



**HAL**  
open science

# Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux

Jean-Jacques Videau, Gilles Le Flem

## ► To cite this version:

Jean-Jacques Videau, Gilles Le Flem. Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux. 3rd cycle. Université de Bordeaux (Université Bordeaux 1), France. 2009, pp.66. cel-00530128

**HAL Id: cel-00530128**

**<https://cel.hal.science/cel-00530128>**

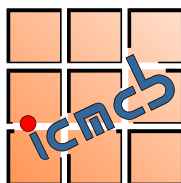
Submitted on 27 Oct 2010

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



**Institut  
de chimie de la matière  
condensée  
de Bordeaux**

Chimie du solide  
Science des matériaux  
Sciences moléculaires

## **LES VERRES PHOSPHATES**

*De la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux.*

**Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles**

**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux,  
CNRS, Université de Bordeaux,  
87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac cedex (France)**



# LES VERRES PHOSPHATES

*De la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux.*

## 1 INTERETS DES VERRES PHOSPHATES

### 2 QU'EST CE QU'UN VERRE ?

2-1 La vision de l'utilisateur

2-2 Définition thermodynamique de l'état vitreux

2-3 Définition structurale de l'état vitreux

2-3-1 Passage de la structure d'un cristal à la structure d'un verre

2-3-2 Les règles de Zachariasen

2-3-3 Conséquences des règles de Zachariasen.

2-4 Le verre et les autres états de la matière condensée

2-5 Conclusions

### 3 VITRIFICATION DES PHOSPHATES ET STRUCTURES

3-1 Conséquence de la pentavalence du phosphore

3-2 Entités structurales, classification et nomenclatures des phosphates

3-2-1 Les monophosphates

3-2-2 Les phosphates condensés

3-3 Modèles structuraux impliquant le réseau phosphate.

3-3-1 Distribution et quantification des sites  $Q^n$  dans les verres phosphates : exemple du système  $P_2O_5 - ZnO$ .

3-3-2 Les liaisons pontantes et non pontantes dans les verres phosphates

3-4 Modèles structuraux impliquant la formation d'un réseau formateur cationique mixte.

3-4-1 Borophosphates de sodium

3-4-2 Aluminophosphates de sodium

3-4-3 Niobiophosphates de sodium

3-5 Modèles structuraux impliquant la formation d'un réseau formateur anionique mixte (F, N)

3-4-1 Fluorophosphates

3--2 Oxynitrides de phosphore

### 4 DURABILITE CHIMIQUE ET PHOSPHATES VITREUX

4-1 Quelques notions générales sur la corrosion des verres

4-1-1 Modes de corrosion

4-1-2 Cinétique de corrosion

4-2 Problèmes spécifiques liés à la corrosion des verres phosphates

4-3 Propositions de formulations résistantes à la corrosion

4-3-1 Addition d'oxyde  $MO_{z/2}$ .

4-3-2 La substitution anionique

4-4 Mécanismes de corrosion des verres phosphates

4-4-1 Cas des verres métaphosphates alcalins

4-4-2 Cas des verres multicomposants ou à réseaux mixtes

### 5 CONCLUSIONS

*Bibliographie*

*Annexes*

# 1 INTERETS DES VERRES PHOSPHATES

Le verre est l'un des plus vieux matériaux, utilisé et manufacturé par l'homme. Naturel, sous la forme d'obsidienne dans les temps anciens et synthétisé depuis cinq mille ans, il est issu, principalement, de la fusion de silicates. La part réservée aux autres familles de verre dit « verres spéciaux », notamment les verres phosphates, est infime jusqu'à aujourd'hui. Cependant, ces verres font l'objet d'une recherche scientifique soutenue depuis une trentaine d'années. On pourrait donc s'étonner d'un tel intérêt alors que leurs applications industrielles sont limitées face à celles des verres silicatés. Un tel paradoxe peut s'expliquer par la spécificité du phosphore qui bien qu'étant pentavalent ne développe que quatre liaisons comme le silicium de valence + 4. Ces verres se distinguent tant pour leur élaboration et leurs domaines de composition vitreuse, que pour leurs caractérisations structurales et leurs propriétés.

Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, à des températures inférieures à celles des silicates. A l'état fondu, les liquides sont fluides, ce qui facilite l'affinage des verres mais, en revanche, ils sont chimiquement très agressifs et corrodent facilement les creusets (*Barz, 1996*), même constitués de métaux nobles (*Campbell, 1995*) conduisant ainsi à une contamination notable des objets formés.

Les domaines de vitrification sont très étendus et acceptent quasiment tous les oxydes jusqu'à des compositions où  $P_2O_5$  est minoritaire, contrairement aux verres silicates dans lesquels  $SiO_2$  est majoritaire. Ainsi, sur des larges domaines de composition vitreuse, l'étude des relations structure – propriétés en est facilitée.

Grâce à leurs vastes plages de vitrification, les verres de phosphates constituent des matériaux de choix pour le développement de nouvelles techniques d'analyses. Ainsi, les caractérisations structurales ont pu se développer et se multiplier dans de bonnes conditions. Les techniques telles que les spectroscopies infrarouge (*Efimov, 1997*) et Raman (*Hudgens, 1998*) et la chromatographie en phase liquide (*Sales, 1998*) ont largement été utilisées pour étudier l'ordre local. Elles ont été supplantées par la résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore 31. En effet, les avantages du noyau de phosphore, qui est l'un des noyaux les plus sensibles en RMN des solides (abondance naturelle de 100% de l'isotope  $^{31}P$ , rapport gyromagnétique élevé, spin nucléaire de  $1/2$ ), contribuent, depuis une vingtaine d'années, aux nombreux développements techniques de la RMN du solide, via les phosphates cristallisés (*MacKenzie<sup>a</sup>, 2002*) et permettent actuellement d'accéder à la connectivité du réseau vitreux phosphaté dans des verres multicomposants (*MacKenzie<sup>b</sup>, 2002*).

Les résultats de cette recherche soutenue font apparaître que les verres de phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications. On peut citer par exemple, leurs caractéristiques thermo-optiques comme matrice hôte laser pour la protection oculaire (*Obaton, 1998*) et pour la fusion thermonucléaire, dans le cadre des projets Laser Mégajoules et NIF (*Campbell, 2000*) (cf *Annexe 3-1*), leur coefficient de dilatation élevé pour le scellement verre-métal en électronique (*Brow, 1997*), leur biocompatibilité comme matériaux de substitution osseux (*Kasuga, 1996*), etc. Cependant, l'insuffisance de leur durabilité chimique reste un frein au développement de la majorité des compositions vitreuses.

Avant d'aborder les verres de phosphates, il est indispensable de se poser la question de la nature du verre lui-même. De par la vision de l'utilisateur, il est possible d'introduire les définitions thermodynamiques et structurales de l'état vitreux. Les notions importantes de vitrification et d'état vitreux soulèvent un certain nombre de problèmes tels que la nature même de la transition vitreuse, la structure d'un verre et ses propriétés thermodynamiques. C'est alors que peut être déterminée la place du verre dans le contexte des autres états de la matière condensée.

La description des verres phosphatés commence en traitant de leur structure et de leur vitrification. Successivement sont décrits :

- i) les conséquences de la pentavalence du phosphore sur la nature spécifique du réseau vitreux phosphaté,
- ii) les entités structurales formant le réseau phosphaté et leur nomenclature,
- iii) l'évolution de ce réseau en relation avec la nature et la concentration des cations et des anions incorporés,
- iv) la description de modèles structuraux impliquant la formation de réseaux mixtes aussi bien anionique que cationique.

Enfin, il importe d'évoquer le problème de la durabilité chimique qui est une condition impérative au développement de ce type de matériaux. Pour obtenir des verres stables, en particulier vis-à-vis de l'eau, leur composition peut être optimisée en jouant sur la modification du réseau phosphaté par l'introduction d'oxydes acides ( $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) ou même d'amphotères ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) ou sur le remplacement partiel de l'oxygène par d'autres ligands principalement l'azote.

## 2 QU'EST CE QU'UN VERRE ?

*La réponse semble évidente pour un utilisateur qui ne verra qu'une des propriétés à laquelle il est sensible : la transparence, la couleur, la solidité, etc. Elle devient cruciale pour le fabricant qui devra intégrer, dans la composition et les modes de fabrication, les futurs usages. Elle est complexe pour le scientifique qui rencontre des problèmes théoriques quasi insolubles sur le plan thermodynamique et structural.*

### 2-1 La vision de l'utilisateur

Les auteurs du dernier livre paru en français sur le verre (*Barton, 2008*) remarquaient que ce vocable peut recouvrir des réalités technologiques ou scientifiques mais également une « vocation artistique ». Matériau très ancien, donc préparé souvent avec un certain empirisme, son étude et par conséquent les modes de fabrication, ont relevé depuis le siècle dernier, d'une approche scientifique de plus en plus rigoureuse. Cette approche a très vite mis en relief une ambiguïté tenant à ce que l'on dénomme la structure d'un verre c'est-à-dire l'organisation des atomes en son sein. En effet, beaucoup de verres sont préparés dans des « cristalleries » et l'un des verres les plus célèbres par son nom usuel est le verre « cristal » (riche en oxyde de plomb). Or sur le plan structural il existe une antinomie complète entre la notion de cristal et la notion de verre. Avant de proposer une définition scientifique de l'état vitreux qui, a priori, pourrait être obscure pour le non spécialiste, il paraît nécessaire de situer l'importance des matériaux vitreux en se référant surtout à la période *contemporaine*.

Le livre précédent cite comme applications actuelles des verres des domaines aussi variés que *le vitrage, l'emballage, le culinaire, les fibres d'isolation et de renforcement, l'éclairage, l'optique et les télécommunications, l'industrie électrique, le laboratoire et la vitrification des déchets*.



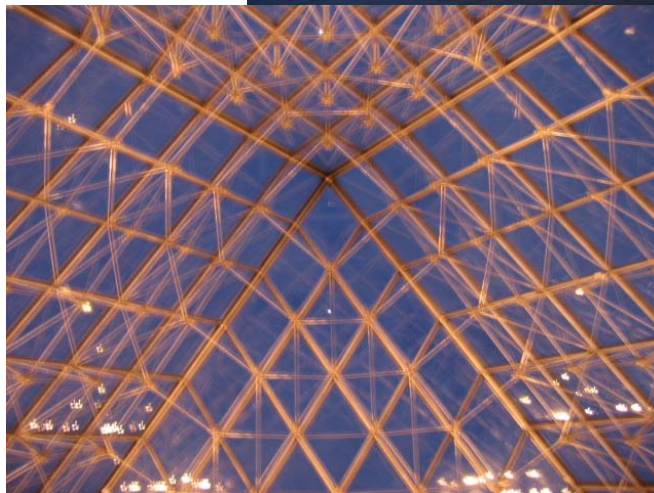
**Figure 2-1 :** Vue de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Architectes : Cabinet Brochet-Lajus-Pueyo à Bordeaux, Photo CNRS).

Dans quelques unes de ces applications il est possible de passer d'un usage tout à fait courant à des réalisations artistiques tout à fait mythiques. C'est le cas, par exemple, du « vitrage » et de l'« emballage ».

A l'origine, le vitrage désigne l'objet qui va laisser passer la lumière du jour dans toutes sortes de bâtiments publics ou privés avec déjà des variantes donnant lieu à de véritables œuvres d'art comme les vitraux des cathédrales. La qualité première d'un vitrage sera donc la transparence. Cette notion de « vitrage », poussée à son extrême, fait que le verre est devenu, à la fin du vingtième siècle et au début du vingt et unième siècle, l'élément

déterminant de beaucoup de projets architecturaux. Il suffit, pour se convaincre de cette mutation, de se promener dans les villes nouvelles et les quartiers rénovés de villes plus anciennes. Trois exemples pour illustrer ce phénomène :

1) Dans notre institut, qui est dédié essentiellement à la recherche scientifique, l'importance donnée au verre par les architectes apparaît très nettement à la figure 2-1 avec peut être l'idée sous jacente du maître d'oeuvre d'ouvrir ses utilisateurs vers le monde extérieur.



**Figure 2-2 :** Images de la pyramide du Louvre vue de l'extérieur et de l'intérieur par I. Le Flem (Novembre 2008). La fonction d'éclairage s'exerce la nuit de l'intérieur vers l'extérieur et le jour de l'extérieur vers l'intérieur.

2) Le deuxième exemple concerne la pyramide construite à Paris par K. Pei (figure 2-2) qui métamorphose l'éclairage des douves capétiennes de Philippe Auguste au Louvre tout en ressuscitant la tradition des verriers du Moyen Age exerçant leur art sur les bords de Seine comme en témoignent encore les vitraux de la Sainte Chapelle ou les rosaces de Notre-Dame. De par sa forme, la pyramide du Louvre possède les mêmes proportions que la pyramide de Gizeh ce qui rappelle, à l'évidence, la fonction d'étude et de conservation des antiquités du musée qui l'entoure.

3) Le troisième exemple est relatif au dernier musée inauguré en France : le musée des confluences à Lyon. L'idée des concepteurs est de répondre au projet culturel décrit comme point de connexion entre la ville et la culture. Elle se traduit par la combinaison de deux éléments architecturaux : le « cristal » et le « nuage » symbole respectif du « connu » et de l' « inconnu ». Situé à l'une des entrées du musée le « cristal » se veut « un signal fort tourné vers la ville et le public » (figure 2-3). Il est constitué de surfaces vitrées transparentes, assemblées sur une structure métallique dans un ensemble de volumes déstructurés,

enchevêtrés et asymétriques. Une conception architecturale assez voisine se retrouve dans la maquette de la future fondation Louis Vuitton due à l'architecte Franck Ghery où un système de pétales de verres se développe dans des volumes qui s'interpénètrent et dont l'ensemble rappelle les volumes l'opéra de Sydney.



**Figure 2-3 :** Le «cristal» du musée des Confluences de Lyon (Photo Armin Hess et COOP HIMMELB(L)AU) par autorisation de Musée des Confluences de Lyon). Le terme «confluence» recouvre à la fois la fonction du bâtiment mais aussi le fait qu'il se situe à la confluence du Rhône et de la Saône.

Le concept d'emballage se présente sous de multiples formes, par exemple, le flaconnage ou plus simplement un récipient dédié à la boisson. Dans le premier cas, il est clair que les flacons peuvent prendre toutes les formes et pratiquement toutes les couleurs si bien que, à la limite, par exemple dans le cas des parfums, le contenant peut avoir une plus grande valeur que le contenu. Le contenant peut être également assimilé au contenu par sa forme (bouteille de Coca Cola reconnaissable dans le monde entier même si le nom de la marque n'est pas inscrit) ou ses couleurs (parfum Fahrenheit). En ce qui concerne les verres à boire, la gamme est très étendue. Par exemple, le verre Duralex a été élaboré pour une utilisation de grande masse avec pour objectif résister aux chocs mécaniques et thermiques. *(Ce matériau a résisté avec succès aux multiples agressions de générations de lycéens ou d'étudiants fréquentant les cantines scolaires ou les restaurants universitaires. Son nom provient de l'expression latine « Dura lex sed lex » -la loi est dure mais c'est la loi).*

En revanche, les verres «Harcourt» de la cristallerie Baccarat sont de véritables œuvres d'art et, en fait, sont conçus pour être beaucoup plus admirées qu'utilisées. A base d'oxyde de plomb, de silice et de potasse, ils appartiennent à la dénomination commerciale «cristal». En ajoutant dans la composition un mélange d'oxydes d'éléments de transition (cobalt, cuivre, chrome, fer et manganèse), la couleur obtenue est un noir tout à fait remarquable sur le plan de l'effet visuel. L'expression populaire «boire un verre» assimile également le contenant au contenu et dans ce cas le verre joue un rôle de rapprochement le plus souvent heureux des personnes qu'il réunit.

Dans cette première approche et quel que soit le domaine envisagé (scientifique, technologique ou plus artistique) le verre apparaît pour l'utilisateur comme un **vecteur de civilisation** ce qui peut être considérée comme une définition **opérationnelle**.

Dans une démarche plus scientifique, il est nécessaire de passer du concept de *verre* au concept d'*état vitreux*, le mot *état* étant pris dans son sens thermodynamique. D'une manière générale, la définition de l'état vitreux s'est dégagée de l'étude de plus en plus approfondie des propriétés thermodynamiques et structurales du verre.



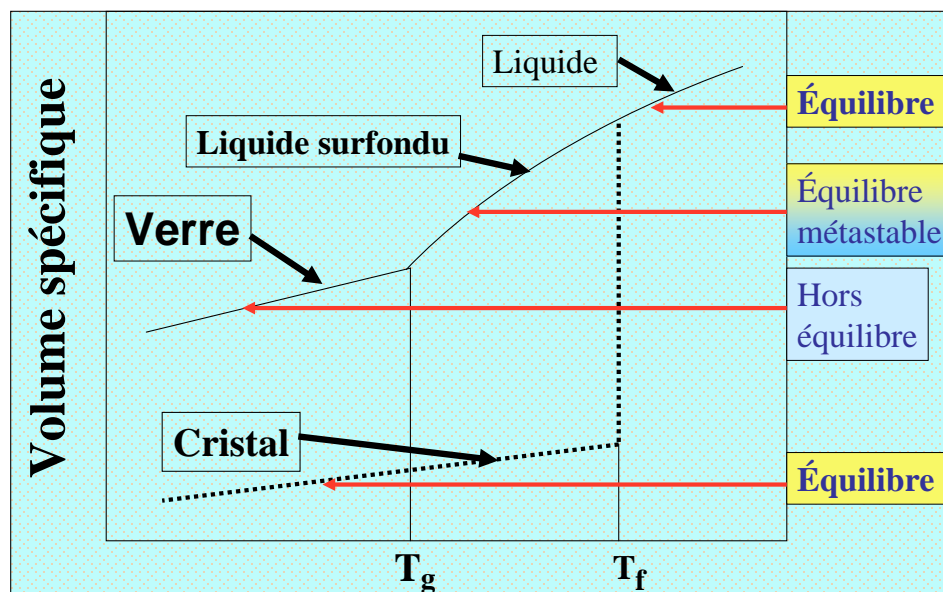
## 2-2 Définition thermodynamique de l'état vitreux

Traditionnellement un verre se prépare en portant les produits de départ à la fusion, le liquide ainsi formé étant refroidi à une vitesse suffisamment grande pour éviter la cristallisation. L'opération se termine le plus souvent par un recuit à basse température qui a pour but de « stabiliser » le verre ainsi obtenu. (Ce n'est pas la seule méthode de préparation d'un verre; elle est considérée ici pour introduire les propriétés thermodynamiques).

La figure 2-4 représente l'évolution de l'une des fonctions dérivées premières de l'enthalpie libre du système (le volume spécifique) pendant cette opération et la compare à la variation observée dans un processus de cristallisation normal.

Au point de fusion  $T_f$  :

- soit la cristallisation se produit spontanément et une diminution du volume très importante est observée (courbe en pointillé),
- soit le liquide présente ce que J. Zarzycki (Zarzycki, 1982) appelle un « figeage progressif » qui caractérise le liquide surfondu : la courbe de variation du volume (en trait plein) se trouve dans la prolongation de celle du liquide ce qui est la signature d'un état d'équilibre métastable.



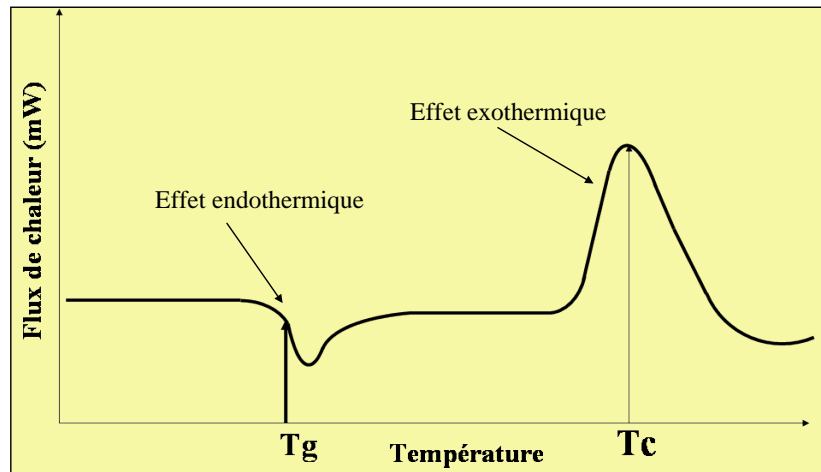
**Figure 2-4 :** Variation du volume spécifique avec la température.

A une certaine température  $T_g$  appelée *température de transition vitreuse*, qui correspond à une augmentation importante de la viscosité du liquide, la variation du volume présente une discontinuité. Le système quitte l'état métastable d'équilibre thermodynamique et devient hors d'équilibre, c'est-à-dire *instable thermodynamiquement*, ce qui caractérisera l'état vitreux. Toutefois, c'est un état que l'on peut qualifier de « persistant » et son évolution naturelle sera la cristallisation au bout d'un temps plus ou moins long selon le degré de stabilisation du verre. Cette « persistance » de l'état vitreux provient du fait que le temps de relaxation du verre, vers l'état thermodynamiquement stable qui est l'état cristallin, devient très important comparé au temps de l'observation. Dans cette description, la température de transition vitreuse dépendra de la vitesse de refroidissement et elle disparaîtra, tout au moins théoriquement, lors d'un refroidissement infiniment lent.

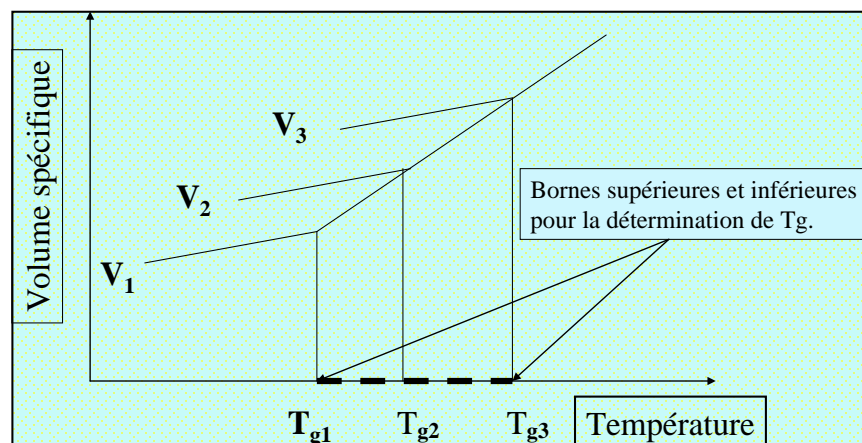
Cette approche permet de considérer l'état vitreux comme un *solide obtenu par figeage d'un liquide dans un état hors d'équilibre*. **Un tel solide présente le phénomène de**

**transition vitreuse** ce qui est la définition du verre la plus communément admise (*Zarzycki, 1982*).

Pratiquement un verre sera donc caractérisé par sa courbe d'analyse thermique différentielle dont un schéma est donné à la figure 2-5. La température de transition vitreuse a un caractère endothermique et la cristallisation est un effet exothermique.



**Figure 2-5 :** Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre :  $T_g$  est la température de transition vitreuse et  $T_c$  est la température de cristallisation.



**Figure 2-6 :** Influence de la vitesse de refroidissement sur la position de la température de transition vitreuse d'après (*Zarzycki, 1982*). Dans cette figure  $V_1 < V_2 < V_3$ . La partie hachurée détermine le domaine de température où la température de transition vitreuse peut être mesurée.

Pour un verre donné, la température de transition vitreuse varie avec la vitesse de trempé : plus cette vitesse est lente, plus la valeur de  $T_g$  est faible (figure 2-6). Il apparaît donc la notion d'intervalle de température où peut se produire la transition vitreuse avec pour corollaire le fait que les verres trempés à des vitesses différentes présenteront donc des propriétés différentes. En particulier, le degré d'ordonnement des atomes pourra varier en fonction des conditions d'élaboration. C'est pourquoi J. Zarzycki (*Zarzycki, 1982*) a introduit le concept d'« état de configuration », c'est-à-dire de degré d'ordre du liquide lors du figeage, ce qui est un lien entre l'état thermodynamique du liquide figé dépendant de l'entropie de l'état de configuration et sa structure. A l'évidence tout se joue lors de la transition vitreuse.

D'après P. W. Anderson (Prix Nobel en 1977), la nature de la transition vitreuse est « le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état condensé » mais

peut être l'un des plus difficiles à appréhender. Les scénarios multiples qui ont été envisagés pour l'expliquer s'accordent sur le fait que au moment de la transition, lors du refroidissement, des particules « coopèrent » pour commencer à organiser la structure ce qui implique la création d'un système hétérogène où cette structuration s'effectue plus rapidement dans certaines régions que dans d'autres. Certains auteurs parlent de régions « lentes » et de régions « rapides ». Une telle analyse débouche sur une troisième approche, l'approche structurale afin de comprendre ce que peut être la structure d'un verre.

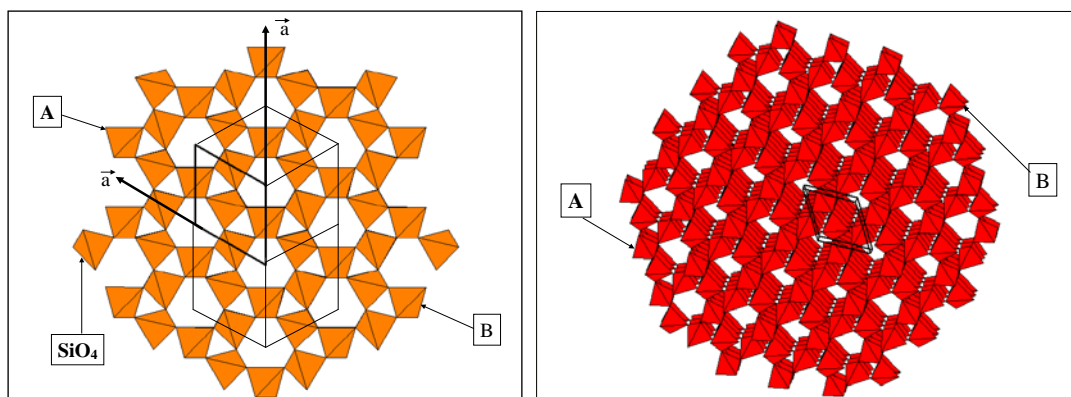
## 2-3 Définition structurale de l'état vitreux

Les composés vitrifiables, tout au moins dans des conditions expérimentales réalistes, appartiennent à des espèces chimiques très différentes avec des températures de transitions vitreuses se situant dans une large gamme de température, entre 100 K et 1500-2000 K. Quelques exemples peuvent être cités :

- oxydes (silice, phosphates, borates, silicates, tellurites .....)
- chalcogénures (systèmes As-S, Ge-S )
- halogénures (verres fluorés,  $ZnCl_2$ , .....)
- sels fondus (système  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$ )
- polymères
- alliages métalliques (Cu-Zn, Ni-Nb, .....)
- composés moléculaires (glucose, glycérol, .....).

Sur le plan structural ce qui va différencier un cristal d'un verre va apparaître sur un diagramme de diffraction des rayons X.

Le cristal va être caractérisé par des pics de Bragg correspondant à une distribution ordonnée des atomes dans les trois directions de l'espace. La position et l'intensité de ces pics permet de « résoudre la structure », c'est-à-dire de déterminer les positions des atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur de la maille élémentaire. Par définition, la maille élémentaire est la plus petite partie de l'espace où s'inscrit un nombre entier  $Z$  de motif cristallin, c'est-à-dire, la plus petite entité structurale organisée renfermant tous les atomes d'un composé. La maille élémentaire se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace ce qui introduit la notion d'ordre à grande distance.



**Figure 2-7 :** A gauche est représentée la projection de la structure du quartz alpha perpendiculairement à l'axe  $c$  de la maille hexagonale. Les mailles en traits fins sont déduites de la maille en trait plus épais par des opérations de translation parallèlement aux deux directions des axes  $a$ . Ces translations peuvent se développer à l'infini. La même opération de translation peut s'effectuer le long de l'axe  $c$ . Les tétraèdres A et B sont choisis de manière arbitraire. La figure de droite est une illustration de l'ordre à grande distance. Les données cristallographiques permettent de calculer exactement toute distance A-B.

La figure 2-7 illustre le concept d'ordre à grande distance (figure de gauche). Elle représente une projection de la structure du quartz  $\alpha$  et la trace de cinq mailles élémentaires. La structure est constituée de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  partageant des sommets communs dans les trois directions de l'espace. Chacun des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , par exemple A, est lié à un autre tétraèdre  $\text{SiO}_4$  par exemple B choisi de manière arbitraire par des relations géométriques très strictes déduites du modèle structural. Toute distance entre A et B peut être calculée exactement. Il y a donc une corrélation entre A et B et en envisageant un nombre de maille infini, la localisation d'un groupement silicate tel que A impose à l'infini la position d'un groupement  $\text{SiO}_4$  tel que B ce qui traduit « un ordre à grande distance », ici l'infini. Il y a donc une « corrélation géométrique » entre A et B et, dans ce cas limite, la longueur de cette corrélation est infinie.

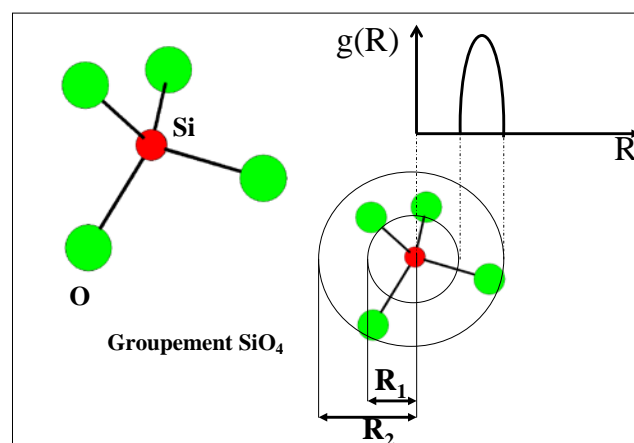
### 2-3-1 Passage de la structure d'un cristal à la structure d'un verre.

Dans le cas d'un verre, l'empreinte de la diffraction des rayons X se présente sous la forme d'un ou de pics très larges dont la signification première est la perte de l'ordre à longue distance mais l'existence d'un certain ordre à courte distance. Par exemple, pour la silice vitreuse, le silicium reste toujours entouré par quatre atomes d'oxygène pour former le groupement tétraédrique  $[\text{SiO}_4]$ : il y a donc une corrélation entre un atome de silicium et un atome d'oxygène proche voisin mais les angles de liaisons entre ces tétraèdres peuvent varier d'un groupement silicate à l'autre d'où une rupture de l'ordre entre deux groupements tétraédriques voisins.

