

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE**

*École doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*

*Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique*

---

## **Étude du système vitreux $X_2O_3-NaPO_3$ ( $X = Al, B$ ) et caractérisation par spectroscopies de résonance magnétique**

---

Présentée par

**Hanyu HU**

**Soutenue le 24 novembre 2022 devant le jury composé de :**

---

Mme Cyrille ALBERT-MERCIER	Maîtresse de Conférences, HDR, Université Polytechnique Hauts de France	Rapporteuse
Mr Gilles SILLY	Professeur des Universités, Université de Montpellier	Rapporteur
Mme Nadège OLLIER	Directrice de Recherche, École Polytechnique	Examinatrice
Mr Daniel CAURANT	Chargé de Recherche, Chimie ParisTech	Examineur
Mr Christophe VOLKRINGER	Professeur des Universités, Université de Lille	Examineur
Mr Hervé VEZIN	Directeur de Recherche, Université de Lille	Examineur
Mr Grégory TRICOT	Maître de Conférences, HDR, Université de Lille	Directeur de thèse
Mr Giuseppe SICOLI	Chargé de Recherche, Université de Lille	Co-encadrant de thèse

---



*A mes parents.*



# Remerciement

---

La section de remerciements est toujours une source de grands conflits du cœur. D'un côté, c'est la joie immense de finir l'aventure de thèse et d'un autre côté, la tristesse du départ.

Tout à d'abord, je voudrais dire 'Merci Covid', pour m'avoir empêché de retourner voir ma famille et mes amis en Chine pendant ces trois années de thèse. Non, je ne veux pas dire ça. Je recommence.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE) à l'Université de Lille. Je remercie M. Hervé Vezin, le directeur du laboratoire le plus cool du monde, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je voudrais remercier chaleureusement mes rapporteurs de thèse, Mme. Cyrille Mercier et M. Gille Silly, pour avoir le temps de lire mon manuscrit et de supporter mon français malade. Je remercie également l'examinatrice et les examinateurs de thèse, Mme. Nadège Ollier, M. Daniel Caurant, M. Christophe Volkringer, pour votre participation au jury de thèse.

J'adresse ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, M. Grégory Tricot, pour ses soins et ses encouragements durant mes trois années d'études. Dans la vie, il est un homme avec plein d'humour (mais combien de blagues penses-tu vraiment que j'aurais compris avec mon français ?). Au travail, il est une personne très sérieuse et soucieuse du détail. Il n'est jamais négligent lors des réunions de thèse. J'ai beaucoup appris de lui à cet égard. Il m'a également appris à traiter et à simuler les spectres de RMN. Plus encore, je le remercie pour son effort lors du dépôt de ma thèse, qui n'aurait pas été possible sans son aide.

Mes sincères remerciements vont mon co-encadrant de thèse, M. Guiseppe Sicoli, qui est très facile à vivre et ne perd jamais son sourire. Merci à lui pour m'avoir enseigné la théorie de la RPE et comment enregistrer et traiter le spectre RPE. Au-delà de tout ça, je lui remercie pour le taxi gratuit qu'il a fourni les jours de tempête. Merci ! Métro de Lille ! J'ai pu avoir des moments privés avec mon co-encadrant de thèse.

J'adresse un grand merci à Mme. Mercier et Mme. Davy, qui ont écrit les lettres de recommandation pour cette thèse. Sans elles, je ne serais pas arrivé aussi loin dans mon parcours académique.

Je tiens également à remercier les autres membres de notre équipe, Hania, Karima et Claire, pour leurs conseils et leurs encouragements après le séminaire d'équipe. Je remercie les deux Bertrand dans la plateforme RMN de l'Université de Lille, pour la formation de manipulation RMN. Ainsi que de me pardonner de ne pas savoir combien de bêtise que j'ai fait. Je tiens à remercier M. Sébastien Royer qui m'a permis de réaliser la synthèse du verre dans les salles de préparation de son laboratoire.

Un réel merci à mes amis. Cylian, le premier ami français que j'ai rencontré lors d'un voyage en Israël il y a six ans, les innombrables soirées de folie (littéralement) passées ensemble dans la ferme de son père vont me manquer. Hugo, qui a toujours pris le temps de me parler et de m'aider sortir quand j'étais perdu. Emanuella, tous ces voyages d'été et les nombreuses disputes en cours de route (Je sais que je suis un garçon difficile !) resteront un très bon souvenir. Je n'oublierai jamais sa fameuse phrase lorsqu'elle m'a tressé les cheveux « il faut souffrir pour être beau ! ». Théophile, qui a partagé toujours les livres et les films intéressants avec moi. Christophe, mon colocataire pendant le confinement, les longues journées et nuits n'auraient jamais pris fin sans lui. En dehors de cela, j'adresse également un grand merci à Carmen, Paradis et Roger qui ont apporté beaucoup de bons moments dans ma dernière année de thèse (des repas, des soirées, des festivals et L'irlandais !). A mes amis chinois, ChangRui, Yuanshuang et Bingyu, pour des cancans sans fin qu'ils ont racontés et pour des fêtes chinoises que nous avons célébrées ensemble. En particulier, aux mes meilleurs amis au pays, Siyu, Zhiyuang, Jiarui, Dian, merci d'avoir rendu visite et pris soin de mon père qui a eu un accident de voiture au début de cette année.

Je terminerai par remercier mes grands-parents qui m'ont accompagné tout au long de mon enfance et les deux personnes qui m'ont montré comment parler pour la première fois. Merci, maman et papa, pour tout ce que je peux imaginer.

# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>Reference.....</b>	<b>- 6 -</b>

## **Chapitre I**

<b>Techniques expérimentales.....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 9 -</b>
<b>I Les matériaux vitreux : définition, synthèse et caractérisation .....</b>	<b>- 11 -</b>
I.1 Définition générale .....	- 12 -
I.2 Synthèse des verres .....	- 17 -
I.3 Caractérisation des propriétés des verres .....	- 20 -
<b>II Les spectroscopies de Résonance Magnétique .....</b>	<b>- 22 -</b>
II.1 La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	- 22 -
II.2 La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) .....	- 45 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 50 -</b>
<b>References .....</b>	<b>- 51 -</b>

## **Chapitre II**

<b>Étude du système vitreux <math>Al_2O_3</math>-<math>NaPO_3</math>.....</b>	<b>- 59 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 59 -</b>
<b>I État de l'art.....</b>	<b>- 61 -</b>
I.1 Généralités et structure du verre d'aluminophosphate .....	- 61 -
I.2 Études précédentes .....	- 62 -
<b>II Synthèse et caractérisation thermique.....</b>	<b>- 68 -</b>
II.1 Plage de vitrification.....	- 68 -
II.2 Évolution de $T_g$ de verres NAP.....	- 70 -
<b>III Analyse structurale par RMN 1D et 2D .....</b>	<b>- 73 -</b>

III.1	Analyse du noyau $^{23}\text{Na}$ par RMN 1D.....	- 73 -
III.2	Analyse du noyau $^{27}\text{Al}$ par RMN 1D et 2D .....	- 76 -
III.3	Analyse du noyau $^{31}\text{P}$ par RMN 1D et 2D .....	- 82 -
<b>IV</b>	<b>Mise à l'épreuve des données structurales.....</b>	<b>- 92 -</b>
<b>V</b>	<b>Effet de modification de réseau sur les propriétés .....</b>	<b>- 95 -</b>
	<b>Conclusion et Perspectives .....</b>	<b>- 98 -</b>
	<b>References .....</b>	<b>- 100 -</b>

### **Chapitre III**

#### ***Étude du système vitreux $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ ..... - 105 -***

	<b>Introduction .....</b>	<b>- 105 -</b>
<b>I</b>	<b>État de l'art.....</b>	<b>- 107 -</b>
<b>II</b>	<b>Synthèse et caractérisation thermique.....</b>	<b>- 110 -</b>
II.1	Plage de vitrification.....	- 110 -
II.2	Évolution de $T_g$ de verres NBP.....	- 112 -
<b>III</b>	<b>Analyse structurale par RMN 1D et 2D .....</b>	<b>- 115 -</b>
III.1	Analyse du noyau $^{23}\text{Na}$ par RMN 1D.....	- 115 -
III.2	Analyse du noyau $^{11}\text{B}$ par RMN 1D et 2D .....	- 118 -
III.3	Analyse du noyau $^{31}\text{P}$ par RMN 1D et 2D .....	- 125 -
III.4	Détermination de la nature des espèces borates .....	- 137 -
<b>IV</b>	<b>Mise à l'épreuve des données structurales.....</b>	<b>- 140 -</b>
<b>V</b>	<b>Effet de modification du réseau sur les propriétés .....</b>	<b>- 142 -</b>
	<b>Conclusion et Perspectives .....</b>	<b>- 145 -</b>
	<b>References .....</b>	<b>- 147 -</b>

### **Chapitre IV**

#### ***Étude du système vitreux $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ ..... - 151 -***

	<b>Introduction .....</b>	<b>- 151 -</b>
<b>I</b>	<b>État de l'art.....</b>	<b>- 153 -</b>
I.1	Étude de verres d'aluminoborophosphate .....	- 153 -



I.2	Applications de verres d'aluminoborophosphate.....	- 154 -
<b>II</b>	<b>Détermination de la plage de vitrification du système <math>Al_2O_3</math>-<math>B_2O_3</math>-<math>NaPO_3</math>.....</b>	<b>- 158 -</b>
II.1	Synthèses .....	- 158 -
II.2	Plage de vitrification.....	- 160 -
<b>III</b>	<b>Structure et propriétés des verres NABP .....</b>	<b>- 166 -</b>
III.1	Caractérisation thermique .....	- 167 -
III.2	Analyse de l'ordre local par RMN 1D et relation structure/propriétés.....	- 170 -
	<b>Conclusion et Perspectives .....</b>	<b>- 174 -</b>
	<b>References .....</b>	<b>- 175 -</b>

## **Chapitre V.**

	<b>Analyse structurale de verres dopés au <math>Nd_2O_3</math> par résonance magnétique électronique et nucléaire .....</b>	<b>- 179 -</b>
	<b>Introduction .....</b>	<b>- 179 -</b>
<b>I</b>	<b>État de l'art.....</b>	<b>- 181 -</b>
<b>II</b>	<b>Étude de verres NABP par RMN et RPE.....</b>	<b>- 186 -</b>
II.1	Synthèse .....	- 186 -
II.2	Analyse structurale du réseau vitreux par RMN .....	- 187 -
II.3	Analyse structurale de $Nd^{3+}$ par RPE .....	- 189 -
II.4	Un modèle dérivé par analyse RPE/RMN.....	- 205 -
<b>III</b>	<b>Conclusion et Perspectives.....</b>	<b>- 208 -</b>
	<b>References .....</b>	<b>- 210 -</b>
	<b>Conclusion générale et Perspectives.....</b>	<b>- 213 -</b>



# Introduction générale

---



Ce travail de thèse porte sur les verres de phosphate. Comparés à leurs homologues silicatés, les verres de phosphate présentent des propriétés bien différentes comme des caractéristiques thermiques plus basses, des coefficients d'expansion thermique plus importants, une transparence dans l'UV, un pouvoir d'acceptation plus important mais également une stabilité (thermique et chimique) beaucoup plus faible. Ce dernier point est souvent considéré comme la principale limitation à l'utilisation des verres de phosphate. Il a toutefois été montré que l'insertion d'oxyde(s) trivalent(s) dans les formulations de verre permettait d'améliorer cette stabilité. L'insertion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est par exemple connue depuis les années 1940 pour améliorer significativement la résistance à l'eau [1] et il a été montré que la cristallisation des verres est fortement limitée par l'ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [2,3]. Une fois leur stabilité améliorée, les verres de phosphate peuvent être utilisés dans de nombreux domaines techniques (santé, optique, énergie). De nombreuses études ont donc été menées sur les verres d'alumino- ou de boro-phosphate [4-10]. Néanmoins, les mécanismes exacts d'insertion des atomes d'Al et de B dans les matrices vitreuses phosphatées et les relations structures/propriétés de ces systèmes ne sont pas clairement établis ou ne paraissent pas totalement satisfaisantes. Cette thèse portera donc sur l'étude des systèmes vitreux  $\text{X}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  avec  $\text{X}=\text{Al}, \text{B}$ . Le choix s'est porté sur le métaphosphate de sodium comme matrice de départ du fait de sa simplicité structurale et de ses basses caractéristiques thermiques ( $T_g = 287^\circ\text{C}$ ).

Le travail s'articulera autour de la synthèse des matériaux (par la technique de trempe d'un fondu), de la caractérisation des propriétés (au travers de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la caractérisation structurale (ordre local et à moyenne distance). Cette caractérisation se fera grâce à la spectroscopie de RMN des solides qui a montré son efficacité dans les études des verres de phosphate [11-15]. En complément des analyses 1D des noyaux  $^{31}\text{P}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{11}\text{B}$  (qui permettront de déterminer la nature des différents polyèdres), des expériences de RMN de corrélation seront mises en place afin de sonder les interactions entre ces différents polyèdres. Quelques études sur l'application de la RMN de corrélation sur les systèmes  $\text{X}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  sont disponibles dans la littérature [7,8,10,16], mais notre travail ne sera pas basé sur les mêmes informations et sera ainsi complémentaire à ces articles. En effet, l'équipe du prof. H. Eckert a mené des études par la technique REDOR qui permet

une quantification des interactions sans donner d'information sur la nature exacte des liaisons. Notre travail basé sur l'édition de cartes de corrélation à 2 dimensions (par les techniques HMQC et DQSQ) permettra de visualiser directement les connectivités chimiques, de caractériser la nature de ces liaisons et de permettre une analyse fine des spectres RMN 1D  $^{31}\text{P}$  qui sont sous-exploités dans la littérature. Le travail se conclura par une étude sur quelques compositions vitreuses dopées au  $\text{Nd}^{3+}$ . Ces verres, importants pour leurs propriétés optiques [17-20], seront analysés dans ce travail par spectroscopie RPE.

Le manuscrit de 216 pages se composera de cinq chapitres :

Le premier chapitre permettra de définir les objets et techniques de cette étude. Nous y présenterons dans un premier temps ce qu'est un verre en général et un verre de phosphate en particulier avant de présenter les méthodes de synthèse et de caractérisation des propriétés utilisées au cours de ce travail. Les techniques de caractérisation structurale (à savoir la RMN et la RPE) seront présentées dans un second temps.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude du système  $x\text{Al}_2\text{O}_3-(100-x)\text{NaPO}_3$ . Nous présenterons dans un premier temps les généralités sur les verres d'alumino-phosphate puis rappellerons les données disponibles sur ce système dans la littérature. Seront ensuite présentés nos résultats sur la synthèse et l'évolution de la  $T_g$  et sur la caractérisation structurale par RMN 1D/2D. Le chapitre se conclura par la confrontation entre les évolutions de propriétés et de structure, ce qui nous permettra d'identifier les motifs structuraux à l'origine des modifications de  $T_g$ .

Le troisième chapitre portera sur le système  $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)\text{NaPO}_3$  et adoptera un schéma de construction similaire au deuxième chapitre. Il débutera donc par une présentation des données de la littérature, continuera par une partie sur nos résultats (synthèse, évolution de  $T_g$  et caractérisation structurale par RMN 1D/2D) et se conclura par l'établissement des relations structure/propriétés pour ce système.

Le quatrième chapitre se focalisera sur l'étude préliminaire du système 'ternaire'  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ . Après avoir présenté les quelques applications techniques utilisant ce type de verre, le chapitre se focalisera sur la détermination de la plage de vitrification de ce système. Cette étude préliminaire se finira par une discussion générale sur les relations entre la  $T_g$  et quelques caractéristiques structurales (rôle du sodium et coordination des atomes d'Al et de B).

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude par RPE de verres dopés au  $\text{Nd}^{3+}$ . Il débutera par un état d'art sur l'étude des verres par les techniques RPE. Seront ensuite présentés nos résultats sur la caractérisation structurale par RPE 1D/2D. Le chapitre se conclura par un modèle proposé de la structure de l'environnement nucléaire local autour des ions  $\text{Nd}^{3+}$ .

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale reprenant les principaux résultats de cette étude et détaillant les pistes à suivre pour continuer ce travail.

## Reference

- (1) Kreidl, N. J.; Wely, W. A. Phosphates in Ceramic Ware : IV, Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1941**, *24* (11), 372–378.
- (2) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Fong, S. K.; Gerrard, L. A. The Influence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (28–29), 2993–3001.
- (3) Takebe, H.; Harada, T.; Kuwabara, M. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  Addition on the Thermal Properties and Density of Barium Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (6–7), 709–713.
- (4) Brow, R. K. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (4), 913–918.
- (5) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L. Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (4), 919–928.
- (6) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L. Local Structure of  $x\text{Al}_2\text{O}_3$ -(1 - x) $\text{NaPO}_3$  Glasses: An NMR and XPS Study. *J American Ceramic Society* **1990**, *73* (8), 2293–2300.
- (7) Zhang, L.; Eckert, H. Short- and Medium-Range Order in Sodium Aluminophosphate Glasses: New Insights from High-Resolution Dipolar Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (18), 8946–8958.
- (8) Aitken, B. G.; Youngman, R. E.; Deshpande, R. R.; Eckert, H. Structure–Property Relations in Mixed-Network Glasses: Multinuclear Solid State NMR Investigations of the System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :(30 - x ) $\text{P}_2\text{O}_5$ :70 $\text{SiO}_2$ . *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (8), 3322–3331.
- (9) Lee, E. T. Y.; Taylor, E. R. M. Compositional Effects on the Optical and Thermal Properties of Sodium Borophosphate Glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66* (1), 47–51.
- (10) Raskar, D.; Rinke, M. T.; Eckert, H. The Mixed-Network Former Effect in Phosphate Glasses: NMR and XPS Studies of the Connectivity Distribution in the Glass System  $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ . *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (32), 12530–12539.
- (11) Tricot, G. Mixed Network Phosphate Glasses: Seeing Beyond the 1D  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR Spectra With 2D X/ $^{31}\text{P}$  NMR Correlation Maps. In *Annual Reports on NMR*



*Spectroscopy*; Elsevier, 2019; Vol. 96, pp 35–75.

(12) Tricot, G. Insertion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Zinc Metaphosphate Glasses: New Insights from 1D/2D Solid State NMR. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (17), 9210–9218.

(13) Tricot, G.; Trébosc, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L. The D-HMQC MAS-NMR Technique. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier, 2014; Vol. 81, pp 145–184.

(14) Muñoz-Senovilla, L.; Tricot, G.; Muñoz, F. Kinetic Fragility and Structure of Lithium Borophosphate Glasses Analysed by 1D/2D NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (34), 22777–22784.

(15) Rajbhandari, P.; Chen, Y.; Doumert, B.; Montagne, L.; Tricot, G. Investigation of Zinc Alkali Pyrophosphate Glasses. Part II: Local and Medium Range Orders Analysed by 1D/2D NMR. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *155*, 23–29.

(16) Eckert, H. Short and Medium Range Order in Ion-Conducting Glasses Studied by Modern Solid State NMR Techniques. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224* (10–12), 1591–1654.

(17) Jiang, S.; Myers, M.; Peyghambarian, N. Er<sup>3+</sup> Doped Phosphate Glasses and Lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *239* (1–3), 143–148.

(18) Jiang, S.; Luo, T.; Hwang, B.-C.; Smekatala, F.; Seneschal, K.; Lucas, J.; Peyghambarian, N. Er<sup>3+</sup>-Doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers with High Gain per Unit Length. **2000**, 5.

(19) Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Golubev, N. V.; Savinkov, V. I. Optical Phosphate Glass. 2426701, August 20, 2011.

(20) Patrikeev, A. P.; Belousov, S. P.; Gerasimov, V. M.; Ignatov, A. N.; Pozdnjakov, A. E.; Surkova, V. F.; Avakjants, L. I. Phosphate Laser Glass. Russian Patent 2 500 059 C1, November 27, 2013.



# Chapitre I

## Techniques expérimentales

---

### Introduction

Ce chapitre vise à définir les protocoles des synthèses réalisées et les différentes techniques de caractérisation employées au cours de cette thèse. Il commencera par une partie sur les matériaux vitreux. Après avoir brièvement expliqué ce qu'est un verre, nous présenterons la voie de synthèse (trempe d'un fondu) et les techniques de caractérisation (analyse enthalpique différentielle, et diffraction des rayons X) utilisées dans cette thèse. Nous nous focaliserons dans la seconde partie sur les principes et les techniques avancées de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), en détaillant notamment les séquences de corrélation employées dans ce travail.



## I Les matériaux vitreux : définition, synthèse et caractérisation

Le verre a été utilisé comme matériau par l'Homme dès le début de la civilisation humaine. À l'époque préhistorique, l'obsidienne (verre volcanique naturel) était déjà utilisée pour fabriquer des outils comme des pointes de flèches et des couteaux.

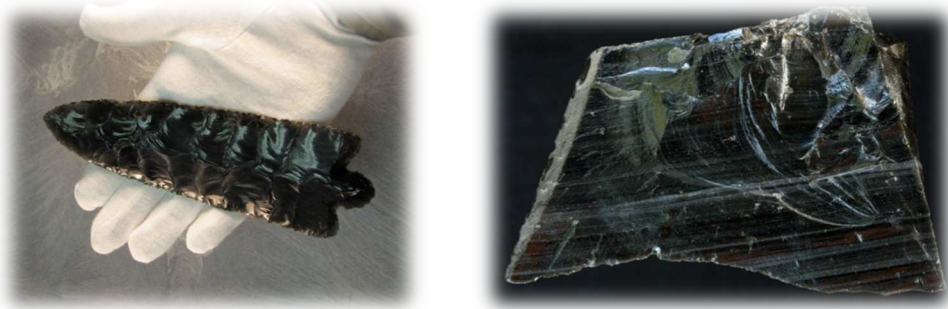


Figure I-1. Arme et outil tranchant faits par l'obsidienne [1,2].

La première production en masse de verre est datée de 2000 ans avant J.C. Les Égyptiens utilisaient du verre coloré pour la décoration, comme colliers, bijoux ou ustensiles [3]. Par la suite, la technique de la fabrication du verre a évolué progressivement. Certaines innovations ont révolutionné cette industrie comme l'invention de la canne à souffler (environ 1 siècle avant J.C.) [4], du verre plat à vitre (1er siècle avant notre ère), du verre clair dits « cristallo » (à partir du XVe siècle) [5] ou du verre flotté dit « FLOAT » (1952) [6]. Grâce aux développements de la technologie verrière, le temps où le verre n'était utilisé que comme récipient ou vitrage est révolu. Le verre est désormais utilisé dans de nombreux domaines techniques pour des systèmes optiques (lunettes, microscopes), dans les télécommunications (fibres optiques, écrans de smartphones), la santé (biomatériaux), l'énergie (verre laser) [7-9] ou en tant que matrices de confinement de déchets nucléaires [10-12]. De nos jours un nouveau type de verres dits « intelligents » est également développé. Ces verres ont acquis de nouvelles fonctionnalités, généralement par un dépôt de couche mince à la surface du verre qui confère aux matériaux des propriétés autonettoyantes [13,14], antibactériennes [15,16] ou électrochromes [17,18]. Finalement, les objets en verres sont omniprésents dans notre vie de tous les jours, pour citer la description d'un célèbre fabricant de verre Corning : « Nous sommes à l'âge du verre » [19]. Nous allons dans la suite définir d'un point de vue scientifique ce qu'est un verre puis nous présenterons comment les verres ont été préparés et caractérisés dans ce travail.

## I.1 Définition générale

### I.1.i Aspect thermodynamique

Le verre naturel dit obsidienne est créé lors des éruptions volcaniques. La lave est formée par fusion de roches magmatiques puis alors refroidie rapidement quand elle est en contact avec l'air et se transforme en obsidienne. Ce phénomène, la transition de la lave (état liquide) à l'obsidienne (état vitreux), peut être expliqué à l'aide de la courbe de l'évolution d'une grandeur thermodynamique (le volume  $V$  ou l'enthalpie  $H$ ) au cours du refroidissement. Cette évolution est reportée dans la Figure I-2.

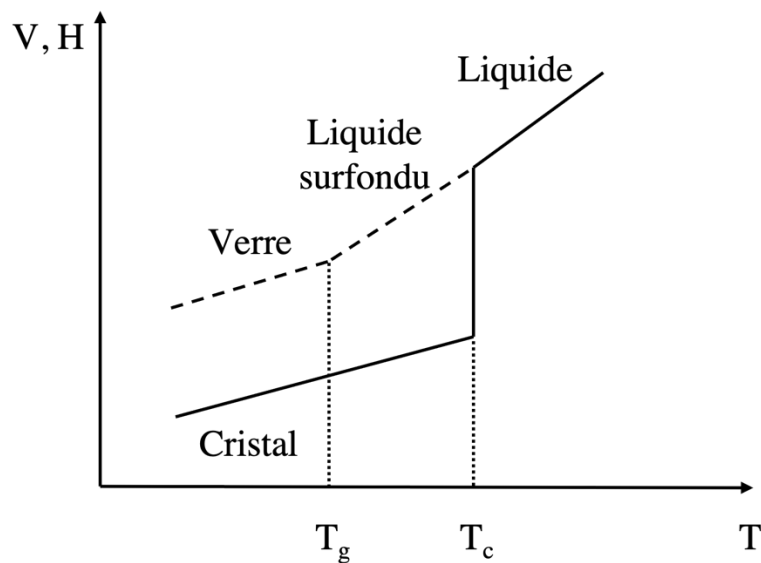


Figure I-2. Variation du volume spécifique  $V$  ou de l'enthalpie  $H$  avec la température.

Partant d'un liquide à une température élevée, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction. Lorsque la température de cristallisation ( $T_c$ ) est atteinte, deux phénomènes vont se produire, selon la nature du liquide :

- La ligne pleine indique le liquide où la cristallisation a eu lieu et une chute discontinue de  $V$  est observée dans la courbe. Ce n'est que lorsque la cristallisation du liquide est terminée que la température du système commence à baisser davantage.
- La ligne en pointillés indique les liquides où la cristallisation ne se produit pas et où une diminution continue de  $V$  est observée dans la courbe. Le liquide se transforme en un liquide surfondu. Sa viscosité augmente

continuellement lorsque la température diminue. Jusqu'à ce que la pente de la courbe soit similaire à celle d'un cristal solide ou que la viscosité de la substance atteigne  $10^{12}$  Pa.s selon Zarzycki [20], auquel moment la substance prend la nature d'un solide. La température à laquelle cela se produit est connue comme la température de transition, notée  $T_g$ .

#### I.1.ii Aspect structural

La structure du verre a été proposée pour la première fois par D.I. Mendeleev qui estime que le verre est un composé amorphe et n'a pas de composition chimique fixe [21]. G. Tammann voit le verre comme un liquide surfondu [22]. De plus, l'hypothèse de la structure du verre comprend également la théorie des cristaux par A.A. Lebedev [23] et la théorie du réseau désordonné continu par W.H. Zachariasen [24]. Parmi tous les modèles, le modèle de Zachariasen est le plus répandu. En 1932, W.H. Zachariasen a publié un article appelé «The Atomic Arrangement in Glass» [24]. Il a signalé que le verre est un composé amorphe à l'opposé des structures cristallines. Un composé amorphe présente seulement un ordre à courte distance (quelques distances interatomiques), mais plus aucun ordre à grande distance. Aussi il a pris l'exemple de la structure en verre de silice pour démontrer le désordre de la disposition des éléments structuraux (Figure I-3). Dans le réseau du verre de silice, chaque atome de silicium et quatre atomes d'oxygène environnants forment un tétraèdre silicium-oxygène. Ces tétraèdres sont connectés les uns aux autres selon un angle, formant ainsi un réseau aléatoire en trois dimensions (Figure I-3, droite) qui est différent de la structure de quartz cristallin qui présente un motif d'organisation de ces atomes périodiques (Figure I-3, gauche).

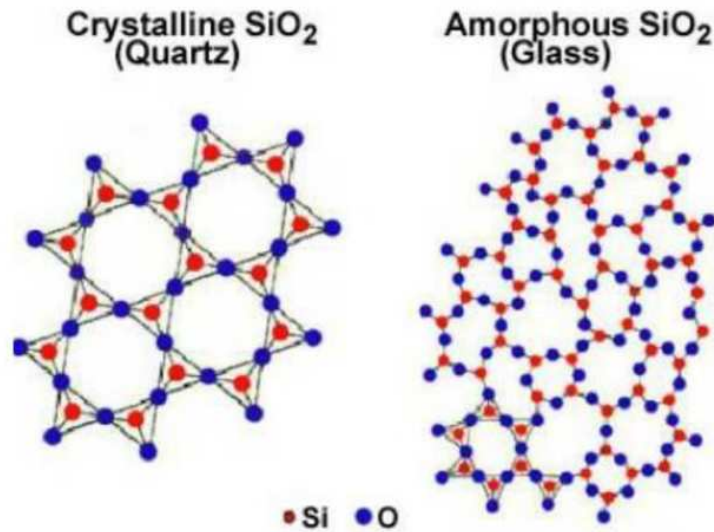


Figure I-3. Schéma du réseau du Quartz (gauche) et du verre de silice (droite).

### I.1.iii Définition

Plusieurs définitions sur le verre peuvent être trouvées. Le verre est souvent défini comme un matériau solide, transparent, fragile à la contrainte mais stable au feu et chimiquement inerte mais cette définition n'est pas précise parce qu'elle fait référence au verres utilisées dans les applications courantes et non pas au verre en tant qu'objet scientifique. En combinant les aspects thermodynamiques et structuraux montrés précédemment, Zarzycki [20] a proposé en 1982 une définition qui est encore largement acceptée de nos jours :

« *Un verre est un solide métastable, non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.* »

### I.1.iv Classification des oxydes

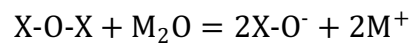
Zachariasen [24] a également classé les oxydes en trois catégories : les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires.

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent former un verre à eux seuls. Leurs coordinations sont souvent de trois ou quatre, comme le silicium (SiO<sub>2</sub>), le bore (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), le germanium (GeO<sub>2</sub>), l'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) etc. Si un verre est composé par plusieurs formateurs de réseau, il est courant d'observer un effet qui s'appelle l'effet de formateurs de réseau mixte (Mixte Network Former Effects,



MNFE) [25]. Cet effet permet d'ajuster les propriétés du verre, y compris la conductivité ionique, la température de la transition vitreuse etc.

Les modificateurs ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Leurs coordinations sont souvent supérieures à six. Par exemple le sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), le potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ), le calcium ( $\text{CaO}$ ), le baryum ( $\text{BaO}$ ) etc. Mais ils peuvent facilement casser des liaisons entre les formateurs et créer des liaisons ioniques. Autrement-dit, les oxygènes pontants ( $\text{X-O-X}$ ) sont transformé aux oxygènes non-pontant ( $\text{X-O}^-$ ) ou X est un élément formateur (Si, P, B...). La réaction peut être décrite comme suivie :



*Équation I-1*

Cependant, certains éléments de cette catégorie peuvent jouer un rôle différent : celui de compensateur de charge qui compense la charge d'autres formateurs de réseau, comme le bore tétraédrique  $[\text{BO}_4]^-$  ou l'aluminium  $[\text{AlO}_4]^-$  [26].

Les intermédiaires de réseau ne peuvent pas former des verres par eux-mêmes. Cependant, en fonction de la composition de verre et des éléments auxquels ils sont liés, ils peuvent agir comme des formateurs ou des modificateurs. Leurs coordinations sont souvent entre quatre et six. Par exemple l'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le titane ( $\text{TiO}_2$ ), le zinc ( $\text{ZnO}$ ) sont des oxydes intermédiaires.

### I.1.v Verre de phosphate

#### I.1.v.a Généralité

En général, le verre tel que nous le connaissons est souvent composé de la famille des verres silicates. Ils sont utilisés comme le vitrage pour le bâtiment, les conteneurs en verre ou la verrerie d'art. Cependant, les verres de phosphate procèdent des propriétés différentes, telles que des caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion) plus basses, des coefficients d'expansion thermique plus importants, une transparence dans le domaine de l'ultra-violet et un bon pouvoir d'acceptation des autres éléments. La dernière propriété qui rend le développement des verres de phosphate intéressant est due au charge élevé de l'ion de phosphore qui fait du phosphore l'élément dont le champ électrostatique est le plus fort parmi les formateurs de réseau selon Dietzel [27] (P :

$2,16 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$  ; Si :  $1,54 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$  ; B :  $1,39 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$  ). C'est cette propriété qui rend les fondus de phosphate dissociatifs [28]. De ce fait, les verres de phosphate sont utilisés dans des nombreuses applications comme les joints verre-métal [29], les conducteurs ioniques [30], dispositifs optiques [31,32], la fabrication de verre laser [8,33,34], le traitement de déchets nucléaire [35-37] etc.

#### *1.1.v.b Structure*

Le réseau de phosphate est un assemblage de tétraèdres  $[\text{PO}_4^{3-}]$ . Ce tétraèdre possède quatre sites d'oxygène, permettant la formation de liaisons entre les formateurs de réseau ou de liaisons ioniques avec les modificateurs de réseau. Dans un réseau de phosphate pur, avec l'ajout des oxydes de modificateur, la liaison P-O-P sera coupée par cation de modificateur et formera une liaison ionique (P-O<sup>-</sup>), dit-on la dépolymérisation de réseau phosphate. Les espèces phosphates sont classifiées en quatre familles selon la dépolymérisation en utilisant une notion  $Q^n$  (où n représente le nombre liaison P-O-P) analogue à celle utilisée par Lippmaa pour décrire les entités silicatées [38] (Figure I-1) :

- a)  $Q^3$  ( $O/P = 2,5$ ) : Ultraphosphate, les tétraèdres phosphates sont connectés à trois autres tétraèdres phosphates, ce qui permet de former un réseau tridimensionnel.
- b)  $Q^2$  ( $O/P = 3$ ) : Métaphosphate, les tétraèdres phosphates sont reliés à deux autres tétraèdres phosphates. Ils forment des chaînes infinies ou des cycles ;
- c)  $Q^1$  ( $O/P = 3,5$ ) : Pyrophosphate, les tétraèdres phosphates ne sont que reliés à un autre tétraèdre phosphate. Il se trouve deux configurations différentes : soit ils sont connectés à d'autres tétraèdres pyrophosphates pour former un dimère  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , soit ils sont situés en fin de chaînes phosphatées ;
- d)  $Q^0$  ( $O/P = 4$ ) : Orthophosphate, les tétraèdres phosphates ne sont connectés à aucun autre tétraèdre phosphate. Il s'agit donc de phosphates isolés  $\text{PO}_4^{3-}$  ;

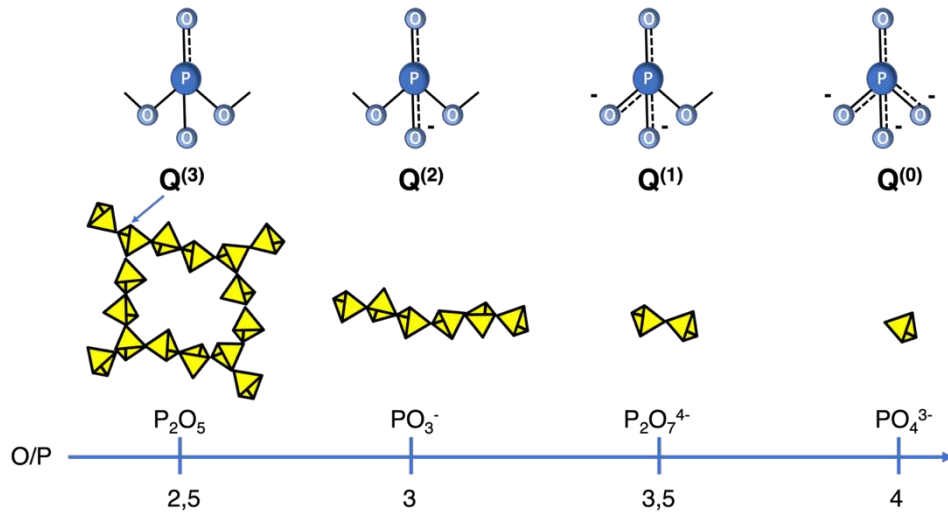
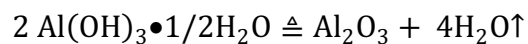


Figure I-4. Nomenclature du réseau de phosphate pur.

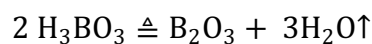
Il faut noter qu'un site  $Q^4$  n'existe pas dans le réseau phosphate en comparant avec les verres de silicate.

## I.2 Synthèse des verres

Ce travail de thèse porte sur les verres de système  $X_2O_3$ - $NaPO_3$  avec  $X = Al$  et/ou  $B$ . Les verres préparés dans ce travail sont donc basés sur les oxydes de bore ( $B_2O_3$ ), d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) et sur l'hexamétaphosphate de sodium ( $NaPO_3$ )<sub>n</sub>. Cependant, les oxydes  $B_2O_3$  et  $Al_2O_3$  n'ont pas été utilisés directement car le premier réagit rapidement avec l'humidité pour former de l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) et le second est connu pour être très réfractaire et ne pas facilement se dissoudre dans les fondus phosphatés. De ce fait, nous avons choisi d'utiliser les précurseurs  $Al(OH)_3 \cdot 1/2H_2O$  (Sigma-Aldrich, 50-57% d' $Al_2O_3$ ) et  $H_3BO_3$  (Sigma,  $\geq 99,5\%$ ), pour obtenir  $Al_2O_3$  et  $B_2O_3$  respectivement par une réaction de décomposition notée ci-dessous :



Équation I-2



Équation I-3

## I.2.i Prétraitement

Avant d'être fondu, les précurseurs ( $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) sont pesés dans un creuset platine-or et intimement broyés pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel subit un prétraitement thermique pendant une nuit décrit sur la Figure I-5. Ce prétraitement a deux fonctions :

- Décomposition de précurseurs ;
- Création de liaisons entre les oxydes pour réduire la volatilisation lors de la fusion.

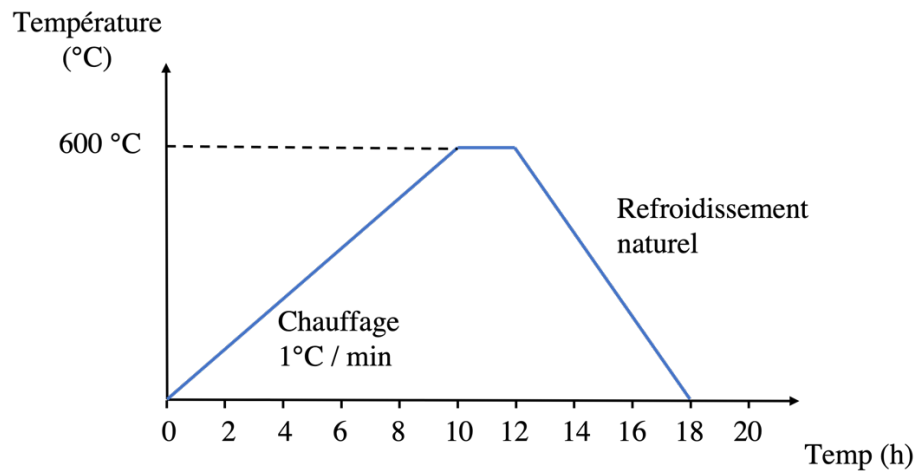


Figure I-5. Prétraitement thermique utilisé pour la synthèse de verre.

## I.2.ii Fusion

L'étape suivante de la préparation des verres consiste en l'étape de fusion. Celle-ci se caractérise par une température et un temps de fusion. Ces deux paramètres sont optimisés pour éviter une volatilisation trop importante (notamment de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) tout en assurant une bonne homogénéité du fondu et donc du verre obtenu. Dans nos études, nous avons choisi des temps de fusion compris entre 2 et 20 minutes et nous avons utilisé des températures de fusion allant de 900°C pour le  $\text{NaPO}_3$  seul à 1500°C pour des compositions contenant d'importantes quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'étape finale consiste à refroidir rapidement le fondu pour préparer le verre. Selon la composition, il y a deux façons de tremper le fondu :

- a) Si le fondu est fluide (cas des verres riches en oxyde de phosphore), il est coulé sur une plaque en laiton et le refroidissement se fait à l'air (Figure I-6) ;
- b) Si le fondu est visqueux et difficile à couler (cas des verres riches en oxyde de bore et/ou aluminium), il est refroidi en trempant le fond du creuset directement dans un béccher rempli d'eau.



Figure I-6. Photos d'une trempe d'un verre.

Parce que les verres de phosphate sont hygroscopiques, les échantillons sont immédiatement stockés après la synthèse sous vide dans des sacs en plastiques.

#### 1.2.iii Suivi de perte de masse, $\Delta m/m$

Comme évoqué précédemment, il est possible d'avoir une volatilisation de  $B_2O_3$  ou de  $P_2O_5$  lors de la fusion. Il convient de vérifier si cette volatilisation n'est pas trop importante. Pour cette raison, nous avons choisi de réaliser un suivi de perte de masse après la fusion. Ce suivi de perte de masse est basé sur la différence entre la masse de verre attendue et la masse de verre effectivement obtenue. Cette différence est ensuite normalisée par rapport à la masse de verre attendue. Ce paramètre, appelé par la suite la perte de masse  $\Delta m/m$ , sera donné en pourcentage et sera systématiquement reporté dans notre étude. Nous considérerons dans la suite qu'un  $\Delta m/m$  supérieur à 5% nécessite de modifier les paramètres de fusion et de refaire une synthèse.

### 1.3 Caractérisation des propriétés des verres

#### 1.3.i Mesure de la température de transition vitreuse par analyse enthalpique différentielle

Le principe de base de l'AED est que lorsque les échantillons subissent des changements de phase, des transitions vitreuses et des réactions chimiques, ils absorbent ou libèrent de la chaleur. Le compensateur de l'AED peut alors mesurer comment le flux de chaleur peut être augmenté ou diminué pour maintenir identiques les températures de l'échantillon ( $T_E$ ) et d'une référence ( $T_R$ ) (Voir Figure I-7).

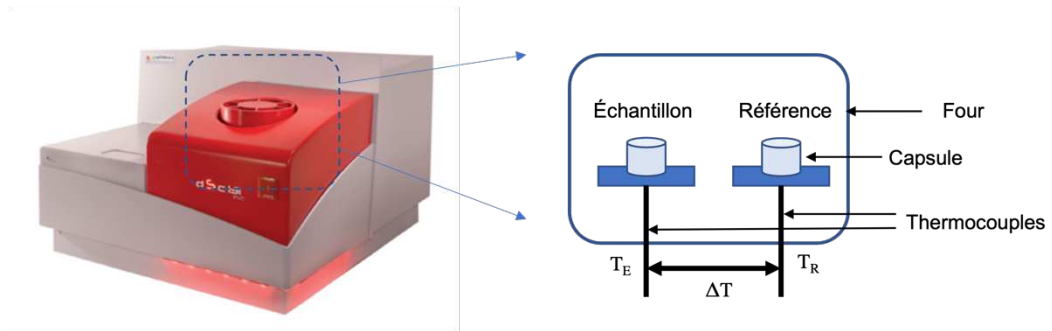


Figure I-7. Photo de l'appareil SETARAM DSC 131 et schéma simplifié du dispositif.

Les appareils d'AED que nous avons utilisés sont l'appareil SETARAM DSC 131 et SETARAM SETSYS. Les échantillons ont été réduits en poudre et environ 10 mg ont été placés dans des capsules d'aluminium ou de platine scellées. Toutes les mesures ont été faites avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les thermogrammes ont permis de déterminer la température du début de transition ( $T_{g(onset)}$ , noté  $T_g$ ), du début de cristallisation ( $T_x$ ), et de la cristallisation ( $T_c$ ). La différence entre la  $T_x$  et le  $T_g$  nous a permis d'évaluer la stabilité thermique [39] (Voir Figure I-8).

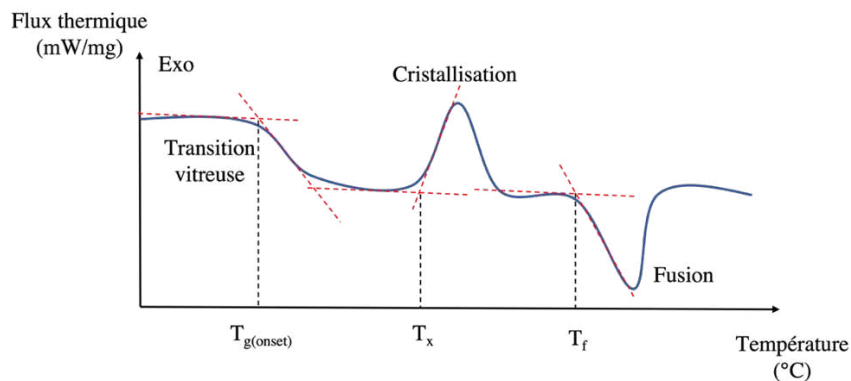


Figure I-8. Thermogramme représentatif d'un verre par AED.

## I.3.ii Vérification de caractère amorphe des échantillons par DRX

Le principe de la Diffraction des Rayons (DRX) est que l'interaction des rayons X incidents avec l'échantillon produit une interférence lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg (Équation I-4). Si les atomes dans l'échantillon sont ordonnés, c'est-à-dire que l'échantillon a le caractère d'un cristal, alors ces ondes interférométriques seront superposables dans certaines directions, et si les atomes dans l'échantillon sont désordonnés (amorphe), ces ondes interférométriques s'annulent. Ainsi, pour certains angles de déviation ( $2\theta$ ) du faisceau, la diffraction des rayons X peut être détectée et ce sont les pics du diagramme de diffraction. Cet angle de déviation est caractéristique du cristal. De ce fait, l'analyse XRD nous permet de connaître la présence et la nature des phases cristallines dans le verre. (Figure I-9).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Équation I-4

Où  $d$  est la distance entre les plans de diffraction,  $\theta$  est l'angle d'incidence,  $n$  est nombre entier appelé « ordre de diffraction » et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement.

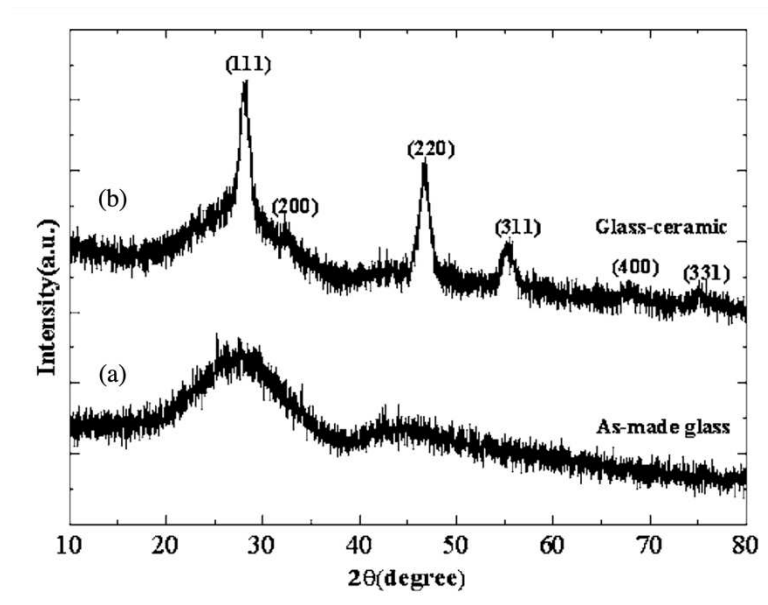


Figure I-9. Diffratogramme XRD du verre et du verre cristallisé [40].

Comme dans la Figure I-9, la présence du signal large (a) signifie que l'échantillon est amorphe et si le motif du pic fin (b) est présent dans l'échantillon, alors il y a des phases cristallines.

Les appareils de DRX que nous avons utilisés sont l'appareil Philips – Panalytical X'Pert Pro. Toutes les mesures ont été réalisées sur un intervalle angulaire compris entre 10° et 80°. Le temps d'acquisition pour chaque point était de 1 seconde avec un pas de 0,02°.

## II Les spectroscopies de Résonance Magnétique

### II.1 La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

En 1946, Purcell [41] et Bloch [42] ont découvert presque en même temps le phénomène physique de résonance magnétique nucléaire, c'est-à-dire que les noyaux magnétiques absorbent sélectivement l'énergie des radiofréquences (*rf*) spécifiques dans un champ magnétique puissant et qu'une transition de niveau d'énergie nucléaire se produit. Aujourd'hui, la RMN est devenue l'une des méthodes d'analyse de structure les plus importantes, elle est largement utilisée en chimie, physique, biologie, médecine et dans d'autres disciplines. Dans cette thèse, la technologie RMN appliquée aux solides a été utilisée pour étudier l'environnement chimique, la connectivité atomique, la proximité spatiale des atomes de formateurs du verre pour déterminer la structure de réseau vitreux.

#### II.1.i Rappels théoriques

La RMN est une technique permettant d'étudier les noyaux atomiques. Cependant, tous les noyaux ne peuvent pas être observés par RMN. Il existe trois catégories de noyau basées sur la valeur du nombre quantique de spin  $I$  qui découle de la parité du numéro atomique  $Z$  et du nombre de masse des différents isotopes.



	Nombre quantique de spin $I$	Numéro de masse	Numéro atomique	Exemples
1	0	Pair	Pair	$^{12}_6\text{C}$ , $^{16}_8\text{O}$ , $^{32}_{16}\text{S}$
2	1, 2, 3, ...	Pair	Impair	$^2_1\text{H}$ , $^{10}_5\text{B}$ , $^{14}_7\text{N}$
3	1/2 3/2, 5/2	Impair	Pair ou impair	$^1_1\text{H}$ , $^{13}_6\text{C}$ , $^{19}_9\text{F}$ , $^{31}_{15}\text{P}$ $^{11}_5\text{B}$ , $^{27}_{13}\text{Al}$ , $^{23}_{11}\text{Na}$

Tableau II-1. Les catégories des noyaux selon la valeur du nombre quantique de spin.

En raison de leur spin nul, les noyaux de la catégorie 1 ne présentent pas de phénomène de résonance magnétique nucléaire et ne peuvent donc pas être analysés par cette technique.

Dans le cas d'un noyau atomique de spin non nul (catégories 2 et 3), il est possible d'avoir le phénomène de RMN. En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les niveaux de spins nucléaires sont dégénérés. En revanche, lorsqu'ils sont présentés sous un champ magnétique externe  $B_0$  (en T), du fait de l'interaction du moment magnétique ( $\mu$ ) et du champ magnétique externe, le moment magnétique nucléaire s'oriente suivant la direction de  $B_0$  ou dans le sens opposé. Ce moment magnétique ( $\mu_0$ , en A·m<sup>2</sup>) est proportionnel au nombre de spin nucléaire et s'exprime par l'Équation II-1.

$$\mu_0 = \gamma I \hbar$$

Équation II-1

Où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique (en rad·s<sup>-1</sup>·T<sup>-1</sup>) et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Selon le nombre quantique magnétique  $m$  ( $m = I, I-1, \dots, -I$ ), l'orientation de moment magnétique se différencie et le niveau d'énergie du spin peut être quantifié. La différence entre les deux niveaux d'énergie est proportionnelle au rapport gyromagnétique du noyau analysé et au champ magnétique externe selon l'Équation II-2.

$$\Delta E = \frac{\mu B_0}{I} = 2\mu B_0 = \gamma \hbar B_0$$

Équation II-2

Le moment magnétique s'oriente d'un côté en tournant autour de la direction du champ magnétique externe à un certain angle ( $\theta$ ) par rapport à l'axe de rotation. Ce mouvement s'appelle « Précession de Larmor » (Figure II-1, Gauche) et s'effectue à une certaine fréquence appelée fréquence de Larmor  $\nu_0$ .

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Équation II-3

Pour un noyau de spin  $1/2$ , deux niveaux d'énergie appelés  $\alpha$  et  $\beta$  ou états  $1/2$  et  $-1/2$  sont alors présents (Figure II-1, Droite).

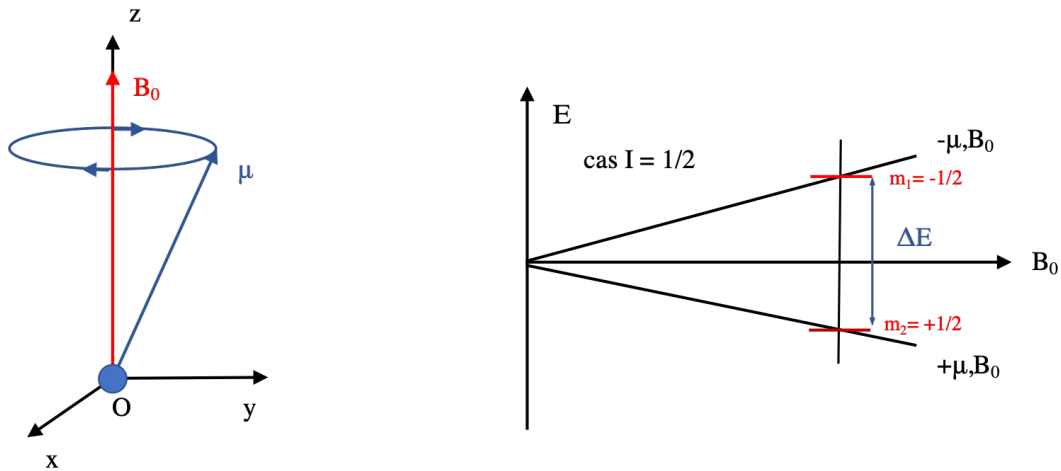


Figure II-1. Présentation schématique de la Précession de Larmor (Gauche) ; La dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spins  $I = 1/2$  en fonction du champ magnétique externe  $B_0$  (Droite).

Cependant, à une certaine température et en l'absence de l'irradiation du rayonnement de radiofréquence, le nombre de spin de niveaux d'énergie différents atteint un équilibre thermodynamique. La répartition des noyaux des deux niveaux d'énergie doit satisfaire la distribution de Boltzmann (Équation II-4) :

$$\frac{N_{(+1/2)}}{N_{(-1/2)}} = e^{\Delta E/kT} = e^{h\nu/kT}$$

Équation II-4

Où  $N_{(+1/2)}$  et  $N_{(-1/2)}$  sont le nombre de spin dans le niveau d'énergie  $+1/2$  et  $-1/2$ , respectivement.

Au point de vue énergétique, cette distribution des populations de spins aux différents niveaux d'énergie est à l'origine du signal RMN. Elle suffit de créer une

aimantation macroscopique  $M_0$  (aimantation longitudinale) qui correspond à la somme de moments magnétiques  $\mu_0$ , dirigée dans le même sens que  $B_0$ . Lorsque ces noyaux sont irradiés par un rayonnement de radiofréquence caractéristique, ils absorbent l'énergie  $\Delta E$  et subissent des transitions de niveau d'énergie, ce qui se traduit par une diminution de  $M_0$  et par l'apparition d'une aimantation transversale. Cette énergie est libérée par un chemin non radiatif appelé relaxation, ramenant les noyaux de haute énergie aux états de basse énergie.

Ce processus peut être présenté comme dans la Figure II-2.

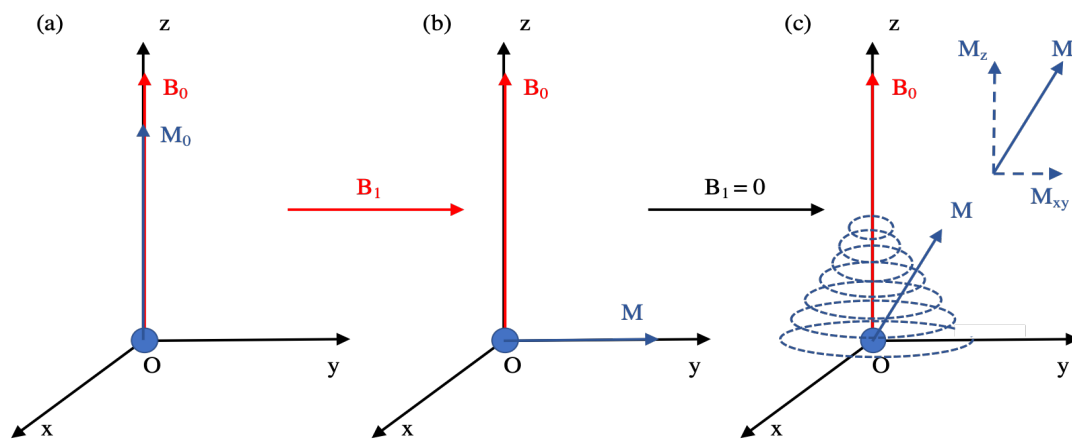


Figure II-2. Évolution de l'aimantation et de la relaxation.

Sur la Figure II-2a, en présence d'un champ magnétique  $B_0$ , la direction de polarisation du noyau est parallèle à  $B_0$ . Par conséquent, la somme des moments magnétiques  $\mu_0$  est le long de l'axe  $z$ , dit-on l'aimantation longitudinale  $M_0$ . Ensuite, en ajoutant une impulsion calibrée (champ  $B_1$ ), l'aimantation longitudinale bascule d'un angle de  $90^\circ$  pour devenir transversale dans le plan  $xOy$  (Figure II-2b). Après cessation de l'impulsion, un phénomène de relaxation se produit, qui correspond à la diminution de l'aimantation transversale et à la repousse de l'aimantation longitudinale (Figure II-2c). L'aimantation  $M$  est égal à la somme d'une aimantation longitudinale  $M_z$  et d'une aimantation transversale  $M_{xy}$ . Enfin, cette aimantation est rétablie à l'équilibre, c'est-à-dire  $M = M_z = M_0$ ,  $M_{xy} = 0$ . Le retour de la  $M_z$  à  $M_0$  suit une cinétique du premier ordre dont la constante de temps  $T_1$  (Équation II-5) est appelée temps de relaxation longitudinale et la disparition de la  $M_{xy}$  suit une cinétique du premier ordre dont la constante de temps  $T_2$  (Équation II-6) est appelée temps de relaxation transversale.

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

Équation II-5

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2}$$

Équation II-6

C'est cette seconde relaxation (dans le plan  $xOy$ ) qui est enregistrée et qui donne le signal RMN, appelé signal de Précession Libre ou Free Induction Decay (FID). La forme de signal est donnée par l'Équation II-7 (Voir Figure II-3).

$$SI_{FID} = (\sin\omega_0 t)e^{-t/T_2}$$

Équation II-7

Ce signal temporel est finalement transformé en signal fréquentiel par la Transformée de Fourier. C'est ce signal fréquentiel que l'on observe sur le spectre RMN.

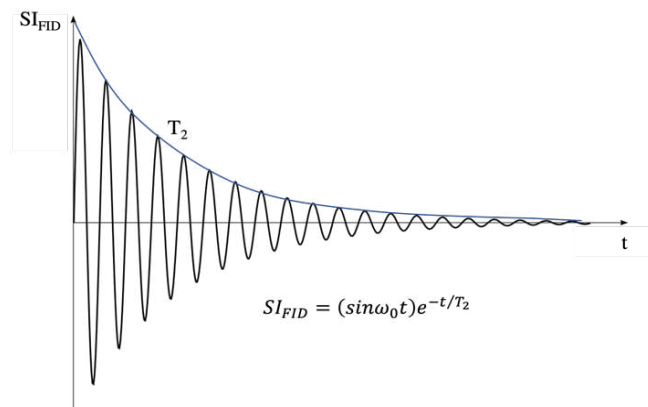


Figure II-3. Présentation schématique d'un signal de FID.

### II.1.ii Interactions

Les spectres en RMN des solides sont élargis par rapport à ceux des liquides à cause d'effets des différentes interactions.

Il se trouve cinq interactions qui peuvent influencer le spectre RMN :

Interaction	Origine	Informations	Ordre de grandeur (Hz)
Zeeman	Interaction champ magnétique externe et spin nucléaire	Rapport masse sur charge	0-10 <sup>9</sup>
Déplacement chimique	Effet d'écran électronique autour du noyau nucléaire	Environnement chimique	0-10 <sup>5</sup>
Couplage dipolaire D	Interaction dipôle-dipôle directe	Forme géométrique de la molécule	0-10 <sup>4</sup>
Couplage J	Interaction dipôle-dipôle indirecte	Distance et angles des liaisons, connectivité des atomes	0-10 <sup>3</sup>
Quadripolaire ( $I > 1/2$ )	Interaction entre le gradient de champ électrique et le moment quadripolaire électrique	Écart à la symétrie	0-10 <sup>7</sup>

Tableau II-2. Cinq Interactions possibles en RMN des solides.

La somme d'énergie du système de spin peut être décrite par l'équation d'hamiltonien  $H$  comme ci-dessous :

$$H = H_Z + H_{CS} + H_D + H_J + H_Q + H_{RF}$$

Équation II-8

Où  $H_Z$  est l'hamiltonien de Zeeman,  $H_{CS}$  est l'hamiltonien de déplacement chimique,  $H_D$  est l'hamiltonien de couplage dipolaire,  $H_J$  est l'hamiltonien de couplage J,  $H_Q$  est l'hamiltonien d'interaction quadripolaire et  $H_{RF}$  est l'hamiltonien de l'interaction entre les spins et le champ RF.

#### II.1.ii.a Interaction Zeeman

L'interaction Zeeman est l'interaction principale du phénomène de RMN. Elle décrit l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique statique externe. Elle ne se produit que dans les noyaux qui possèdent des spins différents de zéro.

$$H_Z = -\gamma\hbar B_0 I_Z$$

Équation II-9

Selon cette équation, tout d'abord, l'interaction de Zeeman est proportionnelle au champ magnétique appliqué. Par conséquent, il est plus avantageux d'utiliser un champ magnétique élevé, car une séparation d'énergie plus large entraînera une distribution de population de spins plus importante, ce qui augmentera l'intensité du signal. Ensuite, cela dépend également du ratio gyromagnétique, qui est une propriété intrinsèque au spin. Chaque noyau a une fréquence de résonance caractéristique sous l'action d'un champ magnétique externe.

*II.1.ii.b Interaction de déplacement chimique*

Il existe un effet d'écran magnétique tridimensionnel généré par les électrons environnants. C'est ce que l'on appelle l'interaction de déplacement chimique qui est l'interaction la plus sensible aux changements d'environnement chimique du noyau. Parce que le noyau est toujours entouré d'électrons, il sentira la génération d'un champ magnétique secondaire dans la direction opposée au champ magnétique appliqué, ce qui affaiblit le champ magnétique externe. Cet effet est également connu sous le nom d'« effet d'écran ». Du fait de cet effet, le champ magnétique du noyau est légèrement inférieur au champ magnétique extérieur.

$$H_{CS} = \gamma_I \hbar I \sigma B_0$$

*Équation II-10*

Où  $\sigma$  est la constante d'écran.

Par conséquent, l'intensité effective du champ magnétique du noyau ( $B_{eff}$ ) dépend de la constante d'écran ( $\sigma$ ) et de l'intensité du champ magnétique local ( $B_0$ ) comme l'Équation II-11 :

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0$$

*Équation II-11*

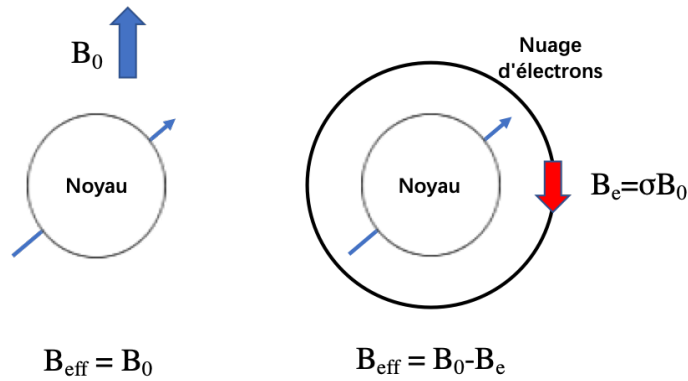


Figure II-4. Présentation schématique de l'origine de l'effet d'écran.

Or, la constante d'écran dépend de la densité électronique, qui est étroitement liée à la structure et l'environnement chimique. La fréquence de résonance ( $\nu$ ) se déplace sous l'effet de cet écrantage. On appelle ce phénomène le « déplacement chimique ».

$$\nu = (1 - \sigma)\nu_0 = \frac{2\mu B_0(1 - \sigma)}{h} = \frac{\gamma B_0(1 - \sigma)}{2\pi}$$

Équation II-12

Il faut noter que l'effet d'écran est proportionnel à la constante d'écran ( $\sigma$ ) et le champ magnétique extérieur. Pratiquement, le déplacement chimique relatif ( $\delta$ ) est mesuré par comparaison avec un échantillon de référence.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma - \sigma_{ref}}{\sigma_{ref}} \cdot 10^6 = (\sigma - \sigma_{ref}) \cdot 10^6$$

Équation II-13

Où  $\nu_{ref}$  la fréquence de résonance d'un échantillon de référence.

### II.1.ii.c Interaction dipolaire

L'interaction dipolaire provient de l'interaction magnétique entre deux spins à travers l'espace et elle dépend principalement de la distance entre deux noyau I-S notée  $r_{IS}$  (Figure II-5a) (I et S peuvent être noyaux homo- ou hétéro-nucléaires) et le tenseur de couplage dipolaire  $D$  selon l'Équation II-14.

$$H_D = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3} I_z D S_z$$

Équation II-14

Où  $\gamma_I, \gamma_S$  sont le ratio gyromagnétique du noyau I et du noyau S, respectivement,  $I_z$  et  $S_z$  sont la magnitude du moment magnétique du noyau I et du noyau S suivi la direction de  $B_0$  (l'axe z).

L'interaction dipolaire diminue significativement avec l'augmentation de la distance entre les noyaux. Certaines techniques avancées de RMN sont conçues sur la base de cette interaction, telles que DQ-SQ et D-HMQC, pour étudier la proximité spatiale entre deux noyaux. Les détails de ces techniques seront discutés dans les sections suivantes.

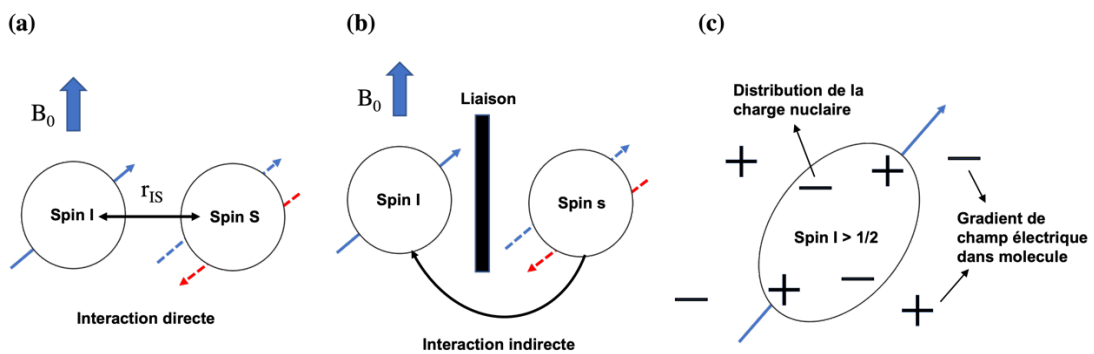


Figure II-5. Présentation de (a) l'interaction dipolaire, (b) l'interaction scalaire et (c) l'interaction quadripolaire.

#### II.1.ii.d Interaction du couplage J

L'interaction du couplage J ou de spin-spin appelé aussi l'interaction scalaire, qui est liée aux interactions entre les spins voisins à travers les liaisons (Figure II-5b). L'hamiltonien de couplage J entre noyau I et noyau S est noté  $H_{SC}$  ou  $H_J$  qui s'écrit comme suivi :

$$H_J = hI_z J S_z$$

Équation II-15

Où  $J$  est la constante de couplage J (en Hz), qui dépend de la nature des noyaux I et S et du nombre de liaisons reliant les noyaux I et S.

L'interaction du couplage J est un excellent indicateur de l'existence de liaisons chimiques. En outre, elle contient les informations sur la distance et l'angle de liaison.



Dans le passé et encore aujourd'hui, elle est typiquement étudiée en RMN du liquide à travers de l'éclatement du signal sous forme de multiplets. Mais en RMN du solide, les pics multiplets sont invisibles parce que les autres interactions élargissent le spectre. Certaines techniques avancées récentes en RMN du solide tel que J-HMQC, INEPT, INADEQUATE etc., offrent la possibilité d'utiliser cette interaction afin d'obtenir des informations importantes sur la connectivité chimique.

#### II.1.ii.e Interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire ne fait intervenir que les spins  $I > \frac{1}{2}$ . De tels noyaux représentent les 2/3 des noyaux du tableau périodique, dont le noyau  $^{11}\text{B}$ , le noyau  $^{23}\text{Na}$  et le noyau  $^{27}\text{Al}$ . L'interaction quadripolaire provient de l'interaction entre les moments quadripolaires électriques nucléaires (notés  $Q$ ), qui sont dus au fait que la charge électronique nucléaire est distribuée sous une forme non sphérique, et à la création d'un gradient de champ électrique (Electric-Field Gradient, EFG) (Figure II-5c) autour du noyau par les atomes environnants.

L'hamiltonien d'interaction quadripolaire  $H_Q$  est décrit par l'Équation II-16 :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)]$$

Équation II-16

Où  $eq$  est le gradient de champ électrique,  $Q$  est le moment quadripolaire électrique du noyau et  $\eta$  est le paramètre d'asymétrie.

La constante de couplage quadripolaire  $CQ$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta$  sont utilisés pour caractériser l'interaction quadripolaire et les formes de raies du spectre, respectivement.

$$CQ = \frac{e^2 q Q}{h}$$

Équation II-17

Généralement, la  $CQ$  prend des valeurs de l'ordre en MHz, qui est liée à la largeur de raie, et le  $\eta$  ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) est lié à la forme de raie et représente également l'écart de la symétrie sphérique au gradient de champ électrique, à savoir, l'environnement local du noyau.

## II.1.iii Rotation à l'angle magique (MAS)

Les interactions mentionnées ci-dessus peuvent influencer la forme de spectre RMN. Elles possèdent généralement une partie anisotrope et une partie isotrope. Elles peuvent être décrites à l'aide de l'expression mathématique globale suivante (Équation II-18) :

$$I = I_{iso} + I_{aniso}$$

*Équation II-18*

Où  $I_{iso}$  est l'intensité de la partie isotrope et  $I_{aniso}$  est l'intensité de la partie anisotrope.

En RMN des liquides, la partie anisotrope peut être moyennée à zéro par les mouvements browniens des molécules. Il ne reste que les parties isotropes des interactions de déplacement chimique et de coupage dipolaire J. Or, en RMN des solides, ce fait est impossible. L'ensemble de la partie anisotrope dépend de l'orientation des molécules face au champ magnétique extérieur  $B_0$ . Parce que l'orientation de molécules est aléatoire pour un échantillon solide sous forme de poudre, le spectre global sera élargi par la somme des signaux reliés aux orientations diverses. La résolution de spectre RMN des solides est donc mauvaise et les informations structurales de l'échantillon sont donc cachées dans le spectre très large.

En 1958, Andrew [43] a découvert que si l'échantillon est orienté à un angle  $\theta$  avec l'axe du champ statique  $B_0$  tout en tournant autour de cet axe  $B_0$  avec une vitesse de rotation  $\nu_{rot}$  importante, l'élargissement anisotrope de certaines interactions pouvait être réduit. Cette technique s'appelle la Rotation à l'Angle Magique (Magic Angle Spinning, MAS). La représentation schématique est montrée sur la Figure II-6.

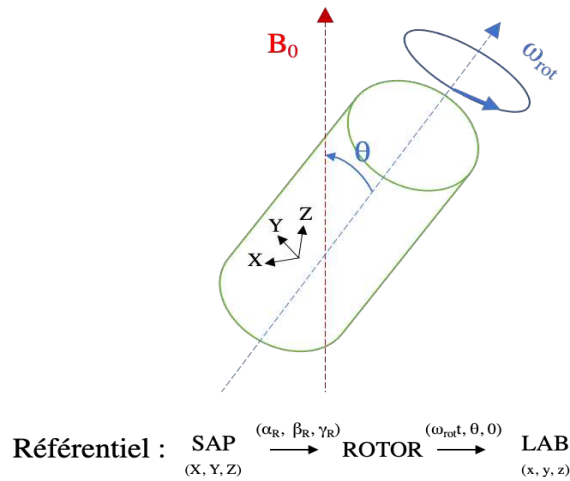


Figure II-6. Représentation schématique de la technique de rotation à l'angle magique.

Trois systèmes référentiels doivent être définis, le système  $(x, y, z)$  est le référentiel du laboratoire (LAB), le système  $(X, Y, Z)$  est le système d'axes principaux (SAP) de l'interaction, et le référentiel du rotor (ROTOR) dont la direction principale est l'axe de rotation. Les angles  $(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R)$  et les angles  $(\omega_{rot}, \theta, 0)$  permettent de transférer du référentiel SAP au référentiel ROTOR et du référentiel ROTOR au référentiel LAB, respectivement.

