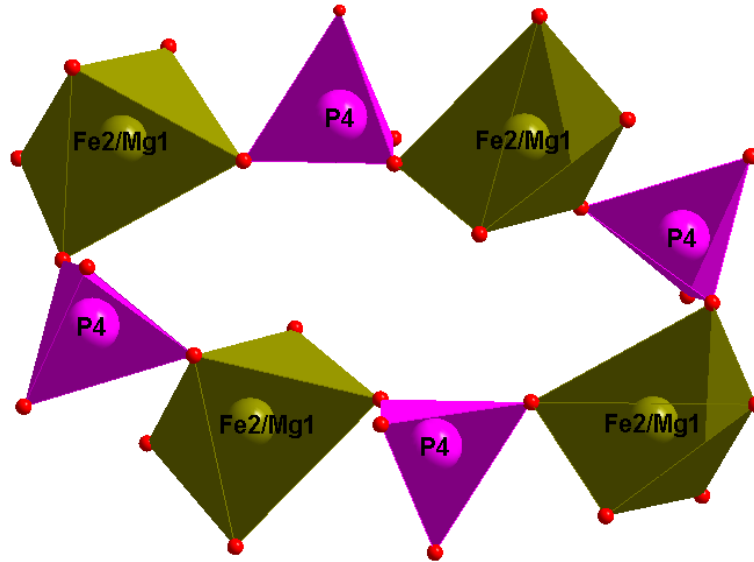


Figure III-31 : Deuxième type d'anneau formé par les polyèdres P4O_4 - $(\text{Fe2/Mg1})\text{O}_6$ pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Ce deuxième type d'anneau, est interconnecté à huit autres anneaux identiques pour former un deuxième type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (Figure III-32).

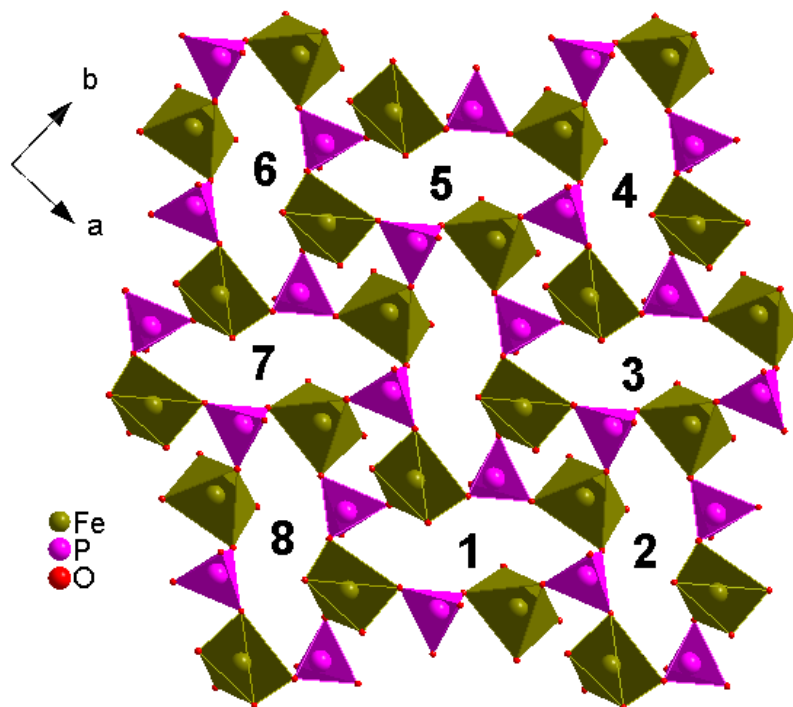


Figure III-32 : Deuxième type de feuillet dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les feuillets du 1^{er} type sont positionnés au voisinage de $z \approx 0,15$, de $z \approx 0,35$, de $z \approx 0,65$ et de $z \approx 0,85$ (Figure III-33).

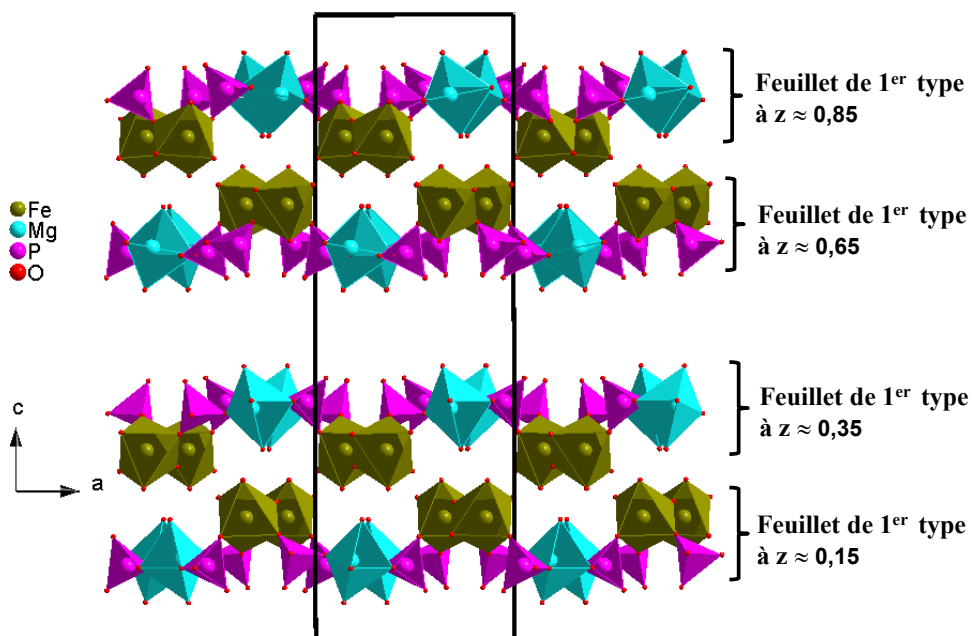


Figure III-33 : Projection des feuillets de 1^{er} type dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les deux feuillets voisins, localisés à $z \approx 0,15$ et $z \approx 0,35$, sont reliés par les tétraèdres P1O_4 pour former des doubles feuillets. Le même constat est observé pour les deux feuillets localisés à $z \approx 0,65$ et $z \approx 0,85$ (Figure III-34).

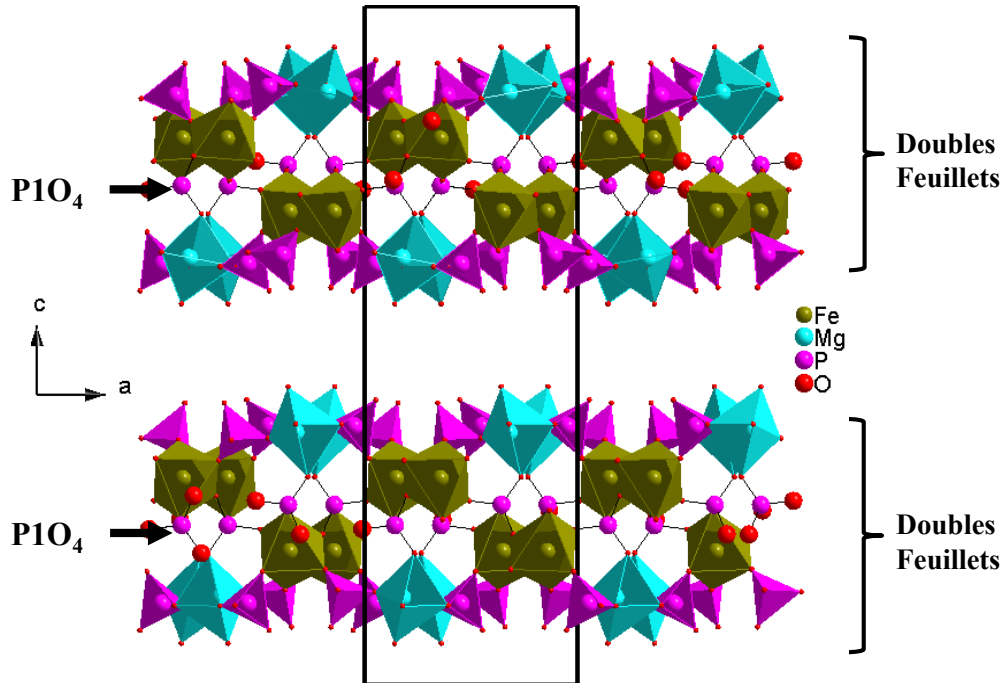


Figure III-34 : Représentation des doubles feuillets dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Le deuxième type de feuillets est situé à $z \approx 0,5$ et à $z \approx 1$ (Figure III-35).

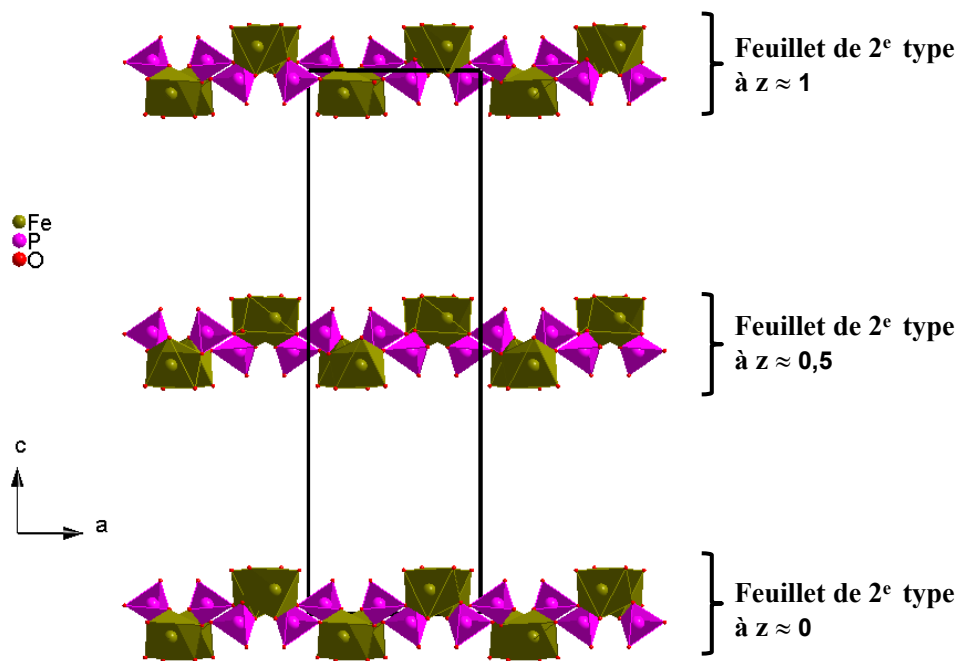


Figure III-35 : Projection des feuillets de 2^{ème} type dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Ce deuxième type de feuillet relie les doubles feuillets précédents pour conduire à un enchaînement tridimensionnel délimitant des cavités occupées par les ions Ca^{2+} localisés dans les sites Ca1 et Ca2 (Figure III-36).

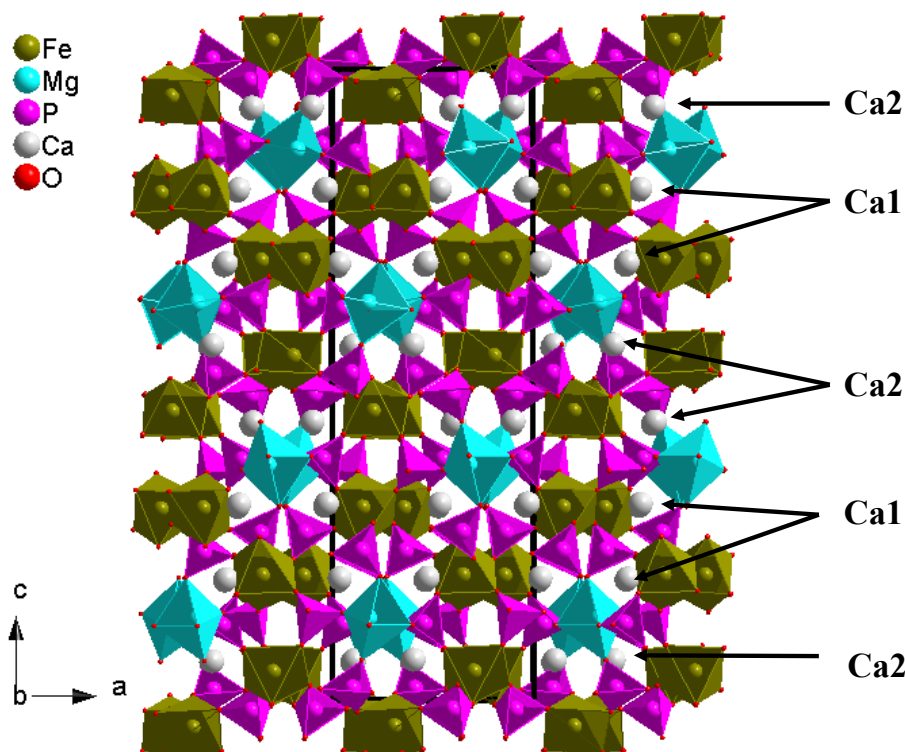


Figure III-36 : Projection de la structure de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (\vec{a}, \vec{c})

III. 4. 3 Synthèse de poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et modélisation de son diagramme de diffraction

Après la synthèse des cristaux du composé $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et la détermination de sa structure cristalline par diffraction de rayons X sur monocristal, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ce phosphate sous forme de poudre et l'étude de son diagramme de diffraction de rayons X.

III. 4. 3. 1. Synthèse de la poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

La poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est synthétisée par la voie solide à partir des réactifs suivants : le carbonate de calcium (CaCO_3 , Fisher Chemical, 98%), l'oxyde de magnésium (MgO , Fisher Chemical, 95%), l'oxyde ferrique (Fe_2O_3 , Fisher Chemical, 99,99%) et le dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fisher Chemical, 98%). Le mélange stœchiométrique de ces réactifs est broyé dans un mortier en agate (durant 30 minutes environ) avant de subir des traitements thermiques aux températures suivantes : 300°C pendant 2h, 400°C pendant 3h, 500°C pendant une nuit et 600°C pendant 24h. Ces traitements sont entrecoupés de broyage. Le diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu à 600°C montre qu'il s'agit d'un mélange de phases composé essentiellement de FePO_4 (N° PDF : 30-0659), $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (N° PDF : 72-0019) et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (N° PDF : 89-6495).

La phase $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est obtenue sous forme pulvérulente après deux recuits à 800°C pendant une durée de 48h, le produit étant récupéré après refroidissement du four. La pureté de la poudre obtenue est contrôlée à partir de la comparaison du diagramme de diffraction X expérimental obtenu et celui calculé à partir des données sur monocristal par le programme PowderCell [123].

III. 4. 3. 2. Affinement du diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ par la méthode de A. Le Bail [124]

Le diagramme de diffraction de rayons X sur poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est enregistré à l'aide du diffractomètre PanalyticalX'pert Pro, de géométrie Bragg-Brentano (θ — 2θ) avec un tube de rayons X équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda\text{K}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1,54441 \text{ \AA}$) du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA, EA 2443), de l'Université Polytechnique Hauts-de-France (France).

Le diffractogramme de poudre de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est enregistré dans un domaine angulaire $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 30 secondes par pas pour produire un diffractogramme bien résolu.

La modélisation du diagramme de diffraction de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est réalisée à l'aide du programme Jana2006 [125].

L'affinement de tous les paramètres de profil, tels que le décalage de zéro, le fond continu, les paramètres de la maille, les facteurs U, V, W de la fonction du Caglioti et la symétrie, conduit à des bons facteurs de confiance $R_p = 1,59$; $wR_p = 2,69$ et une variance de GoF (Goodness-of-Fit) = 1,81. Ceci est confirmé par la bonne concordance entre le diagramme observé (Y_{obs}) et celui calculé (Y_{calc}) comme le montre la figure III-37.

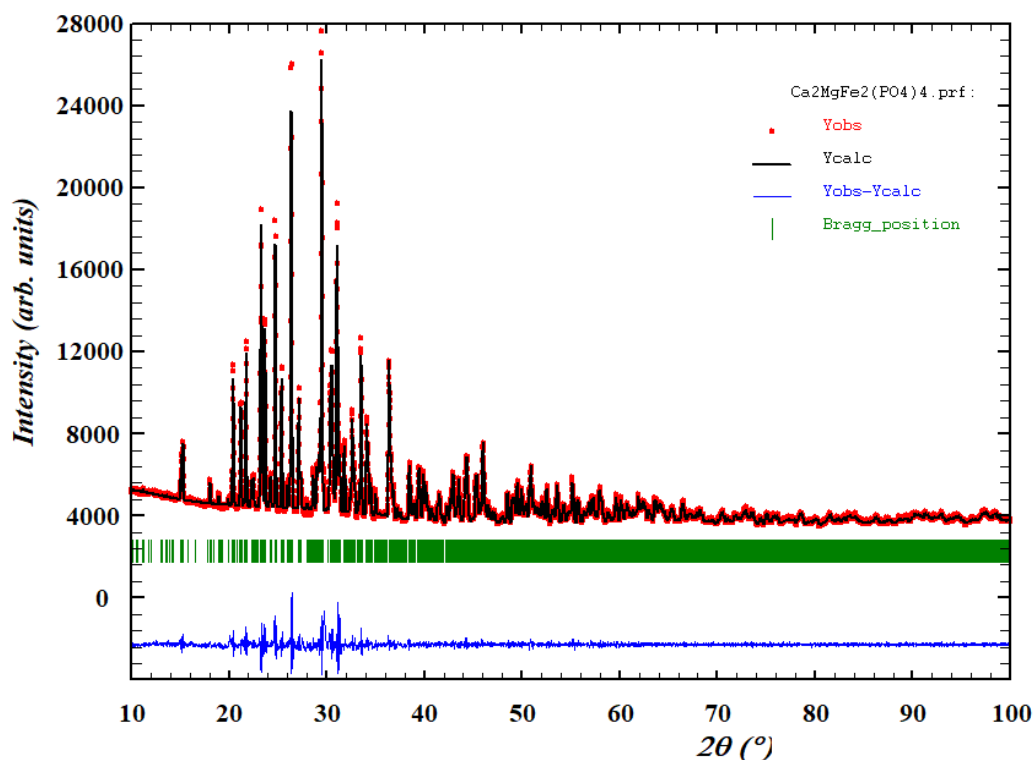


Figure III-37 : Diffractogrammes calculé, observé et différence pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$

A l'issue de cette modélisation, les paramètres de maille affinés de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ sont : $a = 9,3455(2)\text{\AA}$; $b = 8,7167(2)\text{\AA}$; $c = 29,4073(6)\text{\AA}$ et un volume de la maille orthorhombique de $2395,60(1)\text{\AA}^3$.

Il faut noter que la bonne concordance entre le diagramme observé (Yobs) et celui calculé (Ycalc) (Figure III-37) a permis de prouver que nous avons été capables de synthétiser cette phase sous forme de poudre et en grande quantité. Ainsi il nous sera possible de pouvoir réaliser d'autres caractérisations physico-chimiques de ce composé, telles que les analyses thermiques, de la DRXHT pour vérifier la stabilité thermique de ce composé, des mesures de conductivité électrique, alors que l'obtention des cristaux relevaient plutôt du hasard.

III. 5. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser par diffusion à l'état solide et à déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal de cinq nouveaux phosphates :

- $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Sr, Ba) cristallisant dans le même groupe d'espace Imma d'une maille orthorhombique avec les paramètres suivants :

○ $\text{SrMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 10,3998(2)\text{Å}$; $b = 13,2000(2)\text{Å}$; $c = 6,5364(1)\text{Å}$.

○ $\text{BaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 10,4996(2)\text{Å}$; $b = 13,2696(1)\text{Å}$; $c = 6,6330(2)\text{Å}$.

La structure de ces phosphates est de type $\alpha\text{-CrPO}_4$. Elle peut être décrite à partir d'un enchainement tridimensionnel de polyèdres des PO_4 , FeO_6 et MgO_6 délimitant des tunnels occupés par le cation M (Sr ou Ba).

- $\text{MMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ca, Pb) adoptant une maille monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ et les paramètres suivants :

○ $\text{CaMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 6,2312(2)\text{Å}$; $b = 8,3410(2)\text{Å}$; $c = 17,8741(6)\text{Å}$; $\beta = 90,275(1)^\circ$.

○ $\text{PbMg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 6,377(2)\text{Å}$; $b = 8,321(2)\text{Å}$; $c = 17,865(5)\text{Å}$; $\beta = 90,28(1)^\circ$.

La structure de ces deux composés est construite à partir des tétraèdres PO_4 , des octaèdres FeO_6 et MgO_6 . L'association de ces polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle libérant des tunnels occupés par les cations bivalents Ca^{2+} ou Pb^{2+} .

- $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ présentant une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbca et les paramètres de maille : $a = 9,3357(7)\text{Å}$; $b = 8,7340(6)\text{Å}$; $c = 29,422(2)\text{Å}$. Sa structure est formée de tétraèdres PO_4 , d'octaèdres FeO_6 , de pyramides à base rectangulaire $(\text{Fe}/\text{Mg})\text{O}_5$ et de bipyramides à base triangulaire MgO_5 . L'ensemble de ces polyèdres conduit à une structure tridimensionnelle avec des cavités occupées par les atomes de Ca. Ce composé a été également préparé sous forme pulvérulente et son diagramme de poudre a été modélisé.

Chapitre IV. Synthèse et étude structurale du nouveau phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

IV. 1. Introduction

Comme rappelé dans le chapitre I, l'alluaudite correspond à la variété minéralogique de composition chimique $\text{Na}_{2,5}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}^{2+}_{4,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{7,9}(\text{PO}_4)_{12}$. Sa structure cristalline a été déterminée, pour la première fois, par P.B. Moore [85]. Elle a été affinée dans un système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c et les paramètres de maille $a = 12,004(2)\text{\AA}$; $b = 12,533(1)\text{\AA}$; $c = 6,404\text{\AA}(1)$ et $\beta = 114,4(1)^\circ$. Dans cette structure, les cations $[3,8\text{Mn}^{2+} + 0,1\text{Mg}^{2+} + 0,1\text{Li}^+]$ ainsi que $[7,9\text{Fe}^{3+} + 0,1\text{Mg}^{2+}]$ sont répartis dans deux types de sites octaédriques. Les ions P^{5+} , occupant deux sites cristallographiques distincts, sont tétraédriquement coordonnés. L'interconnexion des octaèdres et des tétraèdres PO_4 par le partage des sommets et d'arêtes génère une structure tridimensionnelle délimitant deux types de tunnels dont l'un est occupé par les cations $[2,5\text{Na}^+ + 0,7\text{Mn}^{2+} + 0,5\text{Ca}^{2+}]$ et l'autre demeure vacant. De plus, il s'ensuit de ce travail exhaustif réalisé par P.B. Moore [85] que cette variété minéralogique et les phases qui en dérivent peuvent être représentées par la formulation générale $\text{A}_2\text{A}_1\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$. Les sites cationiques de type A, représentant les deux types de tunnels, peuvent être occupés par des cations de moyenne ou grande taille et de faible charge, généralement monovalents ou divalents, alors que les sites cationiques de type M représentent un environnement octaédrique généralement occupé par des éléments de transition.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux phosphates de type alluaudite à base de magnésium en utilisant la méthode de synthèse hydrothermale. Cette méthode a fait ses preuves pour la synthèse de ces matériaux puisqu'elle a permis d'élaborer une série de composés de type alluaudite de formule générale $\text{AM}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$), tels que : $\text{NaMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [92], $\text{AgMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [93], $\text{NaCo}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [126], $\text{AgCo}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [127] et $\text{AgNi}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [128].

C'est pourquoi, nous avons essayé d'élaborer les homologues de ces phosphates avec le magnésium en explorant le système $\text{A}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (avec $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Dans le présent chapitre, nous relatons la synthèse et la caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal du nouveau phosphate à base de sodium et de magnésium, $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$.

IV. 2. Synthèse du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Le phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ est synthétisé par le processus hydrothermal. Après plusieurs essais de synthèse, réalisés en faisant varier les précurseurs et/ou la température du traitement hydrothermal, nous avons pu optimiser les conditions d'obtention des cristaux de ce phosphate à partir d'un mélange réactionnel constitué de 0,4460 g de

pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $10\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%), de 0,0605 g d'oxyde de magnésium (MgO , Merck, 97%), d'acide phosphorique (H_3PO_4 , VWR Chemicals, 85 %) en excès (0,15 mL) et de 12 mL d'eau distillée. Ce mélange réactionnel est mis dans une chemise en Téflon de volume 23 mL. Cette dernière est ensuite introduite dans un autoclave en acier pour subir un traitement thermique à une température de 210°C dans une étuve pendant quatre jours.

Le solide obtenu est filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à l'ambiante. L'observation par microscope optique révèle la présence de monocristaux parallélépipédiques incolores et transparents en présence d'une poudre blanche.

IV. 3. Résolution et affinement structural du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Après nettoyage des cristaux obtenus à l'aide d'une graisse siliconée, un monocristal de taille convenable est sélectionné sous le champ d'une binoculaire, puis déposé et collé sur une très fine fibre de verre. Le cristal est analysé par diffraction des rayons X grâce à un diffractomètre quatre cercles X8 Apex (Bruker axes) [100] de l'UATRS, doté d'un détecteur CCD et d'une anticathode en molybdène. Les données cristallographiques de ce phosphate sont rassemblées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Données cristallographiques du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| Formule chimique | $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ |
|--|---|
| Système | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $C2/c$ |
| Paramètres de maille (Å , °) | a = 11,8064 (6) b = 12,0625 (7) c = 6,4969 (4) β = 113,805 (2) |
| Volume de maille (Å^3) | 846,54 (8) |
| Nombres de motifs par maille | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 382,85 |
| Densité calculée (g/cm^3) | 3,004 |

Un total de 9797 réflexions est collecté. La réduction des données de diffraction des rayons X et la correction des intensités des effets de Lorenz et de polarisation et d'absorption conduisent à 1138 réflexions indépendantes ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ (Tableau IV-2).

La structure de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ est déterminée en utilisant les programmes SHELXS97 [102] et SHELXL [103] de l'interface WinGX [101]. Cette structure est résolue et affinée dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$, en utilisant la méthode directe couplée à des synthèses de Fourier différence. Les ions Na^+ , Mg^{2+} et P^{5+} sont localisés dans un premier temps. La localisation des ions O^{2-} est réalisée après l'exécution d'autres séries de Fourier différence.

L'affinement des coordonnées de tous les ions en anisotropie avec un taux d'occupation de 100% des sites cristallographiques conduit aux facteurs de reliabilité : $R1 = 2,5\%$, $Rw = 7,2\%$ et un "Goodness-of-Fit" $S = 1,09$ (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Collecte des données et affinement de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| Collecte des données | |
|---|--|
| Diffractomètre | 4-cercle Brüker X8 APEX- CCD |
| Réflexions mesurées/uniques | 9797/1291 |
| Réflexions satisfaisant à $I \geq 2\sigma(I)$ | 1138 |
| R_{int} | 0,038 |
| Limite des indices de Miller | $h = -16 \rightarrow 16$ $k = -17 \rightarrow 17$ $l = -9 \rightarrow 8$ |
| Domaine de θ ($^\circ$) | 2,5 – 30,5 |
| Longueur d'onde λ (Å) | 0,71073 |
| Affinement structural | |
| Facteur de confiance : $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0,025 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,072 |
| S (Goodness-of-Fit) : | 1,09 |
| Densité résiduelle maximale $\Delta\rho_{\text{max}}$ | 0,57 e. Å^{-3} |
| Densité résiduelle minimale $\Delta\rho_{\text{min}}$ | -0,54 e. Å^{-3} |

La détermination structurale de cette phase permet de localiser douze sites indépendants. Les sites P1, Mg1 et Na correspondent à la position spéciale (4e) (Tableau IV-3). Les autres sites P2, Mg2, O1, O2, O3, O4, O5, O6 et H correspondent tous à la position générale (8f) (Tableau IV-3) du groupe d'espace $C2/c$.

Le tableau IV-3 regroupe les coordonnées atomiques (x y z) ainsi que les paramètres de déplacements atomiques isotropes ou anisotropes équivalents (Å^2) des différents ions.

Tableau IV-3 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacements atomiques isotropes (U_{iso}^*/U_{eq}) (\AA^2) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| Atome | Site | x | y | z | U_{iso}^*/U_{eq} |
|-------|------|-------------|------------|------------|--------------------|
| P1 | 4e | 0,0000 | 0,6866 (5) | 0,2500 | 0,0056 (1) |
| P2 | 8f | 0,2809 (1) | 0,3889 (3) | 0,3860 (7) | 0,0049 (1) |
| Mg1 | 4e | 0,0000 | 0,2795 (7) | 0,2500 | 0,0086 (2) |
| Mg2 | 8f | 0,29000 (6) | 0,6622 (5) | 0,3749 (1) | 0,0064 (1) |
| Na | 4e | 0,5000 | 0,5232 (1) | 0,750 | 0,0308 (4) |
| O1 | 8f | 0,0366 (1) | 0,7586 (1) | 0,4624 (2) | 0,0078 (2) |
| O2 | 8f | 0,1079 (1) | 0,6100 (1) | 0,2634 (2) | 0,0084 (2) |
| O3 | 8f | 0,3457 (1) | 0,3286 (1) | 0,6116 (2) | 0,0073 (2) |
| O4 | 8f | 0,1405 (1) | 0,4075 (1) | 0,3420 (2) | 0,0085 (2) |
| O5 | 8f | 0,2844 (1) | 0,3205 (1) | 0,1916 (2) | 0,0068 (2) |
| O6 | 8f | 0,3427 (1) | 0,5014 (1) | 0,4000 (2) | 0,0076 (2) |
| H | 8f | 0,1241 | 0,4816 | 0,3033 | 0,013* |

Les paramètres de déplacement atomiques anisotropes des différents ions sont consignés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes équivalents (\AA^2) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| P1 | 0,0051 (3) | 0,0063 (3) | 0,0044 (3) | 0,000 | 0,0007 (2) | 0,000 |
| P2 | 0,0060 (2) | 0,0043(2) | 0,0043(2) | -0,0001 (1) | 0,0018 (2) | -0,0001 (1) |
| Mg1 | 0,0081 (4) | 0,0088 (4) | 0,0094 (4) | 0,000 | 0,0041 (3) | 0,000 |
| Mg2 | 0,0073 (3) | 0,0057 (3) | 0,0067 (3) | 0,0004 (2) | 0,0031 (2) | 0,0001 (2) |
| Na | 0,0118 (6) | 0,0691 (1) | 0,0091 (6) | 0,000 | 0,0016 (5) | 0,000 |
| O1 | 0,0063 (6) | 0,0110 (5) | 0,0054 (5) | -0,0010 (4) | 0,0014 (5) | -0,0022 (4) |
| O2 | 0,0060 (6) | 0,0073 (5) | 0,0114 (6) | 0,0010 (4) | 0,0031 (5) | -0,0007 (4) |
| O3 | 0,0086 (6) | 0,0080 (5) | 0,0049 (5) | 0,0020 (4) | 0,0024 (5) | 0,0016 (4) |
| O4 | 0,0073 (6) | 0,0058 (5) | 0,0131 (6) | 0,0009 (4) | 0,0048 (5) | 0,0004 (5) |
| O5 | 0,0077 (6) | 0,0077 (5) | 0,0052 (5) | 0,0003 (4) | 0,0028 (5) | -0,0009 (4) |
| O6 | 0,0083 (6) | 0,0051 (5) | 0,0093 (6) | -0,0014 (4) | 0,0035 (5) | -0,0002 (4) |

IV. 4. Description de la structure du phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Les différentes figures de la structure cristalline ont été dessinées par les programmes informatiques Diamond [108]. L'unité asymétrique de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ est constituée de trois ions Mg^{2+} localisés dans deux sites Mg1 et Mg2, de trois ions P^{5+} localisés dans deux sites P1 et P2, d'un ion Na^+ (site Na), de 12 ions O^{2-} localisés dans six sites (O1, O2, O3, O4, O5 et O6) et d'un seul proton (site H).

Le tableau IV-5 regroupe les principales distances (Å) et les angles (°) interatomiques.