L'ordre à courte distance peut être déterminé par de nombreuses techniques. Deux des plus pertinentes sont la diffusion des rayons X et la diffusion des neutrons. Elles sont complémentaires. Une expérience de diffusion consiste à illuminer la matière à analyser, par un faisceau de rayons X ou un faisceau de neutrons. L'intensité diffusée  $I$  est enregistrée en fonction de la quantité  $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente et  $\theta$  l'angle de diffusion.

Les faisceaux de rayons X et de neutrons sont de nature différente :

- dans le cas des rayons X, l'intensité diffusée est fonction du nombre d'électrons de l'atome qui augmente avec le numéro atomique,
- dans le cas des neutrons, le faisceau est par nature particulaire et il y a interaction avec le noyau atomique.



**Figure 2-8 :** La fonction  $g(R)$  est la fonction de distributions de paires – par exemple Si-O. En prenant pour origine sur l'atome de silicium, dans un groupement  $\text{SiO}_4$  les quatre atomes d'oxygène sont compris dans un volume situé entre deux sphères de rayons  $R_1$  et  $R_2$ . En généralisant ce cas limite, on considérera, à partir d'une origine donnée, les atomes se situant entre deux sphères de rayons  $R$  et  $R + dR$ .

Expérimentalement, on enregistre la  $I(Q) = f(Q)$ . Le traitement de ces fonctions s'effectue de la manière suivante :

1) dans un milieu désordonné où le nombre d'atome est  $N$  et le volume  $V$ , la densité moyenne  $\rho_0 = N/V$ . On introduit la fonction  $\rho(R)$  telle que la quantité  $4\pi r^2 \rho(R) dR$  représente le nombre moyen d'atomes situés dans une couche sphérique d'épaisseur  $dR$ . Cette fonction  $\rho(R)$  est la **densité radiale** : elle correspond au nombre d'atomes situés par unité de volume à une distance  $R$  de l'origine  $A$ .

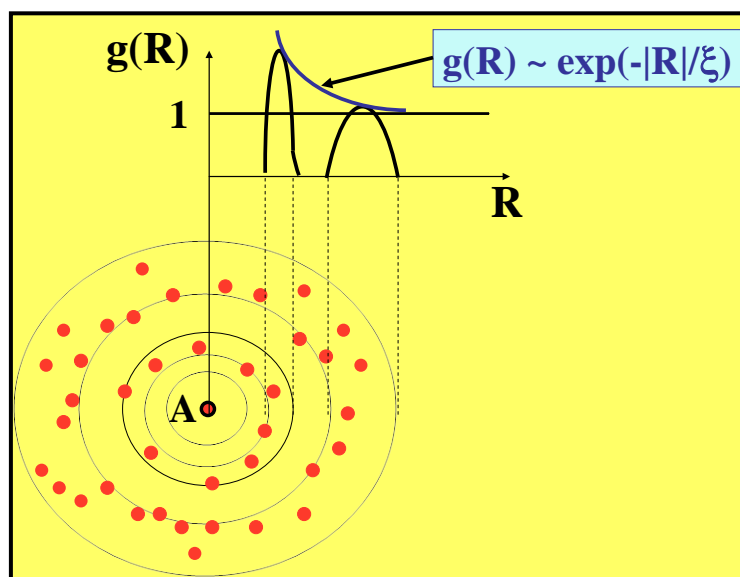
2) propriété de la densité radiale.

i) elle est nulle si  $R$  est inférieur à la distance de contact entre deux atomes,

ii) si  $R$  tend vers l'infini,  $\rho(R)$  tend vers  $\rho_0$

iii) si  $R$  correspond à la distance entre deux atomes, la fonction  $\rho(R)$  présente un maximum. Chacun des maxima représente les distances interatomiques les plus proches et les plus probables dans le verre.

3) la corrélation entre deux atomes est introduite par *une fonction de corrélation de paire*  $g(R)$  (figure 2-8) qui est le rapport  $\rho(R) / \rho_0$ . C'est la probabilité de présence d'une paire d'atomes éloignés de la distance  $R$ . Ainsi peut-on remonter à l'ordre à courte distance, c'est-à-dire à l'arrangement des voisins proche d'un atome  $A$  situé à la distance  $R$ . La signification structurale de la fonction de corrélation de paire  $g(R)$  est développée dans *l'Annexe 2-1*. L'enveloppe de la fonction  $g(R)$  est de la forme  $\exp(-|R|/\xi)$  où  $\xi$  est la longueur de corrélation (figure 2-9).



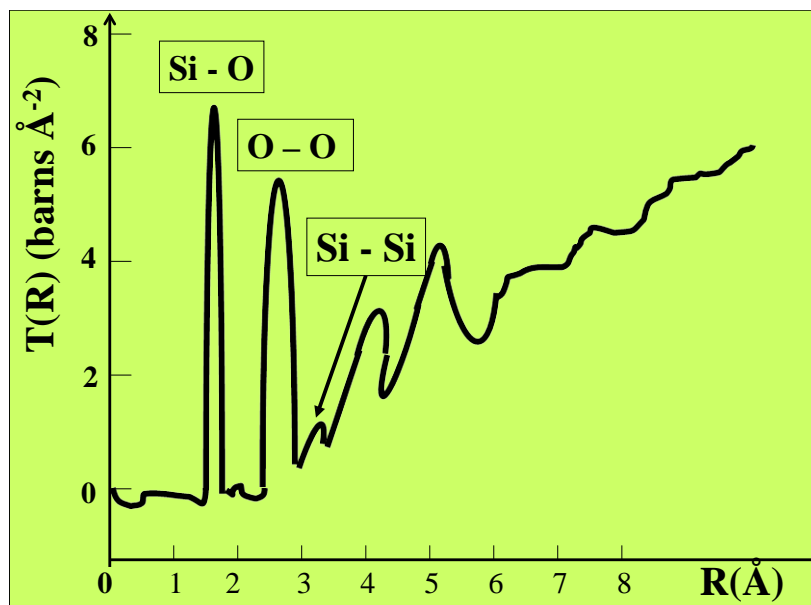
**Figure 2-9 :** Schéma montrant l'ordre à courte distance d'un système de particules situées dans deux couronnes sphériques par rapport à une particule origine  $A$  entourée de noir. La fonction  $g(R)$  permet d'introduire une longueur de corrélation qui dans ce cas possède une longueur  $\xi$  finie. La courbe en bleu est l'enveloppe de la fonction  $g(R)$ .

4) Le passage de la fonction expérimentale  $I(Q)$  à la fonction  $g(R)$  s'effectue par une transformée de Fourier. Le traitement complet est donné dans les références (*Barton, 2008*) et (*Zarzycki, 1982*). Usuellement les résultats sont présentés en traçant la fonction de corrélation  $T(R) = 4\pi R \rho_0 g(R)$  qui se déduit de la fonction expérimentale  $I(Q)$  par une transformée de Fourier (1).

La figure 2-10 donne un exemple de fonction de corrélation dans le cas d'une silice vitreuse (*Mozzi, 1969*). Le barn, unité usuellement employée dans les techniques neutroniques, est une mesure de section efficace qui égale  $10^{-28} \text{ m}^2$ . Les deux premiers pics

correspondent respectivement aux distances Si - O et O - O et sont très voisines de celles observées, par exemple, dans la variété alpha du quartz. Dans le quartz, le tétraèdre [SiO<sub>4</sub>] est quasi régulier avec des distances Si-O respectivement égales à 1,597 ; 1,599 ; 1,613 et 1,614 Å et les distances O - O sont égales à 2,602 ; 2,63 et 2 x 2,64 Å. Les distances équivalentes calculées à partir de la courbe de la figure 2-10 sont respectivement Si - O = 1,608 ± 0,004 Å et O - O = 2,626 ± 0,006 Å.

L'intégrité des groupements SiO<sub>4</sub> est donc conservée lors du passage du cristal au verre entraînant donc un ordre à courte distance entre l'atome de silicium et ses quatre atomes oxygène premiers voisins. Ce résultat est en accord avec le caractère très covalent de la liaison Si - O. Dans le quartz, chaque atome de silicium est entouré par quatre atomes de silicium proches voisins à 3,06 Å. Sur la figure 2-10, un pic aux environs de 3 Å est bien observé mais sa résolution est moins bonne. A cette distance se produit une perte d'information claire sur l'ordonnement de deux groupements silicates voisins dans le verre. Concrètement l'angle Si - O - Si varie entre 120 et 180° avec une plus grande probabilité d'existence à 144° (3) expliquant ainsi la présence du pic aux environs de 3 Å sur la figure 2-10 (1). Dans les deux cas limites en prenant une distance moyenne Si - O égale à 1,608 Å, les distances Si - Si sont comprises entre 2,785 et 3,216 Å. Dans le quartz alpha, les angles Si - O - Si sont égaux à 144, 17 et à 144,29°.



**Figure 2-10** : Fonction de corrélation d'une silice vitreuse calculée à partir de l'intensité de la diffusion neutronique (Mozzi, 1969). Les neutrons permettent d'avoir une meilleure résolution du deuxième pic et donc des distances O - O.

*C'est cette très grande variation de l'angle Si - O - Si qui crée le désordre et qui est à l'origine de l'état vitreux sur le plan structural. De cette comparaison entre la structure du quartz alpha et l'analyse structurale d'une silice vitreuse peut être proposée une définition structurale de l'état vitreux : il caractérise des solides non cristallins pouvant présenter un ordre à courte distance.*

### 2-3-2 Les règles de Zachariasen.

Les connaissances actuelles relatives à la structure des verres sont en accord avec les règles énoncées par le physicien américain (bien que norvégien d'origine) W. H. Zachariasen en 1932, tout au moins dans le cas des oxydes. Cristallographe de formation, - il écrivit en 1945 une monographie intitulée « Theory of X-Ray diffraction in crystals » -, son objectif,

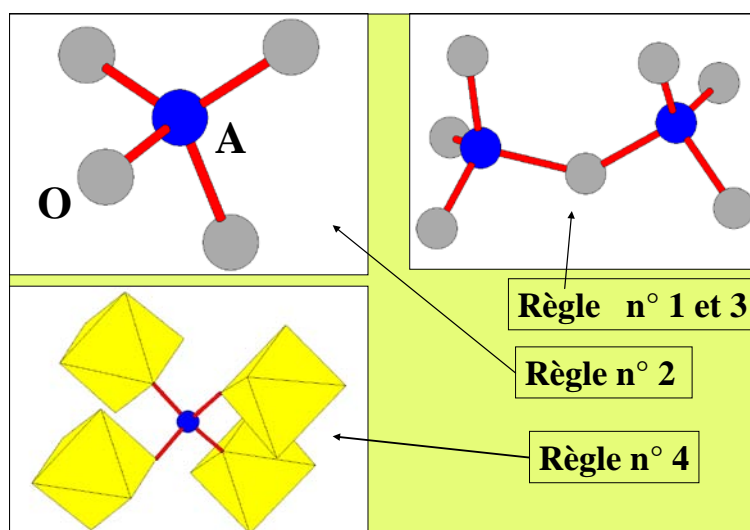
dans sa réflexion sur l'état vitreux, fut d'examiner en quoi la structure des verres pouvait se rapprocher de celle des cristaux et comment, dans le cas des oxydes, était-il possible d'observer des arrangements atomiques similaires ?

Partant de l'hypothèse que les verres sont constitués de groupements oxygénés  $[AO_n]$ , ces règles s'énoncent de la manière suivante (*Ingraham, 1992*) :

- 1) un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A,
- 2) le nombre d'atome d'oxygène entourant un atome A doit être petit,
- 3) les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces : ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse,
- 4) chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins.

Les quatre règles sont illustrées sur la figure 2-11.

Comme le font remarquer les auteurs de la référence (*Barton, 2008*), seules les deux premières règles sont importantes. Par exemple, dans les verres phosphates les caractérisations structurales les plus avancées mettent en évidence pour certaines compositions, par exemple  $NaPO_3$ , l'existence de chaînes phosphatées où les tétraèdres  $[PO_4]$ , à l'intérieur de la chaîne, partagent seulement deux de ses sommets avec les groupements phosphates voisins.



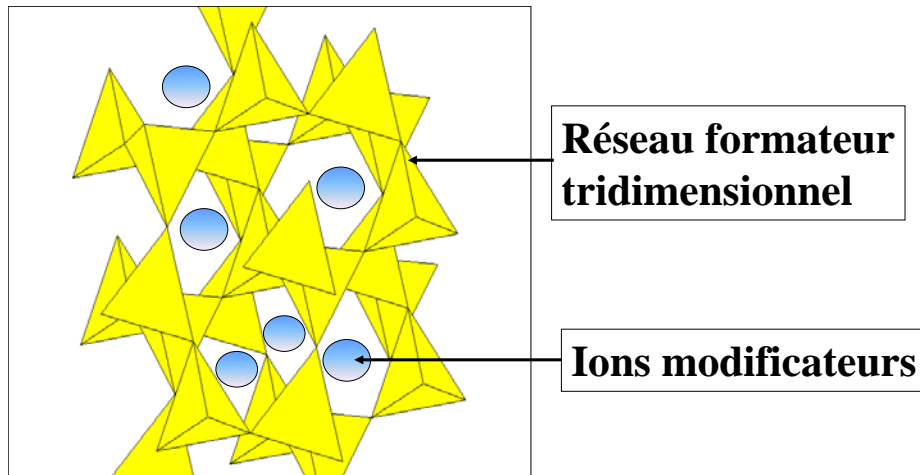
**Figure 2-11:** Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre  $AO_4$ . Dans le cas de la règle n° 4 (bas de la figure) il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés.

### 2-3-3 Conséquences des règles de Zachariasen.

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atome d'oxygène entourant l'atome central A est faible : 3 et 4. Ces groupements sont respectivement  $BO_3$ ,  $PO_4$ ,  $SiO_4$ ,  $BeO_4$ ,  $AsO_4$ ,  $VO_4$ ,  $AlO_4$ , et  $GeO_4$ . Tous ces groupements sont caractérisés par des liaisons très covalentes entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus ou moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'éléments tels que A sont donc des oxydes formateurs de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un **pont** entre ces groupements d'où leur nom d'atome **d'oxygène pontants** (figure 2-12). *Il existe un consensus pour adopter le terme de « réseau formateur ». La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non*

dans le sens de la « *disposition régulière des atomes au sein d'un cristal* » (Dictionnaire Larousse).

L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tels que  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , etc., va avoir pour effet la rupture de liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaisons dites **non pontantes (avec des atomes d'oxygène non pontants)** dans le verre qui sont en fait des liaisons métal – oxygène ioniques. Ces oxydes à l'origine de la **modification** de la charpente covalente seront appelés **oxydes modificateurs**.



**Figure 2-12** : Représentation schématisée de la structure d'un verre oxygéné.

Les oxydes présentant des liaisons métal-oxygène dont la covalence est **intermédiaire** entre celles des deux groupes précédents, par exemple les oxydes d'éléments de transition, pourront donc s'intégrer dans la structure vitreuse soit comme formateurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , etc.) soit plus rarement comme modificateurs ou les deux, par exemple dans le cas de cations pouvant présenter plusieurs coordinences. Ainsi l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qui peut être entouré de quatre à six atomes d'oxygène peut être considéré comme cation formateur dans le premier cas et modificateur dans le second. De ce fait, l'image la plus simple que l'on peut avoir de la structure d'un verre oxygéné se résume en l'existence d'une charpente plutôt covalente (réseau formateur) laissant des espaces plus ou moins volumineux dans lesquels peuvent s'introduire les ions modificateurs.

## 2-4 Le verre et les autres états de la matière condensée

En regroupant les définitions thermodynamiques et structurales de l'état vitreux, le verre peut être considéré comme ***un solide non cristallin dans un état hors d'équilibre, obtenu par figeage d'un liquide et présentant le phénomène de transition vitreuse.***

De cette définition résultent un certain nombre de conséquences :

- 1) Le verre n'est pas un cristal dans la mesure où il n'a pas une distribution périodique à longue distance : l'analyse scientifique lève donc l'ambiguïté rencontrée dans l'appellation « cristal » de certains verres à l'oxyde de plomb.
- 2) Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse : au sens de la cristallographie il se caractérise donc par l'absence de réflexions de Bragg. Toutefois, des solides non cristallins peuvent être obtenus par d'autres méthodes que le figeage d'un liquide : par exemples, la condensation de la vapeur sur une paroi froide, la déstructuration du cristal par les rayonnements ( $\alpha$ , neutrons – effet métamicté dans les

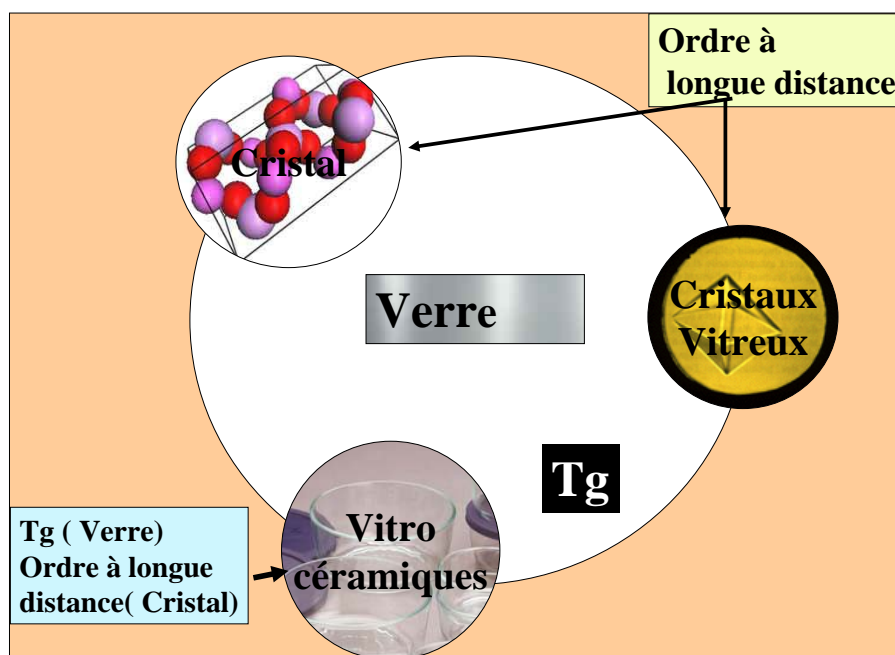


cristaux naturels-) ou par ondes de choc. Les matériaux obtenus ne présentent pas toujours une transition vitreuse tout au moins observable. Dans la terminologie actuelle on les classera sous le nom d'amorphes, mais dans la littérature la frontière entre les notions de verres et d'amorphes reste floue.

En se référant au seul critère structural, tout solide non cristallin est un *amorphe* et parmi les amorphes ceux présentant une **transition vitreuse** sont des **verres**.

3) L'état vitreux est un état hors d'équilibre. Spontanément, mais avec des cinétiques très variables, il tend vers l'état cristallisé, ce qui induit dans le temps intermédiaire un nouveau type de solide contenant dans sa partie vitreuse des cristaux : les *vitro-céramiques* (*Annexe 2-2*). En maîtrisant le processus de cristallisation des nouveaux matériaux ont été élaborés à des fins utilitaires. On peut citer comme exemple le « zerodur », vitrocéramique à très faible coefficient de dilatation thermique. Les composites, ainsi formés, allient les propriétés des phases cristallisées et vitreuses.

4) Il existe des matériaux qui se comportent comme des verres du point de vue de la thermodynamique et qui sont cristallins au titre de la cristallographie : *les cristaux vitreux*. Ce sont majoritairement des composés moléculaires dont l'exemple « emblématique » est le cyclohexanol. Ce composé possède une température de transition vitreuse de 150 K mais aucun changement de structure n'est observé de part et d'autre de cette température. D'autres exemples ont été également répertoriés tels que le cycloheptane, le cyclohexène le cycloheptanol, l'éthanol, etc. et quelques composés minéraux tels que  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{D}_2\text{O}$ , etc. L'existence des cristaux vitreux pose un certain nombre de problèmes théoriques qui sont loin d'être résolus (*Fuchs, 1983*).



**Figure 2-13 :** Schéma explicatif de l'état vitreux par rapport à d'autres formes de la matière condensée

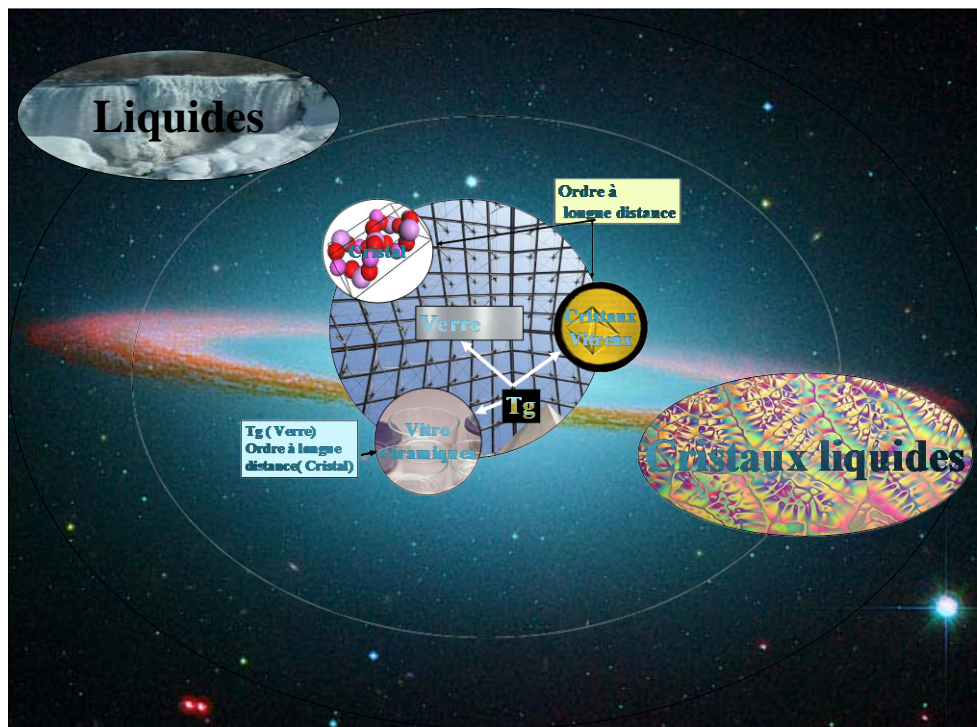
L'ensemble de ces remarques est résumé à la figure 2-13 qui illustre la place de l'état vitreux vis-à-vis des autres états de la matière condensée en retenant deux paramètres : la température de transition vitreuse et l'aspect structural lié à l'ordonnancement des atomes.

Le **verre** se trouve donc à la frontière d'autres états de la matière condensée,  
 - le *crystal* qui se différencie par un ordre à longue distance du motif structural,

- les *vitrocéramiques* qui sont un composite de verre et de cristaux et possèdent donc les propriétés et de l'état vitreux et de l'état cristallin,
- les *cristaux vitreux* qui sont bien des entités cristallisées au sens de la cristallographie mais qui présentent une température de transition vitreuse.

## 2-5 Conclusions

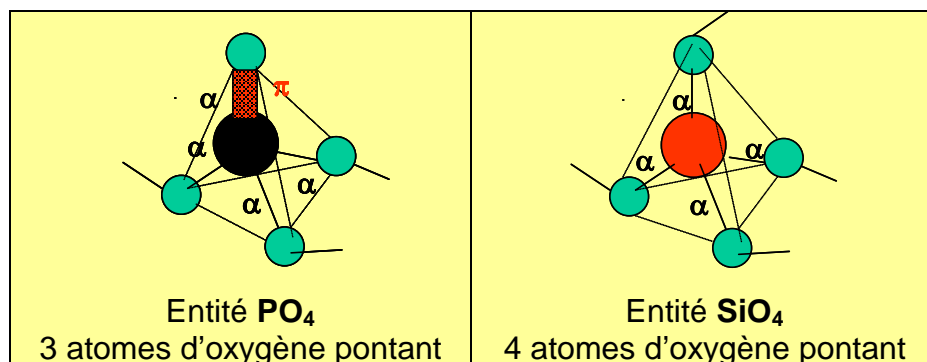
Il y a bien longtemps, le céramiste Bernard Palissy (1510-1589) s'est posé la question : qu'est-ce qu'un verre ? Sa réponse fut « *Le verre a l'esprit du liquide* ». Ce n'était pas si mal vu !!!!!!!!!!!!!. La prédiction de B. Palissy conduit à inscrire le verre dans la « galaxie » des états de la matière condensée (Figure 2-14).



**Figure 2-14 :** Galaxie des états de la matière condensée. Pour être complet ont été rajoutés les cristaux liquides.

### 3 VITRIFICATION DES PHOSPHATES ET STRUCTURES

#### 3-1 Conséquence de la pentavalence du phosphore



**Figure 3-1** : Comparaisons des entités structurales de base dans  $\text{P}_2\text{O}_5$  et dans  $\text{SiO}_2$

La structure électronique du phosphore P est  $(\text{Ne}) 3s^2 3p^3$ . Pentavalent, le phosphore adopte une conformation tétraédrique en raison de son hybridation  $sp^3$  dans l'oxyde  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui est formateur de verre au même titre que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,..., dans la classification de Zachariasen.

La spécificité des verres phosphates est due, pour l'essentiel, à la charge du phosphore plus élevée que celle des autres éléments ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ), générateurs d'oxydes vitrificateurs. Elle a les conséquences structurales et chimiques suivantes :

i) Dans les tétraèdres  $\text{PO}_4$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , cette charge élevée entraîne la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ , localisés sur une des quatre liaisons phosphore-oxygène, en formant une double liaison  $\text{P}=\text{O}$  (Van Wazer, 1958) et limite ainsi la réticulation du tétraèdre à 3 contrairement à celle de  $\text{SiO}_4$  qui est maximale (figure 3-1).

La double liaison est caractérisée par une distance P-O particulièrement courte, inférieure à 1,45 Å dans les différentes variétés de  $\text{P}_2\text{O}_5$  alors que les distances P-O pontantes sont comprises entre 1,56 et 1,60 Å. L'ordre de grandeur de la distance P-O est donc une signature du caractère  $\pi$  de cette liaison et simultanément de son rôle de liaison pontante (distance longue) ou non pontante (distance courte). Les notions de liaison  $\pi$  dans les phosphates et des conséquences de celles-ci sur la nature de la liaison P-O sont rapportées dans *l'Annexe 3-1*.

Dans un verre, les études structurales sont par nature moins précises : des expériences de diffraction de neutrons à haute résolution sur un métaphosphate de sodium ont permis de déceler seulement deux types de liaisons P-O avec des distances respectives de 1,64 et 1,50 Å (Suzuki, 1985). L'influence des ions modificateurs devra être aussi analysée. L'apport de la chimie théorique peut être pertinent mais, pour des raisons de calcul, il ne peut s'appliquer qu'à de petites entités structurales. Un exemple de calcul *ab initio* d'orbitales moléculaires de groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$  (deux tétraèdres  $\text{PO}_4$  liés par un sommet commun) s'avère tout à fait informatif (Uchino, 1995) (voir *Annexe 3-2*).

ii) Le champ électrostatique de l'atome de phosphore est le plus élevé ( $\text{P} : z/a^2=2,16.10^{20} \text{ m}^{-2}$  avec  $z$ , la valence et  $a$ , le rayon ionique) des éléments formateurs de verre ( $\text{Si} : z/a^2=1,54.10^{20} \text{ m}^{-2}$  et  $\text{B} : z/a^2=1,39.10^{20} \text{ m}^{-2}$  par exemple). Il est à l'origine du caractère très acide des verres phosphates, c'est-à-dire de leur fort pouvoir accepteur d'anions  $\text{O}^{2-}$ , en terme d'acidobasicité (Duffy 1971).

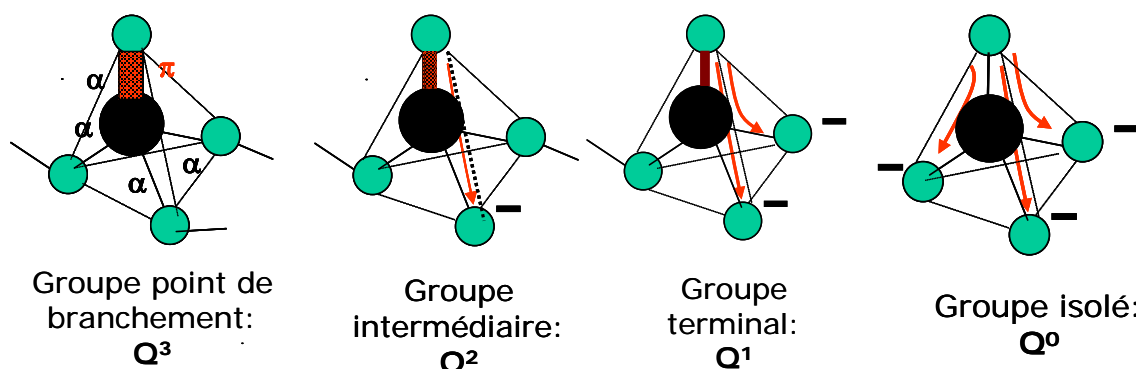
Ce fort champ électrostatique est responsable de la faible intégration des phosphates dans les verres silicates (Si avec un champ électrostatique élevé forme des groupements  $\text{SiO}_4$

concurrents des  $\text{PO}_4$ ) s'entourant de préférence de cations modificateurs (faible liaison antagoniste (P)O-M). Par contre, les cations de charge 3+ tels que  $\text{B}^{3+}$  (cation formateur) et  $\text{Al}^{3+}$  (cation intermédiaire) s'intègrent facilement dans un réseau phosphate pour former des réseaux vitreux borophosphates ou aluminophosphates par délocalisation des électrons  $\pi$ .

### 3-2 Entités structurales, classification et nomenclatures des phosphates

D'après Van Wazer (*Van Wazer, 1958*), les entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre  $\text{PO}_4$  sont au nombre de 4 : groupe point de branchement (3 atomes d'oxygène pontants et 1 non pontant), groupe intermédiaire (2 atomes d'oxygène pontants et 2 non pontants), groupement terminal (1 atome d'oxygène pontant et 3 non pontants), et groupement isolé (4 atomes d'oxygène non pontants). Chaque atome d'oxygène pontant est lié à un autre groupe phosphate (figure 3-2).

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme  $Q^n$ , n étant le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Ainsi le groupe point de branchement est  $Q^3$ , le groupe intermédiaire  $Q^2$ , le groupe terminal  $Q^1$  et le groupe isolé  $Q^0$ . La notation  $Q_m^n$  (m le nombre de cations connectés aux sites  $Q^n$ ), apparue pour décrire les entités dans les aluminosilicates, est aussi utilisée pour les phosphates.



**Figure 3-2 :** Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination en termes de  $Q^n$  ; les atomes d'oxygène pontant étant liés à des groupe  $\text{PO}_4$  et les atomes d'oxygène non pontants ont leur charge négative neutralisée par un cation. Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontantes.