En rotation à l'angle magique  $\theta_R$ , les termes  $I_{iso}$  et  $I_{aniso}$  se décomposent en expressions suivantes :

a) Pour le premier ordre :

$$I_{aniso}^{(1)} = I_2^{(1)}(\omega, \theta_r) P_2(\cos \theta_r)$$

Équation II-19

a) Pour le second ordre :

$$I_{aniso}^{(2)} = I_0^{(0)} + I_2^{(2)}(\omega, \theta_r) P_2(\cos \theta_r) + I_4^{(2)}(\omega, \theta_r) P_4(\cos \theta_r)$$

Équation II-20

Avec  $P_2(\cos \theta_r) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$  et

$P_4(\cos \theta_r) = \frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)$

Avec un angle  $\theta_r = 54,74^\circ$ , le terme  $P_2(\cos\theta_r)$  va s'annuler et la partie de l'effet des interactions anisotropes en premier ordre sera moyennée. De ce fait, les élargissements de spectres obtenus en RMN solide peuvent être réduits.

Pour les interactions anisotropes au second ordre (qui ne sont prises en compte que dans le cas de l'interaction quadripolaire), l'angle  $\theta_r = 54,74^\circ$  ne permet pas d'éliminer le terme  $P_4(\cos\theta_r)$  (Voir Figure II-7). De ce fait, les spectres RMN du noyau quadripolaire ont des pics asymétriques à cause de l'interaction quadripolaire au second ordre qui ne peut pas être moyennée à zéro par la technique MAS. Cependant, ces termes sont inversement proportionnels au carré de la fréquence de Larmor  $\nu_0$  et l'augmentation de champ magnétique externe permet de réduire l'effet de l'interaction quadripolaire au second ordre.

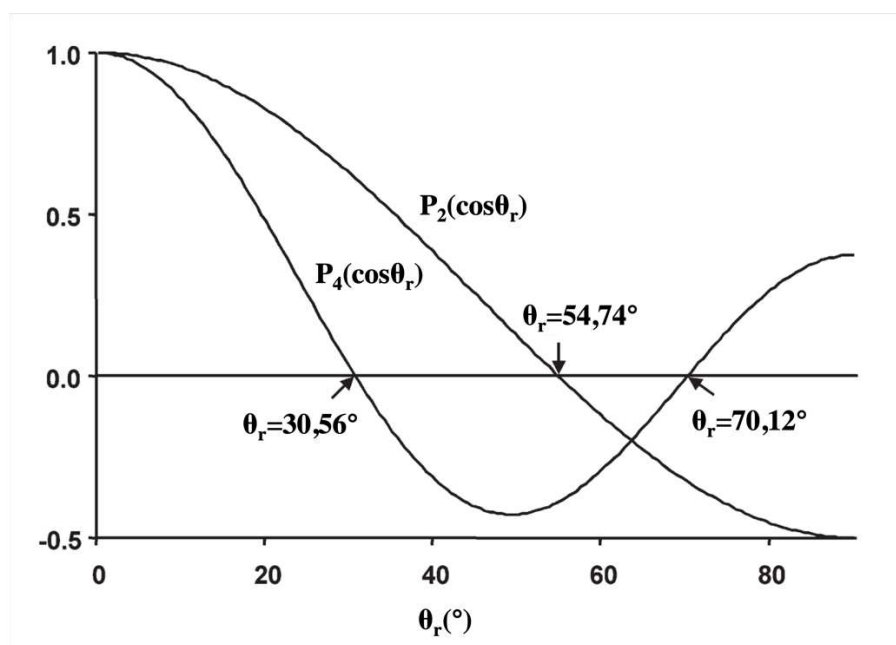


Figure II-7. Polynômes de Legendre en fonction de  $\theta$  (l'angle entre l'axe du rotor et le champ magnétique appliqué) [44].

Enfin, le dernier paramètre important est la fréquence de rotation  $\nu_R$ . Elle joue un rôle déterminant dans l'efficacité de la réduction de l'élargissement de spectres (Figure II-8). Elle doit être suffisamment grande pour une réduction complète. Dans le cas contraire, la modulation fait apparaître des signaux à droite et à gauche des signaux attendus tous les multiples de la vitesse de rotation. Ces signaux sont appelés les bandes de rotation. L'écart entre les deux signaux est la fréquence de rotation.

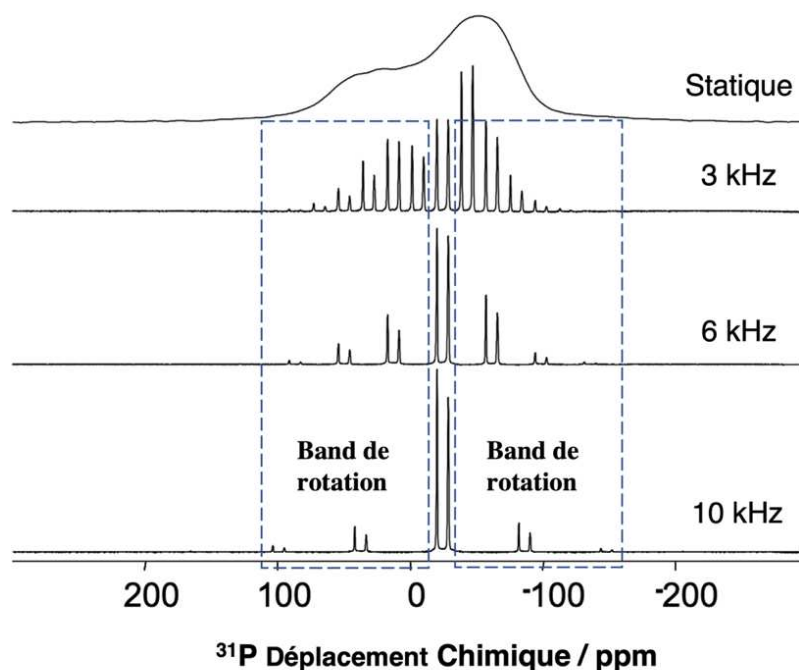


Figure II-8. Effet de la fréquence de rotation sur le spectre RMN en solide (Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de cristal  $\text{NaAlP}_2\text{O}_7$ ) [45].

#### II.1.iv RMN 1D des noyaux $^{31}\text{P}$ , $^{11}\text{B}$ , $^{27}\text{Al}$ , $^{23}\text{Na}$

Dans ce cadre de thèse, quatre noyaux ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) ont été analysés. La Tableau II-3 montre les paramètres de ces quatre noyaux et les références employées.

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Sensibilité		Fréquence Larmor (MHz)		Référence	$\delta$ (ppm)
			Relative <sup>a</sup>	Absolue <sup>b</sup>	9,4 T	18,8T		
$^{11}\text{B}$	3/2	80,42	0,17	0,13	128,4	256,7	$\text{BF}_3\text{OEt}_2$	0
							$\text{NaBPh}_4$	-40,6
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	9,25E-2	9,25E-2	105,8	211,7	$\text{NaCl}$	0
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	0,21	0,21	104,3	208,5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0
$^{31}\text{P}$	1/2	100	6,63E-2	6,63E-2	162,0	324,0	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$	0

<sup>a</sup> déterminé pour un nombre égal de noyaux à champ constant.

<sup>b</sup> produit de la sensibilité relative et de l'abondance naturelle.

Tableau II-3. Paramètres des noyaux principalement étudiés dans cette thèse.

II.1.iv.a RMN 1D du noyau  $^{31}\text{P}$ 

Le noyau  $^{31}\text{P}$  est le seul isotrope stable d'élément de phosphore dans la nature. L'abondance naturelle de  $^{31}\text{P}$  est donc 100% avec un spin  $\frac{1}{2}$ . Grâce à ces caractères, la sensibilité de RMN est très élevée. Les intensités des signaux RMN sont donc élevées et il n'y a pas de l'interaction quadripolaire pour ce noyau. La seule limite est le long temps de relaxation longitudinale. Le temps d'expérience est donc relativement long (> 30 min).

Dans le système de verres  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$ ), la gamme de déplacements chimiques isotopiques pour les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  vont de 15 à -60 ppm [46,47] (Figure II-9). Elle dépend également deux paramètres structurels, notamment le nombre d'oxygène pontant lié aux atomes de phosphore ( $\text{Q}^n$ ) et la nature des éléments environnants [48].

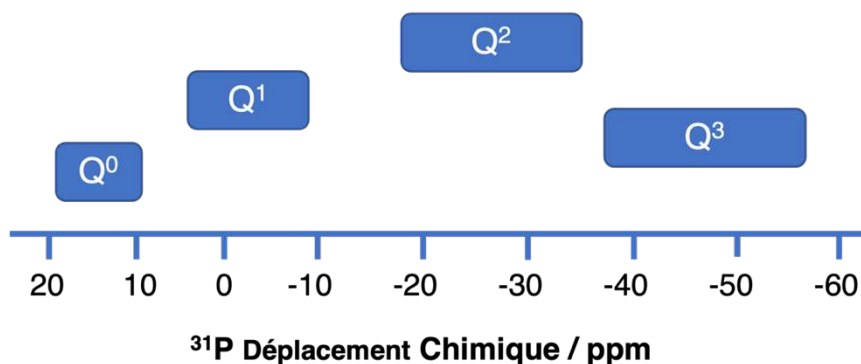


Figure II-9. Gammes de déplacement chimique du  $^{31}\text{P}$  des espèces phosphates.

II.1.iv.b RMN 1D du noyau  $^{11}\text{B}$ 

L'isotope  $^{11}\text{B}$  est l'un de deux isotopes stables du bore. Il est un noyau à spin  $\frac{3}{2}$  et il est donc affecté par l'interaction quadripolaire. Son abondance naturelle (80,4 %) le rend sensible à la RMN. En plus, le temps de relaxation est court. De ce fait, le temps d'expérience est relativement court (autour de 10 min).

Le bore peut se trouver sous deux états de coordination dans les verres ( $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ ). L'espèce  $\text{BO}_3$  possède une structure plane triangulaire formée par un atome de bore entouré de trois atomes d'oxygène. L'espèce  $\text{BO}_4$  possède une structure

tétraédrique comme le  $\text{SiO}_4$ . La gamme de déplacements chimiques du  $^{11}\text{B}$  s'étend de 20 à -5 ppm (Figure II-10).

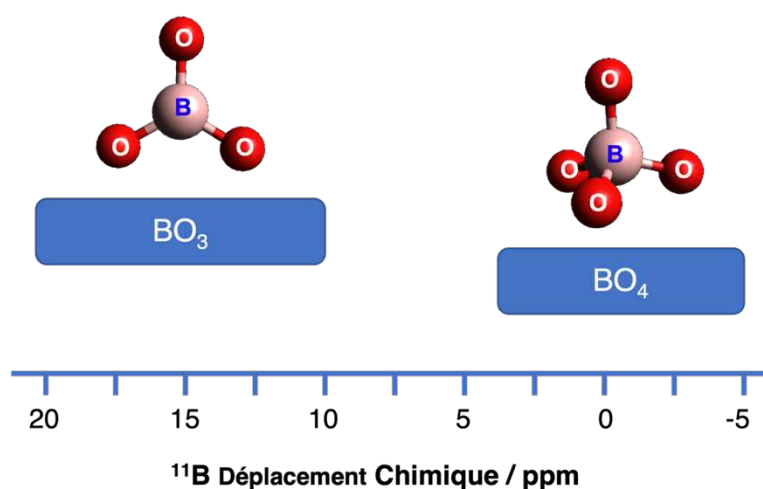


Figure II-10. Structure et gammes de déplacement chimique du  $^{11}\text{B}$  des espèces borates.

Le  $\text{BO}_3$  et le  $\text{BO}_4$  sont identifiés par des déplacements chimiques comprise entre 20 et 10 ppm, et entre 3 et -5 ppm, respectivement. L'interaction quadripolaire, qui est relié à un écart à la symétrie, est plus important dans le cas des espèces  $\text{BO}_3$ . En première approximation, on pourra considérer que les espèces  $\text{BO}_4$  hautement symétrique ne sont pas affectées par l'interaction quadripolaire. En plus, le spectre enregistré à 18,8 T permet de séparer les pics de  $\text{BO}_3$  et de  $\text{BO}_4$  (Figure II-11) (Voir Section II.1.ii.e). Cela facilite le calcul du rapport  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  ( $N_4$ ) de l'échantillon.

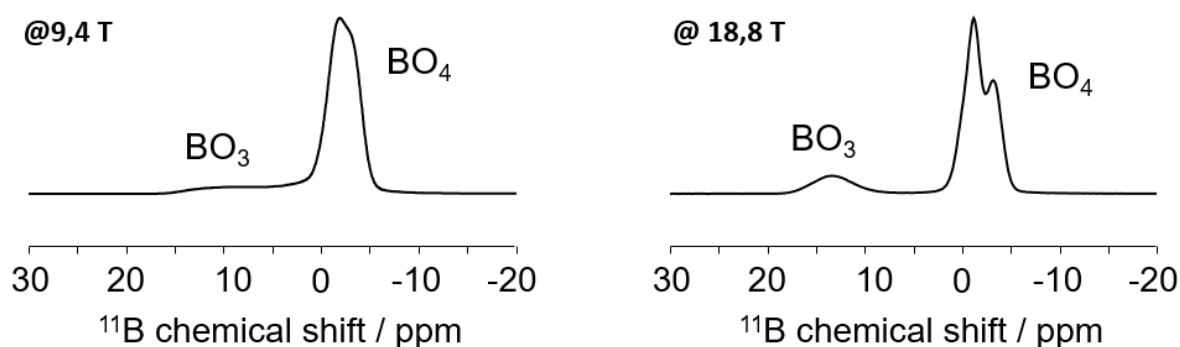


Figure II-11. Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  de l'échantillon  $30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}70\text{NaPO}_3$ , enregistrés à 9,4 et 18,8T.

II.1.iv.c RMN 1D du noyau  $^{27}\text{Al}$ 

Seul l'isotope  $^{27}\text{Al}$  est stable. Le  $^{27}\text{Al}$  a donc une abondance naturelle de 100 % et il a un spin 5/2. Ces caractéristiques du noyau  $^{27}\text{Al}$  permettent d'avoir un temps de relaxation très court et une bonne sensibilité de signal RMN. De ce fait, le spectre de RMN 1D du  $^{27}\text{Al}$  peut être enregistré en quelques secondes. Malheureusement, l'interaction quadripolaire provoque l'élargissement des pics. Le déplacement chimique isotrope du  $^{27}\text{Al}$  dépend du nombre de coordination d'espèce aluminate et la nature des premiers et seconds atomes voisins [49]. Trois états de coordination d'aluminium peuvent être identifiés par RMN :  $\text{AlO}_4$  (sous la forme d'un tétraèdre),  $\text{AlO}_5$  (sous la forme d'une pyramide à base carré) et  $\text{AlO}_6$  (sous la forme d'un octaèdre).

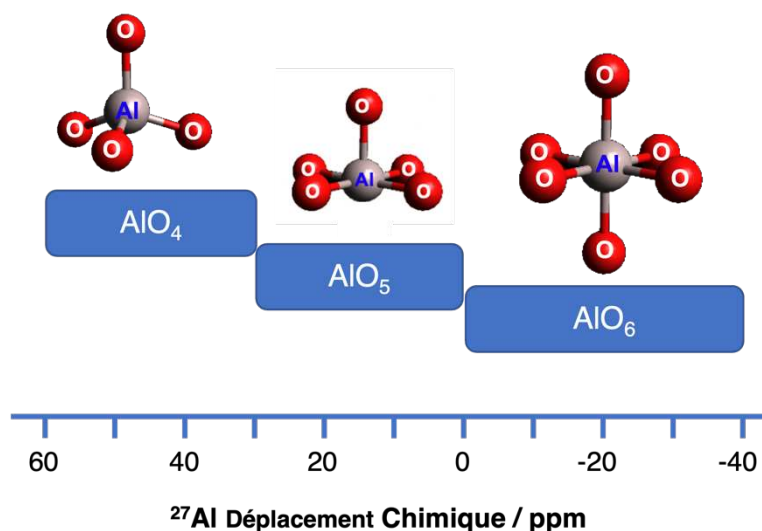


Figure II-12. Structure et gammes de déplacement chimique du  $^{27}\text{Al}$  des espèces d'aluminium.

L' $\text{AlO}_4$ , l' $\text{AlO}_5$  et l' $\text{AlO}_6$  sont identifiés pour des déplacements chimiques isotopiques comprise entre 60 et 30 ppm, entre 30 et 0 ppm, et entre 0 et -40 ppm, respectivement. En plus, comme le noyau  $^{11}\text{B}$ , le spectre enregistré à 18,8 T permet de réduire l'effet quadripolaire et améliorer la résolution du spectre (Figure II-13). Cela facilite le calcul du nombre de coordination moyenne ( $CN$ ) de l'échantillon.



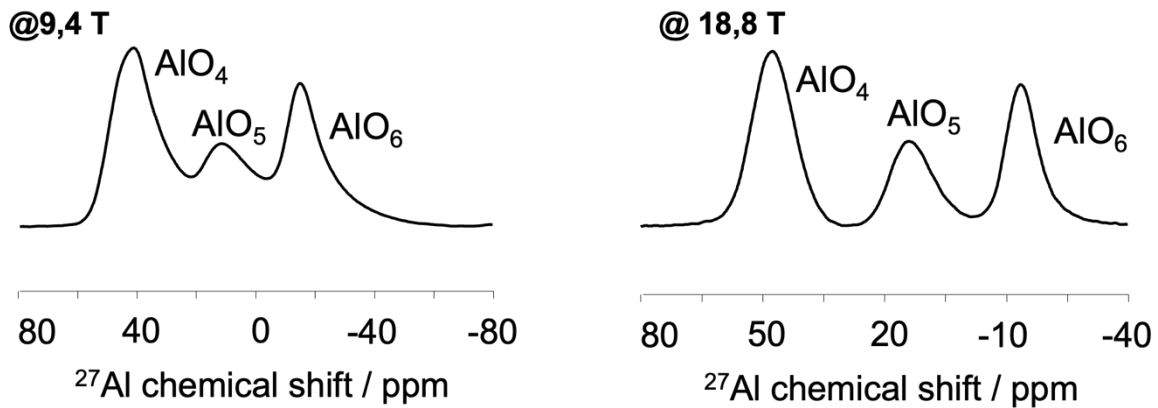


Figure II-13. Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon  $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}80\text{NaPO}_3$ , enregistrés à 9,4 et 18,8T.

#### II.1.iv.d RMN 1D du noyau $^{23}\text{Na}$

Seul l'isotope  $^{23}\text{Na}$  est stable dans la nature. Le  $^{23}\text{Na}$  a donc une abondance naturelle de 100 % et présente un spin 3/2. Cependant, le spectre est élargi en raison de l'interaction quadripolaire. Le déplacement chimique du  $^{23}\text{Na}$  est lié étroitement à l'environnement chimique autour du noyau  $^{23}\text{Na}$  [50]. Par exemple, dans le verre  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ , la variation de proportion relative de  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  est un effet important pour le déplacement chimique de sodium selon le Tableau II-4.

Composition	$N_4$ (%)	$\delta$ ( $\pm 0,2$ ppm)	$CQ$ ( $\pm 0,2$ MHz)
$12\text{Na}_2\text{O-}88\text{B}_2\text{O}_3$	17	-12,6	1,5
$20\text{Na}_2\text{O-}80\text{B}_2\text{O}_3$	29	-9,0	1,6
$30\text{Na}_2\text{O-}70\text{B}_2\text{O}_3$	42	-3,0	2,4

Tableau II-4. Paramètres structuraux de verres  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  [51].

#### II.1.v Techniques de RMN utilisées dans l'étude

Différentes techniques de RMN ont été utilisées dans ce travail :

- i. Zg (FT-RMN)
- ii. SE (Spin Echo)
- iii. DQ-SQ (Double Quantum–Single Quantum)
- iv. D-HMQC (Dipolar Heteronuclear Multiple Quantum Coherence)

Les informations structurales obtenus dans ce travail sont résumées sur la Tableau II-5.

Technique	Interaction connexe	Informations structurales
FT-RMN	Effet Zeeman	État de coordination
DQ-SQ	Couplage D homonucléaire	Proximité spatiale entre même noyau
D-HMQC	Couplage D hétéronucléaire	Proximité spatiale entre deux noyaux différents
J-HMQC	Couplage J hétéronucléaire	Connectivité entre deux noyaux différents

Tableau II-5. Informations structurales obtenus par techniques de RMN.

#### II.1.v.a Analyse de RMN 1D standard (Zg)

La Fourier Transformation (FT)-RMN à 1 impulsion est la technique la plus basique et la plus couramment utilisée pour obtenir des spectres RMN 1D. La séquence de cette technique est illustrée à la Équation II-13.

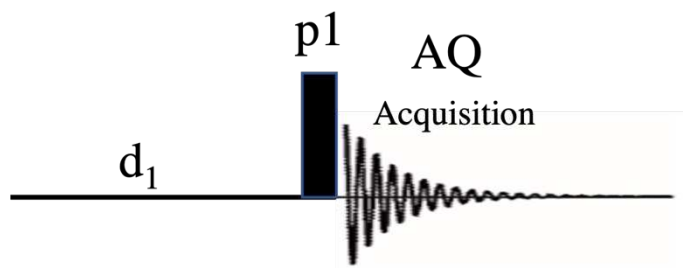


Figure II-14. Présentation schématique de séquence et chemin de cohérence de FT-RMN à 1 impulsion (Séquence zg).

Cette technique consiste à exciter l'échantillon par un pulse de longueur  $p1$ , d'enregistrer la FID pendant un temps d'acquisition  $AQ$  et de finalement attendre le retour à l'équilibre pendant un temps  $d1$ . Ce cycle est répété un certain nombre de fois, ce qui correspond au nombre de scan ( $NS$ ).

Dans le cadre de cette thèse, les conditions expérimentales pour enregistrement de spectre RMN 1D de chaque noyau sont présentées sur le Tableau

II-6. Où  $B_0$  est le champ magnétique appliqué,  $\nu_{rot}$  est la vitesse de rotation,  $rf$  est le champ radiofréquence.

Noyau	$B_0$ (T)	$\nu_{rot}$ (Hz)	$rf$ (MHz)	$pl$ ( $\mu$ s)	$dI$ (s)	$NS$
$^{31}\text{P}$	9,4	12500	162,0	1,8	120	16 - 32
$^{11}\text{B}$	9,4	12500	128,4	1	2,0	1024
	18,8	20000	256,7	1	2,0	256 - 1024
$^{27}\text{Al}$	9,4	12500	104,3	0,5	1,0	1024 - 4096
	18,8	20000	208,5	0,5	0,5	256 - 1024
$^{23}\text{Na}$	9,4	12500	105,8	0,5	1,0	512 - 2048
	18,8	20000	211,6	0,5	0,5	512 - 1024

Tableau II-6. Conditions expérimentales utilisées dans cette thèse pour les spectres RMN 1D à 18,8 T.

### II.1.v.b SE

Le phénomène d'écho de spin a été découvert pour la première fois par Erwin Hahn en 1950 [52]. C'est pourquoi l'écho de spin s'appelle également l'écho d'Hahn. Il permet de régénérer des informations de déphase de spins apparemment perdus lors de la décroissance du FID. Il est utile pour la mesure de temps de relaxation  $T_2$ , surtout il est l'un de motifs de base de techniques RMN avancées comme la technique HMQC, même pour la technique de RPE en onde pulsée. La séquence est illustrée à la Figure II-15.

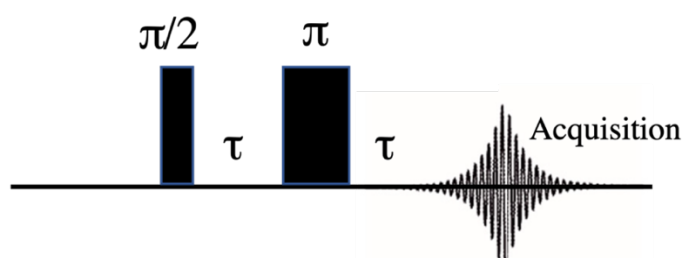


Figure II-15. Présentation schématique de séquence et chemin de cohérence d'écho de spin.

Cette séquence se compose de deux impulsions. Une  $PI$  à  $90^\circ$  et une  $PI$  à  $180^\circ$ . Une  $90^\circ$  impulsion produit un FID et une  $180^\circ$  impulsion produit un écho de spin. Selon

l'Équation II-21, l'intensité du signal d'écho dépend de plusieurs paramètres, y compris l'intensité de signal de FID ( $SI_{FID}$ ), le temps d'écho ( $\tau$ ) et le temps de relaxation  $T_2$ .

$$SI_{SE,max} = SI_{FID} e^{2\tau/T_2}$$

Équation II-21

II.1.v.c DQ-SQ

La technique DQ-SQ (Double Quantum–Single Quantum) a été introduite pour l'étude de la proximité spatiale entre les différents sites de noyau  $\frac{1}{2}$   $^{31}\text{P}$  à travers la réintroduction de couplage dipolaire homonucléaire ( $D_{hom}$ ) [53-55]. Cette technique a été développée également pour les noyaux quadripolaires tel que  $^{11}\text{B}$  [56-59],  $^{27}\text{Al}$  [60-62] et  $^{23}\text{Na}$  [61] etc. Les séquences de DQ-SQ sont illustrées sur la Figure II-16.

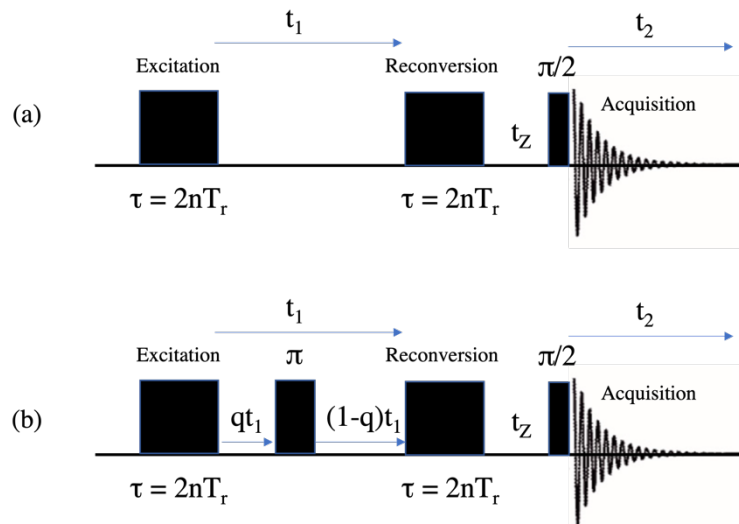


Figure II-16. Présentation schématique de séquence de (a) DQ-SQ pour spin  $\frac{1}{2}$  ( $^{31}\text{P}$ ) et (b) DQ-SQ pour spin  $> \frac{1}{2}$  ( $^{11}\text{B}$  ou  $^{27}\text{Al}$ ).

Sur la Figure II-16a, la première impulsion permet d'exciter les cohérences double-quanta (DQC) dans un système de noyaux  $^{31}\text{P}$  couplés. Après un temps d'évolution  $t_1$ , une deuxième impulsion a été appliquée, qui permet de reconverter les DQC en ZQC (cohérence zéro-quanta). Enfin, le signal est acquis par l'approche du z-filter [63].

Or, cette séquence ne peut pas être adaptée aux noyaux quadripolaires car la cohérence DQ peut être créée par un seul noyau quadripolaire. Sur la Figure II-16b, la séquence DQ-SQ a été donc légèrement modifiée en ajoutant une impulsion

supplémentaire à  $180^\circ$  qui permet de supprimer tous les DQ provenant d'un seul noyau quadripolaire [62], faisant ainsi du signal observé une véritable proximité spatiale entre deux noyaux.

Un spectre DQ-SQ schématique est présenté à la Figure II-17. Dans la dimension SQ,  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  et  $\delta_C$  sont les déplacements chimiques isotropes de  $P_A$ ,  $P_B$  et  $P_C$  respectivement. Dans la dimension DQ, les déplacements chimiques des résonances sont deux fois leurs valeurs isotropes. Deux types de signaux peuvent être observés : les pics diagonaux ( $\delta_A$ ,  $2\delta_A$ ), qui mettent en évidence la proximité spatiale entre  $P_A$  et  $P_A$ , et les paires de pics off-diagonaux ( $\delta_A$ ,  $\delta_A + \delta_B$ ), ( $\delta_B$ ,  $\delta_A + \delta_B$ ), qui mettent en évidence la proximité spatiale entre  $P_A$  et  $P_B$ .

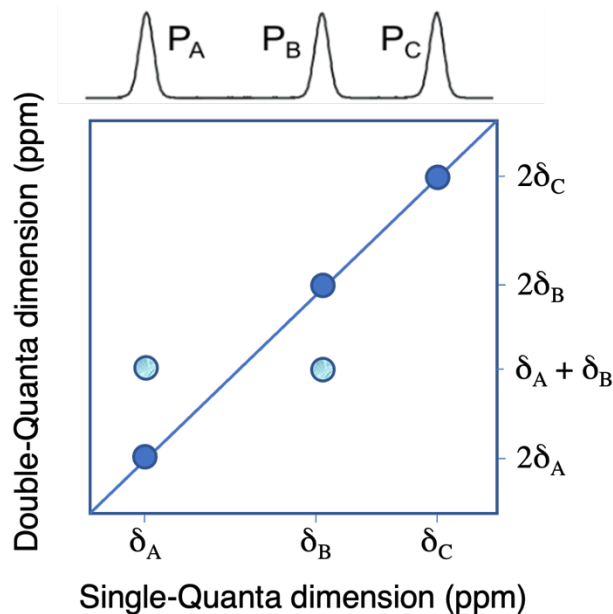


Figure II-17. Présentation schématique de spectre DQ-SQ.

#### II.1.v.d D-HMQC

La technique D-HMQC (Dipolar-coupling Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) a été introduite par Gan [64] pour étudier la corrélation entre le noyau  $^{13}\text{C}$  (Spin  $\frac{1}{2}$ ) et le noyau  $^{14}\text{N}$  (Spin du noyau quadripolaire) à travers la réintroduction de couplage dipolaire hétéronucléaire ( $D_{het}$ ). La technique HMQC a été développée également pour les autres combinaisons entre spin du noyau quadripolaire et spin  $\frac{1}{2}$  tel que  $^{27}\text{Al}\{-^{31}\text{P}\}$  [65-68],  $^{11}\text{B}\{-^{31}\text{P}\}$  [56,58,59,69,70], même entre des spins du noyau

quadripolaire  $^{11}\text{B}\{-^{27}\text{Al}\}$  [71],  $^{23}\text{Na}\{-^{27}\text{Al}\}$  [72]. La séquence conventionnelle de D-HMQC est illustrée sur la Figure II-18.

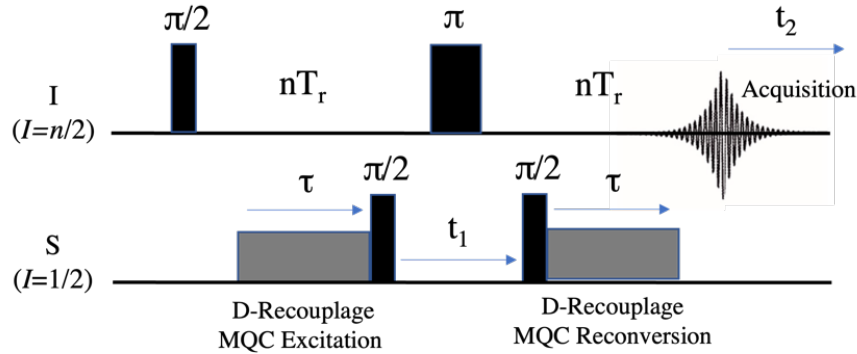


Figure II-18. Présentation schématique de séquence et chemin de cohérence de  $I\{S\}$  D-HMQC ( $I_I = n/2$ ,  $I_S = 1/2$ ).

Deux canaux sont utilisés dans la technique D-HMQC. Généralement, le spin du noyau quadripolaire est dans le canal observé pour deux raisons :

- Le temps de relaxation du noyau quadripolaire est plus court que celui du spin  $1/2$  qui rend une sensibilité plus importante ;
- L'influence de la vitesse de rotation est plus faible si le recouplage est appliqué sur le canal non-observé.

Sur le canal observé, c'est un écho de spin qui permet de refocaliser les déplacements chimiques du noyau I. Sur le canal non-observé, un schéma de recouplage est appliqué pour introduire le couplage  $D_{\text{het}}$  pendant les périodes d'excitation et de reconversion  $\tau$ . Après l'excitation de recouplage, une impulsion à  $90^\circ$  est appliquée pour créer les MQC hétéronucléaires. Après un temps d'évolution  $t_1$ , les MQC hétéronucléaires sont reconverties à  $-1Q$  du noyau S par une deuxième impulsion à  $90^\circ$ , et puis évoluent pendant  $\tau$ . Après l'acquisition, un spectre 2D de corrélation entre deux noyaux I-S est obtenu. Il existe de nombreux schémas de recouplage comme le REDOR [73],  $R^3$  (Rotary Resonance Recoupling) [74], SFAM (Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation) [75] et R-type symmetry-based sequence tel que  $R18_2^5$  [76],  $SR4_1^2$  [77] etc... Dans notre étude, le  $SR4_1^2$  sera utilisé car il a montré une bonne efficacité, une bonne robustesse et il nécessite uniquement l'optimisation de la puissance du champ RF qui doit être égale à deux fois la vitesse de rotation.

Un spectre schématique de D-HMQC est présenté sur la Figure II-19. Dans la dimension  $F_1$ ,  $\delta S_A$ ,  $\delta S_B$  et  $\delta S_C$  sont les déplacements chimiques isotropes de différentes

espèces  $S_A$ ,  $S_B$  et  $S_C$  du noyau S qui sont proches de noyaux I. Dans la dimension  $F_2$ ,  $\delta I_A$  et  $\delta I_B$  sont les déplacements chimiques isotropes de différentes espèces  $I_A$  et  $I_B$  du noyau I qui sont proches de noyaux S. La présence des pics croisés ( $\delta S_B$ ,  $\delta I_A$ ), ( $\delta S_C$ ,  $\delta I_A$ ), ( $\delta S_C$ ,  $\delta I_B$ ) mis en évidence la proximité spatiale entre  $S_B$  et  $I_A$ ,  $S_C$  et  $I_A$ ,  $S_C$  et  $I_B$  respectivement.

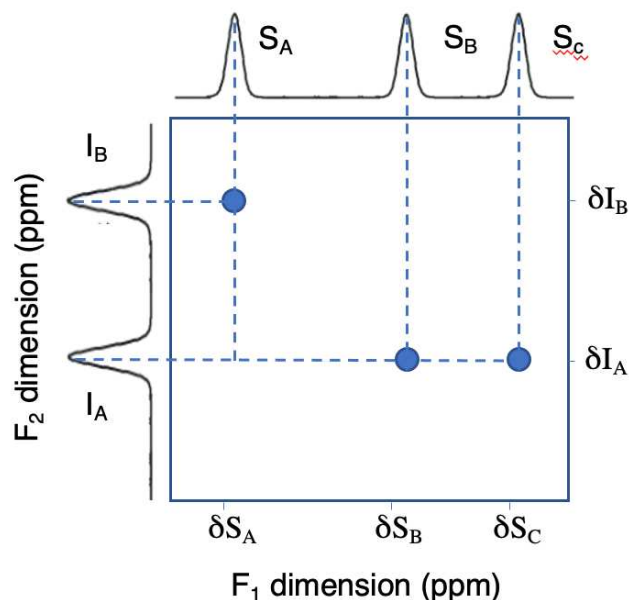


Figure II-19. Présentation schématique de spectre D-HMQC.

## II.2 La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

En 1944, Zavoisky a découvert le phénomène RPE en phase condensée et a enregistré le premier spectre RPE [78]. A ce jour, la spectroscopie RPE a apporté des contributions fondamentales dans tous les domaines de la chimie, ainsi qu'en biologie, en physique et en science des matériaux. Elle détecte les électrons non appariés et fournit des informations détaillées sur la structure et la liaison des espèces paramagnétiques. Dans cette thèse, la technologie RPE a été utilisée pour étudier l'environnement chimique et la proximité spatiale des ions de terre-rare  $Nd^{3+}$  dans le réseau vitreux.

### II.2.i Rappels théoriques

La spectroscopie RPE partage les mêmes principes fondamentaux avec la RMN. Elles sondent l'interaction des dipôles magnétiques avec un champ magnétique

appliqué et un champ RF approprié. Alors que la RMN s'intéresse au fractionnement des états de spin nucléaire dans un champ magnétique, la RPE s'intéresse au fractionnement des états de spin électronique. Les différences entre les deux techniques sont indiquées dans le Tableau II-7.

	RMN	PRE
Source (spin)	Spins nucléaires	Spins électronique
Nombre quantique du spin	$I \geq 1/2$	$S \geq 1/2$
Nombre quantique magnétique	$m_I = \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2 \dots$	$m_S = \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2 \dots$
Propriété caractéristique	Déplacement chimique	Valeur de facteur $g$
Fréquence de résonance	MHz	GHz
Sensitivité	mM (concentration)	$\mu$ M (concentration)
Temps de relaxation	s	$\mu$ s
Largeur de bande	Hz	MHz
Temps de résolution	ms	ns

Tableau II-7. Comparaison entre RMN et RPE [79].

## II.2.ii Techniques de RPE utilisées dans l'étude

Nous décrivons brièvement deux techniques qui ont été appliquées pour étudier l'environnement des ions de terres rares en verre. L'une est la technique de EDFS (Echo-Detected Field Sweep) qui permet de nous donner les informations sur l'environnement chimique de l'électron libre à travers le facteur  $g$  (équivalent au déplacement chimique en RMN). L'autre est la technique de HYSORE (HYperfine Sublevel CORrElation) qui permet de détecter les interactions entre le centre paramagnétique et les noyaux environnants à travers la valeur de constant de l'interaction hyperfine  $A$ .

### II.2.ii.a EDFS

Les expériences de RMN sont principalement basées sur la détection de FID après une impulsion RF (Figure II-14). Or, en RPE, parce que la FID est souvent trop courte et les spectres sont souvent trop larges pour être excités par une seule impulsion RF. La détection par écho de spin est donc préférée. En enregistrant l'intensité de l'écho de spin à différents champs magnétiques, le spectre RPE peut être



reconstruit. Les séquences d'EDFS ( $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$  - écho) est présentée dans la Figure II-20.

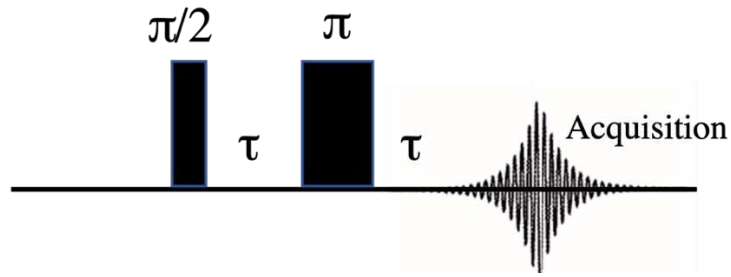


Figure II-20. Séquence d'EDFS.

Sous l'effet d'un champ magnétique, les principales interactions qui caractérisent le spin de l'électron non apparié sont décrites par l'Équation II-22. En utilisant la technique EDFs, un spectre couvrant toutes ces informations peut être obtenu, et en fonction de la différence d'énergie dans les différents systèmes, nous pouvons déduire des changements structuraux des systèmes.

$$H_0 = \beta_e B_0 \hat{g} \hat{S} / \hbar$$

$$- \beta_n \sum_{k=1}^l \hat{g}_{n,k} B_0 \hat{I}_k / \hbar + \sum_{k=1}^l \hat{S} \hat{A}_k \hat{I}_k + \sum_{I_k > \frac{1}{2}} \hat{I}_k \hat{Q}_k \hat{I}_k + \sum_{i \neq k} \hat{I}_i d_{ik} \hat{I}_k + \hat{S} \hat{D} \hat{S} + \hat{S}_J \hat{S}_2$$

Équation II-22

Où chaque terme de la formule représente  $H_{EZ}$  (Zeeman d'électron),  $H_{NZ}$  (Zeeman nucléaire),  $H_{HF}$  (Hyperfine),  $H_Q$  (Quadripolaire),  $H_D$  (Dipolaire),  $H_{ZF}$  (Zero-Field splitting) et  $H_J$  (Couplage J), respectivement.

Selon l'Équation II-22, il n'y a que l'effet Zeeman d'électron et nucléaire est dépendant du champ magnétique externe  $B_0$ . De ce fait, augmente le champ permet de réduire les autres effets et augmenter la résolution du spectre. En même temps, des informations importantes liées à la structure peuvent être négligées.

### II.2.ii.b HYSOCORE

Parmi les interactions mentionnées dans la partie EDFs, l'interaction hyperfine  $A$  est la principale cible de la détection par la technique HYSOCORE. Cette interaction est étroitement liée à la nature et à la distance entre le centre paramagnétique et le noyau environnant. De ce fait, sur la base du spectre HYSOCORE, nous pouvons

obtenir des informations pertinentes sur les noyaux autour du centre magnétique. Les séquences d'HYSCORE ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$  - écho) sont présentées et la Figure II-21, où  $t_1$  et  $t_2$  sont les deux délais incrémentés indépendamment.

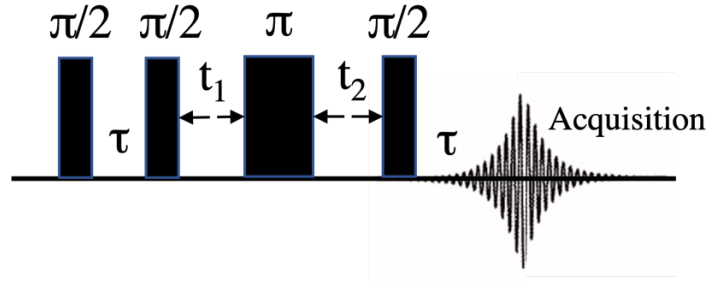


Figure II-21. Séquence d'HYSCORE.

En fait, selon l'Équation II-23 [79], ces couplages  $A$  sont partiellement composés d'une contribution liée à la délocalisation des électrons sur les noyaux couplés, le soi-disant contact de Fermi ( $A_{iso}$ ), et d'une autre contribution provenant du chevauchement des orbitales avec la partie dipolaire  $T$  du tenseur  $A$ . Nous pouvons calculer également la distance entre l'électron-noyau à l'aide du constant  $A$  selon l'Équation II-24 et l'Équation II-25 [80], où  $T$  portant l'information de distance est calculé par le déplacement vertical ou la simulation de spectre par le couplage hyperfine.

$$\hat{A} = [A_x, A_y, A_z] = A_{iso} + \hat{T}$$

Équation II-23

Où  $A_{x,y,z}$  sont les composantes principales de la matrice hyperfine diagonalisée et  $T = [-T, -T, 2T]$ .

$$A_{iso} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g_e g_n \beta_e \beta_n |\Psi_0|^2$$

Équation II-24

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e g_n \beta_e \beta_n \frac{1}{r^3}$$

Équation II-25

Où  $A$  est le constant d'interaction hyperfine,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ ),  $g_e$  et  $g_n$  sont le facteur  $g$  d'électron libre et de noyau avec lequel l'électron libre interagit,  $\beta_e$  est le magnéton de Bohr ( $9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) et  $\beta_n$  est magnéton

nucléaire ( $5,05 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ ),  $\Psi_0$  est la probabilité de trouver le spin de l'électron au noyau,  $r$  est la distance effective électron-noyau.

Pour montrer comment la valeur de  $A$  peut être obtenue à partir du spectre HYSCORE, la Figure II-22 illustre deux cas : a) un système de spin avec un tenseur hyperfin isotrope  $A$ , b) un système de spin avec un tenseur hyperfin isotrope qui contient des contributions isotropes ( $A_{iso}$ ) et dipolaires ( $T$ ).

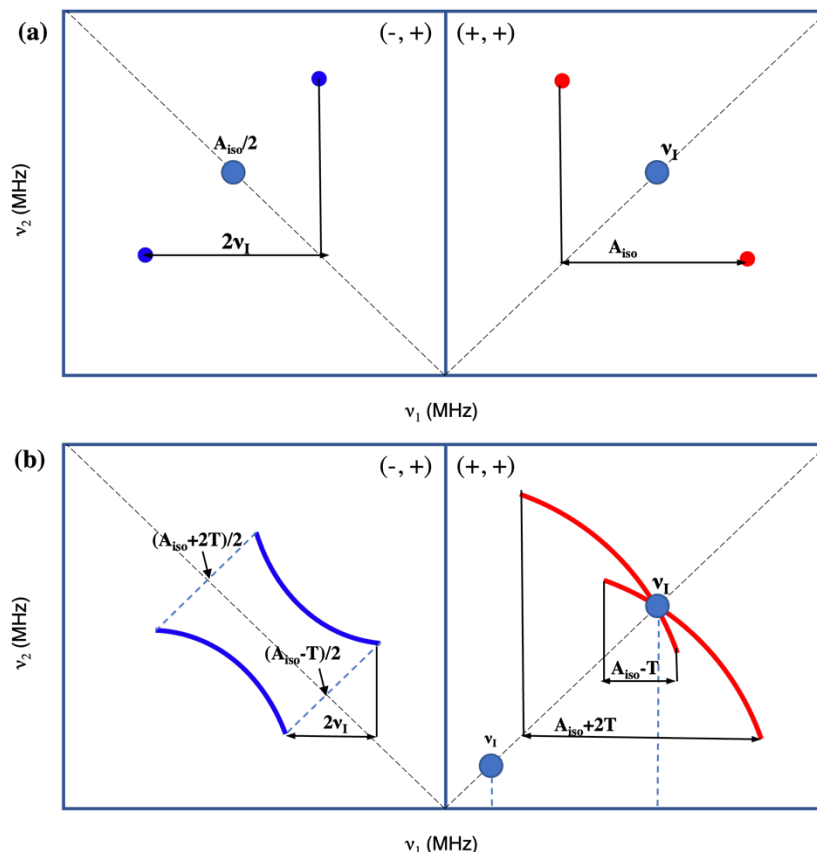


Figure II-22. Présentation schématique de spectre HYSCORE.

Il y a deux quadrants [81,82] sur le spectre HYSCORE, obtenus par transformation de Fourier pour les incréments  $t_1$  et  $t_2$ , dans la domaine de fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . Le premier quadrant  $(-, +)$  où le constant de couplage hyperfin ( $A$ ) est supérieur à deux fois la fréquence de Larmor du noyau I ( $\nu_I$ ) ( $A > 2\nu_I$ ), correspond aux noyaux ayant un fort couplage hyperfin avec espèces paramagnétique, cela signifie une courte distance électron-noyaux. Le deuxième quadrant  $(+, +)$  où  $A < 2\nu_I$ , correspond aux noyaux ayant un faible couplage avec espèces paramagnétique de distance plus longue. Les pics croisés sur le diagonal correspondent aux fréquences de Larmor des

noyaux qui sont situés dans la sphère de coordination d'ions paramagnétique de deuxième ordre ou d'ordre supérieur (distance électron-noyaux 4 – 8 Å) [83-86]. Les pics croisés séparés (a) ou les arêtes de corrélation (b) correspondent aux faibles couplages hyperfins.

## Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter l'objet principal de notre étude (à savoir les verres) ainsi que les techniques de caractérisation structurale utilisées (spectroscopies de résonance magnétique). Dans un premier temps, nous avons donc défini ce qu'est un verre au travers de deux paramètres qui sont sa température de la transition vitreuse et son caractère amorphe. Nous avons ensuite présenté le protocole de préparation des verres basée sur la technique de trempe d'un fondu. Cette première partie s'est terminée par la présentation de la technique d'AED qui nous a permis de déterminer les  $T_g$  de tous nos verres et sur la technique de DRX. Utilisée pour vérifier le caractère amorphe de nos échantillons. Dans la seconde partie, nous nous sommes attachés à décrire les deux spectroscopies de résonance magnétique à savoir la RMN et la RPE. Les fondements théoriques des deux techniques ont été présentés et les différentes techniques utilisées sur nos verres ont été exposées.

## References

- (1) Caryl-Sue. Obsidian Spear Point. *National Geographic Society*. February 9, 2012.
- (2) Frank, V. Digs Reveal Stone-Age Weapons Industry With Staggering Output. *National Geographic*. April 13, 2015.
- (3) A Bref History of Glass, Glass Online, Consulté Le 20/06/2020.
- (4) Histoire Du Verre Soufflé, VERAMY, Consulté Le 01/09/2022.
- (5) Gable., C. I. Murano Magic : Complete Guide to Venetian Glass, Its History and Artists. 2004, p 24.
- (6) Histoire Du Verre, Van Rustael, Consulté Le 12/09/22.
- (7) Jiang, S.; Luo, T.; Hwang, B.-C.; Smekatala, F.; Seneschal, K.; Lucas, J.; Peyghambarian, N. Er<sup>3+</sup>-Doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers with High Gain per Unit Length. **2000**, 5.
- (8) Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Golubev, N. V.; Savinkov, V. I. Optical Phosphate Glass. 2426701, August 20, 2011.
- (9) Patrikeev, A. P.; Belousov, S. P.; Gerasimov, V. M.; Ignatov, A. N.; Pozdnjakov, A. E.; Surkova, V. F.; Avakjants, L. I. Phosphate Laser Glass. Russian Patent 2 500 059 C1, November 27, 2013.
- (10) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Taylor, R. N. J. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses. 37.
- (11) Ojovan, M. I.; Lee, W. E. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. *Metall Mater Trans A* **2011**, 42 (4), 837–851. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7>.
- (12) Sokolov, V. A.; Gasparyan, M. D.; Remizov, M. B.; Kozlov, P. V. Selection of Refractory Materials for Electric Furnaces Used for Radioactive Waste Vitrification. *Refract Ind Ceram* **2019**, 59 (6), 612–615.
- (13) Mellott, N. P.; Durucan, C.; Pantano, C. G.; Guglielmi, M. Commercial and Laboratory Prepared Titanium Dioxide Thin Films for Self-Cleaning Glasses: Photocatalytic Performance and Chemical Durability. *Thin Solid Films* **2006**, 502 (1–2), 112–120.
- (14) Sutha, S.; Suresh, S.; Raj, B.; Ravi, K. R. Transparent Alumina Based Superhydrophobic Self-Cleaning Coatings for Solar Cell Cover Glass Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2017**, 165, 128–137.
- (15) Mokhtari, S.; Skelly, K. D.; Krull, E. A.; Coughlan, A.; Mellott, N. P.; Gong, Y.; Borges, R.; Wren, A. W. Copper-Containing Glass Polyalkenoate Cements Based on SiO<sub>2</sub>–

ZnO–CaO–SrO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses: Glass Characterization, Physical and Antibacterial Properties. *J Mater Sci* **2017**, 52 (15), 8886–8903.

(16) Łapa, A.; Cresswell, M.; Campbell, I.; Jackson, P.; Goldmann, W. H.; Detsch, R.; Boccaccini, A. R. Gallium- and Cerium-Doped Phosphate Glasses with Antibacterial Properties for Medical Applications. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, 22 (9), 1901577.

(17) Jelle, B. P. Solar Radiation Glazing Factors for Window Panes, Glass Structures and Electrochromic Windows in Buildings—Measurement and Calculation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, 116, 291–323.

(18) Ataalla, M.; Afify, A. S.; Hassan, M.; Abdallah, M.; Milanova, M.; Aboul-Enein, H. Y.; Mohamed, A. Tungsten-Based Glasses for Photochromic, Electrochromic, Gas Sensors, and Related Applications: A Review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, 491, 43–54.

(19) The Glass Age, Corning, Consulté Le 20/12/20.

(20) Zarzycki, J. *Les Verres et l'état Vitreux*; Masson, 1982.

(21) Mendeleev, D. I. *Glass Production*; Saint Petersburg: Public benefit, 1864.

(22) Tammann, G. Glasses as Supercooled Liquids. *J. Soc. Glass Technol.* **1925**, 9, 166–185.

(23) Lebedev, A. A. On the Polymorphism and Annealing of Glass. *Tr. Gos. Opt. Inst.* **1921**, 2 (10), 1–20.

(24) Zachariasen, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54 (10), 3841–3851.

(25) Tsuchiya, T.; Moriya, T. Anomalous Behavior of Physical and Electrical Properties in Borophosphate Glasses Containing R<sub>2</sub>O and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, 38–39, 323–328.

(26) Angeli, F.; Faucon, P. Influence of Glass Chemical Composition on the Na-O Bond Distance: A <sup>23</sup>Na 3Q-MAS NMR and Molecular Dynamics Study. **2000**, 13.

(27) Dietzel, A. Die Kationenfeldstärken Und Irhe Beziehungen Zu Entglasungsvorgängen, Zur Berbindungsbildung Und Zu Den Schmelzpunkten von Silicaten. *Z. Elektrochem.* **1942**, No. 48, 9–23.

(28) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (24), 6448–6454.

(29) Wilder, J. A. Glasses and Glass Ceramics For Sealing to Aluminum Alloys. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38–39, 879–884.

(30) Martin, S. W. Inoic Conduction in Phosphate Glasses. *J American Ceramic Society* **1991**, 8 (74), 1767–1784.

- (31) Weber, W. J. Science and Technology for Laser Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *123* (1–3), 208–222.
- (32) Zhang, L.; Hu, H. Evaluation of Spectroscopic Properties of Yb<sup>3+</sup> in Tetraphosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *292*, 108–114.
- (33) Joseph, P. A. J.; Vinothini, J. J.; Maheshvaran, K.; Rayappan, I. A. Optical Studies on Alkali-Alkaline Dy<sup>3+</sup>-Doped Lead-Alumino-Boro-Phosphate Glasses for White LED's Application; Mumbai, India, 2018; p 070025.
- (34) Carreira, J. F. C.; Sava, B. A.; Boroica, L.; Elisa, M.; Stefan, R.; Monteiro, R. C. C.; Monteiro, T.; Rino, L. Structural and Luminescence Characterization of a Dy/Tb Co-Doped Borophosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, *526*, 119719. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119719>.
- (35) Merrill, R. A.; Whittington, K. F.; Peters, R. D. *Vitrification of High Sulfate Wastes*; PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401; 1994; p PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401.
- (36) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Fong, S. K.; Gerrard, L. A. The Influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (28–29), 2993–3001.
- (37) Remizov, M. B.; Kozlov, P. V.; Belanova, E. A.; Vlasova, N. V.; Orlova, V. A.; Zubrilovskij, E. N.; Zakharova, E. V.; Martynov, K. V.; Medvedev, V. P.; Dubkov, S. A. Aluminophosphate glass for immobilization of radioactive wastes. Russian Patent 2 668 605 C1, October 2, 2018.
- (38) Lippmaa, E.; Maegi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution <sup>29</sup>Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (15), 4889–4893.
- (39) Tricot, G.; Revel, B.; Wegner, S. Thermal Stability of a Low Tg Phosphate Glass Investigated by DSC, XRD and Solid State NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357* (14), 2708–2712.
- (40) Huang, L.; Yamashita, T.; Jose, R.; Arai, Y.; Suzuki, T.; Ohishi, Y. Intense Ultraviolet Emission from Tb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> Codoped Glass Ceramic Containing CaF<sub>2</sub> Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (13), 131116. <https://doi.org/10.1063/1.2719028>.
- (41) Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.* **1946**, *69* (1–2), 37–38.
- (42) Bloch, F. Nuclear Induction. *Phys. Rev.* **1946**, *70* (7–8), 460–474.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>.

(43) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal Rotated at High Speed. *Nature* **1958**, *182* (4650), 1659–1659.

(44) Rocha, J.; Morais, C. M.; Fernandez, C. Progress in Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy. In *New Techniques in Solid-State NMR*; Klinowski, J., Ed.; de Meijere, A., Houk, K. N., Kessler, H., Lehn, J.-M., Ley, S. V., Schreiber, S. L., Thiem, J., Trost, B. M., Vögtle, F., Yamamoto, H., Series Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; Vol. 246, pp 141–194.

(45) Silly, G.; Cardinal, T.; Lebullenger, R.; Vezin, H.; Montagne, L.; Tricot, G. Advanced NMR characterization of the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> doping on low-T<sub>g</sub> phosphate based glass. **2014**, 204.

(46) Kirkpatrick, R. J.; Brow, R. K. Nuclear Magnetic Resonance Investigation of the Structures of Phosphate and Phosphate-Containing Glasses: A Review. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, *5* (1), 9–21.

(47) Brow, R. K. Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *263–264*, 1–28.

(48) Eckert, H. Amorphous Materials. In *Encyclopedia of Magnetic Resonance*; Harris, R. K., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2007; p emrstm0009.

(49) Tricot, G.; Delevoye, L.; Palavit, G.; Montagne, L. Phase Identification and Quantification in a Devitrified Glass Using Homo- and Heteronuclear Solid-State NMR. *Chem. Commun.* **2005**, No. 42, 5289.

(50) Stebbins, J. Cation Sites in Mixed-Alkali Oxide Glasses: Correlations of NMR Chemical Shift Data with Site Size and Bond Distance. *Solid State Ionics* **1998**, *112* (1–2), 137–141.

(51) Dirk Epping, J.; Strojek, W.; Eckert, H. Cation Environments and Spatial Distribution in Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses: New Results from Solid State NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (11), 2384.

(52) Hahn, E. L. Spin Echoes. *Phys. Rev.* **1950**, *80* (4), 580–594.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.

(53) Feike, M.; Graf, R.; Schnell, I.; Jäger, C.; Spiess, H. W. Structure of Crystalline Phosphates from <sup>31</sup>P Double-Quantum NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (40), 9631–9634.

(54) Feike, M.; Jager, C.; Spiess, H. W. Connectivities of Coordination Polyhedra in Phosphate Glasses from <sup>31</sup>P Double-Quantum NMR Spectroscopy. **1998**, 7.



- (55) Jäger, C.; Hartmann, P.; Witter, R.; Braun, M. New 2D NMR Experiments for Determining the Structure of Phosphate Glasses: A Review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *263–264*, 61–72.
- (56) Tricot, G.; Saitoh, A.; Takebe, H. Intermediate Length Scale Organisation in Tin Borophosphate Glasses: New Insights from High Field Correlation NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (44), 29531–29540.
- (57) Muñoz-Senovilla, L.; Tricot, G.; Muñoz, F. Kinetic Fragility and Structure of Lithium Borophosphate Glasses Analysed by 1D/2D NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (34), 22777–22784.
- (58) Tricot, G.; Ben Tayeb, K.; Koudelka, L.; Mosner, P.; Vezin, H. Insertion of MoO<sub>3</sub> in Borophosphate Glasses Investigated by Magnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (17), 9443–9452.
- (59) Doumert, B.; Lecomte, F.; Tricot, G. Advanced Solid State 1D/2D NMR Investigation of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, *548*, 120325.
- (60) Mali, G.; Fink, G.; Taulelle, F. Double-Quantum Homonuclear Correlation Magic Angle Sample Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Dipolar-Coupled Quadrupolar Nuclei. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (6), 2835–2845.
- (61) Edén, M.; Zhou, D.; Yu, J. Improved Double-Quantum NMR Correlation Spectroscopy of Dipolar-Coupled Quadrupolar Spins. *Chemical Physics Letters* **2006**, *431* (4–6), 397–403.
- (62) Wang, Q.; Hu, B.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Deng, F.; Amoureux, J. P. Double-Quantum Homonuclear NMR Correlation Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei Subjected to Magic-Angle Spinning and High Magnetic Field. *Journal of Magnetic Resonance* **2009**, *200* (2), 251–260.
- (63) Amoureux, J.-P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. Z Filtering in MQMAS NMR. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1996**, *123* (1), 116–118.
- (64) Gan, Z. <sup>13</sup>C/<sup>14</sup>N Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation with Rotary Resonance and REDOR Dipolar Recoupling. *Journal of Magnetic Resonance* **2007**, *184* (1), 39–43.
- (65) Tricot, G.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.; Amoureux, J.-P. Structural Characterisation of Phosphate Materials: New Insights into the Spatial Proximities between Phosphorus and Quadrupolar Nuclei Using the D-HMQC MAS NMR Technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (37), 16786.

(66) Lu, X.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Tricot, G.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.; Amoureux, J. P. Observation of Proximities between Spin-1/2 and Quadrupolar Nuclei: Which Heteronuclear Dipolar Recoupling Method Is Preferable? *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137* (14), 144201.

(67) Duquesne, S.; Fontaine, G.; Cérin-Delaval, O.; Gardelle, B.; Tricot, G.; Bourbigot, S. Study of the Thermal Degradation of an Aluminium Phosphinate–Aluminium Trihydrate Combination. *Thermochimica Acta* **2013**, *551*, 175–183.

(68) Tricot, G.; Doumert, B.; Revel, B.; Bria, M.; Trebosc, J.; Vezin, H. Non-Homogeneous Distribution of Al<sup>3+</sup> in Doped Phosphate Glasses Revealed by <sup>27</sup>Al/<sup>31</sup>P Solid State NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *84*, 137–142.

(69) Tricot, G.; Raguenet, B.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A.; Eckert, H. P–O–B<sup>3</sup> Linkages in Borophosphate Glasses Evidenced by High Field <sup>11</sup>B/<sup>31</sup>P Correlation NMR. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (45), 9284–9286.

(70) Raguenet, B.; Tricot, G.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A. Revisiting the ‘Mixed Glass Former Effect’ in Ultra-Fast Quenched Borophosphate Glasses by Advanced 1D/2D Solid State NMR. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (44), 17693. <https://doi.org/10.1039/c1jm12350e>.

(71) Zheng, M.; Xin, S.; Wang, Q.; Trébosc, J.; Xu, J.; Qi, G.; Feng, N.; Lafon, O.; Deng, F. Through-space <sup>11</sup>B–<sup>27</sup>Al Correlation: Influence of the Recoupling Channel. *Magn Reson Chem* **2021**, *59* (9–10), 1062–1076.

(72) Xin, S.; Wang, Q.; Xu, J.; Feng, N.; Li, W.; Deng, F. Heteronuclear Correlation Experiments of <sup>23</sup>Na–<sup>27</sup>Al in Rotating Solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *84*, 103–110.

(73) Gullion, T.; Schaefer, J. Rotational-Echo Double-Resonance NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **1989**, *213* (2), 413–417. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2011.09.003>.

(74) Oas, T. G.; Griffin, R. G.; Levitt, M. H. Rotary Resonance Recoupling of Dipolar Interactions in Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (2), 692–695.

(75) Fu, R.; Smith, S. A.; Bodenhausen, G. Recoupling of Heteronuclear Dipolar Interactions in Solid State Magic-Angle Spinning NMR by Simultaneous Frequency and Amplitude Modulation. *Chemical Physics Letters* **1997**, *272* (5–6), 361–369.

(76) Zhao, X.; Edén, M.; Levitt, M. H. Recoupling of Heteronuclear Dipolar Interactions in Solid-State NMR Using Symmetry-Based Pulse Sequences. *Chemical Physics Letters* **2001**, *342* (3–4), 353–361..

(77) Brinkmann, A.; Kentgens, A. P. M. Proton-Selective <sup>17</sup>O–H Distance

Measurements in Fast Magic-Angle-Spinning Solid-State NMR Spectroscopy for the Determination of Hydrogen Bond Lengths. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (46), 14758–14759.

(78) Zavoisky, E. K. Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields. *Zhur. Eksperiment. i Theoret. Fiz.* **1945**, *15*, 344–350.

(79) Roessler, M. M.; Salvadori, E. Principles and Applications of EPR Spectroscopy in the Chemical Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (8), 2534–2553.

(80) Dikanov, S. A.; Tsvetkov, Y. *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*; CRC Press, 1992.

(81) Salikhov, K. M. *Schweiger, A., Jeschke, G.: Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*; 2002; Vol. 22.

(82) Harmer, J.; Mitrikas, G.; Schweiger, A. Advanced Pulse EPR Methods for the Characterization of Metalloproteins. In *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*; Berliner, L., Hanson, G., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2009; pp 13–61.

(83) Yue, Y.; Shao, C.; Kang, S.; Wang, F.; Wang, X.; He, D.; Chen, W.; Hu, L. EPR Study of Luminescence Mechanism of Nd<sup>3+</sup>-Doped Borate Aluminate Glass. *Ceramics International* **2019**, *45* (5), 6566–6569.

(84) Guo, M.; Yue, Y.; Yu, J.; Shao, C.; Ren, J.; Wang, X.; Hu, L. Effect of Li<sub>2</sub>O Substitution on Structures and Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O Glasses. *Int J Appl Glass Sci* **2020**, *11* (1), 66–77.

(85) Yue, Y.; Shao, C.; Wang, F.; Wang, Y.; Chen, W.; Hu, L. Rare-Earth Ion Local Environments in Nd:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O Glass Studied by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *Phys. Status Solidi RRL* **2018**, *12* (8), 1800100.

(86) de Oliveira, M.; Uesbeck, T.; Gonçalves, T. S.; Magon, C. J.; Pizani, P. S.; de Camargo, A. S. S.; Eckert, H. Network Structure and Rare-Earth Ion Local Environments in Fluoride Phosphate Photonic Glasses Studied by Solid-State NMR and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (43), 24574–24587.



# Chapitre II

## Étude du système vitreux $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$

---

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  (NAP). Il commencera par un état de l'art basé sur la présentation des verres d'aluminophosphate et sur les articles publiés sur le système étudié ici. Dans une seconde partie, nous détaillerons les synthèses, la plage de vitrification obtenue par trempe d'un fondu ainsi que les résultats obtenus par AED. Cette partie nous permettra de constater une évolution non linéaire de la  $T_g$  en bon accord avec le caractère 'mixte' du réseau vitreux. L'analyse structurale des verres par RMN 1D/2D sera développée dans la troisième partie. Nous y détaillerons les résultats obtenus par RMN 1D des noyaux  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  ainsi que les informations inédites obtenues grâce à l'application des séquences de corrélation DQ-SQ et HMQC. La décomposition des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  nous permettra d'identifier les espèces phosphatées présentes dans les verres et leur évolution en fonction de la composition. Dans la quatrième partie, nous utiliserons tous les résultats pour identifier le mécanisme d'insertion des atomes d'aluminium dans la matrice vitreuse  $\text{NaPO}_3$ . Ces informations nous permettront également de comprendre l'évolution non linéaire de la  $T_g$ .



## I État de l'art

### I.1 Généralités et structure du verre d'aluminophosphate

#### I.1.i Généralités

Les verres de phosphate sont un matériau intéressant pour diverses applications comme les joints verre-métal [1], les conducteurs ioniques [2], dispositifs optiques [3,4], la fabrication de verre laser [5-7], le traitement de déchets nucléaire [8-10] etc. Or, leurs usages potentiels sont largement limités par leur faible durabilité chimique (résistance à l'eau) et faible stabilité thermique (cristallisation rapide). En 1941, N. J. Kredil et W. A. Weyl [11] mentionnaient que l'ajout d' $Al_2O_3$  au verre de phosphate de sodium est apte à améliorer sa durabilité aqueuse grâce à la formation d'une structure tétraédrique par des ions aluminium et des ions phosphore (type  $AlPO_4$ ) [12]. De ce fait, les propriétés et la structure des verres d'aluminophosphate ont fait l'objet de nombreuses études.

#### I.1.ii Nomenclature et type de réseau

L'incorporation d'autre type d'oxyde de formateur comme d' $Al_2O_3$  dans le verre de phosphate permet de former un réseau mixte (aluminophosphate). La nomenclature  $Q^n$  n'est donc plus représentative parce que toutes les espèces de phosphates ne sont pas liées uniquement aux espèces de phosphates. Par conséquent, une nouvelle nomenclature  $Q^{n_m}$  a été introduite pour mieux différencier les différentes espèces phosphates [13-15], où  $n$  indique le nombre des atomes de phosphore (liaisons P-O-P) connectés à l'atome de phosphore observé et  $m$  indique le nombre des atomes d'aluminium (liaisons P-O-Al) connectés à l'atome de phosphore observé ( $n + m \leq 4$ ). Par exemple, un site  $Q^2$  représente un tétraèdre phosphate attaché à deux phosphates ; un site  $Q^{1_{1Al}}$  représente un tétraèdre phosphate attaché à un autre phosphate et un aluminat ; un site  $Q^{0_{2Al}}$  représente un tétraèdre phosphate attaché à deux aluminates (Voir Figure I-1).

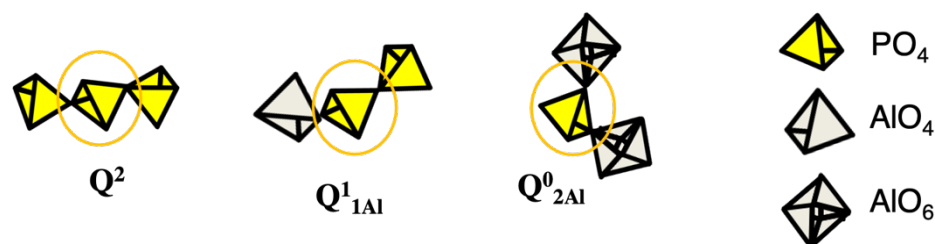


Figure I-1. Schéma représentatif de la nomenclature  $Q^n_m$ .

L'incorporation d' $Al_2O_3$  permet de changer le degré de dépolymérisation des chaînes métaphosphates dans le réseau de phosphate. Dans le cadre de cette thèse, nous définissons le réseau vitreux par quatre catégories :

- Réseau de phosphate pur : il n'existe que des sites  $Q^n$  dans le réseau. Les chaînes sont construites par la liaison homonucléaire P-O-P ;
- Réseau mixte ' $Q^n/Q^n_m$ ' : les sites  $Q^n$  et  $Q^n_m$  coexistent dans le réseau. Les chaînes principaux sont construites sur des liaisons homonucléaires P-O-P et hétéronucléaires P-O-Al ;
- Réseau mixte ' $Q^n_m$ ' : tous les atomes de phosphates sont reliés à au moins un atome d'aluminium et il n'existe plus de site  $Q^n$ . Les chaînes sont construites sur des liaisons homonucléaires P-O-P et hétéronucléaires P-O-Al ;
- Réseau mixte ' $Q^0_m$ ' : il n'y a plus de liaisons P-O-P dans le réseau et il n'existe que des sites  $Q^0_m$ .

## 1.2 Études précédentes

R.K. Brow [16] a utilisé la technique de RMN pour étudier la structure locale du système  $Al_2O_3-NaPO_3$  en 1990. Il a réussi à incorporer 27,5% d' $Al_2O_3$  dans le verre  $NaPO_3$  par trempe d'un fondu. Il a mesuré la température de transition vitreuse de ces verres et a analysé les états de coordination d'aluminium par RMN. Les résultats sont présentés dans la Figure I-2 et la Figure I-3, respectivement.



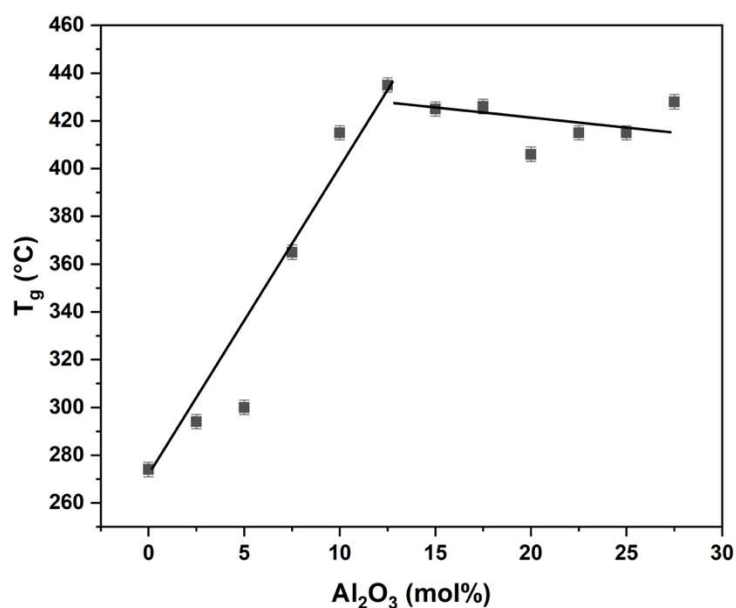


Figure I-2. Évolution de la température de de transition vitreuse des verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  selon R.K. Brow [16].

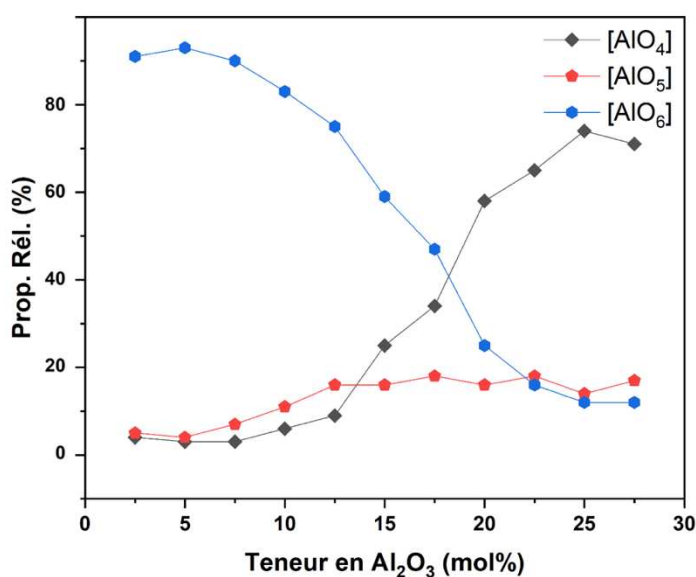


Figure I-3. Proportion relative des espèces  $AlO_n$  par rapport de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  selon R.K. Brow [16].