Tableau IV-5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| Distances (P—O) et angles (O—P—O) | | | |
|-------------------------------------|------------|------------------------|------------|
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| P1—O1 ^v | 1,537 (1) | P2—O5 | 1,523 (1) |
| P1—O1 | 1,537 (1) | P2—O6 | 1,526 (1) |
| P1—O2 ^v | 1,548 (1) | P2—O3 | 1,535 (1) |
| P1—O2 | 1,548 (1) | P2—O4 | 1,580 (1) |
| <P1—O> | 1,542 | <P2—O> | 1,541 |
| Atome | Angle | Atome | Angle |
| O1 ^v —P1—O1 | 111,21 (1) | O5—P2—O6 | 111,03 (7) |
| O1 ^v —P1—O2 ^v | 111,07 (7) | O5—P2—O3 | 111,42 (7) |
| O1—P1—O2 ^v | 108,34 (7) | O6—P2—O3 | 108,82 (7) |
| O1 ^v —P1—O2 | 108,34 (7) | O5—P2—O4 | 107,74 (7) |
| O1—P1—O2 | 111,07 (7) | O6—P2—O4 | 108,99 (7) |
| O2 ^v —P1—O2 | 106,73 (1) | O3—P2—O4 | 108,78 (7) |
| Distances (Mg—O) et angles (O—Mg—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Mg1—O3 ⁱ | 2,123 (1) | Mg2—O6 | 2,023 (1) |
| Mg1—O3 ⁱⁱ | 2,123 (1) | Mg2—O3 ⁱⁱⁱ | 2,069 (1) |
| Mg1—O1 ⁱⁱⁱ | 2,131 (1) | Mg2—O2 | 2,069 (1) |
| Mg1—O1 ^{iv} | 2,131 (1) | Mg2—O5 ^{vi} | 2,073 (1) |
| Mg1—O4 ^v | 2,166 (1) | Mg2—O5 ^{vii} | 2,096 (1) |
| Mg1—O4 | 2,166 (1) | Mg2—O1 ^{viii} | 2,115 (1) |
| <Mg1—O> | 2,141 | <Mg2—O> | 2,074 |
| Atome | Angle | Atome | Angle |

Chapitre IV

| | | | |
|---|------------|---|------------|
| O3 ⁱⁱ —Mg1—O4 | 170,20 (5) | O6—Mg2—O5 ^{vi} | 172,05 (6) |
| O3 ⁱⁱ —Mg1—O1 ^{iv} | 86,53 (5) | O5 ^{vi} —Mg2—O5 ^{vii} | 86,22 (5) |
| O3 ⁱ —Mg1—O3 ⁱⁱ | 104,23 (8) | O5 ^{vi} —Mg2—O1 ^{viii} | 86,06 (5) |
| O3 ⁱⁱ —Mg1—O1 ⁱⁱⁱ | 78,23 (5) | O3 ⁱⁱⁱ —Mg2—O5 ^{vi} | 91,58 (5) |
| O3 ⁱ —Mg1—O4 ^v | 83,70 (5) | O2—Mg2—O5 ^{vi} | 85,07 (5) |
| O3 ⁱⁱ —Mg1—O4 | 83,70 (5) | O6—Mg2—O1 ^{viii} | 100,87 (6) |
| O1 ^{iv} —Mg1—O4 ^v | 89,53 (5) | O6—Mg2—O5 ^{vii} | 98,45 (5) |
| O4 ^v —Mg1—O4 | 89,05 (7) | O6—Mg2—O2 | 88,80 (5) |
| O1 ⁱⁱⁱ —Mg1—O4 ^v | 108,38 (5) | O6—Mg2—O3 ⁱⁱⁱ | 85,88 (5) |
| O3 ⁱ —Mg1—O1 ^{iv} | 78,23 (5) | O5 ^{vii} —Mg2—O1 ^{viii} | 82,62 (5) |
| O1 ^{iv} —Mg1—O4 | 108,38 (5) | O2—Mg2—O5 ^{vii} | 86,23 (5) |
| O1 ⁱⁱⁱ —Mg1—O4 | 89,53 (5) | O3 ⁱⁱⁱ —Mg2—O2 | 111,03 (6) |
| O3 ⁱ —Mg1—O1 ⁱⁱⁱ | 86,53 (5) | O3 ⁱⁱⁱ —Mg2—O1 ^{viii} | 79,79 (5) |
| Distances (Na—O) | | | |
| Atome | Distance | Atome | Distance |
| Na—O6 | 2,297 (1) | Na—O3 | 2,884 (1) |
| Na—O6 ^{ix} | 2,297 (1) | Na—O3 ^{ix} | 2,884 (1) |
| Na—O6 ^{vii} | 2,439 (1) | Na—O1 ^{xi} | 2,922 (2) |
| Na—O6 ^x | 2,439 (1) | Na—O1 ^{viii} | 2,922 (2) |
| <Na—O> | | 2,271 | |

Codes de symétrie : (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $-x, y, -z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (ix) $-x+1, y, -z+3/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

Un des ions P⁵⁺, localisé dans le site P1, est entouré par quatre ions O²⁻ (O1 et O2) pour former un tétraèdre P1O₄ avec des distances P1—O, qui sont égales deux à deux et valent 1,537(1)Å et 1,548(1)Å, et des angles O—P1—O allant de 106,73(1)° à 111,21 (1)° (Figure IV-1).

Pour l'ion P⁵⁺ localisé dans le site P2, l'environnement tétraédrique est constitué par quatre ions O²⁻ localisés dans les sites O3, O4, O5 et O6. L'ion O²⁻, localisé dans le site O4, est lié à un proton pour former le groupement tétraédrique P2O₃OH. Ce proton forme de plus une liaison hydrogène avec un ion O²⁻, cet ion O²⁻ étant localisé dans le site O2 de l'environnement de P1 (Tableau IV-6).

Tableau IV-7 : Liaison hydrogène pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

| O4—H (Å) | H···O2 (Å) | O4···O2 (Å) | O4—H···O2 (°) |
|----------|------------|-------------|---------------|
| 0,93 | 1,57 | 2,493(2) | 174 |

Quant aux distances P2-O, elles sont comprises entre 1,523(1)Å et 1,580(1)Å, les angles O—P2—O variant entre 107,74(7)° et 111,42(7)°. Notons que la distance P2—O4, égale à 1,580(1)Å, correspond à la plus longue de ces distances (Figure IV-1).

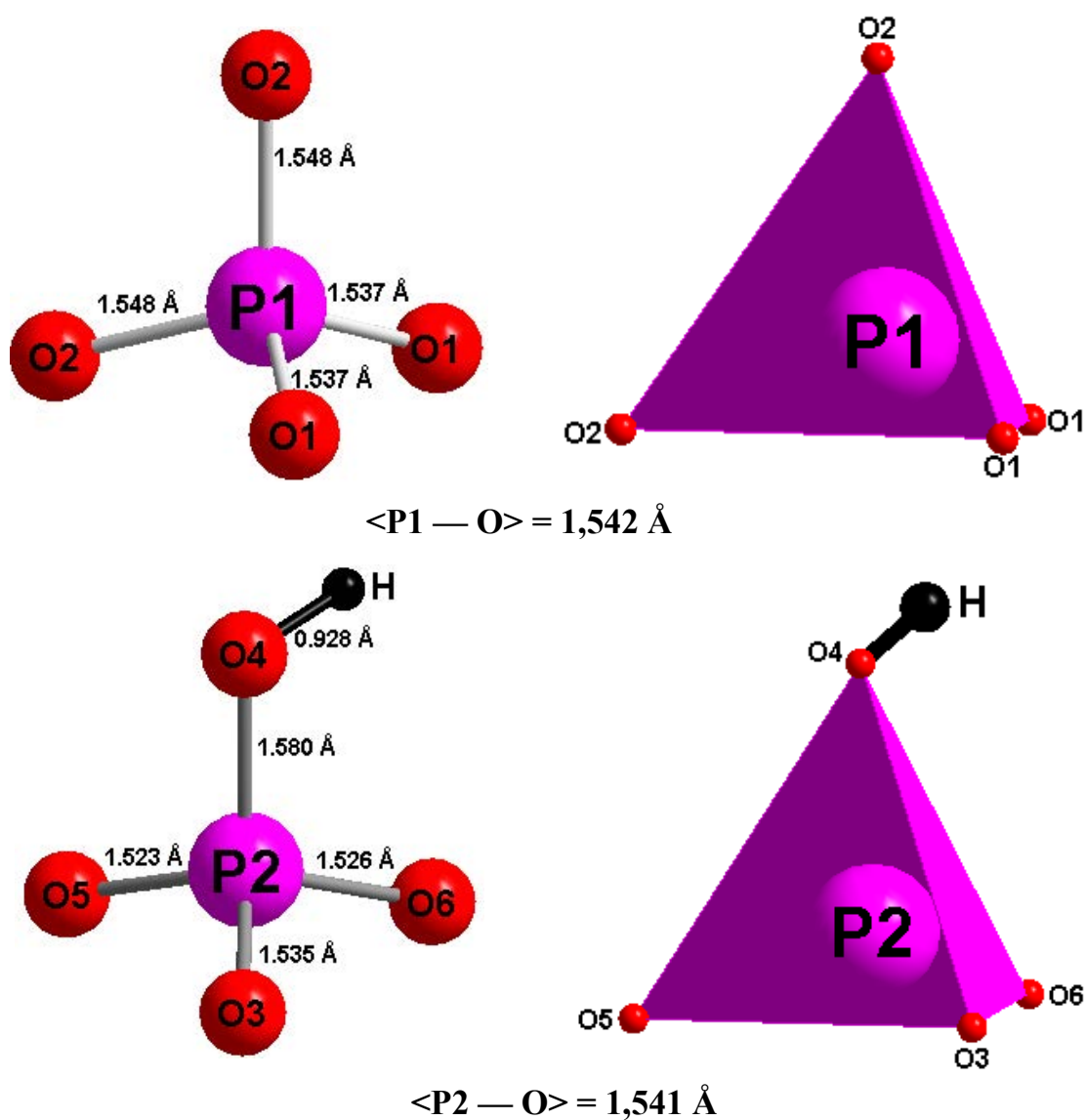


Figure IV-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1 et P2 pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Ce type de coordination de l'ion P^{5+} a déjà été signalé pour les phosphates $AgCo_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [127] et $AgNi_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [128].

Les ions Mg^{2+} , localisés dans les sites Mg1 et Mg2, adoptent un environnement octaédrique. Les distances Mg1-O de l'octaèdre $Mg1O_6$ sont équivalentes deux à deux et valent 2,123(1)Å ; 2,131(1)Å et 2,166(1)Å (Figure IV-2).

Pour l'octaèdre $Mg2O_6$, les valeurs des distances Mg2-O sont comprises entre 2,023(1)Å et 2,115(1)Å (Figure IV-2).

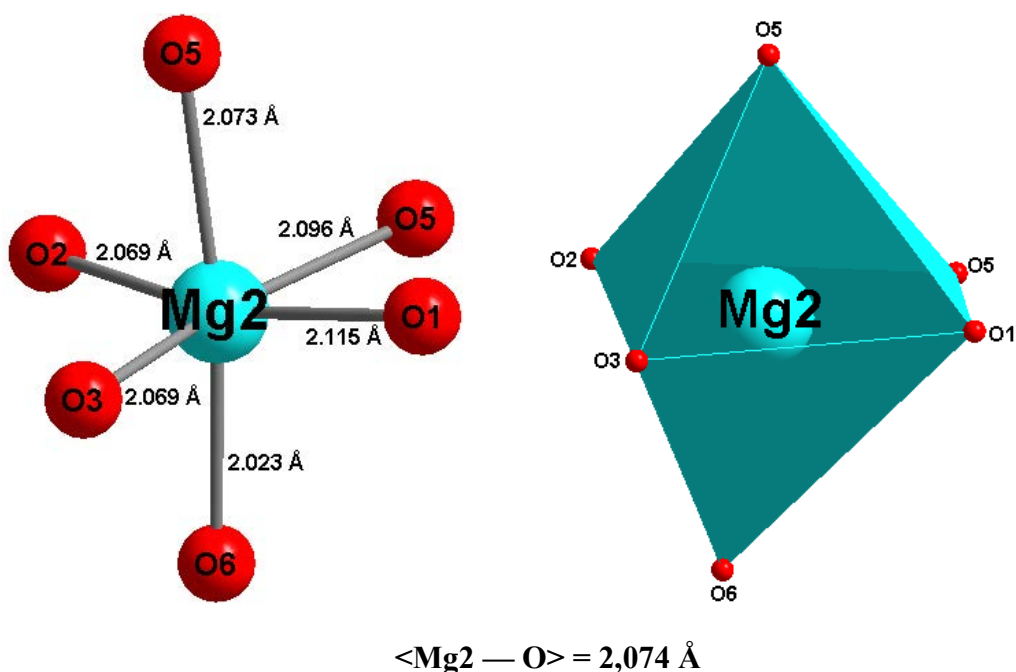
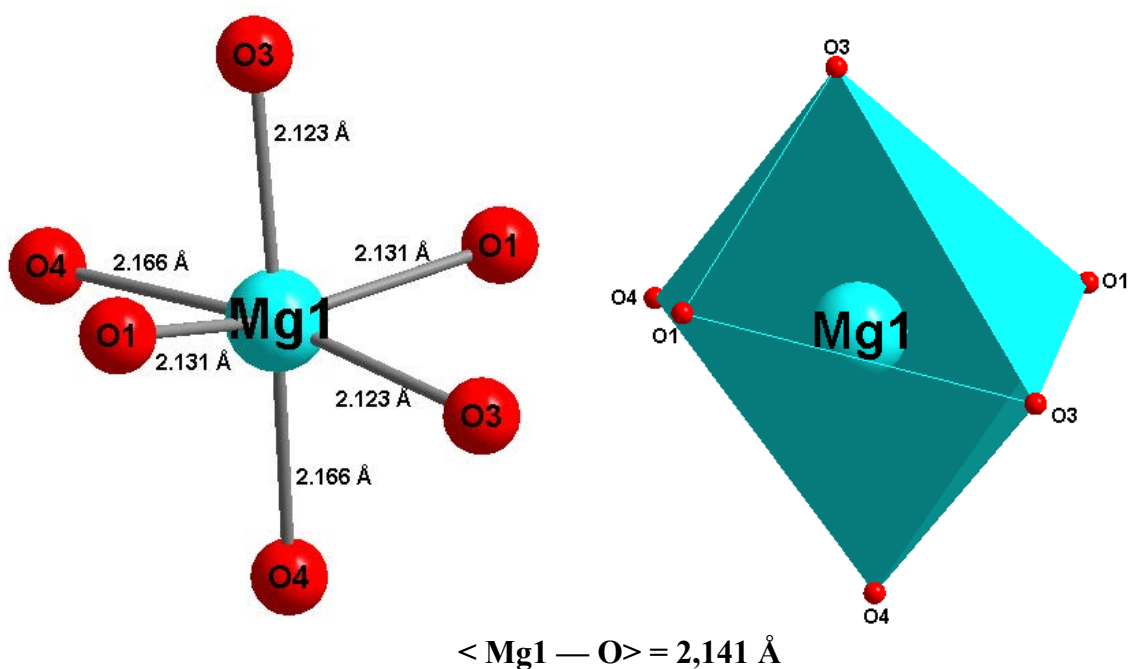


Figure IV-2 : Environnement des ions Mg^{2+} dans les sites Mg1 et Mg2 pour $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$

Ce type d'environnement pour l'ion Mg^{2+} a déjà été observé pour $AgMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [112]. Les distances Mg-O sont du même ordre de grandeur.

L'ion Na^+ est entouré par huit ions O^{2-} . Les distances Na—O sont comprises entre 2,298(1)Å et 2,922(2)Å avec une distance moyenne $\langle Na-O \rangle$ égale à 2,271Å (Figure IV-3). Cet environnement est observé pour Na^+ dans $NaMn_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [92] et $NaCo_3(HPO_4)_2(PO_4)$ [126].

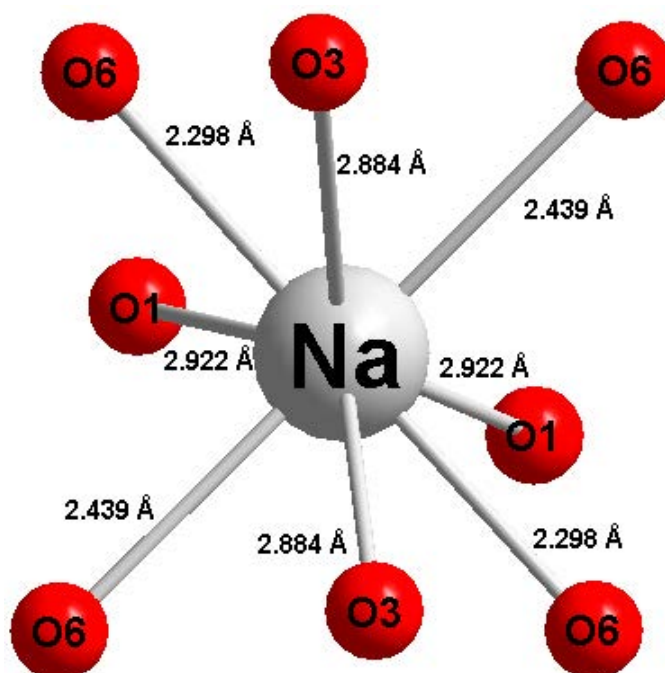


Figure IV-3 : Environnement de Na^+ dans le site Na pour $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$

Deux octaèdres Mg_2O_6 et un octaèdre Mg_1O_6 sont connectés entre eux par la mise en commun d'arêtes O1-O3 pour former un trimère $Mg_2Mg_1O_{14}$ (Figure IV-4).

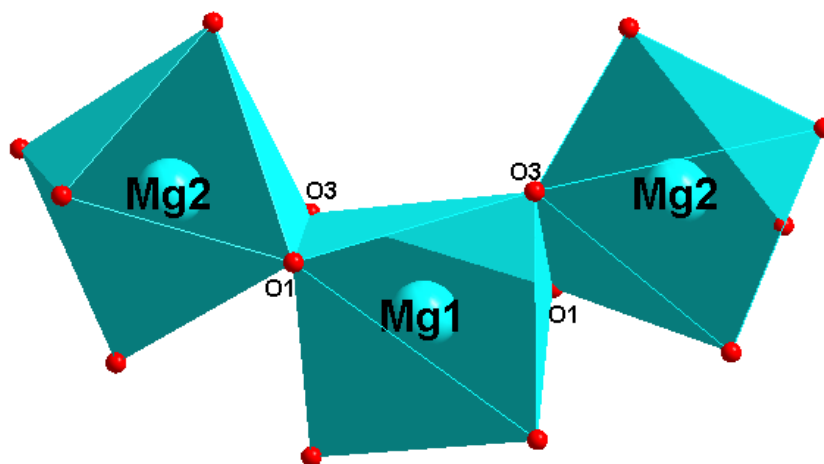


Figure IV-4 : Trimère $Mg(2)_2Mg(1)O_{14}$ pour $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$

Les trimères Mg_2MgO_{14} sont liés entre eux par des arêtes O1-O3 pour former des chaînes infinies $(Mg_2MgO_{14})_\infty$ suivant la rangée [101] (Figure IV-5).

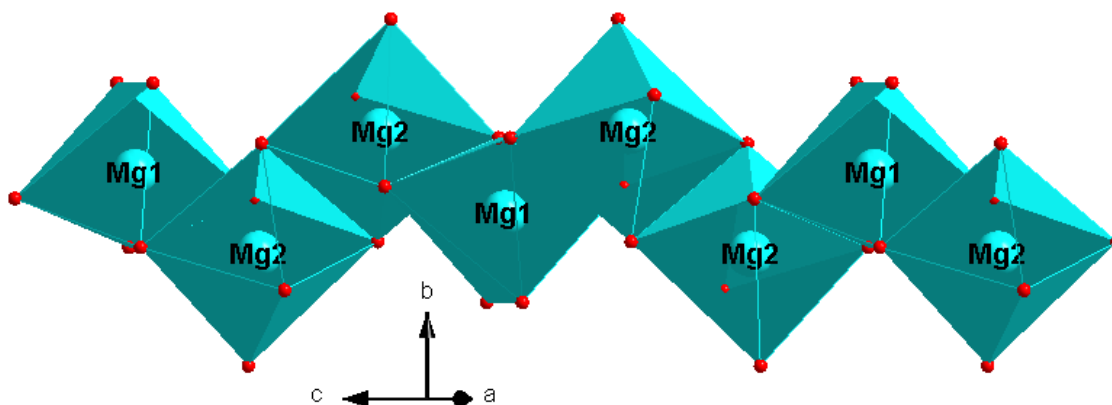


Figure IV-5 : Chaîne infinie $(Mg_2MgO_{14})_\infty$ suivant la rangée [101] pour $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$

Les chaînes adjacentes sont reliées entre elles par les sommets O1, O2 du tétraèdre $P1O_4$ et O3, O4 et O5 du tétraèdre $P2O_3OH$, pour former des feuillets parallèles au plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure IV-6). D'après cette figure, tous les sommets du tétraèdre $P1O_4$ et ceux de l'octaèdre $Mg1O_6$ sont engagés dans la construction des feuillets, alors qu'un sommet O6 du tétraèdre $P2O_3OH$ et deux sommets O5 et O6 de l'octaèdre $Mg2O_6$ demeurent non engagés dans les feuillets.

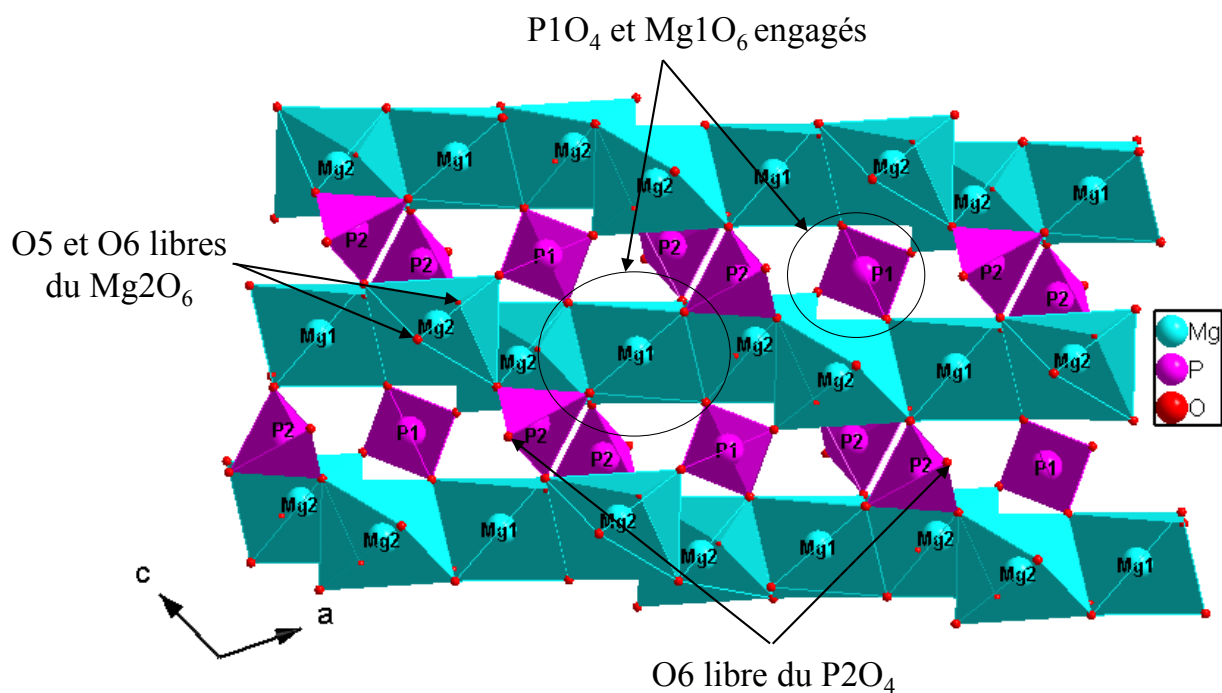


Figure IV-6 : Feuille parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Les sommets libres des tétraèdres P₂O₄ d'un feuillet sont partagés avec les sommets restés libres des octaèdres Mg₂O₆ appartenant au feuillet adjacent pour assurer leur connexion (Figure IV-7).

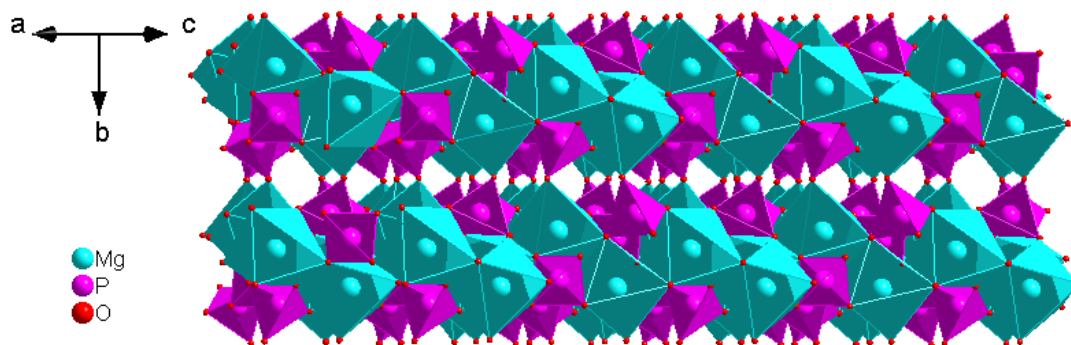


Figure IV-7 : Connexion des feuillets via les sommets de P₂O₄ et de Mg₂O₆ pour $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$

Cette disposition permet de construire un réseau tridimensionnel délimitant deux types de tunnels hexagonaux orientés suivant l'axe \vec{c} , dont l'un est occupé par les ions Na⁺. Les protons du groupement P₂O₃OH sont orientés à l'intérieur du deuxième type de tunnels (Figure IV-8).

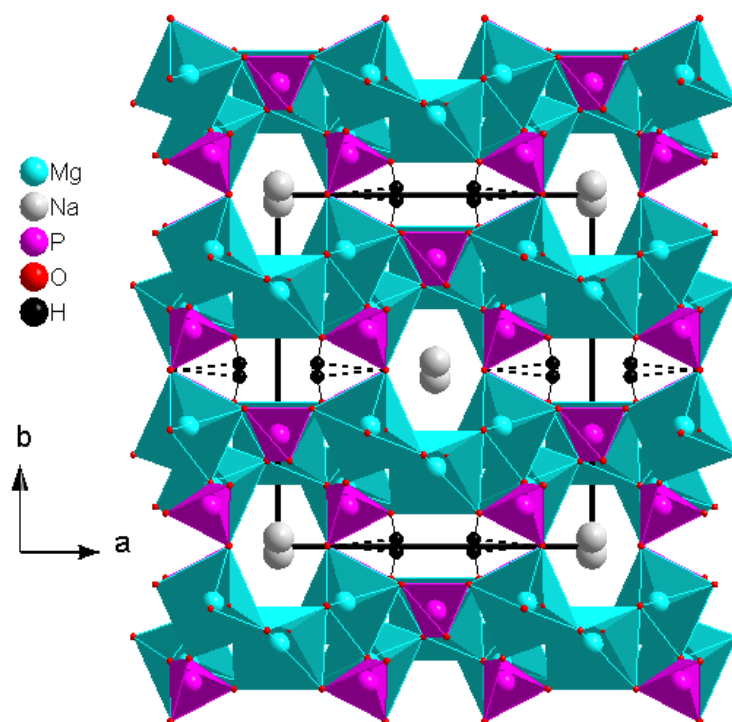


Figure IV-8 : Projection de la structure de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

D'après la bibliographie, le phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ est isotype de nombreux phosphates dont les données cristallographiques correspondantes sont rassemblées dans le tableau IV-7.

Tableau IV-8 : Données cristallographiques des phosphates $\text{AM}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (A= Na, Ag ; M= Co, Mn, Ni, Mg)

| Composé | Groupe d'espace | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) | Références |
|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|---------------------|-----------------------|
| $\text{NaMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 12,179(2) | 12,405(1) | 6,6602(8) | 114,62(1) | 914,7(2) | [92] |
| $\text{NaCo}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 11,865(2) | 12,137(2) | 6,512(1) | 114,12(1) | 855,9(2) | [126] |
| $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 11,806(1) | 12,063(1) | 6,497(1) | 113,81(1) | 846,5(1) | présent travail [129] |
| $\text{AgMn}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 12,263(1) | 12,446(1) | 6,649(1) | 114,71(1) | 921,9(2) | [93] |
| $\text{AgCo}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 12,035(2) | 12,235(2) | 6,541(2) | 114,14(2) | 878,9(3) | [127] |
| $\text{AgNi}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 11,865(4) | 12,117(3) | 6,467(2) | 113,82(3) | 850,6(4) | [128] |
| $\text{AgMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ | C2/c | 11,913(1) | 12,120(1) | 6,478(1) | 113,81(1) | 855,7(1) | [112] |

IV. 5. Conclusion

Un nouveau phosphate de sodium et de magnésium $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ a été élaboré sous forme de monocristaux par le processus hydrothermal. L'étude structurale à partir des données de la diffraction des rayons X a montré que ce phosphate cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $C2/c$ et des paramètres de maille $a = 11,8064 (6) \text{ \AA}$, $b = 12,0625 (7) \text{ \AA}$, $c = 6,4969 (4) \text{ \AA}$, $\beta = 113,805 (2)^\circ$ et un volume de maille égal à $V = 846,54 (8) \text{ \AA}^3$.

La structure de ce composé est de type alluaudite, elle est formée de chaînes infinies d'octaèdres de magnésium Mg1O_6 et Mg2O_6 . Ces chaînes sont connectées aux groupements PO_4 via les sommets pour construire une charpente tridimensionnelle libérant deux types de tunnels. Le premier type est occupé par des ions Na^+ alors que le deuxième type est occupé par les protons du groupement PO_3OH , engagés dans des liaisons hydrogène.

Chapitre V. Synthèse, étude structurale et caractérisations physico-chimiques des phosphates de type alluaudite : $A_2Mg_2M(PO_4)_3$ (A = Na, Ag et M = Fe, In)

V. 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la structure de $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [129], dont les cristaux ont été élaborés par voie hydrothermale.

L'objectif fixé pour ce chapitre est de synthétiser des composés pouvant s'apparenter à la famille alluaudite avec des tunnels totalement remplis par des cations monovalents (A). Pour aboutir à cet objectif, nous avons substitué, dans le phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$, un ion Mg^{2+} par un cation trivalent (Fe^{III} ou In^{III}) et inséré un cation monovalent (Na^+ ou Ag^+) afin d'arriver à des phosphates de formule : $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag et M = Fe^{III} , In^{III}).

V. 2. Synthèse et étude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

V. 2. 1 Synthèse des cristaux de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

Les composés $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) sont synthétisés par diffusion à l'état solide sous atmosphère libre. Des quantités stœchiométriques de nitrates de ANO_3 (A = Na ou Ag) (NaNO_3 : Acros Organics 99%, AgNO_3 : Sigma-Aldrich, 99%), de nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 97%) et de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Panreac, 98%) et de dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Alfa Aesar, 98%) ont été pesées pour la préparation de chacun des phosphates. Après homogénéisation dans un mortier en agate, les mélanges réactionnels sont mis dans un creuset de platine puis subissent des traitements thermiques aux températures de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C entrecoupés de broyages intermédiaires. Ils sont ensuite portés à la fusion ($T = 980^\circ\text{C}$), puis refroidis à une vitesse de 5°C/h jusqu'à l'ambiante. Les produits récupérés sont lavés avec de l'éthanol absolu (VWR Chemicals, 99,8%) pour séparer sous ultrasons les cristaux de la poudre. Des cristaux parallélépipédiques incolores sont isolés dans le cas de la synthèse avec A = Na. Quant à la synthèse avec A = Ag, les cristaux parallélépipédiques sont de couleur orange. Les cristaux isolés sont analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

V. 2. 2 Etude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

La résolution structurale de ces deux phosphates montre qu'il s'agit de deux composés isotopes $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$. Ces deux phases cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/c.

