



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34791 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/45**

(43) Date de publication :
02.01.2014

(21) N° Dépôt :
35012

(22) Date de Dépôt :
28.06.2012

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
Mohamed ZAHOUILY ; Abderrahim SOLHY ; Walid AMER

(74) Mandataire :
MOHAMED EL AMRANI

(54) Titre : **DESIGN ET SYNTHÈSE VIA UN PROCÉDÉ DE BIO-MINÉRALISATION DES PHOSPHATES MÉTALLIQUES HYBRIDES PRÉSENTANT DES PROPRIÉTÉS PHOTOLUMINESCENCES**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE U PROCÉDÉ DÉRIVE DE LA CHIMIE DOUCE POUR PRODUIRE DES PHOSPHATES MÉTALLIQUES DE FORMULE MPO_4 AVEC M SIGNIFIANT UN MÉTAL BIVALENT OU TÉTRAVALENT. SELON L'INVENTION, UNE SOURCE DE LIGAND PHOSPHATÉ (PO_3-4), EST D'ABORD MÉLANGÉE AVEC UN BIO-POLYMÈRE (POLYSACCHARIDES) ISSUS DE LA BIOMASSE COMME PAR EXEMPLE L'ALGINATE, LA PECTINE ET AUTRES, DANS UN SOLVANT POLAIRE POUR FORMER UN GEL HOMOGENE QUI SERA RÉTICULÉ DANS UNE SOLUTION DE SEL MÉTALLIQUE. L'HYDROGEL OBTENU EST DE PRÉFÉRENCE SÉCHÉ DANS DES CONDITIONS CLASSIQUES OU EN UTILISANT LE CO_2 SUPERCRITIQUE. LES MATÉRIAUX HYBRIDES OBTENUS SONT TRANSFORMÉS EN UN PHOSPHATE MÉTALLIQUE VIA UN TRAITEMENT THERMIQUE. SELON LA PRÉSENTE INVENTION, LES PHOSPHATES MÉTALLIQUES PRÉPARÉS SONT NANO-STRUCTURÉS ET POREUX.

ABREGE

L'invention concerne un procédé dérivé de la *chimie douce* pour produire des phosphates métalliques de formule MPO_4 avec M signifiant un métal bivalent ou tétravalent. Selon l'invention, une source de ligand phosphaté (PO_4^{3-}), est d'abord mélangée avec un biopolymère (polysaccharides) issus de la biomasse comme par exemple l'alginate, la pectine et autres, dans un solvant polaire pour former un gel homogène qui sera réticulé dans une solution de sel métallique. L'hydrogel obtenu est de préférence séché dans des conditions classiques ou en utilisant le CO_2 supercritique. Les matériaux hybrides obtenus sont transformés en un phosphate métallique *via* un traitement thermique. Selon la présente invention, les phosphates métalliques préparés sont nano-structurés et poreux.

02 JAN 2014

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de synthèse des phosphates métalliques.

Ledit procédé rentre dans le développement de la *Chimie Durable*.

L'invention concerne également un procédé où les inventeurs étaient capables de contrôler la croissance en particulier la nano-structuration.

Les phosphates métalliques préparés dans cette invention peuvent être utilisés dans de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse hétérogène en raison de leur activité catalytique et de leurs caractéristiques contrôlables de manière indépendante (composition, taille, morphologie, état de surface et synergie avec les agents promoteurs).

ETAT DE L'ART

Les phosphates des métaux sont très intéressants parce qu'ils offrent un nombre considérable de structures qui peuvent donner des propriétés physiques originales (*A. Clearfield, Chem. Rev. 88, 1988, 125*). En effet, la grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre PO_4^{3-} qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique (*R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater. 4, 1992, 31*).

Ces matériaux sont très intéressants non seulement pour leurs propriétés magnétiques qui sont fonction du mode d'arrangement des différents cations mais aussi pour leur énorme utilisation dans plusieurs domaines : i) céramiques techniques, ii) pigments, iii) traitement de surface (phosphatation) et iv) également en optique non linéaire.

Les métallo-phosphates ou les phosphates métalliques, en particulier les phosphates de métaux de transition, sont connus pour être utilisés dans de nombreuses applications industrielles, spécifiquement la catalyse (*S. Sebt, M. Zahouily, H. B. Lazrek, J. A. Mayoral, D. J. Macquarrie. Current Org. Chem. 12, 2008, 203*). Ces matériaux favorisent les échanges d'ions, la conduction ionique et l'adsorption surfacique (*B. S.Morten, G. H. Rita, B. Anders, D. B. Andrew, R. J. Torben, Dalton Trans, 2005, 1 ; A. K. Cheetham, G. Fery, T. Loiseau, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 1999, 3268*).

Différents systèmes à base de phosphates métalliques ont été étudiés pour l'activation des alcanes légers (*Y. Takita, K. Sano, K. Kurosaki, N. Kawata, H. Nishiguchi, M. Ito, T. Ishihara, Appl. Catal. A 167, 1998, 49*). Les mêmes auteurs ont testé les phosphates de

Ni, Ag, Zn, Mg, Cr, Co, Mn, Cu et Sn dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène. Des phosphates de terres rares, tels que CePO₄, LaPO₄, YPO₄, PrPO₄, NdPO₄, GdPO₄, ErPO₄ et YbPO₄, ont également été testés de la même manière dans cette transformation chimique (*Y. Takita, K. Sano, T. Muraya, H. Nishiguchi, N. Kawata, M. Ito, T. Akbay, T. Ishihara, Appl. Catal. A 170, 1998, 23*). D'autres exemples ont rapportés dans la littérature des brevets (*B. J. Bertus, US Patent 4, 094, 819, 1978 ; B. J. Bertus, US Patent 3, 886, 090, 1975 ; D. L. Ripley, US Patent 4, 044, 066, 1977*). L'une des applications potentielles de ces phosphates concerne la catalyse pour la chimie fine. Le fait que les nano-structures soient communément beaucoup plus actifs que leur version massive a stimulé une vague de recherche vers le design et la conception d'objets à l'échelle nanoscopique en vue d'élargir son spectre d'applications émergentes.

Plusieurs techniques sont développées pour synthétiser ces phosphates. On cite notamment : i) la voie tous solide, ii) la précipitation et iii) la technique hydrothermale (*S. Boudin, A. Guesdon, A. Leclaire, M.-M Borel, Int. J. Inorg. Mat. 2, 2000, 561 ; M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, Chem. Soc. Rev., 38, 2009, 109 ; T. Miura, Y. Benino, R. Sato, T. Komatsu, J. Eur. Ceram. Soc. 23, 2003, 409 ; N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Ferey, A. K. Cheetham, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c, 1999, 387 ; H. Onoda, H. Matsui, I. Tanaka, Mat. Sc. Eng. B 141, 2007, 28*). Ces techniques présentent plusieurs inconvénients. En particulier, ces techniques sont peu flexibles surtout à l'échelle industrielle, et de ce fait, il est difficile d'obtenir ces phosphates métalliques dont les caractéristiques sont parfaitement contrôlées de manière indépendante.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention a notamment le mérite de remédier aux problèmes susmentionnés. Elle se reporte à des phosphates métalliques obtenus selon les modalités telles que définies dans la revendication 1 et dont les caractéristiques des cristallites sont parfaitement contrôlées.

