

Thèse de doctorat

Apport de la RMN 1D/2D à l'étude de systèmes inorganiques boratés :
caractérisation structurale du réseau vitreux borophosphate et
réactivité des retardateurs de flamme APP-ZBH

préparée et soutenue publiquement à l'

Université de Lille

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Unité Matériaux et Transformations UMR 8207

Pour obtenir le grade de
Docteur en Chimie
spécialité Chimie des Matériaux

par

Bertrand DOUMERT

Thèse dirigée par Prof. Serge BOURBIGOT et Dr Grégory TRICOT

le 13 décembre 2023 devant le jury composé de :

Mme Christel GERVAIS	rapporteur, professeur des universités, Sorbonne Université
Mme Danielle LAURENCIN	rapporteur, directrice de recherche, CNRS
M. Hugues LEROUX	président du jury et examinateur, professeur des universités, Université de Lille
Mme Cyrille ALBERT-MERCIER	examinatrice, maître de conférences HDR, Univ. Polytechnique Hauts-de-France
M. Cédric LORTHIOIR	examinateur, chargé de recherche, CNRS
M. Michaël PARIS	examinateur, ingénieur de recherche, Nantes Université
M. Serge BOURBIGOT	directeur de thèse, professeur des universités, Centrale Lille Institut
M. Grégory TRICOT	co-directeur de thèse, maître de conférences HDR, Université de Lille
M. Julien TREBOSC	invité, ingénieur de recherche HDR, CNRS

Remerciements

Avant de présenter les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de doctorat je tiens à remercier un certain nombre de personnes sans qui je ne pourrais présenter ces résultats.

Tout d'abord je tiens à remercier Christel Gervais et Danielle Laurencin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie aussi Cyrille Mercier, Cédric Lorthioir d'avoir participé au suivi et à l'évaluation ainsi que Michaël Paris. Je remercie aussi les directeurs d'unité et responsable du pôle RMN qui ont accepté que je mène ce travail, Jean-Marc Lefèbvre, Guy Buntinx, Hugues Leroux et Laurent Delevoye. Je remercie en particulier Hugues Leroux qui a accepté d'être président du jury. Sans eux je n'aurais jamais pu démarrer et terminer ce travail. Je remercie aussi très chaleureusement mes encadrants Serge Bourbigot et Grégory Tricot. Ils ont été des repères pour mener à bien ce travail. Je remercie aussi vivement Bertrand Revel, Julien Trébosc et Xavier Trivelli pour les échanges quotidiens et les bases qu'ils m'ont apportées en RMN. Je pense aussi à mes collègues Marc Bria, François-Xavier Cantrelle, Fabien Carrette, Olivier Lafon et Andrew Rankin. Je remercie aussi les ingénieurs qui ont réalisé les analyses par DRX (Laurence Burylo) et les analyses thermiques (Johan Sarazin et Benjamin Dewailly). Je remercie aussi mes parents pour leur participation active à ma construction. Enfin je remercie ma femme et mes enfants d'avoir accepté et subi ce défi. Durant ces huit années j'ai eu du plaisir à acquérir des connaissances, découvrir, rencontrer d'autres mondes. Même si tout n'a pas été aussi rose que je l'imaginais, aujourd'hui je suis heureux et fier d'avoir pu, grâce à toutes ces personnes, mener à terme ce projet.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
A. LA RMN DU SOLIDE POUR L'ETUDE DES MATERIAUX BORATES.....	5
A.1 Bases théoriques en RMN	5
A.1.1 Spin et moment magnétique.....	5
A.1.2 L'effet Zeeman	6
A.1.3 Les interactions et la rotation à l'angle magique	7
A.2 Les noyaux observés dans cette étude	13
A.2.1 RMN ^{11}B	14
A.2.2 RMN ^{31}P	16
A.2.3 RMN ^{67}Zn	17
A.3 Les expériences RMN avancées utilisées dans l'étude	17
A.3.1 Expériences de corrélations hétéronucléaires	18
A.3.2 Expériences de corrélations homonucléaires	21
A.3.3 Autres expériences avancées	24
B. LES MATERIAUX VITREUX	27
B.1 Etat de l'art	28
B.1.1 Généralités sur les verres d'oxyde	28
B.1.2 Les verres de borophosphate	30
B.2 Résultats et discussion	40
B.2.1 Insertion de B_2O_3 dans un verre de métaphosphate de zinc.....	40
B.2.2 Effet du cation modificateur sur des verres de borophosphate	59
B.3 Conclusion.....	65

C.	LES RETARDATEURS DE FLAMMES.....	67
C.1	Généralités et état de l'art sur les matériaux retardateurs de flamme	67
C.1.1	Généralités	67
C.1.2	Contexte de l'étude.....	69
C.2	Le polyphosphate d'ammonium	70
C.2.1	Description du polyphosphate d'ammonium.....	70
C.2.2	Caractérisation de l'APP par DRX	70
C.2.3	Caractérisation de l'APP par RMN	71
C.2.4	Caractérisation de l'APP par analyses thermiques.....	73
C.3	Le borate de zinc hydraté à température ambiante.....	75
C.3.1	Caractérisation de ZBH par RMN 1D	76
C.3.2	Caractérisation de ZBH par RMN 2D	80
C.4	Evolution thermique de ZBH	83
C.4.1	Caractérisation par analyses thermiques	83
C.4.2	Caractérisation par DRX	86
C.4.3	Caractérisation par RMN	88
C.4.4	Discussion et conclusion sur l'étude de ZBH seul.....	97
C.5	Evolution thermique des mélanges APP-ZBH.....	98
C.5.1	Caractérisation des mélanges par analyses thermiques	98
C.5.2	Caractérisation des mélanges par RMN	101
C.6	Conclusion et perspectives	125
	CONCLUSION GENERALE	128
	BIBLIOGRAPHIE	130

Introduction générale

Ce travail de thèse a été mené au sein de l'Institut Michel Eugène Chevreul (FR 2638) sous la direction de Prof. Serge Bourbigot enseignant chercheur à l'Unité Matériaux et Transformation (UMR 8207), du Dr Grégory Tricot enseignant chercheur au Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (UMR 8516) et avec le soutien du Dr Julien Trébosc ingénieur de recherche à l'Institut Michel Eugène Chevreul (FR 2638).



Lors des études en Master en Sciences des Matériaux à l'Université Pierre et Marie Curie j'ai pu mieux connaître les différents types de matériaux et leurs méthodes de caractérisation.

Pour finaliser ce Master j'ai effectué un stage de fin d'études avec le Prof. Jean-Baptiste d'Espinose sur la RMN appliquée au suivi d'hydratation des ciments. Recruté en tant qu'ingénieur d'Etudes par le CNRS en 2011 au sein de l'Institut Chevreul de Lille ma mission est d'être un des ingénieurs experts des spectromètres RMN du solide de l'Institut. Dans cette structure nous avons la chance de travailler dans d'excellentes conditions, du point de vue matériel mais aussi humain. Les différentes tutelles ont permis l'installation d'équipements de pointe, en particulier l'arrivée très récente du spectromètre RMN de 28,2 T. L'institut Chevreul dont dépend le pôle RMN, fédère les différents laboratoires œuvrant en chimie des matériaux de l'Université de Lille. La communauté scientifique lilloise de cet institut est très active dans les matériaux très variés tels que les catalyseurs, les retardateurs de flamme, les matériaux vitreux, thérapeutiques, les minéraux du manteau terrestre, ...



Mes activités d'ingénieur sont centrées sur l'utilisation des spectromètres RMN. Elles portent sur leur maintenance, la réalisation d'expériences standards et avancées, la formation des utilisateurs et l'implication dans des projets techniques et de recherche. Désireux de compléter ma formation universitaire et de pouvoir offrir plus de services aux utilisateurs, j'ai souhaité réaliser un doctorat. Grâce à cette expérience je pourrai ainsi proposer, dans le cadre de projets de recherche, des expériences plus ambitieuses sur l'aspect caractérisation par RMN. De plus le spectromètre RMN 28,2 T faisant partie du réseau Infranalytics, mes compétences pourront servir à la communauté scientifique nationale. Au début de ma thèse, l'objectif était de consacrer 40 % de mon temps à ce travail. En pratique ce fut plus proche des 20 %. En particulier j'ai été impliqué dans l'achat et l'installation de nouveaux équipements importants (sondes, spectromètre 28,2 T, système de récupération hélium), c'est pour cette raison que ce travail s'est étalé sur 8 années. Le défi était de mener à bien ce projet tout en gardant la qualité de service comme ingénieur d'un pôle.

Etant recruté suite à l'arrivée d'un spectromètre à haut champ magnétique il semblait logique de centrer le sujet de cette thèse sur la caractérisation des matériaux par spectroscopie RMN à hauts champs. Les noyaux quadripolaires se prêtant très bien à ces champs magnétiques, le choix a été fait pour l'isotope bore 11 pour lequel la montée en champ produit une amélioration impressionnante de la résolution. En effet l'interaction quadripolaire de ce noyau peut être réduite grâce aux hauts champs magnétiques. De plus les deux coordinences de cet atome (tétraédrique ou trigonale) peuvent être distinguées avec la montée en champ magnétique. Concernant le choix des matériaux à analyser, il a fallu se tourner vers les chercheurs du périmètre de l'institut Chevreul utilisant la RMN avancée comme outil de caractérisation.

Deux types de matériaux constitués de bore ont ainsi été sélectionnés : les matériaux vitreux et les retardateurs de flamme. Dans ces deux matériaux il est important de connaître leur structure afin de la mettre en lien avec leurs propriétés. La RMN à l'état solide est une technique de choix pour ces deux matériaux.

Du fait de leur composition, les matériaux vitreux sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications très variées comme le bâtiment, l'optique, la santé, le nucléaire... Leur structure fait toujours l'objet de nombreuses recherches. En particulier à Lille des études sont menées par le Dr Grégory Tricot sur un type de verre particulier, à savoir les verres de borophosphate. Un des objectifs principaux de ces études est de mieux comprendre l'origine de l'effet de formateur mixte (MGFE). Ce comportement est observé en présence de plusieurs formateurs de réseau et se traduit par une évolution non-linéaire des propriétés avec la variation de la composition en formateurs de réseau. Plusieurs études se sont intéressées à l'étude de ce comportement dans les borophosphates de cations monovalents comme les alcalins (1,2) mais très peu avec des cations divalents comme le zinc. La présente étude se focalisera sur les verres de borophosphate de zinc de composition : $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$. L'objectif sera de caractériser la nature des entités présentes dans la structure du verre et la proportion de chacune. Pour cela des expériences de type D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ et DQ-SQ ^{11}B seront très informatives. Elles permettront de mettre en évidence les liaisons B–O–P et B–O–B mais aussi de simplifier la décomposition et l'attribution des spectres 1D ^{31}P très larges. Le modèle structural permettra de comprendre comment les propriétés macroscopiques (ici la température de transition vitreuse) sont impactées par la structure.

Une autre utilisation de composés à base de bore, de phosphore et de zinc est recherchée dans les retardateurs de flamme. En effet pour améliorer le comportement au feu des polymères, des retardateurs de flamme peuvent être ajoutés. Le choix de ces composés varie en fonction du contexte d'utilisation du polymère. Dans cette étude un système modèle de retardateurs de flammes sera analysé : le borate de zinc hydraté (ZBH) et le polyphosphate d'ammonium (APP). L'objectif sera de caractériser le mécanisme de dégradation du ZBH puis de caractériser la réactivité du mélange APP-ZBH. Pour cela différentes techniques seront utilisées en complément de la RMN comme les analyses thermiques et la diffraction de rayons X. Elles permettront, respectivement, d'indiquer les principales réactions observées en fonction de la température et de déterminer les différentes phases présentes. La RMN avancée à hauts champs viendra en complément pour donner des informations uniques, comme la nature des liaisons B–O–P et B–O–B mais aussi en mettant en évidence et en caractérisant les phases amorphes.

Cela permettra d'avoir une connaissance plus exhaustive des mécanismes mis en jeu lors de la dégradation du mélange de retardateurs de flammes.

Afin de présenter les résultats de ces études, le manuscrit se composera de trois chapitres :

- I. Le principe de la résonance magnétique nucléaire sera présenté ainsi que les expériences avancées utiles à cette étude.
- II. L'apport de la RMN avancée à hauts champs pour la caractérisation du système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ ainsi que l'effet du cation dans le système $30\text{MO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$.
- III. L'apport de la RMN avancée à hauts champs pour l'étude du mécanisme de dégradation de ZBH puis de l'APP associé à ZBH. Deux mélanges avec des proportions différentes APP/ZBH seront étudiés.

A la suite de cela une conclusion et différentes perspectives seront proposées. Le manuscrit sera complété d'annexes qui traiteront d'aspects techniques spécifiques.

A. La RMN du solide pour l'étude des matériaux boratés

Dans ce chapitre les principes de base de la Résonance Magnétique Nucléaire seront énoncés. Ensuite les principaux noyaux étudiés dans le cadre de ce travail seront présentés. Enfin les principales expériences de RMN avancée seront détaillées.

A.1 Bases théoriques en RMN

A.1.1 Spin et moment magnétique

Le principe de base de la RMN est d'étudier l'aimantation des noyaux dans un champ magnétique extérieur. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique $\vec{\mu}$ de chaque noyau est colinéaire au spin nucléaire tel que :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{I} \quad \text{Eq. A-1}$$

avec γ rapport gyromagnétique du noyau, h constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et $\vec{I}$ le spin nucléaire. Ainsi seuls les noyaux ayant des spins nucléaires non-nuls pourront être observés par RMN. Si le numéro atomique et le nombre de masse de l'atome sont pairs alors le spin nucléaire est nul (ex. : $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$). Si le nombre de masse de l'atome est impair alors le spin nucléaire est demi-entier (ex. : $I(^1_1\text{H}) = 1/2$, $I(^{11}_5\text{B}) = 3/2$, $I(^{67}_{30}\text{Zn}) = 5/2$). Si le numéro atomique est impair et le nombre de masse de l'atome est pair alors le spin nucléaire est entier (ex. : $I(^{14}_7\text{N}) = 1$).

Le moment cinétique I se décompose en trois composantes : I_x , I_y et I_z . L'axe z est choisi comme axe de quantification colinéaire avec le champ magnétique extérieur $\vec{B}_0$. Les propriétés quantiques du spin sont : $I_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle$ et $I_{\pm} |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)} |I, m \pm 1\rangle$ avec $|I, m\rangle$ les vecteurs propres de I^2 et I_z , et m est le nombre quantique magnétique pouvant prendre les valeurs : $m = -I, -I+1, \dots, I-1$ et I . Il y a donc $(2I+1)$ valeurs de m possibles, et donc autant d'orientations possibles du moment cinétique I .

A.1.2 L'effet Zeeman

A l'état naturel tous les spins nucléaires sont désordonnés et il n'y a pas de différence d'énergie entre eux. Ils sont dégénérés. En présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$, l'effet Zeeman opère ; les spins nucléaires ayant un moment magnétique vont alors s'orienter parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire (Figure A-1). L'écart d'énergie est défini par la relation de Planck-Einstein :

$$\Delta E = h\nu_0 \quad \text{Eq. A-2}$$

et
$$\nu_0 = -\frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{Eq. A-3}$$

avec h la constante de Planck, ν_0 la fréquence de Larmor, γ le rapport gyromagnétique du noyau et B_0 le champ magnétique statique.

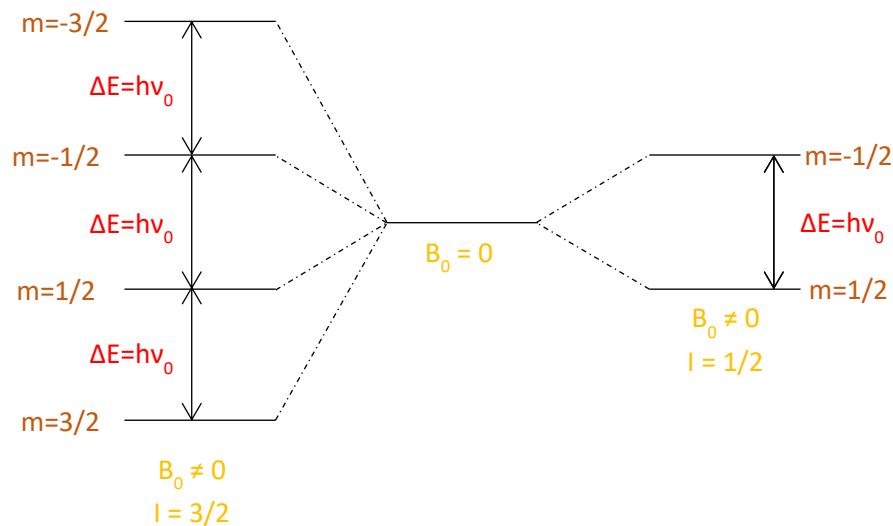


Figure A-1 : Représentation de l'effet d'un champ magnétique statique pour un spin $I = 1/2$ et $3/2$.

Chaque niveau d'énergie a une population N . Le ratio de population entre deux niveaux d'énergies consécutifs est régi par la loi de Boltzmann. Dans le cas d'un spin $I = 1/2$:

$$\frac{N_{m=1/2}}{N_{m=-1/2}} = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Eq. A-4}$$

avec k constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Dans les conditions standards d'observation (température ambiante), un léger excès sera observé sur le niveau de plus faible énergie et il en résulte donc une très faible aimantation nucléaire macroscopique $\vec{M}_0$ colinéaire avec le champ $\vec{B}_0$ qui est la grandeur macroscopique

mesurée lors des expériences RMN. A titre d'exemple ce ratio de populations est de 1,00014 à 18,8 T pour l'isotope ^1H .

L'intensité du signal mesurée par RMN étant proportionnelle à cette différence de population, et selon ces équations il est très intéressant de réaliser des expériences à basse température, à haut champ magnétique pour augmenter ce ratio ou encore sur des noyaux possédant un rapport gyromagnétique élevé.

A.1.3 Les interactions et la rotation à l'angle magique

L'opérateur hamiltonien régissant la modification du système de spins lors d'une expérience de RMN peut être décrit comme :

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{inter} \quad \text{Eq. A-5}$$

$$\hat{H}_{inter} = \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_J \quad \text{Eq. A-6}$$

avec $\hat{H}_Z$ l'hamiltonien caractéristique de l'interaction Zeeman, $\hat{H}_{CS}$ de l'interaction de déplacement chimique, $\hat{H}_D$ de l'interaction dipolaire, $\hat{H}_Q$ de l'interaction quadripolaire et $\hat{H}_J$ de l'interaction scalaire.

On réalise alors un développement limité de l'hamiltonien. Etant donné que les perturbations du champ sont très faibles devant B_0 ($H_z \gg H_{inter}$), il est possible de simplifier Eq. A-6 en se limitant aux termes de 1^{er} ordre pour chaque interaction et au terme de 2^{ème} ordre pour l'interaction quadripolaire. L'hamiltonien devient alors :

$$H_{inter} \approx H_{CS}^{(1)} + H_D^{(1)} + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} + H_J^{(1)} \quad \text{Eq. A-7}$$

A.1.3.1 L'interaction de déplacement chimique

L'interaction de déplacement chimique provient de l'interaction entre le nuage électronique de l'atome et le champ magnétique statique $\vec{B}_0$. Ceci conduit à la modification du champ perçu par le noyau $\vec{B}_{loc}$ défini tel que :

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \sigma)\vec{B}_0 \quad \text{Eq. A-8}$$

avec σ le constante d'écran.

Le signe et l'intensité de l'écrantage magnétique dépendent de la structure chimique et de l'orientation par rapport à $\vec{B}_0$. L'opérateur hamiltonien de l'interaction de déplacement chimique s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_Z \sigma B_0 \quad \text{Eq. A-9}$$

Le tenseur σ est de rang deux, de trace non-nulle et qui s'exprime dans son système d'axes propres sous la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. A-10}$$

$$\text{avec} \quad |\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| \leq |\sigma_{zz} - \sigma_{iso}| \quad \text{Eq. A-11}$$

$$\text{et} \quad \sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad \text{Eq. A-12}$$

σ_{iso} est la constante d'écran isotrope. Les valeurs propres σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} sont perpendiculaires entre elles et représentent l'écrantage magnétique dans les trois directions autour des noyaux.

L'anisotropie du tenseur d'écran σ_{CSA} et le paramètre d'asymétrie η_{CSA} sont définis selon la convention d'Haeberlen¹ (6) tels que :

$$\sigma_{CSA} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad \text{Eq. A-13}$$

$$\text{et} \quad \eta_{CSA} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{iso}} \quad \text{Eq. A-14}$$

Pour une orientation quelconque du tenseur par rapport au champ magnétique statique, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I}_Z B_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{\sigma_{CSA}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos^2 \phi) \right] \quad \text{Eq. A-15}$$

avec θ et ϕ les angles polaires. Dans un échantillon sous forme de poudre toutes les orientations des cristallites existent et donc toutes les combinaisons de ces angles. Ainsi chaque cristallite possède une fréquence de résonance légèrement différente, provoquant un élargissement des raies.

¹ Pour définir les paramètres liés au déplacement chimique anisotrope il existe aussi la convention de Maryland (3), de Mehring-Herzfeld-Berger (4) ainsi que celle recommandée par l'IUPAC (5).

Dans une expérience RMN ce sont les fréquences de précession qui sont mesurées et non directement les constantes d'écran. Le déplacement chimique δ_i des atomes i, exprimé en partie par million (ppm) est défini comme ceci :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \quad \text{Eq. A-16}$$

et
$$\delta_i = \sigma_{ref} - \sigma_i \quad \text{Eq. A-17}$$

avec ν_i et ν_{ref} les fréquences de précession respectivement, des atomes i et de référence.

L'interaction de déplacement chimique fournit des informations précieuses sur la structure à l'échelle locale, en particulier sur la coordinence et la nature des premiers voisins.

A.1.3.2 L'interaction dipolaire

L'interaction dipolaire, aussi appelée couplage dipôle-dipôle direct, provient du couplage entre les moments magnétiques de deux noyaux. Cette interaction est liée aux distances entre ces noyaux. L'hamiltonien de l'interaction dipolaire s'écrit :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \hbar \gamma_I \gamma_S \left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r_{IS}^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r}_{IS})(\vec{S} \cdot \vec{r}_{IS})}{r_{IS}^5} \right) \quad \text{Eq. A-18}$$

avec $\vec{r}_{IS}$ le vecteur internucléaire, μ_0 la perméabilité du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N.A}^{-2}$), γ_I et γ_S les rapports gyromagnétiques des noyaux I et S.

Dans le cas d'un couplage hétéronucléaire et en faisant l'approximation au 1^{er} ordre, seul un terme commute avec l'hamiltonien Zeeman ainsi la partie séculaire de l'hamiltonien s'exprime sous la forme :

$$\hat{H}_D^{hétéro} = -d(3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_Z \hat{S}_Z \quad \text{Eq. A-19}$$

avec
$$d = \frac{\hbar \mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \quad \text{Eq. A-20}$$

d est appelée constante de couplage dipolaire.

Dans le cas d'un couplage homonucléaire et en faisant l'approximation au 1^{er} ordre, deux termes commutent avec l'hamiltonien Zeeman ainsi la partie séculaire de l'hamiltonien s'exprime sous la forme :

$$\hat{H}_D^{homo} = -d' \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} (3\hat{I}_{1Z}\hat{I}_{2Z} - \hat{I}_1\hat{I}_2) \quad \text{Eq. A-21}$$

avec

$$d' = \frac{\hbar \mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I^2}{r_{IS}^3} \quad \text{Eq. A-22}$$

d' est appelée constante de couplage dipolaire homonucléaire.

L'interaction dipolaire est donc proportionnelle au rapport gyromagnétique et à la distance entre deux noyaux. Cette interaction fournit alors des informations précieuses concernant les distances interatomiques.

A.1.3.3 L'interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire provient du couplage entre le moment quadripolaire électrique Q du noyau et le gradient de champ électrique autour du noyau (EFG). Le moment quadripolaire provient de la distribution non-sphérique des charges au sein du noyau. Le gradient de champ électrique est généré par une distribution des charges électriques des électrons autour de ce noyau. Cette interaction n'est présente qu'avec les noyaux ayant un spin nucléaire strictement supérieur à 1/2 ; ce qui est le cas d'une grande partie des isotopes du tableau périodique. Dans le cas des matériaux solides cette interaction peut atteindre plusieurs MHz et conduit à l'apparition de singularités dans la forme des raies et à un fort élargissement des spectres.

L'hamiltonien de l'interaction quadripolaire s'écrit :

$$\hat{H}_Q = \frac{e}{\hbar} \frac{Q}{2I(I+1)} \hat{I} V \hat{I} \quad \text{Eq. A-23}$$

avec e la charge élémentaire de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) et V le tenseur du gradient de champ électrique.

Dans son système d'axes propres :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & & \\ & V_{yy} & \\ & & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. A-24}$$

avec

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad \text{Eq. A-25}$$

et

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad \text{Eq. A-26}$$

Deux paramètres suffisent alors pour décrire le tenseur V :

$$C_Q = \frac{e}{\hbar} Q V_{zz} \quad \text{Eq. A-27}$$

et

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{Eq. A-28}$$

avec

$$0 \leq \eta_Q \leq 1$$

Si le noyau observé occupe un site de symétrie cubique alors $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ alors $C_Q = 0$ et $\eta_Q = 0$. Lorsque l'interaction Zeeman est grande devant l'interaction quadripolaire, il suffit de considérer le terme au 1^{er} ordre :

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{C_Q}{8I(2I-1)} (3 \cos^2 \theta - 1 - \sin^2 \theta \cos 2\phi) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad \text{Eq. A-29}$$

avec θ et ϕ les angles polaires qui orientent le tenseur de gradient de champ électrique par rapport au référentiel du laboratoire. L'interaction au 1^{er} ordre est sans effet sur les transitions $\langle +m | -m \rangle$, et donc sur la transition centrale ($\langle m | n \rangle = \langle +1/2 | -1/2 \rangle$) des noyaux demi-entiers.

Lorsque l'interaction quadripolaire est suffisamment forte il faut aussi considérer le terme de 2^{ème} ordre pour décrire la forme de la transition centrale. L'interaction quadripolaire au 2^{ème} ordre affecte aussi bien la transition centrale que les transitions satellites et son effet est inversement proportionnel au champ magnétique statique.

L'interaction quadripolaire donne des informations quant à la symétrie locale de l'atome ainsi que la nature de ses proches voisins mais reste limitée sans calculs ab initio de structure.

A.1.3.4 Le couplage indirect spin-spin

Le couplage indirect spin-spin (ou couplage J) résulte du couplage entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de la liaison chimique. L'hamiltonien de l'interaction scalaire s'écrit :

$$\hat{H}_J = 2\pi J \hat{I} \hat{S} \quad \text{Eq. A-30}$$

La partie séculaire de l'hamiltonien de l'interaction spin-spin :

$$H_J = 2\pi J_{IS} I_Z S_Z \quad \text{Eq. A-31}$$

J_{IS} est appelée la constante de couplage entre les noyaux I et S.

L'interaction spin-spin apporte des informations quant à la connectivité des atomes par les liaisons chimiques mais reste peu observée en RMN solide car faible comparée aux autres interactions (distribution de déplacement chimique, élargissement du à l'interaction dipolaire homonucléaire, interaction quadripolaire).

Les caractéristiques des interactions rencontrées en RMN sont synthétisées dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Caractéristiques des interactions en RMN.

Nature	ordre de grandeur (Hz)	dépendance au champ	informations structurales
déplacement chimique	0 - 10 ⁵	$\propto B_0$	nature des premiers voisins, coordinences
dipolaire	0 - 10 ⁴	indépendant	proximités spatiales, distances
quadripolaire	0 - 10 ⁷	1 ^{er} ordre : indépendant 2 ^{ème} ordre : $\propto 1/B_0$	charges premiers voisins
spin-spin	0 - 10 ³	indépendant	liaisons chimiques, recouvrement orbitales électroniques

A.1.3.5 La rotation à l'angle magique (MAS)

En phase liquide les mouvements rapides des molécules conduisent à une suppression de la partie anisotrope des interactions RMN. Les spectres présentent alors des raies très fines. Au contraire en phase solide, ces interactions sont présentes et sont responsables de l'élargissement inhomogène des raies. Lors d'une expérience RMN statique sur poudre le spectre obtenu sera la somme des contributions de chaque orientation des cristallites.

Les expressions des interactions dipolaire, d'anisotropie de déplacement chimique et quadripolaire au 1^{er} ordre comportent un terme en $3 \cos^2 \theta - 1$. Ainsi pour un angle $\theta = 54,74^\circ$ ces interactions sont moyennées à 0 sur une période de rotor. En pratique lors d'une expérience RMN MAS, le rotor contenant le matériau à analyser est placé à « l'angle magique » (1^{ère} expérience réalisée en 1958 (7)), c'est-à-dire selon un axe dont l'orientation par rapport à $\vec{B}_0$ fait un angle de $54,74^\circ$.

La fréquence de résonance ω des noyaux dans une poudre en rotation et soumis à une interaction RMN au second ordre (interaction quadripolaire), peut être écrite sous forme de polynômes de Legendre selon l'équation suivante :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(\cos \theta) + \omega_4 P_4(\cos \theta) \quad \text{Eq. A-32}$$

avec
$$P_2(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad \text{Eq. A-33}$$

et
$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad \text{Eq. A-34}$$

ω_0 correspond à une composante isotrope (déplacement quadripolaire induit), la partie anisotrope ω_2 est éliminée par la rotation à l'angle magique ($P_2(\cos \theta)$). Mais éliminer la partie anisotrope ω_4 supposerait un axe de rotation supplémentaire avec un angle annulant $P_4(\cos \theta)$ soit un angle de $30,56^\circ$. Une telle double rotation est difficile à réaliser expérimentalement (8). Pour moyennner complètement la partie anisotrope des interactions RMN, la fréquence de rotation doit être supérieure à la distribution de fréquence des interactions RMN, en l'occurrence la largeur de la raie statique.

A.2 Les noyaux observés dans cette étude

Les caractéristiques des différents noyaux observés dans cette étude sont rassemblées dans le Tableau A-2.

Parmi ceux-ci les trois principaux de cette étude sont présentés plus en détail : ^{11}B , ^{31}P et ^{67}Zn .

Tableau A-2 : Paramètres RMN des noyaux observés dans cette étude.

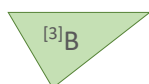
noyau	spin	ν (MHz) @18,8 T	abondance naturelle (%)	réceptivité / ^1H	moment quadripolaire (10^{-30} m^2)	référence utilisée
^1H	1/2	800,13	99,99	100	0	adamantane : 1,72 ppm
^{11}B	3/2	256,71	80,1	16,5	4,06	NaBH_4 : -42,07 ppm
^{15}N	1/2	81,08	0,36	0,1	0	glycine : 33,4 ppm
^{31}P	1/2	323,90	100,0	6,7	0	H_3PO_4 liquide : 0 ppm
^{67}Zn	5/2	50,06	4,10	0,29	15,0	ZnS : 360 et 378 ppm

A.2.1 RMN ^{11}B

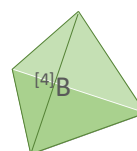
Le bore est présent sous deux isotopes : ^{10}B et ^{11}B . L'isotope ^{11}B est très abondant (80 %), il possède un rapport gyromagnétique important (fréquence de Larmor de 256 MHz à 18,8 T) et généralement des temps de relaxation court (quelques secondes). Ainsi cet isotope est très bien adapté pour réaliser des expériences par RMN. En revanche, ayant un spin $3/2$, il est soumis à l'interaction quadripolaire. Comme énoncé précédemment le terme au 2^{ème} ordre de cette interaction étant inversement proportionnel au champ magnétique B_0 , il sera d'autant plus utile de réaliser des expériences à haut champ magnétique que l'interaction quadripolaire est forte (C_Q élevés).

L'isotope ^{10}B est très rarement étudié par RMN (9–13) car ses propriétés sont moins avantageuses que l'isotope ^{11}B : abondance naturelle, rapport gyromagnétique plus faibles, spin entier sans transition centrale et plus forte interaction quadripolaire.

Le bore est présent dans deux états de coordination : en coordinence IV ou en coordinence III. En coordinence IV, l'entité possède un $C_Q < 1\text{MHz}$. Du fait de sa symétrie d'environnement plus basse, l'entité en coordinence III possède un $C_Q > 2\text{MHz}$. L'augmentation du champ magnétique aura donc un effet important sur les entités $^{[3]}\text{B}$.

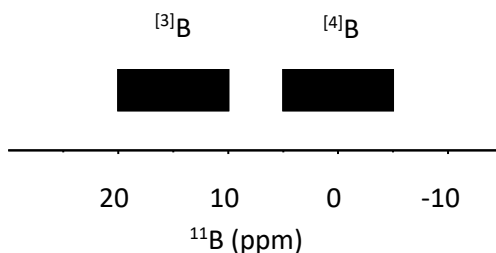


Atome de bore dans un environnement
trigonal planaire



Atome de bore dans un environnement
tétraédrique

En pratique à bas champ magnétique ($B_0 \leq 14\text{ T}$) la RMN du ^{11}B ne permet pas de séparer parfaitement les signaux issus de ces deux types de coordinence. Alors qu'à haut champ magnétique ($B_0 \geq 14\text{ T}$) la contribution de chaque environnement est bien séparée. La gamme de déplacement chimique pour un atome de bore coordonné uniquement à des atomes d'oxygène est de -5 à 20 ppm ; de 10 à 20 ppm pour les atomes de bore coordonnés à trois atomes d'oxygène (notés $^{[3]}\text{B}$) et de -5 à 5 ppm pour les atomes de bore coordonnés à quatre atomes d'oxygène (notés $^{[4]}\text{B}$).



Une donnée importante en RMN ^{11}B est de déterminer la proportion en $^{[4]}\text{B}$ dans le spectre. Pour cela le ratio N_4 a été défini comme :

$$N_4 = \frac{I(^{[4]}\text{B})}{I(^{[3]}\text{B}) + I(^{[4]}\text{B})}$$

Avec $I(^{[4]}\text{B})$ et $I(^{[3]}\text{B})$ l'intégrale de la contribution de l'environnement $^{[4]}\text{B}$ et $^{[3]}\text{B}$, respectivement. Une difficulté dans la détermination de N_4 est d'analyser des spectres bien quantitatifs. En effet, les sites $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$ ayant des C_Q très différents il faut d'une part réaliser des expériences quantitatives c'est-à-dire grâce à des impulsions courtes qui excitent les spins de manière indépendante du C_Q d'une part, d'autre part il faut bien séparer la contribution des transitions satellites dans la raie isotrope qui ont une prépondérance plus importante pour les $^{[4]}\text{B}$ que pour les $^{[3]}\text{B}$.

La Figure A-2 illustre parfaitement l'intérêt des hauts champs pour améliorer la résolution des spectres ^{11}B en impulsion unique du borate de zinc hydraté étudié par la suite.

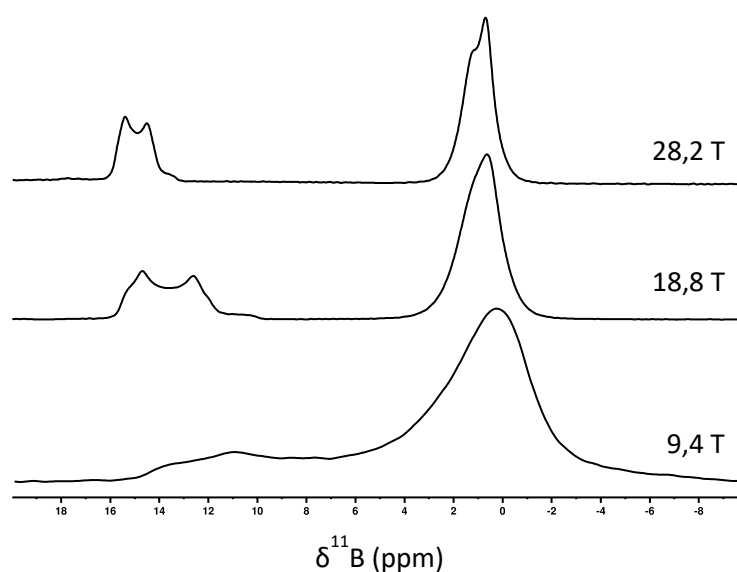


Figure A-2 : Spectres RMN ^{11}B MAS du composé $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ réalisées à trois champs magnétiques.

A.2.2 RMN ^{31}P

En RMN le noyau ^{31}P est très intéressant pour plusieurs raisons. Il possède un spin $\frac{1}{2}$ donc les signaux ne sont pas élargis par l'interaction quadripolaire. De plus son abondance naturelle est de 100 % et son rapport gyromagnétique élevé le rendent très sensible. Son inconvénient majeur est d'avoir un temps de relaxation longitudinale T_1 souvent très long (plusieurs centaines de secondes). Il faut donc s'assurer de la complète relaxation du système dans le cas d'expériences quantitatives. Le temps de relaxation et l'interaction de déplacement chimique anisotrope augmentant avec la force du champ magnétique il est préférable de faire des expériences à des champs moyens (7 à 14 T).

Pour désigner les différents environnements phosphore la notation courante est Q^n avec n le nombre d'oxygènes pontants. La gamme de déplacement chimique des verres binaires de phosphate s'étend de 20 à -60 ppm (Figure A-3) (14). Les raies sont souvent élargies par une distribution de déplacement chimique anisotrope. Une caractéristique importante pour ce noyau est l'intensité de son déplacement chimique anisotrope (CSA) qui peut être très important dans certains cas (300 ppm dans P_4O_{10} (16)).

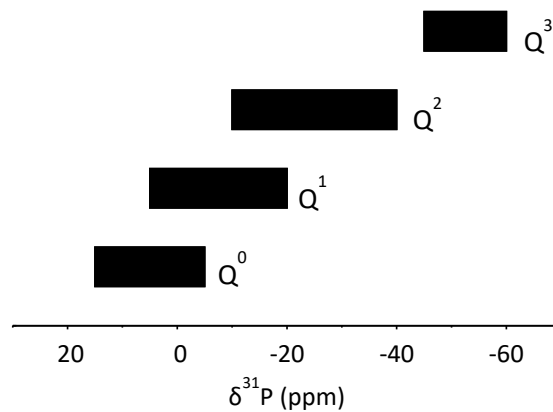


Figure A-3 : Gamme de déplacement chimique pour différentes entités phosphore dans les verres binaires de phosphate.

A.2.3 RMN ^{67}Zn

D'une façon générale l'isotope ^{67}Zn est difficile à observer par RMN. Ayant un spin 5/2 il est soumis à l'interaction quadripolaire. De plus il possède un moment quadripolaire élevé, un rapport gyromagnétique et une abondance naturelle peu élevés. C'est pourquoi les hauts champs magnétiques se révèlent indispensables pour observer cet isotope. Le zinc peut adopter différents états de coordinence (3, 4, 6 ou 8). Rares sont les études menées par RMN sur ce noyau (17–23). Les spectres sont généralement réalisés dans des conditions statiques et à haut champ magnétique ($B_0 \geq 18,8 \text{ T}$). Celles-ci ont porté sur des réseaux métallo-organiques (MOF en anglais ; $C_Q = 0,2$ à $10,1 \text{ MHz}$) (18–20), sur des phosphites et des phosphates de zinc ($C_Q = 2,4$ à $9,0 \text{ MHz}$) (21), sur des nanoparticules de ZnSe (22) et enfin sur des verres de phosphates de calcium, zinc et sodium (23). Cette dernière étude, la plus proche des systèmes étudiés ici, montre des atomes de zinc en configuration tétraédrique. La constante quadripolaire est similaire ($C_Q = 7,4$ à 8 MHz) quelle que soit la composition.

A.3 Les expériences RMN avancées utilisées dans l'étude

Depuis l'existence des spectromètres RMN de très nombreuses expériences ont été développées. Dans cette partie seront présentées des expériences de corrélation, de gain en résolution et de gain en sensibilité pour la spectroscopie RMN à l'état solide. Les expériences de corrélation peuvent être classées selon trois critères. Un 1^{er} critère est lié à la nature des noyaux impliqués. Lorsque les deux noyaux impliqués sont les mêmes il s'agit de corrélations homonucléaires et lorsqu'ils sont différents il s'agit de corrélations hétéronucléaires. Un 2^{ème} critère est lié à la nature de l'interaction générant le couplage selon que les interactions sont indirectes spin-spin ou dipolaires. Enfin le dernier critère porte sur l'aspect qualitatif ou quantitatif de l'expérience.

A.3.1 Expériences de corrélations hétéronucléaires

A.3.1.1 D-HMQC

Afin d'établir des corrélations entre deux noyaux de spin $1/2$, l'expérience CP-HETCOR est très efficace (24). En revanche lorsqu'un des deux noyaux possède un spin $> 1/2$ sa mise en place devient complexe. De plus une expérience de type J-HMQC n'est pas facilement utilisable du fait des faibles interactions spin-spin indirectes (25). Une expérience de corrélations hétéronucléaires nommée D-HMQC (Dipolar coupling Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) via le couplage dipolaire présentée par Z. Gan se révèle très efficace (26). Afin de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire moyennée par la rotation à l'angle magique, il faut introduire des impulsions de recouplage dans la séquence HMQC sur le noyau non quadripolaire. Dans cette étude, le recouplage sera utilisé sur le canal RF indirect, c'est à dire sur le noyau non-observé². Il existe un grand nombre de types de recouplage, basés sur les opérations de symétrie (27). L'équipe de recherche en méthodologie RMN de l'UCCS a montré, par des simulations et des expériences de RMN sur des composés de référence, l'efficacité du recouplage³ de type $SR4_1^2$ (28,29). Celui-ci présente une bonne robustesse aux inhomogénéités de champ radiofréquence du fait d'une modulation en amplitude des impulsions, à l'offset de déplacement chimique. Il est par conséquent très facile à optimiser. Cette expérience a fait ses preuves dans des corrélations de type $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$, $^{11}\text{B}(^1\text{H})$, $^{27}\text{Al}(^1\text{H})$ ou $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ (30,31). Mais pour pouvoir en déduire des proximités spatiales il faut utiliser un temps de recouplage $N\tau_r$ court, typiquement $N\tau_r \leq 1$ ms (Figure A-4).

Dans le cadre de cette étude l'expérience décrite par Lu et al. (29) a été utilisée pour acquérir des cartes 2D $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$.

² Il existe aussi une expérience utilisant un recouplage « direct » (recouplage sur le noyau observé) généralement utilisé en observation ^1H . Le choix entre les deux expériences se fait en fonction de la sensibilité et de la durée des relaxations transverse T_2' et longitudinale T_1 . Un recouplage « direct » est aussi très sensible au bruit en t_1 , en particulier quand l'interaction de déplacement chimique anisotrope est importante, car cette dernière n'est pas bien refocalisée en présence de fluctuations, même minimales, de la vitesse de rotation.

³ $SR4_1^2$ signifie $R4_1^2 R4_1^{-2}$ soit 4 impulsions de nutation d'angle π pendant 1 période de rotor τ_r avec les phases suivantes : $\pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma, \pi, \gamma$.

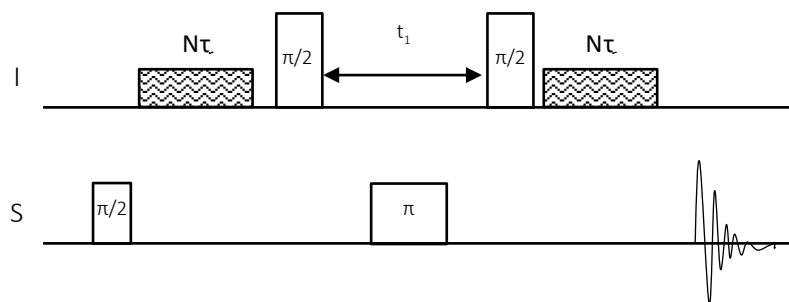


Figure A-4 : Expérience D-HMQC avec recouplage de type $SR4_1^2$.

A.3.1.2 D-INEPT

Lors d'une expérience D-HMQC, la résolution dans la dimension indirecte dépend du temps de relaxation transversale du spin observé. Pour pallier à cet inconvénient il est possible d'utiliser l'expérience D-INEPT (Dipolar based Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) dans laquelle on opère un transfert d'aimantation à l'instar de l'expérience de polarisation croisée. Comme pour l'expérience HMQC, cette séquence a été utilisée en RMN en solution puis en RMN solide et enfin a été utilisée dans sa version avec recouplage de l'interaction dipolaire. Le principe a été introduit par A. W. Hing et C. A. Fyfe sous la dénomination de TEDOR (32,33). L'expérience D-INEPT utilisée dans cette étude recouple l'interaction dipolaire avec une séquence $SR4_1^2$ comme décrite par Giovine et al. (34). Cette expérience permettra d'observer des corrélations entre un noyau de spin $> 1/2$ et un noyau 1H .

Dans le cadre de cette étude cette expérience a été utilisée pour acquérir des cartes 2D $^{11}B(^1H)$.

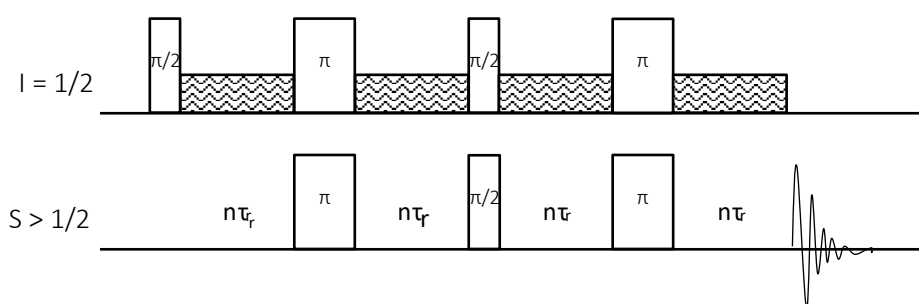


Figure A-5 : Expérience D-INEPT avec recouplage de type $SR4_1^2$.

A.3.1.3 REDOR

Le principe du REDOR (Rotational Echo Double Resonance) est d'acquérir deux signaux. Le premier appelé S_0 est un écho de spin synchronisé avec la vitesse de rotation sur le noyau S qui sert de référence pour éliminer les effets de relaxation T_2 . Le second signal appelé S est la même expérience mais avec la réintroduction de

l'interaction dipolaire par l'application d'impulsions π à chaque demi-période de rotation sur le noyau I. L'évolution de la différence normalisée $(S_0 - S)/S_0 = \Delta S/S_0$ permet de quantifier l'interaction dipolaire dans le cas d'une paire I-S isolée. Dans le cas où plusieurs spins I sont à proximité du spin S, il est possible d'utiliser l'approximation multispins (35) qui consiste à analyser le début de la courbe expérimentale ($\Delta S/S_0 < 0,2$) avec la fonction :

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{4}{3\pi^2} M_2 (N\tau_r)^2$$

Avec $N\tau_r$ le temps total de l'écho et M_2 le second moment de Van Vleck. Ce dernier paramètre est relié à l'ensemble des distances entre un spin S et tous les spins I qui sont autour (en supposant que les distances sont constantes, c'est-à-dire sans mobilité ou diffusion).

Il existe plusieurs améliorations de la version initiale du REDOR (36) pour compenser des imperfections d'impulsions, d'inhomogénéité de champ radiofréquence, des offsets liés aux déplacements chimiques, la présence d'interaction quadripolaire (37–45). La version utilisée dans cette étude est présentée sur la Figure A-6. En particulier nous utiliserons une acquisition entrelacée avec un enregistrement du signal S puis S_0 à chaque scan, de manière à réduire l'influence d'imperfections expérimentales liées à des dérives de réglage de la sonde.

Dans le cadre de cette étude cette expérience a été utilisée pour acquérir des courbes REDOR $^{11}\text{B}(^1\text{H})$.

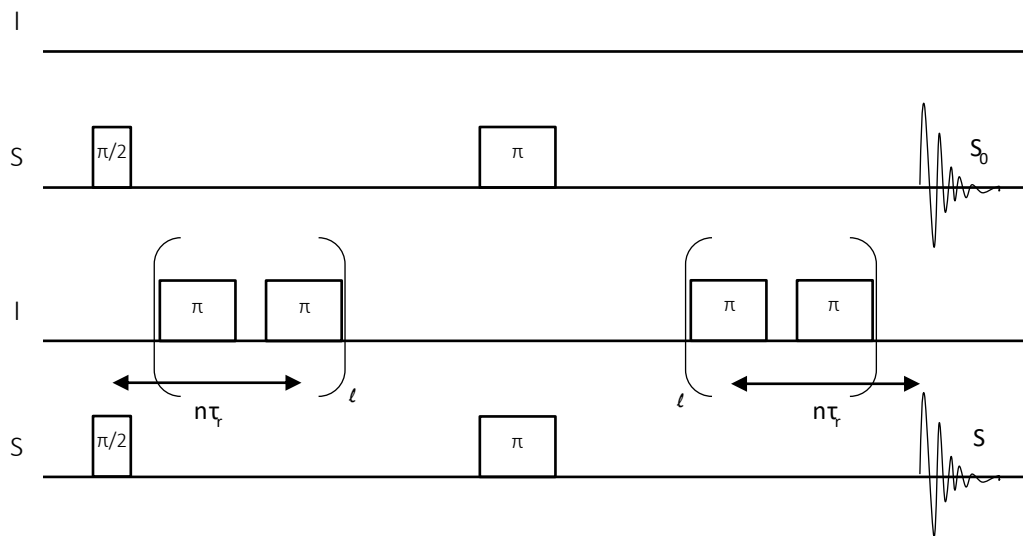


Figure A-6 : Expérience REDOR.

A.3.2 Expériences de corrélations homonucléaires

Les trois expériences précédentes permettent d'obtenir, grâce au recouplage de l'interaction dipolaire hétéronucléaire, des informations concernant la nature des atomes de nature différente à proximité ainsi que sur les distances. Les expériences suivantes permettent d'obtenir le même type d'informations pour des atomes de même nature grâce au recouplage de l'interaction dipolaire homonucléaire.

A.3.2.1 RFDR

L'expérience RFDR (Radio Frequency Driven Dipolar Recoupling) développée par Benett (46) a montré son efficacité pour les spins 1/2 (47–50). L'interaction dipolaire homonucléaire est réintroduite grâce à l'application d'impulsions π synchronisées avec la vitesse de rotation.

Cette expérience permet d'identifier des entités proches spatialement (signaux hors diagonale) et donc présentes dans la même phase. L'exemple ci-dessous permet d'en déduire qu'il y a deux phases avec, les entités A et B dans la première, et C dans la seconde.

Dans le cadre de cette étude cette expérience a été utilisée pour acquérir des cartes 2D ^{31}P .

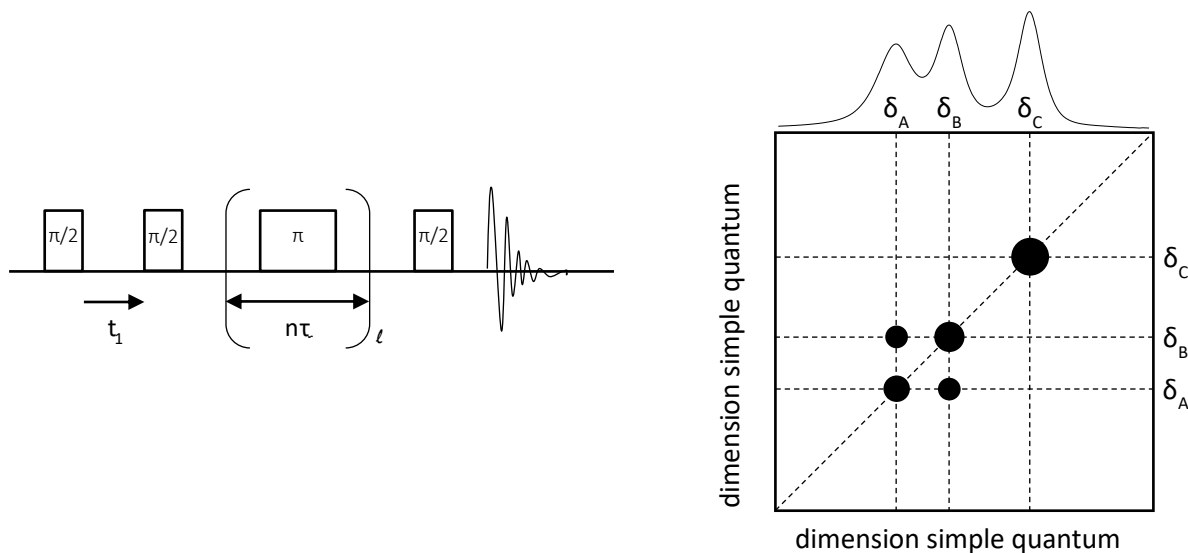


Figure A-7 : Expérience RFDR.

A.3.2.2 DQ-SQ

Comme le RFDR l'expérience DQ-SQ (Double Quantum - Simple Quantum) est une expérience de corrélations homonucléaires via l'interaction dipolaire. L'évolution dans la dimension indirecte se fait sur un état couplé de deux spins correspondant à une transition à deux quanta (d'où le nom de la séquence). La différence principale de cette expérience par rapport à l'expérience RFDR est que pour la séquence DQ-SQ on n'observera pas de tâche de corrélation sur la diagonale en l'absence de proximité spatiale. Le RFDR en revanche est capable de détecter des corrélations à plus grande distance.

Dans cette étude deux expériences DQ-SQ ont été utilisées : DQ-SQ R12₂⁵ pour les noyaux avec $I = 1/2$ et DQ-SQ BR2₂¹ pour les noyaux avec $I > 1/2$.

A.3.2.2.1 DQ-SQ R12₂⁵

Différentes techniques de recouplage basées sur des opérations de symétrie ont été comparées dans le cadre d'expériences DQ-SQ ¹H (51–54). Le recouplage de symétrie⁴ R12₂⁵, ayant prouvé son efficacité lors d'expériences à grande vitesse ($v_{\text{rot}} \geq 30$ kHz) (53), il a été utilisé dans le cadre de cette étude lors des expériences de corrélations homonucléaires ¹H.

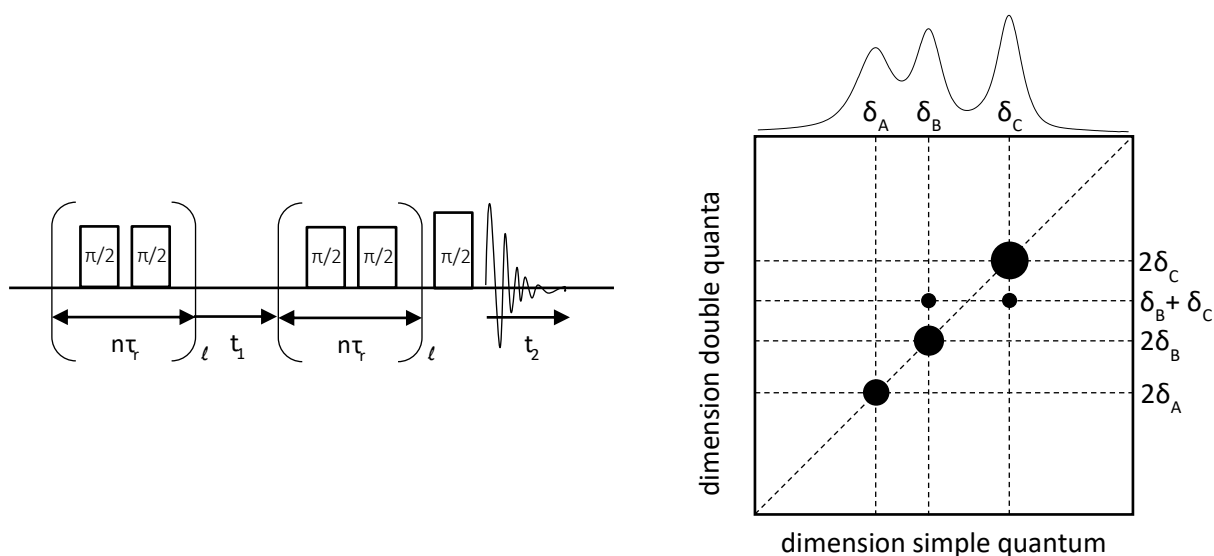


Figure A-8 : Expérience DQ-SQ avec recouplage de type R12₂⁵.

⁴ R12₂⁵ correspond à 12 impulsions de nutation d'angle π pendant 2 périodes de rotor τ_r avec les phases suivantes : $\pi_{75}\pi_{285}\pi_{165}\pi_{15}\pi_{255}\pi_{105}\pi_{345}\pi_{195}\pi_{75}\pi_{285}\pi_{165}\pi_{15}\pi_{255}\pi_{105}$.

Cette expérience permet d'identifier, avec des temps de recouplage courts, des entités proches spatialement (signaux sur et hors diagonale). L'exemple ci-dessous permet d'en déduire des proximités spatiales entre entités A-A, B-B, C-C, et B-C.

A.3.2.2.2 qDQ-SQ BR2₂¹

Pour les noyaux quadripolaires, la séquence DQ-SQ doit être modifiée car un spin seul possède des transitions à 2 quanta. Une impulsion CT sélective est introduite durant l'évolution à 2 quanta de manière à séparer les cohérences 2 quanta d'un seul spin des cohérences 2 quanta impliquant deux spins (55). Différentes expériences qDQ-SQ ont été explorées pour les noyaux ayant un spin $I > 1/2$ (55–59). Le recouplage de type⁵ BR2₂¹ ayant montré son efficacité pour ces noyaux (59–61) a été utilisée dans cette étude pour réaliser les expériences 2D de corrélations homonucléaires avec l'isotope ¹¹B.

Cette expérience permet d'identifier les proximités spatiales entre entités de la même façon que pour l'expérience précédente DQ-SQ R12₂⁵.

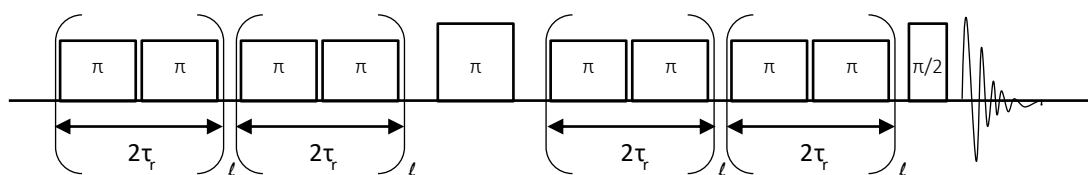


Figure A-9 : Expérience qDQ-SQ avec recouplage de type BR2₂¹.

Une question importante est de savoir si les corrélations observées lors des expériences ci-dessus peuvent être représentatives de liaisons chimiques. En pratique ce sujet est complexe et peu traité dans la littérature. Dans cette étude les temps de mélange ont été pris les plus courts possibles afin d'être sensibles majoritairement aux atomes voisins tout en laissant le temps au recouplage d'opérer. Ainsi lorsque des corrélations homo- et hétéronucléaires seront observées (hormis pour le RFDR) nous considérerons qu'il s'agit de la présence de liaisons chimiques.

⁵ BR2₂¹ signifie R2₂¹R2₂⁻¹ et correspond à 2 impulsions de nutation d'angle π pendant 2 périodes de rotor τ_r avec les phases suivantes : $\pi_y \pi_{-y} \pi_{-y} \pi_y$.