Les données cristallographiques de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ sont rassemblées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Données cristallographiques de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

| Formule chimique | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|--|---|
| Système | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c | C2/c |
| Paramètres de maille (Å, °) | 11,7406 (2) | 11,8429 (8) |
| | 12,4400 (2) | 12,5443 (9) |
| | 6,4148 (1) | 6,4260 (5) |
| | 113,873 (1) | 113,916 (2) |
| Volume de maille (Å ³) | 856,74 (2) | 872,7 (1) |
| Multiplicité Z | 4 | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 435,36 | 570,78 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 3,375 | 4,344 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 2,65 | 5,97 |

Les données nécessaires pour la résolution et pour l'affinement structural sont reportées dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Collecte des données de diffraction de rayons X sur monocristal de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

| Composé | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|---|--|
| Température (K) | 296 | 296 |
| Longueur d'onde du Mo ($K \alpha$) (Å) | 0,7071 | 0,7071 |
| Domaine de θ (°) | $\theta_{\min} = 2,5$; $\theta_{\max} = 33,7$ | $\theta_{\min} = 2,5$; $\theta_{\max} = 31,9$ |
| Limites des indices de Miller | $h = -18 \rightarrow 14$ $k = -19 \rightarrow 19$ $l = -9 \rightarrow 10$ | $h = -17 \rightarrow 14$ $k = -18 \rightarrow 18$ $l = -6 \rightarrow 9$ |
| R_{int} | 0,029 | 0,027 |
| Nombre de réflexions mesurées | 12993 | 8184 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 1708 | 1509 |
| Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ | 1597 | 1408 |

La résolution et l'affinement structural de ces deux nouveaux phosphates sont réalisés en utilisant respectivement le programme SHELXS97 [102] et le programme SHELXL [103] de l'interface WinGX [101].

Pour les deux composés, les ions Fe^{3+} et Mg^{2+} sont répartis dans la position générale (8f) du groupe d'espace C2/c (site Fe1/Mg1) avec un taux d'occupation de 0,5 pour chacun des ions pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ alors que pour le composé contenant l'ion Ag^+ , le taux d'occupation de Fe^{3+} est égal à 0,445 et celui de Mg^{2+} est égal à 0,555. Le reste des ions Mg^{2+} occupent totalement la position particulière (4e) (site Mg2). Les ions P^{5+} se répartissent dans le site P2 (position (4e)) et dans le site P1 (position (8f)) avec un taux d'occupation de 100%. Les ions O^{2-} sont tous affinés dans la position générale (8f) (sites O1, O2, O3, O4, O5 et O6).

Pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Na^+ occupe totalement les positions (4a) et (4e) (sites Na1 et Na2 respectivement).

Quant au composé contenant Ag^+ , ce dernier partage la position particulière (4a) avec Mg^{2+} (site Ag1/Mg3) avec un taux d'occupation respectivement de 0,78 pour Ag^+ et 0,22 pour Mg^{2+} . Le reste des ions Ag^+ est affiné dans la position (4e) avec un taux d'occupation de 83,2% (site Ag2).

L'affinement de tous les ions en anisotropie conduit à des facteurs de reliabilité corrects : $R1 = 0,024$, $wR = 0,069$ pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $R1 = 0,022$, $wR = 0,051$ pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$. Les résultats d'affinement sont regroupés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Résultats de l'affinement des structures $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

| Composé | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |
|---|--|---|
| Facteur de confiance : $R[F_2 > 2\sigma(F_2)]$ | 0,024 | 0,022 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,069 | 0,051 |
| S (Goodness-of-Fit) | 1,15 | 1,18 |
| $\Delta\rho_{\max}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | 0,57 | 1,14 |
| $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | -1,36 | -0,76 |

L'affinement structural du phosphate contenant Na^+ conduit à la stœchiométrie recherchée $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Par contre, le résultat d'affinement du deuxième phosphate met en évidence un déficit d'argent et de fer qui est compensé par un excès de magnésium et conduit à la formule $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$.

Le tableau V-4 regroupe les coordonnées atomiques (x y z) et les paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent (U_{eq}) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$.

Tableau V-4 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent (\AA^2) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | Site | Occupation | x | y | z | U _{eq} |
|----------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Fe1/Mg1 | 8f | 0,5/0,5 | 0,71747 (3) | 0,84358 (2) | 0,12940 (5) | 0,00375 (8) |
| Fe1/Mg1* | | 0,445/0,555 | 0,71810 (4) | 0,84302 (4) | 0,12925 (7) | 0,0051 (1) |
| Mg2 | 4e | 1 | 1/2 | 0,73339 (6) | 1/4 | 0,0072 (1) |
| Mg2* | | | 1/2 | 0,73557 (8) | 1/4 | 0,0072 (2) |
| P1 | 8f | 1 | 0,76375 (3) | 0,61014 (3) | 0,37451 (6) | 0,00466 (9) |
| P1* | | | 0,76295 (5) | 0,61166 (4) | 0,37360 (8) | 0,0052 (1) |
| P2 | 4e | 1 | 1/2 | 0,29009 (4) | 1/4 | 0,0045 (1) |
| P2* | | | 1/2 | 0,28888 (6) | 1/4 | 0,0055 (1) |
| Na1 | 4a | 1 | 1/2 | 1/2 | 0 | 0,0214 (3) |
| Ag1/Mg3* | | 0,78/0,22 | 1/2 | 1/2 | 0 | 0,0193 (1) |
| Na2 | 4e | 1 | 1,0000 | 0,4864 (2) | 3/4 | 0,0447 (4) |
| Ag2* | | 0,89 | 1,0000 | 0,48734 (3) | 3/4 | 0,0225 (1) |
| O1 | 8f | 1 | 0,7785 (1) | 0,67787 (9) | 0,1846 (2) | 0,0077 (2) |
| O1* | | | 0,7785 (1) | 0,6779 (1) | 0,1844 (3) | 0,0086 (3) |
| O2 | 8f | 1 | 0,8384 (1) | 0,66551 (9) | 0,6078 (2) | 0,0078 (2) |
| O2* | | | 0,8379 (2) | 0,6649 (1) | 0,6075 (3) | 0,0092 (3) |
| O3 | 8f | 1 | 0,8237 (1) | 0,49919 (9) | 0,3855 (2) | 0,0097 (2) |
| O3* | | | 0,8186 (2) | 0,4995 (1) | 0,3834 (3) | 0,0104 (3) |
| O4 | 8f | 1 | 0,6257 (1) | 0,60350 (9) | 0,3253 (2) | 0,0098 (2) |
| O4* | | | 0,6261 (2) | 0,6080 (1) | 0,3271 (3) | 0,0143 (3) |
| O5 | 8f | 1 | 0,6027 (1) | 0,36601 (9) | 0,2506 (2) | 0,0101 (2) |
| O5* | | | 0,6025 (2) | 0,3634 (1) | 0,2502 (3) | 0,0128 (3) |
| O6 | 8f | 1 | 0,4586 (1) | 0,21914 (9) | 0,0334 (2) | 0,0069 (2) |
| O6* | | | 0,4580 (1) | 0,2189 (1) | 0,0329 (2) | 0,0086 (3) |

Les paramètres des déplacements atomiques anisotropes pour les deux composés sont reportés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Paramètres des déplacements atomiques anisotropes (\AA^2) pour
 $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|----------|------------|------------|------------|--------------|---------------|--------------|
| Fe1/Mg1 | 0,0032 (2) | 0,0044 (1) | 0,0040 (1) | -0,00051 (8) | 0,0019 (1) | -0,00056 (8) |
| Fe1/Mg1* | 0,0045 (2) | 0,0065 (2) | 0,0048 (2) | -0,0001 (1) | 0,0025 (1) | -0,0003 (1) |
| Mg2 | 0,0074 (3) | 0,0075 (3) | 0,0082 (3) | 0,000 | 0,0046 (2) | 0,000 |
| Mg2* | 0,0069 (4) | 0,0082 (4) | 0,0082 (4) | 0,000 | 0,0050 (4) | 0,000 |
| P1 | 0,0053 (2) | 0,0045 (2) | 0,0045 (2) | -0,0002 (1) | 0,0022 (1) | -0,0001 (1) |
| P1* | 0,0051 (2) | 0,0059 (2) | 0,0054 (2) | 0,0003 (2) | 0,0028 (2) | 0,0002 (2) |
| P2 | 0,0037 (2) | 0,0053 (2) | 0,0042 (2) | 0,000 | 0,0013 (2) | 0,000 |
| P2* | 0,0039 (3) | 0,0077 (3) | 0,0047 (3) | 0,000 | 0,0017 (2) | 0,000 |
| Na1 | 0,0310 (6) | 0,0086 (4) | 0,0118 (4) | 0,0019 (4) | -0,0047 (4) | 0,0010 (3) |
| Ag1/Mg3* | 0,0293 (2) | 0,0085 (1) | 0,0111 (2) | 0,0041 (1) | -0,0010 (1) | 0,0013 (1) |
| Na2 | 0,0258 (8) | 0,059 (1) | 0,0386 (9) | 0,000 | 0,0018 (7) | 0,000 |
| Ag2* | 0,0110 (1) | 0,0271 (2) | 0,0224 (2) | 0,000 | -0,00031 (11) | 0,000 |
| O1 | 0,0089 (5) | 0,0092 (4) | 0,0055 (4) | 0,0000 (3) | 0,0035 (4) | 0,0015 (3) |
| O1* | 0,0086 (6) | 0,0113 (7) | 0,0063 (6) | -0,0002 (5) | 0,0035 (5) | 0,0011 (5) |
| O2 | 0,0106 (5) | 0,0074 (4) | 0,0051 (4) | -0,0020 (3) | 0,0029 (4) | -0,0012 (3) |
| O2* | 0,0130 (7) | 0,0091 (7) | 0,0059 (6) | -0,0009 (5) | 0,0041 (5) | -0,0010 (5) |
| O3 | 0,0117 (5) | 0,0062 (4) | 0,0117 (5) | 0,0017 (4) | 0,0052 (4) | -0,0008 (4) |
| O3* | 0,0115 (7) | 0,0065 (6) | 0,0134 (7) | 0,0012 (5) | 0,0053 (6) | -0,0009 (5) |
| O4 | 0,0066 (5) | 0,0093 (4) | 0,0140 (5) | -0,0002 (3) | 0,0048 (4) | 0,0003 (4) |
| O4* | 0,0083 (7) | 0,0131 (7) | 0,0237 (9) | 0,0018 (6) | 0,0087 (6) | 0,0039 (7) |
| O5 | 0,0071 (5) | 0,0089 (4) | 0,0140 (5) | -0,0022 (4) | 0,0039 (4) | 0,0028 (4) |
| O5* | 0,0088 (7) | 0,0129 (7) | 0,0177 (8) | -0,0032 (6) | 0,0065 (6) | 0,0015 (6) |
| O6 | 0,0066 (4) | 0,0095 (4) | 0,0046 (4) | -0,0004 (3) | 0,0021 (3) | -0,0018 (3) |
| O6* | 0,0060 (6) | 0,0140 (7) | 0,0057 (6) | -0,0003 (5) | 0,0024 (5) | -0,0021 (5) |

V. 2. 3 Description des structures de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

L'unité structurale de chaque phosphate est constituée de douze sites indépendants : pour les deux composés, les ions P^{5+} se répartissent dans deux sites P1 et P2, l'ion Fe^{3+} dans un site Fe1/Mg1 partagé avec un ion Mg^{2+} , l'autre ion Mg^{2+} dans un site Mg2, les ions O^{2-} dans six sites (O1, O2, O3, O4, O5 et O6). Pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Na^+ occupe deux sites

nommés Na1 et Na2. Pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Ag^+ occupe partiellement un site nommé Ag2, le site Ag1/Mg3 étant occupé par Ag^+ et l'excès de Mg^{2+} .

Les distances et les angles interatomiques dans les phosphates $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ sont résumés dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

| Distance (Å) | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |
|-------------------------------------|--|---|
| P1—O3 | 1,538 (1) | 1,544 (2) |
| P1—O1 | 1,547 (1) | 1,543 (2) |
| P1—O4 | 1,523 (1) | 1,525 (2) |
| P1—O2 | 1,556 (1) | 1,552 (2) |
| Distances moyennes | 1,541 | 1,541 |
| P2—O5 | 1,531 (1) | 1,530 (2) |
| P2—O5 ^v | 1,531 (1) | 1,530 (2) |
| P2—O6 | 1,549 (1) | 1,551 (2) |
| P2—O6 ^v | 1,549 (1) | 1,551 (2) |
| Distances moyennes | 1,540 | 1,541 |
| Angle (°) | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |
| O3—P1—O1 | 109,26 (7) | 109,7 (1) |
| O3—P1—O4 | 112,95 (7) | 112,5 (1) |
| O1—P1—O4 | 108,35 (6) | 108,7 (1) |
| O3—P1—O2 | 106,49 (6) | 106,6 (1) |
| O1—P1—O2 | 108,51 (6) | 109,1 (1) |
| O4—P1—O2 | 111,19 (7) | 110,3 (1) |
| O5—P2—O5 ^v | 103,8 (1) | 104,9 (2) |
| O5—P2—O6 | 108,33 (6) | 108,1 (1) |
| O5 ^v —P2—O6 | 112,87 (6) | 112,3 (1) |
| O5—P2—O6 ^v | 112,87 (6) | 112,3 (1) |
| O5 ^v —P2—O6 ^v | 108,33 (6) | 108,1 (1) |
| O6—P2—O6 ^v | 110,54 (8) | 111,0 (1) |
| Distance (Å) | $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ |

| | | |
|--|---|--|
| Fe1/Mg1—O5 ⁱ | 1,953 (1) | 1,961 (2) |
| Fe1/Mg1—O3 ⁱ | 1,988 (1) | 2,005 (2) |
| Fe1/Mg1—O2 ⁱⁱ | 2,044 (1) | 2,055 (2) |
| Fe1/Mg1—O6 ⁱⁱⁱ | 2,056 (1) | 2,068 (2) |
| Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 2,052 (1) | 2,050 (2) |
| Fe1/Mg1—O1 | 2,164 (1) | 2,173 (2) |
| Distances moyennes | 2,043 | 2,052 |
| Angle (°) | Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ | Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ |
| O3 ⁱ — Fe1/Mg1—O1 | 173,40 (5) | 172,47 (8) |
| O3 ⁱ — Fe1/Mg1— O5 ⁱ | 94,77 (5) | 94,10 (8) |
| O3 ⁱ — Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 100,45 (5) | 100,14 (8) |
| O3 ⁱ — Fe1/Mg1—O6 ⁱⁱⁱ | 99,79 (5) | 100,92 (8) |
| O3 ⁱ — Fe1/Mg1—O2 ⁱⁱ | 86,59 (5) | 86,74 (8) |
| O1— Fe1/Mg1— O5 ⁱ | 80,69 (5) | 80,03 (7) |
| O1— Fe1/Mg1— O1 ^{iv} | 84,21 (4) | 84,40 (7) |
| O1— Fe1/Mg1— O6 ⁱⁱⁱ | 85,40 (4) | 85,54 (7) |
| O1— Fe1/Mg1— O2 ⁱⁱ | 90,44 (4) | 90,81 (7) |
| O5 ⁱ — Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 87,40 (5) | 87,43 (8) |
| O6 ⁱⁱⁱ — Fe1/Mg1—O1 ^{iv} | 82,54 (4) | 82,79 (7) |
| O2 ⁱⁱ — Fe1/Mg1—O6 ⁱⁱⁱ | 78,78 (4) | 78,46 (7) |
| O5 ⁱ — Fe1/Mg1—O2 ⁱⁱ | 109,84 (5) | 109,93 (8) |
| Distance (Å) | Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ | Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ |
| Mg2—O4 ^v | 2,109 (1) | 2,107 (2) |
| Mg2—O4 | 2,109 (1) | 2,107 (2) |
| Mg2—O2 ⁱⁱ | 2,148 (1) | 2,158 (2) |
| Mg2—O2 ^{vi} | 2,148 (1) | 2,158 (2) |
| Mg2—O6 ^{vii} | 2,146 (1) | 2,147 (2) |
| Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 2,146 (1) | 2,147 (2) |
| Distances moyennes | 2,134 | 2,137 |
| Angle (°) | Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ | Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ |
| O4— Mg2—O2 ^{vi} | 164,21 (5) | 164,47 (8) |
| O2 ^{vi} — Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 86,73 (5) | 87,60 (7) |

Chapitre V

| | | |
|--|---|--|
| O2 ^{vi} —Mg2—O2 ⁱⁱ | 108,31 (7) | 109,3 (1) |
| O2 ^{vi} —Mg2—O4 ^v | 86,29 (4) | 85,17 (7) |
| O2 ^{vi} —Mg2—O6 ^{vii} | 74,61 (4) | 74,56 (7) |
| O4—Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 91,57 (5) | 90,98 (7) |
| O4—Mg2—O2 ⁱⁱ | 86,29 (4) | 85,17 (7) |
| O4—Mg2—O4 ^v | 79,95 (7) | 81,13 (11) |
| O4—Mg2—O6 ^{vii} | 113,23 (5) | 112,79 (8) |
| O2 ⁱⁱ —Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 74,61 (4) | 74,56 (7) |
| O4 ^v —Mg2—O2 ⁱⁱ | 164,21 (5) | 164,47 (8) |
| O4 ^v —Mg2—O6 ^{vii} | 91,57 (5) | 90,98 (7) |
| O6 ^{vii} —Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 148,05 (7) | 149,1 (1) |
| Distance (Å) | Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ | Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O5 | 2,291 (1) | 2,327 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O5 ⁱⁱⁱ | 2,291 (1) | 2,327 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O4 | 2,387 (1) | 2,439 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O4 ⁱⁱⁱ | 2,387 (1) | 2,439 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)1—O4 ^{viii} | 2,536 (1) | 2,577 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O4 ^v | 2,536 (1) | 2,577 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O5 ^{viii} | 2,890 (1) | 2,927 (2) |
| (Na1, Ag1/Mg3)—O5 ^v | 2,890 (1) | 2,927 (2) |
| Distances moyennes | 2,526 | 2,568 |
| (Na2, Ag2)—O3 ^{ix} | 2,420 (1) | 2,468 (2) |
| (Na2, Ag2)—O3 | 2,420 (1) | 2,468 (2) |
| (Na2, Ag2)—O3 ^x | 2,555 (1) | 2,621 (2) |
| (Na2, Ag2)—O3 ^{vii} | 2,555 (1) | 2,621 (2) |
| (Na2, Ag2)—O6 ^{xi} | 2,856 (2) | 2,885 (2) |
| (Na2, Ag2)—O6 ^{xii} | 2,856 (2) | 2,884 (2) |
| (Na2, Ag2)—O2 ^{ix} | 2,828 (2) | 2,839 (2) |
| (Na2, Ag2)—O2 | 2,828 (2) | 2,839 (2) |
| Distances moyennes | 2,568 | 2,704 |

Codes de symétrie : (i) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (iv) $-x+3/2, -y+3/2, -z$; (v) $-x+1, y, -z+1/2$; (vi) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $x, -y+1, z-1/2$; (ix) $-x+2, y, -z+3/2$; (x) $-x+2, -y+1, -z+1$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (xii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

Pour les deux composés, l'ion P^{5+} , dans le site P1, possède un environnement tétraédrique avec des distances P1—O variant de 1,523(1)Å à 1,556(1)Å pour $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ et variant de 1,525(2)Å à 1,552(2)Å pour $Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO_4)_3$. L'autre ion P^{5+} , dans le site P2, est entouré par quatre O^{2-} pour former un environnement tétraédrique avec les distances P2—O équivalentes deux à deux. Elles valent 1,531(1)Å et 1,549(1)Å pour $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ et 1,530(2)Å et 1,551(2)Å pour $Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO_4)_3$ (Figure V-1).

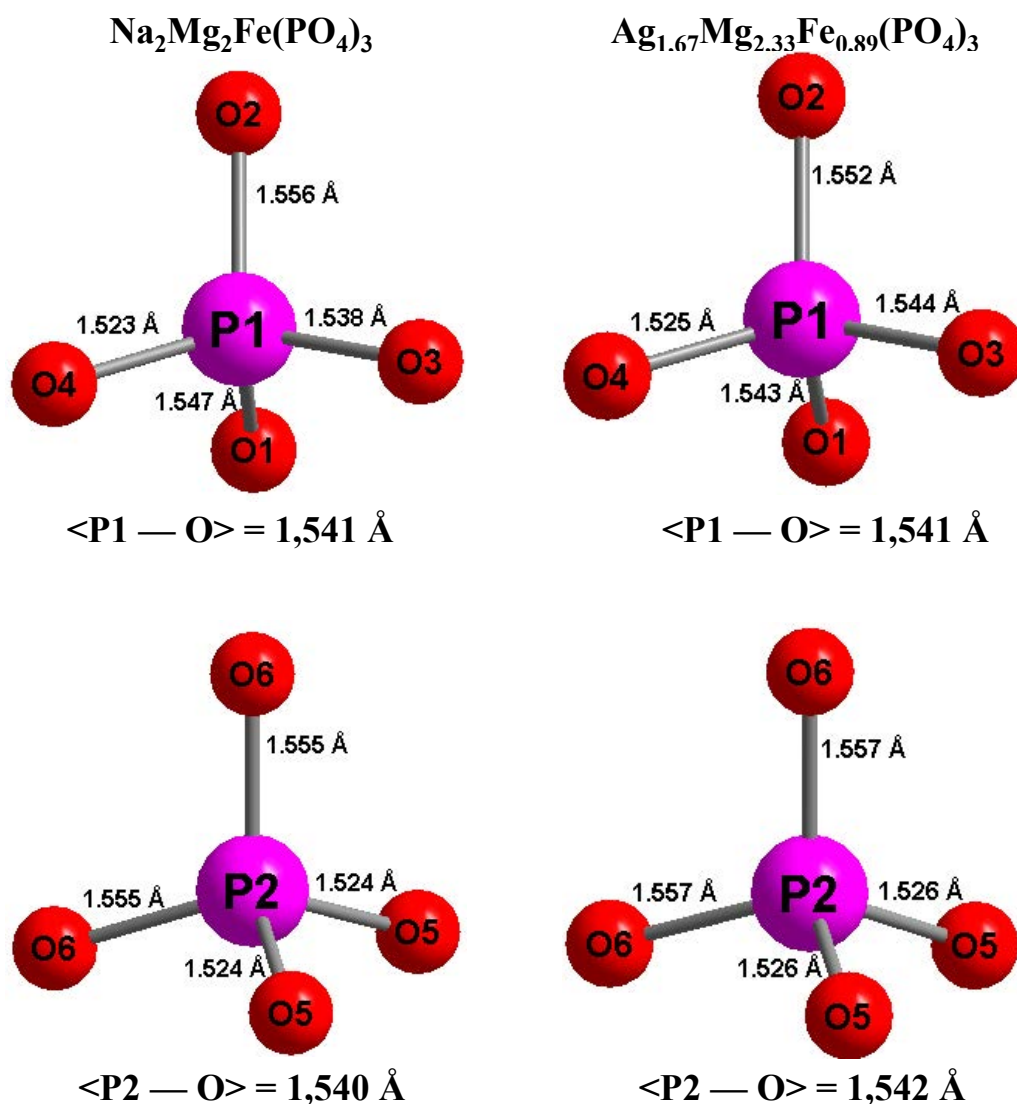


Figure V-1 : Environnement des ions P^{5+} dans les sites P1 et P2 pour $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ et $Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO_4)_3$

Ces valeurs de distances P-O ont déjà été observées pour l'alluaudite $Na_{1,25}Mg_{1,1}Fe_{1,9}(PO_4)_3$ [118].

Pour chacun des phosphates, les ions localisés dans le site Fe1/Mg1 sont entourés par six ions O^{2-} formant un octaèdre Fe1/Mg1O₆ avec une distance moyenne $\langle \text{Fe}(1)/\text{Mg}(1) - \text{O} \rangle$ de 2,043 Å pour Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ et 2,052 Å pour Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ (Figure V-2).

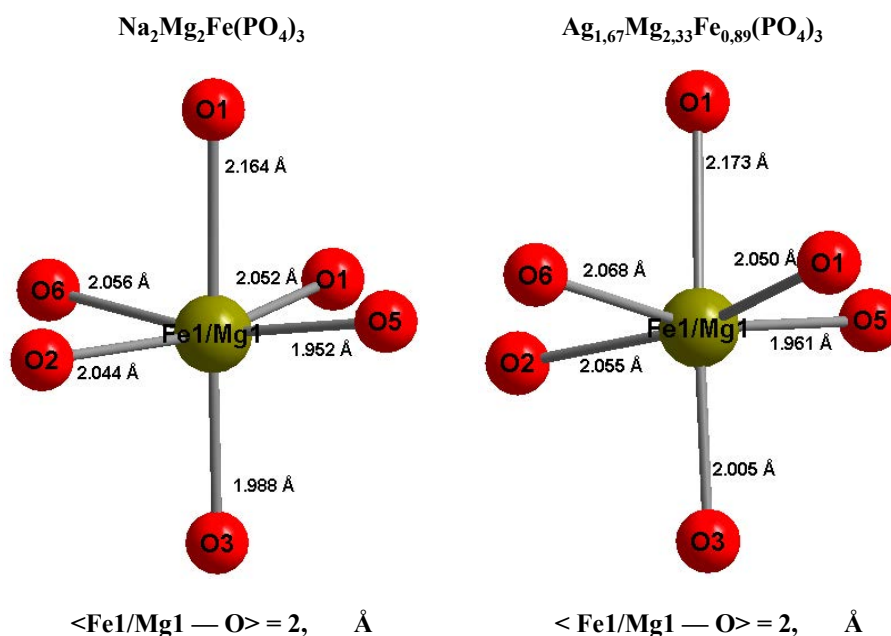


Figure V-2 : Environnement des ions Fe^{3+} et Mg^{2+} dans le site Fe1/Mg1 pour Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ et Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃

Pour les deux structures, l'ion Mg^{2+} localisé dans le site Mg2 est entouré par six ions O^{2-} pour former un octaèdre Mg2O₆. Les distances Mg2—O sont comprises entre 2,109(1) Å - 2,148(1) Å pour Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ et entre 2,107(2) Å et 2,158(2) Å pour Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃ (Figure V-3). Le même environnement est observé pour l'ion Mg^{2+} dans Na_{1,25}Mg_{1,1}Fe_{1,9}(PO₄)₃ [118].

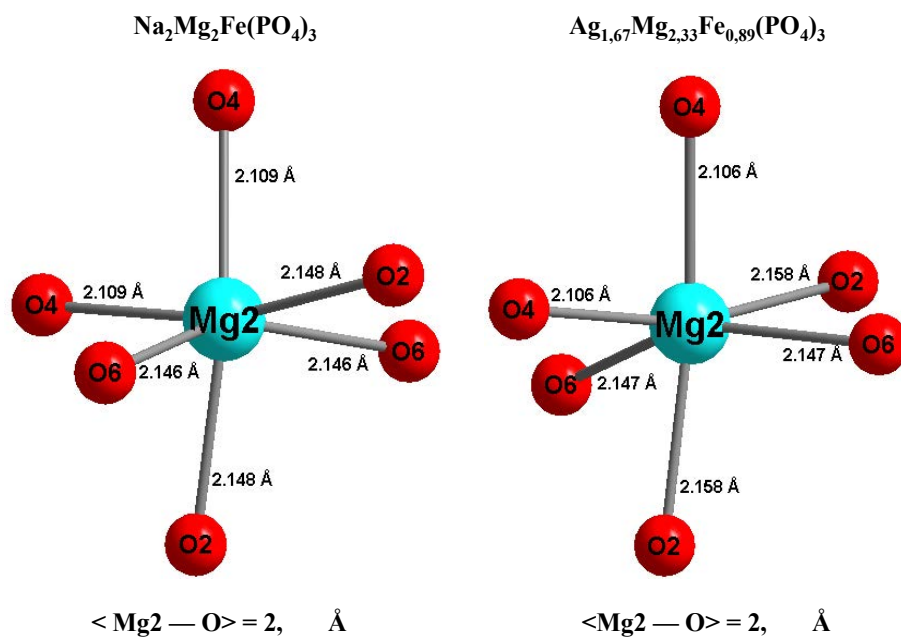


Figure V-3 : Environnement des ions Mg^{2+} dans le site Mg2 pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

Pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, dans chacun des sites Na1 et Na2, Na^+ est entouré par huit ions O^{2-} , les distances Na—O varient de 2,291(1)Å à 2,890(1)Å pour Na1 et de 2,420(1)Å à 2,828(2)Å pour Na2 (Figure V-4).

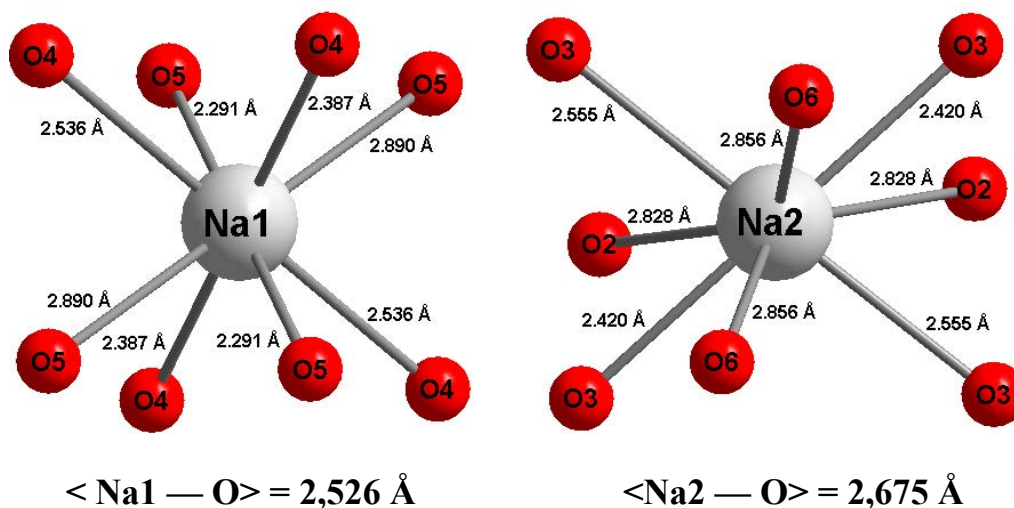


Figure V-4 : Environnement des ions Na^+ dans le site Na dans $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Ce type de coordination de l'ion Na^+ a déjà été observé dans $\text{Na}_{1,25}\text{Mg}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$ [118].

Pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$, dans les deux sites Ag1/Mg3 et Ag2, les ions sont entourés par 8 ions O^{2-} avec des distances Ag1/Mg3—O comprises entre 2,327(2)Å et 2,927(2)Å et avec des distances Ag2—O situées entre 2,468(2)Å et 2,885(2)Å (Figure V-5). Le même ordre de grandeur pour des distances Ag-O a déjà été observé dans $\text{Ag}_{1,655}\text{Co}_{1,64}\text{Fe}_{1,36}(\text{PO}_4)_3$ [130].