L'invention concerne également un procédé permettant la production des phosphates métalliques. Avec la présente invention, leurs croissance est contrôlable à volonté et de manière indépendante au niveau de leur composition, forme, nano- et méso-structuration, taille des nano-cristallite, et de leur porosité. Outre leur nano- et méso-structuration, les phosphates obtenus sont bien cristallisés.

Selon un aspect de l'invention, la synthèse tous d'abord des matériaux hybrides organique/inorganique et qui ont la forme de billes micro-sphériques repose sur les mécanismes de gélification propres aux bio-polymères utilisés (polysaccharides). Ces polysaccharides ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette tendance de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions portées par les monomères de bio-polymères. Les sels métalliques jouent le rôle des agents réticulants.

Selon l'un des aspects de l'invention, la méthode de réticulation utilisée a un impact sur les propriétés physiques des billes ainsi que sur les poudres obtenues après traitement thermique, comme la nano-structuration, ou la porosité (*B. T. Stokke, K. I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa et K. Kajiwara, Macromolecules, 33, 2000, 1853*).

Pour mettre au point le protocole de préparation des billes, selon l'un des aspects de l'invention, nous avons effectué plusieurs expériences préliminaires, notamment pour déterminer le temps nécessaire et la concentration idéal en métal pour attendre la gélification totale du mélange *bio-polymère + source de phosphate* et les conditions expérimentales pour les étapes de lavage des billes hybrides.

Selon un aspect de l'invention, ce protocole expérimental dite par extrusion consiste à introduire par seringue le mélange contenant le bio-polymère et la source du phosphate dans un bain de sel métallique. Un pousse-seringue mécanique a été utilisé pour préparer les billes (hydrogels) de façon continue et sans l'intervention d'un opérateur.

Selon un mode préférentiel de l'invention, les billes sont laissées au repos dans le bain de sel métallique une dizaine d'heures, idéalement entre 1 heure à 3 heures. Les billes sont ensuite lavées plusieurs fois, de préférence trois fois.

Selon un aspect de l'invention, les billes sont calcinées à une température pour libérer la matrice inorganique.

Ainsi et selon l'état de la technique décrit précédemment, les matériaux obtenus sont caractérisés systématiquement par plusieurs techniques d'analyses.

Dans le texte qui suit, l'invention sera illustrée au moyen de quelques exemples :

Exemple 1 : Synthèse de phosphate de nickel1- Réactifs

Les réactifs utilisés dans cette invention sont produits commerciaux et ayant une pureté de 99%.

2- Appareils et techniques

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée à travers différentes techniques :

- Analyse thermogravimétrique,
- Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
- Diffraction des rayons X (DRX),
- Microscope électronique à transmission (MET),
- Microscope électronique à balayage (MEB).

***2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR
(Attenuated Total Reflexion)***

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée dans l'intervalle $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, grâce à un spectromètre « modèle FTLA2000-102 » commercialisé par la société ABB Bomem. Il est équipé d'un dispositif de mesure en ATR (Attenuated Total Reflexion) modèle Golden Gate, avec un cristal de diamant modèle Specac.

2-2- Diffraction des rayons-X

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons phosphatés ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre Bruker AXS D-8 en utilisant la raie K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ). Les paramètres cristallins ont été affinés sur ordinateur en utilisant le programme « TOPAS ».

2-3- Analyse thermogravimétrique

L'équipement utilisé pour l'analyse thermogravimétrique est le modèle « Q500 » de la société TA Instruments muni d'une nacelle en platine. L'ATG est calibrée en température et en masse. La température est calibrée en deux points en utilisant des standards certifiés ayant des points de Curie différents. Un point de Curie est une température précise à laquelle un matériau ferromagnétique perd son aimantation. La balance interne de l'ATG est calibrée en deux points distants sur la plage de travail en utilisant des masses certifiées. L'analyse des échantillons préparés a été effectuée sous air sec à débit constant. La montée de la température était d'environ 10°C/min, la précision des températures est +2 °C.

2-4- Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Cette technique permet une caractérisation microstructurale des matériaux qui fournit à la fois des renseignements relatifs à :

- la morphologie,
- la répartition des constituants,
- la cristallographique,
- la composition.

L'appareil utilisé lors de cette étude est « Quanta 200 » de la compagnie FEI et qui peut atteindre une résolution de 3,0 nm à 30 kV. Ce MEB est équipé d'un détecteur complet de microanalyse EDS de type EDAX qui permet d'analyser la composition locale d'un échantillon. Cette méthode permet de choisir la zone d'analyse dans l'image du MEB. La limite de détection est de l'ordre de 1000 à 5000 ppm (0,1 à 0,5 %) selon les éléments.

2-5- Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope utilisé dans ce travail est un Tecnai G20 twin (tension d'accélération : 120 keV) avec filament LaB6 et équipé d'une microanalyse EDS EDAX et d'un filtre en énergie Gatan (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy).

3- Mode opératoire de synthèse de phosphate de nickel

Des solutions aqueuses de précurseur de phosphore ont été préparées par dissolution de quantités différentes de la source de groupement PO_4 dans 100 ml d'un solvant polaire. Le bio-polymère a été ajouté à la solution de phosphate avec une concentration de 1% à 5% et agité pendant 1 heure à 3 heures. La solution de bio-polymère a été ajoutée goutte à goutte à température ambiante et sous pression atmosphérique à l'aide d'une seringue menée d'une aiguille de diamètre 0,8 mm, à une solution contenant la source de nickel et qui est sous agitation (100 à 200 rpm). Les micro-sphères formées sont abandonnées plusieurs heures pour la diffusion du maximum de métal et facilité par la suite la croissance du phosphate de nickel sur les fibrilles du bio-polymère. Les micro-sphères ainsi formées sont filtrées avec un tamis de 100 à 150 mesh, et rincées pour enlever l'excès de Ni^{2+} qui n'est pas diffusé. Ces perles ont été séchées puis calcinées pour libérer la matrice inorganique. Ces échantillons ont été soumis à diverses caractérisations.

4- Procédure de caractérisation

4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Fig.1-1. Analyse thermogravimétrique (ATG) des billes composites d'alginate/phosphate du nickel préparées : **(a)** : 25°C, **(b)** : 70°C.

L'analyse thermogravimétrique nous a permis de suivre le comportement thermique des deux matériaux a et b. La figure 1 montre une perte de la masse, due dans un premier temps au départ de la molécule d'eau physisorbée, située dans la région 40 – 170°C. La seconde perte correspond au départ de la molécule d'eau chimisorbée (l'eau de structure) vers une température de 180°C. Ainsi, la dégradation de la molécule d'alginate dans une plage de température comprise entre 250°C et 320°C. L'oxyde du nickel catalyse la dégradation du noir de carbone vers une température de 340°C. La perte totale de la masse des matériaux a et b est respectivement: 72 et 68%.