A.3.3 Autres expériences avancées

A.3.3.1 MQMAS

L'expérience MQMAS (Multiple-Quantum Magic Angle Spinning) permet d'obtenir un spectre isotrope d'un noyau de spin $I > 1/2$. Pour cela l'interaction quadripolaire au second ordre est refocalisée à un autre moment que celui de l'interaction de déplacement chimique. Depuis la conception du MQMAS (62), de nombreuses versions ont été proposées : « z filter » (63), « full echo » (64), « split- t_1 » (65), et les versions augmentant l'efficacité des transferts de cohérence : RIACT (66), FAM-N (67), low-power (68) et QCPMG (69). Dans le cadre de cette étude l'expérience MQMAS z filter (Figure A-10) a été utilisée pour acquérir des spectres ^{11}B : les cohérences multi-quanta (3 quanta) sont tout d'abord excitées avec la première impulsion, puis elles évoluent pendant t_1 , elles sont ensuite reconverties en cohérence zéro quantum avec la 2^{ème} impulsion. Enfin la 3^{ème} impulsion, sélective sur la transition centrale, ramène l'aimantation à une cohérence observable un quantum. Le spectre corrèle ainsi l'évolution à 3 quanta avec celle à -1 quantum. Les deux dimensions ont un caractère anisotrope. Après avoir effectué un « shearing » du spectre 2D qui aligne l'axe de corrélation avec la dimension directe, il est possible d'obtenir un spectre 2D contenant, le spectre 1D dans la dimension directe (élargi par l'interaction quadripolaire au second ordre) et un spectre isotrope (c'est-à-dire sans la contribution anisotrope des termes ω_2 et ω_4 de l'Eq. A-32 dans la dimension indirecte). On notera cependant que la position des corrélations dans la dimension indirecte dépend du terme ω_0 de l'Eq. A-32 p.13 qui est une contribution isotrope au second ordre. La position sur l'axe indirect dépend donc du champ B_0 auquel on a fait l'expérience. Sur l'exemple ci-dessous l'entité A est caractérisée par une forte interaction quadripolaire (tâche éloignée de l'axe de déplacement chimique CS) et l'entité B est caractérisée par une interaction quadripolaire nulle et une distribution de déplacement chimique (tâche alignée à l'axe de déplacement chimique CS).

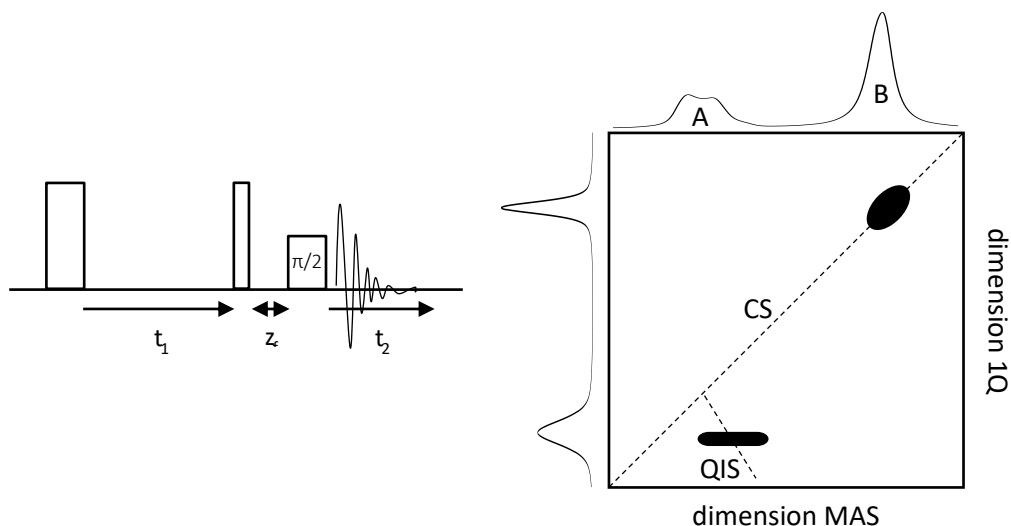


Figure A-10 : Expérience MQMAS z filter.

A.3.3.2 QCPMG

L'expérience QCPMG (Quadrupolar Carr Purcell Meiboom Gill) est une expérience composée d'un train d'écho de spin initialement conçue pour augmenter le signal des noyaux possédant un spin $I > 1/2$ (70,71). La transformée de Fourier du signal brut donne un spectre composé de « spikelets ». Après sommation des échos il est possible d'obtenir l'enveloppe de ces « spikelets ». Faire plusieurs échos permet d'améliorer le rapport signal sur bruit du spectre. Ce gain peut être très important lorsque le temps de relaxation transversale est long (quelques dizaines de millisecondes) (72–75).

Dans le cadre de cette étude l'expérience QCPMG a été utilisée pour acquérir des spectres 1D ^{67}Zn .

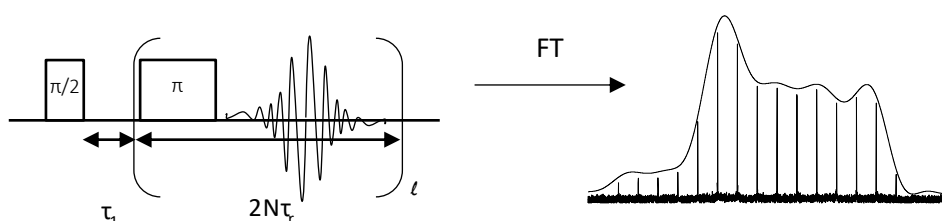


Figure A-11 : Expérience QCPMG et exemple de traitement par transformée de Fourier du signal brut (spectre présentant des « spikelets » et après sommation des échos).

A.3.3.3 DFS

Parmi les différentes techniques d'augmentation de l'aimantation de la transition centrale (76) il existe le DFS (Double Frequency Sweeps) (77). Cette technique permet d'inverser successivement les populations des

niveaux d'énergie des populations impliquées dans les transitions satellites externes puis internes ce qui a pour effet d'augmenter le différentiel de population sur les niveaux de la transition centrale. Dans ce cas le gain maximal théorique est de $2I$. En rotation à l'angle magique l'effet des impulsions DFS se rapproche plutôt d'une saturation des populations ce qui réduit le gain en signal à un facteur I .

Cette technique consiste en une modulation d'amplitude du champ radiofréquence dépendant du temps, ce qui conduit à un double balayage en fréquence symétrique par rapport à la porteuse, de l'extérieur du spectre vers la porteuse. Cette impulsion peut être appliquée à de nombreuses expériences impliquant des noyaux de spin $I > 1/2$ pour lesquelles on souhaite augmenter la transition centrale comme les expériences DQ-SQ (78), MQMAS (77), QCPMG (79). Dans cette étude nous utilisons une variante du DFS, la technique ss-DFS (sideband selective DFS) pour l'expérience QCPMG afin d'acquérir des spectres 1D ^{67}Zn (gain maximal théorique : 5 ; gain expérimental : 3,5). La technique ss-DFS effectue un balayage centré sur deux bandes de rotation symétriques par rapport à la porteuse. Le balayage s'effectue sur une largeur spectrale égale à la vitesse de rotation (80).

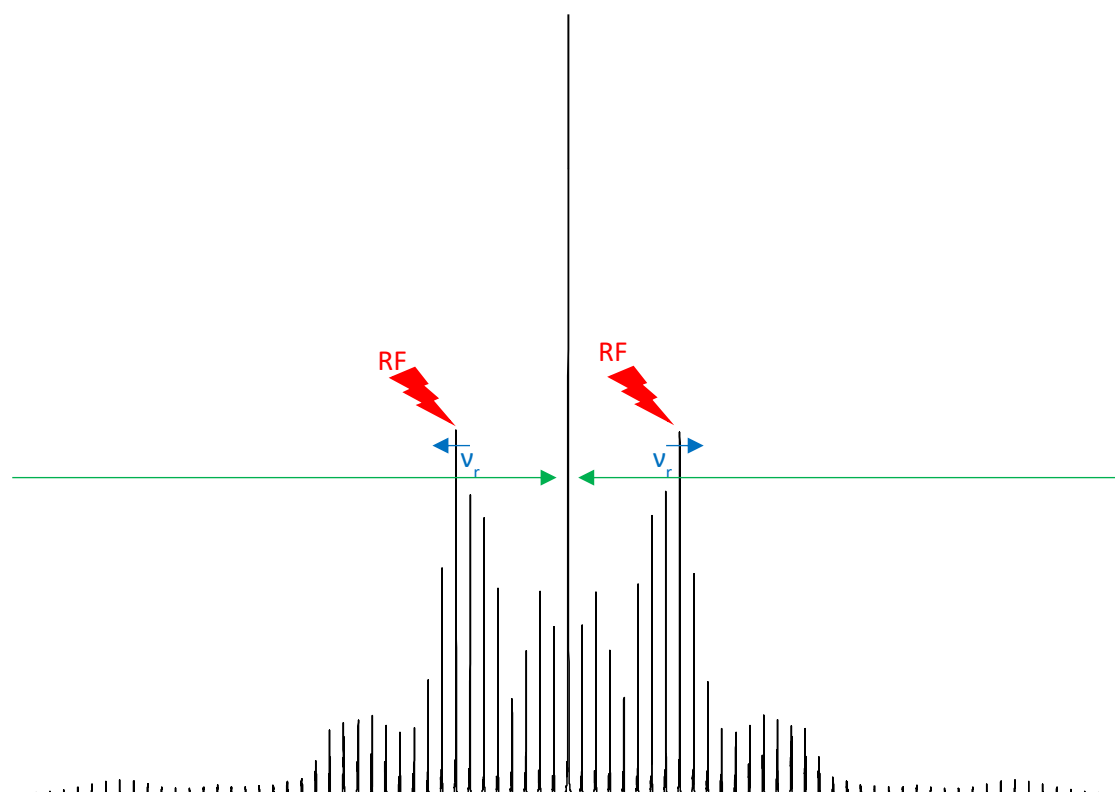


Figure A-12 : Techniques de balayage par DFS (en vert) et ss-DFS (en bleu).

B. Les matériaux vitreux

Ce chapitre est consacré à l'étude de verres à réseau borophosphate par RMN 1D/2D. L'étude a été réalisée sous la direction du Dr G. Tricot et au sein de l'équipe PMSM (Propriétés Magnéto-Structurales des Solides) du LASIRE. Depuis quelques années, cette équipe a développé une expertise sur l'analyse par RMN de corrélation de verre de phosphate à réseau mixte (vanado-, alumino ou boro-phosphate). Les études menées sont notamment basées sur l'édition de cartes de corrélation $^{31}\text{P}/\text{X}$ ($\text{X} = ^{51}\text{V}$, ^{27}Al ou ^{11}B) qui permettent de caractériser les liaisons mixtes $\text{P}-\text{O}-\text{X}$. Ces informations sont alors utilisées pour guider la décomposition des spectres RMN 1D ^{31}P permettant ainsi une analyse détaillée de la nature des entités phosphates. De nombreuses études ont déjà été menées sur des systèmes de borophosphate d'éléments monovalents (Na , Li) mais très peu d'informations sont disponibles sur les systèmes contenant des éléments divalents. Sur cette thématique deux études ont été menées au cours de cette thèse. Dans un premier temps il m'a été demandé d'étudier le système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ par RMN en établissant comment l'insertion de l'oxyde de bore modifie la structure du métaphosphate de zinc et en reliant ces modifications aux évolutions de propriétés microscopiques (ici la température de transition vitreuse, T_g). Dans un second temps il m'a été demandé de mener une étude préliminaire sur l'impact de la nature du cation modificateur M ($= \text{Na}$, Li , K , Mg ,...) sur la structure de matrices vitreuses $30\text{M}_x\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{P}_2\text{O}_5$ à ratio B/P fixé.

Ce chapitre sera composé de deux parties. La première partie portera sur les généralités et l'état de l'art. Nous y présenterons les verres d'oxyde de façon générale puis les verres de borophosphate en particulier. Nous reviendrons notamment sur les données disponibles dans la littérature sur les deux systèmes étudiés. La deuxième partie portera sur les résultats obtenus sur ces deux systèmes, à savoir la caractérisation complète du système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ par RMN 1D/2D puis les résultats préliminaires de l'étude sur l'effet de la nature du cation modificateur sur la structure locale de verres $30\text{M}_x\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{P}_2\text{O}_5$.

B.1 Etat de l'art

B.1.1 Généralités sur les verres d'oxyde

Depuis très longtemps les verres d'oxyde (qui représentent plus de 95 % de la production mondiale de verre) sont des matériaux devenus indispensables. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines d'application : vitrage, contenants, télécommunications (fibre optique), nucléaire (verres de stockage des déchets radioactifs),... Il faut distinguer les verres à gros tonnage qui servent dans les applications du quotidien (verres de table, vitrage) qui sont à base de silicates et les verres techniques dont les compositions ne contiennent pas obligatoirement SiO_2 . Selon l'application et donc les propriétés attendues, il est possible de produire des verres avec de nombreuses compositions chimiques. Chaque verre est caractérisé par ses propriétés macroscopiques : transparence, durabilité, température de transition vitreuse, résistance mécanique, conductivité ionique...

B.1.1.1 Définition

Le verre est défini par Zarzycki comme étant un matériau non cristallin présentant une température de transition vitreuse T_g (81). Un verre est souvent comparé à un cristal pour mieux comprendre sa nature. Le cristal présente un ordre à courte, moyenne et longue distance. Alors qu'un verre, matériau amorphe présente seulement un ordre à courte distance (Figure B-1). Ceci induit donc une distribution des paramètres structuraux (longueurs et angles de liaison, nature des polyèdres) et une perte d'ordre à longue distance, rendant inefficace la diffraction des rayons X.

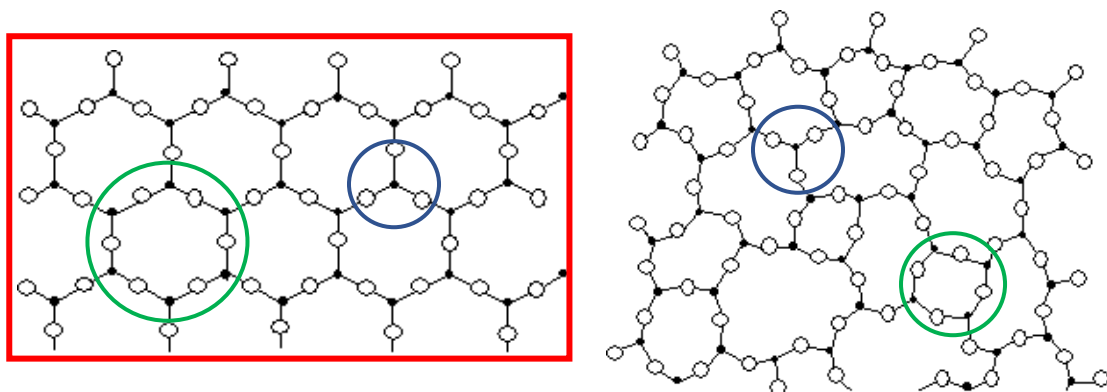


Figure B-1 : Représentation 2D de la silice cristalline (à gauche) et de la silice vitreuse (à droite) avec les différents niveaux d'ordre structural (bleu : courte ; vert : moyenne ; rouge : longue distance).

Une autre propriété fondamentale d'un verre est qu'il possède une transition vitreuse. Il s'agit du passage de l'état de liquide surfondu à celui de solide amorphe. La température qui caractérise cette transition dépend de l'historique thermique et notamment de la vitesse de trempe. A cette température sont observées des variations non-linéaires de grandeurs physiques du matériau comme le volume et l'enthalpie (Figure B-2). Alors que l'entropie du cristal est minimale, caractéristique du fait qu'il est à l'équilibre thermodynamique, le verre conserve un excès d'entropie : c'est un matériau hors-équilibre thermodynamique.

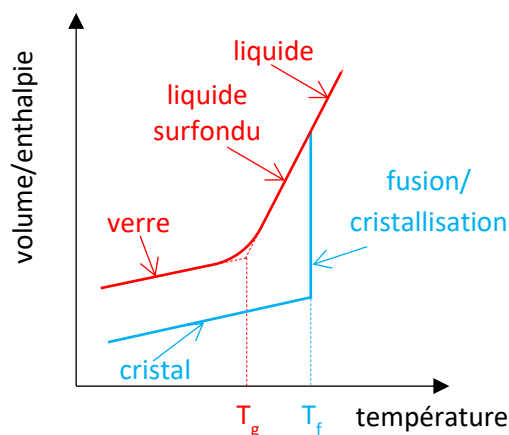


Figure B-2 : Variation du volume et l'enthalpie en fonction de la température.

B.1.1.2 Rôle des oxydes

Dans le cas des verres d'oxydes, les composants de la matrice vitreuse ont été classés par Zachariasen selon leur rôle (82) : les formateurs, les modificateurs et les intermédiaires (Tableau B-1).

Les formateurs de réseaux sont essentiels à la formation de la matrice vitreuse. Ils peuvent former un verre seul et ils forment des liaisons X–O–X qui permettent l'interconnexion des polyèdres formateurs. Ce type d'oxygène (partagé entre deux éléments formateurs) est dit « pontant » (BO en anglais pour Bridging Oxygen). Les principaux oxydes formateurs sont : SiO₂, P₂O₅, B₂O₃, GeO₂, TeO₂ et V₂O₅. Une 2^{ème} catégorie de composant des verres sont les modificateurs de réseau. Ils dépolymérisent le réseau vitreux en cassant les liaisons X–O–X. Le nombre d'oxygènes pontants diminue avec l'ajout de modificateurs et apparaissent les oxygènes dits « non-pontants » (NBO en anglais) qui ne sont liés qu'à un seul cation formateur de réseau. Ce mécanisme peut être représenté à l'aide de la réaction suivante (Figure B-3) : $X-O-X + M_2O \rightarrow 2 X-O^- + 2 M^+$.

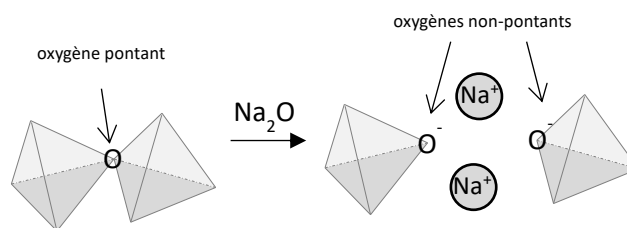


Figure B-3 : Mécanisme de formation d'oxygènes non-pontants.

Les principaux modificateurs de réseau sont les alcalins et alcalino-terreux tels que : Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , BaO et MgO . Ces éléments peuvent aussi jouer le rôle de compensateur de charge. Par exemple dans le cas de verres de silicate, lorsque le silicium est remplacé par l'aluminium, un alcalin ou un alcalino-terreux doit se placer près de l'aluminium pour compenser le déficit de charge $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ et assurer sa coordinence tétraédrique. Il est également à noter que les ions Li^+ et Na^+ sont également responsables du phénomène de conductivité ionique dans les verres. La 3^{ème} catégorie de composants des verres sont les oxydes intermédiaires. Ceux-ci peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau. Cela dépend des proportions de chaque composant et des éléments associés. Les oxydes intermédiaires les plus courants sont : Al_2O_3 , PbO , TiO_2 et ZnO .

Formateurs	modificateurs	intermédiaires
SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 , V_2O_5	Li_2O , Na_2O , CaO , BaO , K_2O	Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , PbO

Tableau B-1: Répartition des oxydes en fonction de leur rôle dans un matériaux vitreux.

B.1.2 Les verres de borophosphate

B.1.2.1 Les verres de phosphate

Comparés à leur homologue silicaté, les verres de phosphate (à base de P_2O_5) présentent des coefficients de dilation thermique élevés, des températures de transition vitreuse basses et une bonne transmission des rayons ultraviolets. Malheureusement leur faible durabilité chimique et leur grande hygroscopicité rend leur utilisation industrielle limitée.

La charge élevée de l'ion phosphore 5+ a pour conséquence l'existence d'un champ électrostatique autour du phosphore qui est le plus élevé des éléments formateurs de réseau (Tableau B-2). C'est pourquoi le phosphore s'entoure facilement de formateurs (B^{3+}) et d'intermédiaires (Al^{3+}) pour former des réseaux vitreux mixtes.

ion	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	B ³⁺	Ge ²⁺	Te ⁴⁺	V ⁵⁺
z/a (Å ⁻¹)	15,4	29,4	13,0	3,8	4,1	9,3

Tableau B-2 : Potentiel cationique des ions formateurs de réseau avec z la valence de l'ion et a le rayon ionique extrait des calculs faits par Shannon pour une coordinence octaédrique (83).

Les entités phosphates s'organisent en tétraèdres PO_4 . Pour les mélanges binaires les différents types de connectivités entre les tétraèdres sont décrits par la notation Q^n avec n le nombre d'oxygènes pontants. Cette notation décrit des entités de natures différentes (Figure B-4) :

- Q^3 : ils assurent la formation d'un réseau tridimensionnel (ultraphosphates) ; ex : P_2O_5 .
- Q^2 : ce sont des phosphates de milieu de chaîne (polyphosphates) ou impliqués dans des cycles (métaultraphosphates) ; ex : PO_3^- .
- Q^1 : ce sont des phosphates en bout de chaîne (pyrophosphates) ou des dimères (diphosphates) ; ex : $P_2O_7^{4-}$.
- Q^0 : ce sont des phosphates isolés (orthophosphates) ; ex : PO_4^{3-} .

L'addition d'oxydes modificateurs dans le réseau va provoquer la rupture des liaisons pontantes P–O–P et la formation de deux liaisons ioniques et donc d'oxygènes non-pontants. Plus l'ajout d'alcalins est important, plus le réseau est dépolymérisé. L'entité structurale reste un tétraèdre PO_4 constitué de liaisons covalentes et/ou ioniques. Les phosphates sont classés alors selon leur rapport O/P. La variation de la proportion de chaque entité dans un mélange binaire M_xO - P_2O_5 en fonction du ratio O/P est représentée sur la Figure B-5.

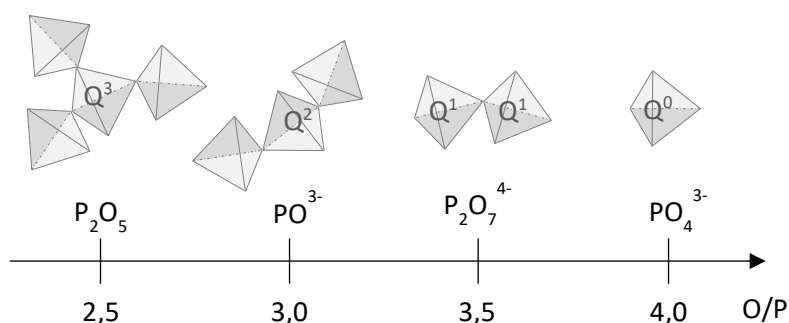


Figure B-4 : Nature des entités phosphates en fonction du rapport O/P.

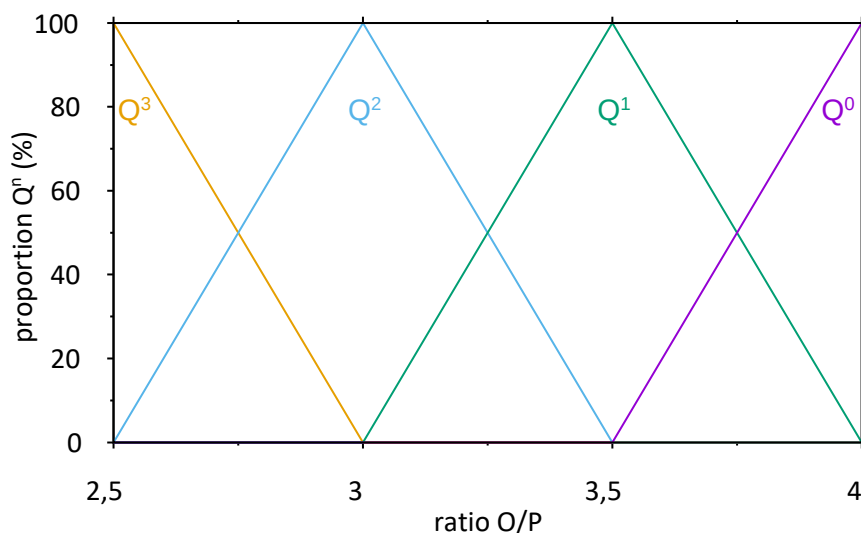


Figure B-5 : Proportion de chaque entité Q^n en fonction du ratio O/P dans un mélange binaire $M_xO-P_2O_5$.

B.1.2.2 Les verres de borate

Les verres de borates (à base de B_2O_3) sont connus pour avoir une température de transition vitreuse bien plus faible que celle des silicates. Le bore est un élément formateur de réseau pouvant se trouver dans deux coordinations : tri- ou tétra-gonale. Le bore se trouve alors sous la forme d'un triangle plan ($^{[3]}B$) ou d'un tétraèdre ($^{[4]}B$) comme dans le cas des verres de silicates et de phosphate. Comme évoqué précédemment, la présence d'un élément compensateur comme un alcalin est très souvent nécessaire pour permettre de stabiliser la coordinence tétraédrique des entités $^{[4]}B$. La présence et les proportions relatives entre les deux états de coordination impactent significativement la structure des verres. Comme défini dans la partie précédente le ratio N_4 permet de quantifier la proportion d'entités $^{[4]}B$ dans la structure. En plus de trouver le bore sous deux coordinations, les verres de borate se caractérisent structurellement par le fait de contenir un grand nombre d'unités dites superstructurales comme les anneaux boroxols, pyroborates, tétraborates, métaborates, diborates ou orthoborates (Figure B-6). Celles-ci ont été mises en évidence par la spectroscopie Raman. Par exemple un verre de composition 100 % B_2O_3 est constitué d'entités $^{[3]}B$ formant des triangles plans liés entre eux par les sommets pour former des groupements boroxols ($B_3O_6^{3-}$). Tous les atomes d'oxygène sont pontants et le réseau est totalement polymérisé (84).

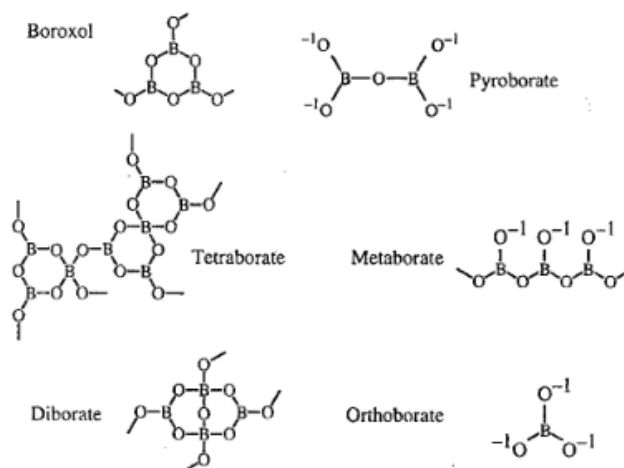


Figure B-6 : Différentes entités borates (84).

Dans les verres binaires $M_2O-B_2O_3$ est observée une variation non-linéaire des propriétés lors d'ajout d'alcalins dans le système. Ce phénomène est appelé « l'anomalie du bore ». L'augmentation de la teneur en alcalin entraîne l'augmentation de la proportion en $^{[4]}B$ par rapport à celle en $^{[3]}B$ (Figure B-7). Le comportement non-linéaire observé dans les propriétés se produit pour la quantité maximale d'entités $^{[4]}B$, ce qui augmente la réticulation du réseau vitreux (85,86).

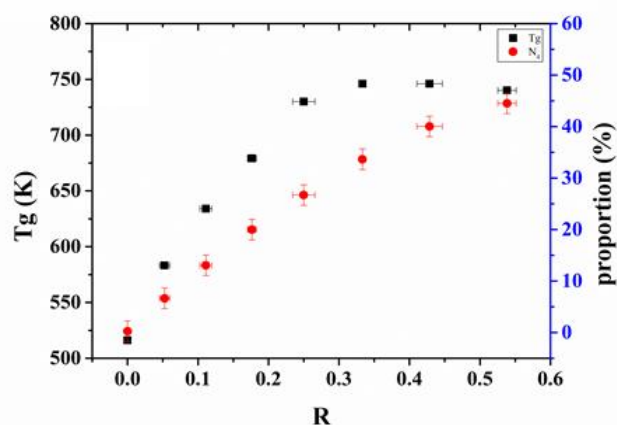


Figure B-7 : Evolution de la température de transition vitreuse et du ratio N_4 en fonction du ratio Na_2O/B_2O_3 dans le système $Na_2O-B_2O_3$ (87).

L'oxyde de bore est ajouté dans de nombreuses compositions verrières dans le but d'augmenter la durabilité chimique, la résistance au choc thermique ou encore pour diminuer la température de fusion. Un exemple bien connu d'utilisation est le Pyrex® qui est une composition borosilicatée ($4,0Na_2O-2,3Al_2O_3-13B_2O_3-80,6SiO_2$). Un autre système vitreux intéressant découlant de l'association entre l'oxyde de bore et un autre oxyde formateur est le système borophosphate, objet de cette étude.

B.1.2.3 Les verres de borophosphate

B.1.2.3.1 Les verres de borophosphate d'alcalin

De nombreuses études ont été menées sur les verres ternaires de borophosphate d'alcalins (88–92). Ces matériaux sont connus pour leur bonne stabilité chimique et conductivités ioniques (1,2). Le mélange des deux formateurs de réseau (B_2O_3 et P_2O_5) conduit à la formation d'un réseau mixte. A teneur constante en ions modificateurs il est alors observé un effet non-linéaire des propriétés du verre, appelé effet de formateur mixte de verre (MGFE en anglais). Celui-ci a été observé de nombreuses fois depuis les cinquante dernières années (31,93–98). Deux exemples issus de la littérature sont présentés sur la Figure B-8. Sur le premier les valeurs de conductivité ionique (σ) des verres à réseau mixte sont plus élevées que les valeurs attendues pour une évolution linéaire des compositions des verres à réseau simple pris séparément ($35Na_2O-65B_2O_3$ et $35Na_2O-65P_2O_5$). Sur le second le même comportement sur l'évolution de la valeur de la température de transition vitreuse est observé.

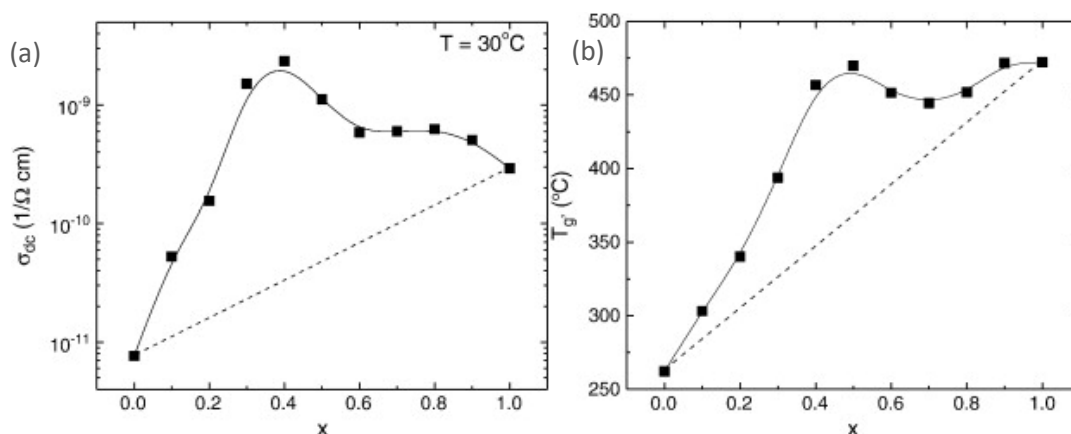


Figure B-8 : Evolution de la conductivité ionique σ_{dc} (a) et de la température de transition vitreuse T_g (b) en fonction de la proportion en B_2O_3 dans le système $35Na_2O - 65[xB_2O_3 + (1-x)P_2O_5]$ (99).

Identifier la cause de ces évolutions inattendues et non-linéaires demande une connaissance et donc une caractérisation de l'évolution structurale de ces verres. Différentes techniques spectroscopiques sont couramment utilisées pour caractériser ces matériaux : UV-visible, Raman, XANES, EXAFS, SANS, XPS (90,97,100). Mais la RMN est apparue comme une technique très efficace car elle permet de fournir des informations précises quant à l'ordre local mais également sur l'ordre à moyenne distance (92,97,98).

Les techniques de RMN avancée (DQ-SQ, D-HMQC, REDOR) ont permis de mettre en évidence des liaisons de type B–O–B mais aussi B–O–P et de préciser si les entités bore impliquées dans les liaisons sont de coordinence tri- ou tétra-gonale. De même ces techniques ont permis de décomposer les spectres ^{31}P mal résolus en différenciant les entités phosphore liées ou non à des atomes de bore (89,98). Pour cela il a été nécessaire d'introduire la nouvelle notation Q^n_m avec n le nombre de phosphores connectés à un atome de phosphore et m le nombre de bores connectés à ce phosphore. En effet la présence de deux formateurs de réseau crée des entités phosphore liées par des oxygènes pontants à des atomes de bore, ce qui n'était pas décrit par la notation Q^n . Il a alors été possible de mettre en relation les propriétés du matériau vitreux avec sa structure.

Une étude sur un borophosphate de sodium (92) et basée sur la comparaison des courbes des expériences REDOR $^{11}\text{B}(^{23}\text{Na})$ et $^{31}\text{P}(^{23}\text{Na})$ (Figure B-9) met en évidence que les ions sodium interagissent plus avec les espèces phosphates qu'avec les espèces borates. Pour l'ensemble des compositions les courbes REDOR $^{31}\text{P}(^{23}\text{Na})$ déphasent plus rapidement que les courbes $^{11}\text{B}(^{23}\text{Na})$.

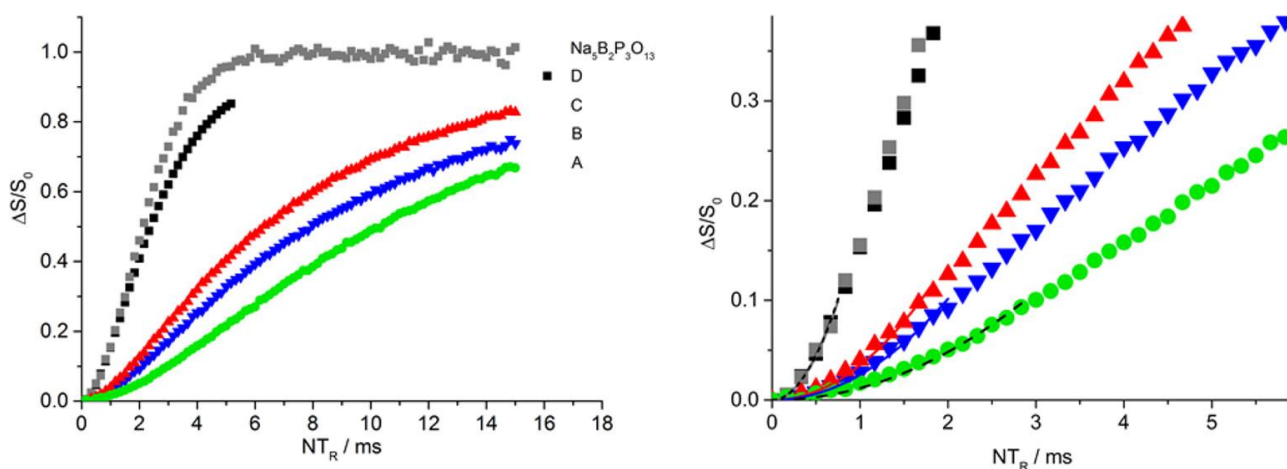


Figure B-9 : Courbes REDOR $^{11}\text{B}(^{23}\text{Na})$ de verres de borophosphate de sodium (92). A droite un zoom du début des courbes avec une courbe de tendance pour $\Delta S/S_0 \leq 0,1$.

Une étude sur un borophosphate de lithium (98) montre que la conductivité ionique est directement liée à la proportion en entités tétra-gonales du bore dans le verre ainsi qu'au nombre de liaisons P–O–B et P–O–P (Figure B-10). Avant 20 % B_2O_3 ($x = 0,4$), la proportion de bore en coordinence tétraédrique augmente, ainsi les liaisons P–O–P sont remplacées par des liaisons P–O–B. A partir de 20 % B_2O_3 ($x = 0,4$), la proportion de

bore en coordinence tétraédrique reste constante, le nombre de liaisons P–O–P est nul et le nombre de liaisons P–O–B diminue pour former des liaisons B–O–B.

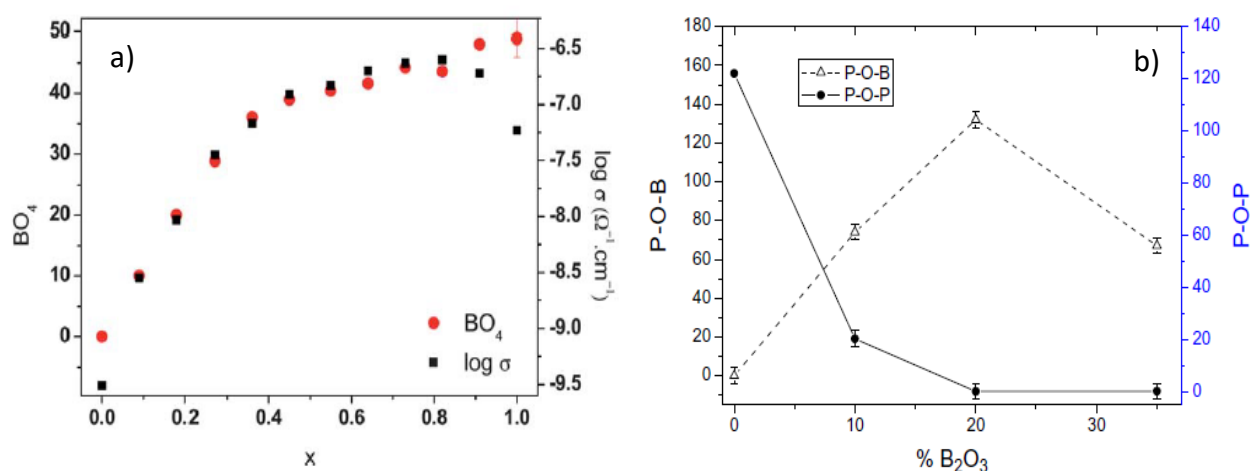


Figure B-10 : Dans le cas d'un verre de composition $45Li_2O-55[xB_2O_3-(1-x)P_2O_5]$ a) variation du ratio N_4 et de la conductivité ionique et b) nombre de liaisons P–O–B et P–O–P en fonction de la proportion de B_2O_3 (98,101).

B.1.2.3.2 Les verres de borophosphate de zinc

Les diverses études sur les verres de borophosphate d'alcalins (lithium, sodium) ont montré un réel intérêt mais peu d'études (102–105) ont porté sur les verres de borophosphate de cation divalent et en particulier sur le système étudié ici, à savoir $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$. Ces verres présentent une faible température de transition vitreuse, une grande gamme de composition, une bonne durabilité chimique et une faible constante photoélastique⁶. Grâce à ces qualités, ces verres sont utilisés dans les lasers (106), les dispositifs optiques (107), les verres de scellement (108), les matrices de stockage des déchets radioactifs (109), comme couches minces antibactériennes (110), comme catalyseurs de photoréduction (111). Ceci souvent pour remplacer les verres toxiques à base de phosphate de plomb.

Une étude de Y. S. Kim (102) a porté sur la ligne de composition $10B_2O_3 - xZnO - (100-x)P_2O_5$ avec $30 < x < 60$. Ainsi c'est l'effet de l'ajout de ZnO qui a été étudié. De plus les spectres RMN ayant été réalisés à 4,7 T, l'analyse des spectres ^{11}B n'a pas été très informative.

⁶ Photoélasticité : propriété d'un matériau qui devient plus ou moins biréfringent sous l'effet de la pression.

Une étude de R. K. Brow (103) avait étudié deux lignes de composition dont la ligne $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ avec $0 < x < 50$. Cette étude avait été menée à 8,5 T et se limitait à une analyse par des expériences 1D ce qui limitait la précision de l'analyse. Malgré tout, celle-ci a permis de mettre en évidence que l'ajout de B_2O_3 entraînait la formation d'un réseau à base de groupements $\text{B}(\text{OP})_4$.

Une étude de L. Koudelka (104) a porté sur quatre lignes de composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - y\text{ZnO} - (100-x-y)\text{P}_2\text{O}_5$ (avec $0 < x < 30$ et $y = 30, 40, 50$ et 60). Celle-ci a mis en évidence la diminution du volume molaire V_M et du coefficient d'expansion thermique α avec la proportion en B_2O_3 alors que la température de transition vitreuse et la température de ramollissement T_d augmentent⁷. Ceci s'explique par l'incorporation de polyèdres BO_3 et BO_4 dans le réseau de phosphates qui augmente la dimensionalité de l'ensemble. Aucune analyses RMN n'a été présentée dans cette étude.

Enfin une étude très récente de G.H.A. Melo (105) a porté sur la ligne $x\text{ZnO} - (85-x)\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{B}_2\text{O}_3$ avec $30 < x < 70$. L'objectif était de comprendre le mécanisme de remplacement du phosphore par le zinc. Les différentes expériences avancées de RMN (INADEQUATE ^{31}P , REAPDOR $^{31}\text{P}(^{11}\text{B})$, REDOR $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$) ont permis de décomposer et d'attribuer les spectres RMN ^{31}P et ^{11}B avec une bonne fiabilité. Quand la concentration en ZnO augmente les espèces Q^2 et $\text{Q}^2_{1\text{B}}$ sont favorisées au détriment des espèces $\text{Q}^1_{2\text{B}}$ et $\text{Q}^0_{3\text{B}}$. Pour les verres avec une plus grande proportion en ZnO il y a majoritairement des tétraèdres Q^1 , $\text{Q}^1_{1\text{B}}$ et $\text{Q}^0_{1\text{B}}$. Pour les atomes de bore, plus la proportion en ZnO augmente plus il y a formation d'espèces trigonales $^{[3]}\text{B}$ au détriment des espèces tétraédriques $^{[4]}\text{B}$.

C'est pourquoi il semblait pertinent de compléter ces études par des analyses par RMN avancée à haut champ afin de préciser l'effet du bore sur la structure. Pour cela le système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ a été choisi. Ainsi le ratio $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ est variable et le ratio $\text{ZnO}/\text{P}_2\text{O}_5$ est constant. Pour $x = 0$, la composition du système est $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Le diagramme ternaire présentant les différentes études (Figure B-11) montre que

⁷ La température de ramollissement T_d est mesurée par dilatométrie. C'est la température à laquelle la viscosité est minimale pour empêcher le verre de se déformer sous son propre poids.

la composition étudiée ici n'avait pas encore été étudiée ou partiellement. Brow (103) avait étudié des compositions similaires mais de façon très succincte (seuls des spectres 1D ^{11}B avaient été publiés).

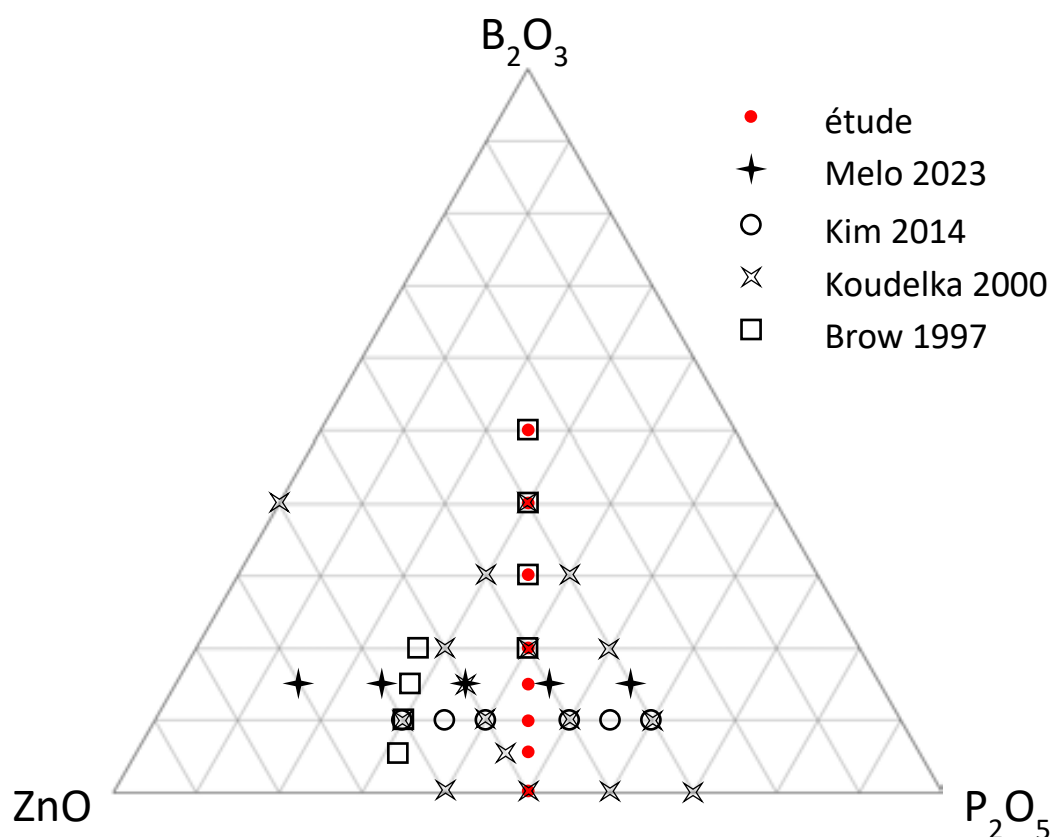


Figure B-11 : Diagramme ternaire B_2O_3 - ZnO - P_2O_5 présentant les mesures RMN réalisées dans la littérature (102–105) et dans le cadre de cette étude.

B.1.2.3.3 Effet du cation modificateur sur la structure du réseau borophosphate

L'impact de la nature du cation modificateur sur la structure d'un réseau vitreux borophosphate à B/P constant n'a jamais, à notre connaissance, été abordé dans la littérature. Des études similaires mais sur d'autres systèmes sont néanmoins disponibles dans la littérature.

Dans le cas de verres de metaphosphates sans B_2O_3 , différentes études ont étudié l'effet du cation sur la structure (112–115). Ces études ont montré que le déplacement chimique des espèces Q^2 se décalait vers les valeurs de plus en plus négatives plus le potentiel ionique du cation modificateur augmentait (Figure B-12a). De même la largeur à mi-hauteur de ces sites augmentait avec le potentiel cationique du contre-ion, suggérant une augmentation du désordre structural.

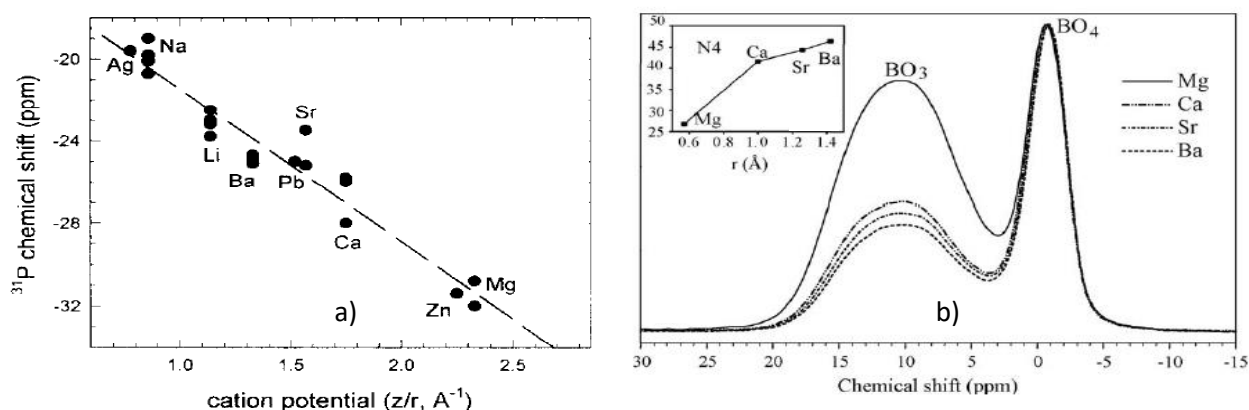


Figure B-12 : a) Variation du déplacement chimique des sites Q^2 de verres de métaphosphate en fonction du potentiel cationique des contre-ions, (114) ; valeurs compilées d'après la littérature. b) Spectres RMN ^{11}B de verres complexes d'aluminoborosilicate et évolution du ratio N_4 en fonction du rayon ionique des contre-ions (116).

Dans le cas de verres d'aluminoborosilicates utilisés pour l'immobilisation des déchets radioactifs, une étude a caractérisé l'impact des cations sur la compensation de charge des formateurs de réseau (ratio B/Si = 0,14) (116). Celle-ci a montré des relations entre le ratio N_4 et le rayon ionique des cations divalents (Figure B-12b). Finalement dans le cas des verres d'aluminophosphates, Metwalli (117) a montré la diminution de la coordinence moyenne de l'aluminium lorsque le rayon ionique du cation augmente (Figure B-13).

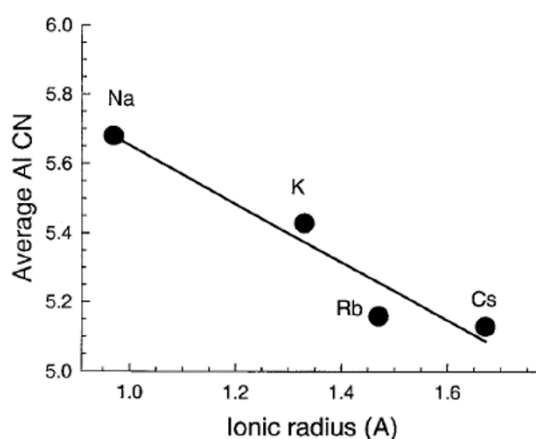


Figure B-13: Variation de la coordinence moyenne des sites aluminium de verres d'aluminophosphates en fonction du potentiel cationique des contre-ions (117).

Il conviendra donc de mettre en évidence l'effet de la nature du cation modificateur sur la structure dans le cas des verres de borophosphate. Nous avons choisi pour cette étude de nous focaliser sur une matrice présentant à la fois des entités tri- et tétra-gonales. Le choix s'est porté sur une matrice $30\text{M}_x\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{P}_2\text{O}_5$ (ratio B/P = 1,33). Les cations choisis pour l'étude sont monovalents (Li, Na) et divalents (Ba, Ca, Mg et Zn).

B.2 Résultats et discussion

B.2.1 Insertion de B_2O_3 dans un verre de métaphosphate de zinc

B.2.1.1 Synthèse des verres et caractérisation des propriétés

Des verres de composition $x B_2O_3 - (50-x/2) ZnO - (50-x/2) P_2O_5$ ont donc été préparés en utilisant la technique de trempe d'un fondu. Les réactifs utilisés ZnO , H_3BO_3 et $(NH_4)_2HPO_4$ ont été broyés et placés dans un creuset Pt-Rh pour former 5 g de verre. Ce creuset est placé dans un four à moufle et a subi un traitement thermique composé de deux étapes. Un 1^{er} traitement thermique a été appliqué jusqu'à 600 °C (vitesse de chauffe : 1 °C/min ; palier : 3 h) pour enlever l'eau, l'ammoniac et pour initier la réactivité entre les précurseurs. Le mélange a ensuite été fondu pendant 20 à 30 minutes à 1 050 – 1 150 °C ; ces paramètres de fusion (température et temps) ont été optimisés pour limiter la sublimation de P_2O_5 (cf. Tableau B-3). Finalement le mélange a été trempé en plongeant le fond du creuset dans l'eau. Les verres obtenus sont transparents jusqu'à $x = 45$. Entre 50 et 80 % B_2O_3 , les matériaux obtenus sont blancs probablement suite à une séparation de phases. Il est à noter que ce comportement avait déjà été observé par R. K. Brow. Ce type de verre n'a pas pu être intégré dans l'étude présentée dans ce manuscrit car cela nécessiterait l'utilisation de la microscopie pour identifier la taille des domaines et leur composition.

Tableau B-3 : Paramètres de synthèse et températures de transition vitreuse.

x	composition (%molaire)			paramètres de fusion		T_g (°C ± 3 °C)
	B_2O_3	ZnO	P_2O_5	température (°C)	temps (min)	
0	0	50	50	1 100	30	425
5	5	47,5	47,5	1 100	30	471
10	10	45	45	1 150	20	479
15	15	42,5	42,5	1 150	30	510
20	20	40	40	1 150	20	520
30	30	35	35	1 050	30	518
40	40	30	30	1 050	30	493
45	45	32,5	32,5	1 050	20	481

Les températures de transition vitreuses T_g ont été mesurées par DSC (selon la méthode décrite dans les annexes) et sont reportées dans le Tableau B-3. L'évolution de la T_g en fonction de la teneur en B_2O_3 est représentée sur la Figure B-1.

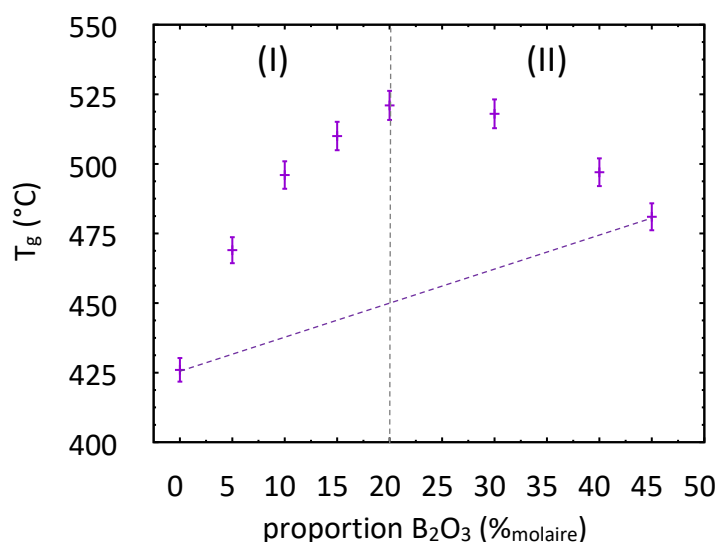


Figure B-14 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en B_2O_3 dans le système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$. La droite en pointillés violets représente une variation attendue de la T_g .

Tout d'abord le verre de $ZnO-P_2O_5$ pur présente une température de transition vitreuse de 425 °C et lorsque la proportion en B_2O_3 augmente deux variations sont observées : une augmentation de la T_g entre 0 et 20 % pour atteindre 520 °C (environ 75 °C supérieure à la T_g si la variation était linéaire) puis une diminution de la T_g pour des teneurs supérieures à 20 %. Cette évolution non-linéaire de la T_g est caractéristique du phénomène de l'effet de formateur mixte de verre (MGFE), même si la teneur en oxyde modificateur (ZnO) n'est pas constante. Ce phénomène a été peu observé dans le cas de borophosphates de cation divalent (60,118). Il n'a jamais été, à notre connaissance, dans le cas de borophosphates de zinc.

B.2.1.2 Caractérisation des verres par RMN

B.2.1.2.1 RMN ^{11}B

Les spectres RMN 1D ^{11}B des différentes compositions sont représentés sur la Figure B-15. Deux types de signaux sont observés, centrés autour de -4 à -1 ppm et de 12 ppm attribués respectivement aux entités $^{[4]}\text{B}$ et $^{[3]}\text{B}$. A faible teneur en B_2O_3 il y a seulement des entités $^{[4]}\text{B}$. A partir de 30 % B_2O_3 il y a aussi des entités $^{[3]}\text{B}$. Comme évoqué précédemment une première analyse peut être réalisée sur le ratio N_4 qui représente la quantité de $^{[4]}\text{B}$ par rapport à $^{[3]}\text{B} + ^{[4]}\text{B}$. Celui-ci a été déterminé par intégration du signal⁸ pour l'ensemble des échantillons et est représenté sur la Figure B-16.

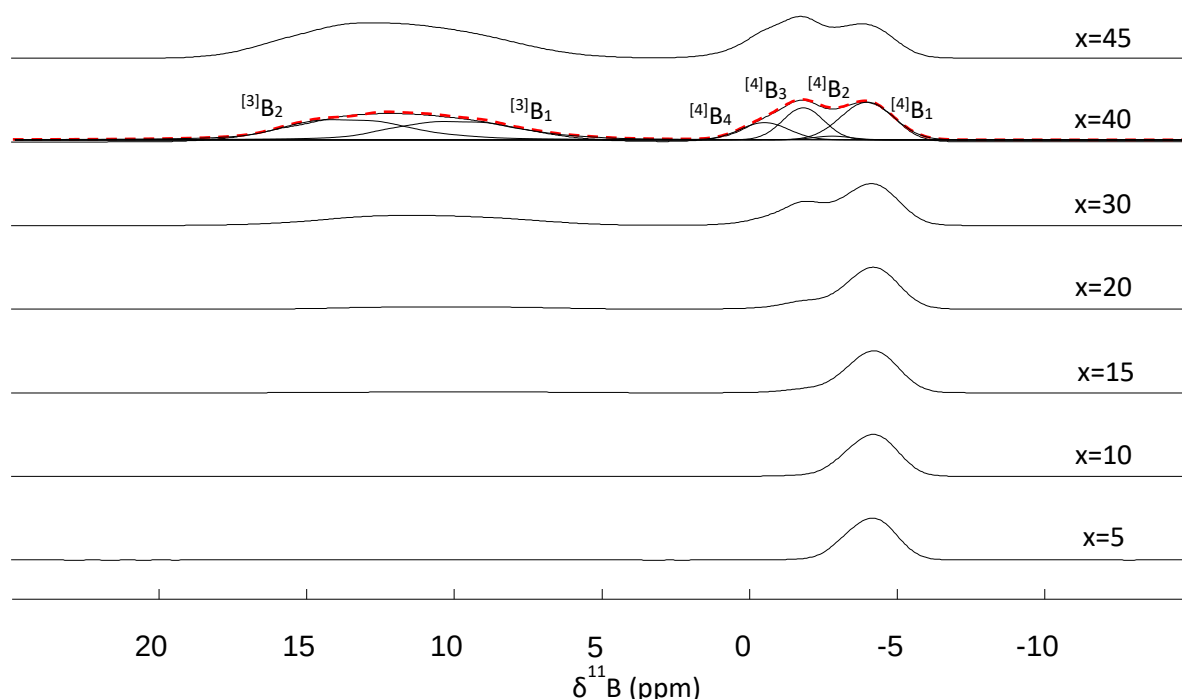


Figure B-15 : Spectres RMN 1D ^{11}B du système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 3 \text{ s}$; $\pi/8$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 512$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Ce ratio diminue avec l'augmentation de B_2O_3 dans le verre. Cela confirme bien ce qu'avait observé Brow dans les borophosphates de zinc (103) mais aussi d'autres auteurs dans des borophosphates de sodium (96), de potassium (97), de lithium (31) et d'argent (89). Le bore entre dans le réseau vitreux sous son état de

⁸ Pour réaliser l'intégration du signal, la bande de rotation $n=1$ a été décalée d'une fois la vitesse de rotation puis a été soustraite au spectre. Ainsi l'intégration de la zone centrale ne représente que la contribution des transitions centrales. L'hypothèse que la bande de rotation $n=0$ est de la même intensité que la bande de rotation $n=1$ est donc faite ; ce qui n'est pas la réalité mais celle-ci améliore la qualité de l'intégration.

coordination le plus élevé $^{[4]}\text{B}$ avant d'être progressivement remplacé par des atomes de bore en environnement trigonal $^{[3]}\text{B}$. Néanmoins l'évolution du ratio N_4 ne peut être reliée à l'évolution de la T_g puisqu'aucune modification majeure n'est observée à $x = 20$.