La Figure I-2 montre que l'évolution de la  $T_g$  présente deux tendances : lorsque la quantité d' $Al_2O_3 < 12,5\%$ , la  $T_g$  augmente significativement (de 274 à 435 °C,  $\Delta T_g = 160$  °C) mais lorsque la quantité d' $Al_2O_3 > 12,5\%$ , la  $T_g$  ne varie plus ( $420 \pm 10$  °C). La Figure I-3 montre que les espèces aluminates sont présentes sous forme d'octaèdres  $AlO_6$  dans un premier temps avant d'être remplacées progressivement par des

espèces  $AlO_4$  lorsque la proportion d' $Al_2O_3$  augmente. Le point d'inflexion est situé à  $x = 17,5\%$ .

D'après les résultats des propriétés thermiques et de la structure de sites d'aluminate, il a constaté que l'augmentation de  $T_g$  est due à la formation d'espèces  $AlO_6$  qui augmente la réticulation du réseau. Pour la quantité d' $Al_2O_3 > 12,5 \%$ , la formation d'espèce  $AlO_4$  produit moins des liaisons P-O-Al qu' $AlO_6$ . Par conséquent, la température de transition vitreuse reste relativement stable après l'ajout d' $Al_2O_3$ . Il faut noter qu'en raison de la faible résolution des spectres  $^{31}P$  RMN 1D, les différentes espèces phosphates n'ont pas été identifiées et que peu d'information ont été données sur la nature du réseau phosphate.

En 2003, K.V. Shah et al. [17] ont également étudié les évolutions des propriétés des verres  $Al_2O_3-NaPO_3$ , telles que la densité, la transition vitreuse et le coefficient d'expansion thermique. Le résultat issu de l'évolution en deux étapes de la température de transition vitreuse (Figure I-4) est en accord avec l'étude de R.K. Brow. La  $T_g$  augmente fortement dans un premier temps ( $x \leq 15\%$ ) et puis elle diminue ( $x = 15 - 20\%$ ).

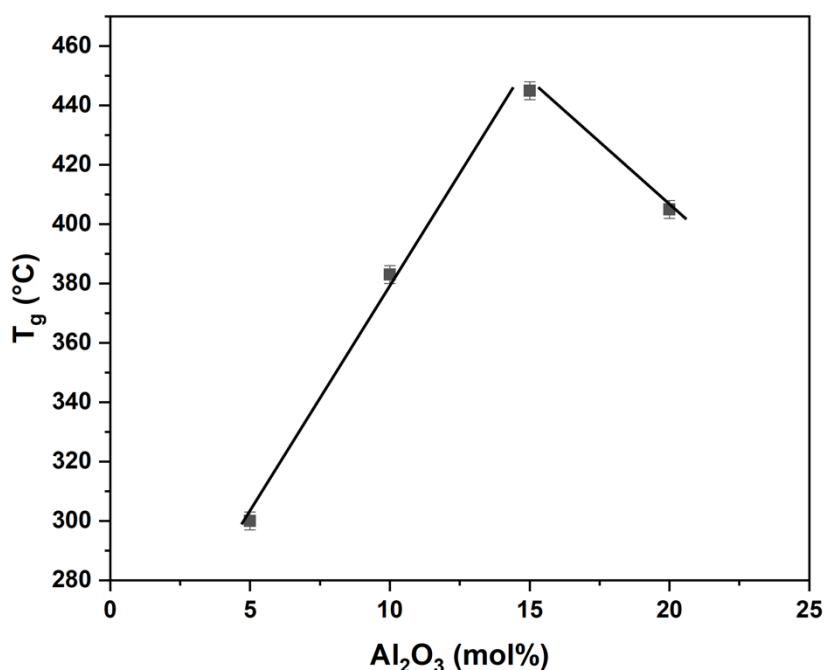


Figure I-4. Évolution de la température de de transition vitreuse des verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  selon K.V. Shah [17].

L. Zhang et al. [18] ont également préparé et étudié des verres du système  $Al_2O_3-NaPO_3$  en 2004. Ils ont réussi à incorporer 25% d' $Al_2O_3$  en utilisant la technique de trempe d'un fondu et 33,3% par la technique sol-gel. Ils ont mesuré les températures de transition vitreuse de leurs échantillons. L'évolution de  $T_g$  de verres NAP synthétisés par trempe d'un fondu est présentée dans la Figure I-5.

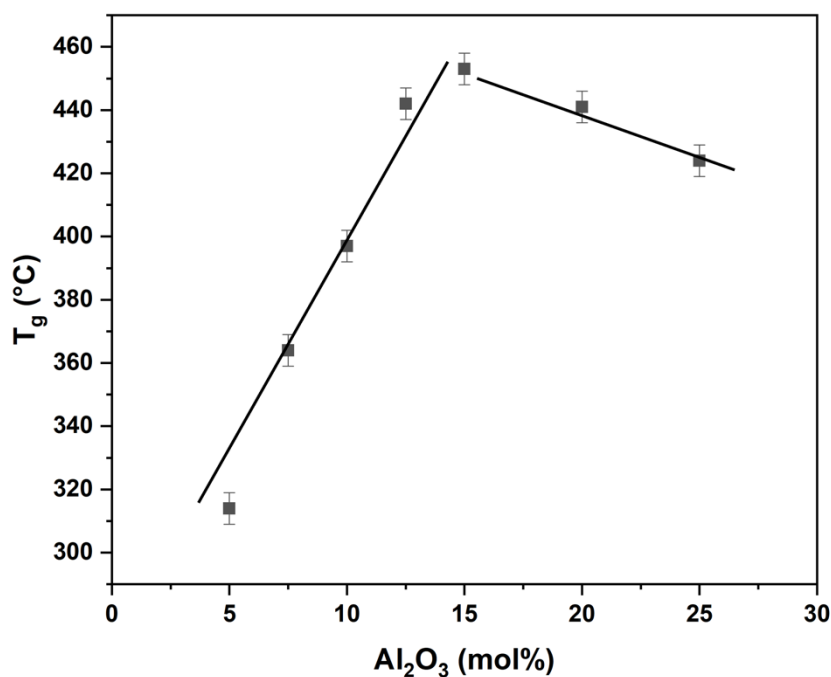


Figure I-5. Évolution de la température de de transition vitreuse des verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  par trempe d'un fondu selon L. Zhang [18].

L'évolution de la  $T_g$  présente aussi deux étapes comme les études de R.K. Brow et de K.V. Shah. Une première augmentation avec l'ajout d' $Al_2O_3$  ( $x \leq 15\%$ ) suivi d'une légère diminution pour des teneurs plus importantes en  $Al_2O_3$ .

Enfin de comprendre l'évolution structurale, ils ont utilisé les techniques avancées de  $^{27}Al\{^{31}P\}$  REDOR (Rotational Echo Double Resonance) RMN et de  $^{31}P\{^{23}Na\}$  REAPDOR (Rotational Echo Adiabatic Passage Double Resonance) RMN pour étudier la proximité spatiale entre Al-P et P-Na dans le réseau des verres NAP, respectivement. Ils ont discuté les données structurales en trois gammes de composition :

- a) À faible teneur en  $Al_2O_3$  ( $< 10\%$ ), les espèces aluminates sont principalement sous forme des octaèdres  $AlO_6$  et chaque  $AlO_6$  est lié à six phosphates pour former l'espèce  $Al(OP)_6$ . Le réseau phosphate se

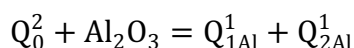
compose de site  $Q^2$  en proportions importantes accompagnés de sites  $Q^{1_{1Al}}$  et  $Q^{1_{2Al}}$ .

- b) Lorsque la quantité d' $Al_2O_3$  augmente (< 20%), les concentrations d'espèce  $AlO_4$  et d'espèce  $AlO_5$  augmentent. La disparition de  $Q^2$  signifie que les chaînes de métaphosphate sont dépolymérisées.
- c) Lorsque la quantité d' $Al_2O_3$  est supérieur à 20%, l'espèce  $AlO_4$  tétraédrique est devenue l'espèce dominante et tous les  $AlO_4$  sont connecté aux phosphates.

Le résultat de  $^{31}P\{^{23}Na\}$  REAPDOR montre que l'interaction entre les atomes de sodium et de phosphore n'est pas modifiée de manière significative.

Selon l'étude de L. Zhang, L'augmentation de la  $T_g$  s'explique par le remplacement successif des chaînes métaphosphates par un réseau tridimensionnel plus fort caractérisé par des liaisons P-O-Al. Cependant, la nature de ces espèces phosphates dominantes n'a pas été clairement déterminée. Il est à noter qu'il s'agit de la première analyse qualitative de la structure du réseau de phosphate des verres NAP en utilisant la nomenclature  $Q^n_{mAl}$ .

L'analyse structurale de verres  $NaPO_3$  dopés par  $Al_2O_3$  (< 5 mol%) a été réalisé en 2017 en utilisant la technique de RMN de corrélation  $^{27}Al\{^{31}P\}$  D-HMQC par G. Tricot [19]. Comme évoqué précédemment, cette technique permet de visualiser directement les corrélations entre les atomes de phosphore et d'aluminium. Les informations issues des analyses 2D ont été utilisées pour décomposer les spectres RMN 1D  $^{31}P$ , permettant ainsi une analyse efficace du réseau phosphaté. La formation de sites  $Q^{1_{1Al}}$  et  $Q^{1_{2Al}}$  à partir des sites  $Q^2$  (Équation I-1) a été confirmée et l'étude a permis de quantifier les proportions des différents sites.



*Équation I-1*

Une dernière étude mérite d'être citée dans cette partie même si elle ne concerne pas directement le système  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ . En 2007, L. Van Wüllen et al. ont utilisé différentes technique de RMN de corrélation pour analyser la structure des verres d'alumino-phosphate de potassium [20]. Une information très intéressante a été

apportée par la carte de corrélation obtenue par la technique  $^{31}P\{-^{27}Al\}$  CP-HETCOR (Cross Polarisation-HETeronuclear CORrelation) (Figure I-6a). En effet cette carte montre que les espèces  $AlO_5$  et  $AlO_6$  sont connectées aux mêmes atomes de phosphore (Figure I-6b-i et ii) alors que l'espèce  $AlO_4$  est connectée à des atomes de phosphore bien différents (Figure I-6b-iii). Ceci indique que les entités  $AlO_5$  et  $AlO_6$  semblent tenir un rôle structural identique dans le réseau alumino-phosphate. Les auteurs ont alors proposé de regrouper les entités  $AlO_5$  et  $AlO_6$  sous la forme d'une espèce de haute coordination  $AlO_{5/6}$ . Ce regroupement est également appuyé par le fait que ces deux entités sont, selon Zachariasen [21], des entités modificatrices puisque leur coordination est supérieure à 4. Nous opposerons donc dans certaines parties de ce manuscrit ces entités  $AlO_{5/6}$  (à haut état de coordination) aux entités  $AlO_4$  (dites à bas état de coordination).

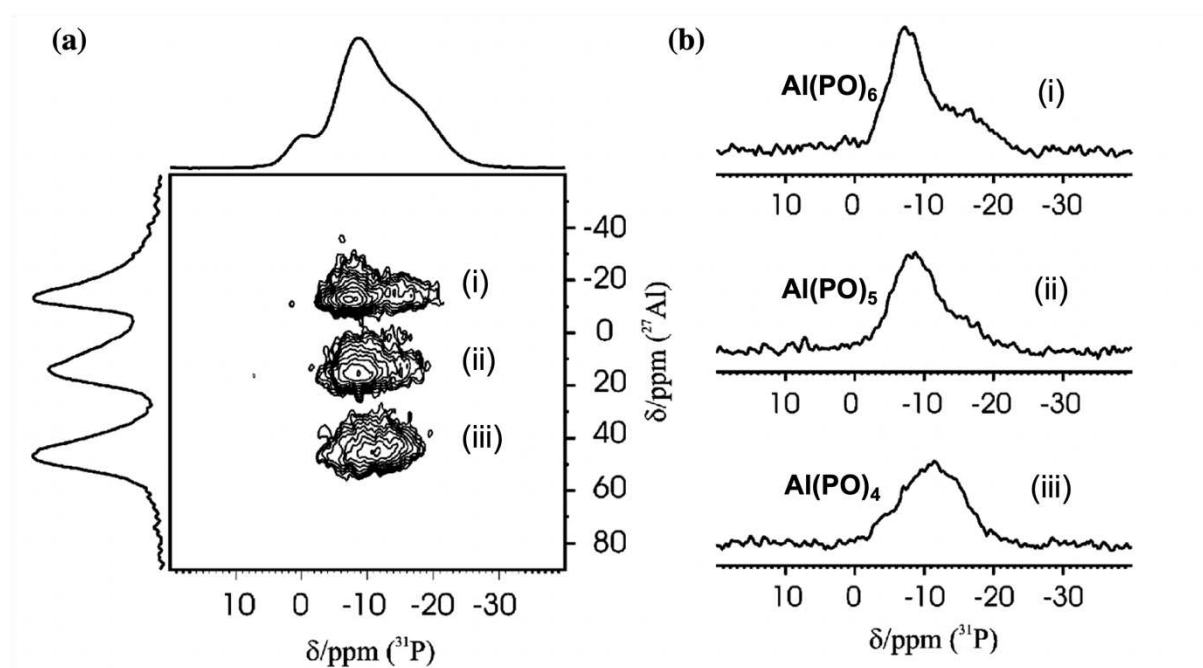


Figure I-6. Carte de corrélation de  $^{31}P\{-^{27}Al\}$  CP-HETCOR (a) et spectres de projection  $^{31}P$  extraites par l'analyse 2D montrant les phosphores connectés à  $AlO_6$  (i),  $AlO_5$  (ii) et  $AlO_4$  (iii).

## II Synthèse et caractérisation thermique

### II.1 Plage de vitrification

Les verres  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$  ont été synthétisés par la technique classique de trempe d'un fondu. Les données expérimentales concernant la synthèse sont présentées dans le Tableau II-1. Des images des échantillons sont présentées dans la Figure II-1.

Composition (mol%)		Condition de fusion (°C/min)	Perte de masse (%)	Aspect visuel
$Al_2O_3$	$NaPO_3$			
5	95	1200/20	1,3	Transparent
10	90	1200/20	1,3	Transparent
15	85	1200/20	1,6	Transparent
20	80	1200/20	1,5	Transparent
25	75	1300/5	2,7	Transparent
30	70	1300/5	3,0	Transparent
35	65	1400/2	4,0	Transparent
40	60	1400/5	6,0	Présence d'infondus

Tableau II-1. Paramètres de synthèse des verres NAP.



Figure II-1. Photographie des verres NAP.

Les conditions de fusion ont dû être ajustées en fonction de la composition. Aucun problème n'a été rencontré pour incorporer de 5 à 20% d' $Al_2O_3$  au verre  $NaPO_3$  à 1200°C. Pour incorporer plus de 20% d' $Al_2O_3$ , une augmentation de température et une diminution de temps de fusion ont été nécessaires pour éviter une évaporation de  $P_2O_5$  trop importante. A très haute température (1400°C), l'incorporation de 35%

d'alumine au verre  $NaPO_3$  avec une perte de masse acceptable ( $\Delta m/m < 5\%$ ) a été réussie. Cette teneur est supérieure aux données de la littérature. En effet, les études précédentes menées par R.K. Brow [16,22] K.V. Shah [17] et L. Zhang [18] n'ont permis qu'une incorporation de 27,5%, 20% et 25% d' $Al_2O_3$  par trempe conventionnelle, respectivement.

Afin de s'assurer que l'échantillon  $35Al_2O_3$ - $65NaPO_3$  est bien un verre, l'échantillon a été analysé par DRX et RMN 1D des noyaux  $^{31}P$  et  $^{27}Al$ . Le diffractogramme de rayon X est présenté sur la Figure II-2. L'absence de pic de diffraction indique que le matériau ne contient pas de phases cristallines et est donc bien amorphe. Les spectres RMN (Figure II-3) confirment ce résultat car aucune pic fin n'est visible sur les spectres RMN  $^{31}P$  et  $^{27}Al$ . Le matériau est donc bien amorphe et nous avons réussi à étendre la plage de vitrification de ce système jusqu'à 35% d' $Al_2O_3$ . Dans la suite, la notation NAPx où x est la teneur en  $Al_2O_3$  sera utilisée pour noter nos échantillons.

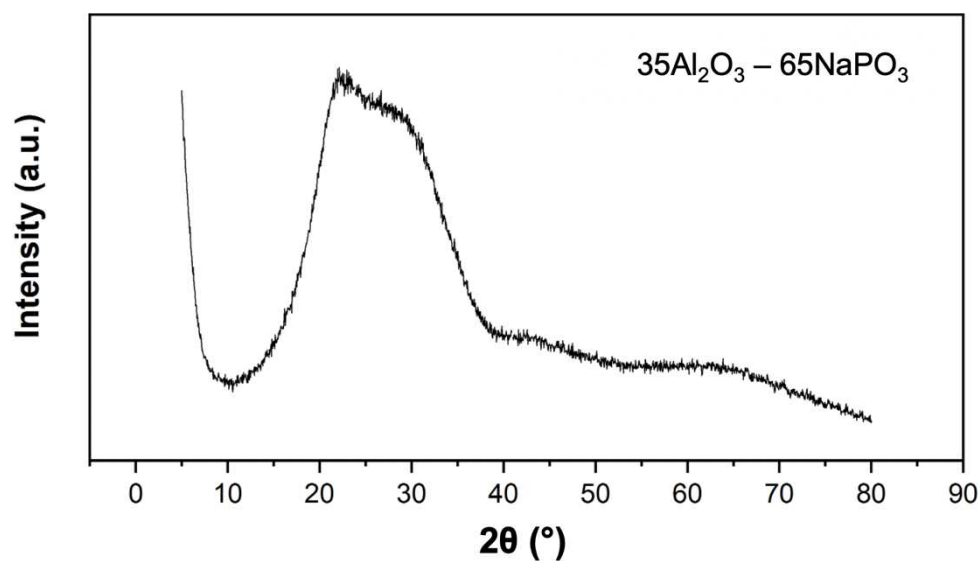


Figure II-2. Diffractogramme X de l'échantillon  $35Al_2O_3$ - $65NaPO_3$ .

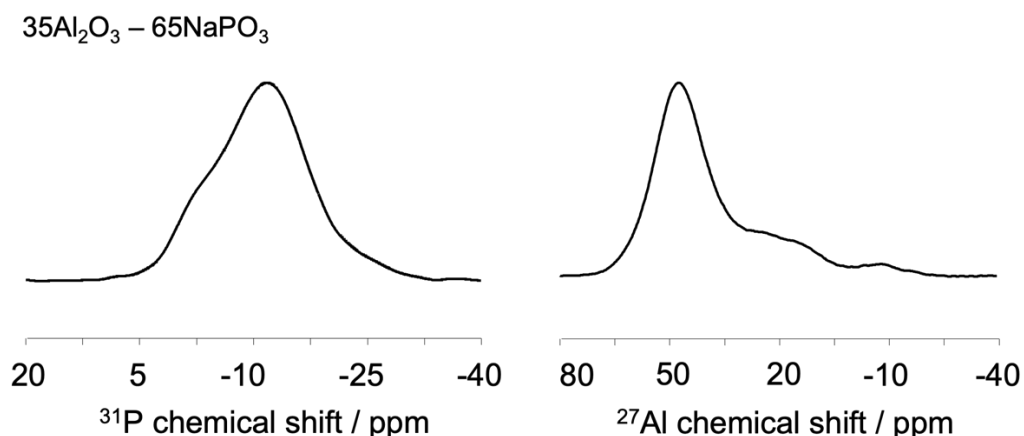


Figure II-3. Spectre  $^{31}P$  et  $^{27}Al$  RMN 1D de l'échantillon 35 $Al_2O_3$ -65 $NaPO_3$ .

## II.2 Évolution de $T_g$ de verres NAP

Les verres ont ensuite été analysés par AED. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure II-4. A partir de ces analyses, les caractéristiques thermiques des verres telles que les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de début de cristallisation ( $T_x$ ), et de cristallisation ( $T_c$ ) ont été déterminées et sont reportées dans le Tableau II-2. Il faut noter que tous les thermogrammes présentent des accidents endothermiques (notamment les échantillons à très fortes teneurs en  $Al_2O_3$ ) ce qui indique que tous les matériaux possèdent une transition vitreuse. La différence entre la  $T_x$  et le  $T_g$  indique la stabilité thermique [23].



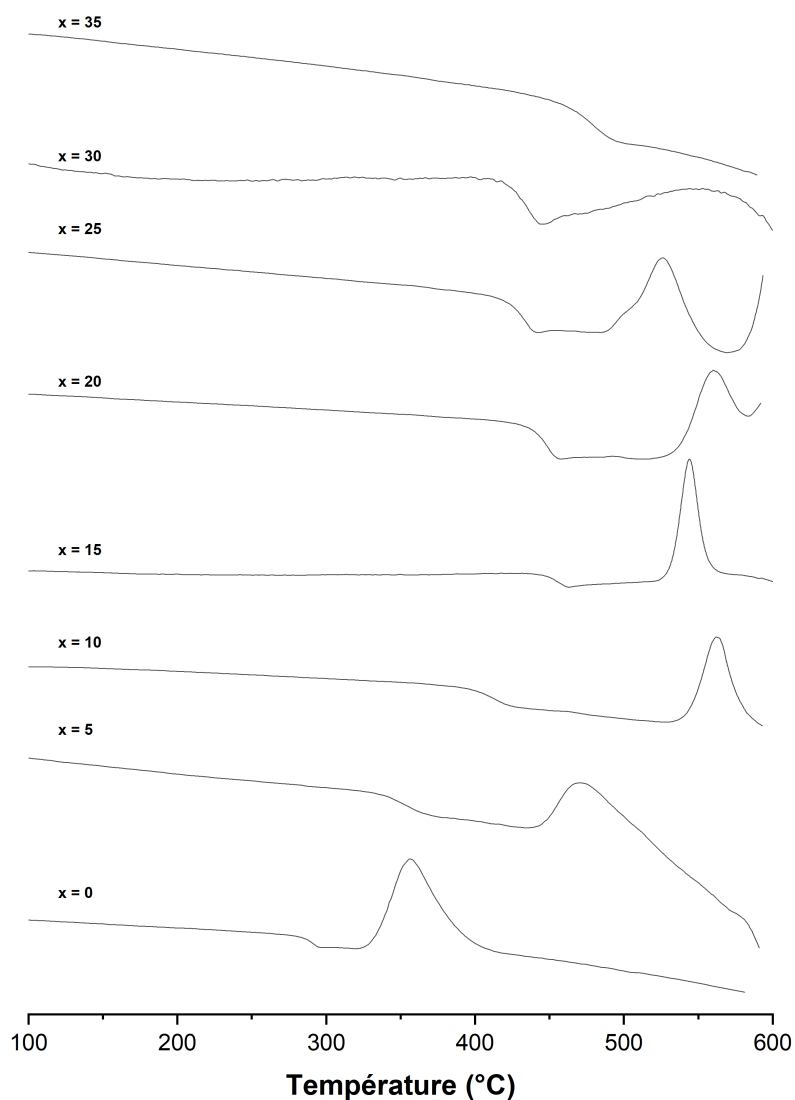


Figure II-4. Courbes AED de verres NAP.

Echan.	$x$	$T_g (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_x (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_c (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_x - T_g (\pm 10^\circ\text{C})$
NAP0	0	287	323	356	36
NAP5	5	340	439	470	99
NAP10	10	399	530	562	131
NAP15	15	450	520	544	74
NAP20	20	436	518	560	82
NAP25	25	420	484	526	64
NAP30	30	426	-	-	-
NAP35	35	458	-	-	-

Tableau II-2. Caractéristiques thermiques déterminés par AED pour les échantillons NAP.

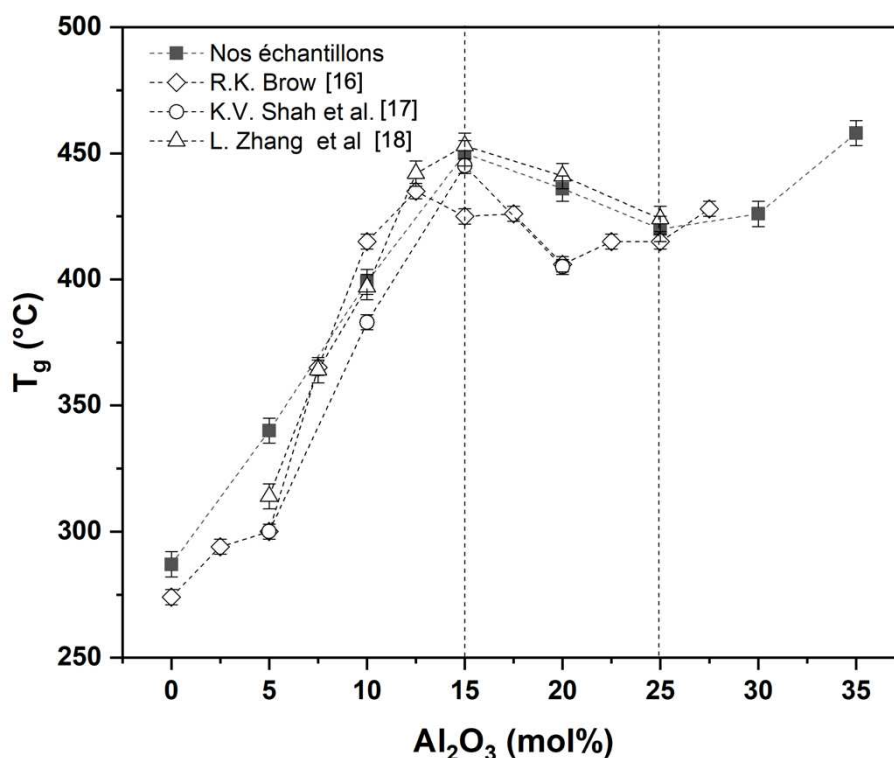


Figure II-5. Évolution de la  $T_g$  pour les verres NAP en comparant avec les littératures [16-18].

L'évolution des  $T_g$  mesurées sur nos échantillons est reportée sur la Figure II-5 avec les données issues de la littérature [16-18]. Cette figure montre que l'évolution de  $T_g$  de nos échantillons est cohérente avec les trois articles cités précédemment, à savoir une forte augmentation (+163 °C) suivie d'une diminution faible (-30 °C). La différence est que, selon R. K. Brow [16], le point d'inflexion de la variation de la  $T_g$  se situe à  $x = 12,5$  et qu'ensuite la  $T_g$  reste constante. Alors que, selon L. Zhang [18], Shah et nos données, ce point d'inflexion se situe à  $x = 15$ , et qu'ensuite, la  $T_g$  diminue. De plus, grâce aux nouveaux échantillons obtenus dans le cadre de notre étude ( $25 \leq x \leq 35$ ), une nouvelle modification de la  $T_g$  a pu être mise en évidence. En effet, la  $T_g$  re-augmente légèrement (+ 38°C) pour les teneurs très élevées en  $Al_2O_3$ . Ce résultat montre que la  $T_g$  n'évolue pas sur deux domaines, comme reporté dans la littérature, mais sur trois domaines :

- a)  $x = 0$  à 15, la  $T_g$  augmente,
- b)  $x = 15$  à 25, la  $T_g$  diminue,
- c)  $x = 25$  à 35, la  $T_g$  reaugmente.

Il faut également noter que la différence  $T_x - T_g$  des échantillons contenant  $Al_2O_3$  est plus grande que celle de verre  $NaPO_3$ , ce qui signifie que l'ajout d' $Al_2O_3$  permet d'améliorer la stabilité thermique des verre de phosphate [23]. Néanmoins, une analyse plus poussée de ce résultat nécessiterait de connaître plus d'informations notamment sur la nature de phases cristallines.

### III Analyse structurale par RMN 1D et 2D

#### III.1 Analyse du noyau $^{23}Na$ par RMN 1D

Les analyses RMN du noyau  $^{23}Na$  effectuées sur les échantillons sont présentées dans la Figure III-1. Les spectres ont été enregistrés à 9,4 et à 18,8 T. Les spectres enregistrés à 18,8 T sont moins larges et plus symétriques que les spectres enregistrés à 9,4 T parce que l'utilisation des haut-champs permet de réduire l'effet de l'interaction quadripolaire au second ordre. Une première analyse des spectres ne permet pas de mettre en évidence de modifications significatives des spectres ce qui laisse penser que l'environnement des atomes de sodium ne change pas avec l'insertion d' $Al_2O_3$ , comme montre par L. Zhang [18].

Les simulations des spectres RMN 1D  $^{23}Na$  enregistrés à 9,4 T et à 18,8 T (Figure III-1, pointillé) ont été réalisées avec le modèle 'Czsimple' implémenté dans le logiciel **DMfit** [24]. Ce modèle qui prend en compte la distribution des déplacements chimiques représentée par le paramètre *FWHM* permet de déterminer notamment le déplacement chimique et la constante quadripolaire *CQ*. La comparaison des données obtenues aux deux champs permettra de s'assurer de la validité de ces données. Les paramètres déterminés par la simulation sont présentés dans le Tableau III-1.

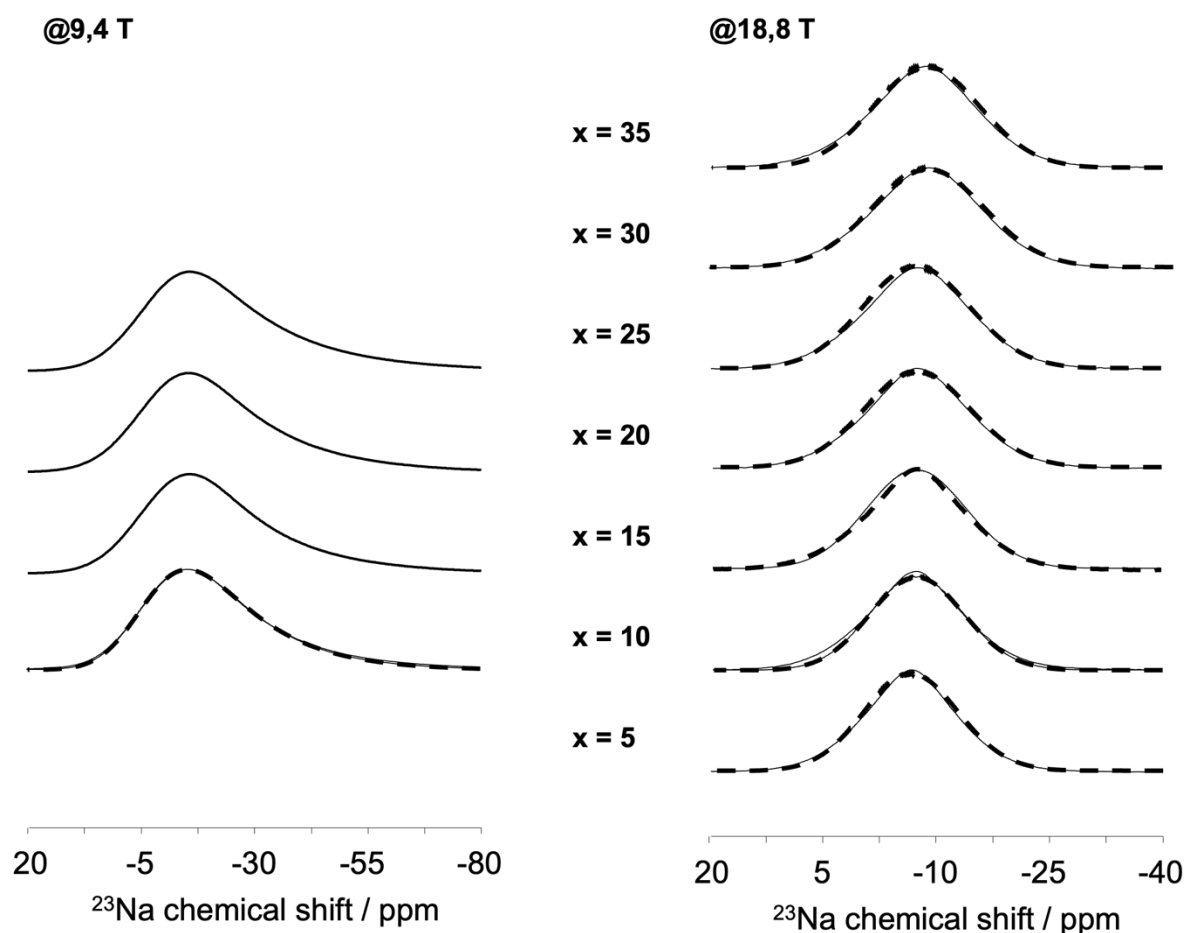


Figure III-1. Spectres de  $^{23}Na$  RMN 1D de verres NAP à 9,4T et à 18,8T. (la ligne pointillée représente l'exemple de simulation)

Selon les résultats de simulation, le déplacement chimique est proche de -5 ppm pour l'ensemble des compositions et une légère diminution de 2 ppm est observée sur les données obtenues à partir des spectres des échantillons à haute teneur en  $Al_2O_3$ . Cette légère diminution est en accord avec les résultats de l'article de L. Zhang [18]. Toutefois, nous estimons que cette différence de 2 ppm n'est pas significative parce que le déplacement chimique trouvé dans la littérature pour l'échantillon  $NaPO_3$  vitreux varie de -2 à -5 ppm [25-28] (Tableau III-2). La valeur de  $CQ$  est également constante (2,5 MHz) pour la série de verres même si une petite différence entre les valeurs obtenues aux deux champs peut être constatée. Là encore, les valeurs déterminées sont en bon accord avec les données de la littérature (Tableau III-2).

Échantillon	9,4 T			18,8 T		
	$\delta_{Na}$ ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>FWHM</i> ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>CQ</i> ( $\pm 0,3$ MHz)	$\delta_{Na}$ ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>FWHM</i> ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>CQ</i> ( $\pm 0,3$ MHz)
NAP0						
NAP5				-4,1	14,0	1,9
NAP10	-5,1	17,6	2,5	-4,6	14,0	1,9
NAP15	-5,0	17,6	2,6	-4,8	14,0	1,9
NAP20	-4,5	17,6	2,6	-4,9	14,0	1,9
NAP25	-4,7	17,6	2,6	-5,0	14,0	1,9
NAP30	-5,0		2,6	-6,0	14,0	1,9
NAP35				-6,3	14,0	1,9

Tableau III-1. Résultats de fit de spectre  $^{23}Na$  RMN 1D de verres NAP par *dmfit*.

Réf.	$B_0$	$\delta_{Na}$ (ppm)	<i>CQ</i> (MHz)
L. Zhang et al. 2006 [25]	11,8 T	$-3,0 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$
M. Lahaye et al. 2015 [26]	9,4 T	$-5,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
R. Zhang et al. 2017 [27]	11,8 T	$-2,2 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,3$
F. Shi et al. 2021 [28]	11,8 T	$-1,7 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$

Tableau III-2. Valeur du  $\delta_{Na(iso)}$  et *CQ* de  $NaPO_3$  rapportés dans la littérature [25-28].

Pour conclure, l'état de coordination et l'environnement chimique des atomes de sodium dans les verres NAP ne changent pas de manière significative avec l'insertion de  $Al_2O_3$ . Cette conclusion est en accord avec l'analyse de L. Zhang obtenue par  $^{31}P\{^{23}Na\}$  REAPOR [18]. Les atomes de sodium doivent agir comme des modificateurs du réseau phosphate avec un nombre de coordination de 4 ou 5 puisque les valeurs de déplacement chimique de  $^{23}Na$  sont proches de celles observées pour  $NaPO_3$  [29-31].

### III.2 Analyse du noyau $^{27}Al$ par RMN 1D et 2D

#### III.2.i État de coordination d' $Al^{3+}$

Les spectres RMN  $^{27}Al$  obtenus à 9,4 T et à 18,8 T sont présentés sur la Figure III-2. Les spectres présentent trois résonances autour de 40, 10, -12 ppm, attribuées respectivement aux polyèdres  $AlO_4$ ,  $AlO_5$ ,  $AlO_6$ . Ces déplacements chimiques sont cohérents avec la littérature [18,32,33]. Comme pour les spectres RMN  $^{23}Na$ , les spectres RMN  $^{27}Al$  enregistrés à 18,8 T présentent des pics plus fins et plus symétriques ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution. A basses teneurs en  $Al_2O_3$ , le signal d' $AlO_6$  est majoritaire. Il est ensuite remplacé par les signaux des  $AlO_5$  et  $AlO_4$ . Ce dernier devient dominant lorsque la teneur en  $Al_2O_3$  dépasse 20%. Ce résultat est en accord avec les études précédentes [16,32]. Les atomes d'Al rentrent dans le réseau sous forme d'octaèdres avant d'être remplacés par des espèces de plus faible coordination. Cependant, nous pouvons également constater deux autres faits concernant les verres à très hautes teneur en  $Al_2O_3$ . Premièrement, un second signal d' $AlO_6$  qui est situé autour de -8 ppm apparaît dès 25% d' $Al_2O_3$ . Ce signal est situé à un déplacement chimique déblindé comparé au signal  $AlO_6$  couramment rencontré qui est situé autour de -12 ppm. Deuxièmement, la largeur du signal correspondant à  $AlO_4$  semble augmenter pour les hautes teneurs en  $Al_2O_3$ . Si le premier fait avait déjà été évoqué dans l'étude de R.K. Brow [16], l'observation de l'élargissement n'avait jamais été reporté auparavant.

Ces résultats sont confirmés par les données issues des décompositions des spectres. Comme dans le cas de spectres  $^{23}Na$ , les spectres RMN  $^{27}Al$  ont été décomposés en utilisant le modèle 'Czsimple' implémenté dans le logiciel DMfit [24] (lignes en pointillés sur la Figure III-2). Le déplacement chimique, le  $CQ$  ainsi que les proportions relatives ( $AlO_n\%$ ) ont été reportés dans le Tableau III-3.

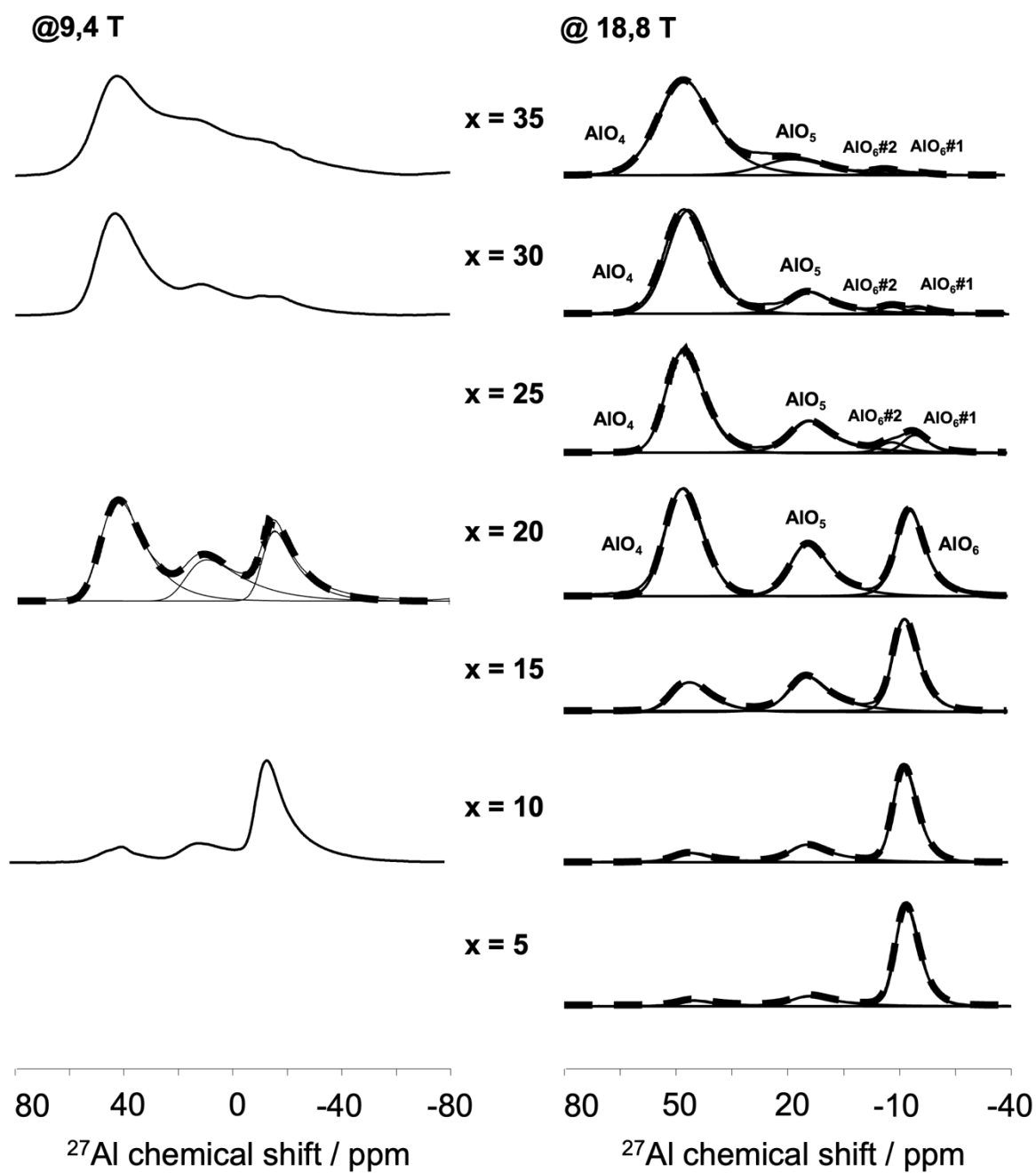


Figure III-2. Spectres de  $^{27}Al$  RMN 1D de verres NAP à 9,4T et à 18,8T.

$x$	$AlO_n$	$\delta_{Al}$ ( $\pm 1$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$CQ$ ( $\pm 0,3$ kHz)	$AlO_n\%$ ( $\pm 1\%$ )	$nAlO_n$ (a.u.)	$nAl-O$ (a.u.)
NAP5	$AlO_4$	46,0	10,0	3,3	7,0	0,7	2,8
	$AlO_5$	15,4	6,5	4,4	15,1	1,5	7,5
	$AlO_6$	-11,3	5,0	3,1	77,9	7,8	46,7
NAP10	$AlO_4$	46,8	10,0	3,3	10,9	2,2	8,7
	$AlO_5$	15,2	6,5	4,4	22,4	4,5	22,4
	$AlO_6$	-11,3	5,0	3,1	66,7	13,3	80,0
NAP15	$AlO_4$	46,9	10,0	3,3	22,2	6,7	26,7
	$AlO_5$	15,3	6,5	4,4	30,5	9,1	45,7
	$AlO_6$	-11,5	5,0	3,1	47,3	14,2	85,2
NAP20	$AlO_4$	48,9	10,0	3,3	45,4	18,2	72,7
	$AlO_5$	14,9	6,5	4,4	26,9	10,7	53,7
	$AlO_6$	-12,6	5,0	3,3	27,7	11,1	66,5
NAP25	$AlO_4$	48,5	10,0	3,3	63,9	32,0	127,9
	$AlO_5$	14,8	6,5	4,4	24,8	12,4	61,9
	$AlO_6\#1$	-14,1	5,0	3,2	6,7	3,3	33,9
	$AlO_6\#2$	-7,7	5,0	3,2	4,6	2,3	
NAP30	$AlO_4$	48,3	11,0	3,3	77,7	46,7	186,6
	$AlO_5$	14,6	6,5	4,4	16,9	10,1	50,7
	$AlO_6\#1$	-15,6	5,0	3,2	2,6	1,6	19,2
	$AlO_6\#2$	-7,7	5,0	3,2	2,8	1,7	
NAP35	$AlO_4$	48,7	15,0	3,3	81,4	57,0	227,9
	$AlO_5$	21,4	16,0	5,0	16,1	11,3	56,3
	$AlO_6\#1$	-15,8	5,0	3,2	0,9	0,7	10,6
	$AlO_6\#2$	-7,5	5,0	3,2	1,6	1,1	

Tableau III-3. Paramètres déterminés par la simulation des spectres  $^{27}Al$  RMN pour les verres NAP.

Les paramètres des pics des espèces aluminates ( $\delta_{Al}$ ,  $FWHM$  et  $CQ$ ) obtenus pour les verres NAP5, NAP10 et NAP15 indiquent que les pics d' $AlO_4$ , d' $AlO_5$  et d' $AlO_6$  sont identiques. Aucun changement d'environnement chimique des atomes de



l'aluminium ne se produit. Cependant, à partir du verre NAP20, la largeur du pic d' $AlO_4$  devient plus importante (10 à 15 ppm).

Afin de mieux étudier la relation entre l'évolution de la  $T_g$  et des polyèdres aluminates, les proportions relatives  $AlO_n\%$  ont été tracées dans la Figure III-3.

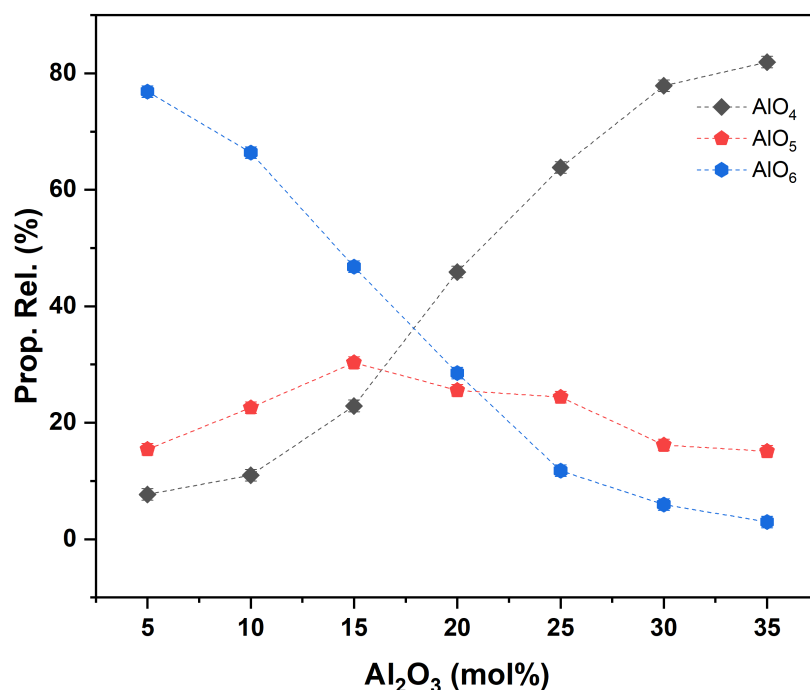


Figure III-3. Proportion relative des espèces aluminates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

Sur la Figure III-3, au fur la mesure que la quantité d' $Al_2O_3$  augmente, la proportion relative des espèces  $AlO_6$  diminue et celle d' $AlO_4$  augmente. Cependant, la proportion d'espèce  $AlO_5$  reste presque constante (environs 20%). Ces changements sont en accord avec les données dans la littérature [16,18]. Or, cette évolution structurale n'est pas cohérente avec l'évolution de  $T_g$  parce que la  $T_g$  n'augmente plus lorsque  $x = 15$  et le point d'inflexion du changement d'état de coordination d'aluminium a été trouvé à  $x = 17,5$ .

Pour aller plus loin dans l'analyse des données, deux paramètres ont été calculés : le nombre absolu des espèces aluminates  $nAlO_n$  (obtenu en multipliant les proportions relatives avec la teneur en  $Al_2O_3$ ) et le nombre absolu de liaison Al-O permises par chaque espèces aluminates  $nAl-O$  (obtenue en utilisant l'Équation III-1).

$$nAl-O = 4 \times nAlO_4 + 5 \times nAlO_5 + 6 \times nAlO_6$$

Équation III-1

Où les atomes d'Al dans les espèces  $AlO_4$ ,  $AlO_5$  et  $AlO_6$  sont liés à quatre, cinq et six atomes de O, respectivement.

Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau III-3 et sont présentés dans la Figure III-4 et la Figure III-5, respectivement. Comme évoqué précédemment, les données sur les entités  $AlO_5$  et  $AlO_6$  ont été regroupées.

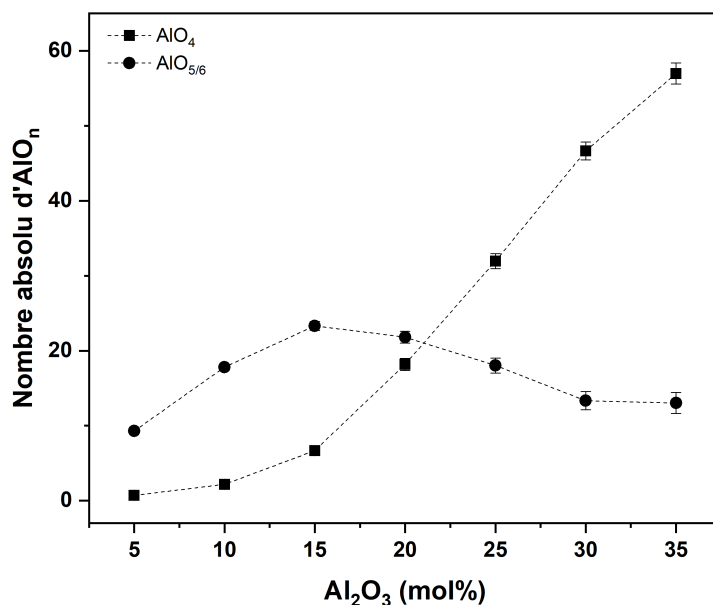


Figure III-4. Évolution de nombre absolu des espèces aluminates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

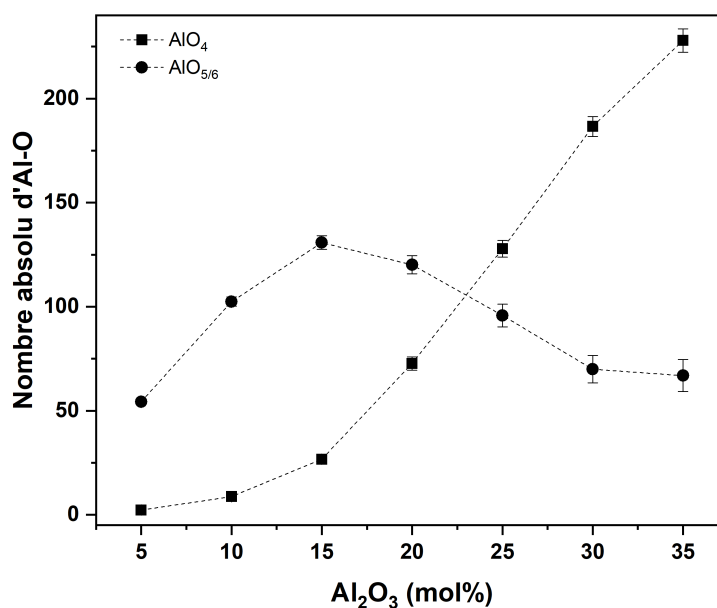


Figure III-5. Évolution de nombre de liaison Al-O en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

Sur la Figure III-4, les différentes espèces aluminates évoluent des manières différentes :

- a) L'espèce de basse coordination  $AlO_4$  augmente continuellement ;
- b) L'espèce de haute coordination  $AlO_{5/6}$  augmente jusque  $x = 15$  et diminue ensuite.

La Figure III-5 est en accord avec les observations précédentes. Elle indique une augmentation importante du nombre de liaisons permises sur la gamme  $0 \leq x \leq 15$  et une diminution de cette valeur pour des teneurs en  $Al_2O_3$  supérieures à 15 mol%.

Nous constatons donc que la variation de la  $T_g$  coïncide avec la variation de la quantité totale des espèces aluminates  $AlO_{5/6}$  et du nombre de liaisons Al-O possibles sur la gamme de composition  $0 \leq x \leq 25$ . Cependant, aucune explication n'est fournie sur la re-augmentation de la  $T_g$  pour des teneurs supérieures en  $Al_2O_3$ .

### III.2.ii Proximité spatiale homonucléaire entre $^{27}Al$

Comme évoqué précédemment, la technique DQ-SQ permet d'étudier la proximité spatiale entre les différents sites d'un même noyau en réintroduisant le couplage dipolaire homonucléaire ( $D_{hom}$ ) [34-36]. La technique  $^{27}Al$  DQ-SQ a été utilisée ici pour étudier la proximité spatiale entre les atomes d'aluminium et détecter d'éventuelles liaisons Al-O-Al. Les spectres  $^{27}Al$  DQ-SQ 1D sont présentés dans la Figure III-6.

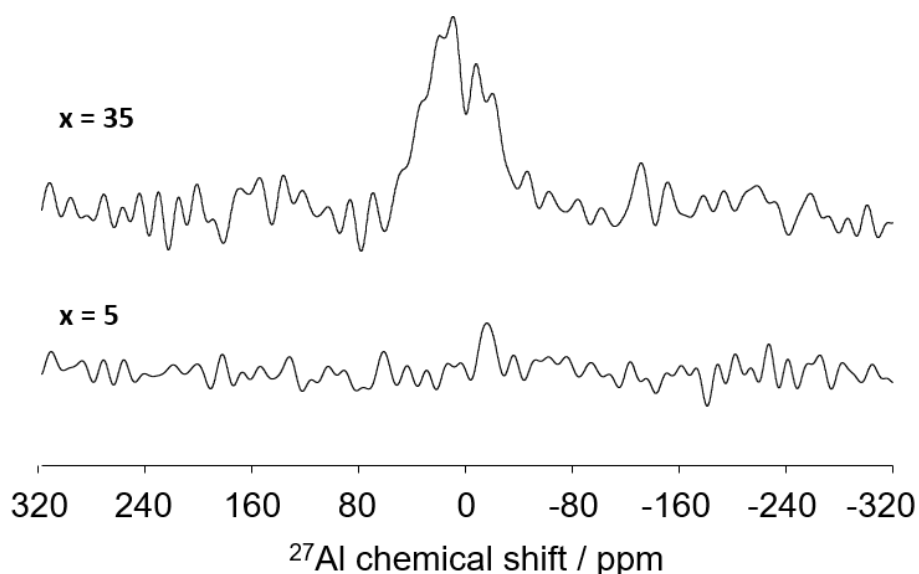


Figure III-6. Spectre  $^{27}Al$  DQ-SQ 1D des verres NAP5 et NAP35 à 9,4T.

Le spectre de l'échantillon qui contient 5% d'alumine ne présente pas de signal, ce qui indique l'absence de liaisons Al-O-Al dans ce matériau. Le spectre de l'échantillon contenant 35% d' $Al_2O_3$  présente un signal de faible intensité ce qui laisse penser que ce matériau contient des liaisons Al-O-Al en quantités certainement limitée.

### III.3 Analyse du noyau $^{31}P$ par RMN 1D et 2D

#### III.3.i Structure locale du phosphore (RMN 1D)

Les spectres RMN  $^{31}P$  enregistrés à 9,4 T sont présentés dans la Figure III-7. Comme le noyau  $^{31}P$  a un spin  $\frac{1}{2}$ , l'augmentation du champ magnétique n'a que peu d'effet sur le spectre puisque la largeur des signaux est due à la distribution de déplacement chimique. Les analyses à 18,8 T ne seront donc pas montrées.

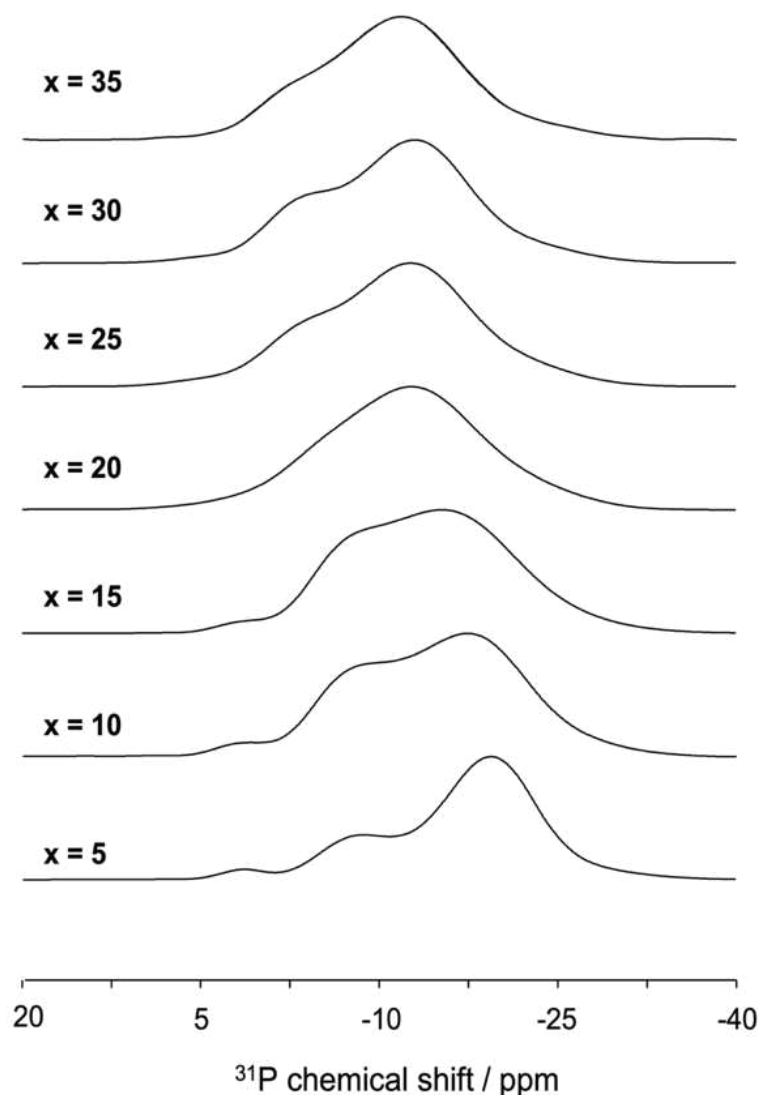


Figure III-7. Spectres de  $^{31}P$  RMN 1D des verres NAP à 9,4T.

En première approximation, au fur à mesure que la teneur en  $Al_2O_3$  augmente, la forme des spectres change considérablement ce qui signifie que la nature des espèces phosphates est modifiée par l'ajout d' $Al_2O_3$ . Les signaux se déplacent vers la gauche suggérant une dépolymérisation du réseau phosphate. Malheureusement aucune autre information ne peut être déduite de ces spectres. Comme évoqué précédemment, la structure complexe de ces verres conduit à la présence de nombreux sites  $Q^n$  et  $Q^n_{mAl}$  présentant des valeurs de déplacement chimique proches. Le spectre observé résulte donc de la superposition de tous ces sites. Dans la suite, nous allons utiliser la RMN de corrélation afin d'obtenir des informations sur les espèces  $Q^n_{mAl}$  qui nous aideront à décomposer les spectres RMN  $^{31}P$  et à caractériser le réseau phosphate de nos matériaux.

### III.3.ii Structure à moyenne distance ( $^{27}Al\{^{31}P\}$ D-HMQC)

La technique  $^{27}Al\{^{31}P\}$  D-HMQC a été utilisée afin d'améliorer l'analyse du réseau phosphate de nos échantillons. En effet, les cartes 2D obtenues grâce à cette technique vont nous permettre de caractériser les espèces phosphatées connectées aux atomes d'aluminium. Sur les cartes 2D de corrélation, des signaux apparaîtront entre les espèces phosphates et aluminates impliquées dans des liaisons P-O-Al ce qui permettra de mettre en évidence la présence de ces liaisons et leur nature. Les projections horizontales et verticales de ces signaux nous donneront les signatures RMN (déplacement chimique, *FWHM*) des atomes d'aluminium et de phosphore impliqués dans les liaisons. Les informations sur les atomes de phosphore connectés seront ensuite utilisées comme paramètres de départ pour décomposer les spectres RMN 1D  $^{31}P$ . Il suffira d'ajouter si besoin les paramètres des sites  $Q^n$  correspondant aux espèces connues du système  $Na_2O$ - $P_2O_5$  [37]. Les cartes de corrélation seront donc présentées avec ces deux projections. De plus, afin de comparer visuellement les spectres RMN 1D  $^{31}P$  (présentant l'ensemble des sites  $Q^n$  et  $Q^n_{mAl}$ ) et les projections (présentant uniquement les sites  $Q^n_{mAl}$ ), la projection  $^{31}P$  sera accompagnée, dans la dimension verticale, par l'analyse RMN 1D  $^{31}P$ .

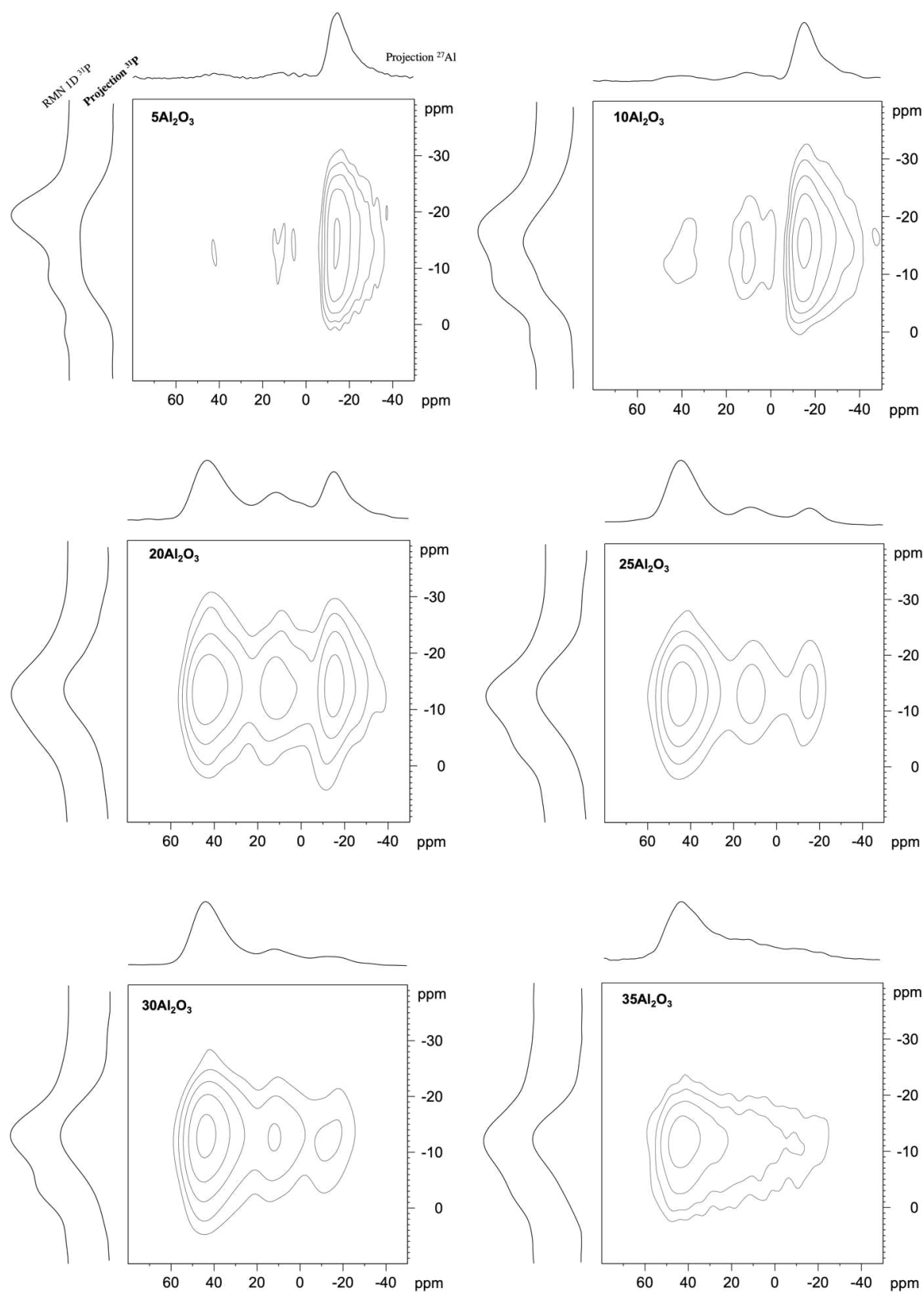


Figure III-8. Spectres  $^{27}Al\{^{31}P\}$  D-HMQC des verres NAP à 9,4 T.

Les cartes de corrélation obtenues sur nos verres sont présentées dans la Figure III-8. Toutes les cartes présentent des corrélations entre sites phosphates et

les différentes espèces aluminates, ce qui indique que les verres contiennent bien des liaisons P-O-Al.

En comparant le spectre  $^{31}P$  1D et le spectre de projection  $^{31}P$ , il y a une grande différence à faible teneur en  $Al_2O_3$ , ce qui signifie que tous les tétraèdres de phosphate dans le réseau ne sont pas connectés à l'aluminium. À forte teneur en  $Al_2O_3$ , la différence devient plus faible, voire inexistante, ce qui signifie que presque tous les tétraèdres de phosphate sont liés à l'aluminium.

Les spectres de projection  $^{31}P$  ont été ensuite simulés à partir de paramètres obtenus dans la littérature (Tableau III-4). Les simulations sont présentées dans la Figure III-9 et les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau III-5.

Incertitude (ppm)	$\delta_P$ (ppm)										Réf.	
	$Q^0_{1Al}$	$Q^1$	$Q^0_{2Al}$	$Q^1_{1Al}$	$Q^0_{3Al}$	$Q^1_{2Al}$	$Q^2$	$Q^0_{4Al}$	$Q^1_{3Al}$	$Q^3$		
$\pm 0,1$		1,4		-7,7		-17,8	-19,5				-30,6	[19]
$\pm 0,3$	5,8		-2,8		-12,3			-23,2				[25]

Tableau III-4. Déplacement chimique de sites phosphates rapportés dans la littérature [19,25].

Dans la Figure III-9, nous avons utilisé un code couleur afin de bien séparer les espèces phosphatées attachées aux atomes d'aluminium et de phosphore (couleur orange :  $Q^n_{mAl}$  avec  $n \neq 0$ ) et les espèces phosphatées uniquement attachées aux atomes d'aluminium (couleur bleue :  $Q^0_{mAl}$ ). Les paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau III-5. Les espèces phosphates évoluent de manière régulière :  $Q^1_{mAl}$  disparaît et  $Q^0_{mAl}$  apparaît au fur à mesure l'ajout d' $Al_2O_3$ . À faible teneur en  $Al_2O_3$  ( $5 \leq x \leq 10$ ), seules les espèces  $Q^1_{mAl}$  sont présentes dans le réseau. À teneur modérée en  $Al_2O_3$  ( $15 \leq x \leq 20$ ), les sites  $Q^1_{mAl}$  et  $Q^0_{mAl}$  coexistent. Pour des teneurs élevées en  $Al_2O_3$  ( $25 \leq x \leq 35$ ), seules les espèces  $Q^0_{mAl}$  sont présentes dans le verre. Cela prouve que les atomes d'Al sont incorporés de façon continue dans le réseau de phosphate.

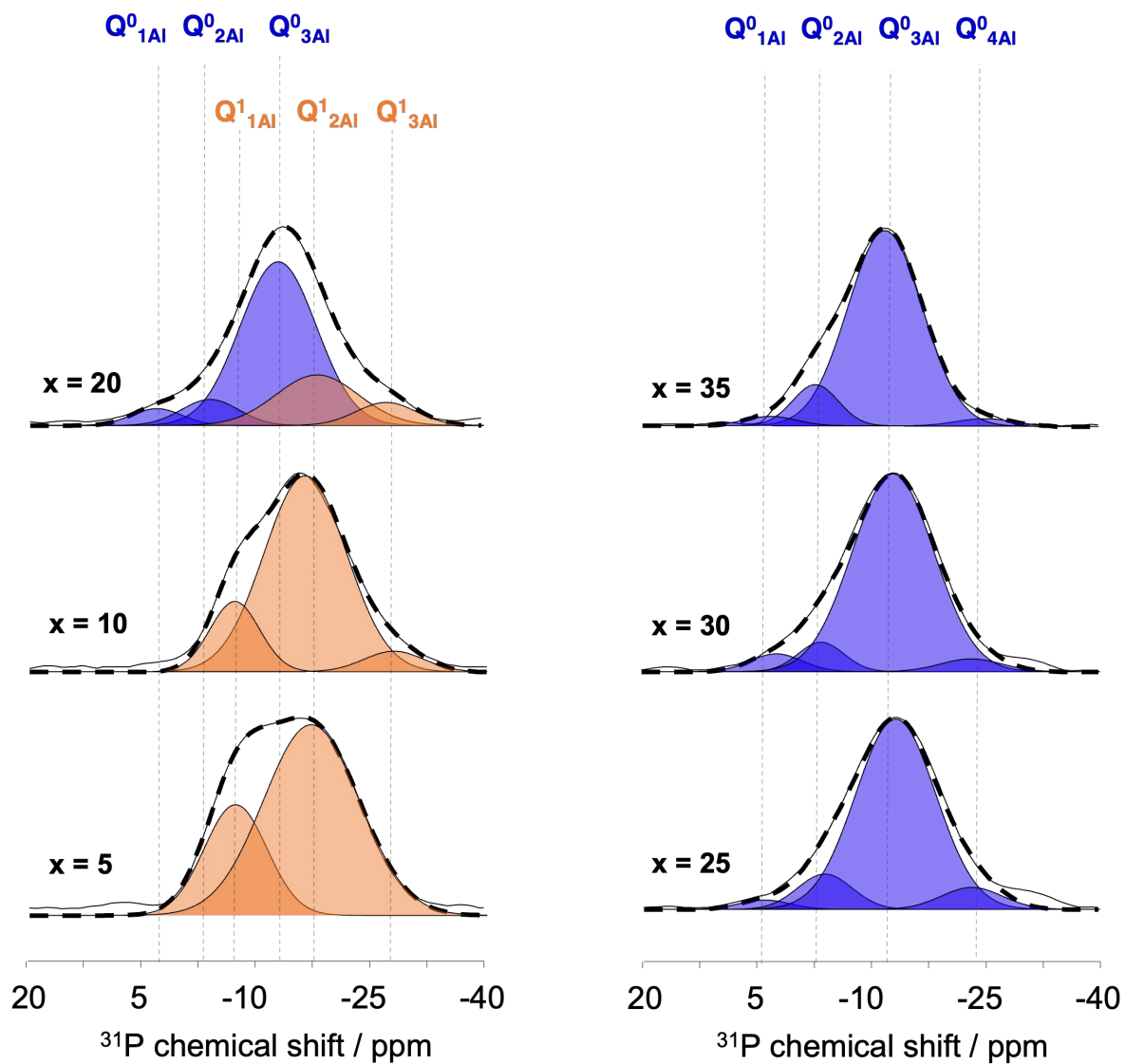


Figure III-9. Spectres de projection de  $^{31}P$  et la décomposition du spectre de verres NAP.



Echan.	Espèces	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	Echan.	Espèces	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)
NAP5	$Q^1_{1Al}$	-7,7	7,8				
	$Q^1_{2Al}$	-17,8	13,0		$Q^0_{1Al}$	4,5	8,0
NAP10	$Q^1_{1Al}$	-6,7	7,7	NAP25	$Q^0_{2Al}$	-3,5	8,5
	$Q^1_{2Al}$	-16,0	12,8		$Q^0_{3Al}$	-12,9	12,5
	$Q^1_{3Al}$	-27,1	9,3		$Q^0_{4Al}$	-23,0	9,5
NAP15	$Q^0_{3Al}$	-12,6	13,0	NAP30	$Q^0_{1Al}$	2,7	8,1
	$Q^1_{1Al}$	-7,2	7,8		$Q^0_{2Al}$	-3,2	7,1
	$Q^1_{2Al}$	-17,8	13,0		$Q^0_{3Al}$	-12,7	12,7
	$Q^1_{3Al}$	-27,5	10,0		$Q^0_{4Al}$	-23,0	9,5
NAP20	$Q^0_{1Al}$	3,6	8,0	NAP35	$Q^0_{1Al}$	4,4	8,1
	$Q^0_{2Al}$	-3,5	8,5		$Q^0_{2Al}$	-2,6	7,1
	$Q^0_{3Al}$	-12,6	12,0		$Q^0_{3Al}$	-11,6	11,6
	$Q^1_{2Al}$	-17,8	13,0		$Q^0_{4Al}$	-23,0	9,0
	$Q^1_{3Al}$	-27,0	9,4				

Tableau III-5. Paramètres déterminés par la décomposition des spectres de projection de  $^{31}P$  RMN D-HMQC carte pour les verres NAP.