Les électrons  $\pi$ , localisés sur la double liaison  $\text{P}=\text{O}$  (atome d'oxygène non pontant) dans le groupement point de branchement ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons  $\text{P}-\text{O}^-$  non pontantes suivant la série :  $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$  comme le montre la figure 3-2. Notons que les déplacements chimiques isotropes en RMN du  $^{31}\text{P}$  étant directement liés à la densité d'électrons  $\pi$  autour du phosphore, sont exploités pour différencier, avec une grande résolution, les sites  $Q^n$  dans les verres. L'*Annexe 3-3* donne quelques notions sur la RMN du solide et sur son utilisation dans le cas du noyau phosphore 31.

*Tout modèle structural sur les verres phosphates découle de deux principes:*

*i) l'introduction d'oxydes modificateurs dans  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduit à sa dépolymérisation et, par conséquent, à la formation d'espèces plus courtes constituées de ces différents groupements.* Pour un même groupement, l'introduction d'ions modificateurs provenant d'éléments d'électropositivité différente peut affecter la nature de la liaison  $\text{P}-\text{O}$  adjacente à l'ion introduit comme l'indique l'approche de chimie théorique en *Annexe 3-2*.

ii) les environnements des atomes par leurs premiers voisins doivent être similaires à ceux observés dans les cristaux, par exemple, le phosphore entouré par quatre atomes d'oxygène dans la quasi-totalité des cristaux minéraux et une grande partie des cristaux organiques. Dans les verres, des entités  $[\text{PO}_4]$  sont toujours observées.

Selon Averbuch-Puchot et Durif (*Averbuch-Puchot, 1996*) les phosphates cristallisés peuvent être classés en 4 catégories.

### 3-2-1 Les monophosphates

Il s'agit de composés constitués de groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  isolés c'est-à-dire un réseau complètement dépolymérisé.

### 3-2-2 Les phosphates condensés

Cette famille est définie par des structures constituées d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons P-O-P. Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

– *Les polyphosphates* sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ils ont la formule suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de n. Pour n compris entre 2 et 5, on parle d'oligophosphates.

n = 2 :  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  définit le pyrophosphate ou *diphosphate*

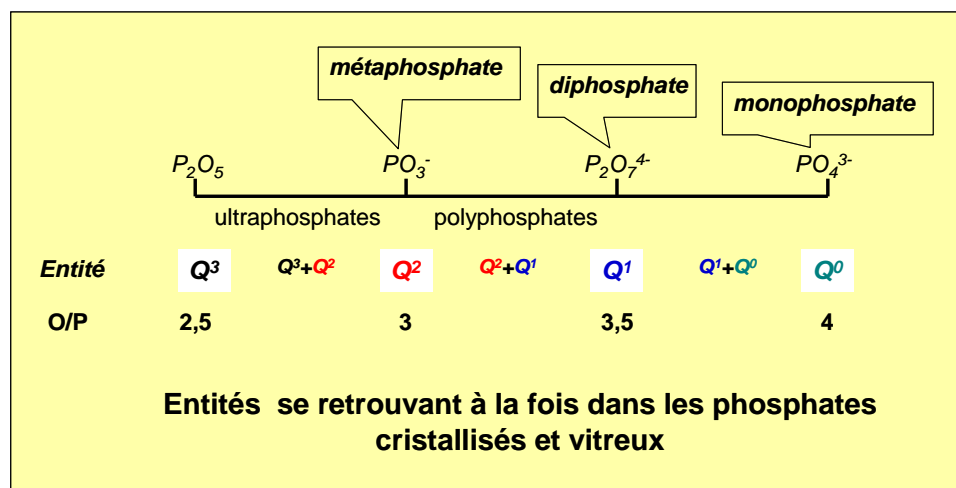
n = 3 :  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$  définit le tripolyphosphate ou *triphosphate*

n = 4 :  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$  définit le tétrapolyphosphate ou *tétraphosphate*

Si n tend vers l'infini avec une formulation  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$ , on définit le polyphosphate à longues chaînes ou *métaphosphate* qui peut être décrit par la formulation  $(\text{PO}_3)_n$ .

- *Les cyclophosphates* sont des phosphates condensés correspondant à l'association cyclique d'anions phosphates partageant essentiellement des sommets avec la même formulation que précédemment:  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$

- *Les ultraphosphates* sont des phosphates très riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dont les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante:  $[\text{P}_{2m+n}\text{O}_{5m+3n}]^{n-}$ .



**Figure 3-3 :** Anions phosphatés observés dans les composés cristallisés et les verres.

Ces entités structurales vont se retrouver dans les verres et ont été le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie de vibration (Infra-Rouge ou Raman) et plus récemment par résonance magnétique nucléaire du  $^{31}\text{P}$ . L'objectif des études structurales dans les verres phosphatés est donc d'identifier les différents anions phosphatés et de calculer les quantités  $Q^n$  en fonction du rapport atomique O/P (Figure 3-3), de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.

Les modèles structuraux impliquent soit uniquement le réseau formateur « phosphate » avec la possibilité de création d'entités mixtes telles que les borophosphates, aluminophosphates, phosphotungstates etc., soit le réseau modificateur, soit enfin l'ensemble de deux sous réseaux. La variété des compositions possibles est très grande, on peut observer :

- qu'une partie des atomes d'oxygène peut être remplacé par d'autres anions tels que le fluor, l'azote,...
- que certains oxydes, tels que  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les plus connus, peuvent avoir un rôle soit de formateur soit de modificateur.

Les modèles sont construits à partir de la mise en jeu de multiples techniques : spectroscopies de vibration, RMN de  $^{31}\text{P}$ , spectroscopie par photoélectron des rayons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy), diffusion ou diffraction des rayons X et/ou des neutrons etc. Ces dernières années certaines de ces techniques ont bénéficiés de l'utilisation du rayonnement synchrotron couvrant une très large partie du spectre électromagnétique : de l'infrarouge aux rayons X durs. Par exemple, la lumière synchrotron produite à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble est en grande partie composée de rayons X qui sont très intenses, mille milliards de fois plus brillants que les rayons X utilisés à l'hôpital.

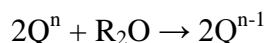
A titre d'exemples, sont décrits les structures de verres où :

- i) le réseau formateur est uniquement constitué de groupements phosphatés, les ions modificateurs proviennent d'éléments très électropositifs, par exemple,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  (terre rare),
- ii) le réseau formateur est mixte borophosphate de sodium, phosphoniobate de sodium : sur les groupements phosphatés se greffent des groupements anioniques plus ou moins covalents tels que les borates ou les niobates. Ces verres sont décrits respectivement en raisons de leur grande stabilité vitreuse et de leurs propriétés physiques remarquables en optique,
- iii) une partie des atomes d'oxygène est remplacée par le fluor ou l'azote,
- iv) les ions modificateurs sont des ions terre rares.

### 3-3 Modèles structuraux impliquant le réseau phosphate

Toutes les études structurales concluent à la présence du phosphore en site tétraédrique oxygéné. Au sein de ces tétraèdres, les distances O-O sont en moyenne voisines de 2,50 Å comme dans le cas des cristaux.

L'ajout d'un oxyde modificateur à  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduit à la création d'atomes d'oxygène non pontants (NBO) au détriment des atomes d'oxygène pontants (BO). La dépolymérisation du réseau phosphaté, suite à l'addition d'un oxyde modificateur, peut être décrite par les pseudo-réactions (*Van Wazer, 1958*):



Cette modification du réseau formateur est donc à l'origine de la création d'entités  $Q^{n-1}$  qui ont pu être quantifiées en fonction de la composition du verre.

### 3-3-1 Distribution et quantification des sites $Q^n$ dans les verres phosphates : exemple du système $P_2O_5 - ZnO$ .

Pour les verres du système  $x R_2O$  (ou  $RO$ )  $(1-x) P_2O_5$  la concentration des tétraèdres  $Q^n$  peut être déterminée en fonction de la composition (*Brow, 2000*).

Dans le cas des ultraphosphates ( $0 \leq x \leq 0,5$ ), la fraction des tétraèdres  $Q^3$  et  $Q^2$  est donnée par les relations :

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} ; \quad f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

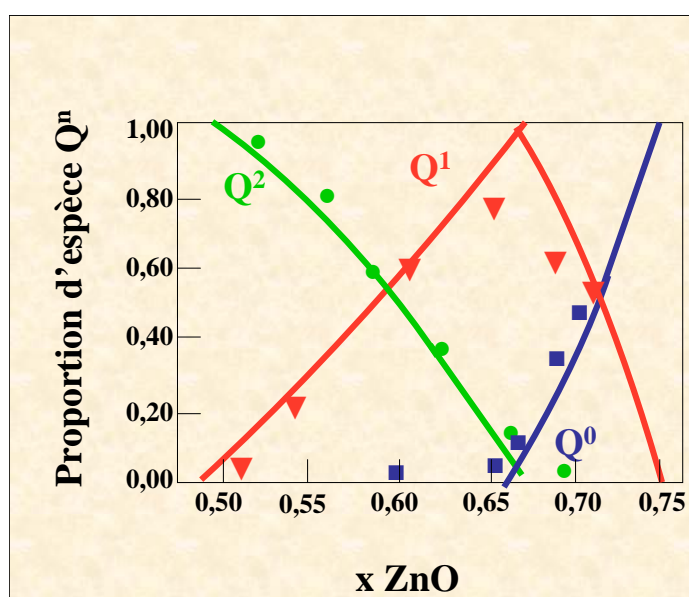
Le réseau des polyphosphates ( $0,5 < x < 0,67$ ) est constitué de chaînes de tétraèdres  $Q^2$  terminées de part et d'autre par des tétraèdres  $Q^1$ . Leurs fractions sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} ; \quad f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x} \quad (2)$$

Lorsque la valeur de  $x$  est comprise entre 0,67 (pyrophosphate ou diphosphate) et 0,75 (orthophosphate ou monophosphate), les fractions des tétraèdres  $Q^1$  et  $Q^0$  sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} ; \quad f(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x} \quad (3)$$

Les études par RMN du  $^{31}P$  permettent de déterminer expérimentalement ces différentes fractions. Les résultats ainsi obtenus diffèrent parfois des valeurs calculées en raison du déplacement plus ou moins important des équilibres  $2Q^n + R_2O \rightarrow 2Q^{n-1}$ , lié au degré de covalence des liaisons P-O-R conduisant à des distributions plus étalées des entités  $Q^n$  (*Brow, 1995*), mais aussi par l'existence de réactions de dismutation, à savoir  $2Q^n \rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$  (*Fletcher 1993*). A titre d'exemple, la figure 3-4 présente la distribution des sites  $Q^n$ , déterminée par RMN du  $^{31}P$ , dans les verres des systèmes  $(100-x)P_2O_5-x ZnO$  lorsque  $0,50 < x < 0,75$ .



**Figure 3-4 :** Distribution des sites  $Q^n$  déterminés par RMN-MAS du  $^{31}P$  dans les verres de composition  $(1-x) P_2O_5-xZnO$  ( $0,50 < x < 0,75$ ) d'après *Brow (Brow, 2000)*. Trait continu : courbes calculées par les équations 2 et 3. Les points expérimentaux correspondent aux entités  $Q^0$  (■),  $Q^1$ (▼) et  $Q^2$ (●).

Le taux de  $Q^2$  diminue de manière continue lorsque  $x$  augmente. Le taux de  $Q^1$  atteint un maximum pour une composition approchant la composition du pyrophosphate  $Zn_2P_2O_7$  ( $x =$

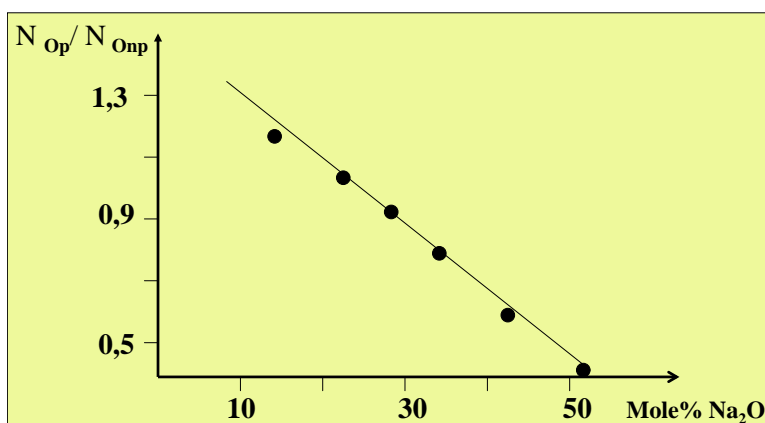
0,66) ce qui est en accord avec les groupements pyrophosphate observé dans la structure du cristal. Pour cette composition la présence d'entités  $Q^2$  et  $Q^0$  témoigne d'une réaction de dismutation  $2Q^1 \rightarrow Q^0 + Q^2$ .

Les entités  $Q^0$  qui caractérisent des groupements  $PO_4$  isolés sont observées lorsque la composition tend vers celle de l'orthophosphate de zinc  $Zn_3(PO_4)_2$  ( $x = 0,75$ ).

### 3-3-2 Les liaisons pontantes et non pontantes dans les verres phosphates

#### - Distribution et quantification

Pour les verres du système  $x Na_2O-(1-x) P_2O_5$  où  $0,15 \leq x \leq 0,53$ , la spectroscopie XPS, pouvant différencier les différents types d'atomes d'oxygène dans le réseau phosphate, a permis de déterminer le rapport des liaisons pontantes par rapport aux liaisons non pontantes en fonction du taux en sodium qui varie comme la fonction  $(3-4x)/2$  (figure 3-5). Cette diminution relative du nombre de liaisons pontantes s'inscrit bien dans l'apparition progressive puis la diminution des espèces  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  et  $Q^0$  lorsque le taux en sodium augmente.



**Figure 3-5 :** Rapport entre le nombre de liaisons pontantes  $N_{op}$  et liaisons non pontantes  $N_{onp}$  dans les verres  $xNa_2O-(1-x) P_2O_5$  lorsque  $0,15 \leq x \leq 0,53$ . Les points expérimentaux (●) déduits d'expériences XPS suivent la loi  $(3-4x)/2$  (Brow, 2000). La ligne en trait plein représente la fonction  $0,5(3-4x)$ .

#### - Quelques exemples de distances de liaisons P-O

**Tableau 3-1:** Longueurs de liaison moyennes pour les variétés allotropiques de  $P_2O_5$  et pour la phase vitreuse.

Phase	P-O (Å) liaison pontante	P-O (Å) liaison non pontante
h- $P_2O_5$	1,59	1,433
o- $P_2O_5$	1,576	1,445
o'- $P_2O_5$	1,570	1,445
$P_2O_5$ vitreux	1,581	1,432

Toutes les études structurales des phosphates vitreux conduisent à deux conclusions générales : le phosphore est entouré de quatre atomes d'oxygène. Au sein du réseau phosphate, il est possible de calculer les valeurs moyennes des distances P-O et, dans quelques cas, de distinguer les longueurs des liaisons pontantes et des liaisons non pontantes. Dans le cas des cristaux, les distances P-O pontantes sont de l'ordre de 1,60 Å alors que les liaisons non pontantes sont beaucoup plus courtes  $\sim 1,49$  Å. Cet ordre de grandeur est

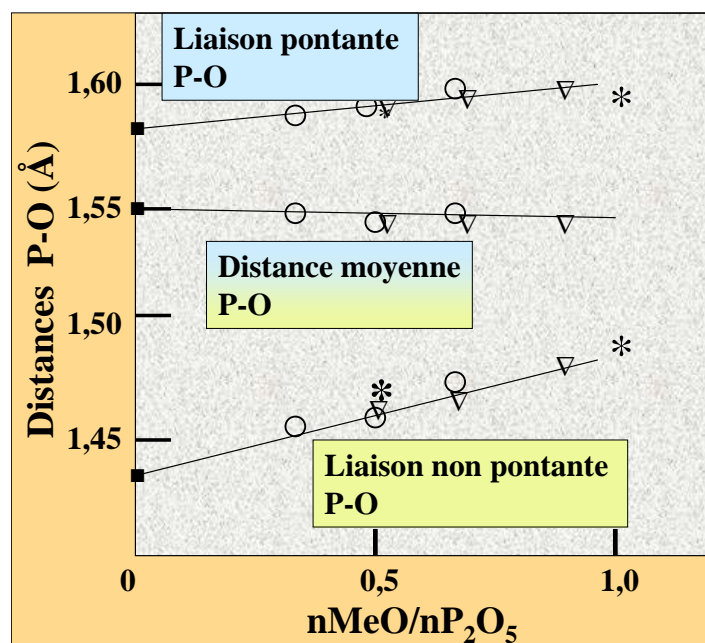


également observé dans les verres. Le cas de  $P_2O_5$  est emblématique puisqu'il possède à l'état cristallisé trois variétés allotropiques. Les distances P-O de  $P_2O_5$  vitreux sont très voisines (Tableau 3-1)

Le verre de composition  $NaPO_3$  possède des distances P-O respectivement de 1,59 et 1,49 Å (cristal : 1,60 et 1,475 Å)

Dans le cas du verre de composition  $LaP_3O_9$ , des expériences précises de diffraction de neutrons ont donné les valeurs respectives de 1,604 et 1,484 Å. Dans le cristal de même composition, les distances respectives sont en moyenne 1,557 Å et 1,488 Å.

La figure 3-7 illustre l'évolution des distances entre atome de phosphore et atomes d'oxygène pontant et non pontant en fonction de la composition dans le cas où les ions modificateurs sont divalents (Zn, Ca).



**Figure 3-7 :** Modèles structuraux impliquant le réseau cationique des ions modificateurs. ■ le cas limite de  $P_2O_5$  vitreux, ○ les ultraphosphates de calcium, ▽ les ultraphosphates de zinc. Une approche de chimie théorique conduit aux résultats marqués par \*.

Quelques modèles de structure des verres phosphates ont été proposés dont certains aspects sont encore discutables. En revanche, des données extrêmement précises sont actuellement obtenues en ce qui concerne l'environnement de ces cations  $M^{n+}$  et la moyenne des distances  $M^{n+}-O$ . Les verres phosphates de terres rares sont intéressants dans la mesure où ces paramètres peuvent être suivis en fonction de la taille de ces ions. Ils ont systématiquement été étudiés pour leurs multiples propriétés physiques, en particulier la photoluminescence (voir une application potentielle dans l'*Annexe 3-4*). Les domaines vitreux correspondant à la formulation  $xR_2O_3 (1-x) P_2O_5$  se situent entre les compositions des métaphosphates ( $x = 0,2$  ;  $R = La \rightarrow Yb$ ) et celles des ultraphosphates ( $x \sim 0,15$  ;  $R = La \rightarrow Gd$ ).

Les distances moyennes entre les atomes de phosphore et d'oxygène dans les métaphosphates sont identiques avec une valeur intermédiaire entre celles caractérisant les liaisons pontantes et non pontantes. Le nombre de coordination de la terre rare tend à diminuer avec le rayon de l'ion  $R^{3+}$ . L'effet le plus intéressant est la diminution de la distance entre atome de terre rare et d'oxygène. Cette variation est en accord avec l'évolution du rayon  $R^{3+}$  dans l'échelle des rayons ioniques de Shannon lorsque la coordinance de cet ion évolue entre 7 et 6 (Tableau 3-2).

**Tableau 3-2: Paramètres structuraux des métaphosphates de terres rares : <P-O> distance moyenne entre P et O, Cn(R) nombre de coordination de R, R-O distance entre la terre rare et l'atome d'oxygène, <P-P> distance moyenne entre deux atomes de phosphore (Cole, 2007).**

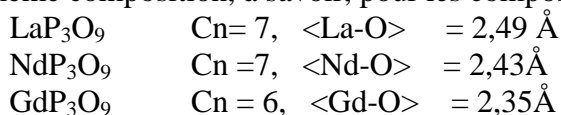
R	<P-O> (Å)	Cn(R)	R – O (Å)	<P-P> (Å)
La	1,553	6,9	2,460	2,93
Pr	1,555	6,8	2,405	2,95
Nd	1,555	6,9	2,390	2,98
Sm	1,556	6,8	2,350	2,94
Gd	1,556	6,6	2,315	2,95
Dy	1,557	6,3	2,285	2,96
Er	1,553	6,5	2,250	2,93
Yb	1,553	5,9	2,225	2,96

Dans le cas des ultraphosphates (Tableau 3-3), les paramètres liés au réseau formateur P-O sont indépendants de la nature de la terre rare. Le nombre de coordination Cn(R) varie très peu et les distances entre terre rare et atome d'oxygène reflètent bien la contraction lanthanidique comme pour les métaphosphates mais avec des distances R-O plus grandes. *La contraction lanthanidique caractérise la diminution du rayon des ions des terres rares lorsque le numéro atomique augmente.*

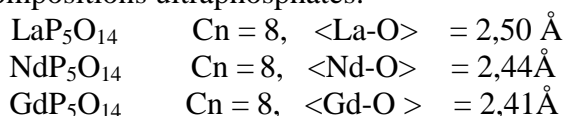
**Tableau 3-3: Paramètres structuraux des ultraphosphates de terres rares : <P-O> distance moyenne entre P et O, Cn(R) nombre de coordination de R, R-O distance terre rare - oxygène, <P-P> distance moyenne entre deux atomes de phosphore (Cole, 2007).**

R	<P-O> (Å)	Cn(R)	R – O (Å)	<P-P> (Å)
La	1,556	8,7	2,51	2,97
Nd	1,560	8,5	2,45	2,94
Sm	1,554	8,2	2,42	2,95
Gd	1,560	7,9	2,40	2,96

Toutes ces évolutions sont tout à fait en accord avec ce qui est observé dans les cristaux de même composition, à savoir, pour les compositions métaphosphates:



et pour les compositions ultraphosphates:



*Notons que le problème des distances entre terres rares dans les verres reste une question ouverte bien quelle soit d'une très grande importance pour l'analyse des propriétés optiques. Des travaux récents montrent une possibilité de distances très courtes entre ions  $\text{Ln}^{3+}$ , par exemple  $\sim 4 \text{ \AA}$  dans le cas de phosphates de terbium et de samarium.*

### **3-4 Modèles structuraux impliquant la formation d'un réseau formateur cationique mixte**

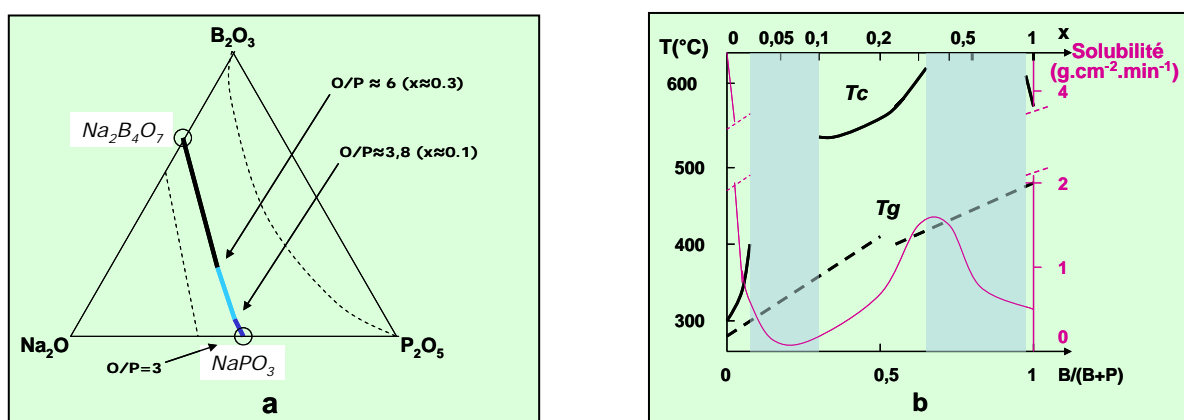
Un réseau formateur mixte peut être défini comme l'association d'un phosphate (dans la majorité des cas un métaphosphate) avec soit un oxyde formateur de réseau,  $\text{B}_2\text{O}_3$  est le plus connu ou ses dérivés comme  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , soit avec un ou plusieurs oxydes intermédiaires dont le cation a la possibilité de former des liaisons métal – oxygène, plus ou moins

covalentes, par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  etc. Les exemples décrits expliquent le mode de greffage d'éléments de plus en plus électropositifs : bore, aluminium, et niobium sur le réseau phosphate d'oxydes. Ils correspondent respectivement aux verres borophosphates de sodium, aluminophosphates de sodium et phosphoniobates de sodium.

### 3-4-1 Borophosphate de sodium

Les verres considérés ont comme composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Ils sont issus du domaine vitreux dans le système ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  (figure 3-8 a).

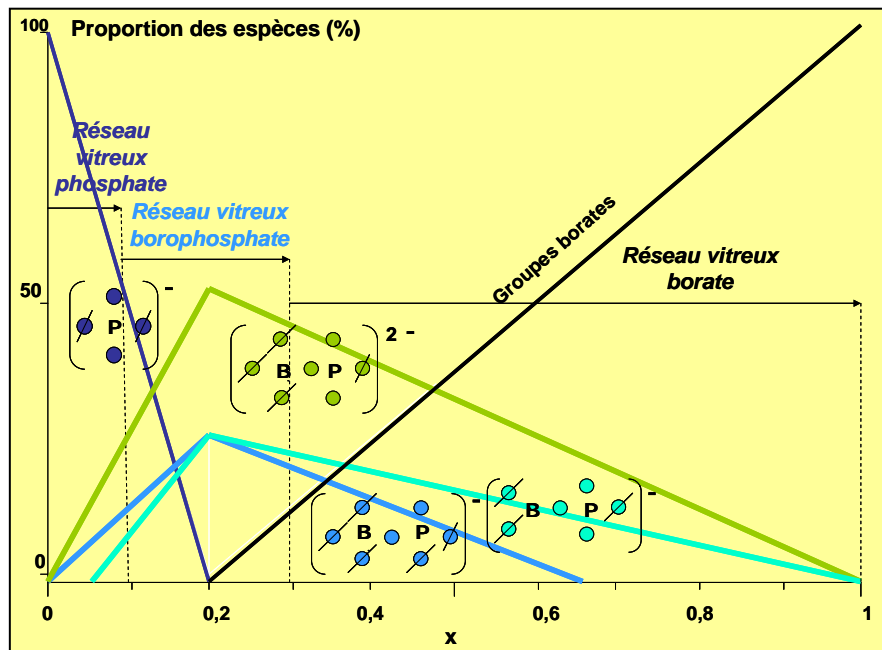
Les propriétés physico-chimiques de ces verres (Ducel, 1992) subissent des modifications remarquables dues à l'addition du borate dans tout le domaine vitreux. En particulier, l'évolution des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) est discontinue (figure 3-8 b). La courbe de  $T_g$  présente un accident pour  $x=0,2$  alors que  $T_c$  est indétectable dans les domaines  $0,02 \leq x \leq 0,1$  et  $0,3 \leq x \leq 0,9$  pour lesquels la solubilité de ces compositions dans l'eau devient minimale.



**Figure 3-8 :** a : Compositions vitreuses de formulation  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (les trois zones colorées schématisant les trois types de réseau vitreux : voir texte) issus du domaine vitreux (limité par les traits pointillés) dans le système ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  d'après (Ducel, 1992). b : Variation de  $T_g$ , de  $T_c$  et de la solubilité dans l'eau (courbe rose), à température ambiante et pour un pH de 6 en fonction du rapport  $B/(B+P)$  et de  $x$  pour les verres de composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  d'après (Ducel, 1992).

Les caractérisations structurales par spectroscopies vibrationnelles (Ducel, 1993), RMN du  $^{31}\text{P}$  (Ducel<sup>a</sup>, 1994) et XPS (Ducel, 1995) permettent de déterminer les différents groupements constituant le réseau vitreux et de les quantifier en fonction du taux de borate. L'évolution structurale (Ducel<sup>b</sup>, 1994) peut être arbitrairement subdivisée en trois domaines de composition successifs pour  $x$  croissant selon la figure 3-9, à savoir :

i) Un réseau vitreux dit plutôt « phosphate » jusqu'à  $x$  voisin de 0,1, dans lequel les atomes de bore, en coordinence tétraédrique ( $\text{BO}_{4/2}^-$ ) fortement majoritaire, augmentent la réticulation des chaînons polyphosphates en donnant naissance à des groupements borophosphates ( $\text{O}_{3/2}\text{BOPO}_{5/2}^{2-}$ ,  $\text{O}_{3/2}\text{BOPO}_{4/2}^-$  et  $\text{O}_{2/2}\text{BOPO}_{5/2}^-$ ) (cf figure 3-9) contenant des atomes de bore en coordinence triangulaire ( $\text{BO}_{3/2}$ ) très minoritaires. La multiplicité de ces groupements conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, à l'origine bidimensionnel (métaphosphates composés de chaînons), assurant ainsi une protection renforcée contre la corrosion par l'eau (mécanisme d'hydratation : voir prochain chapitre) se traduisant par une chute brutale de la solubilité dans l'eau et une augmentation de la stabilité vitreuse  $T_g$  (figure 3-8 b). De plus, la diversité des types de groupements provoque un accroissement du désordre structural illustré par l'existence d'une température de cristallisation indétectable ( $T_c$ ).



**Figure 3-9 :** Représentation schématique de la proportion des groupements : phosphates  $O_{2/2}PO_2^-$  (bleu foncé) et borophosphates  $(O_{3/2}BOPO_{5/2})^{2-}$  (vert olive),  $(O_{3/2}BOPO_{4/2})^-$  (bleu clair) puis  $(O_{2/2}BOPO_{5/2})^-$  (vert clair) entrant dans la constitution du réseau vitreux en fonction de  $x$  dans les verres de composition  $(1-x)NaPO_3-xNa_2B_4O_7$  d'après (Ducel<sup>b</sup>, 1994).

ii) Un réseau vitreux dit « borate » dans le domaine de composition majoritaire en atomes de bore, c'est à dire  $x$  approximativement supérieur à 0,3, dans lequel les unités  $PO_4$  minoritaires et isolées s'insèrent entre les groupements purement borates (entités  $BO_{4/2}^-$  et  $BO_{3/2}$  en proportion à peu près équivalente) en formant des groupements borophosphates. Comme dans le domaine riche en phosphate, mais cette fois-ci en présence de groupements borates au lieu de chaînons polyphosphates, la diversité des groupements constituant le réseau vitreux assure un désordre structural tel que  $T_c$  devient de nouveau indétectable et une solubilité limitée tendant progressivement vers celle de  $Na_2B_4O_7$  (figure 3-8 b).

iii) Un réseau vitreux intermédiaire dit « borophosphate », dans lequel les chaînons polyphosphates disparaissent conduisant à des entités  $PO_4$  isolées participant à la formation des groupements borophosphates. Les atomes de bore, présents dans les deux coordinences, commencent à s'associer à partir de  $x=0,2$ , pour former des groupements purement borates. Donc dans ce domaine de composition, aucun sous réseaux borate ou phosphate fortement réticulé n'existe. Le passage de l'un à l'autre est bien marqué par la discontinuité de  $T_g$  pour  $x=0,2$  (figure 3-8 b). Seules les entités borophosphates interconnectées participent à l'édifice vitreux assurant une moindre stabilité vitreuse que celle des verres phosphates ou borates avec réapparition de  $T_c$ . L'augmentation de la solubilité est probablement due à la forte proportion d'atomes d'oxygène non pontants issus des entités  $(O_{3/2}BOPO_{5/2})^{2-}$  prépondérantes qui affaiblit la réticulation du réseau vitreux facilitant ainsi la dissolution au niveau des liaisons  $(P)O^-Na^+$ . Ceci est à rapprocher de l'augmentation du volume molaire dans cet intervalle de composition (Ducel, 1992).