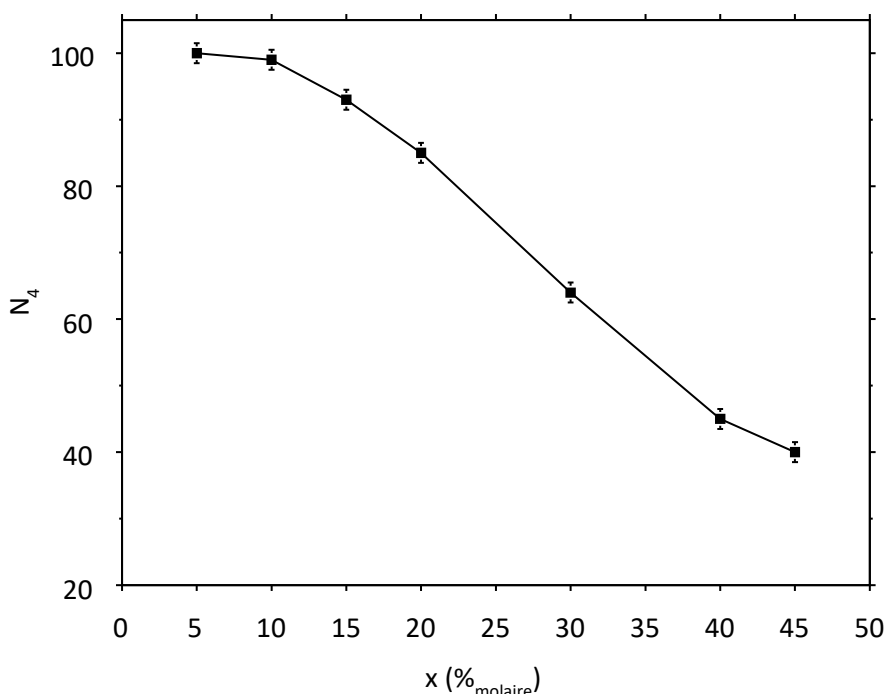


Figure B-16 : Variation du ratio N_4 en fonction de la proportion en B_2O_3 dans le système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des spectres ^{11}B il est nécessaire de les décomposer. Le logiciel Dmfit (119) a été utilisé avec le modèle de raie gaussio-lorentzienne pour les entités $^{[4]}\text{B}$ et avec le modèle de raie quadripolaire ($Q_{\text{mas}} \frac{1}{2}$) pour les entités $^{[3]}\text{B}$. Un modèle de décomposition est donné dans la Figure B-15 pour l'échantillon $x = 40$ et l'ensemble des données obtenues est reporté dans le Tableau B-4. La décomposition des spectres ^{11}B permet de mettre en évidence quatre types de sites tétraédriques notés $^{[4]}\text{B}_{1-4}$ et 2 types de sites trigonaux notés $^{[3]}\text{B}_{1-2}$. Il a également été possible de déterminer la proportion de chaque entité en fonction de la proportion en B_2O_3 (Figure B-17). $^{[4]}\text{B}_1$ est le premier environnement qui apparaît dans le réseau vitreux ; il a un déplacement chimique à -4,2 ppm, caractéristique de la phase cristalline BPO_4 présentant l'entité B(OP)_4 (120). Sa proportion diminue avec l'ajout de B_2O_3 pour atteindre 15 % à $x = 45$. Un 2^{ème} environnement $^{[4]}\text{B}_2$ apparaît vers -3 ppm. Sa proportion augmente entre $x = 5$ et $x = 10$ pour atteindre 18 % et diminue avec l'augmentation de la quantité de B_2O_3 . Pour $x > 10$ il y a apparition progressivement d'environnements $^{[3]}\text{B}_1$ puis $^{[3]}\text{B}_2$ ainsi que d'un nouvel environnement tétraédrique $^{[4]}\text{B}_3$ (-1,5/-1,9 ppm). Les

proportions en $^{[3]}\text{B}_1$ et $^{[3]}\text{B}_2$ suivent sensiblement la même évolution et augmentent continuellement pour atteindre respectivement 24 et 36 % à $x = 45$.

Tableau B-4 : Paramètres des spectres ^{11}B dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %).

x	$^{[4]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	$^{[3]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)
5	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,8	91	-	-	-	-	-
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,0	1,4	9					
10	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,8	80	$^{[3]}\text{B}_1$	11,8	2,8	0,5	1
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,1	1,5	18					
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,5	1,0	1					
15	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,8	76	$^{[3]}\text{B}_1$	11,8	2,8	0,5	7
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,1	1,5	12					
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,8	1,5	5					
20	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,8	64	$^{[3]}\text{B}_1$	11,8	2,9	0,5	7
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,1	1,5	7	$^{[3]}\text{B}_2$	15,2	2,8	0,4	8
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,9	1,8	13					
	$^{[4]}\text{B}_4$	0	1,8	1					
30	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,8	35	$^{[3]}\text{B}_1$	13,1	2,9	0,5	20
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,2	1,5	5	$^{[3]}\text{B}_2$	16,1	2,8	0,4	16
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,9	1,8	20					
	$^{[4]}\text{B}_4$	0	1,8	4					
40	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,1	1,9	20	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,5	25
	$^{[4]}\text{B}_2$	-2,8	1,5	2	$^{[3]}\text{B}_2$	16,6	2,8	0,4	30
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,8	1,8	15					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,5	2,1	8					
45	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,0	2,0	15	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,5	24
	$^{[4]}\text{B}_2$	-2,7	1,6	1	$^{[3]}\text{B}_2$	17,0	2,9	0,5	36
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,8	1,8	14					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,5	2,1	10					

La proportion en $^{[4]}B_3$ augmente jusqu'à $x = 30$ (20 %) puis diminue (14 %). Deux environnements sont distinguables avec une constante quadripolaire ($C_Q = 2,8$ et $2,9$ MHz) légèrement supérieure à celles obtenues dans des verres de borophosphates d'argent, césium, étain, lithium, potassium et sodium (entre 2,5 et 2,8 MHz (60,95,97,121)). Ceci doit être dû à une distorsion plus importante de l'environnement trigonal. Un dernier environnement tétraédrique $^{[4]}B_4$ (0/-0,5 ppm) apparaît à $x = 30$ et augmente pour atteindre 10 % à $x = 45$.

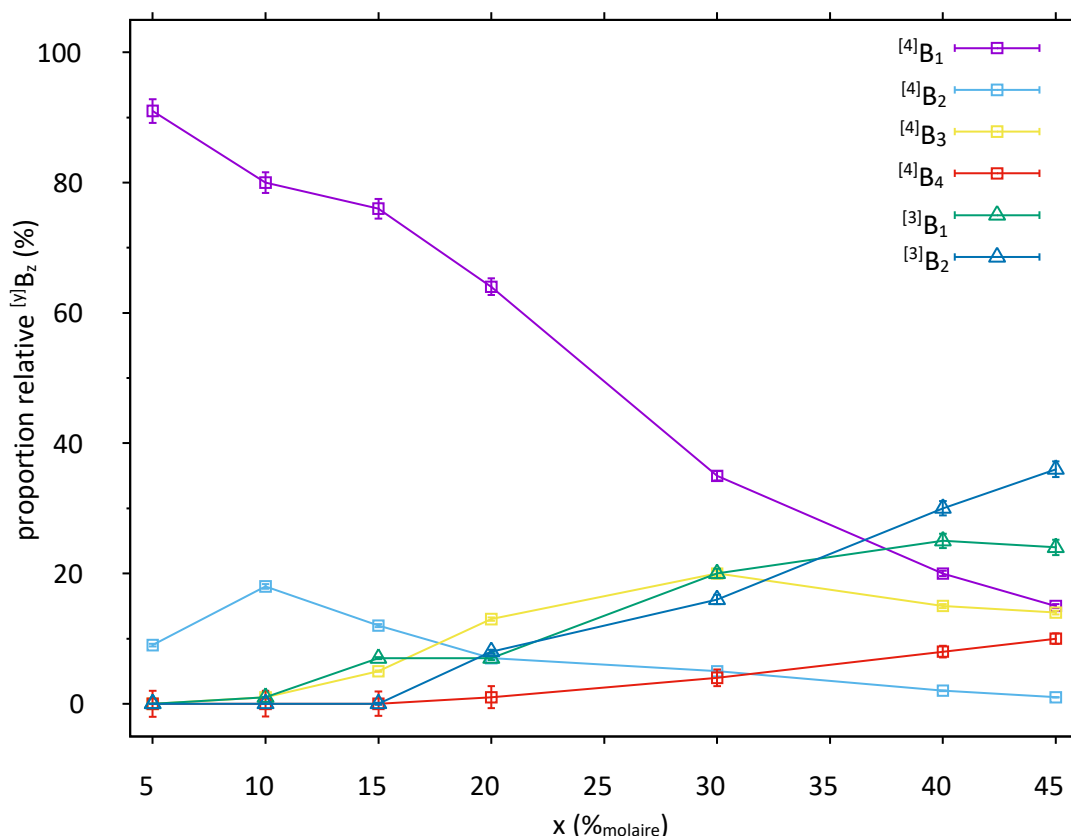


Figure B-17 : Proportion des différents environnements borate en fonction de la proportion en B_2O_3 dans le système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$.

Une autre façon de représenter la répartition des différents environnements est de calculer le nombre d'unités à partir des proportions relatives obtenues par RMN et de la teneur totale en bore dans le verre.

Pour cela il faut appliquer la formule suivante :

$$nb. \text{unités } yB_z = 2 \times x \times prop. rel._{RMN} (yB_z)$$

La représentation du nombre d'unités boratées pour chaque environnement (Figure B-18) confirme l'importance de l'entité $^{[4]}B_1$ à faible teneur en B_2O_3 . Cette entité augmente fortement entre 5 et 20 % de B_2O_3 avant de diminuer significativement entre 20 et 45 % de B_2O_3 et d'être remplacée par les unités trigonales $^{[3]}B_1$ et $^{[3]}B_2$.

Il ressort donc de cette figure que ces trois entités ($^{[4]}B_1$, $^{[3]}B_1$ et $^{[3]}B_2$) sont les plus importantes dans la structure du réseau vitreux global. L'effet des autres entités tétraogonales ($^{[4]}B_2$, $^{[4]}B_3$, $^{[4]}B_4$) peut donc être considéré comme participant dans une moindre mesure aux variations de T_g observées.

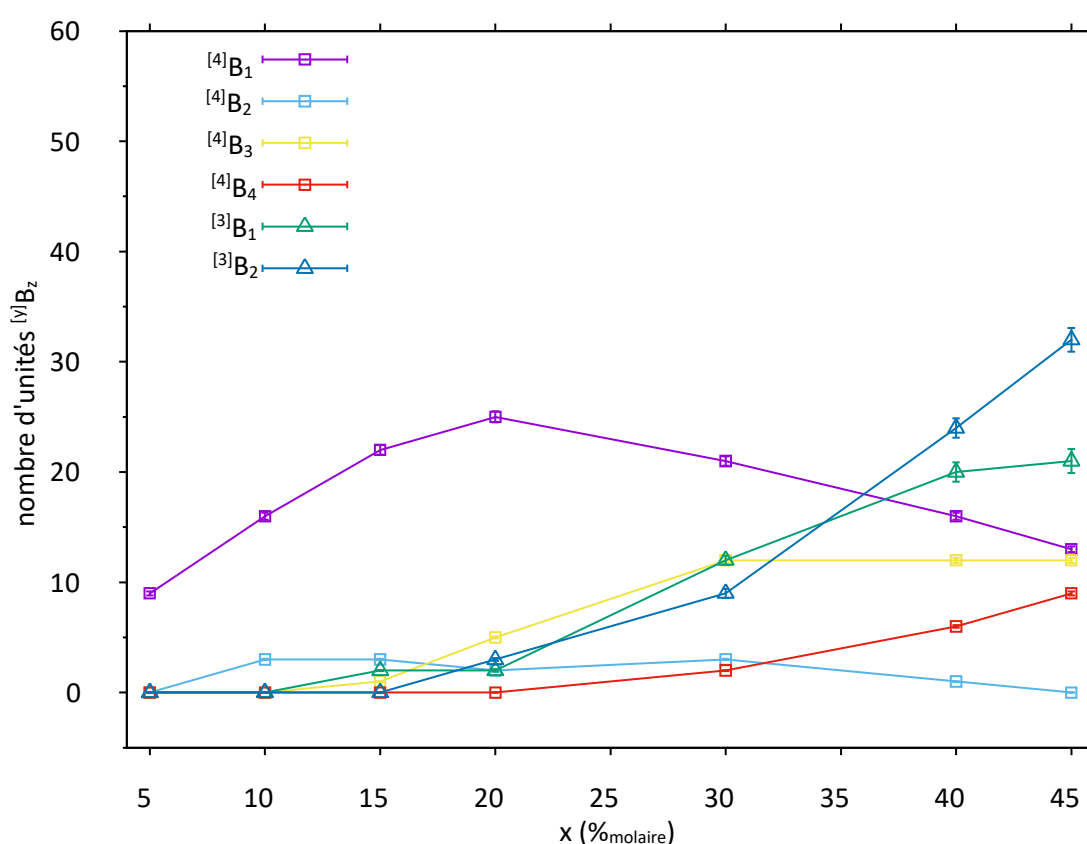


Figure B-18 : Nombre d'unités des différents environnements boratés en fonction de la proportion en B_2O_3 dans le système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$.

La variation de proportion de chaque entité bore étant décrite il est intéressant de savoir si ces atomes de bore possèdent des liaisons B–O–B. Pour répondre à cette question des expériences de corrélation DQ-SQ $^{11}B/^{11}B$ ont été réalisées. Cette expérience peut mettre en évidence des proximités spatiales entre atomes de bore de même environnement ou d'un autre environnement. Les résultats pour deux compositions sont reportés sur la Figure B-19.

Pour les teneurs en B_2O_3 de 5 et 10 % (non présentées ici), aucune tâche d'autocorrélation n'est observée ; ainsi il n'y a pas de liaisons B–O–B pour ces compositions en bon accord avec la prédominance de l'entité $^{[4]}B_1$ attribuée à un environnement $B(OP)_4$ dans cette gamme de composition.

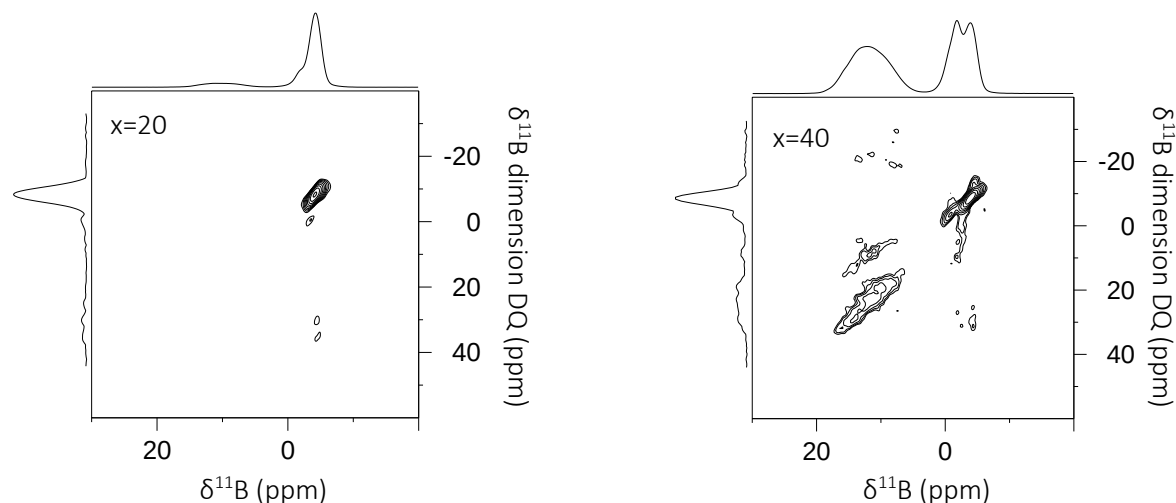


Figure B-19 : Spectres 2D $^{11}B/^{11}B$ DQ-SQ du système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$ avec $x = 20$ et $x = 40$. Sur l'axe horizontal est présentée l'expérience 1D et sur l'axe vertical la projection 2D. Paramètres expérimentaux : seq. = qDQ-SQ BR2 $^{1}_2$; $B_0 = 18,8$ T ; $d1 = 3$ s ; $\nu_{rot} = 20$ kHz ; $\tau_{rec} = 2 \times 400$ μ s ; $ns = 256$; tranches = 48 ; $\phi_{rotor} = 3,2$ mm.

A partir d'une teneur en B_2O_3 de 20 %, des tâches d'autocorrélation apparaissent entre les entités $^{[4]}B_{1-4}$. Malheureusement le recouvrement des raies et la faible proportion de certaines entités $^{[4]}B$ ne permettent pas d'observer précisément les corrélations entre les différentes entités $^{[4]}B$ et empêche une attribution précise. Les spectres indiquent uniquement que les entités $^{[4]}B_{2-4}$ doivent comporter des atomes de $^{[4]}B$ dans leur environnement chimique.

A plus forte teneur (40 % B_2O_3), la bonne résolution permet de constater que les entités majoritaires trigonales sont impliquées dans les liaisons $^{[3]}B-O-^{[3]}B$, $^{[3]}B_1-O-^{[4]}B_2$ et $^{[4]}B_2-O-^{[4]}B_4$.

Il peut donc être conclu que les liaisons B–O–B se développent principalement pour les compositions contenant plus de 20 % de B_2O_3 . Cette description de l'environnement chimique des espèces boratées se doit désormais d'être complétée par l'étude des corrélations B/P.

B.2.1.2.2 RMN ^{31}P

Les spectres 1D ^{31}P du système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$ sont représentés sur la Figure B-20. Le spectre du métaphosphate de zinc $Zn(PO_3)_2$ ($x = 0$) présente une raie à -30,9 ppm largement majoritaire qui

correspond à un environnement Q^2 attendu pour cette composition (122). Ce signal est accompagné de deux signaux très peu intenses ($< 2\%$) correspondant à des environnements Q^1 (-11,9 ppm) et Q^3 (-42,3 ppm). La présence de ces environnements dérive de la réaction de dismutation des environnements Q^2 : $2Q^2 \leftrightarrow Q^1 + Q^3$ (123).

Lorsque du B_2O_3 est ajouté, il est constaté que plus la quantité de B_2O_3 augmente plus la raie à -30 ppm s'élargit et se décale vers des déplacements chimiques élevés (-22 ppm pour $x = 45$). Mais les expériences 1D ne permettent pas de fournir une analyse plus fine des environnements phosphore car la présence d'un autre formateur rend les spectres plus complexes. Il ne s'agit plus simplement d'espèces phosphore Q^n mais aussi Q^n_{mB} . Sans expériences complémentaires pour simplifier et justifier le modèle structural il est impossible de réaliser des décompositions de spectres. Ainsi il est indispensable de faire appel à des expériences RMN 2D.

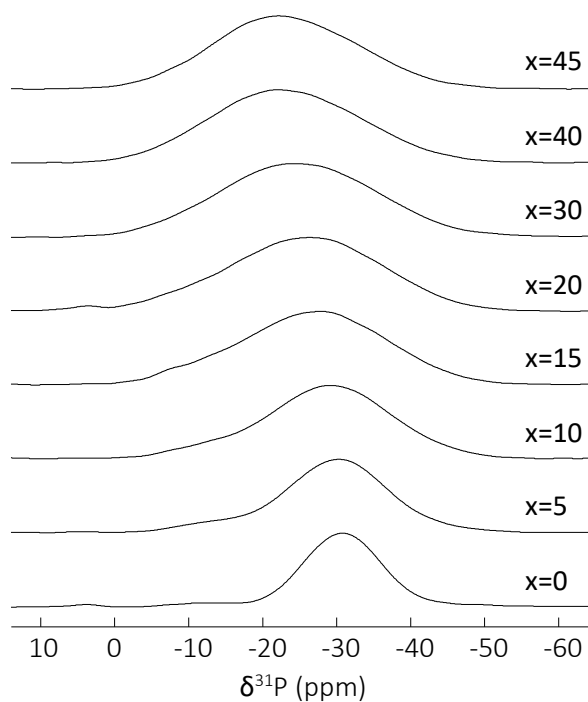


Figure B-20 : Spectres RMN 1D ^{31}P du système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8\text{ T}$; $d1 = 180\text{ s}$; $\pi/4$; $\nu_{rot} = 20\text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{rotor} = 3,2\text{ mm}$.

Une solution est d'utiliser les couplages phosphore/bore. Ainsi des expériences de corrélations D-HMQC ($^{11}B(^{31}P)$) avec un recouplage de type SR4₁² ont été effectuées. Grâce à ces cartes de corrélation il est possible de mettre en évidence les espèces impliquées dans les schémas de connectivité B-O-P et de distinguer les différentes entités Q^n_{mB} (connectées à des atomes de bore et de phosphore) des entités Q^n (connectées

uniquement à des atomes de phosphore). Les spectres obtenus pour les compositions $x = 5, 10, 20$ et 40 et leurs projections ^{11}B et ^{31}P sont présentés sur la Figure B-21. Sur les cartes de corrélation à $x = 5, 10$ et 20 sont observées des tâches qui correspondent à des corrélations entre les entités $^{[4]}\text{B}$ et phosphore.

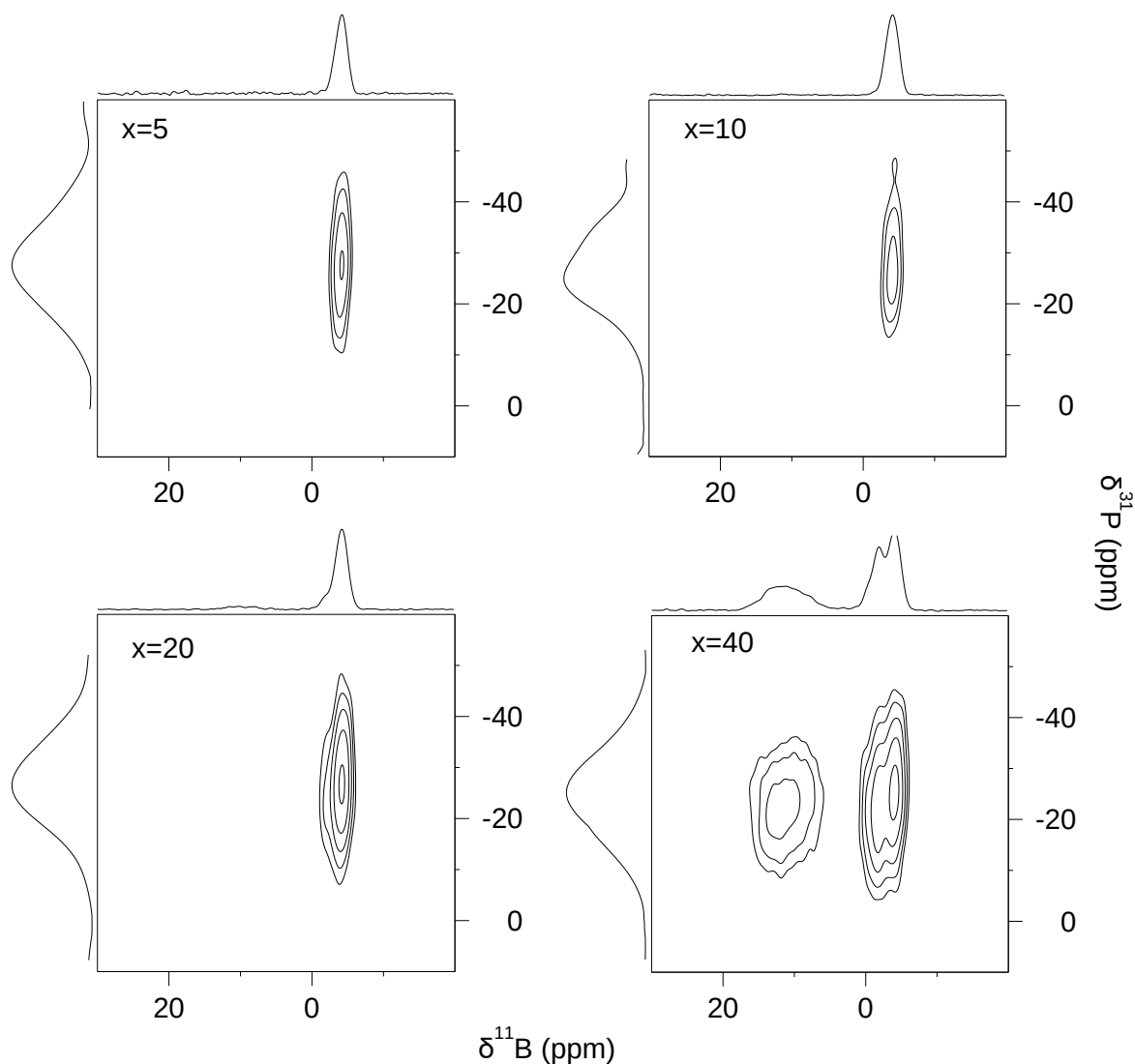


Figure B-21 : Spectres RMN 2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ du système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ avec $x = 5, 10, 20$ et 40 . Sur les axes sont représentées les projections. Paramètres expérimentaux : seq. = D-HMQC SR4 $_1$; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 4 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 500 \mu\text{s}$; $ns = 256$; tranches = 16 ; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Ces expériences montrent que les atomes de phosphore et les entités $^{[4]}\text{B}$ se lient pour former des liaisons mixtes dès un faible taux de B_2O_3 . Pour $x = 40$, il y a présence de tâches de corrélation entre les atomes de phosphore et les deux types de bore. Ainsi à plus haute teneur en B_2O_3 les borates tri- et tétra-gonaux se lient aux atomes de phosphore pour former des liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et $^{[4]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$.

Ces expériences mises en lien avec les expériences de corrélations homonucléaires ^{11}B DQSQ permettent d'affiner les attributions présentées dans la partie précédente. Elles confirment l'attribution de l'entité $^{[4]}\text{B}_1$ à l'environnement B(OP)_4 . Les entités $^{[4]}\text{B}_2$ impliquées à la fois dans des corrélations $^{[4]}\text{B}/^{[4]}\text{B}$, $^{[3]}\text{B}/^{[4]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}/\text{P}$ peuvent être attribuées à des environnements $\text{B(OP)}_{4-n-m}(\text{O}^{[4]}\text{B})_m(\text{O}^{[3]}\text{B})_n$ sans toutefois pouvoir déterminer quantitativement le nombre de voisins.

Les expériences D-HMQC vont également être utilisées pour décomposer les spectres 1D ^{31}P . Pour cela il sera nécessaire de procéder par étapes. Tout d'abord il est utile de rappeler que les projections ^{31}P des cartes de corrélation $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ D-HMQC représentent les entités phosphates Q^n_{mB} . Ainsi la décomposition de ces projections permettra de fournir les paramètres RMN (δ_{iso} et FWHM) pour chaque entité Q^n_{mB} . Ensuite il faudra utiliser ces paramètres pour décomposer les spectres RMN 1D ^{31}P en y ajoutant les paramètres des sites Q^n du système $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$. Lors de ces étapes il faudra décomposer les spectres avec précaution. En particulier il faudra veiller à la largeur et au déplacement chimique des raies et à l'évolution de l'intensité entre des échantillons ayant des compositions proches. Cela permettra d'éviter des modèles trop simples (irréalistes) ou trop complexes (sur-interprétés). Pour donner plus de confiance à ces décompositions, des vérifications basées sur le ratio O/P et sur le nombre de liaisons B–O–P seront effectuées plus loin.

Les décompositions des projections ^{31}P des cartes 2D sont présentées sur la Figure B-22a. Entre 4 et 5 composantes ont été utilisées pour décomposer ces projections. Ces différentes composantes ont été attribuées grâce à leur déplacement chimique et aux travaux publiés sur des borophosphates d'argent (89), d'étain (60), de lithium (31,98), de potassium (97) et de sodium (95,96). Ces attributions sont aussi basées sur le fait que lorsqu'une liaison P–O–P est remplacée par une liaison P–O–B, la résonance se décale vers des plus faibles déplacements chimiques. Ainsi les raies ^{31}P ont été attribuées en respectant la logique : $\delta(\text{Q}^n) < \delta(\text{Q}^{n-1}_{1\text{B}}) < \delta(\text{Q}^{n-1})$ et $\delta(\text{Q}^n_{\text{mB}}) < \delta(\text{Q}^n_{(m+1)\text{B}})$. Toutes les informations relatives à ces composantes sont reportées dans le Tableau B-5 (valeurs entre parenthèses). Ces composantes B–O–P ont ensuite été reportées et adaptées très légèrement dans les spectres 1D (1 ppm au plus pour δ_{iso}).

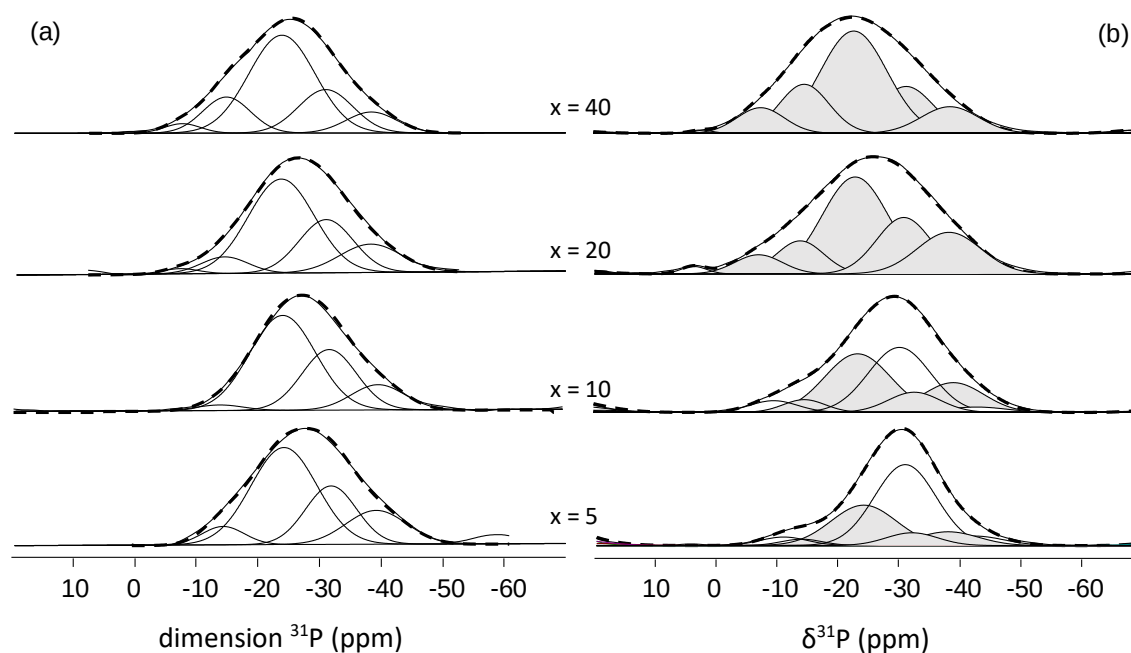


Figure B-22 : Projections ^{31}P issues des expériences 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ avec leurs décompositions (a) ; spectres d'impulsion unique ^{31}P avec leur décompositions (b). En gris les raies obtenues en (a) et en blanc les raies supplémentaires.

Il a alors été nécessaire d'ajouter des raies caractéristiques du système binaire⁹ $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ et communes avec la composition $x = 0$ (122). Les décompositions de ces spectres 1D sont représentées sur la Figure B-22b et les paramètres de toutes ces composantes figurent dans le Tableau B-5. Il est important de noter que les spectres simulés correspondent bien aux spectres expérimentaux tout en ayant un sens sur le plan structural. Au total 12 environnements phosphores sont présents dans le système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ dont 4 caractéristiques d'environnements Q^n et 8 caractéristiques de Q^n_{mB} .

Ces décompositions effectuées il est alors possible de représenter l'évolution de la proportion, en fonction du taux de B_2O_3 , des entités Q^n (Figure B-23) et des entités Q^n_{mB} (Figure B-24). Il est à remarquer que parmi les entités Q^n seule la proportion en entités de type Q^2 affiche des variations importantes alors que les proportions en entités Q^0 , Q^1 et Q^3 sont proches de 0 sur toute la gamme de composition. Cette proportion de l'entité Q^2 diminue fortement avec l'ajout de B_2O_3 pour disparaître définitivement à $x = 20$. Comme illustré sur la Figure B-24, cette entité Q^2 est remplacée par différentes entités Q^n_{mB} . Jusqu'à $x = 20$ il s'agit

⁹ Il s'agit nécessairement de raies caractéristiques du système $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ car tous les environnements comprenant du bore ont été extraits des projections des 2D. Le seul environnement contenant du phosphore et de l'oxygène est l'ultraphosphate P_2O_5 ayant une résonance vers -46 ppm (16) absente sur l'ensemble des spectres 1D.

principalement d'un remplacement par des entités Q^1_{1B} accompagné par d'autres entités Q^1_{2B} , Q^1_{3B} , Q^0_{2B} , Q^0_{1B} . A partir de $x = 20$, les proportions de ces entités diminuent majoritairement au profit de l'entité Q^0_{3B} .

Tableau B-5 : Paramètres des spectres ^{31}P dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm) et les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %).

x (%molaire)	Q^n_{mB}	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	Q^n	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)
0					Q^3	-42,3	11,4	1,5
					Q^2	-30,9	11,2	97
					Q^1	-11,9	8,6	1,5
5	Q^2_{1B}	-37,9 (-38,5)	11,7 (11,6)	8,5	Q^3	-42,3	11,4	4,5
	Q^1_{1B}	-24,0 (-24,0)	12,7 (12,7)	23	Q^2	-30,9	11,6	55
	Q^1_{2B}	-32,0 (-31,7)	10,0 (9,8)	3,5	Q^1	-10,9	9,1	3,5
	Q^0_{2B}	-13,8 (-14,1)	7,9 (8,1)	1,5				
10	Q^1_{1B}	-23,5 (-23,9)	12,7 (12,7)	28	Q^3	-42,5	11,5	4,0
	Q^1_{2B}	-32,6 (-31,6)	10,0 (10,4)	6,0	Q^2	-30,2	11,8	39
	Q^1_{3B}	-39,0 (-39,6)	11,8 (10,5)	14	Q^1	-9,6	9,2	4,0
	Q^0_{2B}	-14,2 (-13,6)	8,1 (9,0)	5,0				
20	Q^1_{1B}	-22,9 (-23,4)	12,8 (12,7)	45	Q^0	3,6	7	1
	Q^1_{2B}	-30,9 (-30,7)	10,5 (10,4)	21				
	Q^1_{3B}	-38,4 (-38,1)	12,3 (11,9)	17				
	Q^0_{1B}	-7,0 (-6,9)	9,2 (7,5)	6,0				
	Q^0_{2B}	-13,8 (-14,1)	9,0 (9,0)	10				
40	Q^1_{3B}	-38,5 (-38,3)	11,1 (10,6)	10	Q^0	3,0	6	1
	Q^0_{1B}	-7,5 (-7,4)	9,2 (8,5)	6,0				
	Q^0_{2B}	-14,6 (-14,6)	9,7 (9,2)	18				
	Q^0_{3B}	-22,8 (-23,4)	12,9 (12,7)	48				
	Q^0_{4B}	-31,4 (-30,8)	10,5 (10,5)	17				

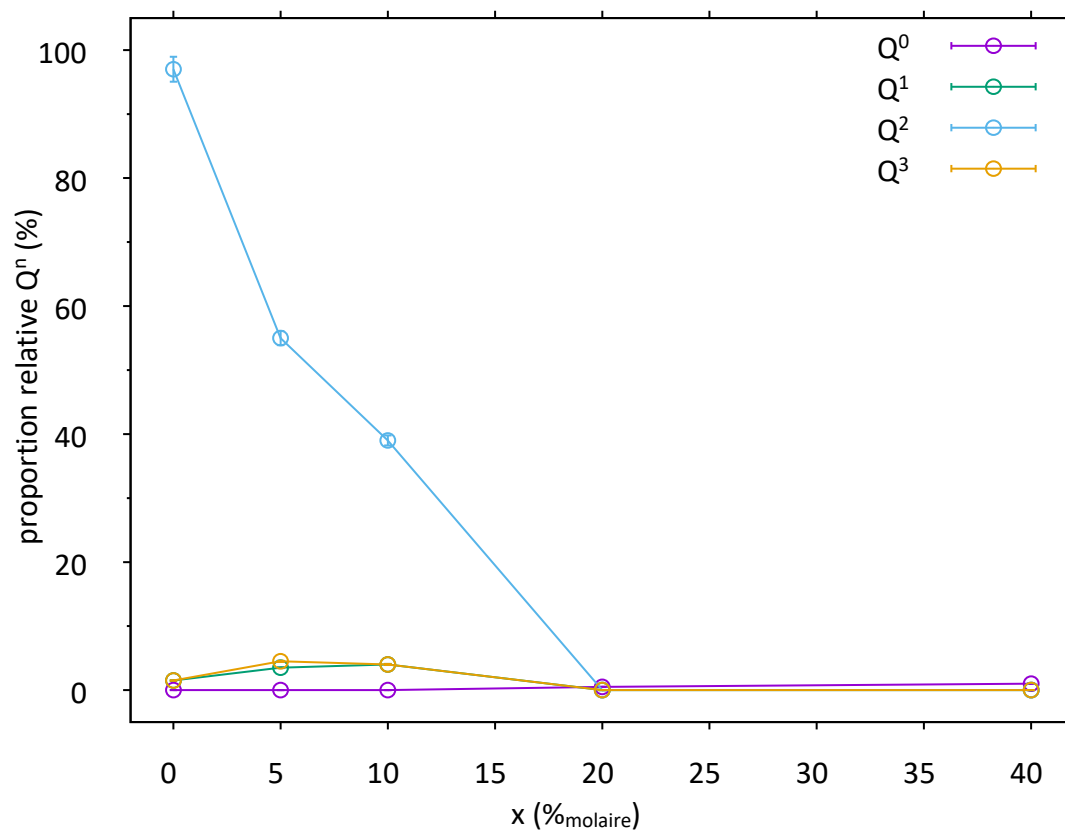


Figure B-23 : Variation de la proportion en environnements Q^n en fonction du taux de B_2O_3 .

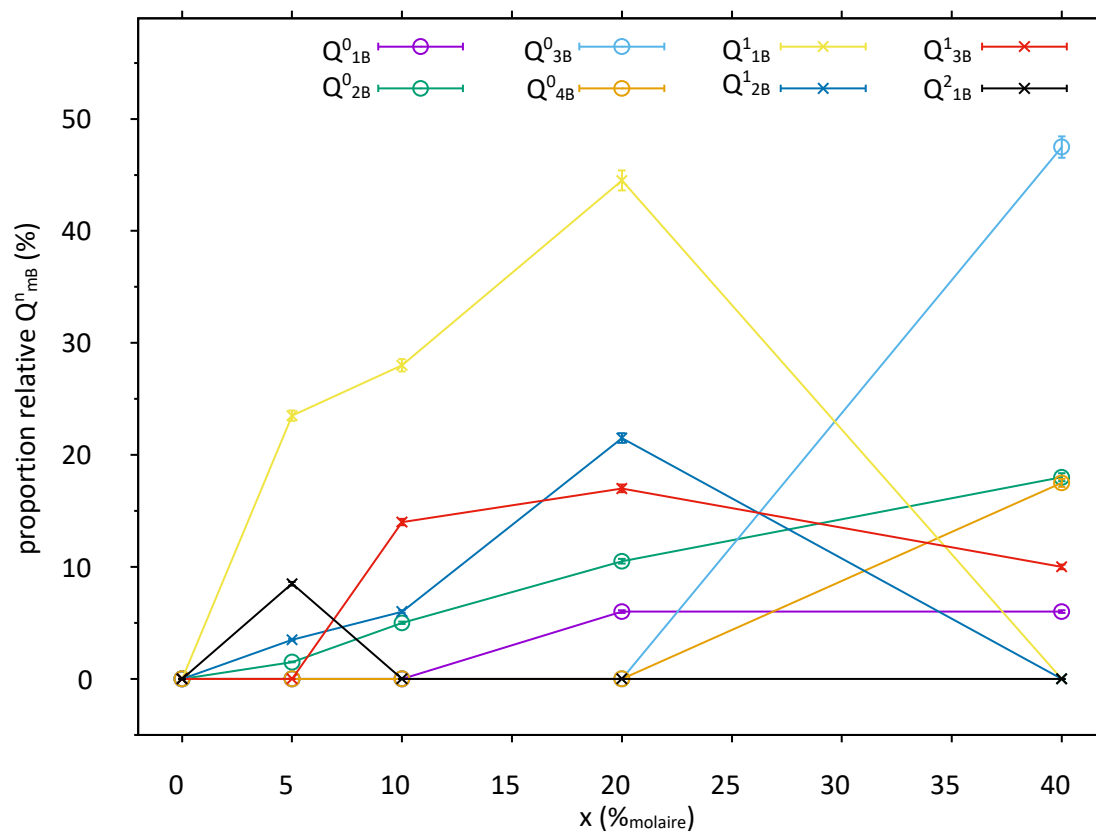


Figure B-24 : Variation de la proportion en environnements Q^n_{mB} en fonction du taux de B_2O_3 .

Comme cela a été fait précédemment pour les entités boratées, il est possible de calculer le nombre absolu d'unités Q^n et Q^n_{mB} à partir des proportions relatives et de la composition des verres. Cette figure confirme les grandes tendances observées précédemment à savoir le remplacement des entités Q_2 par des entités Q^1_{1B} sur la gamme de composition 0-20 % et le remplacement des entités Q^1_{1B} par des entités Q^0_{3B} pour des teneurs supérieures à 20 %.

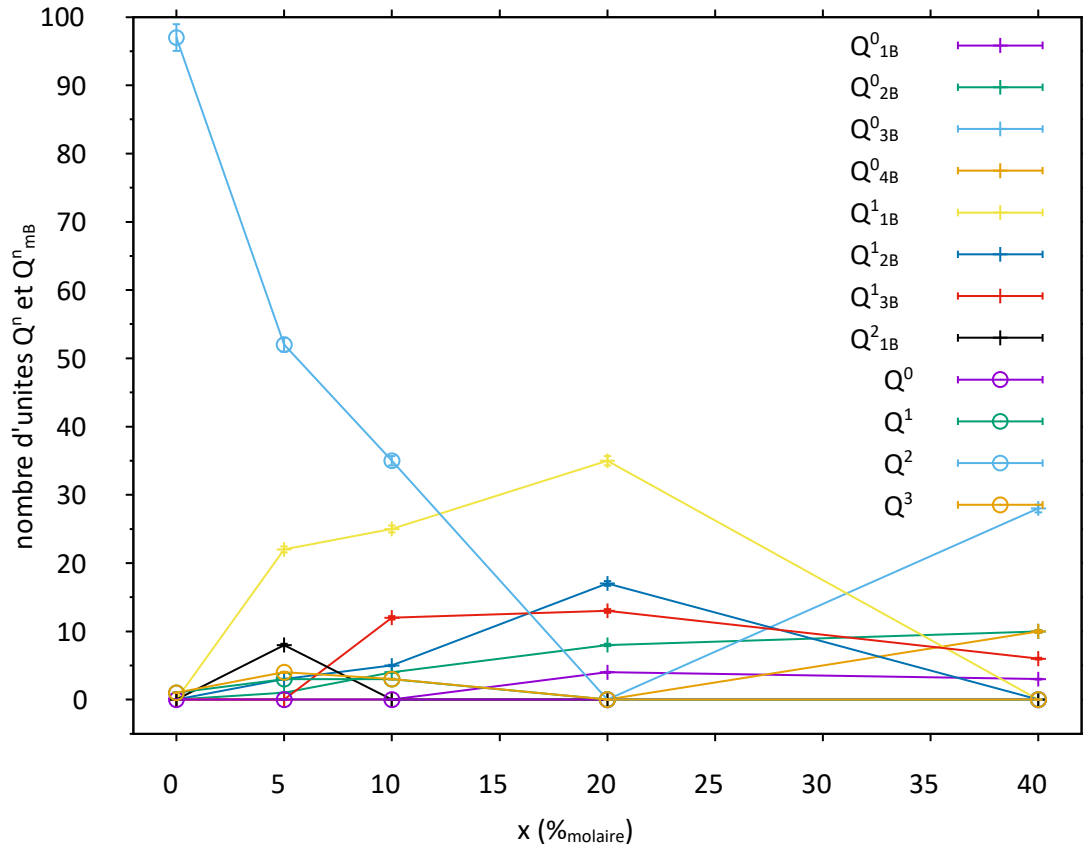


Figure B-25 : Nombre d'unités des différents environnements phosphates (Q^n et Q^n_{mB}) en fonction de la proportion en B_2O_3 dans le système $xB_2O_3 - (50-x/2)ZnO - (50-x/2)P_2O_5$.

Afin de vérifier les attributions Q^n et Q^n_{mB} et le modèle utilisé, le ratio O/P obtenu par calcul à partir de la composition molaire du système est comparé avec le ratio obtenu à partir de la quantification des espèces Q^n_{mB} dans les spectres RMN ^{31}P 1D. Pour cela les formules utilisées sont :

$$ratio\ O/P\ (composition) = \frac{300}{100 - x}$$

$$ratio\ O/P\ (RMN\ ^{31}P) = \sum_m 4 \times Q^0_{mB} + \sum_m 3,5 \times Q^1_{mB} + \sum_m 3 \times Q^2_{mB} + \sum_m 2,5 \times Q^3_{mB}$$

Cette comparaison est représentée sur la Figure B-26a. Le changement important mis en valeur par les expériences RMN est retrouvé sur ce graphe entre les gammes de composition 0 à 20 % et 20 à 40 %. Pour $0 \leq x \leq 20$ est observée une bonne relation entre ces ratios obtenus par deux méthodes différentes. Ainsi l'hypothèse formulant que tous les atomes d'oxygène étaient connectés à des atomes de phosphore est bonne pour cette composition. En revanche pour $x > 20$ il y a une divergence importante ; ce ratio est sous-estimé par la RMN. Certes il existe des incertitudes liées à la réelle composition de chaque échantillon mais aussi à l'attribution et à la quantification des raies (il est difficile de faire la différence, par exemple, entre les unités Q^1_{1B} et Q^0_{4B}). Mais il s'agit surtout de l'hypothèse de départ qui n'est plus bonne ; en effet il a été constaté la présence de liaisons B–O–B et plus uniquement de liaisons P–O–X.

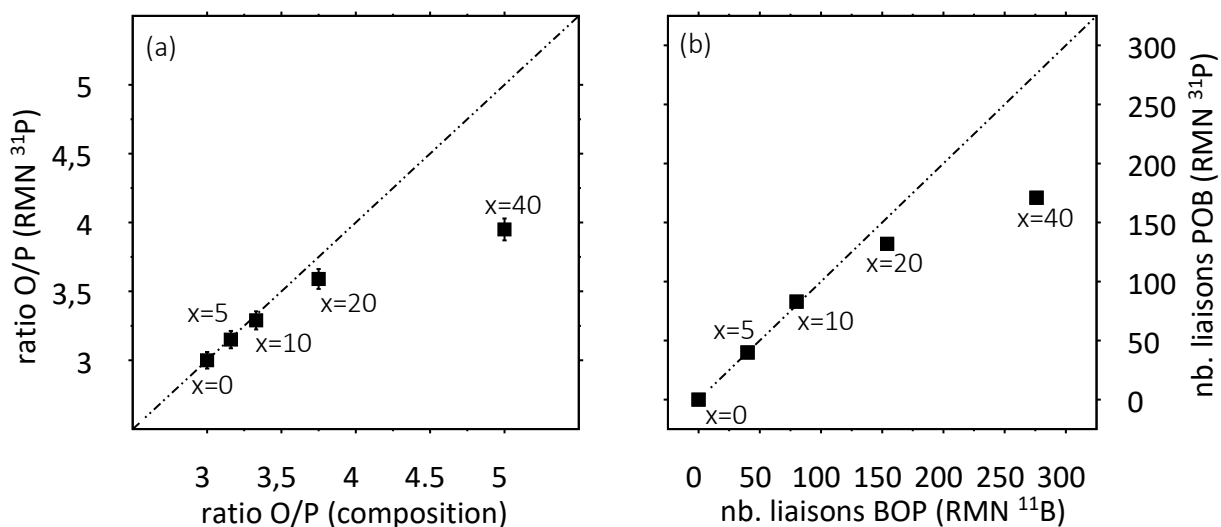


Figure B-26 : Comparaison du ratio O/P obtenu à partir de la composition avec celui obtenu par la quantification par RMN ^{31}P (a). Comparaison du nombre de liaisons B–O–P obtenu par RMN ^{11}B et ^{31}P (b). Les lignes en pointillé correspondent aux droites théoriques.

Une autre manière de vérifier les attributions et le modèle utilisé est de comparer le nombre de liaisons B–O–P calculé à partir de la quantification faite par RMN ^{11}B avec le nombre de liaisons P–O–B calculé à partir de la quantification faite par RMN ^{31}P . Pour cela l'hypothèse a été émise que les atomes de bore sont entourés uniquement d'atomes de phosphore. Ainsi il est possible d'appliquer la formule suivante :

$$nb. \text{ liaisons } B - O - P(RMN \ ^{11}B) = 2x \times \sum_p p \times [p]B$$

Il est alors possible de faire de même pour quantifier le nombre de liaison P–O–B à partir de la quantification réalisée par RMN ^{31}P . Pour cela il faut appliquer la formule suivante :

$$nb. \text{ liaisons } P - O - B(RMN \ ^{31}\text{P}) = (100 - x) \times \sum_{m,n} m \times Q_{mB}^n$$

Sur la Figure B-26b est représentée une comparaison du nombre de liaisons B–O–P calculés par RMN ^{11}B et ^{31}P . De la même façon que pour la comparaison du ratio O/P, il a été observé une bonne correspondance pour les compositions avec $0 \leq x < 20$. Les atomes de bore sont bien connectés uniquement à des atomes de phosphore. Pour $x > 20$ il faut noter un écart important avec une sous-estimation faite par RMN ^{11}B . Cette différence provient de l’hypothèse faite initialement ; les atomes de bore ne sont pas entourés uniquement de phosphore mais aussi de zinc et surtout de bore.

B.2.1.2.3 RMN ^{67}Zn

Il existe très peu d’études utilisant la RMN du ^{67}Zn pour les raisons évoquées dans le paragraphe A.2.3 (23,124,125). Les spectres enregistrés sont reportés sur la Figure B-27. Ces spectres présentent des similitudes quelle que soit la composition du verre et ne permettent pas de mettre en évidence une évolution significative. Une étude par diffraction de neutrons et de rayons X (126) a montré que les atomes de zinc du système $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ étaient dans une configuration tétraédrique.

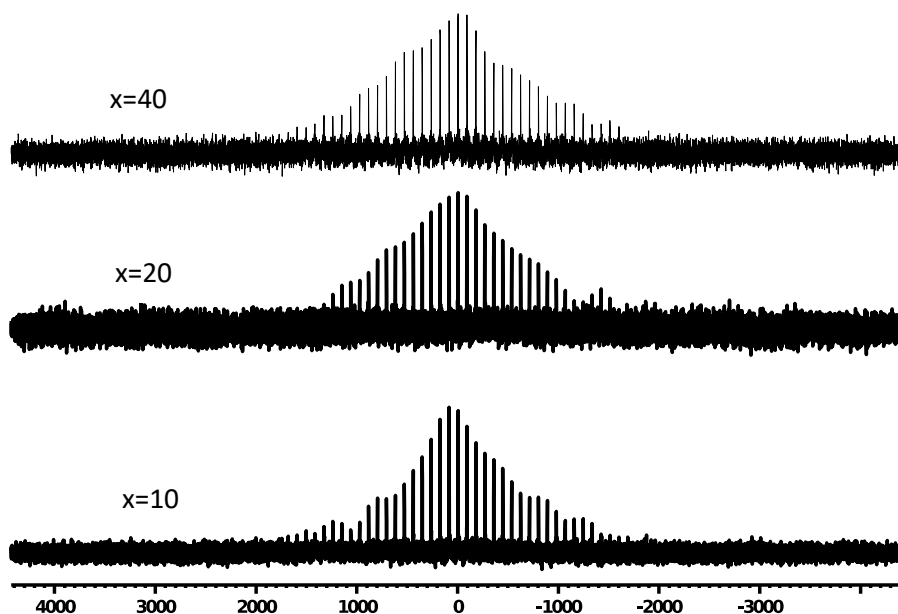


Figure B-27 : Spectres RMN 1D ^{67}Zn du système $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ avec $x = 10, 20$ et 40 . Paramètres expérimentaux : $B_0 = 21,1 \text{ T}$; séq. = QCPMG ; $d1 = 2 \text{ s}$; $v_{\text{rot}} = 0 \text{ kHz}$; $ns = 50 \text{ k-75 k}$; $\tau_{\text{echo}} = 50 \mu\text{s}$; nb. echo = 500 ; $\phi_{\text{rotor}} = 7\text{mm}$.

L'étude de Rajbhandari sur ce système présente un spectre similaire par sa forme et son déplacement chimique à celui obtenu dans la présente étude. Ce qui permet de suggérer que les atomes de zinc des verres de borophosphate sont dans une configuration tétraédrique. Une étude par diffraction de neutrons permettrait de confirmer cette attribution.

B.2.1.3 Discussion

Comme attendu de l'évolution non-linéaire de la température de transition vitreuse (Figure B-14), l'ajout de B_2O_3 dans la matrice de métaphosphate de zinc entraîne une réorganisation structurale importante. Le bore entre dans la matrice vitreuse sous forme de $^{[4]}B$ et plus précisément sous forme de groupements $B(OP)_4$ noté $^{[4]}B_1$. Ceci se vérifie à la fois par l'augmentation de la proportion des environnements $^{[4]}B_1$ (dont le déplacement chimique est proche de celui de BPO_4 cristallin), Q^1_{1B} et Q^1_{2B} (Figure B-24) mais aussi grâce à la présence de liaisons B–O–P (Figure B-21 x=5) et enfin grâce à l'absence de liaisons B–O–B mis en évidence par l'expérience DQ-SQ. Entre 0 et 20 % de B_2O_3 , il y a majoritairement des unités $B(OP)_4$ et de façon minoritaire $^{[4]}B_2$. A partir de 20 % de B_2O_3 ces unités sont progressivement remplacées par les unités $^{[4]}B_3$ et $^{[3]}B$ et ces dernières deviennent prédominantes au-dessus de 40 % de B_2O_3 . Se trouvent aussi deux autres unités, moins abondantes, de borate tétraédrique ($^{[4]}B_2$ et $^{[4]}B_3$). La nature exacte de l'unité $^{[4]}B_2$ n'est pas clairement identifiée mais les expériences DQ-SQ ^{11}B et D-HMQC $^{11}B(^{31}P)$ permettent de proposer une entité de type $B(OP)_{4-n-m}(O^{[4]}B)_m(O^{[3]}B)_n$. Par analogie avec l'unité $^{[4]}B_2$, il est probable que les unités $^{[4]}B_3$ et $^{[4]}B_4$ soient de type $^{[4]}B[(OP)_{4-n}(O^{[4]}B)_n]$ avec des valeurs différentes de n . Les sites trigonaux sont impliqués dans des liaisons B–O–B avec des environnements tri- et tétra-gonaux (Figure B-19b) ainsi que dans des liaisons B–O–P (Figure B-21 x = 40) comme décrit dans des études récentes (98,121). La différence importante pour la composition x = 40 entre le spectre 1D ^{11}B et la projection de la carte 2D $^{11}B(^{31}P)$ (Figure B-21) suggère une interaction significative entre les environnements $^{[3]}B$ et les atomes de zinc sous forme de liaisons B–O–Zn. L'ajout de B_2O_3 modifie considérablement le réseau phosphaté. Les sites Q^2 sont remplacés par différents environnements dont les environnements Q^1_{1B} et Q^1_{3B} (Figure B-23 et Figure B-24) comme observé sur des verres de borophosphate de lithium (31).

A plus haute teneur en B_2O_3 , les verres contiennent des espèces phosphatées plus complexes incluant différents types d'environnements Q^0 (Figure B-24). Le modèle proposé dans cette étude se base sur l'attribution de sites et présente très probablement des imperfections provenant de sites ayant un déplacement chimique très proche ; par exemple les environnements Q_{1B}^1 et Q_{4B}^0 ont tous les deux un déplacement chimique proche de -32 ppm. Malgré tout une tendance claire peut être dégagée, le nombre de phosphores liés à du bore augmente avec l'apport de B_2O_3 . Une cassure est observée dans la variation autour de 20 % B_2O_3 pour lequel la plupart des phosphores sont impliqués dans des liaisons P–O–B. Il est à noter que le nombre maximal d'environnements $^{[4]}B_1$ et Q_{1B}^1 est obtenu pour cette composition (Figure B-18 et Figure B-24).

En conclusion la structure vitreuse peut être décomposée en deux régions : une première pour $x < 20$; les atomes de bore réagissent préférentiellement avec les atomes de phosphore pour former des liaisons B–O–P ; il y a formation d'entités $B(OP)_4$ et la coexistence d'entité Q^n et Q_{mB}^n (les entités Q^2 donnent formation aux entités Q_{1B}^1 et Q_{2B}^1). Et une deuxième région pour $x \geq 20$, les atomes de bore entrent dans le réseau et ne réagissent pas seulement avec les atomes de phosphore mais aussi avec d'autres atomes de bore pour créer un réseau boraté impliquant les unités $^{[4]}B_3$ et $^{[3]}B$ et/ou des polyèdres de zinc. Ce mécanisme est aussi conforté par une modification significative des valeurs de déplacement chimique des unités $^{[3]}B$ observées à fort taux de B_2O_3 (cf. Tableau B-4). Ces mécanismes peuvent aussi être à l'origine des deux domaines observés sur la température de transition vitreuse (Figure B-14) ; avec une première augmentation de la T_g provenant de la formation préférentielle de liaisons P–O–B. Suivie par une baisse brutale de la T_g gouvernée par les connectivités B/B et B/Zn. Il est proposé que la formation d'un réseau non-phosphaté basé sur des environnements de bores trigonaux peut être à l'origine du phénomène de séparation de phase observé pour les verres de composition $x > 45$.

B.2.2 Effet du cation modificateur sur des verres de borophosphate

L'étude de la ligne $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ a permis de connaître l'effet de l'insertion de B_2O_3 dans des verres de metaphosphate de zinc. Un autre aspect intéressant est d'étudier l'influence du cation modificateur sur la structure des verres de borophosphate.

B.2.2.1 Synthèse des verres

Les verres $30\text{M}_x\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{P}_2\text{O}_5$ (avec $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}$ et Mg) ont été fabriqués à partir des précurseurs suivants : Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , ZnO , MgCO_3 , H_3BO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Le traitement thermique consiste en un prétraitement à 600°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ puis palier pendant 3 h) pour retirer l'eau, le dioxyde de carbone et l'ammoniac et augmenter la réactivité entre les différents précurseurs ; puis un plateau à 1100°C pendant 30 min ; et enfin une trempe du creuset dans l'eau. Tous les verres obtenus sont transparents et une analyse gravimétrique montre que la composition réelle des verres est proche de celle attendue.