### III.3.iii Simulation des spectres $^{31}P$ RMN 1D

Les spectres  $^{31}P$  RMN 1D ont ensuite été simulés en utilisant les paramètres obtenus précédemment et en rajoutant les paramètres correspondants aux espèces  $Q^n$  non attachées aux atomes d'aluminium (qui n'apparaissent donc pas sur les projections des cartes de corrélation. La simulation de spectres  $^{31}P$  RMN 1D et les paramètres obtenus sont présentés dans la Figure III-10 et le Tableau III-6. La longueur de la chaîne phosphate ( $n_{av}$ ) est calculée par l'Équation III-2 [38].

$$n_{av} = \frac{Q^0 + Q^1 + Q^2}{Q^0 + 0,5 \times Q^1}$$

Équation III-2

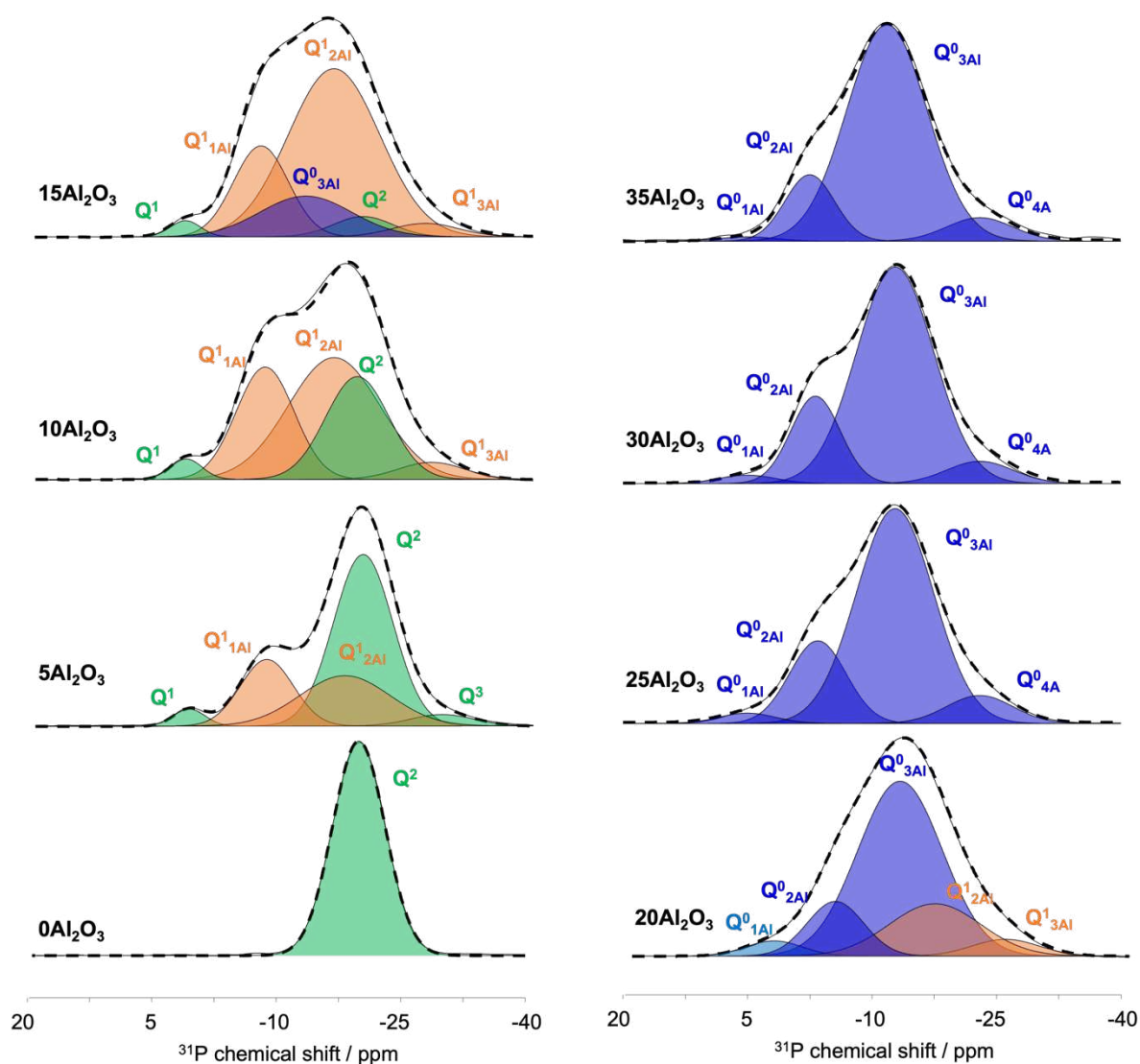


Figure III-10. Spectres  $^{31}P$  RMN 1D et la décomposition de spectre de verres NAP.

Les différents espèces phosphates sont distingués par un code couleur. La couleur verte représente les tétraèdres phosphates attachés seulement au phosphore ( $Q^n$ ), la couleur orange représente les tétraèdres phosphates attachés aux atomes d'aluminium et de phosphore ( $Q^n_{mAl}$ ,  $n \neq 0$ ) et la couleur bleue représente les espèces phosphatées uniquement attachées aux atomes d'aluminium ( $Q^0_{mAl}$ ). Une transition des couleurs de pic de vert à orange et puis à bleu est observée. Cela indique une transition structurale des sites  $Q^n$  à  $Q^n_{mAl}$  puis à  $Q^0_{mAl}$  avec l'ajout de  $Al_2O_3$  en bon accord avec une insertion continue des atomes d'aluminium dans le réseau.

Echan.	$O/P_{comp}$	Espèces	$O/P_{sim}$	$n_{av}$ (a.u.)	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	Propo. Rel. ( $\pm 1$ %)	$nP-O-Al$
NAP0	3,00	Q <sup>2</sup>	3,00	Infini	-19,8	7,5	100	0
NAP5	3,16	Q <sup>1</sup>	3,20	4,3	1,5	4,5	2,8	61,5 $\pm$ 2,9
		Q <sup>2</sup>			-19,5	8,4	52,1	
		Q <sup>3</sup>			-29,0	8,9	3,7	
		Q <sup>1</sup> <sub>1Al</sub>			-7,9 (-7,7)	7,5 (7,8)	18,1	
		Q <sup>1</sup> <sub>2Al</sub>			-17,3 (-17,8)	12,8 (13,0)	23,3	
NAP10	3,33	Q <sup>1</sup>	3,37	2,7	1,8	4,5	2,5	111,6 $\pm$ 5,4
		Q <sup>2</sup>			-18,8	9,0	25,2	
		Q <sup>1</sup> <sub>1Al</sub>			-7,7 (-6,7)	8,2 (7,7)	25,0	
		Q <sup>1</sup> <sub>2Al</sub>			-16,0 (-16,0)	13 (12,8)	43,0	
		Q <sup>1</sup> <sub>3Al</sub>			-27,7 (-27,1)	9,4 (9,4)	4,4	
NAP15	3,53	Q <sup>1</sup>	3,54	2,1	1,9	4,3	1,8	158,1 $\pm$ 7,7
		Q <sup>2</sup>			-19,5	8,4	4,5	
		Q <sup>1</sup> <sub>1Al</sub>			-7,2 (-7,7)	7,8 (7,8)	18,7	
		Q <sup>1</sup> <sub>2Al</sub>			-16 (-17,8)	13,0 (13,0)	57,6	
		Q <sup>1</sup> <sub>3Al</sub>			-27,0 (-27,5)	9,4 (10,0)	3,4	
NAP20	3,75	Q <sup>0</sup> <sub>3Al</sub>	3,88	1,1	-12,6 (-12,6)	13 (13,0)	14,0	206,4 $\pm$ 8,8
		Q <sup>1</sup> <sub>2Al</sub>			-16,5 (-17,8)	13 (13)	19,4	
		Q <sup>0</sup> <sub>1Al</sub>			2,9 (3,6)	8,2 (8,0)	3,5	
		Q <sup>0</sup> <sub>2Al</sub>			-4,5 (-3,5)	8,0 (9,0)	12,5	
		Q <sup>1</sup> <sub>3Al</sub>			-25,0 (-27,0)	9,4 (9,4)	3,4	
NAP25	4,00	Q <sup>0</sup> <sub>1Al</sub>	4,00	1	5,0 (4,5)	8,0 (8)	2,4	212,5 $\pm$ 7,5
		Q <sup>0</sup> <sub>2Al</sub>			-3,5 (-3,5)	8,0 (8,5)	19,6	
		Q <sup>0</sup> <sub>3Al</sub>			-12,8 (-12,9)	11,0 (12,5)	70,2	
		Q <sup>0</sup> <sub>4Al</sub>			-23,0 (-23,0)	9,4 (9,5)	7,8	
NAP30	4,29	Q <sup>0</sup> <sub>1Al</sub>	4,00	1	4,5 (2,7)	8,0 (8,1)	2,0	198,5 $\pm$ 7,0
		Q <sup>0</sup> <sub>2Al</sub>			-3,2 (-3,2)	7,0 (7,1)	18,7	
		Q <sup>0</sup> <sub>3Al</sub>			-12,8 (-12,7)	11,0 (12,7)	73,0	
		Q <sup>0</sup> <sub>4Al</sub>			-23,0 (-23,0)	9,4 (9,5)	6,3	
NAP35	4,62	Q <sup>0</sup> <sub>1Al</sub>	4,00	1	5,0 (4,4)	8,0 (8,1)	1,1	188,7 $\pm$ 6,5
		Q <sup>0</sup> <sub>2Al</sub>			-2,5 (-2,6)	7,0 (7,1)	14,6	
		Q <sup>0</sup> <sub>3Al</sub>			-11,8 (-11,6)	11,4 (11,6)	77,5	
		Q <sup>0</sup> <sub>4Al</sub>			-23,0 (-23,0)	9,4 (9,0)	6,9	

Tableau III-6. Paramètres déterminés par la décomposition des spectres <sup>31</sup>P RMN 1D de verres NAP (les paramètres de la décomposition de projection entre parenthèse).

Les évolutions des proportions relatives et du nombre absolu des espèces phosphates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  ont été tracées pour essayer de trouver une relation entre la  $T_g$  et la structure du réseau. Les résultats sont présentés dans la Figure III-11 et la Figure III-12, respectivement.

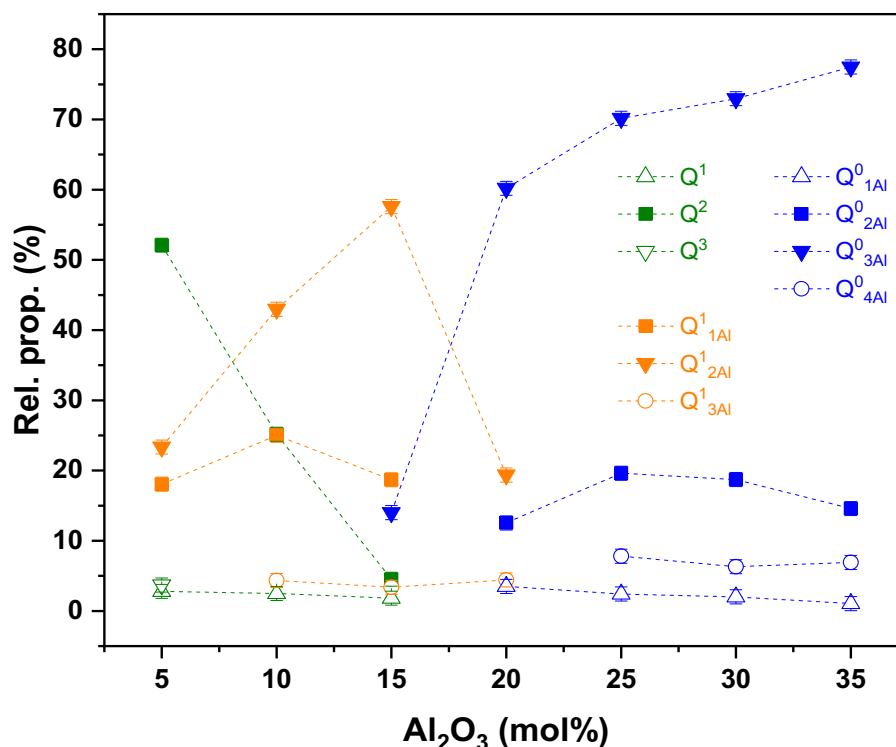


Figure III-11. Évolution de la proportion relative des sites phosphates aluminates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

Dans la Figure III-11, les points en couleur verte, orange et bleu représentent les espèces phosphates attachées seulement aux phosphores ( $Q^n$ ), les espèces phosphates attachées aux phosphores et aluminiums ( $Q^n_{mAl}$ ) et les espèces phosphates attachées seulement aux aluminiums ( $Q^0_{mAl}$ ). Les espèces phosphates présente en faible teneur ( $< 10\%$ ) dans le réseau, nous avons considéré qu'ils ont peu d'influence sur les propriétés du verre, telles que les espèces  $Q^1$ ,  $Q^3$ ,  $Q^0_{1Al}$ ,  $Q^0_{4Al}$  (représentées par des symboles creux) qui sont situées à la fin des chaînes du réseau ( $Q^1$ ,  $Q^0_{1Al}$ ) ou à des points de réticulation dans le réseau ( $Q^3$ ,  $Q^0_{4Al}$ ) pour maintenir la stabilité du réseau. De ce fait, ils ne seront donc pas abordés dans la discussion suivante. Différentes informations peuvent être tirées de cette figure :

- $0 < Al_2O_3 \leq 15$  : Les sites  $Q^2$ ,  $Q^1_{1Al}$  et  $Q^1_{2Al}$  coexistent, c'est un réseau mixte ' $Q^n/Q^n_m$ '. La diminution de  $Q^2$  est très importante, ce qui

indique une dépolymérisation de chaînes métaphosphate et un raccourcissement de la longueur de la chaîne phosphate selon la valeur  $n_{av}$  (2,1). Les espèces  $Q^{1_{2Al}}$  augmentent rapidement et sont présentes en proportions plus élevées que les espèces  $Q^{1_{1Al}}$ . Ce phénomène est très intéressant car il implique que les polyèdres de phosphate et d'aluminate ne sont pas connectés de manière homogène. De plus, l'espèce  $Q^{1_{2Al}}$  a un degré de réticulation plus élevé car elle va créer trois liaisons covalentes (1 P-O-P et 2 P-O-Al) alors que les sites  $Q^2$  et  $Q^{1_{1Al}}$  n'en créent que 2. Nous pensons qu'il s'agit d'une des raisons de l'augmentation rapide de la  $T_g$  dans cette gamme de composition.

- b)  $15 < Al_2O_3 \leq 25$  : Les sites  $Q^{1_{mAl}}$  et  $Q^{0_{mAl}}$  coexistent, c'est un réseau mixte ' $Q^n_m/Q^0_m$ '. Une disparition complète d'espèces  $Q^n$ , une transformation d'espèces  $Q^{1_{2Al}}$  en  $Q^{0_{3Al}}$  et d'espèces  $Q^{1_{1Al}}$  en  $Q^{0_{2Al}}$  sont observées. La réticulation du réseau n'augmente plus significativement parce que le nombre de liaisons créées par les espèces  $Q^{1_{2Al}}$  et  $Q^{0_{3Al}}$  est égale à 3, et celui d'espèces  $Q^{1_{1Al}}$  et  $Q^{0_{2Al}}$  est égale à 2. Ce qui explique que la  $T_g$  cesse d'augmenter dans cette gamme de composition.
- c)  $25 < Al_2O_3 \leq 35$  : le réseau ne contient plus que des sites  $Q^{0_{mAl}}$ , ce qui signifie qu'il n'y a plus de liaisons P-O-P dans le réseau et que les tétraèdres phosphates sont uniquement attachés aux polyèdres aluminates. Cependant, aucune explication raisonnable à la re-augmentation de la  $T_g$  n'est trouvée.

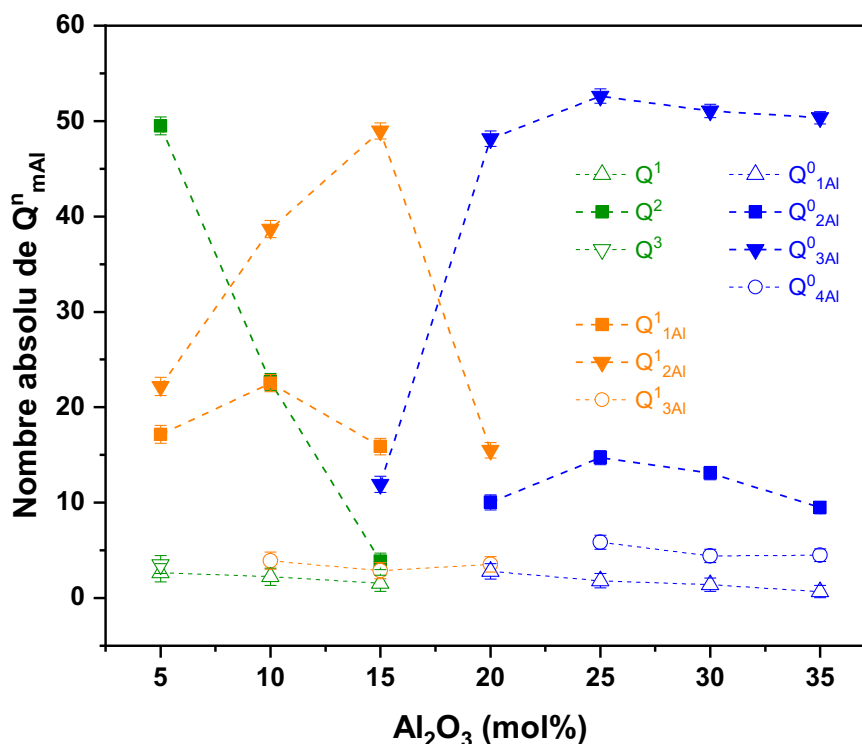


Figure III-12. Évolution du nombre absolu des sites phosphates aluminates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

Sur la Figure III-12, l'évolution du nombre absolu de chaque espèce phosphate est en accord avec l'évolution des proportions relatives. Cependant, il est intéressant de noter que lorsque  $x \geq 25$ , le nombre de espèces  $Q^0_{mAl}$  reste constant, cela signifie que le réseau phosphate n'évolue plus sous l'effet de nouveaux ajouts d' $Al_2O_3$ .

#### IV Mise à l'épreuve des données structurales

Les sites de phosphates  $Q^n_m$  et  $Q^0_m$  ont pu être identifiés grâce aux analyses structurales par RMN 1D/2D et une attribution basée sur la notation  $Q^n_{mAl}$  a pu être proposée. Afin de vérifier la fiabilité de notre modèle (pertinence des valeurs  $n$  et  $m$  de nos attributions), deux types de calcul ont été effectués sur le paramètre  $O/P$  et sur le nombre de liaisons entre les atomes de phosphore et d'aluminium (Al-O-P ou P-O-Al). La valeur  $O/P$  présentée dans le premier chapitre permet de calculer les proportions relatives en site  $Q^n$ . Ce calcul repose sur l'hypothèse que tous les atomes d'oxygène sont attachés aux atomes de phosphore. Ce paramètre a été calculé de deux façons. Dans un premier temps, il a été obtenu en utilisant la formulation du verre et la teneur en atomes d'oxygène et de phosphore des compositions selon l'Équation IV-1. Cette

valeur sera appelée par la suite  $O/P_{comp}$ . Dans un second temps, le paramètre  $O/P$  a été calculé sur la base des proportions relatives des espèces  $Q^n$  et  $Q^n_{mAl}$  et sur la valeur de  $n$  de nos attributions en utilisant l'Équation IV-2, (les espèces  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  contribuant au  $O/P$  à hauteur de 4 ; 3,5 ; 3 et 2,5 respectivement). Cette valeur sera appelée  $O/P_{sim}$ .

$$O/P_{comp} = 3 \times (nAl_2O_3 + nNaPO_3)/nNaPO_3$$

Équation IV-1

$$O/P_{sim} = 4 \times Q^0_{mAl} + 3,5 \times Q^1_{mAl} + 3 \times Q^2_{mAl} + 2,5 \times Q^3_{mAl}$$

Équation IV-2

La comparaison entre les valeurs de  $O/P_{comp}$  et  $O/P_{sim}$  est présentée sur la Figure IV-1. Un accord correct est observé sur la gamme  $0 \leq x \leq 25$ , ce qui suggère que les valeurs  $n$  de nos attributions est correcte et que tous les atomes d'oxygène sont associés aux atomes de phosphore et que donc aucun oxygène n'est partagé entre deux atomes d'aluminium. Une déviation claire est observée lorsque la teneur en  $Al_2O_3$  dépasse les 25 mol% avec des valeurs de  $O/P_{comp}$  supérieures aux valeurs  $O/P_{sim}$ . Néanmoins, dans cette gamme de composition, les valeurs de  $O/P_{comp}$  sont supérieures à 4 et n'ont plus réellement de sens physique, les atomes de phosphore étant complètement isolés des autres atomes de phosphore.

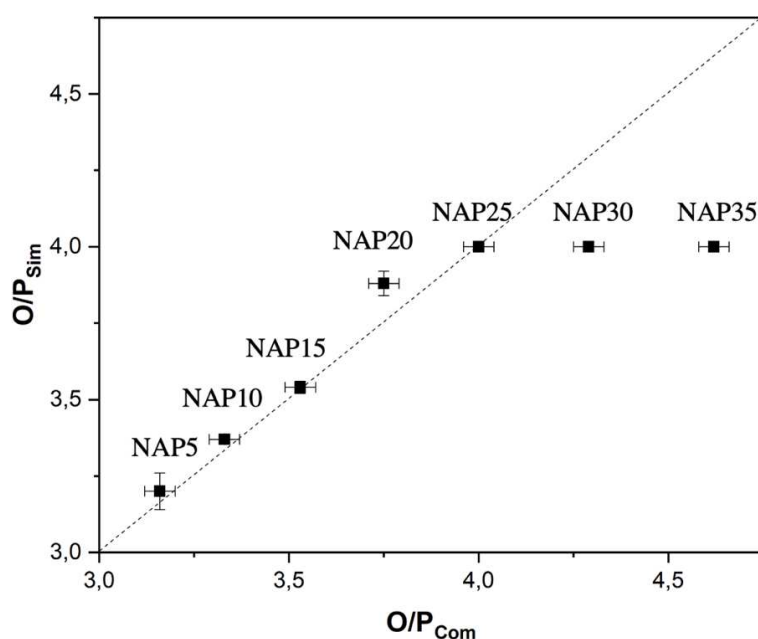


Figure IV-1. Comparaison de  $O/P_{com}$  et  $O/P_{sim}$  pour les verres NAP.

Le nombre de liaisons Al-O-P a également été calculé de deux façons. Dans un premier temps, ce nombre a été calculé à partir de la coordinence des atomes d'aluminium en utilisant l'Équation IV-3. Ce calcul suppose que les atomes d'aluminium ne sont connectés qu'à des atomes de phosphore, les espèces  $AlO_4$ ,  $AlO_5$  et  $AlO_6$  créant ainsi 4, 5 et 6 liaisons. Cette hypothèse indique également que les liaisons Al-O-Al n'existent pas dans nos matériaux. Le nombre de liaisons P-O-Al a été calculé dans un second temps en utilisant le paramètre  $n$  des attributions des espèces phosphatées  $Q^n_{mAl}$  et le nombre absolu de ces espèces (Équation IV-4).

$$n_{Al-O-P} = 4 \times n_{AlO_4} + 5 \times n_{AlO_5} + 6 \times n_{AlO_6}$$

Équation IV-3

$$n_{P-O-Al} = \sum m \times n_{Q^n_{mAl}}$$

Équation IV-4

Bien entendu, ces deux nombres de liaisons (P-O-Al et Al-O-P) doivent être identiques. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure IV-2. Un très bon accord est observé sur la gamme de composition  $0 \leq x \leq 20$ , ce qui renforce la confiance que nous avons dans nos attributions sur cette gamme de composition. Pour des teneurs supérieures à 25 mol%, les deux nombres ne correspondent pas et le nombre de liaisons Al-O-P calculés est trop important. Ceci indique que l'hypothèse de départ, à savoir qu'il n'existe pas de liaisons Al-O-Al, n'est plus correcte. Ce type de liaisons apparaîtrait donc pour les verres à très hautes teneur en  $Al_2O_3$ . Cette conclusion est à rapprocher de l'apparition du second pic  $AlO_6$ , à l'élargissement du pic d' $AlO_4$  observés sur les spectres RMN 1D ainsi qu'au signal observé sur les expériences DQ-SQ  $^{27}Al$ . Tous ces résultats suggèrent l'apparition de liaisons Al-O-Al dans les verres contenant plus de 25 mol% d' $Al_2O_3$  ce qui pourrait expliquer la ré-augmentation de la  $T_g$  constatée dans notre étude.



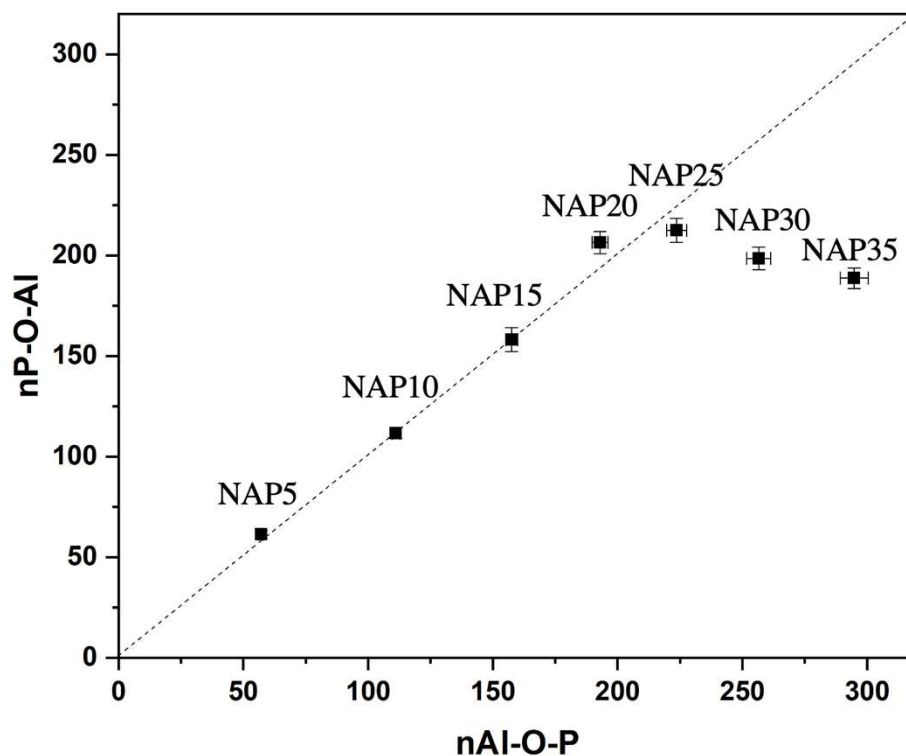


Figure IV-2. Comparaison de  $nAl-O-P$  et  $nP-O-Al$  pour les verres NAP.

## V Effet de modification de réseau sur les propriétés

Un schéma de réorganisation de réseau vitreux  $NaPO_3$  lors de l'ajout d' $Al_2O_3$  peut désormais être proposé. La présentation schématique est montrée dans la Figure V-1. Le tétraèdre jaune représente le tétraèdre phosphate, le tétraèdre et l'octaèdre gris représentent les espèces aluminates  $AlO_4$  et  $AlO_{5/6}$ .

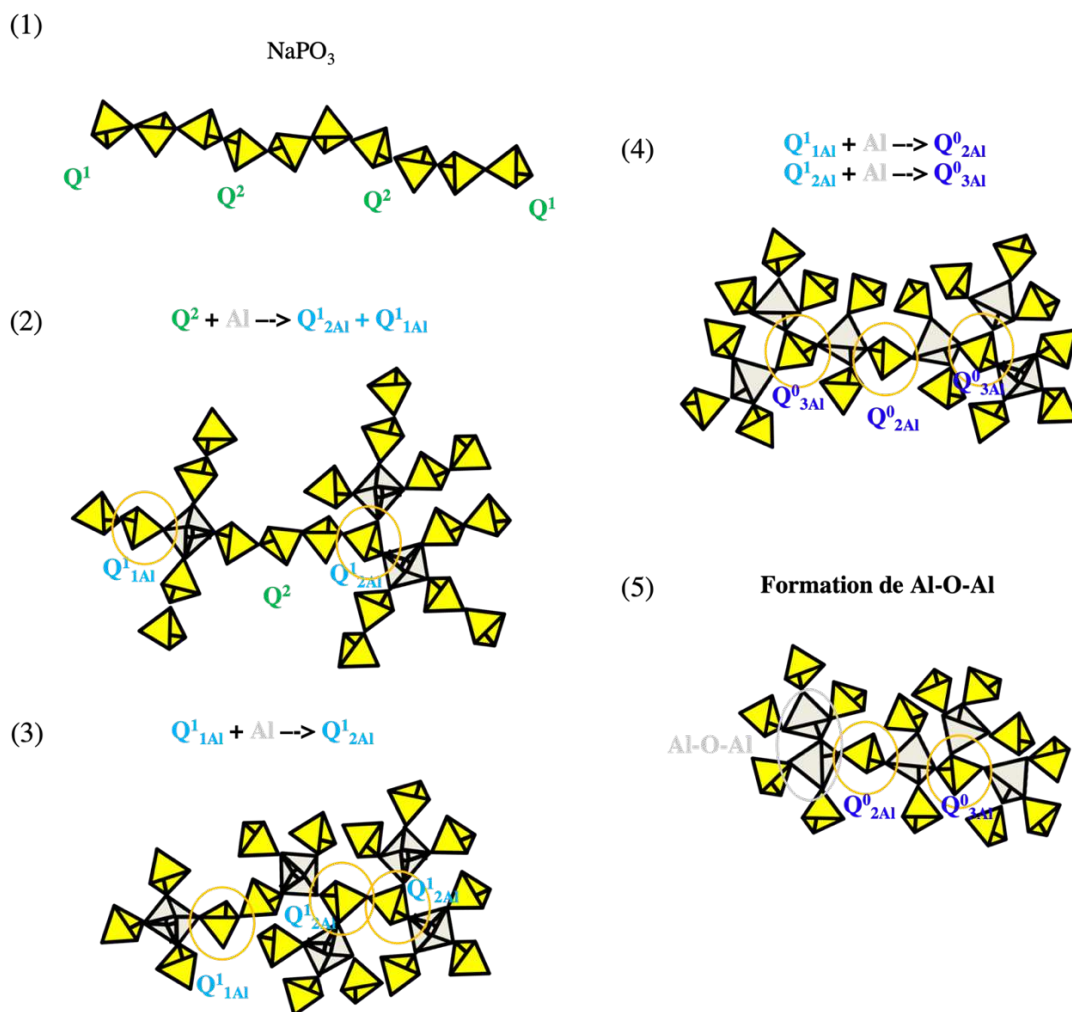


Figure V-1. Schéma représentatif de la réorganisation de réseau vitreux des verres NAP.

En fonction de la quantité d' $Al_2O_3$  ajoutée, le réseau vitreux se modifie selon les trois étapes suivantes :

- 1) La structure du réseau du verre  $NaPO_3$  est constituée de chaînes de metaphosphate composées de  $Q^2$ . D'une part, cette structure comporte un grand nombre de doubles liaisons  $P=O$ , qui réagissent facilement avec l'eau et sont la principale raison de l'instabilité chimique du verre  $NaPO_3$ . D'autre part, c'est également cette structure en chaîne qui confère au verre  $NaPO_3$  une  $T_g$  très basse ( $< 300^\circ C$ ).
- 2) Pour des teneurs faibles en  $Al_2O_3$  ( $\leq 5 - 15\%$ ), les tétraèdres de phosphate se connectent aux octaèdres d'aluminium, une partie des espèces  $Q^2$  se transforme en  $Q^1_{1Al}$  et  $Q^1_{2Al}$  avec une formation plus importante de sites  $Q^1_{2Al}$ . Ce processus permet, d'une part, de réduire la

quantité de doubles liaisons  $P=O$ , ce qui améliore la stabilité chimique de verre de phosphate et, d'autre part, de passer de sites  $Q^2$  avec deux liaisons covalentes aux sites  $Q^{1_{2Al}}$  qui portent trois liaisons covalentes. Cela augmente considérablement la réticulation du réseau et entraîne une augmentation forte de  $T_g$  du verre de phosphate.

- 3) Pour des teneurs en  $Al_2O_3$  comprises entre 15 et 25%, les sites  $Q^2$  ne sont plus présents dans le réseau et la longueur de la chaîne de phosphate est réduite ( $1 \leq n_{av} \leq 2$ ). Les sites  $Q^{1_{1Al}}$  sont convertis en site  $Q^{0_{2Al}}$  et les sites  $Q^{1_{2Al}}$  sont remplacés par des sites  $Q^{0_{3Al}}$ . La quantité de liaisons covalentes n'augmente donc plus. Tandis qu'au niveau du site aluminate, selon les spectres  $^{27}Al$  RMN 1D, une grande quantité d'espèces  $AlO_6$  est convertie en espèces  $AlO_4$  et les liaisons covalentes par un site aluminate diminuent donc de six à quatre. Globalement, la réticulation du réseau diminue. En conséquence, la  $T_g$  diminue légèrement dans cette gamme de composition.
- 4) Lorsque la quantité d' $Al_2O_3$  dépasse 25 mol%, le réseau phosphate n'évolue plus et est constitué essentiellement d'espèces  $Q^{0_{3Al}}$ . Néanmoins, le réseau vitreux global est modifiée par l'apparition de liaisons Al-O-Al. Cette modification est à l'origine de la ré-augmentation de la  $T_g$  dans cette gamme de composition.

## Conclusion et Perspectives

Ce chapitre nous a permis d'analyser le système vitreux  $xAl_2O_3$ -(100- $x$ ) $NaPO_3$ . Nous avons dans un premier temps réussi à augmenter la plage de vitrification jusqu'à une teneur en  $Al_2O_3$  de 35 mol% alors que les études disponibles dans la littérature semblaient indiquer une teneur maximale à 25 mol%. Cette gamme de composition élargie nous a permis de mettre en évidence une évolution de la  $T_g$  sur trois domaines. Une première augmentation importante sur la gamme  $0 \leq x \leq 15$  suivis d'une légère diminution sur la gamme  $15 \leq x \leq 25$ , en bon accord avec les données de la littérature. Le troisième domaine ( $25 \leq x \leq 35$ ) révélait une re-augmentation de la  $T_g$ .

L'analyse structurale par RMN-MAS 1D a permis de sonder l'ordre local autour des atomes de sodium, d'aluminium et de phosphore. Les analyses ont montré que les atomes de sodium ne voient pas leur environnement évoluer et que les atomes d'aluminium rentrent dans le réseau sous forme d'octaèdres avant d'être remplacés par des tétraèdres lorsque la teneur en  $Al_2O_3$  augmente. Une première corrélation entre le nombre d'atomes d'Al en haute coordination et l'évolution de la  $T_g$  sur les deux premiers domaines a pu être établie. L'analyse par RMN 1D/2D du  $^{31}P$  a permis d'identifier les différentes espèces phosphatées ( $Q^n$ ,  $Q^n_{mAl}$  et  $Q^0_{mAl}$ ) présentes dans le réseau vitreux. Il a ensuite été possible de déterminer que les sites  $Q^2$  sont progressivement remplacés par des espèces  $Q^1_{1Al}$  et  $Q^1_{2Al}$ . Cette dernière espèce permet d'ailleurs d'augmenter le nombre de liaisons covalentes (P-O-X, X = P ou Al) ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la  $T_g$ . A plus haute teneur en  $Al_2O_3$ , notre étude suggère que les sites  $Q^1_{1Al}$  et  $Q^1_{2Al}$  sont remplacés par des espèces  $Q^0_{2Al}$  et  $Q^0_{3Al}$  et que les sites  $AlO_6$  sont remplacés par  $AlO_4$ , ce qui explique la diminution légère de la  $T_g$ . Pour des teneurs en  $Al_2O_3$  supérieures à 25 mol%, nos résultats laissent à penser que le réseau phosphate n'évolue plus et que des liaisons Al-O-Al se forment. Cette formation permettrait d'expliquer la ré-augmentation de la  $T_g$  mise en évidence par notre étude.

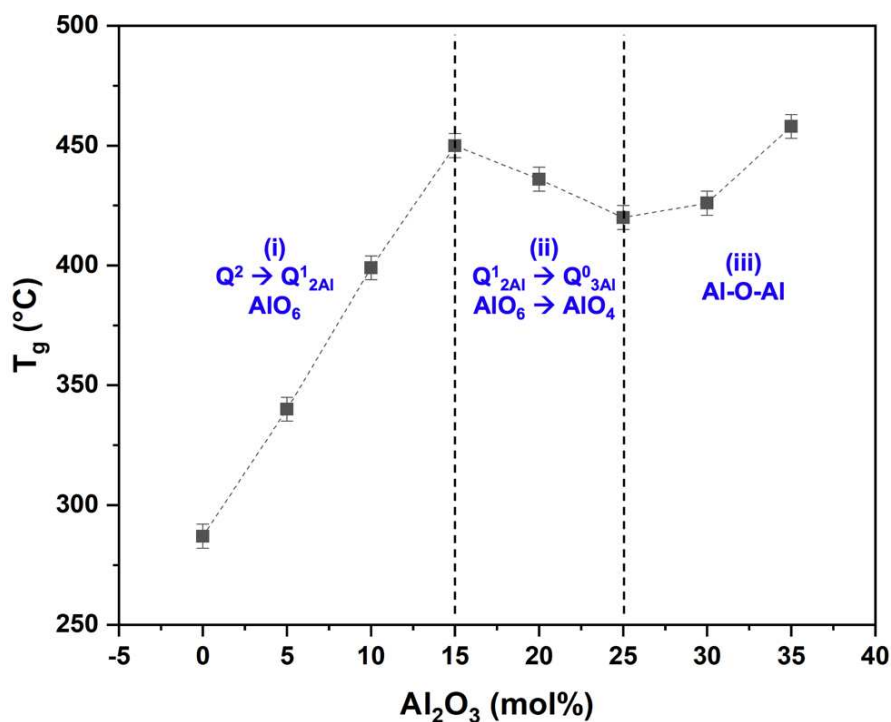


Figure C-1. Relation entre l'évolution de  $T_g$  et l'évolution structurale aluminates en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  dans les verres NAP.

Pour aller plus loin dans l'étude de ce système, nous désirons désormais confronter nos résultats expérimentaux à des données structurales issues de la dynamique moléculaire utilisant des champs de force développés par des procédés d'apprentissage automatique (machine learning).

## References

- (1) Wilder, J. A. Glasses and Glass Ceramics For Sealing to Aluminum Alloys. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, 38–39, 879–884.
- (2) Martin, S. W. Ionic Conduction in Phosphate Glasses. *J American Ceramic Society* **1991**, 8 (74), 1767–1784.
- (3) Weber, W. J. Science and Technology for Laser Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 123 (1–3), 208–222.
- (4) Zhang, L.; Hu, H. Evaluation of Spectroscopic Properties of  $Yb^{3+}$  in Tetraphosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 292, 108–114.
- (5) Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Golubev, N. V.; Savinkov, V. I. Optical Phosphate Glass. 2426701, August 20, 2011.
- (6) Joseph, P. A. J.; Vinothini, J. J.; Maheshvaran, K.; Rayappan, I. A. Optical Studies on Alkali-Alkaline  $Dy^{3+}$ -Doped Lead-Alumino-Boro-Phosphate Glasses for White LED's Application; Mumbai, India, 2018; p 070025.
- (7) Carreira, J. F. C.; Sava, B. A.; Boroica, L.; Elisa, M.; Stefan, R.; Monteiro, R. C. C.; Monteiro, T.; Rino, L. Structural and Luminescence Characterization of a Dy/Tb Co-Doped Borophosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, 526, 119719.
- (8) Merrill, R. A.; Whittington, K. F.; Peters, R. D. *Vitrification of High Sulfate Wastes*; PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401; 1994; p PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401.
- (9) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Fong, S. K.; Gerrard, L. A. The Influence of  $Fe_2O_3$  and  $B_2O_3$  Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 (28–29), 2993–3001.
- (10) Remizov, M. B.; Kozlov, P. V.; Belanova, E. A.; Vlasova, N. V.; Orlova, V. A.; Zubrilovskij, E. N.; Zakharova, E. V.; Martynov, K. V.; Medvedev, V. P.; Dubkov, S. A. Aluminophosphate glass for immobilization of radioactive wastes. Russian Patent 2 668 605 C1, October 2, 2018.
- (11) Kreidl, N. J.; Wely, W. A. Phosphates in Ceramic Ware : IV, Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1941**, 24 (11), 372–378.
- (12) Bezborodov, M. A.; Mazo, E. E.; Kaminskii, V. S. *The Role of Aluminum in Aluminophosphate Glasses*; Consultants Bureau: New York, 1960; Vol. 2.
- (13) Tricot, G.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Delevoye, L.; Méar, F.; Montagne, L.;

Amoureux, J.-P. Structural Characterisation of Phosphate Materials: New Insights into the Spatial Proximities between Phosphorus and Quadrupolar Nuclei Using the D-HMQC MAS NMR Technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (37), 16786.

(14) Tricot, G.; Trébosco, J.; Pourpoint, F.; Gauvin, R.; Delevoye, L. The D-HMQC MAS-NMR Technique. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier, 2014; Vol. 81, pp 145–184.

(15) Tricot, G. Mixed Network Phosphate Glasses: Seeing Beyond the 1D  $^{31}P$  MAS-NMR Spectra With 2D X/ $^{31}P$  NMR Correlation Maps. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier, 2019; Vol. 96, pp 35–75. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2018.08.003>.

(16) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L. Local Structure of  $xAl_2O_3$ -(1 -  $x$ ) $NaPO_3$  Glasses: An NMR and XPS Study. *J American Ceramic Society* **1990**, *73* (8), 2293–2300.

(17) Shah, K. V.; Sudarsan, V.; Goswami, M.; Sarkar, A.; Manikandan, S.; Kumar, R.; Sharma, B. I.; Shrikhande, V. K.; Kothiyal, G. P. Preparation and Studies of Some Thermal, Mechanical and Optical Properties of  $xAl_2O_3$ (1- $x$ ) $NaPO_3$  Glass System. *Bull Mater Sci* **2003**, *26* (7), 715–720.

(18) Zhang, L.; Eckert, H. Multinuclear NMR Studies on the Sol–Gel Preparation of Sodium Aluminophosphate Glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2004**, *26* (3–4), 132–146.

(19) Tricot, G.; Doumert, B.; Revel, B.; Bria, M.; Trebosco, J.; Vezin, H. Non-Homogeneous Distribution of  $Al^{3+}$  in Doped Phosphate Glasses Revealed by  $^{27}Al/^{31}P$  Solid State NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *84*, 137–142.

(20) van Wüllen, L.; Tricot, G.; Wegner, S. An Advanced NMR Protocol for the Structural Characterization of Aluminophosphate Glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2007**, *32* (2), 44–52.

(21) Zachariasen, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (10), 3841–3851.

(22) Brow, R. K. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (4), 913–918.

(23) Tricot, G.; Revel, B.; Wegner, S. Thermal Stability of a Low Tg Phosphate Glass Investigated by DSC, XRD and Solid State NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357* (14), 2708–2712.

(24) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand,

J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra: Modelling 1D and 2D Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–76.

(25) Zhang, L.; Eckert, H. Short- and Medium-Range Order in Sodium Aluminophosphate Glasses: New Insights from High-Resolution Dipolar Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (18), 8946–8958.

(26) Lahaye, M.; Doumert, B.; Revel, B.; Ben Tayeb, K.; Vezin, H.; Tricot, G. Application of Magnetic Resonance Spectroscopies to the  $xZnO$ – $(100-x)NaPO_3$  Glass System: Glass Network Organization and Effect of  $Co^{2+}$  Doping. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (30), 17288–17297.

(27) Zhang, R.; Ren, J.; Yuan, X.; Cui, Y.; Zhang, L.; Zhang, L. Structural Studies of  $Bi_2O_3$ – $NaPO_3$  Glasses by Solid State Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (18), 10087–10094.

(28) Shi, F.; Hu, L.; Cui, Y.; Ren, J. Revealing the Structures in Short- and Middle-Order of Lanthanum-Doped  $Al_2O_3$ – $NaPO_3$  Glasses by Solid State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (3), 2097–2110.

(29) Hoppe, U.; Stachel, D.; Beyer, D. The Oxygen Coordination of Metal Ions in Phosphate and Silicate Glasses Studied by a Combination of X-Ray and Neutron Diffraction. *Phys. Scr.* **1995**, *T57*, 122–126.

(30) Speghini, A.; Sourial, E.; Peres, T.; Pinna, G.; Bettinelli, M.; Capobianco, J. A. Structural Investigation of  $NaPO_3$  Glass Using Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 173–177.

(31) Hoppe, U.; Delevoye, L.; Montagne, L.; Zimmermann, M. v.; Hannon, A. C. Structure of  $Nb_2O_5$ – $NaPO_3$  Glasses by X-Ray and Neutron Diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (22), 8520–8528.

(32) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L. Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (4), 919–928.

(33) Egan, J. M.; Wenslow, R. M.; Mueller, K. T. Mapping Aluminum/Phosphorus Connectivities in Aluminophosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *261* (1–3), 115–126.

(34) Mali, G.; Fink, G.; Taulelle, F. Double-Quantum Homonuclear Correlation Magic Angle Sample Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Dipolar-Coupled



Quadrupolar Nuclei. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120 (6), 2835–2845. h

(35) Edén, M.; Zhou, D.; Yu, J. Improved Double-Quantum NMR Correlation Spectroscopy of Dipolar-Coupled Quadrupolar Spins. *Chemical Physics Letters* **2006**, 431 (4–6), 397–403.

(36) Wang, Q.; Hu, B.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Deng, F.; Amoureux, J. P. Double-Quantum Homonuclear NMR Correlation Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei Subjected to Magic-Angle Spinning and High Magnetic Field. *Journal of Magnetic Resonance* **2009**, 200 (2), 251–260.

(37) Brow, R. K. Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263–264, 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).

(38) Wiench, J. W.; Tischendorf, B.; Otaigbe, J. U.; Pruski, M. Structure of Zinc Polyphosphate Glasses Studied by Two-Dimensional Solid and Liquid State NMR. *Journal of Molecular Structure* **2002**, 13.



# Chapitre III

## Étude du système vitreux $B_2O_3$ - $NaPO_3$

---

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du système vitreux  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  (NBP). Il suivra le même schéma de construction que le Chapitre II. Il commencera donc par une brève présentation de ce type de verre et d'un état de l'art sur les études déjà réalisées sur cette ligne de composition. Dans une deuxième partie seront présentés les résultats sur la synthèse par trempe d'un fondu et sur les résultats obtenus par AED. Ces derniers permettront de mettre en évidence une évolution non linéaire de la  $T_g$ . La troisième partie se focalisera sur l'étude de la structure par RMN 1D/2D. Comme dans le cas de l'étude du système vitreux  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ , la décomposition des spectres RMN  $^{31}P$  à l'aide des cartes de corrélation permettra de dénombrer et d'identifier les espèces phosphatées du réseau vitreux et de déterminer leur évolution en fonction de la composition. Dans la dernière partie, le modèle structural déduit de notre étude sera utilisé pour comprendre l'évolution non linéaire de la  $T_g$ .



## I État de l'art

Les verres de borophosphate sont un exemple bien connu de verres dont les propriétés bénéficient de l'effet de formateur de réseau mixte. Les interactions structurales entre les formateurs  $P_2O_5$  et  $B_2O_3$  provoquent un changement non linéaire de propriétés telles que la température de transition vitreuse, la conductivité ionique ou la densité du verre etc [1-4]. Ce type de verre présente une structure complexe en raison de la présence d'espèces borates sous deux coordinations différentes ( $BO_3$  plan et  $BO_4$  tétraédrique), de phosphates ( $Q^n$ ) et de borophosphates ( $Q^{n_{mB}}$ ). Les verres de borophosphate ont notamment été utilisés comme verres conducteur ionique [1,2,5-7]. Différentes séries de verre ont été étudiées avec des cations différents pour évaluer les structures et les propriétés des verres. Il s'agit notamment des systèmes contenant du  $Li_2O$  [5,8-11],  $Na_2O$  [12-15],  $K_2O$  [6,7],  $CaO$  [16],  $BaO$  [9,10],  $ZnO$  [17,18],  $Fe_2O_3$  [19,20],  $TiO_2$  [21] et  $MnO_3$  [22] etc.

En 2005, E.T.Y. Lee et al. [23] ont étudié les effets de composition sur les propriétés optiques et thermiques dans le système  $B_2O_3-NaPO_3$ . L'évolution de la  $T_g$  en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  est présentée dans la Figure I-1.

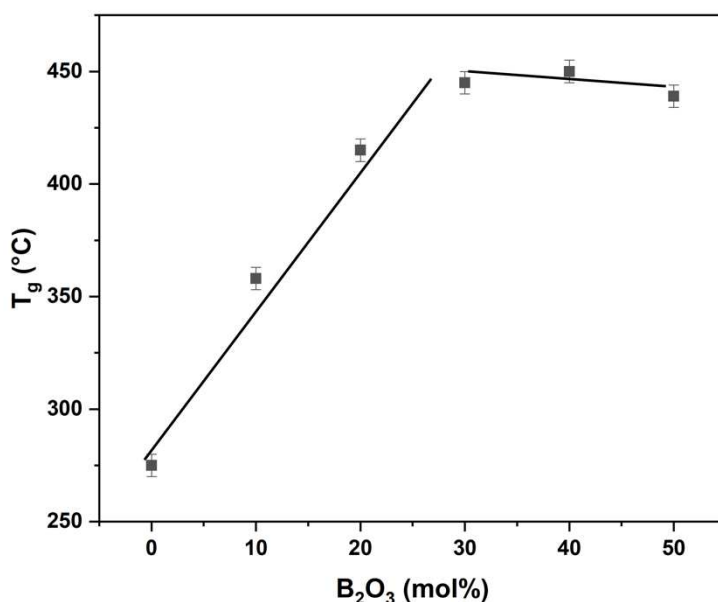


Figure I-1. Évolution de la température de de transition vitreuse des verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  selon E.T.Y. Lee [23].

Avec l'ajout de  $B_2O_3$ , la variation de la  $T_g$  présente un caractère en deux étapes : une augmentation linéaire lorsque la quantité de  $B_2O_3 \leq 30\%$  et une diminution légère

lorsque la quantité de  $B_2O_3$  est entre 30 et 50%. Ils ont supposé, sur la base de la structure d'autres verres de borophosphate, que les espèces  $BO_4$  dominent dans les verres NBP à faible teneur en bore et réticulent les chaînes de phosphate pour former un réseau plus compact, ce qui entraîne une augmentation de la  $T_g$ . Pour les compositions à hautes teneurs en bore, l'espèce  $BO_3$  devient l'espèce majoritaire et le réseau du verre est dominé par le réseau de borate. Lorsque le nombre de liaison B-O-P diminue, la structure du verre se dépolymérise ce qui réduit la  $T_g$ .

En 2007, l'équipe d'H. Eckert a travaillé sur le système de verre conducteur d'ions  $(Na_2O)_{0,4}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{0,6}$  [4]. Ils ont utilisé la technique de la spectroscopie Raman, la RMN 1D des noyaux  $^{11}B$ ,  $^{31}P$  et de la technique Rotational Echo Double Resonance (REDOR)  $^{31}P\{^{11}B\}$ ,  $^{11}B\{^{31}P\}$  pour étudier la structure des verres. Ils ont découvert que la variation de la  $T_g$  correspond à une modification du degré de réticulation du réseau dû à un changement de nombre d'oxygènes pontants (Voir Figure I-2).

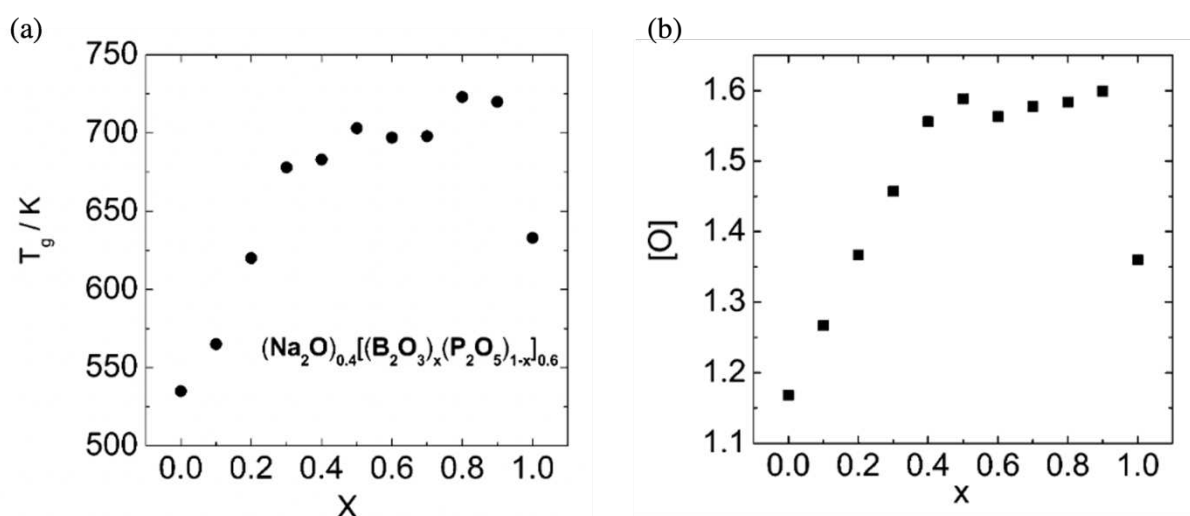


Figure I-2. Évolution de la  $T_g$  (a) et du nombre d'oxygène pontante (b) des verres  $(Na_2O)_{0,4}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{0,6}$  selon D. Zielnoik et al [4].

Selon D. Zielnoik, la réticulation du réseau augmente significativement, particulièrement dans la gamme de composition  $0 \leq x \leq 0,4$ , grâce à la formation préférentielle d'espèces borates  $BO_4$  liées aux atomes de phosphore. Les verres à teneur plus élevée en bore ( $x > 0,4$ ) contiennent des espèces borates  $BO_3$ , qui semblent interagir faiblement avec le phosphore selon les résultats REDOR. Ce

phénomène peut être aussi expliquée par la diminution de la concentration de P-O-B à  $x = 0,4$  (Voir Figure I-3).

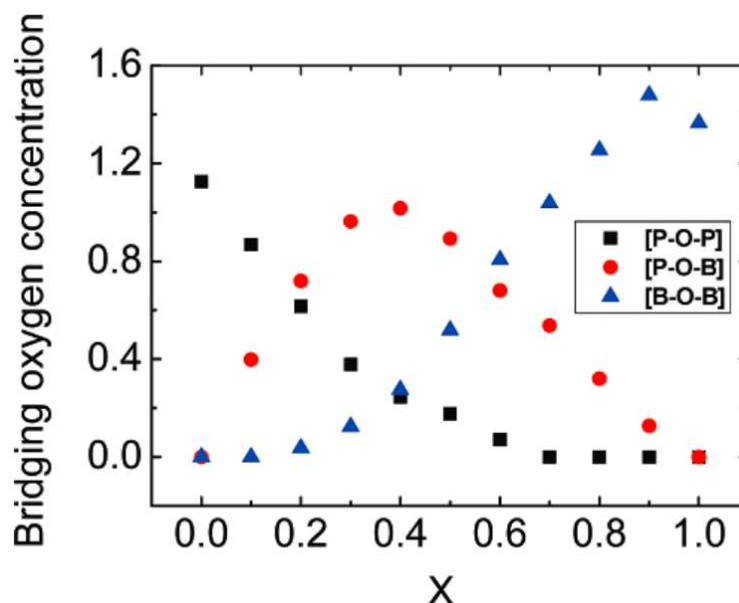


Figure I-3. Évolution de la concentration des différents types d'oxygène pontants des verres  $(Na_2O)_{0,4}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{0,6}$  selon D. Zielnoik et al [4].

L'évolution des liaisons P-O-B et de la  $T_g$  présentent toutes deux un point d'inflexion à  $x=0,4$  ce qui a poussé les auteurs à conclure que la formation de liaisons B-O-P était la principale cause de la variation non linéaire de la  $T_g$ .

Un an plus tard, cette équipe a étudié la connectivité dans le système  $B_2O_3-NaPO_3$  [24]. Les auteurs ont préparé des matériaux contenant jusque 30 mol % de  $B_2O_3$  dans lesquels le bore se trouve principalement sous forme tétraédrique. Les analyses REDOR ont montré de fortes interactions entre les deux formateurs de réseau,  $B_2O_3$  et  $P_2O_5$ , ce qui entraîne la formation de liaisons B-O-P et de sites  $Q^1_{1B}$  et  $Q^1_{2B}$ . La  $T_g$  augmente sur la gamme complète (Figure I-4) grâce à une augmentation de la réticulation du réseau.

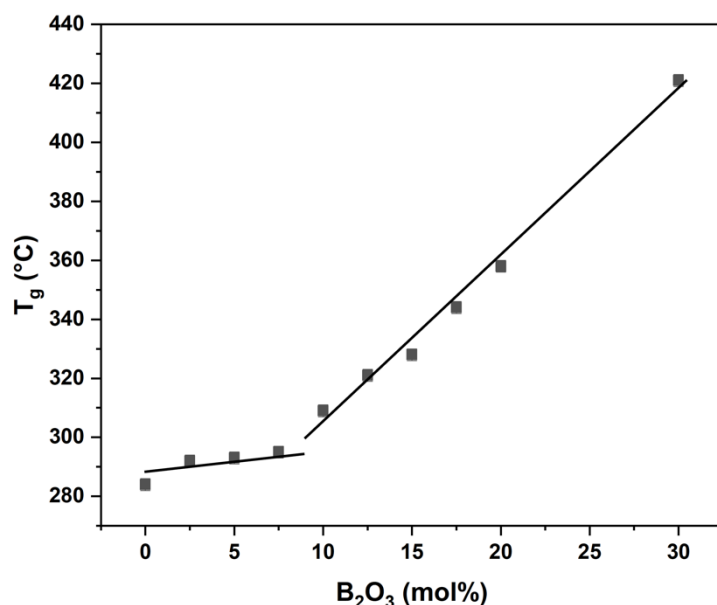


Figure I-4. Évolution de la température de de transition vitreuse des verres  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  selon D. Raskar [24].

Les études de la littérature se basent essentiellement sur des analyses par RMN 1D ou sur des résultats REDOR. Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser les techniques DQ-SQ et HMQC qui permettent de visualiser directement les connectivités  $^{11}B/^{11}B$  et  $^{11}B/^{31}P$ . Nous espérons ainsi améliorer les informations structurales et proposer un modèle plus complet et plus précis.

## II Synthèse et caractérisation thermique

### II.1 Plage de vitrification

Les verres  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  ont été synthétisés par la technique classique de trempé d'un fondu. Les données expérimentales concernant la synthèse sont présentées sur le Tableau II-1. Des images des échantillons à très haute teneur en  $B_2O_3$  sont présentées dans la Figure II-1.



Composition (mol%)		Condition de fusion (°C/min)	Perte de masse (%)	Aspect visuel
$B_2O_3$	$NaPO_3$			
5	95	1000/20	1,4	Transparent
10	90	1000/20	1,9	Transparent
15	85	1000/20	1,6	Transparent
20	80	1000/20	2,0	Transparent
25	75	1000/20	1,4	Transparent
30	70	1000/20	2,0	Transparent
35	65	1000/20	1,7	Transparent
40	60	1000/20	1,7	Transparent
45	55	1000/20	2,3	Transparent
50	50	1000/20	2,1	Transparent
55	45	1000/20	1,7	Transparent
60	40	1000/20	1,8	Transparent
65	35	1000/20	1,5	Transparent
70	30	1000/20	1,9	Transparent
75	25	1000/20	2,1	Opaque
80	20	1000/20	2,1	Opaque

Tableau II-1. Paramètres de synthèse des verres NBP.

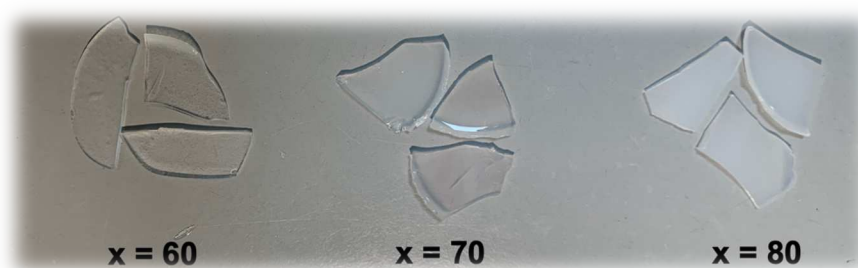


Figure II-1. Photographie de verres NBP.

Aucun problème n'a été rencontré pour incorporer de 5 à 70% de  $B_2O_3$  au verre  $NaPO_3$  en utilisant une température de fusion de  $1000^\circ\text{C}$  et un temps de fusion de 20 minutes. Cependant, lorsque la teneur en  $B_2O_3$  dépasse à 70%, le verre devient opalescent voire opaque et blanc. Afin de trouver la raison de l'apparition de l'opacité dans ces verres, l'échantillon  $80B_2O_3$ - $20NaPO_3$  a été analysé par DRX. La diffractogramme X de cet échantillon est présentée dans la Figure II-2.

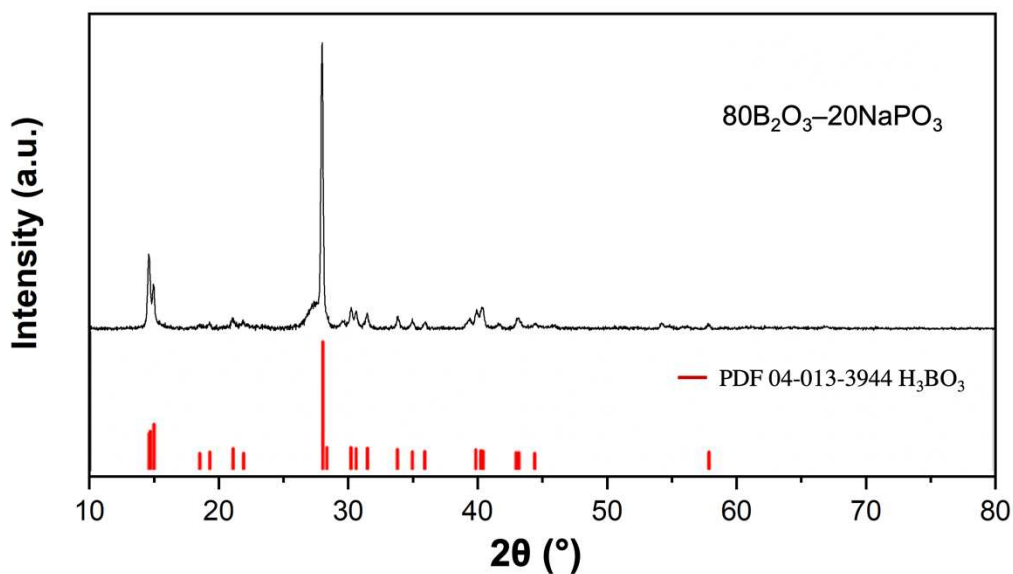


Figure II-2. Diffractogramme X de l'échantillon  $80B_2O_3$ - $20NaPO_3$ .

Sur la Figure II-2, des pics de diffraction observés correspondent à la phase cristalline  $H_3BO_3$  (PDF 04-013-3944). Nous pensons que la présence d' $H_3BO_3$  provient de l'hydratation de  $B_2O_3$  pendant le stockage et/ou la préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX. La présence de  $B_2O_3$  dans nos échantillons serait compatible avec une séparation de phase, ce qui expliquerait l'opalescence des matériaux à haute teneur en  $B_2O_3$ .

Dans la suite de cette partie, nous ne prendrons en compte que la gamme de composition donnant des verres transparents ( $0 \leq x \leq 70$ ). Malgré la non prise en compte des verres opalescents, la plage de vitrification de notre étude est bien supérieure à celle mentionnée dans les articles de la littérature. En effet l'article de D. Raskar [24] mentionne un taux maximum d'insertion de 30% et l'article de E.T.Y. Lee [23] mentionne un taux de 50%. Dans notre étude, la plage de vitrification est élargie, ce qui permettra de suivre l'évolution de la  $T_g$  sur une plus grande gamme de composition. Dans la suite, la notation NBPx où x est la teneur en  $B_2O_3$  sera utilisée pour nommer nos échantillons.

## II.2 Évolution de $T_g$ de verres NBP

Les verres ont été analysés par AED. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure II-3 et les caractéristiques thermiques des verres ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$ ,  $T_x - T_g$ ) sont

reportées dans le Tableau II-2. Comme évoqué dans le chapitre précédent, la différence entre la  $T_x$  et le  $T_g$  indique la stabilité thermique [25].

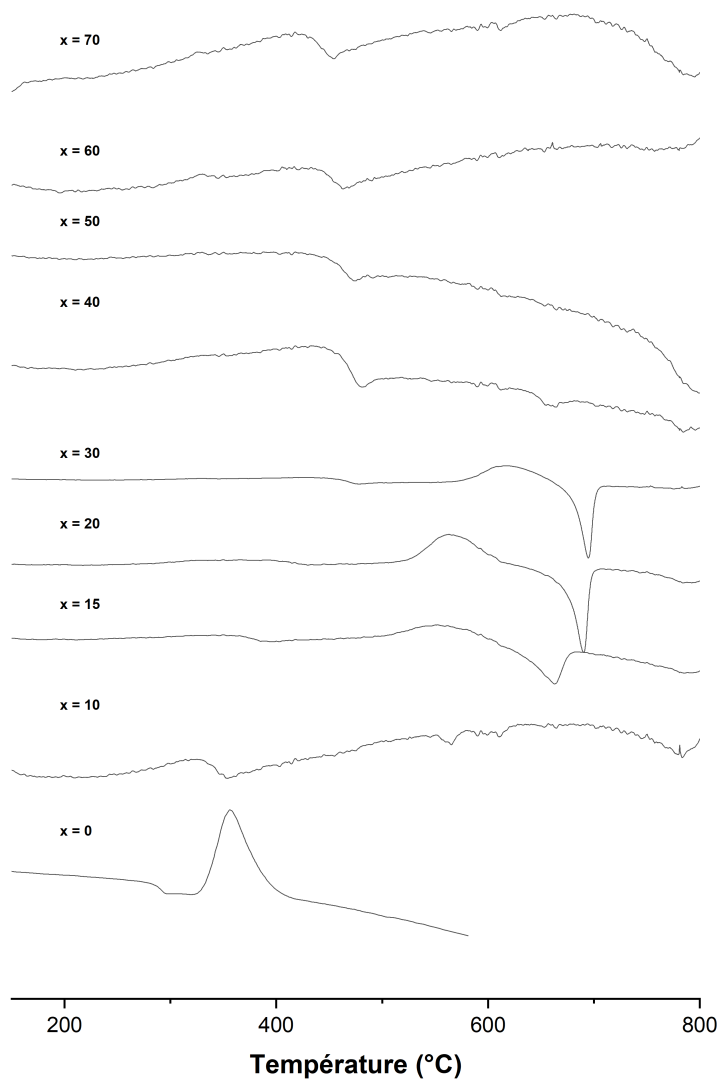


Figure II-3. Courbes AED de verres NBP.

Echan.	$x$	$T_g (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_x (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_c (\pm 5^\circ\text{C})$	$T_x - T_g (\pm 10^\circ\text{C})$
NBP0	0	287	323	356	36
NBP5	5	308	-	-	-
NBP10	10	332	-	-	-
NBP15	15	361	495	553	134
NBP20	20	400	510	564	110
NBP30	30	450	566	617	116
NBP40	40	452	-	-	-
NBP50	50	443	-	-	-
NBP60	60	437	-	-	-
NBP70	70	428	-	-	-

Tableau II-2. Caractéristiques thermiques des verres NBP déterminés par AED.

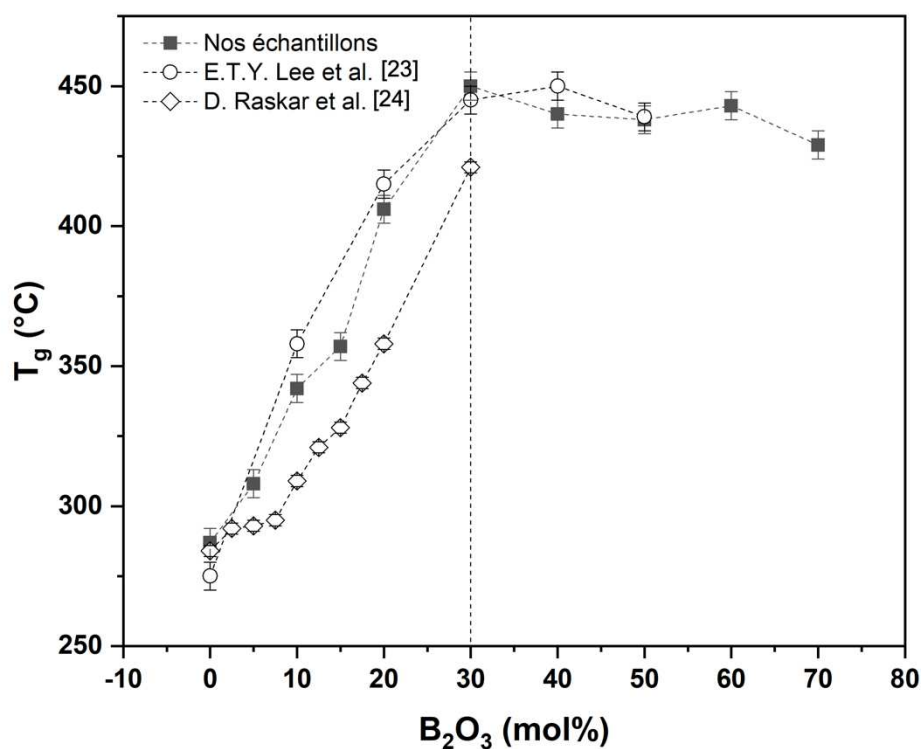


Figure II-4. Évolution de la  $T_g$  aluminates en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NAP.

L'évolution de  $T_g$  mesurées sur nos échantillons est reportée sur la Figure II-4 accompagnée des données issues de la littérature [23,24]. La figure indique une évolution de  $T_g$  sur deux domaines en bon accord avec les données de la littérature :

- a)  $x = 0$  à 30, une forte augmentation (+165°C),
- b)  $x = 30$  à 70, une diminution faible (-24°C).

L'absence ou la faible intensité des pics de cristallisation suggère que l'insertion de  $B_2O_3$  réduit la tendance à la cristallisation des matériaux. Sur les quelques compositions pour lesquelles le pic de cristallisation est observé, la différence  $T_x - T_g$  est bien plus grande que celle de verre  $NaPO_3$ , ce qui confirme que l'ajout de  $B_2O_3$  permet d'améliorer la thermique de nos échantillons [25]. Néanmoins, une analyse plus poussée de ce résultat nécessiterait plus d'informations notamment sur la nature des phases cristallines.

### III Analyse structurale par RMN 1D et 2D

#### III.1 Analyse du noyau $^{23}Na$ par RMN 1D

Comme évoqué dans le chapitre précédent, Les spectres enregistrés à 18,8 T sont moins larges et plus symétriques que les spectres enregistrés à 9,4 T parce que l'utilisation des haut-champs permet de réduire l'effet de l'interaction quadripolaire au second ordre. De ce fait, les spectres de  $^{23}Na$  RMN 1D pour les verres NBP ont été enregistrés à 18,8 T. Ils sont présentés sur la Figure III-1.

Les simulations des spectres ont été réalisées avec le logiciel **Dmfit** [26] en utilisant le modèle de '**Czsimple**' comme dans le Chapitre  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ . Les données de simulation sont présentées dans le Tableau III-1 et l'évolution de déplacement chimique du noyau  $^{23}Na$  a été tracée et présentée dans la Figure II-2.

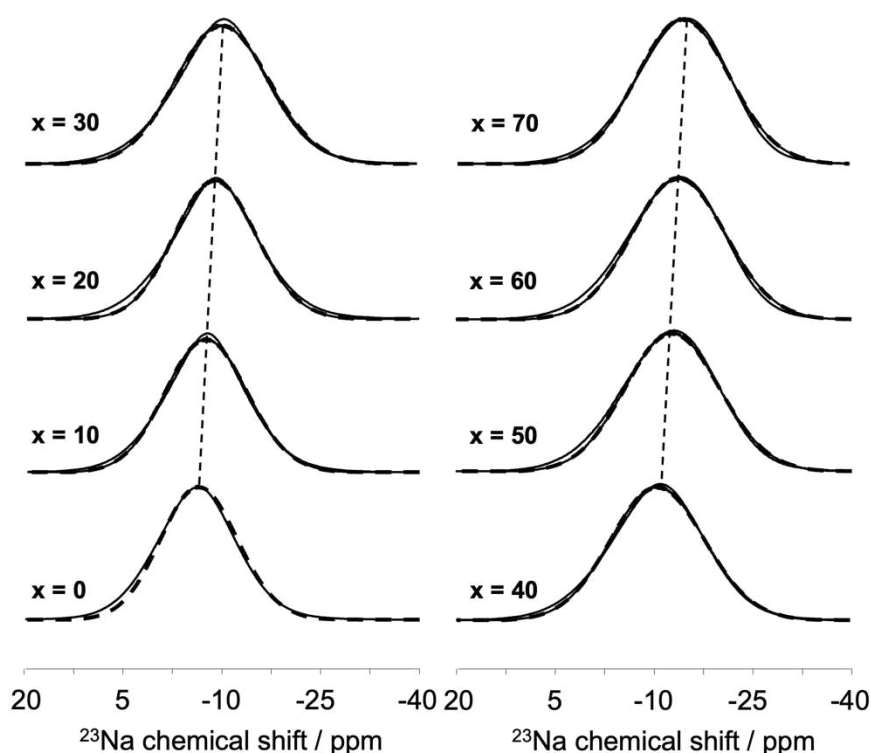


Figure III-1. Spectres de  $^{23}\text{Na}$  RMN 1D de verres NBP à 18,8T.