4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Fig.1-2. Spectre d'absorption IR-TF des billes composites d'alginate/phosphate de nickel préparées **(a)**: 25°C, **(b)** :70°C et calciné à 750°C pendant 4h **(c, d)**

Les spectres infrarouges à transformation de fourrier (F.T.I.R) des billes composites d'alginate/phosphate de nickel préparées à 25 et 70°C, montrent des bandes de phosphates vers 573 et 1014 cm^{-1} , ainsi une bande de la molécule d'eau vers 3430 cm^{-1} . Les bandes 1615 et 1438 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la fonction carboxylate et à la liaison C-H de la molécule d'alginate. Après la calcination de ces deux matériaux à 750°C pendant 4h, les spectres c et d montrent la disparition des bandes de la molécule d'eau et de la molécule d'alginate. Cependant d'autres bandes ont été apparues avec une intensité remarquable, cela montre le changement structural des deux matériaux dû à la calcination. Les nouvelles bandes apparues sont attribuées aux bandes de phosphates 525, 590, 645, 875, 982 et 1210 cm^{-1} .

4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Fig.1-3. Diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de nickel préparées **(a)**: 25°C, **(b)** :70°C et calciné à 750°C pendant 4h **(c, d)**

L'analyse par diffraction des rayons X des billes composites d'alginate/phosphate de nickel a révélé que les deux matériaux a et b correspondent respectivement aux structures suivantes : $\text{HNi}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$ et $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$. Alors que, dans les matériaux calcinés c et d, on a constaté la coexistence des deux phases dans chaque matériau avec des proportions variables. Dans le cas du matériau (c), la phase majoritaire est le phosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ et la phase minoritaire est l'oxyde de nickel NiO. Or, le matériau (d) a présenté l'inverse des proportions de phases du matériau (c).

4.4. Microscope électronique à balayage

Fig.1-4. Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des billes composites d'alginate/phosphate de nickel préparées **(a)**: 25°C, **(b)** :70°C et calciné à 750°C pendant 4h **(c, d)**.

Les clichés des billes composites d'alginate/phosphate de nickel préparées à 25 et 70°C ainsi leurs calcinations à 750°C pendant 4h, respectivement (a, b, c, d), révèlent différentes formes des cristaux. L'image du matériau (c) montre l'existence des particules sous formes des tiges réunis. Tandis que, l'image du matériau (a) a montré des agrégats. Les clichés des billes calcinées (c, d) ont montré l'existence des nanopores due au départ de l'alginate.

4.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Fig.1-5. Clichés de MET des billes composites d'alginate/phosphate de nickel calciné à 750°C pendant 4h (c) et (d).

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission reportées sur la figure 5, présentent des billes composites d'alginate/phosphates de nickel préparées à 70°C et calcinées à 750°C pendant 4h. Deux morphologies apparaissent au niveau des particules, dans l'une présente une forme sphérique de taille nanométrique correspond à la structure d'oxyde de nickel NiO et dans l'autre, une particule micrométrique correspond au phosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Exemple 2 : Synthèse de phosphate de cobalt

1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Fig.2-1: Analyse thermogravimétrique (ATG) des billes composites d'alginate/phosphate du cobalt préparées à température ambiante.

Le comportement thermique du matériau composite a été étudié par l'analyse thermogravimétrique. La figure 1, a permis de montrer que, la perte de la masse de ce matériau est comprise entre 30 et 380°C. Cette perte est due aux départs de l'eau physisorbée, chimisorbée et de l'alginate. La masse totale perdue est de l'ordre de 60%.

2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Fig.2-2: Spectre d'absorption IR-TF des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt préparées (a): 25°C, (b) : calciné à 750°C pendant 4h.

Le spectre d'absorption infrarouge des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt préparées à température ambiante montre l'existence des bandes de phosphates vers 566, 851, 981, 1043 cm^{-1} . Or, les bandes 1620, 1420 et 3070 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la fonction carboxylate et à la liaison C-H de la molécule d'alginate. La bande de la molécule d'eau est clairement remarquée à 3457 cm^{-1} . Cependant, la calcination du matériau (a) a montré l'apparition des nouvelles bandes sur le spectre b qui sont attribuées aux bandes de phosphates 560, 603, 951, 1007 et 1060 cm^{-1} . Ainsi que, la disparition des bandes de la molécule d'eau et de la molécule d'alginate.

3. Diffraction des rayons X (DRX)

Fig.2-3: Diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt préparées à température ambiante

L'analyse par diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt préparées à température ambiante a confirmé la formation in situ du phosphate de cobalt de structure suivante: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$.

Fig.2- 4. Diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt calciné à 750°C pendant 4h

L'analyse par DRX des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt calcinées à 750°C pendant 4h, a révélé la formation d'une structure cristalline du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Fig.2-5. Clichés de MET des billes composites d'alginate/phosphate de cobalt préparé à 70°C et calciné à 750°C pendant 4h.

Les images (d) présentent des cristaux sphériques de taille nanométrique du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Exemple 3 : Synthèse de phosphate de cuivre

1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Fig.3-1. Analyse thermogravimétrique (ATG) des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante.

L'analyse thermogravimétrique du matériau a présenté une perte de la masse en fonction de la température qui varie entre 30 et 350°C correspond au départ de l'eau physisorbée, chimisorbée et de l'alginate. La masse totale perdue est d'alentours de 50%.

2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Fig.3-2. Spectre d'absorption IR-TF des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées (a): 25°C et calciné à 750°C pendant 4h (b)

Le spectre d'absorption infrarouge des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante montre l'existence des faibles bandes de phosphates vers 566, 620, 998, 1082 cm^{-1} . Or, les bandes 1640, 1403 et 2927 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la fonction carboxylate et à la liaison C-H de la molécule d'alginate. La bande de la molécule d'eau est clairement constaté à 3480 cm^{-1} . En revanche, la calcination du matériau à 750°C pendant 4h à montré un changement au niveau des positions de bandes sur le spectre d'absorption avec la disparition des deux bandes de la molécule d'eau et de la molécule d'alginate. Notons que les nouvelles bandes apparues dans le matériau (b) sont attribuées aux bandes des phosphates 597, 905, 974 et 1128 cm^{-1} .

3. Diffraction des rayons X (DRX)

Fig.3-3. Diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante.

L'analyse par diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante a montré une structure amorphe.

Fig.3-4. Diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante et calciné à 750°C pendant 4h.

Le diagramme de diffraction des RX des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre préparées à température ambiante et calciné à 750°C pendant 4h a révélé une structure cristalline du phosphate de cuivre $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$.

4. Microscope électronique à balayage

Fig.3-5. Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre à préparées à température ambiante

Les images de MEB d'une bille composite d'alginate/phosphate de cuivre préparée à température ambiante, ont montré que chaque bille contient des microbilles spongieuses.