Tableau B-6 : Ratio z/a du cation modificateur, proportion en entités tétra-gonales N_4 déterminés pour les différentes compositions $30\text{MO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$. Des études de composition proche y sont également reportées.

système	z/a cation ($\text{\AA}^{-1}$)	N_4	référence
$30\text{Na}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	0,98	0,71	(127) $x = 0,6$
$30\text{Li}_2\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	1,32	0,65	(128) $x = 0,73$
$30\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	1,41	0,60	(129)
$30\text{CaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	2,00	0,55	(130)
$30\text{ZnO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	2,70	0,45	(131) $x = 40$
$30\text{MgO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$	2,78	0,40	-

B.2.2.2 Caractérisation des verres par RMN

B.2.2.2.1 RMN ^{11}B

Tout d'abord les verres ont été analysés par RMN ^{11}B (Figure B-28). Pour toutes les compositions, des environnements tri- et tétra-gonaux sont observés respectivement dans les régions 2/-10 ppm et 20/5 ppm. Ceci est attendu vu la quantité importante de bore dans le système. A faible teneur en bore, les atomes de bore vont s'insérer dans le réseau sous forme tétra-gonale. Et lorsque la teneur en bore augmente les atomes

de bore vont progressivement prendre une configuration trigonale. La proportion en bore tétragonal $^{[4]}\text{B}$ (N_4) a été déterminée après suppression des transitions satellites puis reportée dans le Tableau B-6.

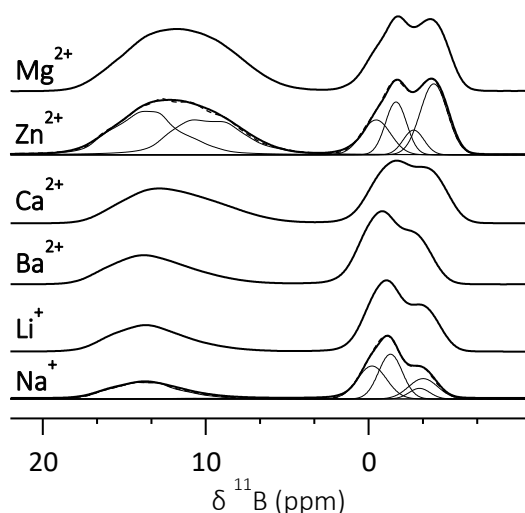


Figure B-28 : Spectres RMN 1D ^{11}B du système $30\text{M}_x\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ accompagnés de leur décomposition. Paramètres expérimentaux : $d_1 = 5 \text{ s}$; $\pi/10$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$; $B_0 = 18,8 \text{ T}$.

Afin d'étudier l'effet des contre-ions sur la proportion en bore tétragonal ce ratio est représenté en fonction du potentiel cationique de l'ion (Figure B-29). La valeur de ce potentiel cationique est le rapport de la valence de l'ion (1 pour le lithium et le sodium ; 2 pour les autres ions) sur le rayon ionique. Ce rayon ionique est extrait des calculs faits pour une coordinence octaédrique (83), valeurs aussi utilisées dans les résultats de la Figure B-12 et de la Figure B-13. Il est à noter une relation quasi linéaire entre le potentiel cationique et le ratio N_4 selon la formule : $N_4 = -0,16 \frac{Z}{a} + 0,85$. Ainsi plus le potentiel cationique de l'ion augmente plus la quantité de bore tétraédrique diminue au profit de la formation d'espèces trigonales. Cela avait été observé par Quintas dans les aluminoborosilicates (116).

Le verre à base de zinc ayant la même composition qu'un verre de l'étude précédente, les spectres ont été décomposés en partant de ce dernier tout en laissant un minimum de latitude sur le déplacement chimique. Les valeurs obtenues pour chaque verre (paramètres des raies et proportions) ont été reportées dans le Tableau B-7. Ainsi pour chaque verre, 4 environnements de bore tétraédrique et 2 environnements de bore trigonal ont été utilisés. Les déplacements chimiques de ces raies sont sensiblement les mêmes selon les cations modificateurs avec un décalage d'au plus 1 ppm.

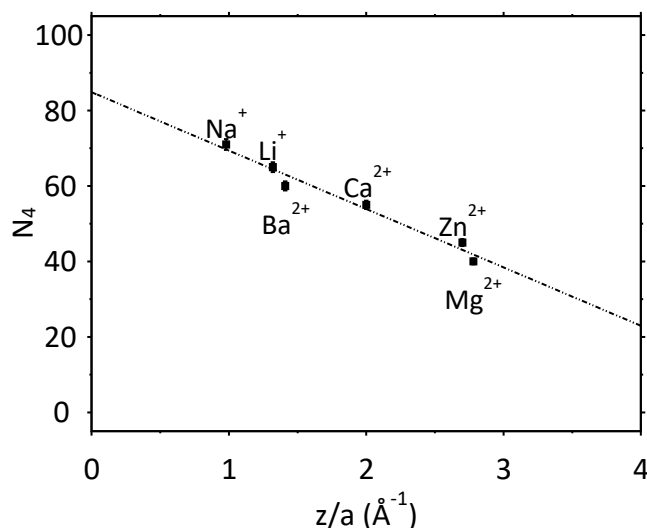


Figure B-29 : Proportion d'entités de bores tétraogonaux en fonction du ratio z/a (z : coordinnence et a rayon ionique en coordinnence VI selon les calculs de Shannon et Prewitt (83)).

En s'intéressant plus finement à la variation de la proportion de chaque environnement bore en fonction du pouvoir ionique du contre-ion (Figure B-30) il est constaté une baisse quasi linéaire des entités $^{[4]}B_3$ et $^{[4]}B_4$. En revanche il n'est observé que peu de variations des entités $^{[4]}B_1$, $^{[4]}B_2$ et $^{[3]}B_2$ quel que soit le potentiel ionique des verres. L'entité $^{[3]}B_1$ présente une augmentation importante quasi linéaire (+30 %) lorsque le pouvoir ionique du cation augmente. Dans la littérature sur les verres ternaires de borophosphate (31,89,96,97,121,132), hormis une étude sur les borosilicates réalisée à $B_0 = 9,4$ T (133), les entités $^{[3]}B$ ne sont jamais décomposées avec des raies dont le déplacement chimique est inférieur à 15 ppm. En revanche sont observées des entités bore à 12 à 15 ppm dans des verres d'(alumino)borosilicates (134–136). D'après la littérature, cette raie ($^{[3]}B_1$ ici) est attribuée aux entités bore dans un environnement trigonal de type « non-ring », c'est-à-dire qu'elles ne font pas partie d'un groupement boroxol (3 entités de bore trigonal formant un anneau). Alors que les entités $^{[3]}B_2$ sont associées à un environnement trigonal de type « ring » (boroxol). Il peut être conclu que la quantité d'atomes de bore en environnement trigonal « ring » ($^{[3]}B_2$) et dans les entités $^{[4]}B_1$ et $^{[4]}B_2$ est la même quelle que soit le pouvoir cationique du contre-ion. Alors que plus ce pouvoir cationique augmente plus il y a diminution de la quantité d'atomes de bore dans certains environnements tétraogonaux ($^{[4]}B_3$ et $^{[4]}B_4$) au profit de la formation d'entités trigonales « non-ring ».

Tableau B-7 : Paramètres des spectres ^{11}B dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %).

cation	$^{[4]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	$^{[3]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)
Na^+	$^{[4]}\text{B}_1$	-3,4	2,1	15	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,4	1
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,1	1,5	5	$^{[3]}\text{B}_2$	17,0	2,8	0,6	29
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,3	1,7	26					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,2	2,1	24					
Li^+	$^{[4]}\text{B}_1$	-3,6	2,1	18	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,4	4
	$^{[4]}\text{B}_2$	-2,9	1,5	6	$^{[3]}\text{B}_2$	17,0	2,8	0,6	32
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,4	1,7	19					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,3	2,2	22					
Ba^{2+}	$^{[4]}\text{B}_1$	-3,1	2,1	20	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,4	6
	$^{[4]}\text{B}_2$	-2,1	1,5	6	$^{[3]}\text{B}_2$	17,0	2,8	0,6	32
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,0	1,7	18					
	$^{[4]}\text{B}_4$	0,2	2,1	18					
Ca^{2+}	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,1	2,1	18	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,4	18
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,0	1,5	7	$^{[3]}\text{B}_2$	16,7	2,8	0,6	29
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,8	1,7	14					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,5	2,1	14					
Zn^{2+}	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,0	2,0	18	$^{[3]}\text{B}_1$	13,2	2,9	0,4	26
	$^{[4]}\text{B}_2$	-2,8	1,5	5	$^{[3]}\text{B}_2$	16,9	2,8	0,6	30
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,7	1,5	11					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,5	2,1	10					
Mg^{2+}	$^{[4]}\text{B}_1$	-4,2	1,9	13	$^{[3]}\text{B}_1$	13,0	2,9	0,4	32
	$^{[4]}\text{B}_2$	-3,2	1,5	5	$^{[3]}\text{B}_2$	16,7	2,8	0,6	29
	$^{[4]}\text{B}_3$	-1,9	1,7	12					
	$^{[4]}\text{B}_4$	-0,5	2,1	9					

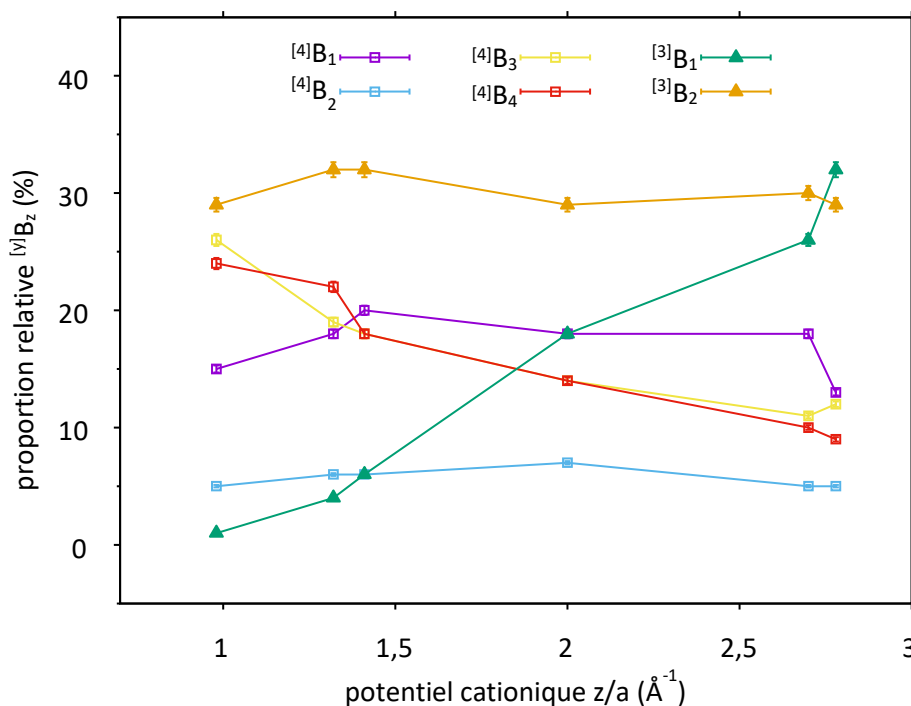


Figure B-30 : Proportion des différents environnements borate en fonction du ratio z/a (z : coordinence et a rayon ionique en coordinence VI selon les calculs de (83).

B.2.2.2.2 RMN ^{31}P

En parallèle de l'analyse par RMN ^{11}B les verres ont été étudiés par RMN ^{31}P (Figure B-31). En dehors d'un pic fin observé à 2 ppm (< 3 %) dans le borophosphate de lithium attribuée à une cristallisation, les spectres sont composés d'une raie très large. Cette raie principale varie selon le cation, de -15 à -25 ppm, caractéristiques des métaphosphates. Le déplacement chimique varie (du plus faible au plus fort potentiel du cation ; valeurs FWHM entre parenthèses) : -16,8 (16,8), -18,2 (18,0), -20,6 (18,3), -21,7 (22,3), -23,4 (23,5) et -26,5 (21,1) ppm.

Ainsi lorsque le potentiel cationique (z/a) du contre-ion augmente, d'une part cette raie se décale vers des valeurs de déplacement chimique plus basses et d'autre part sa largeur à mi-hauteur augmente. Cette tendance est la même que celle obtenue par Brow (cf. Figure B-12).

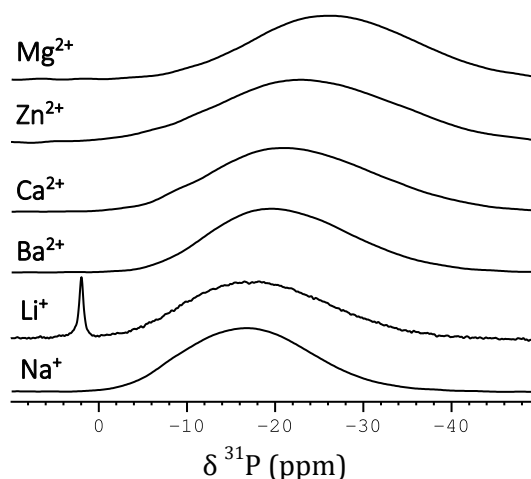


Figure B-31 : Spectres RMN 1D ^{31}P du système $30\text{M}_x\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ avec $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}$ et Mg . Paramètres expérimentaux : $d_1 = 300 \text{ s}$; $\pi/4$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2\text{mm}$.

B.2.2.3 Discussion

Comme cela a été constaté sur d'autres systèmes à deux formateurs de réseau, le pouvoir cationique de l'ion modificateur est un paramètre clé dans l'analyse des résultats. D'après l'analyse de la valeur du ratio N^4 , plus le potentiel cationique de l'ion augmente plus la quantité de bore tétraédrique diminue au profit de la formation d'espèces trigonales (Figure B-29), comme cela avait été observé par Quintas sur des aluminoborosilicates (116). Chaque spectre ^{11}B présente 6 entités $^{[4]}\text{B}$ et $^{[3]}\text{B}$. La proportion de certaines entités varie en fonction du potentiel cationique du contre-ion. Plus ce paramètre augmente plus la proportion en entités $^{[3]}\text{B}_1$ augmente et plus la proportion en entités $^{[4]}\text{B}_3$ et $^{[4]}\text{B}_4$ diminue.

Comme cela a été observé par Brow (113), les raies ^{31}P se décalent vers les déplacements chimiques les plus bas et s'élargissent avec l'augmentation du potentiel cationique du contre-ion.

En conclusion l'étude préliminaire par RMN à haut champ du système $30\text{M}_x\text{O}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ a permis de montrer une relation entre le pouvoir cationique du contre-ion modificateur et le ratio N_4 . Des analyses complémentaires seraient fort utiles afin de préciser la nature des entités responsables de cet effet. En particulier des analyses RMN DQ-SQ ^{11}B permettraient de préciser les entités possédant des liaisons B–O–B.

De plus des analyses RMN systématiques sur les lignes de compositions pour chaque contre-ion permettraient de rendre exploitables les cartes de corrélation D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$. Ainsi une décomposition des projections puis des spectres 1D serait possible. Enfin cette étude a été réalisée sur des systèmes ternaires avec des cations mono- et di-valents. Celle-ci pourrait être étendue à d'autres cations, en particulier trivalents, afin de confirmer les tendances observées.

B.3 Conclusion

L'objectif de cette étude sur les matériaux vitreux était de présenter les apports offerts par la RMN avancée à haut champ pour mieux caractériser la structure à courte et moyenne distance. Ceci a été montré sur deux séries de borophosphates : une ligne de composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ et une autre $30\text{M}_x\text{O} - 40\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{P}_2\text{O}_5$. Il s'agissait de comprendre la modification de la structure entraînée, pour la première par l'ajout de B_2O_3 , pour la seconde par la nature du contre-ion modificateur.

Une première étude a permis de suivre, grâce à des méthodes avancées de RMN du solide, l'effet sur le plan structural d'ajout de B_2O_3 dans un système vitreux $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Les analyses par RMN ^{11}B 1D à haut champ ont permis de décomposer et quantifier les différents environnements présents. En particulier de différencier 4 environnements ^{41}B et 2 environnements ^{31}B . Les analyses 2D ont permis de donner des éléments de caractérisation de ces environnements. Les atomes de bore entrent dans le réseau vitreux principalement sous forme d'entités B(OP)_4 (entre 0 et 10 % de B_2O_3) sans former de liaisons $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, avant d'être remplacés par des unités borates trigonales planaires et de liaisons $\text{B}-\text{O}-\text{B}$.

L'environnement phosphore évolue de l'entité Q^2 , composition du métaphosphate de zinc, vers un réseau dominé par des entités $\text{Q}^{1_{1\text{B}}}$ et $\text{Q}^{1_{2\text{B}}}$ (dans la gamme 0-20 % B_2O_3). Pour un taux plus important de B_2O_3 (supérieur à 20 %), la plupart des atomes de phosphore sont liés aux atomes de bore dans des configurations Q^0_{mB} . Le modèle final indique que les atomes de bore réagissent en premier avec les phosphates dans la région 0-20 % avant de commencer à se connecter aux autres borates et probablement aux atomes de zinc dans la région 20-40 %. Ces deux domaines sont utilisés pour expliquer l'évolution non-linéaire de la T_g . Cette propriété augmente d'abord à cause de la formation de liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{B}$ et de groupes B(OP)_4 . Avant de

diminuer quand le réseau phosphate est composé de sites Q^0_{mB} et quand les atomes de bore commencent à réagir avec les atomes de bore et de zinc. Ce modèle pourra certainement être utilisé pour comprendre d'autres propriétés comme la durabilité du verre ou la résistance mécanique qui sont étroitement liées à l'organisation structurale et peut aussi expliquer le processus de séparation de phases qui a lieu à haute teneur en B_2O_3 . Des analyses complémentaires en RMN ^{67}Zn pourraient être réalisées afin de mieux comprendre le rôle du zinc dans la matrice vitreuse. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Non-Crystalline Solids* en 2020.

L'étude sur l'influence du contre-ion dans un borophosphate a permis de montrer une relation entre la proportion en entité $^{[4]}B$ et le potentiel cationique du contre-ion. Plus ce potentiel augmente plus la proportion en $^{[4]}B$ diminue. Sur l'ensemble des compositions, 6 entités ont été déterminées, 3 sont sensibles à la nature du contre-ion $^{[4]}B_3$, $^{[4]}B_4$ et $^{[4]}B_3$. De même il a été observé un blindage croissant avec l'augmentation du potentiel cationique du contre-ion. Cette étude préliminaire requiert une étude plus systématique de chaque système comme cela a été fait lors de l'étude sur le borophosphate de zinc. Celle-ci permettra de décomposer avec confiance les projections des cartes de corrélations D-HMQC $^{11}B(^{31}P)$. Et ainsi pouvoir proposer une explication grâce à la variation des proportions des entités Q^n et Q^n_{mB} .

Enfin cette étude pourra être étendue à d'autres ions (en particulier trivalents) afin de vérifier le mécanisme proposé. Ceci sera utile pour expliquer certaines propriétés mais aussi améliorer la composition des matériaux vitreux pour satisfaire les propriétés requises par l'utilisation du matériau dans un contexte donné. Dans la suite de ce manuscrit l'intérêt de la RMN dans la compréhension des matériaux retardateurs de flamme sera mis en valeur et des liens seront effectués avec l'étude sur les matériaux vitreux.

C. Les retardateurs de flammes

Dans ce chapitre il sera montré ce que la RMN avancée à haut champ peut apporter quant à la compréhension des mécanismes réactionnels en jeu sur un système modèle de retardateurs de flamme. Pour cela une composition simplifiée sans polymère avec deux retardateurs de flamme sera utilisée : le borate de zinc hydraté (ZBH) et le polyphosphate d'ammonium (APP).

Tout d'abord des généralités sur les matériaux retardateurs de flamme et sur le contexte de l'étude seront présentés. Puis les composés purs APP et ZBH seront caractérisés. Ensuite l'évolution thermique de ZBH sera réalisée. Enfin les deux composés sont étudiés ensemble avec deux ratios très différents (30APP-70ZBH et 70APP-30ZBH).

C.1 Généralités et état de l'art sur les matériaux retardateurs de flamme

C.1.1 Généralités

Les matériaux plastiques présentent de nombreuses qualités comme de bonnes propriétés mécaniques, chimiques, une facilité de mise en œuvre... C'est pourquoi ces matériaux sont utilisés quotidiennement. En revanche un de leurs défauts majeurs est d'être composé de chaînes carbonées qui sont facilement inflammables limitant ainsi leurs applications industrielles.

La combustion est un phénomène qui se produit lorsqu'une source de chaleur est approchée en présence d'un produit inflammable et d'un comburant (Figure C-1). Dans le cas d'un polymère comme produit inflammable, ce dernier se décompose sous l'action de la chaleur et libère de petites molécules inflammables. La réaction de l'oxygène avec ces molécules crée des réactions de combustion fortement exothermiques. Enfin cette chaleur est rétrocedée au polymère ce qui entretient la décomposition de celui-ci puis sa combustion.

La tenue au feu des matériaux peut être améliorée en limitant un des composants de ce cycle avec ou sans réactions chimiques. Par exemple du béton peut, sans réactions particulières, éviter que le feu ne se propage.

Lors de la mise en œuvre des polymères il est possible d'ajouter des retardateurs de flamme qui vont jouer aussi ce rôle mais suite à des réactions chimiques.

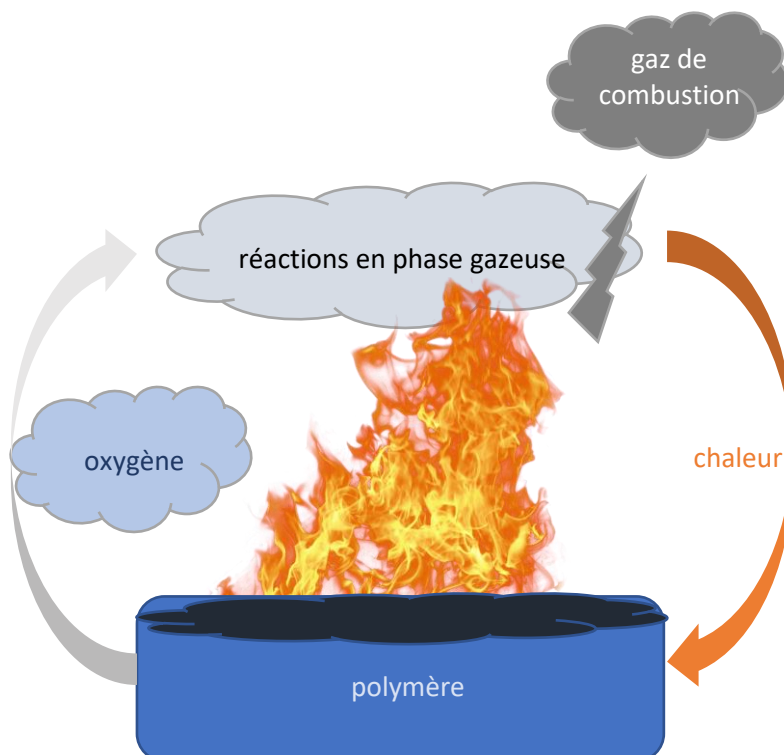


Figure C-1 : Schéma de la combustion.

Ils peuvent agir de différentes manières : soit en phase gazeuse en captant les radicaux libres de la flamme ; soit en phase condensée, en absorbant/dissipant la chaleur, ou encore en favorisant un effet barrière par formation d'une couche charbonnée ou une mousse (phénomène d'intumescence). Le retardateur de flamme doit être adapté à son utilisation. Ils sont retrouvés dans de nombreuses applications : le bois (137), le tissu (138), les matériaux de construction (139), les polymères (140), ... En 2020 la consommation de retardateurs de flamme était estimée à 3,5 millions de tonnes avec une croissance annuelle de 6 % (141). Pour sélectionner les retardateurs plusieurs caractéristiques sont évaluées comme son efficacité avec le polymère utilisé, les conditions de mise en œuvre, les propriétés physiques et chimiques du nouveau matériau, la production de fumée et les produits de combustion, ... Des tests très codifiés sont réalisés pour comparer l'efficacité des retardateurs de flamme. Par exemple la mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)¹⁰

¹⁰ Les valeurs typiques de LOI (%) de quelques polymères sont : polypropylène (17), polystyrène (18), polycarbonate (27), nylon (29), PVC (47) et PTFE (95) (142).

permet de déterminer le taux d'oxygène minimal nécessaire pour maintenir l'inflammation pendant 3 minutes. Sur la Figure C-2 est présentée une variation du LOI en fonction de différentes teneurs en retardateur de flamme dans un polymère (polypropylène) avec un composé intumescent. Pour une proportion donnée de borate de zinc (1 ou 2 % selon le borate de zinc utilisé) il est possible d'obtenir un LOI très avantageux en présence du retardateur de flamme (36 - 38 %) en comparaison de son absence (30 %). Les systèmes intumescents sont généralement composés d'une dizaine de composés ce qui en fait des systèmes complexes. Ils contiennent trois principaux types de composés : la source de carbone (polymères : époxy, tris (2-hydroxyéthyl)isocyanurate (THEIC), polyuréthane, ...), un agent gonflant (mélamine) et une source acide (acides borique, phosphorique, sels d'ammonium, phosphate d'amide, ...). Les retardateurs de flamme peuvent être regroupés en grandes catégories selon leur composition chimique : les composés halogénés (à base d'iode, de fluor, de chlore et de brome), les composés non-halogénés (à base de phosphore ou d'azote), les composés inorganiques (borate, hydroxyde d'aluminium et de magnésium) et les nanoparticules.

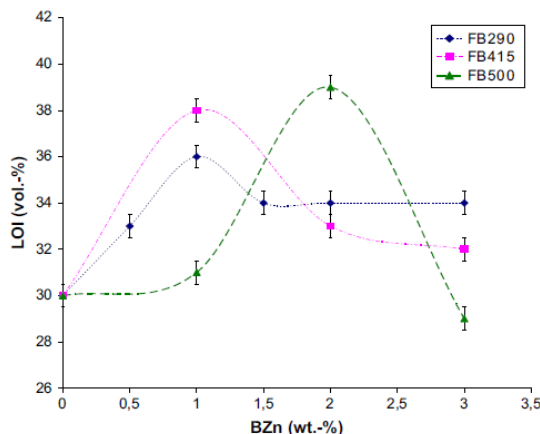


Figure C-2 : Indice Limite d'Oxygène en fonction de la proportion de zinc en présence de polypropylène. Trois borates de zinc différents sont comparés (143)

C.1.2 Contexte de l'étude

Parmi les composés inorganiques à base de bore se trouvent les borates de zinc hydratés. Ces derniers sont très couramment utilisés dans l'industrie comme additifs dans les retardateurs de flamme (144–148), en particulier dans les biocides du bois (149,150) mais aussi dans les lubrifiants (151,152). Ceux-ci permettent de remplacer efficacement les retardateurs de flamme halogénés de nature toxique et corrosive. Plusieurs

études ont permis de mieux les synthétiser (153,154) mais aussi de connaître leurs propriétés physiques et chimiques dans des mélanges, en particulier avec du polyphosphate d'ammonium (155,156). Une étude structurale par Diffraction de Rayons X (DRX) du composé $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (appelé ZBH dans l'étude) a permis d'affiner sa formule chimique (157). Des analyses thermiques, des diffractogrammes par rayons X et des études RMN ^{11}B et ^{31}P de premier niveau (155) ont permis de proposer son processus de dégradation lorsqu'il était isolé mais aussi en présence d'un polyphosphate d'ammonium revêtu d'une fine couche à base d'azote et de carbone.

C.2 Le polyphosphate d'ammonium

C.2.1 Description du polyphosphate d'ammonium

Le polyphosphate d'ammonium utilisé dans cette étude (noté APP) est pur ; il ne possède pas de revêtement particulier. Il est commercialisé par la société Clariant sous le nom commercial Exolit® AP 422. Il est composé d'une chaîne de monomères de métaphosphate liés à des ions ammonium $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ (Figure C-3). Il existe six polymorphes de l'APP notés APP-I à APP-VI dont les structures ont été analysées en fonction des modes de synthèses (158–162). La forme commerciale étudiée ici est la forme II reconnue comme une des plus efficaces en tant qu'additif dans les retardateurs de flamme (163). Le polyphosphate d'ammonium utilisé dans cette étude sera caractérisé à température ambiante par DRX, RMN 1D et 2D puis son évolution thermique par analyses thermiques.

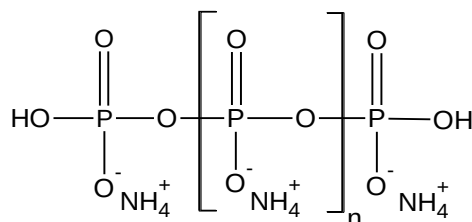


Figure C-3 : Structure du polyphosphate d'ammonium.

C.2.2 Caractérisation de l'APP par DRX

L'appareil utilisé pour faire des analyses par diffraction de Rayons X est décrit dans l'annexe 0 p.143.

Le diffractogramme du composé commercial étudié (Figure C-4) correspond parfaitement au polyphosphate d'ammonium de forme II comme présenté par le fournisseur (symétrie orthorhombique ; groupe d'espace $P2_12_12_1$). Les autres formes d'APP donnent des diffractogrammes facilement différenciables les uns des autres (159,163). La fiche PDF correspondante à la forme II est la fiche 00-022-0062 (158). Ainsi les données présentées par la suite caractérisent bien du polyphosphate d'ammonium pur de forme II.

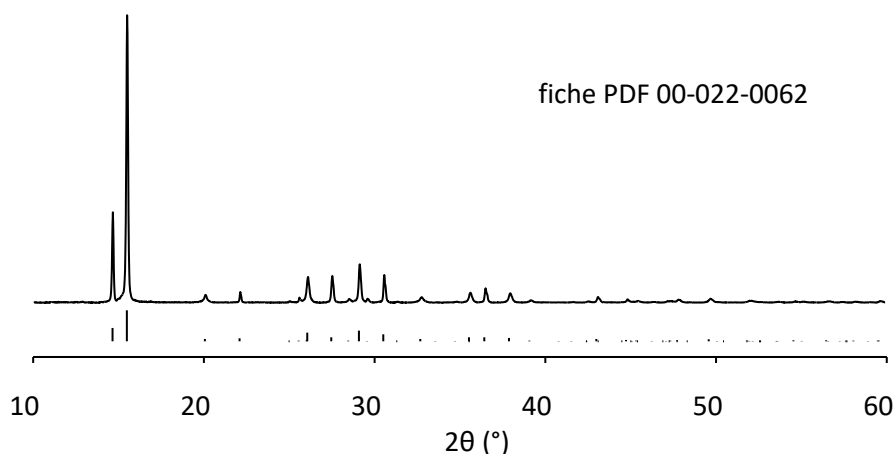


Figure C-4 : Diffractogramme sur poudre de l'APP à température ambiante. En-dessous sont reportés les pics attribués à la phase $NH_4(PO_3)_n$ (fiche PDF 00-022-0062).

C.2.3 Caractérisation de l'APP par RMN

Sur la Figure C-5 sont représentés les spectres RMN 1H , ^{15}N et ^{31}P de l'APP. Les paramètres de décomposition des spectres sont reportés dans le Tableau C-1. Le spectre RMN 1H présente une raie gaussienne centrée à 6,9 ppm. Cette raie est attribuée aux protons de l'ammonium (164). Une autre raie très peu intense ($< 0,1\%$) est observée vers 14,0 ppm. Cette dernière est attribuée à une impureté.

Le spectre RMN ^{31}P présente une raie centrée autour de -22,0 ppm caractéristique d'une entité Q^2 présente dans les métaphosphates. Cet environnement présente une forte anisotropie de déplacement chimique (139 ppm). Deux raies peu intenses sont également présentes. La première observée vers 1,0 ppm (0,3 %) peut être attribuée à une impureté car son déplacement chimique est caractéristique d'entités Q^0 qui ne peuvent être attribuées à l'APP. La seconde observée vers -8,0 ppm correspond aux entités Q^1 présentes en bout de chaîne. Ainsi grâce à l'intégration des raies il est possible de déterminer la proportion d'entité Q^2 (milieu de chaîne) par rapport aux entités Q^1 en bout de chaîne. La valeur obtenue, qui correspond au nombre de

monomères n , est estimé à environ 1 600. Ceci est bien en accord avec les données fournies par le fabricant de l'APP qui annonce un nombre de monomères supérieur à 1 000. Le spectre ^{15}N de l'APP (Figure C-5c) présente un seul pic étroit centré à 25,7 ppm caractéristique des groupements NH_4 .

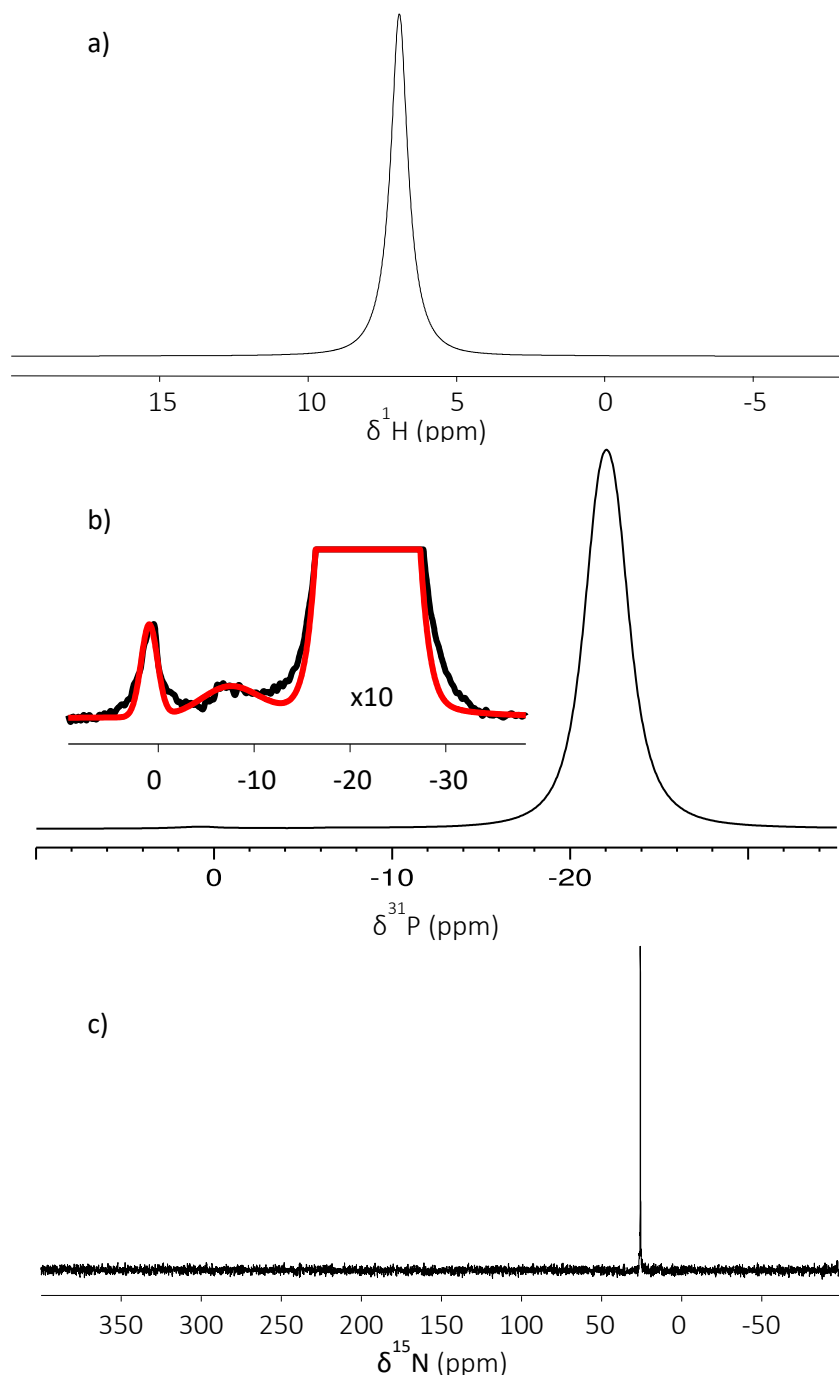


Figure C-5 : Spectres RMN ^1H (a), ^{31}P (b) et ^{15}N (c) de APP. Le spectre ^{31}P est représenté avec un zoom. Paramètres expérimentaux (^1H) : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$. Paramètres expérimentaux (^{31}P) : $B_0 = 9,4 \text{ T}$; $d1 = 120 \text{ s}$; $\pi/6$; $\nu_{\text{rot}} = 12,5 \text{ kHz}$; $ns = 512$; $\phi_{\text{rotor}} = 4 \text{ mm}$. Paramètres expérimentaux (^{15}N) : $B_0 = 9,4 \text{ T}$; séq. = cp ; $d1 = 10 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 5 \text{ kHz}$; $ns = 4 \text{ k}$; $\phi_{\text{rotor}} = 7 \text{ mm}$.

Tableau C-1: Paramètres RMN des spectres ^1H , ^{15}N et ^{31}P dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), le ratio gaussien-lorentzien (G/L), le déplacement chimique anisotrope (δ_{CSA} , ± 25 ppm), le paramètre d'asymétrie du CSA (η_{CSA} $\pm 0,05$), la constante de couplage scalaire (± 5 Hz), le nombre de liaisons de ce couplage scalaire (n_i) et la proportion relative ($\pm 0,2$ %).

noyau	entité	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	G/L	δ_{CSA} (ppm)	η_{CSA}	prop. rel. (%)
^1H	NH_4	6,9	0,7	0,0	-	-	100
^{31}P	Q^2	-22,0	0,8	0,5	139	0,4	99,4
	Q^1	-9,0	0,1	0,5	-	-	0,31
	Q^0	0,9	0,1	0,5	-	-	0,25
^{15}N	NH_4	25,7	0,2	1,0	-	-	100

C.2.4 Caractérisation de l'APP par analyses thermiques

Après avoir caractérisé le polyphosphate d'ammonium par DRX et RMN, des analyses thermiques ont été réalisées afin de connaître son comportement thermique. L'appareil utilisé pour réaliser les analyses thermiques est décrit dans l'annexe i. Sur la Figure C-6 sont représentées les analyses thermiques TGA et DSC de l'APP. Sur la TGA (Figure C-6a) une forte diminution de la masse de l'APP en 2 étapes est observée. Une 1^{ère} étape de 20 °C à 550 °C correspondant à une perte de masse de 22,4 % et une 2^{ème} étape de 550 °C à 800 °C correspondant à une perte de 32,5 % soit une perte de 62,2 % pendant toute la durée de l'expérience. Ce type de comportement a déjà été observé dans les APP décrits dans la littérature (155,160,165,166). Des différences sont observées selon le mode de synthèse utilisé qui donne une structure cristalline de l'APP¹¹. D'après la littérature, à partir de 280 °C il y a une perte conjointe d'ammoniac et d'eau. Ainsi il y a condensation grâce à la formation de liaisons P–O–P. Et à partir de 550 °C a lieu le dégagement d'acide phosphorique et la déshydratation de l'acide pour former du P_2O_5 . Les gaz produits lors du traitement thermique de l'APP seul ont été analysés par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. Ces analyses, non présentées ici, ont montré que de l'ammoniac était dégagé uniquement entre 300 et 400 °C. Ainsi à 200 °C l'APP n'a pas encore perdu d'ammonium et à 400 °C il n'y a plus d'ammonium dans le composé.

¹¹ Selon leur mode de synthèse, il existe différentes « formes » d'APP. Les diffractogrammes sont différents ainsi que les comportements au feu. Il semble que ce soit lié à la longueur des chaînes et à la taille des grains. La forme I a un degré de polymérisation inférieur à 100 alors que la forme II à un degré de polymérisation supérieur à 1 000.

La perte due à la déshydratation et au dégagement d'ammoniac correspondant en théorie à 26,8 % de perte de masse, 4,4 % d'eau sont alors perdus entre 550 et 800 °C. Lors de cette 2^{ème} étape, environ 28 % sont sublimés sous forme de P₂O₅.

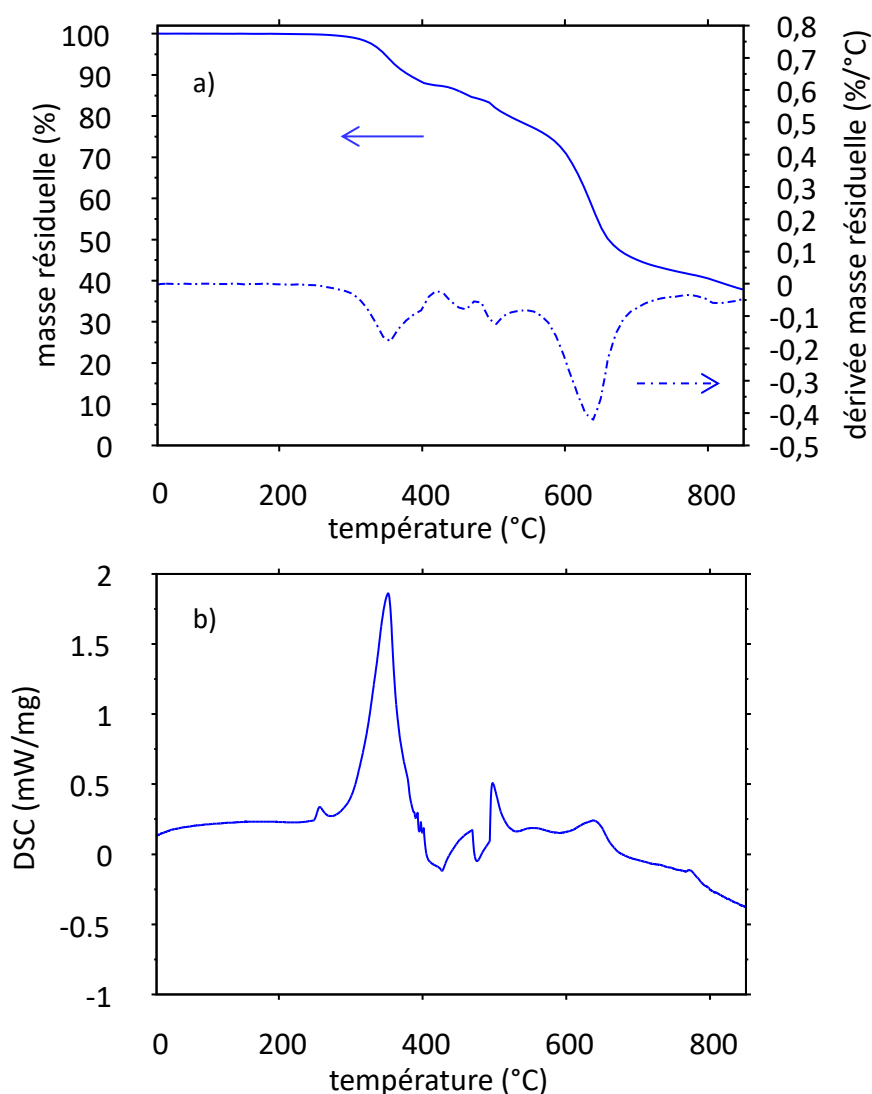
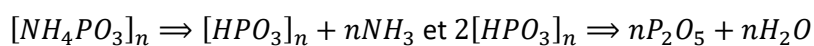


Figure C-6 : Analyses thermiques sur l'APP ; en (a) TGA et sa dérivée et en (b) DSC en fonction de la température.

Les analyses par DSC (Figure C-6b) mettent en évidence uniquement des pics liés à des réactions endothermiques. Un petit pic est observé vers 250 °C puis un autre intense s'étendant sur une large gamme de température (275 à 415 °C). Ces pics correspondent respectivement à la déshydratation et à la perte d'ammonium de l'APP. Enfin 2 pics larges et peu intenses vers 640 °C et 770 °C correspondent certainement à la sublimation de P₂O₅. Ces résultats sont bien en accord avec les équations de dégradations de l'APP :



C.3 Le borate de zinc hydraté à température ambiante

Il existe de nombreux borates de zinc utilisés dans l'industrie. Schubert en a réalisé un inventaire exhaustif en décrivant leur structure et leurs propriétés (146). Le borate de zinc hydraté utilisé dans cette étude $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est commercialisé par la société Luzenac-Borax sous le nom commercial Firebrake® ZB. Il sera noté ZBH dans cette étude. Différentes méthodes de synthèse hydrothermale ont été proposées à partir d'oxyde de zinc et d'acide borique (167,168). Sa structure a été déterminée par Schubert à l'aide de la DRX (157). ZBH cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $\text{P2}_1/\text{c}$. Sa structure est basée sur des chaînes de cycles $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ (Figure C-7). Des cations Zn^{2+} sont en coordination tétraédrique entre 3 cycles de borohydrates. Il possède 1 atome de zinc en coordination tétraédrique, 3 atomes d'hydrogène (notés H_7 , H_9 et H_{11}) et 3 atomes de bore : 1 atome de bore en configuration trigonale planaire $^{[3]}\text{B}$ (noté B_{13}) et 2 atomes de bore en configuration tétragonale $^{[4]}\text{B}$ (noté B_{12} et B_{14}).

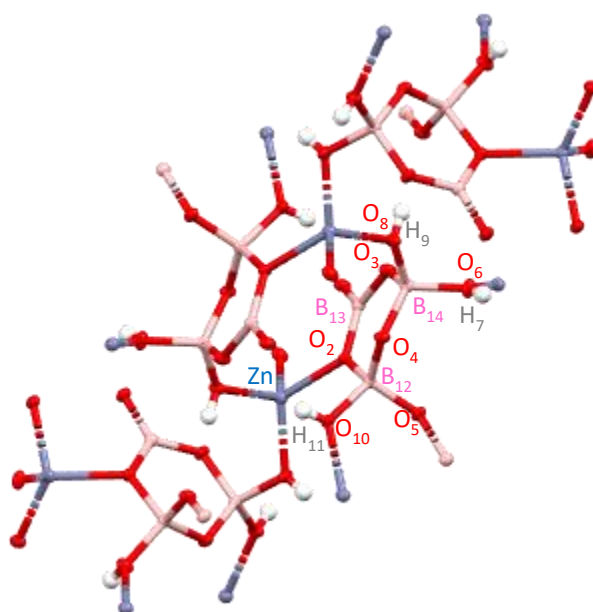


Figure C-7 : Structure du borate de zinc hydraté (157).

Avant d'étudier l'évolution thermique du borate de zinc hydraté il est indispensable de bien le caractériser à température ambiante. Pour cela ce composé a d'abord été analysé par DRX afin de vérifier la pureté du composé étudié (Figure C-8). Le diffractogramme montre que le produit utilisé est parfaitement pur. Ainsi

les données RMN présentées par la suite caractérisent bien le borate de zinc hydraté $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ensuite il a été caractérisé par RMN 1D ^{11}B , ^1H et ^{67}Zn et enfin par RMN 2D.

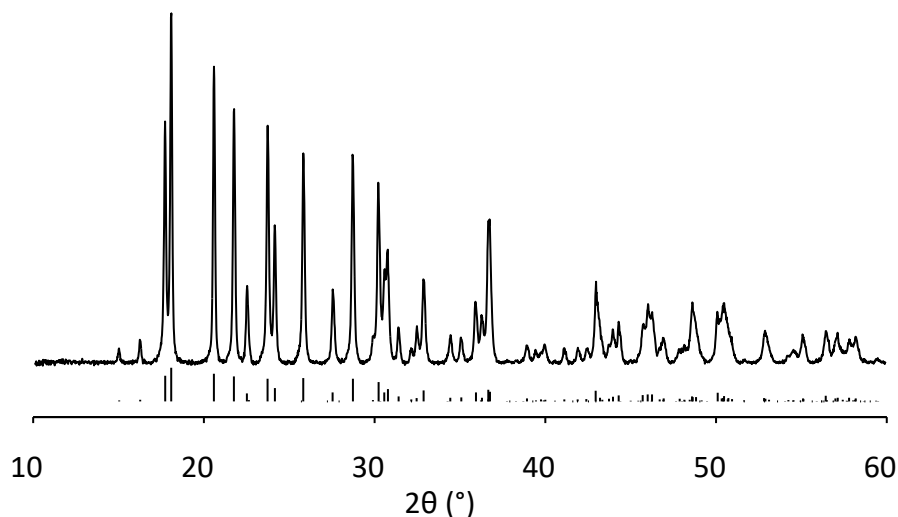


Figure C-8 : Diffractogramme sur poudre de ZBH à température ambiante. Tous les pics de diffraction sont attribués à la phase $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fiche PDF 04-011-2402).

C.3.1 Caractérisation de ZBH par RMN 1D

C.3.1.1 RMN 1D ^1H

Sur la Figure C-9 est présenté le spectre ^1H du ZBH. Sur celui-ci 3 résonances sont observées. Elles sont caractéristiques des 3 types de proton présents dans la structure liés aux atomes d'oxygène (Figure C-7). Schubert avait obtenu un spectre ^1H similaire mais sans pouvoir les attribuer à une entité en particulier.

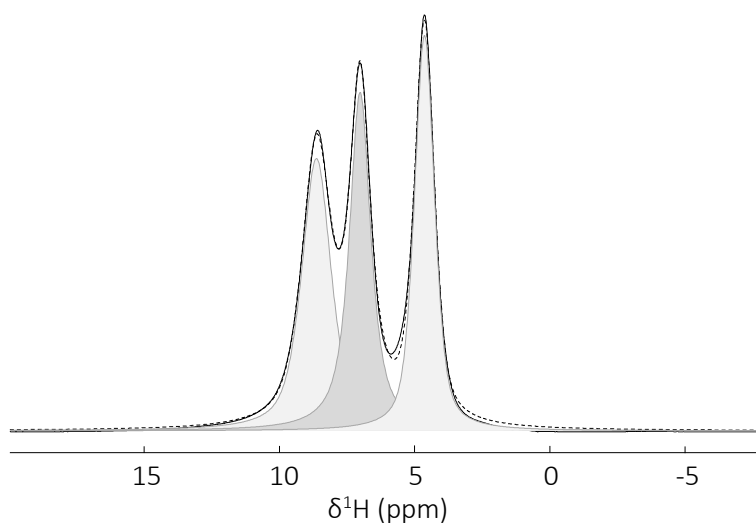


Figure C-9 : Spectre RMN 1D ^1H en impulsion unique de ZBH. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d_1 = 5 \text{ s}$; $\pi/2$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Sur le Tableau C-2 sont présentés les paramètres de déconvolution du spectre ^1H qui tiennent compte des bandes de rotation de chaque entité. Les proportions relatives de chaque type de proton est d'environ 33 % ce qui est en accord avec la structure cristallographique qui donne un rapport 1/1/1 entre les différents protons.

Tableau C-2 : Paramètres de décomposition du spectre ^1H de ZBH, dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), le rapport gaussien/lorentzien (G/L, $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop rel., ± 1 %).

H_x	notation structure	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	G/L	prop. rel. (%)
H_1	H_7	8,55	1,3	0,4	34
H_2	H_9	6,94	0,9	0,2	33
H_3	H_{11}	4,55	0,9	0,5	33

C.3.1.2 RMN 1D ^{11}B

Sur la Figure C-10 est présenté le spectre RMN ^{11}B de l'échantillon ZBH à température ambiante. La bonne résolution du spectre permet d'en déduire la présence d'un site $^{[3]}\text{B}$ et de deux sites $^{[4]}\text{B}$. Le spectre obtenu a été décomposé avec les paramètres reportés dans le Tableau C-3. Les proportions relatives de chaque entité borate sont d'environ 33 % ce qui est en accord avec la structure cristallographique qui donne un rapport 1/1/1 entre les différentes entités borates. Ainsi la nature des entités ainsi que leur proportion correspondent bien à la structure décrite par Schubert (157) : une entité $^{[3]}\text{B}$ et deux entités $^{[4]}\text{B}$. Ce simple spectre ne permet pas l'attribution des raies $^{[4]}\text{B}$.

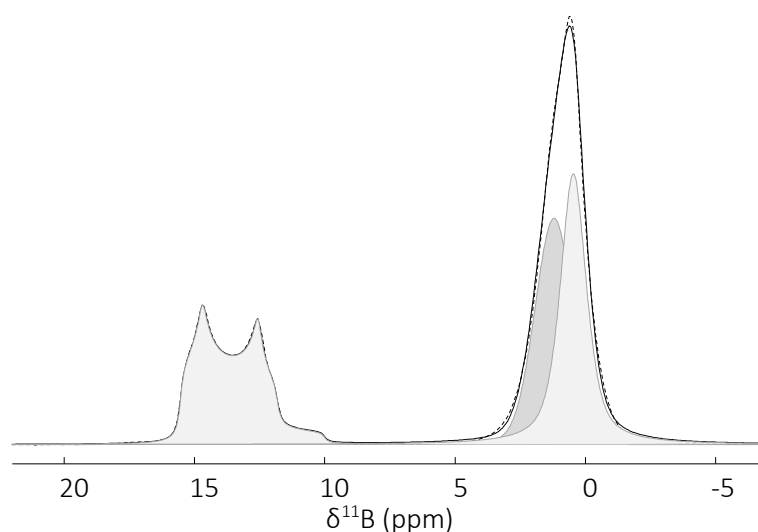


Figure C-10 : Spectre RMN 1D ^{11}B en impulsion unique de ZBH. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8\text{T}$; $d_1 = 2\text{s}$; $\pi/14$; $\nu_{\text{rot}} = 20\text{ kHz}$; $ns = 256$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2\text{mm}$.

C'est pourquoi une expérience complémentaire (D-HMQC $^{11}\text{B}(^1\text{H})$) sera réalisée par la suite. Les entités $^{[3]}\text{B}$ du composé de référence ont été simulées avec un modèle d'interaction quadripolaire et les entités $^{[4]}\text{B}$ avec un modèle gaussien-lorentzien.

Tableau C-3 : Paramètres de décomposition du spectre ^{11}B de ZBH, dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,01$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,05$), les temps de relaxation longitudinale (T_1 , $\pm 0,5$ s) et transversale (T_2 , $\pm 0,2$ ms), les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %) et le second moment dipolaire (M_2 $^{11}\text{B}(^1\text{H})$, ± 10 %).

$^{[i]}\text{B}_z$	notation structure	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	G/L	C_Q (MHz)	η_Q	T_1 (s)	T_2 (ms)	prop. rel. (%)	M_2 $^{11}\text{B}(^1\text{H})$ ($\cdot 10^6 \text{ rad}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
$^{[4]}\text{B}_1$	B ₁₂	0,5	1,2	0,4	-	-	7	0,5	34	160
$^{[4]}\text{B}_2$	B ₁₄	1,2	1,7	0,9	-	-	7	0,8	34	210
$^{[3]}\text{B}$	B ₁₃	16.0	-	-	2,52	0,25	13	7	32	70

C.3.1.3 RMN 1D ^{67}Zn

Les spectres ^{67}Zn sont présentés sur la Figure C-11 avec les expériences réalisées en statique et en rotation à haute vitesse. Il a été nécessaire d'utiliser une expérience QCPMG car une expérience en impulsion unique aurait été trop peu sensible. La structure déterminée par Schubert présente un seul environnement zinc en coordination tétraédrique. Le fit simultané de ces deux expériences permet de remonter aux paramètres du site zinc avec une bonne fiabilité (paramètres reportés dans le Tableau C-4). N'ayant que peu de systèmes décrits dans la littérature il ne sera possible que de comparer la valeur de la constante quadripolaire obtenue (14 MHz) mais elle servira surtout de référence pour des analyses ultérieures. Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans les cristaux et les verres de phosphate de zinc qui sont inférieures à 9 MHz (21,23) mais elle a déjà été observée dans certaines enzymes à base de zinc (169).

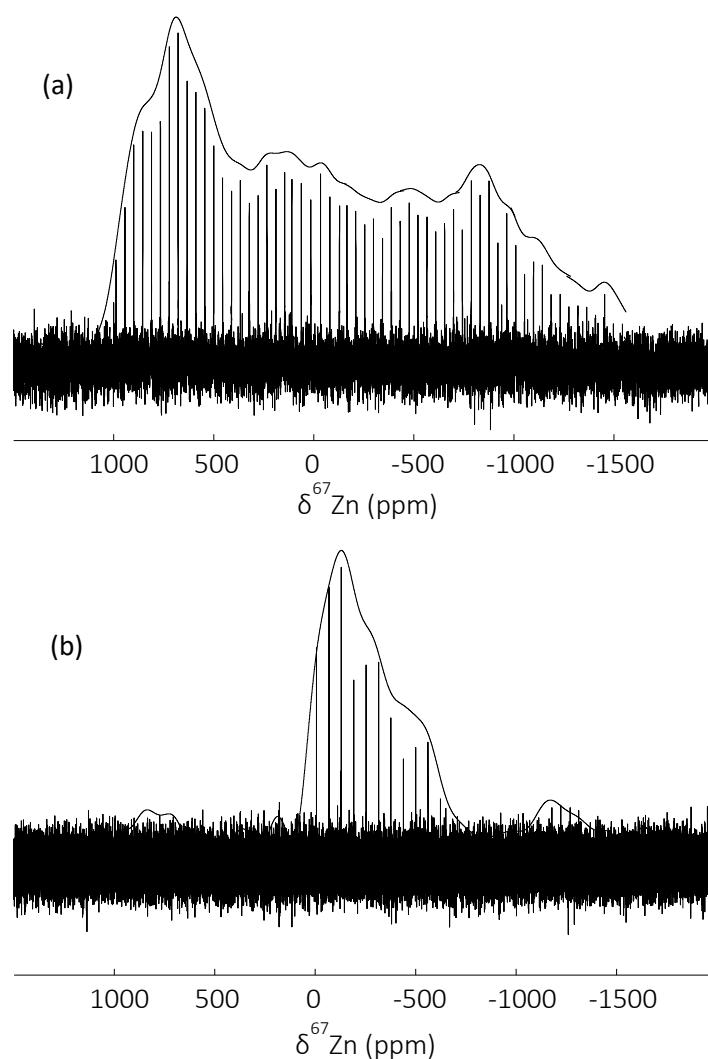


Figure C-11 : Spectre RMN 1D QCPMG ^{67}Zn de ZBH (a) en statique et (b) en rotation. Paramètres expérimentaux a) : $B_0 = 21,1 \text{ T}$; séq. = QCPMG ; $d1 = 2 \text{ s}$; nb. Echo = 80 ; $\tau_{\text{echo}} = 190 \mu\text{s}$; $\phi_{\text{rotor}} = 7 \text{ mm}$; $ns = 16 \text{ k}$; découplage $^1\text{H} = 10 \text{ kHz}$. b) $B_0 = 21,1 \text{ T}$; séq. = QCPMG avec ss-DFS ; $d1 = 1 \text{ s}$; nb. echo = 500 ; $\tau_{\text{echo}} = 130 \mu\text{s}$; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$; $v_{\text{rot}} = 62,5 \text{ kHz}$; $ns = 70 \text{ k}$.

Tableau C-4 : Paramètres de décomposition du spectre ^{67}Zn de ZBH, dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 5 \text{ ppm}$), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1 \text{ MHz}$), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,2$) et le déplacement chimique anisotrope (δ_{CSA} , $\pm 25 \text{ ppm}$). Le rapport signal/bruit du spectre ne permet pas de donner une valeur précise du paramètre d'asymétrie du CSA η_{CSA} .

^{67}Zn	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{CSA} (ppm)
^{67}Zn	100	14,0	0,3	-100

L'analyse par RMN 1D a permis de décrire le nombre d'entités bore, hydrogène et zinc ainsi que leurs paramètres RMN. Mais il est nécessaire de réaliser des expériences par RMN 2D afin de décrire plus finement la structure, en particulier afin de préciser les interactions des atomes de bore entre eux mais aussi avec les atomes d'hydrogène.