Les spectres de la Figure III-1 ne semblent pas être modifiés significativement. Cependant, le déplacement chimique de  $^{23}\text{Na}$  évolue, comme le montre la figure III-2. Au fur à mesure que la quantité de  $B_2O_3$  augmente, le déplacement chimique se déplace vers des valeurs plus négatives en passant de -4,0 ppm pour  $x = 0$  à -12,1 ppm pour un taux de  $B_2O_3$  de 70%.

Échantillon	$\delta_{Na}$ ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>FWHM</i> ( $\pm 0,3$ ppm)	<i>CQ</i> ( $\pm 0,3$ MHz)
NBP0	-4,0	14,0	1,9
NBP10	-4,9	14,0	1,9
NBP20	-6,4	14,0	1,9
NBP30	-7,4	14,0	1,9
NBP40	-7,9	14,0	1,9
NBP50	-10,9	14,0	1,9
NBP60	-11,5	14,0	1,9
NBP70	-12,1	14,0	1,9

Tableau III-1. Résultats de fit de spectre  $^{23}\text{Na}$  RMN 1D par **dmfit**.

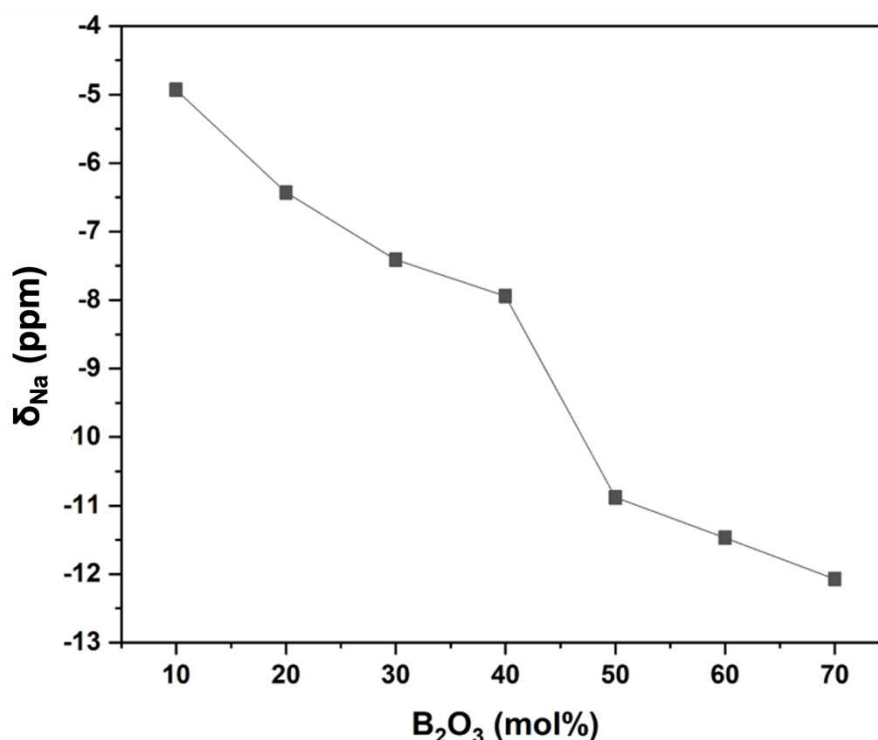


Figure III-2. Évolution de déplacement chimique de sodium en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

L.M. Funke [14] a constaté que dans des verres de borophosphate où le bore est sous forme de  $BO_4$ , les cations sodium interagissent significativement plus avec les phosphates qu'avec les borates. Ils jouent alors le rôle de modificateur des chaînes phosphatées et c'est pourquoi le déplacement chimique et le  $CQ$  du sodium sont similaires à ceux observés dans les verres  $Na_2O$ - $P_2O_5$  ( $50Na_2O$ - $50P_2O_5$  :  $CQ = 2,1$  MHz,  $\delta = -3,4$  ppm) [27]. Par ailleurs, J.D. Epping [28] a constaté que dans des verres de borate où de nombreux atomes de bore se trouvent sous la forme de  $BO_3$  ( $N_4 \leq 50\%$ ), le déplacement chimique du sodium se situe entre -9 et -12 ppm. Selon nos résultats de simulation, le déplacement chimique du  $^{23}Na$  de nos échantillons varie entre -5 et -12 ppm. Si on se reporte aux données décrites auparavant, cela signifie que le sodium change de rôle lorsque la proportion de  $B_2O_3$  augmente. A faible teneur, les ions sodium interagissent préférentiellement avec les chaînes de phosphate. Lorsque la composition s'enrichit en  $B_2O_3$ , les ions sodium voient leur environnement modifié et interagissent avec le réseau borate. Il faut également s'attendre à ce que les ions sodium s'éloignent du réseau phosphate ce qui pourrait conduire à une repolymérisation de ce réseau.

## III.2 Analyse du noyau $^{11}B$ par RMN 1D et 2D

### III.2.i Ordre local et état de coordination

Les spectres  $^{11}B$  RMN 1D ont été enregistrés à 18,8T pour réduire l'effet quadripolaire du  $^{11}B$ . Ils ont été décomposés avec le logiciel **Dmfit** [26] en utilisant le modèle 'QMAS  $\frac{1}{2}$ ' pour le signal  $BO_3$  dont la forme de pic est dominée par l'interaction quadripolaire et le modèle 'Gaus/Lor' pour le signal  $BO_4$  qui est dominé par le déplacement chimique. Les spectres et les simulations sont présentés dans la Figure III-3. Les paramètres de simulation sont reportés dans le Tableau III-2.

Dans la Figure III-3, les spectres présentent deux zones différentes autour de 15 et -3 ppm, attribuées respectivement aux polyèdres  $BO_3$  et  $BO_4$ . Ces déplacements chimiques sont cohérents avec la littérature [4,24,29-31]. Grâce à l'utilisation des haut-champs, plusieurs types d'espèces borates peuvent être observés sur les spectres. Au fur à mesure que la teneur en  $B_2O_3$  augmente, trois types de tétraèdres borates à -3, -1 et 0 ppm (notés  $BO_4\#1$ ,  $BO_4\#2$  et  $BO_4\#3$ , respectivement) et deux types de triangle borates à 16 et 18 ppm (notés  $BO_3\#1$  et  $BO_3\#2$ , respectivement) apparaissent sur les spectres. Ce phénomène a également été observé dans d'autres verres de borophosphate dans la littérature [9,16,21,32-34].

La transition des espèces  $BO_4$  aux espèces  $BO_3$  est clairement observée. À basse teneur en  $B_2O_3$ , les tétraèdres  $BO_4$  sont majoritaires. Ils sont ensuite remplacés par les espèces  $BO_3$ . Ce résultat est en accord avec les études précédentes [4,24,29-31]. Les atomes de bore rentrent dans le réseau sous la forme de tétraèdres avant d'être remplacés par des espèces de plus faible coordination.



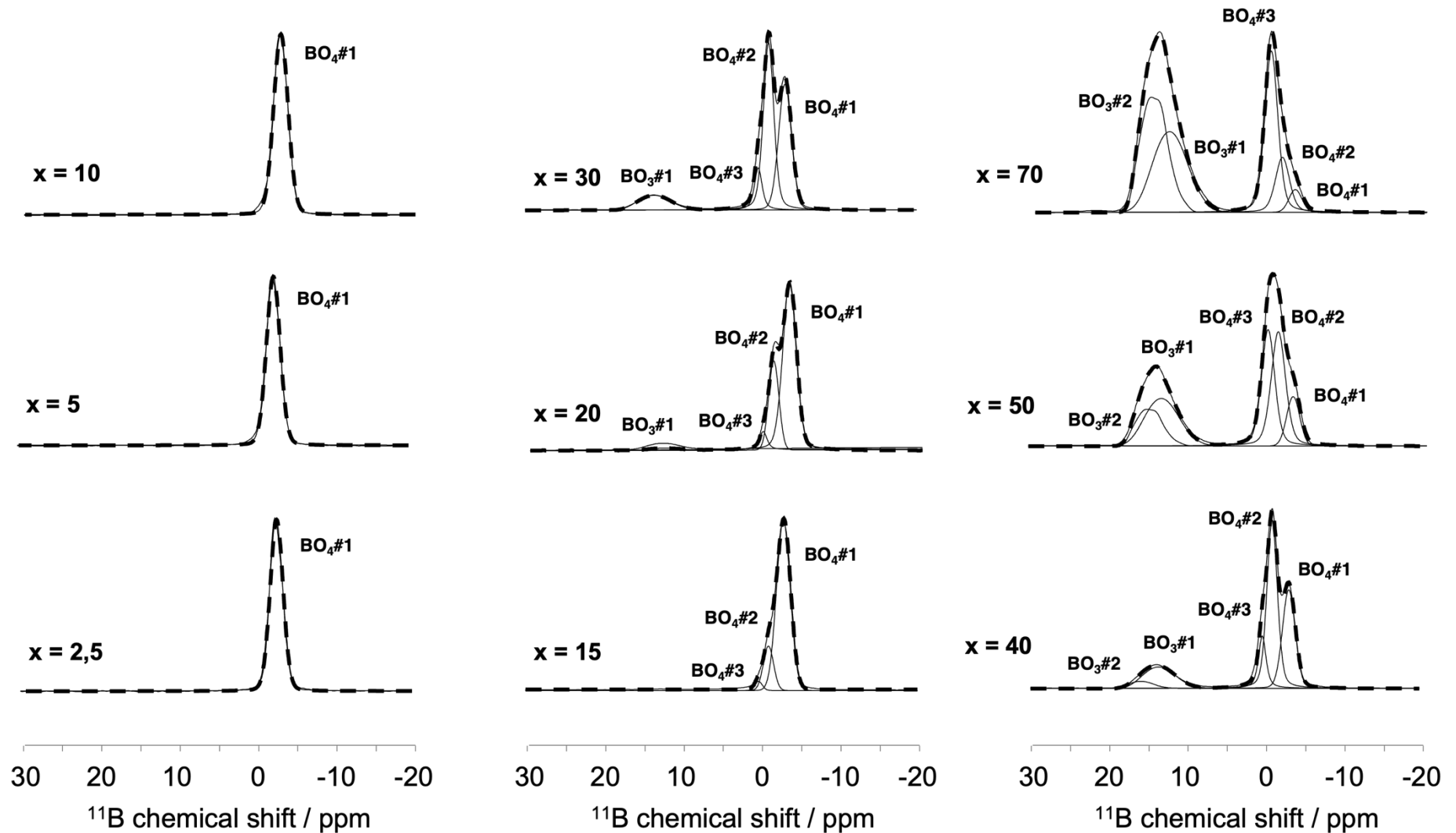


Figure III-3. Spectres de  $^{11}B$  RMN 1D de verres NBP à 18,8T.

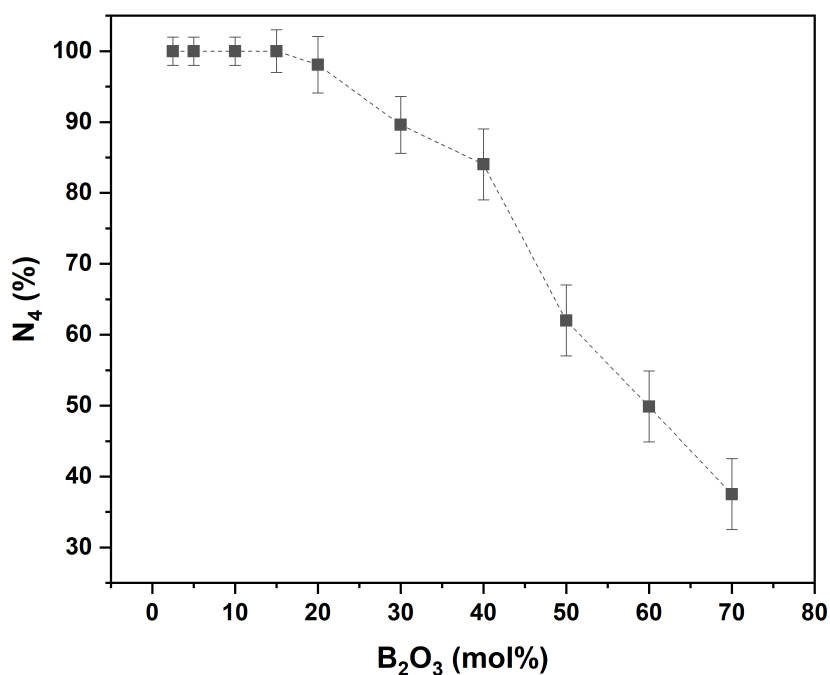
$x$	$BO_n$	$\delta_B$ ( $\pm 1$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$CQ$ ( $\pm 0,3$ kHz)	$BO_n\%$ ( $\pm 1\%$ )	$nBO_n$ (a.u.)	$nB-O$ (a.u.)
NBP2,5	$BO_4\#1$	-2,7	2,0		100	5,0	20,0
NBP5	$BO_4\#1$	-2,7	2,0		100	10,0	40,0
NBP10	$BO_4\#1$	-2,8	2,1		100	20,0	80,0
NBP15	$BO_4\#1$	-2,9	2,0		81,5	24,4	97,8
	$BO_4\#2$	-1,0	1,5		16,0	4,8	19,2
	$BO_4\#3$	0,3	1,1		2,5	0,8	3,0
NBP20	$BO_4\#1$	-3,1	2,0		67,6	27,1	108,2
	$BO_4\#2$	-1,1	1,5		25,4	10,2	40,7
	$BO_4\#3$	0,3	1,1		5,0	2,0	8,0
	$BO_3\#1$	16,1		2,8	1,9	0,7	2,3
NBP30	$BO_4\#1$	-3,2	1,9		36,9	22,1	88,5
	$BO_4\#2$	-1,1	1,6		43,6	26,2	104,7
	$BO_4\#3$	0,2	1,1		9,1	5,5	21,8
	$BO_3\#1$	16,6		2,8	10,4	6,2	18,7
NBP40	$BO_4\#1$	-3,3	1,9		24,2	19,4	77,5
	$BO_4\#2$	-1,3	1,6		35,7	28,6	114,4
	$BO_4\#3$	-0,2	2,0		24,1	19,2	77,0
	$BO_3\#1$	16,4		2,8	13,8	11,0	33,2
	$BO_3\#2$	17,6		2,7	2,1	1,7	5,1
NBP50	$BO_4\#1$	-3,2	1,9		9,4	9,4	37,6
	$BO_4\#2$	-1,4	2,1		27,0	27,0	108,2
	$BO_4\#3$	-0,1	2,0		25,6	25,6	102,3
	$BO_3\#1$	16,4		2,8	23,3	23,3	70,0
	$BO_3\#2$	17,6		2,7	14,7	14,7	44,0
NBP60	$BO_4\#1$	-3,2	1,9		6,1	7,3	29,1
	$BO_4\#2$	-1,4	2,1		16,8	20,1	80,4
	$BO_4\#3$	-0,1	2,0		27,1	32,5	129,9
	$BO_3\#1$	16,4		2,8	30,7	36,9	110,6
	$BO_3\#2$	17,8		2,7	19,4	23,3	69,8

NBP70	BO <sub>4</sub> #1	-3,2	1,9	3,1	4,3	17,3	
	BO <sub>4</sub> #2	-1,5	2,1	9,2	12,9	51,8	
	BO <sub>4</sub> #3	-0,1	2,0	25,2	35,2	141,0	
	BO <sub>3</sub> #1	16,1		2,8	29,3	41,0	122,9
	BO <sub>3</sub> #2	17,8		2,7	33,2	46,5	139,5

Tableau III-2. Paramètres RMN par la décomposition du spectre  $^{11}B$  RMN 1D.

Les paramètres des pics des espèces borates ( $\delta_B$ ,  $FWHM$  et  $CQ$ ) obtenus pour tous les verres NBP indiquent que les différentes espèces borates sont identiques et que les environnements chimiques sont conservés sur la gamme de composition. Cependant, aucune attribution n'est possible puisque les données de la littérature ne sont parfois en désaccord. Dans la suite, la RMN de corrélation sera utilisée pour apporter des informations complémentaires.

Afin de mieux étudier la relation entre l'évolution de la  $T_g$  et des polyèdres borates, les proportions relatives des espèces borate  $BO_n\%$  ( $N_4 = BO_4\%$ ) ont été déduites et sont présentées dans la Figure III-4. Pour cette première analyse, nous distinguerons uniquement les espèces borates par leur état de coordination ( $BO_4$  ou  $BO_3$ ).

Figure III-4. Évolution de  $N_4$  en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

La Figure III-4 montre que la proportion relative de  $BO_4$  est toujours de 100% lorsque  $x \leq 15\%$  et ensuite elle diminue lorsque la quantité de  $B_2O_3$  augmente. Cette évolution a été observée aussi dans la littérature [4,24,29-31] et elle est fortement corrélée avec l'évolution du déplacement chimique du  $^{23}Na$ . Cela confirme que l'environnement chimique du sodium est étroitement lié à l'état de coordination de bore dans le réseau. Cependant, cette évolution ne permet pas d'expliquer l'évolution de la  $T_g$  vu que le point d'inflexion du  $N_4$  se situe à  $x = 40$  et non pas à  $x = 30$  comme pour la transition vitreuse. Pour aller plus loin dans l'analyse, deux paramètres liés à la structure ont été calculées : le nombre absolu des espèces aluminates  $nBO_n$  (en multipliant les proportions relatives par la teneur en  $B_2O_3$ ) et le nombre absolu de liaisons B-O disponibles  $nB-O$  calculé à partir de l'Équation III-1.

$$nB-O = 3 \times nBO_3 + 4 \times nBO_4$$

Équation III-1

Les résultats sont présentés dans la Figure III-5a et b, respectivement.

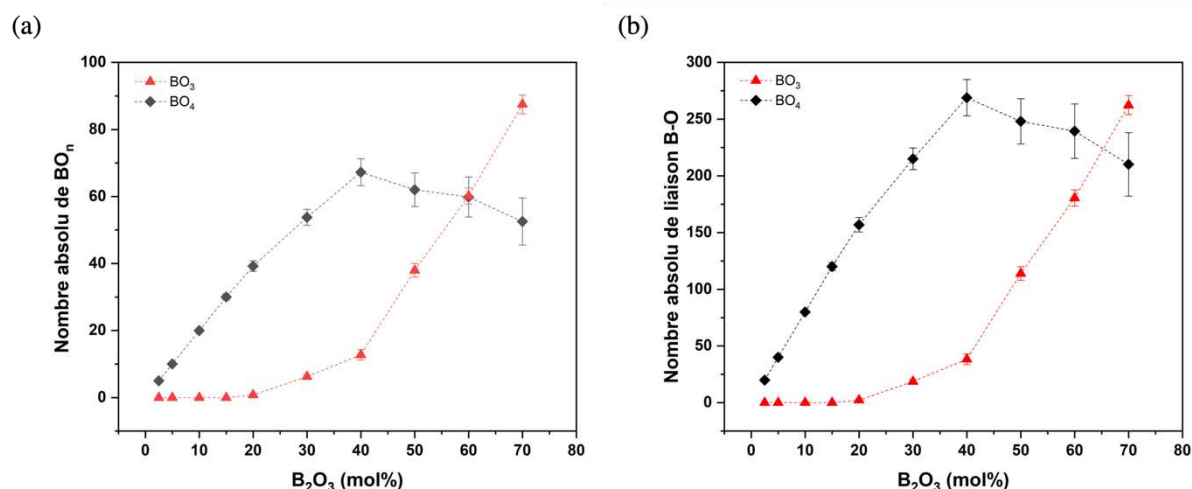


Figure III-5. Évolution de nombre absolu des espèces borates (a) et du nombre de liaisons B-O en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP..

Sur la Figure III-5a et b, ces deux paramètres suivent la même allure de variation. Pour le tétraèdre  $BO_4$ , ils augmentent fortement et puis diminuent légèrement avec un point d'inflexion à  $x = 40$ . Pour le triangle  $BO_3$ , l'évolution consiste en une légère augmentation entre  $x = 0$  et 40 puis une augmentation importante pour

des teneurs en  $B_2O_3$  plus importantes. Or, le point d'inflexion de la structure de borates n'est toujours pas en accord avec le point d'inflexion de l'évolution de la  $T_g$  ( $x = 30$ ).

La haute résolution de nos spectres RMN  $^{11}B$  nous a permis de clairement distinguer différents types d'espèces  $BO_4$  et la simulation des spectres a révélé la présence de deux espèces  $BO_3$ . Une analyse plus poussée du réseau de borate et de son évolution est proposée ci-après en tenant compte de ces différents espèces (Figure III-6).

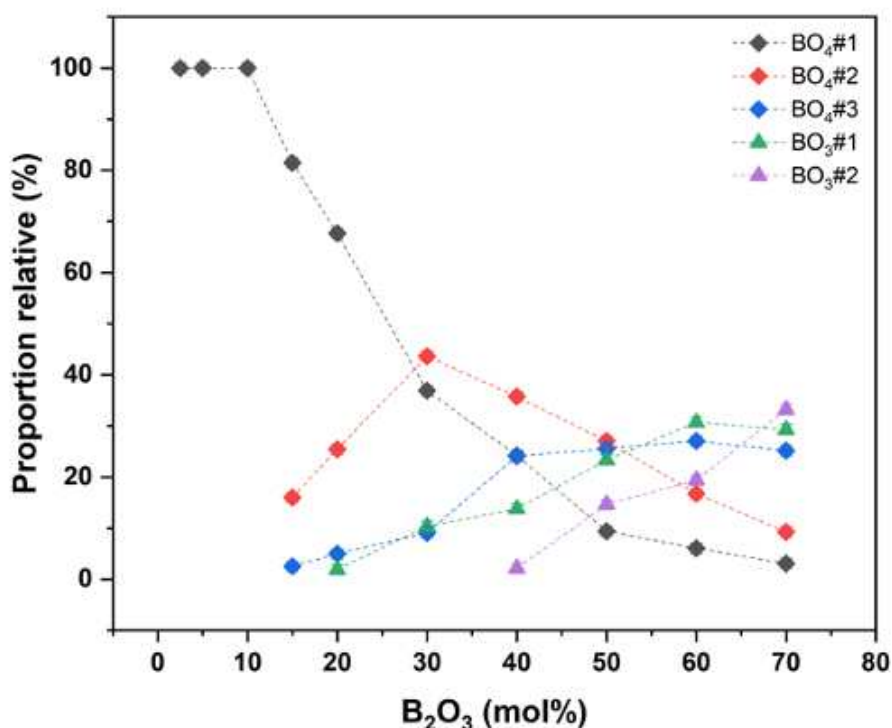


Figure III-6. Évolution de la proportion relative des espèces borates en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

La Figure III-6 présente les évolutions des proportions relatives de différentes espèces borates. Cette figure montre que les proportions relatives changent de manière significative en fonction du  $B_2O_3$  ajouté. La proportion relative de site  $BO_4\#1$  est stable (100%) dans un premier temps et diminue constamment à partir de  $x = 10$ . Le site  $BO_4\#2$  apparaît à  $x = 15$ , augmente jusque  $x = 30$  puis diminue. Le site  $BO_4\#3$  apparaît également à  $x = 15$  et augmente avec la teneur en  $B_2O_3$ . Le site  $BO_3\#1$  apparaît à  $x = 20$  et augmente continuellement. Le site  $BO_3\#2$  apparaît à  $x = 40$  et augmente continuellement. Là encore, il apparaît compliqué d'établir un lien entre ces données et l'évolution de la  $T_g$ .

III.2.ii Proximité spatiale homonucléaire entre  $^{11}B$ 

Comme évoqué précédemment, la technique DQ-SQ permet d'étudier la proximité spatiale entre les différents sites d'un même noyau en réintroduisant le couplage dipolaire homonucléaire ( $D_{hom}$ ). La technique  $^{11}B$  DQ-SQ a été utilisée pour étudier la proximité spatiale entre les atomes de bore. Les cartes de spectres  $^{11}B$  DQ-SQ sont présentées dans la Figure III-7.

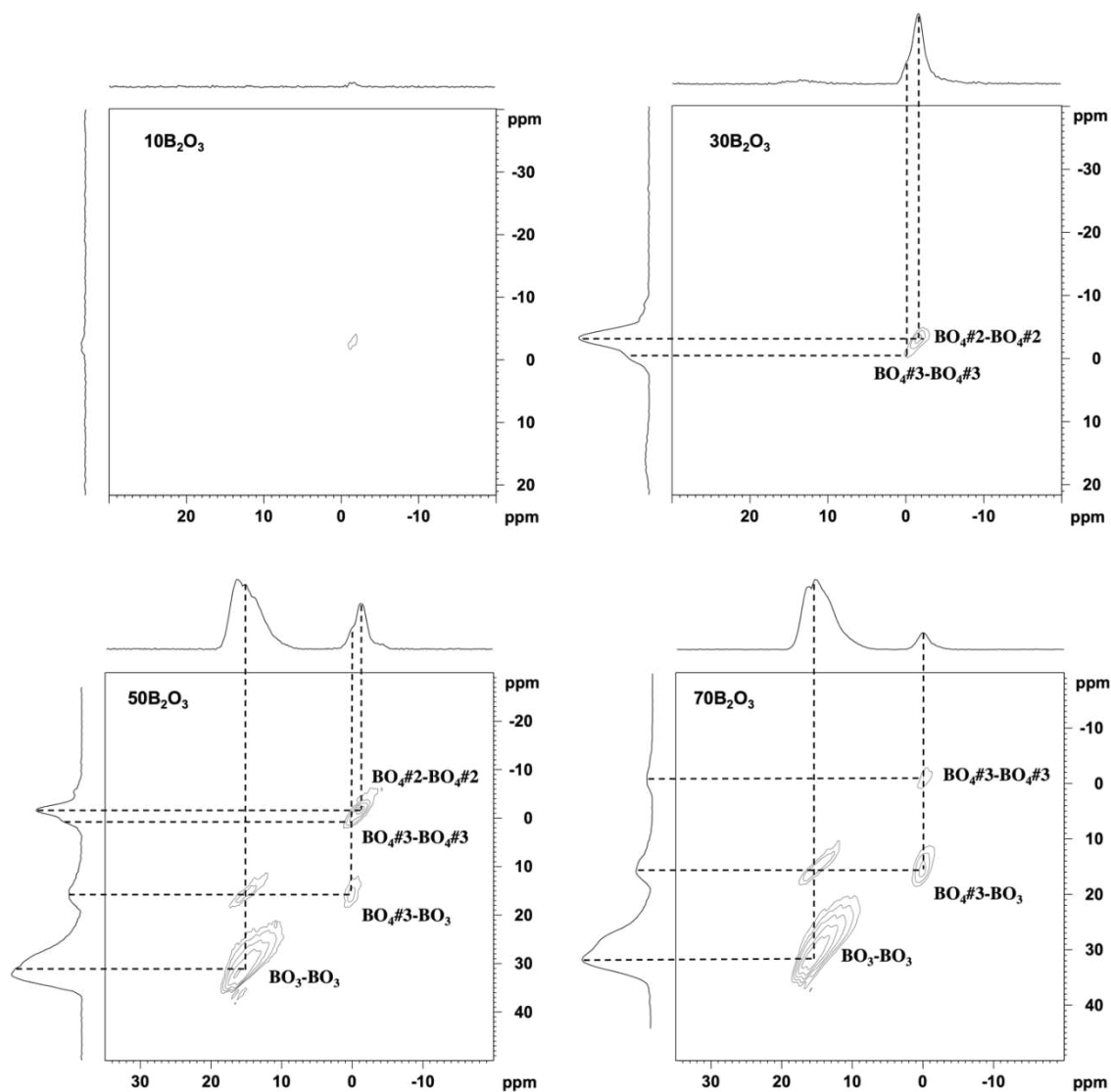


Figure III-7. Carte de  $^{11}B$  DQ-SQ de verres NBP à 18,8 T.

Sur la Figure III-7, en première approximation, lorsque la teneur en  $B_2O_3$  augmente, la connectivité entre les espèces borates augmente progressivement. Les spectres DQ-SQ de ces quatre échantillons montrent différents stades de connectivité des espèces borates :

- a)  $x = 10$ , aucune corrélation entre les espèces borates n'est observée, ce qui suggère que tous les atomes de bore sont attachés aux phosphates.
- b)  $x = 30$ , la formation de  $BO_4-BO_4$  est présente. D'après les déplacements chimiques de la tâche de corrélation (-1, -2 ppm) et (0, 0 ppm), la liaison B-O-B implique les espèces  $BO_4\#2$  qui sont attachés aux autres espèces  $BO_4\#2$  et les espèces  $BO_4\#3$  qui sont attachés aux autres espèces  $BO_4\#3$ , respectivement.
- c)  $x = 50$ , le spectre indique la formation de liaisons  $BO_4\#2-BO_4\#2$ ,  $BO_4\#3-BO_4\#3$ ,  $BO_4\#3-BO_3$  et  $BO_3-BO_3$  par les tâches de corrélation à (-1, -2 ppm), (0, 0 ppm), (0, 16 ppm) et (16, 32 ppm), respectivement.
- d)  $x = 70$ , le spectre indique la formation de liaisons de  $BO_4\#3-BO_4\#3$  et de  $BO_4\#3-BO_3$  et  $BO_3-BO_3$  par les tâches de corrélation à (0, 0 ppm), (0, 16 ppm) et (16, 32 ppm), respectivement.

Jusqu'à présent, sur les spectres DQ-SQ, quelques informations structurales sur ces cinq espèces borates sont obtenues :

- a) Espèce  $BO_4\#1$  n'est attachée à aucune espèce borate,  $B(OP)_4$ ,
- b) Espèce  $BO_4\#2$  est attachée à l'espèce  $BO_4\#2$  mais pas à l'espèce  $BO_3$ ,
- c) Espèce  $BO_4\#3$  est attachée à l'espèce  $BO_4\#3$  et l'espèce  $BO_3$ ,
- d) Espèce  $BO_3$  est attachée à l'espèce  $BO_3$  et/ou l'espèce  $BO_4\#3$ .

Cependant, l'identification définitive n'est pas possible à partir des seuls spectres DQ-SQ. En effet, cette technique ne permet pas de quantifier le nombre de bore connecté. De plus, l'identification des espèces borates sous forme de groupes  $B(OB)_n(OP)_m$  nécessite de connaître les interactions entre les atomes de bore et de phosphore. Cette information sera étudiée dans la partie suivante grâce à la technique D-HMQC.

### III.3 Analyse du noyau $^{31}P$ par RMN 1D et 2D

#### III.3.i Structure locale du phosphore (RMN 1D)

Les spectres enregistrés à 18,8 T sont présentés dans la Figure III-8.

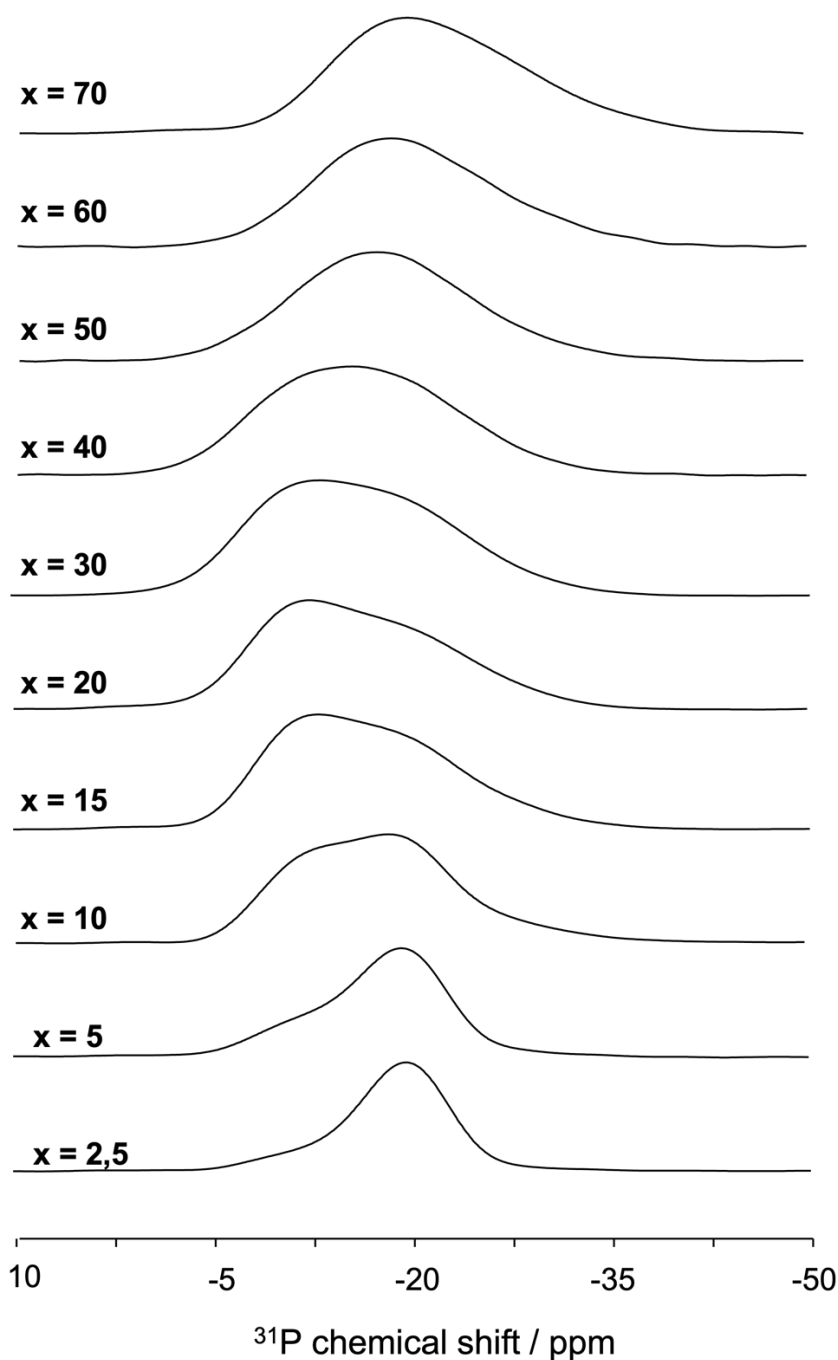


Figure III-8. Spectres de  $^{31}P$  RMN 1D de verres NBP à 18,8T.

Lorsque  $B_2O_3$  est ajouté à la formulation, une modification significative de la forme des spectres peut être observée. A très faibles concentrations de  $B_2O_3$  ( $x = 2,5 - 10$ ), le signal du site  $Q^2$  du métaphosphate de sodium (centré à -20 ppm) se déplace vers la gauche et devient également plus large, ce qui indique l'apparition de nouveaux signaux se superposant à la résonance de signal de  $Q^2$ . Pour  $x = 10 - 40$ , les spectres sont asymétriques, suggérant que le nombre d'espèces phosphates en présence augmente et que le réseau devient plus complexe. Ces signaux ne peuvent pas être



séparées complètement par la spectroscopie RMN 1D. Le manque de résolution sera surmonté en utilisant RMN 2D comme cela a déjà été montré dans la littérature [33,35]. Lorsque  $x \geq 50$ , la forme du spectre ne change plus significativement mais les déplacements chimiques se déplacent tous globalement vers la droite. Bien que la tendance générale des changements du réseau de phosphate puisse être observée, en raison de la faible résolution des spectres  $^{31}P$  RMN 1D, il est difficile de savoir comment les espèces individuelles de phosphate dans le réseau changent. De ce fait, nous avons utilisé la technique  $^{11}B\{^{31}P\}$  D-HMQC pour distinguer les différentes espèces phosphates attachées aux atomes de bore présentées dans le réseau vitreux et pour décomposer le spectre  $^{31}P$  RMN 1D.

### III.3.ii Structure à moyenne distance ( $^{11}B\{^{31}P\}$ D-HMQC)

Comme dans le Chapitre  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ , la technique  $^{11}B\{^{31}P\}$  D-HMQC a été utilisée afin d'améliorer l'analyse du réseau phosphate de nos échantillons. Cette technique nous a permis de caractériser les espèces phosphates attachées aux atomes de bore. Dans les cartes 2D  $^{11}B\{^{31}P\}$  D-HMQC, la présence des taches de corrélation dans la région centrale du spectre indique l'existence de liaisons B-O-P. Les projections  $^{31}P$ , qui donnent les informations sur toutes les espèces phosphates liées aux atomes de bore, peuvent être tirés à partir des taches de corrélation. Les cartes 2D  $^{11}B\{^{31}P\}$  D-HMQC sont présentés dans la Figure III-9.

Premièrement, en comparant le spectre  $^{31}P$  1D et le spectre de projection  $^{31}P$ , une grande différence est observée à faible teneur en  $B_2O_3$  (10 - 30%), ce qui signifie que tous les tétraèdres de phosphate dans le réseau ne sont pas connectés aux atomes de bore. À forte teneur en  $B_2O_3$ , la différence devient moins visible, voire inexistante, ce qui signifie que presque tous les tétraèdres de phosphate sont liés aux atomes de bore. Deuxièmement, les projections  $^{31}P$  des cartes de corrélation, qui représente les espèces phosphates impliquées dans les liaisons P-O-B sont présentées sur la Figure III-10. Elles sont accompagnées par les simulations qui ont permis de déterminer le nombre des espèces. Ces décompositions ont été conduites grâce aux données de la littérature [24,30,34] reportées dans le Tableau III-3.

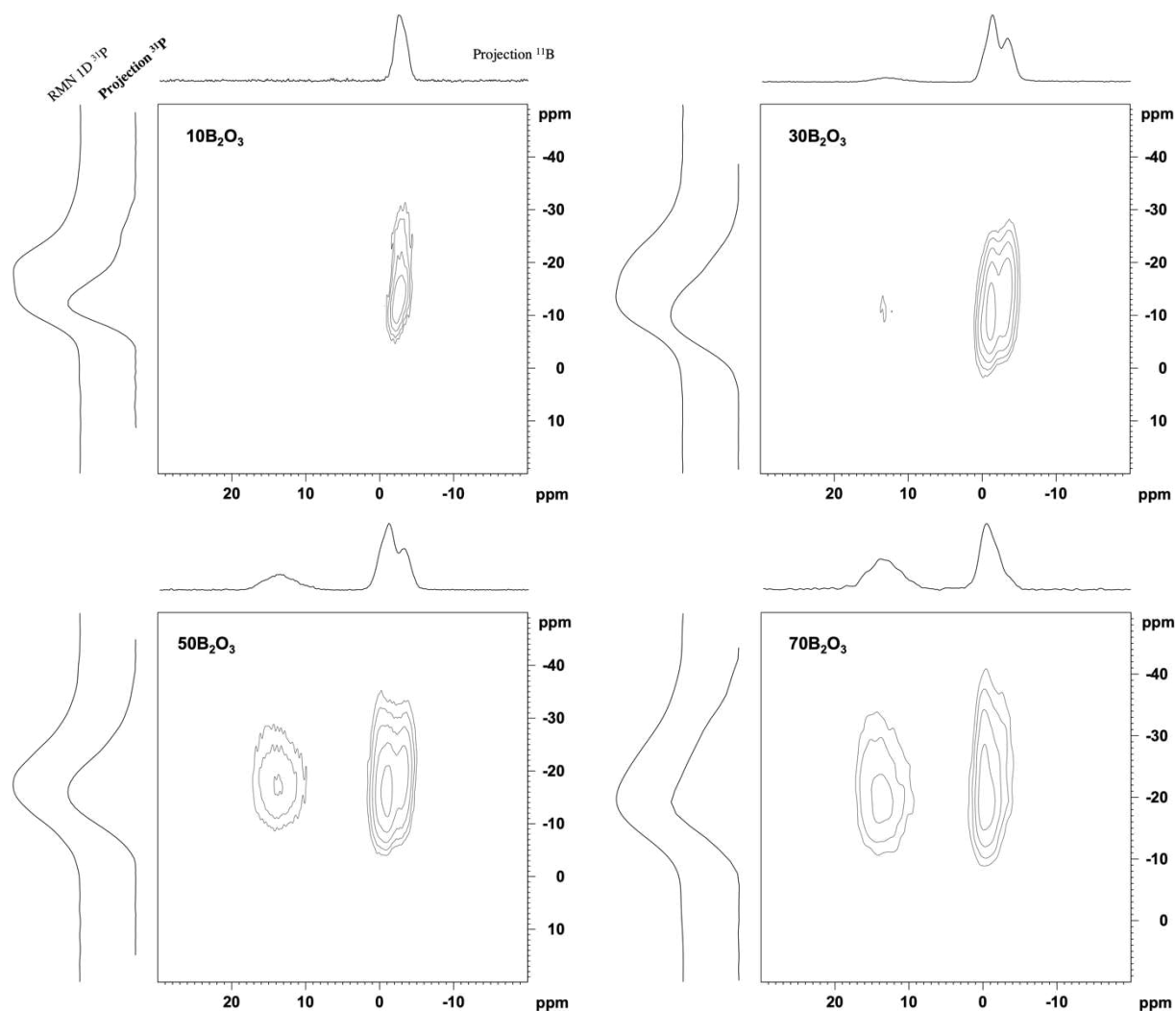


Figure III-9. Carte de  $^{11}B\{^{31}P\}$  D-HMQC de verres NBP.

	$\delta_p$ (ppm)					Réf.
Incertitude (ppm)	$Q^0_{2B}$	$Q^1_{1B}$	$Q^0_{3B}$	$Q^1_{2B}$	$Q^0_{4B}$	
-	-11,7	-16,9	-16,1	-21,6		[34]*
$\pm 0,5$	-9,5	-10,4	-15	-21,8		[30]
-		-10,8		-19,6	-28,4	[24]

\* Verres de borophosphate de lithium

Tableau III-3. Paramètre d'espèces phosphates rapportés dans la littérature.

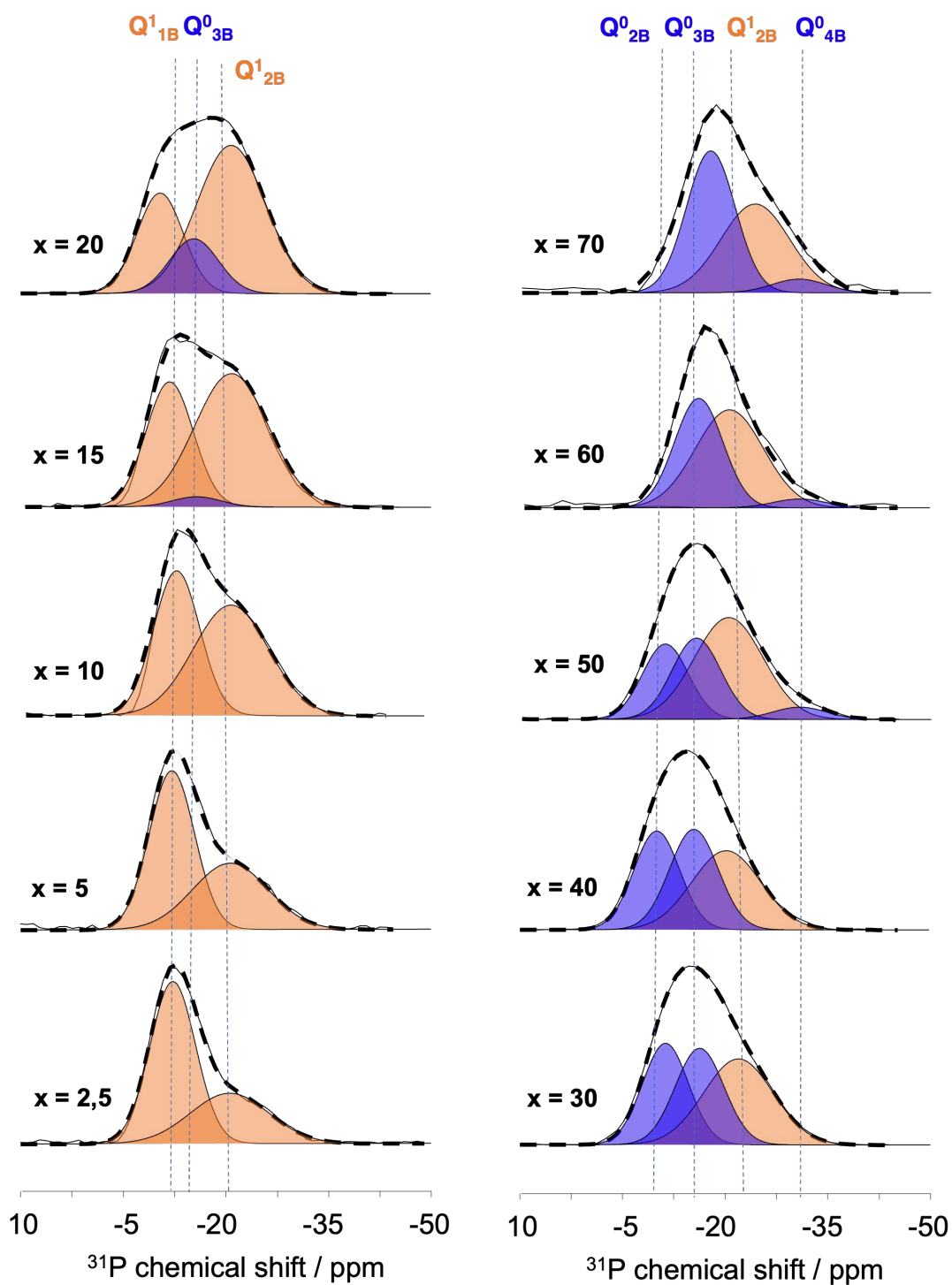


Figure III-10. Spectres de projection de  $^{31}P$  et la décomposition de spectre de verres NBP.

Echan.	Espèces	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	Echan.	Espèces	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)
NBP2,5	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-11,8	8,0	NBP40	Q <sup>0</sup> <sub>2B</sub>	-9,7	8,0
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,2	13,7		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,2	8,5
NBP5	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-11,7	7,9	NBP50	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,0	12,0
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,4	13,1		Q <sup>0</sup> <sub>2B</sub>	-10,6	8,0
NBP10	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-11,9	8,3	NBP60	Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,2	8,5
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,2	13,5		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,0	12,0
NBP15	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-11,0	8,3	NBP70	Q <sup>0</sup> <sub>4B</sub>	-30,5	9,4
	Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,0	8,5		Q <sup>0</sup> <sub>2B</sub>	-10,6	8,0
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,2	13,0		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,2	8,5
NBP20	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-10,0	8,0	NBP30	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,0	12,0
	Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,0	8,5		Q <sup>0</sup> <sub>4B</sub>	-30,5	9,4
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,5	12,0		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	-10,0	8,0
NBP30	Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,0	8,5	NBP40	Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	-15,2	8,5
	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-20,9	12,1		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	-23,9	12,0
					Q <sup>0</sup> <sub>4B</sub>	-30,5	9,4

Tableau III-4. Paramètres déterminés par la décomposition des spectres de projection de <sup>31</sup>P RMN D-HMQC.

Les projections <sup>31</sup>P sont présentées dans la Figure III-10 avec les simulations. Les paramètres de simulation sont regroupés dans le Tableau III-4. Dans la Figure III-10, nous avons, comme pour le chapitre précédent, utilisé un code couleur afin de bien séparer les espèces phosphatées attachées aux atomes de bore et de phosphore (couleur orange : Q<sup>n</sup><sub>mB</sub> avec n ≠ 0) et les espèces phosphatées uniquement attachées aux atomes de bore (couleur bleue : Q<sup>0</sup><sub>mB</sub>). Les paramètres de simulation de

décomposition sont présentés dans le Tableau III-4 avec les attributions permises par la littérature. A faible teneur en  $B_2O_3$  ( $2,5 \leq x \leq 15$ ), seuls les espèces  $Q^1_{mB}$  ( $m=1, 2$ ) sont présentes dans le réseau. Au fur à mesure l'ajout de  $B_2O_3$ ,  $Q^0_{mB}$  apparaît. Cependant, par rapport à la simulation de spectre de projection  $^{31}P$  dans le Chapitre  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ , il y a un phénomène inédit : les sites  $Q^1_{2B}$  sont toujours présents dans les spectres, même à très haute teneur en  $B_2O_3$ . Cela suggère que les atomes de bore sont incorporés de façon discontinue dans le réseau de phosphate.

### III.3.ii.a Simulation des spectres $^{31}P$ RMN 1D

Les spectres  $^{31}P$  RMN 1D ont ensuite été simulés en utilisant les paramètres obtenus précédemment et en rajoutant les paramètres correspondants aux espèces  $Q^n$  non attachées aux atomes de bore qui n'apparaissent donc pas sur les projections des cartes de corrélation. La simulation de spectres  $^{31}P$  RMN 1D et les paramètres obtenus sont présentés dans la Figure III-11 et le Tableau III-5.

Les différents espèces phosphates sont distingués par un code couleur. La couleur verte représente les tétraèdres phosphates attachés seulement au phosphore ( $Q^n$ ), la couleur cyan représente les tétraèdres phosphates attachés aux atomes de bore et de phosphore ( $Q^n_{mB}$ ,  $n \neq 0$ ) et la couleur bleue représente les espèces phosphatées uniquement attachées aux atomes de bore ( $Q^0_{mB}$ ). Une transition des couleurs de pic de vert à cyan et puis à bleu est observée, cela signifie une transition structurale de  $Q^n$  à  $Q^n_{mB}$  puis à  $Q^0_{mB}$  avec l'ajout de  $B_2O_3$ . Il est à noter que le site  $Q^1_{2B}$  est toujours dominant dans le réseau malgré la teneur en  $B_2O_3$  très élevée. Cependant, cette simulation est raisonnable pour deux raisons, l'une étant la grande différence de déplacement chimique entre le site  $Q^0_{3B}$  (-15 ppm), le site  $Q^1_{2B}$  (-20 ppm) et le site  $Q^0_{4B}$  (-30 ppm). L'intensité maximale des spectres se situe presque toujours autour de -20 ppm. L'autre étant la formation importante de corrélation entre les espèces borates comme suggéré par le spectre  $^{11}B$  DQ-SQ lorsque la teneur en  $B_2O_3$  est élevée (Voir Figure III-7).

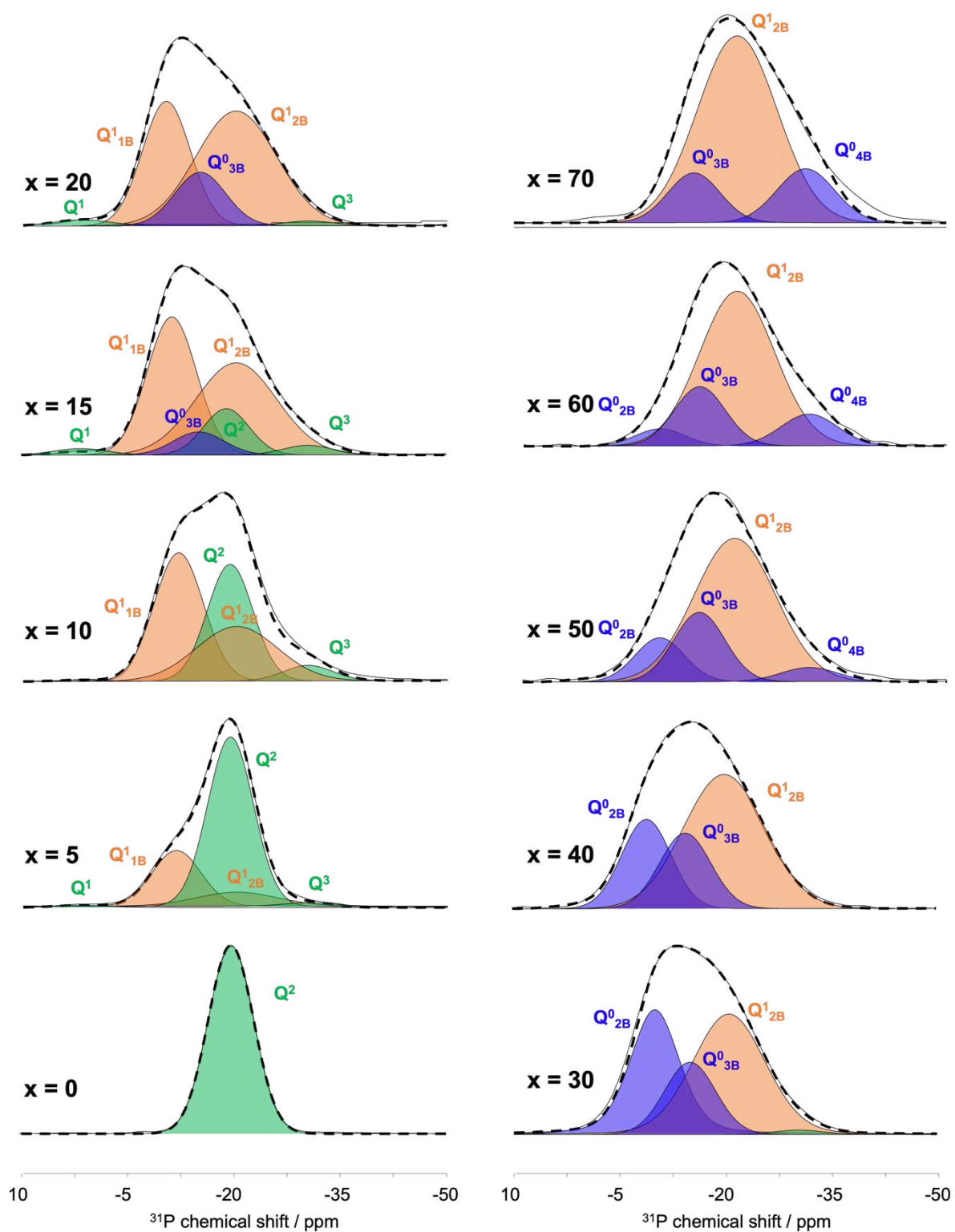


Figure III-11. Spectres  $^{31}P$  RMN 1D et la décomposition de spectre de verres NBP.

Echan.	$O/P_{comp}$	Espèces	$O/P_{sim}$	$n_{av}$	$\delta_P$ ( $\pm 0,3$ ppm)	$FWHM$ ( $\pm 0,3$ ppm)	Propo. Rel. ( $\pm 1$ %)	$nP-O-B$
NBP0	3,00	Q <sup>2</sup>	3,00	Infini	-19,8	7,5	100	0
NBP2,5	3,08	Q <sup>1</sup>	3,08	10,7	1,6	9,4	1,1	19,7 $\pm$ 2,9
		Q <sup>2</sup>			-19,5	7,6	79,8	
		Q <sup>3</sup>			-30,5	8,2	2,0	
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-11,5 (-11,7)	8,0 (7,9)	14,1	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-20,4)	13,7 (13,1)	3,1	
NBP5	3,16	Q <sup>1</sup>	3,15	5,6	-19,86	7,8	60,9	41,2 $\pm$ 2,9
		Q <sup>2</sup>			-30,58	9,0	5,0	
		Q <sup>3</sup>			-12,4 (-11,7)	8,3 (7,9)	24,9	
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-20,2 (-20,4)	13,4 (13,1)	9,2	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-20,4)	13,4 (13,1)	9,2	
NBP10	3,33	Q <sup>1</sup>	3,31	2,9	0,6	8,8	1,3	82,0 $\pm$ 2,7
		Q <sup>2</sup>			-19,5	8	30,1	
		Q <sup>3</sup>			-30,1	9	4,3	
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-12,1 (-7,2)	8,2 (8,3)	37,6	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-15,5)	13,5 (13,5)	26,7	
NBP15	3,53	Q <sup>1</sup>	3,43	2,1	0,9	8,8	1,0	113,5 $\pm$ 5,1
		Q <sup>2</sup>			-19,8	8	13,3	
		Q <sup>3</sup>			-30,1	9	3,9	
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-11,6 (-10,9)	8,2 (8,3)	36,8	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-20,2)	13,5 (13,0)	38,2	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-15,0 (-15,0)	8,5 (8,5)	6,8	
NBP20	3,75	Q <sup>1</sup>	3,50	1,9	0,9	8,8	0,9	127,1 $\pm$ 4,8
		Q <sup>2</sup>			-19,8	8	5,6	
		Q <sup>3</sup>			-30,1	9	2,5	
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-10,8 (-10,0)	8,2 (8,0)	33,7	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-20,5)	13,5 (12,0)	46,5	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-15,0 (-15,0)	8,5 (8,5)	10,7	
NBP30	4,28	Q <sup>1</sup>	3,73	1,4	0	8,8	1,2	150,6 $\pm$ 4,9
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>			-9,7 (-10,0)	8,2 (8,0)	28,5	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,2 (-20,8)	13,5 (12,1)	52,9	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-15,0 (-15,0)	8,5 (8,5)	17,4	

NBP40	5,0	Q <sup>1</sup>			0	8,8	1,1	130,6 ± 4,2
		Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub>	3,71	1,4	-9,0 (-9,7)	8,2 (8,0)	22,7	
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,0 (-20,0)	13,5 (12,0)	56,2	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-14,5 (-15,2)	8,5 (8,5)	20,0	
NBP50	6,0	Q <sup>1</sup>			0	8,8	0,9	113,0 ± 3,5
		Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>	3,68	1,5	-20,0 (-20,0)	13,5 (12,0)	63,6	
		Q <sup>0</sup> <sub>2B</sub>			-9,4 (-10,6)	8,2 (8,0)	11,8	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-15,0 (-15,2)	8,5 (8,5)	19,4	
NBP60	7,5	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-20,3 (-20,0)	12,5 (12,0)	67,1	95,3 ± 2,8
		Q <sup>0</sup> <sub>2B</sub>	3,66	1,5	-9,4 (-9,4)	8,2 (7,8)	5,0	
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>			-15,0 (-15,4)	8,5 (8,5)	17,6	
		Q <sup>0</sup> <sub>4B</sub>			-30,5 (-30,5)	9,4 (9,4)	10,3	
NBP70	10,0	Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub>			-21,0 (-23,9)	13,0 (12,0)	72,3	77,1 ± 3,5
		Q <sup>0</sup> <sub>3B</sub>	3,64	1,6	-15,0 (-17,0)	8,5 (8,5)	12,6	
		Q <sup>0</sup> <sub>4B</sub>			-30,5 (-30,4)	9,4 (9,4)	15,1	

Tableau III-5. Paramètres RMN déterminés par la décomposition des spectres <sup>31</sup>P RMN 1D de verres NBP (les paramètres de la décomposition de projection entre parenthèse).

L'évolution des proportions relatives et le nombre absolu des espèces phosphates en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  ont été déterminées pour trouver une relation entre la  $T_g$  et la structure du réseau. Les résultats sont présentés dans la Figure III-12 et la Figure III-13, respectivement.



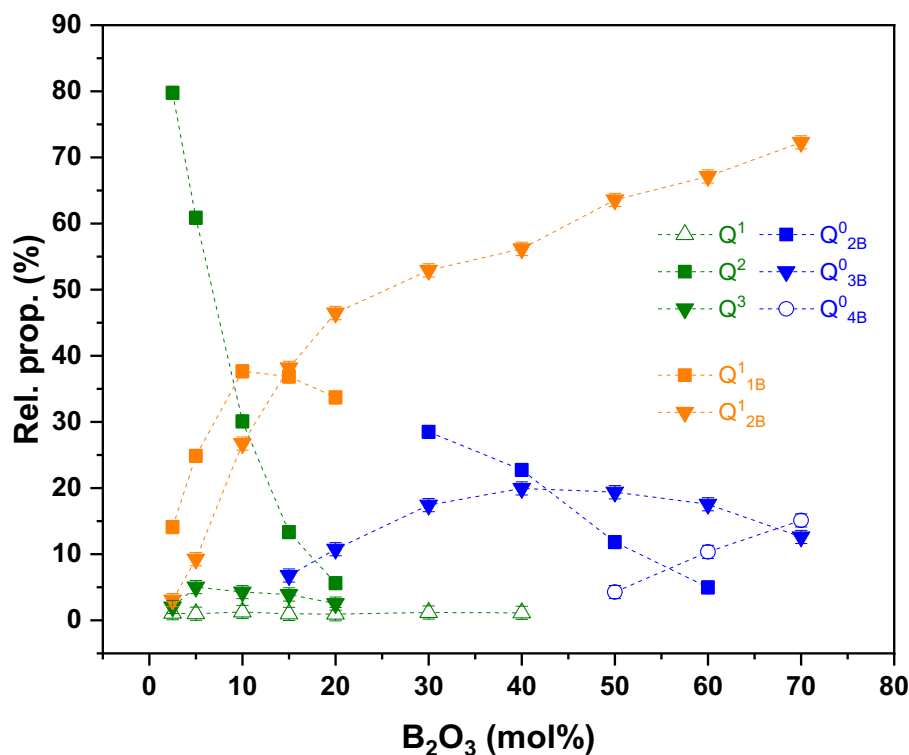


Figure III-12. Évolution de la proportion relative des espèces phosphates en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

Dans la Figure III-12, les points verts, oranges et bleus représentent respectivement les espèces phosphates attachées seulement aux atomes de phosphore ( $Q^n$ ), les espèces phosphates attachées aux atomes de phosphore et de bore ( $Q^n_{mB}$ ) et les espèces phosphates attachées seulement aux atomes de bore ( $Q^0_{mB}$ ). Les symboles creux représentent les espèces à faible teneur qui ne seront donc pas abordés dans la discussion. La figure montre des évolutions significatives :

- a)  $0 < B_2O_3 \leq 10$  : Les sites  $Q^2$ ,  $Q^1_{1B}$  et  $Q^1_{2B}$  coexistent dans le réseau, c'est un réseau mixte ' $Q^n/Q^n_m$ '. Une diminution significative des sites  $Q^2$  et une augmentation rapide des sites  $Q^1_{1B}$  et  $Q^1_{2B}$  sont observées. Ceci implique que l'insertion de  $B_2O_3$  convertit les sites  $Q^2$  en  $Q^1_{1B}$  et  $Q^1_{2B}$ . La proportion relative de  $Q^1_{1B}$  est plus élevée que celle de  $Q^1_{2B}$ , ce qui implique que l'attachement des borates aux phosphates est plutôt homogène. Ainsi, l'augmentation de la  $T_g$  dans cette gamme de composition est principalement due à l'augmentation de la réticulation du réseau due à l'augmentation des espèces  $BO_4$  et secondairement à

l'augmentation des espèces  $Q^1_{2B}$  permettant la formation de 3 liaisons covalentes alors que les sites  $Q^2$  et  $Q^1_{1B}$  ne permettent la création que de 2 liaisons.

- b)  $10 < B_2O_3 \leq 20$  : Les sites  $Q^2$ ,  $Q^1_{1B}$  et  $Q^1_{2B}$  coexistent dans le réseau, c'est aussi un réseau mixte ' $Q^n/Q^n_m$ '. Les sites  $Q^2$  diminuent encore et les sites  $Q^1_{1B}$  commencent à baisser, en revanche, les sites  $Q^1_{2B}$  continuent à augmenter. Ainsi, l'augmentation de la  $T_g$  dans cette région est due à un effet synergique de l'augmentation des espèces  $BO_4$  et  $Q^1_{2B}$ .
- c)  $20 < B_2O_3 \leq 70$  : Les sites  $Q^1_{mB}$  et  $Q^0_{mB}$  coexistent dans le réseau, c'est un réseau mixte ' $Q^n_m$ '. Les sites  $Q^2$  ont disparus et les sites  $Q^1_{1B}$  se convertissent en  $Q^0_{2B}$ . Les sites  $Q^0_{3B}$  augmentent et puis restent constant. Les sites  $Q^1_{2B}$  continuent à augmenter.

Le calcul du nombre absolu de chaque espèces phosphates a été réalisé.

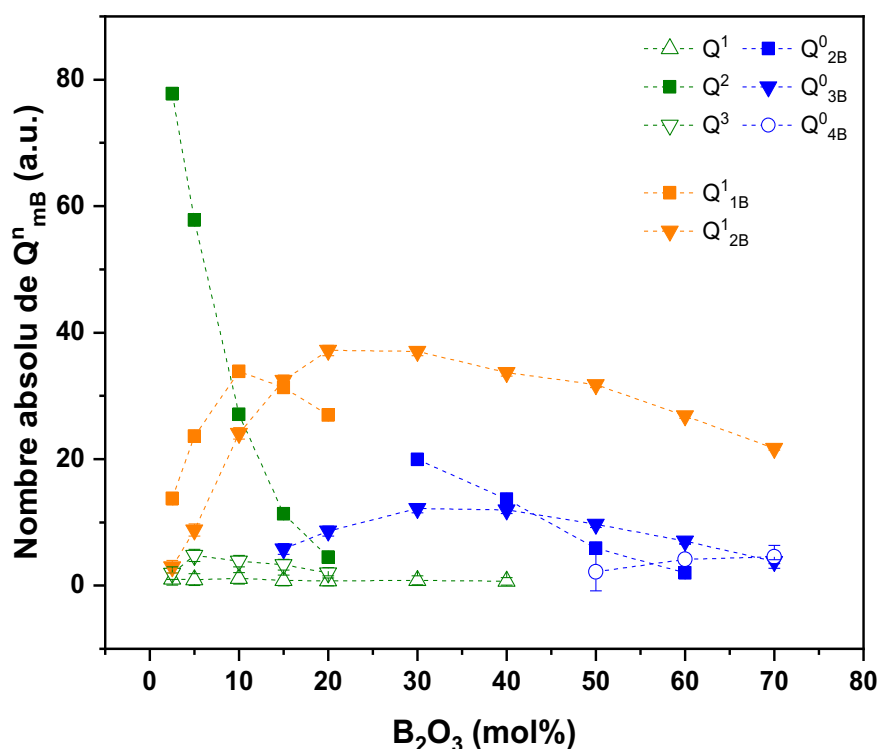


Figure III-13. Évolution du nombre absolu des espèces phosphates en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

La Figure III-13 présente l'évolution du nombre absolu de chaque espèce phosphate. En plus de confirmer les données de la Figure III-12, cette figure indique

clairement une diminution du nombre de site  $Q^{1}_{2B}$  après  $x = 30$ . Cette espèce voit en effet son nombre augmenter fortement entre  $0 < x \leq 30$  avant de diminuer lentement pour des hautes teneurs en  $B_2O_3$ . Ce point sera utilisé plus tard pour relier la structure à l'évolution de la  $T_g$ .

### III.4 Détermination de la nature des espèces borates

L'ensemble des résultats de la RMN de corrélation va maintenant être utilisé pour tenter d'établir la nature des différentes espèces de borate identifiées dans la Section III.2.i. Pour cela, les résultats des analyses 1D vont être comparés avec les projections  $^{11}B$  des spectres HMQC (montrant les espèces borates impliquées dans les liaisons P-O-B) et les projections  $^{11}B$  des spectres DQ-SQ (montrant les espèces borates impliquées dans les liaisons B-O-B). Les comparaisons les plus pertinentes sont présentées dans la Figure III-14.

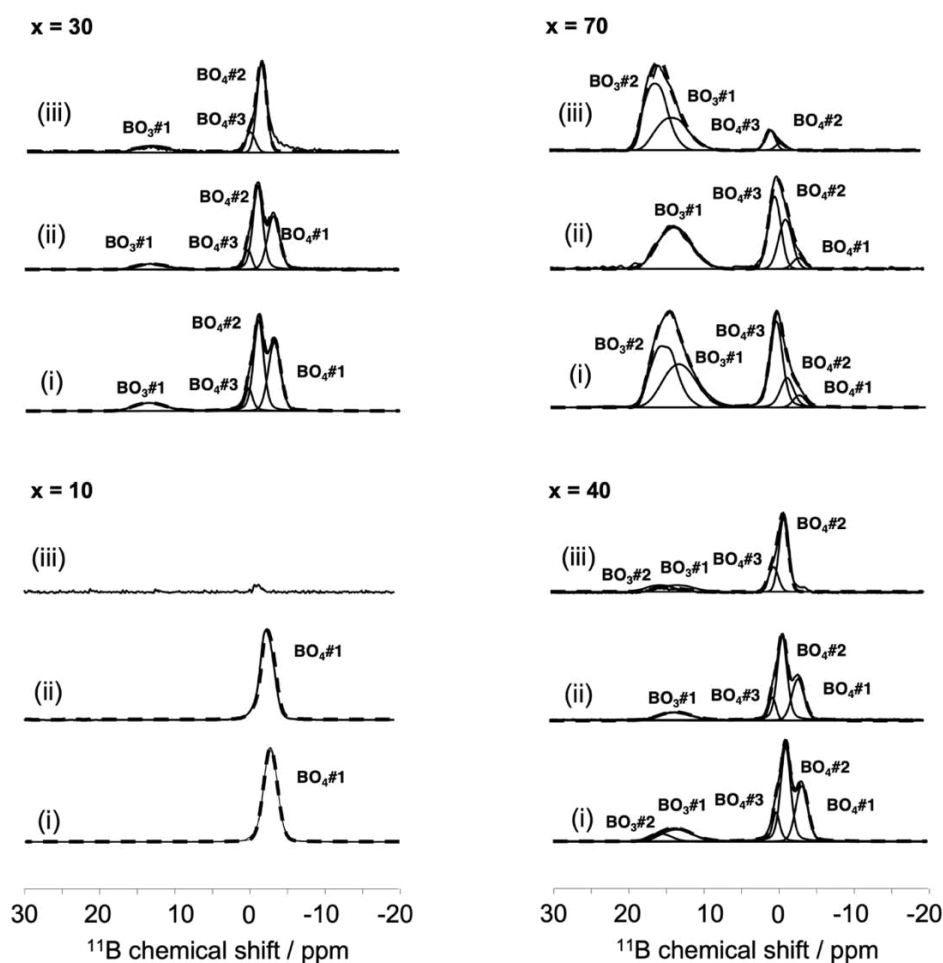


Figure III-14. Comparaison de spectre  $^{11}B$  RMN 1D (i), spectre de projection de  $^{11}B$  de D-HMQC (ii) et spectre de projection de  $^{11}B$  de DQ-SQ (iii).

Le signal correspondant à l'espèce  $BO_4\#1$  est présent sur tous les spectres de projection HQMC et absent sur tous les spectres de projection DQ-SQ. Ces résultats indiquent que ce type d'atome de bore est uniquement attaché aux atomes de phosphore et peut donc être défini comme une espèce  $B(OP)_4$ . Les espèces  $BO_4\#2$ ,  $BO_4\#3$  et  $BO_3\#1$  sont présentes à la fois sur les spectres de projection HQMC et DQSQ. Ces trois espèces peuvent donc être décrites comme des environnements  $B(OP)_{4-x}(OB)_x$  pour les bores tétraédriques et pour  $B(OP)_{3-x}(OB)_x$  pour l'entité trigonale. Malheureusement, les cartes de corrélation ne permettent pas de quantifier le nombre d'éléments attachés. Pour finir, l'espèce  $BO_3\#2$  n'apparaît pas sur les spectres de projection HQMC ce qui suggère que ce site ne participe pas aux liaisons P-O-B. Sa présence sur les spectres de projection DQ-SQ indique que ce site participe uniquement à la formation de liaisons B-O-B.

En examinant la littérature, H. Eckert [30] a trouvé que dans l'échantillon où 64% d'espèce  $BO_4\#1$  et 31% d'espèce  $BO_4\#2$  sont présentes, le nombre moyen d'espèce  $BO_4$  autour d'un phosphate est égale à 3. Combiné avec notre conclusion que l'espèce  $BO_4\#1$  est seulement connectée aux atomes de phosphore ( $nB-O-P = 4$  pour  $BO_4\#1$ ), nous pouvons déterminer que  $BO_4\#2$  est connecté à deux atomes de phosphore ( $60\% \times 4 + 30\% \times 2 = 3$ ). Deuxièmement, G. Tricot [35] a confirmé que l'espèce  $BO_4$  à 0,4 ppm ( $BO_4\#3$ ) est l'espèce  $B(OP)_1(OB)_3$ . De ce fait, la nature des espèces borates peut être décrite dans le Tableau III-6.

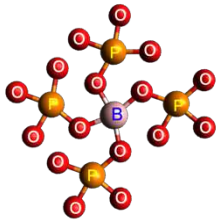
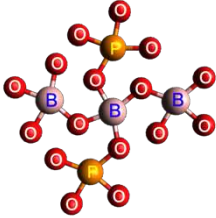
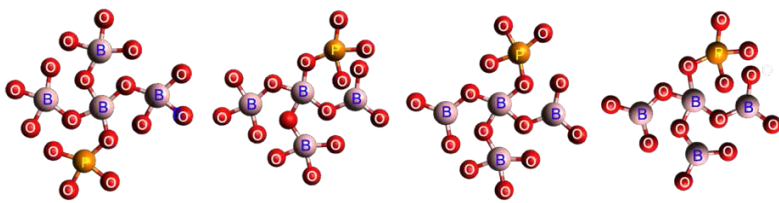
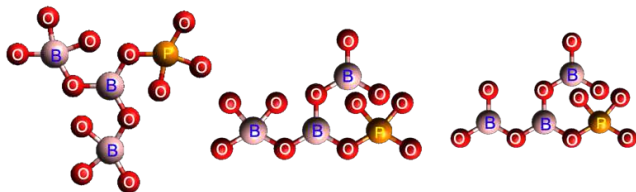
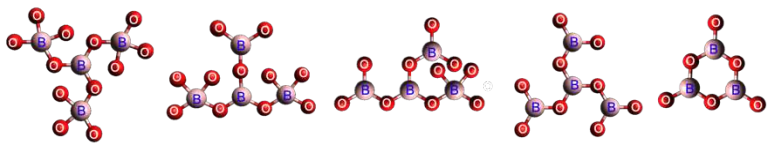
Espèces	Environnement	Structure
BO <sub>4</sub> #1	B(OP) <sub>4</sub>	
BO <sub>4</sub> #2	B(OP) <sub>2</sub> (OB) <sub>2</sub>	
BO <sub>4</sub> #3	B(OP) <sub>1</sub> (OB) <sub>3</sub>	
BO <sub>3</sub> #1	B(OP) <sub>3-x</sub> -(OB) <sub>x</sub>	
BO <sub>3</sub> #2	B(OB) <sub>3</sub>	

Tableau III-6. Nature et schéma présentatif des espèces borates dans les verres NBP.