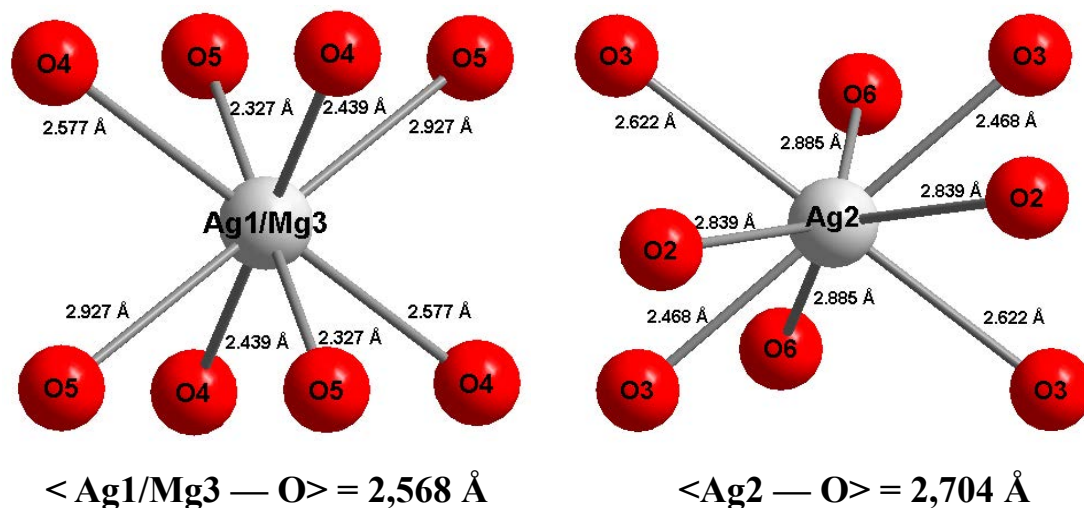


Figure V-5 : Environnement des ions Ag^+ et Mg^{2+} dans le site Ag1/Mg3 et des ions Ag^+ dans le site Ag2 pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

Pour les deux phosphates, deux octaèdres Fe1/Mg1 O_6 et un octaèdre Mg2 O_6 partagent des arêtes O2-O6 pour former une entité (Fe1/Mg1) $_2$ Mg2 O_{14} (Figure V-6).

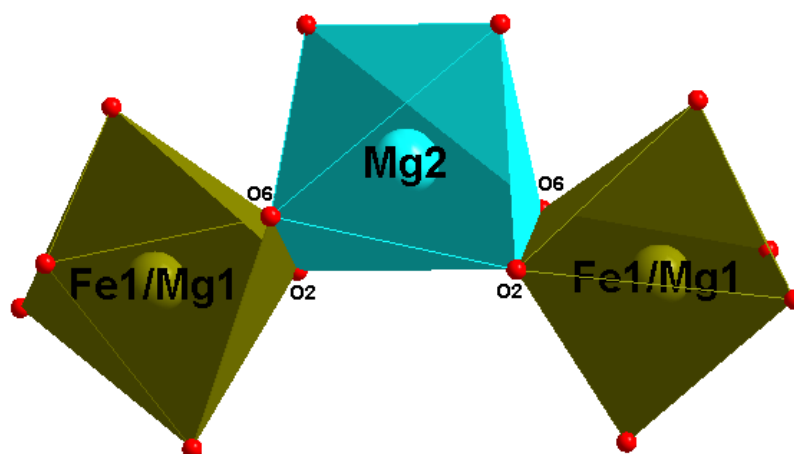


Figure V-6 : Entité (Fe1/Mg1) $_2$ Mg2 O_{14} pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

Les entités $(\text{Fe1/Mg1})_2\text{Mg}_2\text{O}_{14}$ sont liées entre elles par des arêtes O2-O6 des octaèdres Fe1/Mg1O_6 , pour former une chaîne infinie $[(\text{Fe1/Mg1})_2\text{Mg}_2\text{O}_{14}]_\infty$ se développant suivant la rangée $[101]$ (Figure V-7).

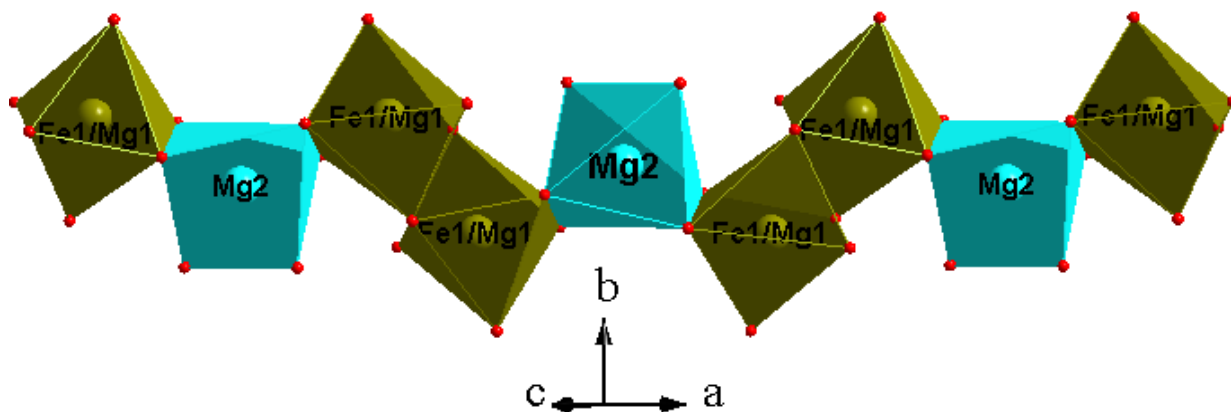


Figure V-7 : Chaîne infinie $[(\text{Fe1/Mg1})_2\text{Mg}_2\text{O}_{14}]_\infty$ suivant la rangée $[101]$ pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

Les chaînes adjacentes sont reliées entre elles par les tétraèdres P1O_4 et P2O_4 par la mise en commun de sommets, pour former des feuillets parallèles au plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure V-8).

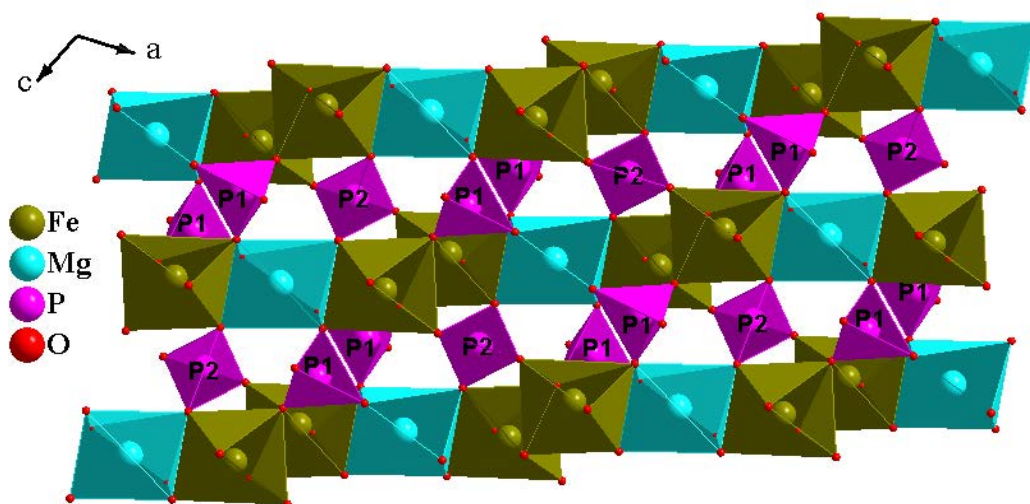


Figure V-8 : Feuille parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$

La connexion entre les feuillets est assurée par le partage des sommets libres des tétraèdres PO_4 et ceux des octaèdres Fe1/Mg1O_6 non engagés dans les feuillets pour

construire un réseau tridimensionnel délimitant deux types de tunnels hexagonaux orientés suivant l'axe \vec{c} . Ces tunnels sont occupés par Na^+ dans le cas de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et par Ag^+ et Mg^{2+} dans le cas de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ (Figure V-9).

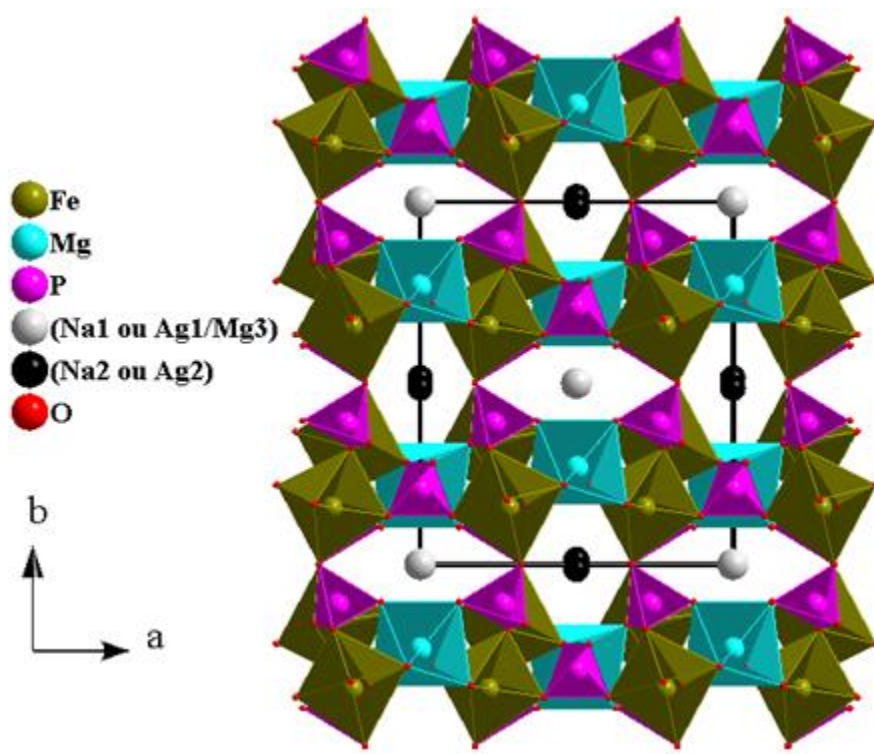


Figure V-9 : Projection de la structure des phosphates $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

V. 2. 4 Synthèse de poudre et modélisation du diagramme de poudre des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

Après avoir déterminé la structure des cristaux de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$, nous sommes intéressés à la synthèse de ces phosphates sous forme de poudre pour réaliser des analyses thermiques, des diffractions des rayons X haute température pour vérifier leur stabilité thermique et étudier leur conductivité.

V. 2. 4. 1. Synthèse de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

Les composés $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) sont synthétisés par voie solide à partir des réactifs suivants : l'oxyde de magnésium (MgO, Fisher Chemical, 95%), l'oxyde ferrique (Fe_2O_3 , Fisher Chemical, 99,99%), le dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fisher Chemical, 98%), l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 , Fisher Chemical, Extra

pure) pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et le nitrate d'argent (AgNO_3 , Alfa Aesar, 99,99%) pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Le mélange de ces réactifs est réalisé dans un mortier en agate (durant 30 minutes environ). Il est ensuite introduit dans un creuset de platine et subit des traitements intermédiaires aux températures de 300°C, 400°C, 500°C et 600°C pendant 24h. Ces traitements sont entrecoupés de broyage. Le dernier traitement thermique est réalisé à 700°C pendant 6 jours. Le four est ensuite coupé et refroidi jusqu'à température ambiante.

Les produits sont ensuite contrôlés par diffraction des rayons X. Les deux diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre des deux composés sont enregistrés à l'aide du diffractomètre Panalytical X'pert Pro, de géométrie Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) avec un tube de rayons X équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda\text{K}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1,54441 \text{ \AA}$) du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), EA 2443, Université Polytechnique Hauts-de-France (France).

Les diagrammes de diffraction X sont enregistrés dans un domaine angulaire $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ avec un pas de mesure de 0,02 et un temps de comptage de 30 secondes par pas pour optimiser la résolution du diffractogramme.

La comparaison des diagrammes de diffraction X expérimental obtenu pour chaque composé et celui calculé à partir des données sur monocristal par le programme Powder Cell [123] montre une bonne concordance, attestant ainsi de la pureté des composés préparés, dans la limite de détection des Rayons X (Figures V-10 et V-11).

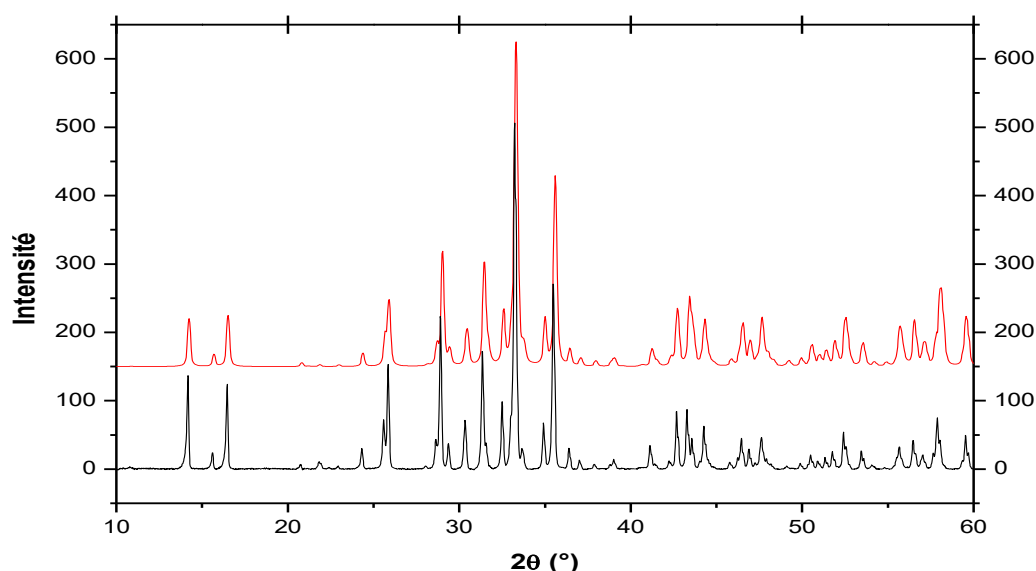


Figure V-10 : Diagrammes de diffraction X expérimental (noir) et calculé à partir des données sur monocristal (rouge) de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

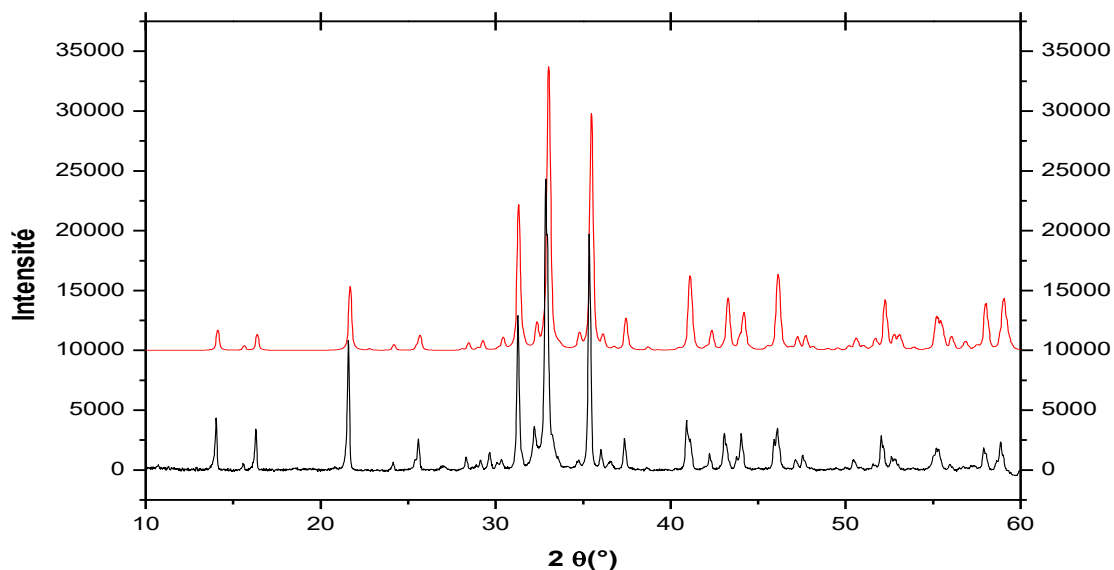


Figure V-11 : Diagramme de diffraction X expérimental (noir) et calculé à partir des données sur monocristal (rouge) de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

V. 2. 4. 2. Affinement du diagramme de diffraction de rayons X sur poudre des composés $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) par la méthode de A. Le Bail [125]

La modélisation des diagrammes de diffraction de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) est réalisée par le programme Jana2006 [125].

L'affinement de tous les paramètres de profil tels que le décalage de zéro, le fond continu, les paramètres de la maille, les facteurs U, V, W de la fonction du Caglioti et la symétrie conduit à des facteurs de confiance très satisfaisants ($R_p = 1,68$, $wR_p = 2,78$) et une variance de GoF (Goodness-of-Fit) = 2,07 pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et de $R_p = 3,19$, $wR_p = 5,18$ et une variance de GoF (Goodness-of-Fit) = 2,85 pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Ceci est confirmé par la bonne concordance entre le diagramme observé (Y_{obs}) et celui calculé (Y_{calc}) pour chaque modèle comme illustré par les figures V-12 et V-13. Cette concordance permet de confirmer la pureté et la formule des deux composés.

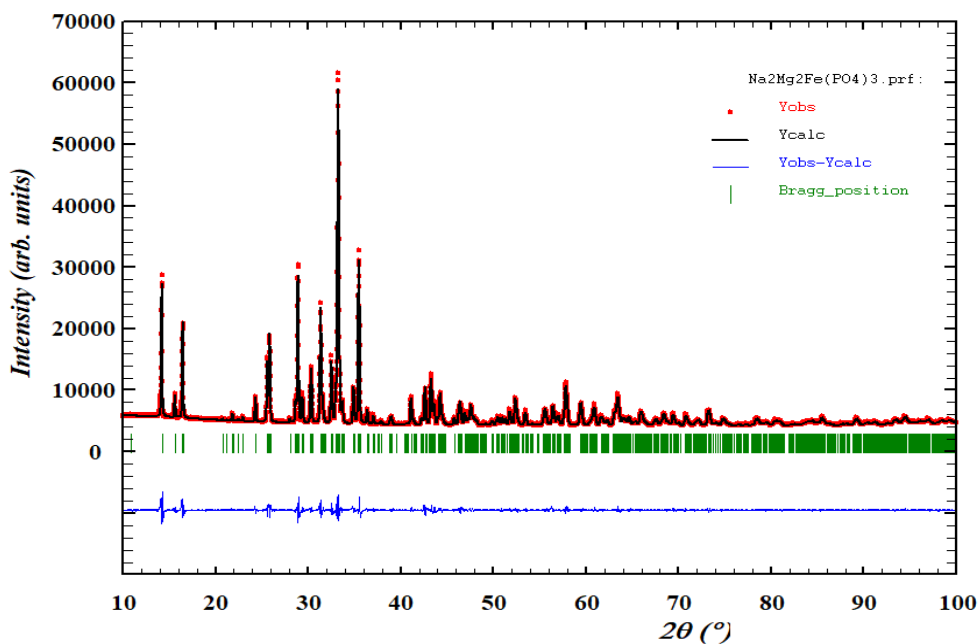


Figure V-12 : Diagrammes de diffraction de rayons X calculé, observé et différence pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

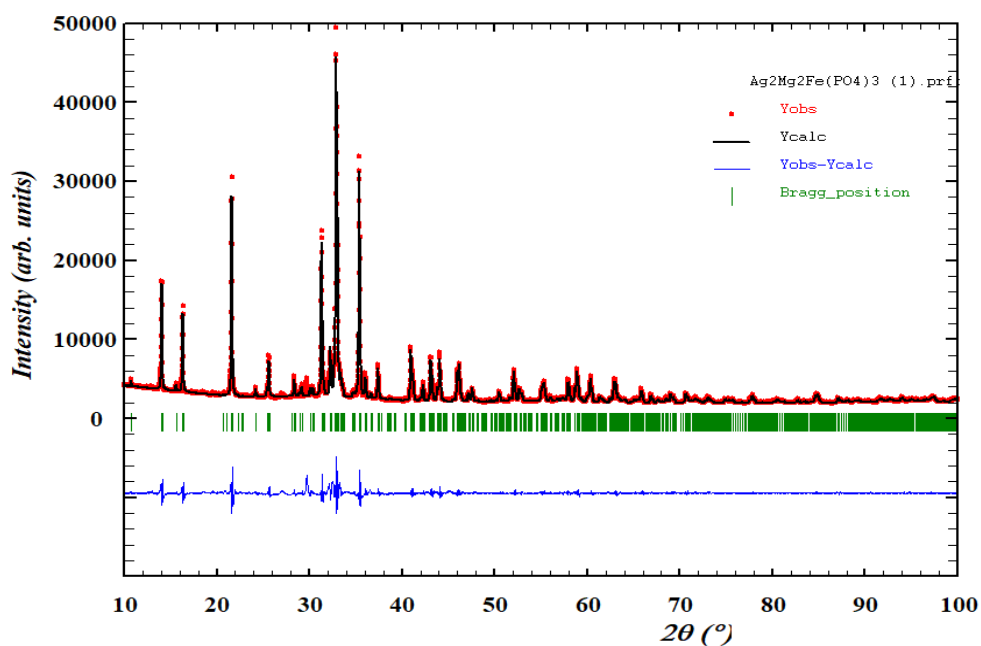


Figure V-13 : Diagrammes de diffraction de rayons X calculé, observé et différence pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

A l'issue de cette modélisation, les paramètres de maille affinés sont les suivants :

- pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,7555(2)\text{\AA}$; $b = 12,4478(2)\text{\AA}$; $c = 6,4344(9)\text{\AA}$; $\beta = 113,877(1)^\circ$ et un volume de maille de $860,97(3)\text{\AA}^3$

- pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,8391(3)\text{\AA}$; $b = 12,5771(3)\text{\AA}$; $c = 6,4254(1)\text{\AA}$; $\beta = 113,72(1)^\circ$ et un volume de maille de $875,91(1)\text{\AA}^3$

V. 2. 5 Analyse thermique ATD-ATG

Une analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplée (ATD/ATG) est réalisée entre 30°C et 850°C pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, et entre 30°C et 700°C pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ sous air avec une vitesse de montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figures V-14 et V-15).

D'après ces figures, nous n'observons quasiment pas de variation de masse (TG) pour les deux composés. La courbe thermique (HF) est stable pour les deux composés $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ jusqu'à 510°C . Au-dessus de cette température, nous observons un pic exothermique pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et un pic endothermique pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. La fusion pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ commence à 780°C environ. Au delà de 510°C , la courbe thermique de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est stable jusqu'à 700°C (température maximale fixée pour cette analyse).

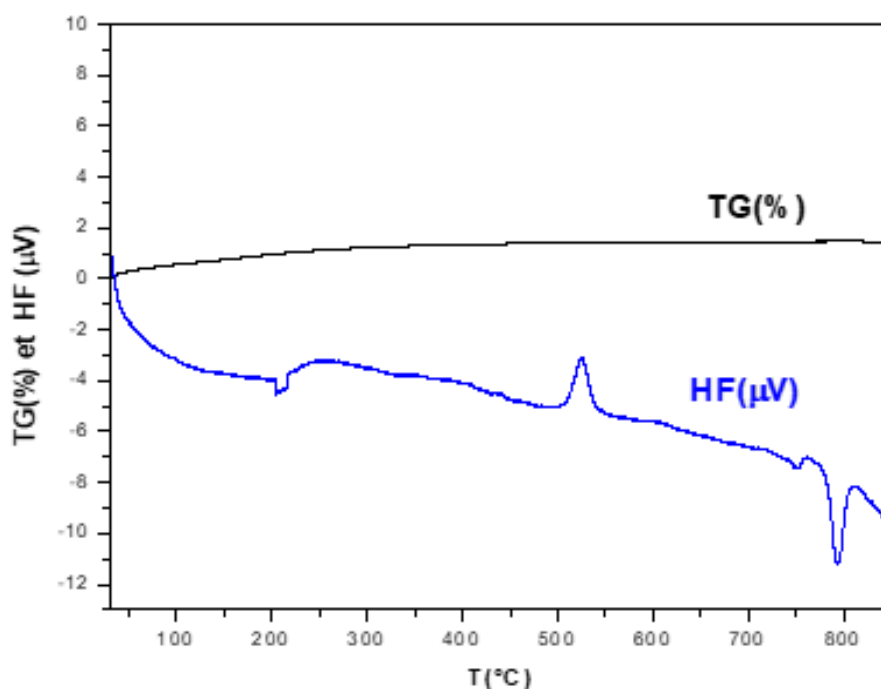


Figure V-14 : Courbes ATD/ATG de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ avec $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air

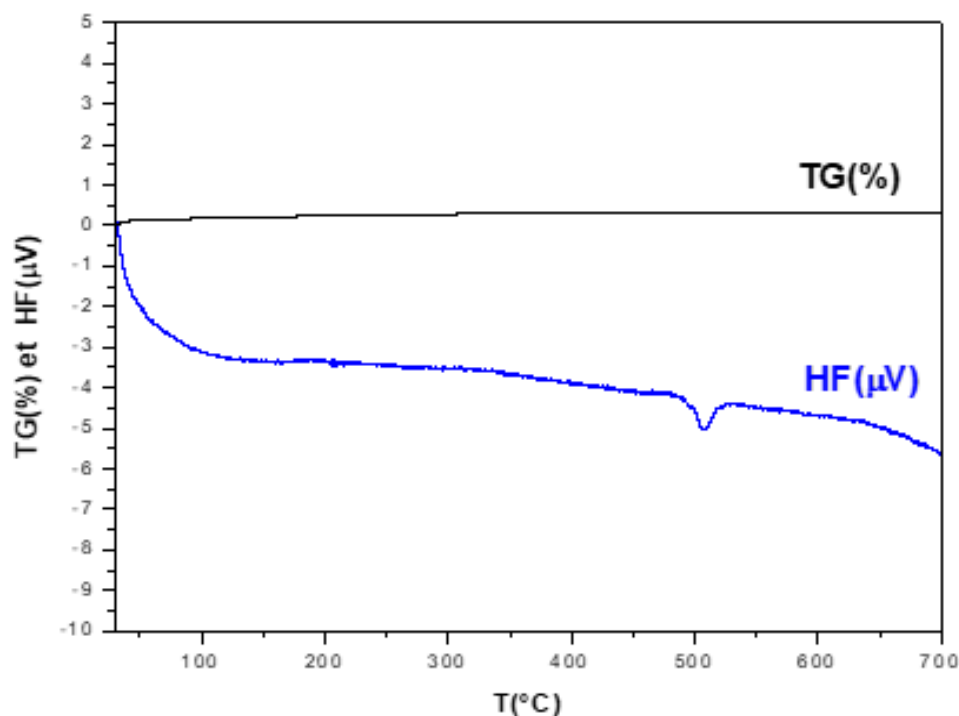


Figure V-15 : Courbes ATD/ATG de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ avec $v= 10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air

Afin d'identifier les deux pics observés vers 510°C par l'ATD/ATG, une analyse de diffraction de rayons X en fonction de la température est réalisée pour chacun de deux composés.

V. 2. 6 Diffraction des rayons X en fonction de la température

L'analyse est réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8_HTK1200N équipé d'un détecteur rapide de type Vantec et d'une chambre HT ($T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$), en collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), Université de Lille (Villeneuve d'Ascq - France).

Les diagrammes de poudre sont enregistrés tous les 40°C et de 30°C à 630°C dans le domaine angulaire ($2\theta = 10^\circ - 60^\circ$) (Figures V-16 et V-17).

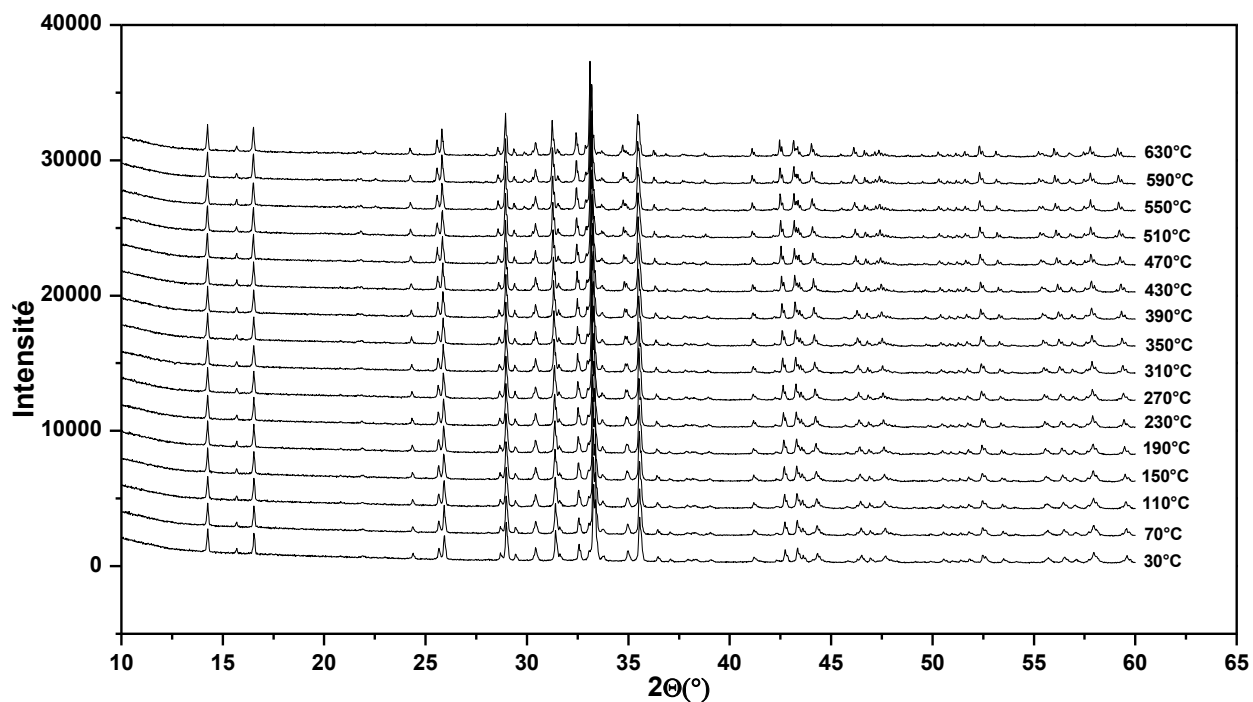


Figure V-16 : Diffractogrammes obtenus sur poudre en fonction de la température de

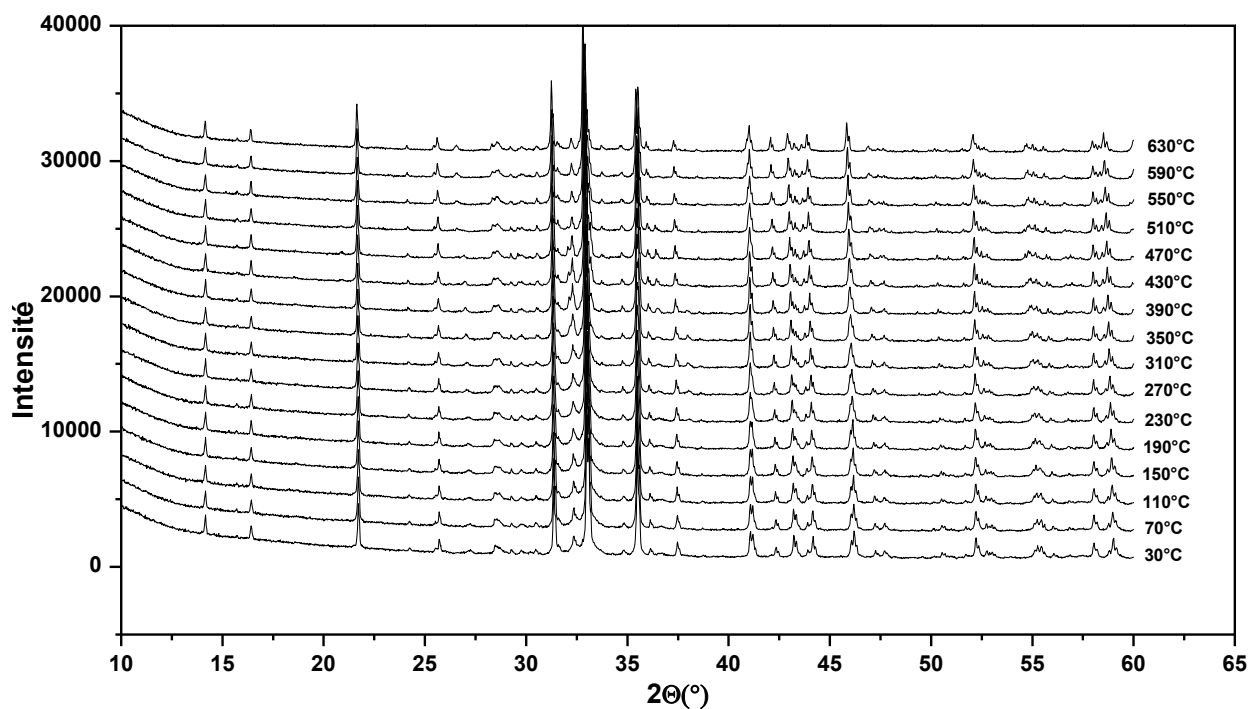
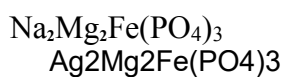


Figure V-17 : Diffractogrammes obtenus sur en fonction de la température de



Pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, l'analyse des différents diffractogrammes enregistrés en fonction de la température, ne montre pas des modifications structurales entre la température ambiante et jusque 390°C . A partir de cette température, on peut observer le doublement du pic à 2θ 31° et à 35° .

Pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, Il n'existe pas de modifications structurales évidentes entre la température ambiante et jusque 390°C . Par contre à partir de cette dernière température, on peut observer l'apparition de petits pics à 2θ 32° et 36° qui pour l'instant, n'a pas pu être expliquée.

V. 2. 7 Etude de la conductivité de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag)

Compte-tenu des structures de ces deux composés qui ont mis en évidence la présence de tunnels dans lesquels se localisent soit les ions Na^+ pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ soit les ions Ag^+ pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, nous nous sommes intéressés à l'étude de la conductivité électrique de ces phases.

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille, Villeneuve d'Ascq (France). La méthode utilisée est la spectroscopie d'impédance complexe en fonction de la température.

Les mesures sont effectuées entre 240°C et 500°C . La température limite de 500°C a été choisie afin de ne pas tenir compte des phénomènes observés en ATD et en diffraction des rayons X haute température, phénomènes non expliqués à ce jour. Trois cycles de montée et de descente sont réalisés afin de vérifier la reproductibilité des mesures. L'exploitation des résultats permet de tracer la variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de la température ($1000/T$).

Les courbes des trois montées et descentes étant quasiment identiques, nous avons opté de présenter les résultats de la dernière montée pour chaque composé.

V. 2. 7. 1. Etude de la conductivité de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Une pastille de diamètre 12,25 mm et d'épaisseur 3,55 mm est frittée à 500°C . Cette température, relativement basse pour fritter, a été choisie pour les mêmes raisons que celle évoquées pour l'étude de la conductivité.

La figure V-18 représente la variation de l'impédance complexe de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la partie réelle (Z')).

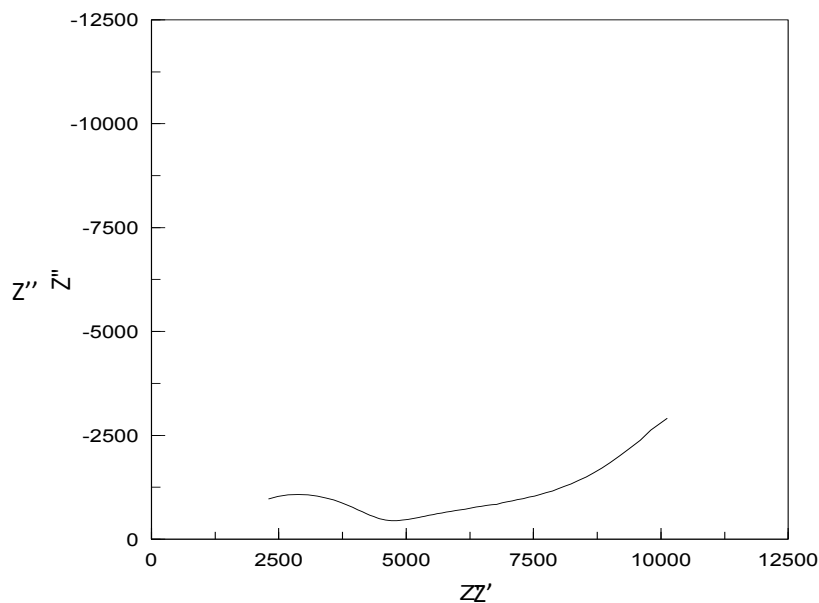


Figure V-17 : Impédance complexe de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ à 300°C

L'analyse de la figure montre un premier demi-cercle correspondant au « bulk » de l'électrolyte $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. L'amorce d'un second demi-cercle correspond sans doute aux joints de grain. Enfin, le 3^{ème} phénomène observé est dû aux phénomènes se passant à l'interface électrode – électrolyte. La valeur de σ est calculée à partir de l'extrapolation du premier cercle sur l'axe Z' .

La Figure V-19. : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ représente la variation de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$.

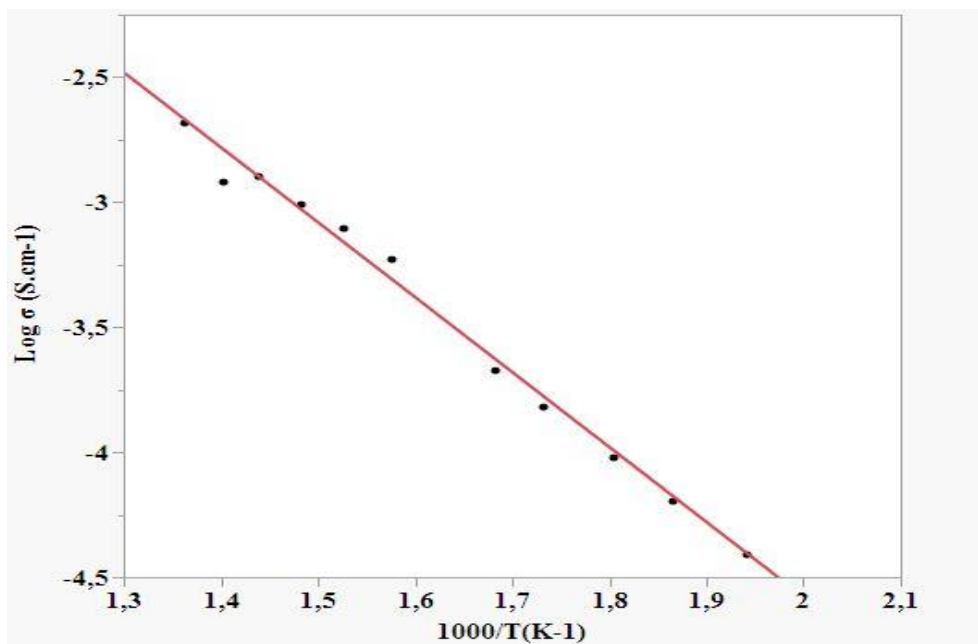


Figure V-19. : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Cette variation suit la loi de type Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp^{-E_a/kT}$ avec σ = la conductivité (Scm^{-1}), T = la température (K), E_a = l'énergie d'activation (J) et σ_0 et k = des constantes.

A partir de la figure V-19, nous pouvons calculer l'énergie d'activation en électron-volt (e.V.) par la détermination de la pente (A) de chaque droite avec $A = E_a/k$ (E_a = l'énergie d'activation, k = constante de Boltzmann).

L'énergie d'activation E_a calculée est égale à 0,59 e.V. La conductivité maximale mesurée à 500°C est égale à $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Le tableau V-7 rassemble les valeurs des conductivités, des énergies d'activation des conducteurs par ions Ag^+ dans des structures de type alluaudite.

Tableau V-7 : Energie d'activation, conductivité pour des conducteurs par ions Ag^+ dans des structures de type alluaudite

| Formule chimique | σ (500°C) $\times 10^4$ (S.cm^{-1}) | E_a (eV) | V_{maille} (\AA^3) | Références |
|--|---|------------|--|-----------------|
| $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 40 | 0,59 | 875,91 | présent travail |
| $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 3 | 0,27 | 907,4 | [131] |
| $\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 2 | 0,58 | 906,7 | [131] |

L'analyse de ce tableau montre que $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, à 500°C , présente une valeur de conductivité ($\sigma = 40 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) plus élevée que celle de $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [131] ($\sigma = 3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) et $\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [131] ($\sigma = 2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Les auteurs [131] expliquent la meilleure conductivité de $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ comparativement à celle de $\text{AgNaMn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ d'une part par une augmentation du volume de maille pour ce composé et d'autre part, par la facilité de l'ion Ag^+ à former des liaisons à caractère moins ionique que l'ion Na^+ . De plus, la mobilité ionique de Ag^+ est un peu plus élevée que celle de Na^+ ($\mu_{\text{Ag}^+} = 64,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25°C – $\mu_{\text{Na}^+} = 52 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25°C [132]). La bibliographie [131] ne nous permet pas d'expliquer la meilleure conductivité de notre composé $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ par rapport à $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. En effet, le volume de maille de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est plus petit que celui de $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Les valeurs des distances moyennes Ag1-O répertoriées pour $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ sont égales à 2,627 Å et 2,71 Å pour $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, ne permettant pas non plus d'expliquer cette différence de conductivité entre les deux composés. En effet, ces distances ne doivent pas augmenter fortement dans le cas de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, les volumes de maille ne variant pas fortement entre nos deux composés (V_{maille} de $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3 = 872,7(1)(\text{Å}^3)$ et V_{maille} de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 = 875,91(1)\text{Å}^3$). Les tunnels de migration des ions Na^+ ne sont pas plus grands pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. La seule différence entre $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ vient de la différence de leur composition : l'un contient un élément de transition Mn et l'autre un alcalino-terreux Mg. La présence d'un élément de transition semble nuire à la conductivité mais ce n'est qu'une hypothèse.

V. 2. 7. 2. Etude de la conductivité de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Une pastille de diamètre 12,7 mm et d'épaisseur 2,95 mm est frittée à 500°C .

La variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance complexe de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ en fonction de la partie réelle (Z') est illustrée par la figure V-20.

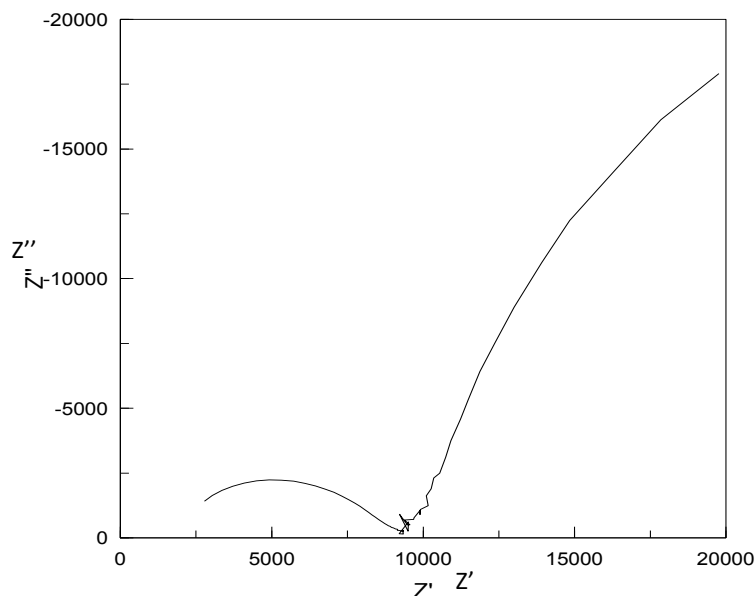


Figure V-18 : Impédance complexe de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ à 500°C

Pour ce composé, deux demi-cercles sont observés. Le premier correspond au « bulk » de l'électrolyte $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Le second est attribuable aux phénomènes se passant à l'interface électrode – électrolyte.

La figure V-21 représente la variation de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$. Comme pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, cette variation la loi de type Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp^{-E_a/kT}$ avec σ = la conductivité (Scm^{-1}), T = la température (K), E_a = l'énergie d'activation (J) et σ_0 et k = des constantes.

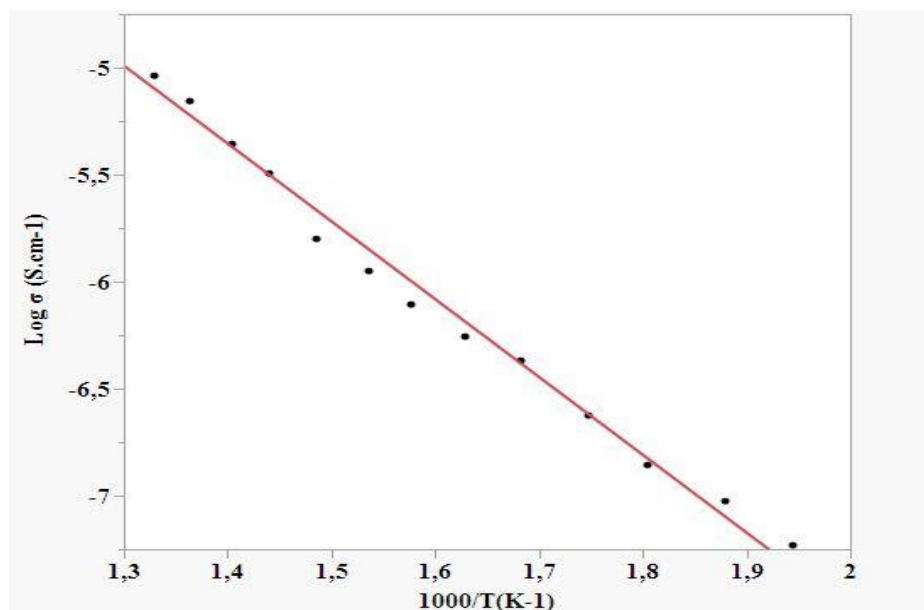


Figure V-19 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

A partir de la figure V-21, l'énergie d'activation E_a est égale à 0,71 e.V.. La conductivité maximale mesurée à 500°C est égale à $0,12 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

Le tableau V-8 regroupe les valeurs des conductivités, des énergies d'activation et des volumes de maille des conducteurs par ions Na^+ dans des structures de type alluandite.

Tableau V-8 : Energie d'activation, conductivité et volume de la maille dans des conducteurs par ions Na^+ dans des structures de type alluandite

| Formule chimique | $\sigma (500^\circ\text{C}) \times 10^4 (\text{S.cm}^{-1})$ | E_a (eV) | $V_{\text{maille}} (\text{\AA}^3)$ | Références |
|--|---|------------|------------------------------------|-----------------|
| $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 0,12 | 0,71 | 856,74 (2) | présent travail |
| $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ | 0,75 | 0,77 | 900,347 | [131] |
| $\text{Na}_2\text{MnCdFe}(\text{PO}_4)_3$ | 1,5 | 0,75 | 916,51 (2) | [133] |
| $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ | 1 | 0,71 | 940,64 (4) | [133] |
| $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ | 0,3 | 0,75 | 926,44 (2) | [133] |
| $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ | 0,2 | 0,81 | 891,19 (3) | [133] |

L'analyse de ce tableau montre que $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ n'est pas le meilleur conducteur par ions Na^+ , de type alluandite. Cela peut s'expliquer par la valeur du volume de maille. En effet, la taille des tunnels permettant la migration des ions Na^+ se trouve alors diminuée. Ce comportement a été observé pour le système $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ [131] et pour les

composés $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{GaMn}_2, \text{GaCd}_2, \text{InMn}_2$ and FeMnCd) [133]. De plus, l'ensemble de ces composés ne possède pas de lacunes au niveau des sites occupés par Na^+ . Cela ne peut pas être de bons conducteurs. La faible conductivité observée est sans doute de type intrinsèque.

V. 3. Synthèse et études structurales des phosphates (avec $\text{M} = \text{In}^{\text{III}}$) $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$)

Cette partie est consacrée à la substitution, dans les phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$), de l'ion Fe^{III} par l'ion In^{III} pour arriver à des phosphates de formule : $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$). Le but est d'étudier l'influence de In^{III} sur la conductivité et de comparer avec les valeurs obtenues pour les composés contenant Fe^{III} .

V. 3. 1 Synthèse des cristaux de $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$)

Les composés $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$) sont synthétisés par diffusion à l'état solide en utilisant un four programmable sous air à partir d'une quantité stœchiométrique des nitrates de ANO_3 ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$) (NaNO_3 : Acros Organics, 99%, AgNO_3 : Sigma-Aldrich, 99%) et de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 97%), de l'iodure d'indium (InI_3 , Ventron, 99%) et le dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Alfa Aesar, 98%). Après homogénéisation dans un mortier en agate, les mélanges réactionnels sont mis dans un creuset de platine puis subissent des traitements thermiques aux températures de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 600°C entrecoupés de broyages intermédiaires. Les mélanges sont ensuite portés à la température de fusion ($T = 1100^\circ\text{C}$), puis refroidis à une vitesse de 5°C/h jusqu'à la température ambiante. Les produits récupérés sont lavés avec l'éthanol absolu (VWR Chemicals, 99,8%) en utilisant les bains ultrasons afin de séparer les cristaux de la poudre. Des cristaux incolores sont isolés dans les deux cas. Les cristaux sont analysés par diffraction de rayons X sur monocristal.

V. 3. 2 Etude structurale des phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$)

La collecte des données est effectuée à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles (Bruker X8), des Unités d'Appuis Techniques à la Recherche Scientifique (UATRS) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à Rabat (Maroc). La structure des deux phosphates est résolue dans le même groupe d'espace C2/c . Ils correspondent respectivement à deux nouveaux composés : $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$.

Les données cristallographiques de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ sont rassemblées dans le tableau V-9.

Tableau V-9 : Données cristallographiques de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

| Formule chimique | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|---|---|
| Système | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c | C2/c |
| Paramètres de maille (Å, °) | 11,980 (1) | 12,0273 (3) |
| | 11,694 (1) | 12,8120 (3) |
| | 6,5239 (7) | 6,5061 (2) |
| | 114,555 (3) | 114,519 (1) |
| Volume de maille (Å ³) | 902,3 (2) | 912,14 (4) |
| Multiplicité Z | 4 | 4 |
| Masse molaire (g/mol) | 504,46 | 658,38 |
| Densité calculée (g/cm ³) | 3,713 | 4,794 |
| Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹) | 3,82 | 7,59 |

Les données de la collecte de diffraction sont regroupées dans le tableau V-10.

Tableau V-10 : Collecte des données de diffraction de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

| Composé | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|---|---|
| Température (K) | 296 | 296 |
| Longueur d'onde du Mo ($K\alpha$) (Å) | 0,7071 | 0,7071 |
| Domaine de θ (°) | $\theta_{\min} = 2,5$; $\theta_{\max} = 35,6$ | $\theta_{\min} = 2,5$; $\theta_{\max} = 33,7$ |
| Limites des indices de Miller | $h = -19 \rightarrow 19$ $k = -20 \rightarrow 20$ $l = -10 \rightarrow 4$ | $h = -18 \rightarrow 18$ $k = -20 \rightarrow 20$ $l = -10 \rightarrow 7$ |
| R_{int} | 0,026 | 0,027 |
| Nombre de réflexions mesurées | 21364 | 13615 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 2076 | 1827 |
| Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ | 2012 | 1818 |

Le tableau V-11 rassemble les coordonnées atomiques et le paramètre de déplacement atomique équivalent (U_{eq}) de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$.

L'analyse de ce tableau montre que, pour les deux composés, l'ion Mg^{2+} et l'ion In^{3+} partagent deux sites (Mg1/In1) et (In2/Mg2) correspondant respectivement à la position générale (8f) et à la position particulière (4e) du groupe d'espace C2/c.

Pour $Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO_4)_3$, le taux d'occupation de Mg^{2+} est égal à 0,68 et celui de In^{3+} à 0,32 pour le site Mg1/In1. Au niveau du site In2/Mg2, le taux d'occupation est égal 0,51 pour In^{3+} et 0,49 pour Mg^{2+} .

Pour $Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO_4)_3$, dans le site Mg1/In1, le taux d'occupation de Mg^{2+} est égal à 0,686 et celui de In^{3+} est de 0,314. Au niveau du site In2/Mg2, le taux d'occupation est égal à 0,686 pour In^{3+} et 0,314 pour Mg^{2+} .

Les ions Na^+ et Ag^+ occupent respectivement une première position spéciale (4e) avec un taux d'occupation de 100% (sites Na1 et Ag1) et une autre position (4e) avec un taux d'occupation respectivement de 85,2% pour Na2 et 69% pour Ag2.

Les ions P^{5+} (sites P1 et P2) et les ions O^{2-} (sites O1, O2, O3, O4 O5 et O6) occupent leurs sites cristallographiques à 100%.

Tableau V-11 : Coordonnées atomiques (x y z) et paramètre de déplacement atomique équivalent (U_{éq}) de $Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO_4)_3$, et de $Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO_4)_3^*$

| Atome | Site | Occupation | x | y | z | U _{éq} |
|----------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Mg1/In1 | 8f | 0,680/0,320 | 0,71903 (3) | 0,84384 (2) | 0,13248 (5) | 0,00588 (6) |
| Mg1/In1* | | 0,686/0,314 | 0,71633 (3) | 0,84600 (3) | 0,12503 (6) | 0,0061 (1) |
| In2/Mg2 | 4e | 0,510/0,490 | 0,5000 | 0,73266 (2) | 0,2500 | 0,00630 (7) |
| In2/Mg2* | | 0,686/0,314 | 0,5000 | 0,73554 (2) | 0,2500 | 0,00582 (9) |
| P1 | 8f | 1 | 0,76657 (4) | 0,60998 (4) | 0,37445 (8) | 0,00675 (9) |
| P1* | | | 0,76583 (5) | 0,61258 (4) | 0,37509 (9) | 0,0036 (1) |
| P2 | 4e | 1 | 0,5000 | 0,29168 (6) | 0,2500 | 0,0071 (1) |
| P2* | | | 0,5000 | 0,29241 (6) | 0,2500 | 0,0040 (1) |
| Na1 | 4a | 1 | 0,5000 | 0,5000 | 0,0000 | 0,0263 (4) |
| Ag1* | | | 0,5000 | 0,5000 | 0,0000 | 0,0211 (1) |
| Na2 | 4e | 0,852 | 1,0000 | 0,4814 (2) | 0,7500 | 0,0372 (8) |
| Ag2* | | 0,69 | 1,0000 | 0,48627 (5) | 0,7500 | 0,0326 (2) |
| O1 | 8f | 1 | 0,7779 (1) | 0,6769 (1) | 0,1877 (2) | 0,0093 (2) |
| O1* | | | 0,7790 (2) | 0,6788 (1) | 0,1901 (3) | 0,0064 (3) |
| O2 | 8f | 1 | 0,8400 (1) | 0,6648 (1) | 0,6061 (2) | 0,0097 (2) |
| O2* | | | 0,8407 (2) | 0,6645 (1) | 0,6096 (3) | 0,0065 (3) |
| O3 | 8f | 1 | 0,8256 (2) | 0,5021 (1) | 0,3858 (3) | 0,0127 (3) |

| | | | | | | |
|-----|----|---|------------|------------|------------|------------|
| O3* | | | 0,8178 (2) | 0,5030 (1) | 0,3825 (3) | 0,0096 (3) |
| O4 | 8f | 1 | 0,6298 (1) | 0,6026 (1) | 0,3291 (3) | 0,0129 (3) |
| O4* | | | 0,6300 (2) | 0,6099 (1) | 0,3340 (3) | 0,0080 (3) |
| O5 | 8f | 1 | 0,5994 (1) | 0,3651 (1) | 0,2450 (3) | 0,0125 (3) |
| O5* | | | 0,6011 (2) | 0,3645 (1) | 0,2501 (3) | 0,0094 (3) |
| O6 | 8f | 1 | 0,4584 (1) | 0,2204 (1) | 0,0372 (2) | 0,0100 (2) |
| O6* | | | 0,4589 (2) | 0,2221 (1) | 0,0360 (3) | 0,0062 (3) |

Ce modèle aboutit aux deux formulations suivantes : $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$. Ces formules donnent les meilleurs facteurs de reliabilité en respectant la neutralité des molécules et en affinant tous les ions en anisotropie ($R1 = 0,0242$ et $wR = 0,058$ pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$; $R1 = 0,022$ et $wR = 0,054$ pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$) (Tableau V-12).

Tableau V-12 : Résultats de l'affinement structural de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

| Composé | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|---|---|
| Facteur de confiance : $R[F_{2>2\sigma}(F_2)]$ | 0,024 | 0,022 |
| Facteur de confiance : $wR(F^2)$ | 0,058 | 0,054 |
| S (Goodness-of-Fid) | 1,29 | 1,25 |
| $\Delta\rho_{\max}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | 0,67 | 2,30 |
| $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) : | -0,84 | -1,36 |

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes équivalents des deux phosphates sont rapportés dans le tableau V-13.

Tableau V-13 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å^2) de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3^*$

| Atome | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|----------|------------|------------|------------|--------------|-------------|--------------|
| Mg1/In1 | 0,0062 (1) | 0,0060 (1) | 0,0063 (1) | -0,00056 (8) | 0,00346 (9) | -0,00093 (8) |
| Mg1/In1* | 0,0059 (2) | 0,0069 (2) | 0,0064 (2) | -0,0007 (1) | 0,0034 (1) | -0,0011 (1) |
| In2/Mg2 | 0,0071 (1) | 0,0059 (1) | 0,0067 (1) | 0,000 | 0,00365 (9) | 0,000 |
| In2/Mg2* | 0,0056 (1) | 0,0064 (1) | 0,0060 (1) | 0,000 | 0,00297 (9) | 0,000 |
| P1 | 0,0089 (2) | 0,0065 (2) | 0,0053 (2) | -0,0012 (1) | 0,0033 (2) | -0,0004 (1) |
| P1* | 0,0037 (2) | 0,0038 (2) | 0,0036 (2) | -0,0004 (2) | 0,0017 (2) | -0,0004 (2) |

| | | | | | | |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| P2 | 0,0073 (3) | 0,0078 (3) | 0,0055 (2) | 0,000 | 0,0019 (2) | 0,000 |
| P2* | 0,0035 (3) | 0,0051 (3) | 0,0031 (3) | 0,000 | 0,0010 (2) | 0,000 |
| Na1 | 0,0377 (9) | 0,0122 (6) | 0,0156 (6) | 0,0017 (6) | -0,0021 (6) | 0,0029 (5) |
| Ag1* | 0,0330 (2) | 0,0098 (1) | 0,0131 (1) | 0,0040 (1) | 0,0023 (1) | 0,00201 (9) |
| Na2 | 0,023 (1) | 0,057 (2) | 0,024 (1) | 0,000 | 0,0020 (8) | 0,000 |
| Ag2* | 0,0127 (2) | 0,0291 (3) | 0,0405 (4) | 0,000 | -0,0043 (2) | 0,000 |
| O1 | 0,0123 (6) | 0,0099 (6) | 0,0063 (5) | -0,0004 (5) | 0,0045 (5) | 0,0014 (4) |
| O1* | 0,0069 (6) | 0,0083 (6) | 0,0043 (6) | -0,0004 (5) | 0,0027 (5) | 0,0011 (5) |
| O2 | 0,0137 (6) | 0,0100 (6) | 0,0054 (5) | -0,0027 (5) | 0,0039 (5) | -0,0017 (4) |
| O2* | 0,0084 (6) | 0,0072 (6) | 0,0034 (6) | -0,0025 (5) | 0,0020 (5) | -0,0018 (5) |
| O3 | 0,0190 (7) | 0,0063 (5) | 0,0136 (6) | 0,0003 (5) | 0,0078 (5) | -0,0009 (5) |
| O3* | 0,0106 (7) | 0,0042 (6) | 0,0142 (8) | 0,0006 (5) | 0,0055 (6) | -0,0022 (5) |
| O4 | 0,0110 (6) | 0,0137 (6) | 0,0157 (7) | -0,0034 (5) | 0,0073 (5) | -0,0016 (5) |
| O4* | 0,0052 (6) | 0,0078 (6) | 0,0120 (7) | 0,0002 (5) | 0,0045 (6) | 0,0009 (5) |
| O5 | 0,0091 (6) | 0,0112 (6) | 0,0157 (7) | -0,0012 (5) | 0,0037 (5) | 0,0053 (5) |
| O5* | 0,0055 (6) | 0,0091 (7) | 0,0130 (8) | -0,0018 (5) | 0,0033 (6) | 0,0031 (6) |
| O6 | 0,0084 (5) | 0,0132 (6) | 0,0076 (5) | 0,0007 (5) | 0,0026 (4) | -0,0026 (5) |
| O6* | 0,0051 (6) | 0,0091 (6) | 0,0042 (6) | -0,0007 (5) | 0,0018 (5) | -0,0014 (5) |

V. 3. 3 Description des structures de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

L'unité asymétrique de chaque phosphate est constituée de douze positions cristallographiques indépendantes correspondant à deux sites P1 et P2 pour les ions P^{5+} , deux sites Mg(1)/In(1) et In(2)/Mg(2) que se partagent In^{3+} et Mg^{2+} , 6 sites (O1, O2, O3, O4, O5 et O6) pour l'ion O^{2-} . Pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Na^+ occupe deux sites Na1 et Na2. Pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$, l'ion Ag^+ occupe deux sites Ag1 et Ag2.

Les distances et les angles interatomiques pour les deux phosphates sont reportés dans le tableau V-14.