C.3.2 Caractérisation de ZBH par RMN 2D

Une expérience RMN 2D DQ-SQ $^1\text{H}(^1\text{H})$ (Figure C-12) a été réalisée afin de connaître la proximité entre les différentes entités proton et d'attribuer les raies ^1H avec la structure. La présence de tâches de corrélation entre les trois entités ^1H est à noter mais aussi des tâches d'autocorrélation. Il y a donc bien une proximité spatiale entre ces trois entités. En regardant plus en détail ce spectre il est à noter des tâches correspondant aux corrélations $\text{H}_1\text{-H}_1$, $\text{H}_1\text{-H}_2$ et $\text{H}_2\text{-H}_3$ très intenses et des tâches de corrélations $\text{H}_1\text{-H}_3$ et $\text{H}_3\text{-H}_3$ moins intenses. On peut mettre en lien qualitativement, l'intensité de ces tâches avec les distances entre les atomes d'hydrogène déterminées par DRX (2 premières colonnes du Tableau C-5). Des tâches intenses témoignent d'une proximité spatiale importante. Les distances $\text{H}_7\text{-H}_7$, $\text{H}_7\text{-H}_9$ et $\text{H}_9\text{-H}_{11}$ sont très courtes ; $\text{H}_7\text{-H}_{11}$ plus longues. Les distances $\text{H}_9\text{-H}_9$ et $\text{H}_{11}\text{-H}_{11}$ ne sont pas reportées dans le tableau car elles sont supérieures à 3,7 Å. Ceci permet de proposer une correspondance entre la notation de la structure par DRX et celle utilisée en RMN : $\text{H}_1 \equiv \text{H}_7$; $\text{H}_2 \equiv \text{H}_9$; $\text{H}_3 \equiv \text{H}_{11}$.

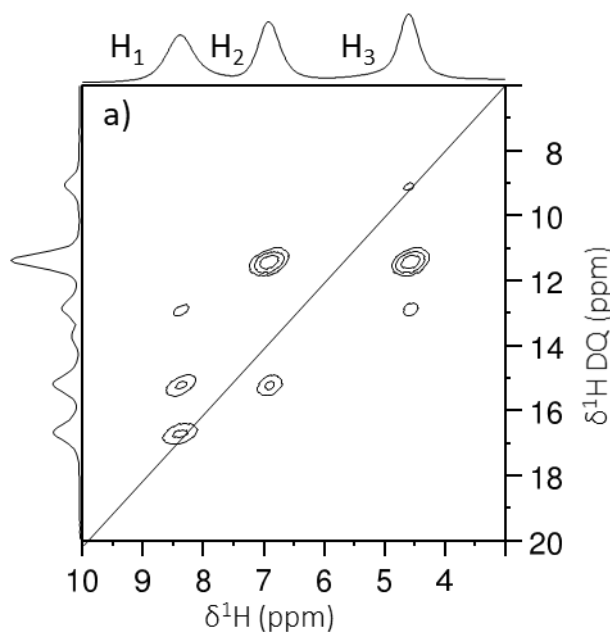


Figure C-12 : Spectres RMN 2D DQ-SQ $^1\text{H}/^1\text{H}$. Paramètres expérimentaux : seq. = DQ-SQ R12 5_2 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 2 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 67 \mu\text{s}$; $ns = 32$; tranches = 400 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$. Sur l'axe horizontal est présentée l'expérience 1D et sur l'axe vertical la projection de la 2D.

Ainsi d'après la structure déterminée par cristallographie et le spectre RMN 2D DQ-SQ $^1\text{H}(^1\text{H})$, il est montré que les sites proton de déplacements chimiques 7 et 8,5 ppm sont liés à un bore en environnement

tétraédrique alors que le site proton à 4,5 ppm est lié à un autre bore lui aussi dans un environnement tétraédrique.

Tableau C-5 : Distances les plus courtes entre les différentes entités bore et hydrogène dans ZBH ; les valeurs ont été obtenues à partir des données cristallographiques (157).

H _m - H _n	distance (Å)	B _m - H _n	distance (Å)
H ₉ - H ₁₁	2,66	B ₁₄ -H ₇	1,85
H ₇ - H ₉	2,77	B ₁₄ -H ₉	1,89
H ₇ - H ₇	2,77	B ₁₂ -H ₁₁	1,90
H ₇ - H ₉	3,31		
H ₉ - H ₁₁	3,46		
H ₇ - H ₁₁	3,57		

Outre l'attribution des signaux RMN ¹H il est nécessaire d'attribuer les signaux RMN ¹¹B des entités bore en configuration tétraédrique. Les données cristallographiques montrent qu'un premier atome de bore présente 2 liaisons B—O—H alors que le second ne possède qu'une seule liaison B—O—H. Pour différencier ces entités une expérience de corrélation ¹¹B(¹H) de type D-INEPT a été réalisée. Sur cette carte de corrélation (Figure C-13), il faut tout d'abord noter l'absence de corrélation entre les atomes d'hydrogène et les entités ^[3]B. Ceci est bien en accord avec la structure qui ne possède pas de liaisons ^[3]B—O—H (distances supérieures à 2,76 Å). En revanche des tâches de corrélation entre les entités ^[4]B₁ et H₃ ainsi qu'entre les entités ^[4]B₂ et H₁ et H₂ sont observées. Cette expérience permet donc de mettre en évidence les liaisons ^[4]B₁—O—H₃, ^[4]B₂—O—H₁ et ^[4]B₂—O—H₂. Ainsi l'entité ^[4]B₁ possède une liaison B—O—H et l'entité ^[4]B₂ en possède deux. Ainsi l'attribution du spectre RMN ¹¹B en lien avec les données cristallographiques est réalisée : B₁₂ ≡ ^[4]B₁ ; B₁₃ ≡ ^[3]B ; B₁₄ ≡ ^[4]B₂.

Ces deux expériences 2D ont permis d'attribuer l'ensemble des raies observées par RMN 1D aux différentes entités bore et hydrogène présents dans la structure. L'entité ^[4]B₁ possède une liaison B—O—H. L'entité ^[4]B₂ possède 2 liaisons B—O—H.

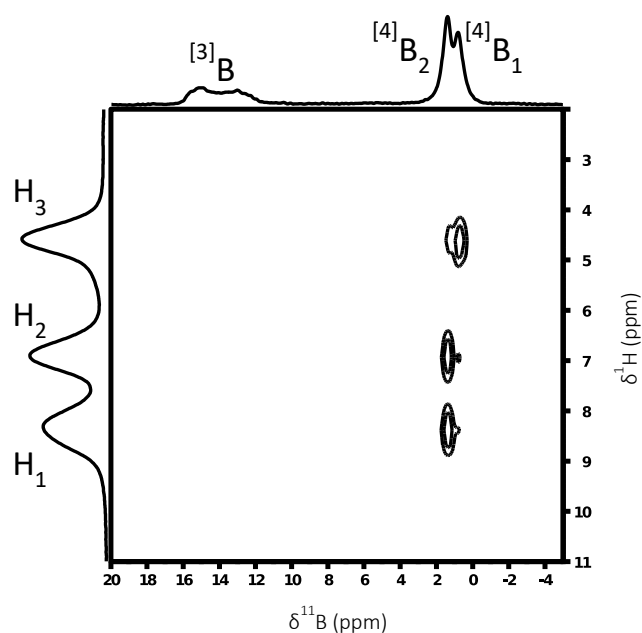


Figure C-13 : Spectre RMN 2D D-INEPT $^{11}\text{B}(^1\text{H})$ de ZBH. Paramètres expérimentaux : seq. = D-INEPT SR4 2_1 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 5 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 67 \mu\text{s}$; $ns = 8$; tranches = 128 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$. L'expérience a été réalisée avec un stator orienté à $54,24^\circ$.

En outre il est possible d'avoir une meilleure connaissance de l'interaction dipolaire entre les atomes de bore et d'hydrogène grâce à la réalisation de l'expérience REDOR $^{11}\text{B}(^1\text{H})$. L'expérience a été réalisée à haute vitesse (60 kHz) afin d'obtenir un maximum de points. La bonne résolution des spectres a permis d'obtenir une courbe REDOR pour chaque entité. Les courbes de déphasage obtenues sont présentées sur la Figure C-14. On note clairement trois évolutions de déphasage bien distinctes. On observe que les atomes de bore dans un environnement trigonal $^{[3]}\text{B}$ donnent un déphasage plus faible comparé à celui des atomes de bore dans un environnement tétragonal $^{[4]}\text{B}$. En effet les entités $^{[3]}\text{B}$ n'ont pas de liaisons B–O–H mais sont situées plus loin dans l'espace (distances supérieures à $2,76 \text{ \AA}$). De même les entités $^{[4]}\text{B}_1$ donnent un déphasage plus faible que les entités $^{[4]}\text{B}_2$. Ceci corrobore les résultats obtenus précédemment, à savoir que les entités $^{[4]}\text{B}_2$ possèdent deux liaisons B–O–H alors que les entités $^{[4]}\text{B}_1$ en possèdent une seule. Ces différences de déphasage peuvent être caractérisées quantitativement par le second moment dipolaire M_2 . Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau C-3. L'absence de données de ce type dans la littérature ne permet pas d'établir de comparaisons.

Le composé ZBH étant caractérisé complètement par RMN il est opportun d'étudier son comportement thermique.

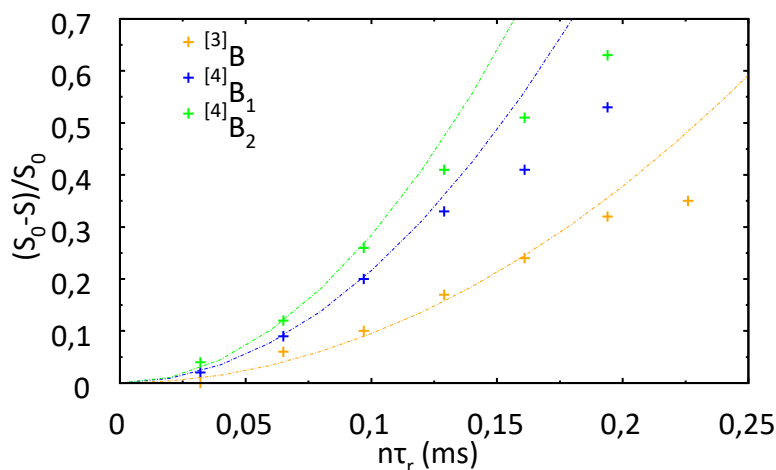


Figure C-14 : Courbe REDOR $^{11}B(^1H)$ de ZBH. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8$ T ; séq. = redori ; $d1 = 5$ s ; $\nu_{rot} = 60$ kHz ; $ns = 128$; $\phi_{rotor} = 1,3$ mm ; $\nu_{RF}(^1H) = 160$ kHz. Deux expériences ont été réalisées : une première avec le stator orienté à l'angle magique pour déterminer le déphasage de l'entité $[3]B$ et une seconde avec stator déréglé par rapport à l'angle magique pour déterminer le déphasage des entités $[4]B$. Le temps de déphasage tient compte de la longueur des impulsions pendant lequel il n'y a pas de déphasage.

C.4 Evolution thermique de ZBH

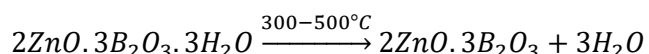
Le borate de zinc étant bien caractérisé par RMN à température ambiante et avant de s'intéresser aux mélanges de retardateurs de flamme, l'étude peut maintenant porter sur l'évolution thermique du composé. Tout d'abord l'évolution thermique du composé sera caractérisée par analyses thermiques ; ceci afin de mettre en évidence les modes de décomposition. Ensuite des analyses par Diffraction de Rayons X permettront de préciser la nature des phases cristallines formées lors du traitement thermique de ZBH. Enfin une analyse par RMN avancée permettra d'apporter des informations uniques en particulier concernant les phases amorphes.

C.4.1 Caractérisation par analyses thermiques

Des analyses thermiques ont été réalisées de 20 à 1 000 °C sur ZBH à l'aide des techniques décrites dans l'annexe i. Les résultats de TGA et de DSC sont présentés sur la Figure C-15. La perte de masse mesurée sur l'ensemble de l'analyse (25 à 1 000 °C) est de 14,5 %. Plus précisément, avant 300 °C elle est de 0,7 % ; entre 300 et 500 °C elle est de 12,7 % et entre 500 et 1 000 °C elle est de 0,8 %. La première perte de masse (0,7 %) est certainement due à l'évaporation de l'eau superficielle estimée à 0,5 % par le fabricant. La composition chimique du composé est couramment décrite par les industriels par la formule $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$. Dans ce cas la perte en eau serait à l'origine d'une perte de masse théorique de 14,6 %. Schubert a montré par

analyses thermiques (157) que la vraie composition était $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui correspond à une perte de masse théorique de 12,7 %. Expérimentalement Samyn obtenait 12 % (Samyn et al. 2007) et Shi et Gao obtenaient tous les deux 13,0 % (167,168). Ainsi la perte de masse mesurée dans la 2^{ème} gamme de température (12,7 %) est sensiblement la même que celles reportées dans la littérature pour la composition $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cette perte de masse correspond bien à celle obtenue en théorie après une perte totale de l'eau liée (12,7 %).

La représentation de la dérivée de la TGA met clairement en évidence deux étapes successives (320 °C et 380 °C). Les analyses par DSC confortent cette observation par l'apparition de 2 réactions endothermiques vers 320 °C et 380 °C. Ces réactions endothermiques sont les réactions de déshydratation. Ces phénomènes d'élimination de l'eau se déroulant à relativement haute température prouvent que cette eau est initialement intégrée dans la structure à travers la présence de liaisons B–O–H. Ainsi on peut confirmer la réaction de déshydratation de ZBH :



La TGA ne met pas en évidence d'autres réactions. En revanche la DSC révèle, entre 630 et 690 °C, une réaction intense, exothermique et sans perte de masse observable. L'absence de pic sur le cycle de retour à la température ambiante (non présentée ici) montre que ce n'est pas une réaction réversible et qu'il peut donc s'agir d'un changement de phase ou d'une cristallisation. Enfin deux réactions endothermiques ont lieu entre 850 et 910 °C et entre 925 et 990 °C. Ces deux réactions correspondent à la fusion de deux phases.

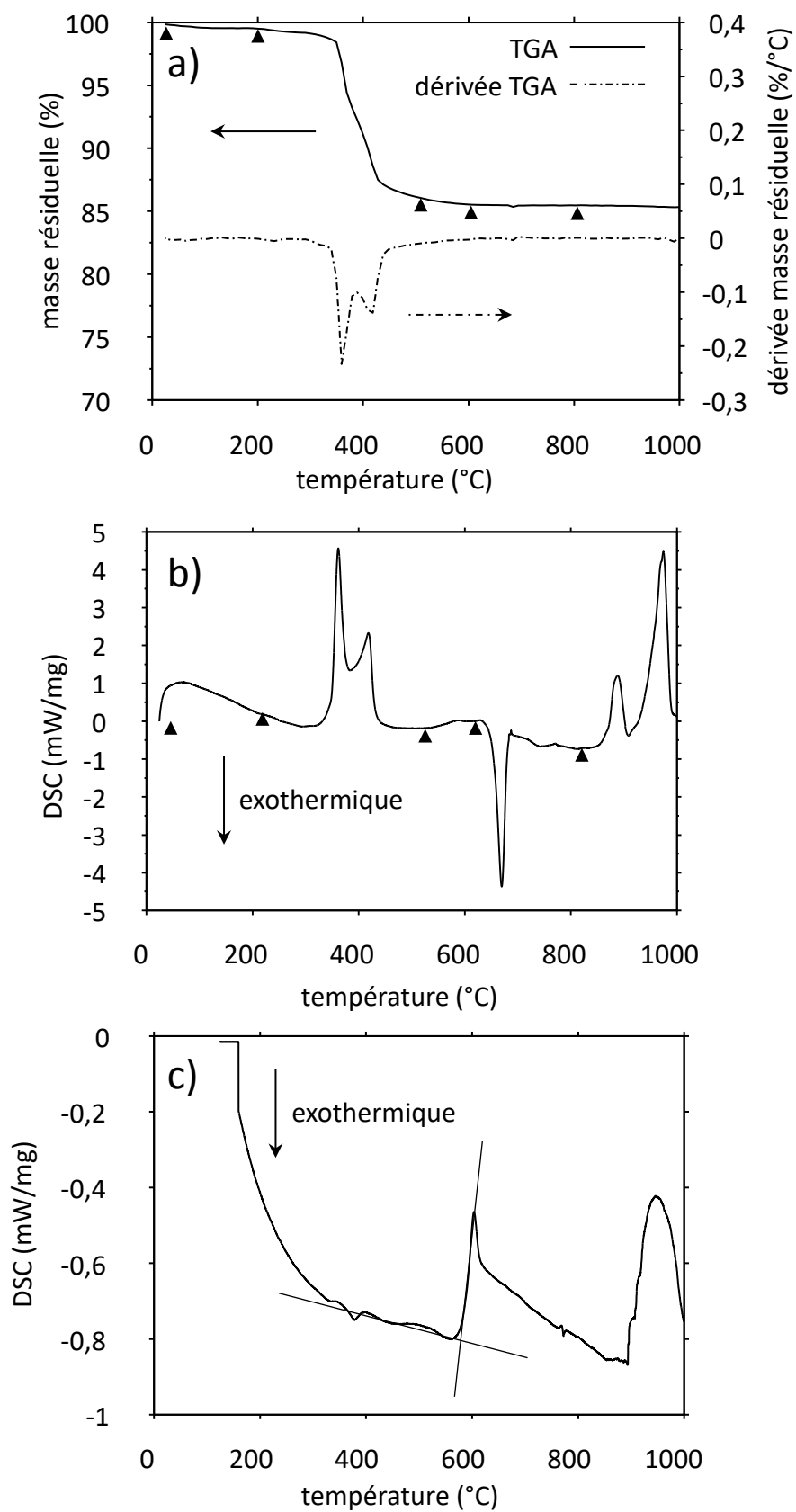


Figure C-15 : Analyses thermiques sur ZBH ; (a) TGA et sa dérivée en fonction de la température ; (b) 1^{ère} montée DSC ; c) 2^{ème} montée DSC en fonction de la température. Les triangles représentent les analyses réalisées par RMN.

La sublimation de B_2O_3 du bore à ces températures pourrait expliquer la perte de masse de 0,8 % observée entre 500 et 1 000 °C. Lors de la 2^{ème} montée en température l'expérience de DSC (Figure C-15c) a permis de mettre en évidence une transition vitreuse. Celle-ci a été mesurée : $T_{g\text{ onset}} = 580$ °C. Il semble que ce composé ne présente qu'une seule transition vitreuse. Dans la littérature très peu d'études portent sur le système binaire ZnO- B_2O_3 . Une étude (170) reporte des températures de transition vitreuse : 560 °C pour $4ZnO.3B_2O_3$ et 570 °C pour $ZnO.B_2O_3$. Une étude postérieure à l'étude (171) reporte des températures plus faibles (560 °C pour $54ZnO-46B_2O_3$).

Une étude interne non-publiée rapporte des mesures de T_g mais les verres présentaient des phénomènes de séparation de phase donc il n'est pas pertinent d'établir de comparaisons. On peut en conclure que la composition du matériau obtenu doit être légèrement plus riche en B_2O_3 que ZnO- B_2O_3 .

En conclusion ces analyses ont mis en évidence un certain nombre de réactions selon la température : deux réactions de déshydratation à 320 °C et 380 °C puis un changement de phase ou une cristallisation à 630 °C et enfin 2 fusions à partir de 850 et 925 °C. Mais la nature de la réaction à 630 °C ainsi que les phases en présence ne sont pas identifiées. C'est pourquoi une analyse par DRX et RMN permettra de mieux caractériser l'évolution thermique de ZBH.

C.4.2 Caractérisation par DRX

Le composé ZBH a été analysé par diffraction de rayons X sur poudre en chauffant *in-situ*. La 1^{ère} température de fusion étant à 850 °C, ZBH a été chauffé par précaution jusqu'à 750 °C. Une sélection des diffractogrammes obtenus en fonction de la température de cuisson sont représentés sur la Figure C-16.

D'un point de vue général on peut observer une évolution des phases selon trois domaines. Un premier domaine allant de 20 à 300 °C où le composé possède des grands domaines cristallins (pics fins) et il y a peu d'évolution de celui-ci. Un deuxième domaine allant de 300 à 600 °C avec de nouveaux pics de diffraction relativement larges et peu intense donc un composé présentant des domaines cristallins plus petits. Et le troisième domaine commençant vers 600 °C avec des pics de diffraction de nouveaux plus fins témoignant de grands domaines cristallins des phases en présence.

L'intérêt de la DRX sur poudre est de pouvoir identifier les différentes phases cristallines en présence. Ainsi la signature des différentes phases cristallines composées de bore d'oxygène et/ou de zinc a pu être comparée avec chaque diffractogramme (bâtons en bas de la figure). Les phases présentes en fonction de la température ont été synthétisées dans le Tableau C-6.

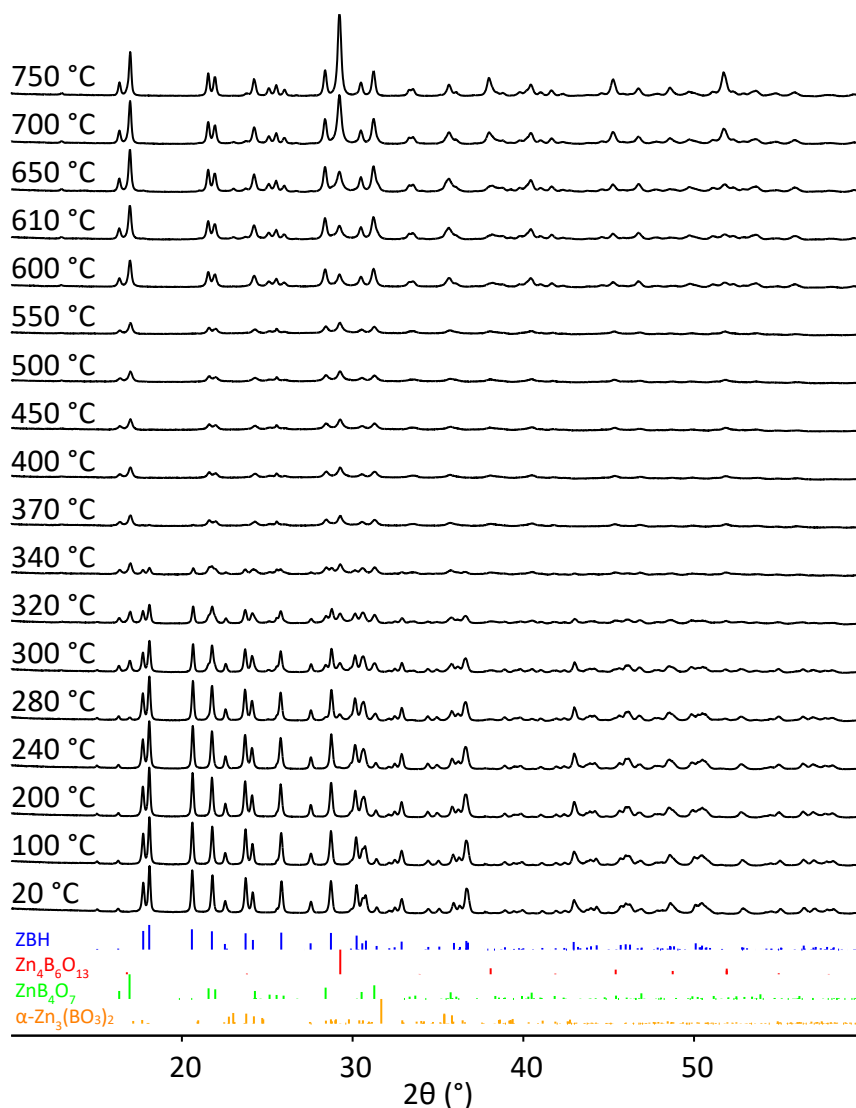


Figure C-16 : Diffractogrammes sur poudre de ZBH en fonction du traitement thermique effectué in situ.

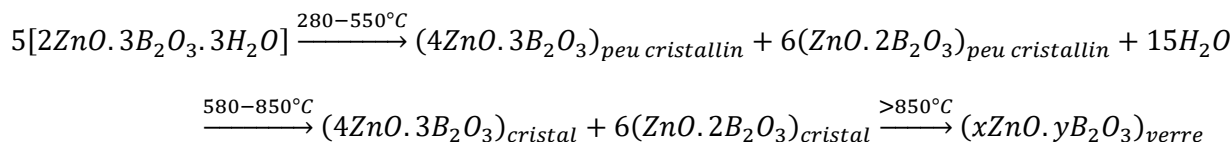
De 20 à 240 °C on observe uniquement la phase du composé de départ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la structure a été décrite par Schubert (157). A partir de 240 °C on observe l'apparition d'une nouvelle phase $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (172,173). L'attribution n'est pas évidente car ses pics se superposent avec ceux de la phase ZnB_2O_4 (174,175). Mais Smith et al. ont montré que la phase ZnB_2O_4 possède en réalité la composition $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (173). Donc il sera considéré être en présence de la phase $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. A 280 °C se forme une 3^{ème} phase $\alpha\text{-Zn}_3(\text{BO}_3)_2$.

décrite par Martinez-Ripoll (176,177). Vers 370 °C la phase de départ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a totalement disparu. De 610 à 700 °C on observe une phase minoritaire $\alpha\text{-Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ décrite par Chen (178). En conclusion ZBH est stable jusqu'à 240 °C. A partir de cette température le composé se déshydrate ce qui permet de former progressivement deux phases mal cristallisées $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ puis $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$. $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ accélère sa cristallisation vers 580 °C alors que $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ accélère sa cristallisation autour de 650-700 °C.

Tableau C-6 : Nature des phases présentes déterminées par DRX lors de la cuisson de ZBH de 20 à 750°C.

phases cristallines	fiche PDF	gamme de température de présence de la phase
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ZBH)	04-011-2402	20 à 360 °C
$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	01-076-0917	250 à > 750 °C
$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$	04-009-2375	280 à >750 °C
$\alpha\text{-Zn}_3(\text{BO}_3)_2$	04-013-5153	610 à 710 °C

Ainsi grâce aux analyses thermiques et à la DRX on peut alors proposer le mécanisme réactionnel suivant pour expliquer l'évolution thermique de ZBH :



Les expériences par diffraction de rayons X n'ayant pas mis en évidence de phase vitreuse il est opportun de profiter de la RMN pour étudier entre autres cet aspect.

C.4.3 Caractérisation par RMN

La DRX ayant fourni des informations utiles au sujet des différentes phases cristallines présentes lors de la décomposition de ZBH il est indispensable de bénéficier de la force de la RMN pour caractériser les phases amorphes. Ainsi des analyses par RMN 1D et 2D avancée à haut champ ont été menées sur des échantillons avec des traitements thermiques sélectionnés afin de corroborer et de compléter l'étude sur l'évolution thermique de ZBH.

C.4.3.1 Traitement thermique de ZBH

Cinq traitements thermiques intéressants à réaliser ont été sélectionnés à la suite des analyses thermiques (cf. triangles sur la Figure C-15) : 200, 500, 600, 800 et 1 100 °C. Pour réaliser ces échantillons environ 2 g de ZBH sont placés dans un four à moufle pour suivre un traitement thermique : montée en température à une vitesse de 1 °C/min jusqu'à la température souhaitée. Pour les plus basses températures (200-800 °C), l'échantillon est maintenu à cette température pendant 3 h puis le retour à température ambiante se fait à une vitesse de 10 °C/min. Pour la cuisson à 1 100 °C, la poudre est placée dans un creuset en alumine pour éviter la casse de la barquette en porcelaine. Arrivé à la température souhaitée, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 30 minutes puis le composé obtenu est coulé sur une plaque en métal à température ambiante. Aux plus basses températures tous les échantillons obtenus sont blancs. A 1 100 °C l'échantillon obtenu est parfaitement transparent ; il n'y a pas de phénomène de séparation de phase.

Les échantillons sont pesés à la sortie du four pour quantifier les pertes de masse. Ces valeurs pourront être comparées avec celles obtenues par TGA. Ils seront aussi analysés par DRX afin de contrôler les phases cristallines en présence. Ces informations sont reportées dans le Tableau C-7. Les pertes de masse obtenues lors de la cuisson dans le four à moufle sont très proches de celles obtenues par TGA (de 0,2 à 0,7 % supérieures pour le four à moufle) ainsi les réactions en TGA/DSC pourront être mises en lien avec les échantillons cuits au four à moufle. La perte de masse mesurée lors de la synthèse du verre permet de proposer une composition du verre $42\text{ZnO}-58\text{B}_2\text{O}_3$ (dans le cas où la perte de masse est uniquement due à la perte de H_2O puis de B_2O_3). Cette composition est en accord avec celle proposée suite à la mesure de la T_g et en comparaison avec les valeurs dans la littérature.

Les diffractogrammes sur poudre des échantillons obtenus sont représentés sur la Figure C-17 et les phases présentes reportées dans le Tableau C-7. A 200 °C la même phase est obtenue qu'à température ambiante ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). De 500 à 800 °C les phases formées sont les mêmes que celles formées *in-situ* ($\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ et $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$). De 20 à 800 °C il peut être remarqué que les phases sont bien cristallisées sauf à 500 °C où les pics sont plus élargis et donc caractéristiques de domaines cristallins plus petits. A 1 100 °C il n'y a pas de pic de diffraction ; comme attendu l'échantillon est totalement amorphe.

Tableau C-7 : Pertes de masse (%) obtenues lors de la TGA et après cuisson dans les fours à moufle, nature des phases déterminées par DRX (M : majoritaires ; m : minoritaires) et N_4 (± 2 %).



temp.	$\Delta m/m_{TGA}$ (%)	$\Delta m/m_{four}$ (%)	phases DRX				N_4
			$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (04-011-2402)	$\alpha-ZnB_4O_7$ (04-009-2375)	$Zn_4B_6O_{13}$ (01-076-0917)	$\alpha-Zn_3(BO_3)_2$ (04-013-5153)	
20	0	0	M				0,67
200	0,3	1,0	M				0,67
500	13,7	14,1		M	M		0,37
600	14,3	14,5		M	M	m	0,48
800	14,4	14,8		M	M		0,66
1 100	-	17,0					0,17

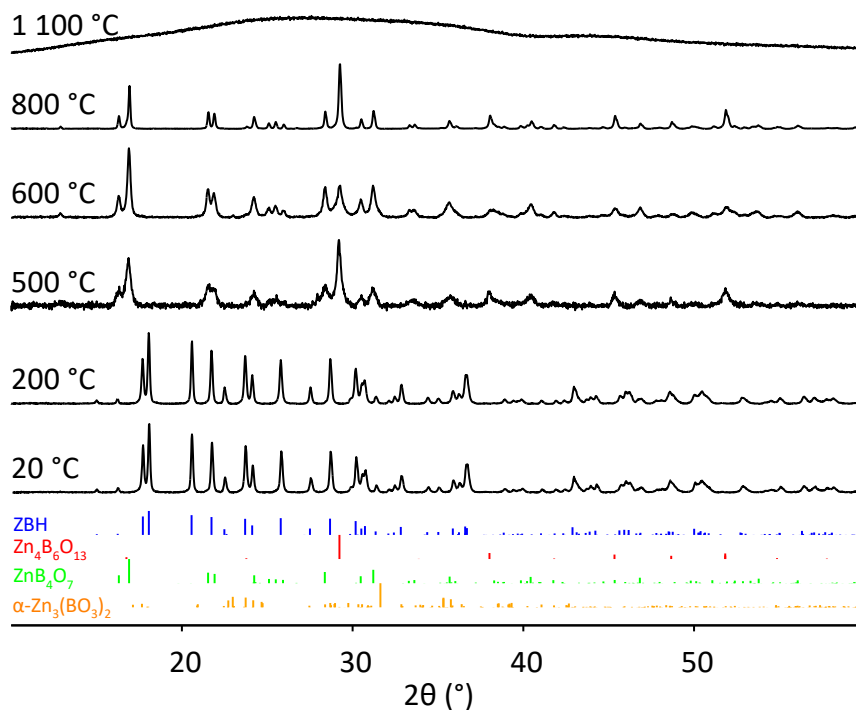


Figure C-17 : Diffractogrammes sur poudre de ZBH en fonction de la température du traitement thermique.

C.4.3.2 Caractérisation par RMN 1D et 2D

L'objectif de l'étude étant d'enrichir les données obtenues par DRX avec des données RMN, des expériences RMN 1D ^1H , ^{11}B et ^{67}Zn ont été réalisées dans un premier temps puis des expériences RMN 2D avancées.

Le spectre RMN ^1H à 200°C (Figure C-18) est identique à celui à 20 °C et on n'observe plus de signal pour les températures à 500 °C et au-delà. Ceci confirme qu'il n'y a plus de phase hydratée au-delà de 500 °C. En particulier le ZBH d'origine ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) n'est plus présent à partir de cette température.

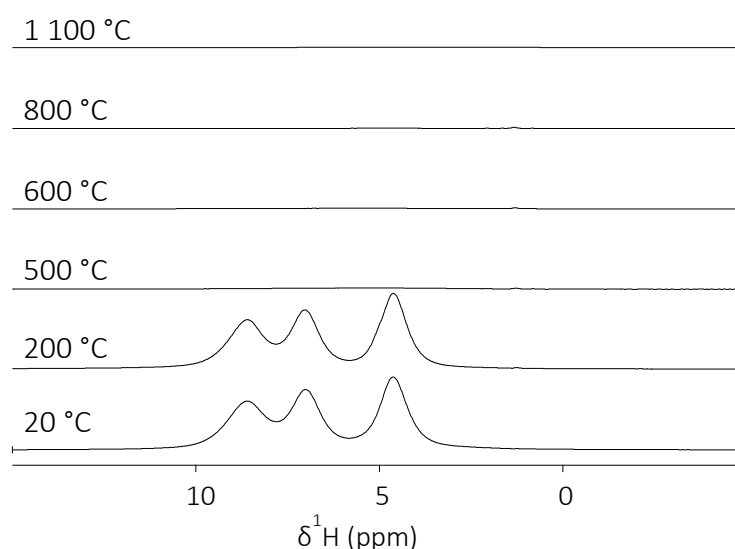


Figure C-18 : Spectres RMN 1D ^1H en impulsion unique de ZBH en fonction de la température. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Les spectres RMN ^{11}B (Figure C-19) présentent tous des signaux caractéristiques des entités trigonales et tétraédriques. Les spectres peuvent être regroupés selon trois gammes de températures : à 20 et 200 °C, de 500 à 800 °C et à 1 100 °C. A 200 °C on n'observe pas de changement dans le spectre par rapport à 20 °C (2 entités $^{[4]}\text{B}$ et 1 entité $^{[3]}\text{B}$). Ceci n'est pas surprenant vu le résultat des analyses thermiques et de la RMN ^1H . A 500 °C on observe un changement important du spectre avec des environnements $^{[3]}\text{B}$ larges et peu résolus. On observe deux entités $^{[4]}\text{B}$ différentes de celles observées à température ambiante avec des largeurs à mi-hauteur nettement différentes. A 600 et 800 °C on observe des entités $^{[3]}\text{B}$ dans la même zone de déplacement chimique qu'à 500 °C mais avec des discontinuités bien visibles. Les entités $^{[4]}\text{B}$ semblent être les mêmes qu'à 500 °C mais avec des proportions différentes. A 1 100 °C le spectre est radicalement différent, caractéristique d'un matériau vitreux avec des raies $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$ distribuées. Le paramètre majeur

concernant les spectres ^{11}B , à savoir le ratio N_4 est présenté dans le Tableau C-7 et tracé sur la Figure C-19. Ce paramètre est constant à 20 et 200 °C car le composé n'évolue pas. En revanche de 500 à 800 °C il augmente significativement (0,37 $\rightarrow$ 0,66). Cette évolution reste à expliquer. A 1100 °C le bore se met majoritairement dans une configuration trigonale. D'après la seule étude du système $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ présentant les valeurs de N_4 (171), la valeur de N_4 obtenu ici correspondrait à la composition $64\text{ZnO-36B}_2\text{O}_3$ (soit approximativement $2\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$).

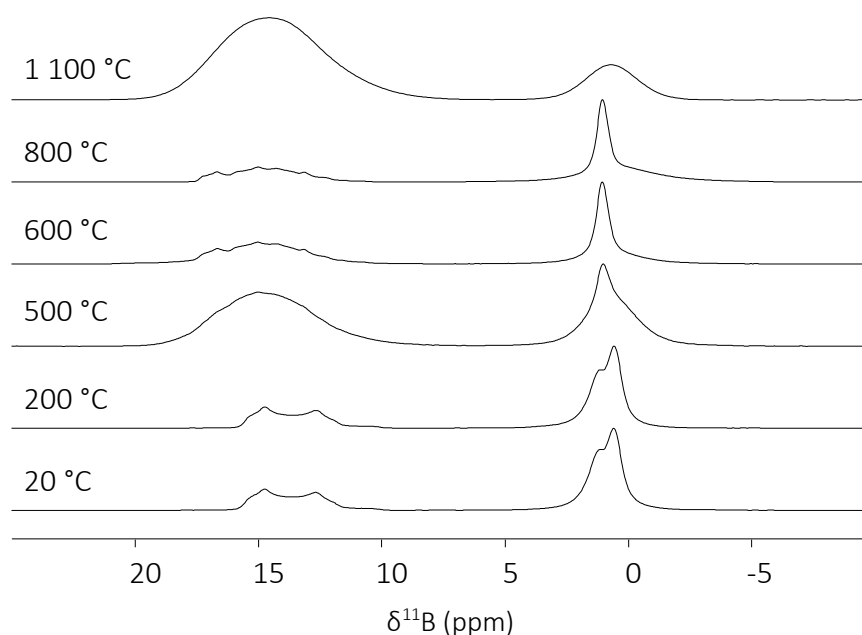


Figure C-19 : Spectres RMN 1D ^{11}B en impulsion unique de ZBH en fonction de la température. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\pi/12$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 64$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

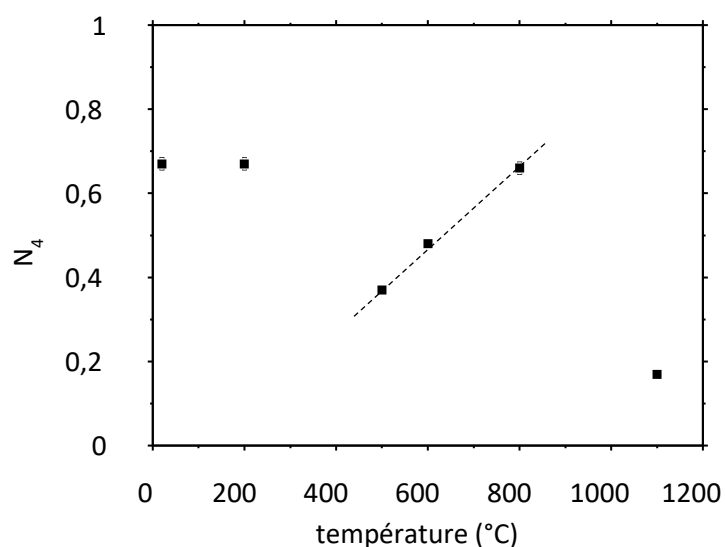


Figure C-20 : Ratio N_4 en fonction de la température du composé formé.

La détermination du ratio N_4 réalisée, il est utile de décomposer les spectres RMN ^{11}B . Afin de décomposer la région des entités ^{11}B des spectres entre 500 et 800 °C, une expérience de MQMAS a été réalisée sur l'échantillon traité à 800 °C (Figure C-21). Grâce à cette expérience il est possible d'affirmer la présence de 2 entités ^{11}B qui ne présentent pas de distribution de déplacement chimique. Ainsi il a été possible de décomposer les tranches extraites du MQMAS et de réintroduire ces paramètres dans l'expérience 1D. L'ensemble des spectres de 20 °C à 1 100 °C a été décomposé. Les paramètres des différents sites sont reportés dans le Tableau C-8.

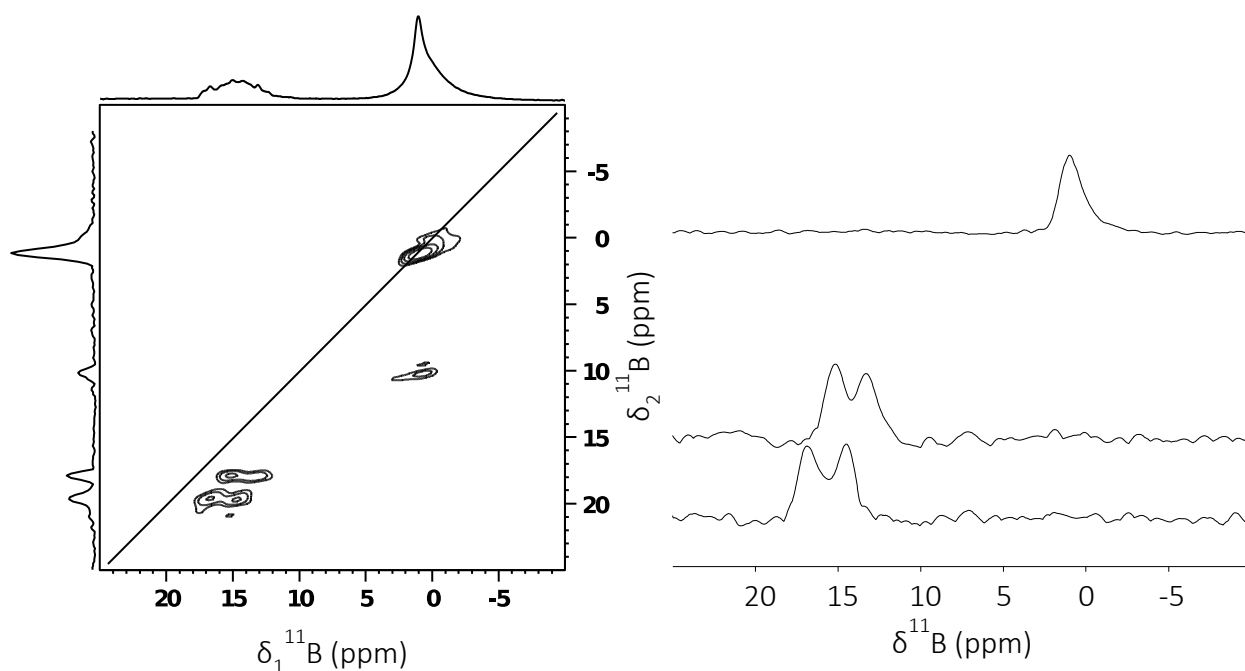


Figure C-21 : Spectre RMN ^{11}B MQMAS 2D de ZBH traité à 800 °C. Paramètres expérimentaux : seq. = MQMAS filtre z ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 1 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 40 \text{ kHz}$; $ns = 576$; tranches = 90 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$.

Une fois les différents spectres décomposés il est utile d'attribuer les différents signaux observés aux phases présentes dans les échantillons. Pour faciliter cette attribution les phases identifiées par DRX ont été réalisées. Les conditions de synthèse, les diffractogrammes ainsi que les spectres RMN ^{11}B sont reportés en Annexe iii. Cela a permis de déterminer la signature de chaque phase en RMN ^{11}B . L'attribution des différentes entités présentes dans les composés sont reportées dans le Tableau C-8.

De 500 à 800 °C les raies ont dû être élargies ce qui corrobore le constat fait précédemment en DRX (cristallisation plus forte de 500 à 800 °C).

D'après les données structurales de la phase α -ZnB₄O₇, il y a 4 entités bore avec des proportions identiques. Ainsi les décompositions des spectres RMN ¹¹B doivent tenir compte de ces proportions. Il a été nécessaire d'ajouter le site [³]B₄ pour respecter cette contrainte. Sa proportion est très importante à 500 °C (54 %) et diminue à 600 °C (19 %) pour ne plus exister à 800 °C.

Tableau C-8 : Paramètres des spectres ¹¹B de ZBH dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$), les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %) et leur attribution.

temp. (°C)	[⁴]B _z	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	phase	[³]B _z	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)	phase
20	[⁴]B ₁	0,46	1,2	33	ZBH	[³]B ₁	16,1	2,50	0,3	34	ZBH
	[⁴]B ₂	1,20	1,7	34	ZBH						
200	[⁴]B ₁	0,46	1,2	36	ZBH	[³]B ₁	16,1	2,50	0,3	31	ZBH
	[⁴]B ₂	1,20	1,7	33	ZBH						
500	[⁴]B ₃	1,04	0,7	8	α -ZnB ₄ O ₇	[³]B ₂	16,4	2,50	0,3	3	α -ZnB ₄ O ₇
	[⁴]B ₄	0,61	2,4	31	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	[³]B ₃	18,1	2,64	0,2	4	α -ZnB ₄ O ₇
						[³]B ₄	17,4	2,7	0,2	54	verre 1
600	[⁴]B ₃	1,06	0,6	37	α -ZnB ₄ O ₇	[³]B ₂	16,5	2,48	0,3	17	α -ZnB ₄ O ₇
	[⁴]B ₄	0,12	3,1	12	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	[³]B ₃	18,1	2,64	0,2	15	α -ZnB ₄ O ₇
						[³]B ₄	17,4	2,7	0,2	19	verre 1
800	[⁴]B ₃	1,04	0,5	34	α -ZnB ₄ O ₇	[³]B ₂	16,4	2,48	0,3	16	α -ZnB ₄ O ₇
	[⁴]B ₄	0,18	3,3	32	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	[³]B ₃	18,0	2,64	0,2	17	α -ZnB ₄ O ₇
1100	[⁴]B ₅	0,65	2,4	17	verre 2	[³]B ₅	17,9	2,91	0,5	83	verre 2

Afin de connaître les liens entre les différentes entités bore, des expériences de RMN 2D ¹¹B DQ-SQ ont été réalisées sur les échantillons chauffés à 800 et 1 100 °C (Figure C-22).

L'expérience sur l'échantillon chauffé à 800 °C (Figure C-22a) présente une tâche d'autocorrélation des entités [⁴]B₄ (δ_{iso} = 0,18 ppm). Elle correspond à l'unique entité riche en bore dans la phase Zn₄B₆O₁₃. Cette tâche d'autocorrélation est bien en accord avec les distances données par la structure déterminée par DRX (distance inférieure à 3 Å ; cf. Tableau C-9). En outre il y a certainement une ou plusieurs autres tâches dans cette région, mais il n'est pas possible d'affirmer s'il s'agit de tâches d'autocorrélation ou de corrélation des entités [⁴]B₃. En effet, d'après la structure cristalline α -ZnB₄O₇ possède deux entités bore en configuration

tétraédrique. Ainsi la notation $^{[4]}\text{B}_3$ correspondrait en réalité à deux entités $^{[4]}\text{B}$ ayant des déplacements chimiques très proches. De plus des corrélations $^{[3]}\text{B}_{2/3} - ^{[4]}\text{B}_3$ sont observées ainsi il y a des liaisons $^{[3]}\text{B}_{2/3} - ^{[4]}\text{B}_3$ au sein de la phase $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$.

Pour l'échantillon chauffé à 1 100 °C l'expérience met en évidence des interactions importantes entre les entités $^{[3]}\text{B}$ et nettement plus faibles entre les entités $^{[4]}\text{B}$. Il y a aussi des interactions entre les entités $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$. Cette expérience permet de conclure que le composé obtenu à 1 100 °C possède des liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$, $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$.

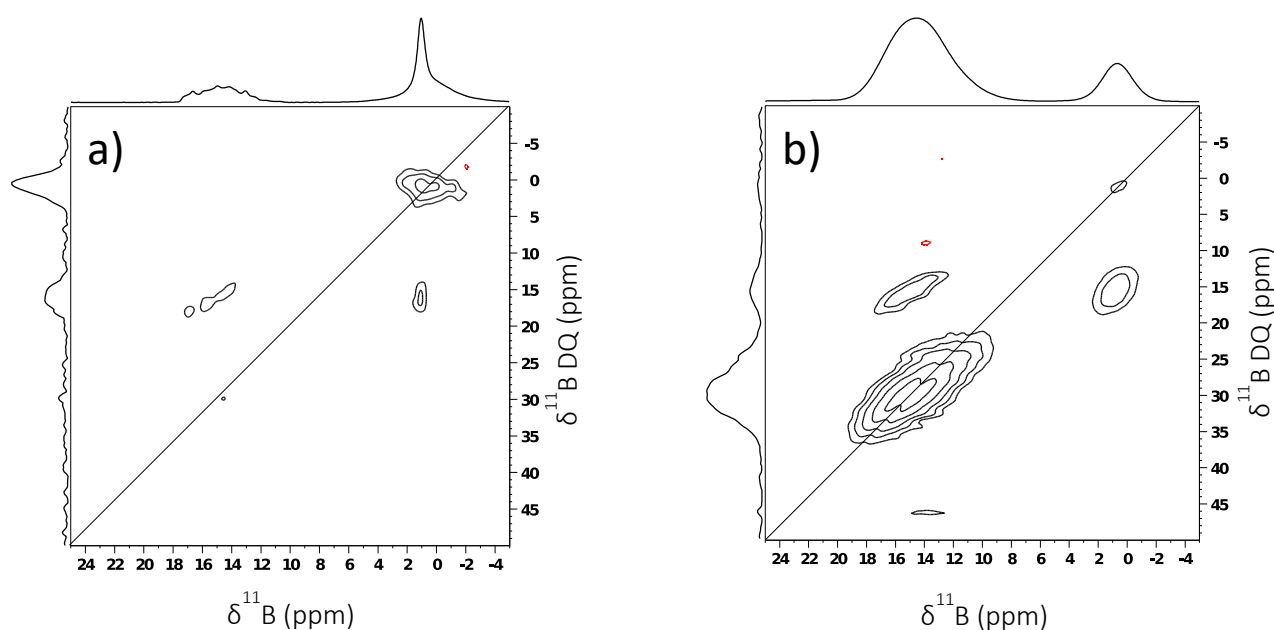


Figure C-22 : Spectres 2D DQ-SQ $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ du composé ZBH traité à 800 °C (a) et à 1 100 °C (b) accompagnés de leurs projections. Paramètres expérimentaux : seq. = DQ-SQ BR2 1_2 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 2 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 200 \mu\text{s}$; $ns = 256$; tranches = 60 ; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Pour compléter l'étude, des spectres RMN 1D ^{67}Zn ont été obtenus à 21,1 T en statique et en rotation à haute vitesse (62,5 kHz). Les spectres obtenus à quatre températures (Figure C-23) sont complètement différents. A 500 °C le spectre est proche de celui obtenu à 1 100 °C. Ils sont caractéristiques de matériaux vitreux avec une distribution importante de déplacement chimique (125). A 800 °C le spectre se superpose bien avec celui de la phase pure $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. La signature RMN de la phase $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ n'ayant pu être obtenue il n'est pas possible de mettre en évidence sa présence à cette température.

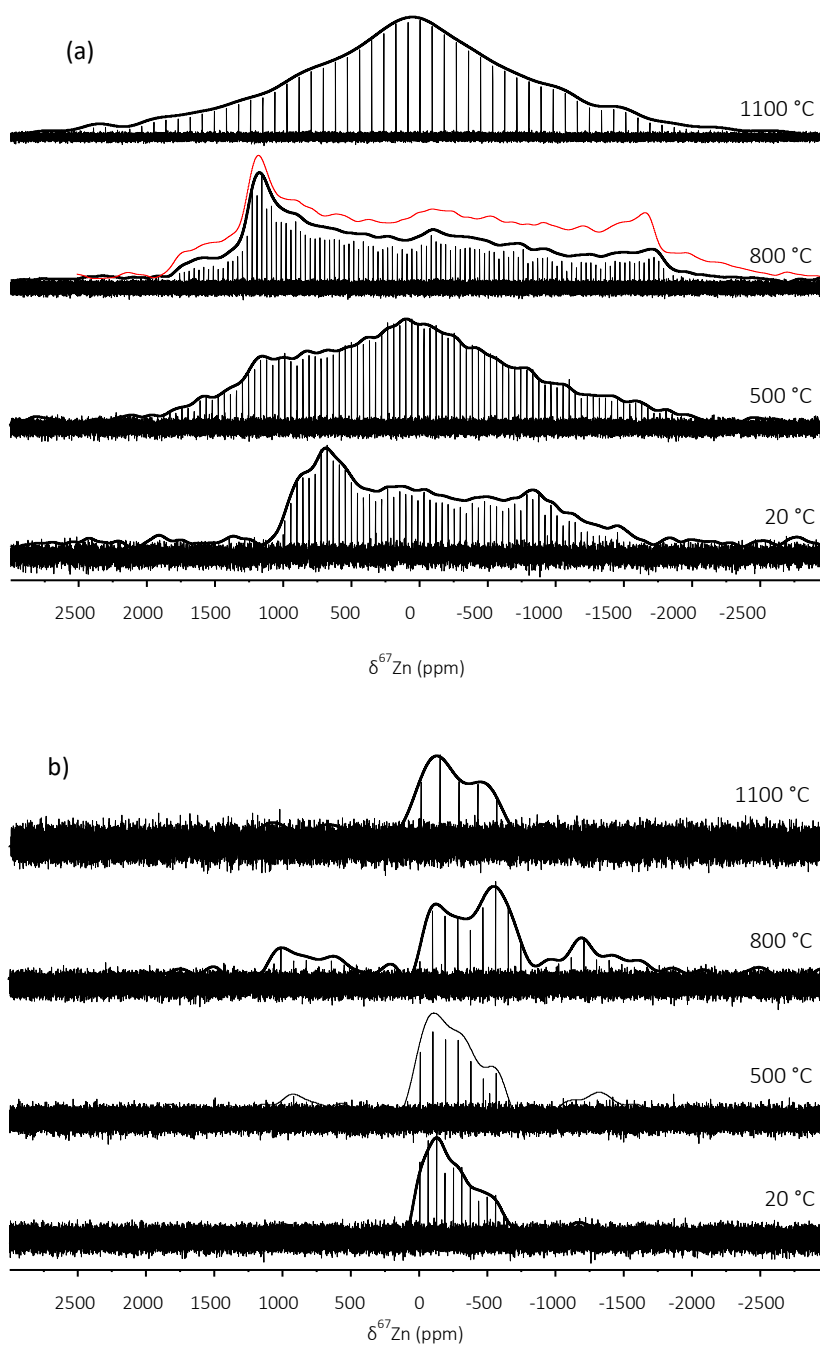


Figure C-23 : Spectres RMN 1D ^{67}Zn QCPMG de ZBH en fonction de la température (a) en statique et (b) en rotation. En rouge le spectre de $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. Paramètres expérimentaux (statique) : $B_0 = 21,1 \text{ T}$; séq. = QCPMG ; $d1 = 1 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 0 \text{ kHz}$; $ns = 16\text{k-}32\text{k}$; $\tau_{\text{echo}} = 50 \mu\text{s}$; nb. echo = 500 ; $\phi_{\text{rotor}} = 7 \text{ mm}$. Paramètres expérimentaux (en rotation) : $B_0 = 21,1 \text{ T}$; séq. = QCPMG ss-DFS ; $d1 = 1 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 62,5 \text{ kHz}$; $ns = 32\text{k-}74\text{k}$; $\tau_{\text{echo}} = 50 \mu\text{s}$; nb. echo = 500 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$; ssDFS : 2 ms ; $\text{cnst1} = 250 \text{ kHz}$; $n_{\text{rot}} = 1$.

Tableau C-9 : Distance inférieures à 4 Å entre les différentes entités bore dans α -ZnB₄O₇ et Zn₄B₆O₁₃ ; les valeurs ont été obtenues à partir des structures proposées respectivement par Winkler et Smith-Verdier (173,177).

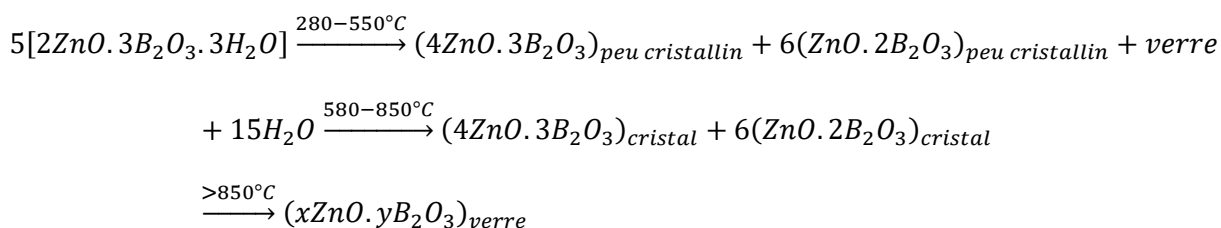
phase	$^{[i]}B_z - ^{[j]}B_z$	distance (Å)
α -ZnB ₄ O ₇	B ₅ – B ₁₂	2,45 et 2,49
	B ₅ – B ₈	2,46
	B ₅ – B ₆	3,35
	B ₆ – B ₈	2,42 et 2,56
	B ₆ – B ₁₂	2,44 et 3,60
	B ₆ – B ₆	3,77
	B ₈ – B ₁₂	2,37
Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[4] B- ^[4] B	2,64 et 3,73

C.4.4 Discussion et conclusion sur l'étude de ZBH seul

Le borate de zinc hydraté a été étudié à température ambiante par différentes techniques : analyses thermiques, DRX et RMN 1D et 2D. Cela a permis de confirmer la structure déterminée par Schubert ainsi que de déterminer les paramètres RMN ¹H, ¹¹B et ⁶⁷Zn du composé. Des expériences de corrélation via l'interaction dipolaire ont permis de préciser les interactions des atomes de bore entre eux mais aussi des atomes de bore avec les atomes d'hydrogène. En particulier il a été possible de différencier deux entités bore grâce à leurs liaisons avec les atomes d'hydrogène. Grâce à la complémentarité des expériences 2D avec les spectres 1D, la majorité des raies a pu être attribuée.

Ensuite ce même composé a été étudié à différents traitements thermiques par les mêmes techniques expérimentales. Les analyses thermiques ont permis de connaître les températures auxquelles ont lieu les différentes réactions (déshydratation, cristallisation, fusion, ...). La DRX a permis d'identifier les différentes phases cristallines en jeu grâce à une étude thermique in-situ (en particulier les phases α -ZnB₄O₇ et Zn₄B₆O₁₃). Différents échantillons ont pu être préparés à des températures de cuisson pertinentes. La RMN a permis de confirmer qu'il n'y avait plus de ZBH à 500 °C. A cette température des entités avec des tailles de domaine petits et une phase amorphe non détectée par DRX ont été observées. A 600 °C la proportion en phases cristallines augmente pour ne laisser la place qu'aux cristaux à 800 °C. A 1 100 °C le verre obtenu comporte

des entités $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$ et d'après les cartes 2D DQ-SQ ^{11}B des liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$ et $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$. Sa température de transition vitreuse a pu être mesurée. Des synthèses de phases pures ainsi que des expériences de MQMAS ont permis de décomposer les spectres ^{11}B et d'attribuer les différentes raies. Des premiers spectres ^{67}Zn ont permis de confirmer le caractère plus amorphe des composés traités à 500 et 1100°C. En résumé un mécanisme réactionnel a pu être proposé :



C.5 Evolution thermique des mélanges APP-ZBH

Connaissant le comportement thermique de ZBH seul il est possible de l'étudier maintenant dans un mélange modèle de retardateurs de flammes. Le choix a été pris d'étudier le polyphosphate d'ammonium (APP) en présence du borate de zinc hydraté (ZBH). En effet l'APP entre couramment dans la composition des systèmes retardateurs de flamme (155,163,166,179). Dans cette étude deux compositions ont été choisies : 70APP-30ZBH et 30APP-70ZBH.

La démarche adoptée pour analyser les mélanges est similaire à celle utilisée pour caractériser l'évolution thermique de ZBH. Pour cela les 2 mélanges APP/ZBH ont été analysés par analyses thermiques afin de connaître les températures des différentes réactions de décomposition. Suite à cela des échantillons ont été préparés aux températures déterminées par ATG/DSC. Ces échantillons ont été caractérisés par DRX afin d'identifier les différentes phases cristallines. Enfin les composés obtenus ont été analysés par RMN avancée à haut champ.