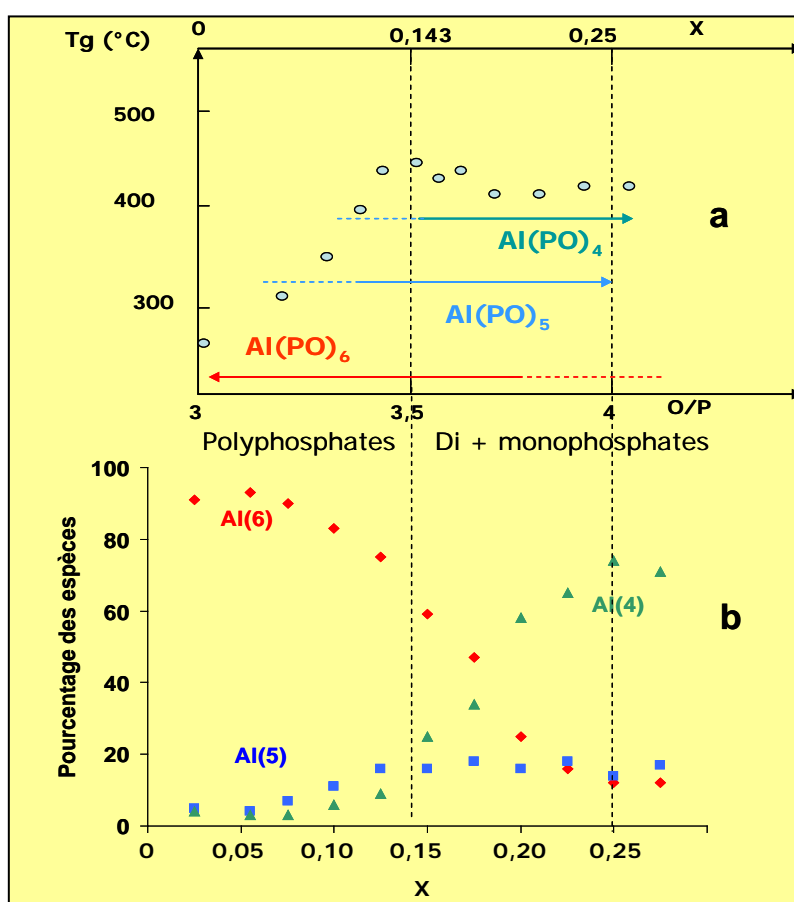
L'addition de  $Na_2B_4O_7$  à  $NaPO_3$  permet donc d'obtenir des verres avec des propriétés physicochimiques nettement améliorées pour  $x$  centré autour de 0,05 et 0,50. Dans le premier cas, il s'agit essentiellement d'un verre de type phosphate qui, outre le fait d'avoir une stabilité vitreuse « idéale » ( $T_c$  indétectable équivalent à un désordre maximum), possède aussi la meilleure tenue à l'eau du domaine vitreux (vitesse de dissolution  $10^{-5} g.cm^{-2}.min^{-1}$ ). De plus, la matrice vitreuse  $0,95 NaPO_3-0,05Na_2B_4O_7$ , par exemple, permet de préparer des

verres à plus fortes concentrations en oxydes tels que  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que dans un phosphate seul. On peut atteindre, par exemple, un rapport Nb/P avoisinant 1,8 dans les verres borophosphates de sodium et de niobium (*Cardinal, 1996*).

### 3-4-2 Aluminophosphates de sodium

L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  accroît de façon significative la durabilité chimique des verres phosphates. L'utilisation de techniques telles que la RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{31}\text{P}$  et l'XPS du niveau de cœur O1s (*Brow, 1990*) ont permis d'établir un modèle structural complet (*Brow, 1993*).

L'évolution des propriétés physicochimiques, notamment de  $T_g$  en fonction de l'addition d'alumine dans les verres de composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x < 0,28$ ), reportée sur la figure 3-10 a, peut être corrélée à la quantification des trois types de coordinence de l'aluminium dans le domaine vitreux  $0 \leq x \leq 0,25$  (figure 3-10 b).



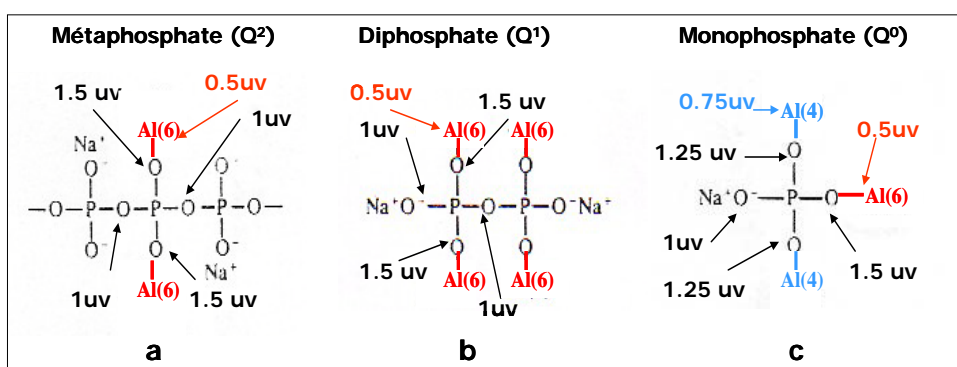
**Figure 3-10 :** Variations de la température de transition vitreuse  $T_g$  (a) et de la distribution des trois types de polyèdres d'aluminium (b) en fonction de la fraction  $x$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'après (*Brow, 1990*).

L'accroissement de  $T_g$  correspond à une condensation du réseau phosphate jusqu'à  $x$  voisin de 0,14, fin du domaine des polyphosphates ( $\text{O/P}=3,5$ ). Il est corrélé à la présence des atomes d'aluminium en site octaédrique, majoritaires, qui interconnectent les chaînes polyphosphates par l'intermédiaire de six atomes d'oxygène provenant chacun de six tétraèdres  $\text{PO}_4$  et formant des entités  $\text{Al}(\text{PO})_6$ .

Pour  $x > 0,14$ , la diminution de  $T_g$  puis sa stabilisation est due au changement progressif de coordinence des atomes d'aluminium qui devient tétraédrique via la formation d'une minorité de polyèdres  $\text{AlO}_5$ . Dans ce domaine de composition, la diminution de la coordinence des atomes d'aluminium, par la formation de groupements  $\text{Al}(\text{PO})_5$  et surtout

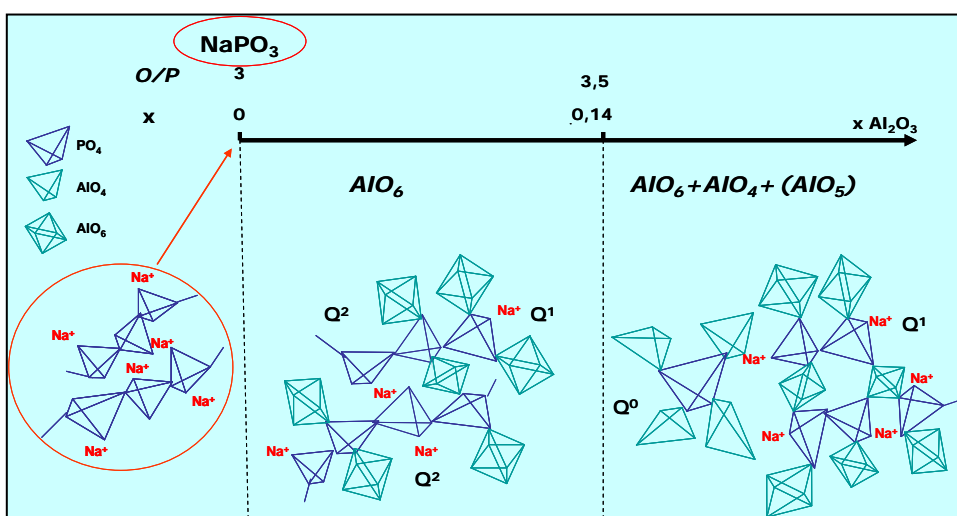
$\text{Al}(\text{PO})_4$ , réduit la tendance à la condensation des entités phosphates di et monophosphates (entre 4 et 5 connexions au lieu de 6) rendant compte ainsi du comportement de Tg.

Un modèle simple fondé sur l'unité de valence permet de justifier cette approche structurale (*Brow, 1990*). En effet, l'unité de valence (uv) est une unité de charge formelle pour évaluer et assurer le respect de la neutralité électrique. Définie comme le rapport de la charge sur la coordinence de l'atome considéré, elle permet de vérifier si la charge des atomes d'oxygène est voisine de deux, condition nécessaire à la stabilité de la liaison. Sur la figure 3-11 a, l'atome de phosphore dans le site  $\text{Q}^2$  du métaphosphate de sodium répartit ces cinq charges sur les quatre liaisons P-O. Les deux atomes d'oxygène pontant ont chacun 1 uv. Les deux atomes d'oxygène non pontant ont chacun 1,5 uv doivent être chacun compensés par 0,5 uv. Ainsi, seule la configuration octaédrique de l'atome d'aluminium avec 0,5 uv (3/6) peut assurer cette compensation.



**Figure 3-11 :** Répartition des charges formelles dans (a) le métaphosphate (site  $\text{Q}^2$ ), (b) le diphosphate (2 sites  $\text{Q}^1$ ) et (c) le monophosphate (site  $\text{Q}^0$ ) de l'aluminophosphate de sodium vitreux, d'après le concept de l'unité de valence (*Brow, 1993*).

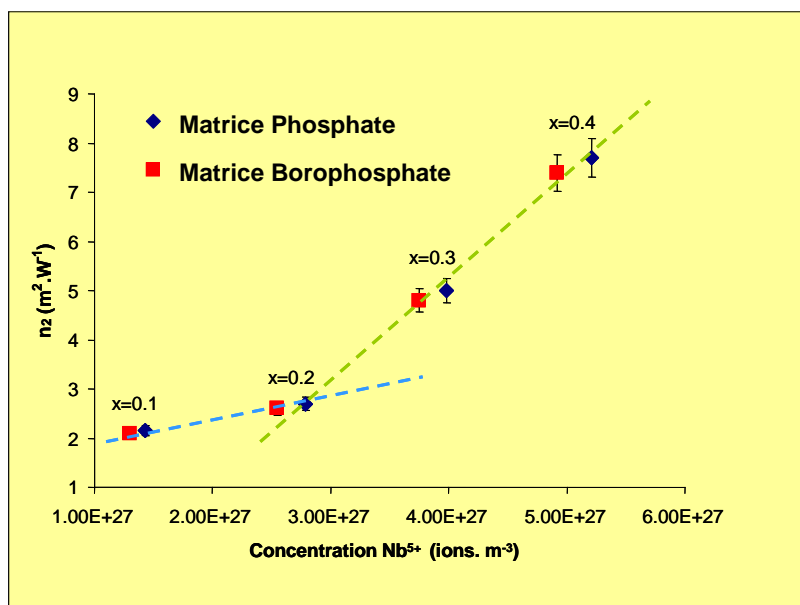
Il en est de même pour les deux sites  $\text{Q}^1$  du diphosphate de sodium (figure 3-11 b) où les deux atomes d'aluminium en coordinence 6 apportant 0,5 uv compensent bien la charge 1,50 uv des deux atomes d'oxygène non pontant. Dans le cas du monophosphate de sodium (figure 3-11 c), le respect de l'équilibre des charges sur l'atome de phosphore, aussi bien que sur les atomes d'oxygène non pontant, nécessite la présence de deux atomes d'aluminium en coordinence 4 (0,75 uv chacun) et un en coordinence 6. Ce concept est développé en détail dans les références (*Brow, 1991, 1993*).



**Figure 3-12 :** Représentations schématiques du réseau vitreux de composition  $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$  relatives à  $\text{NaPO}_3$  vitreux ( $x=0$ ) et aux aluminophosphates de sodium : polyphosphates ( $x \leq 0,14$ ) puis di- et monophosphates ( $x > 0,14$ ).

La figure 3-12 permet d'illustrer schématiquement l'évolution de la structure du métaphosphate de sodium en fonction de la concentration de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les deux domaines de compositions correspondant aux deux types principaux d'environnement de l'aluminium, successivement octaédrique puis tétraédrique

### 3-4-3 Phosphoniobates de sodium



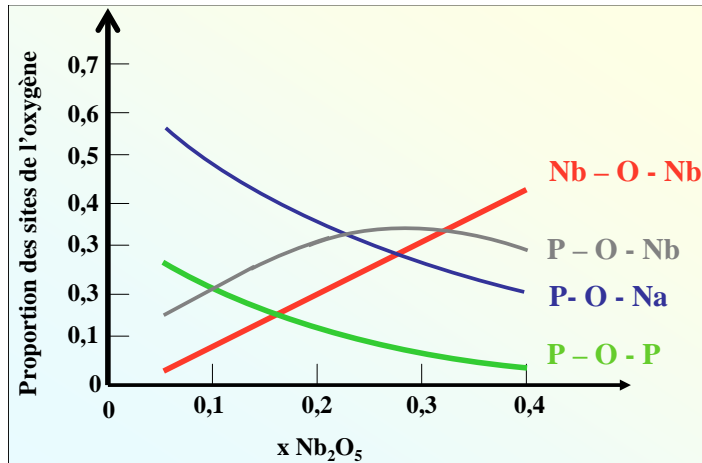
**Figure 3-13 :** Indice non linéaire  $n_2$  en fonction de la concentration de cation  $\text{Nb}^{5+}$  dans les matrices vitreuses phosphate et borophosphate de compositions respectives  $(1-x)\text{NaPO}_3 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $(1-x)[0,95\text{NaPO}_3 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7] + x\text{Nb}_2\text{O}_5$  d'après (Cardinal, 1996). La concentration est donnée en ions par unité de volume pour rendre compte du nombre d'atomes de niobium rencontré par le faisceau lumineux lorsqu'il traverse le verre.

L'addition de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  au borophosphate de sodium vitreux de composition  $(1-x)(0,95\text{NaPO}_3 - 0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - x\text{Nb}_2\text{O}_5$  permet d'obtenir des verres thermiquement stables pour de très fortes concentrations de niobium. Des verres, fortement concentrés en cations polarisables comme  $\text{Nb}^{5+}$ , présentent une exaltation de la non linéarité optique d'ordre 3, quantifiable par l'indice non linéaire du verre ( $n_2$ ). La relation entre la structure de ces verres et leurs propriétés optiques est expliquée dans l'Annexe 3-5. La courbe de l'évolution de  $n_2$  en fonction de la concentration de niobium, présentée sur la figure 3-13, illustre, de façon significative, ce comportement que la matrice soit purement phosphate  $[(1-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5]$  ou borophosphate (Cardinal, 1996).

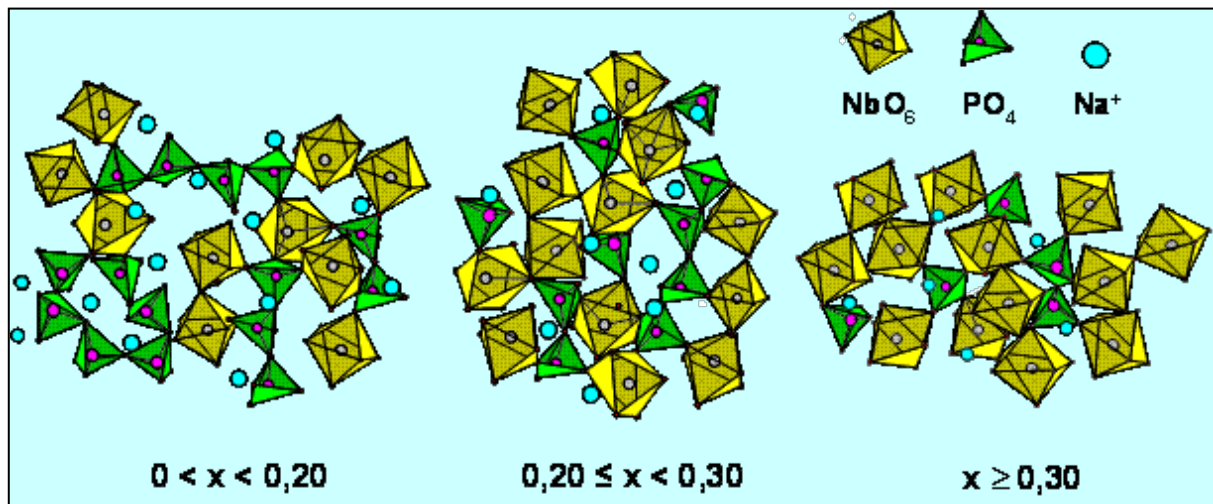
En raison de leurs propriétés optiques remarquables (Annexe 3-5), les structures des verres des deux systèmes phosphate et borophosphate de niobium ont été étudiées en détail en intégrant les informations provenant d'un éventail de techniques telles que la RMN du  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{17}\text{O}$ , l'XPS de O1s (Flambard, 2004, 2007, 2008), la diffusion Raman (Cardinal, 1997) et l'EXAFS (Fargin, 1998). Les résultats résumés à la figure 3-14 permettent de proposer des modèles structuraux en fonction du taux  $x$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans le domaine  $0 \leq x \leq 0,40$ .

L'introduction de l'oxyde de niobium provoque :

- (i) une dépolymérisation du réseau phosphate (diminution du nombre de liaison P-O-P),
- (ii) une augmentation constante des liaisons Nb-O-Nb,
- (iii) une diminution des liaisons P-O-Na consécutive à la diminution du taux de sodium,
- (iv) une augmentation puis une légère diminution du nombre de liaisons P-O-Nb.



**Figure 3-14** : Proportion des sites des atomes d'oxygène dans les verres  $(1-x)\text{NaPO}_3 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Les courbes ont été tracées à partir des résultats expérimentaux des diverses techniques d'analyse : RMN du  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{17}\text{O}$ , la spectroscopie XPS de O1s et la diffusion Raman, d'après Flambard et al (*Flambard, 2008*).



**Figure 3-15** : Représentation schématique du modèle structural des verres  $(1-x)\text{NaPO}_3 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans les domaines de composition  $0 < x < 0,20$ ,  $0,20 \leq x < 0,30$  et  $x \geq 0,30$  d'après Flambard et al (*Flambard, 2008*).

L'analyse structurale par les spectroscopies précitées conduit aux conclusions suivantes :

- le niobium est toujours en site octaédrique et les sites  $[\text{NbO}_6]$ , distordus pour les verres pauvres en niobium deviennent de plus en plus réguliers lorsque  $x$  croît,
- deux groupements  $[\text{NbO}_6]$  voisins sont liés entre eux par des sommets communs.

Aux limites du domaine vitreux les hypothèses structurales sont évidentes :

- pour de faibles valeurs de  $x$  les octaèdres  $[\text{NbO}_6]$  sont entourés de groupements  $[\text{PO}_4]$ ,
- pour les plus fortes valeurs de  $x$  les groupements  $[\text{PO}_4]$  sont entourés de groupements  $[\text{NbO}_6]$ ,

- dans le domaine intermédiaire le passage d'un système à l'autre, révélé par l'évolution du nombre de liaisons P-O-Nb, se produit autour de  $x \sim 0,25$ . Au delà de cette valeur, les entités  $(\text{NbO}_3)_n$  ( $n \rightarrow \infty$ ) ont percolés dans un espace tridimensionnel à partir de plus petits groupements « niobophosphates ».

La figure 3-15 présente schématiquement ces trois domaines structuraux.



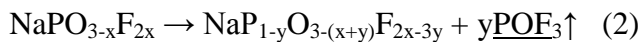
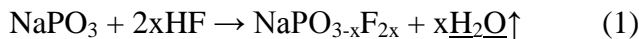
### 3-5 Modèles structuraux impliquant la formation d'un réseau formateur anionique mixte (F, N)

Les anions de substitution aux anions  $O^{2-}$  dans les phosphates vitreux sont, pour les plus étudiés,  $F^-$  et  $N^{3-}$ . Leur introduction dans la matrice phosphate, apporte de profonds changements structuraux et, en conséquence, des modifications importantes sur les propriétés physicochimiques. Les matériaux vitreux obtenus, appelés fluorophosphates et oxynitrides de phosphore, sont très nombreux et leurs compositions variées et complexes. Les principales caractéristiques structurales de ces verres, en corrélation avec les propriétés, sont introduites pour des compositions simples.

#### 3-5-1 Fluorophosphates

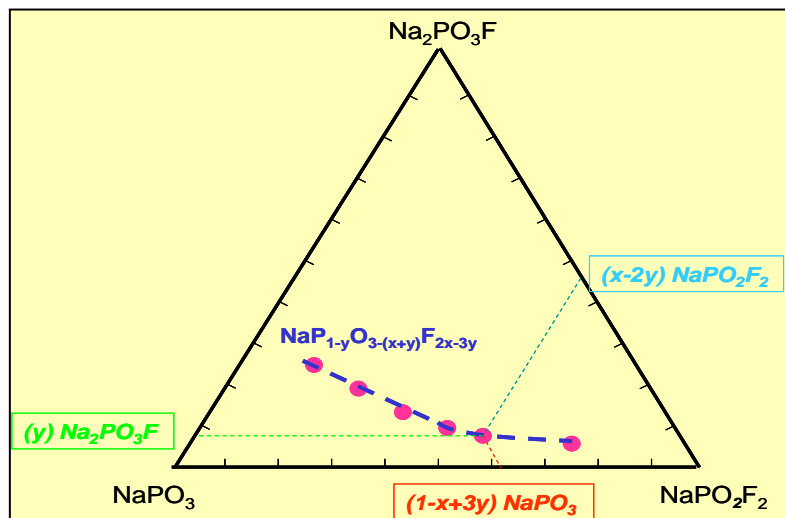
L'introduction de fluor à partir de la fusion d'un mélange d'un composant fluoré avec un phosphate est délicate : la fluoration du phosphate par le composant fluoré s'accompagne d'un départ d'entités volatiles ( $PF_5$  et surtout  $POF_3$ ) donc d'une perte de fluor et de phosphore dans la composition du verre. Ces pertes dépendent très fortement du temps de fusion du liquide.

L'utilisation de  $NH_4HF_2$  dans le mélange de départ permet, en se décomposant ( $NH_4HF_2 \rightarrow NH_3 + 2HF$ ) avant la fusion, de maintenir ou même d'accroître la concentration de fluor du mélange de départ tout en limitant la perte en phosphore. Les mécanismes réactionnels de fluoration de  $NaPO_3$ , par exemple, peuvent être schématisés ainsi (Stevic, 1978) :



avec  $y$  proportionnel au temps de fusion.

Dans la réaction (2), la formulation  $NaP_{1-y}O_{3-(x+y)}F_{2x-3y}$  permet de rendre compte de la composition des verres qui s'inscrit dans le ternaire  $NaPO_3$ - $NaPO_2F_2$ - $Na_2PO_3F$  dont la composition est :  $(1-x+3y) NaPO_3$ ,  $(x-2y) NaPO_2F_2$  et  $(y) Na_2PO_3F$  avec  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 0,5$  (figure 3-16).



**Figure 3-16 :** Diagramme schématique  $NaPO_3$ - $NaPO_2F_2$ - $Na_2PO_3F$ . Les points désignent les compositions vitreuses fluorées d'après Stevic et al (Stevic, 1978) de formulation  $NaP_{1-y}O_{3-(x+y)}F_{2x-3y}$  et de composition  $(1-x+3y) NaPO_3$ ,  $(x-2y) NaPO_2F_2$  et  $(y) Na_2PO_3F$  dans le ternaire.

Le même mécanisme de formation peut s'appliquer aux verres  $\text{AlF}_3\text{-NaPO}_3$ , cependant la fluoration par  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  est inversement proportionnelle à la quantité de  $\text{AlF}_3$  dans le mélange de départ. Cette technique de préparation permet d'obtenir des verres fluorophosphates de composition limite  $\text{NaP}_{0,95}\text{O}_{2,14}\text{F}_{1,47}$  et  $\text{Al}_{0,41}\text{Na}_{0,49}\text{P}_{0,34}\text{O}_{1,08}\text{F}_{1,36}$  avec des rapports F/O respectivement de 0,69 et de 1,26 (*Stevic, 1978*).

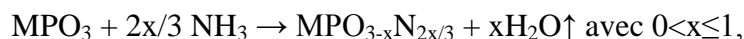
Pour les verres fluorophosphates de sodium, les anions  $\text{F}^-$  raccourcissent les chaînes longues phosphates avec formation de terminaisons mono et difluorés  $\text{Q}^1$  ( $\text{PO}_3\text{F}^-$ ) et ( $\text{PO}_2\text{F}_2$ ) (*Videau, 1982*). L'effet de décondensation du réseau phosphate est corrélé par une chute de  $T_g$  (*Stevic, 1978*). Ce modèle phosphaté reste valable pour les faibles concentrations en  $\text{AlF}_3$  avec l'aluminium en coordinence octaédrique déformée. Pour les concentrations plus fortes, la décondensation du réseau phosphate s'accélère avec formation de dimères oxyfluorés interconnectés par des polyèdres ( $\text{AlF}_4^-$ ) et ( $\text{AlF}_6^{3-}$ ) dont la symétrie s'élève. Cette description structurale est en accord avec l'accroissement de  $T_g$  reflétant une repolymérisation des entités fluorophosphates par l'intermédiaire des ions  $\text{Al}^{3+}$  (*Stevic, 1978*).

La substitution de l'atome d'oxygène par celui du fluor dans les verres phosphates entraîne systématiquement une diminution des indices de réfraction linéaire et non linéaire. Ceci est la conséquence de la moindre polarisabilité de l'atome fluor (plus électronégatif) par rapport à celle de l'atome oxygène.

### 3-5-2 Oxynitrures de phosphore

L'introduction d'azote dans les phosphates s'effectue, comme pour le fluor, par substitution de l'oxygène. Trois méthodes générales sont utilisées, à savoir :

i) par traitement thermique (700-800°C) d'un verre polyphosphate dans un flux d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Dans le cas des phosphates alcalins  $\text{MPO}_3$  (M=Li, Na, K) (*Marchand, 1983*), la réaction s'écrit :



ii) par fusion du mélange des constituants du verre phosphate avec comme agent de nitruration PON (*Boukbir, 1986*). Cette méthode permet d'accéder plus facilement aux domaines vitreux des verres oxynitrures multicomposants,

iii) par fusion du mélange des constituants du verre phosphate avec comme agent de nitruration un nitrure ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ). Cette méthode ne permet d'obtenir que des verres faiblement nitrurés (*Rajaram, 1986*).

Dans des conditions normales de vitrification, le domaine vitreux des phosphates nitrurés est limité aux oxynitrures. Seuls, des verres du système  $\text{Li}_2\text{N-Ca}_3\text{N}_2\text{-P}_3\text{N}_5$ , ne comportant pas d'oxygène, ont pu être préparés par trempe rapide sous 10 kbar et à 1000°C (*Grande, 1994*).

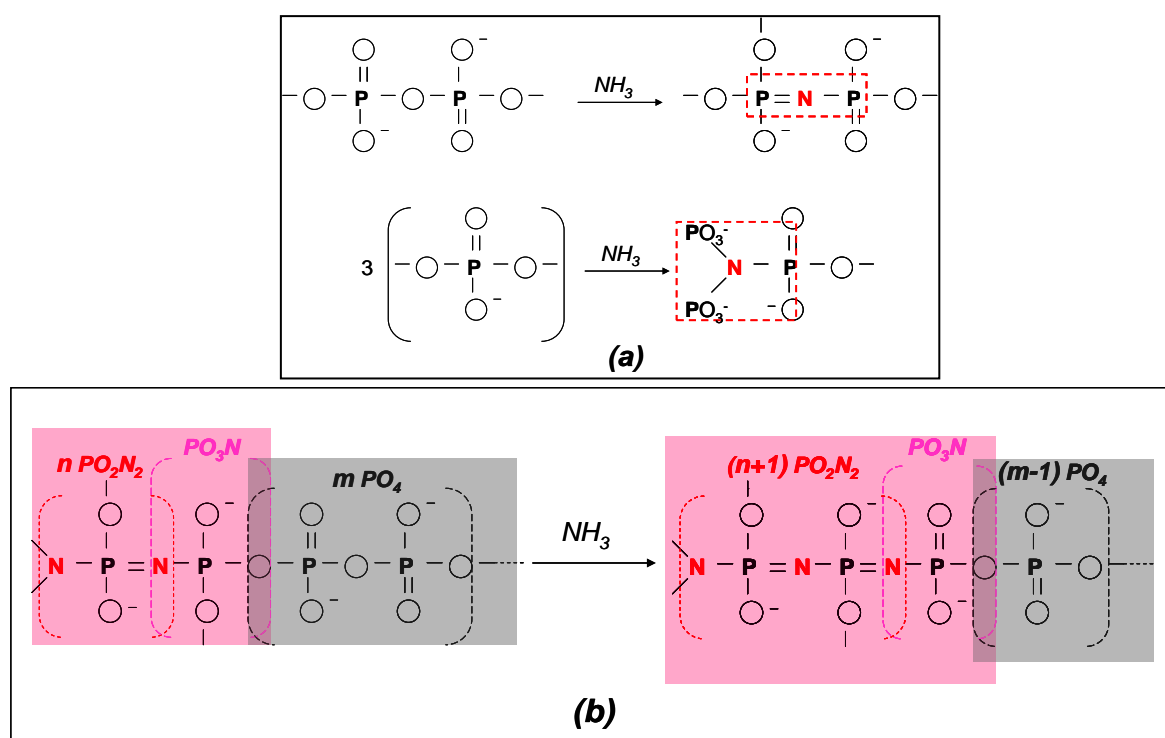
La présence d'anions  $\text{N}^{3-}$  dans les verres phosphates entraîne une augmentation linéaire de  $T_g$ ,  $T_c$  et de la viscosité et une diminution du coefficient de dilatation thermique avec le taux de substitution croissant d'azote.  $\text{LiPO}_{2,21}\text{N}_{0,53}$  (525 Vickers) possède une microdureté deux fois plus forte que  $\text{LiPO}_3$ .