Tableau V-14 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques pour
 $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

| Distance (Å) | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
|--|---|---|
| P1—O3 | 1,527 (2) | 1,529 (2) |
| P1—O1 | 1,537 (2) | 1,534 (2) |
| P1—O4 | 1,542 (2) | 1,543 (2) |
| P1—O2 | 1,561 (2) | 1,563 (2) |
| Distances moyennes | 1,542 | 1,541 |
| P2—O5 | 1,524 (2) | 1,526 (2) |
| P2—O5 ^v | 1,524 (2) | 1,526 (2) |
| P2—O6 | 1,556 (2) | 1,557 (2) |
| P2—O6 ^v | 1,556 (2) | 1,557 (2) |
| Distances moyennes | 1,540 | 1,542 |
| Angle (°) | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
| O3—P1—O1 | 110,05 (9) | 111,0 (1) |
| O3—P1—O4 | 112,79 (9) | 112,0 (1) |
| O1—P1—O4 | 108,56 (9) | 108,85 (9) |
| O3—P1—O2 | 106,82 (9) | 107,3 (10) |
| O1—P1—O2 | 108,74 (8) | 109,00 (9) |
| O4—P1—O2 | 109,82 (9) | 108,6 (1) |
| O5—P2—O5 ^v | 104,5 (1) | 105,6 (1) |
| O5—P2—O6 | 107,47 (9) | 107,92 (9) |
| O5 ^v —P2—O6 | 114,31 (8) | 113,12 (9) |
| O5—P2—O6 ^v | 114,31 (8) | 113,12 (9) |
| O5 ^v —P2—O6 ^v | 107,47 (9) | 107,92 (9) |
| O6—P2—O6 ^v | 108,9 (1) | 109,3 (1) |
| Distance (Å) | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
| Mg1/In1—O5 ⁱ | 1,999 (2) | 2,015 (2) |
| Mg1/In1—O3 ⁱ | 2,069 (2) | 2,050 (2) |
| Mg1/In1—O2 ⁱⁱ | 2,103 (2) | 2,110 (2) |
| Mg1/In1—O6 ⁱⁱⁱ | 2,110 (2) | 2,114 (2) |
| Mg1/In1—O1 ^{iv} | 2,121 (1) | 2,099 (2) |
| Mg1/In1—O1 | 2,214 (2) | 2,252 (2) |
| Distances moyennes | 2,103 | 2,107 |
| Angle (°) | $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ |
| O3 ⁱ —Mg1/In1—O1 | 174,39 (6) | 170,47 (7) |
| O3 ⁱ —Mg1/In1—O5 ⁱ | 95,95 (6) | 93,91 (7) |
| O3 ⁱ —Mg1/In1—O1 ^{iv} | 100,00 (6) | 102,20 (7) |
| O3 ⁱ —Mg1/In1—O6 ⁱⁱⁱ | 99,51 (6) | 104,16 (7) |
| O3 ⁱ —Mg1/In1—O2 ⁱⁱ | 86,08 (6) | 87,27 (7) |

| | | |
|--|--|--|
| O1—Mg1/In1—O5 ⁱ | 81,05 (6) | 79,18 (7) |
| O1—Mg1/In1—O1 ^{iv} | 84,63 (6) | 84,09 (6) |
| O1—Mg1/In1—O6 ⁱⁱⁱ | 84,20 (6) | 83,56 (6) |
| O1—Mg1/In1—O2 ⁱⁱ | 90,56 (6) | 89,01 (6) |
| O5 ⁱ —Mg1/In1—O1 ^{iv} | 87,09 (6) | 86,84 (7) |
| O6 ⁱⁱⁱ —Mg1/In1—O1 ^{iv} | 82,04 (6) | 83,05 (6) |
| O2 ⁱⁱ —Mg1/In1—O6 ⁱⁱⁱ | 78,49 (6) | 77,49 (6) |
| O5 ⁱ —Mg1/In1—O2 ⁱⁱ | 111,05 (6) | 110,35 (7) |
| Distance (Å) | Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ | Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃ |
| In2/Mg2—O4 ^v | 2,178 (2) | 2,150 (2) |
| In2/Mg2—O4 | 2,178 (2) | 2,150 (2) |
| In2/Mg2—O2 ⁱⁱ | 2,181 (2) | 2,167 (2) |
| In2/Mg2—O2 ^{vi} | 2,181 (2) | 2,167 (2) |
| In2/Mg2—O6 ^{vii} | 2,211 (2) | 2,183 (2) |
| In2/Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 2,211 (2) | 2,183 (2) |
| Distances moyennes | 2,190 | 2,166 |
| Angle (°) | Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ | Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃ |
| O4—In2/Mg2—O2 ^{vi} | 165,45 (6) | 166,46 (6) |
| O2 ^{vi} —In2/Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 86,65 (5) | 88,11 (6) |
| O2 ^{vi} —In2/Mg2—O2 ⁱⁱ | 106,70 (8) | 107,51 (9) |
| O2 ^{vi} —In2/Mg2—O4 ^v | 86,39 (6) | 85,00 (6) |
| O2 ^{vi} —In2/Mg2—O6 ^{vii} | 74,73 (5) | 74,86 (6) |
| O4—In2/Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 90,86 (6) | 90,29 (6) |
| O4—In2/Mg2—O2 ⁱⁱ | 86,39 (6) | 85,00 (6) |
| O4—In2/Mg2—O4 ^v | 81,41 (8) | 83,10 (9) |
| O4—In2/Mg2—O6 ^{vii} | 113,19 (6) | 111,55 (6) |
| O2 ⁱⁱ —In2/Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 74,73 (5) | 74,86 (6) |
| O4 ^v —In2/Mg2—O2 ⁱⁱ | 165,45 (6) | 166,46 (6) |
| O4 ^v —In2/Mg2—O6 ^{vii} | 90,86 (6) | 90,29 (6) |
| O6 ^{vii} —In2/Mg2—O6 ⁱⁱⁱ | 148,72 (8) | 151,18 (9) |
| Distance (Å) | Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ | Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃ |
| A1—O5 | 2,307 (2) | 2,345 (2) |
| A1—O5 ⁱⁱⁱ | 2,307 (2) | 2,345 (2) |
| A1—O4 | 2,439 (2) | 2,516 (2) |
| A1—O4 ⁱⁱⁱ | 2,439 (2) | 2,516 (2) |
| A1—O4 ^{viii} | 2,607 (2) | 2,645 (2) |
| A1—O4 ^v | 2,607 (2) | 2,645 (2) |
| A1—O5 ^{viii} | 2,960 (2) | 2,962 (2) |
| A1—O5 ^v | 2,960 (2) | 2,962 (2) |
| Distances moyennes | 2,578 | 2,617 |
| A2—O3 ^{ix} | 2,440 (2) | 2,493 (2) |
| A2—O3 | 2,440 (2) | 2,493 (2) |

| | | |
|----------------------|-----------|-----------|
| A2—O3 ^x | 2,595 (2) | 2,671 (2) |
| A2—O3 ^{vii} | 2,595 (2) | 2,671 (2) |
| A2—O6 ^{xi} | 2,857 (3) | 2,956 (2) |
| A2—O6 ^{xii} | 2,857 (3) | 2,956 (2) |
| A2—O2 ^{ix} | 2,912 (3) | 2,875 (2) |
| A2—O2 | 2,912 (3) | 2,875 (2) |
| Distances moyennes | 2,701 | 2,749 |

Codes de symétrie : (i) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (iv) $-x+3/2, -y+3/2, -z$; (v) $-x+1, y, -z+1/2$; (vi) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $x, -y+1, z-1/2$; (ix) $-x+2, y, -z+3/2$; (x) $-x+2, -y+1, -z+1$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (xii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$.

L'ion P^{5+} , dans les deux composés, est entouré par quatre ions O^{2-} conduisant à des tétraèdres $P1O_4$ et $P2O_4$ avec des distances P—O de même ordre de grandeur que celles observées dans les autres phosphate de type alluaudite [85] (Figure V-20).

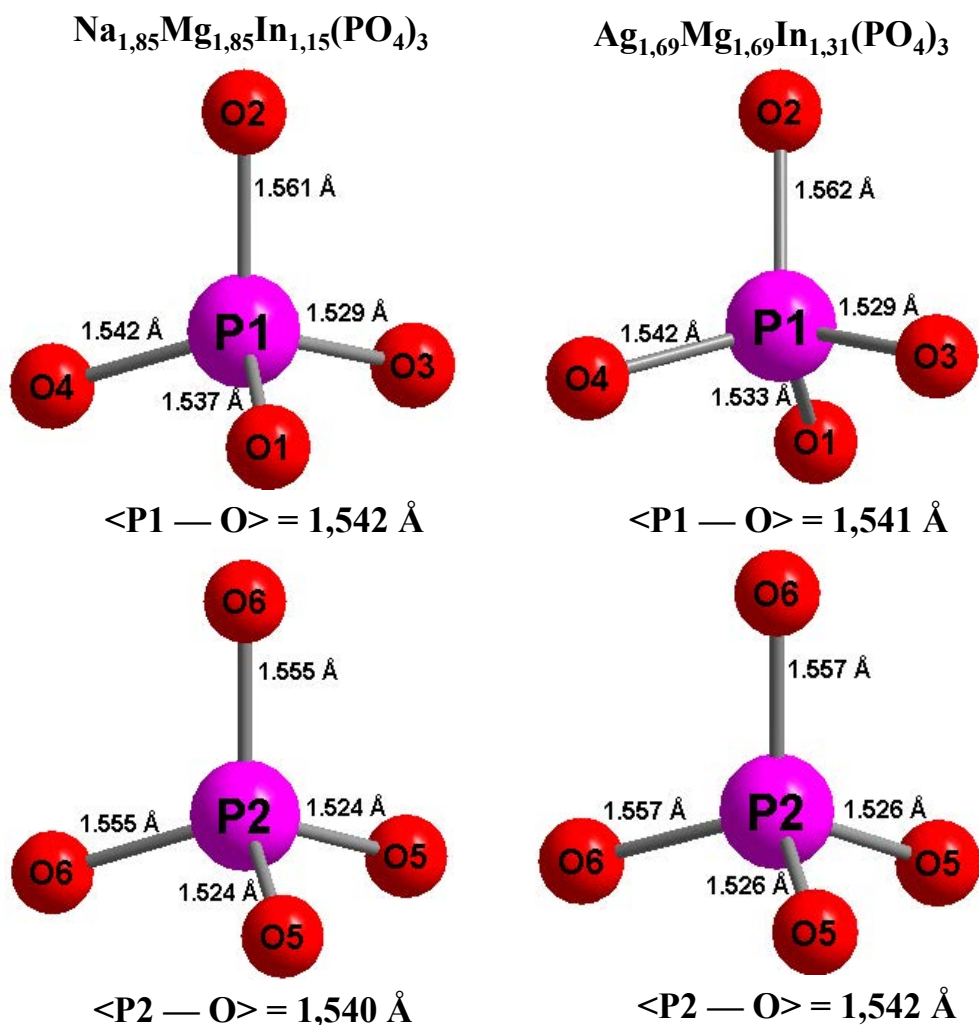


Figure V-20 : Environnement de l'ion P^{5+} dans les sites P1 et P2

pour $Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO_4)_3$ et $Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO_4)_3$

Dans chacun des phosphates, les ions Mg^{2+} et In^{3+} occupent la même position Mg1/In1 et sont entourés par six ions O^{2-} formant un octaèdre Mg1/In1O₆ avec une distance moyenne $\langle \text{Mg/In-O} \rangle$ de 2,103 Å pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de 2,107 Å pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ (Figure V-21). Ces deux ions, dans le site In2/Mg2, adoptent également un environnement octaédrique (In2/Mg2O₆) avec une distance moyenne $\langle \text{In/Mg-O} \rangle$ de 2,190 Å pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de 2,166 Å pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ (Figure V-21).

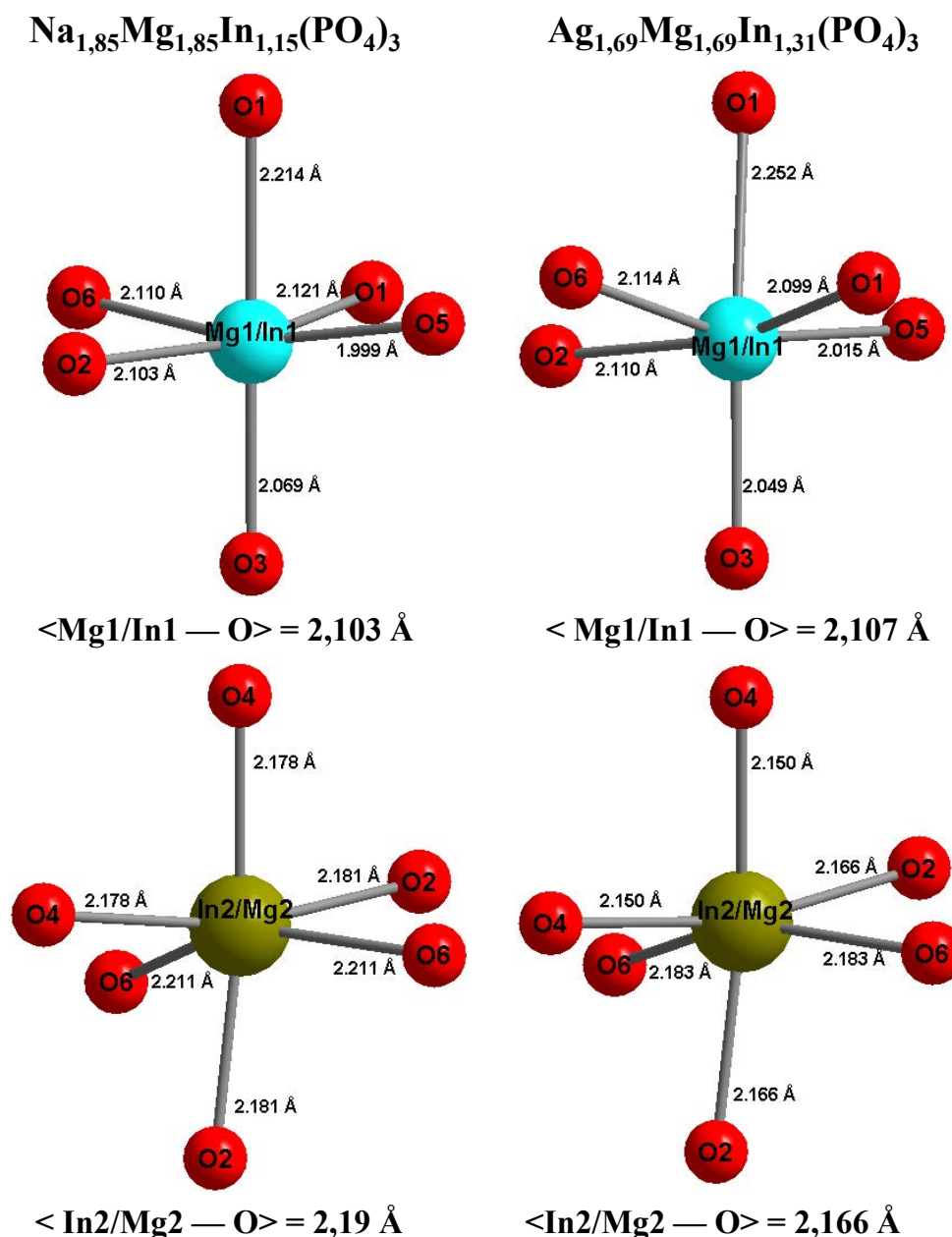


Figure V-21 : Environnement des ions Mg^{2+} et In^{3+} dans les sites Mg1/In1 et In2/Mg2 dans $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

Le cation A (Na^+ ou Ag^+), pour chaque composé, est entouré par huit ions O^{2-} avec une distance Na1-O allant de 2,307(2)Å à 2,960(2)Å pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et une distance Ag1-O de 2,345(2)Å à 2,962(2)Å pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$. La distance Na2-O est comprise entre 2,440(2)Å et 2,912(2)Å pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et la distance Ag2-O est comprise entre 2,493(2)Å et 2,956(2)Å pour $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ (Figure V-22).

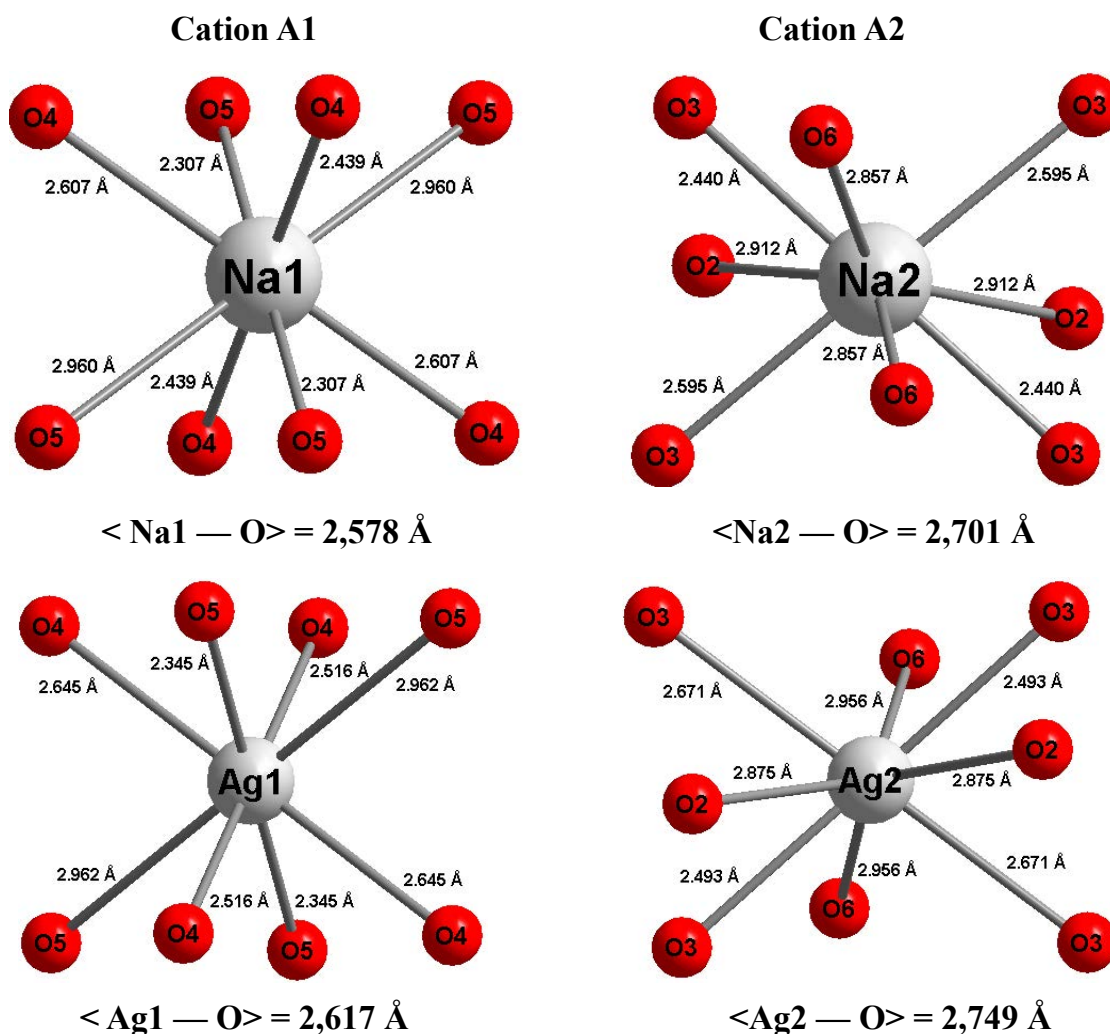


Figure V-22 : Environnement des ions Na^+ dans les sites Na1 et Na2 et des ions Ag^+ dans les sites Ag1 et Ag2 dans $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

Dans les deux structures, les octaèdres Mg1/In1O_6 et In2/Mg2O_6 sont liés par les arêtes (O2-O6) pour former une chaîne infinie suivant la rangée [101] (Figure V-23).

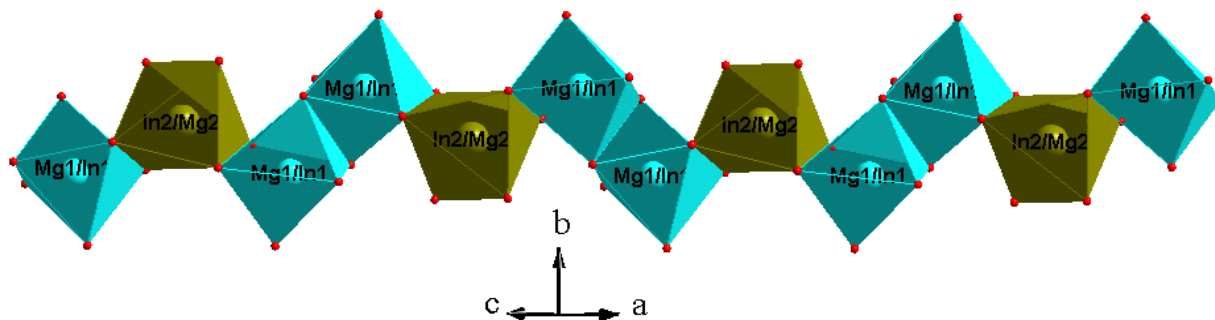


Figure V-23 : Chaînes infinie suivant $[101]$ pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

Les chaînes adjacentes sont connectées via les tétraèdres P1O_4 et P2O_4 par la mise en commun de sommets pour former un feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure V-24).

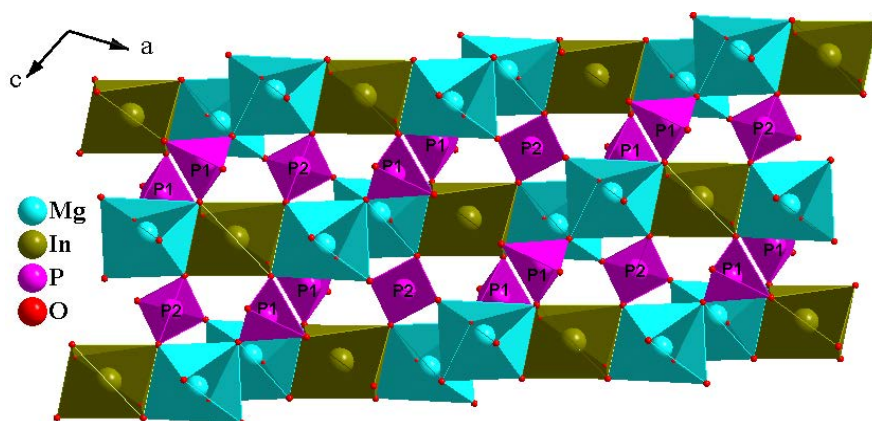


Figure V-24 : Feuillet parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c}) pour $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$

Les feuillets sont reliés entre eux par le partage des sommets libres de P1O_4 et de ceux de Mg1/In1O_6 pour former un réseau tridimensionnel délimitant deux types de tunnels hexagonaux orientés suivant l'axe \vec{c} . Ces sites sont occupés par des ions Na^+ (sites Na1 et Na2) dans le cas de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et par des ions Ag^+ (sites Ag1 et Ag2) dans le cas de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ (Figure V-25).

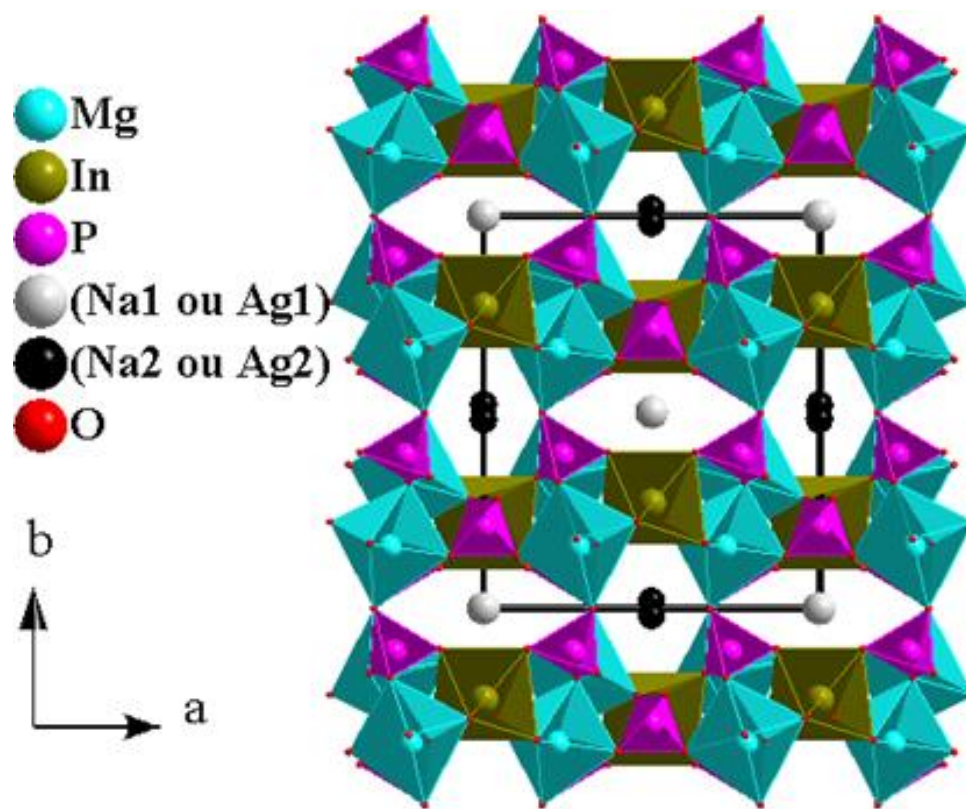


Figure V-25 : Projection de la structure de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

Le tableau V-15 regroupe les données cristallographiques des alluaudites de type $\text{A}_2\text{M}_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ (A = cation monovalent, M = cation bivalent et B = cation trivalent). Ces données, y compris celles de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, d' $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$, de $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et d' $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$, sont du même ordre.

Tableau V-15 : Données cristallographiques des composés $A_2M_2M'(PO_4)_3$ (A = cations monovalent, M = cations bivalents et M' = cation trivalent)

| Composé | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Références |
|--|------------|------------|------------|-------------|-----------------|
| $Na_2Mn_2Fe(PO_4)_3$ | 12,049(5) | 12,624(1) | 6,507(3) | 114,559(3) | [131,134,135] |
| $NaAgMn_2Fe(PO_4)_3$ | 12,085(1) | 12,684(1) | 6,498(4) | 114,535(3) | [131] |
| $Na_{1,5}Mn_{1,5}Fe_{1,5}(PO_4)_3$ | 12,018(1) | 12,591(1) | 6,442(1) | 114,27(1) | [136] |
| $Na_2Cd_2Fe(PO_4)_3$ | 12,297(4) | 12,799(4) | 6,562(2) | 114,85(2) | [134] |
| $Na_2MnCdFe(PO_4)_3$ | 12,169(5) | 12,685(3) | 6,524(4) | 114,51(2) | [133,134] |
| $Na_2MnCaFe(PO_4)_3$ | 12,283(1) | 12,736(1) | 6,494(5) | 114,76(3) | [137] |
| $Na_2Ni_2Fe(PO_4)_3$ | 11,729(7) | 12,433(5) | 6,431(2) | 113,66(1) | [138] |
| $Na_2Fe_2Fe(PO_4)_3$ | 11,849(1) | 12,539(1) | 6,486(1) | 114,51(1) | [135] |
| $Na_4CaFe_4(PO_4)_6$ | 12,099(5) | 12,480(5) | 6,404(2) | 113,77(3) | [139] |
| $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ | 11,7106(6) | 12,4083(7) | 6,4285(3) | 113,959(2) | [42] |
| $Na_2Mn_2Ga(PO_4)_3$ | 12,019(4) | 12,559(2) | 6,495(5) | 114,63(3) | [133] |
| $K_{0,53}Mn_{2,37}Fe_{1,24}(PO_4)_3$ | 12,272(2) | 12,606(2) | 6,416(4) | 114,87(2) | [140] |
| $Na_{1,67}Zn_{1,67}Fe_{1,33}(PO_4)_3$ | 11,7545(4) | 12,5080(4) | 6,4014(2) | 113,507(1) | [141] |
| $Na_{1,5}Mn_{2,48}Al_{0,85}(PO_4)_3$ | 11,982(1) | 12,539(1) | 6,441(1) | 114,62(1) | [142] |
| $Na_2Cd_2Ga(PO_4)_3$ | 12,188(3) | 12,799(1) | 6,547(3) | 114,75(2) | [133] |
| $Na_2Mn_2In(PO_4)_3$ | 12,248(1) | 12,823(4) | 6,607(2) | 114,97(3) | [133] |
| $Na_{1,25}Mg_{1,10}Fe_{1,9}(PO_4)_3$ | 11,7831(3) | 12,4740(3) | 6,3761(2) | 113,643(2) | [118] |
| $Na_{1,79}Mg_{1,79}Fe_{1,21}(PO_4)_3$ | 11,791(3) | 12,489(3) | 6,419(1) | 113,82(2) | [143] |
| $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$ | 11,7406(2) | 12,4400(2) | 6,4148(1) | 113,873(1) | présent travail |
| $Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO_4)_3$ | 11,980(1) | 12,694(1) | 6,5239(7) | 114,555(3) | présent travail |
| $Ag_2Mn_2Fe(PO_4)_3$ | 12,1466(3) | 12,7328(4) | 6,4999(5) | 114,53(3) | [88] |
| $Ag_{1,655}Co_{1,647}Fe_{1,352}(PO_4)_3$ | 11,8680(3) | 12,5514(3) | 6,4386(2) | 114,012(1) | [42] |
| $Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO_4)_3$ | 11,8429(8) | 12,5443(9) | 6,4260 (5) | 113,916(2) | présent travail |
| $Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO_4)_3$ | 12,0273(3) | 12,8120(3) | 6,5061(2) | 114,519(1) | présent travail |

V. 4. Conclusion

En conclusion, nous avons synthétisé sous forme de monocristaux deux phosphates de magnésium et de fer de formules : $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$ et déterminé leur structure par diffraction des rayons X. Ces composés sont de type alluaudite, ils cristallisent dans le groupe d'espace C2/c avec une maille monoclinique. Les paramètres de maille sont les suivants :

- $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,7406(2)\text{Å}$, $b = 12,4400(2)\text{Å}$, $c = 6,4148(1)\text{Å}$, $\beta = 113,873(1)^\circ$ et un volume V de maille = $856,74(2)\text{Å}^3$
- $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,8429(8)\text{Å}$, $b = 12,5443(9)\text{Å}$, $c = 6,4260(5)\text{Å}$, $\beta = 113,916(2)^\circ$ et un volume V de maille = $872,7(1)\text{Å}^3$

Nous avons également synthétisé les poudres de deux composés stœchiométriques $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) et avons modélisé leurs diagrammes de poudre par la méthode de Le Bail [6]. L'étude de la conductivité électrique en fonction de la température conduit à une conductivité σ égale à $0,12 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ et égale à $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ à 500°C .

La substitution de (Fe^{III}) par le cation trivalent (In^{III}) dans les phosphates $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag) a permis d'isoler et de déterminer la structure cristalline sur monocristal de deux nouveaux composés phosphatés $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$. Ces deux composés sont de type alluaudite et comparables à $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (A = Na, Ag). Ils cristallisent dans le groupe d'espace C2/c d'une maille monoclinique. Les paramètres de maille sont les suivants :

- $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,980(1)\text{Å}$, $b = 12,694(1)\text{Å}$, $c = 6,5239(7)\text{Å}$, $\beta = 114,555(3)^\circ$ et un volume V de maille = $902,3(2)\text{Å}^3$
- $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$: $a = 12,0273(3)\text{Å}$, $b = 12,8120(3)\text{Å}$, $c = 6,5061(2)\text{Å}$, $\beta = 114,519(1)^\circ$ et un volume V de maille = $912,14(4)\text{Å}^3$

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse, à la caractérisation physicochimique et à l'étude structurale de nouveaux phosphates de magnésium de type alluaudite ou de type α -CrPO₄.

Le phosphate PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ a été synthétisé par voie hydrothermale. Sa structure a été déterminée à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ce phosphate cristallise dans le système monoclinique, sa structure cristalline est constituée d'octaèdres MgO₆ et de tétraèdres PO₃OH et PO₄. L'association de ces polyèdres conduit à un enchaînement tridimensionnel libérant des tunnels occupés par les cations Pb²⁺.

La substitution d'un cation Mg²⁺ et du proton du groupement HPO₄ par le fer trivalent dans le composé PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂, a permis d'élaborer quatre nouveaux phosphates de formule : MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr, Pb, Ca). L'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal révèle que ces composés cristallisent dans deux groupes d'espace différents Imma pour MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr) et P2₁/n pour MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Pb, Ca).

La structure des phosphates MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr) est de type α -CrPO₄. Elle est constituée d'octaèdres : (Mg₂/Fe₂)O₆ et (Fe₁/Mg₁)O₆, et de tétraèdres : P1O₄ et P2O₄. L'association de ces polyèdres conduit à la formation de feuillets (Mg₂/Fe₂)₄P₂O₂₆. Ces feuillets sont liés entre eux par des chaînes infinies (Fe₁/Mg₁)P1O₉ pour former une charpente tridimensionnelle présentant des tunnels occupés par le cation M²⁺ (Sr²⁺ ou Ba²⁺).

Dans la structure des phosphates MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Pb, Ca), les octaèdres MgO₆ et FeO₆ partagent des sommets et des arêtes pour former une chaîne en zigzag. Ces chaînes sont liées par les tétraèdres PO₄ pour conduire à la formation de deux types de feuillets. Les feuillets du premier type sont situés à $z \approx 0,15$ et à $z \approx 0,85$ et sont décalés d'un angle de 90° par rapport aux feuillets du deuxième type situés à $z \approx 0,35$ et à $z \approx 0,65$. Ces feuillets sont reliés par les tétraèdres PO₄ pour conduire à un enchaînement tridimensionnel délimitant des tunnels occupés par les cations M²⁺ (M²⁺ = Pb²⁺ ou Ca²⁺).

Au cours de l'essai de synthèse des cristaux du phosphate CaMg₂Fe(PO₄)₃ nous avons isolé un nouveau phosphate Ca₂MgFe₂(PO₄)₄, dont la structure cristalline, résolue dans le groupe d'espace Pbc_a, est construite à partir d'octaèdres MgO₆ et FeO₆ et de tétraèdres PO₄. Ces polyèdres s'alternent en partageant des sommets pour former deux types d'anneaux à huit polyèdres. Chaque anneau est entouré par huit autres anneaux de même type pour former deux types de feuillet. Les feuillets du premier type sont reliés par les tétraèdres PO₄ pour former des doubles feuillets. Le deuxième type de feuillet relie les doubles feuillets pour conduire à

un enchaînement tridimensionnel délimitant des tunnels occupés par les cations Ca^{2+} . Nous avons également pu synthétiser ce composé sous forme pulvérulente et affiner le profil total de son diagramme de poudre par la méthode de A. Le Bail.