C.5.1 Caractérisation des mélanges par analyses thermiques

Afin de comprendre le comportement thermique des mélanges il est tout d'abord nécessaire de savoir à quelles températures ont lieu les différentes réactions. Ainsi les analyses thermiques ont été réalisées sur les deux mélanges 70APP-30ZBH et 30APP-70ZBH. La température de ces analyses a été limitée à 800 °C afin

d'éviter la détérioration du matériel du fait de la réactivité importante de l'APP. Les résultats de TGA et de DSC sont présentés sur la Figure C-24. Sur la Figure C-25 sont reportées les courbes expérimentales obtenues en TGA sur les deux mélanges ainsi que les courbes qui auraient été obtenues si les mélanges se comportaient comme la somme des contributions de chaque composé pur (appelées « théo »). Pour aider l'analyse, la différence entre les courbes obtenues expérimentalement et celles attendues (théo-exp) sont également représentées sur cette figure. Les mesures par TGA mettent en évidence malgré quelques différences, un comportement relativement similaire entre les deux mélanges. A partir de 440°C le composé pur ZBH ne perd quasiment plus de masse.

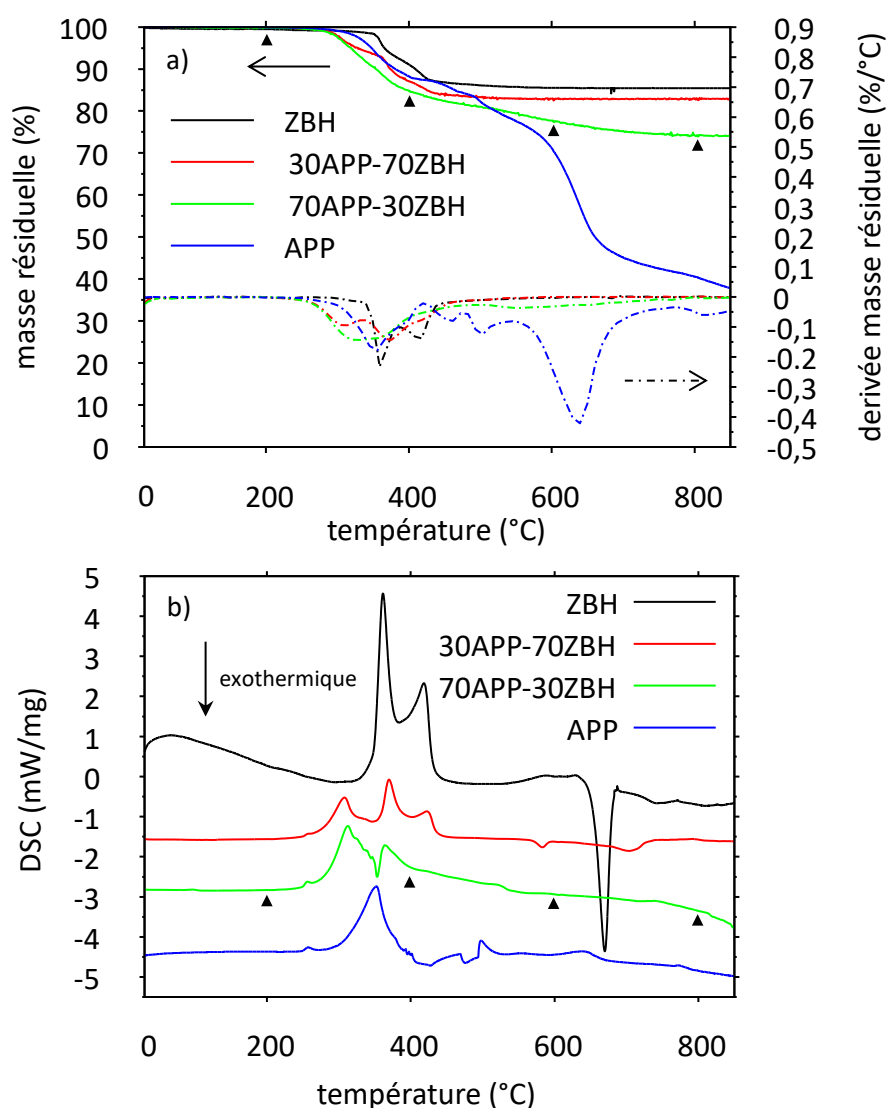


Figure C-24 : Analyses thermiques sur l'APP, ZBH et les deux mélanges 30APP-70ZBH et 70APP-30ZBH ; en (a) TGA et sa dérivée en fonction de la température et en (b) DSC en fonction de la température. Les triangles représentent les analyses réalisées en RMN.

Il en est de même pour le mélange riche en ZBH (70 %) ; sur l'ensemble de l'analyse ce dernier perd 17,5 %. Par calcul, si l'APP et le ZBH perdaient toute l'eau et l'ammoniac, le mélange devrait perdre 16,9 %. Ainsi la perte mesurée par TGA correspond quasiment à la perte « théorique ». Ainsi la perte de masse s'explique par la perte de l'eau et de l'ammoniac. En revanche à plus forte proportion en APP (70 %), le mélange continue de perdre en masse pour atteindre une perte de masse sur l'ensemble de l'analyse de 26,5 %. En « théorie » le mélange devrait perdre en masse 22,6 %. Ainsi la perte mesurée par TGA est plus importante (environ 4 %) que si l'APP et le ZBH perdaient simplement l'eau et l'ammoniac.

Il est à noter qu'au début du traitement thermique les mélanges perdent plus rapidement et de façon plus prononcée en masse que dans le cas de la somme des deux contributions. Les deux mélanges perdent en masse dès 275 °C alors qu'en « théorie » ce serait 50 °C au-dessus. A 400 °C l'écart est de 4 % pour le mélange riche en ZBH et 3 % pour le mélange riche en APP. A partir de 570 °C les mélanges perdent en masse nettement moins rapidement et moins fortement (écart de 22 % pour le mélange 30APP-70ZBH et 12 % pour le mélange 70APP-30ZBH). Lors de l'analyse thermique de l'APP seul il a été montré que la perte de masse de l'APP au-delà de 550 °C était dû à la sublimation de P_2O_5 . Ainsi utiliser de l'APP avec du ZBH permet de limiter considérablement la sublimation de P_2O_5 . La représentation par la dérivée de la perte de masse montre bien que la première réaction a lieu à plus basse température pour les deux mélanges que pour une contribution linéaire de chaque composé pur. A partir de 250 °C une réaction se produit entre l'APP et ZBH. Par DSC (Figure C-24b) les phénomènes sont endothermiques. Pour les deux mélanges on observe un petit pic endothermique vers 250 °C. Celui-ci se superpose avec un pic très intense qui correspond à une réaction endothermique qui commence vers 260 °C. Pour les deux mélanges il est aussi visible une réaction à partir de 350 °C. A partir de 400 °C le mélange riche en ZBH présente un pic mais pas pour le mélange riche en APP. Pour ce dernier mélange il est observé deux pics peu intenses vers 570 °C et 680 °C qui correspondent à des réactions exothermiques.

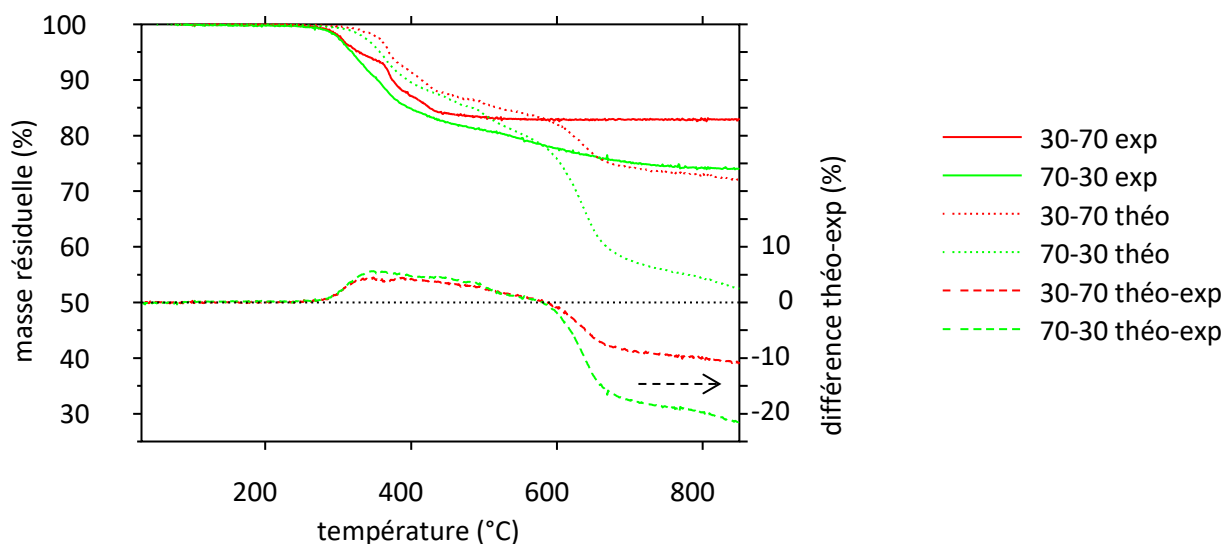


Figure C-25 : TGA expérimentales des mélanges 30APP-70ZBH et 70APP-30ZBH (—) en comparaison des TGA calculées à partir des TGA des composés purs (.....). Sont également représentées les différences entre ces deux valeurs (- - -) et en noir pour théorie = expérience.

Afin d'étudier plus précisément le mécanisme réactionnel, une analyse par RMN sera informative. Pour cela des échantillons ont été préparés à différentes températures pertinentes (représentées par des triangles sur la Figure C-24) puis analysés par DRX afin de connaître la nature des phases cristallines présentes. Enfin une analyse par RMN avancée est menée en particulier pour caractériser les échantillons amorphes.

C.5.2 Caractérisation des mélanges par RMN

C.5.2.1 Préparation des échantillons et caractérisation par DRX

Suites aux analyses thermiques, huit traitements thermiques ont été réalisés : 200, 350, 400, 500, 600, 800, 1 000 et 1 400 °C. Pour réaliser les échantillons $\leq 1\,000$ °C environ 2 g du mélange APP-ZBH sont placés dans un four pour suivre un traitement thermique : montée en température à une vitesse de 1 °C/min jusqu'à la température souhaitée ; l'échantillon est maintenu à cette température pendant 3 h puis le retour à température ambiante se fait à une vitesse de 10 °C/min. Tous les échantillons obtenus sont blancs. Sauf dans le cas du mélange 30APP-70ZBH, l'échantillon obtenu à 1 000 °C est constitué de deux parties, une partie blanche et une autre transparente. Celles-ci ont pu être séparées pour être analysées indépendamment.

Pour réaliser les échantillons à 1 400 °C on réalise un premier traitement thermique à 800 °C pendant 3 h puis un second à 1 400 °C pendant 10 min. Ensuite on laisse refroidir à l'air ambiant le creuset en alliage platine-rhodium. Pour le mélange 30APP-70ZBH le composé obtenu présentait une séparation de phase. Le verre obtenu pour le mélange 70APP-30ZBH était parfaitement transparent. Les verres obtenus sont caractérisés par DSC afin de mesurer la température de transition vitreuse. Le verre de composition 70APP-30ZBH est très hygroscopique ainsi plusieurs synthèses ont été réalisées afin de réaliser les expériences de caractérisation avant altération du verre formé.



70APP-30ZBH 1 000 °C



30APP-70ZBH 1 000 °C



70APP-30ZBH 1 400 °C

Les échantillons sont pesés à la sortie du four pour quantifier les pertes de masse et sont analysés par DRX afin de contrôler les phases cristallines en présence. Ces informations sont reportées dans le Tableau C-10 et le Tableau C-11.

Pour les deux mélanges, les pertes de masse mesurées lors de la cuisson dans le four à moufle sont nettement supérieures à celles obtenues par TGA (jusqu'à 12 % de différence). La différence est encore plus importante pour le mélange riche en APP et aux plus basses températures (jusqu'à 600 °C). Ceci est dû aux conditions expérimentales qui sont différentes ; la montée en température se fait à 10 °C/min pour la TGA alors qu'elle se fait à 1 °C/min dans le cas d'une synthèse. De plus la mesure est prise en direct en TGA alors qu'elle est prise à l'issue d'un palier de 3 h en synthèse. C'est pourquoi les pertes sont nécessairement plus importantes dans le cas des synthèses. Ceci montre que la réactivité est très importante aux plus basses températures.

Les diffractogrammes sur poudre des échantillons obtenus sont représentés sur la Figure C-27. Les phases présentes sont reportées dans le Tableau C-10 et le Tableau C-11. Pour les mélanges 70APP-30ZBH, à 200°C il y a une part importante d'APP et de ZBH qui n'ont pas encore réagi. Les phases minoritaires et identifiées

avec moins de certitude sont P_4O_{10} et deux hydrog no(boro)phosphates de zinc. A 350  C les composés de départ ne sont pas détectés par DRX. De 350   800 C deux phases majoritaires sont observées : BPO_4 et β - $Zn(PO_3)_2$. A 1 000  C il n'y a plus que BPO_4 .

Tableau C-10 : Pour le mélange 70APP-30ZBH, pertes de masse (%) obtenues lors de la TGA et après cuisson dans les fours à moufle, ratio N_4 (± 2 %) et nature des phases déterminées par DRX (M : majoritaires ; m : minoritaires). Les phases minoritaires ne sont pas déterminées avec certitude.

temp.	$\Delta m / m_{TGA}$ (%)	$\Delta m / m_{four}$ (%)	N_4	phases DRX								
				$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (04-011-2402)	NH_4PO_3 (00-022-0062)	P_4O_{10} (01-071-6379)	$(H_3O)ZnB(PO_4)_2(H_2O)_3$ (04-015-7354)	$H_4Zn(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (04-014-9967)	BPO_4 (00-034-0132)	α - $Zn(PO_3)_2$ (04-012-6571)	β - $Zn(PO_3)_2$ (04-014-2330)	H_3BO_3 (00-030-0199)
200	0,8	1,8	0,71	M	M	m	m	m				
350	10,5	22,5	0,99				m		M		M	
400	15,6	22,5	1,00					m	M		M	
500	19,5	26,4	0,96						M		M	m
600	22,8	25,1	0,98						M	m	M	
800	26,4	25,6	0,97						M		M	
1 000	-	27,6	1,00						M			
1 400	-	6,8	0,89									

Pour les mélanges 30APP-70ZBH,   200  C il n'y a presque que les produits purs APP et ZBH. A 350  C un changement du diffractogramme est observé. Il reste toujours du ZBH mais il n'y a plus d'APP. Tout le phosphore a réagi avec le borate de zinc pour former de nouvelles phases dont certaines ont été détectées par DRX : $Zn_4B_6O_{13}$, α - ZnB_4O_7 et BPO_4 . Ce résultat n'est pas surprenant car le ZBH étant en excès, les espèces formées à cette température sont les mêmes que celles observées avec le ZBH pur ($Zn_4B_6O_{13}$ et α - ZnB_4O_7). Il y a formation d'un borophosphate BPO_4 . Les mêmes phases sont observées à 400 et 500  C, hormis ZBH. A 600  C une nouvelle phase α - $Zn_3(PO_4)_2$ est formée. Cette phase est aussi présente à 800  C ainsi qu'une

nouvelle phase α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; mais il n'y a plus ni $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ ni α - ZnB_4O_7 . De plus BPO_4 devient une phase minoritaire pour disparaître complètement à 1 000 °C. A 1 000 °C la partie blanche est constituée de α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et d'un polymorphe γ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Et la partie transparente semble être constituée d'une phase riche en bore (H_3BO_3 et/ou B_2O_3).

Une fois l'identification des phases cristallines réalisée par DRX il est nécessaire de réaliser une étude par RMN pour caractériser l'éventuelle présence de phases peu ou pas cristallisées. Pour cela les résultats sont présentés par mélange l'un après l'autre.

Tableau C-11 : Pour le mélange 30APP-70ZBH, pertes de masse (%) obtenues lors de la TGA et après cuisson dans les fours à moufle, ratio N_4 (± 2 %) et nature des phases déterminées par DRX (M : majoritaires ; m : minoritaires). Les phases minoritaires ne sont pas déterminées avec certitude.

temp.	$\Delta m/m_{\text{TGA}}$ (%)	$\Delta m/m_{\text{four}}$ (%)	N_4	phases DRX								
				$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (04-011-2402)	NH_4PO_3 (00-022-0062)	$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (01-076-0917)	α - ZnB_4O_7 (04-009-2375)	BPO_4 (00-034-0132)	α - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (00-029-1390)	γ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (00-030-1490)	α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (01-071-5044)	H_3BO_3 (04-012-4382)
200	0,4	2,1	0,65	M	M							m
350	7,0	15,8	0,62	M		M	M	M				m
400	13,3	17,1	0,55			M	M	M				m
500	17,1	18,8	0,52			m	M	M				m
600	17,4	17,9	0,53			m	M	M	M			
800	17,3	17,7	0,02					m	M		M	m
1 000 (blanc)	-	20,1	0,06							M	M	m
1 000 (transp.)			0,02									M
1 400	-	5,0	0,11									

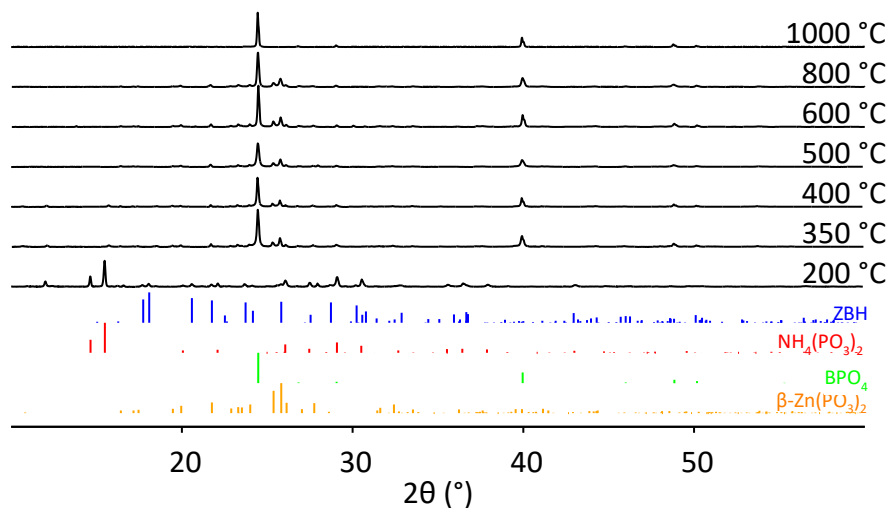


Figure C-26 : Diffractogrammes sur poudre du mélange 70APP-30ZBH en fonction de la température de cuisson. Les données des phases pures sont reportées.

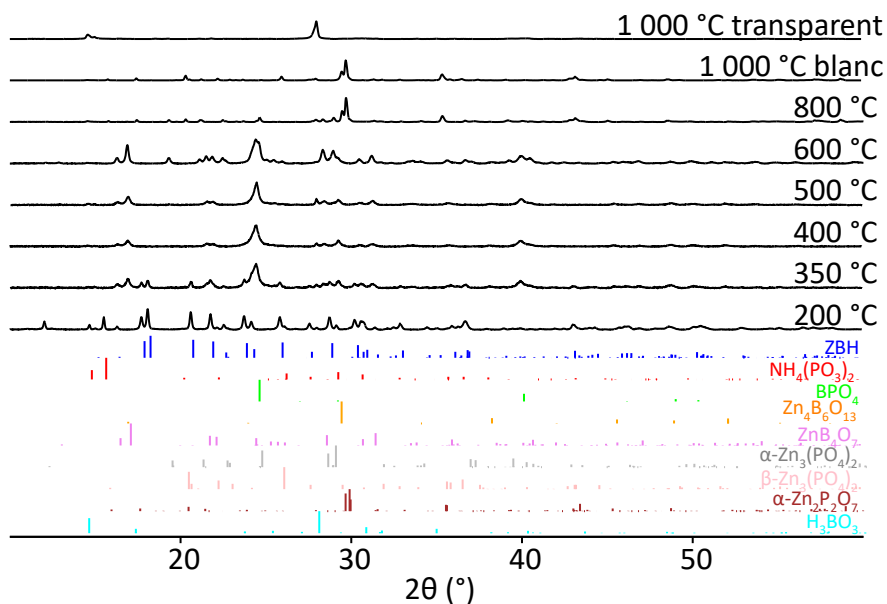


Figure C-27 : Diffractogrammes sur poudre du mélange 30APP-70ZBH en fonction de la température de cuisson. Les données des phases pures sont reportées.

C.5.2.2 Caractérisation du mélange 70APP-30ZBH par RMN

Les spectres RMN 1D ^{11}B et ^{31}P acquis à différents traitements thermiques sont présentés sur la Figure C-28 et Figure C-29 et leurs décompositions sur le Tableau C-12 et le Tableau iv-5. Concernant les spectres ^{11}B , il y a des raies caractéristiques d'environnement trigonal uniquement à 200 °C. A toutes les températures il y a des raies caractéristiques d'entités tétraгонаles. Les valeurs de N_4 reportées dans le Tableau C-10 montrent que hormis à 200 °C, sa valeur est proche de 1. De 350 à 1 000 °C il y a majoritairement une raie dans la

région des environnements ^{14}B centrée à -3,6 ppm. A 1 400 °C il y a une majoritairement une entité ^{14}B centrée à -4,4 ppm.

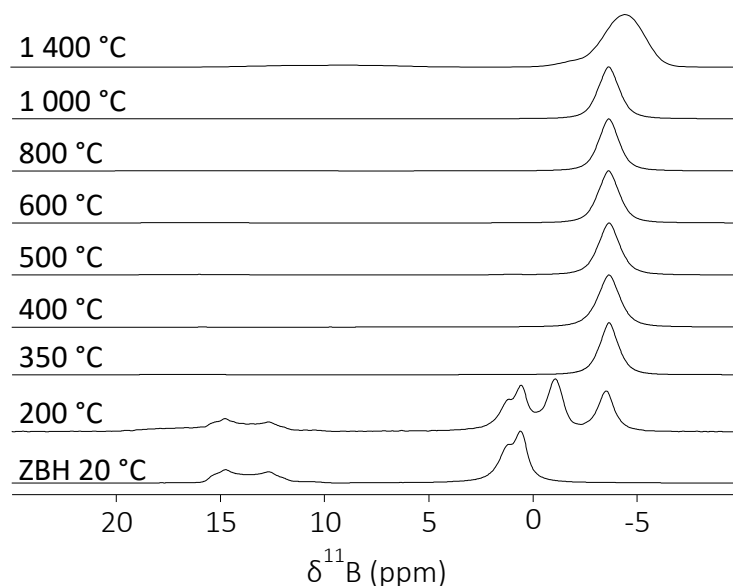


Figure C-28 : Spectres $1\text{D } ^{11}\text{B}$ du mélange 70APP-30ZBH. Paramètres expérimentaux : seq=impulsion unique ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\pi/12$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 64$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

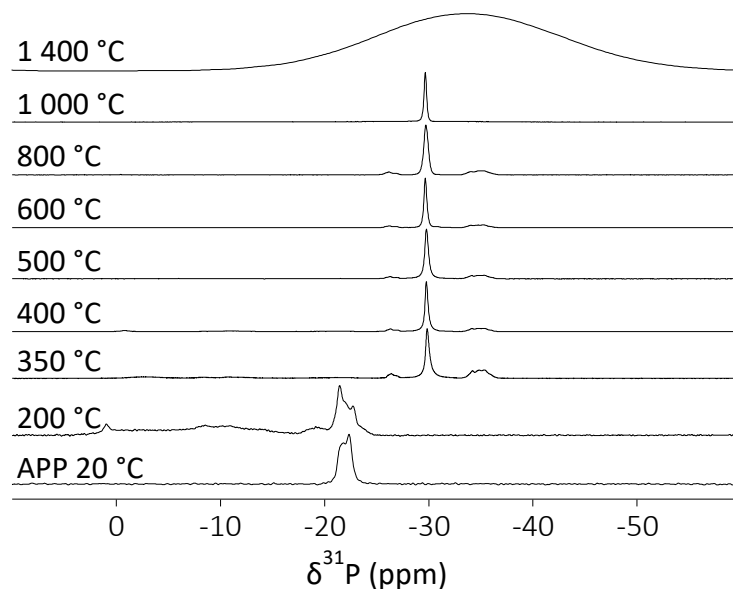


Figure C-29 : Spectres ^{31}P du mélange 70APP-30ZBH. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 120 \text{ s}$; $\pi/4$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 8$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Les spectres ^{31}P peuvent être regroupés de la même façon. A 200 °C il y a de nombreuses raies entre 3 et -25 ppm. Il n'y a pas de raie caractéristique du P_4O_{10} vers -46 ppm (180) donc l'attribution de cette phase par DRX était erronée. De 350 à 800 °C il y a des massifs de raies vers -26 et -35 ppm et une raie centrée à -

29,7 ppm. A 1 000 °C, il y a essentiellement une raie centrée à -29,7 ppm. A 1 400 °C il y a une raie très large centrée vers -34 ppm.

Les composés seront regroupés par similitude afin d'apporter plus de détails sur la nature des phases en particulier au moyen d'expériences RMN 2D homo- et hétéro-nucléaires.

Tableau C-12 : Paramètres RMN des spectres ^{11}B du mélange 70APP-30ZBH dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$), les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %) et leur attribution.

temp. (°C)	$^{[4]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	phase	$^{[3]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)	phase
200	$^{[4]}\text{B}_1$	0,6	0,7	21	ZBH	$^{[3]}\text{B}_1$	16,1	2,50	0,2	15	ZBH
	$^{[4]}\text{B}_2$	1,3	0,8	13	ZBH	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	2	ZB
	$^{[4]}\text{B}_6$	-3,5	0,8	15	ZBPH1	$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	4	ZB
	$^{[4]}\text{B}_7$	-1,1	0,9	27	ZBPH2						
	$^{[4]}\text{B}_8$	-3,1	0,8	3	ZBPH3						
350	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	1,1	98	BPO ₄	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	0,5	ZB
	$^{[4]}\text{B}_{10}$	1,0	1,0	0.5	ZB	$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	0,8	ZB
400	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	1,1	100	BPO ₄						
500	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	1,1	96	BPO ₄	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	2,5	ZB
	$^{[4]}\text{B}_{10}$	1,0	1,0	1.1	ZB	$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	0,8	ZB
600	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	1,1	98	BPO ₄	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	1,4	ZB
	$^{[4]}\text{B}_{10}$	1,0	1,0	0.1	ZB	$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	0,5	ZB
800	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	1,1	98	BPO ₄	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	1,6	ZB
						$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	0,4	ZB
1 000	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,6	1,2	100	BPO ₄						
1 400	$^{[4]}\text{B}_{11}$	-4,4	2,1	79	ZBP	$^{[3]}\text{B}_7$	14,7	2,7	0,6	5	ZB
	$^{[4]}\text{B}_{12}$	-2,2	2,2	10	ZBP	$^{[3]}\text{B}_8$	11,1	2,7	0,6	6	ZBP

C.5.2.2.1 Caractérisation de l'échantillon 70APP-30ZBH à 200°C

L'échantillon préparé à 200°C est le plus fourni en raies que ce soit en RMN ^{11}B ou ^{31}P . Sur le spectre 1D ^{11}B il est observé deux raies dans la zone spectrale des environnements $^{[3]}\text{B}$ et cinq dans la zone spectrale des environnements $^{[4]}\text{B}$. Pour cette température la signature RMN du composé ZBH pur est clairement

identifiable (raies à 0,54, 1,28 et 16,1 ppm). Ainsi à 200 °C il reste une proportion importante de ce composé (46 % des atomes de bore) ; le reste ayant réagi avec l'APP. Il reste quatre raies ^{11}B non expliquées qui témoignent de la réaction de l'APP avec le ZBH. Le spectre ^{31}P présente un chevauchement de raies bien résolues et d'autres très larges. Afin de mieux caractériser cet échantillon plusieurs expériences RMN 2D ont été réalisées : DQ-SQ $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$, RFDR $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}$, D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$, D-HMQC $^{11}\text{B}(^1\text{H})$ et CP $^{31}\text{P}(^1\text{H})$.

L'expérience DQ-SQ $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ (Figure C-30) qui permet l'étude des proximités entre atome de bore présente des tâches de corrélation caractéristiques du ZBH restant (cf. Figure C-12). Mais aussi deux tâches d'autocorrélation des deux environnements $^{[4]}\text{B}$. En l'absence de tâches de corrélation hors diagonale, il peut être conclu que les entités centrées à -1,05 et -3.50 ppm ne corrélient pas entre elles. Ainsi il n'y a pas de liaisons $^{[4]}\text{B}_6\text{--O--}^{[4]}\text{B}_7$. En revanche il y a bien présence de liaisons $^{[4]}\text{B}_6\text{--O--}^{[4]}\text{B}_6$ et $^{[4]}\text{B}_7\text{--O--}^{[4]}\text{B}_7$.

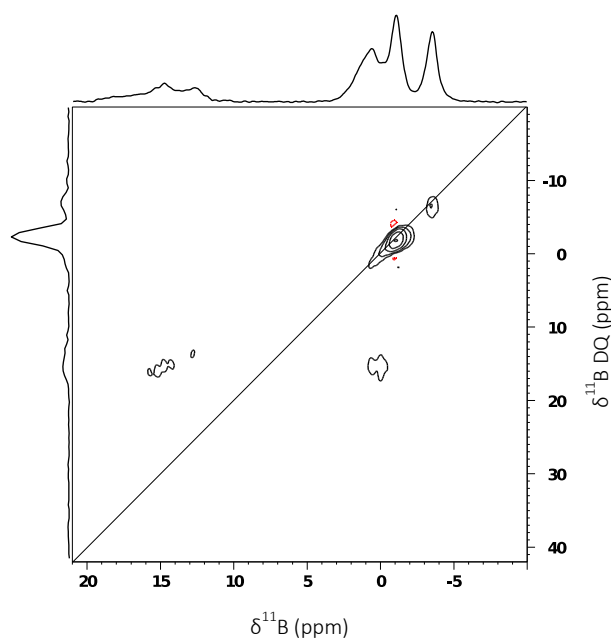


Figure C-30 : Spectre 2D $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ DQ-SQ du mélange 70APP-30ZBH chauffé à 200 °C accompagné de sa projection. Paramètres expérimentaux : seq. = DQ-SQ BR2 $_2$; B_0 = 18,8 T ; d_1 = 2 s ; ν_{rot} = 20 kHz ; τ_{rec} = 2*200 μs ; ns = 2048 ; tranches = 50 ; ϕ_{rotor} = 3,2 mm.

Le spectre ^{31}P est complexe car il présente de nombreuses raies. Ainsi une expérience 2D RFDR $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}$ (Figure C-31) a été réalisée afin de connaître les proximités entre atomes de phosphore. Cela a permis d'en déduire la présence d'au moins 6 phases riches en phosphore dont voici les déplacements chimiques :

- 1,0 ppm ;
- -2,5 ppm (raie large) ;
- -10,5 ppm (raie large) ;
- -8,3 et -10,8 ppm ;

- -18,1, -19,3 et -23,4 ppm ;
- -21,3 et -22,5 ppm.

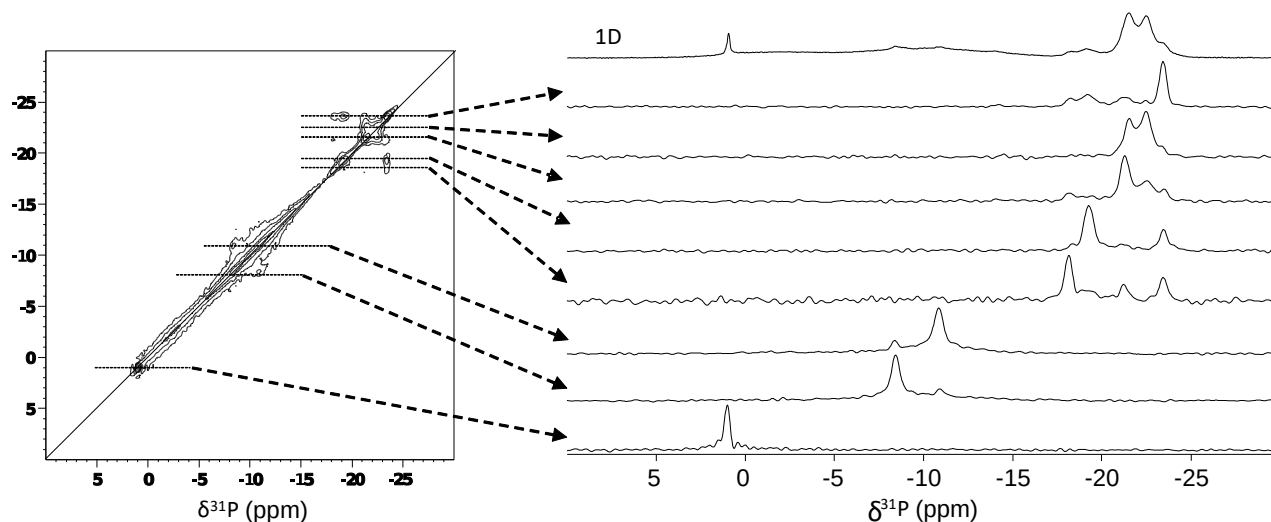


Figure C-31 : Spectre 2D $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}$ RFDR du mélange 70APP-30ZBH chauffé à 200 °C accompagné de ses projections et de l'expérience 1D. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 9,4 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$; $\nu_{\text{RF}} = 140 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{mixing}} = 20 \text{ ms}$; $d_1 = 30 \text{ s}$.

Afin de connaître les proximités entre les atomes d'hydrogène, de bore et de phosphore deux expériences ont été réalisées. Une première expérience 2D de type CP $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ (Figure C-32a) donne une très bonne résolution. Celle-ci permet d'associer les protons aux différentes entités phosphore. D'une façon générale toutes les entités contenant du phosphore possèdent des liaisons –OH. En particulier les raies ^{31}P situées entre 1 et -15 ppm corrélient toutes avec la raie ^1H centrée à 6,8 ppm. Les raies ^{31}P centrées entre -19 et -23 ppm corrélient toutes avec une raie ^1H très proche centrée à 7,0 ppm. De plus les raies phosphore centrées à -8,3 et -10,8 ppm corrélient avec la raie ^1H centrée à 14 ppm. Les raies ^{31}P centrées à 1,0, -14,0, 18,2 et -19,3 corrélient avec la raie proton centrée à 14,8 ppm.

Cette expérience peut être mise en lien avec l'expérience 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^1\text{H})$ qui est aussi très bien résolue (Figure C-32b). Hormis les tâches de corrélation caractéristiques du ZBH restant, il est possible de caractériser deux raies provenant d'environnements ^{11}B . En effet une tâche de corrélation est observée entre la raie ^{11}B centrée à -1,05 ppm et la raie ^1H centrée à 6,6 ppm. Deux autres tâches de corrélation sont observées entre la raie ^{11}B centrée à -3,5 ppm et les raies ^1H centrées à 6,9 et 14,8 ppm. Ainsi les espèces formées sont des hydrogénoborates mais avec des atomes d'hydrogène différents.

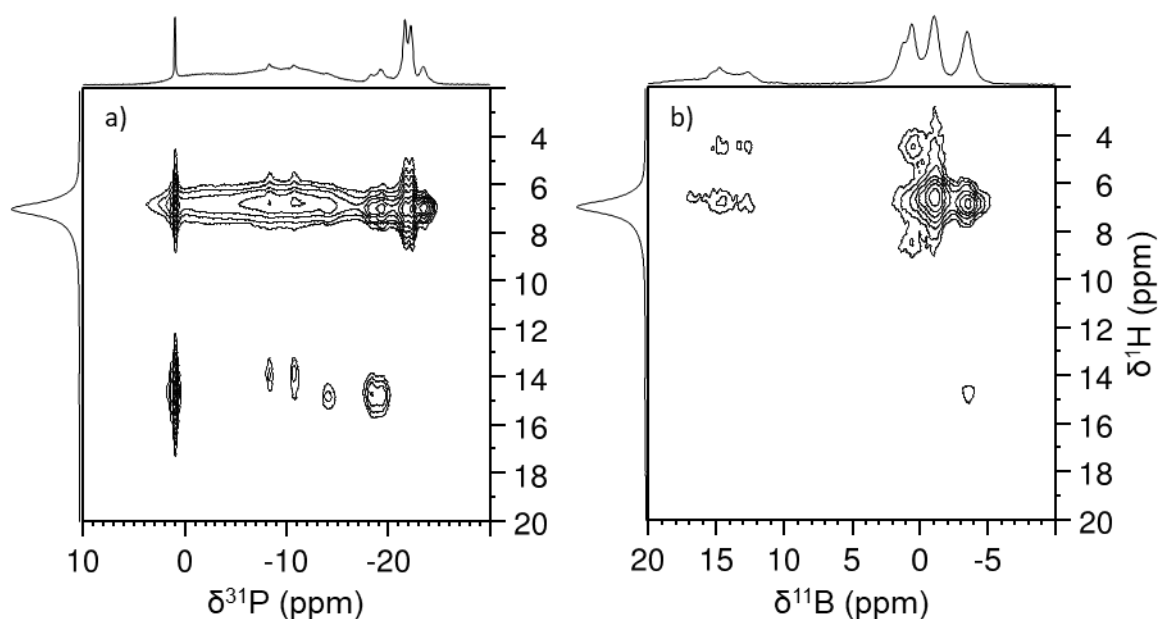


Figure C-32: Spectres RMN 2D du mélange 70APP-30ZBH chauffé à 200 °C accompagnés des spectres 1D avec en a) CP $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ et en b) D-HMQC $^{11}\text{B}(^1\text{H})$. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $d_1 = 5 \text{ s}$; $\tau_{\text{mixing}} = 1,5 \text{ ms}$ (CP) et $\tau_{\text{recouplage}} = 2 \times 400 \mu\text{s}$ (D-HMQC).

Enfin une dernière expérience RMN 2D a été réalisée sur cet échantillon afin de caractériser la proximité entre les atomes bore et de phosphore. En particulier, cette expérience D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ (Figure C-33) permet de caractériser la nature des raies autres que celles du ZBH car ce dernier ne contient pas de phosphore. Trois tâches de corrélation sont visibles. Une première très intense est visible entre la raie ^{11}B centrée à -1,05 ppm et une raie ^{31}P très large centrée vers -11 ppm.

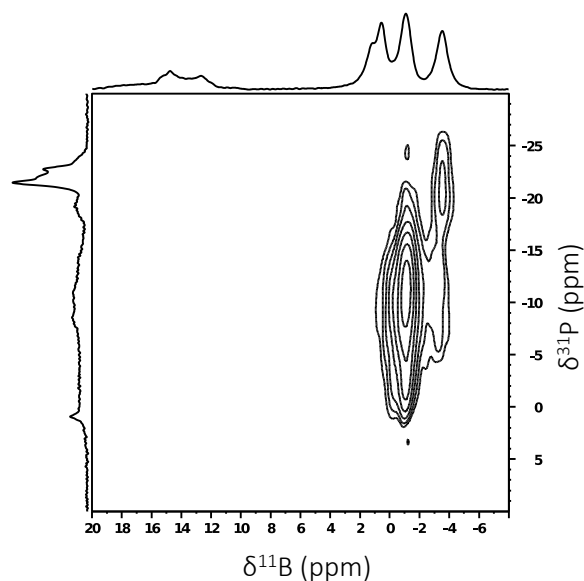


Figure C-33 : Spectre RMN 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ du mélange 70APP-30ZBH chauffé à 200 °C accompagné des spectres 1D. Paramètres expérimentaux : seq. = D-HMQC SR4 2_1 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d_1 = 2 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 800 \mu\text{s}$; $ns = 1\,024$; tranches = 22 ; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Il y a aussi une corrélation entre la raie ^{11}B centrée à -3,5 ppm et une raie ^{31}P centrée vers -21 ppm. Enfin il est noté une dernière corrélation moins intense entre la raie ^{11}B centrée à -3,2 ppm et une raie ^{31}P centrée vers -11 ppm. Cette expérience met en évidence la présence d'une troisième raie ^{11}B corrélant avec une entité phosphore. Ainsi trois entités riches en bore et différents de ceux provenant du ZBH sont des borophosphates.

Grâce à ces expériences de corrélation homo² et hétéronucléaires il est possible de mieux caractériser le composé formé à 200 °C. Il reste du ZBH qui n'a pas réagi et surtout se forment des hydrogénoborophosphates et/ou des hydrogénoborophosphates de zinc. En particulier une première phase (notée ZBPH1) qui correspond à la raie ^{11}B centrée à -3,5 ppm avec les raies ^1H centrée à 7,0 ppm et ^{31}P centrées entre -18 et -23 ppm. Une deuxième phase (notée ZBPH2) qui correspond à la raie ^{11}B centrée à -1,1 ppm avec les raies ^1H centrée à 6,8 ppm et ^{31}P centrées entre 1 et -14 ppm. Une troisième phase (notée ZBPH3) qui correspond à la raie ^{11}B centrée à 3,2 ppm avec les raies ^{31}P centrées entre 8 et -12 ppm. Etant donnée la proximité spectrale entre cette raie ^{11}B et celle centrée à -3,5 ppm il est difficile de dire si cette phase possède des liaisons -OH ou pas.

C.5.2.2.2 Caractérisation des échantillons 70APP-30ZBH de 350 à 800 °C

Les expériences RMN 1D des échantillons traités de 350 à 800 °C possèdent toutes une raie centrée à -3,8 ppm pour les spectres ^{11}B et une raie centrée à -29,7 ppm pour les spectres ^{31}P . Comme cela sera vu sur l'échantillon traité à 1 000 °C (cf. paragraphe suivant) ces deux raies corréleront entre elles. Ces deux raies sont donc caractéristiques de la phase BPO_4 obtenue très couramment dans la littérature (120,181).

Du fait que les expériences 1D ^1H en impulsion unique ne donnent pas de signal et que les expériences 1D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ ne révélant qu'une corrélation expliquée par la présence de BPO_4 , les autres raies observées en faible proportion par RMN ^{11}B doivent certainement provenir de borates de zinc.

Afin d'identifier les raies appartenant aux mêmes phases phosphorées, une expérience 2D RFDR ^{31}P a été réalisée sur l'échantillon chauffé à 800 °C (Figure C-34). Cette expérience indique qu'il y a trois phases phosphorées présentes dans le matériau. Il y a une 1^{ère} phase avec une raie peu intense centrée à -0,3 ppm ; une 2^{ème} phase centrée à -29,7 ppm et une 3^{ème} phase regroupant les autres raies (-26,2, -33,9, -35,0

et -35,6 ppm). La 1^{ère} phase peu présente correspond à de l'orthophosphate de zinc ou à de l'acide phosphorique. La 2^{ème} correspond à BPO_4 . La 3^{ème} correspond à un métaphosphate de zinc ; cette phase cristalline mise en évidence par DRX est $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ (182). Cette phase possède 4 atomes de phosphore différents ce qui correspond au nombre de raies du spectre ^{31}P . Dans la littérature le spectre ^{31}P de la phase $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ a été présenté (183). Etant donné que les raies de l'article (environ -31, -34 et -38 ppm) ne correspondent pas à celles obtenues dans l'étude il est probable que la phase présentée par RMN était un polymorphe de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$.

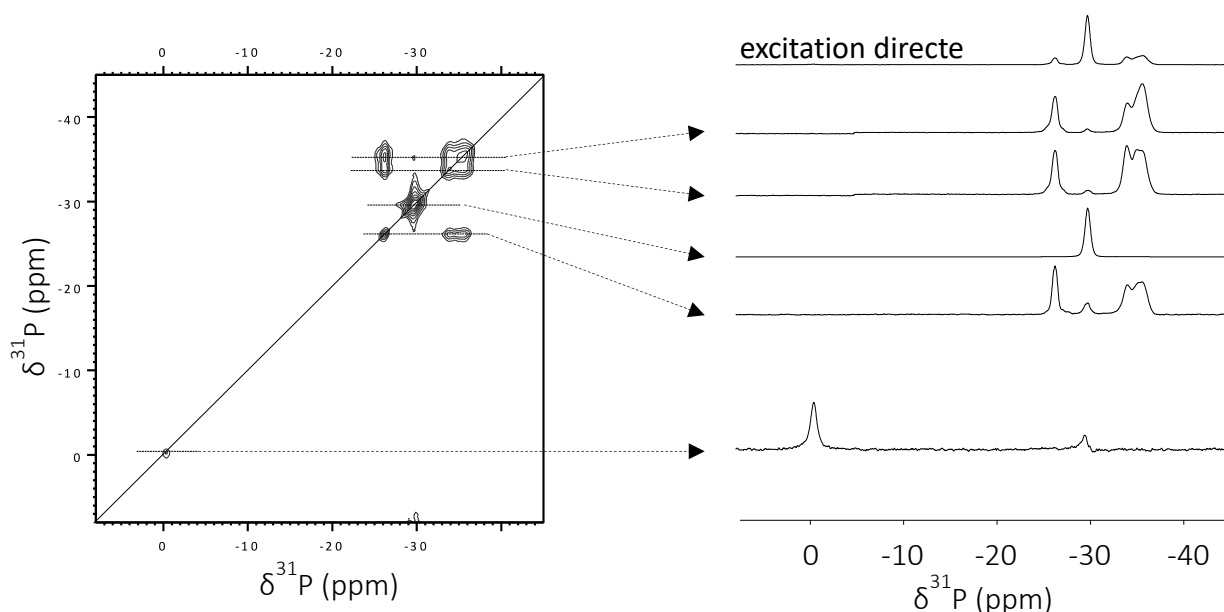


Figure C-34 : Spectres RFDR ^{31}P sur l'échantillon 70APP-30ZBH 800 °C avec à gauche la 2D et à droite les projections. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 9,4 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$; $\nu_{\text{RF}} (^{31}\text{P}) = 140 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{mixing}} = 20 \text{ ms}$; $ns = 16$; tranches = 500 ; $d1 = 50 \text{ s}$.

C.5.2.2.3 Caractérisation de l'échantillon 70APP-30ZBH à 1 000 °C

Au vu des déplacements chimiques il est probable que les raies ^{11}B à -3,6 ppm et ^{31}P à -29,7 ppm correspondent à la même phase BPO_4 . Pour cela une expérience RMN 2D $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ a été réalisée (Figure C-35). Sur celle-ci une tâche de corrélation intense apparaît entre les raies à -3,6 ppm (^{11}B) et -29,7 ppm (^{31}P). Ainsi la phase mise en évidence par RMN est bien BPO_4 .

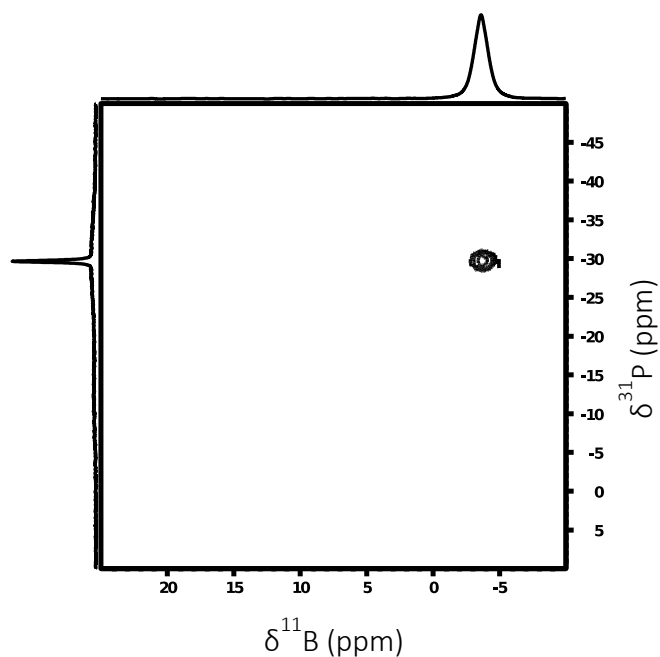


Figure C-35 : Spectre RMN 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ de l'échantillon 70APP-30ZBH 1 000 °C. Paramètres expérimentaux : séq. = D-HMQC SR4 2_1 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 800 \mu\text{s}$;

Sur le spectre 1D ^{31}P (Figure C-29) une raie étroite et intense caractéristique de BPO_4 (60 %) est visible mais il y a aussi deux raies peu intenses mais larges caractéristiques d'un environnement amorphe (40 %). En dehors de la raie caractéristique de BPO_4 il n'y a pas d'autre raie sur le spectre ^{11}B (Figure C-28). Ainsi ce verre serait constitué uniquement de phosphore et de zinc. La décomposition du spectre révèle la présence de 22 % d'environnement Q^1 et de 78 % d'environnement Q^2 . En supposant que cette phase amorphe ne soit composée que de zinc et de phosphore, il aurait la composition $55\text{ZnO}-45\text{P}_2\text{O}_5$. Ces déplacements chimiques et cette proportion pour chaque environnement ont été observés dans la littérature pour cette composition envisagée (122,184–186). Selon l'étude consultée, la température de transition vitreuse T_g a été mesurée à 425 °C (184) ou à 440 °C (186).

C.5.2.2.4 Caractérisation de l'échantillon 70APP-30ZBH à 1 400 °C

L'échantillon trempé à 1 400 °C présente une raie très large en RMN ^{31}P et majoritairement des entités ^{14}B ($N_4 = 0,89$). Afin de caractériser les proximités entre les atomes de bore entre eux mais aussi avec les atomes de phosphore, des expériences par RMN DQSQ $^{11}\text{B}(^{11}\text{B})$ et D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ ont été menées sur cet échantillon (Figure C-36).

L'expérience DQSQ ^{11}B présente une tâche intense d'autocorrélation $^{[4]}\text{B}$ - $^{[4]}\text{B}$ et une tâche de très faible intensité $^{[3]}\text{B}$ - $^{[4]}\text{B}$. En revanche aucune tâche de corrélation $^{[3]}\text{B}$ - $^{[3]}\text{B}$. Ainsi il y a essentiellement des liaisons $^{[4]}\text{B}$ -O- $^{[4]}\text{B}$ à cette température.

Le spectre D-HMQC ^{11}B (^{31}P) présente des tâches de corrélation très intenses entre toutes les entités bore et phosphore. Ainsi à cette température il existe des liaisons $^{[3]}\text{B}$ -O-P et $^{[4]}\text{B}$ -O-P. La décomposition de la tranche ^{11}B de l'expérience de corrélation a permis de mettre en évidence les entités bore liées et non liées à des entités phosphore. Ainsi il a été possible de déterminer les paramètres RMN de 2 entités $^{[4]}\text{B}$ et une entité $^{[3]}\text{B}$ qui sont liées à des entités phosphore. La différence entre cette tranche et le spectre en excitation directe permet de mettre en évidence les entités phosphore non liées à des entités phosphore. Pour cet échantillon cette décomposition a mis en évidence une entité $^{[3]}\text{B}$ non liée à des atomes de phosphore.

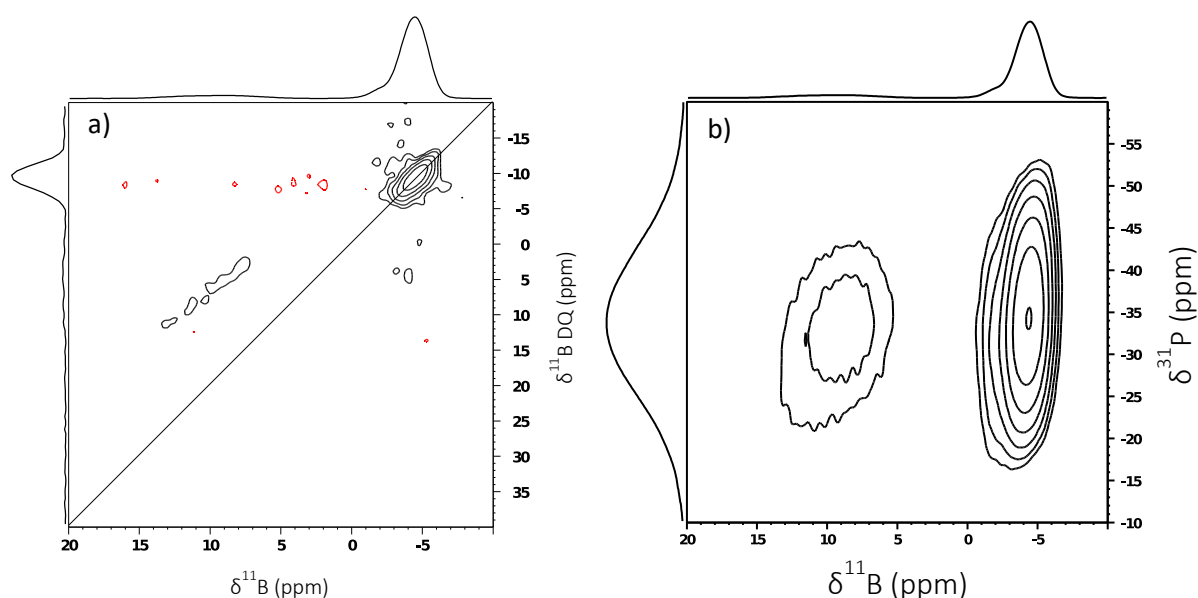


Figure C-36 : Spectres RMN 2D du mélange 70APP-30ZBH chauffé à 1 400 °C avec en a) qDQ-SQ ^{11}B et en b) D-HMQC ^{11}B (^{31}P). Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $d_1 = 5 \text{ s}$; $\tau_{\text{recouplage}} = 2 * 200 \mu\text{s}$ (DQ-SQ) et $\tau_{\text{recouplage}} = 2 * 800 \mu\text{s}$ (D-HMQC).

La décomposition de la tranches 1D ^{31}P de l'expérience D-HMQC permet quant à elle de retrouver les entités phosphore liées à des entités bore. Ainsi il est possible de déterminer les paramètres RMN de la seule entité phosphore qui est liée à des entités bore. Cela facilite alors la décomposition du spectre 1D ^{31}P . En effet ce spectre ^{31}P présente des raies très larges caractéristiques d'un composé vitreux et donc difficile à décomposer avec confiance. Cette étude permet de distinguer au minimum 3 entités phosphore attribuées aux environnements Q^3_{Zn} , Q^3_{ZnB} et Q^4_{Zn} . Le verre formé étant à base d'oxydes de bore, phosphore et zinc il est

pertinent de comparer ce verre avec ceux étudiés au chapitre B.2.1. D'après les spectres ^{11}B et ^{31}P obtenus, le verre serait proche de la composition $42,5\text{ZnO}-15\text{B}_2\text{O}_3-42,5\text{P}_2\text{O}_5$.

C.5.2.2.5 Conclusion caractérisation mélange 70APP-30ZBH

En conclusion sur ce mélange les analyses thermiques ont montré que le mélange ne faisait pas que se déshydrater et perdre de l'ammoniac ; il perd aussi du P_2O_5 à plus haute température. Mais le ZBH permet de limiter cette sublimation. Les analyses par DRX ont permis de caractériser les phases cristallines présentes en fonction de la température du traitement thermique. L'étude par RMN a permis de compléter cette analyse en attribuant les signaux RMN des phases cristallines mais surtout en caractérisant les phases amorphes mal ou pas identifiées par DRX.

Malgré la complexité des spectres à 200 °C, les expériences de corrélation homo- et hétéronucléaires ont permis de tirer des conclusions quant à la nature des phases formées. A cette température l'APP et le ZBH ont réagi fortement ensemble mais pas complètement car il reste encore la signature RMN de ces deux composés. Cette réaction a permis la formation de trois hydrogénoborophosphates de zinc présentant des liaisons B–O–B. A partir de 350 °C ces hydrogénoborophosphates disparaissent au profit de la formation de BPO_4 et de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$. A 1 000 °C un verre binaire de composition $55\text{ZnO}-45\text{P}_2\text{O}_5$ se forme avec la disparition de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$. A 1 400 °C ces phases ont totalement disparu et le verre formé est un borophosphate possédant des liaisons B–O–B. L'étude précédente sur les matériaux vitreux a permis de proposer une composition pour ce verre $42,5\text{ZnO}-15\text{B}_2\text{O}_3-42,5\text{P}_2\text{O}_5$.

C.5.2.3 Caractérisation du mélange 30APP-70ZBH par RMN

Le mélange 70APP-30ZBH ayant livré des informations intéressantes concernant le mécanisme réactionnel, il est pertinent de s'intéresser au second mélange dans les proportions inverses (30APP-70ZBH). Les analyses thermiques et la caractérisation des phases cristallines réalisées, c'est au tour de la RMN d'intervenir pour apporter des informations en particulier au sujet des phases mal ou pas cristallisées.

Les spectres RMN 1D ^{11}B et ^{31}P du mélange 30APP-70ZBH acquis à différentes températures sont présentés respectivement sur la Figure C-37 et la Figure C-38 et leurs décompositions sur le Tableau C-13 et le Tableau iv-6. Les ratios N_4 sont rassemblés dans le Tableau C-11.

Concernant les spectres ^{11}B , il y a une part importante d'entités $^{[4]}\text{B}$ jusqu'à 600 °C (N_4 varie entre 0,52 et 0,65). Ensuite il n'y a quasiment plus que des entités $^{[3]}\text{B}$ (N_4 varie entre 0,02 et 0,11). A 200 °C il est essentiellement observé la signature de ZBH avec ses 2 entités $^{[4]}\text{B}$ et 1 entité $^{[3]}\text{B}$. De 350 à 600 °C il est observé des spectres assez proches avec des entités $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$.

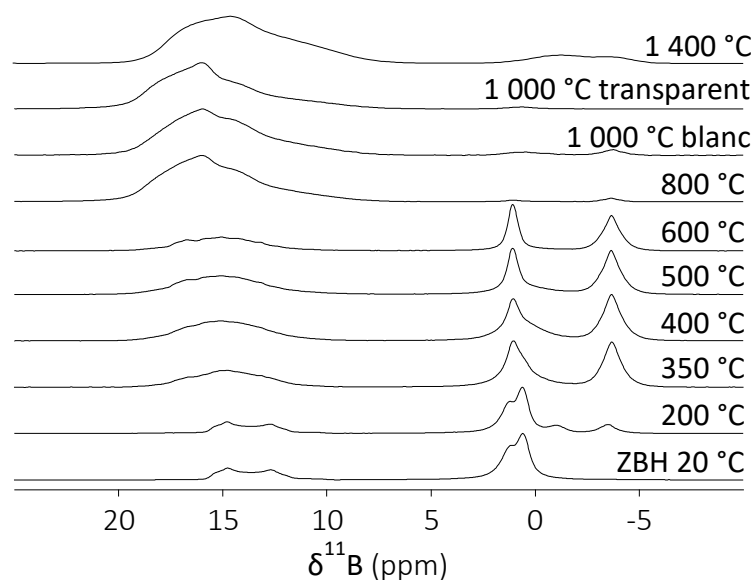


Figure C-37 : Spectres 1D ^{11}B du mélange 30APP-70ZBH. Paramètres expérimentaux : seq=impulsion unique ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\pi/12$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 64$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

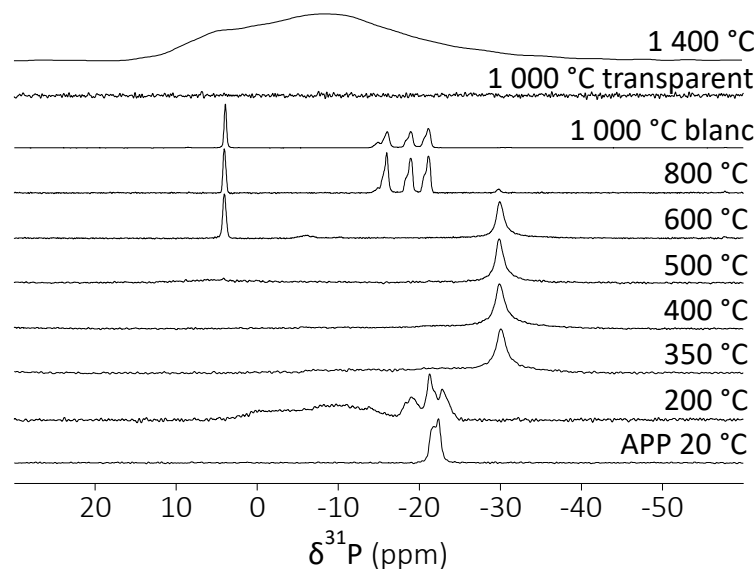


Figure C-38 : Spectres 1D ^{31}P du mélange 30APP-70ZBH. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 120 \text{ s}$; $\pi/4$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 8$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Pour ce qui est des spectres ^{31}P il est possible de les regrouper de la même façon (200 °C, 350 à 600 °C, 800 à 1 000 °C et 1 400 °C). La partie transparente à 1 000 °C ne présente pas de signal ^{31}P ainsi cette phase ne

contient pas de phosphore mais uniquement de l'oxyde de bore (et de zinc). A 1 400 °C sont observées des raies très larges caractéristiques d'un verre. Comme pour l'autre mélange, des expériences RMN 2D homo- et hétéro-nucléaires sont nécessaires pour permettre de déterminer à quelles phases correspondent chaque raie. Comme pour la 1^{ère} composition, les échantillons sont étudiés selon les regroupements énoncés plus haut.