5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Fig.3-6. Clichés de MET des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre calcinées à 750°C pendant 4h.

Les Clichés de MET des billes composites d'alginate/phosphate de cuivre calcinées à 750°C pendant 4h présentent des grosses particules du phosphate de cuivre $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de phosphates métalliques de la formule MPO_4 , dans laquelle M représente un élément bivalent ou trivalent selon les étapes suivantes :
 - a) Mélange de la source du groupement PO_4^{3-} avec au moins un bio-polymère dans un solvant polaire où on obtient un gel homogène ;
 - b) Addition gout-à-gout du gel obtenu en (a) à une solution de sel métallique M ;
 - c) Séchage des billets micro-sphériques hybrides (d) ;
 - d) Traitement thermique des xérogels et aérogels pour obtenir des poudres ;
2. Procédé selon la revendication 1, où l'addition du gel obtenu en (a) à la solution mentionné en (b) donne lieu à des hydrogels stables sous forme de billets micro-sphériques hybrides
3. Procédé selon la revendication 1, où le métal utilisé est un métal de transition, choisi de préférence parmi le groupe des métaux de transition Zn, Mn, Cu, Co, Sn, Ni.
4. Procédé selon la revendication 1, où les sels métalliques utilisés sont sous forme nitrates, chlorures ou sulfates.
5. Procédé selon les revendications 1 et 4, les concentrations des sels métalliques utilisés sont variables entre 0,1M à 0,4M,
6. Procédé selon la revendication 1, le pourcentage du bio-polymère dans la solution préparé en (a) varié de 1 à 5%, inclusif.
7. Procédé selon les revendications 1 et 6, le bio-polymère est solubilisé d'abord avant l'ajout de la source du groupement PO_4 et/ou de préférence, le bio-polymère ajouté à une solution contenant la source de PO_4 ,
8. Procédé selon la revendication 1, où le solvant polaire est l'eau,

9. Procédé selon la revendication 1, où les bio-polymères utilisés sont des polysaccharides à savoir l'alginate, la pectine, le carboxyméthylcellulose (CMC), ou carboxyméthylamidon, et de préférence l'alginate,
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où la source de phosphate utilisée à l'étape (a), est un phosphate d'ammonium, un phosphate de sodium ou d'acide phosphorique, en particulier l'hydrogénophosphate d'ammonium,
11. Procédé selon la revendication 1, les hydrogels obtenus sont séchés à l'étuve à 60°C pour donner lieu à des xérogels,
12. Procédé selon la revendication 1, une partie des hydrogels obtenus sont mis dans des solutions eau/solvant polaire,
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le produit séparé à l'étape (b) et le cas échéant lavé, ou échangé de préférence avant une étape de séchage avec le CO₂ supercritique dans un autre solvant polaire miscible au CO₂ supercritique comme les alcools ou l'acétone et de préférence l'éthanol,
14. Procédé selon les revendications 11 et 12, les alco-gels sont séchés par le CO₂ supercritique qui donne lieu par la suite à des aérogels,
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où les mélanges des étapes (a) et (b) sont conduits à une température située dans l'intervalle allant de 20 à 70°C, de préférence de 20 à 30°C, en particulier à température ambiante,
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, les matériaux obtenus après le séchage sont calcinés, pour avoir des phosphates métalliques, à une température située dans l'intervalle allant de 500°C à 1000°C, dans des conditions normales ou sous air,
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le pH de la solution des sels métalliques est ajusté à l'étape (b), d'une valeur située dans l'intervalle allant de 1 à 4,

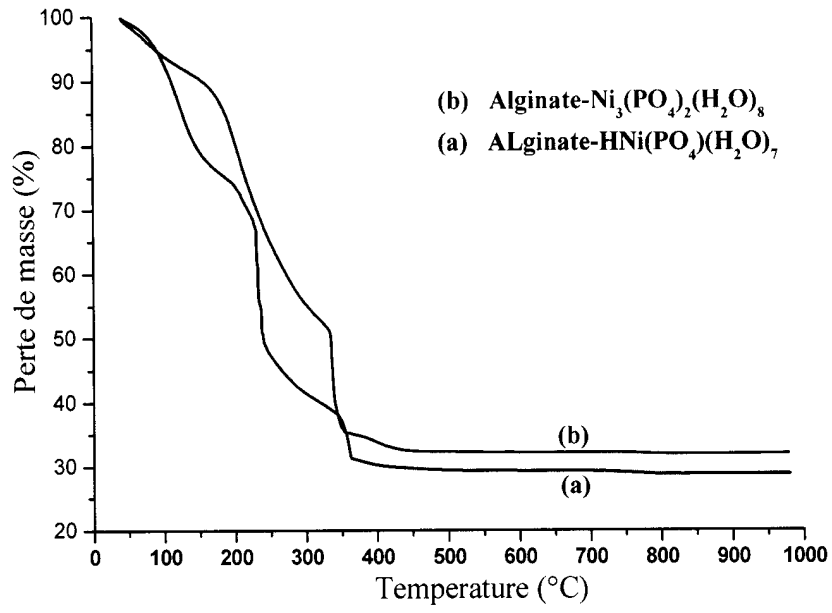


Fig.1-1.

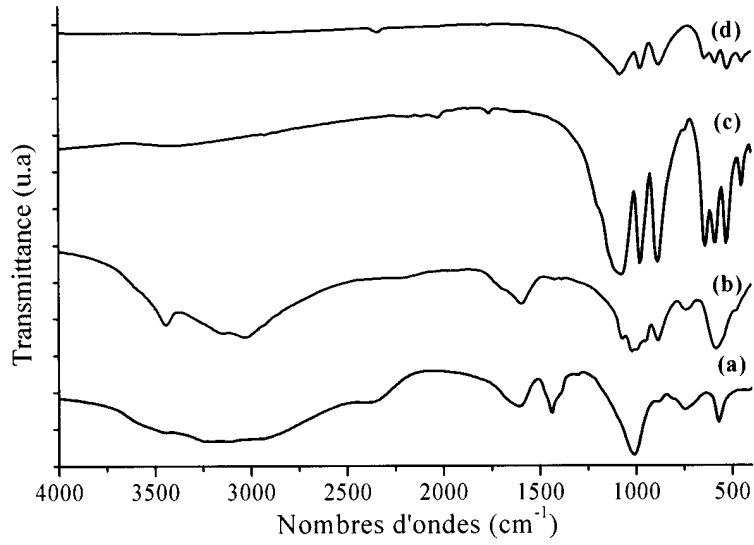


Fig.1-2.