#### IV Mise à l'épreuve des données structurales

Comme évoqué dans le chapitre précédent, les valeurs de  $O/P_{comp}$  et de  $O/P_{sim}$ , de  $nB-O-P$  et de  $nP-O-B$  ont été calculées pour vérifier la fiabilité de notre modèle et des attributions  $Q^{n_{mB}}$ . A savoir, la première comparaison ( $O/P_{comp}$  vs.  $O/P_{sim}$ ) permet de vérifier la fiabilité de  $n$  de  $Q^{n_{mB}}$  (Figure IV-1) et que la deuxième comparaison ( $nB-O-P$  vs.  $nP-O-B$ ) permet de vérifier la fiabilité de  $m$  de  $Q^{n_{mB}}$  (Figure IV-2).

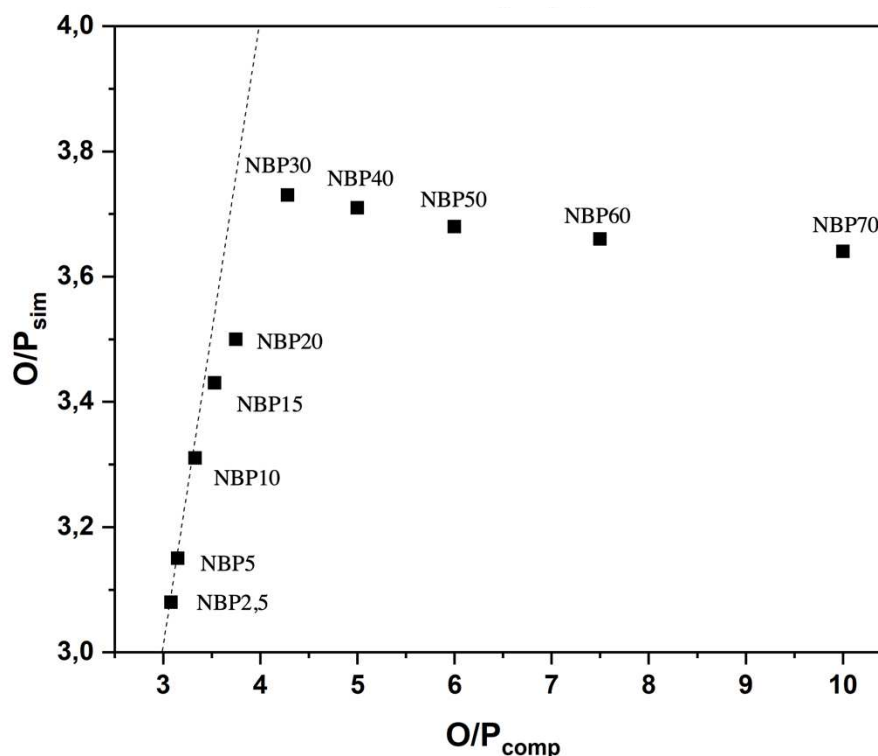


Figure IV-1. Comparaison entre  $O/P_{com}$  et  $O/P_{sim}$  pour les verres NBP.

Dans la Figure IV-1, la ligne en pointillés représente l'égalité entre la valeur de  $O/P_{com}$  et de  $O/P_{sim}$ . La comparaison entre  $O/P_{com}$  et  $O/P_{sim}$  peut être divisée en deux gammes de composition :

- $0 \leq x \leq 10$ ,  $3 \leq O/P_{sim} = O/P_{com} < 3,5$ , Les points sont situés sur la ligne , cela signifie que les valeurs de  $n$  et les proportions relatives dans notre modèle  $Q^{n_{mB}}$  sont valables.
- $15 \leq x \leq 70$ ,  $O/P_{sim}$  n'égale plus à  $O/P_{com}$ . Ce phénomène peut être expliqué par la formation d'espèces  $BO_4\#2$  et  $BO_4\#3$  qui participent aux liaisons B-O-B.

Le calcul du nombre de liaison B-O-P n'est plus basé sur l'hypothèse qu'il n'y pas de formation de liaisons hétéronucléaires comme dans le Chapitre  $Al_2O_3-NaPO_3$  parce que, premièrement, la formation de liaisons B-O-B est confirmée à partir de  $x = 15$  selon les résultats de  $^{11}B$  DQ-SQ. Deuxièmement, les natures d'espèces  $BO_4\#1$ ,  $BO_4\#2$ ,  $BO_4\#3$  et  $BO_3\#1$  sont déjà déterminées. A savoir, les espèces  $BO_4\#1$ ,  $BO_4\#2$ ,  $BO_4\#3$  et  $BO_3\#2$  présentent 4, 2, 1 et 0 liaisons B-O-P, respectivement et  $30 \pm 10\%$  d'espèce  $BO_3\#1$  possède une liaison B-O-P.  $nB-O-P$  est donc calculé par l'Équation IV-1.

$$nB-O-P = 4 \times nBO_4\#1 + 2 \times nBO_4\#2 + 1 \times nBO_4\#3 + 1/3 \times nBO_3\#1 + 0 \times nBO_3\#2$$

Équation IV-1

La comparaison de  $nB-O-P$  et  $nP-O-B$  calculés est présentée dans la Figure IV-2.

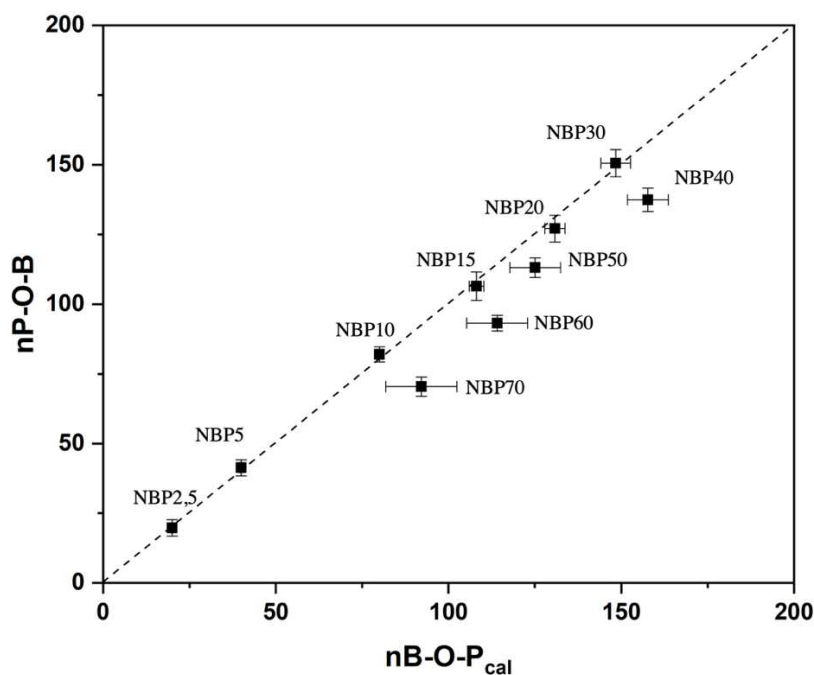


Figure IV-2. Comparaison de  $nB-O-P$  et  $nP-O-B$  pour les verres NBP.

Dans la Figure IV-2, la plupart de points ( $2,5 \leq x \leq 30$ ) se situent sur la diagonale, cela prouve que les simulations sont valables pour les spectres  $^{11}B$  RMN 1D et  $^{31}P$  RMN 1D, les valeurs de  $m$  de notre modèle  $Q^n_{mB}$  sont fiables. Cependant,  $nB-O-P$  n'est plus égale à  $nP-O-B$  lorsque  $x \geq 40$ , où il existe nombreux  $BO_3$  dans le réseau. Cela signifie sans doute que la détermination de la nature de  $BO_3\#1$  n'est pas assez précise selon H. Eckert [35].

Après la justification des données structurales, L'évolution du nombre de liaison P-O-B en fonction de la quantité de  $B_2O_3$  est tracée et présentée dans la Figure IV-3.

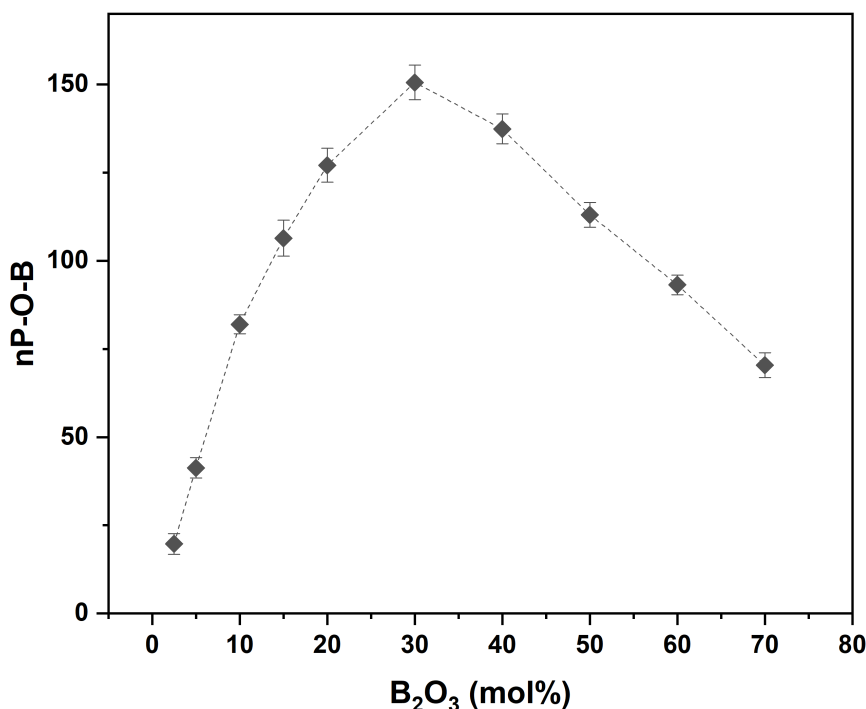


Figure IV-3. Évolution de  $n_{P-O-B}$  en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

La Figure IV-3 montre qu'au fur à mesure que la quantité de  $B_2O_3$  augmente, le nombre de liaison P-O-B augmente en premier temps et puis diminue. Le point d'inflexion est à  $x = 30$  qui est en accord avec le point d'inflexion de l'évolution de la  $T_g$ . Cela signifie que la réticulation de réseau par la liaison P-O-B est un facteur importante pour l'évolution de la  $T_g$ , ce qui est cohérent avec la littérature [4,24].

## V Effet de modification du réseau sur les propriétés

Un schéma de réorganisation de réseau vitreux a été construit lorsque  $B_2O_3$  est ajouté au verre  $NaPO_3$ . Différentes espèces borates apparaissent avec une connectivité avec le phosphate qui diminue progressivement avec l'ajout de  $B_2O_3$  :

- $0 < x \leq 10$ ,  $BO_4\#1$ ,
- $10 < x \leq 20$ ,  $BO_4\#1 + BO_4\#2 + BO_4\#3$ ,
- $20 < x \leq 40$ ,  $BO_4\#1 + BO_4\#2 + BO_4\#3 + BO_3\#1$ ,



d)  $40 < x \leq 70$ ,  $BO_4\#1 + BO_4\#2 + BO_4\#3 + BO_3\#1 + BO_3\#2$  (réseau de borate pur).

Au niveau de sites de phosphate, la réorganisation de réseau s'organise sur trois étapes déterminées par la simulation de spectre  $^{31}P$  RMN 1D :

- a)  $0 < x \leq 20$ ,  $Q^2 + B_2O_3 \rightarrow Q^1_{1B} + Q^1_{2B}$ , un réseau mixte 'Q<sup>n</sup>/Q<sup>n</sup><sub>m</sub>' ;
- b)  $20 < x \leq 40$ ,  $Q^1_{1B} + B_2O_3 \rightarrow Q^0_{2B} + Q^1_{2B} + Q^0_{3B}$ , un réseau mixte 'Q<sup>n</sup><sub>m</sub>/Q<sup>0</sup><sub>m</sub>' ;
- c)  $40 < x \leq 70$ , stabilisation de réseau mixte 'Q<sup>n</sup><sub>m</sub>/Q<sup>0</sup><sub>m</sub>'.

La présentation schématique est montrée dans la Figure V-1. Le tétraèdre jaune représente le tétraèdre phosphate, le tétraèdre et le triangle brun représente les espèces borates  $BO_4$  et  $BO_3$ , respectivement.

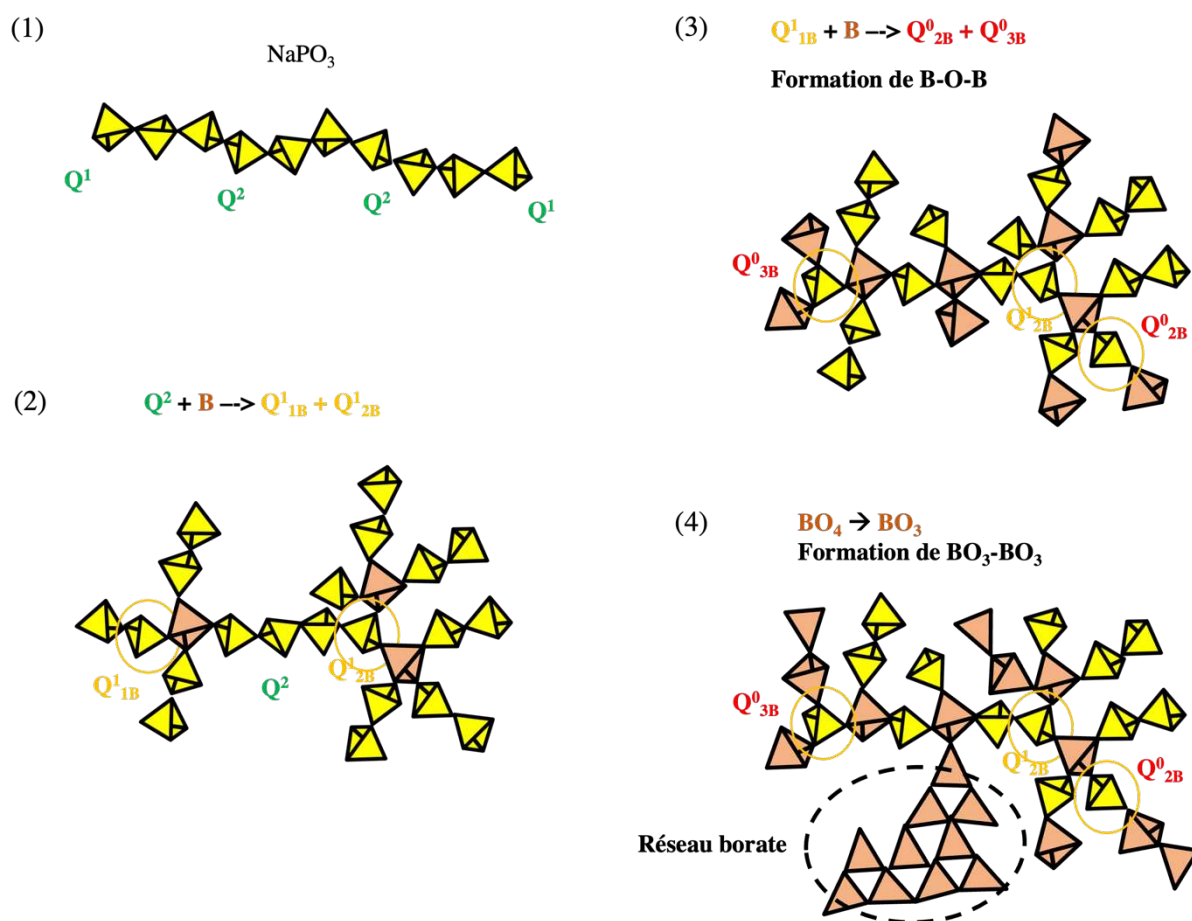


Figure V-1. Schéma présentatif de la réorganisation de réseau vitreux des verres NBP.

En fonction de la quantité de  $B_2O_3$  ajoutée, le réseau vitreux se modifie selon les étapes suivantes :

- 1) La structure du réseau du verre  $NaPO_3$  est constituée de chaînes phosphate composées de  $Q^2$ .
- 2) Avec l'ajout de 2,5% à 20% de  $B_2O_3$ , les sites  $Q^2$  sont progressivement convertis en sites  $Q^{1_{1B}}$  et  $Q^{1_{2B}}$ . Ce processus permet d'augmenter le nombre de liaisons covalente et cela augmente considérablement la réticulation du réseau et conduit à une forte augmentation forte de  $T_g$  du verre de phosphate.
- 3) Lorsque la quantité de  $B_2O_3$  dépasse 20%, les sites  $Q^2$  ne sont presque plus présents dans le réseau et les sites  $Q^{1_{1B}}$  sont convertis en  $Q^{0_{2B}}$  et  $Q^{0_{3B}}$ . En outre, la formation de  $BO_4$ - $BO_4$  a lieu. De ce fait, le degré de réticulation du réseau continue d'augmenter, ce qui entraîne une augmentation forte de  $T_g$ .
- 4) Lorsque la quantité de  $B_2O_3$  continue d'augmenter ( $\geq 40\%$ ), le réseau borophosphate se stabilise, comme le montrent la quantité relativement constante des sites  $Q^{1_{2B}}$  et  $Q^{0_{3B}}$ . Et la formation de  $BO_3$ - $BO_3$  se produit. Puisque les sites  $Q^{1_{2B}}$ ,  $Q^{0_{3B}}$  et  $BO_3$  apportent le même nombre de liaisons covalentes, le degré de réticulation du réseau n'augmente plus et la  $T_g$  reste stable.

## Conclusion et Perspectives

Ce chapitre nous a permis d'étudier le système vitreux  $xB_2O_3-(100-x)NaPO_3$ . Les synthèses par trempe d'un fondu ont abouti à la formation de verres transparents jusqu'à une teneur de 70 mol% en  $B_2O_3$ . Au-delà de cette teneur, des verres opaques ont été obtenus. La plage de vitrification a été néanmoins augmentée par rapport aux données de la littérature. La  $T_g$  présente une évolution en deux étapes avec une forte augmentation ( $0 \leq x \leq 30$ ) suivie d'une légère diminution.

Les analyses par RMN 1D ont permis de montrer une évolution de l'environnement du sodium qui se rapproche des entités boratées lorsque la teneur en  $B_2O_3$  augmente et ont confirmé que les atomes de bore rentrent dans le réseau sous forme tétraédrique avant d'être remplacés par des entités trigonales. Les expériences de corrélation ont permis de décrire l'environnement des différentes espèces boratées et phosphatées. Parmi ces dernières, les entités  $Q^1_{2B}$  semblent jouer un rôle important dans l'augmentation de la  $T_g$  alors que l'apparition de liaisons B-O-B impliquant des atomes de B trigonaux est à relier avec la légère diminution de ce paramètre (Figure C-1)

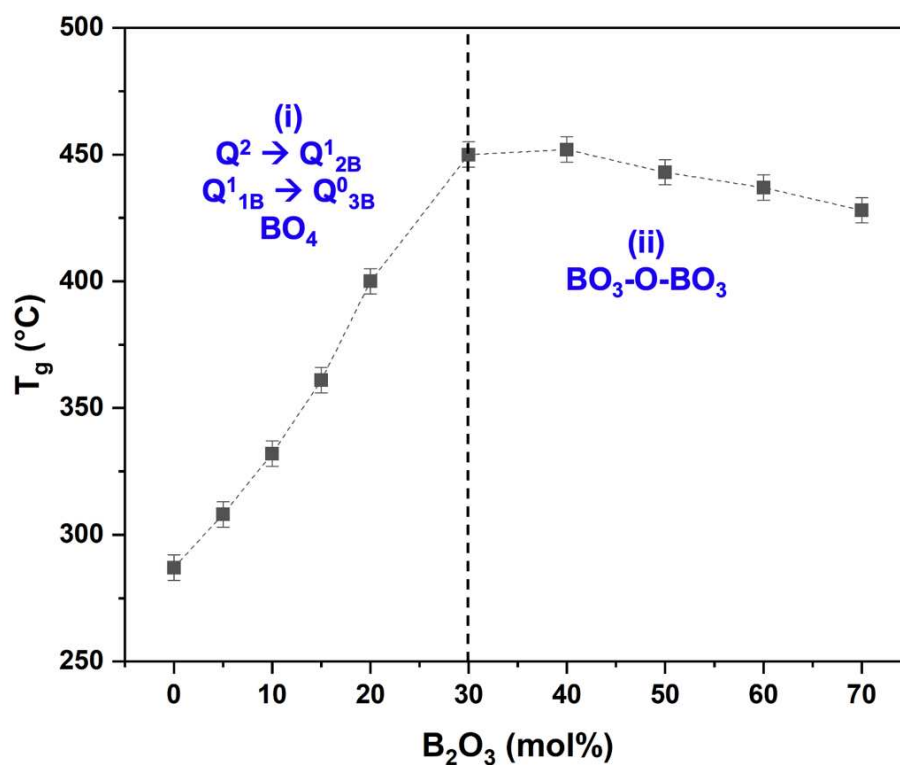


Figure C-1. Relation entre l'évolution de  $T_g$  et l'évolution structurale en fonction de la teneur en  $B_2O_3$  dans les verres NBP.

Plusieurs points n'ont pas pu être abordés dans cette étude faute de temps. La nature exacte des verres opalescents aurait pu être étudiée par des études de microscopie afin de confirmer le phénomène de séparation de phase et de connaître la taille des domaines et leur composition chimique. Les interactions entre les atomes de sodium et de bore auraient également pu être analysées au travers d'expériences de corrélation  $^{23}\text{Na}/^{11}\text{B}$  comme cela a pu être fait dans le cadre de verres de borate de sodium.

## References

- (1) Branda, F.; Costantini, A.; Fresa, R.; Buri, A. Conduction Activation Energies of AgI Doped Glasses of the System  $Ag_2O$ - $M_2O_3$ - $P_2O_5$  (M=Ga,B). *Physics and Chemistry of Glasses* **1995**, *36*, 272–274.
- (2) Takebe, H.; Harada, T.; Kuwabara, M. Effect of  $B_2O_3$  Addition on the Thermal Properties and Density of Barium Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (6–7), 709–713.
- (3) Costantini, A.; Branda, F.; Buri, A. The Effect of the Substitution of  $B_2O_3$  to  $P_2O_5$  on  $T_g$  and Electrical Properties of 0.65 ((1+ x)  $Ag_2O$   $P_2O_5$ ) 0.35AgI Glasses. **1994**, *67*, 175–178.
- (4) Zielniok, D.; Cramer, C.; Eckert, H. Structure/Property Correlations in Ion-Conducting Mixed-Network Former Glasses: Solid-State NMR Studies of the System  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$ . *Chem. Mater.* **2007**, *19* (13), 3162–3170.
- (5) Villa, M.; Scagliotti, M.; Chioldelli, G. Short Range Order in the Network of the Borophosphate Glasses: A  $^{31}P$  NMR-MAS (Magic Angle Spinning) Study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *94* (1), 101–121.
- (6) Scagliotti, M.; Villa, M.; Chioldelli, G. Short Range Order in the Network of the Borophosphate Glasses: Raman Results. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, *93* (2–3), 350–360.
- (7) Ahoussou, A. P.; Rogez, J.; Kone, A. Enthalpy of Mixing in 0.8[ $XB_2O_3$ - (1-x) $P_2O_5$ ]-0.2 $Na_2O$  Glasses at 298K. *Thermochimica Acta* **2006**, *441* (1), 96–100.
- (8) Muñoz, F.; Montagne, L.; Pascual, L.; Durán, A. Composition and Structure Dependence of the Properties of Lithium Borophosphate Glasses Showing Boron Anomaly. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355* (52–54), 2571–2577.
- (9) Muñoz-Senovilla, L.; Tricot, G.; Muñoz, F. Kinetic Fragility and Structure of Lithium Borophosphate Glasses Analysed by 1D/2D NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (34), 22777–22784.
- (10) Jin, Y.; Chen, X.; Huang, X. Raman Studies of Lithium Borophosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *112* (1–3), 147–150.
- (11) Karan, N.; Natesan, B.; Katiyar, R. Structural and Lithium Ion Transport Studies in Borophosphate Glasses. *Solid State Ionics* **2006**, *177* (17–18), 1429–1436.
- (12) Duce, J. F.; Videau, J. J. Physical and Chemical Characterizations of Sodium Borophosphate Glasses. *Materials Letters* **1992**, *13* (4–5), 271–274.

- (13) Videau, J. J.; Ducel, J. F.  $^{31}P$  and  $^{11}B$  Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Borophosphate Glasses: Correlations between Structure and Chemical and Physical Properties. 4.
- (14) Funke, L. M.; Eckert, H. Charge Compensation in Sodium Borophosphate Glasses Studied by  $^{11}B\{^{23}Na\}$  and  $^{31}P\{^{23}Na\}$  Rotational Echo Double Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (6), 3196–3205.
- (15) Zeyer-Düsterer, M.; Montagne, L.; Palavit, G.; Jäger, C. Combined  $^{17}O$  NMR and  $^{11}B$ - $^{31}P$  Double Resonance NMR Studies of Sodium Borophosphate Glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, *27* (1–2), 50–64.
- (16) Jin, T.; Bernard, G. M.; Miskolzie, M.; Terskikh, V. V.; Michaelis, V. K.; University of Ottawa. A  $^{11}B$  and  $^{31}P$  MAS NMR Study of the Impact of  $Ca^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  Network Modifying Cations on the Structure of Borate and Borophosphate Glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2018**, *59* (4), 174–180.
- (17) Brow, R. K. An XPS Study of Oxygen Bonding in Zinc Phosphate and Zinc Borophosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *194* (3), 267–273.
- (18) Sharma, Y. K.; Tandon, S. P.; Surana, S. S. L. Laser Action in Praseodymium Doped Zinc Chloride Borophosphate Glasses. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *77* (2), 167–171.
- (19) Liao, Q.; Wang, F.; Chen, K.; Pan, S.; Zhu, H.; Lu, M.; Qin, J. FTIR Spectra and Properties of Iron Borophosphate Glasses Containing Simulated Nuclear Wastes. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1092*, 187–191.
- (20) Stefanovsky, S. V.; Stefanovsky, O. I.; Remizov, M. B.; Belanova, E. A.; Kozlov, P. V.; Glazkova, Ya. S.; Sobolev, A. V.; Presniakov, I. A.; Kalmykov, S. N.; Myasoedov, B. F. FTIR and Mössbauer Spectroscopic Study of Sodium–Aluminum–Iron Phosphate Glassy Materials for High Level Waste Immobilization. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, *466*, 142–149.
- (21) Tricot, G.; Saitoh, A.; Takebe, H. Intermediate Length Scale Organisation in Tin Borophosphate Glasses: New Insights from High Field Correlation NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (44), 29531–29540.
- (22) Tricot, G.; Ben Tayeb, K.; Koudelka, L.; Mosner, P.; Vezin, H. Insertion of  $MoO_3$  in Borophosphate Glasses Investigated by Magnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (17), 9443–9452.
- (23) Lee, E. T. Y.; Taylor, E. R. M. Compositional Effects on the Optical and Thermal

Properties of Sodium Borophosphate Glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, 66 (1), 47–51.

(24) Raskar, D.; Rinke, M. T.; Eckert, H. The Mixed-Network Former Effect in Phosphate Glasses: NMR and XPS Studies of the Connectivity Distribution in the Glass System  $(NaPO_3)_{1-x}(B_2O_3)_x$ . *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (32), 12530–12539.

(25) Tricot, G.; Revel, B.; Wegner, S. Thermal Stability of a Low Tg Phosphate Glass Investigated by DSC, XRD and Solid State NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (14), 2708–2712.

(26) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra: Modelling 1D and 2D Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40 (1), 70–76.

(27) Strojek, W.; Eckert, H. Medium-Range Order in Sodium Phosphate Glasses: A Quantitative Rotational Echo Double Resonance Solid State NMR Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (19), 2276.

(28) Dirk Epping, J.; Strojek, W.; Eckert, H. Cation Environments and Spatial Distribution in  $Na_2O$ - $B_2O_3$  Glasses: New Results from Solid State NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (11), 2384.

(29) Elbers, S.; Strojek, W.; Koudelka, L.; Eckert, H. Site Connectivities in Silver Borophosphate Glasses: New Results from  $^{11}B\{^{31}P\}$  and  $^{31}P\{^{11}B\}$  Rotational Echo Double Resonance NMR Spectroscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, 27 (1–2), 65–76.

(30) Larink, D.; Eckert, H.; Reichert, M.; Martin, S. W. Mixed Network Former Effect in Ion-Conducting Alkali Borophosphate Glasses: Structure/Property Correlations in the System  $[M_2O]_{1/3}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{2/3}$  ( $M = Li, K, Cs$ ). *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (50), 26162–26176.

(31) Itadani, M.; Tricot, G.; Doumert, B.; Takebe, H.; Saitoh, A. Structure and Properties of Barium Tin Boro-Phosphate Glass Systems with Very Low Photoelastic Constant. *Journal of Applied Physics* **2017**, 122 (8), 085102.

(32) Saitoh, A.; Tricot, G.; Rajbhandari, P.; Anan, S.; Takebe, H. Effect of  $B_2O_3/P_2O_5$  Substitution on the Properties and Structure of Tin Boro-Phosphate Glasses. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, 149–150, 648–656.

(33) Doumert, B.; Lecomte, F.; Tricot, G. Advanced Solid State 1D/2D NMR

Investigation of the  $B_2O_3$ - $Zn(PO_3)_2$  Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, 548, 120325.

(34) Raguenet, B.; Tricot, G.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A. Revisiting the ‘Mixed Glass Former Effect’ in Ultra-Fast Quenched Borophosphate Glasses by Advanced 1D/2D Solid State NMR. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (44), 17693.

(35) Tricot, G.; Raguenet, B.; Silly, G.; Ribes, M.; Pradel, A.; Eckert, H. P–O–B<sup>3</sup> Linkages in Borophosphate Glasses Evidenced by High Field <sup>11</sup>B/<sup>31</sup>P Correlation NMR. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (45), 9284–9286.



# Chapitre IV

## Étude du système vitreux $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$

---

### Introduction

Après avoir consacré les deux chapitres précédents à l'étude des verres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ , ce chapitre sera consacré à l'étude préliminaire des verres contenant à la fois l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de bore ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ , NABP). Ce système n'a été que très peu étudié et de nombreuses informations ne sont donc pas disponibles. Les limites de vitrification du système ne sont pas connues et les effets de l'utilisation simultanée des deux oxydes sur la structure du réseau phosphate et sur les propriétés des matériaux ne sont que très peu documentés. Ce chapitre débutera par une partie bibliographique qui permettra de présenter quelques articles scientifiques disponibles sur ce système et les applications techniques dans lesquelles les verres d'alumino-boro-phosphate sont utilisés. Nos résultats seront ensuite présentés dans la deuxième partie du chapitre. Nous insisterons notamment sur la détermination de la plage de vitrification et montreront que le diagramme de compositions peut être séparé en trois parties. Les mesures de  $T_g$  et les analyses RMN seront ensuite présentées et analysées pour comprendre comment la composition influe sur la structure et sur les propriétés.



## I État de l'art

### I.1 Étude de verres d'aluminoborophosphate

En 1985, Y. Yin et al. [1] ont étudié par spectroscopie Raman l'état de coordination des atomes d'aluminium et de bore des verres d'alumino-boro-phosphate de sodium. Quatre séries de compositions ont été synthétisées avec des teneurs en  $B_2O_3$  et  $P_2O_5$  constantes et des ratios B/Al différents :

- a)  $45Na_2O-xB_2O_3-(5-x)Al_2O_3-50P_2O_5$  ;
- b)  $40Na_2O-xB_2O_3-(10-x)Al_2O_3-50P_2O_5$  ;
- c)  $45Na_2O-xB_2O_3-(20-x)Al_2O_3-35P_2O_5$  ;
- d)  $45Na_2O-xB_2O_3-(10-x)Al_2O_3-45P_2O_5$ .

Les spectres Raman ont montré que les coordinations des atomes d'aluminium et de bore augmentent avec le ratio B/Al. Les atomes d'aluminium passent de la coordinence tétraédrique à octaédrique pendant que les atomes de bore passent de la coordinence 3 à la coordinence 4. Aucune propriété n'a été déterminée dans cet article.

En 2011, N. Mascaraque et al. [2] ont étudié l'effet d'ajout d'alumine sur la structure et les propriétés (température de la transition vitreuse et conductivité électronique) des verres  $Li_2O$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$ . Trois séries de compositions ont été synthétisées et analysées :

- a)  $50Li_2O-xAl_2O_3-(15-x/2)B_2O_3-(35-x/2)P_2O_5$  (Insertion d' $Al_2O_3$ ) ;
- b)  $50Li_2O-xAl_2O_3-(15-x)B_2O_3-35P_2O_5$  (Substitution de  $B_2O_3$  par  $Al_2O_3$ ) ;
- c)  $50Li_2O-xAl_2O_3-15B_2O_3-(35-x)P_2O_5$  (Substitution de  $P_2O_5$  par  $Al_2O_3$ ).

Les auteurs ont montré que l'introduction de 3 mol%  $Al_2O_3$  produit une forte augmentation de la  $T_g$  ( $> 30^\circ C$ ). Ceci est dû à la formation des espèces  $AlO_6$  qui augmente la réticulation du réseau global. Cependant, pour des ajouts supplémentaires d' $Al_2O_3$ , la  $T_g$  diminue légèrement ou ne présente plus de changement significatif. Ce phénomène peut être expliqué par deux raisons selon eux :

- i. Le nombre des espèces  $AlO_6$  reste relativement constant avec l'ajout supplémentaire d' $Al_2O_3$  ;

- ii. La conversion des espèces  $BO_4$  en espèces  $BO_3$  avec l'ajout d' $Al_2O_3$  entraîner une diminution de la  $T_g$ .

## I.2 Applications de verres d'aluminoborophosphate

### I.2.i Dosimètres Radio Photo Luminescent (RPL)

Des verres d'alumino-boro-phosphate contenant de l'oxyde  $Ag_2O$  sont utilisés pour produire des dosimètres RPL (dosimètres à lecture différée). Dans cette application, le détecteur absorbe un rayonnement ionisant ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ). Celui-ci excitera des électrons et des trous dans la structure du détecteur, et ces électrons seront captés par les ions d'argent pour former des espèces  $Ag_m^{n+}$  ( $m = n + 1$ ) [3]. Enfin, le détecteur activé est placé sous l'action d'une source d'UV à 320 nm et émet une lumière visible (orange) (Figure I-1) [4-7].

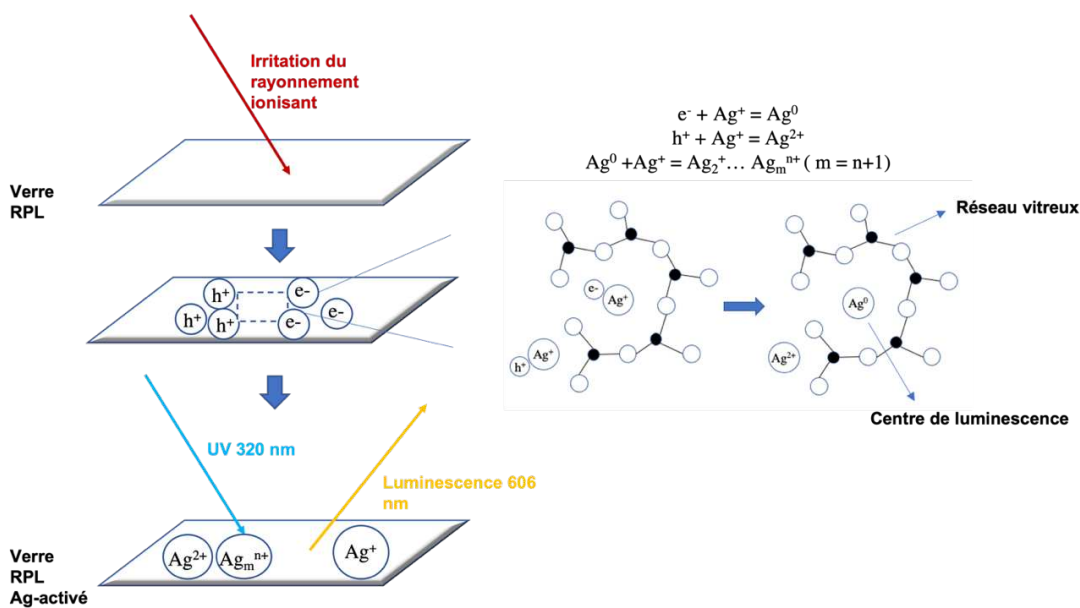


Figure I-1. Schéma présentatif du mécanisme de verre RPL.

### I.1.i Systèmes optiques

Des verres d'alumino-boro-phosphate ont été développés pour être utilisés en tant que milieu amplificateur dans des systèmes LASER (Amplification de la Lumière par Emission Stimulée de Radiation).

E. Snitzer [8] a démontré l'effet laser dans les verres de silicate dopés au  $Nd^{3+}$  dans la région du proche infrarouge (1064 nm) en 1961. Cependant, par rapport aux

verres de silicate, les verres de phosphate peuvent incorporer des concentrations plus élevées d'ions de terres rares tel que  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ... ce qui augmente l'efficacité de l'effet laser [9-15]. Les verres d'aluminoborophosphate dopés au  $Dy_2O_3$  [16,17] ou au  $Tb_2O_3$  [18] sont également utilisés pour développer des diodes électroluminescente (DEL).

#### 1.2.ii Revêtements sous forme d'émail

Les revêtements en émail sont largement utilisés notamment pour protéger différents matériaux. Les émaux en verre de silicate sont caractérisés par une température de fusion élevée et un faible coefficient de dilatation thermique ce qui peut limiter leur utilisation. Des émaux à base de verre d'alumino-boro-phosphate ont été développés et présentent une température de fusion plus basse et un coefficient de dilatation thermique plus élevé que leur homologue silicatés [19,20]. Ce type de revêtement a par exemple été utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion et la résistance mécanique de verres sodocalciques utilisés en tant que vitres dans le bâtiment et les automobiles [21].

#### 1.2.iii Immobilisation de Déchet Haute Activité (DHA)

Si la plupart des pays utilisent actuellement des verres de borosilicate pour l'immobilisation de déchets radioactifs [22-24], certains déchets (contenant des éléments comme le S, le Cl ou le Mo) ne peuvent pas être immobilisés efficacement avec ce type de matrices [25]. Les verres d'alumino-boro-phosphate sont considérés comme des solutions alternatives pour le traitement de ce type de déchets.

Des formulations de verre d'alumino-boro-phosphate ont été développées pour le traitement des déchets radioactifs à haute teneur en sodium et en sulfate (Hanford SPP22 Pb) [26-29]. I.W. Donald et al. [30] ont notamment constaté que l'ajout de  $B_2O_3$  permettait d'améliorer significativement la résistance à la cristallisation de ces matrices [31-33]. Très récemment, la stabilité du verre d'alumino-boro-phosphate pour l'encapsulation des déchets de haute activité contenant du BeO a été vérifié par une série de tests, notamment l'homogénéité, la viscosité etc. [34].

En plus des applications citées auparavant, les verres d'alumino-boro-phosphate sont également utilisés comme des verres de lampes [35], comme vitrages anti-solaires [36] ou pour contenir des déchets phosphatés [37].

#### I.2.iv Gamme de compositions

Les compositions impliquées dans les applications décrites auparavant ont été regroupés dans le Tableau I-1 et sont reportées sur le diagramme ternaire de la Figure I-2. Dans le Tableau I-1, les compositions ont été simplifiées en ne tenant pas compte des oxydes présents en faibles quantités (< 3 mol%). Le diagramme de la Figure I-2 indique que les compositions utilisées sont riches en  $MPO_3$  et donc en oxyde  $P_2O_5$ . Le réseau vitreux de ces matériaux est donc majoritairement constitué d'espèces phosphatés. Dans la suite de ce travail, et en utilisant  $NaPO_3$  comme matrice de départ, nous allons nous intéresser à la plage de vitrification du système afin de déterminer si la formation de verres nécessite réellement une teneur importante en  $P_2O_5$ .

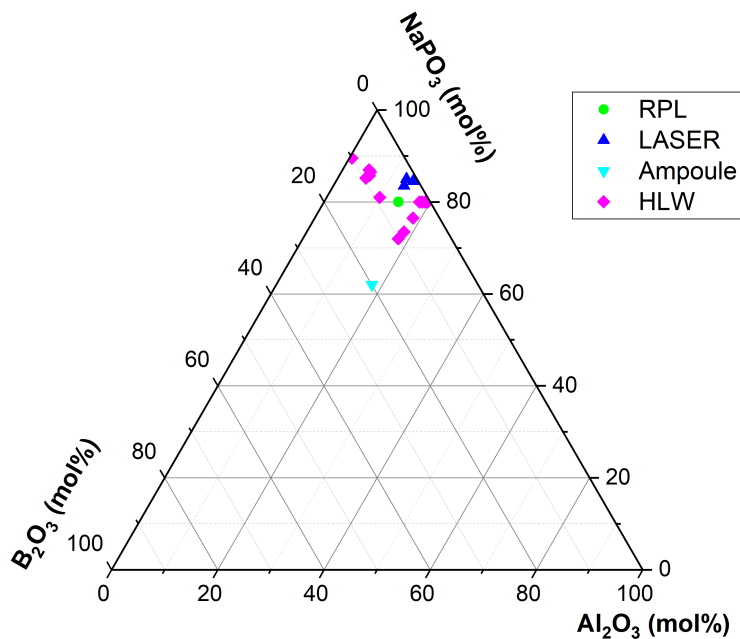


Figure I-2. Diagramme des applications des verres du système  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$ .

Application	Composition (mol%)					
	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$MPO_3$	$RO/R_2O_3$	M	R
Verre optique	14	6	80		Na, Li, Ag	
	10	1,5	66	22,5	Na, K, Ca	Sr, Ce, Nd
	11	0,5	64	24,5	Na, K, Ca	Sr, Ce, Nd
	10,5	2,5	66	21	Na, K, Ca, Mg	Sr, Ce, Nd
Ampoule	18	20	62		Zn, Ca, Mg	
Traitement de DHA	19,5	0,5	80			
	19	1	80			
	18,5	1,5	80			
	18	2	80			
	18,5	5	76,5			
	18	10	72			
	18	8	72	2	Na, Ca	Fe, Ni, Cs, Cr
	9	8	72	11	Na, Ca	Fe, Ni, Cs, Cr
	4,5	8	72	15,5	Na, Ca	Fe, Ni, Cs, Cr
	0,5	8	72	19,5	Na, Ca	Fe, Ni, Cs, Cr
	4	6	66	24	Na, K	Fe, Ni, Cr...
	4	6	64	26	Na, K	Fe, Ni, Cr...
4	6	60	30	Na, K	Fe, Ni, Cr...	

Tableau I-1. Composition de verres d'aluminoborophosphate recalculée en  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $MPO_3$ .

## II Détermination de la plage de vitrification du système $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$

### II.1 Synthèses

Tous les verres  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  (NABP) ont été synthétisés par la technique de trempe d'un fondu. Les paramètres de fusion ont été optimisés afin de limiter la perte de masse après fusion (< 5%). Les étapes de fusion se sont donc déroulées entre 1300 et 1600 °C pour un temps compris entre 2 et 20 minutes. Afin de déterminer la plage de vitrification du système, une cinquantaine d'échantillon a été réalisée, en faisant varier la composition d'un pas de 10 mol%. Toutes les données sur la synthèse sont listées dans le Tableau II-1. Dans la suite, la notation x-y-z sera utilisée pour noter nos échantillons, où x, y, z représentent la teneur en  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , et  $NaPO_3$ , respectivement. Par exemple, l'échantillon 20-20-60 est l'échantillon  $20Al_2O_3$ - $20B_2O_3$ - $60NaPO_3$ .



Composition (mol%)			Condition de fusion (°C/min)	Perte de masse (%)	Commentaire
$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$NaPO_3$			
10	10	80	1300/5	1,5	Transparent
10	20	70	1300/5	2,2	Transparent
20	10	70	1300/5	3,0	Transparent
10	30	60	1300/5	2,6	Transparent
20	20	60	1300/5	2,7	Transparent
30	10	60	1300/5	3,0	Transparent
10	40	50	1300/5	2,5	Transparent
20	30	50	1300/5	3,1	Transparent
30	20	50	1300/5	4,1	Transparent
40	10	50	1500/10	4,2	Transparent
45	10	45	1500/20	6,0	Pas fondu
10	50	40	1300/5	2,4	Transparent
20	40	40	1300/5	3,3	Transparent
30	30	40	1300/5	3,6	Transparent
40	20	40	1500/10	5,3	Transparent
10	60	30	1100/30	3,4	Opaque
20	50	30	1300/5	3,2	Opaque
30	40	30	1500/5	5,2	Transparent
42,5	27,5	30	1600/5	7,0	Pas fondu
10	70	20	1300/5	4,0	Opaque
20	60	20	1300/5	3,3	Opaque
30	50	20	1500/2	4,3	Transparent
40	40	20	1500/5	6,1	Pas fondu
10	80	10	1400/5	3,5	Opaque
20	70	10	1300/5	3,2	Transparent
30	60	10	1500/3	5,5	Transparent
40	50	10	1500/3	6,0	Pas fondu
10	90	0	1500/20	5,3	Opaque

Tableau II-1. Paramètres de synthèse des verres NABP.

## II.2 Plage de vitrification

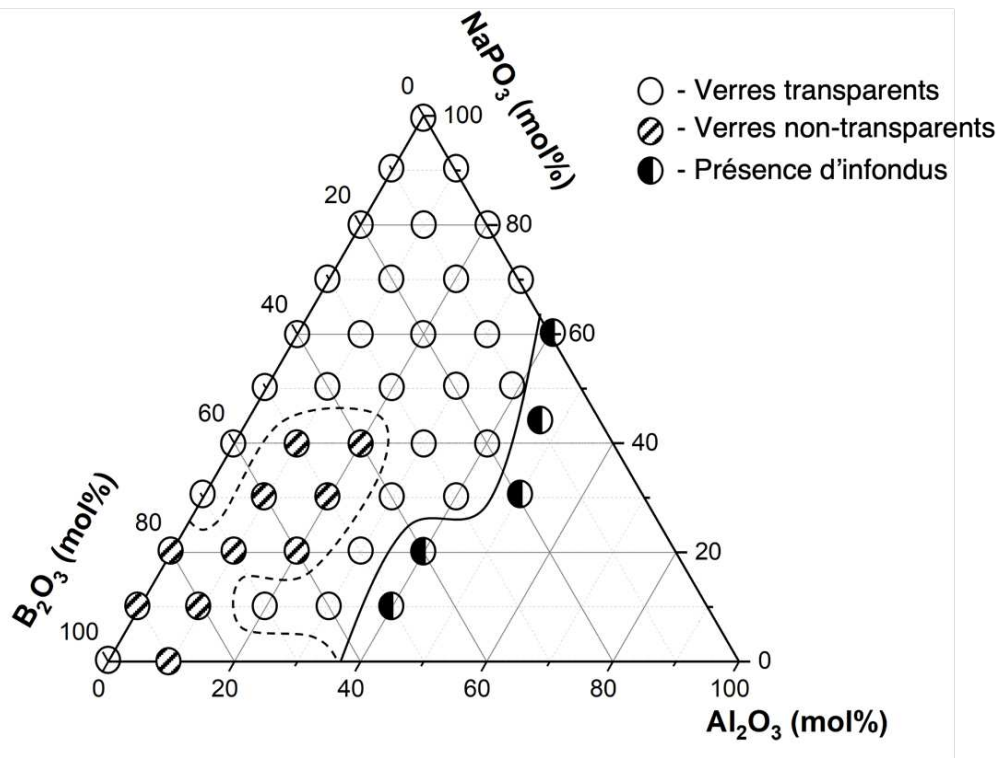


Figure II-1. Diagramme ternaire des verres du système  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$ .

Les résultats de ces synthèses sont regroupés sur le diagramme ternaire de la Figure II-1, accompagnés par les synthèses présentées dans les deux chapitres précédents. Trois types de compositions peuvent alors être distinguées :

- Les compositions aboutissant, après refroidissement des fondus, à des verres transparents (représentées par des ronds vides sur le diagramme) ;
- Les compositions donnant, après refroidissement des fondus, des verres opalescents ou opaques (représentées par des ronds rayés) ;
- Les compositions n'ayant pas complètement fondues (représentées par des ronds à demi-remplis).

Des images représentatives de ces trois catégories sont présentées sur la Figure II-2.

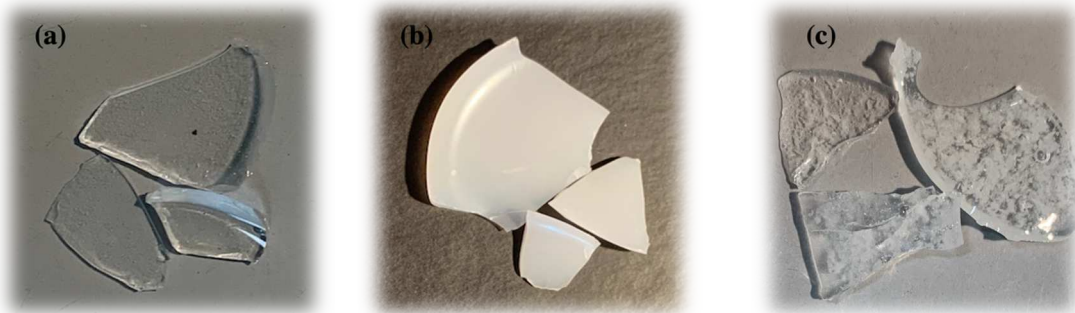


Figure II-2. Photographie des matériaux transparent (a), opalescents/opaque (b), issus de mélange non intégralement fondus (c).

Une première analyse de ce diagramme permet de distinguer trois régions. Une première région, riche en  $Al_2O_3$  et limitée par une fusion incomplète, une seconde région riche en  $B_2O_3$  conduisant à des verres opalescent/opaque et une troisième région permettant la préparation de verres transparents. Cette dernière région est bien plus étendue que ne laissait penser les compositions utilisées dans les applications techniques (Figure I-2.) ce qui suggère que ce type de verre est sous-utilisé et mérite une étude plus complète.

#### II.2.i Zone riche en $Al_2O_3$ : fusion incomplète

Au cours de ce travail, il est apparu que les compositions à hautes teneurs en  $Al_2O_3$  nécessitaient des températures de fusion plus importantes en raison du caractère réfractaire de l'oxyde d'aluminium. Cette élévation de la température de fusion provoque également une perte de masse plus importante en raison de l'évaporation de  $P_2O_5$  et de  $B_2O_3$  comme indiqué sur la Figure II-3.

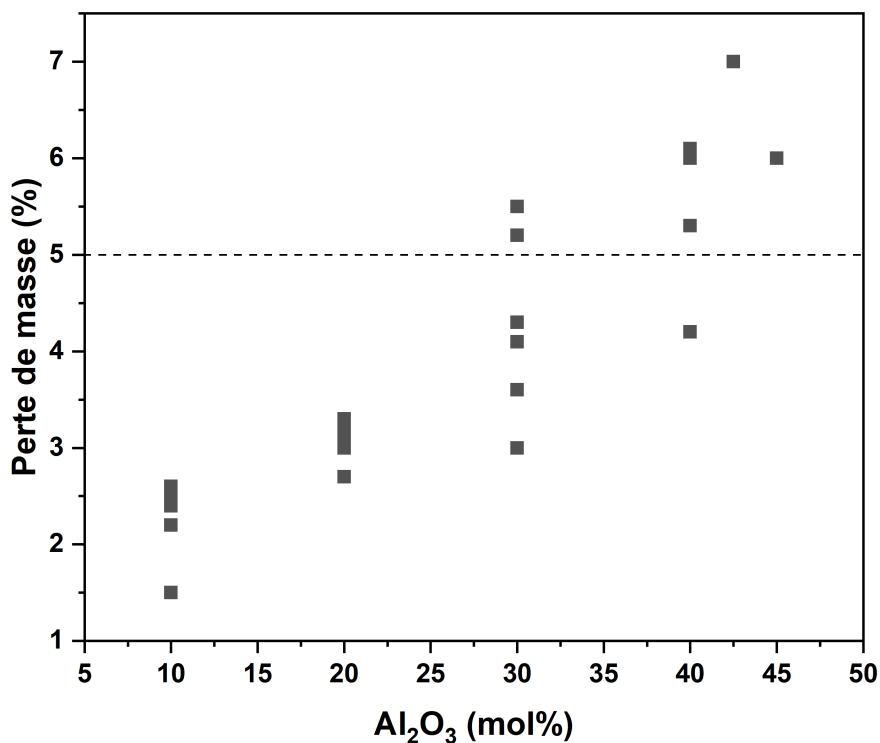


Figure II-3. Perte de masse de verres NABP en fonction de la quantité d' $Al_2O_3$  ajouté.

Il semble donc que l'incorporation d' $Al_2O_3$  dans les fondus de phosphate n'est pas sans limite. Quelques échantillons de cette zone ont été examinés par  $^{27}Al$  RMN 1D pour étudier la nature des espèces aluminates (Figure II-4).

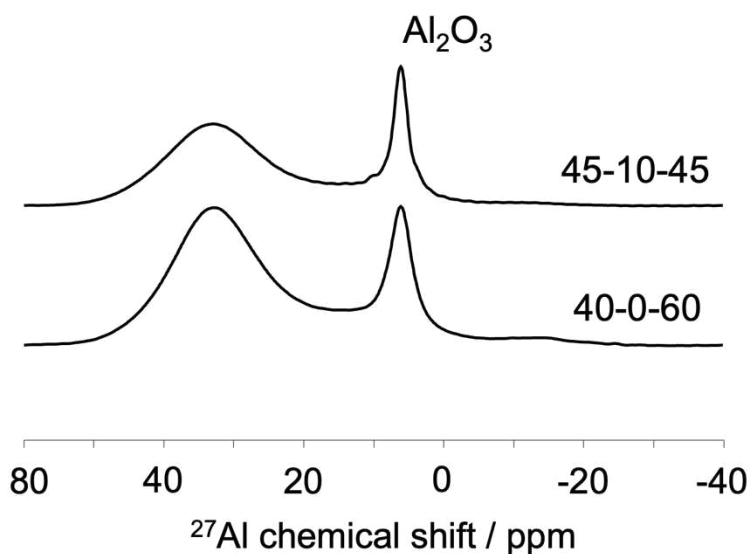


Figure II-4. Spectres de  $^{27}Al$  RMN 1D à 18,8T des échantillons avec présence d'infondus.

Deux signaux sont observés sur les spectres de la Figure II-4. Le premier signal est un pic large qui représente la phase vitreuse. Le second pic fin à 9 ppm correspond à la forme cristalline de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (corindon) [38]. Cela signifie qu'une partie d' $Al_2O_3$  est réussie à s'incorporer dans le réseau vitreux mais d'une autre partie d' $Al_2O_3$  n'a pas été solubilisée par le fondu ce qui explique les infondus observés sur la Figure II-2c. Cette incorporation pourrait être améliorée par une étape de fusion avec une température plus haute ou une durée plus longue mais, comme évoqué précédemment, ces modifications provoquent systématiquement une volatilisation trop importante de  $P_2O_5$  et/ou de  $B_2O_3$ .

#### II.2.ii Zone riche de $B_2O_3$ : verres opalescents et/ou opaques

Cette région du ternaire est caractérisée par une teneur relativement élevée en  $B_2O_3$ . Rappelons-nous que ce phénomène d'opacité avait déjà été observé dans les verres NBP lorsque la teneur en  $B_2O_3$  devenait importante. Afin de savoir si la cause de ce phénomène est le même que dans le cas des verres NBP, les analyses de DRX et de RMN ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans les Figure II-5 et Figure II-6, respectivement.

(Coupled TwoTheta/Theta)

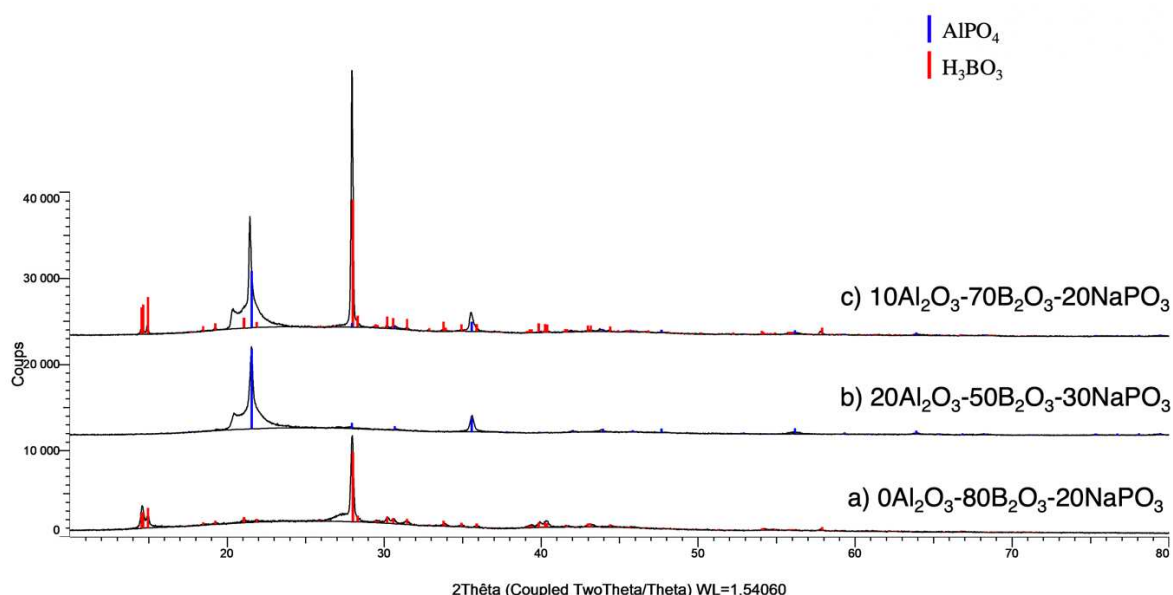


Figure II-5. Diffractogramme X des verres NABP non-transparents.

La présence de deux phases cristallines a été déterminée sur les diffractogrammes :  $AlPO_4$  et  $H_3BO_3$ . Comme évoqué dans le chapitre précédent, la présence de  $H_3BO_3$  suggère la présence d'un réseau de borate séparé du réseau de phosphate. L'absence de la phase cristalline  $BPO_4$  confirme cette conclusion. La présence d' $AlPO_4$  (PDF 04-0087641, cristobalite) suggère cependant que les atomes d'aluminium et de phosphore ont réagi dans le fondu avant de cristalliser pendant le refroidissement.

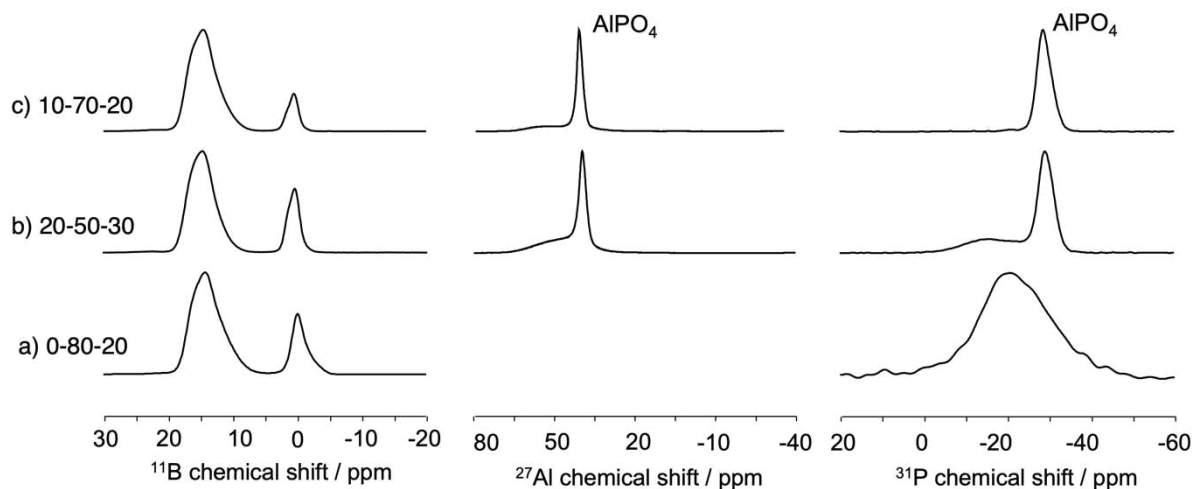


Figure II-6. Spectres de  $^{11}B$ ,  $^{27}Al$  et  $^{31}P$  RMN 1D des verres NABP non-transparents.

Les analyses RMN des noyaux  $^{11}B$ ,  $^{27}Al$  et  $^{31}P$  confirment les données DRX. La présence d' $AlPO_4$  est notamment confirmée par la présence de pics fins à 39,5 ppm sur le spectre de  $^{27}Al$  et à 29 ppm sur le spectre de  $^{31}P$  [39,40].

### II.2.iii Plage de vitrification

Les deux régions évoquées précédemment ne permettant donc pas de produire des matériaux amorphes, ce qui indique que la plage de vitrification du système  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  correspond à la troisième région du diagramme. Comme évoqué précédemment, cette zone est bien plus large que les formulations utilisées dans la littérature. Cette zone de vitrification peut se décomposer en deux parties. La première partie regroupe des compositions à hautes teneurs en  $NaPO_3$  et donc en  $P_2O_5$  (minimum de 50 mol% en  $NaPO_3$ , Figure II-7, zone verte). Cette zone est finalement en accord

avec les résultats présentés dans les chapitres précédents et pouvait être attendue en raison de la teneur élevée en  $NaPO_3$ . La deuxième partie se trouve entre la zone d'infondus et la zone de verres non-transparents et contient donc des proportions significatives en  $B_2O_3$  et  $Al_2O_3$  et une teneur limitée en  $NaPO_3$  (Figure II-7, zone bleue). Ces deux zones vont sans doute produire des verres différents avec un réseau basé sur les atomes de phosphore dans le premier cas et sur les atomes de bore et d'aluminium dans le second cas.

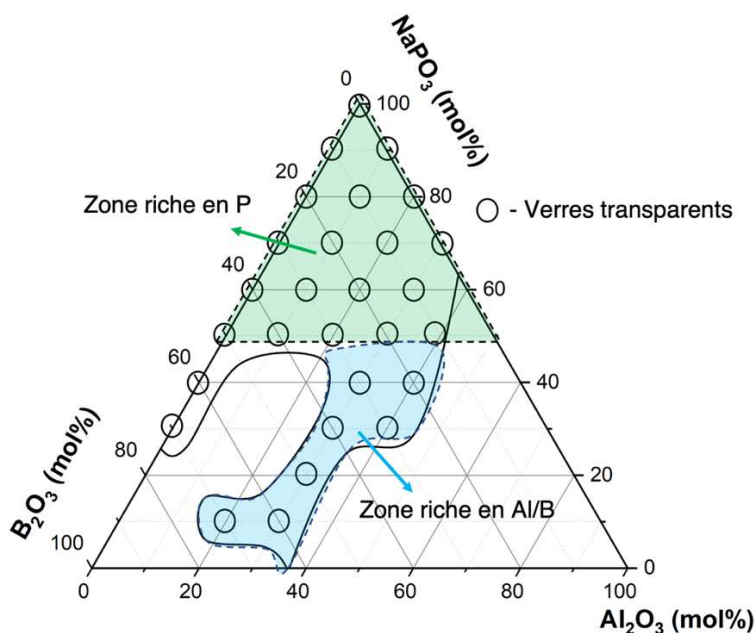


Figure II-7. Verres NABP transparents distingués par zone riche en  $P_2O_5$  et zone riche en  $Al_2O_3/B_2O_3$ .

Tous les verres des deux zones ont été analysés par RMN et par DRX afin de confirmer l'absence de phase cristalline et le caractère amorphe des échantillons. A titre d'illustration, les résultats obtenus pour le verre 30-60-10 sont présentés dans les Figure II-8 et la Figure II-9. L'absence de pic de diffraction sur les analyses DRX et de pics fins sur les spectres RMN confirment bien ce caractère amorphe.

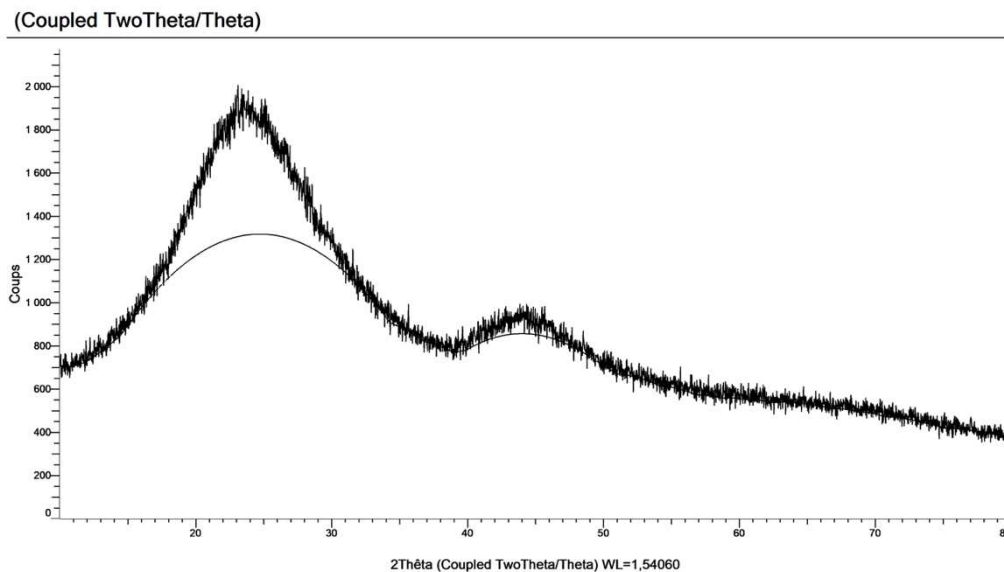


Figure II-8. Diffractogramme X du verre  $30Al_2O_3-60B_2O_3-10NaPO_3$ .

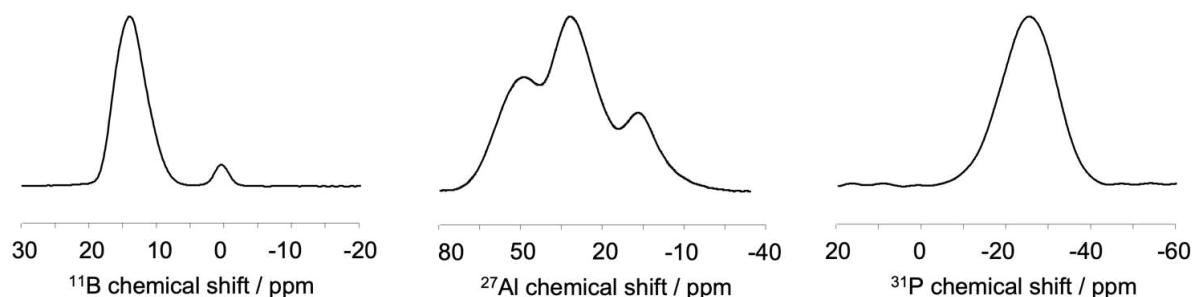


Figure II-9. Spectres de  $^{11}B$ ,  $^{27}Al$  et  $^{31}P$  RMN 1D du verre  $30Al_2O_3-60B_2O_3-10NaPO_3$ .

### III Structure et propriétés des verres NABP

Après avoir déterminé la plage de vitrification, nous nous sommes concentrés sur les propriétés et sur la structure locale des verres d'alumino-boro-phosphate de sodium. Comme dans les chapitres précédents, les propriétés ont été analysées au travers de la température de transition vitreuse et la structure local a été déterminée par RMN.



### III.1 Caractérisation thermique

Les températures de transition vitreuse  $T_g$  de tous les verres de la plage de vitrification sont présentées dans la Tableau III-1. Les courbes AED d'échantillons représentatifs sont présentées dans la Figure III-1.

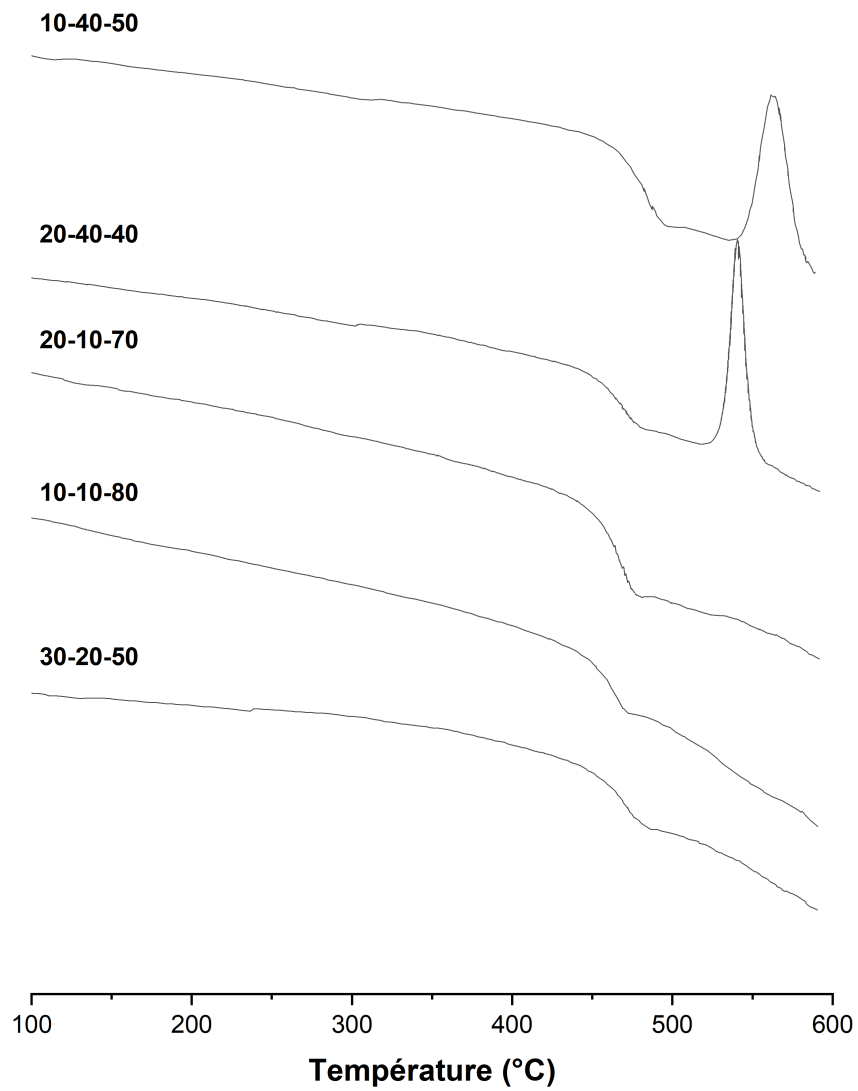


Figure III-1. Courbes AED des verres NABP.

Composition			$T_g$	Composition			$T_g$
$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$NaPO_3$	( $\pm 5^\circ C$ )	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$NaPO_3$	( $\pm 5^\circ C$ )
0	0	100	287	10	10	80	448
0	10	90	399	20	10	70	471
0	20	80	436	10	20	70	467
0	30	70	426	30	10	60	466
0	35	65	458	20	20	60	447
				10	30	60	423
10	0	90	342	40	10	50	459
20	0	80	406	30	20	50	447
30	0	70	450	20	30	50	450
40	0	60	440	10	40	50	470
50	0	50	438	40	20	40	451
60	0	40	443	30	30	40	460
70	0	30	429	20	40	40	500
				40	30	30	466
				30	40	30	555
				50	30	20	493
				60	30	10	493

Tableau III-1. Température de transition vitreuse des échantillons effectuée.

Les températures de transition vitreuses s'étalent entre 287 et 500°C. La  $T_g$  la plus basse (287°C) est observée pour l'échantillon  $NaPO_3$ , en bon accord avec la littérature [41, 42, 43]. Cela montre que l'ajout d' $Al_2O_3$  et/ou  $B_2O_3$  induit systématiquement une augmentation de la  $T_g$ . Afin de tenter de comprendre ces évolutions et de les relier avec la structure des verres, nous avons reporté les valeurs de  $T_g$  en fonction du paramètre  $O/P$  calculé à partir de la composition. Les résultats sont reportés sur la Figure III-2.