Tableau C-13 : Paramètres de décomposition des spectres RMN ^{11}B du mélange 30APP-70ZBH dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$), les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %) et leur attribution.

temp. (°C)	$^{[4]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	phase	$^{[3]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)	phase
200	$^{[4]}\text{B}_1$	0,6	0,6	29	ZBH	$^{[3]}\text{B}_1$	16,1	2,50	0,3	28	ZBH
	$^{[4]}\text{B}_2$	1,3	0,9	28	ZBH	$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	1	ZB
	$^{[4]}\text{B}_6$	-3,5	0,9	6	ZBPH1	$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	1	ZB
	$^{[4]}\text{B}_7$	-1,1	0,9	6	ZBPH2						
350	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	0,9	27	BPO_4	$^{[3]}\text{B}_{10}$	15,3	2,60	0,0	6	ZB
	$^{[4]}\text{B}_3$	1,1	0,6	16	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$	$^{[3]}\text{B}_2$	16,4	2,48	0,3	14	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
	$^{[4]}\text{B}_4$	0,6	2,0	19	$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	$^{[3]}\text{B}_3$	18,0	2,65	0,2	10	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
						$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	6	ZB
						$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	2	ZB
400	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	0,9	25	BPO_4	$^{[3]}\text{B}_{10}$	15,3	2,60	0,0	6	ZB
	$^{[4]}\text{B}_3$	1,1	0,7	11	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$	$^{[3]}\text{B}_2$	16,5	2,48	0,3	14	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
	$^{[4]}\text{B}_4$	0,6	2,0	20	$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	$^{[3]}\text{B}_3$	18,0	2,65	0,2	12	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
						$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	8	ZB
						$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	3	ZB
500	$^{[4]}\text{B}_9$	-3,7	0,9	25	BPO_4	$^{[3]}\text{B}_{10}$	15,3	2,60	0,0	8	ZB
	$^{[4]}\text{B}_3$	1,1	0,6	18	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$	$^{[3]}\text{B}_2$	16,5	2,48	0,3	12	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
	$^{[4]}\text{B}_4$	0,4	2,5	10	$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	$^{[3]}\text{B}_3$	18,0	2,65	0,2	16	$\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$
						$^{[3]}\text{B}_5$	18,3	2,65	0,0	7	ZB
						$^{[3]}\text{B}_6$	19,4	2,50	0,0	5	ZB

600	^[4] B ₉	-3,7	0,9	24	BPO ₄	^[3] B ₁₀	15,3	2,60	0,0	6	ZB
	^[4] B ₃	1,1	0,6	26	α-ZnB ₄ O ₇	^[3] B ₂	16,5	2,48	0,3	13	α-ZnB ₄ O ₇
	^[4] B ₄	0,4	2,5	5	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[3] B ₃	18,0	2,65	0,2	15	α-ZnB ₄ O ₇
						^[3] B ₅	18,3	2,65	0,0	6	ZB
						^[3] B ₆	19,4	2,50	0,0	4	ZB
800	^[4] B ₉	-3,7	0,9	1,5	BPO ₄	^[3] B ₁₀	15,3	2,60	0,0	26	ZB _{nonring}
	^[4] B ₃	1,1	0,6	0,4	α-ZnB ₄ O ₇	^[3] B ₅	18,3	2,65	0,0	51	ZB _{ring}
	^[4] B ₄	0,4	2,5	0,5	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[3] B ₆	19,4	2,50	0,0	20	ZB _{ring}
1 000 blanc	^[4] B ₉	-3,7	0,9	3	BPO ₄	^[3] B ₁₀	15,3	2,60	0,0	27	ZB _{nonring}
	^[4] B ₃	1,1	0,6	0,8	α-ZnB ₄ O ₇	^[3] B ₅	18,3	2,65	0,0	54	ZB _{ring}
	^[4] B ₄	0,4	2,5	1,1	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[3] B ₆	19,4	2,50	0,0	13	ZB _{ring}
1 000 transp .	^[4] B ₃	1,1	0,6	0,3	α-ZnB ₄ O ₇	^[3] B ₁₀	15,3	2,60	0,0	29	ZB _{nonring}
	^[4] B ₄	0,4	2,0	1,3	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[3] B ₅	18,5	2,65	0,0	40	ZB _{ring}
						^[3] B ₆	19,4	2,50	0,0	30	ZB _{ring}
1 400	^[4] B ₁₀	-3,8	2,0	3,0	ZBP	^[4] B ₁₀	15,5	2,60	0,0	51	ZBP _{nonring}
	^[4] B ₁₁	-1,2	3,1	8	ZBP	^[4] B ₅	18,3	2,65	0,3	38	ZBP _{ring}

C.5.2.3.1 Caractérisation de l'échantillon 30APP-70ZBH à 200 °C

Sur le spectre ¹¹B de l'échantillon chauffé à 200 °C sont retrouvées les mêmes raies que celles obtenues avec l'autre composition mais avec des proportions relatives différentes. Il est observé clairement les raies caractéristiques de ZBH (2 raies ^[4]B et 1 raie ^[3]B). Ce mélange contenant plus de ZBH (70 %) que dans l'autre mélange (30%), cette phase est observée en plus grande quantité (86% du signal ¹¹B dans le premier cas ; 49 % dans le deuxième cas). Ainsi il reste une quantité importante de ZBH. Le spectre possède les mêmes raies que celle du 1^{er} mélange (raies ^[4]B à -3,5 et -1,1 ppm). Pour ce qui est du spectre ³¹P il est observé un spectre similaire à celui de l'autre composition. Les expériences 2D ne sont pas présentées ici car elles n'apportent pas d'informations supplémentaires que celles de la composition 70APP-30ZBH.

En résumé les échantillons traités thermiquement à 200°C sont similaires. Lors de la superposition des deux spectres ¹¹B (Figure C-39) les raies caractéristiques de borophosphates se superposent quasi parfaitement. Il y a un peu plus d'espèces borophosphates dont la raie ¹¹B est centrée à -1,05 ppm dans le cas du mélange

riche en APP. Cela permet de conclure que le fait qu'il y ait plus de ZBH ne modifie pas la réactivité du mélange ; la quantité d'espèces borophosphates présentes est la même. Il reste une quantité importante de ZBH qui n'a pas réagi.

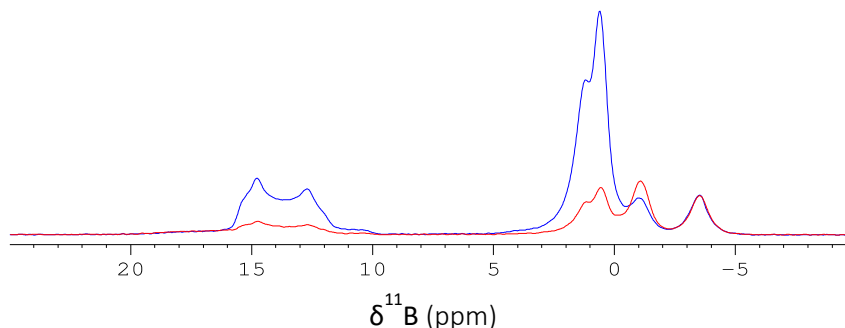


Figure C-39 : Spectres 1D ^{11}B (sans remise à l'échelle) de l'échantillon traité thermiquement à 200 °C du mélange 70APP-30ZBH (en rouge) et du mélange 30APP-70ZBH (en bleu).

C.5.2.3.2 Caractérisation des échantillons 30APP-70ZBH de 350 à 600 °C

De 350 à 600 °C 3 entités $^{[4]}\text{B}$ et 5 entités $^{[3]}\text{B}$ sont observées. L'étude préliminaire sur l'évolution thermique de ZBH est particulièrement utile ici. Les signaux de certaines phases obtenues avec ZBH seul sont obtenus : 1 entité $^{[4]}\text{B}$ à 1,1 ppm et 2 entités $^{[3]}\text{B}$ à 16,4 et 18,0 ppm caractéristiques de la phase $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$; 1 entité $^{[4]}\text{B}$ à 0,6 ppm raie caractéristique de la phase $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. Il est possible d'en conclure qu'une partie du ZBH est en excès et s'est décomposé de façon isolée.

Il est aisé d'attribuer la raie centrée à -3,66 ppm à BPO_4 . L'expérience RMN 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ (Figure C-40) ne présente qu'une seule tâche de corrélation entre les signaux ^{11}B à -3,66 ppm et ^{31}P à -29,7 ppm. Ainsi le seul borophosphate de cette gamme de température est BPO_4 .

Jusqu'à 500 °C les spectres ^{31}P présentent des signaux larges entre -4 et -33 ppm qui sont présents dans des quantités importantes (46 % à 350 °C). A partir de 600 °C les raies autres que celle attribuées à BPO_4 sont étroites ; en particulier la raie centrée à 3,9 ppm. La DRX et la littérature (187) ont permis d'attribuer cette raie à un orthophosphate de zinc $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Des raies minoritaires sont observées à -5,9, -6,9 et -10,2 ppm attribuées à un pyrophosphate de zinc $\gamma\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ d'après la littérature (187). La structure de cette phase (188) est constituée de trois types d'entités phosphore ce qui correspond aux trois raies observées par RMN ^{31}P et attribuées à cette phase.

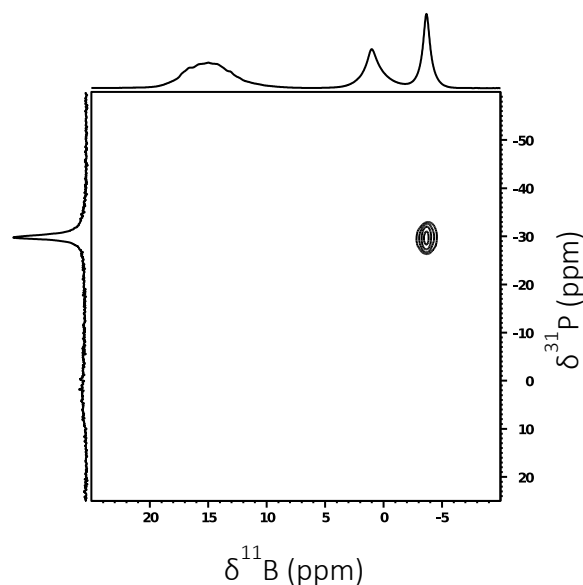


Figure C-40 : Spectre RMN 2D D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ du mélange 30APP-70ZBH chauffé à 500 °C. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$; $d1 = 5 \text{ s}$; $\tau_{\text{recouplage}} = 2 \times 800 \text{ } \mu\text{s}$.

C.5.2.3.3 Caractérisation des échantillons 30APP-70ZBH de 800 à 1 000 °C

Il est important de noter qu'à partir de 800 °C la phase BPO_4 a quasiment disparu (cf. spectres ^{11}B et ^{31}P). Une question est de savoir de quelles phases proviennent les raies ^{11}B . Les entités ^{11}B caractéristiques des phases cristallines $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ et $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ étant en très faibles proportions (< 1 %), il peut être conclu que les raies observées dans la région des entités ^{11}B ne provient pas de ces phases. Une expérience ^{11}B MQMAS réalisée sur le mélange traité à 800 °C (Figure C-41) a permis de mettre en évidence la présence de 3 entités ^{11}B . Pour une meilleure qualité des paramètres extraits, les spectres ont été décomposés sur le spectre 2D MQMAS en relation avec le spectre 1D en excitation directe. Les déplacements chimiques associés à chaque raie permettent de différencier les entités $^{11}\text{B}_{\text{ring}}$ et $^{11}\text{B}_{\text{non-ring}}$ admis dans la littérature (134,189).

Pour les échantillons traités à 800 et 1 000 °C (partie « blanche »), la première tranche de l'expérience D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ ne donnant pas de signal les composés formés ne sont pas des borophosphates. Cela était déjà connu pour la partie transparente de l'échantillon chauffé à 1 000 °C car celui-ci ne donne pas de signal en RMN ^{31}P . Ainsi les liaisons B–O–P de BPO_4 ont été rompues et les atomes de bore et de phosphore ne sont plus liés. Ils forment des réseaux séparés avec le zinc pour former des phosphates de zinc.

Les spectres ^{11}B et ^{31}P montrent que l'échantillon traité à 1 000 °C (partie « transparente ») est un borate de zinc vitreux.

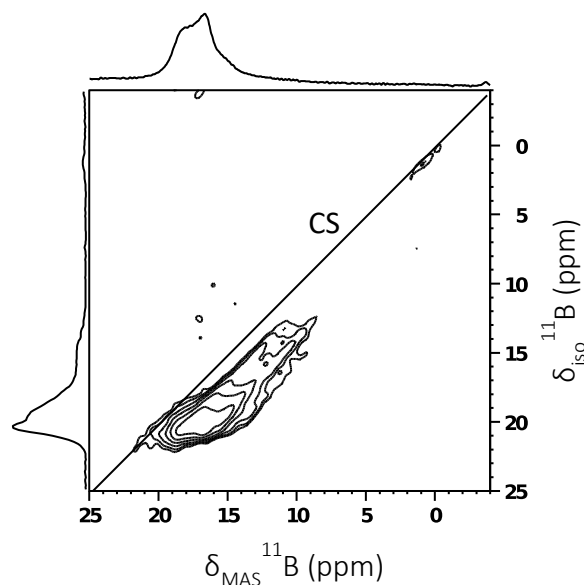


Figure C-41 : Spectre RMN 2D MQMAS ^{11}B du mélange 30APP-70ZBH traité à 800 °C. Paramètres expérimentaux : seq. = MQMAS filtre z ; $B_0 = 21,1\text{ T}$; $d1 = 1\text{ s}$; $v_{\text{rot}} = 40\text{ kHz}$; $ns = 432$; tranches = 80 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3\text{ mm}$.

Les échantillons traités à 800 et 1 000°C (partie blanche) présentent la même raie à 3.9ppm que l'échantillon traité à 600 °C. Il s'agit de l'orthophosphate de zinc $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Sur les spectres ^{31}P sont observées des raies étroites entre -15 et -21 ppm. Une expérience RFDR ^{31}P (Figure C-42) a été réalisée afin de déterminer combien de phases étaient présentes. Cette expérience a permis d'affirmer la présence de 4 phases et qui ont pu être identifiées grâce à la littérature :

- $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: 3,95 ppm (187) ;
- $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$: -14,89 et -21,15 ppm ;
- $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$: -16,02, -18,89 et -21,04 ppm (187,190) ;
- BPO_4 : -29,87 ppm.

Cette expérience est particulièrement utile car elle permet de différencier clairement deux raies ayant des déplacements chimiques très proches. Le spectre en excitation directe présente 6 raies alors que l'expérience RFDR a montré qu'il y en avait 7. Deux raies appartenant à deux phases différentes sont présentes à -21,1 ppm. La phase $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est constituée de trois types de phosphore (191) ; la projection RFDR ^{31}P présente bien trois raies dans les mêmes proportions (-16,02, -18,89 et -21,04 ppm). Quant à la phase $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (192,193), sa structure donne un seul type de phosphore alors que la RMN ^{31}P donne deux raies de même proportion. Donc l'attribution de ces deux raies à la phase $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ n'est pas certaine.

Concernant la formation des phases $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, cela correspond à ce qui a été obtenu dans la littérature (194). La phase métastable γ se forme en chauffant à 500 °C puis la phase β se forme en chauffant à 750 °C et enfin la phase α se forme lors du retour à température ambiante. En résumé à 800 et 1 000 °C il n'y a presque plus de BPO_4 et de borophosphates en général. Les composés formés sont des borates de zinc amorphes ainsi que phosphates de zinc cristallisés $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

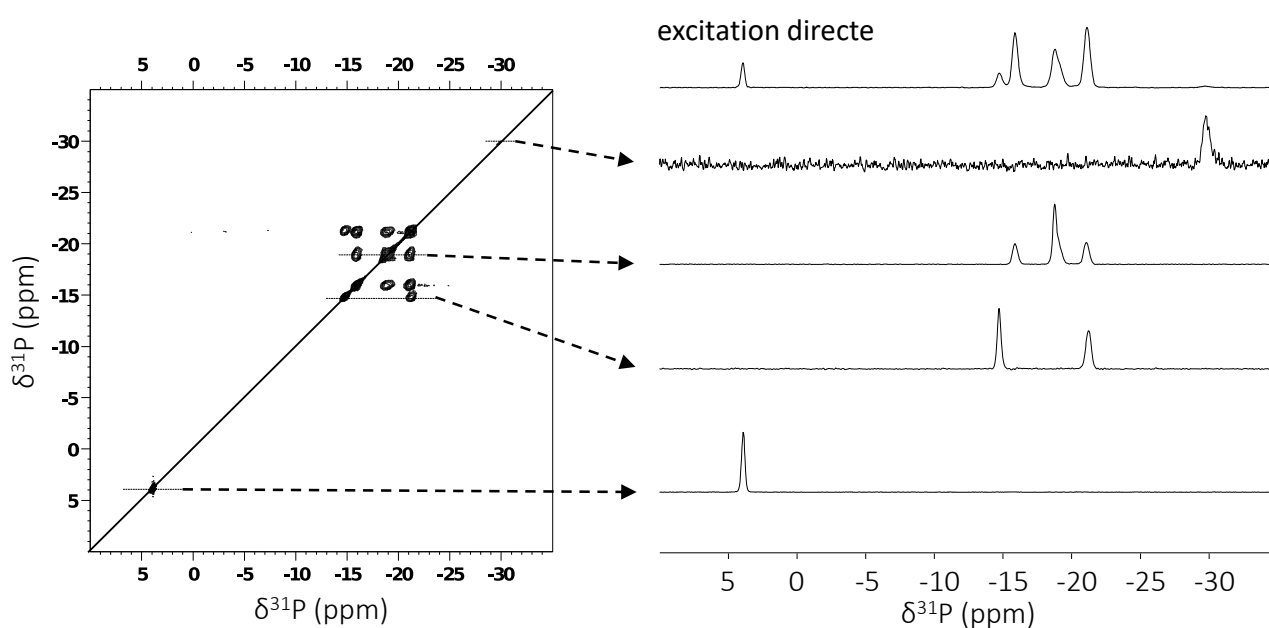


Figure C-42 : Spectres RFDR ^{31}P du composé 30APP-70ZBH traité à 800 °C avec à gauche la 2D et à droite les projections. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 9,4 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$; $\nu_{\text{RF}} (^{31}\text{P}) = 140 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{mixing}} = 20 \text{ ms}$; $ns = 16$; tranches = 500 ; $d1 = 50 \text{ s}$.

C.5.2.3.4 Caractérisation de l'échantillon 30APP-70ZBH à 1 400 °C

L'échantillon traité à 1 400 °C présente à la fois des raies ^{11}B liées à des entités $^{[4]}\text{B}$ mais aussi $^{[3]}\text{B}$. Le spectre ^{31}P est très large et peu résolu. Afin de faciliter l'analyse de ces spectres des expériences RMN 2D DQ-SQ ^{11}B , D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ et MQMAS ^{11}B ont été menées. Le spectre DQ-SQ ^{11}B (Figure C-43a) met en évidence une très forte présence de liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$. En revanche il n'y a très peu de liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$. Le spectre D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ (Figure C-43b) présente des tâches de corrélation très intenses entre les entités bore et phosphore. Ainsi il existe des liaisons B-O-P. La décomposition des tranches 1D ^{11}B permet de retrouver les entités bore liées à des entités phosphore. Ainsi il a été possible de déterminer les paramètres

RMN de 2 entités ^{11}B et d'une entité ^{31}P qui sont liées à des entités phosphore. Le spectre 1D ^{11}B en excitation directe peut être décomposé en ajoutant une contribution pour l'entité ^{31}P qui n'est pas liée à des atomes de phosphore. Il y a donc 2 entités $^{11}\text{B}_\text{P}$, 1 entité $^{31}\text{P}_\text{P}$ et 1 entité ^{31}P . En parallèle, la décomposition des tranches 1D ^{31}P de l'expérience D-HMQC permet quant à elle de retrouver les entités phosphore liées à des entités bore. Ainsi les paramètres RMN de la seule entité phosphore qui est liée à des entités bore ont pu être déterminés.

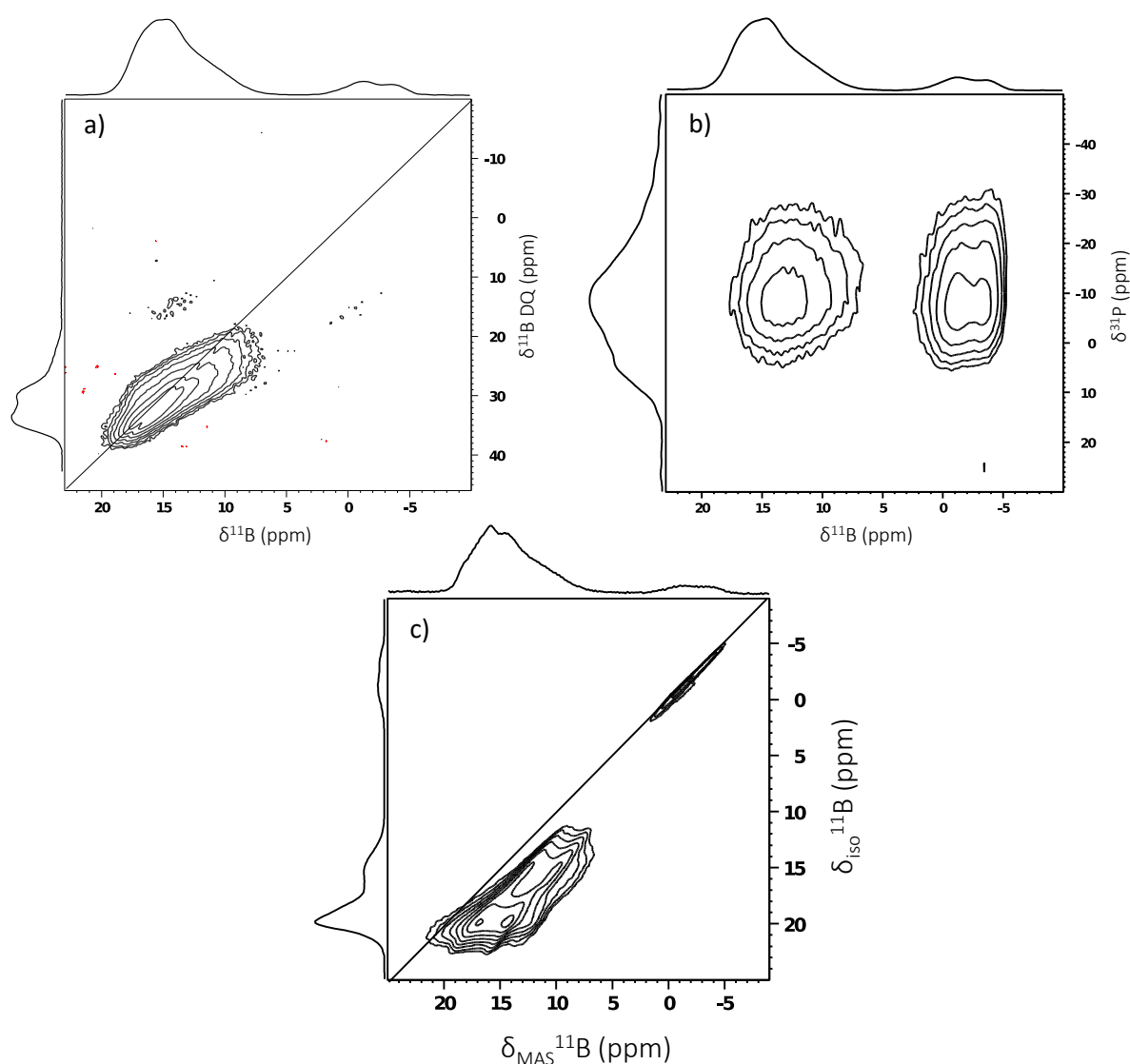


Figure C-43 : Spectres RMN 2D du mélange 30APP-70ZBH traité à 1 400 °C avec en a) DQ-SQ ^{11}B , en b) D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ et en c) MQMAS ^{11}B . Paramètres expérimentaux qDQ-SQ : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{recouplage}} = 2 \times 200 \mu\text{s}$; $d1 = 2 \text{ s}$; $ns = 512$; tranches = 100 ; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$. Paramètres expérimentaux D-HMQC : seq. = D-HMQC SR4 2_1 ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 2 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $\tau_{\text{rec}} = 2 \times 800 \mu\text{s}$; $ns = 768$; tranches = 30 ; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$. Paramètres expérimentaux MQMAS : seq. = MQMAS filtre z ; $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 1 \text{ s}$; $\nu_{\text{rot}} = 40 \text{ kHz}$; $ns = 576$; tranches = 134 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$.

Cela facilite alors la décomposition du spectre 1D ^{31}P . En effet ce spectre ^{31}P présente des raies très larges caractéristiques d'un composé vitreux et donc difficile à décomposer avec confiance. Il est alors possible de distinguer 3 entités phosphore attribuées aux environnements Q^1_{Zn} , Q^1_{ZnB} et Q^2_{Zn} .

Le spectre 2D MQMAS ^{11}B donne une grande confiance à la décomposition du spectre 1D en impulsion unique car les 2 entités ^{41}B et les 2 entités ^{31}B sont bien retrouvées.

Une analyse par DSC a permis de déterminer la température de transition vitreuse à cette composition. Elle est de 475 °C. D'après les résultats obtenus précédemment (Tableau B-3 p.40), ce verre pourrait être de composition $32,5\text{ZnO}-45\text{B}_2\text{O}_3-32,5\text{P}_2\text{O}_5$.

En résumé l'échantillon obtenu à 1 400 °C possède des liaisons $^{31}\text{B}-\text{O}-^{31}\text{B}$ ainsi que $^{41}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et $^{41}\text{B}-\text{O}-\text{P}$. Il y a des entités ^{31}B non liées à des atomes de phosphore. Ce composé possède trois types d'entités phosphore : Q^1_{Zn} , Q^1_{ZnB} et Q^2_{Zn} .

C.5.2.3.5 Conclusion caractérisation mélange 30APP-70ZBH

En conclusion sur ce mélange les analyses thermiques ont montré que le mélange ne perdait sa masse que par déshydratation et perte d'ammoniac.

Les analyses par DRX ont permis de caractériser les phases cristallines présentes en fonction de la température du traitement thermique. L'étude par RMN a permis de compléter cette analyse en attribuant les signaux RMN des phases cristallines mais surtout en caractérisant les phases amorphes mal ou pas identifiées par DRX.

Les spectres RMN obtenus à 200 °C sont très similaires à ceux obtenus pour le mélange riche en APP. A la différence que le ZBH est plus présent. Ils montrent une grande réactivité de l'APP et du ZBH avec la formation d'hydrogénoborophosphates de zinc.

A plus haute température (de 350 à 600 °C) il y a formation d'un borophosphate BPO_4 . Le ZBH réagit indépendamment en formant des phases cristallines riches en zinc et en bore : $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$. A partir de 600 °C il y a formation d'une phase uniquement composée de zinc et de phosphore : l'orthophosphate de zinc $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (cristallisation repérée par analyse thermique à 570 °C). A partir de 800 °C il y a disparition de BPO_4 et des phases issues du traitement thermique de ZBH seul ($\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$). Le bore issu de ces

trois phases restera isolé ou s'alliera au zinc pour former la phase un matériau vitreux composé uniquement d'entités $^{[3]}\text{B}$. Et le phosphore s'alliera au zinc pour former la phases cristallines α_1 - et β - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (cristallisation repérée par analyse thermique à 680 °C).

A 1 400 °C il y a recombinaison de tous les atomes pour former un matériau vitreux de type borophosphate de zinc comme ceux obtenus dans l'étude sur les matériaux vitreux. Il possède des liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$, $^{[3]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et $^{[4]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$. Les entités phosphore sont de type Q^1_{Zn} , Q^1_{ZnB} et Q^2_{Zn} . La température de transition vitreuse a été évaluée à 475 °C. Grâce à l'étude menée précédemment sur les verres de borophosphates de zinc, ce verre pourrait être de composition $32,5\text{ZnO}-45\text{B}_2\text{O}_3-32,5\text{P}_2\text{O}_5$.

C.6 Conclusion et perspectives

Dans cette étude le mécanisme réactionnel de l'APP et de ZBH a été étudié par analyse thermique puis les mélanges ont été traités thermiquement et analysés par DRX. Afin de faciliter la compréhension ZBH a été étudié seul. Les analyses thermiques ont montré que le comportement des mélanges n'était pas le résultat de la somme des comportements de chaque matériau pris séparément. Ces différentes méthodes ont permis d'identifier les phases cristallines en présence en fonction du traitement thermique appliqué. Enfin ces composés ont été étudiés par RMN avancée à haut champ en observant les noyaux ^1H , ^{11}B , ^{31}P et ^{67}Zn . Les expériences ont été adaptées en fonction des informations recherchées : D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$, D-HMQC $^{11}\text{B}(^1\text{H})$, DQSQ ^{11}B , DQSQ ^1H , MQMAS ^{11}B , REDOR $^{11}\text{B}(^1\text{H})$, CP $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ et RFDR ^{31}P . Cela a permis de conforter les résultats obtenus par les autres techniques mais surtout d'apporter des informations concernant les parties vitreuses.

L'étude de ZBH par RMN a permis de retrouver des caractéristiques de sa structure ; ceci grâce à un haut champ magnétique et à des analyses avancées. En particulier le nombre d'entités bore, hydrogène et zinc ainsi que les connectivités du bore et de l'hydrogène. Les analyses thermiques de ZBH ont permis de préciser la nature des réactions et leur gamme de température : une déshydratation à partir de 320 °C, un changement de phase vers 630 °C et deux fusions à plus haute température (850 et 925 °C). De plus une transition vitreuse a été observée à 580 °C. Une étude par DRX en chauffant in situ a permis de déterminer

la nature des différentes phases cristallisées ($\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ et $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$). Une étude par RMN ^{67}Zn a permis d'extraire les constantes quadripolaires des différents composés.

A 200 °C les réactions de déshydratation et de perte d'ammoniac provoquent une réorganisation importante des atomes. Il y a alors formation de trois hydrogénoborophosphates de zinc présentant des liaisons B–O–B. A partir de 350 °C il y a formation de BPO_4 . Celui-ci va disparaître dès 800 °C dans le cas du mélange riche en ZBH alors qu'il est encore présent à 1 000 °C dans le cas du mélange riche en APP. Lorsqu'il y a plus de ZBH dans le mélange celui-ci réagit indépendamment en formant les phases cristallines $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$.

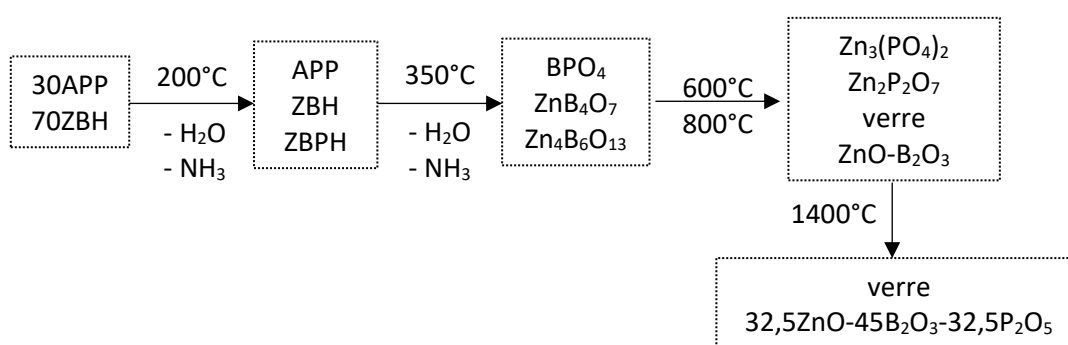
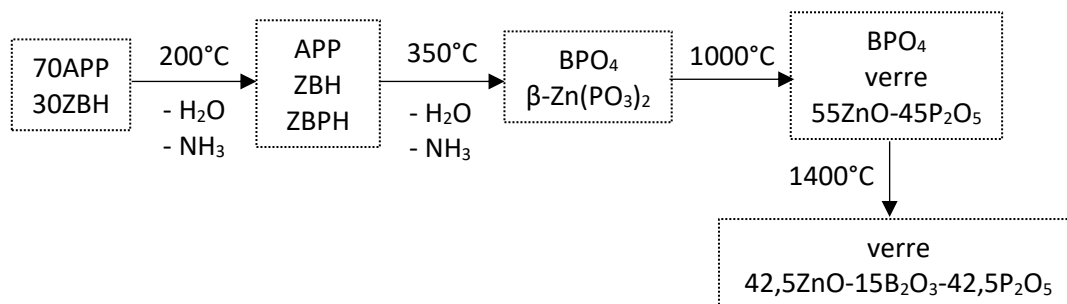
Lorsqu'il y a plus d'APP, il y a formation d'ortho- et de métaphosphate de zinc. A 1 000 °C un verre binaire se forme, de composition 55ZnO-45 P_2O_5 . A 1 400 °C BPO_4 disparaît pour former un verre avec des liaisons B–O–B et de composition 42,5ZnO-15 B_2O_3 -42,5 P_2O_5 .

Lorsqu'il y a plus de ZBH, il y a formation d'orthophosphate de zinc à partir de 600 °C. Suite à la disparition de BPO_4 à 800 °C les atomes de bore vont former borate de zinc vitreux et les atomes de phosphore des pyrophosphates de zinc cristallisé.

Les analyses thermiques montrent que pour le mélange riche en APP, le ZBH limite fortement la sublimation de P_2O_5 .

A 1 400 °C il y a formation de matériaux vitreux de type borophosphates de zinc. Dans le cas du mélange riche en APP, il y a formation de liaisons $^{[4]}\text{B}-\text{O}-^{[4]}\text{B}$, $^{[3]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et $^{[4]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ ainsi que d'entités Q^3_{Zn} , Q^3_{ZnB} et Q^4_{Zn} . Le verre serait proche de la composition 15 B_2O_3 -42,5ZnO-42,5 P_2O_5 . Dans le cas du mélange riche en ZBH, il y a formation de liaisons $^{[3]}\text{B}-\text{O}-^{[3]}\text{B}$, $^{[3]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et $^{[4]}\text{B}-\text{O}-\text{P}$ et des entités Q^1_{Zn} , Q^1_{ZnB} et Q^2_{Zn} . Le verre serait proche de la composition 32,5ZnO-45 B_2O_3 -32,5 P_2O_5 .

Pour les deux mélanges voici une synthèse des mécanismes réactionnels :



Des études complémentaires pourraient être réalisées afin d'acquérir de nouvelles connaissances avec ces matériaux. Par exemple il serait intéressant d'étudier le noyau ¹⁵N par RMN à peine évoqué ici afin de déterminer quelles liaisons forment les hydrogénoborophosphates de zinc. Il serait très novateur de pouvoir réaliser des expériences de corrélations hétéronucléaires ¹¹B-⁶⁷Zn. Enfin ces matériaux retardateurs de flamme ont été étudiés indépendamment de leur matrice utilisée en industrie. Ainsi il serait intéressant de se rapprocher de leur utilisation courante c'est-à-dire avec des faibles proportions de retardateurs de flamme ajoutées à un polymère.

Conclusion générale

La résonance magnétique nucléaire du solide est au cœur de ce manuscrit. Ainsi il a été nécessaire de rappeler les bases de la RMN. Et de présenter les différentes expériences avancées utilisées par la suite. Ensuite deux types de matériaux ont été analysés.

Les matériaux vitreux, connus pour leur absence d'ordre à moyenne et longue distance, bénéficie fortement de la richesse des informations obtenues par RMN, comme la nature des voisins, la coordinence, les couplages. Dans le système étudié $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, il a été montré l'intérêt des hauts champs magnétiques, en particulier pour distinguer plus facilement les entités $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$. Quatre entités $^{[4]}\text{B}$ et deux entités $^{[3]}\text{B}$ ont été révélées et leurs proportions ont été quantifiées. Les spectres ^{31}P en impulsion unique étant peu résolus, les expériences avancées telles que D-HMQC $^{11}\text{B}(^{31}\text{P})$ et DQ-SQ ^{11}B ont permis de montrer la présence de liaisons B–O–B et B–O–P. Cela a permis de proposer une décomposition des spectres ^{31}P et aussi une attribution des différentes raies. Ainsi l'évolution de leur proportion a pu être évaluée. Les atomes de bore entrent dans le réseau vitreux principalement sous forme d'entités $\text{B}(\text{OP})_4$ (entre 0 et 10 % de B_2O_3) avant d'être remplacés par des unités borates trigonales et planaires. A 20% les atomes de bore se connectent avec d'autres borophosphates. Ceci explique la variation non-linéaire de la température de transition vitreuse observée à cette température. Afin d'enrichir cette étude des analyses complémentaires en RMN ^{67}Zn pourraient être réalisées afin de mieux comprendre le rôle du zinc dans la matrice vitreuse.

Une étude complémentaire sur le système $30\text{MO}-40\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ a permis de s'intéresser au rôle du cation modificateur dans un verre à réseau mixte de borophosphate. Il a été révélé une relation linéaire entre le ratio z/a et la proportion en $^{[4]}\text{B}$ (notée N^4).

Les retardateurs de flamme sont des composants essentiels des matériaux à base de polymères produits par l'industrie. Ainsi comprendre leur réaction dans des systèmes simples est très utile pour mieux comprendre une fois ajoutés à des systèmes plus complexes. Dans cette étude le choix a été porté sur le polyphosphate d'ammonium et un borate de zinc hydraté car ces matériaux sont très couramment utilisés car ils remplacent bien les retardateurs de flamme halogénés.

Les analyses thermiques ont mis en évidence les principaux types de réactions de dégradation de ces matériaux pris individuellement et en les associant. Les analyses par diffraction de rayons X ont permis d'identifier les phases cristallines présentes en fonction du traitement thermique appliqué. Mais cette dernière analyse n'a pas permis de mettre en évidence de phases amorphes. La RMN a joué un rôle clé en mettant en évidence des hydrogénoborophosphates de zinc à partir de 200 °C. Malgré tout la RMN est aussi utile dans le cas de phases cristallines. Par exemple elle a permis d'observer une augmentation de la cristallinité pour le ZBH seul lorsque le traitement thermique passe de 500 à 800 °C. Des parties amorphes ont pu être mis en évidence à 1 000 et 1 400 °C. Il a été observé un remplacement de BPO_4 par des phosphates de zinc cristallisés mais aussi amorphes ainsi que des borates de zinc. Pour rendre cette étude plus proche de l'utilisation industrielle du matériau il serait intéressant d'étudier ce mélange en présence d'un matériau polymère.

Pour conclure je suis très heureux d'avoir pu développer mes compétences en RMN du solide appliquées aux matériaux vitreux et retardateurs de flamme. Je considère que la première partie de mon objectif personnel est atteint. Maintenant je vais pouvoir passer à la deuxième partie de cet objectif, à savoir mettre à disposition ces acquis au service de la communauté scientifique locale de l'Institut Chevreul et nationale à travers le réseau Infranalytics.

Bibliographie

1. Takebe H, Harada T, Kuwabara M. Effect of B₂O₃ addition on the thermal properties and density of barium phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 15 mai 2006;352(6):709-13.
2. Rajbhandari P, Montagne L, Tricot G. Doping of low-T_g phosphate glass with Al₂O₃, B₂O₃ and SiO₂: Part I- effect on glass property and stability. *Mater Chem Phys*. 1 nov 2016;183:542-50.
3. Mason J. Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shielding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 oct 1993;2(5):285-8.
4. Herzfeld J, Berger AE. Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle. *J Chem Phys*. 15 déc 1980;73(12):6021-30.
5. Harris RK, Becker ED, Cabral de Menezes SM, Granger P, Hoffman RE, Zilm KW. Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts. *Gruyter*. 2008;80(1):59-84.
6. Haeberlen U, éditeur. Advances in MAGNETIC RESONANCE. In: High Resolution Nmr in Solids Selective Averaging [Internet]. Academic Press; 1976 [cité 3 nov 2023]. p. ii. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120255610500010>
7. Andrew ER, Bradbury A, Eades RG. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. *Nature*. déc 1958;182(4650):1659-1659.
8. Mueller KT, Wu Y, Chmelka BF, Stebbins J, Pines A. High-resolution oxygen-17 NMR of solid silicates. *J Am Chem Soc*. 1 janv 1991;113(1):32-8.
9. Bray PJ, Feller SA, Jellison Jr. GE, Yun YH. B₁₀ NMR studies of the structure of borate glasses. *J Non-Cryst Solids*. mai 1980;38–39, Part 1:93-8.
10. Penner GH, Ruscitti B, Reynolds J, Swainson I. Structure and Dynamics of ND₃BF₃ in the Solid and Gas Phases: A Combined NMR, Neutron Diffraction, and Ab Initio Study. *Inorg Chem*. 1 déc 2002;41(26):7064-71.
11. Murakami M, Shimizu T, Tansho M, Takano Y, Ishii S, Ekimov EA, et al. 10B/11B 1D/2D solid-state high-resolution NMR studies on boron-doped diamond. *Diam Relat Mater*. 1 oct 2009;18(10):1267-73.
12. Faaborg M, Goranson K, Barnes N, Troendle E, Rice R, Chace M, et al. A 10B NMR study of trigonal and tetrahedral borons in ring structured borate glasses and crystals. *Phys Chem Glas Eur J Glass Sci Technol B* [Internet]. oct 2015 [cité 27 août 2018]; Disponible sur: <http://www.ingentaconnect.com/content/sgt/ejgst/2015/00000056/00000005/art00001>
13. Mykhailiv O, Brzezinski K, Sulikowski B, Olejniczak Z, Gras M, Lota G, et al. Boron-Doped Polygonal Carbon Nano-Onions: Synthesis and Applications in Electrochemical Energy Storage. *Chem – Eur J*. 23 mai 2017;23(29):7132-41.
14. Brow RK. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1 mars 2000;263-264:1-28.
15. Lippmaa E, Maegi M, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer AR. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *J Am Chem Soc*. 1 juill 1980;102(15):4889-93.

16. Jeschke G, Hoffbauer W, Jansen M. Survival of Dipolar Splittings between Equivalent Nuclei in High-Speed MAS-NMR—Interpretation of the ^{31}P Coupling Patterns for Tetraphosphorus Decaoxide. *Chem – Eur J.* 4 sept 1998;4(9):1755-61.
17. Huang Y, Sutrisno A. Chapter One - Recent Advances in Solid-State ^{67}Zn NMR Studies: From Nanoparticles to Biological Systems. In: Webb GA, éditeur. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* [Internet]. Academic Press; 2014 [cité 15 avr 2021]. p. 1-46. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128001851000012>
18. Sutrisno A, Terskikh VV, Shi Q, Song Z, Dong J, Ding SY, et al. Characterization of Zn-Containing Metal–Organic Frameworks by Solid-State ^{67}Zn NMR Spectroscopy and Computational Modeling. *Chem – Eur J.* 2012;18(39):12251-9.
19. Xu J, Lucier BEG, Sinelnikov R, Terskikh VV, Staroverov VN, Huang Y. Monitoring and Understanding the Paraelectric–Ferroelectric Phase Transition in the Metal–Organic Framework $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ by Solid-State NMR Spectroscopy. *Chem – Eur J.* 2015;21(41):14348-61.
20. He P, Lucier BEG, Terskikh VV, Shi Q, Dong J, Chu Y, et al. Spies Within Metal-Organic Frameworks: Investigating Metal Centers Using Solid-State NMR. *J Phys Chem C.* 16 oct 2014;118(41):23728-44.
21. Sutrisno A, Liu L, Xu J, Huang Y. Natural abundance solid-state ^{67}Zn NMR characterization of microporous zinc phosphites and zinc phosphates at ultrahigh magnetic field. *Phys Chem Chem Phys.* 6 sept 2011;13(37):16606-17.
22. Cadars S, Smith BJ, Epping JD, Acharya S, Belman N, Golan Y, et al. Atomic Positional Versus Electronic Order in Semiconducting ZnSe Nanoparticles. *Phys Rev Lett.* 24 sept 2009;103(13):136802.
23. Kanwal N, Toms H, Hannon AC, Perras FA, Bryce DL, Karpukhina N, et al. Structure and solubility behaviour of zinc containing phosphate glasses. *J Mater Chem B.* 11 nov 2015;3(45):8842-55.
24. Hartmann SR, Hahn EL. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys Rev.* 1 déc 1962;128(5):2042-53.
25. Lesage A, Sakellariou D, Steuernagel S, Emsley L. Carbon–Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State NMR by Through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy. *J Am Chem Soc.* 1 déc 1998;120(50):13194-201.
26. Gan Z. Rotary resonance echo double resonance for measuring heteronuclear dipolar coupling under MAS. *J Magn Reson.* 1 déc 2006;183(2):235-41.
27. Levitt MH. Symmetry-based pulse sequences in magic-angle spinning solid-state NMR. In: *Symmetry-based pulse sequences in magic-angle spinning solid-state NMR* [Internet]. 2002 [cité 4 déc 2012]. Disponible sur: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471490822.html>
28. Hu B, Trébosc J, Amoureux JP. Comparison of several hetero-nuclear dipolar recoupling NMR methods to be used in MAS HMQC/HSQC. *J Magn Reson.* mai 2008;192(1):112-22.
29. Lu X, Lafon O, Trébosc J, Tricot G, Delevoye L, Méar F, et al. Observation of proximities between spin-1/2 and quadrupolar nuclei: Which heteronuclear dipolar recoupling method is preferable? *J Chem Phys.* oct 2012;137(14):144201-144201.

30. Tricot G, Lafon O, Trébosc J, Delevoye L, Méar F, Montagne L, et al. 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*. oct 2011;13(37):16786-94.
31. Muñoz-Senovilla L, Tricot G, Muñoz F. Kinetic fragility and structure of lithium borophosphate glasses analysed by 1D/2D NMR. *Phys Chem Chem Phys*. 30 août 2017;19(34):22777-84.
32. Hing AW, Vega S, Schaefer J. Transferred-Echo Double-Resonance Nmr. *J Magn Reson*. janv 1992;96(1):205-9.
33. Fyfe CA, Mueller KT, Grondey H, Wong-Moon KC. Dipolar dephasing between quadrupolar and spin-12 nuclei. REDOR and TEDOR NMR experiments on VPI-5. *Chem Phys Lett*. 1992;199(1-2):198-204.
34. Giovine R, Trébosc J, Pourpoint F, Lafon O, Amoureux JP. Magnetization transfer from protons to quadrupolar nuclei in solid-state NMR using PRESTO or dipolar-mediated refocused INEPT methods. *J Magn Reson*. 1 févr 2019;299:109-23.
35. Bertmer M, Eckert H. Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments. *Solid State Nucl Magn Reson*. déc 1999;15(3):139-52.
36. Gullion T, Schaefer J. Rotational-echo double-resonance NMR. *J Magn Reson* 1969. 1 janv 1989;81(1):196-200.
37. Gullion T, Pennington CH. θ -REDOR: an MAS NMR method to simplify multiple coupled heteronuclear spin systems. *Chem Phys Lett*. 1998;290(1-3):88-93.
38. Jaroniec CP, Tounge BA, Rienstra CM, Herzfeld J, Griffin RG. Measurement of ^{13}C - ^{15}N Distances in Uniformly ^{13}C Labeled Biomolecules: J-Decoupled REDOR. *J Am Chem Soc*. 1 nov 1999;121(43):10237-8.
39. Chan JCC, Eckert H. Dipolar Coupling Information in Multispin Systems: Application of a Compensated REDOR NMR Approach to Inorganic Phosphates. *J Magn Reson*. 2000;147(2):170-8.
40. Chan JCC, Eckert H. C-rotational echo double resonance: Heteronuclear dipolar recoupling with homonuclear dipolar decoupling. *J Chem Phys*. 17 sept 2001;115(13):6095-105.
41. Liivak O, Zax DB. Rotational echo double resonance in ISN spin networks: Deconvolution of multiple dipole-dipole couplings. *J Chem Phys*. 1 juill 2001;115(1):402-9.
42. Weldeghiorghis TK, Schaefer J. Compensating for pulse imperfections in REDOR. *J Magn Reson*. déc 2003;165(2):230-6.
43. Sinha N, Schmidt-Rohr K, Hong M. Compensation for pulse imperfections in rotational-echo double-resonance NMR by composite pulses and EXORCYCLE. *J Magn Reson*. 1 juin 2004;168(2):358-65.
44. Echelmeyer T, van Wüllen L, Wegner S. A new application for an old concept: Constant time (CT)-REDOR for an accurate determination of second moments in multiple spin systems with strong heteronuclear dipolar couplings. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 juill 2008;34(1):14-9.
45. Nimerovsky E, Gupta R, Yehl J, Li M, Polenova T, Goldbourt A. Phase-modulated LA-REDOR: A robust, accurate and efficient solid-state NMR technique for distance measurements between a spin-1/2 and a quadrupole spin. *J Magn Reson*. juill 2014;244:107-13.

46. Bennett AE, Griffin RG, Ok JH, Vega S. Chemical shift correlation spectroscopy in rotating solids: Radio frequency-driven dipolar recoupling and longitudinal exchange. *J Chem Phys.* 1 juin 1992;96(11):8624-7.
47. Hartmann P, Jana C, Vogel J, Jäger C. 31P MAS and 2D exchange NMR of crystalline silicon phosphates. *Chem Phys Lett.* 9 août 1996;258(1):107-12.
48. 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.* 24 oct 2005;(42):5289-91.
49. Tricot G, Revel B, Wegner S. Thermal stability of a low Tg phosphate glass investigated by DSC, XRD and solid state NMR. *J Non-Cryst Solids.* 1 juill 2011;357(14):2708-12.
50. Vyalikh A, Wang DY, Wagenknecht U, Heinrich G, Scheler U. Molecular dynamics in aluminum layered double hydroxides as studied by 1H T1ρ NMR measurements. *Chem Phys Lett.* 14 juin 2011;509(4-6):138-42.
51. Madhu PK, Vinogradov E, Vega S. Multiple-pulse and magic-angle spinning aided double-quantum proton solid-state NMR spectroscopy. *Chem Phys Lett.* 21 août 2004;394(4):423-8.
52. Brown SP, Lesage A, Elena B, Emsley L. Probing Proton-Proton Proximities in the Solid State: High-Resolution Two-Dimensional 1H-H Double-Quantum CRAMPS NMR Spectroscopy. *J Am Chem Soc.* 1 oct 2004;126(41):13230-1.
53. Mafra L, Siegel R, Fernandez C, Schneider D, Aussenac F, Rocha J. High-resolution 1H homonuclear dipolar recoupling NMR spectra of biological solids at MAS rates up to 67kHz. *J Magn Reson.* 1 juill 2009;199(1):111-4.
54. Mafra L, Gomes JRB, Trébosc J, Rocha J, Amoureux JP. 1H-1H double-quantum CRAMPS NMR at very-fast MAS (νR=35kHz): A resolution enhancement method to probe 1H-1H proximities in solids. *J Magn Reson.* 1 janv 2009;196(1):88-91.
55. Mali G, Fink G, Taulelle F. Double-quantum homonuclear correlation magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar nuclei. *J Chem Phys.* 10 févr 2004;120(6):2835-45.
56. Baldus M, Rovnyak D, Griffin RG. Radio-frequency-mediated dipolar recoupling among half-integer quadrupolar spins. *J Chem Phys.* 1 avr 2000;112(13):5902-9.
57. Painter AJ, Duer MJ. Double-quantum-filtered nuclear magnetic resonance spectroscopy applied to quadrupolar nuclei in solids. *J Chem Phys.* 8 janv 2002;116(2):710-22.
58. Wi S, Logan JW, Sakellariou D, Walls JD, Pines A. Rotary resonance recoupling for half-integer quadrupolar nuclei in solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Chem Phys.* 30 sept 2002;117(15):7024-33.
59. Edén M, Zhou D, Yu J. Improved double-quantum NMR correlation spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar spins. *Chem Phys Lett.* 24 nov 2006;431(4):397-403.
60. 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 [Internet].* 17 juill 2015 [cité 22 sept 2015]; Disponible sur: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c5cp02095f>

61. Tricot G, Ben Tayeb K, Koudelka L, Mosner P, Vezin H. Insertion of MoO₃ in Borophosphate Glasses Investigated by Magnetic Resonance Spectroscopies. *J Phys Chem C*. 5 mai 2016;120(17):9443-52.
62. Frydman L, Harwood JS. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *J Am Chem Soc*. 1 mai 1995;117(19):5367-8.
63. Amoureux JP, Fernandez C, Steuernagel S. ZFiltering in MQMAS NMR. *J Magn Reson A*. 1 nov 1996;123(1):116-8.
64. Massiot D, Touzo B, Trumeau D, Coutures JP, Virlet J, Florian P, et al. Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 févr 1996;6(1):73-83.
65. Brown SP, Heyes SJ, Wimperis S. Two-Dimensional MAS Multiple-Quantum NMR of Quadrupolar Nuclei. Removal of Inhomogeneous Second-Order Broadening. *J Magn Reson A*. 1 avr 1996;119(2):280-4.
66. Lim KH, Charpentier T, Pines A. Efficient Triple-Quantum Excitation in Modified RIACT MQMAS NMR for $I=3/2$ Nuclei. *J Magn Reson*. 1 févr 2002;154(2):196-204.
67. Colaux H, Dawson DM, Ashbrook SE. Efficient Amplitude-Modulated Pulses for Triple- to Single-Quantum Coherence Conversion in MQMAS NMR. *J Phys Chem A*. 7 août 2014;118(31):6018-25.
68. Hung I, Gan Z. Isotropic solid-state MQMAS NMR spectra for large quadrupolar interactions using satellite-transition selective inversion pulses and low rf fields. *J Magn Reson*. 1 mars 2021;324:106913.
69. Vosegaard T, Larsen FH, Jakobsen HJ, Ellis PD, Nielsen NC. Sensitivity-Enhanced Multiple-Quantum MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *J Am Chem Soc*. 1 sept 1997;119(38):9055-6.
70. Bloom M, Sternin E. Transverse nuclear spin relaxation in phospholipid bilayer membranes. *Biochemistry*. 1 avr 1987;26(8):2101-5.
71. Hung I, Gan Z. On the practical aspects of recording wideline QCPMG NMR spectra. *J Magn Reson*. 1 juin 2010;204(2):256-65.
72. Larsen FH, Jakobsen HJ, Ellis PD, Nielsen NChr. QCPMG-MAS NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. *J Magn Reson*. mars 1998;131(1):144-7.
73. Moudrakovski I, Lang S, Patchkovskii S, Ripmeester J. High Field ³³S Solid State NMR and First-Principles Calculations in Potassium Sulfates. *J Phys Chem A*. 14 janv 2010;114(1):309-16.
74. Weiss JWE, Bryce DL. A Solid-State ¹¹B NMR and Computational Study of Boron Electric Field Gradient and Chemical Shift Tensors in Boronic Acids and Boronic Esters. *J Phys Chem A*. 22 avr 2010;114(15):5119-31.
75. Griffin JM, Berry AJ, Ashbrook SE. Observation of “hidden” magnesium: First-principles calculations and 25Mg solid-state NMR of enstatite. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 sept 2011;40(2):91-9.
76. Perras FA, Viger-Gravel J, Burgess KMN, Bryce DL. Signal enhancement in solid-state NMR of quadrupolar nuclei. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 avr 2013;51-52:1-15.
77. Kentgens APM, Verhagen R. Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin $I=3/2$ nuclei. *Chem Phys Lett*. 5 févr 1999;300(3):435-43.

78. Brinkmann A, Kentgens APM, Anupöld T, Samoson A. Symmetry-based recoupling in double-rotation NMR spectroscopy. *J Chem Phys.* 6 nov 2008;129(17):174507.
79. Schurko RW, Hung I, Widdifield CM. Signal enhancement in NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei via DFS-QCPMG and RAPT-QCPMG pulse sequences. *Chem Phys Lett.* 19 sept 2003;379(1):1-10.
80. Goswami M, van Bentum PJM, Kentgens APM. Repetitive sideband-selective double frequency sweeps for sensitivity enhancement of MAS NMR of half-integer quadrupolar nuclei. *J Magn Reson.* 1 juin 2012;219:25-32.
81. Zarzycki J. *Les verres et l'état vitreux.* Paris, France, Pays multiples: Masson; 1982. xiv+391.
82. Zachariasen WH. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J Am Chem Soc.* 1 oct 1932;54(10):3841-51.
83. Shannon RD, Prewitt CT. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr B.* 1969;25:925-46.
84. Wright AC, Feller SA, Hannon AC. *Borate Glasses, Crystals and Melts: Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts.* 1997.
85. Shelby JE. Structures of glasses. In: *Introduction to Glass Science and Technology* [Internet]. 2005 [cité 29 juin 2021]. p. 72-110. Disponible sur: <http://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9780854046393-00072/978-0-85404-639-3>
86. Muñoz F, Montagne L, Pascual L, Durán A. Composition and structure dependence of the properties of lithium borophosphate glasses showing boron anomaly. *J Non-Cryst Solids.* 15 déc 2009;355(52):2571-7.
87. Chesneau E. Développement d'une nouvelle approche pour la modélisation structurale de verres boratés : combiner Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et Dynamique Moléculaire [Internet] [phdthesis]. Université Paris Saclay (COMUE); 2019 [cité 13 oct 2020]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02443654>
88. Brow RK. An XPS study of oxygen bonding in zinc phosphate and zinc borophosphate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1 févr 1996;194(3):267-73.
89. Elbers S, Strojek W, Koudelka L, Eckert H. Site connectivities in silver borophosphate glasses: new results from $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ rotational echo double resonance NMR spectroscopy. *Solid State Nucl Magn Reson.* janv 2005;27(1-2):65-76.
90. Carta D, Qiu D, Guerry P, Ahmed I, Abou Neel EA, Knowles JC, et al. The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1 août 2008;354(31):3671-7.
91. Koudelka L, Pospíšil J, Mošner P, Montagne L, Delevoye L. Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 15 janv 2008;354(2):129-33.
92. Funke LM, Eckert H. Charge Compensation in Sodium Borophosphate Glasses Studied by $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ and $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$ Rotational Echo Double Resonance Spectroscopy. *J Phys Chem C.* 18 févr 2016;120(6):3196-205.
93. Tsuchiya T, Moriya T. Anomalous behavior of physical and electrical properties in borophosphate glasses containing R₂O and V₂O₅. *J Non-Cryst Solids.* 1 mai 1980;38-39:323-8.