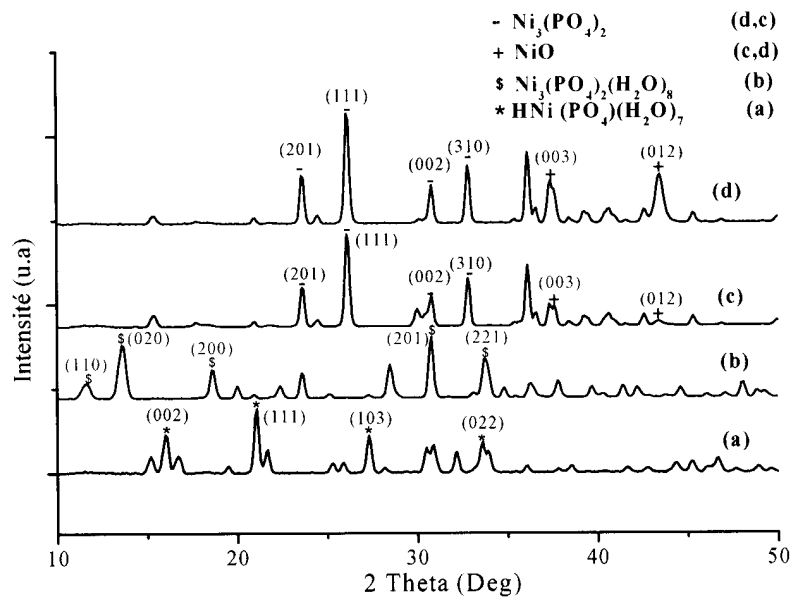


Fig.1-3.

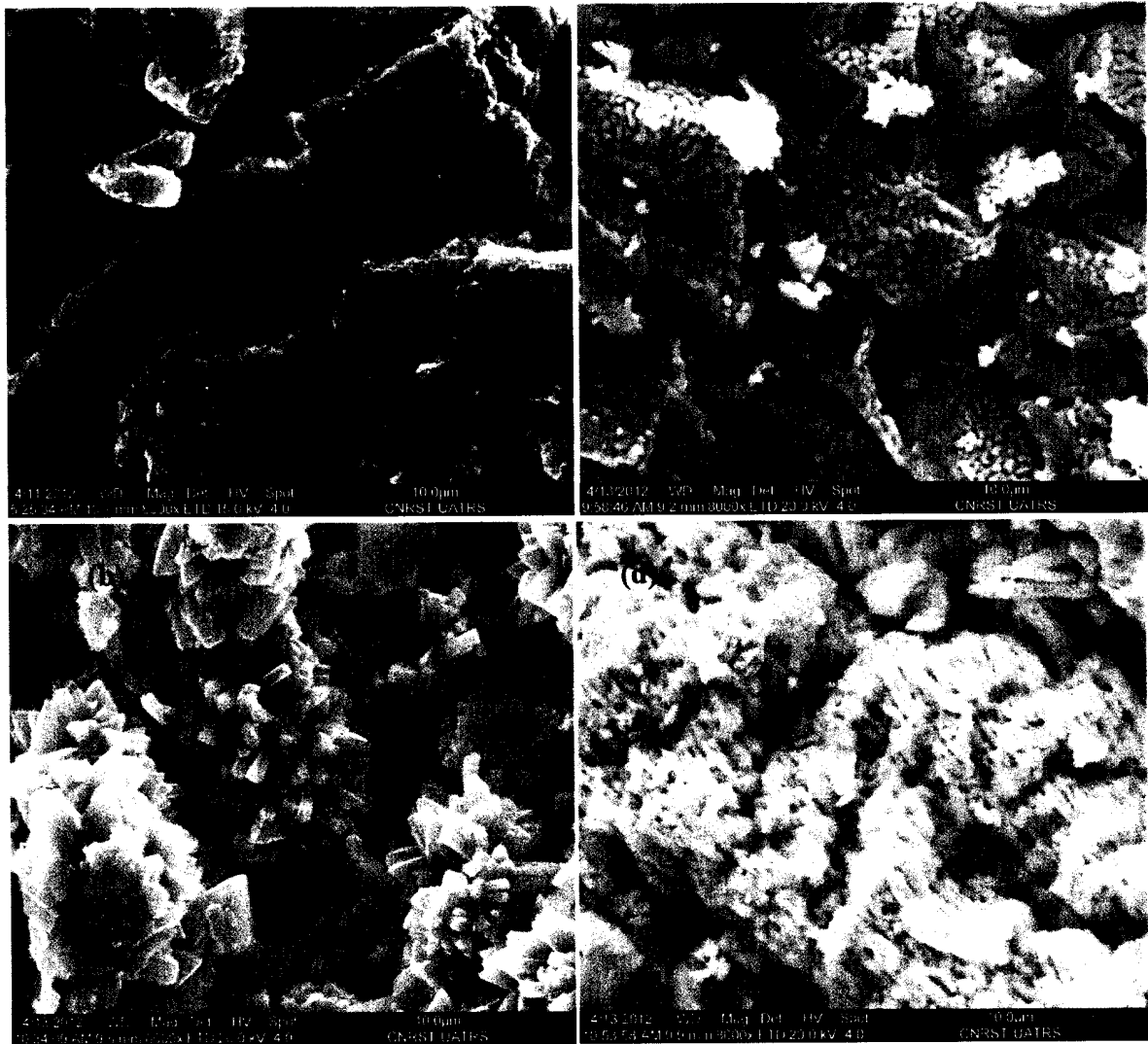


Fig.1-4.