Dans les verres de composition  $\text{MPO}_{3-3x/2}\text{N}_x$  ( $0 < x \leq 0,55$ ), par exemple, avec M=Li et/ou Na (*Le Sauze, 2000, 2001*), les spectres XPS des niveaux N1s et O1s montrent que les anions  $\text{N}^{3-}$  substituent uniquement les atomes d'oxygènes pontant (P-O-P) et ceux non pontant des doubles liaisons (P=O) dans deux sites différents, l'un, en double (=N-) et l'autre en triple (>N-) coordinence. Les résultats RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  indiquent la coexistence de tétraèdres  $\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_3\text{N}$  et  $\text{PO}_2\text{N}_2$  dans le réseau vitreux. A partir de ces informations, un modèle de connectivité des espèces peut être schématisé comme suit (figure 3-17):

i) la substitution oxygène/azote produit simultanément des tétraèdres  $PO_3N$  suivant deux configurations (figure 3-17 a) et des tétraèdres  $PO_2N_2$ , préférentiellement à partir des atomes d'oxygène partageant les tétraèdres  $PO_4$  et  $PO_3N$  (figure 3-17 b),

ii) la présence de deux atomes d'azote en triple coordination ( $>N-$ ) dans le même tétraèdre  $PO_2N_2$  est exclus,

iii) la proportion des tétraèdres mono- et bi- azotés est équivalente, exceptée pour les compositions les plus riches en azote pour lesquelles apparaît un excédent de tétraèdres  $PO_2N_2$  qui conduit à un grossissement de « micro-domaines nitrurés » au détriment des zones oxygénés, la proportion des tétraèdres mono-azotés restant constante comme le montre la figure 3-17 b.



**Figure 3-17 :** Modèle schématisé de la substitution de l'oxygène par l'azote dans les verres phosphates ; (a) réactions de formation des deux configurations :  $P=N-P$  et  $2P>N-P$  et (b) croissance des micro-domaines oxynitrurés ( $n+1 PO_2N_2$ ) au détriment de ceux oxygénés ( $m-1 PO_4$ ) pour les compositions les plus riches en azote par la formation d'un excès de tétraèdres  $PO_2N_2$  par rapport à celle des tétraèdres  $PO_3N$  qui reste constante.

L'introduction d'azote dans les verres phosphates rigidifie la structure qui a comme conséquence une très sensible amélioration globale des propriétés, principalement mécaniques, qui deviennent comparables à celle des verres silicates. Par exemple, le verre  $Li_{0,55}PO_{2,1}N_{0,45}$  présente une dureté Vickers de 623 et un coefficient de dilatation thermique de  $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ K^{-1}$  contre respectivement 500 et  $9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ K^{-1}$  pour un verre sodocalcique. Cependant, la restriction du degré de liberté des tétraèdres mixtes  $P(O,N)_4$  n'est pas favorable au maintien du désordre structural et limite les domaines de compositions vitreuses.

Parmi les verres oxyazotés, le composé le plus connu et le plus étudié pour ses propriétés de conduction ionique du lithium, appelé LiPON en raison de son nom anglais « lithium phosphorous oxynitride » et de sa formule chimique, a été découvert par Bates et al (*Bates, 1992*). Sous forme de couches minces, c'est un excellent candidat pour être utilisé dans des systèmes électrochimiques tout solide. Il a déjà servi en tant qu'électrolyte solide dans des microbatteries (*Park, 1983 ; Bates, 1995*), des systèmes électrochromes (*Gerouki, 1999*), des détecteurs de gaz (*Lee, 2001*) et les micro-super-condensateurs (*Yoon, 2001 ; Kim 2003*). Sa composition, sa mise en forme et ses performances sont données en *Annexe 3-6*.

## 4 DURABILITE CHIMIQUE ET PHOSPHATES VITREUX

### 4-1 Quelques notions générales sur la corrosion des verres

Les modèles de corrosion des verres par l'eau reposent en grande partie sur des mécanismes de dissolution et leurs cinétiques ont été étudiées principalement sur les verres silicates.

#### 4-1-1 Modes de corrosion

La mise en contact entre un solide et une solution altérante conduit à une dissolution se décomposant en de multiples processus qui peuvent être d'ordre mécanique ou chimique. Chaque processus implique la même succession d'étapes réactionnelles élémentaires qui sont les suivantes (*Clark, 1992 ; Touray, 1980*):

- 1- transport des espèces réactives en solution vers la surface du solide,
- 2- adsorption des ces réactifs par la surface,
- 3- réaction chimique à la surface entre les réactifs et le solide,
- 4- désorption des produits de réaction,
- 5- évacuation des produits de la surface du solide vers la solution.

Ces étapes peuvent être classées en deux catégories : le transport des espèces (1 et 5) et les phénomènes de surface (2-4). La première catégorie correspond à **un processus de diffusion** (loi de Fick) régi par une interdiffusion entre les protons de la solution et les ions alcalins du verre, par exemple. Généralement, la concentration des ions mobiles solubilisés issus de la surface évolue en fonction du temps  $t$  suivant une loi en  $t^{1/2}$  (*Douglas, 1967*). La seconde catégorie correspond aux **processus réactionnels de surface** qui peuvent être décrit par la *théorie de l'état de transition* ou par le *modèle de Grambnow\** (*Grambnow, 1984*). Notons que pour la majorité des verres, l'étape cinétiquement limitante, qui détermine la vitesse résultant du processus considéré, correspond aux réactions de surface.

Au cours de la corrosion, les réactions de surface donnent naissance à *des couches superficielles* dont leur formation est liée au caractère même de la dissolution (*Touray, 1980*). Elle est dite **congruente** lors d'un passage en solution, simultané, de tous les éléments du verre en rapport direct avec la composition du verre. Par contre, elle est **sélective**, s'il y a passage sélectif de certains constituants du verre dans la solution altérante suite à un mécanisme d'échange ionique, ce mode de dissolution est très souvent rencontré pour les verres de silicate (réseau rigide). Enfin, elle est **non congruente**, si les rapports des éléments retrouvés dans la solution sont différents de ceux du verre.

Ces considérations sont étroitement liées à la stœchiométrie de la réaction de dissolution mais aussi au devenir des produits de corrosion dans la phase liquide (dit : lixiviat), pouvant entraîner des variations de concentrations de saturation induisant des précipitations et/ou des redépôts susceptibles de modifier la couche superficielle et ainsi l'interface verre/solution, par exemple.

Les modes de dissolution sont bien entendu gouvernés par le pH du milieu (*El Shamy, 1972*). Dans une solution acide, la dissolution d'un verre sodosilicate se fait successivement en deux étapes :

---

\* Les réactifs passent par un *état de transition* appelé « complexe activé » avant d'être transformés en produits. Ce complexe activé correspond à un maximum d'énergie libre. Selon cette théorie l'équilibre chimique suivant s'établit :  $A + B \leftrightarrow (AB)^* \rightarrow C + D$ , avec A et B = réactifs,  $(AB)^*$  = complexe activé, C et D = produits qui peuvent être A et B.

i) *une désalcalinisation* par échange d'un ion alcalin du verre avec un proton  $H^+$  de la solution,

ii) *la dissolution de la matrice vitreuse* suite à la rupture d'une liaison, par exemple, sous l'action d'un ion hydroxyle formé au cours de la désalcalinisation.

Dans une *solution neutre ou basique*, l'hydrolyse se produit par une rupture des liaisons du réseau, sous l'action de l'ion hydroxyle  $OH^-$ .

#### 4-1-2 Cinétique de corrosion

Dans le cas d'un système fermé, la cinétique d'un processus de dissolution, gouvernée par son étape limitante, s'exprime de la façon suivante (Clark, 1992 ; Touray, 1980):

$$V_i = (dC_i/dt) = k_{r_i} \cdot (S/V) \cdot (C_{s_i} - C_i)^{\alpha_i}$$

avec :  $V_i$  vitesse de dissolution de l'oxyde du verre  $i$  considéré,  $C_i$  et  $C_{s_i}$  respectivement concentration massique et de saturation de  $i$ ,  $S$  surface de contact solide/liquide,  $V$  volume de solution,  $k_{r_i}$  et  $\alpha_i$  respectivement constante et ordre réactionnels partiels de  $i$ .

Dans le cas d'une limitation par des réactions de surface  $k_{r_i}$  et  $\alpha_i$  peuvent être nuls conduisant à des variations de concentrations linéaires dans le temps. Les étapes de transport des espèces peuvent être exprimées par cette formulation mais les constantes cinétiques correspondent à des coefficients de transfert de masse avec un ordre essentiellement unitaire impliquant des évolutions temporaires de type exponentiel.

L'intégration de la relation précédente conduit à la variation de  $C_i$  en fonction du temps pour un processus de dissolution donné :

$$C_i = k_{c_i} \cdot (S/V) \cdot t^{n_i} \text{ et } (\Delta m_i/S) = k_{c_i} \cdot t^{n_i}$$

avec :  $\Delta m_i$  masse de  $i$  en solution,  $k_{c_i}$  constante cinétique partielle,  $n_i$  ordre cinétique partiel.

Dans le cas d'une dissolution congruente, on obtient :

$$(\Delta m/S) = \sum_i (\Delta m_i/S) \text{ et } K = \sum_i (k_{c_i} \cdot f_i)$$

avec :  $\Delta m$  masse totale du matériau en solution,  $K$  constante cinétique globale,  $f_i$  fraction massique de  $i$  dans le verre.

Dans le cas d'une dissolution sélective, tous les processus doivent être pris en compte et la perte de masse normalisée décrite empiriquement devient :

$$(\Delta m/S) = k_1 \cdot t^{1/2} + k_2 \cdot t^1 + k_3 \cdot t^x + \dots + k_j \cdot t^y$$

Les deux premiers termes sont suffisants pour décrire la cinétique de corrosion de la majorité des verres. Le premier correspond à une étape diffusionnelle et le second à celle de la dissolution du réseau vitreux proprement dit. Les termes suivants sont relatifs aux processus restants. Les constantes  $k_i$  sont sensibles au rapport  $S/V$ , notamment au comportement des concentrations des constituants du verre dans la solution et dépendent systématiquement du pH et de la température de dissolution.

Expérimentalement, pour étudier le plus efficacement les processus de dissolution d'un verre, il faut suivre :

i) les profils de corrosion qui correspondent aux pertes de masse du verre par unité de surface et des espèces dissoutes dans la solution altérante en fonction du temps,

- ii) l'évolution du pH de la solution altérante,
- iii) la nature et la composition de la surface du verre corrodé et tout ceci à plusieurs températures de la solution altérante.

Ce protocole permet d'accéder à la vitesse initiale de dissolution, de connaître le(s) mode(s) de corrosion (congruent, non-congruent ou sélectif), le(s) mécanisme(s) de dissolution (hydratation, hydrolyse) et le(s) processus cinétique(s) mis en jeu (diffusion, réaction de surface). Les études en température permettent de déterminer l'énergie d'activation de la dissolution  $E_a$  définie par la relation :

$$\text{Ln } V = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + B,$$

avec  $V$  : vitesse initiale de dissolution,  $E_a$  : énergie d'activation,  $R$  : constante des gaz, parfaits,  $T$  : température et  $B$  : constante.

## 4-2 Problèmes spécifiques liés à la corrosion des verres phosphates

L'insuffisance de durabilité chimique des phosphates est intrinsèque à l'organisation de leur édifice structural. Elle est la conséquence de la pentavalence du phosphore qui requiert la présence d'une double liaison P=O forte, impliquant la présence des électrons  $\pi$ , dans chaque tétraèdre  $\text{PO}_4$  en raison de son hybridation  $\text{sp}^3$  (cf 3-1). Ceci a comme conséquences :

- i) de restreindre le nombre de connexions à trois au lieu de quatre, minimisant la condensation du réseau et favorisant ainsi la dissolution,
- ii) d'affaiblir, par effet antagoniste, les trois autres liaisons P-O du tétraèdre qui deviennent ainsi plus vulnérables vis-à-vis du milieu aqueux.

L'effet de dépolymérisation accentue la fragilité du réseau phosphate. En effet, le passage des ultraphosphates à des polyphosphates constitués respectivement d'entités  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^2$  à des entités  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^1$  multiplie le nombre de liaisons non pontantes favorables à la solubilisation.

La corrosion par l'eau d'un verre phosphate alcalin de composition  $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Na}_2\text{O}$ , par exemple, peut se résumer schématiquement par la mise en jeu de deux mécanismes dont l'importance de chacun varie en fonction de la composition ( $x$ ), donc du degré de dépolymérisation, à savoir :

1- l'**hydratation** est relative à une diffusion d'eau moléculaire formant une couche d'hydratation. Elle est prépondérante lorsque l'édifice vitreux est constitué majoritairement d'unités  $\text{Q}^2$  formant des chaînes, soit autour de  $x=0,5$  (métaphosphate et polyphosphate). Elle débute généralement par les extrémités de chaînes constituées par des entités  $\text{Q}^1$  hydroxylés donnant libre accès à une pénétration des molécules d'eau entre les chaînes. Sa progression est précédée par la phase s'apparentant à une réaction d'hydrolyse décrite ci-après (Figure 4-1 a).

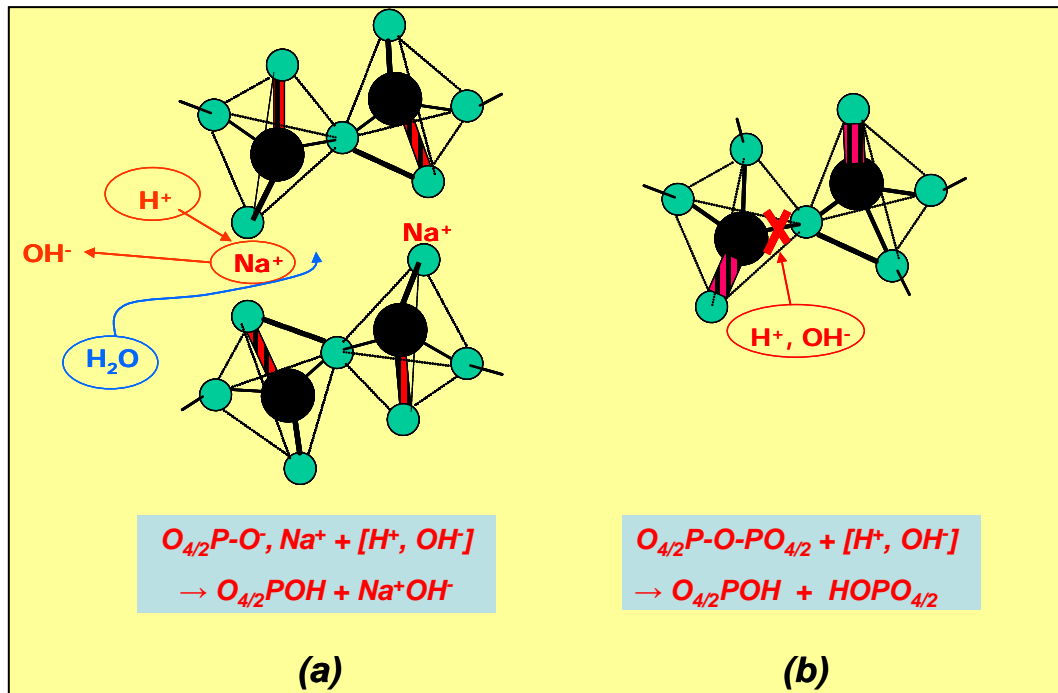
Notons que les chaînes hydratées se détachent intactes de la surface du verre pour migrer dans la solution.

2- l'**hydrolyse**,

i) réaction peu énergétique quand il s'agit d'une phase interdiffusionnelle avec une réaction d'échange ionique  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ , appelée « *désalcalinisation* » ou « *échange ionique* », entre la solution et les ions  $\text{Na}^+$  se trouvant entre les chaînes phosphates (Figure 4-1 (a)),

ii) réaction beaucoup plus énergétique, quand il s'agit de provoquer la rupture d'une liaison P-O-P avec fixation d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation de l'eau. Elle est en particulier responsable de la dissolution des ultraphosphates ( $x$

proche de zéro) (Figure 4-1 b), mais aussi des chaînes relarguées dans la solution en commençant par leurs extrémités.



**Figure 4-1 :** Illustrations schématiques des deux principaux mécanismes responsables de la dissolution d'un verre de composition simple le phosphate de sodium : (a) hydratation entre deux chaînes polyphosphates précédée par une désalcalinisation au niveau de la liaison non pontante  $PO^- Na^+$  dans une entité  $Q^2$ , (b) hydrolyse des liaisons pontantes P-O-P entre deux entités  $Q^3$ .

En résumé, les verres phosphates de compositions simples sont très vulnérables. Leur résistance à la corrosion n'évolue que très faiblement avec la condensation. Certes une amélioration apparaît dans la série polyphosphate métaphosphate  $\rightarrow$  ultraphosphate attribuée à la présence des atomes de phosphore en site  $Q^3$  ralentissant l'étape de diffusion de l'eau par effet stérique, mais la durabilité chimique de ces compositions reste toutefois insuffisante pour espérer des applications potentielles.

**Une amélioration efficace passe par une augmentation de la réticulation des entités phosphates formatrices du réseau vitreux pour le rendre le plus hermétique possible aux agressions aqueuses.**

### 4-3 Propositions de formulations résistantes à la corrosion

Pour élaborer des verres phosphates résistant à la corrosion par l'eau, il faut choisir non seulement le type d'anions phosphates qui va servir à l'édifice structural mais aussi les cations d'addition ou les anions de substitution et leurs concentrations susceptibles d'optimiser la réticulation des entités phosphates tout en veillant à obtenir des compositions vitrifiables.

Deux stratégies peuvent donner satisfaction, soit l'introduction d'oxydes  $MO_{z/2}$  ( $z$  : valence de M) formateurs et/ou intermédiaires dans un réseau phosphate, soit la substitution d'une partie des atomes d'oxygène par d'autres ligands susceptibles d'assurer également une meilleure connectivité du réseau formateur, en particulier l'azote.

Pour le type d'anions phosphates, le choix est prédéterminée par la concentration d'un (ou des) oxyde(s) initiateur du degré de décondensation du réseau phosphate (ultra, méta ou polyphosphate). Dans le cas d'une substitution anionique, le type de réseau phosphate est lié à la possibilité de vitrification en étroite relation avec le taux de substitution.

#### 4-3-1 Addition d'oxyde $MO_{z/2}$ .

Lors de l'addition d'oxyde  $MO_{z/2}$  dans le réseau phosphate, les ions  $M^{z+}$  liées aux atomes d'oxygène non pontants, formant des liaisons P-O-M, doivent assurer des interconnexions fortes avec les entités phosphatées. Pour résister au mieux à la corrosion, il ne doit pas exister de déséquilibre trop important entre les forces des liaisons (P)O-M, P-O(M) et (P)O-P au sein de la structure. Ces deux conditions impliquent :

- i) la nécessité d'avoir des compositions minoritaires en entités  $Q^3$  (liaisons P-O faibles) donc des fractions molaires de  $P_2O_5$  proches ou inférieures à 50%,
- ii) les cations  $M^{z+}$  doivent posséder un champ électrostatique  $z/a^2$  élevé (avec a, le rayon ionique). La présence de cations à coordinance multiple est aussi de nature à faciliter le désordre structural aidant à la vitrification en présence de chaînons courts de type mono et di phosphates, par exemple.

Parmi les nombreux oxydes introduits dans les réseaux phosphates, on peut distinguer les oxydes formateurs et les oxydes intermédiaires.

Dans le cas des oxydes formateurs,  $B_2O_3$  est remarquable dans la mesure où la majorité des borophosphates sont insensibles à l'air humide : le bore, majoritairement en site tétraédrique, interconnecte quatre enchaînements polyphosphates  $[P_nO_{2n+2}O_{2/2(n-1)}]^{(n+2)-}$ .

Les oxydes intermédiaires qui sont associés aux méta ou polyphosphates sont nombreux et les propriétés obtenues sont rassemblées au tableau 4-1. A des titres divers,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  et  $PbO$  seuls ou associés, sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt, probablement pour leurs performances en matière d'insolubilité des verres qu'ils composent. L'addition de  $Nb_2O_5$  conduit aussi à la formation de verres à réseau mixte (cf 3-5-3) très résistants à l'eau (*Koudelka, 2008*).

Dans les verres de type « **aluminophosphates** », bien que les motifs structuraux puissent être différents en fonction de la composition globale du verre, un certain nombre de tendances peuvent être observées.

##### La coordinance de l'aluminium est fonction du rapport O/P.

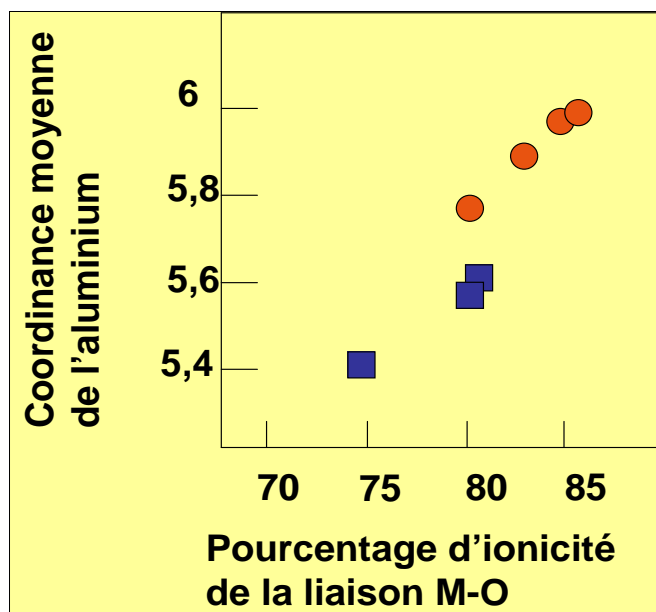
En effet, si le rapport O/P est voisin de 3, les ions  $Al^{3+}$  sont en coordinance octaédrique, par exemple dans les polyphosphates alcalins et alcalino-terreux. Lorsque ce rapport est supérieur à 3,5, les sites de l'aluminium sont de coordinance 4 et 5. Les taux croissants d'alumine dans le verre entraînent la dépolymérisation des chaînes polyphosphates jusqu'à la formation de di- et monophosphates. Les ions  $Al^{3+}$ , situés dans un nombre croissant de sites tétraédriques contrebalancent cette décondensation en reconnectant ces entités polyphosphates ce qui aboutit d'une part, au maintien de la vitrification et d'autre part à la formation d'un réseau formateur cohérent très résistant à la corrosion.

##### La coordinance de l'aluminium est fonction du caractère ionique de la liaison M-O.

En effet, la coordinance des ions  $Al^{3+}$  dépend étroitement de la différence d'ionicté de la liaison entre les ions modificateurs (M) et l'atome d'oxygène non pontant. Ceci est parfaitement illustrée à la figure 4-2 qui représente l'évolution de la valeur moyenne de la coordination de l'aluminium en fonction du pourcentage d'ionicté de la liaison M-O dans un verre de composition  $30M_2O$  (MO)- $10Al_2O_3$ - $60P_2O_5$  pour des taux en alumine constant et où M représente les atomes alcalins et alcalino-terreux. D'après l'échelle de Pauling, le caractère ionique décroît de 88% pour la liaison Cs-O à 75% pour la liaison Mg-O. La



moyenne du nombre de coordinence de Al est d'autant plus faible (tendance vers la coordinence 4) que la liaison M- atome d'oxygène non pontant est plus covalente (*Metwalli, 2001*).



**Figure 4-2** : Coordinance moyenne de l'aluminium dans les verres de composition  $30M_2O$  (MO)- $10Al_2O_3$ - $60P_2O_5$  en fonction du pourcentage de l'ionicité de la liaison M-O (en rouge M = Na, K, Rb, Cs et en bleu M = Mg, Ca, Sr) d'après (*Metwalli, 2001*).

Le rôle de  $Fe_2O_3$  est à rapprocher de celui de  $Al_2O_3$ . Les ions  $Fe^{3+}$  peuvent se retrouver en coordinence 6 et 4 dans les verres phosphates. Cependant, contrairement à l'alumine la présence d'ions modificateurs fortement électronégatifs, par exemple  $Pb^{2+}$ , ne favorise pas la présence d'ions ferriques en site tétraédrique (*Sales, 1985*). Par contre, cette coordinence est majoritaire pour des compositions diphosphates en présence d'ions  $Na^+$  (*Lin, 1997*). En outre, ces ions ferriques sont généralement associés à des ions  $Fe^{2+}$  en faible concentration, majoritairement en coordinence octaédrique, obtenus au cours de la fusion accentuant le désordre structurale. **Les verres phosphates contenant de l'oxyde de fer sont parmi les plus résistants à la corrosion de l'eau et les plus stables thermiquement.**

$ZnO$  est considéré comme un oxyde intermédiaire. L'ion  $Zn^{2+}$  n'est que divalent, mais possède une forte électronégativité en coordinence tétraédrique (voisine de 1,6 selon l'échelle de Pauling). Dans le système  $(1-x)P_2O_5-xZnO$ , la vitrification de la composition diphosphate  $66ZnO-34P_2O_5$  n'est possible que dans la mesure où les ions  $Zn^{2+}$  participent à l'édifice du réseau formateur, autrement dit, avec une coordinence évoluant de 6 à 4 (*Rulmont, 1991*). Dans le système  $NaPO_3-ZnO$ , les ions  $Zn^{2+}$ , majoritairement en coordinence tétraédrique dans le verre de composition diphosphate, sont responsables d'une très forte condensation du réseau qui permet de réduire l'étape de désalcalinisation et par conséquent l'activité d'hydratation dans ces verres (*Montagne<sup>a</sup>, 1997*).

Le rôle de  $PbO$  est plus difficile à définir. En effet, les résultats obtenus et leurs interprétations sont le plus souvent contradictoires. Dans le cas des verres du système  $ZnO-PbO-P_2O_5$ , les ions  $Pb^{2+}$ , en partie tétracoordonnée (fonction de la concentration en  $ZnO$ ), sont liés à des atomes d'oxygène non pontant (*Liu, 1997*). L'évolution des spectres de RMN du  $^{207}Pb$  dans le système  $PbO-P_2O_5$  en fonction du taux de  $PbO$  fait apparaître une modification continue de la nature des liaisons Pb-O interprétée comme un passage progressif des ions  $Pb^{2+}$  du rôle de modificateurs (liaisons à caractère ionique) à celui de formateurs (liaisons plus covalente) de réseau (*Fayon, 1999*). De façon générale, leur

présence contribue à renforcer la résistance à la corrosion aqueuse des verres, très probablement en assurant des interconnexions fortes entre les chaînes polyphosphates.

### 4-3-2 La substitution anionique

L'autre alternative proposée pour augmenter la réticulation du réseau vitreux est de remplacer une partie des atomes d'oxygène divalents par des atomes d'azote trivalents. Cette substitution (cf 3-6-2) offre la possibilité à l'atome d'azote de se lier soit à trois atomes de phosphore soit à deux et dans ce cas il y a formation d'une double liaison avec un des deux atomes de phosphore. Une amélioration significative de la durabilité chimique est ainsi logiquement obtenue. Elle est directement proportionnelle au taux de substitution O/N mais dépend aussi, de la concentration en oxydes modificateurs. De façon générale, les vitesses de dissolution sont équivalentes ou légèrement inférieures à celles des verres silicates sodocalciques dits « verres à vitre ».

**Tableau 4-1 : Durabilité chimique : vitesse de dissolution (V. D.) et conditions d'obtention de compositions vitreuses phosphates et oxynitrures comparées aux mêmes paramètres pour le « verre à vitre » et pour des compositions phosphates simples.**

Composition vitreuse	V. D. (g.cm <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )	Observations	Références
« verre à vitre »	10 <sup>-9</sup>	-	<i>Peng,</i>
NaPO <sub>3</sub>	10 <sup>-1</sup>	40°C, pH=7	<i>Delahaye, 1997</i>
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20Na <sub>2</sub> O-30CaO	1.4 10 <sup>-5</sup>	40°C, pH=7	<i>Delahaye, 1998</i>
CaPO <sub>3</sub>	3 10 <sup>-7</sup>	40°C, pH=7	<i>Delahaye, 1997</i>
<b><u>Al<sup>3+</sup></u></b>			
80NaPO <sub>3</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-5</sup>	20°C, pH=6	<i>Montagne<sup>b</sup>,1997</i>
70P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10BaO	5 10 <sup>-9</sup>	90°C, pH=7	<i>Metwalli, 2001</i>
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 10 <sup>-6</sup>	90°C, pH=7	<i>Mogus-Milankovic,2001</i>
<b><u>Fe<sup>3+</sup></u></b>			
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30Na <sub>2</sub> O-10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 10 <sup>-7</sup>	90°C, pH=7	<i>Mogus-Milankovic,2001</i>
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-10</sup>	90°C, pH=7	<i>Marasinghe, 2000</i>
<b><u>Zn<sup>2+</sup></u></b>			
Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup>	0°C, pH=7	<i>Liu, 1997</i>
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -60ZnO	10 <sup>-6</sup>	30°C,	<i>Takebe, 2006</i>
<b><u>Pb<sup>2+</sup></u></b>			
Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 <sup>-7</sup>	50°C, pH=7	<i>Liu,1997</i>
<b><u>Multicomposants</u></b>			
40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50PbO-10ZnO	10 <sup>-9</sup>	50°C, pH=7	<i>Liu, 1997</i>
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -15ZnO-15PbO-20CdO	10 <sup>-7</sup>	20°C, pH=6	<i>El Harami, 2002</i>
92[0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,15ZnO-0,15PbO-0,2CdO]-8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup>	20°C, pH=6	<i>El Hadrami, 2003</i>
90 (0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,15ZnO-0,35PbO)-10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 10 <sup>-8</sup>	90°C, pH=6	<i>El Hadrami, 2007</i>
43P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -43PbO-14Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup>	90°C, pH=7	<i>Reis, 2002</i>
Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ∑oxydes(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...)	2 10 <sup>-7</sup> -2 10 <sup>-9</sup>	30°C, pH=7	<i>Shih, 2003</i>
<b><u>Autre</u></b>			
60[5K <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]-40Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup>	98°C, pH=7	<i>Koudelka, 2008</i>
<b><u>Oxynitrures</u></b>			
LiPO <sub>3</sub>	7 10 <sup>-4</sup>	30°C, pH=7	<i>Marchand, 1991</i>
Li-P-O-N (>8% masse)	10 <sup>-8</sup>	30°C, pH=7	<i>Marchand, 1991</i>
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -∑Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -oxydes alcalin –alcalino terreux (N/P=0,3)	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-7</sup>	90°C, pH=7	<i>Le Sauze, 2000</i>

Le tableau 4-1 répertorie les résultats des études effectuées sur la durabilité des principales compositions de verre phosphaté et oxynitrures, à savoir la vitesse de dissolution (V. D.) et leur condition d'obtention. A titre de comparaison, celle du « verre à vitre » et de certains verres polyphosphates de composition simple sont aussi reportés.

