



AVIS DE SOUTENANCE THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : ISMAIL MAAROUF

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des procédés

Sujet de la thèse : Nouvelles structures cristallines de matériaux polyphosphométalliques : Synthèse, caractérisation et application.

Formation Doctorale : Sciences et Génie de la matière, de la Terre et de la Vie.

Thèse présentée et soutenue le samedi 03 novembre 2018 à 10h au Centre de conférences devant le jury

composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
El Houssine EL GHADRAOUI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
Ali DRIOUICHE	PES	Faculté des Sciences d'Agadir	Rapporteur
Said ARSALANE	PES	Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur
Abdellah ADDAOU	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Rapporteur
Mostafa NAWDALI	PH	Faculté Polydisciplinaire de Taza	Examineur
Ahmed HARRACH	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examineur
Abdellah OULMEKKI Jamil TOYIR	PES PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès Faculté Polydisciplinaire de Taza	Directeurs de thèse

Laboratoire d'accueil : Chimie de la Matière Condensée.

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès



Titre de la thèse : Nouvelles structures cristallines de matériaux polyphosphométalliques : Synthèse, caractérisation et application

Nom du candidat : ISMAIL MAAROUF

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des procédés

Résumé de la thèse

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouveaux phosphates de fer, à base de métaux de lourds tels que le plomb et de métaux alcalino-terreux tels que le baryum, ainsi que la synthèse de nouveaux phosphates à base de zirconium et de titane susceptibles d'avoir des propriétés physico-chimiques intéressantes.

Ainsi, l'exploration des systèmes chimiques Fe-M-P-O (M =Pb, Ba), a permis de déterminer les différentes substitutions possibles pour une structure donnée. Plusieurs compositions de la solution solide $\text{FePb}_{2-x}\text{Ba}_x(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ ($0 \leq x \leq 2$) ont été isolées et caractérisées. Les expériences de diffraction des rayons X, ont confirmé la structure monoclinique des composés $\text{FePb}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, $\text{FePb}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ et $\text{FePb}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, ils sont isotypes avec le phosphate $\text{FePb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$. La structure de ce dernier, déterminée sur monocristal dispose d'une structure en forme d'un réseau tridimensionnel, construit à partir des octaèdres FeO_6 liés aux groupements P_2O_7 et PO_4 en partageant les sommets délimitant ainsi des cavités où viennent se loger les cations Pb^{2+} . Les solutions solides de composition ($0.5 < x \leq 2$) cristallisent dans d'autres systèmes montrant que la substitution est limitée. Les spectres d'absorption infrarouge, de diffusion Raman et de résonance magnétique nucléaire du phosphore ^{31}P ont été établis et interprétés. Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ont montré que la solution solide $\text{FePb}_{2-x}\text{Ba}_x(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ de composition $x=0$ présente une transition antiferromagnétique-paramagnétique à $T_N=25\text{K}$. L'étude par spectroscopie Mössbauer des composés $\text{FePb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ et $\text{FePb}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ a permis la détermination des caractéristiques hyperfines du Fe^{3+} dans son site octaédrique.

Le deuxième type de composé à base du fer est un orthophosphate mixte à base de lithium et du baryum. Le but est d'obtenir des matériaux solides de type $\text{LiBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ avec une structure cristalline bien définie et des propriétés chimiques et électrochimiques précises pour des applications en tant que composants cristallins dans des micro/nano-structures pour le stockage /transport d'énergie ou en tant que capteurs électroniques ou magnétiques à transition de spin par exemple. Sa structure est résolue dans un système cubique de groupe d'espace $\text{P2}_1\text{3}$. Elle présente un cadre tridimensionnel construit à partir d'octaèdres de FeO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant les coins. Ce cadre délimite deux sortes de grandes cavités occupées par les cations Li^+ et Ba^{2+} . La spectroscopie Mössbauer conduite sur la poudre de $\text{LiBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ à la température de 290 K a révélé la présence d'un état paramagnétique du composé avec un déplacement isométrique caractéristique du fer Fe^{3+} à haut spin localisé dans un site octaédrique d'atomes d'oxygène.

Ce travail décrit aussi le protocole de préparation de nouveaux matériaux pyrophosphate bien définis $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$) ainsi que l'effet de l'insertion du Zr dans la matrice du TiP_2O_7 du point de vue structural. Aussi, l'échange du Zr par Ti indique une augmentation sensible des performances diélectriques pour des taux de substitution supérieurs à 0,2. Ces résultats sont concordants avec les données par la spectroscopie infrarouge où les vibrations asymétriques du groupe P-O-P augmentent en intensité suite à l'incorporation progressive du Ti dans ZrP_2O_7 qui confère plus de polarisation des pyrophosphates élaborés $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$.

Mots clés : M-P-O, ortho/pyro-phosphates mixtes, structure cristalline DRX, IR, Raman, ^{31}P NMR, Mössbauer