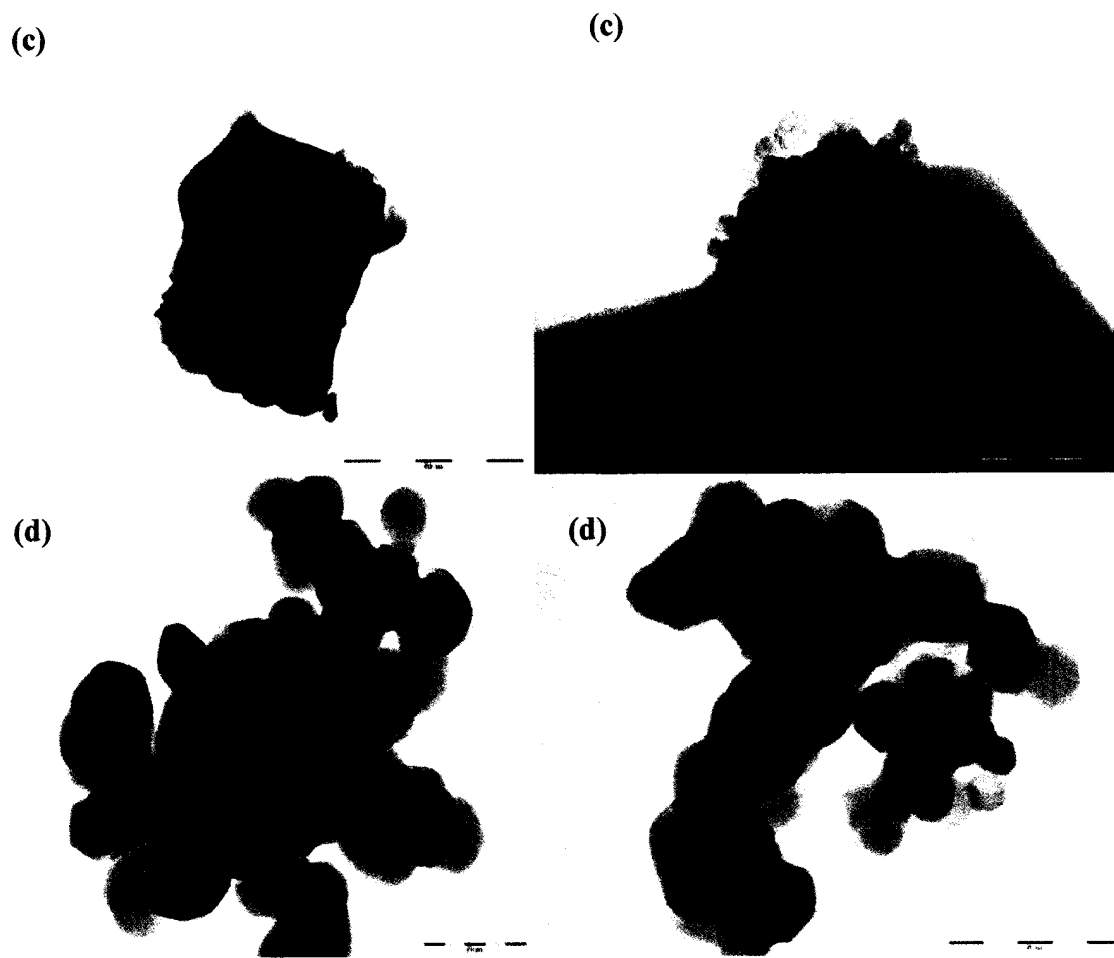


Fig.1-5.