A partir de ce tableau plusieurs remarques peuvent être formulées :

i) Un taux de  $P_2O_5 > 50$  % molaire ne produit pas forcément un accroissement de solubilité. Solution de compromis, cet excès de phosphate a pour but d'augmenter la stabilité vitreuse permettant ainsi au verre d'accepter des concentrations plus fortes en oxyde. Le réseau phosphate étant un peu moins dépolymérisé (présence de sites  $Q^3$ ) s'en trouve d'autant mieux réticulé par les ions trivalents en plus forte concentration (cas des ions  $Fe^{3+}$ ).

ii) La présence d'un oxyde alcalin dans un verre performant fait chuter sa durabilité, cas du verre contenant  $Fe_2O_3$  par exemple, alors qu'un oxyde alcalino-terreux la favorise, cas du verre contenant  $Al_2O_3$ , par exemple.

iii) L'association de  $PbO$  et  $ZnO$  dont les cations possèdent des rôles structuraux complémentaires assure une réticulation optimisée du réseau phosphate permettant d'obtenir des verres presque aussi durables que ceux contenant exclusivement du fer ou de l'aluminium.

iv) L'oxyde de niobium assure la formation de verres très résistants à l'eau en accord avec son rôle d'agent réticulant du réseau phosphate (cf 3-5-3).

v) Les verres oxynitrures sont également très durables conformément à leur structure.

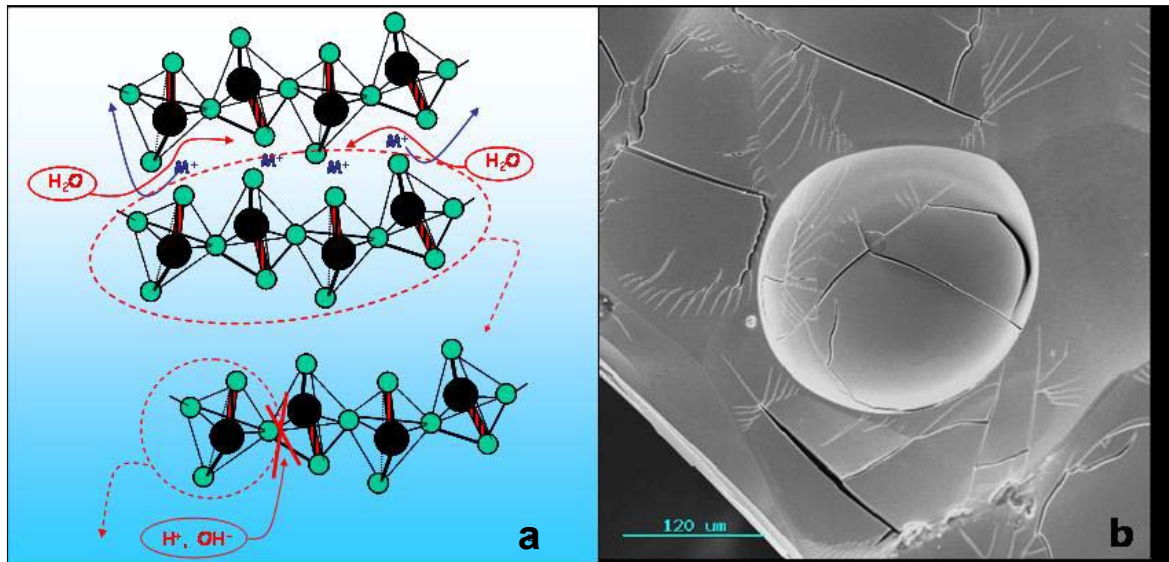
## 4-4 Mécanismes de corrosion des verres phosphates

### 4-4-1 Cas des verres métaphosphates alcalins

Pour ces compositions simples, la dissolution est congruente (*Bunker, 1984*). Rappelons que la cinétique de dissolution, évaluée par les pertes de masse des verres en fonction du temps dans une solution aqueuse (lixiviat), est contrôlée par deux étapes quasiment simultanées : la désalcalinisation et l'hydratation par diffusion des molécules de  $H_2O$  entre les chaînes polyphosphates, obéissant à une loi de diffusion en  $t^{1/2}$  et formant une couche hydratée à la surface du verre. Cette désalcalinisation provoque une légère augmentation du pH. Progressivement des chaînes hydratées intactes sont relarguées en solution ce qui limite ensuite l'étape d'hydratation et qui correspond à une réaction de désorption de la surface, suivant une loi en  $t$ . Ces chaînes passées en solution sont ensuite lentement dissoutes, par hydrolyse à partir de leurs extrémités (liaisons plus fragiles qu'en milieu de chaînes), sous la forme d'entités hydrogène-orthophosphates (figure 4-3). L'accumulation des chaînes relarguées en solution augmente la force ionique<sup>†</sup> qui a comme conséquence une diminution de la vitesse de dissolution (*Delahaye, 1998*).

---

<sup>†</sup> **La force ionique** est un des principaux facteurs influençant l'activité chimique d'une espèce chimique (atome, molécule, ion, etc...) en solution aqueuse. Son expression est  $I = 0,5 \sum z_i^2 \cdot c_i$  avec  $z_i$  le nombre de charge porté par l'espèce chimique  $i$  et  $c_i$  la concentration molaire de l'espèce chimique  $i$  (en mol/L). Elle intervient dans le calcul du coefficient d'activité dans l'équation  $\log \gamma_i = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot A$ . Selon sa valeur :  $I$  inférieur à  $10^{-4}$ , 0,1 ou 0,5 mol/L,  $A$  est exprimé respectivement par  $\sqrt{I}$ ,  $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$  ou  $[\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})] - 0,3I$ . Elle correspond aux interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissant leur potentiel de réactivité qui ont comme conséquence d'amener un déséquilibre des charges contenues dans une solution. Dans le cas d'une solution altérante au contact d'une surface, une force ionique élevée provoque une intensification des interactions électrostatiques entre les chaînes hydratées au sein de la couche vitreuse altérée qui ralentissent leur relargage dans la solution. De ce fait, elles créent un effet d'écrantage aux réactions de désalcalinisation et d'hydratation à la surface.



**Figure 4-3 :** a- De haut en bas, dissolution schématisée d'un verre métaphosphate  $M_2O-P_2O_5$  par désalcalinisation et hydratation simultanées des liaisons transversales interchaînes correspondant à des mécanismes diffusionnels (haut), de relargage en solution (milieu) de la chaîne intacte délitée (mécanisme de réaction de surface, loi en t) et d'hydrolyse progressive de la chaîne relarguée à partir de ses extrémités, b- photographie par microscopie électronique à balayage de la surface d'un verre métaphosphate corrodé montrant la formation d'une cloque due à l'hydratation de chaînes métaphosphates en cours de délitement.

La dissolution est plus rapide dans une solution à pH acide et à température supérieure à l'ambiante. En effet dans le cas d'une solution acide, la dissolution s'accélère au départ, tout en restant congruente. L'accroissement de la température de la solution altérante accélère la dissolution du verre et active aussi des réactions d'hydrolyse des chaînes métaphosphates ce qui conduit à la précipitation de groupements hydrogénophosphates en surface du verre et constitue un effet assimilable à une passivation partielle (*Delahaye, 1997*).

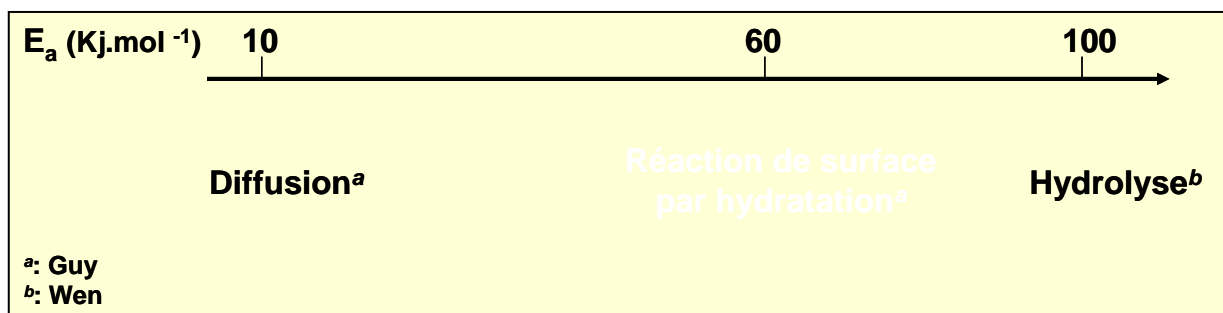
#### 4-4-2 Cas des verres multicomposants ou à réseaux mixtes

Ces mécanismes de dissolution ne peuvent plus être étendus aux compositions vitreuses multicomposantes de plus grande durabilité chimique. Malheureusement, très peu d'études sur l'identification des mécanismes de corrosion de ce type de verres ont été décrites dans la littérature. La plupart des données connues concernent presque essentiellement les vitesses de dissolution de compositions vitreuses candidates pour le stockage des déchets nucléaires.

Cependant, les informations restreintes existantes permettent tout de même de ce faire une idée sur la dissolution de ces verres.

En présence par exemple, d'ions  $Al^{3+}$  et/ou  $Fe^{3+}$ , les verres phosphates sans alcalins mais contenant des ions alcalino-terreux,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc., sont constitués de groupements polyphosphates à très courtes chaînes réticulées entre elles par ces cations qui imposent des forces de liaisons équivalentes à celles des ponts P-O-P. Les processus d'échange ionique et d'hydratation sont thermodynamiquement improbables ( $E_a \approx 10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) et la dégradation de la surface du verre est réalisée par hydrolyse ( $E_a \approx 100 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) qui demande beaucoup plus d'énergie. Une corrélation approchée entre l'énergie d'activation  $E_a$  et le mécanisme de dissolution présentée à la figure 4-4 illustre ces mécanismes. La corrosion de la surface du verre n'est bien entendue pas homogène mais sélective. L'hydrolyse commencera par une

attaque des liaisons les plus faibles en bout des courtes chaînes, par exemples P-O-ions alcalino-terreux ou P-O-Zn<sup>2+</sup>. Elle délaisse les liaisons plus covalentes telles que P-O-Al<sup>3+</sup>, P-O-Fe<sup>3+</sup> ou P-O-Pb<sup>2+</sup> en accord avec les résultats expérimentaux qui ne décèlent aucune trace de ces ions dans les solutions altérantes dites « lixiviats » (*El Hadrami, 2003, 2007*). Cette corrosion s'accompagne du départ des groupements phosphates détachés, initialement connectés à ces ions, en provoquant une acidité de la solution altérante entraînant un accroissement de corrosion avec une hydrolyse partielle des liaisons les plus covalentes. Cette acidité peut être interprétée comme une réaction acido-basique en relation avec les sites acides des groupes monophosphates principalement contrôlée par la présence d'anions H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (*El Hadrami, 2003*). La surface du verre corrodée est constituée de composés insolubles de types diphosphates, hydroxydes et orthophosphates, formés par précipitation avec des entités phosphatés courtes restant liés à des ions Al<sup>3+</sup> et/ou Pb<sup>2+</sup> non dissoutes.



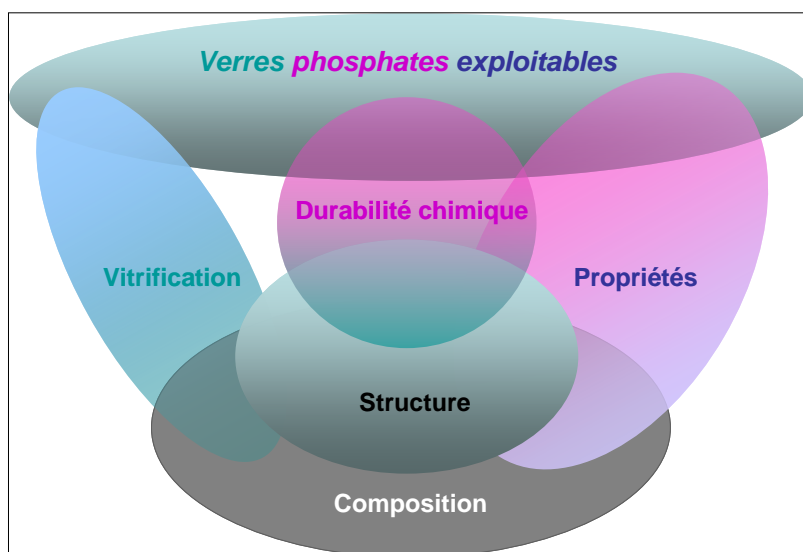
**Figure 4-4** : Valeurs de l'énergie d'activation de dissolution et mécanisme correspondant. La réaction de surface par hydratation correspond à un mécanisme de dissolution sélective. Les valeurs intermédiaires peuvent être interprétées comme l'addition des deux mécanismes qui les encadrent.

## 5 CONCLUSIONS

*Les phosphates cristallisés présentent des propriétés intéressantes dans des domaines variés comme la photoluminescence, la non linéarité optique, la conductivité ionique, etc. Ils peuvent être vitrifiés dans un vaste domaine de compositions allant des ultraphosphates jusqu'aux orthophosphates. De plus, en acceptant quasiment tous les oxydes dans leur réseau vitreux, ils peuvent offrir les mêmes potentialités que leurs homologues cristallisés, mais avec une mise en forme simplifiée.*

*Cependant, une grande partie des compositions vitreuses simples ont tendance à être soluble dans l'eau, ce qui est imputable à la pentavalence de l'atome de phosphore qui, en coordinence tétraédrique, présente au moins une liaison non pontante par polyèdre unitaire  $PO_4$  fragilisant ainsi la structure vitreuse.*

*En revanche, la facilité de  $P_2O_5$  à dissoudre les oxydes donne la possibilité d'élaborer des verres de compositions plus complexes impliquant notamment la formation de « réseaux mixtes » anioniques ou cationiques dont les structures vitreuses s'affranchissent de la présence des liaisons non pontantes. En minimisant le nombre de ces liaisons, le réseau vitreux acquiert une réticulation renforcée de ses unités structurales réduisant ainsi notablement la corrosion par l'eau de ces matériaux vitreux. Cependant, le choix des composants d'addition à  $P_2O_5$  améliorant la solubilité du verre ne doit pas porter préjudice aux propriétés potentielles qu'ils développent et qui en font l'intérêt. Un compromis doit donc être trouvé entre composition, propriété, vitrification et solubilité (figure 4-5).*



**Figure 4-5 :** Diagramme schématisant les corrélations entre la composition et la durabilité chimique via la structure vitreuse, la composition et la vitrification et la composition et les propriétés spécifiques. La composition du verre définit sa structure qui elle-même est responsable de la durabilité chimique. Elle détermine aussi l'habilité à la vitrification qui n'interfère pas avec la durabilité. Elle est enfin responsable des propriétés intrinsèques du verre qui peuvent être, dans certains cas, influencées par la durabilité chimique (déliquescence, par exemple). Les meilleures chances pour qu'un verre phosphate puisse être exploitable sont : qu'il vitrifie facilement, qu'il soit insoluble et qu'il présente une propriété spécifique intéressante.

*Ainsi, des verres phosphates à « réseaux mixtes » multicomposants en possession de propriétés spécifiques particulièrement attractives, pourvus d'une durabilité chimique pouvant être équivalente à celle des verres silicates et d'une température de fusion modérée, les singularisant de ces derniers, sont voués à un développement industriel certain dans les années à venir.*

## Bibliographie

- Abakumova R.**, Aloï A. S., Belyustin A. A., Iskhakova O. A., Konstantinova G. V., Trofimenko A. V., « *Water resistance of aluminophosphate glasses with increased content of cesium oxide* », Phys. Chem. Glasses 22[2] (1996) 132.
- Aranha N.**, Alves O. L., L Barbosa. C., Cesar C. L., Proc. of XVII Int. Cong. of glasses, Vol. 7, (1995), p 282-286, Ed. Chinese Ceramic Soc. Beijing.
- Arbib E. H.**, Elouadi B., Chaminade J. P., Darriet J., « *New Refinement of the Crystal Structure of  $o\text{-P}_2\text{O}_5$*  », J Solid State Chem., 127 (1996) 350.
- Averbuch-Pouchot M. T.**, Durif A., « *Topics in phosphates chemistry* », Ed. World Scientific, 1996.
- Bae B. S.**, Weinberg M. C., « *Chemical durability of copper phosphate glasses* », Glass Tech, 35 [2] (1994) 83.
- Barton J.**, Guillemet C., « *Le verre, Science et Technologie* », EDP Sciences Ed. Paris, 2008.
- Barz A.**, Haase K., Meyer T., Stachel D., « *Corrosion of crucible materials and their influence on the structure of phosphate glasses* », Phosphorus Research Bull., 6 (1996) 331.
- Bates J. B.**, Dudney N. J., Lubben D. C., Gruzalski G. R., « *Thin-film rechargeable lithium batteries* », J. Power Sources, 54 (1995) 58.
- Binnemans K.**, Van Deun R., Görller-Walrand, Adam J. L., « *Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses* », J. Non Cryst. Solids, 238 (1998) 11.
- Boukbir L.**, Marchand R., « *Preparation of nitrogen phosphate glasses from phosphorus oxynitride (PON) and properties* », Rev. Chim. Min., 23(3) (1986) 343.
- Brow R. K.**, Kirkpatrick R. J., Turner G. L., « *Local structure of  $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1-x)NaPO}_3$  glasses: An NMR and XPS Study* », J. Am. Ceram. Soc., 73 [8] (1990) 2293.
- Brow R. K.**, Phifer C. C., Turner G. L., Kirkpatrick R. J., « *Cation effects on  $31\text{P}$  MAS NMR chemical shifts of metaphosphate glasses* », J. Am. Ceram. Soc., 74 [6] (1991) 1287.
- Brow R. K.**, Kirkpatrick R. J., Turner G. L., « *Nature of alumina in phosphate glass: II, Structure of aluminophosphate glass* », J. Am. Ceram. Soc., 76 [4] (1993) 919.
- Brow R. K.**, Tallant D. R., Meyers S. T., Phifer C. C., « *The short range structure of zinc polyphosphate glass* », J. Non Cryst. Solids, 191 (1995) 45.
- Brow R. K.**, Tailland D. R., « *Structural design of sealing glasses* », J. Non Cryst. Solids, 222 (1997) 396.
- Brow R. K.**, « *Review: the structure of simple phosphate glasses* », J. Non-Cryst. Solids, 263 & 264 (2000) 1.
- Bunker B. C.**, Arnold G. W., Wilder J. A., « *Phosphate glass dissolution in aqueous solution* », J. Non Cryst. Solids, 64 (1984) 291.
- Bunker B. C.**, Kirkpatrick R. J., Brow R. K., « *Local Structure of Alkaline-Earth Boroaluminate Crystals and Glasses: I, Crystal Chemical Concepts—Structural Predictions and Comparisons to Known Crystal Structures* », J. Am. Ceram. Soc., 74 [6] (1991) 1425.
- Campbell J. H.**, Wallerstein E. P., « *Effects of melting conditions on platinum-inclusion content in phosphate laser glasses* », Glastechn. Ber. Glass Sc. Technol., 18 (1) (1995) 11.
- Campbell J. H.**, Suratwala T. I., « *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers* », J. Non Cryst. Solids, 263 - 264 (2000) 318.

**Cardinal T.**, Fargin E., Le Flem G., Couzi M., Canioni L., Segonds P., Sarger L., Ducasse A., Adamietz Z., « *Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses* », Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 33 (1996) 597.

**Cardinal T.**, Fargin E., Le Flem G., Leboiteux S., « *Correlation between structural properties of  $Nb_2O_5-NaPO_3-Na_2B_4O_7$  glasses and non-linear optical activities* », J. Non-Cryst. Solids, 222 (1997) 228.

**Clark D. E.**, Zaitos B. K., « *Corrosion of glasses, ceramics and ceramics superconductors* », Noyes publications (1992).

**Cole J.C.**, Rapport d'activité de l'Institut Laue Langevin, Ed., 2008.

**Corbridge D. E. C.**, « *The Structure Chemistry of Phosphorus* », Elsevier Scientific Publishing Company, (1974).

**Delahaye F.**, « *Influence de la solution altérante sur la dissolution des verres du système  $(50-x)Na_2O-xCaO-50P_2O_5$*  », Thèse, Université de Compiègne (1997).

**Delahaye F.**, Montagne L., Palavit G., Touray J. C., Baillif P., « *Acid dissolution of sodium-calcium metaphosphate glasses* », J. Non-Cryst. Solids, 242 (1998) 25.

**Douglas R. W.** and El Shamy T. M. « *Reactions of glasses with aqueous solutions* », J. Amer. Ceram. Soc, 50 (1967) 1.

**Ducel J. F.** and Videau J. J., « *Physical and chemical characterization of sodium borophosphate glasses* », Mat. Letters, 13 (1992) 271.

**Ducel J. F.**, Videau J. J. and Couzi M., « *Structural study of borophosphate glasses by Raman and infrared spectroscopy* », Phys. Chem. Glasses, 34 (5) (1993) 212.

**Ducel<sup>a</sup> J. F.**, Videau J. J., Suh K. S and Sénégas J., «  *$^{31}P$  MAS (Magic Angle Spinning) and  $^{11}B$  NMR study of sodium-rich borophosphate glasses* », Phys. Chem. Glasses, 35 (1) (1994) 10.

**Ducel<sup>b</sup> J. F.**, Videau J. J. and Couzi M., « *Structural approach of  $(1-x) NaPO_{3-x} Na_2B_4O_7$  compositional glasses* », Phys. Chem. Glasses. 35 (6) (1994) 253.

**Ducel J. F.**, Videau J. J., Gonbeau D. and Pfister-Guillouzo G., « *X-Ray Photoelectron Spectra of Sodium borophosphate glasses* », Phys. Chem. Glasses., 36(6) ( 1995) 247.

**Efimov A. M.**, « *IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the  $2ZnO \cdot P_2O_5 - 2Me_2O \cdot P_2O_5$  join (Me being Na and Li)* », J. Non Cryst. Solids, 209 (1997) 209.

**El Hadrami A.**, Aouad H, Mesnaoui M., Mazzaz A., Videau J. J., « *Storage of toxic heavy metals in phosphate glasses: physical and water durability properties* », Mater. Letters, 57 (2002) 894.

**El Hadrami A.**, Mesnaoui M., Mazzaz A., Videau J. J., « *Kinetic dissolution of phosphate glasses containing toxic heavy metals* », J. Non-Cryst. Solids, 331, (2003) 228.

**El Hadrami A.**, Mesnaoui M., Mazzaz A., Videau J.J., « *Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses* », Phys. Chem. News 35 (2007) 138.

**El Shamy T. M.**, Douglas R. W. « *Kinetic of the reaction of water with glass* », Glass. Tech., 13 (1972) 77.

**Fargin E.**, Berthereau A., Cardinal T., Videau J. J., Villesuzanne A., Le Flem G., « *Contribution of the theoretical chemistry to the investigation of the optical non linearities in glasses* », Ann. Chim. Sci. Mat., 23 (1998) 27.

**Fayon F.**, Bessada C., Douy A., Massiot D., « *Chemical bonding of lead in glass through isotropic vs anisotropic correlation shifted echo* », J. Magn. Reson., 137 (1999) 116.



- Flambard A.**, Montagne L., Delevoye L., Palavit G., Steuernagel S., «  $^{93}\text{Nb}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 32 (2007) 34.
- Flambard A.**, Montagne L., Delevoye L., Palavit G., Amoureux J. P. Videau J. J., « *Solid state NMR study of mixed network sodium niobium phosphate glasses* », *J. Non-Cryst. Solids*, 345-346 (2004) 75.
- Flambard A.**, Videau J. J., Delevoye L., Cardinal T., Labrugère C., Riviero C. A, Couzi M., Montagne L., « *Structure and nonlinear properties of sodium-niobium phosphate glasses* », *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 3540.
- Fletcher J. P.**, Kirkpatrick R. J., Howell D., Risbud S. H., «  $^{31}\text{P}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphate glasses », *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 89 (17) (1993) 3297.
- Fuchs A.**, « *Cristaux vitreux et transition vitreuse* », Thèse, Université de Paris XI, France, 1983.
- Gerouki A.**, Goldner R. B., « *High reflectivity modulation electrochromic windows* », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 548 (1999) 679.
- Guy C.**, « *Mécanisme de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduit du comportement des verres basaltiques et de calcites déformées* », Thèse, Université de Toulouse, France, 1989.
- Grambow B.** « *Geochemical modeling of equation between glass and aqueous solution* », *Adv. In Ceram*, 8 (1984) 474.
- Grande T.**, Holloway J. R., McMillian P. F., Angell C. A., « *Nitride glasses obtained by high-pressure synthesis* », *Nature* 369(6475) (1994) 43.
- Greaves G. N.**, « *EXAFS and the structure of glass* », *J. Non Cryst. Solids*, 71(1985) 203.
- Grimsditch M.**, Haeffner D., « *Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wastefoms* », *J. Non. Cryst. Solids*, 263-264 (2000) 146.
- Hoppe U.** « *A structural model for phosphate glasses* », *J. Non Cryst. Solids* 195 (1996)138.
- Hudgens J. J.**, Brow R. K., Tallant D. R., Martin S. W., « *Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses* », *J. Non Cryst. Solids*, 223 (1998) 21.
- Ingraham M. G.**, « *Frederik W. H. Zachariasen (1906-1979) A biographical Memoir*», National Academy of Sciences, Washington D.C. Ed., 1992.
- Kasuga T.**, Ota Y., Nogami M., Y. Abe, « *High strength calcium phosphate glass composites containing  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  fibers* », *Phosphorus Research Bull.*, 6 (1996) 75.
- Kim K. H.**, Cho S. H., Ok Y. W., Seong T. Y., « *All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes* », *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21 (3) (2003) 949.
- Koudelka L.** Posisil J. Mosner P., Montagne L. Delevoye L., « *Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses* », *J. Non Cryst. Solids*, 354 (2008) 129.
- Lee C.**, Akbar S. A., Park C. O., « *Potentiometric  $\text{CO}_2$  gas sensor with lithium phosphorus oxynitride electrode* », *Sensors and Actuators*, B, 80 (2001) 234.
- Lee S. J.**, Bae J. H., Lee H. W., Baik H. K., Lee S. M., « *Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films* », *J. Power Sources*, 123 (2003) 61.

- Le Sauze<sup>a</sup>** A., Montagne L., Palavit G., Fayon F., Marchand R., « *X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear magnetic resonance structural study of phosphorus oxynitride glasses, LiNaPON* », J. Non Cryst. Solids, 263-264 (2000) 139.
- Le Sauze<sup>b</sup>** A., Marchand R., « *Chemically durable nitrated phosphate glasses resulting from nitrogen/oxygen substitution with in PO<sub>4</sub> tetrahedra* », J. Non. Cryst. Solids, 263 - 264 (2000) 285.
- Le Sauze** A., Montagne L., Palavit G., Marchand R., « *Nitridation of alkali metaphosphate glasses: a comparative structural analysis of Na-P-O-N and Li-Na-P-O-N* », J. Non Cryst. Solids, 293-295 (2001) 81.
- Lin** Y., Zhang Y., Huang W., Lu K, Zhao Y., « *Structural study of iron in phosphate glasses* », J. Non Cryst. Solids, 112 (1989) 136.
- Lines** M.E., « *Phys. Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides* », Phys.Rev., B 43 (1991) 11978.
- Liu** H. S, Chin T. S. Yung S. W., « *FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses* », Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 1.
- Mackenzie** K. J. D., Smith M. E., « *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials* », Ed. R. W. Cahn, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science Ltd, 2002.
- Mackenzie<sup>a</sup>** K. J. D., Smith M. E., « *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials* », Ed. R. W. Cahn, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science Ltd, 2002, p. 432-441.
- Mackenzie<sup>b</sup>** K. J. D., Smith M. E., « *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials* », Ed. R. W. Cahn, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science Ltd, 2002, p. 441-457.
- Marasinghe** G. K., Karabulut M., Ray C. S., Day D; E., Shuh D. K., Allen P. G., Saboungi M. L., Grimsditch M., Haeffner D., « *Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms* », J. Non Cryst. Solids 263-264 (2000) 146.
- Marchand** R., « *Nitrogen-containing phosphate glasses* », J. Non Cryst. Solids 56 (1983) 173.
- Marchand** R., Laurent Y., « *Nitrogen-oxygen substitution in the PO<sub>4</sub> tetrahedron*” dans “Phosphates in solid state Chemistry », Guest Ed. G. Le Flem, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (1991) 66.
- Metwalli** E., R. K. Brow, « *Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphates glasses* », J. Non-Cryst. Solids, 289 (2001) 113.
- Mogus-Milankovic** A., Gajovic A., Santic A., Day D. E., « *Structure of sodium phosphate glasses containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part I* », J. Non. Cryst. Solids, 289 (2001) 204.
- Mozzi** R. L, Warren B. E., « *The structure of Vitreous silica* », J. Appl. Cryst., 2,(1969) 172.
- Montagne<sup>a</sup>** L., Palavit G., Delaval R., « *<sup>31</sup>P NMR in (100-x)(NaPO<sub>3</sub>) – xZnO glasses* », J. Non Cryst. Solids, 215 (1997) 1.
- Montagne<sup>b</sup>** L., Palavit G., Mairesse G., Draoui M., Aomari K., Saidi Idrissi M., « *The structural role of Bi<sup>3+</sup> in Na<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses* », Phys. Chem. Glasses, 38[1] (1997) 15.
- Montagne** L., Palavit G., Delaval R., « *Effect of ZnO on the properties (100-x)NaPO<sub>3</sub> – xZnO glasses* », J. Non Cryst. Solids, 223 (1998) 43.
- Nazabal** V., Fargin E., Videau J. J., Le Flem G., Le Calvez A., Montant S., Freysz E., Ducasse A., Couzi M., « *Second-harmonic generation of electrically poled borophosphate*

glasses : effects of introducing niobium or sodium oxides", J. Solid State Chem., 113 (1997) 529.

**Obaton A. F.**, « Nouveaux verres de phosphate codopés  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  pour laser à sécurité oculaire », Thèse, Université de La Rochelle, France, 1998.

**Park Y. S.**, Lee S. H., Lee B. I., Joo S. K., « Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell », Solid State Ionics, 9-10 (1983) 1445

**Peng Y. B.**, Day D.E., « High thermal expansion phosphate glasses Part I », Glass. Tech, 32 (1991) 166.

**Rajaram M.**, Day D. E., « Cation effects in sodium metaphosphate glasses doped with metal nitrides and oxides », J. Am.Ceram. Soc., 69(5) (1986) 400.

**Rajendran V.**, Gayathri Devi A. V., Azooz M. El-Batal F. H, « Physicochemical studies of phosphate based  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$  glasses for biochemical applications » J. Non. Cryst. Solids, 353 (2007) 77.

**Reis S. T.**, Faria D. L. A., Martinelli J. R., Pontuschka W. M., Day D. E., Pertiti C. S. M., « Structural features of iron phosphate », J. Non. Cryst. Solids, 304 (2002) 188.