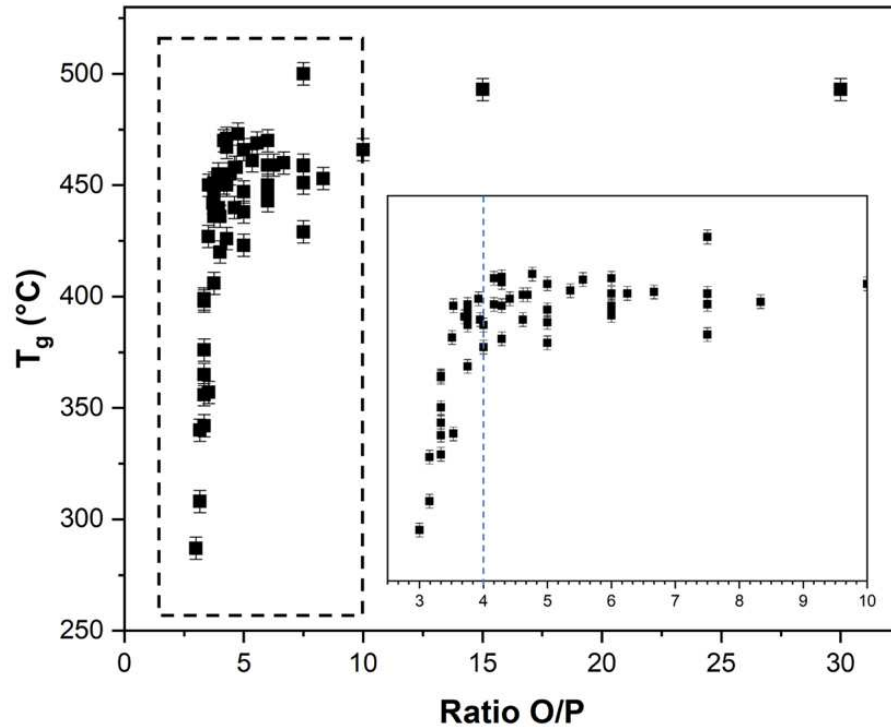


Figure III-2. Évolution de la  $T_g$  en fonction de  $O/P_{com}$ .

La Figure III-2 indique une évolution de la  $T_g$  sur deux domaines avec une augmentation importante ( $\Delta T_g = 150^\circ C$ ) jusque  $O/P = 4$ , suivi d'un palier ( $T_g = 450 - 470^\circ C$ ) pour des valeurs de  $O/P$  plus importantes. En première approximation, le ratio  $O/P$  permet de déterminer la nature du réseau phosphate (en supposant que tous les atomes d'O sont attachés aux atomes de phosphore), un ratio  $O/P$  de 3 indiquant un réseau formé de chaînes infinies ou de cycles ( $Q^2$ ) et un ratio  $O/P$  de 4 indiquant un réseau formé d'espèces phosphates isolées ( $Q^0$ ). Nos résultats suggèrent alors que la  $T_g$  augmente fortement lorsque la longueur des chaînes de métaphosphate diminue et reste constante une fois que les espèces phosphates sont isolées. Cela laisse penser que les liaisons formées pour des ratios  $O/P$  plus importants que 4 ne contribuent pas à une augmentation de la  $T_g$ . Il existe cependant quelques exceptions (les trois points en haut du diagramme), où la  $T_g$  dépasse le palier et atteint à  $500^\circ C$  lorsque la teneur en  $Al_2O_3$  et  $B_2O_3$  est comparable et que la teneur en  $NaPO_3$  est faible. C'est peut-être à cause des interactions Al/B et les possibles liaisons B-O-Al auraient ainsi d'effet sur la transition vitreuse. Cette hypothèse nécessite une étude plus complète sur les verres NABP à haute teneur en  $Al_2O_3/B_2O_3$  pour justifier.

### III.2 Analyse de l'ordre local par RMN 1D et relation structure/propriétés

L'ordre local a été analysé par RMN des noyaux  $^{23}Na$ ,  $^{11}B$  et  $^{27}Al$ . Les spectres ont été enregistrés à 18,8T pour réduire l'effet quadripolaire. Les spectres RMN  $^{31}P$  ne seront pas présentés car aucune information pertinente n'a pu en être tirée. Les spectres RMN  $^{23}Na$  ont été analysés au travers du déplacement chimique utilisé dans les chapitres précédents pour identifier le rôle structural des atomes de sodium. Les spectres RMN  $^{27}Al$  et  $^{11}B$  ont été utilisés pour déterminer le nombre de coordination moyenne de ces atomes dans les verres NABP.

#### III.2.i RMN $^{23}Na$ et rôle du sodium dans les verres NABP

L'évolution du déplacement chimique du noyau  $^{23}Na$  des verres NABP est reporté dans la Figure III-3.

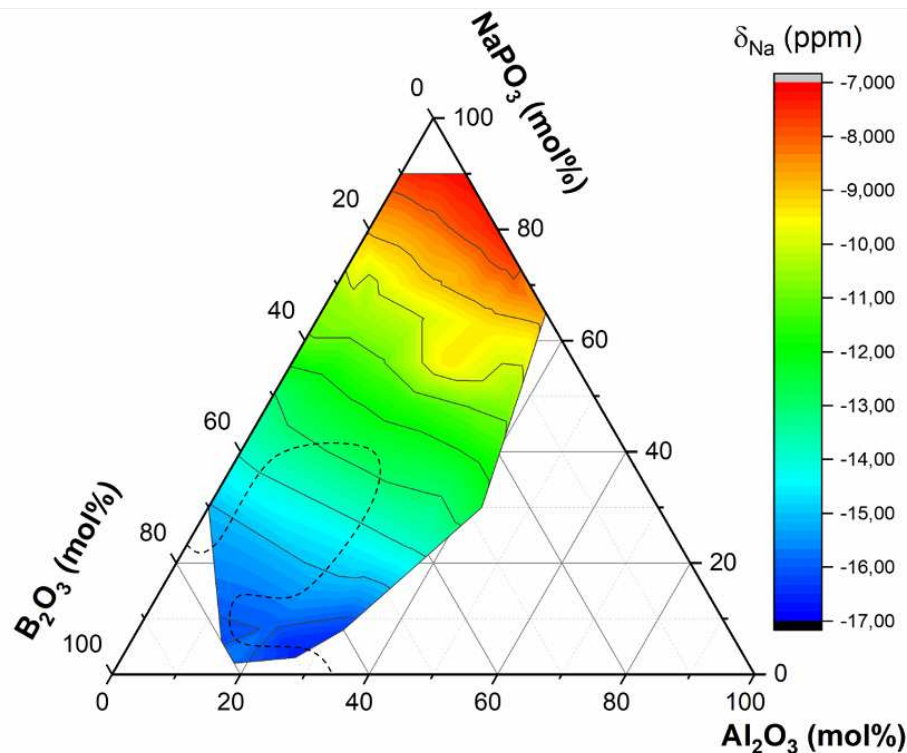


Figure III-3. Évolution du déplacement chimique de sodium de verres NABP.

Le déplacement chimique varie entre -7 à -17 ppm. La valeur semble indépendante de la teneur en  $Al_2O_3$  mais semble étroitement liée à la teneur en  $B_2O_3$ . Cela suggère que l'ajout d' $Al_2O_3$  ne modifie pas significativement l'environnement chimique de sodium. Ce phénomène a été également observé dans les verres NAP car le sodium est toujours proche des espèces phosphatées. Avec l'ajout de  $B_2O_3$ ,

l'environnement chimique de sodium change significativement et le déplacement chimique passe de -7 à -17 ppm. Comme dans le cas du système  $B_2O_3$ - $NaPO_3$ , cette variation peut être reliée à un changement de rôle. Les atomes de sodium agissent comme un modificateur de réseau phosphate dans un premier temps puis se rapprochent du réseau borate lorsque la teneur en  $B_2O_3$  augmente.

### III.2.ii RMN $^{27}Al$ et coordinance d'aluminium

L'évolution du nombre de coordination moyenne (CN) d'aluminates des verres NABP est présentée dans la Figure III-4.

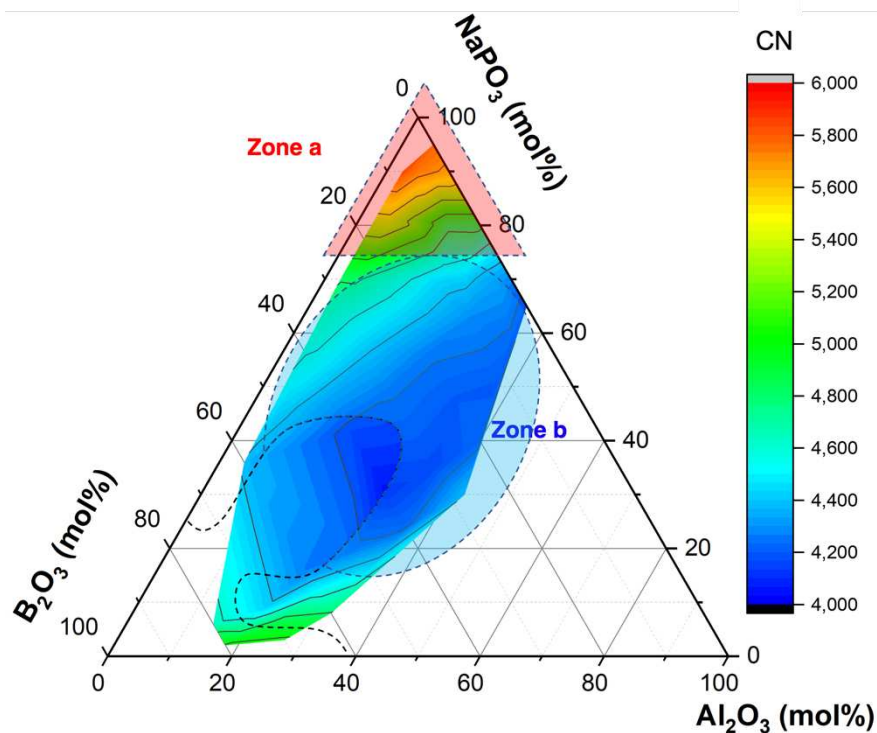


Figure III-4. Évolution du nombre de coordination moyenne d'aluminium (CN) de verres NABP.

L'évolution de l'état de coordination global des atomes d'aluminium est présentée dans la Figure III-4. Un changement significatif peut être observé lorsque la teneur en  $NaPO_3$  dépasse 75 mol%. Pour des teneurs plus importantes, la coordination moyenne est supérieure à 5 et le verre contient donc majoritairement des espèces  $AlO_{5/6}$  (zone a). Lorsque la teneur en  $NaPO_3$  est inférieure à 75 mol%, la coordination moyenne chute et s'approche de 4. Le réseau contient alors principalement des espèces  $AlO_4$  (zone b).

Ce résultat est mis en relation avec l'évolution de la  $T_g$  dans la Figure III-5. Cette figure montre une augmentation de la  $T_g$  dans la zone où la coordinence des atomes d'Al est importante (zone a). La valeur de  $T_g$  ne semble plus évoluer lorsque la coordinence des atomes d'Al est inférieure à 5 (zone b).

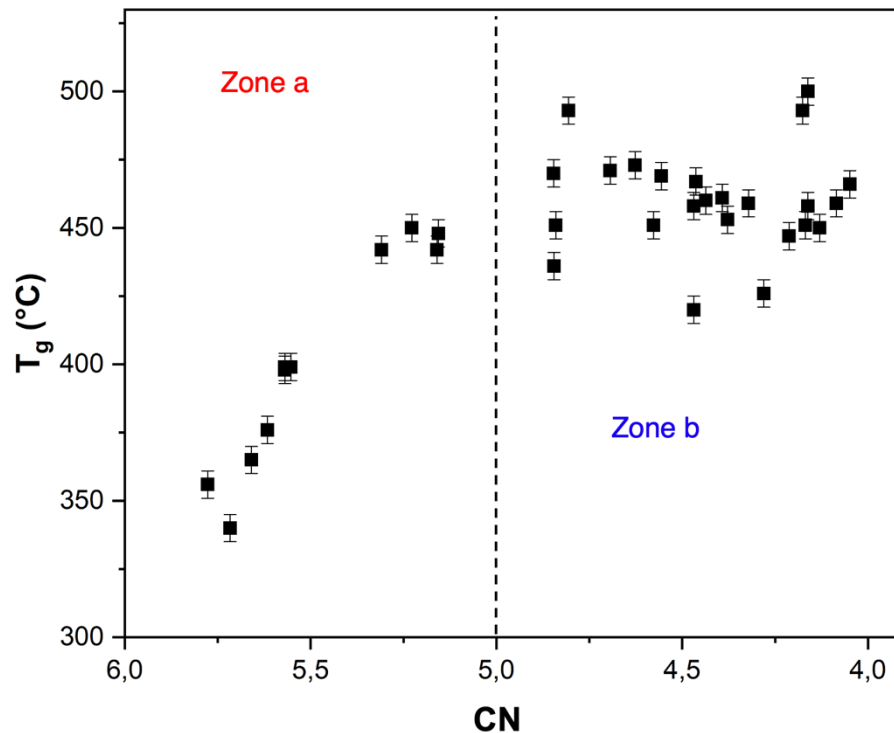


Figure III-5. Évolution de la  $T_g$  en fonction d'état de coordination d'aluminium de verres NABP.

### III.2.iii RMN $^{11}B$ et coordinance des atomes de bore

L'évolution de l'état de coordination des atomes de bore est présentée sur la Figure III-6.

Comme dans le cas des atomes d'aluminium, la Figure III-6 montre un changement significatif que l'on peut situer pour une teneur en  $NaPO_3$  de 75 mol%. Au-dessus de cette valeur, les atomes de bore sont préférentiellement en coordination tétraédrique ( $N_4 > 90\%$ ). Les compositions avec moins de 75 mol% présentent un  $N_4$  plus faible, ce qui indique que les espèces  $BO_4$  sont remplacés par des espèces  $BO_3$ . Ce remplacement est d'autant plus important que la teneur en  $NaPO_3$  diminue.

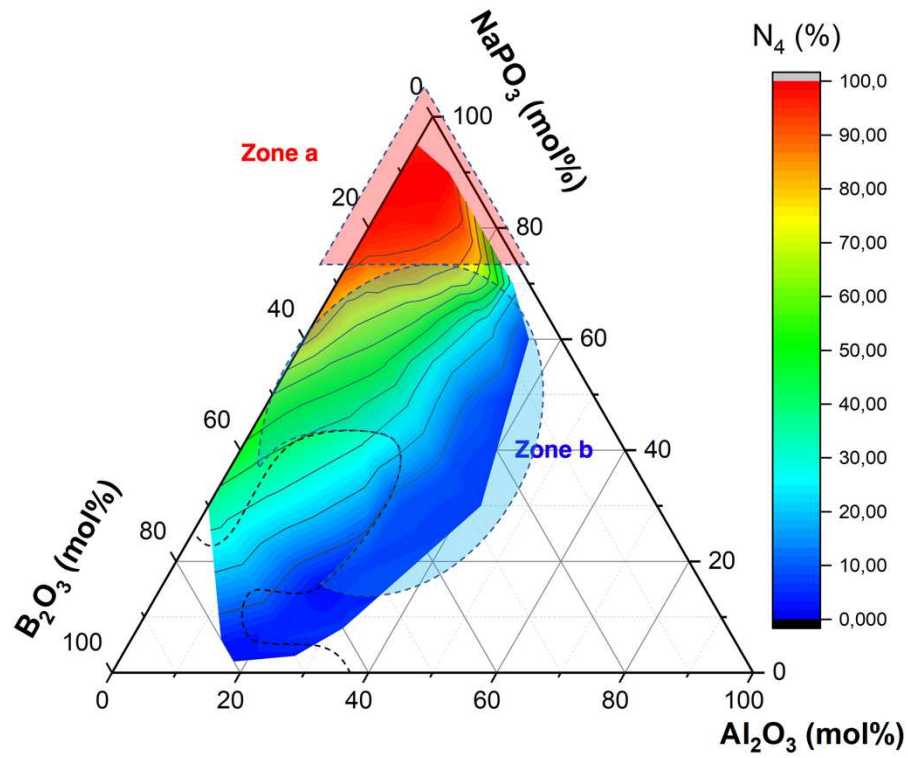


Figure III-6. Évolution de la proportion  $BO_4$  ( $N_4$ ) de verres NABP.

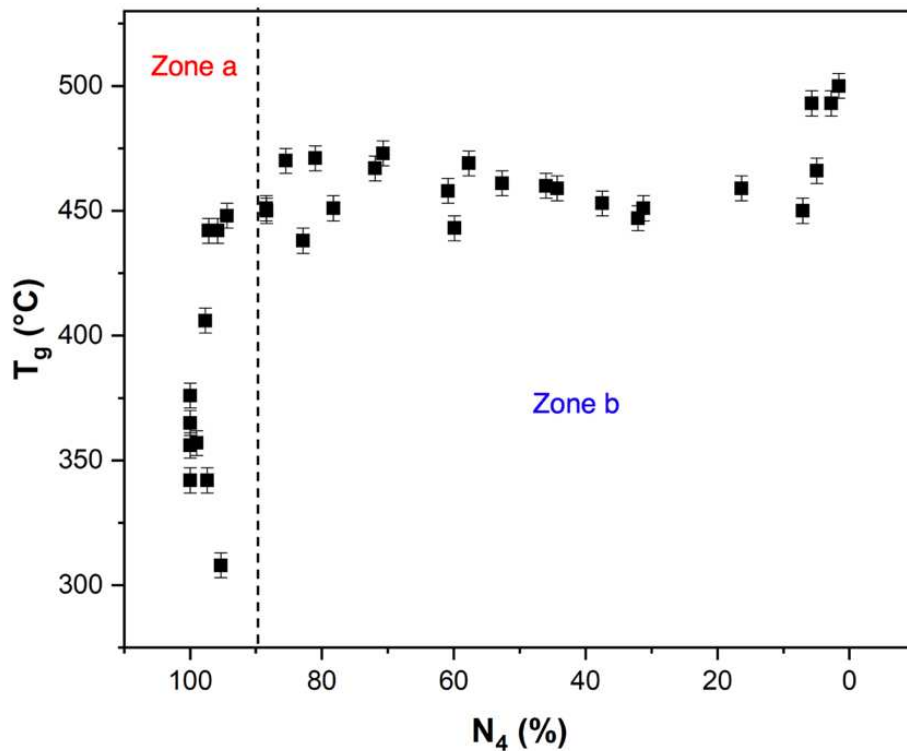


Figure III-7. Évolution de la  $T_g$  en fonction d'état de coordination de bore de verres NABP.

Les valeurs de  $T_g$  sont mises en relation avec les valeurs de  $N_4$  sur la Figure III-7. Deux domaines peuvent alors être observés. Le premier domaine délimité par une valeur de  $N_4$  supérieure à 90% sur lequel la  $T_g$  varie significativement. Le second domaine, caractérisé par une valeur de  $N_4$  inférieure à 90%, présente des valeurs de  $T_g$  constantes, à l'exception des points caractérisés par un très faible  $N_4$  et une importante  $T_g$ . Ce comportement s'explique sans doute par une interaction particulière entre les atomes de bore et d'aluminium.

## Conclusion et Perspectives

Cette étude préliminaire des verres  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  a permis d'améliorer les connaissances sur ce système. La détermination de la plage de vitrification a permis de montrer que des verres peuvent être préparés sur une plage de composition bien supérieure aux formulations de la littérature. La synthèse de verres est limitée dans la zone riche en  $Al_2O_3$  par des infondus et dans la zone riche en  $B_2O_3$  par de la séparation de phases et de la cristallisation. Notre étude a également montré que la  $T_g$  peut prendre des valeurs comprises entre 287 et 500°C. L'ordre local a été analysé par RMN et nos mesures ont permis de déterminer les états de coordination des atomes de bore et d'aluminium et ont montré que les verres contenant essentiellement des espèces en basse coordination  $AlO_4$  et plus de 10% de  $BO_3$  ne voient pas leur  $T_g$  évoluer significativement.

Une étude plus poussée des verres d'alumino-boro-phosphate nécessiterait désormais d'appliquer la RMN de corrélation pour distinguer les espèces phosphates connectées aux atomes de bore et/ou aux atomes d'aluminium. Des manipulations de corrélation  $^{27}Al/^{11}B$  pourraient également directement mettre en évidence les interactions et les éventuels effets de synergie entre les deux oxydes trivalents. Une attention particulière devrait être portée sur les verres contenant des teneurs importantes en  $B_2O_3$  et  $Al_2O_3$  et qui présentent des valeurs de  $T_g$  très importantes.



## References

- (1) Yifen, Y.; Dehua, J.; Xiangsheng, C.; Beiya, B.; Xihuai, H. Raman Spectrum Studies of the Coordinations of Aluminium and Boron in  $Na_2O$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$  Glasses. *J. Phys. Colloques* **1985**, *46* (C8), C8-311-C8-315.
- (2) Mascaraque, N.; Durán, A.; Muñoz, F. Effect of Alumina on the Structure and Properties of  $Li_2O$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$  Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**,
- (3) McKeever, S. W. S.; Sholom, S.; Shrestha, N.; Klein, D. M. Build-up of Radiophotoluminescence (RPL) in Ag-Doped Phosphate Glass in Real-Time Both during and after Exposure to Ionizing Radiation: A Proposed Model. *Radiation Measurements* **2020**, *132*, 106246.
- (4) Miyamoto, Y.; Yamamoto, T.; Kinoshita, K.; Koyama, S.; Takei, Y.; Nanto, H.; Shimotsuma, Y.; Sakakura, M.; Miura, K.; Hirao, K. Emission Mechanism of Radiophotoluminescence in Ag-Doped Phosphate Glass. *Radiation Measurements* **2010**, *45* (3–6), 546–549.
- (5) Miyamoto, Y.; Nanto, H.; Kurobori, T.; Fujimoto, Y.; Yanagida, T.; Ueda, J.; Tanabe, S.; Yamamoto, T. RPL in Alpha Particle Irradiated  $Ag^+$ -Doped Phosphate Glass. *Radiation Measurements* **2014**, *71*, 529–532.
- (6) Hsu, S. M.; Yung, S. W.; Brow, R. K.; Hsu, W. L.; Lu, C. C.; Wu, F. B.; Ching, S. H. Effect of Silver Concentration on the Silver-Activated Phosphate Glass. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *123* (1), 172–176.
- (7) Kirilova, R.; Kozhukharov, V. Synthesis and Properties of Phosphate Dosimeter Glasses. *Materials Science and Engineering: B* **1995**, *34* (2–3), 216–219.
- (8) Snitzer, E. Optical Maser Action of  $Nd^{3+}$  in a Barium Crown Glass. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7* (12), 444–446.
- (9) Jiang, S.; Myers, M.; Peyghambarian, N.  $Er^{3+}$  Doped Phosphate Glasses and Lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *239* (1–3), 143–148.
- (10) Jiang, S.; Luo, T.; Hwang, B.-C.; Smekatala, F.; Seneschal, K.; Lucas, J.; Peyghambarian, N.  $Er^{3+}$ -Doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers with High Gain per Unit Length. **2000**, *5*.
- (11) Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Golubev, N. V.; Savinkov, V. I. Optical Phosphate Glass. 2426701, August 20, 2011.
- (12) Patrikeev, A. P.; Belousov, S. P.; Gerasimov, V. M.; Ignatov, A. N.; Pozdnjakov, A. E.; Surkova, V. F.; Avakjants, L. I. Phosphate Laser Glass. Russian Patent 2 500 059 C1,

November 27, 2013.

(13) Nogami, M.; Abe, Y. Properties of Sol-Gel-Derived  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  Glasses Using  $Eu^{3+}$  Ion Fluorescence Spectra. **1996**, 6.

(14) Okamoto, S.; Kobayashi, H.; Yamamoto, H. Enhancement of Characteristic Red Emission from  $SrTiO_3:Pr^{3+}$  by Al Addition. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86 (10), 5594–5597.

(15) Shah, K. V.; Sudarsan, V.; Goswami, M.; Sarkar, A.; Manikandan, S.; Kumar, R.; Sharma, B. I.; Shrikhande, V. K.; Kothiyal, G. P. Preparation and Studies of Some Thermal, Mechanical and Optical Properties of  $xAl_2O_3(1-x)NaPO_3$  Glass System. *Bull Mater Sci* **2003**, 26 (7), 715–720..

(16) Joseph, P. A. J.; Vinothini, J. J.; Maheshvaran, K.; Rayappan, I. A. Optical Studies on Alkali-Alkaline  $Dy^{3+}$ -Doped Lead-Alumino-Boro-Phosphate Glasses for White LED's Application; Mumbai, India, 2018; p 070025.

(17) Joseph, P. A. J.; Maheshvaran, K.; Rayappan, I. A. Structural and Optical Studies on  $Dy^{3+}$  Ions Doped Alkali Lead Borophosphate Glasses for White Light Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, 557, 120652.

(18) Carreira, J. F. C.; Sava, B. A.; Boroica, L.; Elisa, M.; Stefan, R.; Monteiro, R. C. C.; Monteiro, T.; Rino, L. Structural and Luminescence Characterization of a Dy/Tb Co-Doped Borophosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, 526, 119719.

(19) Shkurakova, E. A.; Yatsenko, E. A. Phase Composition and Structure of Aluminum – Coating Composite. *Glass and Ceramics* **2004**, 61 (5/6), 203–205.

(20) Yatsenko, E. A. Design of Compositions of Low-Melting Phosphate Glass-Enamel Coatings Based on Composites in the  $R_2O$ - $TiO_2$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$  System for Aluminum. *Glass Phys Chem* **2011**, 37 (1), 34–40.

(21) Lee, H.; Kim, I. G.; Kim, T. H.; Kim, T. H.; Chung, W. J. Transparent Alumino-Boro-Phosphate Glass Coating on a Thermally Tempered Soda-Lime Silicate Glass Substrate. *J. Korean Ceram. Soc.* **2021**, 58 (5), 566–573.

(22) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Taylor, R. N. J. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses. 37.

(23) Ojovan, M. I.; Lee, W. E. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste

(24) Sokolov, V. A.; Gasparyan, M. D.; Remizov, M. B.; Kozlov, P. V. Selection of Refractory Materials for Electric Furnaces Used for Radioactive Waste Vitrification. *Refract Ind Ceram* **2019**, 59 (6), 612–615.

- (25) Ojovan M. I.; Lee W. E. Immobilisation of Radioactive Waste in Glass. In *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*; Elsevier, 2014; pp 245–282.
- (26) Merrill, R. A.; Whittington, K. F.; Peters, R. D. *Vitrification of High Sulfate Wastes*; PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401; 1994; p PNL-SA--24672, CONF-9409178--12, 10107401.
- (27) Borisov, G. B.; Nazarov, A. V.; Volchok, Ju. Ju.; Moiseenko, N. I.; Balashov, A. V. Glass-Forming Boron Phosphate Compound for Immobilization of Aluminum-Containing Liquid High-Radaioactive Wastes. Russian Patent 2 267 178 C1, December 27, 2005.
- (28) Remizov, M. B.; Kozlov, P. V.; Belanova, E. A.; Vlasova, N. V.; Orlova, V. A.; Zubrilovskij, E. N.; Zakharova, E. V.; Martynov, K. V.; Medvedev, V. P.; Dubkov, S. A. Aluminophosphate glass for immobilization of radioactive wastes. Russian Patent 2 668 605 C1, October 2, 2018.
- (29) Kozlov, P. V.; Remizov, M. B.; Belanova, E. A.; Vlasova, N. V.; Zubrilovskij, E. N.; Orlova, V. A. Aluminium Phosphate Glass for Immobilisation of Radioactive Waste. Russian Patent 2 701 869 C1, December 2, 2019.
- (30) Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Fong, S. K.; Gerrard, L. A. The Influence of  $Fe_2O_3$  and  $B_2O_3$  Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352 (28–29), 2993–3001.
- (31) Stefanovsky, S. V.; Stefanovsky, O. I.; Remizov, M. B.; Belanova, E. A.; Kozlov, P. V.; Glazkova, Ya. S.; Sobolev, A. V.; Presniakov, I. A.; Kalmykov, S. N.; Myasoedov, B. F. FTIR and Mössbauer Spectroscopic Study of Sodium–Aluminum–Iron Phosphate Glassy Materials for High Level Waste Immobilization. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, 466, 142–149.
- (32) Stefanovsky, S. V.; Stefanovsky, O. I.; Remizov, M. B.; Kozlov, P. V.; Belanova, E. A.; Makarovskiy, R. A.; Myasoedov, B. F. Sodium–Aluminum–Iron Phosphate Glasses as Legacy High Level Waste Forms. *Progress in Nuclear Energy* **2017**, 94, 229–234.
- (33) Liao, Q.; Wang, F.; Chen, K.; Pan, S.; Zhu, H.; Lu, M.; Qin, J. FTIR Spectra and Properties of Iron Borophosphate Glasses Containing Simulated Nuclear Wastes. *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1092, 187–191.
- (34) Remizov, M. B.; Kozlov, P. V.; Belanova, E. A.; Orlova, V. A.; Dubrovin, E. N.; Zubrilovskii, E. N.; Korchenkin, K. K.; Smelova, T. V.; Volchok, Yu. Yu.; Suntsov, D. Yu.

Immobilization of Be-Containing HLW in the Aluminophosphate Glass Matrix: The Results of the Investigation and Experience of Its Industrial Introduction on an EP-500/5 Vitrification Furnace. *Glass Phys Chem* **2020**, *46* (1), 26–34.

(35) MacDowell, J. F.; Lois, E. W.  $Al_2O_3$ - $P_2O_5$ - $B_2O_3$  Glass-Ceramic Articles and Methods. US Patent 3,519,45, July 7, 1970.

(36) Tsaritsyn, M. A.; Proshkina, A. I.; Karadzhiev, A. G. Heat-Absorbing Glass. *Glass and Ceramics* **1970**, *27*, 656–658.

(37) Grigg, A. T.; Marsden, A. J.; Mee, M.; Feller, S.; Fong, S. K.; Mallinson, P. M.; Dupree, R.; Holland, D. Vitrification of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate in Sodium Aluminoborophosphate Glass and the Effect of  $Ga^{3+}$  Substitution. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *231*, 175–184.

(38) Mundus, C.; Müller-Warmuth, W.  $^{27}Al$  Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Satellite Transition Spectroscopy of Glasses in the System  $K_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, *10*.

(39) Müller, D.; Jahn, E.; LADWIG, G. High-Resolution Solid-State  $^{27}Al$  and  $^{31}P$  NMR: Correlation between Chemical Shift and Mean Al-O-P Angle in  $AlPO_4$  Polymorphs. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **1984**, *109* (4), 332–336.

(40) Zhang, L.; Eckert, H.; Hensch, G.; Frischat, G. Network Modification of Glassy  $AlPO_4$ : Sol-Gel Synthesis and Structural Characterization of the System  $Na_2O$ - $AlPO_4$ . *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2005**, *219* (1–2005), 71–87.

(41) Raskar, D.; Rinke, M. T.; Eckert, H. The Mixed-Network Former Effect in Phosphate Glasses: NMR and XPS Studies of the Connectivity Distribution in the Glass System  $(NaPO_3)_{1-x}(B_2O_3)_x$ . *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (32), 12530–12539.

(42) Montagne, L.; Palavit, G.; Delaval, R. Effect of ZnO on the Properties of  $(100 - x)(NaPO_3) - xZnO$  Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *223* (1–2), 43–47.

(43) Omrani, R. O.; Krimi, S.; Videau, J. J.; Khattech, I.; Jazouli, A. E.; Jemal, M. Structural and Thermochemical Study of  $Na_2O$ - $ZnO$ - $P_2O_5$  Glasseb. **2014**, *8*.

(44) Brow, R. K. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *J American Ceramic Society* **1993**, *76* (4), 913–918.

# Chapitre V.

## Analyse structurale de verres dopés au $\text{Nd}_2\text{O}_3$ par résonance magnétique électronique et nucléaire

---

### Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude préliminaire sur quatre systèmes de verre dopé avec  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.5 % en masse) par la technique de RPE, y compris le verre  $\text{NaPO}_3$ , le verre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  (NAP), le verre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  (NBP) et le verre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  (NABP). Elle débutera par un état d'art sur l'étude des verres par les techniques de RPE. Nous présenterons ensuite les résultats de nos échantillons. Nous verrons en premier lieu les spectres de RMN 1D pour comprendre l'effet de dopage de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sur la structure globale des réseaux vitreux. En deuxième lieu, nous verrons les spectres Echo-Detected Field Sweep (EDFS) pour explorer les informations structurales des ions de néodyme dans différents réseaux vitreux, notamment la valeur du facteur  $g$  et la symétrie. Nous verrons en dernière lieu les études réalisées par spectroscopie Hyperfine Sublevel CORrElation (HYSCORE) pour sonder la proximité de divers atomes aux ions de néodyme dans le réseau. Enfin, nous intégrons les informations sur la structure du réseau dérivées des spectres RMN dans les deux premiers chapitres afin de proposer un modèle de la structure de l'environnement nucléaire local autour des ions  $\text{Nd}^{3+}$ .



## I État de l'art

Comment nous avons mentionné dans le Chapitre IV que les verres d'alumino-borophosphate en dopant des ions de terre rare (RE) tel que  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [1-7] ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs vastes applications potentielles dans les télécommunications, les lasers et autres dispositifs optiques. Comme certains éléments de terres rares sont des espèces paramagnétiques, la spectroscopie RPE est donc la technique de choix pour identifier [8] :

- a) Les effets des ions de terres rares sur l'organisation structurale du réseau vitreux ;
- b) La structure à ordre locale, défini par la nature des atomes dans la première sphère de coordination des espèces de terres rares, leurs états de coordination et leurs symétries ;
- c) Les secondes sphères de coordination, liées à la connectivité des espèces d'ions de terres rares avec les autres espèces du réseau présentes dans les structures vitreuses.

Des verres contenant de  $\text{Nd}^{3+}$  ont été déjà étudiés par RPE, y compris les verres de tungstate-phosphate [9], d'aluminate de gallium [10], d'aluminoborate [11], d'aluminophosphate [12] (les spectres EDFs sont présentés dans la Figure I-1). Rappelons-nous que les spectres EDFs sont très sensibles aux environnements de ligands de l'ions RE [13]. Par exemple, le déplacement du champ magnétique du signal pourrait indiquer le changement de l'environnement local d'ions RE [14,10] et les transformations larges et étroites des formes du spectre peuvent indiquer des changements dans l'asymétrie autour de l'ions RE [12].

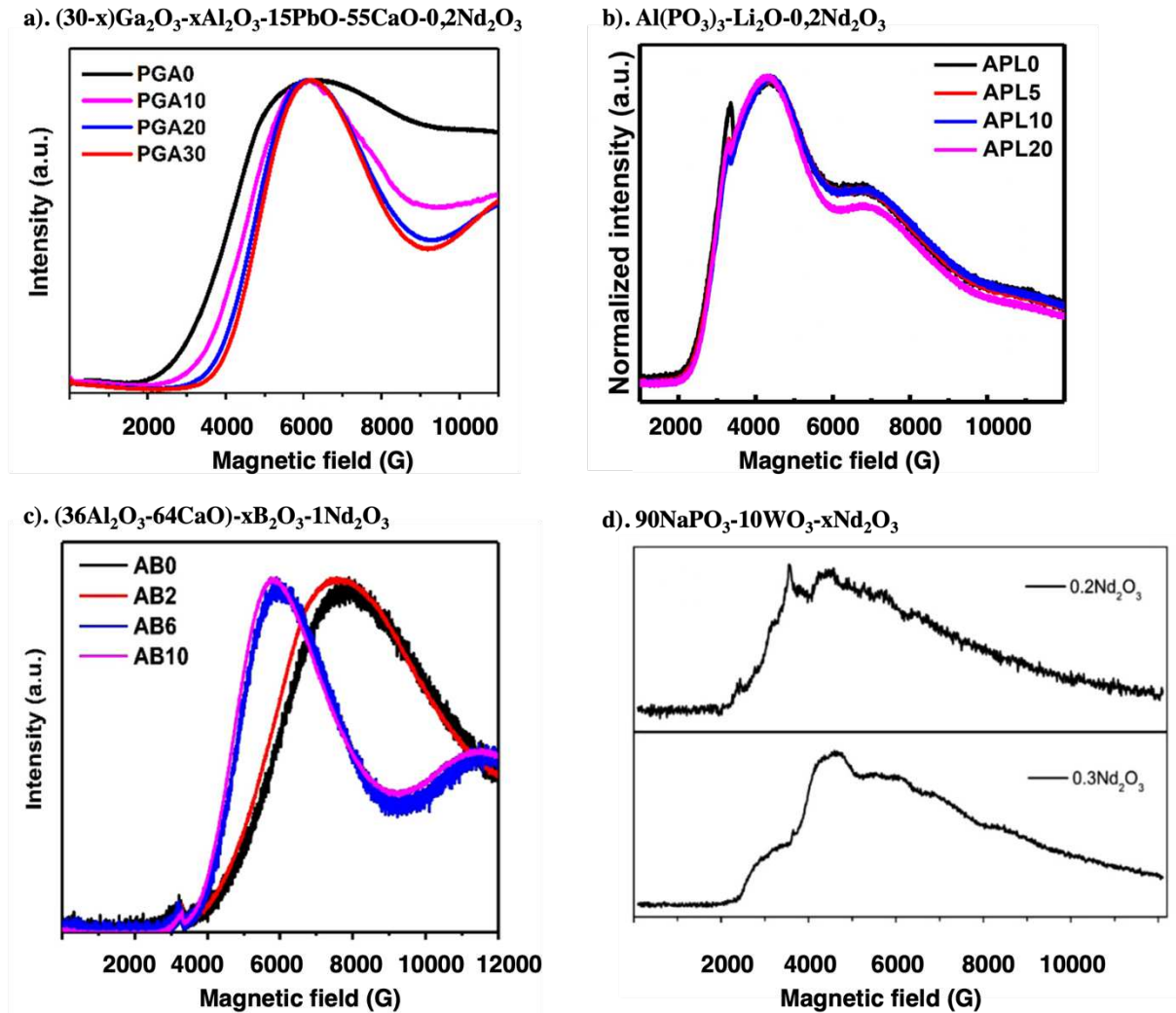


Figure I-1. Spectres EDFs de  $\text{Nd}^{3+}$  en bande X (9 GHz) ( $\pi/2 = 16$  ns, a :  $\tau = 136$  ns, b :  $\tau = 114$  ns, c :  $\tau = 90$  ns, d :  $\tau = 800$  ns pour  $x = 0,2$  et 300 ns pour  $x = 0,3$ ) [9-12].

La Figure I-1a, b, c montre l'effet de différentes compositions sur l'évolution de spectre EDFs du  $\text{Nd}^{3+}$  avec des délais d'écho  $\tau$  très petits (90 - 136 ns) et la Figure I-1d montre l'effet de la concentration de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  sur l'évolution de spectre EDFs du  $\text{Nd}^{3+}$  avec des délais d'écho  $\tau$  très grands (300 et 800 ns). La forme des spectres est très probablement dominée par la partie anisotrope du facteur  $g$  et la composition fait varier la distribution du facteur  $g$  selon le changement de la forme dans le spectre. Il est intéressant de noter qu'avec des délais d'écho grands dans la Figure I-1d, les spectres sont plus déformés par rapport aux spectres avec des délais d'écho petits dans la Figure I-1c. Cependant, en raison de l'existence probable d'effets de



distribution des paramètres du tenseur  $g$ , la simulation des spectres EDFs n'était pas encore réalisée. La nature de signal n'était pas donc très claire.

L'équipe d'Hellmut Eckert a essayé d'identifier les espèces paramagnétique en simulant le spectre 3p-EDFS ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2$  - écho) de  $\text{Yb}^{3+}$  pour le verre de germanofluoroborate [15]. Le spectre et la simulation sont présentés dans la Figure I-2. Ils ont distingué trois signaux par la simulation : C1 (rhombique, situé à 5000 G), C2 (rhombique, situé à 2500 G) et C3 (pic étroit, situé à 3000 G). Ils ont également calculé le ratio C1/C2 en fonction de délai  $T$  (temps entre la deuxième et la trois impulsion). La variation de C1/C2 est dû à différents temps de relaxation spin-spin. Aussi, le ratio C1/C2 a changé en fonction de la composition, suggérant un changement systématique de l'environnement local des espèces de terres rares. Mais, la nature et l'origine de ces signaux n'ont pas été déterminées.

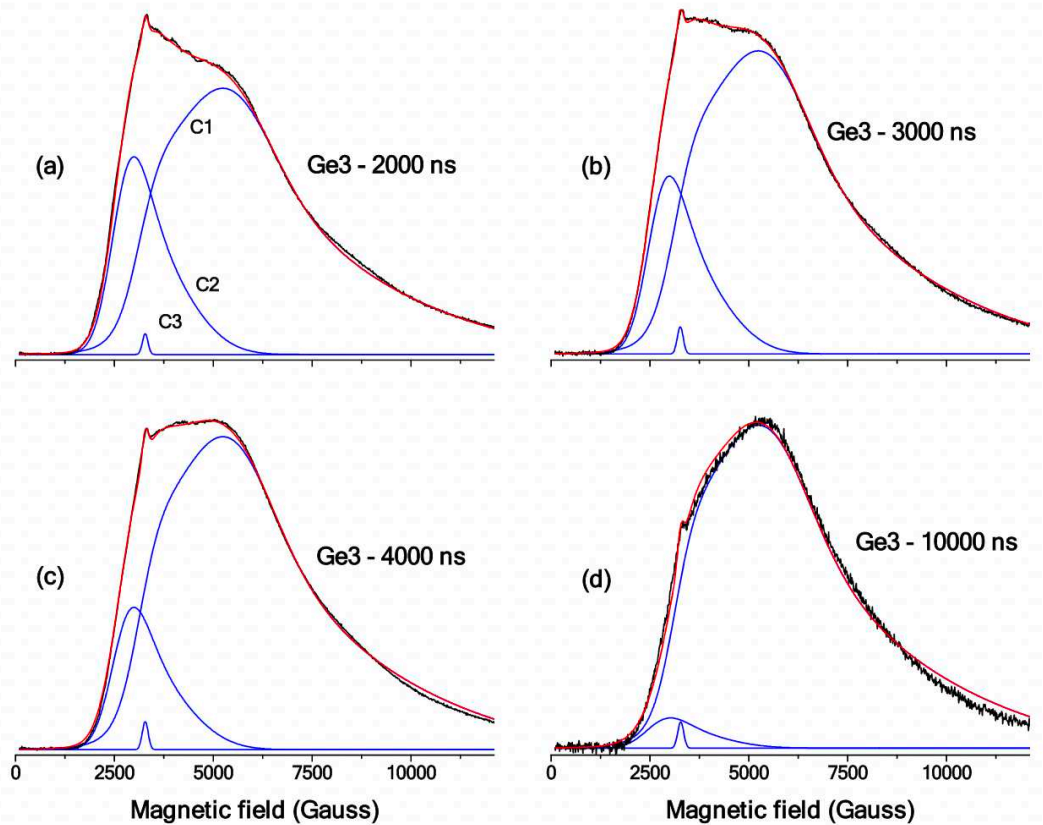


Figure I-2. Spectres et simulation de 3p-EDFS de  $\text{Yb}^{3+}$  en bande X [15]. ( $\tau = 100 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 8 \text{ ns}$ ).

Deux ans plus tard, H. Kamat et al. a étudié le mécanisme de la partition et le regroupement de  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre d'aluminoborosilicate [16]. Ils sont réussis à identifier les différents signaux (S1, S2) dans les spectres de FID-detected RPE de

$\text{Nd}^{3+}$  en variant la concentration de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dopé dans le verre. L'avantage d'utiliser la FID-detected RPE sont qu'elle élimine toute distorsion de la forme du spectre provenant de l'interférence avec l'effet ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) qui est généré des interactions hyperfines et quadripolaires [17-19] et lié à la distribution du temps de relaxation  $T_2$ . Le spectre et la simulation sont présentés dans la Figure I-3.

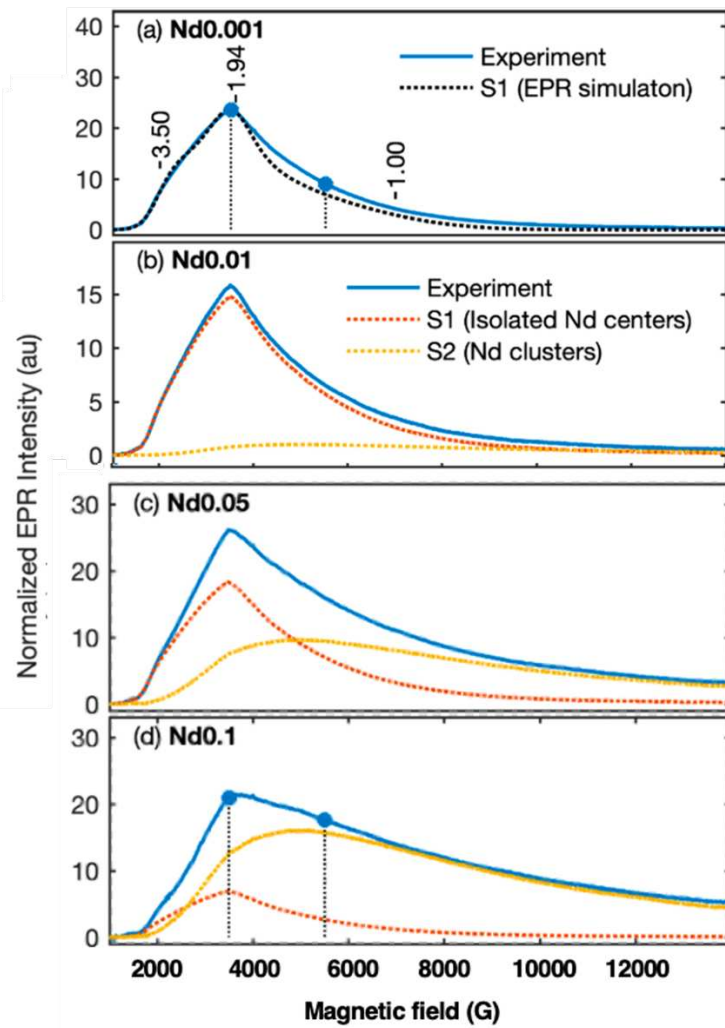


Figure I-3. Spectres et la simulation de FID-detected EPR de  $\text{Nd}^{3+}$  en bande X apportés dans la littérature [16].

Selon les auteurs, dans l'échantillon de faible teneur en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0,001-0,01 mol%), une seule espèce avec un facteur  $g$  rhombique (3,5, 1,94, 1,0) autour de 3500 G (noté S1) est observée sur le spectre FID-detected RPE en bande X qui correspond au centre de  $\text{Nd}^{3+}$  isolé (Nd-O-X, où X est le composant de réseau vitreux, Figure I-4a). Au fur à mesure que la quantité de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  augmente ( $[\text{Nd}_2\text{O}_3] \geq 0,01$  mol%), l'intensité

maximale du signal se déplacement vers champ plus haut, un deuxième composant de signal (noté S2) situé autour de 5500 G est dérivé par la simulation du spectre qui correspond les clusters Nd-Nd couplé par dipôle ( $\text{Nd-O-X-O-Nd}$ ,  $d_{\text{Nd-Nd}} = 4 - 5,5 \text{ \AA}$ , Figure I-4b). Et aussi un troisième composant (noté S3) est estimé lorsque que la concentration de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est plus importante ( $[\text{Nd}_2\text{O}_3] \geq 0,1 \text{ mol\%}$ ) ou une autre source paramagnétique ( $\text{La}_2\text{O}_3$  dans l'article) est ajoutée dans le système du verre. Ce signal est généré par les clusters Nd-Nd ou Nd-La fortement couplé par échange ( $\text{Nd-O-Nd}$  ou  $\text{Nd-O-La-O-Nd}$ ,  $d_{\text{Nd-Nd/La}} = 3 - 4 \text{ \AA}$ , Figure I-4c). La présence de ce signal a été proposée sur la base du calcul de la comparaison entre la somme de concentration de signaux S1 et S2 obtenue par analyse RPE et la concentration totale de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $[\text{S1}+\text{S2}]/[\text{Nd}_2\text{O}_3] < 1$ ). L'absence de ce signal peut être attribuée soit à une faible concentration de S3, soit à des temps de relaxation particulièrement courts. Il peut exiger que la température de détection soit réduite à des niveaux très bas (1 - 2 K) pour pouvoir être observé. De ce fait, le signal S3 ne sera pas abordés en détail dans notre travail. Le schéma représentatif est démontré dans la Figure I-4.

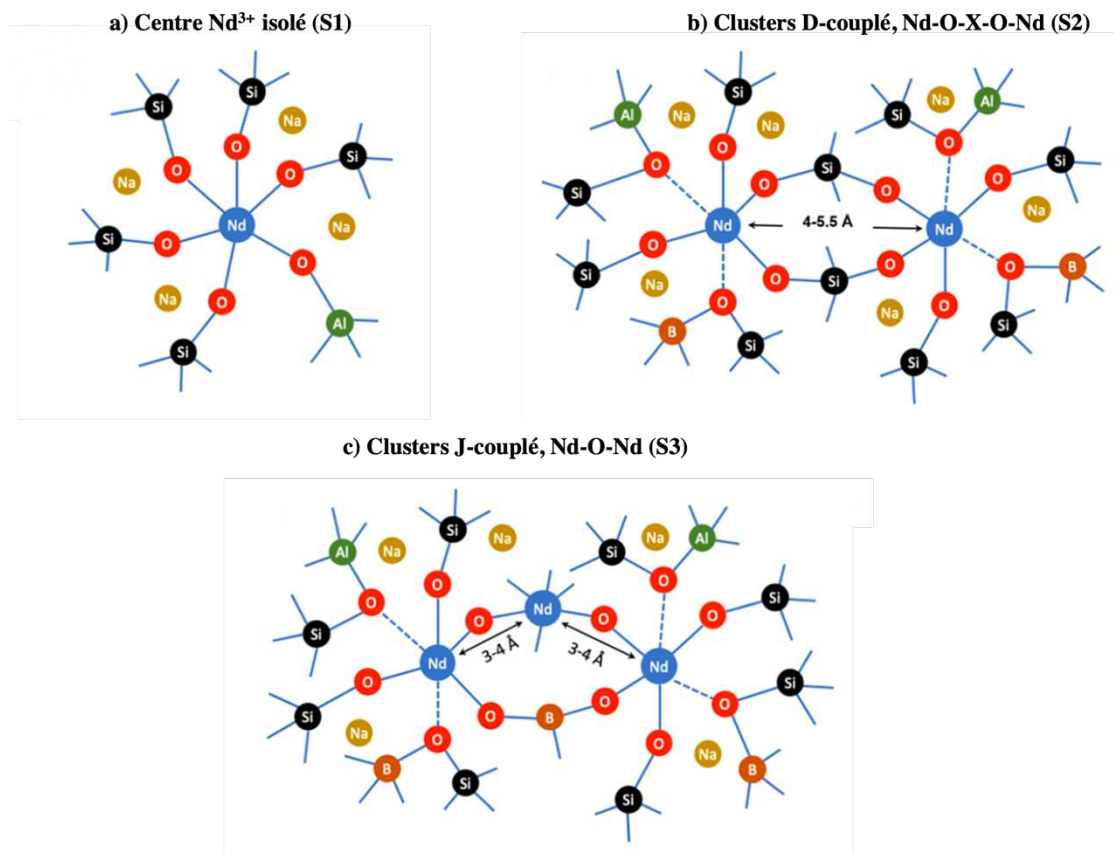


Figure I-4. Structures de coordination proposées pour le  $\text{Nd}^{3+}$  [16].

Deuxièmement, la technique HYSORE a également été utilisé pour comprendre la corrélation entre  $\text{Nd}^{3+}$  et le réseau vitreux (Figure I-5) [10,12,20].

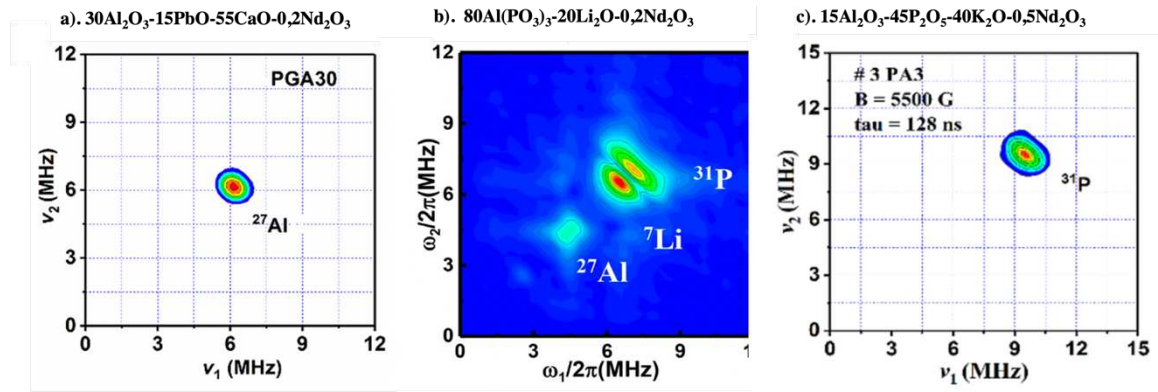


Figure I-5. Spectres HYSORE de  $\text{Nd}^{3+}$  en bande X [10,12,20]. (Paramètres de séquence : a)  $\tau = 96 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 16 \text{ ns}$ ,  $B_0 = 5500 \text{ G}$  ; b)  $\tau = 114 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 16 \text{ ns}$ ,  $B_0 = 3500 \text{ G}$  ; c)  $\tau = 128 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 16 \text{ ns}$ ,  $B_0 = 5500 \text{ G}$ .)

Les Figure I-5a, b, c montrent les spectres HYSORE de  $\text{Nd}^{3+}$  dans trois types de verres différents. Dans la plupart de spectre HYSORE en bande X nous n'observons que la fréquence de Larmor ( $\nu_l$ ) qui est provenant de l'effet Zeeman nucléaire des éléments dans le réseau qui implique que ces éléments sont situés dans des sphères de coordination  $\text{Nd}^{3+}$  en deuxième ordre ou en ordre supérieur (distances de 4 à 8 Å) [11,12,20,21]. Selon H. Kamat [16], les signaux enregistrés à 3500 G et à 5500 G correspondent les signaux S1 et S2, respectivement. Ainsi, dans les Figure I-5a et c, nous devrions observer des interactions hyperfines de S2 (Nd-O-X-O-Nd). Cependant, cette interaction n'a pas été observée dans le spectre HYSORE en band X.

## II Étude de verres NABP par RMN et RPE

### II.1 Synthèse

Quatre systèmes de verre dopés avec 0,5% en masse (qui correspond à une concentration de 0,15% en molaire) de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ont été synthétisés par la technique de trempe d'un fondu afin d'analyser l'effet de la composition sur le changement de réseau. Nous avons choisi doper 0,5% en masse de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  parce que cette concentration est environs le seuil de détection. Des concentrations plus faibles

diminuent l'amplitude de la magnétisation globale disponible, tandis que des concentrations élevées ont tendance à raccourcir le temps de relaxation du système, en accélérant la décroissance de l'écho et entraînant une perte de résolution par la formation du clustering de Nd-Nd (S3) [8,16]. Les données de la synthèse des verres mixtes sont présentées dans la Tableau II-1.

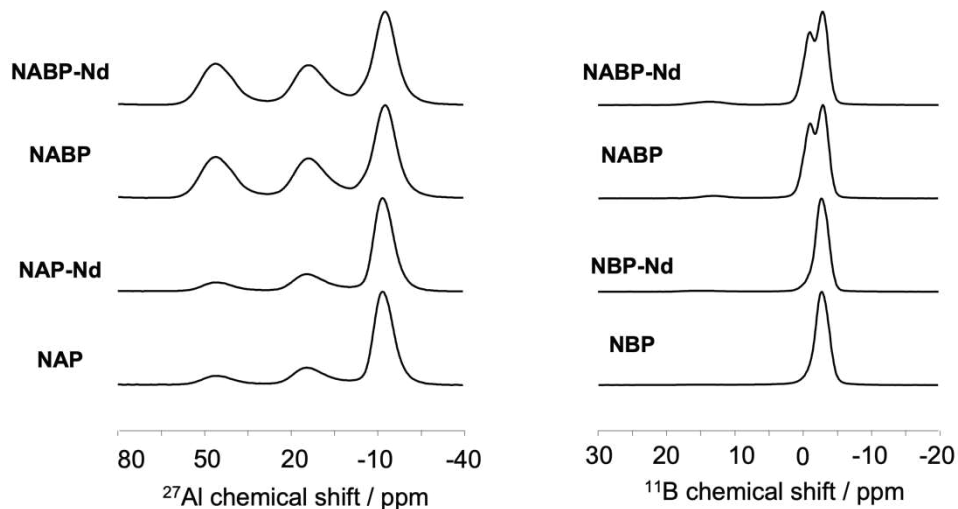
Système	Composition				Condition de fusion (°C/min)	$\Delta m/m$ (%)
	$B_2O_3$ (mol%)	$Al_2O_3$ (mol%)	$NaPO_3$ (mol%)	$Nd_2O_3$ (masse%)		
NaPO <sub>3</sub>	0	0	100		1000°C/20'	1,6
NAP	0	10	90		1200°C/20'	1,4
NBP	10	0	90	0,5	1000°C/20'	1,8
NABP	10	10	80		1200°C/20'	1,5

Tableau II-1. Données de synthèse des verres dopé de  $Nd_2O_3$ .

En ce qui concerne la synthèse du verre sans l'ajout de  $Nd_2O_3$ , les conditions de fusion et la perte de masse n'ont pas changés.

## II.2 Analyse structurale du réseau vitreux par RMN

D'abord, il est intéressant d'estimer l'effet de dopage du  $Nd_2O_3$  sur le réseau vitreux global. Les échantillons sont analysés par RMN 1D et comparés avec les verres sans ajout du  $Nd_2O_3$ . Les spectres sont présentés dans la Figure II-1.



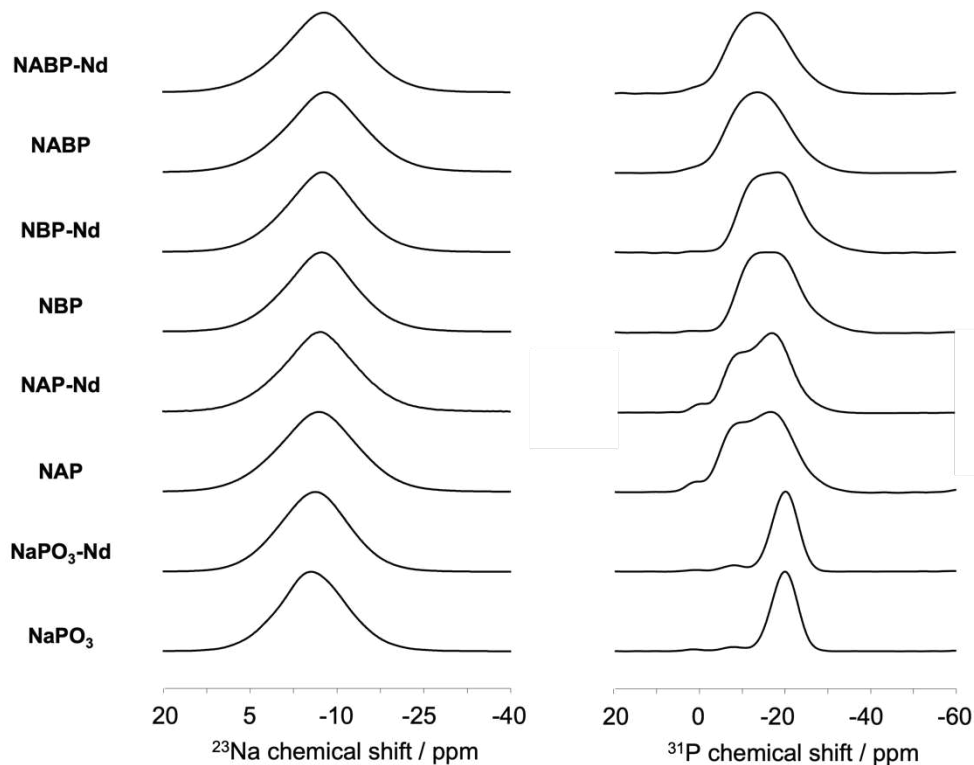


Figure II-1. Spectre RMN 1D des verres sans et avec dopage du  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Sur la Figure II-1, nous n'avons pas observé de différence remarquable des spectres RMN pour le même système du verre. C'est-à-dire que le dopage de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ne permet pas de changer significativement la structure globale du réseau vitreux pour chaque système de verre. De ce fait, nous pouvons utiliser la structure du réseau vitreux que nous avons déterminé dans les chapitres précédents. Les espèces principales du réseau sont illustrés dans le Tableau II-2.

Dans les sections précédentes, nous sommes arrivés à la conclusion très importante que dans les verres de phosphate, il existe une forte corrélation entre la valeur de  $T_g$  et le degré de réticulation du réseau. D'après le Tableau II-2, nous considérons que le degré de réticulation du réseau suit l'ordre  $\text{NaPO}_3 < \text{NBP} < \text{NAP} < \text{NABP}$  selon la température de transition vitreuse.

Échantillon	Espèces phosphates	Espèces aluminates	Espèces borates	$T_g$ ( $\pm 5$ °C)
$\text{NaPO}_3$	Q <sup>2</sup> (93%), Q <sup>1</sup> (7%)	-	-	287
10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -90NaPO <sub>3</sub> (NAP)	Q <sup>1</sup> <sub>2Al</sub> (43%), Q <sup>1</sup> <sub>1Al</sub> (25%), Q <sup>2</sup> (25%)	AlO <sub>6</sub>	-	399
10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -90NaPO <sub>3</sub> (NBP)	Q <sup>1</sup> <sub>1B</sub> (38%), Q <sup>2</sup> (30%), Q <sup>1</sup> <sub>2B</sub> (26%),	-	BO <sub>4</sub>	342
10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 80NaPO <sub>3</sub> (NABP)	Inconnu	AlO <sub>6</sub> (43%), AlO <sub>5</sub> (30%), AlO <sub>4</sub> (27%)	BO <sub>4</sub> (94%), BO <sub>3</sub> (6%)	448

Tableau II-2. Structure de réseau vitreux de quatre systèmes de verre déterminés par RMN.

### II.3 Analyse structurale de $\text{Nd}^{3+}$ par RPE

#### II.3.i Structure à ordre local (EDFS)

Les spectres EDFs ont été enregistrés à deux fréquences d'excitation, en bande X (9,4 GHz) et bande Q (34 GHz), pour plusieurs raisons : La première consiste à augmenter l'intensité du signal et à améliorer la résolution du spectre. La seconde consiste à essayer de distinguer les différentes origines de signaux dans le spectre. Le troisième consiste à compléter les phénomènes qui n'ont pas été observés dans les études précédentes. Parce que le temps de relaxation d'électron libre de néodyme est tellement court (en ordre de centaines nanosecondes). Les expériences dans la littérature étaient réalisées à 5 - 10 K [9-12,20].

## II.3.i.a EDFS en bande X

D'abord, les résultats des spectres en bande X seront discutés. La comparaison du spectre des quatre systèmes est montrée dans la Figure II-2 et l'effet de délai d'écho sur les spectres est présenté dans la Figure II-3.

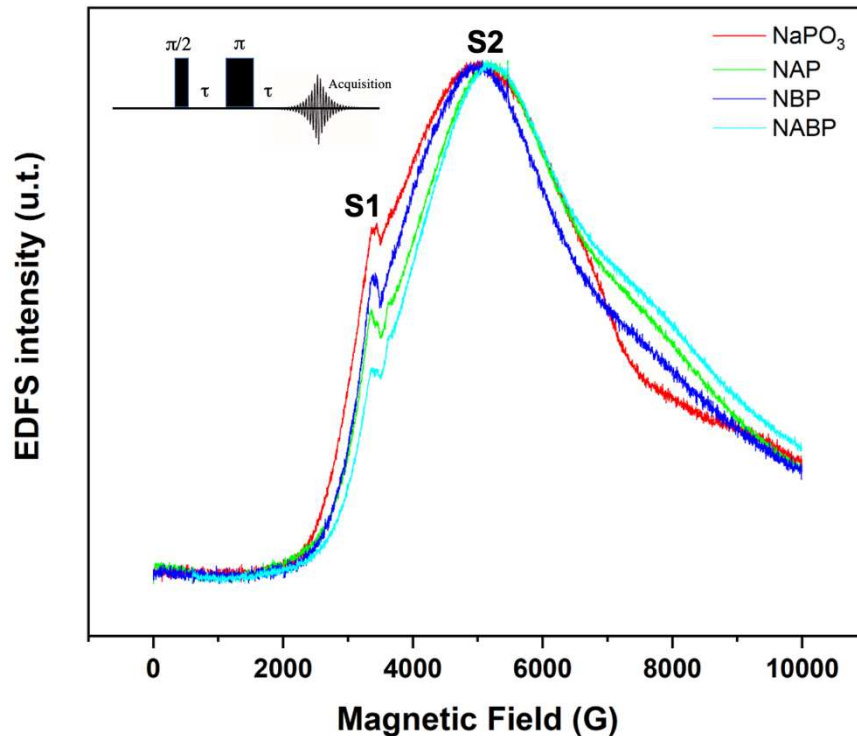


Figure II-2. Spectres EDFS en bande X de quatre systèmes de verre ( $\tau = 124$  ns,  $\pi/2 = 16$  ns).

Sur la Figure II-2, une tendance similaire décrite dans les Figure I-1a, b, c a été observée pour les systèmes présentés dans ce travail. En premier lieu, l'aspect large des spectres est dû au désordre topologique inhérent à la phase amorphe. C'est presque un point commun que le verre puisse apparaître dans différents types de spectroscopies, telles que la RMN, la RPE et la spectroscopie Raman [22]. Deuxièmement, aucun écho de spin électronique n'est détecté à bas champ (1000 G), ce qui est cohérent avec l'absence de regroupement de terres rares (faible couplage d'échange entre les ions  $\text{Nd}^{3+}$ ). Il est peu probable que des paires d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  fortement couplées par échange soient observables avec la méthode RPE en raison de leurs courts temps de relaxation [13,15,22,23]. Enfin, en première approximation, nous pouvons également observer deux signaux S1 ( $\text{Nd}^{3+}$  isolé) et S2 ( $\text{Nd-O-X-O-Nd}$ ) comme dans la littérature (Figure I-3 et Figure I-4). Le champ magnétique et le facteur



$g$  déterminé sur l'intensité maximale de signaux déterminés par spectre est montrés dans le Tableau II-3.

Echan.	S1		S2	
	$B_0$ (G)	$g$	$B_0$ (G)	$g$
NaPO <sub>3</sub>	3400	2,04	5000	1,39
NAP	3360	2,06	5150	1,35
NBP	3400	2,04	5000	1,39
NABP	3360	2,06	5200	1,34

Tableau II-3. Paramètres de signaux S1 et S2 déterminés par spectre EDFs.

En général, les valeurs de facteur  $g$  de S1 et de S2 n'ont pas varié en fonction de la composition et elles sont en accord avec la littérature [16], ce qui signifie que l'environnement chimique de  $\text{Nd}^{3+}$  n'a pas modifié significativement par rapport au changement de systèmes. Lorsque nous comparons les spectres dans les différents systèmes, le ratio S1/S2 suit l'ordre  $\text{NaPO}_3 > \text{NBP} > \text{NAP} > \text{NABP}$ . Ce ratio est déterminé dans un premier temps par le ratio de l'intensité maximale de signal S1 et S2. Il peut être indiquer la proportion relative des espèces  $\text{Nd}^{3+}$  isolé et des espèces Nd-O-X-O-Nd. Cela peut être signifier qu'il y a plus de  $\text{Nd}^{3+}$  isolé dans le verre  $\text{NaPO}_3$  et plus de clusters Nd-Nd couplé par dipôle dans le verre NABP. Cela peut être corrélé dans une certaine mesure avec le degré de réticulation du verre selon le Tableau II-1. Plus le degré de réticulation du verre est élevé, plus le mouvement du  $\text{Nd}^{3+}$  dans le réseau est difficile et plus il est probable que des zones de  $\text{Nd}^{3+}$  non homogènes se forment.

Ensuite, différents délais d'écho ont également été testés dans chaque système du verre. Les résultats sont présentés dans Figure II-3.

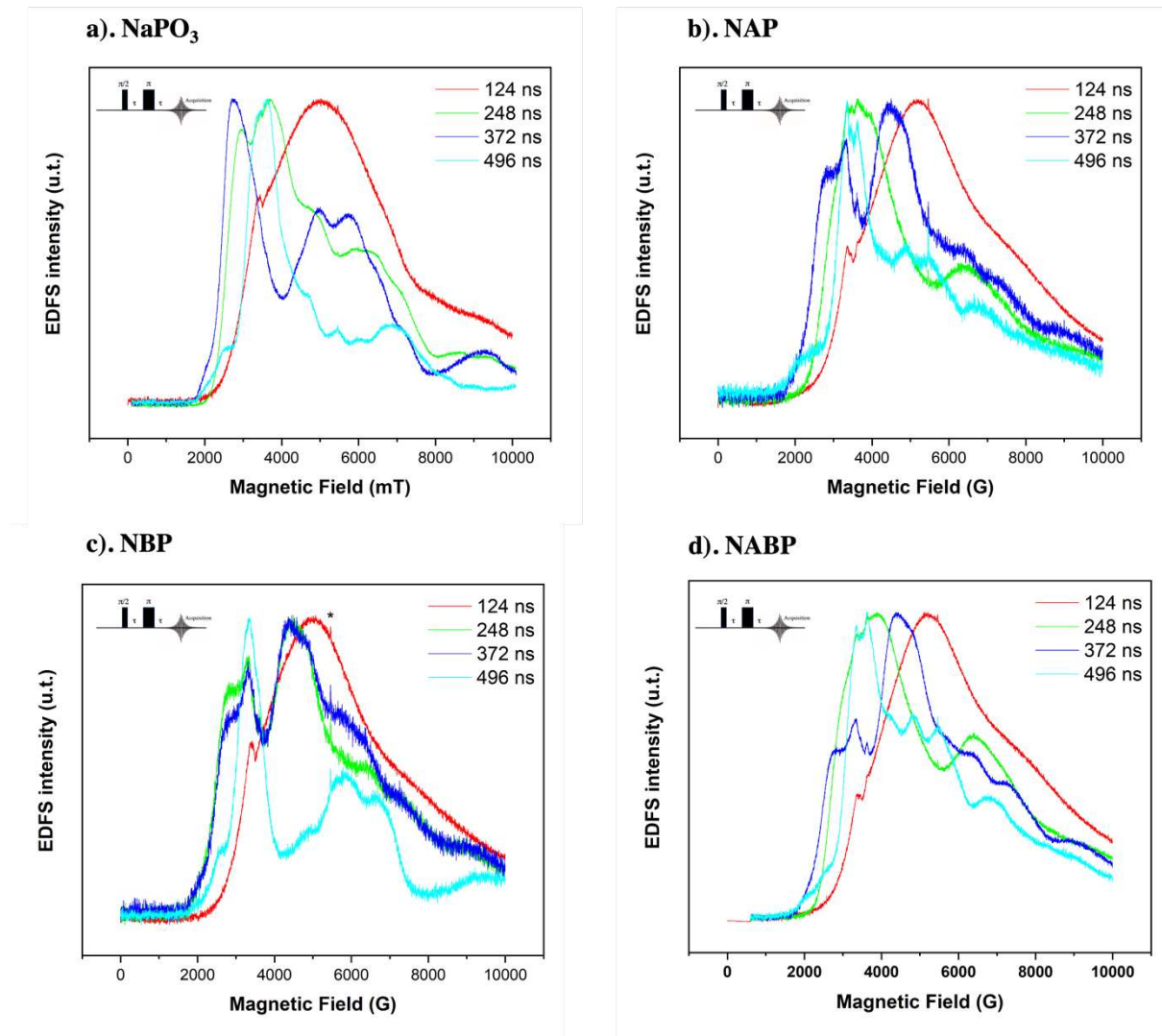


Figure II-3. Spectres EDFs en bande X de verres (a)  $\text{NaPO}_3$ , (b) NAP, (c) NBP et (d) NABP avec  $\tau$  différents.

Sur la Figure II-3, lorsque le temps de délai ( $\tau$ ) augmente, la forme du spectre avec un délai élevé (496 ns) est similaire avec le spectre avec un délai élevé (300 et 800 ns) dans la littérature (Figure I-1d) [9]. Nous avons observé des formes de spectres fortement déformés et une perte significative de l'intensité des signaux. Ces distorsions du spectre proviennent des effets hyperfines interférents, dépendants du champ, dus aux interactions hyperfines avec les noyaux magnétiques, comme  $^{10/11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , et  $^{31}\text{P}$  dans les verres [8] et les interactions entre les différents spins ont des temps de relaxation complètement différents et donc des sensibilités différentes au délai, ce qui entraîne un changement dans la contribution de chaque interaction au spectre [24]. En résumé, la distribution de l'élargissement du facteur  $g$  est significativement affectée par une distribution de  $T_2$ .

II.3.i.b EDFs en bande Q

Les échantillons ont été également analysés en bande Q. La comparaison de spectre de quatre systèmes du verre est montrée dans la Figure II-4 et l'effet de délai d'écho est présenté dans la Figure II-5.