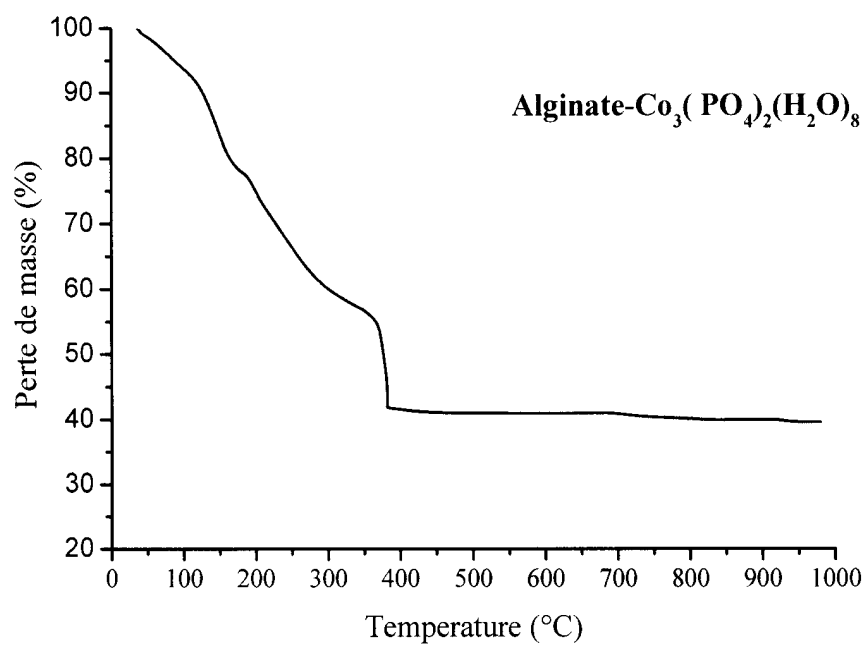


Fig.2-1

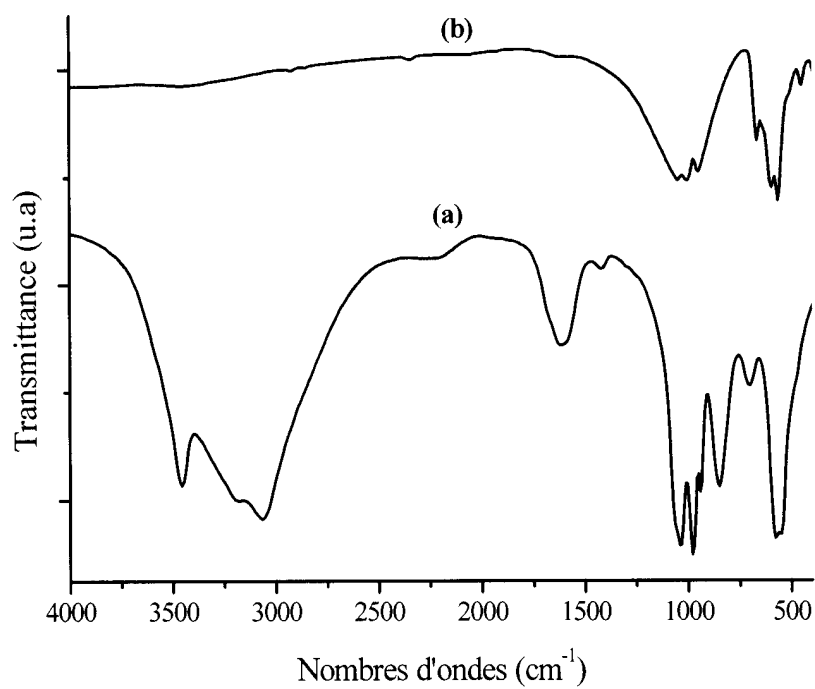


Fig.2-2

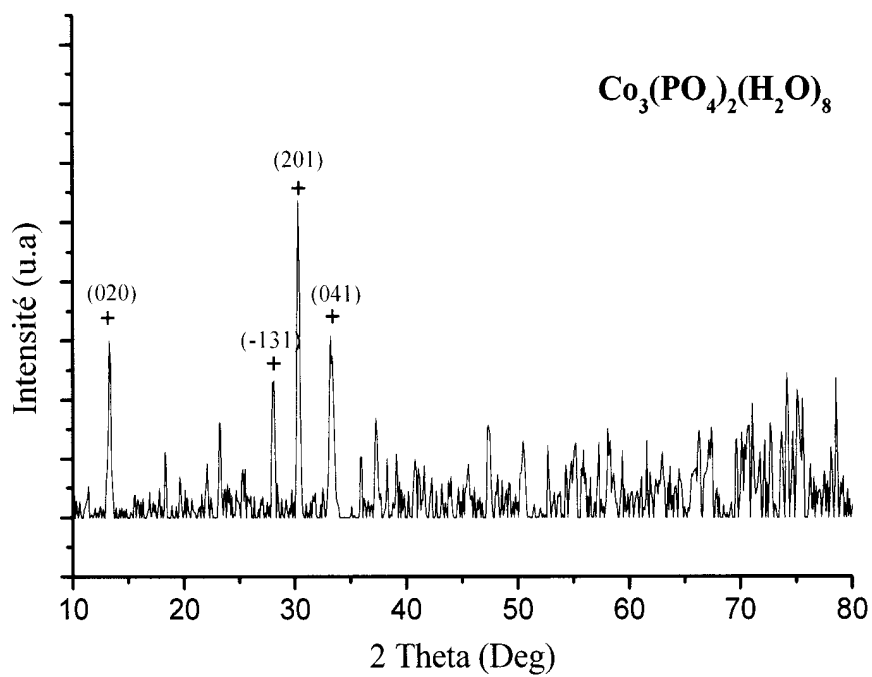


Fig.2-3

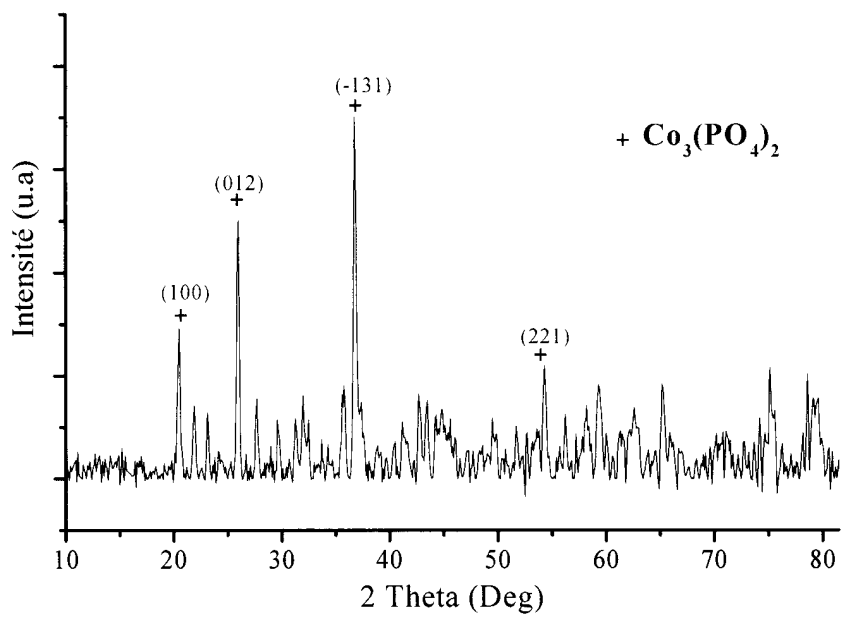


Fig. 2-4.

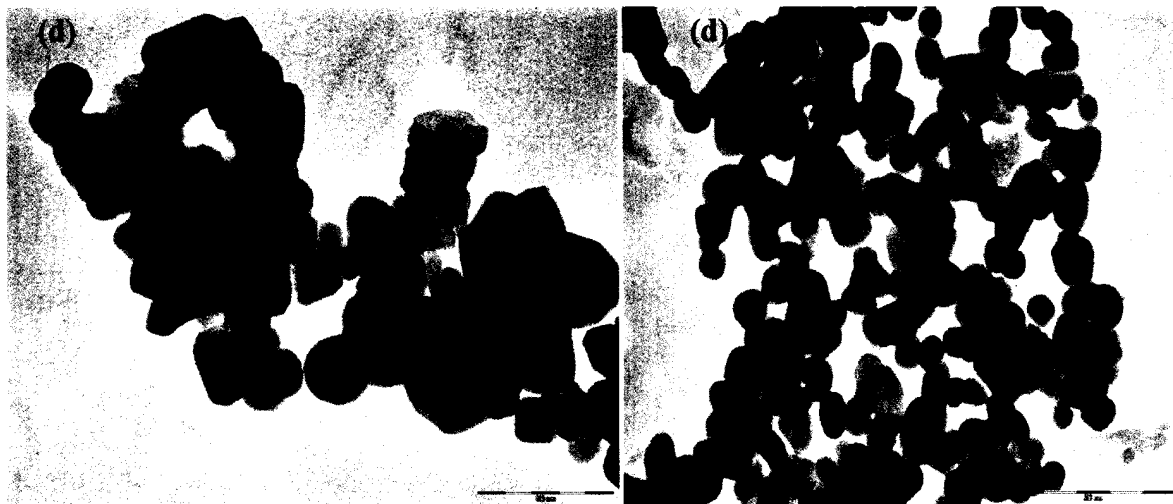


Fig.2-5.

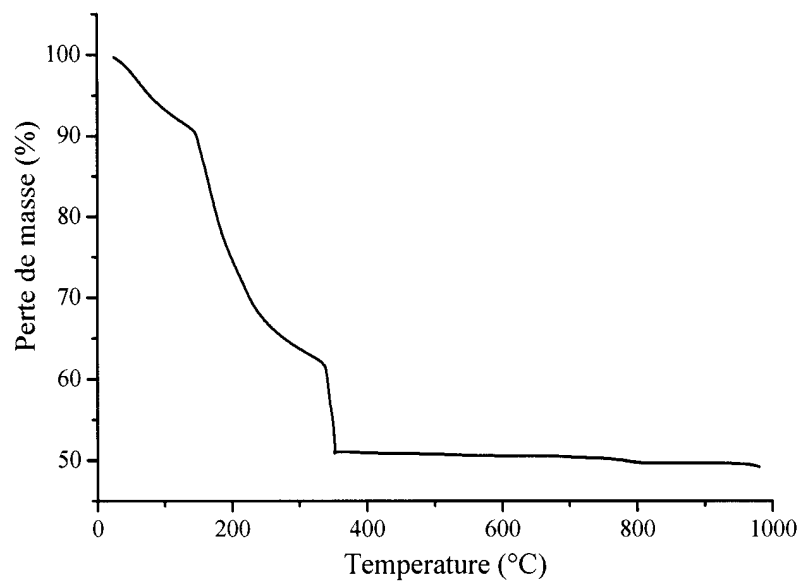


Fig.3-1.

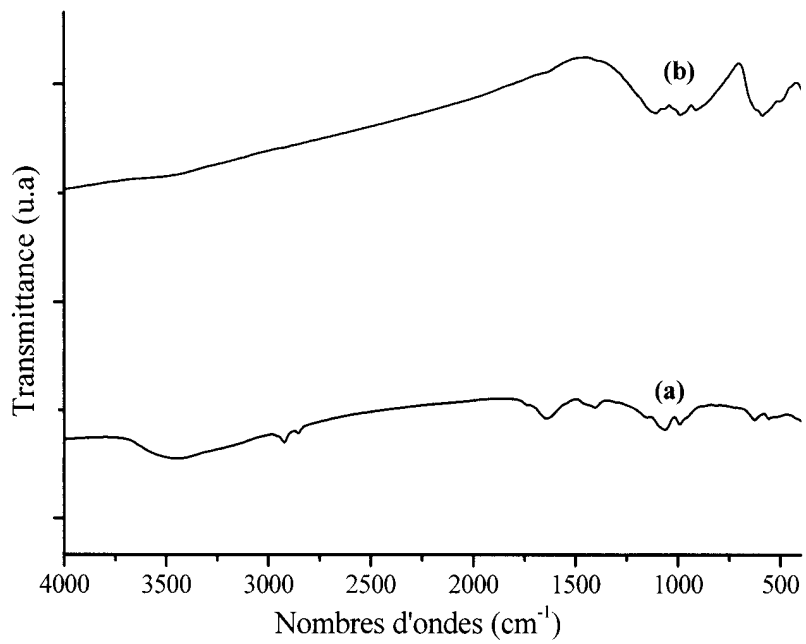


Fig.3-2.