**Royon A.**, Canioni L., Bousquet B., Rodriguez V., Couzi M., Rivero C., Cardinal T., Fargin E., Richardson M., Richardson K., « Strong nuclear contribution to the optical Kerr effect in niobium oxide containing glasses », Phys.,Rev.B 75 (2007) 104207.

**Rulmont A.**, Cahay R., Liegeois-Duyckaerts M., Tarte P., « Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra », Eur. J. Solid. State Chem. 28 (1991), 207.

**Sales B. C.**, Abraham M. M., Bates J. B., Boatner L. A., « Structural properties of lead-iron phosphate glasses », J. Non. Cryst. Solids, 71 (1985) 103.

**Sales B. C.**, Otaigbe J. U., Beall G. H., Boatner L. A., Ramey J. O., « Structure of zinc polyphosphate glasses », J. Non Cryst. Solids, 226 (1998) 287.

**Shannon R. D.**, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », Acta Cryst. A, 32 (5) (1976) 751.

**Shih P.Y.**, « Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization », Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 299.

**Stokowski S. E.**, Saroyan R. A., Weber M. J., « Nd-Doped Laser Glass Spectroscopic and Physical Properties », M-095, Rev. 2, Vols. 1 et 2, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, (1981).

**Suzuki K.**, Ueno M., « Experimental discrimination between bridging and nonbridging oxygen-phosphorus bonds in phosphorus pentoxide-sodium oxide glass by pulsed neutron total scattering », J. Physique, C8 (1985) 261.

**Takebe H.**, Baba Y., Kuwabara M., « Dissolution behavior of  $\text{ZnO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses in water », J. Non Cryst. Solids, 352 (2006) 3088.

**Touray J. C.** « La dissolution des minéraux : aspects cinétiques », Masson éd. , Paris, (1980) 109

**Uchino T.**, Ogata Y., « Ab initio molecular orbital calculations on the electronic structure of phosphate glasses. Sodium phosphate glasses », J. Non-Cryst. Solids, 181 (1995) 175.

**Videau J. J.**, Portier J., Piriou B., « Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses », J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 385.

**Videau J. J.**, Portier J., “*Fluoride Glasses*” dans « *Inorganic Solid Fluoride, Chemistry and Physics* », Ed. P. Hagemuller, Acad. Press Inc. New-York, (1985), 309.

**Videau J. J.**, El Hadrami A., Labrugère C., Couzi C., Montagne M., Mesnaoui M., Maazaz M., « *Structural influence of alumina in Zn-Cd-Pb phosphate glasses* », Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Tech. Part B, 48 (6) (2007) 363.

**Van Wazer J. R.**, « *Phosphorus and its compound* », vol. 1, Interscience, New York, 1958.

**Wen L.**, Jijian C., « *New phosphate glass for precision molding* », Am. Ceram. Soc. Bull. 80 (3) (2001) 62.

**Yoon Y. S.**, Cho W. I., Lim J. H, Choi D. J., « *Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films* ». J. Power Sources, 101 (2001) 126.

**Yu X.**, Bates J. B., Jellison G. E., Hart F. X., « *A stable thin film lithium sputtered  $Li_{3\pm x}PO_{4\pm y}$  and  $Li_{3\pm x}PO_{4\pm y}N_z$*  », J. Electrochem. Soc., 144 (2) (1997) 524.

**Zarzycki J.**, « *Les verres et l'état vitreux* », Masson Ed. Paris, 1982.

# Annexes

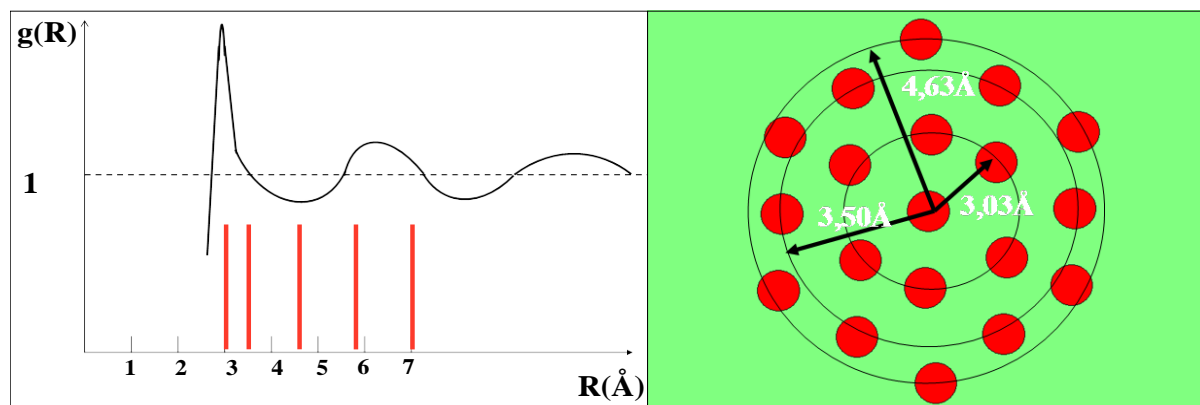
## Annexe 2-1

### Signification structurale de la fonction de corrélation de paire $g(R)$

En partant d'un atome origine tel que A choisi arbitrairement dans une structure, si la quantité  $dN(R)$  représente le nombre d'atomes situés dans une couronne sphérique centrée sur A et de rayons R et  $R + dR$ , la fonction de corrélation de paires  $g(R)$  est définie telle que

$$dN(R) = 4 \pi \rho R^2 g(R) dR \text{ où } \rho \text{ est la densité, c'est-à-dire } N/V.$$

- Dans un cristal  $g(R)$  est formé de pics très étroits situés aux différentes distances interatomiques. Sur la figure 2-1 sont représentés en traits rouges les positions des pics correspondants aux différentes couronnes sphériques situées autour d'un atome de mercure dans la structure de la variété alpha du mercure. Les trois premières couronnes sont représentées sur la droite de la figure 2-1.



**Figure 2-1 :** Fonction de corrélation de paires du mercure liquide (en trait noir) (J. P. Gaspard, cours de cristallographie, Université de Liège). Les traits rouges indiquent les distances interatomiques des premiers voisins du cristal. La figure de droite représente la projection des trois premières couronnes situant les premiers voisins d'un atome de mercure choisi arbitrairement.

Dans le liquide le premier pic est généralement bien défini et correspond aux premiers voisins comme on peut le voir sur la figure 2-1. Le liquide garde donc l'ordre local du cristal en ce qui concerne les deux premières couronnes c'est-à-dire que les premiers voisins d'un atome donné conservent, dans le liquide, à peu près, mais pas exactement, les positions qu'ils avaient dans le cristal. Le premier pic de la fonction  $g(R)$  correspond aux positions des deux premières distances interatomiques (traits rouges).

Il existe donc une corrélation entre l'atome central A et les atomes des deux premières sphères de coordination ce qui est typique d'un **ordre à courte distance**. C'est ce type de situation que l'on rencontre dans un verre dont la structure est souvent proche de celle d'un liquide. Dans le gaz parfait les fluctuations des atomes sont infinies et la fonction de corrélation est une droite avec  $g(R) = 1$  (en pointillé sur la figure 2-1) ce qui caractérise l'absence totale de corrélation d'une molécule gazeuse à l'autre.

## **Annexe 2-2**

### **Exemple d'une vitrocéramique remarquable.**

*Le cas du « zérodur » est tout à fait remarquable. Les vitrocéramiques ont des compositions appartenant au système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Certaines phases cristallisées de ce système - la variété bêta de l'eucaride ( $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ), la variété bêta du spodumène ( $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$ ) et le quartz bêta - possèdent des coefficients de dilatation très faibles. Les vitrocéramiques sont conçues de telle manière que la partie vitreuse qui a un coefficient de dilatation thermique positif compense la partie cristalline qui a un coefficient de dilatation thermique négatif de manière à ce que le composite possède une dilatation voisine de zéro dans une large gamme de température. De plus, dans ce même système, en jouant sur les vitesses de cristallisation, des microcristaux de taille inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible peuvent être créés au sein de la matrice vitreuse ce qui conduit à la production de vitrocéramiques transparentes.*

## Annexe 3-1

### Notion de liaison $\pi$ dans les phosphates et ses conséquences sur la liaison P-O

La notion de liaison  $\pi$  dans les phosphates peut être introduite à partir de l'analyse de Corbridge (Corbridge, 1974).

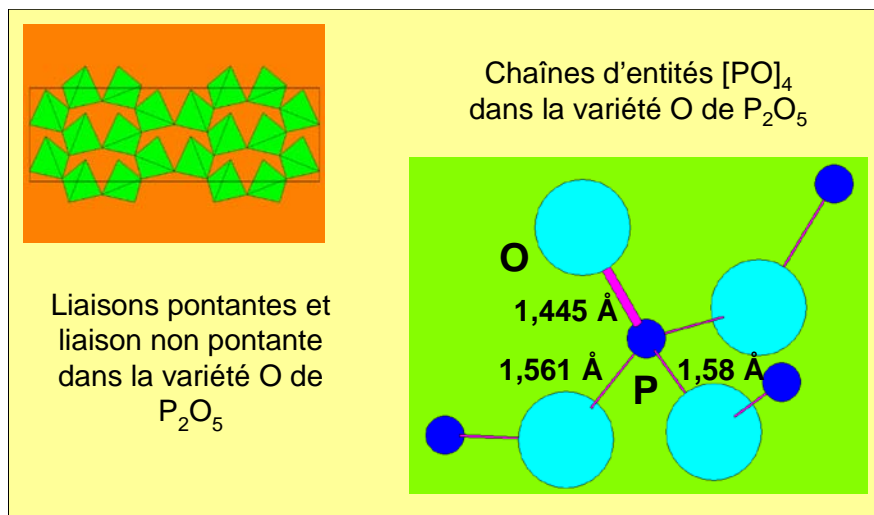
Dans tout composé iono-covalent la longueur de liaison entre deux atomes, déduite de leurs rayons covalents, doit être corrigée de deux contributions :

i) la différence d'électronégativité des deux éléments qui peut être évaluée par la relation de Schomaker – Stevenson :

$R_{P-O} = R_P + R_O - 0,09 (\chi_O - \chi_P)$  où  $R_P$  et  $R_O$  sont les rayons covalents de l'atome d'oxygène et du phosphore, respectivement 1,07 et 0,66 Å, et  $\chi_O$  et  $\chi_P$  sont les valeurs des électronégativités prises dans l'échelle de Pauling soit  $\chi_O = 3,5$  et  $\chi_P = 2,1$ ,

ii) la possibilité de création de liaisons  $\pi$ . La symétrie tétraédrique d'un groupement  $[PO_4]^{3-}$  conduit à la formation de deux orbitales  $\pi$  résultant des contributions des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$  de l'atome de phosphore d'une part et avec les orbitales  $2p$  de chaque atome d'oxygène, d'autre part. De ce fait, à l'intérieur de chaque tétraèdre, en terme de liaison de valence, l'ordre des liaisons  $\pi$  est au maximum de 2 ce qui fait  $\frac{1}{2}$  pour chaque liaison P - O. Théoriquement, l'influence des seules liaisons  $\pi$  conduit à des valeurs de distances P - O comprises entre 1,73 Å (ordre 0) et 1,54 Å (ordre 2).

Si l'on applique cette analyse au cas de  $P_2O_5$  dont la structure est représentée à la figure 3-1, une distance P - O remarquablement courte est observée : 1,445 Å. Dans l'échelle de Corbridge, une telle distance correspond à un ordre voisin de 1, c'est-à-dire la formation d'une liaison  $\pi$  mais le long d'un seul axe P-O.



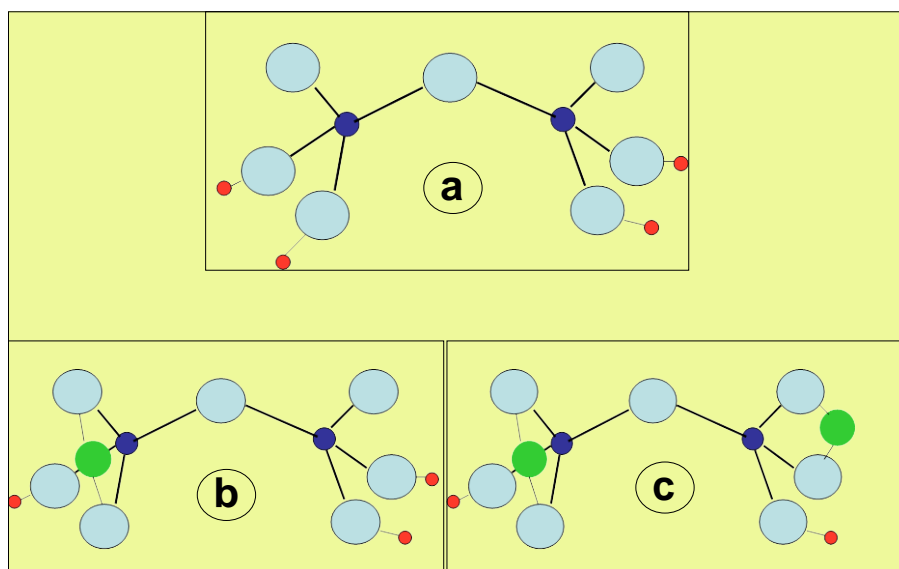
**Figure 3-1** : Structure de la variété o de  $P_2O_5$ . Le haut de la figure montre l'existence de chaînes ondulées de groupements  $PO_4$ . Chacun de ces groupements est lié aux autres par trois sommets communs (liaisons pontantes). Le quatrième sommet reste non lié. Les distances P - O des liaisons pontantes varient entre 1,56 et 1,58 Å. La liaison P - O non pontante est nettement plus courte, 1,445 Å, signature d'une double liaison (Arbib, 1996).

## Annexe 3-2

### Exemple de calcul *ab initio* d'orbitales moléculaires pour le groupement $P_2O_7$

Une entité «  $H_4P_2O_7$  » est créée et le remplacement progressif de l'hydrogène par le sodium plus électropositif est analysé en fonction de l'évolution des distances P-O impliquées dans les groupements  $NaH_3P_2O_7$  et  $Na_2H_2P_2O_7$ . Les calculs ont été effectués en localisant les atomes d'hydrogène dans un plan O-P-O sans soumettre les atomes de sodium à une contrainte structurale (figure 3-2).

Les distances P-O calculées pour une géométrie dite « optimisée » sont données au tableau 3-2. En accord avec les résultats structuraux deux types de distances sont trouvés autour de 1,58 et 1,47 Å. Les liaisons pontantes P1-O1 et P2-O1 sont toutes parmi les distances les plus grandes.



**Figure 3-2 :** Entités modélisant la structure des verres phosphate de sodium : influence du remplacement de l'atome d'hydrogène par celui du sodium au voisinage d'un groupement  $P_2O_7$ . (a) groupement  $P_2O_7$  comportant quatre atomes d'hydrogène assurant la neutralité électrique, (b) groupement  $P_2O_7$  où l'un des atomes d'hydrogène est remplacé par un sodium, (c) groupement  $P_2O_7$  où deux des atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de sodium. Figure d'après T. Uchino et al (*Uchino, 1995*).

**Tableau 3-2.** Distances PO calculées pour les entités  $H_4P_2O_7$ ,  $NaH_3P_2O_7$  et  $Na_2H_2P_2O_7$ . Sont soulignées les distances P-O sensibles au remplacement de l'atome d'hydrogène par celui du sodium.

Distances en Å	" $H_4P_2O_7$ "	" $NaH_3P_2O_7$ "	" $Na_2H_2P_2O_7$ "
P1 – O1	1,577	1,612	1,595
P2 – O1	1,577	1,563	1,595
P1 – O2	1,439	1,483	1,489
P2 – O3	1,439	1,442	1,489
P1 – O4	1,579	1,586	1,592
P1 – O5	1,579	1,484	1,487
P2 – O6	1,579	1,583	1,487
P2 – O7	1,579	1,583	1,592
Na1 – O2		2,157	2,151
Na1 – O5		2,156	2,143



Sur le plan structural, l'atome de sodium vient se coupler à deux atomes d'oxygène. Deux types d'évolution en découlent. Lorsque l'un de ces atomes d'oxygène, initialement couplé à un atome d'hydrogène, est couplé à un sodium, il apparaît un renforcement de la liaison P-O antagoniste (P1-O5 et P2-O6) dont les longueurs diminuent. En revanche, lorsque l'atome de sodium est couplé à un atome d'oxygène initialement non pontant la distance P-O augmente (P1 - O2 et P2 - O3) en perdant une partie de son caractère. Globalement une redistribution des contributions P(d)-O(p) se produit, c'est-à-dire à une délocalisation des électrons  $\pi$  au sein du réseau phosphore oxygène, propriété qui se retrouve dans tous les verres phosphates.

## Annexe 3-3

### La Résonance Magnétique Nucléaire du $^{31}\text{P}$ , un outil de choix pour l'étude des phosphates.

#### 1) Origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire

La RMN est une spectroscopie fondée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un noyau à une fréquence qui caractérise ce noyau dans son environnement. Cette absorption ne peut être accomplie qu'en présence d'une forte induction magnétique  $B_0$ .

L'application la plus connue de la RMN est certainement l'imagerie médicale dans sa version d'imagerie par résonance magnétique nucléaire qui permet des observations in situ en deux ou trois dimensions. Le fonctionnement de la RMN ne peut se comprendre qu'à partir d'un rappel de notions élémentaires des propriétés des noyaux atomiques.

#### Niveaux quantiques et résonance magnétique nucléaire.

Pour être observable en RMN, le noyau doit posséder un moment cinétique de spin  $I$  non nul. Le moment magnétique nucléaire  $\mu$  qui lui est associé, permanent en l'absence d'interaction externe (noyau chargé électriquement), est sensible à l'environnement du noyau et par-là même est à l'origine du phénomène de RMN. La relation définissant ce dernier est :  $\mu = \gamma \cdot h \cdot I$  avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique nucléaire, caractéristique du noyau considéré, et  $h$  la constante de Planck réduite ( $h/2\pi$ ).

La dégénérescence du niveau fondamental d'un noyau en l'absence de perturbation, peut être levée par interaction d'un champ magnétique extérieur statique  $B_0$  avec le moment magnétique  $\mu$  de ce noyau. Dans le cas le plus simple, à savoir pour un moment cinétique de spin de  $I=1/2$ , cas du noyau  $^{31}\text{P}$ , un éclatement du niveau, nucléaire est obtenu par l'effet Zeeman en donnant deux niveaux d'énergie définis d'après les règles de sélection ( $m=1/2, -1/2$ ). Ces spins interagissent avec  $B_0$ , c'est l'effet Zeeman avec des énergies de  $-m \cdot \gamma \cdot h \cdot B_0$  soit  $-\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot h \cdot B_0$  pour  $m=1/2$  et  $+\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot h \cdot B_0$  pour  $m=-1/2$ , qui sont respectivement l'état le moins stable et l'état le plus stable (Figure 3-3-1).

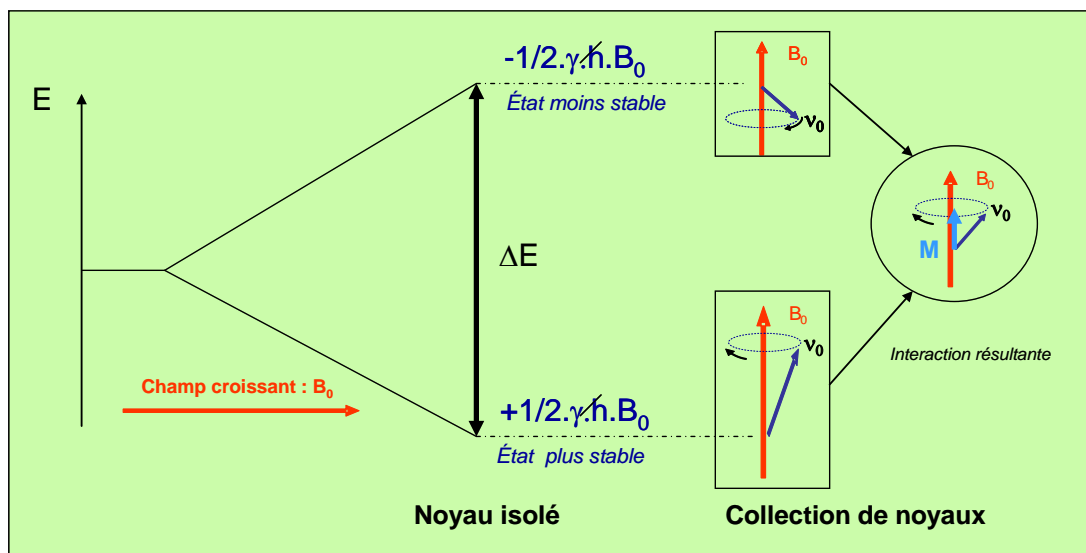
En outre, ils vont s'orienter soit parallèlement soit antiparallèlement à la direction de  $B_0$  avec, toutefois, toujours un petit excès dans la direction de ce champ selon la loi de répartition de Boltzmann. C'est cette répartition qui est à l'origine de la détection d'un signal RMN avec une occupation préférentielle pour les sites de plus basse énergie. La différence entre les deux niveaux d'énergie est égale à :  $\Delta E = \gamma \cdot h \cdot B_0$ . C'est cette différence d'énergie qui sera absorbée par chaque noyau. Si elle est faible, les populations entre les deux états sont voisines et la sensibilité de la RMN sera elle-même faible. Ainsi, pour accroître cette sensibilité, il sera nécessaire soit d'imposer des inductions  $B_0$  plus élevées soit d'avoir à analyser des noyaux possédant un fort rapport gyromagnétique, ce qui est le cas du phosphore. Notons que cette sensibilité dépend étroitement du taux d'abondance du type de noyau à analyser par rapport à l'élément considéré (Tableau 3-3).

**Tableau 3-3: Abondance naturelle et fréquence de Larmor par unité d'induction magnétique (T) de quelques noyaux, possédant un moment de spin  $I=1/2$ .**

Noyau	Abondance naturelle (%)	$\nu_0$ (MHz/T)
$^9\text{F}$	100	40,040
$^{29}\text{Si}$	4,70	8,454
$^{31}\text{P}$	100	17,226
$^{183}\text{W}$	14,40	1,771
$^{207}\text{P}$	22,6	8,907

En raison de la rotation interne des spins, les moments magnétiques des noyaux ne prennent pas la direction exacte de  $B_0$  mais tournent autour de cette direction avec un mouvement de précession formant deux cônes avec une aimantation macroscopique  $M$  (figure 3-3-1). Les conditions de résonance correspondent à la

fréquence de précession, dite de **Larmor**, qui s'écrit  $\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$



**Figure 3-3-1** Eclatement des niveaux d'énergie du moment magnétique associés au spin  $I = 1/2$  par effet Zeeman pour un noyau isolé et pour une collection de noyaux. L'ensemble des moments magnétiques forme des cônes qui ont un mouvement de précession  $\nu_0$  autour de l'axe du champ  $B_0$ . L'aimantation macroscopique  $M$  est la résultante de la différence de population entre les états correspondant à  $m=+1/2$  et  $m=-1/2$ .

### Effets des interactions en RMN du solide

De façon générale, l'effet Zeeman, imposé par  $B_0$  et d'amplitude  $10^7$ - $10^9$  Hz ( $\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$ ), est très important. Les autres interactions n'agissent que comme des perturbations de cet effet. Si dans les liquides ces perturbations ont peu d'effet sur les spectres de RMN, ce n'est pas le cas pour les solides, sous forme de poudre constituée de cristallites qui s'orientent de façon aléatoire par rapport à  $B_0$ . L'ensemble de ces contributions à caractère anisotrope, comme celles apparaissant dans le cas du verre, entraînent l'élargissement des spectres de résonance perdant ainsi de leur résolution jusqu'à les rendre inexploitable.

La fréquence de résonance peut être définie comme la somme d'une **fréquence isotrope** (intrinsèque au composé solide) et d'une **fréquence anisotrope** dépendant des orientations des cristallites (angles entre l'interaction de la cristallite et le référentiel du spectromètre) qui s'écrit :  $\nu = \nu_{iso} + \nu_{aniso}(\alpha, \beta, \gamma)$ . D'après cette relation, il est possible d'approcher un spectre RMN isotrope en minimisant le terme anisotrope en utilisant la technique dite de rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) explicitée ci après à la figure 3-3-5 (§ Expérimentation).

Dans l'approche précédente les noyaux ont été considérés sans tenir compte de leur environnement. Si celui-ci n'intervenait pas les signaux devraient être identiques pour tous les composés comportant le même noyau ce qui n'est pas le cas. Ces faits expérimentaux résultent d'une interaction couvrant une amplitude de 0 à  $10^5$  Hz. En présence du champ magnétique  $B_0$  le nuage électronique se trouvant autour du noyau génère un champ magnétique qui se superpose à  $B_0$  modifiant ainsi le champ vu par le noyau. Ce dernier peut être plus important ou plus faible que  $B_0$  et cette différence peut être traduite par un paramètre  $\sigma$  reflétant l'effet d'écran chimique autour du noyau telle que  $B = B_0(1-\sigma)$ . Cet effet d'écran entraîne bien évidemment une modification de la fréquence de résonance  $\nu$  qui ne correspond plus exactement à la fréquence de Larmor  $\nu_0$  et s'exprime selon la relation :

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma).$$

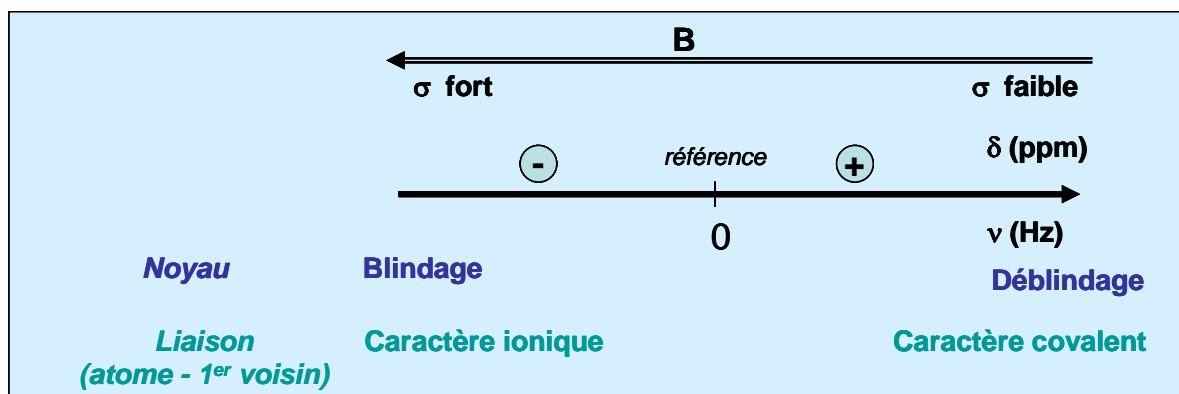
C'est cet écart de fréquence entre  $\nu$  et  $\nu_0$ , dépendant de la constante d'écran, qui va permettre de caractériser l'environnement immédiat des noyaux étudiés (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> voisins et nature des liaisons).

En raison des très faibles variations de  $\nu$ , les signaux de résonance RMN sont caractérisés par le **déplacement chimique**  $\delta$ , exprimé en ppm (partie par million) et indépendant de  $B_0$ , cette notation s'écrit:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} 10^6 \text{ où } \nu_{\text{ref}} \text{ est la fréquence de résonance d'un échantillon de référence. Dans le cas du}$$

noyau  $^{31}\text{P}$  le déplacement chimique s'exprime par rapport à celui d'une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% pour laquelle il est considéré comme égal à 0 ppm.

Des valeurs positives croissantes correspondent à un effet d'écran moins intense ce qui signifie que les électrons s'éloignent de plus en plus du noyau en ayant une action dite de « déblindage » participant ainsi à la formation de liaisons à caractère plus covalent. Inversement, les valeurs négatives croissantes caractérisent le retour des électrons près du noyau en ayant une action de « blindage » avec pour conséquence la formation de liaisons à caractère plus ionique (figure 3-3-2).

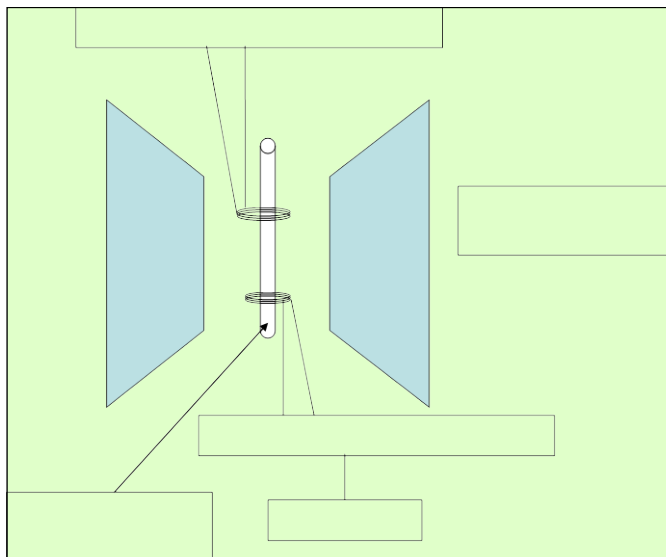


**Figure 3-3-2:** Récapitulatif schématisé des corrélations existant entre champ magnétique appliqué B, effet d'écran autour du noyau  $\sigma$ , déplacement chimique  $\delta$  et caractère de la liaison chimique entre atome - premier voisin.

Le déplacement chimique permet donc d'identifier les espèces chimiques et d'apporter des renseignements sur la nature de la liaison chimique autour du noyau.

## 2) Expérimentation

### Appareillage RMN

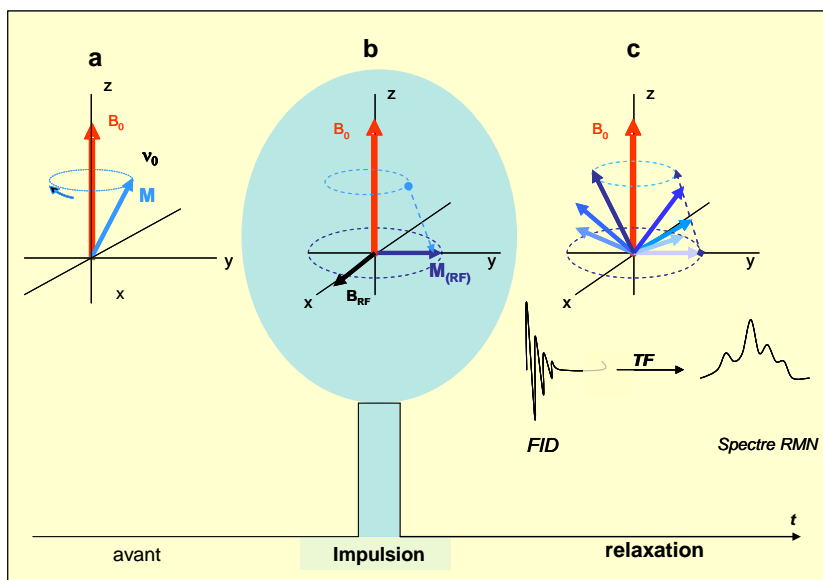


**Figure 3-3-3 :** Schéma de principe d'un appareillage de RMN

L'examen détaillé des nombreuses et nouvelles techniques expérimentales dépasse le cadre de cet encart (Mackenzie, 2002). La figure 3-3-3 représente le schéma de principe d'un appareillage de RMN. Il est constitué d'un aimant à l'origine de la création du champ  $B_0$ , d'un émetteur d'onde électromagnétique dans le domaine des radiofréquences (RF) et d'un récepteur couplé à un amplificateur de signal. Comme indiqué précédemment, la résonance peut être obtenue soit en faisant varier le champ  $B_0$  pour une RF d'irradiation correspondant à la fréquence de Larmor fixe soit l'inverse.