94. Magistris A, Chiodelli G, Villa M. Lithium borophosphate vitreous electrolytes. *J Power Sources*. 1 janv 1985;14(1):87-91.
95. Raskar D, Rinke MT, 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*. 1 août 2008;112(32):12530-9.
96. Zielniok D, Cramer C, Eckert H. Structure/Property Correlations in Ion-Conducting Mixed-Network Former Glasses: Solid-State NMR Studies of the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. *Chem Mater*. 1 juin 2007;19(13):3162-70.
97. Larink D, Eckert H, Reichert M, Martin SW. Mixed Network Former Effect in Ion-Conducting Alkali Borophosphate Glasses: Structure/Property Correlations in the System $[\text{M}_2\text{O}]_{1/3}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{2/3}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$). *J Phys Chem C*. 20 déc 2012;116(50):26162-76.
98. 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*. 1 nov 2011;21(44):17693-704.
99. Christensen R, Byer J, Olson G, Martin SW. The glass transition temperature of mixed glass former $0.35\text{Na}_2\text{O}+0.65[x\text{B}_2\text{O}_3+(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ glasses. *J Non-Cryst Solids*. 15 févr 2012;358(4):826-31.
100. Tho TD, Rao RP, Adams S. Structure property correlation in lithium borophosphate glasses. *Eur Phys J E*. 1 janv 2012;35(1):8.
101. Tricot G. Chapter Two - Mixed Network Phosphate Glasses: Seeing Beyond the 1D ^{31}P MAS-NMR Spectra With 2D X/ ^{31}P NMR Correlation Maps. In: Webb GA, éditeur. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* [Internet]. Academic Press; 2019 [cité 19 juin 2020]. p. 35-75. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0066410318300279>
102. Kim YS, Choi WG, Ryu BK. Effect of ZnO content change on the structure and properties of zinc borophosphate glasses. *Glass Phys Chem*. 1 juill 2014;40(4):408-14.
103. Brow RK, Tallant DR. Structural design of sealing glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2 déc 1997;222:396-406.
104. Koudelka L, Mošner P. Borophosphate glasses of the $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Mater Lett*. janv 2000;42(3):194-9.
105. Melo GHA, Dantas NF, Muniz FR, Manzani D, de Oliveira Jr. M, Pedrochi F, et al. The effect of ZnO on the structural and radiation shielding properties in borophosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 15 oct 2023;618:122528.
106. Juárez-Batalla J, Meza-Rocha AN, Muñoz H. G, Camarillo I, Caldiño U. Luminescence properties of Tb^{3+} -doped zinc phosphate glasses for green laser application. *Opt Mater*. 1 août 2016;58:406-11.
107. Saitoh A, Anan S, Takebe H. Surface crystallization behavior during thermal processing of low-photoelastic $\text{ZnO}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *J Mater Sci*. 1 févr 2017;52(4):2192-9.
108. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits. *J Non-Cryst Solids*. 1 mars 2000;263-264:382-7.

109. Li X, Xiao Z, Luo M, Dong X, Du T, Wang Y. Low melting glasses in ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ system with high chemical durability and thermal stability for sealing or waste immobilization. *J Non-Cryst Solids*. 1 août 2017;469:62-9.
110. Sato PS, Watanabe T, Maeda H, Obata A, Kasuga T. Preparation of an antibacterial amorphous thin film by radiofrequency magnetron sputtering using a 65ZnO–30P₂O₅–5Nb₂O₅ glass. *J Non-Cryst Solids*. 15 janv 2020;528:119724.
111. Tupberg C, Chandet N, Wattanavichan K, Randorn C. Catalytic and antibacterial activities of novel colored zinc borophosphate glasses. *RSC Adv*. 22 août 2016;6(83):79602-11.
112. Prabhakar S, Rao KJ, Rao CNR. A magic-angle spinning ³¹P NMR investigation of crystalline and glassy inorganic phosphates. *Chem Phys Lett*. 14 août 1987;139(1):96-102.
113. Brow RK, Phifer CC, Turner GL, Kirkpatrick RJ. Cation Effects on ³¹P MAS NMR Chemical Shifts of Metaphosphate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 1991;74(6):1287-90.
114. Kirkpatrick RJ, Brow RK. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. *Solid State Nucl Magn Reson*. 1 oct 1995;5(1):9-21.
115. Griebenow K, Bragatto CB, Kamitsos EI, Wondraczek L. Mixed-modifier effect in alkaline earth metaphosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1 févr 2018;481:447-56.
116. Quintas A, Caurant D, Majérous O, Charpentier T, Dussossoy JL. Effect of compositional variations on charge compensation of AlO₄ and BO₄ entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass. *Mater Res Bull*. 1 sept 2009;44(9):1895-8.
117. Metwalli E, Brow RK, Stover FS. Cation Effects on Anion Distributions in Aluminophosphate Glasses. *J Am Ceram Soc*. 2001;84(5):1025-32.
118. Saitoh A, Tricot G, Rajbhandari P, Anan S, Takebe H. Effect of B₂O₃/P₂O₅ substitution on the properties and structure of tin boro-phosphate glasses. *Mater Chem Phys*. 15 janv 2015;149-150:648-56.
119. Massiot D, Fayon F, Capron M, King I, Le Calvé S, Alonso B, et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn Reson Chem*. 1 janv 2002;40(1):70-6.
120. Zeyer-Düsterer M, Montagne L, Palavit G, Jäger C. Combined ¹⁷O NMR and ¹¹B–³¹P double resonance NMR studies of sodium borophosphate glasses. *Solid State Nucl Magn Reson*. janv 2005;27(1–2):50-64.
121. Tricot G, Raguenet B, Silly G, Ribes M, Pradel A, Eckert H. P–O–B₃ linkages in borophosphate glasses evidenced by high field ¹¹B/³¹P correlation NMR. *Chem Commun*. 21 mai 2015;51(45):9284-6.
122. Wiench JW, Pruski M, Tischendorf B, Otaigbe JU, Sales BC. Structural studies of zinc polyphosphate glasses by nuclear magnetic resonance. *J Non-Cryst Solids*. 1 mars 2000;263-264:101-10.
123. Parks JR, Van Wazer JR. Structure and Properties of the Condensed Phosphates. XII. Reorganization Theory and Some Applications. *J Am Chem Soc*. 1 sept 1957;79(18):4890-7.
124. Lahaye M, Doumert B, Revel B, Ben Tayeb K, Vezin H, Tricot G. Application of Magnetic Resonance Spectroscopies to the xZnO–(100 – x)NaPO₃ Glass System: Glass Network Organization and Effect of Co²⁺ Doping. *J Phys Chem C*. 30 juill 2015;119(30):17288-97.

125. 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. *Mater Chem Phys*. 1 avr 2015;155:23-9.
126. Hoppe U, Walter G, Carl G, Neuefeind J, Hannon AC. Structure of zinc phosphate glasses probed by neutron and X-ray diffraction of high resolving power and by reverse Monte Carlo simulations. *J Non-Cryst Solids*. 1 mai 2005;351(12):1020-31.
127. Christensen R, Olson G, Martin SW. Structural Studies of Mixed Glass Former $0.35\text{Na}_2\text{O} + 0.65[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - \text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$ Glasses by Raman and ^{11}B and ^{31}P Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies. *J Phys Chem B*. 21 févr 2013;117(7):2169-79.
128. Raguenet B, Tricot G, Silly G, Ribes M, Pradel A. The mixed glass former effect in twin-roller quenched lithium borophosphate glasses. *Solid State Ion*. 2 févr 2012;208:25-30.
129. Koudelka L, Kalenda P, Mošner P, Montagne L, Revel B. Structure–property relationships in barium borophosphate glasses modified with niobium oxide. *J Non-Cryst Solids*. 1 avr 2016;437:64-71.
130. Jin T, Bernard GM, Miskolzie M, Terskikh VV, Michaelis VK. 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 Glas Eur J Glass Sci Technol*. 2018;59(4):174-80.
131. Doumert B, Lecomte F, Tricot G. Advanced solid state 1D/2D NMR investigation of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ glasses. *J Non-Cryst Solids*. 15 nov 2020;548:120325.
132. Rinke MT, Eckert H. The mixed network former effect in glasses: solid state NMR and XPS structural studies of the glass system $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{BPO}_4)_{1-x}$. *Phys Chem Chem Phys*. 14 avr 2011;13(14):6552-65.
133. Canevali C, Mattoni M, Morazzoni F, Scotti R, Casu M, Musinu A, et al. Stability of Luminescent Trivalent Cerium in Silica Host Glasses Modified by Boron and Phosphorus. *J Am Chem Soc*. 1 oct 2005;127(42):14681-91.
134. Du LS, Stebbins JF. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. janv 2003;315(3):239-55.
135. Wu J, Stebbins JF. Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts. *J Non-Cryst Solids*. 1 sept 2010;356(41):2097-108.
136. Angeli F, Villain O, Schuller S, Charpentier T, de Ligny D, Bressel L, et al. Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure. *Phys Rev B*. 14 févr 2012;85(5):054110.
137. Liang Y, Jian H, Deng C, Xu J, Liu Y, Park H, et al. Research and Application of Biomass-Based Wood Flame Retardants: A Review. *Polymers*. janv 2023;15(4):950.
138. Ling C, Guo L, Wang Z. A review on the state of flame-retardant cotton fabric: Mechanisms and applications. *Ind Crops Prod*. 1 avr 2023;194:116264.
139. Li FF. Comprehensive Review of Recent Research Advances on Flame-Retardant Coatings for Building Materials: Chemical Ingredients, Micromorphology, and Processing Techniques. *Molecules*. janv 2023;28(4):1842.
140. Vahidi G, Bajwa DS, Shojaeiarani J, Stark N, Darabi A. Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review. *J Appl Polym Sci*. 2021;138(12):50050.

141. Beard A. Flame Retardants An introduction to chemistry and technology, applications and environmental aspects. 2021 avr.
142. Campo EA. 3 - Thermal Properties of Polymeric Materials. In: Campo EA, éditeur. Selection of Polymeric Materials [Internet]. Norwich, NY: William Andrew Publishing; 2008 [cité 5 janv 2024]. p. 103-40. (Plastics Design Library). Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978081551551750005X>
143. Fontaine G, Bourbigot S, Duquesne S. Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate. *Polym Degrad Stab.* 1 janv 2008;93(1):68-76.
144. Bourbigot S, Bras ML, Leeuwendal R, Shen KK, Schubert D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polym Degrad Stab.* 1 juin 1999;64(3):419-25.
145. Garba B. Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods. *Polym Degrad Stab.* 1 juin 1999;64(3):517-22.
146. Schubert DM. Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use. *Molecules.* janv 2019;24(13):2419.
147. Song J, Huang Z, Qin Y, Li X. Thermal Decomposition and Ceramifying Process of Ceramifiable Silicone Rubber Composite with Hydrated Zinc Borate. *Materials.* janv 2019;12(10):1591.
148. Shen KK. Chapter 11 - Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. In: Papaspyrides CD, Kiliaris P, éditeurs. *Polymer Green Flame Retardants* [Internet]. Amsterdam: Elsevier; 2014 [cité 21 déc 2020]. p. 367-88. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444538086000111>
149. Kirkpatrick JW, Barnes HM. Biocide Treatments for Wood Composites — A Review. In 2006.
150. Han G, Cheng W, Manning M, Eloy P. Performance of zinc borate-treated oriented structural straw board against mold fungi, decay fungi, and termites — A preliminary trial. *BioResources.* 2012;7(3):2986-95.
151. Tian Y, Guo Y, Jiang M, Sheng Y, Hari B, Zhang G, et al. Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication. *Mater Lett.* 1 sept 2006;60(20):2511-5.
152. Savrık SA, Alp B, Üstün F, Balköse D. NANO ZINC BORATE AS A LUBRICANT ADDITIVE. *J Turk Chem Soc Sect Chem.* 15 déc 2017;5(1):45-52.
153. Ata ON, Şayan E, Engin B. Optimization and modeling of zinc borate ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) production with the reaction of boric acid and zinc oxide. *J Ind Eng Chem.* 25 mai 2011;17(3):493-7.
154. Gao J, Yin H, Wang A, Jiang T. Preparation of zinc borates with different structures and morphologies and their effect on thermal and oxidative stability of polyvinyl alcohol. *Powder Technol.* 1 mars 2013;237:537-42.
155. Samyn F, Bourbigot S, Duquesne S, Delobel R. Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochim Acta.* 15 mai 2007;456(2):134-44.
156. Khalili P, Liu X, Tshai KY, Rudd C, Yi X, Kong I. Development of fire retardancy of natural fiber composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate. *Compos Part B Eng.* 15 févr 2019;159:165-72.

157. Schubert DM, Alam F, Visi MZ, Knobler CB. Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$. *Chem Mater* [Internet]. 1 févr 2003 [cité 18 sept 2018];15(4):866-71. Disponible sur: <https://doi.org/10.1021/cm020791z>
158. Shen CY, Stahlheber NE, Dyroff DR. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates. *J Am Chem Soc.* 1 janv 1969;91(1):62-7.
159. Waerstad KR, McClellan GH. Preparation and characterization of some long-chain ammonium polyphosphates. *J Agric Food Chem.* 1 mars 1976;24(2):412-5.
160. Liu G, Chen W, Yu J. A Novel Process to Prepare Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form II and its Comparison with Melamine Polyphosphate. *Ind Eng Chem Res.* 1 déc 2010;49(23):12148-55.
161. Liu G, Liu X, Yu J. Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form V by Ammonium Dihydrogen Phosphate Process. *Ind Eng Chem Res.* 16 juin 2010;49(12):5523-9.
162. Sherief M. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED AMMONIUM POLYPHOSPHATE Marwa. A. Sherief*, Adly A. Hanna, Alaa S. Abdelmoaty. *Can J Appl Sci.* 1 oct 2014;3:94-9.
163. Watanabe M, Sakurai M, Maeda M. Preparation of Ammonium Polyphosphate and Its Application to Flame Retardant. *Phosphorus Res Bull.* 2009;23:35-44.
164. Xue X, Kanzaki M. Proton Distributions and Hydrogen Bonding in Crystalline and Glassy Hydrous Silicates and Related Inorganic Materials: Insights from High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(12):2803-30.
165. Camino G, Costa L, Luda MP. Mechanistic aspects of intumescent fire retardant systems. *Makromol Chem Macromol Symp.* 1 août 1993;74(1):71-83.
166. Drevelle C, Duquesne S, Le Bras M, Lefebvre J, Delobel R, Castrovinci A, et al. Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin. *J Appl Polym Sci.* 15 oct 2004;94(2):717-29.
167. Shi X, Xiao Y, Li M, Yuan L, Sun J. Synthesis of an industrially important zinc borate, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, by a rheological phase reaction method. *Powder Technol.* 10 sept 2008;186(3):263-6.
168. Gao YH, Liu ZH, Wang XL. Hydrothermal synthesis and thermodynamic properties of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J Chem Thermodyn.* 1 juin 2009;41(6):775-8.
169. Lipton AS, Heck RW, Hernick M, Fierke CA, Ellis PD. Residue Ionization in LpxC Directly Observed by ^{67}Zn NMR Spectroscopy. *J Am Chem Soc.* 24 sept 2008;130(38):12671-9.
170. Ehrt D. Zinc and manganese borate glasses - Phase separation, crystallisation, photoluminescence and structure. *Eur J Glass Sci Technol Part B Phys Chem Glas.* 1 avr 2013;54:65-75.
171. Topper B, Möncke D, Youngman RE, Valvi C, Kamitsos EI, Varsamis CPE. Zinc borate glasses: properties, structure and modelling of the composition-dependence of borate speciation. *Phys Chem Chem Phys.* 22 févr 2023;25(8):5967-88.
172. Jiang X, Molokeev MS, Gong P, Yang Y, Wang W, Wang S, et al. Near-Zero Thermal Expansion and High Ultraviolet Transparency in a Borate Crystal of $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. *Adv Mater* [Internet]. 1 sept 2016 [cité 25 janv 2018];28(36):7936-40. Disponible sur: <http://onlinelibrary.wiley.com.buproxy.univ-lille1.fr/doi/10.1002/adma.201601816/abstract>

173. Smith-Verdier P, Garcia-Blanco S. Redetermination of the structure of anhydrous zinc metaborate $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$. *Z Für Krist - Cryst Mater*. 1980;151(1-2):175-7.
174. Harrison DE. Lamellar glass-crystal structures in the system $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$. *J Cryst Growth* [Internet]. 1 janv 1968 [cité 18 oct 2018];3-4:674-8. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024868902431>
175. Harrison DE, Hummel FA. Phase Equilibria and Fluorescence in the System Zinc Oxide-Boric Oxide. *J Electrochem Soc* [Internet]. 9 janv 1956 [cité 18 oct 2018];103(9):491-8. Disponible sur: <http://jes.ecsdl.org/content/103/9/491>
176. Martinez-Ripoll M, Martínez-Carrera S, García-Blanco S. The crystal structure of zinc diborate ZnB_4O_7 . *Acta Crystallogr B* [Internet]. 15 mars 1971 [cité 25 janv 2018];27(3):672-7. Disponible sur: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a08114>
177. Winkler B, Castellanos Guzman AG, Wiehl L, Bayarjargal L, Milman V. Structure, elasticity, thermodynamics and high pressure behavior of ZnB_4O_7 and CdB_4O_7 . *Solid State Sci*. 1 août 2012;14(8):1080-5.
178. Chen X, Xue H, Chang X, Zhang L, Zhao Y, Zuo J, et al. Syntheses and crystal structures of the α - and β -forms of zinc orthoborate, $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$. *J Alloys Compd*. 30 nov 2006;425(1):96-100.
179. Khalili P, Tshai KY, Hui D, Kong I. Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Compos Part B Eng*. 1 avr 2017;114:101-10.
180. Duncan TM, Douglass DC. On the ^{31}P chemical shift anisotropy in condensed phosphates. *Chem Phys*. 1 juill 1984;87(3):339-49.
181. Grimmer AR, Müller D, Gözel G, Kniep R. Multinuclear (^{11}B , ^{31}P) MAS NMR spectroscopy of borophosphates. *Fresenius J Anal Chem*. 1 févr 1997;357(5):485-8.
182. Weil M. The high-temperature modification of zinc catena-polyphosphate, $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$. *Acta Crystallogr Sect C*. 1 févr 2004;60(2):i20-2.
183. Palavit G, Mercier C, Montagne L, Drache M, Abe Y. Chemical Reactions of Ultraphosphate Glasses with Water at Various Temperatures. *J Am Ceram Soc*. 1 juin 1998;81(6):1521-4.
184. Brow RK, Tallant DR, Myers ST, Phifer CC. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *J Non-Cryst Solids* [Internet]. 1 nov 1995 [cité 12 juin 2017];191(1):45-55. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309395002898>
185. Tischendorf B, Otaigbe JU, Wiench JW, Pruski M, Sales BC. A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1 avr 2001;282(2):147-58.
186. Walter G, Hoppe U, Vogel J, Carl G, Hartmann P. The structure of zinc polyphosphate glass studied by diffraction methods and ^{31}P NMR. *J Non-Cryst Solids* [Internet]. 1 mars 2004 [cité 9 juin 2017];333(3):252-62. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309303009712>
187. Roming M, Feldmann C, Avadhut YS, der Günne JS. Characterization of Noncrystalline Nanomaterials: NMR of Zinc Phosphate as a Case Study. *Chem Mater*. 23 sept 2008;20(18):5787-95.

188. Bataille T, Bénard-Rocherullé P, Louër D. Thermal Behavior of Zinc Phenylphosphonate and Structure Determination of γ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ from X-Ray Powder Diffraction Data. *J Solid State Chem.* 1 oct 1998;140(1):62-70.
189. Hung I, Howes AP, Parkinson BG, Anupold T, Samoson A, Brown SP, et al. Determination of the bond-angle distribution in vitreous B_2O_3 by 11B double rotation (DOR) NMR spectroscopy. *J Solid State Chem.* 1 sept 2009;182(9):2402-8.
190. Jarboui A, Rhaeim AB, Hlel F, Guidara K, Gargouri M. NMR study and electrical properties investigation of $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Ionics.* 1 févr 2010;16(1):67-73.
191. B.E. Robertson, C. Calvo. Crystal structure of α - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J Solid State Chem.* 1 janv 1970;1(2):120-33.
192. Calvo C. The crystal structure and phase transition of β - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Can J Chem.* 1 mai 1965;43(5):1147-53.
193. Stöger B, Weil M, Dušek M. The $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transitions of $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ revisited: existence of an additional intermediate phase with an incommensurately modulated structure. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater.* 1 juin 2014;70(3):539-54.
194. Kishioka A, Itatani K, Kinoshita M. Phase Change during Heating of Ammonium Zinc Phosphate Prepared by Homogeneous Precipitation Method. *J Ceram Assoc Jpn.* 1985;93(1082):606-11.
195. Kwak HT, Srinivasan P, Quine J, Massiot D, Gan Z. Satellite transition rotational resonance of homonuclear quadrupolar spins: magic-angle effect on spin-echo decay and inversion recovery. *Chem Phys Lett.* 17 juill 2003;376(1):75-82.
196. Yesinowski JP. Magnetization-recovery experiments for static and MAS-NMR of $I=3/2$ nuclei. *J Magn Reson.* 1 mai 2006;180(1):147-61.
197. Deschamps M, Fayon F, Hiet J, Ferru G, Derieppe M, Pellerin N, et al. Spin-counting NMR experiments for the spectral editing of structural motifs in solids. *Phys Chem Chem Phys.* 21 févr 2008;10(9):1298-303.
198. Smith P, Garcia-Blanco S, Rivoir L. A new structural type of metaborate anion. *Z Für Krist - Cryst Mater.* 1 oct 1961;115(5-6):460-3.
199. Huppertz H, Heymann G. Multianvil high-pressure/high-temperature preparation, crystal structure, and properties of the new oxoborate β - ZnB_4O_7 . *Solid State Sci [Internet].* 1 févr 2003 [cité 31 janv 2018];5(2):281-9. Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255802000572>

Annexes

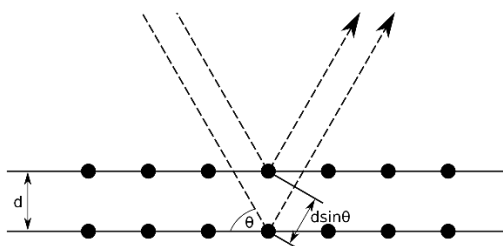
i. Techniques de caractérisation complémentaires à la RMN

Diffraction de rayons X sur poudre

Le principe de la diffraction de rayons X sur poudre est d'envoyer un faisceau de photons appelés rayons X sur un échantillon sous forme de poudre. Le faisceau est alors « diffracté » par les atomes de la poudre analysée. Un détecteur vient mesurer la quantité de photons sur une gamme d'angles. En mesurant cet angle l'espacement entre deux atomes peut alors être déterminé grâce à la loi de Bragg :

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

avec d la distance entre deux plans cristallographiques, 2θ l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'ondes des rayons X.



Cette technique est très efficace pour les matériaux cristallins qui possèdent un ordre à moyenne distance. En revanche les diffractogrammes obtenus dans le cas de matériaux amorphes est peu informatif car il n'y aura pas de pics de diffraction mais un signal très large.

Dans cette étude les analyses par DRX sur poudre ont été réalisées à l'aide de l'appareil D8 Advance de la société Bruker (Figure i-1a). Les analyses ont été réalisées avec des angles 2θ de 10° à 60° par pas de $0,02^\circ$ avec un temps d'exposition de 0,5 s. L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide de la base PDF-4+ 2020 de l'ICDD.

Par ailleurs les diffractogrammes obtenus en chauffant l'échantillon in-situ ont été réalisés avec l'appareil D8 Advance de la société Bruker équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200N.

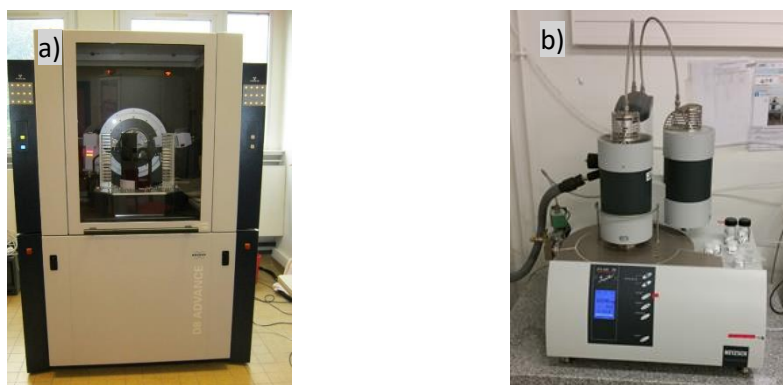


Figure i-1 : a) Appareil de diffraction de rayons X (Bruker D8 Advance) b) Appareil de TGA-DSC (NETZSCH STA 449F1 Jupiter).

Analyses thermiques

Parmi les analyses thermiques il est possible de réaliser des Analyses ThermoGravimétriques (TGA) et des analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

Dans le cas de l'ATG, l'appareil porte l'échantillon à une température donnée en respectant une rampe et/ou un plateau. Pendant cette montée en température l'appareil mesure la perte de masse de l'échantillon. La qualité de l'interprétation va donc dépendre de la précision de l'appareil pour contrôler le temps, la température et la mesure de la masse. C'est pour cette raison qu'une courbe d'étalonnage est réalisée au préalable. L'atmosphère peut être contrôlée. Cette technique permet de quantifier des pertes de masse et ainsi de repérer les températures associées aux évènements.

Dans le cas de la DSC, ce sont des échanges de chaleur entre l'échantillon d'intérêt et un de référence qui sont mesurés. Cette technique est utilisée pour mettre en évidence des réactions endo- et exothermiques comme par exemple des transitions de phase, les températures de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion... Lors d'une fusion l'échantillon va absorber de la chaleur (réaction endothermique) alors que pendant la cristallisation l'échantillon va céder de la chaleur (réaction exothermique).

Dans cette étude les expériences d'ATG et de DSC ont été réalisées à l'aide de l'appareil NETZSCH STA 449F1 Jupiter (Figure i-1b). Les expériences ont été réalisées sous flux d'azote dans un four en acier. L'échantillon d'environ 5 mg pour les retardateurs de flamme est posé dans un creuset en rhodium-platine. Puis il est chauffé jusqu'à 1 000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

ii. Effets de l'orientation du stator sur l'échantillon ZBH en RMN ^{11}B

Du fait de sa sensibilité et de son grand nombre de bandes de rotation, l'échantillon ZBH a été utilisé tout au long de cette étude pour régler l'orientation du stator à l'angle magique lors de l'observation du noyau ^{11}B . Expérimentalement le stator est orienté à l'angle « magique » par rapport au champ magnétique statique B_0 lorsque l'intensité des bandes de rotation des transitions satellites et donc leur nombre est maximal. En effet, la contribution de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre ne contribue plus à leur élargissement lorsque le terme $3 \cos^2 \theta - 1$ s'annule à l'angle magique comme expliqué au paragraphe A.1.3.5. Sur la Figure ii-2 sont représentés les spectres RMN ^{11}B de ZBH qui mettent en évidence son comportement atypique.

Dans une première expérience l'orientation du stator est ajustée de telle façon que l'intensité des bandes de rotation des transitions satellites soit maximisée (Figure ii-2c). Alors on considère que le stator est orienté à l'angle magique ($54,74^\circ$). On ne distingue qu'une seule entité $^{[4]}\text{B}$ (Figure ii-2d). Dans la seconde expérience, l'orientation du stator est ajustée de telle façon que la résolution des entités $^{[4]}\text{B}$ soit maximisée (Figure ii-2b). Les bandes de rotation des transitions satellites sont alors élargies et ainsi leur intensité est réduite (Figure ii-2a). Dans cette expérience le stator n'est plus orienté à l'angle magique. Connaissant les paramètres quadripolaires des entités $^{[4]}\text{B}$ il est possible de remonter par simulation du spectre à l'orientation du stator. Dans cette expérience le stator est orienté à $55,24^\circ \pm 0,05^\circ$ soit décalé de $0,50^\circ$ par rapport à l'angle magique.

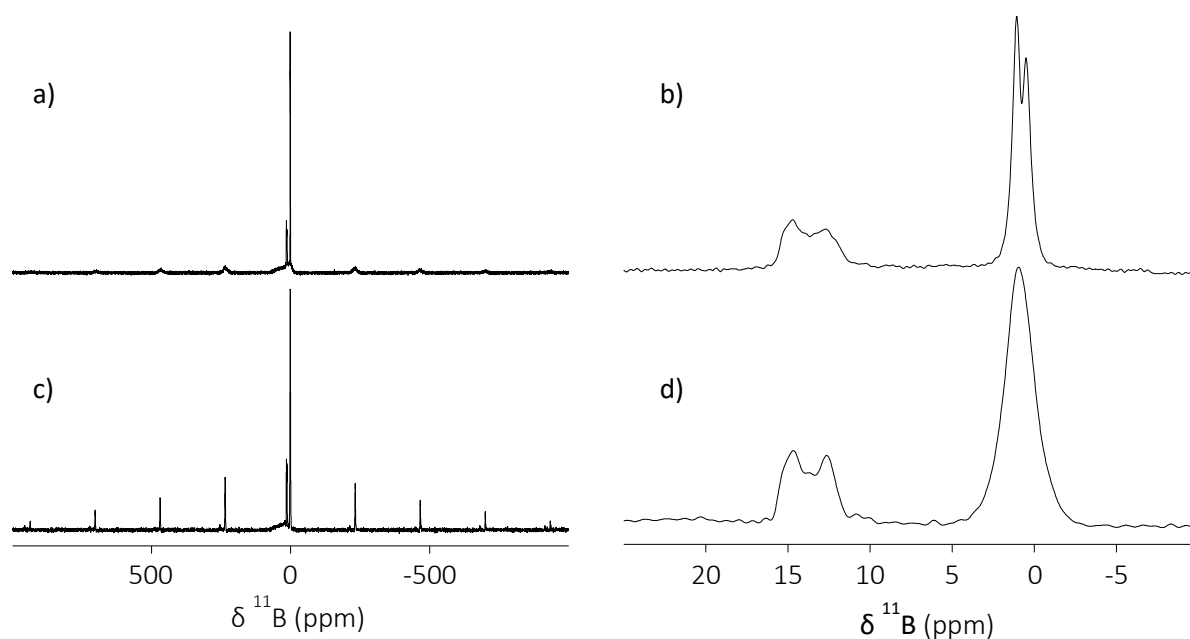


Figure ii-2 : Spectres RMN 1D ^{11}B de ZBH avec le stator a) et b) désaxé de l'angle magique et c) et d) orienté selon l'angle magique. Les spectres b) et d) sont des agrandissements des spectres a) et c) respectivement. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d1 = 30 \text{ s}$; $\pi/8$; $\nu_{\text{rot}} = 60 \text{ kHz}$; $ns = 8$; découplage ^1H : 15 kHz ; $\varnothing_{\text{rotor}} = 1,3 \text{ mm}$.

Des mesures de temps de relaxation transversale (T_2) par séquence d'écho de spin et de relaxation longitudinale (T_1) par saturation-récupération ont été acquises dans les deux orientations du stator. Cela a permis de caractériser ce comportement. Les temps de relaxation transversale et longitudinale des entités $^{[4]}\text{B}$ augmente de façon significative lorsque le stator n'est plus orienté à l'angle magique. En revanche le phénomène est inversé pour l'environnement $^{[3]}\text{B}$.

Tableau ii-1 : Temps de relaxation transversale des différentes entités $^{[v]}\text{B}_z$ selon l'orientation du stator.

$^{[v]}\text{B}_z$	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	T_1 on MA (s)	T_1 off MA (s)	T_2 on MA (ms)	T_2 off MA (ms)
$^{[4]}\text{B}_1$	0,70	670	0,75	7	11	0,5	1,0 et 4,0
$^{[4]}\text{B}_2$	1,41	460	0,40	7	10	0,8	2,7
$^{[3]}\text{B}$	16,0	2,52	0,25	13	9	7	2,3

L'explication de ce comportement a été donnée par Kwak et al. (195). L'orientation du stator peut avoir, avec certains composés, un effet important sur les temps de relaxation transversale et longitudinale en présence d'une interaction dipolaire homonucléaire. La constante quadripolaire des entités ^{14}B étant faible, il y a un recouvrement spectral de leurs transitions centrale et satellite. Ainsi ce recouvrement conduit à un recouplage de l'interaction dipolaire homonucléaire et à une diminution du temps de relaxation transversale du fait d'un phénomène de résonance rotationnelle. La résolution des entités ^{14}B est donc diminuée. Ceci est d'autant plus important que la vitesse de rotation est importante car la bande de rotation isotrope de la transition satellite augmente et par conséquent le recouvrement spectral avec la transition centrale aussi. Ainsi plus la vitesse de rotation est importante plus l'élargissement de la transition centrale est important. Cet élargissement n'est pas observé sur l'entité ^{13}B car, du fait de sa forte interaction quadripolaire la transition centrale et la transition satellite ont un déplacement chimique induit (QIS) de signe opposé ce qui empêche un recouvrement spectral. Hors angle magique la transition satellite s'élargie et vient partiellement recouvrir la transition centrale, réintroduisant un effet de résonance rotationnelle entre la transition satellite d'un atome et la transition centrale d'un atome voisin.

Avec cet échantillon, le choix de l'orientation du stator va dépendre du but recherché. Si l'on souhaite réaliser des expériences avec un stator orienté à l'angle magique il faudra optimiser l'intensité et le nombre de bandes de rotation. Si l'on souhaite gagner en résolution sur les entités ^{14}B sur cet échantillon il ne faut pas orienter le stator exactement à l'angle magique mais le décaler légèrement ($0,5^\circ$). Des études ont utilisé ce comportement afin de réaliser des expériences qui requièrent un long temps de relaxation transversale (196,197).

iii. Caractérisation des polycristaux du système ZnO-B₂O₃

Afin de garantir l'attribution des spectres RMN ¹¹B des échantillons de ZBH chauffés de 20 à 1 100 °C, il est utile de produire des phases pures et de les caractériser. Trois phases cristallines, repérés lors de l'attribution des diffractogrammes, ont été recherchées : Zn₄B₆O₁₃, ZnB₄O₇ et Zn₃(BO₃)₂. Voici les informations fournies par la littérature concernant la synthèse de ces cristaux.

La phase Zn₄B₆O₁₃ a été obtenue et caractérisée par Smith (173,198) et plus récemment par Jiang (172). Smith ne décrit pas le mode opératoire suivi pour obtenir ce cristal. Jiang indique avoir chauffé les poudres à 800 °C pendant 3 jours.

La phase α-ZnB₄O₇ a été obtenue et caractérisée par Martinez-Ripoll puis Winkler (176,177). Martinez-Ripoll a obtenu des monocristaux par méthode des flux et Winkler par transport en phase vapeur. La phase β-ZnB₄O₇ est une phase obtenue à haute pression (199).

Les deux phases α-Zn₃(BO₃)₂ et β-Zn₃(BO₃)₂ ont été obtenues et caractérisées par Chen (178). Celui-ci a obtenu la phase α en chauffant les précurseurs à 800 °C pendant 2 jours puis en descendant par deux paliers à 750 et 500 °C. Il a obtenu la phase β en chauffant à 650 °C pendant 2 semaines.

Pour réaliser les synthèses de la poudre, l'acide borique H₃BO₃ (Sigma-Aldrich ≥ 99,5 %) et l'oxyde de zinc ZnO (Alfa Aesar > 99,0 %) ont été finement broyés. Les mélanges (4 à 10 g) placés dans des creusets en alumine ont été chauffés à 800 °C (rampe 1 °C/min) puis sont restés à cette température pendant 3 jours. Les poudres chauffées ont été sorties du four 1 fois par jour pour être broyées afin d'augmenter les chances de cristallisation. Les échantillons obtenus sont des poudres blanches. Des calculs de perte de masse ainsi que des diffractogrammes et des spectres RMN 1D ¹¹B et ⁶⁷Zn ont été réalisés sur ces échantillons (Figure iii-4 et Figure iii-5).

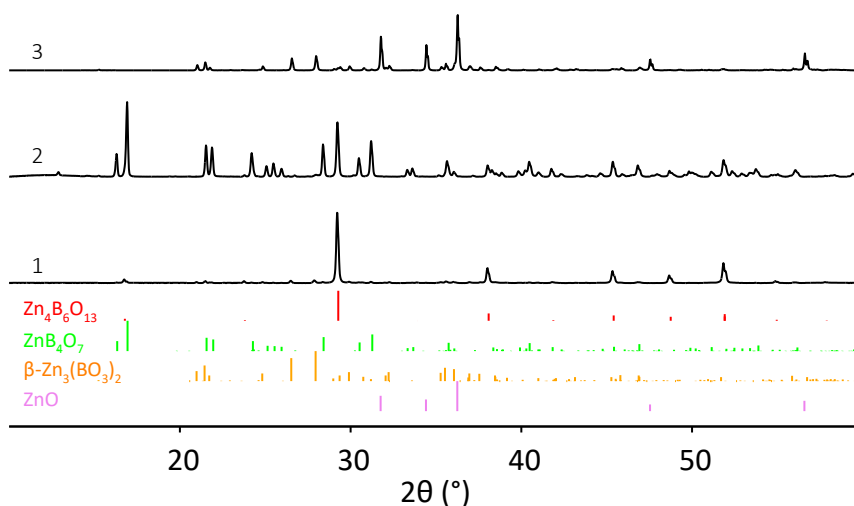


Figure iii-3 : Diffractogrammes des 3 composés préparés.

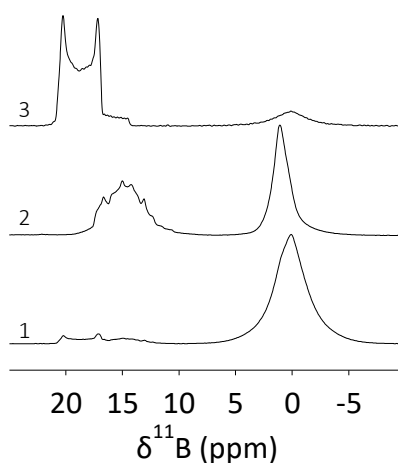


Figure iii-4 : Spectres RMN 1D ^{11}B des 3 composés synthétisés. Paramètres expérimentaux : $B_0 = 18,8 \text{ T}$; $d_1 = 30 \text{ s}$; $\pi/8$; $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$; $ns = 16$; $\phi_{\text{rotor}} = 3,2 \text{ mm}$.

Les diffractogrammes (Figure iii-3) montrent que les échantillons obtenus sont bien cristallisés ce qui facilite le travail d'identification des phases. La première synthèse a permis d'obtenir la phase $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. La deuxième a permis d'obtenir les phases $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ et $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. Et la troisième les phases $\beta\text{-Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ et ZnO . L'ensemble des phases en présence sont reportées dans le Tableau iii-2.

Les spectres RMN ^{11}B des produits obtenus (Figure iii-4) présentent deux types d'environnement $^{[3]}\text{B}$ et $^{[4]}\text{B}$. Grâce aux diffractogrammes et à la structure des différentes phases cristallines il est possible d'attribuer les différents pics obtenus par RMN. Il est ainsi possible de déterminer les paramètres RMN de chaque phase cristalline.

Tableau iii-2 : Pertes de masse et nature des phases majoritaires (M) et minoritaires (m) obtenues dans les trois synthèses.

synthèse	%molaire		$\Delta m/m$ (%)	phases cristallines
	ZnO	B ₂ O ₃		
1	57	43	6,9	M : Zn ₄ B ₆ O ₁₃ (01-076-0917) m : β -Zn ₃ (BO ₃) ₂ (04-013-5153) et α -ZnB ₄ O ₇ (04-009-2375)
2	33	67	6,1	M : Zn ₄ B ₆ O ₁₃ (01-076-0917) et α -ZnB ₄ O ₇ (04-009-2375) m : β -Zn ₃ (BO ₃) ₂ (04-013-5153)
3	75	25	0,3	M : β -Zn ₃ (BO ₃) ₂ (04-013-5153) et ZnO (04-003-2106) m : Zn ₄ B ₆ O ₁₃ (01-076-0917)

La phase majoritaire riche en bore dans le produit 3 est essentiellement β -Zn₃(BO₃)₂, et cette phase est composée uniquement d'environnements ^[3]B (178). Il est possible d'affirmer que sur le spectre n°3, la raie caractéristique d'une entité ^[3]B avec un paramètre d'asymétrie η faible est caractéristique de la phase β -Zn₃(BO₃)₂.

La phase majoritaire dans le produit 1 est essentiellement Zn₄B₆O₁₃ et cette phase est composée d'un environnement ^[4]B (172). Il est possible d'affirmer que sur le spectre n°1, la raie caractéristique d'une entité ^[4]B est caractéristique de la phase Zn₄B₆O₁₃.

Dans le produit 2 il y a deux phases majoritaires (Zn₄B₆O₁₃ et α -ZnB₄O₇) mais connaissant la signature RMN de la phase Zn₄B₆O₁₃ il est possible d'en déduire la signature RMN de la phase α -ZnB₄O₇. De plus sa structure est composée de deux entités ^[3]B et deux entités ^[4]B (177).

Tableau iii-3 : Paramètres des spectres ¹¹B des phases cristallines dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz), le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop. rel., ± 2 %).

phase cristalline	^[4] B _z	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	prop. rel. (%)	^[3] B _z	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	prop. rel. (%)
β -Zn ₃ (BO ₃) ₂	-	-	-	-	^[3] B	21,46	2,72	0,1	100
Zn ₄ B ₆ O ₁₃	^[4] B	0,12	3,1	100	-	-	-	-	-
α -ZnB ₄ O ₇	^[4] B	1,01	1,5	45	^[3] B ₁	16,61	2,57	0,3	25
					^[3] B ₂	18,19	2,70	0,2	30

Sur les spectres RMN les phases minoritaires déterminées par DRX sont aussi observées.

Ces synthèses ainsi que les analyses par DRX et par RMN ont permis de remonter aux paramètres RMN de chaque phase cristalline. Ceux-ci sont reportés dans le Tableau iii-3.

Des spectres RMN ^{67}Zn en statique et en rotation à haute vitesse ont pu être réalisés à 21,1 T. Il faut noter que le composé 3 ne donne pas d'informations utiles car ZnO est majoritaire et cache les autres signaux. Le spectre du composé 2 est lui aussi difficilement exploitable car il représente 2 phases majoritaires.

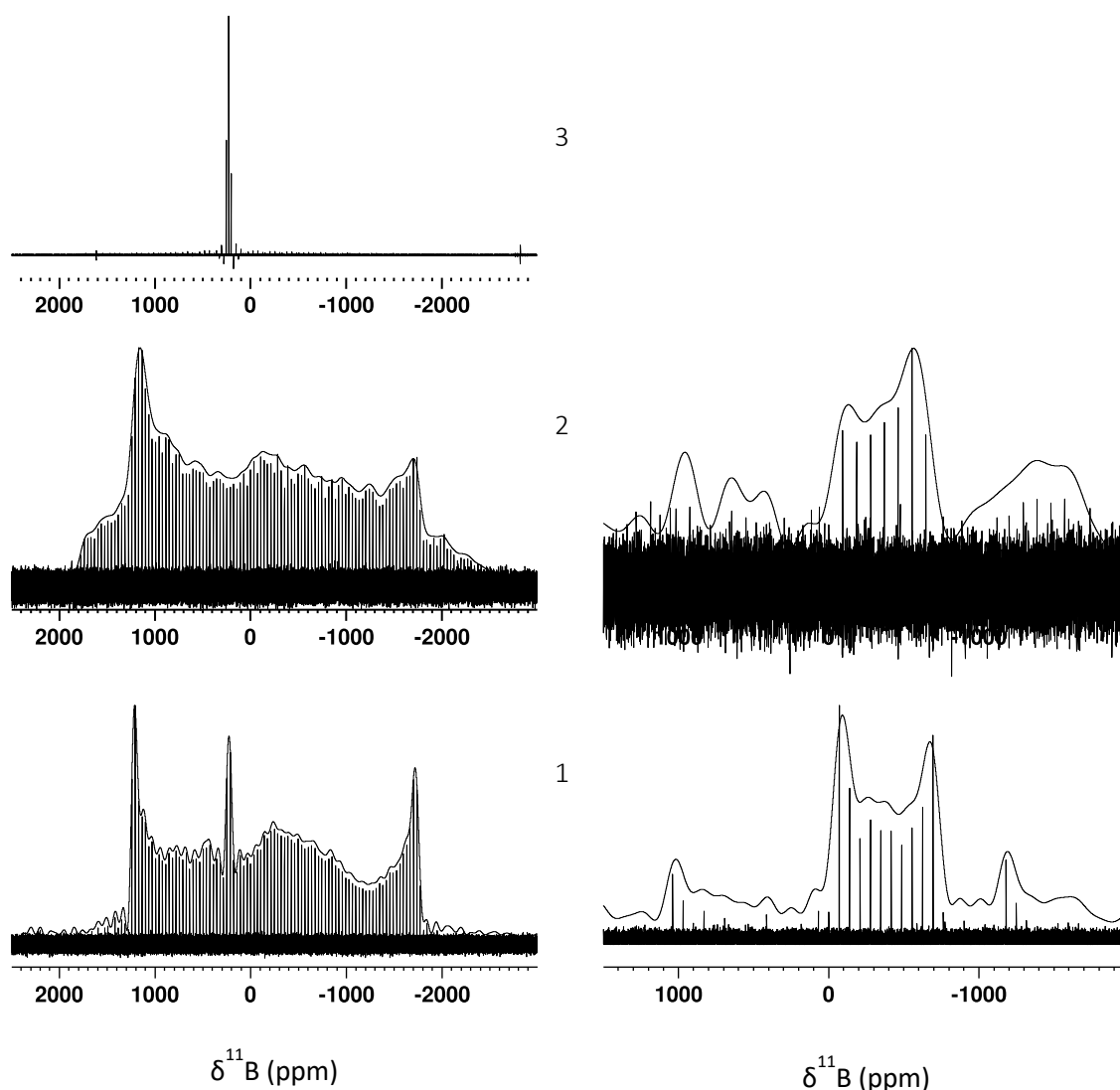


Figure iii-5 : Spectres RMN 1D ^{67}Zn QCPMG des 3 composés préparés avec à gauche en statique et à droite en rotation. Paramètres expérimentaux (statique) : $B_0=21,1$ T ; séq. = QCPMG ; $d1 = 1$ s ; $\nu_{\text{rot}} = 0$ kHz ; $ns = 16k-32k$; $\tau_{\text{echo}} = 50$ μs ; nb. echo = 500 ; $\phi_{\text{rotor}} = 7$ mm. Paramètres expérimentaux (en rotation) : $B_0 = 21,1$ T ; séq. = QCPMG ss-DFS ; $d1 = 1$ s ; $\nu_{\text{rot}} = 62,5$ kHz ; $ns = 32k-74k$; $\tau_{\text{echo}} = 50$ μs ; nb. echo = 500 ; $\phi_{\text{rotor}} = 1,3$ mm.

Les paramètres de $\alpha\text{-ZnB}_4\text{O}_7$ sont certainement très proches de ceux de $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. D'après leur structure cristalline ces deux phases possèdent des atomes de zinc en configuration tétraédrique. Donc malgré l'acquisition de spectres à haut champ et à deux vitesses il n'est pas possible de décomposer le spectre du composé 2. L'utilisation d'un champ magnétique plus intense permettrait peut-être de mieux séparer les raies de chaque phase.

Tableau iii-4 : Paramètres du spectre ^{67}Zn de $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ dont le déplacement chimique (δ_{iso} , ± 5 ppm), la constante quadripolaire (C_Q , $\pm 0,1$ MHz) et le paramètre d'asymétrie (η_Q , $\pm 0,1$).

phase cristalline	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
$\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	170	17,4	0,0

iv. Paramètres de décomposition des spectres RMN ^{31}P des mélanges

APP/ZBH

Tableau iv-5 : Paramètres de décomposition des spectres RMN ^{31}P du mélange 70APP-30ZBH pour différentes températures, dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), le rapport gaussien/lorentzien (G/L, $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop rel., ± 2 %).

température (°C)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	G/L	prop. rel. (%)
200	1,0	0,3	1,0	1,5
	-1,5	6,5	1,0	11
	-10,2	8,7	1,0	27
	-8,5	1,0	1,0	0,7
	-10,9	1,0	1,0	0,5
	-14,0	1,0	1,0	0,3
	-18,2	0,5	0,0	0,7
	-19,2	1,0	0,0	2,8
	-21,5	0,9	0,2	31
	-22,5	0,7	0,2	20
	-23,4	0,8	0,2	4,4
350	-1,9	2,0	1,0	3,1
	-8,5	1,0	1,0	1,1
	-10,9	1,0	1,0	0,7
	-12,2	1,0	1,0	0,9
	-20,5	6,2	0,2	4,6
	-22,5	0,7	0,2	0,1
	-26,4	0,2	0,6	7,5
	-29,8	0,5	0,0	55
	-34,2	0,6	0,6	9
	-34,8	0,4	0,9	5
	-34,5	0,6	0,0	13

400	-0,5	1,0	1,0	1,8
	-8,5	1,0	1,0	0,5
	-10,9	1,0	1,0	1,0
	-12,2	1,0	1,0	0,7
	-20,5	6,2	0,2	6
	-25,7	0,2	1,0	0,5
	-26,5	0,2	0,8	7
	-27,2	0,2	1,0	0,6
	-29,8	0,3	0,0	55
	-34,3	0,6	0,8	10
	-34,8	0,4	1,0	3,8
	-35,5	0,6	0,3	13
500	-20,5	6,2	0,2	3,5
	-25,7	0,2	1,0	0,5
	-26,4	0,2	0,6	9
	-27,2	0,2	1,0	0,7
	-29,8	0,3	0,0	56
	-34,2	0,6	0,8	10
	-34,8	0,4	1,0	5
	-35,5	0,6	0,3	14
600	0,1	0,5	0,0	0,4
	-25,8	0,6	1,0	0,8
	-26,5	0,4	1,0	7
	-27,2	0,5	1,0	0,7
	-29,8	0,4	0,7	59
	-31,3	1,0	0,8	3,5
	-34,3	0,6	0,8	11
	-34,9	0,5	1,0	5
	-35,6	0,8	0,9	13

800	-0,7	0,5	0,0	0,4
	-25,8	0,6	1,0	1,1
	-26,4	0,5	1,0	7
	-27,2	0,5	1,0	0,8
	-29,9	0,6	0,7	61
	-34,3	0,7	0,8	12
	-35,0	0,5	1,0	3,1
	-35,6	1,0	0,9	15
1 000	-29,8	0,3	0,8	60
	-13,4	11,6	1,0	9
	-30,0	13,0	1,0	30
1 400	-31,0	20,0	1,0	57
	-34,5	17,0	1,0	31
	-44,0	16,0	1,0	12

Tableau iv-6 : Paramètres de décomposition des spectres RMN ^{31}P du mélange 30APP-70ZBH pour différentes températures, dont le déplacement chimique (δ_{iso} , $\pm 0,1$ ppm), la largeur à mi-hauteur (FWHM, $\pm 0,2$ ppm), le rapport gaussien/lorentzien (G/L, $\pm 0,1$) et les proportions relatives (prop rel., ± 2 %).

température (°C)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	G/L	prop. rel. (%)
200	1,0	0,3	1,0	0,1
	-1,5	6,5	1,0	12
	-10,2	8,7	1,0	31
	-8,3	1,0	1,0	0,7
	-10,9	1,0	1,0	0,3
	-14,0	1,0	1,0	1,1
	-18,2	0,5	0,0	2,0
	-19,2	1,0	0,0	8
	-21,4	0,9	0,0	22
	-22,5	0,7	0,0	13
	-23,5	0,8	0,0	10
350	-12,2	8,0	0,0	12
	-21,5	8,0	0,0	21
	-29,9	1,4	0,0	42
	-32,7	10,0	0,0	25
400	-12,2	8,0	0,0	8
	-21,5	8,0	0,0	14
	-30,0	1,4	0,0	45
	-32,7	10,0	0,0	33
500	4,0	9,0	0,0	25
	-10,0	8,0	0,0	9
	-21,5	8,0	0,0	6
	-29,9	1,3	0,0	43
	-32,7	10,0	0,0	18
600	3,9	0,4	0,6	23
	-5,9	1,0	0,0	4
	-6,9	1,0	0,0	1,7

	-10,2	0,8	0,0	1,1
	-12,2	8,0	0,0	2,3
	-21,5	8,0	0,0	5
	-30,1	1,1	0,0	44
	-32,7	10,0	0,0	19
800	4,0	0,3	1,0	20
	-14,9	0,4	1,0	4
	-16,0	0,5	1,0	23
	-18,9	0,4	1,0	23
	-21,0	0,4	1,0	4
	-21,1	0,4	1,0	23
	-29,9	0,5	1,0	3
1 000 blanc	3,9	0,3	1,0	23
	-14,9	0,5	1,0	7
	-16,1	0,5	1,0	21
	-18,9	0,5	1,0	23
	-21,0	0,4	1,0	7
	-21,1	0,4	1,0	20
1 000 transparent	-	-	-	-
1 400	4,3	9,8	1,0	19
	-6,3	12,0	1,0	31
	-14,5	19,0	1,0	50

v. Articles publiés dans le cadre de cette étude



molecules



Review

Solid State NMR: A Powerful Tool for the Characterization of Borophosphate Glasses

Grégory Tricot ^{1,*}, Lazzat Alpysbay ¹ and Bertrand Doumert ²

¹ Université de Lille, CNRS, UMR 8516-LASIR-Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, F-59000 Lille, France; lazzat.alpysbay.etu@univ-lille.fr

² Université de Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, FR 2638-IMEC-Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France; bertrand.doumert@univ-lille.fr

* Correspondence: gregory.tricot@univ-lille.fr

Received: 14 December 2019; Accepted: 15 January 2020; Published: 20 January 2020



Abstract: This review will show how solid state nuclear magnetic resonance (NMR) has contributed to a better understanding of the borophosphate glass structure. Over the last fifteen years, 1D and 2D magic angle spinning (MAS)-NMR has been used to produce key information about both local and medium range organization in this type of glass. After a brief presentation on borophosphate glasses, the paper will focus on the description of the local order of phosphate and borate species obtained by 1D ³¹P- and ¹¹B-MAS-NMR experiments, with a special emphasis on the improvements obtained at high magnetic fields on the borate speciation description. The last part of this review will show how correlation NMR provided new insights into the intermediate length scale order. Special attention will be paid to the quantitative data retrieved from ¹¹B/³¹P REDOR-based NMR sequences and to the qualitative connectivity schemes observed on the 2D ¹¹B/³¹P maps edited with the heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC) NMR techniques.

Keywords: MAS-NMR; glasses; borophosphate; structure

Journal of Non-Crystalline Solids 548 (2020) 120325



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol



Advanced solid state 1D/2D NMR investigation of the B₂O₃-Zn(PO₃)₂ glasses

Bertrand Doumert ^{a,b}, Florent Lecomte ^a, Grégory Tricot ^{a,*}



^a Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIR - Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, F-59000 Lille, France

^b Univ. Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, FR 2638 - IMEC - Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Boro-phosphate glasses
Properties
Correlation NMR

ABSTRACT

In order to understand how the B₂O₃ insertion alters the structure and properties of the widely used zinc metaphosphate glass composition, advanced 1D/2D solid state MAS-NMR techniques were applied in this contribution to B₂O₃-Zn(PO₃)₂ glasses. High field (18.8 T) 1D NMR experiments allowed for a detailed characterization of the borate local order but did not provide much information about the phosphate speciation. We show how a set of 2D correlation NMR techniques could be applied to obtain additional data. First, ¹¹B 2D DQ-SQ NMR spectra were edited to monitor the formation of the borate network through ¹¹B-Oe ¹¹B linkages. In a second time, ³¹B(³¹P) ρ-HMQC technique was applied to characterize the formation of ¹¹B-Oe ³¹P bonds and to provide additional information used to decompose the 1D ³¹P MAS-NMR experiments. This first 1D/2D NMR analysis of the B₂O₃-Zn(PO₃)₂ line was finally used to construct a structural model which shed light upon the glass transition temperature non-linear evolution.

Apport de la RMN 1D/2D à l'étude de systèmes inorganiques boratés : caractérisation structurale du réseau vitreux borophosphate et réactivité des retardateurs de flamme APP-ZBH

Résumé :

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est devenue une technique incontournable pour caractériser les matériaux inorganiques oxydes. Ces dernières années, la résolution des spectres RMN a été significativement améliorée par le développement de spectromètres de plus en plus puissants. Dans le contexte Lillois, cette amélioration de la résolution a particulièrement bénéficié aux études sur les matériaux boratés synthétisés par les différentes équipes de recherche de l'université. L'objectif de cette thèse est de soutenir le développement des études par RMN sur les matériaux boratés préparés localement en montrant notamment les apports des techniques de RMN de corrélation. Deux types de matériaux ont ainsi été sélectionnés pour l'étude : les verres de borophosphate de zinc préparés au LASIRE et les systèmes retardateurs de flamme à base de borate de zinc hydraté et de polyphosphate d'ammonium préparés à l'UMET.

Les matériaux vitreux étudiés sont des borophosphates de zinc de composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, connus pour leur faible température de transition vitreuse (T_g) et leur bonne durabilité chimique. Les analyses par spectroscopie RMN avancée ^{11}B et ^{31}P 1D/2D ont permis de relier l'effet de formateur mixte observé sur la T_g avec la structure du réseau vitreux.

Les systèmes de retardateur de flamme basés sur le borate de zinc hydraté (ZBH) et le polyphosphate d'ammonium (APP) sont couramment utilisés dans l'industrie. Les analyses par RMN 1D/2D de ce travail ont contribué à la compréhension du mécanisme de dégradation thermique de chaque composé dans un premier temps et à la compréhension de la réactivité entre les deux composés dans un second temps.

Mots-clés : RMN, ^{11}B , matériaux inorganiques, verre, retard au feu

Contribution of 1D/2D NMR to the study of zinc-based borated inorganic systems: structural characterization of borophosphate glass network and reactivity of APP-ZBH flame retardants

Abstract:

Solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy has become an essential technique for characterizing inorganic oxide materials. In recent years, the resolution of NMR spectra has been significantly improved by the development of increasingly powerful spectrometers. In the Lille context, this improvement in resolution has particularly benefited studies on borate materials synthesized by the university's various research teams. The aim of this thesis is to support the development of NMR studies on locally-prepared borate materials, in particular by demonstrating the benefits of correlation NMR techniques. Two types of materials have been selected for study: zinc borophosphate glasses prepared at LASIRE, and flame-retardant systems based on hydrated zinc borate and ammonium polyphosphate prepared at UMET.

The glassy materials studied are zinc borophosphates with the composition $x\text{B}_2\text{O}_3 - (50-x/2)\text{ZnO} - (50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$, known for their low glass transition temperature (T_g) and good chemical durability. Analyses by ^{11}B and ^{31}P 1D/2D advanced NMR spectroscopy linked the mixed-former effect observed on T_g with the structure of the glassy network.

Flame retardant systems based on hydrated zinc borate (ZBH) and ammonium polyphosphate (APP) are commonly used in industry. The 1D/2D NMR analyses in this work have contributed to understanding the thermal degradation mechanism of each compound in the first instance, and to understanding the reactivity between the two compounds in the second.

Key words: NMR, ^{11}B , inorganic material, glass, fire resist