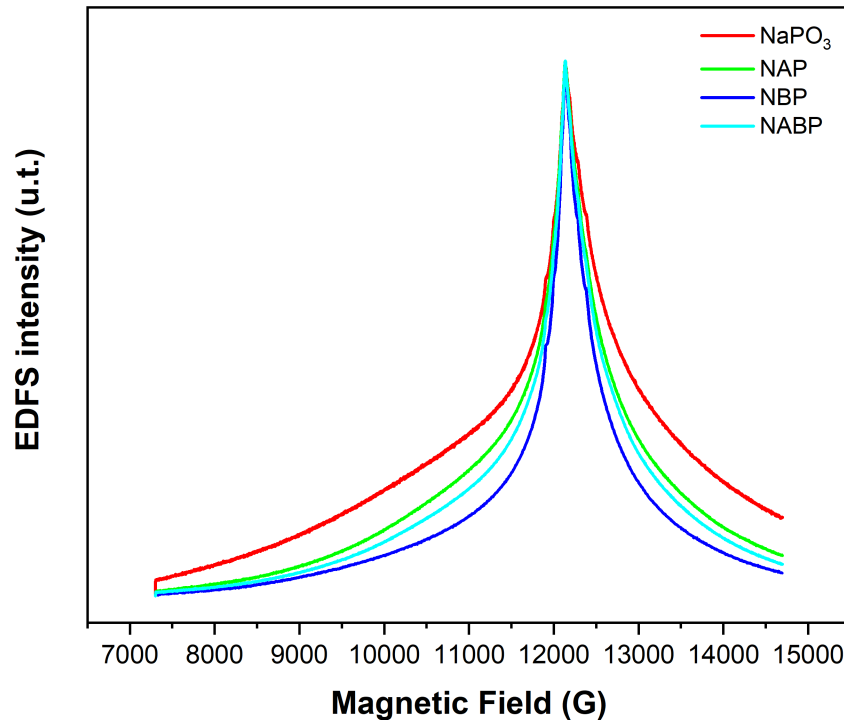


Figure II-4. Spectres EDFs en bande Q de verres (a)  $\text{NaPO}_3$ , (b) NAP, (c) NBP et (d) NABP ( $\tau = 148 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 16 \text{ ns}$ ).

Sur la Figure II-4, une forme de spectre totalement différente a été observé par rapport aux spectres EDFs en bande X. En premier lieu, l'intensité maximale a été observé avec une valeur de facteur  $g$  de 2,0020 (12135 G) pour tous les échantillons. Ce phénomène dû à l'augmentation du champ magnétique appliqué, qui rend l'effet Zeeman d'électron dominant par rapport aux autres interactions ( $H_{EZ} > H_{NZ} \gg H_{HF}, H_Q \dots$ ) puisque, seul l'effet Zeeman est proportionnel à  $B_0$  (Chapitre I Équation II-22). De ce fait, la distorsion de spectre issue des autres interactions (Effet ESSEM, Electron Spin Echo Envelope Modulation) est considérablement réduite dans le spectre EDFs en bande Q et le signal S1 et S2 ne peut pas être distingué. En deuxième lieu, en comparant les spectres de chaque système du verre, la largeur du signal ( $\Delta B_0$ ) suit l'ordre  $\text{NaPO}_3 > \text{NAP} > \text{NABP} > \text{NBP}$ . Cela signifie que le changement de l'asymétrie de  $\text{Nd}^{3+}$  ions parce que plus le pic est étroit, plus le  $\text{Nd}^{3+}$  est symétrique [12].

Cependant, les informations sur la complexité du réseau vitreux ne peuvent pas être résolu par le spectre EDFS en bande Q.

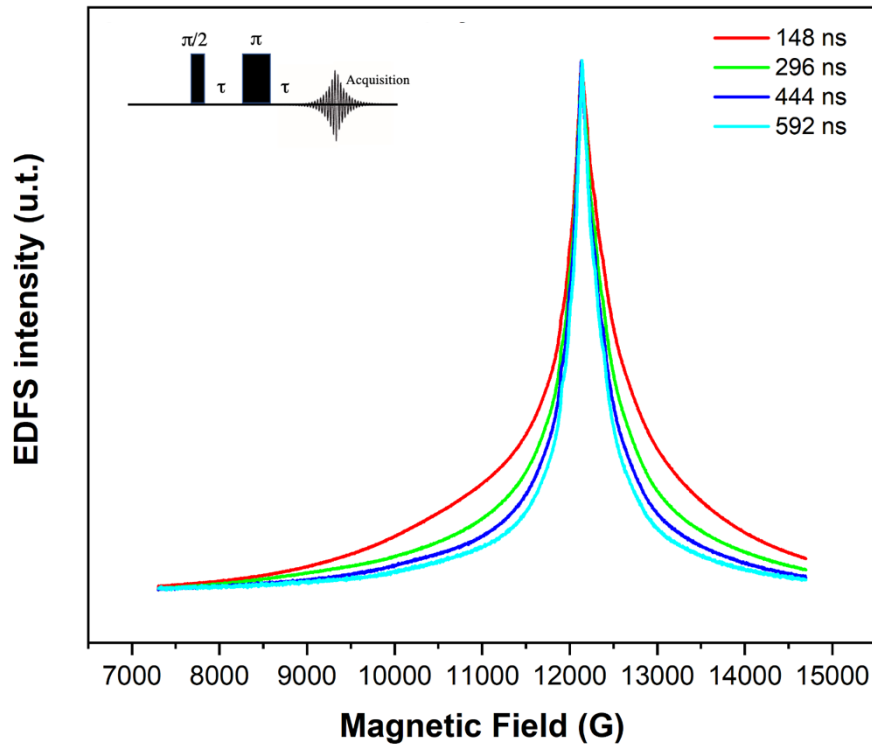


Figure II-5. Spectres EDFS en bande Q avec différents  $\tau$  de verre NABP.

Sur la Figure II-5, l'effet de délai sur le spectre EDFS a été analysé. Cependant, les spectres n'ont pas été déformés comme nous avons vu dans les spectres EDFS en bande X. Seulement la largeur de signal a été réduite en fonction de l'augmentation de délai. Ce phénomène dû à l'effet de  $T_2$ . Au fur à mesure que le délai d'écho augmente, l'effet ESEEM devient encore plus faible et l'effet Zeeman d'électron devient plus en plus dominé. L'élargissement de pic devient donc moins évident.

### II.3.ii Structure à distance moyenne (HYSCORE)

#### II.3.ii.a HYSCORE en bande X

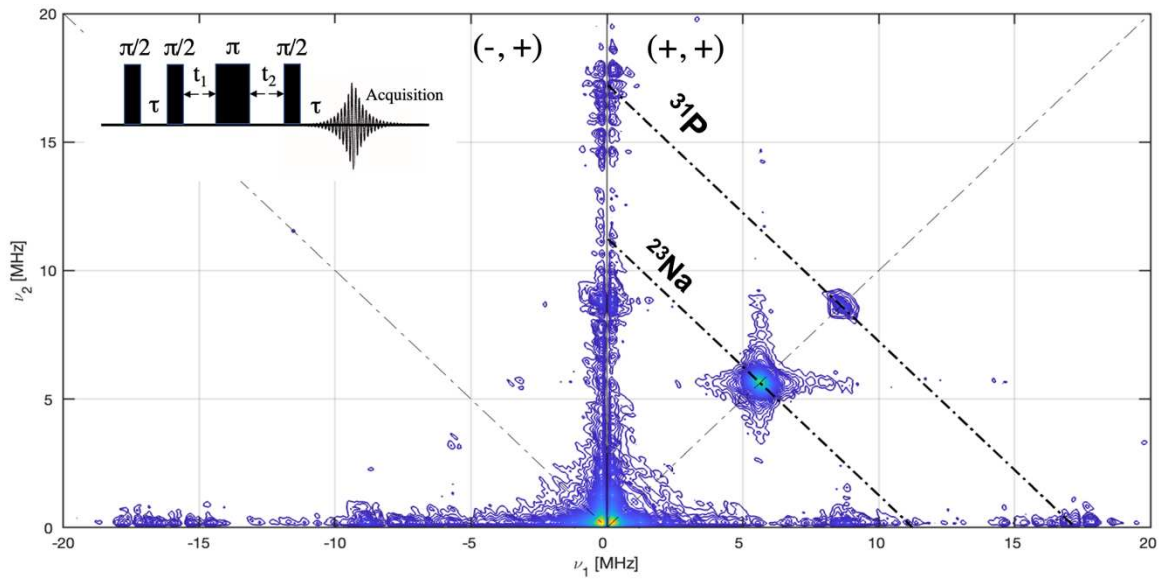
Nous avons choisi à enregistrer les spectres HYSCORE en bande X à 5000 G (Figure II-6) dans un premier temps parce que le signal S2 est le signal majoritaire pour tous nos échantillons en bande X. En tant que mise en place commune, des expériences (HYSCORE) ont été enregistrées à basse température (8K) en utilisant une séquence de quatre impulsions ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$  - écho) avec des longueurs d'impulsion  $\pi/2$  et  $\pi$  de 16 ns et 32 ns respectivement. Le délai,  $\tau = 124$  ns,

a été choisi comme optimal pour éliminer les effets de « blind spot ». La fréquence de Larmor des noyaux présents dans les échantillons sont présentés sur Tableau II-4.

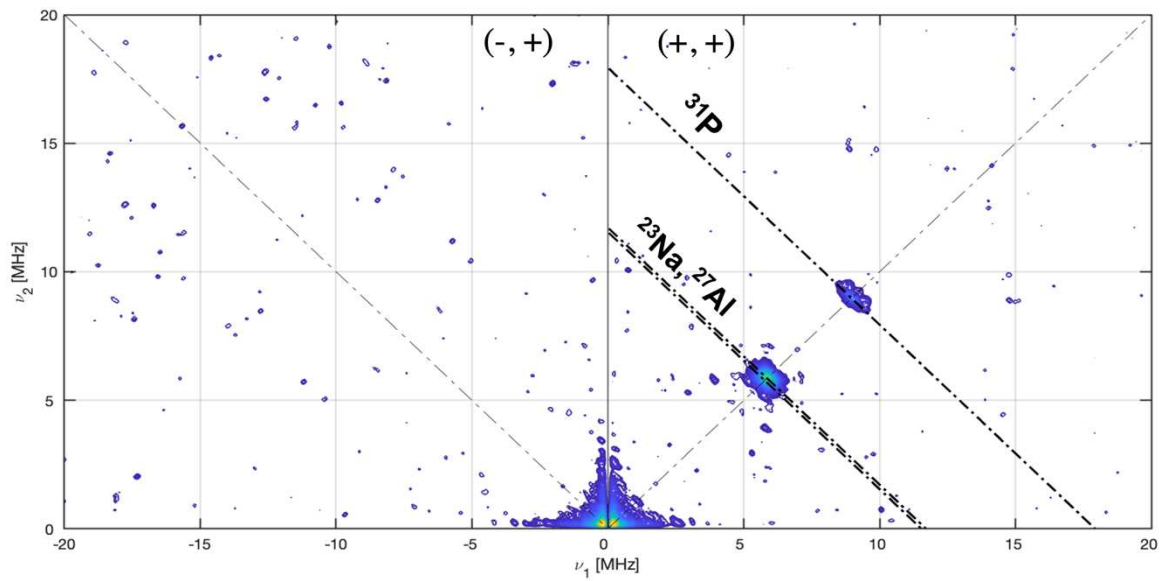
Noyau	Fréquence de Larmor $\nu_I$ (MHz)		
	3500 G	5000 G (bande X)	12135 G (bande Q)
<sup>10</sup> B	1,6	2,3	5,5
<sup>23</sup> Na	3,9	5,6	13,5
<sup>27</sup> Al	3,9	5,6	13,5
<sup>11</sup> B	4,8	6,9	16,6
<sup>31</sup> P	6,0	8,6	20,8
<sup>143</sup> Nd	0,8	1,1	2,8
<sup>145</sup> Nd	0,5	0,7	1,7

Tableau II-4. Fréquence de Larmor des noyaux dans les échantillons.

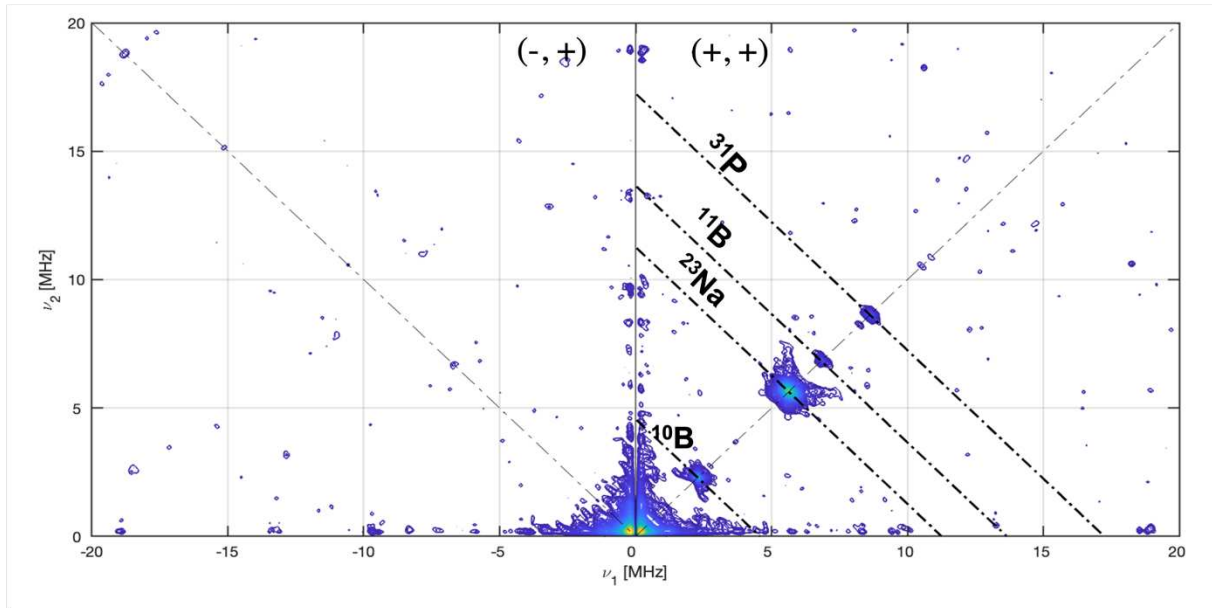
**a).  $\text{NaPO}_3$**



**b). NAP**



**c). NBP**



**d). NABP**

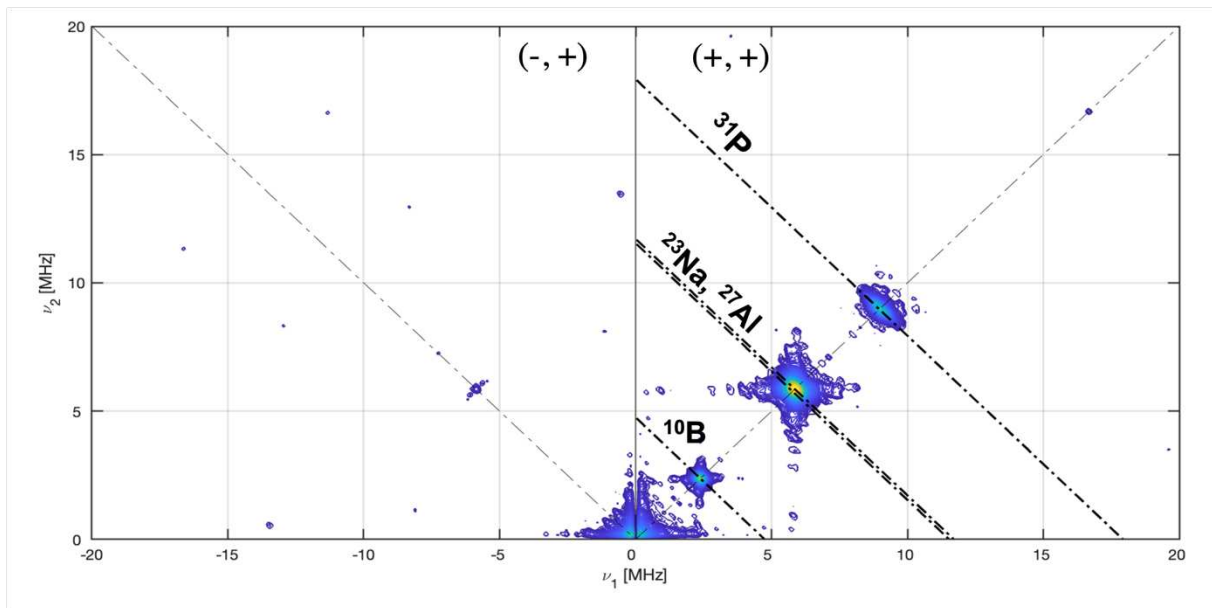


Figure II-6. Spectres HYSORE en bande X de verres (a)  $\text{NaPO}_3$ , (b)  $\text{NAP}$ , (c)  $\text{NBP}$  et (d)  $\text{NABP}$  ( $\tau = 124 \text{ ns}$ ,  $\pi/2 = 16 \text{ ns}$ ).

Sur la Figure II-6, dans le quadrant (+, +), nous n'avons observé que des pics croisés situés aux fréquences de Larmor de noyaux sur la diagonale, ce qui est cohérent dans la littérature. Le couplage hyperfin est donc invisible et la présence de signal S1 et S2 ne peut pas être prouvée par spectre HYSORE en bande X. Cependant, selon H. Kamat [16], une partie de cation du formateur de réseau est situé

à la seconde sphère de coordination de  $\text{Nd}^{3+}$  et cette structure doit avoir l'interaction hyperfine présente.

Pour le verre  $\text{NaPO}_3$ , dans le quadrant (+, +), deux pics sont observés sur la diagonale à 5,6 et 8,6 MHz qui correspondent aux fréquences de Larmor de noyaux  $^{23}\text{Na}$  et  $^{31}\text{P}$  respectivement. Le pic de  $^{23}\text{Na}$  est sous forme d'une croix dû à l'effet quadripolaire de sodium.

Pour le verre NAP, dans le quadrant (+, +), le pic sur la diagonale à 5,6 MHz qui correspond aux noyaux  $^{23}\text{Na}$  et/ou  $^{27}\text{Al}$  parce que la fréquence de Larmor de ces deux noyaux est tellement proche que nous n'arrivons pas les distinguer et un autre pic à 8,6 MHz correspondant au noyau  $^{31}\text{P}$ .

Pour le verre NBP, dans le quadrant (+, +), quatre pics sont observés sur la diagonale à 2,3, 5,6, 6,9 et 8,6 MHz qui correspondent aux noyaux  $^{10}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}/^{27}\text{Al}$ ,  $^{10}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$  respectivement. Le pic de  $^{23}\text{Na}$  et de  $^{10}\text{B}$  est sous forme d'une croix dû à l'effet quadripolaire.

Pour le verre NABP, trois pics sont observés sur la diagonale à 2,3, 5,6 et 8,6 MHz qui correspondent aux noyaux  $^{10}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}/^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  respectivement. Nous avons observé également l'effet quadripolaire de  $^{10}\text{B}$  et de  $^{23}\text{Na}/^{27}\text{Al}$  dans le spectre.

Le spectre HYSORE en bande X ne montre pas l'interaction hyperfine entre l'électron de  $\text{Nd}^{3+}$  et les noyaux environnants. Mais le signal de  $^{23}\text{Na}$  montre une contribution quadripolaire différente dans les différents systèmes du verre.

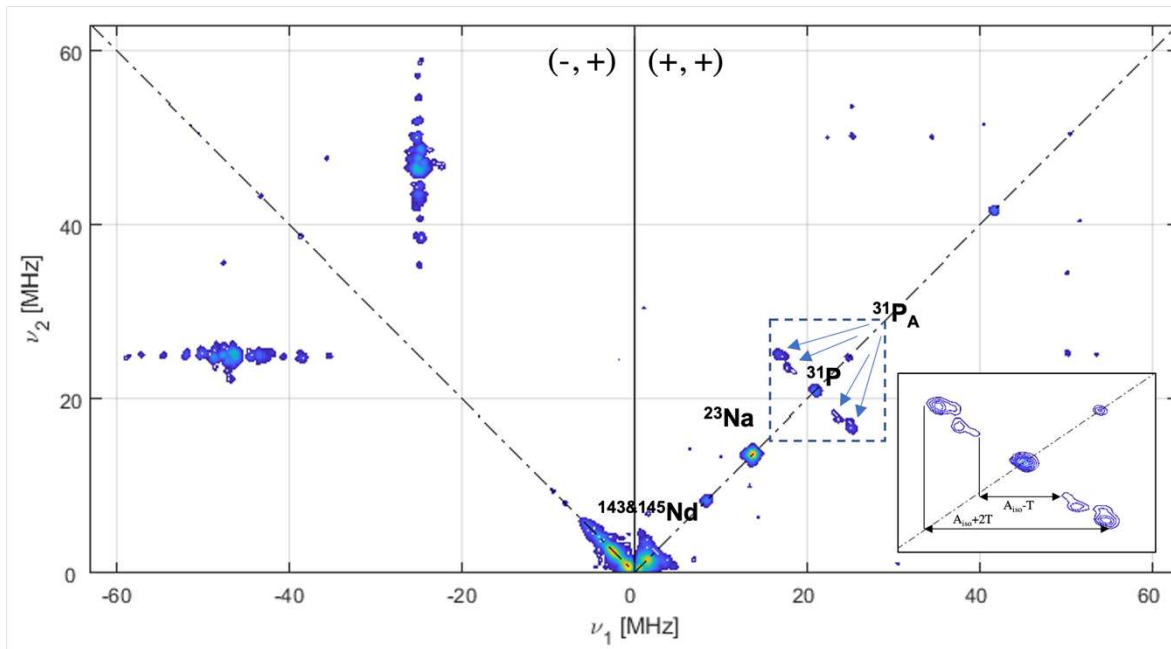
### *II.3.ii.b HYSORE en bande Q*

Nous avons choisi à enregistrer les spectres HYSORE en bande Q à 12135 G (Figure II-4) parce que l'intensité du signal est maximale à ce champ magnétique.

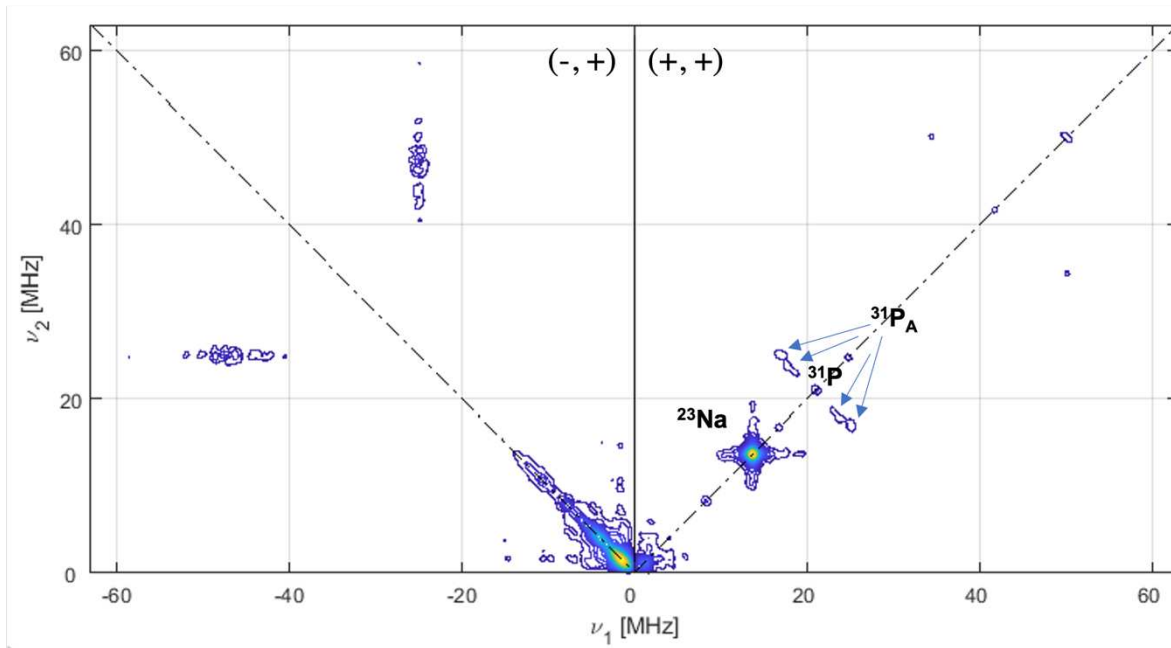
Deux valeurs de délais (148 ns et 180 ns) ont été réalisés pour les expériences HYSORE en bande Q (Figure II-7) parce que dans les échantillons contenant plusieurs sites (S1 et S2), les intensités des échos de spin (et donc les intensités des signaux HYSORE) peuvent être déformées par les temps de relaxation spin-spin dépendant du champ magnétique comment nous avons vu dans le spectre EDFs (Figure II-3 et Figure II-5).



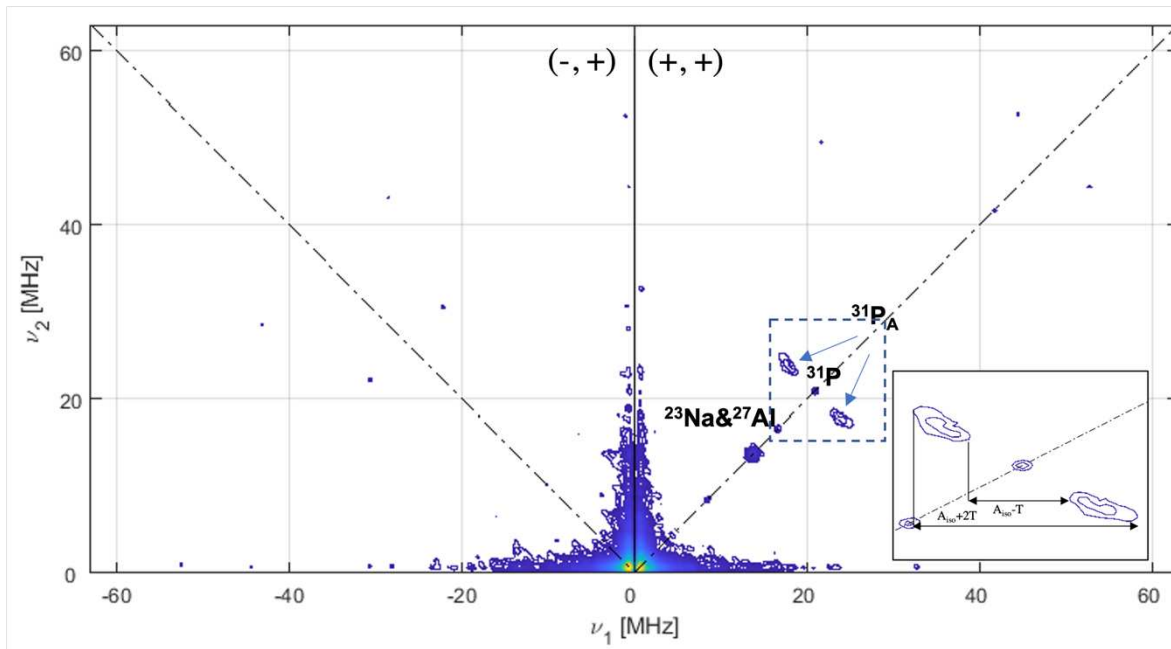
**a1).  $\text{NaPO}_3$   $\tau = 148$  ns**



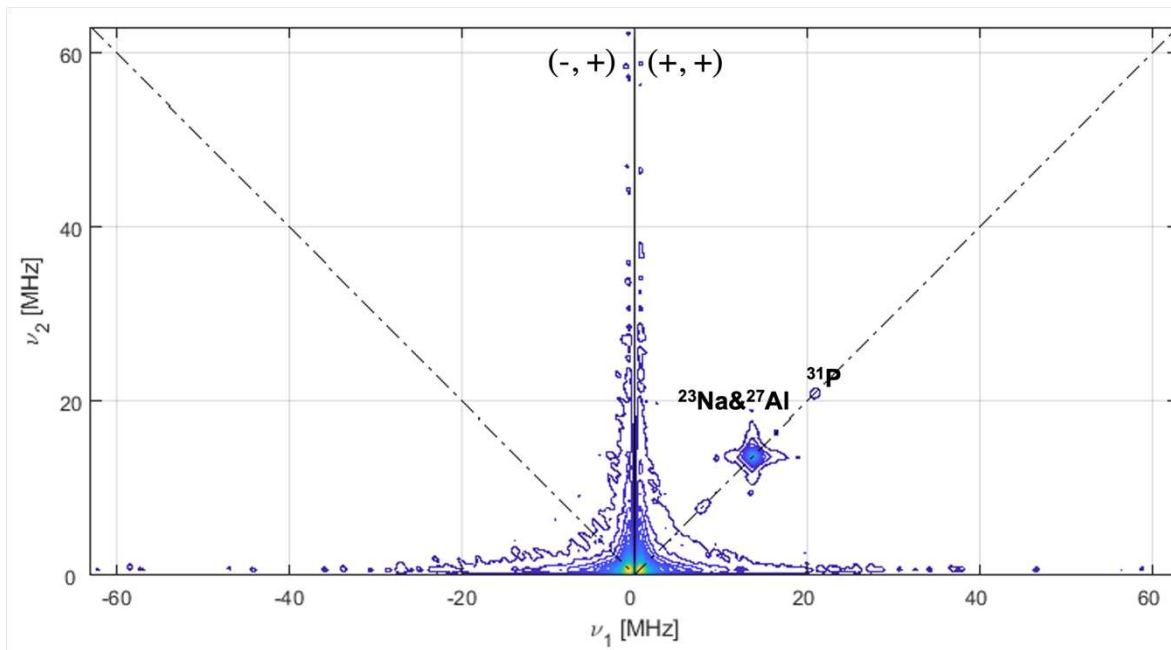
**a2).  $\text{NaPO}_3$   $\tau = 180$  ns**



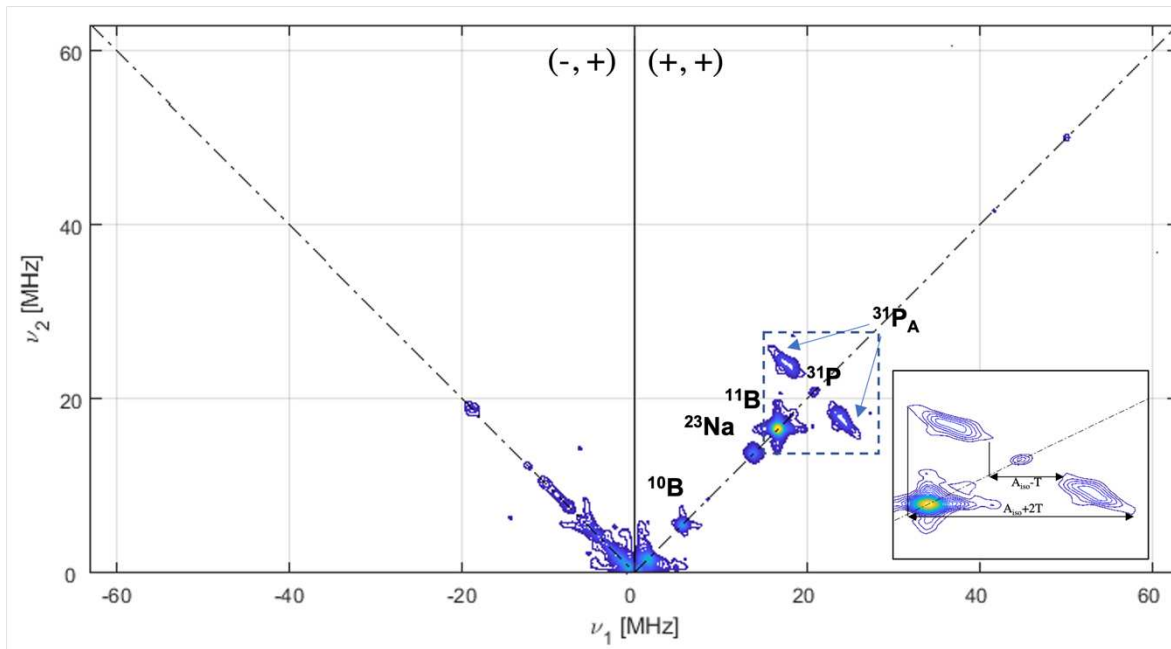
**b1). NAP  $\tau = 148$  ns**



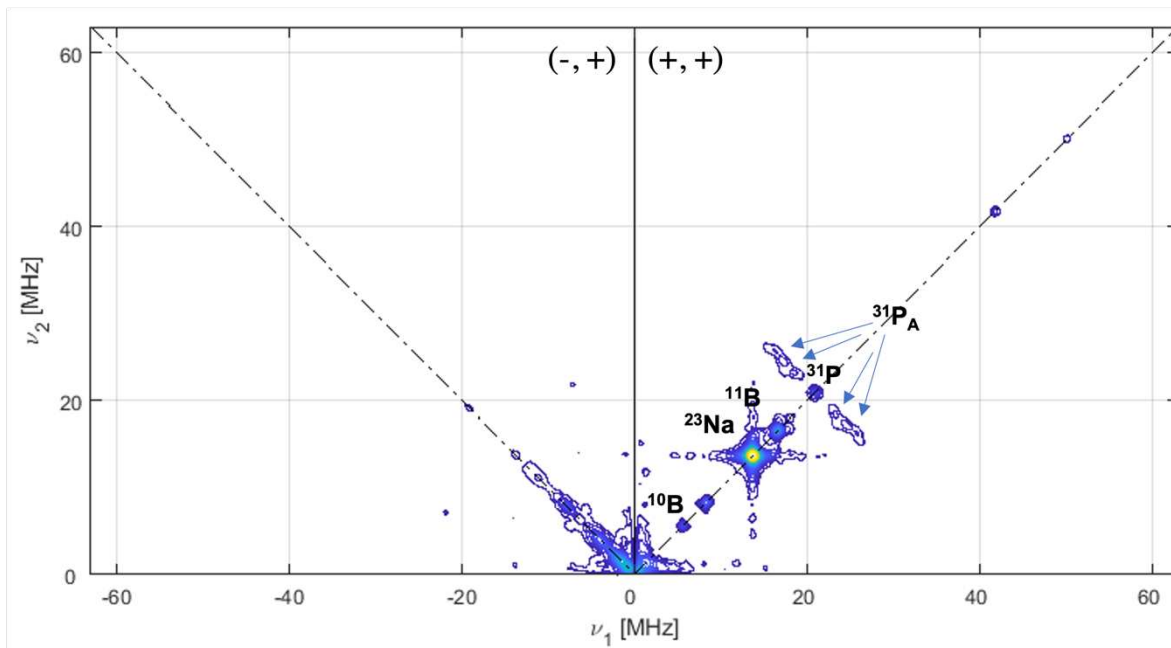
**b2). NAP  $\tau = 180$  ns**



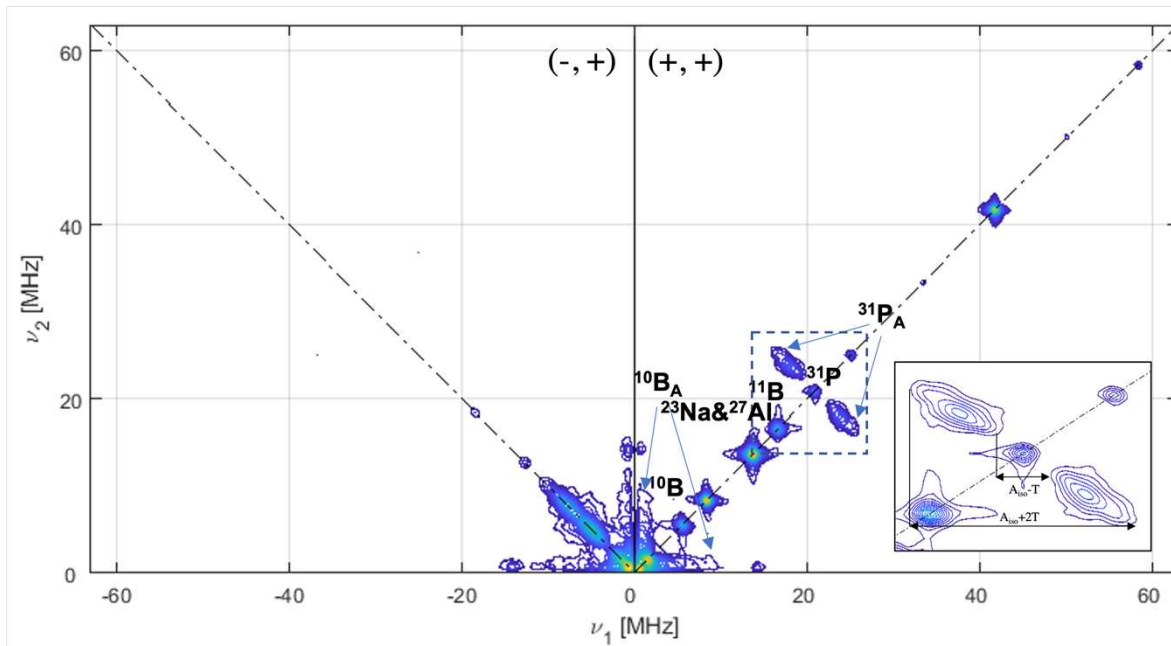
**c1). NBP  $\tau = 148$  ns**



**c2). NBP  $\tau = 180$  ns**



**d1). NABP  $\tau = 148$  ns**



**d2). NABP  $\tau = 180$  ns**

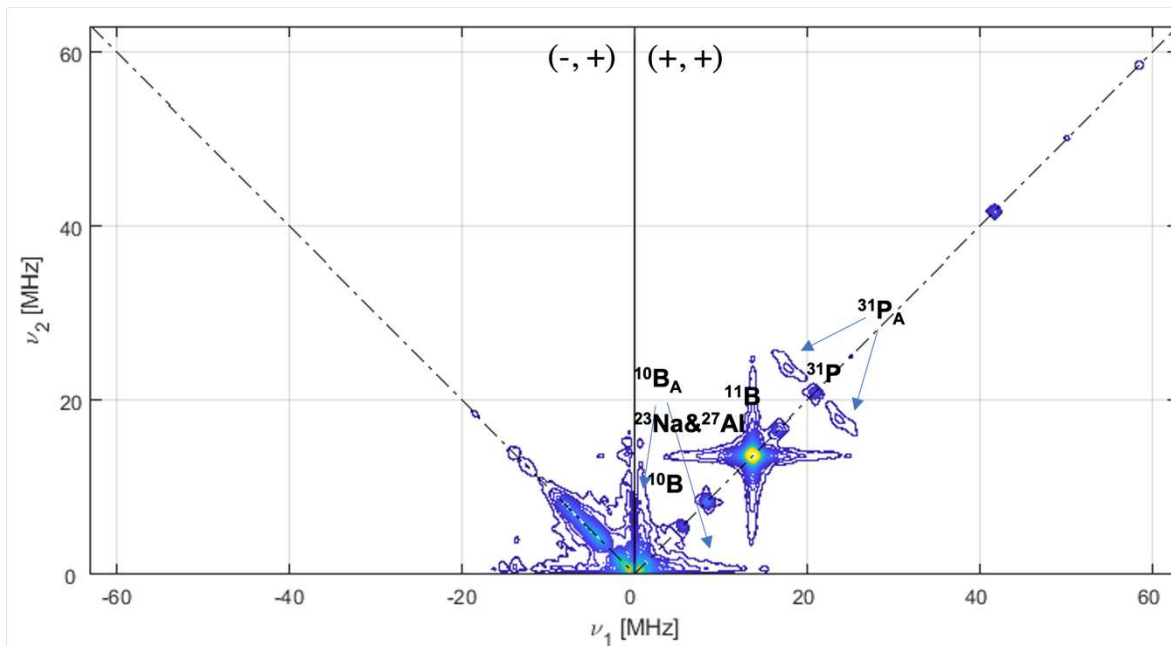


Figure II-7. Spectres HYSCORE de verres (a1)  $\text{NaPO}_3$ , (b1)  $\text{NAP}$ , (c1)  $\text{NBP}$  et (d1)  $\text{NABP}$  avec un délai de 124 ns et  $t$  de 180 ns (a2, b2, c2 et d2).

Dans les spectres HYSCORE en bande Q, des pics correspondant aux fréquences de Larmor ont été également observés. En plus, des pics croisés supplémentaires ont été observés qui n'ont pas été observés dans le spectre HYSCORE en bande X.

Pour le verre  $\text{NaPO}_3$ , il existe plusieurs pics sur la diagonale dans le quadrant (+, +). Cependant seul les pics à 1,7, 2,8, 13,5, 20,8 et 41,6 MHz ont été identifiés, et ils correspondent aux noyaux  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{31}\text{P}$  à cohérence de simple quantum (SQC), respectivement. Au moins deux paires de pics croisés séparés de 5,9 et 9,5 MHz à la fréquence de Larmor de  $^{31}\text{P}$  sont observé (noté  $^{31}\text{P}_A$ , A représente l'interaction hyperfine).

Ensuite, en comparant les spectres avec les délais d'écho différents, le signal du  $^{23}\text{Na}$  a été largement augmenté. Or, le couplage hyperfin a été moins évident avec ce deuxième délai.

Pour le verre NAP, nous avons observé les pics croisés à 14,5 MHz et à 20,8 MHz, qui correspondent la fréquence de Larmor nucléaire de  $^{23}\text{Na}/^{27}\text{Al}$  et de  $^{31}\text{P}$ , respectivement, sur la diagonale dans le quadrant (+, +). Alors, l'intensité de signaux est beaucoup faible que celle de verre  $\text{NaPO}_3$  avec la même condition expérimentale. Ensuite, plusieurs paires de pics croisés séparés à la fréquence de Larmor de  $^{31}\text{P}$  sont observés qui signifie des différentes distances entre le néodyme et le phosphore. Aucune information peut retirer dans le quadrant (+, -), c'est-à-dire qu'il n'existe pas couplage hyperfin fort dans ce système.

Ensuite, lorsque le délai augment, les pics croisés causés par le couplage hyperfin de Nd-P sont disparus en raison de l'effet blind-spot généré par le délai de 180 ns. L'absence de pics croisés séparé à la fréquence de Larmor de  $^{27}\text{Al}$  signifie que les atomes d'aluminium sont situés dans la coordination sphère seconde ou supérieur du  $\text{Nd}^{3+}$ .

Pour le verre NBP, dans le quadrant (+, +), quatre pics croisés sont observés sur la diagonale à 1,7, 2,8, 5,5, 13,5, 16,6 et 20,8 MHz qui correspondent aux noyaux  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$  respectivement. A la fréquence de Larmor de  $^{31}\text{P}$ , au moins trois paires de pics croisés séparés de 5,6, 7,2, et 10,0 MHz sont également observés.

Lorsque le délai augment, l'intensité relative de signal de  $^{23}\text{Na}$  a devenu beaucoup plus élevée que celui de  $^{31}\text{P}$ , mais la réduit de l'intensité du signal du  $^{31}\text{P}$  rend la séparation de pics croisés dû à l'interaction hyperfine plus visible. L'absence de pics croisés séparé à la fréquence de Larmor de  $^{11}\text{B}$  signifie que les atomes de bore sont situés dans la coordination sphère seconde ou de deuxième ordre ou d'ordre

supérieur. En plus, un nouveau pic à 8,3 MHz qui correspondant la demi-fréquence de la fréquence de Larmor de  $^{11}\text{B}$ .

Pour le verre NABP, il montre une caractéristique plus complexe. Dans le quadrant (+, +), tous les noyaux sont observés sur la diagonale. Au moins trois couplages hyperfins (2,7 5,6, 7,8 MHz) ont été observé à la fréquence de Larmor de  $^{31}\text{P}$  et en plus ces pics croisés séparés sont plus intenses que ceux d'autres systèmes du verre. En outre, à la fréquence de Larmor de  $^{10}\text{B}$ , deux paires de pics croisés séparés de 4,7 et 6,3 MHz ont été aussi observés. Mais les intensités de ces signaux sont très faibles par rapport aux pics croisés issues de Nd-P.

Lorsque le délai augmente, les pics  $^{31}\text{P}_A$  sont beaucoup moins intenses.

Selon les pics  $^{31}\text{P}_A$ , deux valeurs,  $A_{iso}-T$  et  $A_{iso}+2T$ , peuvent être extraites principalement pour calculer la distance d'électron-noyau (Chapitre I, Équation II-23, 24, 25). Les paramètres et les distances Nd-P calculées dans chaque système du verre est présentés sur le Tableau II-5.

Système	Espèces	$A_{iso}-T$ ( $\pm 0,1$ MHz)	$A_{iso}+2T$ ( $\pm 0,1$ MHz)	$T$ ( $\pm 0,1$ MHz)	$r$ ( $\pm 0,2$ Å)
$\text{NaPO}_3$	Nd-P	4,2	9,5	1,8	2,6
NAP	Nd-P	3,7	8,6	1,6	2,7
NBP	Nd-P	3,2	10,0	2,3	2,4
NABP	Nd-P	2,7	9,8	2,4	2,4
	Nd-B	-	-	-	-

Tableau II-5. Distance calculée selon l'interaction hyperfine.

Selon les spectres HYSORE de ces quatre systèmes de verre,  $\text{NaPO}_3$ , NAP, NBP et NABP. La proximité spatiale entre le Nd et les autres noyaux sont différents. Nous avons trouvé que dans le verre  $\text{NaPO}_3$ , NAP et NBP, il n'y a que les phosphores sont situés dans la seconde sphère de coordination du  $\text{Nd}^{3+}$  (2,5 - 4 Å) en formant des liaisons Nd-O-P et Nd-O-P-O-Nd. Pour les autres noyaux, y compris le sodium, l'aluminium et le bore, ils sont situés dans la sphère supérieur à seconde (4 - 8 Å). Or, dans le verre NABP, les liaisons Nd-O-P, Nd-O-P-O-Nd, Nd-O-B et Nd-O-B-O-Nd coexistent et le sodium et l'aluminium sont toujours plus loin de Nd. En raison la faible intensité de pics croisé séparés de Nd-B, les valeurs de  $A_{iso}-T$  et  $A_{iso}+2T$  sont difficiles

à extraire. La distance Nd-B est donc difficile à calculer, mais elle reste dans l'ordre de 2,5 - 4 Å.

#### II.4 Un modèle dérivé par analyse RPE/RMN

Un schéma de la structure du réseau vitreux lorsque le  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est dopé aux verres NABP est proposé dans la Figure II-8. Le modèle se compose de deux parties, dont l'une est la structure du réseau de verre autour du  $\text{Nd}^{3+}$ , qui fait référence aux résultats des spectres RMN dans les chapitres précédents. Le second est la connectivité entre les atomes de  $\text{Nd}^{3+}$  et les autres noyaux, qui est donné par les résultats des spectres RPE. La présentation schématique est montrée dans la Figure II-8. Le tétraèdre jaune représente le tétraèdre phosphate. L'octaèdre bleu représente les espèces de néodyme  $\text{NdO}_6$ . Le tétraèdre et l'octaèdre gris représente les espèces aluminates  $\text{AlO}_4$  et  $\text{AlO}_6$ . Le triangle et le tétraèdre rouges représente les espèces borate  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ .

Dans le verre  $\text{NaPO}_3$ , le réseau est construit par des chaînes phosphates. Le dopage de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  provoque une réticulation locale du réseau de phosphate.  $\text{Nd}^{3+}$  est sous la forme de l'octaèdre qui devient le point de réticulation du réseau et forme des espèces  $\text{Q}^1_{1\text{Nd}}$  et  $\text{Q}^1_{2\text{Nd}}$ , où  $\text{Q}^1_{1\text{Nd}}$  est la source du signal S1 et  $\text{Q}^1_{2\text{Nd}}$  est la source du signal S2 dans le spectre EDFs. En outre, avec la concentration de S1 qui est inférieure à celle de S2, on peut supposer qu'il y a une dispersion inhomogène de  $\text{Nd}^{3+}$  dans le réseau. Ce comportement est similaire à l'ajout de petites quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  aux verres  $\text{NaPO}_3$  en formant des espèces  $\text{Q}^1_{1\text{Al}}$  et  $\text{Q}^1_{2\text{Al}}$  où la quantité de  $\text{Q}^1_{2\text{Al}}$  est supérieure à celle de  $\text{Q}^1_{1\text{Al}}$  d'après la conclusion de chapitre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ . Le spectre HYSORE confirme la présence de liaisons Nd-O-P et Nd-O-P-O-Nd. Avec les expériences HYSORE en bande Q, la résolution de couplages pour certains noyaux est considérablement améliorée surtout pour l'espèces S1. La cation de formateur  $\text{P}^{5+}$  est situé sur la deuxième sphère de coordination de l'atome de Nd (autour de 2,5 Å), tandis que l'atome de Na est situé sur une sphère de coordination supérieure (4 - 8 Å).

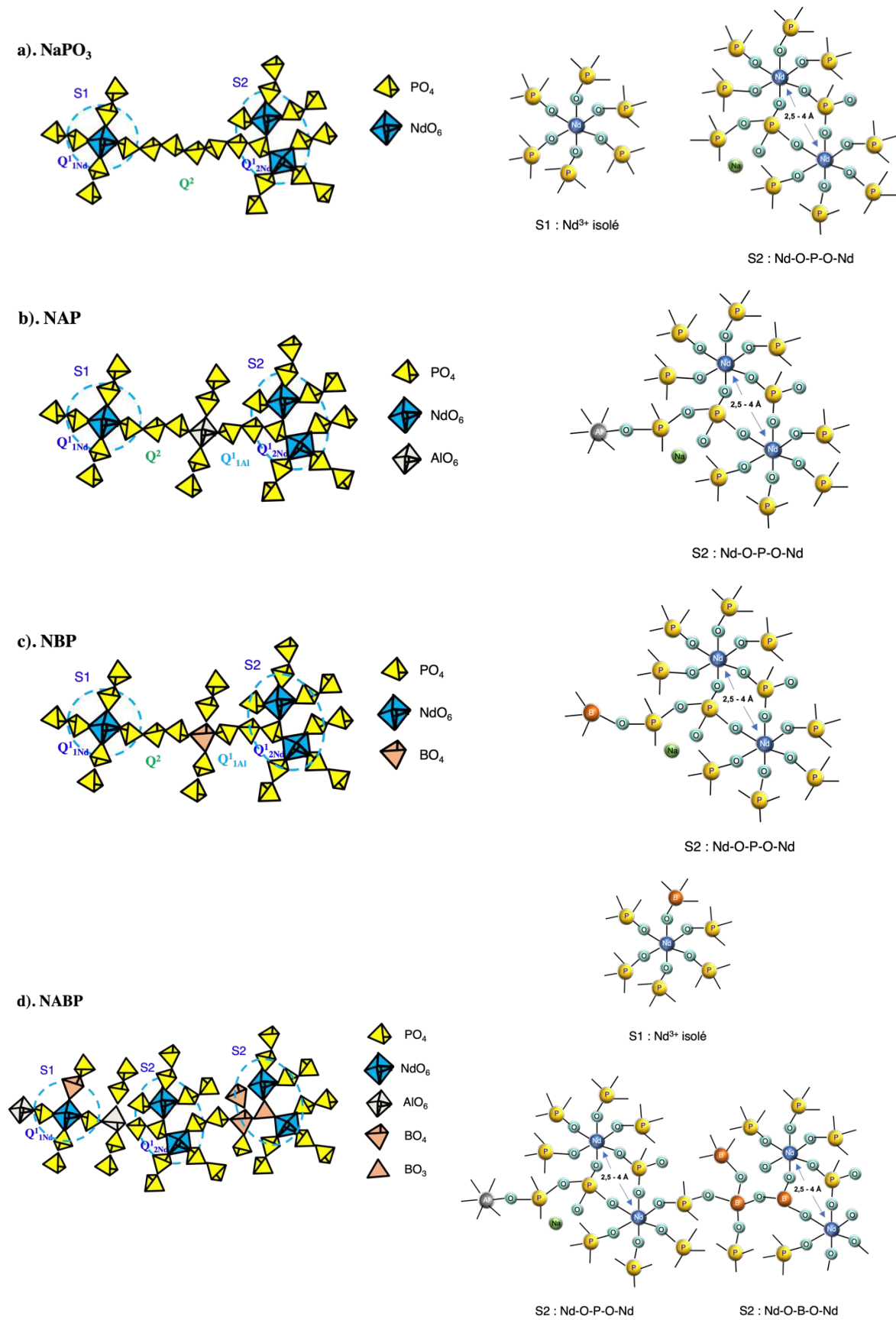


Figure II-8. Schéma représentative de l'environnement chimique du  $\text{Nd}^{3+}$  dans les verres NABP.



Dans les verres NAP et NBP, le réseau est construit aussi par des chaînes de borophosphate et d'aluminophosphate. En plus, il existe nombreuses espèces en haute coordination BO<sub>4</sub>, AlO<sub>5</sub> et AlO<sub>6</sub> qui fait augmenter le degré de réticulation du réseau. Cela peut permettre d'augmenter le nombre d'espèces Q<sup>1</sup><sub>2Nd</sub>, rendant le ratio S1/S2 plus petit. En effet, dans le cas de verres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaPO<sub>3</sub>, nous avons également constaté que la réticulation du verre augmentait avec l'ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et que le nombre d'espèces Q<sup>1</sup><sub>2Al</sub> augmentait. Cependant, les atomes d'aluminium et de bore resteraient loin de néodyme (4 - 8 Å).

Dans les verres NABP, le réseau est plus réticulé et est construit par un réseau de phosphate mixte (alumino/borophosphate) et un réseau borate parce qu'il y a 6% de formateur BO<sub>3</sub> dans le réseau selon le spectre RMN. C'est peut-être la raison pour laquelle certains des atomes de bore apparaissent sur la deuxième sphère de coordination de Nd<sup>3+</sup> à travers les liaisons Nd-O-B et/ou Nd-O-B-O-Nd.

### III Conclusion et Perspectives

Deux méthodes de résonance magnétique, la RMN et la RPE, ont été utilisées pour étudier la structure de verre de phosphate dopé du Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les spectres EDFs et HYSORE ont été enregistrés en deux différentes bandes, bande X et bande Q. En analysant les spectres EDFs en bande X, nous pouvons observer des signaux des différentes espèces de néodyme. Cependant, des signaux provenant de différentes interactions peuvent être détectés simultanément, ce qui rend les lignes spectrales très larges. En bande Q, l'effet Zeeman est dominant. Cependant, on obtient des spectres avec le signal sur bruit significativement amélioré grâce à l'impulsion puissante impliquée. En analysant les spectres HYSORE, nous pouvons distinguer la proximité des atomes de Nd par rapport aux autres noyaux en bande Q. Mais cela ne peut être réalisé en bande X.

Comme le montre la Figure III-1, les informations obtenues par RMN et RPE sont différentes mais complémentaires en termes d'échelles de distance auxquelles les interactions sont détectées et analysées. D'un part, le déplacement chimique ( $\delta_{iso}$ ) et les paramètres d'interaction quadripolaire ( $CQ, \eta$ ) du spin  $I \geq \frac{1}{2}$  obtenus à partir des expériences de RMN caractérisent principalement les propriétés électroniques au sein de la première sphère de coordination (qualitatives et quantitatives), dit-on l'état de coordination ou la structure locale, tandis que les interactions dipôle-dipôle magnétiques intranucléaires (homonucléaire ou hétéronucléaire, mesurées par DQ-SQ, D-HMQC) sont les mieux adaptées pour caractériser la distribution des distances au sein des deuxième et troisième sphères de coordination (2,5 à 4,5 Å), dit-on la structure à distance moyenne. De ce fait, nous pouvons mieux comprendre le rôle structural de différents oxydes (formateur / modificateur du réseau). D'autre part, la technique de RPE, notamment EDFs et HYSORE, fournissent les informations qualitatives les plus précises sur les atomes situés au sein des deuxième et supérieure sphères de coordination (2,5 à 8 Å) du noyau paramagnétique à travers les paramètres d'interaction hyperfine ( $A$ ). De ce fait, nous pouvons apercevoir également le rôle structural des ions de terres rares dans les verres.

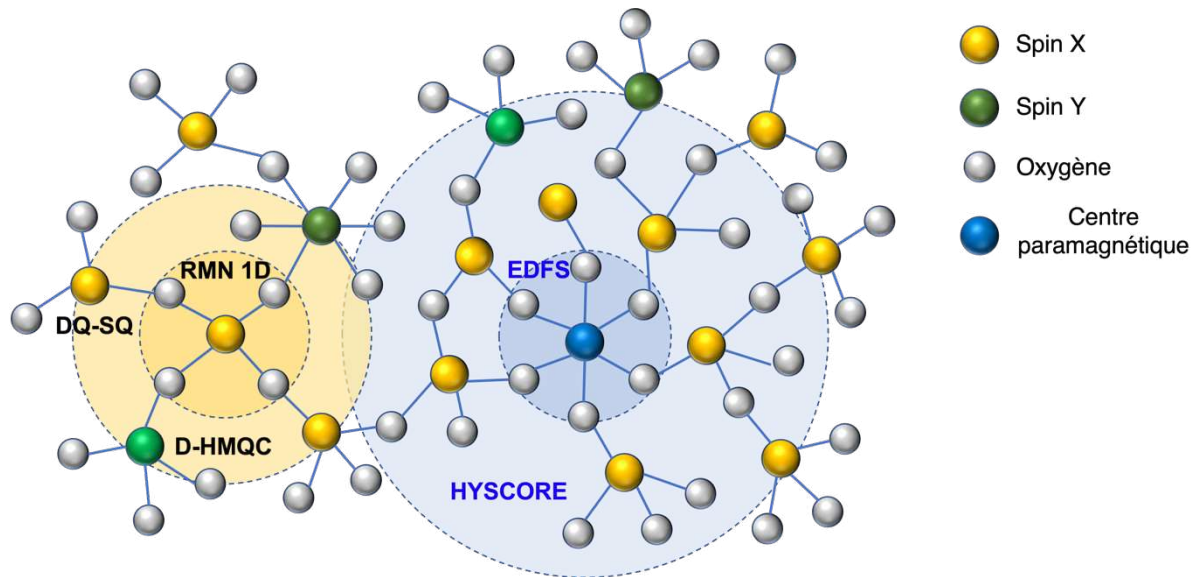


Figure III-1. Échelles de distance des méthodes de résonance magnétique pour les études structurales dans les verres (Jaune : RMN 1D, Jaune claire : RMN de corrélation, Bleu : EDFS, Bleu claire : HYSCORE).

Il faut souligner que les résultats préliminaires décrits dans ce chapitre nécessitent des expériences et des analyses complémentaires. Tout d'abord, afin d'éliminer l'effet des blind-spots sur les expériences HYSCORE en bande Q, deux autres délais doivent être utilisés pour réaliser les expériences dites de « averaging ».

A ce stade, aucune procédure de fitting et/ou de simulation des expériences HYSCORE n'a été réalisée. Ces études computationnelles peuvent valider les données expérimentales concernant les différentes contributions aux couplages hyperfins, ainsi que la symétrie du tenseur  $g$ . Les ambiguïtés liées à certains pics croisés dans les expériences HYSCORE peuvent également être réduites en analysant des échantillons où la quantité d'un oxyde spécifique est réduite et/ou augmentée. Cependant, il est possible d'affirmer que l'approche multifréquence ici proposée peut garantir une description plus détaillée de la structure du verre contenant des espèces paramagnétiques.

## References

- (1) Jiang, S.; Myers, M.; Peyghambarian, N.  $\text{Er}^{3+}$  Doped Phosphate Glasses and Lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 239 (1–3), 143–148.
- (2) Jiang, S.; Luo, T.; Hwang, B.-C.; Smekatala, F.; Seneschal, K.; Lucas, J.; Peyghambarian, N.  $\text{Er}^{3+}$ -Doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers with High Gain per Unit Length. **2000**, 5.
- (3) Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Golubev, N. V.; Savinkov, V. I. Optical Phosphate Glass. 2426701, August 20, 2011.
- (4) Patrikeev, A. P.; Belousov, S. P.; Gerasimov, V. M.; Ignatov, A. N.; Pozdnjakov, A. E.; Surkova, V. F.; Avakjants, L. I. Phosphate Laser Glass. Russian Patent 2 500 059 C1, November 27, 2013.
- (5) Nogami, M.; Abe, Y. Properties of Sol-Gel-Derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Glasses Using  $\text{Eu}^{3+}$  Ion Fluorescence Spectra. **1996**, 6.
- (6) Okamoto, S.; Kobayashi, H.; Yamamoto, H. Enhancement of Characteristic Red Emission from  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  by Al Addition. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86 (10), 5594–5597.
- (7) Deschamps, T.; Vezin, H.; Gonnet, C.; Ollier, N. Evidence of  $\text{AlOHc}$  Responsible for the Radiation-Induced Darkening in Yb Doped Fiber. *Opt. Express* **2013**, 21 (7), 8382.
- (8) Jr, M. de O.; Galleani, G.; Magon, C. J.; Eckert, H. Modern Magnetic Resonance Approaches for Characterizing Rare-Earth Containing Glasses and Glass Ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2021**, 552, 120438.
- (9) Guidini, P.; Galleani, G.; Faria, W.; Silva, I. D. A.; Eckert, H.; de Camargo, A. S. S. Structural and Spectroscopic Properties of Phosphate–Tungsten Glasses Doped with  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids* **2020**, 529, 119752.
- (10) Yue, Y.; Shao, C.; Kang, S.; Wang, F.; Wang, X.; He, D.; Chen, W.; Hu, L. Relationship Investigation of Structure and Properties of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-CaO}$  via Raman, Infrared, NMR and EPR Spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, 499, 201–207.
- (11) Yue, Y.; Shao, C.; Kang, S.; Wang, F.; Wang, X.; He, D.; Chen, W.; Hu, L. EPR Study of Luminescence Mechanism of  $\text{Nd}^{3+}$ -Doped Borate Aluminate Glass. *Ceramics International* **2019**, 45 (5), 6566–6569.

- (12) Guo, M.; Yue, Y.; Yu, J.; Shao, C.; Ren, J.; Wang, X.; Hu, L. Effect of Li<sub>2</sub>O Substitution on Structures and Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O Glasses. *Int J Appl Glass Sci* **2020**, *11* (1), 66–77.
- (13) Sen, S.; Orlinskii, S. B.; Rakhmatullin, R. M. Spatial Distribution of Nd<sup>3+</sup> Dopant Ions in Vitreous Silica: A Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Study. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89* (4), 2304–2308.
- (14) Shao, C.; Wang, F.; Jiao, Y.; Wang, S.; Wang, X.; Yu, C.; Hu, L. Relationship between Glass Structure and Spectroscopic Properties in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>/P<sup>5+</sup>-Doped Silica Glasses. *Opt. Mater. Express* **2020**, *10* (5), 1169.
- (15) Doerenkamp, C.; Carvajal, E.; Magon, C. J.; Faria, W. J. G. J.; Donoso, J. P.; Galvão Gobato, Y.; de Camargo, A. S. S.; Eckert, H. Composition–Structure–Property Correlations in Rare-Earth-Doped Heavy Metal Oxyfluoride Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (36), 22478–22490.
- (16) Kamat, H.; Wang, F.; Barnsley, K. E.; Hanna, J. V.; Tyryshkin, A. M.; Goel, A. Insight into the Partitioning and Clustering Mechanism of Rare-Earth Cations in Alkali Aluminoborosilicate Glasses. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (20), 7944–7963.
- (17) Wacker, T.; Sierra, G. A.; Schweiger, A. The Concept of FID-Detected Hole-Burning in Pulsed EPR Spectroscopy. *Isr. J. Chem.* **1992**, *32* (2–3), 305–322.
- (18) Goldfarb, D.; Kevan, L. Effect of Nuclear Modulation on Field-Swept Electron Spin-Echo Spectra. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1988**, *76* (2), 276–286.
- (19) Drew, S. C.; Pilbrow, J. R.; Newman, P. J.; MacFarlane, D. R. Field-Swept Pulsed Electron Paramagnetic Resonance of Cr<sup>3+</sup>-Doped ZBLAN Fluoride Glass. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34* (19), 2987–2994.
- (20) Yue, Y.; Shao, C.; Wang, F.; Wang, Y.; Chen, W.; Hu, L. Rare-Earth Ion Local Environments in Nd:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O Glass Studied by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *Phys. Status Solidi RRL* **2018**, *12* (8), 1800100.
- (21) de Oliveira, M.; Uesbeck, T.; Gonçalves, T. S.; Magon, C. J.; Pizani, P. S.; de Camargo, A. S. S.; Eckert, H. Network Structure and Rare-Earth Ion Local Environments in Fluoride Phosphate Photonic Glasses Studied by Solid-State NMR and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (43), 24574–24587.
- (22) Sen, S.; Rakhmatullin, R.; Gubaydullin, R.; Silakov, A. A Pulsed EPR Study of Clustering of Yb<sup>3+</sup> Ions Incorporated in GeO<sub>2</sub> Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *333* (1), 22–27.

(23) de Oliveira, M.; Gonçalves, T. S.; Ferrari, C.; Magon, C. J.; Pizani, P. S.; de Camargo, A. S. S.; Eckert, H. Structure–Property Relations in Fluorophosphate Glasses: An Integrated Spectroscopic Strategy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (5), 2968–

(24) Deschamps, T.; Ollier, N.; Vezin, H.; Gonnet, C. Clusters Dissolution of  $\text{Yb}^{3+}$  in Codoped  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass Fiber and Its Relevance to Photodarkening. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (1), 014503.

## Conclusion générale et Perspectives

---





Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude des verres  $X_2O_3-NaPO_3$  ( $X=Al, B$ ) et s'est donc articulé autour de quatre systèmes : deux systèmes 'binaires' ( $Al_2O_3-NaPO_3$  et  $B_2O_3-NaPO_3$ ), un système 'ternaire' ( $Al_2O_3-B_2O_3-NaPO_3$ ) et des verres dopés au  $Nd^{3+}$ .

Les systèmes  $xAl_2O_3-(100-x)NaPO_3$  et  $xB_2O_3-(100-x)NaPO_3$  ont été étudiés dans les deux premiers chapitres. Nos synthèses ont permis d'étendre les plages de vitrification des deux systèmes par rapport aux données de la littérature.  $Al_2O_3$  a ainsi pu être inséré jusqu'à une teneur de 35 mol% (contre 25 mol% dans la littérature) et des verres transparents ont été préparés avec une teneur de 70 mol% de  $B_2O_3$  (contre 50 mol% dans la littérature). Les mesures de  $T_g$  ont ensuite permis de déterminer l'évolution de la  $T_g$  en fonction de la teneur en oxyde trivalent. Cette évolution se fait en 3 étapes pour le système contenant  $Al_2O_3$  avec une augmentation ( $0 \leq x \leq 15$ ), une légère diminution ( $15 \leq x \leq 25$ ) et une re-augmentation ( $25 \leq x \leq 35$ ) et en 2 étapes pour le système contenant  $B_2O_3$  avec une augmentation ( $0 \leq x \leq 30$ ) suivie d'une légère diminution ( $30 \leq x \leq 70$ ). Une différence majeure est donc mise en évidence par notre étude puisque le système alumino-phosphate présente une augmentation de  $T_g$  sur une gamme de composition plus courte et une ré-augmentation à haute teneur en  $Al_2O_3$ . La structure a ensuite été analysée par RMN 1D/2D. Les analyses RMN  $^{23}Na$  ont montré que les atomes de sodium restaient proches des atomes de P dans le système contenant  $Al_2O_3$  alors qu'ils se rapprochaient du bore dans le second système. Les analyses RMN  $^{27}Al$  et  $^{11}B$  ont montré un comportement similaire de ces atomes puisqu'ils rentrent dans le réseau sous leur forme de haute coordination ( $AlO_{5/6}$  et  $BO_4$ ) avant d'être remplacés par les espèces de plus basse coordination ( $AlO_4$  et  $BO_3$ ). Nos études par RMN DQ-SQ ont également montré que les atomes de bore formaient des liaisons B-O-B bien plus facilement que les atomes Al. Les spectres RMN 1D  $^{31}P$ , à priori peu informatifs, ont été décomposés en utilisant les données issues des spectres de corrélation. Les décompositions ont montré que de nombreuses espèces  $Q^n_{mX}$  étaient présentes dans les verres. Les sites  $Q^2$  du métaphosphate de sodium sont remplacés par des entités  $Q^1_{1X}$  et  $Q^1_{2X}$  dans un premier temps puis par des entités  $Q^0_{mX}$ . Parmi ces espèces, notre étude suggère que les espèces  $Q^1_{2X}$  jouent un rôle primordial lors de l'augmentation de la  $T_g$  observée à basse teneur en  $X_2O_3$  alors que la formation de liaisons X-O-X aboutit à une augmentation de la  $T_g$  dans le cas des

verres d'alumino-phosphate et à une légère diminution dans le cas des verres de boro-phosphate. Notre étude montre finalement que les verres à réseau boro-phosphate sont moins homogènes que les verres à réseau alumino-phosphate en raison notamment de la formation précoce de liaisons B-O-B. Dans l'avenir, nous souhaitons confronter nos données structurales à des modèles issus de calculs par dynamique moléculaire.

Une étude préliminaire du système ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$  est présentée dans le quatrième chapitre. Le manque d'information sur ce système nous a conduit à nous intéresser à la plage de vitrification de ce système. Nous avons ainsi déterminé cette plage de composition. Il apparaît que cette zone est limitée par une zone riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (qui impose des températures de fusion trop importantes) et par une zone riche en  $\text{B}_2\text{O}_3$  (qui produit des verres opalescents ou opaques). A l'intérieur de la zone de vitrification, notre étude a permis de constater que les valeurs de  $T_g$  augmentent dans les zones de composition spécifiques ( $CN(\text{Al}) > 5$  et  $N_4 > 0,9$ ). Cette étude préliminaire pourra être complétée par une étude des évolutions de propriétés et de structure sur des lignes de compositions systématiques (substitution Al/B, insertion de B...). Dans l'analyse par RMN de corrélation de ces systèmes, un effort particulier devra être fait sur la mise en place d'expériences  $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$  qui permettront de mettre en évidence les interactions directes entre les deux oxydes trivalents.

Une étude préliminaire du verres dopés au  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est présentée dans le cinquième chapitre. Le manque d'information structurale de  $\text{Nd}^{3+}$  dans les verres de phosphate nous a conduit à nous intéresser à analyser l'environnement chimique de  $\text{Nd}^{3+}$  dans le réseau de phosphate. Nous avons utilisé la RPE 1D/2D pour sonder la nature des atomes situés au sein des deuxième et supérieur sphères de coordination (2,5 à 8 Å) de  $\text{Nd}^{3+}$ . Il apparaît que dans les verres de phosphate faible réticulé ( $\text{NaPO}_3$ ,  $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}90\text{NaPO}_3$ ,  $10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}90\text{NaPO}_3$ ), il n'y a que les atomes de phosphore qui sont situés au sein des deuxième sphère de coordination de Nd et que dans les verres de phosphate haute réticulé ( $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}80\text{NaPO}_3$ ), il y a les atomes de phosphore et les atomes de phosphore sont situés au sein de deuxième sphère de coordination de Nd. Cette étude préliminaire pourra être complétée par simulation de spectre pour mettre à l'épreuve les données structurales.



## **Étude du système vitreux $X_2O_3$ - $NaPO_3$ ( $X = Al, B$ ) et caractérisation par spectroscopies de résonance magnétique**

Cette thèse porte sur l'étude des systèmes binaires  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$  et  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  ainsi que sur le système ternaire  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$ . Le travail a consisté à préparer les verres, mesurer leur  $T_g$  et analyser leur structure par RMN 1D/2D. L'étude du système  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$  a permis de préparer des verres contenant jusque 35 mol% d' $Al_2O_3$ , de mettre en évidence une variation de la  $T_g$  en trois domaines et de relier cette évolution à la présence de sites  $Q^1_{2Al}$  et de liaisons Al-O-Al. L'étude du système  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  a permis de préparer des verres contenant jusque 70 mol% de  $B_2O_3$ , de mettre en évidence une évolution de la  $T_g$  sur deux domaines et de relier cette évolution à la présence de sites  $Q^1_{2B}$  et de liaisons B-O-B. La plage de vitrification du système  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  a été déterminée dans ce travail pour la première fois et les valeurs de  $T_g$  observées ont été reliées aux états de coordination des atomes d'Al et de B. Pour finir, quelques compositions dopées au  $Nd_2O_3$  ont été préparées et analysées par RPE 1D/2D.

*Mot clés : Verre, RMN, RPE, Structure*

## **Study of the $X_2O_3$ - $NaPO_3$ glass system ( $X = Al, B$ ) and characterization by magnetic resonance spectroscopies**

This PhD thesis focuses on the study of binary  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$ ,  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  and ternary  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  systems. The work is based on glass synthesis,  $T_g$  measurements and structural characterization by 1D/2D NMR. For the  $Al_2O_3$ - $NaPO_3$  system, glasses have been prepared up to 35 mol% of  $Al_2O_3$ ,  $T_g$  has shown a three domains-evolution explained by the presence of  $Q^1_{2Al}$  sites and Al-O-Al bonds. For the  $B_2O_3$ - $NaPO_3$  system, glasses have been prepared up to 70 mol% of  $B_2O_3$ ,  $T_g$  has shown a two domains-evolution explained by the presence of  $Q^1_{2B}$  sites and B-O-B bonds. The vitrification domain of the  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $NaPO_3$  system has been determined for the first time and the  $T_g$  values have been related to the Al and B atoms coordination states. Some glass compositions have also been doped with  $Nd_2O_3$  and analyzed by 1D/2D EPR technique.

*Key words: Glass, NMR, EPR, Structure*