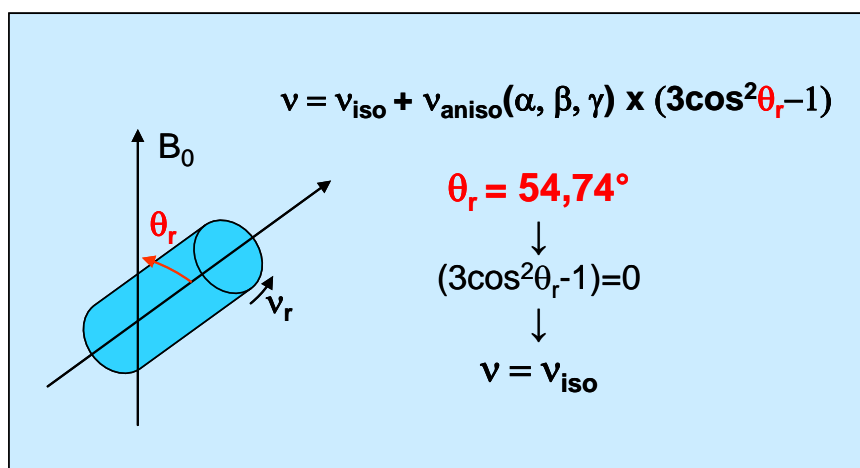
### Principe d'acquisition d'un spectre RMN.

Ce mode d'acquisition dit « mode pulsé », incontournable actuellement, repose sur le phénomène de résonance. Les noyaux sont placés dans le champ magnétique  $B_0$  comme dans la figure 3-3-1. Un mouvement de précession s'établit à la fréquence de Larmor  $\nu_0$  (figure 3-3-4a). Lorsque le système est en équilibre magnétique, l'échantillon est irradié par une impulsion courte polarisée perpendiculairement à  $B_0$  et à la fréquence de Larmor amenant la précession de l'aimantation  $M$  des spins dans le plan de polarisation, soit  $\pi/2$  par rapport à  $B_0$  (figure 3-3-4b). Cette précession produit un champ électrique détecté par le récepteur RF (figure 3-3-3) dont le signal, appelé FID (Free Induction Decay), est enregistré en fin d'impulsion et durant le retour à l'équilibre de l'aimantation dite période de « relaxation de spins »; la transformée de Fourier du signal FID permettant d'obtenir le spectre de RMN (figure 3-3-4c).



**Figure 3-3-4 :** Représentation schématique de l'évolution de l'aimantation macroscopique  $M$  sous champ  $B_0$  soumise à une impulsion RF. (a) avant, (b) pendant : aimantation  $M_{RF}$  dans le plan transversal à  $B_0$  pour une impulsion de durée  $\pi/2$  et après (c) : retour à son état initial avec un mouvement de précession ellipsoïdal correspondant à la relaxation de l'aimantation signature de la FID en fonction temps qui par transformée de Fourier devient un spectre RMN en fréquences.

### Technique MAS



**Figure 3-3-5 :** Schéma de principe de la technique MAS par rotation de l'échantillon (rotor) à une vitesse  $\omega_r$  autour d'un axe incliné d'un angle  $\theta_r = 54,74^\circ$  par rapport à celui du champ magnétique statique  $B_0$ .

La technique MAS permet d'atteindre une meilleure résolution des spectres en réduisant l'élargissement des raies de résonance RMN dû à l'anisotropie des échantillons solides. Le principe est de faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné par rapport à celui du champ  $B_0$  d'un angle  $\theta_r$  dit « magique » de

54,74° pour lequel le terme n'anisotropie théorique s'annule (figure 3-3-5). Notons que pour un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ , cas du noyau  $^{31}\text{P}$ , l'obtention d'un spectre isotrope nécessite une vitesse de rotation  $\omega_r = 2\pi \nu_r$  supérieure à la largeur des raies de résonance d'un spectre statique (sans MAS) avec une faible résolution, c'est-à-dire une vitesse qui puisse moyenniser les amplitudes des interactions dipolaire et de déplacement chimique.

L'utilisation de la méthode MAS est indispensable pour obtenir des spectres de résonance exploitables dans le cas des verres.

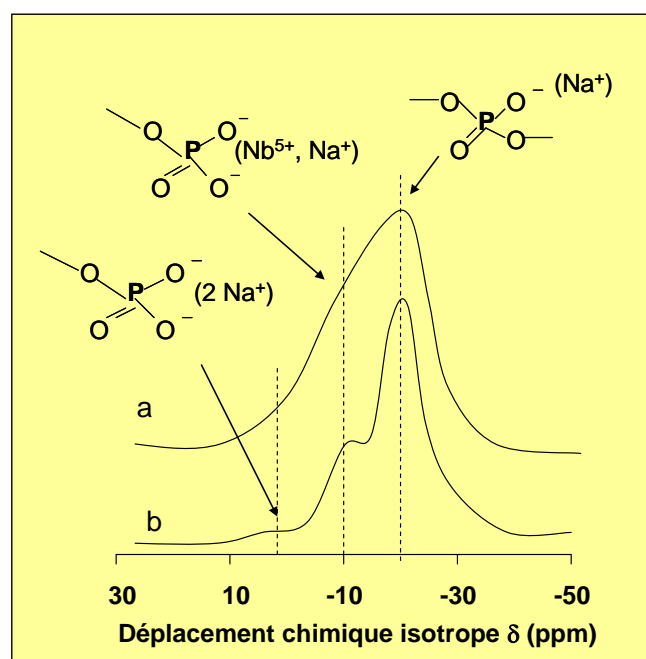
### 3) Application aux verres phosphates

En RMN du  $^{31}\text{P}$ , il existe une corrélation entre le déplacement chimique isotrope ( $\delta$ ) et la symétrie de densité électronique, directement dépendante de la localisation des électrons  $\pi$  autour du noyau  $^{31}\text{P}$ . Ainsi le passage de  $Q^3$  (ultraphosphate) à  $Q^0$  (orthophosphate) via  $Q^2$  (métaphosphate) et  $Q^1$  (diphosphate) sera suivi d'un déplacement vers les valeurs positives du  $\delta$  ( $\delta$  référencé par l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85%) reflétant le « déblindage » du noyau  $^{31}\text{P}$ , c'est-à-dire une participation plus importante des  $e^-$  du phosphore dans les liaisons P-O non pontantes (délocalisation des électrons  $\pi$ , notamment) qui deviennent plus covalentes.

De plus, le  $\delta$  d'un site  $Q^n$  donné dépend du champ électrostatique ( $z/a^2$  où  $z$  et  $a$  sont respectivement la charge du cation et son rayon ionique) du cation  $M$  associé dans la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination et formant la liaison P-O-M. Plus ce champ est important, plus la liaison O-M prendra un caractère covalent et plus le  $\delta$  aura une valeur négative engendrée par un accroissement du « blindage » de  $^{31}\text{P}$ , c'est-à-dire une participation moins importante des  $e^-$  du phosphore dans la liaison antagoniste P-O qui devient plus ionique et réciproquement. Ces critères permettent d'attribuer qualitativement les bandes de résonance.

Le premier exemple concerne la caractérisation de spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  ( $I=1/2$ ) pour le verre  $6\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}94\text{NaPO}_3$  (**Flambard, 2004**).

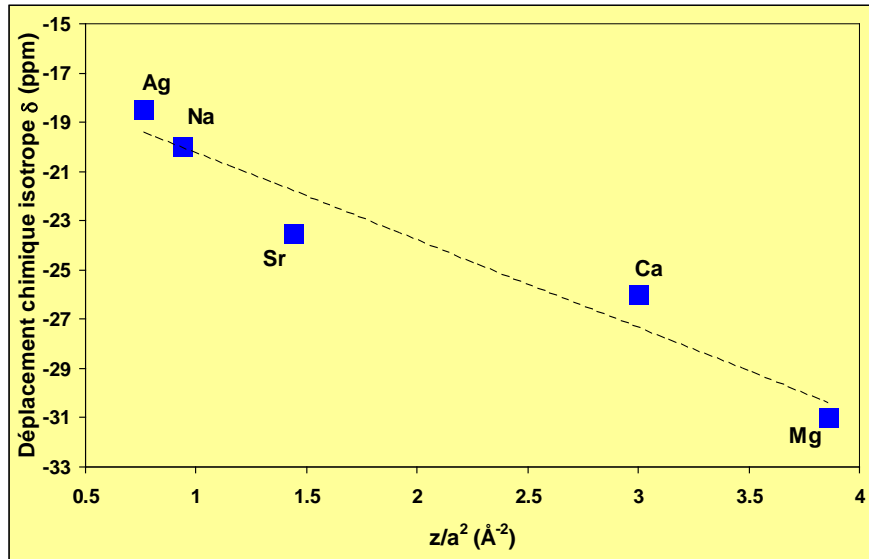
Les spectres reportés à la figure 3-3-6 montrent que le déplacement chimique ( $\delta$ ) est indépendant de  $B_0$  mais dépend uniquement de l'environnement local du noyau  $^{31}\text{P}$ . En effet, les trois résonances isotropes ont la même valeur de  $\delta$  sur les deux spectres. De plus, l'augmentation de  $B_0$  et de la vitesse de rotation du rotor  $\omega_r$  conduit à une meilleure résolution du spectre b. Les résonances à  $\delta = +2$  et  $-10$  ppm sont attribuées à un atome de phosphore dans un site  $Q^1$  ayant dans sa 2<sup>ème</sup> sphère de coordination respectivement des ions  $\text{Na}^+$  seuls et un mélange d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$ . Ainsi, la présence d'ions niobium, à plus fort champ électrostatique ( $z/a^2 = 12.2 \text{ \AA}^{-2}$ ) comparé à celui des ions sodium ( $z/a^2 = 0.94 \text{ \AA}^{-2}$ ) contribue à renforcer la covalence de la liaison O-M au détriment de la liaison antagoniste P-O qui devient plus ionique et ainsi accroître le « blindage » de  $^{31}\text{P}$ , illustré par un déplacement de  $\delta$  vers les valeurs négatives. La résonance à  $\delta = -20$  ppm correspond à un ion  $\text{Na}^+$  avoisinant un site  $Q^2$ .



**Figure 3-3-6 :** Spectres RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  enregistrés à  $B_0=2,34\text{T}$ ,  $\nu_0=40,53$  MHz, vitesse de rotation du rotor  $\omega_r=5$  kHz (spectre a) et à  $B_0=9,4\text{T}$ ,  $\nu_0=161,97$  MHz, vitesse de rotation du rotor  $\omega_r=10$  kHz (spectre b).

Cet exemple montre bien que, avoisiné par un même cation, un site  $Q^2$  possède une résonance dont le  $\delta$  est plus négatif que celui d'un site  $Q^1$ . De plus, pour ce même site, la présence d'un ion à plus fort champ électrostatique dans son voisinage déplace aussi  $\delta$  vers les valeurs négatives.

**Le deuxième exemple**, proposé à la figure 3-3-7, illustre parfaitement la décroissance du déplacement chimique isotrope  $\delta$  vers les valeurs négatives de la résonance du site  $Q^2$  avec l'augmentation du champ électrostatique des cations modificateurs  $M$  et  $M'$  ( $z/a^2$ ) contenus dans les verres métaphosphates  $MPO_3$  ( $M=Ag$  et  $Na$ ) et  $M'(PO_3)_2$  ( $M'=Mg, Ca$  et  $Sr$ ) d'après R. K. Brow et al (**Brow, 1991**).



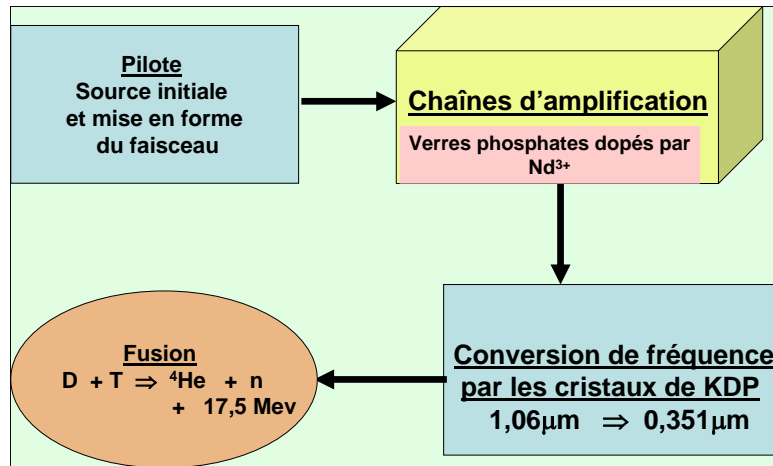
**Figure 3-3-7 :** Relation entre le déplacement chimique isotrope  $\delta$  et le champ électrostatique des cations  $M$  et  $M'$  ( $z/a^2$ )\* dans les verres métaphosphates  $MPO_3$  ( $M=Ag$  et  $Na$ ) et  $M'(PO_3)_2$  ( $M'=Mg, Ca$  et  $Sr$ ). \*  $a$  rayon pour des cations en coordination 6 d'après R. D. Shannon (**Shannon, 1976**).

## Annexe 3-4

### Les verres phosphates dopés au néodyme utilisés comme milieu amplificateur.

Les verres phosphates dopés au néodyme sont utilisés actuellement comme milieu amplificateur pour les expériences de fusion par confinement inertiel.

Le principe de la fusion inertielle (Figure 3-4) consiste à comprimer par un système de faisceaux lasers une cible sphérique de façon isotrope. Cette cible contient un mélange de deutérium et de tritium. La réaction de fusion est la suivante :



**Figure 3-4 :** Schéma d'une expérience de fusion par confinement inertiel : le rôle des verres phosphatés est d'amplifier l'intensité de la source lumineuse avant sa projection sur la cible.

C'est un choix technologique qui a été adopté dans tous les pays (France, USA, Japon, Russie) intéressés par le développement des lasers de puissance. Dans le projet français « Laser Mégajoule (LMJ) », le rôle des amplificateurs permet d'augmenter l'énergie de la source initiale 10<sup>9</sup> joules jusqu'à 15 à 20 kilojoules. Le projet LMJ comporte 240 faisceaux ce qui implique une production industrielle importante et de haute valeur ajoutée.

Il s'agit de pièces de grandes dimensions qui doivent être obtenues pour le plus faible coût possible. Par exemple, dans le projet NOVA (USA) ; le diamètre maximum des cylindres peut atteindre 740 mm.

Pour les verres, les formes et les dimensions sont adaptables et l'homogénéité optique peut être très grande, la maîtrise des propriétés optiques et thermo-optiques est possible en modulant la composition.

La composition de ce verre (en mole %), avec quelques variantes suivant les industriels impliqués, est la suivante : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 55-60 ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 8-12 ; K<sub>2</sub>O : 13-17 ; BaO : 10-15 ; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ≤ 2 soit 4,2 10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup>.

La composition de ces verres est un compromis intégrant les multiples paramètres du cahier de charges dont deux des plus importants sont :

- des propriétés optiques optimisées que ce soit pour la matrice vitreuse (indices linéaire et non linéaire) que pour les propriétés d'absorption et d'émission des ions Nd<sup>3+</sup>,
- des propriétés thermo-optiques également optimisées en raison de la dilatation induite par la variation de température et des contraintes dues au gradient de température lorsque le faisceau traverse le composant vitreux.

Ces verres ont une température de transition vitreuse voisine de 485°C. Ils peuvent être produits suivant un procédé de fusion continue qui comporte les étapes suivantes :

- les produits de départ sont calculés pour constituer des mélanges de 100 Kg, introduits dans des trémies mobiles. Ces trémies permettent d'introduire le mélange dans la zone de fusion du four, maintenu à une température supérieure à 1000°C. Le bain fondu est traversé par un courant d'oxygène pour diminuer le taux de groupements hydroxyles OH.

- le bain fondu est ensuite transféré dans une zone dite de conditionnement à travers des tuyaux de platine dans laquelle un flux d'oxygène et de chlore balaye le bain pour dissoudre les inclusions de platine et finir d'éliminer les dernières traces d'ions OH.

- le bain parcourt ensuite une zone dite d'affinage avec une température plus élevée afin de diminuer la viscosité du verre favorisant l'élimination des résidus gazeux. Dans la zone suivante, dite de travail, le verre est homogénéisé par agitation puis coulé dans des moules de dimensions désirées. Finalement, le verre sous la forme de ruban de longueur variant de 10 à 35 mètres est recuit de façon très précise.



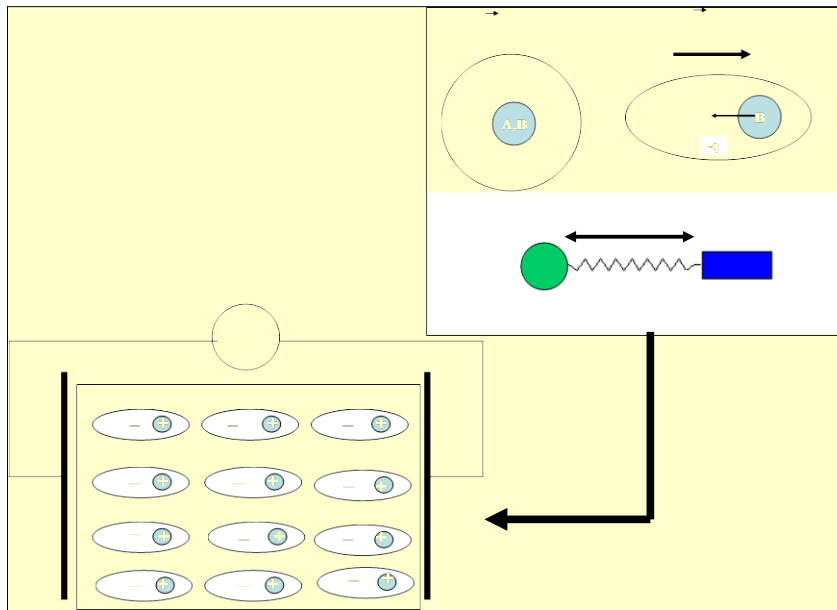
## Annexe 3-5

### Propriétés optiques non linéaires des verres phosphoniobates de sodium

#### 1) Optique non linéaire.

Un milieu diélectrique soumis à un champ électrique  $E$  est susceptible d'être modifié par ce champ en créant une polarisation  $P$ . Cette polarisation peut à son tour modifier ce champ. Si une onde électromagnétique traversant le matériau est de faible intensité, la réponse optique de celui-ci sera considérée comme linéaire et le signal sera donc directement proportionnel à l'amplitude du champ électrique extérieur (l'action du champ magnétique est toujours considérée comme négligeable). Si cette onde est de forte intensité, la réponse du milieu devient non linéaire : dans ce cas la réponse n'est plus proportionnelle au champ.

L'optique non linéaire décrit donc les phénomènes résultant de l'interaction entre un faisceau de **grande intensité** et un matériau : le faisceau modifie le matériau, par exemple en changeant son indice de réfraction, qui, à son tour, peut changer les caractéristiques du faisceau, par exemple sa fréquence.



**Figure 3-5-1 :** Schéma du mouvement de particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique oscillant de fréquence optique. Ce mouvement est traditionnellement associé à l'image de l'étirement d'un ressort.

#### 2) L'origine microscopique de l'optique non linéaire.

L'origine microscopique de l'optique non linéaire peut être analysée par l'observation des nuages électroniques attachés aux atomes et aux molécules du milieu optique et les déformations que subissent ces nuages sous l'action du champ électromagnétique. Les déformations résultent de la séparation des centres de gravité des charges positives [A] et négatives [B] ce qui induit l'apparition d'un dipôle qui vibre sous l'action du champ. L'ensemble de ces dipôles est à l'origine de la polarisation  $P$ . Sous l'action d'un champ électrique alternatif, ce qui est le cas du rayonnement électromagnétique, la séparation de [A] et de [B] peut être schématisée par l'image d'un ressort subissant, sous l'action d'une charge, une déformation élastique (domaine linéaire) ou inélastique (domaine non linéaire) (Figure 3-5-1).

#### 3) Importance des oxydes d'éléments de transition en optique non linéaire.

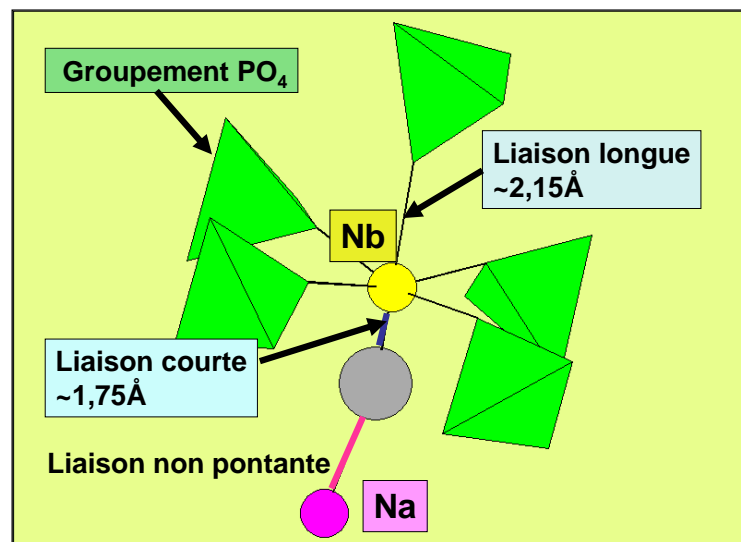
Soumis à un rayonnement intense d'intensité  $I$ , un verre voit son indice de réfraction changer suivant une loi de type  $n = n_0 + n_2 I$ .  $\Delta n = n_2 I$  est la variation d'indice en fonction de l'intensité du rayonnement incident  $I$ ,  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire et  $n_2$  est l'indice de réfraction non linéaire. C'est l'effet Kerr optique. L'indice  $n_2$  est élevé pour les oxydes des ions de transitions de configuration électronique  $d^0$  ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ). D'après le modèle développé par M. Lines en 1991 (**Lines, 1991**), les contributions des orbitales  $d$  à la réponse optique apparaissent négligeables pour des longueurs de liaisons supérieures ou égales à 2,3 Å. C'est le cas d'une liaison purement ionique qui implique une localisation quasi sphérique des électrons sur l'atome d'oxygène. Elles deviennent prépondérantes pour des distances inférieures à 2 Å. Il apparaît alors un certain degré de covalence dans la liaison métal – atome d'oxygène résultant d'une délocalisation des électrons de

l'oxygène vers le métal ou, en d'autres termes, par création d'un nuage électronique plus déformable. Il existe donc une relation entre les distances métal de transition – atome d'oxygène au sein des motifs structuraux des verres et la valeur de  $n_2$ . Cette valeur dépend également du mouvement des noyaux sous l'action du faisceau lumineux. Cette contribution nucléaire peut atteindre des pourcentages élevés dans la valeur de  $n_2$ .

#### 4) Variation de l'indice non linéaire en fonction de la composition des verres phosphoniobate de sodium.

Deux types d'évolutions sont observés l'une pour des basses concentrations en niobium ( $x = 0,1; 0,2$ ) et l'autre pour des concentrations plus élevées (figure 3-5-2). Par rapport aux résultats structuraux le premier régime correspond à des motifs où les groupements  $[NbO_6]$  sont entourés par des groupements phosphates et le deuxième régime à la situation inverse. La cristallographie des phosphates de niobium et des niobates cristallisés permet une approche des relations entre les données optiques et structurales.

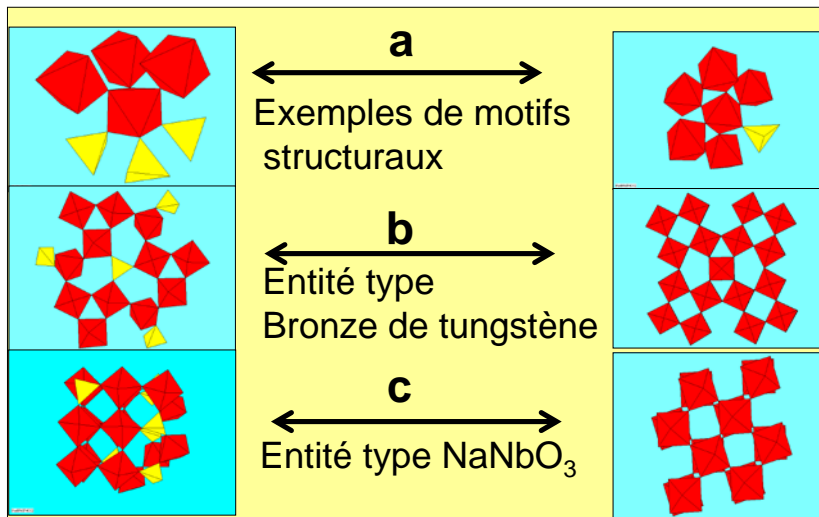
Le motif structural élémentaire expliquant le premier type d'évolution est représenté à la figure 3-5-2. Un atome de niobium, entouré de 6 atomes d'oxygène, va devoir se greffer sur une chaîne phosphatée typique des verres  $NaPO_3$  et sera donc entouré par une proportion importante de groupement  $[PO_4]$ . L'entité suivante peut être construite (figure 3-5-3) autour de l'atome de niobium entouré de 5 groupements phosphates et d'un atome de sodium. Cet environnement conduit à la création d'une liaison covalente courte Nb-O face à la liaison non pontante Na-O plus ionique et donc à une liaison opposée Nb-O plus longue. La création de liaisons courtes est donc liée au taux de sodium dans le verre et à l'existence d'un « pont » Nb-O-Na. La diminution du taux en sodium décroît l'opportunité de création de tels ponts et le mécanisme de Lines devient moins pertinent pour des valeurs élevées de  $x$ .



**Figure 3-5-2 :** Schéma illustrant le premier mécanisme à l'origine des propriétés optiques non linéaires des verres phosphoniobates de sodium. L'octaèdre  $[NbO_6]$  est entouré de cinq groupements phosphates un atome de sodium. La dissymétrie de cet environnement induit un déplacement de l'atome de niobium du centre de l'octaèdre  $[NbO_6]$  avec la création d'une liaison courte face à la liaison non pontante Na-O.

\* La terminologie « bronze » de tungstène s'applique à des composés de formule générale  $Na_xWO_3$  présentant un aspect métallique typique d'un bronze ancien.

Le deuxième mécanisme correspond à des compositions où les rapports du nombre des entités  $(Nb-O-Nb)/(P-O-Nb)$  et  $(Nb-O-Nb)/(P-O-Na)$  augmente ce qui, sur le plan structural, correspond à la création de groupements  $[NbO_6]$  octaédriques liés entre eux par les sommets communs. Des exemples typiques de structures de phosphoniobates cristallisés sont représentés à figure 3-5-3 a. Pour les valeurs de  $x$  les plus élevées, les octaèdres  $[NbO_6]$  s'associent entre eux, par des sommets communs et dans les trois directions de l'espace, les entités formées peuvent avoir des configurations proches de composés type bronze\* de tungstène (figure 3-5-3 b) ou de niobate de sodium (figure 3-5-3 c). L'origine des propriétés optiques est liée aux vibrations collectives de ces entités structurales en accord avec de récentes études de diffusion Raman comparant les spectres des composés cristallisés et vitreux. Les propriétés optiques non linéaires sont alors très dépendantes de cette contribution nucléaire.



**Figure 3-5-3 :** Entités structurales pouvant se former dans les verres  $x \text{Nb}_2\text{O}_5 - (1-x) \text{NaPO}_3$  pour des valeurs de  $x > 0,2$ . (a) un octaèdre  $[\text{NbO}_6]$  s'entoure par un nombre de plus en plus grand d'octaèdres équivalents. (b, c) pour les valeurs de  $x$  les plus élevées, les entités phosphoniobates (b et c gauche) peuvent être comparées à la structure d'un des bronzes de tungstène (b droite) ou de  $\text{NaNbO}_3$  (c droite).

## Annexe 3-6

### **LiPON : composition, sa mise en forme et ses performances.**

Le LiPON nécessite d'être le plus fortement concentré en lithium pour offrir les meilleures performances en conductivité ionique. Les techniques de trempé classique et d'hypertrempé ne permettent pas de le vitrifier. Seules des couches minces performantes peuvent être obtenues sur substrat par pulvérisation cathodique magnétron haute fréquence d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à l'aide d'un gaz de décharge composé à 100 % de  $\text{N}_2$ .

La conductivité ionique la plus importante, donnée par Yu et al, est de  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de 0,54 eV et une fenêtre de stabilité au potentiel de voisin de 5,8 V (cellule Pt/LiPON/Pt) pour une composition de la couche mince correspondant à  $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$  (Yu, 1997). Notons que pour la composition quasi homologue du verre oxyde  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , cette conductivité chute d'un facteur 100. La conductivité ionique augmente donc avec le taux d'azote dans la couche liée à la formation de liaisons P-N<2P, réticulant le réseau phosphate (réseau plus covalent) et, par effet antagoniste, permet une meilleure mobilité des ions lithium (liaisons Li-O plus ionique). Bien qu'étroitement liée au taux d'azote, la conductivité ionique est aussi très sensible à la qualité des couches minces qui dépend des conditions et du type de technique utilisée pour leur mise en forme (techniques de dépôt : pulvérisations cathodique, évaporation thermique, etc.) et de leur morphologie finale (degré de densification de la couche mince, par exemple).

Il est intéressant de noter l'obtention, en 2003, de couches minces d'un électrolyte de composition  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$  présentant une conductivité de  $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  avec une énergie d'activation de 0,46 eV et une fenêtre de stabilité en potentiel d'au moins 5,5 eV. Ces propriétés exceptionnelles peuvent être attribuées à la présence cumulée et bénéficière de l'azote et des deux oxydes formateurs  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2$  assurant une plus grande réticulation du réseau formateur que celle du réseau LiPON et des conséquences qui en découlent sur la conductivité du lithium (Lee, 2003).