De plus, en se référant à d'autres travaux réalisés au laboratoire sur des composés de formule générale $\text{AM}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$, nous avons élaboré le phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ par voie hydrothermale. L'étude structurale de ce phosphate montre qu'il cristallise dans une maille monoclinique de groupe C2/c . La structure de ce composé est de type alluaudite formée des chaînes infinies d'octaèdres de magnésium MgO_6 . Ces chaînes sont connectées aux groupements PO_4 via des sommets pour construire une charpente tridimensionnelle libérant deux types de tunnels. Le premier type est occupé par les ions Na^+ alors que le deuxième type est occupé par les protons du groupement PO_3OH .

La substitution d'un cation Mg^{2+} dans le phosphate $\text{NaMg}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)$ par un cation trivalent (Fe^{III} ou In^{III}) et l'insertion d'un cation monovalent (Na^+ ou Ag^+) nous a permis d'élaborer quatre nouveaux phosphates de magnésium : $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_{1,67}\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,89}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$. Ces phases sont de type alluaudite cristallisant dans le même groupe d'espace C2/c du système monoclinique.

Nous avons également synthétisé les phosphates stœchiométriques $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$) sous forme pulvérulente et modélisé leurs diagrammes de poudre par la méthode de A. Le Bail. L'étude de la conductivité électrique en fonction de la température de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ montre que ce composé présente une conductivité $\sigma = 0,12 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C . La conductivité de $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ est égale à $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à la même température. Ces résultats sont satisfaisants pour $\text{Ag}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ car ce dernier présente une conductivité assez élevée comparativement à celles des alluaudites mentionnées dans la littérature.

Au cours de notre travail de thèse, onze nouveaux phosphates ont été élaborés et caractérisés par diffraction des rayons X. Notre objectif a bien été atteint.

Afin de finaliser cette étude, il serait intéressant de réaliser la synthèse de poudre des composés $\text{Na}_{1,85}\text{Mg}_{1,85}\text{In}_{1,15}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ag}_{1,69}\text{Mg}_{1,69}\text{In}_{1,31}(\text{PO}_4)_3$. En effet, ces deux composés possédant des lacunes au niveau des sites des ions Na^+ et Ag^+ devraient présenter des valeurs de conductivité intéressantes. Il est donc nécessaire de pouvoir les préparer en grande quantité.

L'étude des propriétés physicochimiques des composés contenant du Fe^{3+} fera partie des perspectives de ce travail.

Annexe I : Techniques de synthèse et de caractérisation

Introduction

Cette partie comprend la description des méthodes de synthèse utilisées pour l'élaboration des différents composés, des techniques de caractérisation par diffraction de rayons X, des techniques d'analyses thermiques et de la technique de mesure de conductivité.

I. Méthodes de synthèse

I. 1. Synthèse par voie hydrothermale

Plusieurs définitions du processus hydrothermal ont été proposées par différents spécialistes des sciences des matériaux [144,145]. Selon A. Rabenau [144], le processus hydrothermal définit une réaction où il y a la transformation de précurseurs se déroulant dans un système fermé, en présence d'eau utilisée comme solvant au dessus de sa température d'ébullition. D'une manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de matériaux ordinairement peu solubles dans des conditions normales de température et de pression.

Les équipements de synthèse hydrothermale utilisés sont des autoclaves. Ces derniers sont composés de cylindres en acier avec une fermeture hermétique et des cuves en Téflon. L'ensemble doit résister à des hautes températures et à des pressions élevées durant des temps plus ou moins longs. De plus, la matière de la cuve (Téflon) doit être inerte par rapport aux réactifs utilisés.

Les synthèses hydrothermales sont généralement effectuées sous pression autogène qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution.

Le protocole expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale peut être décrit de la façon suivante :

- la pesée des précurseurs
- ces derniers sont mis dans un minimum d'eau. En effet, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la chemise en Téflon, soit environ 16 ml pour une chemise en Téflon de 23 ml
- le choix du milieu réactionnel et des conditions de traitement : pH, concentration, température, pression ...

Le mélange réactionnel est placé dans une chemise en Téflon (Figure 1), celle-ci est ensuite introduite dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est porté à la température désirée dans une étuve pendant une durée bien déterminée.



Figure 1 : Schéma et l'équipement d'un autoclave utilisé pour les synthèses hydrothermales

Les conditions hydrothermales sont couramment situées dans le domaine de température 100°C - 374°C, la pression évoluant proportionnellement en fonction de la température jusqu'à 250 bars (Figure 2).

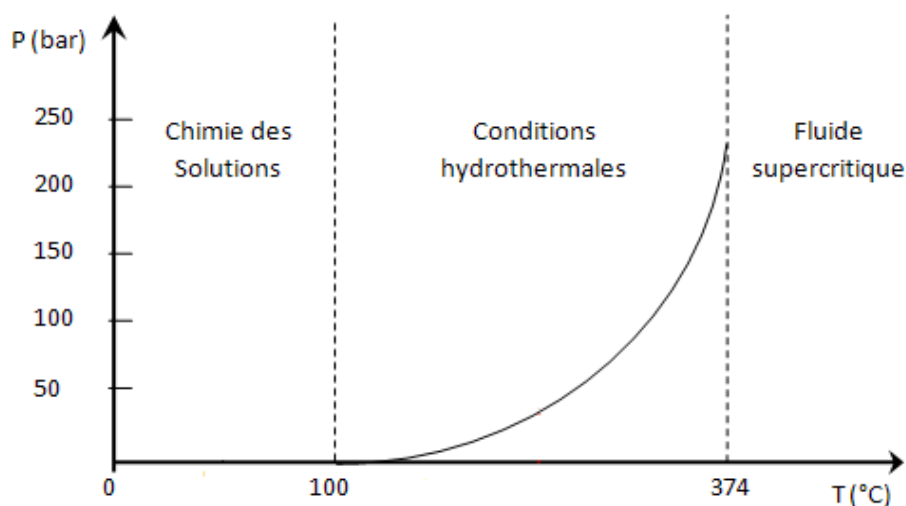


Figure 2 : Evolution de la pression en fonction de la température

Pour la réalisation de nos synthèses, les températures varient entre 180°C et 210°C.

I. 2. Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solide est une méthode classique qui consiste à la préparation d'un mélange d'oxydes, de nitrates ou de carbonates. Le mélange réactionnel doit être broyé soigneusement. Il subit des traitements intermédiaires puis est porté à des températures élevées, pendant des durées relativement longues pour permettre la réaction des différents produits initiaux et afin d'obtenir un produit homogène.

Annexe I

Deux protocoles expérimentaux différents par voie solide ont été utilisés : un premier protocole pour synthétiser les monocristaux et le deuxième pour obtenir la poudre cristalline.

I. 2. 1. Synthèse des monocristaux par voie solide

Le protocole suivi pour élaborer les monocristaux par voie solide peut se résumer en quatre étapes :

- détermination de la température de fusion du mélange
- peser et broyer soigneusement les produits de départ
- traitement intermédiaire du mélange réactionnel
- porter le mélange réactionnel à fusion puis refroidissement long

Le programme du traitement thermique suivi jusqu'à la fusion puis jusqu'au refroidissement est illustré par la figure 3.

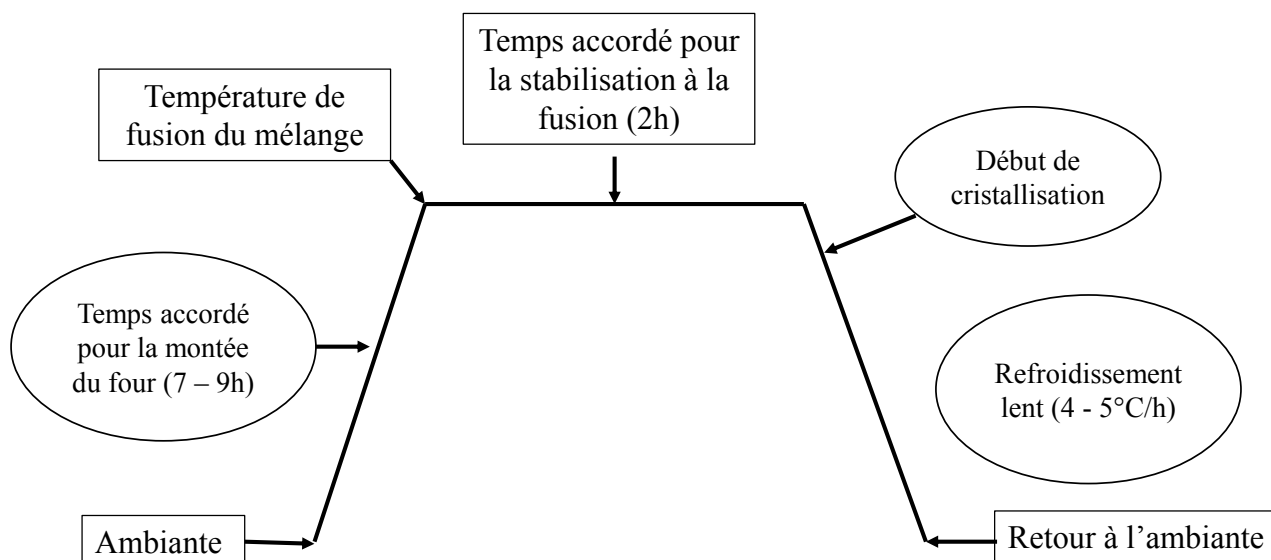


Figure 3 : Programme du traitement thermique nécessaire à la croissance cristalline

I. 2. 2. Synthèse des poudres par voie solide

Pour la synthèse des phases sous forme pulvérulente par voie solide, les produits de départ sont pesés, broyés puis introduits dans des creusets de platine ou d'or. Le mélange réactionnel subit d'abord des traitements intermédiaires (300-500°C). Il est ensuite porté progressivement à des températures élevées jusqu'à l'obtention de la poudre recherchée. La pureté de la poudre obtenue est contrôlée par la comparaison du diagramme de diffraction X expérimental obtenu et celui calculé à partir des données sur monocristal par le programme PowderCell [123]. Ce contrôle est réalisé dans la limite de détection de la diffraction des rayons X.

II. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont le domaine de longueur d'onde se situe entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å). Cette méthode constitue un outil très performant et universel largement utilisé dans la caractérisation physicochimie des matériaux (identification des phases, détermination des structures cristallines, taille des grains, ...). Les longueurs d'onde utilisées sont de l'ordre des distances interatomiques.

II. 1. Diffraction de rayons X sur poudre

Les rayons X monochromatiques sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg : $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$. Selon la technique utilisée, un diffractogramme comportant des pics de diffraction est récupéré. Les diffractogrammes peuvent indiquer qualitativement les phases ou les composés présents dans un mélange.

Dans le cadre du présent travail, les enregistrements des diagrammes de DRX des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés avec le diffractomètre Panalytical X'pert Pro (Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), EA 2443, de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, localisé à Maubeuge (France)) et le diffractomètre Siemens D5000 (Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux, de l'Université Mohammed V de Rabat (Maroc)). Ces deux diffractomètres sont équipés d'une géométrie Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) avec un tube de rayons X équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda K\alpha_2 = 1,54441 \text{ \AA}$).

L'intervalle d'acquisition en angle 2θ est compris entre 10 et 100° avec un pas de mesure de 0,02 et un temps de comptage de 30 secondes par pas. Les positions et les intensités relatives des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la base de données ou à celles calculées à partir des données sur monocristal.

L'affinement des diagrammes de diffraction de nos composés a été réalisé par la méthode de Pattern Matching en utilisant le programme Jana2006 [125].

II. 2. Diffraction de rayons X sur poudre en fonction de la température

L'analyse par diffraction des rayons X en fonction de la température est une technique qui permet de suivre l'évolution d'un diagramme de poudre d'un composé en fonction de la température.

Les diffractogrammes de nos échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8_HTK1200N équipé d'un détecteur rapide de type Vantec et d'une chambre HT ($t_{\max} =$

Annexe I

1200°C), en collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), Université de Lille, Villeneuve d'Ascq (France).

Nous avons enregistré un premier diagramme de poudre à l'ambiante ($T = 30^{\circ}\text{C}$) pour chaque composé, suivi par l'enregistrement des diagrammes tous les 40°C jusqu'à $T = 630^{\circ}\text{C}$ dans le domaine angulaire ($2\theta = 10^{\circ} - 60^{\circ}$).

II. 3. Diffraction de rayons X sur monocristal

Les analyses par diffraction de rayons X sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles (Bruker X8) du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), Rabat (Maroc), de géométrie Kappa, équipé d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) qui est un détecteur bidimensionnel [100]. Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite (Figure 4).



Faisceau des rayons X Tête goniométrique Caméra CCD

Figure 4 : Diffractomètre automatique quatre cercles Bruker X8

Le choix du monocristal est réalisé sous le champ d'une binoculaire SCHOTT (KL 1500 LCD), sans macles ni inclusions apparentes, et de taille convenable. Il est ensuite nettoyé de la poudre à l'aide d'une graisse de silicone puis collé sur une tige de verre.

Le cristal est centré autour d'un point fixe (centre de la tête goniométrique) placé sur le trajet du faisceau direct [146] à l'aide des mouvements de la tête goniométrique. Le cristal est positionné auprès d'une caméra CCD (38 mm). La caméra CCD est un système permettant la mesure fiable et rapide d'un grand nombre de réflexions de Bragg. L'ensemble du

Annexe I

diffractomètre est piloté par un ordinateur via des logiciels, permettant d'optimiser les conditions de mesures, d'extraire et de corriger les intensités intégrées des pics de Bragg.

La résolution et l'affinement de la structure sont réalisés en utilisant le programme SHELXS97 [102] et SHELXL97 [103] de WinGX [101]. Deux méthodes de résolution structurale sont disponibles sur l'interface WinGX :

- la méthode de Patterson ou méthode de l'atome lourd [147,148]
- les méthodes directes [149]

Toutes les structures ont été dessinées à l'aide du logiciel Diamond 2.1d [108]. Nous avons aussi utilisé le programme PubCIF [150] pour générer les tableaux résumant les résultats de l'affinement structurale de ces phases.

La Figure 5 résume les différentes étapes suivies pour la détermination structurale.

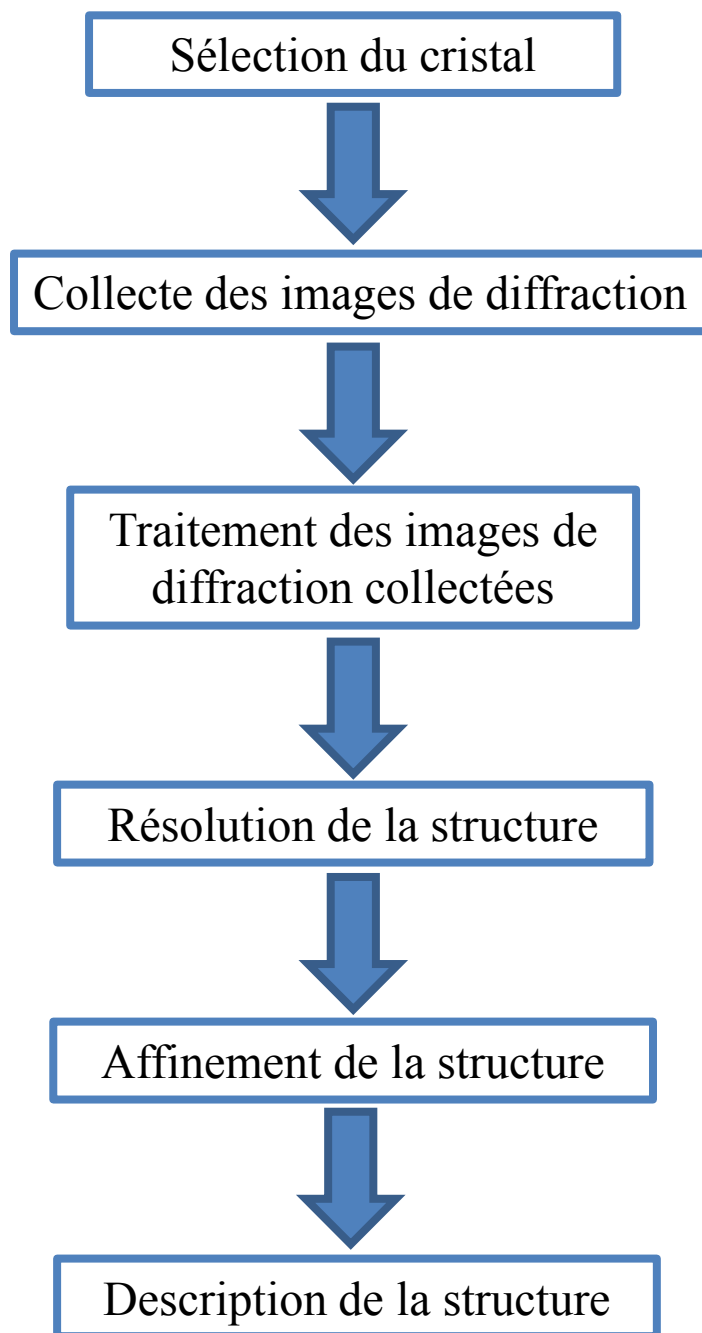


Figure 5 : Etapes de détermination de la structure d'un composé à partir des données de DRX sur monocristal

III. Analyse thermique (ATD/ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG) sont des techniques d'analyse qui permettent de suivre la stabilité thermique et la variation de masse d'un matériau. En effet, l'exposition d'un matériau à la chaleur provoque des changements, ces changements pouvant être physiques (liquéfaction, sublimation, fusion), structuraux (amorphisme, cristallisation, changement de phase) ou encore mécaniques [151,152].

Annexe I

La technique d'analyse ATD/ATG est largement utilisée pour suivre les transformations physico-chimiques d'un matériau en fonction de la température.

Les analyses ATD/ATG de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type SETARAM LabSysEvo (ATG/ATD/DSC) (Figure 6), au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), EA 2443, de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, localisé à Maubeuge (France). La vitesse est fixée à 10°C/min et les mesures sont faites sous air.

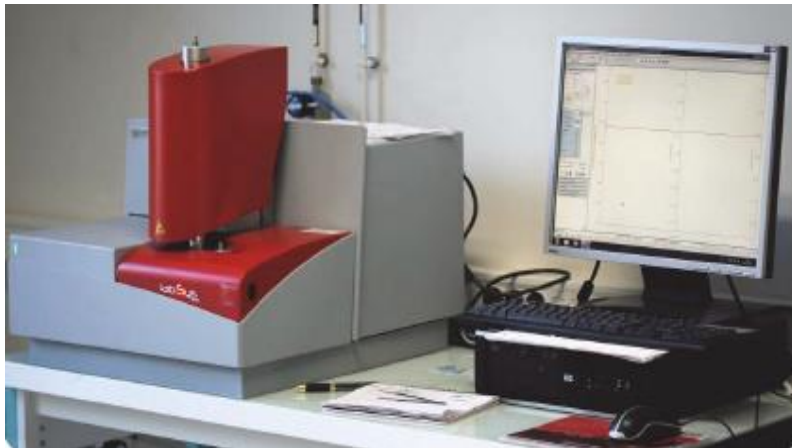


Figure 6 : Appareil d'Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD/DSC) SETARAM LabSysEvo

IV. Mesure de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie impédance est une technique d'analyse qui repose sur la réponse d'un système à un signal. En fonction de la fréquence ω , un courant alternatif est appliqué aux bornes du matériau (signal). Une tension (réponse) est récupérée selon la loi d'Ohm :

$$U(\omega) = Z.I(\omega), Z \text{ étant l'impédance de l'échantillon}$$

De plus, l'échantillon peut être schématisé par une suite en série de résistances et de capacités, elles-mêmes placées en parallèle (Figure 7) :

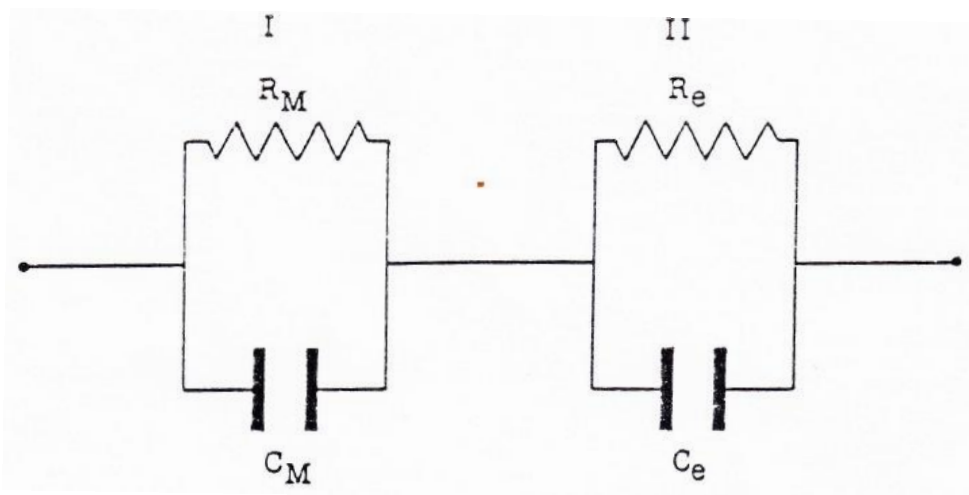


Figure 7 : Schématisation de l'échantillon (M), des réactions à l'interface électrode – électrolyte (e)

Le tracé de la variation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle aboutit à plusieurs demi-cercles d'impédance (Figure 8).

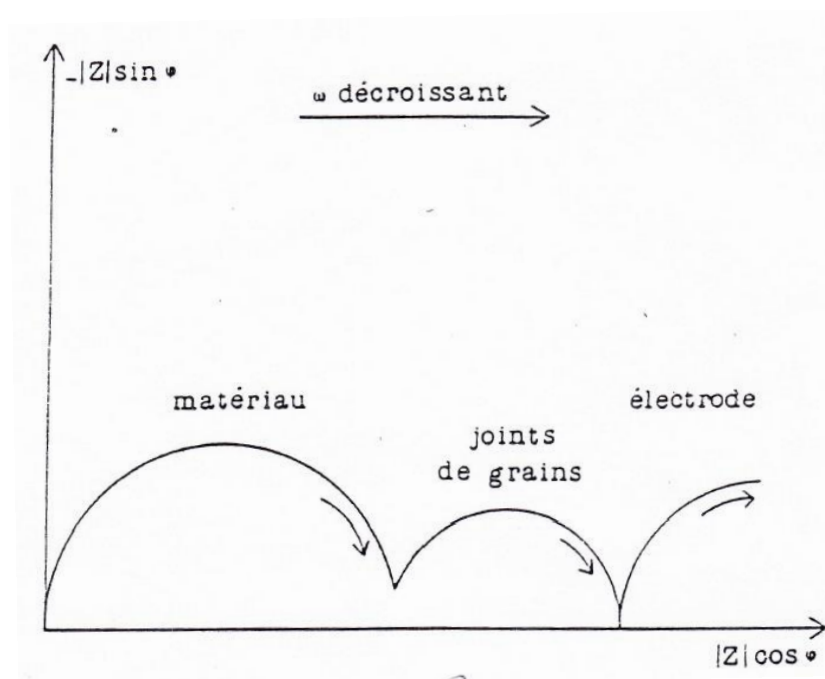


Figure 8 : Représentation des différents cercles d'impédance en fonction de la fréquence

Le premier demi-cercle correspond à l'échantillon et permet d'accéder à la valeur de sa résistance. Le second parfois présent, correspond aux joints de grains et le dernier aux phénomènes se passant à l'interface électrode-électrolyte.

Des logiciels de commandes sont nécessaires pour la mesure et l'exploitation des résultats.

Annexe I

Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type 'Solartron 1255' avec les conditions suivantes :

- potentiel de perturbation : 50mV – 500mV
- domaine de fréquences : 0,1Hz à 100KHz
- domaine de températures de mesure : 30°C à 500°C

Les mesures sont effectuées sur des pastilles de diamètre 10 mm et d'épaisseur 2 mm minimum, frittées à 500°C.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille, Villeneuve d'Ascq (France).

Annexe II : Liste de publications et communications

Liste de publications et communications

| Publication | | |
|---|---|---|
| Titre | Référence | |
| Na _{1.85} Mg _{1.85} In _{1.15} (PO ₄) ₃ and Ag _{1.69} Mg _{1.69} In _{1.31} (PO ₄) ₃ with alluaudite-type structures | A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet and L. El Ammari, Acta Cryst. E74 (2018) 1358-1361 | |
| Crystal structure of alluaudite-type NaMg ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) | A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet and L. El Ammari, Acta Cryst. E71 (2015) 813-815 | |
| A triclinic polymorph of dicadmium divanadate (V) Cd ₂ V ₂ O ₇ | Ahmed Ould Saleck, Abderrazzak Assani, Mohamed Saadi and Lahcen El Ammari, Acta Cryst. E69 (2013) i79 | |
| Communication orale | | |
| Titre | Manifestation | Date / Lieu |
| Synthèse et caractérisation d'une nouvelle phase alluaudite Ag ₂ Mg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2017 | 08 au 09 Juin 2017, Caen, France |
| Synthèse et caractérisation d'une nouvelle phase alluaudite Na ₂ Mg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2016 (Prix d'une meilleure communication) | 09 au 10 Juin 2016, Villeneuve d'Ascq, France |
| Communication par affiche | | |
| Titre | Manifestation | Date / Lieu |
| Synthèse et étude structurale du nouveau phosphate de type alluaudite Na _{1.85} Mg _{1.85} In _{1.15} (PO ₄) ₃ | Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2018 | 06 au 08 Juin 2018, Villeneuve d'Ascq, France |
| Synthèse et étude structurale des nouveaux phosphates de type α-CrPO ₄ : MMg ₂ Fe(PO ₄) ₃ (M = Ba, Sr) | Mardi des Chercheurs 2018 | 27 Mars 2018, Arenberg Créative Mine, France |
| Synthèse et caractérisation physicochimique d'une nouvelle phase alluaudite Ag ₂ Mg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Mardi des Chercheurs 2017 | 07 Mars 2017, Mons, Belgique |
| Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X d'un nouveau phosphate de type alluaudite : Na ₂ Mg ₂ Fe(PO ₄) ₃ | Mardi des chercheurs 2016 | 18 Mai 2016, Valenciennes, France |
| Synthesis and crystal structure of the sodium and magnesium based phosphate, NaMg ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄), with the alluaudite - type structure | (ISIAMEO4) & (ISIPM8) | 13 au 19 Septembre 2015, Agadir, Maroc |
| Synthesis and characterization of the alluaudite structure type NaMg ₃ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) | Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs 2015 | 11 au 12 Mai 2015, Rouen, France |
| A triclinic of dicadmium divanadate : Cd ₂ V ₂ O ₇ | Doctoriales 2014 | 06 au 08 Février 2014, Rabat, Maroc |

Références

Références

Références

- [1] J.R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers, New York 2 (1958) 1797-1801.
- [2] I.S. Kulaev, V.M. Vagabov, T. V. Kulakovskaya, *The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates : Seconde Edition*, John Wiley & Sons Edit. (2005).
- [3] A.J.H.P. van der Pol, *The Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites*, Thesis, Technische Universiteit Eindhoven/Nederland (1993).
- [4] J. Kim, H. Kim, I. Park, Y.-U. Park, J.-K. Yoo, K.-Y. Park, S. Lee and K. Kang, *LiFePO₄ with an alluaudite crystal structure for lithium ion batteries*, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 830–834.
- [5] C. Benoit, *Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructurés à base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrode positive d'accumulateurs au lithium*, Thèse de doctorat, Université Paris IX/France (2007).
- [6] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo and M. Watanabe, *Lithium ion conduction in LiTi₂(PO₄)₃*, Solid State Ionics 139 (2001) 241–247.
- [7] I.Yu Pinus, A.V. Khoroshilov, K.S. Gavrichev, V.P. Tarasov, A.B. Yaroslavtsev, *On cationic mobility in Nasicon phosphates LiTi₂(PO₄)₃ and Li_{0.9}Ti_{1.9}Nb_{0.1}(PO₄)₃*, Solid State Ionics 212 (2012) 112–116.
- [8] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodríguez-Carvajal, J. Gaubicher, L. Nazar, *A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: γ -Na₃Fe₂(PO₄)₃ and Li₃Fe₂(PO₄)₃*, Chem. Mater. 12 (2000) 525–532.
- [9] F. Hatert, *Na₄Fe²⁺Fe³⁺(PO₄)₃, A new synthetic NASICON-type phosphate*, Acta Cryst. E65 (2009) i30.
- [10] M. Nagai, S. Fujitsu and T. Kanazawa, *Ionic Conductivity in the System NaZr₂(PO₄)₃-Na₃Y₂(PO₄)₃*, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 476–477.
- [11] P. Hermet, J. Haines, J.-P. Aubry and O. Cambon, *Origin and Mechanism of Piezoelectricity in α -Quartz-type M^{III}X^VO₄ Compounds (M = B, Al, or Ga; X = P or As)*, J. Phys. Chem. C120 (2016) 26645–26651.
- [12] H.G. Danielmeyer and H.P. Weber, *Fluorescence in Neodymium Ultraphosphate*, IEEE J. Quantum Electron. 8 (1972) 805–808.
- [13] H.P. Weber, T.C. Damen, H.G. Danielmeyer and B.C. Tofield, *Nd-ultraphosphate*

Références

- laser*, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 534–536.
- [14] A. Bouhaouss, A. Bensaoud, M. El Moussaouiti and M. Ferhat, *Analyse fine de l'apatite analogue aux biomatériaux par la spectroscopie infrarouge*, Phys. Chem. News. 1 (2001) 125–129.
- [15] G. Wei and P.X. Ma, *Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering*, Biomaterials. 25 (2004) 4749–4757.
- [16] M. Kacimi, M. Ziyad and F. Hatert, *Structural features of $\text{AgCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{AgCd}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion*, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 682–693.
- [17] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M. Ben Amara and C. Delmas, *$\text{NaMnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ Alluaudite Phase: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties As Positive Electrode in Lithium and Sodium Batteries*, Chem. Mater. 22 (2010) 5554–5562.
- [18] J. Gao, W. Huang, S. Qin and X. Wu, *High pressure structural investigation on alluaudites $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ - $\text{Na}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ system*, J. Solid State Chem. 247 (2017) 156–160.
- [19] R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, R. Chamoun, B. Orayech, B. El Bali, K. Bouziane, X.L. Zhou and Z. Zhou, *α - $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: a dual positive/negative electrode material for sodium ion batteries*, Dalt. Trans. 44 (2015) 4526–4532.
- [20] M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *The alluaudite-type crystal structures of $\text{Na}_2(\text{Fe}/\text{Co})_2\text{Co}(\text{VO}_4)_3$ and $\text{Ag}_2(\text{Fe}/\text{Co})_2\text{Co}(\text{VO}_4)_3$* , Acta Cryst. E72 (2016) 1017–1020.
- [21] D. Dwibedi, C.D. Ling, R.B. Araujo, S. Chakraborty, S. Duraisamy, N. Munichandraiah, R. Ahuja and P. Barpanda, *Ionothermal Synthesis of High-Voltage Alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ Sodium Insertion Compound: Structural, Electronic, and Magnetic Insights*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 6982–6991.
- [22] J. Gao, P. Zhao and K. Feng, *$\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$: A 3.45 V Alluaudite-Type Cathode Candidate for Sodium-Ion Batteries*, Chem. Mater. 29 (2017) 940–944.
- [23] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphate>, *Production et réserves mondiales de phosphate naturel en 2016*, (2016).
- [24] A.E. Gash, P. Dorhout and S.H. Strauss, *Zirconium and hafnium hydrogen monothiophosphates, $\text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_3\text{S})_2$ and $\text{H}_2\text{Hf}(\text{PO}_3\text{S})_2$. Syntheses and selective ion-exchange properties of sulfur-containing analogues of $\text{H}_2\text{M}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)*, Inorg. Chem. 39 (2000) 5538–5538.

Références

- [25] M. Weil, $NH_4Ag_3(PO_3F)_2$, *A layered monofluorophosphate(V) with seven different Ag sites*, Acta Cryst. C63 (2007) i31–i33.
- [26] M. Weil, M. Puchberger, E. Fuglein, E.J. Baran, J. Vannahme, H.J. Jakobsen and J. Skibsted, *Single-Crystal Growth and Characterization of Disilver (I) Monofluorophosphate (V), Ag_2PO_3F : Crystal Structure, Thermal Behavior, Vibrational Spectroscopy, and Solid-State ^{19}F , ^{31}P , and ^{109}Ag MAS NMR Spectroscopy*, Inorg. Chem. 46 (2007) 801–808.
- [27] M. Gjikaj, *Crystal structure of sodium strontium monothiophosphate nonahydrate, $NaSr[PO_3S] \cdot 9H_2O$* , Zeitschrift Fur Krist. 223 (2008) 1–2.
- [28] C. Calvo, *The crystal structure of α - $Mg_2P_2O_7$* , Acta Cryst. 23 (1967) 289–295.
- [29] S. Villain, *Ionic conductivity of pure sodium pyrophosphate $Na_4P_2O_7$* , Solid State Ionics 116 (1999) 73–83.
- [30] M.T. Averbuch-Pouchot, J.C. Guitel and A. Dufir, *Structure d'un Trimétaphosphate Acide de Sodium: $Na_2HP_3O_9$* , Acta Cryst. C39 (1983) 809–810.
- [31] P. Gras, N. Ratel-Ramond, S. Teychéne, C. Rey, E. Elkaim, B. Biscans, S. Sarda and C. Combes, *Structure of the calcium pyrophosphate monohydrate phase ($Ca_2P_2O_7 \cdot H_2O$): Towards understanding the dehydration process in calcium pyrophosphate hydrates*, Acta Cryst. C70 (2014) 862–866.
- [32] F. Khliissa, M. Férid, *Cyclotriphosphate trihydraté de lanthane*, Acta Crystallogr. E63 (2007) 64–66.
- [33] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials*, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 770–818.
- [34] A. Badri, M. Hidouri, M.L. López, M.L. Veiga, A. Wattiaux and M.B. Amara, *The layered iron phosphate $KMgFe(PO_4)_2$: Crystal structure, Mössbauer spectroscopy and ionic conductivity*, Solid State Ionics 180 (2009) 1558–1563.
- [35] A. Badri, M. Hidouri, M.L. López, C. Pico, A. Wattiaux and M. Ben Amara, *Structural study and physical properties of a new phosphate $KCuFe(PO_4)_2$* , J. Solid State Chem. 184 (2011) 937–944.
- [36] A. Badri, M. Hidouri, B. Lajmi and M. Ben Amara, *The crystal chemistry of iron (III) monophosphates with mono and divalent metallic cations*, MATEC Web Conf. 5 (2013) 1–4.
- [37] A. Badri and M. Ben Amara, *$RbZnFe(PO_4)_2$: synthesis and crystal structure*, Acta Cryst. E72 (2016) 1074–1076.
- [38] X.A. Chen, L. Zhao, Y. Li, F. Guo and B.-M. Chen, *Potassium Cobalt Aluminium*

Références

- Mixed Phosphate, $K(\text{Co}^{\text{II}}, \text{Al})_2(\text{PO}_4)_2$* , Acta Cryst. C53 (1997) 1754–1756.
- [39] A. Badri, M. Hidouri, A. Wattiaux, M.L. López, M.L. Veiga and M. Ben Amara, *Crystal structure, IR and Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of $\text{KZnFe}(\text{PO}_4)_2$ related to the zeolite-ABW-like compounds*, Mater. Res. Bull. 55 (2014) 61–66.
- [40] A. Badri, M. Hidouri, M.L. López, M.L. Veiga, C. Pico, J. Darriet and M. Ben Amara, *Crystal structure and thermal stability of new iron phosphates $\text{KMFe}(\text{PO}_4)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{and Co}$)*, J. Struct. Chem. 56 (2015) 714–722.
- [41] N. Yu. Strutynska, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk and N.S. Slobodyanik, *$\text{KNi}_{0.93}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.07}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$: a new type of structure for a compound of composition MIMIMIII(PO_4)₂*, Acta Cryst. C70 (2014) 160–164.
- [42] A. Bouraima, *Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux phosphates à base de cobalt et/ou du fer : $\text{PbCo}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{M}(\text{A}_2)\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $A = \text{Na}, \text{Ag}$) et $\text{A}'\text{CoFe}(\text{PO}_4)_2$ ($A' = \text{K}, \text{Rb}$)*, These de doctorat en cotutelle, Université Mohammed V de Rabat/Maroc et Université des Sciences et Techniques de Masuku/Gabon (2017).
- [43] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.S. Lee and S. Madhavi, *LiMnPO_4 – A next generation cathode material for lithium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3518–3539.
- [44] M. Saiful Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher and P.R. Slater, *Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material*, Am. Chem. Soc. 17 (2005) 5085–5092.
- [45] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade mode*, Nat. Mater. 7 (2008) 665–671.
- [46] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall and C. Bruenig, *Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions*, Electrochem. Commun. 15 (2012) 22–25.
- [47] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, G. Baehtz, K.G. Bramnik and H. Ehrenberg, *Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO_4* , Chem. Mater. 19 (2007) 908–915.
- [48] A. Djemal, B. Louati and K. Guidara, *Rietveld refinement and electrical properties of cadmium lithium phosphate*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 13806–13813.
- [49] M. Enneffati, B. Louati, K. Guidara, M. Rasheed and R. Barillé, *Crystal structure*

Références

- characterization and AC electrical conduction behavior of sodium cadmium orthophosphate*, J. Mater. Sci. : Mater. Electron. 29 (2017) 171–179.
- [50] K. Trad, *Phosphates de fer de structures originales comme matériaux d'électrode positive pour batterie au lithium ou au sodium*, Thèse de doctorat en cotutelle, Université Bordeaux 1/France et Faculté des Sciences de Monstir/Tunisie (2010).
- [51] J. P. Attfield, A.W. Sleight and A.K. Cheetham, *Structure determination of α -CrPO₄ from powder synchrotron X-ray data*, Nature 322 (1986) 620–622.
- [52] J.P. Attfield, A.K. Cheetham, D.E. Cox and A.W. Sleight, *Synchrotron X-ray and neutron powder diffraction studies of the structure of α -CrPO₄*, J. Appl. Cryst. 21 (1988) 452–457.
- [53] J.P. Attfield, D.P. Battle and A.K. Cheetham, *The Spiral Magnetic Structure of beta-Chromium(III) Orthophosphate*, J. Solid State Chem. 57 (1985) 357–361.
- [54] E.J. Baran, *Materials belonging to the CrVO₄ structure type: preparation, crystal chemistry and physicochemical properties*, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2479–2497.
- [55] K. Souiwa, M. Hidouri, O. Toulemonde, M. Duttine and M.B. Amara, *Synthesis and characterization of the phosphates $Na_{1+x}Mg_{1+x}Cr_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0; 0.2$) and $NaZnCr_2(PO_4)_3$ with the α -CrPO₄ structure*, J. Alloys Comp. 627 (2015) 153–160.
- [56] H. Ben Yahia, R. Essehli, M. Avdeev, J.B. Park, Y.K. Sun, M.A. Al-Maadeed and I. Belharouak, *Neutron diffraction studies of the Na-ion battery electrode materials $NaCoCr_2(PO_4)_3$, $NaNiCr_2(PO_4)_3$, and $Na_2Ni_2Cr(PO_4)_3$* , J. Solid State Chem. 238 (2016) 103–108.
- [57] K. Souiwa, M. Chennabasappa, R. Decourt, M. Ben Amara, M. Hidouri and O. Toulemonde, *Novel Mixed Cobalt Chromium Phosphate $NaCoCr_2(PO_4)_3$ Showing Spin-Flop Transition*, Inorg. Chem. 54 (2015) 7345–7352.
- [58] A. Assani, L. El Ammari, M. Zriouil and M. Saadi, *Disilver(I) tricobalt(II) hydrogenphosphate bis(phosphate), $Ag_2Co_3(HPO_4)(PO_4)_2$* , Acta Cryst. E67 (2011) i41.
- [59] A. Assani, L. El Ammari, M. Zriouil, M. Saadi, *Disilver(I) trinickel(II) hydrogenphosphate bis(phosphate), $Ag_2Ni_3(HPO_4)(PO_4)_2$* , Acta Cryst. E67 (2011) i40.
- [60] S. Ouaatta, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of calcium dinickel(II) iron(III) tris(orthophosphate): $CaNi_2Fe(PO_4)_3$* , Acta Cryst. E73 (2017) 893–895.
- [61] S. Ouaatta, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of strontium dinickel iron orthophosphate*, Acta Cryst. E71 (2015) 1255–1258.
- [62] A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of*

Références

- strontium dicobalt iron(III) tris(orthophosphate): SrCo₂Fe(PO₄)₃*, Acta Cryst. E72 (2016) 1143–1146.
- [63] G. Alhakmi, A. Assani, M. Saadi, C. Follet and L. El Ammari, *SrMn^{II}₂Mn^{III}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E69 (2013) i56.
- [64] G. Alhakmi, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *A new mixed-valence lead(II) manganese(II/III) phosphate(V): PbMn^{II}₂Mn^{III}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E69 (2013) i40.
- [65] A. Assani, M. Saadi, G. Alhakmi, E. Houmadi and L. El Ammari, *BaMn^{II}₂Mn^{III}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E69 (2013) i60.
- [66] B.C. Frazer and P.J. Brown, *Antiferromagnetic Structure of CrVO₄ and the Anhydrous Sulfates of Divalent Fe, Ni, and Co*, Phys. Rev. 125 (1962) 1283–1291.
- [67] J.P. Attfield, A.K. Cheetham, D.C. Johnson and C.C. Torardi, *Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a New Form of Chromium Orthoarsenate: beta-CrAsO₄*, Inorg. Chem. 26 (1987) 3379–3383.
- [68] H.J. Koo, M.H. Whangbo and K.S. Lee, *Investigation of the spin exchange interactions and magnetic structures of the CrVO₄-type transition metal phosphates, sulfates, and vanadates by spin dimer analysis*, Inorg. Chem. 42 (2003) 5932–5937.
- [69] N. Bloembergen, *Fine Structure of the Magnetic Resonance lone of protons in CuSO₄·5H₂O*, Phys. 16 (1950) 95–112.
- [70] G. Will, B.C. Frazer, G. Sittrane, D.E. Cox and P.J. Brown, *Magnetic structure of MnSO₄*, Phys. Rev. 140 (1965) 2139–2142.
- [71] T. Watanabe, *Magnetic Properties of NiSO₄·7H₂O and α-NiSO₄·6H₂O at Low Temperatures*, J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 1856–1864.
- [72] W.F. Giauque, D.N. Lyon, E.W. Hornung and T.E. Hopkins, *Calorimetric Determination of Isothermal Entropy Changes in High Magnetic Fields at Low Temperatures. CoSO₄·7H₂O*, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1446–1452.
- [73] S. Khorari, A. Rulmont, R. Cahay and P. Tarte, *Structure of the Complex Arsenates NaCa₂M₂(AsO₄)₃ (M =Mg, Ni, Co) First Experimental Evidence of a Garnet-Alluaudite Reversible Polymorphism*, J. Solid State Chem. 118 (1995) 267–273.
- [74] S. Khorari, A. Rulmont, P. Tarte, G.Miehe, D.Antenucci and B. Gilbert, *Alluaudite-like Structure of the Complex Arsenate NaCaCdMg₂(AsO₄)₃*, J. Solid State Chem. 131 (1997) 298–304.
- [75] S. Khorari, A. Rulmont and P. Tarte, *Alluaudite-Like Structure of the Arsenate Na₃In₂(AsO₄)₃*, J. Solid State Chem. 134 (1997) 31-37.
- [76] N. Stock and T. Bein, *High-throughput investigation in the synthesis of the alluaudite-*

Références

- type manganese arsenate: AgMn₃(AsO₄)(HAsO₄)₂*, Solid State Sci. 5 (2003) 1207–1210.
- [77] M. S. Augsburger, M.A. Juri, J.C. Pedregosa and R.C. Mercader, *Data and Spectroscopic Studies of NaNiFe₂(AsO₄)₃*, J. Solid State Chem. 101 (1992) 66–70.
- [78] S.F. Solodovnikov, P. V. Klevtsov, Z.A. Solodovnikova, L.A. Glinskaya and R.F. Klevtsova, *Binary molybdates K₄M(MoO₄)₃ (M²⁺ = Mg, Mn, Co) and crystal structure of K₄Mn(MoO₄)₃*, J. Struct. Chem. 39 (1998) 230-237.
- [79] R.F. Klevtsova, S. V Borisov, N.A. Bliznyuk, L.A. Glinskaya and P. V Klevtsov, *Crystal Structure of The Double Molybdates Na₄Cu(MoO₄)₃ and Na₂Ni(MoO₄)₂*, new representatives of the alluaudite family, J. Struct. Chem. 32 (1992) 885-893.
- [80] I. Ennejeh, S. Georges, Y. Ben Smida, A. Guesmi, M.F. Zid and H. Boughazala, *Synthesis, crystal structure, sintering and electrical properties of a new alluaudite-like triple molybdate K_{0.13}Na_{3.87}MgMo₃O₁₂*, R.S.C. Adv. 5 (2015) 38918-38925.
- [81] A.S. Aleksandra, F.S. Sergey, A.B. Dmitry, M.B. Olga, A.S. Zoya, V.P. Konstantin, Y.S. Sergey, I.L. Bogdan and G. Khaikina, *Chemistry Synthesis , crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate Na₂₅Cs₈Fe₅(MoO₄)₂₄*, J. Solid State Chem. 220 (2014) 217–220.
- [82] G. Oyama, S.I. Nishimura, Y. Suzuki, M. Okubo and A. Yamada, *Off-Stoichiometry in Alluaudite-Type Sodium Iron Sulfate Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO₄)₃ as an Advanced Sodium Battery Cathode Material*, ChemElectroChem. 2 (2015) 1019–1023.
- [83] S.I. Nishimura, Y. Suzuki, J. Lu, S. Torii, T. Kamiyama and A. Yamada, *High-Temperature Neutron and X-ray Diffraction Study of Fast Sodium Transport in Alluaudite-type Sodium Iron Sulfate*, Chem. Mater. 28 (2016) 2393-2399.
- [84] H. Ben Yahia, M. Shikano, M. Tabuchi and I. Belharouak, *Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the Alluaudite-Type Vanadates Ag_{2-x}Na_xMn₂Fe(VO₄)₃*, Inorg. Chem. 55 (2016) 4643-4649.
- [85] P.B. Moore, *Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the para- genesis of pegmatite phosphate giant crystals*, Am. Mineral. 56 (1971) 1955–1975.
- [86] F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, D. Antenucci and A.M. Franolet, *First experimental evidence of alluaudite-like phosphates with high Li-content: the (Na_{1-x}Li_x)MnFe₂(PO₄)₃ series (x = 0 to 1)*, Eur. J. Mineral. 12 (2000) 847-857.
- [87] P.B. Moore and J. Molin-Case, *Contribution to pegmatite phosphate giant crystal paragenesis. The crystal chemistry of wyllieite, Na₂Fe²⁺₂Al[PO₄]₃, A Primary*

Références

- Phase*, Am. Mineral. 59 (1974) 280-290.
- [88] R.P. Hermann, F. Hatert, A.M. Fransolet, G.J. Long and F. Grandjean, *Mössbauer spectral evidence for next-nearest neighbor interactions within the alluaudite structure of $(Na_{1-x}Li_x)MnFe_2(PO_4)_3$* , Solid State Sci. 4 (2002) 507-513.
- [89] D. Antenucci, G. Miehe, P. Tarte, W.W. Schmahl and A.M. Fransolet, *Combined X-ray Rietveld, infrared and Raman study of a new synthetic variety of alluaudite, $NaCdIn_2(PO_4)_3$* , Eur. J. Mineral. 5 (1993) 207-214.
- [90] T. Warner, W. Milius and J. Maier, *Synthesis and Structure of $Ca_{1.35}Fe_3(PO_4)_3$ and $Cu_2Mg_3(PO_4)_3$* , J. Solid State Chem. 106 (1993) 301-309.
- [91] D. Antenucci, A.M. Fransolet, G. Miehe and P. Tarte, *Synthèse et cristallographie de $NaCaCd_2(PO_4)_3$ phosphate nouveau à structure alluaudite sans cation trivalent*, Eur. J. Mineral. 7 (1995) 175-181.
- [92] F. Leroux, A. Mar, C. Payen, D. Guyomard, A. Verbaere and Y. Piffard, *Synthesis and Structure of $NaMn_3(HPO_4)_2(PO_4)$* , J. Solid State Chem. 115 (1995) 240-246.
- [93] F. Leroux, A. Mar, D. Guyomard and Y. Piffard, *Cation substitution in the alluaudite structure type: Synthesis and structure of $AgMn_3(PO_4)(HPO_4)_2$* , J. Solid State Chem. 117 (1995) 206-212.
- [94] K.H. Lii and J. Ye, *Hydrothermal synthesis and structure of $Na_3In_2(PO_4)_3$ and $Na_3In_2(AsO_4)_3$ Synthetic modifications of the mineral alluaudite*, J. Solid State Chem. 131 (1997) 131-137.
- [95] M.B. Korzenski, G.L. Schimek, J.W. Kolis and G.J. Long, *Hydrothermal synthesis, structure, and characterization of a mixed-valent iron (II/III) phosphate, $NaFe_{3.67}(PO_4)_3$: a new variation of the alluaudite structure type*, J. Solid State Chem. 139 (1998) 152-160.
- [96] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon and H. Rouault, *$LiFePO_4$ Synthesis Routes for Enhanced Electrochemical Performance*, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) 231-233.
- [97] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.C. Chung and A. Yamada, *A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode*, Nat. Commun. 5 (2014) 4358.
- [98] E. Benhsina, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of $(Na_{0.70})(Na_{0.70},Mn_{0.30})(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Fe^{2+}(VO_4)_3$, a sodium-, iron- and manganese-based vanadate with the alluaudite-type*, Acta Cryst. E72 (2016) 220-222.
- [99] H. Ben Yahia, *Synthèses, études structurales et propriétés magnétiques dans des phosphates et des vanadates de formulation $A^I A'^{II} BVO_4$ (A: alcalin, Ag, Cu; A': Cd;*

Références

- Cu, Mn, Mg; B: P, V*), Thèse de doctorat, Université Bordeaux/France (2006).
- [100] *APEX 2 SAINT Bruker, USA*, (2009).
- [101] L.J. Farrugia, *WinGX Program Features*, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 837–838.
- [102] G.M. Sheldrick, *SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*, Acta Crystallogr. A71 (2015) 3–8.
- [103] G.M. Sheldrick, *Crystal structure refinement with SHELXL*, Acta Cryst. C71 (2015) 3–8.
- [104] E. Fritsch, *Connaître les macles*, Monde et Minéraux. 78 (1987) 45–49.
- [105] E. Fritsch, *Comprendre les macles : une question de symétrie*, Le Règne Minéral. 29 (1999) 47–51.
- [106] E. Fritsch, *Connaître les macles*, Monde et Minéraux.. 77 (1987) 17–19.
- [107] A. Abreal, *Les Macles dans les Minéraux*, J. Personal. Mineral. 2 (2004) 101–175.
- [108] K. Brandenburg and H. Putz, DIAMOND, Release 3.1 f, Crystal Impact GbR, Bonn/Germany, (2008).
- [109] M.B. Korzenski, J.W. Kolis and G.J. Long, *Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of a New Mixed Valence Iron Phosphate, SrFe₃(PO₄)₃*, J. Solid State Chem. 398 (1999) 390–398.
- [110] Y. Chen, *Mild hydrothermal synthesis and structures of mixed-valence iron phosphates: SrFe₃(PO₄)₃ and the interesting Mg²⁺-doped AFe₃(PO₄)₃ (A = Ba, Pb) in Fe²⁺ site*, Cryst. Res. Technol. 47 (2012) 1185–1189.
- [111] R. David, A. Pautrat, H. Kabbour and O. Mentré, *Common Building Motifs in Ba₂Fe₃(PO₄)₄·2H₂O, BaFe₃(PO₄)₃, and Na₃Fe₃(PO₄)₄: Labile Fe²⁺/Fe³⁺ Ordering and Charge-Dependent Magnetism*, Inorg. Chem. 55 (2016) 4354–4361.
- [112] A. Assani, M. Saadi, M. Zriouil, L. El Ammari, *Silver trimagnesium phosphate bis(hydrogenphosphate), AgMg₃(PO₄)(HPO₄)₂, with an alluaudite-like structure*, Acta Cryst. E67 (2011) i5.
- [113] L. Pauling, *The principles determining the structure of complex ionic crystals*, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1010-1026.
- [114] I.D. Brown and K.K. Wu, *Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences*, Acta Cryst. B32 (1976) 1957-1959.
- [115] I.D. Brown, *The bond valence method. An empirical approach to chemical structure and bonding*, Structure and Bonding, Industrial Chemistry Library 2 (1981), 1-30.
- [116] I.D. Brown and R.D. Shannon, *Empirical Bond-Strength—Bond-Length Curves for Oxides*, Acta Cryst. A29 (1973) 266-282.

Références

- [117] I.D. Brown and D. Altermatt, *The automatic searching for chemical bonds in inorganic structures*, Acta Cryst. B41 (1985) 240-244.
- [118] M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux, L. Fournes, J. Darriet and M. Ben Amara, *Structural investigation of the alluaudite-like mixed-valence iron phosphate: $Na_{1.25}Mg_{1.1}Fe_{1.9}(PO_4)_3$* , J. Alloys Compd. 450 (2008) 301–305.
- [119] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, B. Lajmi, M. Ben Amara and C. Delmas, *A Layered Iron(III) Phosphate Phase, $Na_3Fe_3(PO_4)_4$: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties as Positive Electrode in Sodium Batteries*, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 10034–10044.
- [120] A.A. Belik, A.P. Malakho, B.I. Lazoryak and S.S. Khasanov, *Synthesis and X-ray powder diffraction study of new phosphates in the $Cu_3(PO_4)_2$ - $Sr_3(PO_4)_2$ system: $Sr_{1.9}Cu_{4.1}(PO_4)_4$, $Sr_3Cu_3(PO_4)_4$, $Sr_2Cu(PO_4)_2$, and $Sr_{9.1}Cu_{1.4}(PO_4)_7$* , J. Solid State Chem. 163 (2002) 121–131.
- [121] N. Ouerfelli, M.F. Zid and T. Jouini, *Composé à charpente bidimensionnelle $K_3Fe_3(AsO_4)_4$* , Acta Cryst. E61 (2005) i67–i69.
- [122] J.B. Anderson, E. Kostiner and F.A. Ruszala, *The Crystal Structure of $Ca_3Cu_3(PO_4)_4$* , J. Struct. Chem. 39 (1981) 29–34.
- [123] W. Kraus and G. Nolze, *Powder Cell - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*, J. Appl. Crystallogr. 29 (1996) 301–303.
- [124] A. Le Bail, *Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection*, Powder Diffraction, 20 (4) (2005) 316-326.
- [125] V. Petříček, M. Dušek and L. Palatinus, *Crystallographic computing system JANA2006: General features*, Zeitschrift für Krist. 229 (2014) 345–352.
- [126] K.H. Lii and P.F. Shih, *Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures of $NaCo_3(PO_4)(HPO_4)_2$ and $NaCo_3(AsO_4)(HASO_4)_2$: Synthetic Modifications of the Mineral Alluaudite*, Inorg. Chem. 33 (1994) 3028–3031.
- [127] A. Guesmi and A. Driss, *$AgCo_3(HPO_4)_2(PO_4)$* , Acta Cryst. C58 (2002) 16–17.
- [128] R. Ben Smail and T. Jouini, *$AgNi_3(PO_4)(HPO_4)_2$: an alluaudite-like structure*, Acta Cryst. C58 (2002) i61–i62.
- [129] A. Ould Saleck, A. Assani, M. Saadi, C. Mercier, C. Follet and L. El Ammari, *Crystal structure of alluaudite-type $NaMg_3(HPO_4)_2(PO_4)$* , Acta Cryst. E71 (2015) 813–815.
- [130] A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of a silver-, cobalt- and iron-based phosphate with an alluaudite-like structure:*

Références

- Ag_{1.655}Co_{1.64}Fe_{1.36}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E73 (2017) 890–892.
- [131] A. Daidouh, C. Durio, C. Pico, M.L. Veiga, N. Chouaibi and A. Ouassini, *Structural and electric study of the alluaudites (Ag_{1-x}Na_x)₂FeMn₂(PO₄)₃ (x = 0, 0.5 and 1)*, Solid State Sci 4 (2002) 541 - 548.
- [132] https://www.sciencesenligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/conductimetric/conducti/cond_equi_mol.htm © Copyright, Paris 2002, tous droits réservés pour tous pays.
- [133] C. Durio, A. Daidouh, N. Chouaibi, C. Pico and M.L. Veiga, *Electrical Behavior of New Orthophosphates Na₂M₃(PO₄)₃ (M₃ = GaMn₂, GaCd₂, InMn₂ and FeMnCd) with Alluaudite-Like Structure*, J. Solid State Chem. 168 (2002) 208–216.
- [134] M. Hidouri, A. Wattiaux, L. Opold Fourné S, J. Darriet and M.B. Amara, *Structural study by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of the Na₂Mn_{2(1-x)}Cd_{2x}Fe(PO₄)₃ (x = 0 to 1) solid solution*, Comptes Rendus Chimie 14 (10) (2011) 904–910.
- [135] F. Hatert, L. Rebbouh, R.P. Hermann, A.-M. Fransolet, G.J. Long, F. Grandjean, *Crystal chemistry of the hydrothermally synthesized Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₂Fe₃₊(PO₄)₃ alluaudite-type solid solution*, Am. Mineral. 90 (2005) 653–662.
- [136] F. Hatert, *The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure: a study of the (Na_{1-x}Li_x)_{1.5}Mn_{1.5}Fe_{1.5}(PO₄)₃ solid solution (x = 0 to 1)*, Mineral. Petrol. 81 (2004) 205–217.
- [137] S. Jebli, A. Badri and M. Ben Amara, *Synthesis and crystal structure of a new alluaudite-like iron phosphate Na₂CaMnFe(PO₄)₃*, Acta Cryst. E72 (2016) 1806–1808.
- [138] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, K. Bouziane, B. Manoun, M.A. Abdalslam and H. Ehrenberg, *Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: Na₄NiFe(PO₄)₃ and Na₂Ni₂Fe(PO₄)₃*, J. Alloys Compd. 509 (2011) 1163–1171.
- [139] M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux, L. Fournés, J. Darriet and M.B. Amara, *Characterization by X-ray diffraction, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of a new alluaudite-like phosphate: Na₄CaFe₄(PO₄)₆*, J. Solid State Chem. 177 (2004) 55–60.
- [140] M. Hidouri and M. Ben Amara, *K_{0.53}Mn_{2.37}Fe_{1.24}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E67 (2011) i1.
- [141] J. Khmiyas, A. Assani, M. Saadi and L. El Ammari, *Crystal structure of a sodium, zinc and iron(III)-based non-stoichiometric phosphate with an alluaudite-like structure: Na_{1.67}Zn_{1.67}Fe_{1.33}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E71 (2015) 690–692.

Références

- [142] F. Hatert, *Na_{1.50}Mn_{2.48}Al_{0.85}(PO₄)₃, a new synthetic alluaudite-type compound*, Acta Cryst. C62 (2006) i1–i2.
- [143] M. Hidouri, B. Lajmi, A. Driss and M. Ben Amara, *The alluaudite-like phosphate Na_{1.79}Mg_{1.79}Fe_{1.21}(PO₄)₃*, Acta Cryst. E59 (2003) i7–i9.
- [144] A. Rabenau, *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*, Angew. Chemie 24 (1985) 1026–1040.
- [145] R.I. Walton, *Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials*, Chem. Soc. Rev. 31 (2002) 230–238.
- [146] M.M. Woolfson, *An introduction to X-ray crystallography*, Cambridge University Press (1970).
- [147] A.L. Patterson, *A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals*, Phys. Rev. 46 (1934) 372–376.
- [148] D. Harker, *The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag₃AsS₃, and pyrargyrite, Ag₃SbS₃*, J. Chem. Phys. 4 (1936) 381–390.
- [149] G.M. Sheldrick, *Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures*, Acta Cryst. A46 (1990) 467–473.
- [150] S.P. Westrip, *publCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files*, J. Appl. Crystallogr. 43 (2010) 920–925.
- [151] F. Achchaq, K. Djellab, L. Marmoret, H. Beji, *Analyse thermogravimétrique appliquée aux matériaux isolants fibreux*, (2008).
- [152] T.C. Vaimakis, *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*, Chemistry Department, Univeristy of Ioannina, PO Box 1186 (2013).

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la contribution au programme de valorisation des matériaux phosphatés, plus particulièrement, les phosphates de type alluaudite ou α -CrPO₄. Ces composés se distinguent par leurs propriétés physico-chimiques aussi variées qu'importantes et sont très convoités dans plusieurs domaines d'applications comme la catalyse et l'électrochimie.

Nous avons pu isoler onze nouveaux phosphates et déterminer leur structure par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Le phosphate PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ a été préparé par la méthode hydrothermale. La substitution d'un cation Mg²⁺ par un fer trivalent (Fe^{III}) dans le composé PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ a permis d'isoler cinq nouveaux composés par voie solide. Quatre phosphates de formule MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr, Pb, Ca). Le cinquième phosphate est de formule Ca₂MgFe₂(PO₄)₄.

Enfin, nous avons synthétisé cinq nouveaux phosphates à base de Mg, de Fe et d'élément monovalents : NaMg₃(HPO₄)₂(PO₄), Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃, Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃, Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ et Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃, en utilisant aussi bien la méthode hydrothermale que la synthèse par voie solide. La poudre cristalline des phases stœchiométriques A₂Mg₂Fe(PO₄)₃ (A = Na, Ag) a été synthétisée par voie solide et caractérisée par la diffraction de rayons X sur poudre. L'étude de la conductivité en fonction de la température de ces deux composés conduit à $\sigma = 0,12 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ pour Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ et à $\sigma = 4 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ pour Ag₂Mg₂Fe(PO₄)₃ à 500°C.

Mots clés : Phosphate, alluaudite, α -CrPO₄, synthèse hydrothermale, synthèse par diffusion à l'état solide, diffraction de rayons X, résolution structurale, conductivité.

Abstract

This study is a part of contribution to the investigation program aiming to elaborate and to characterize new phosphate-based materials, particularly, with the alluaudite and/or α -CrPO₄ type structure. These compounds are characterized by their wide physico-chemical properties that they can exhibit in several fields of application such as catalysis and electrochemistry.

We have isolated and determined the structure of eleven new phosphates by means of single crystal X-ray diffraction.

The phosphate PbMg₃(HPO₄)(PO₄)₂ was synthesized by hydrothermal method. The substitution of one cation Mg²⁺ by Fe³⁺ has allowed us to isolate five new compounds using solid-state diffusion method. Four compounds of general formula MMg₂Fe(PO₄)₃ (M = Ba, Sr, Pb, Ca). The fifth phase, namely Ca₂MgFe₂(PO₄)₄.

Finally, we have succeeded to synthesize five new Mg, Fe and monovalent elements based phosphates, namely NaMg₃(HPO₄)₂(PO₄), Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃, Ag_{1,67}Mg_{2,33}Fe_{0,89}(PO₄)₃, Na_{1,85}Mg_{1,85}In_{1,15}(PO₄)₃ and Ag_{1,69}Mg_{1,69}In_{1,31}(PO₄)₃, using both the hydrothermal and the solid-state diffusion methods. The powder of stoichiometric compounds A₂Mg₂Fe(PO₄)₃ (A = Na, Ag) were synthesized by solid-state method and characterized by X-Ray powder diffraction. Conductivity's studies by impedance spectroscopic method have allowed determining values for Na₂Mg₂Fe(PO₄)₃ ($\sigma = 0.12 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ at 500°C) and for Ag₂Mg₂Fe(PO₄)₃ ($\sigma = 4 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹ at 500°C) due to cations migration in the channels of the structure.

Key words: Phosphate, alluaudite, α -CrPO₄, structural resolution, hydrothermal synthesis, solid-state reaction, X-ray diffraction, conductivity.