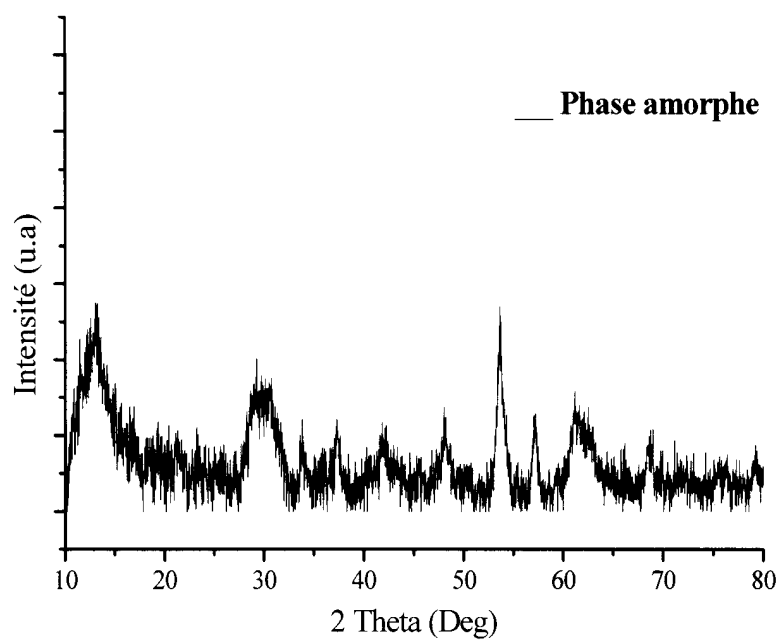


Fig.3-3.

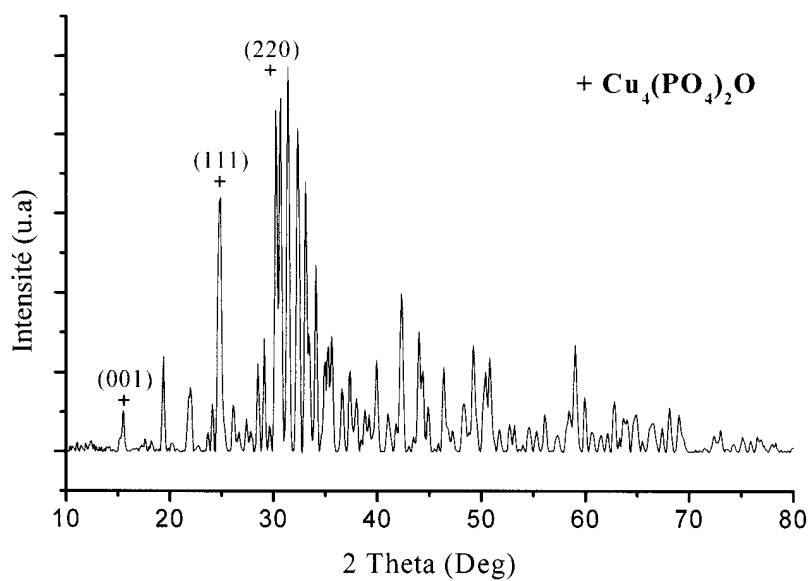


Fig.3-4.

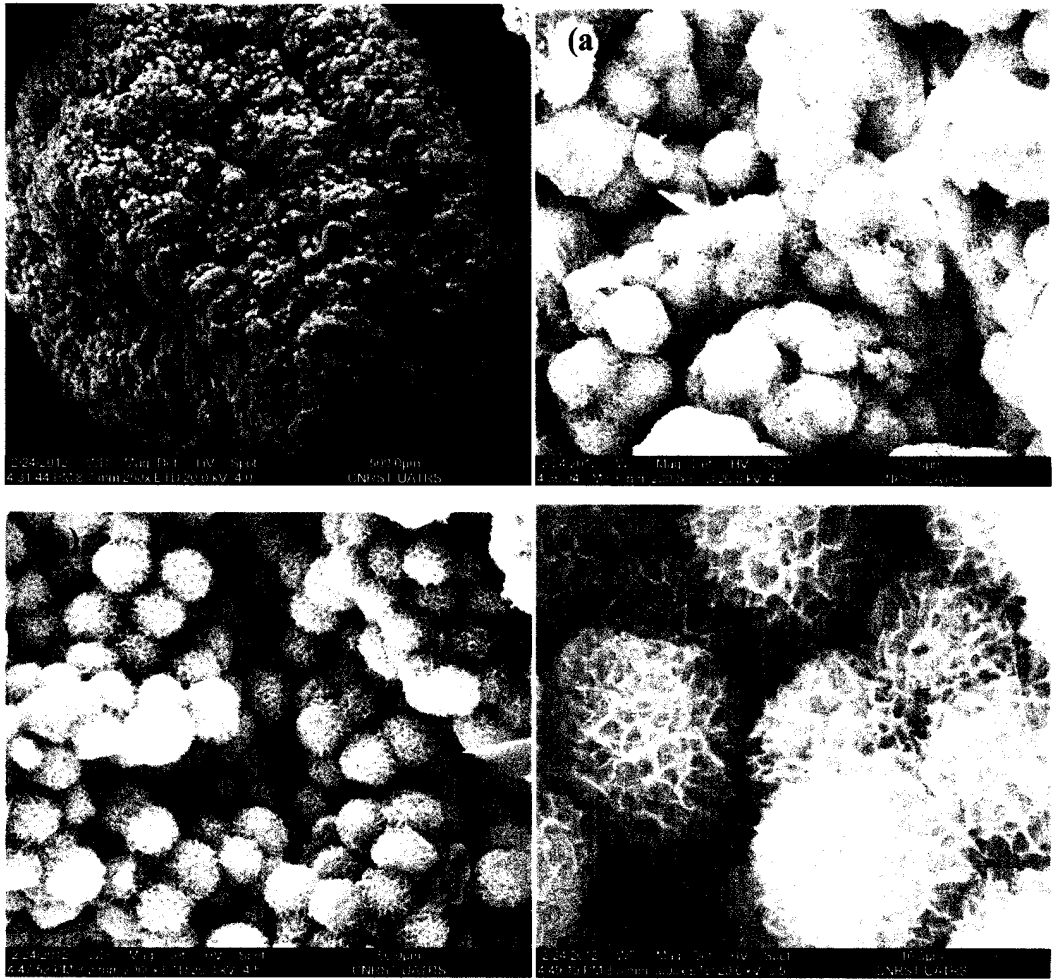


Fig.3-5.

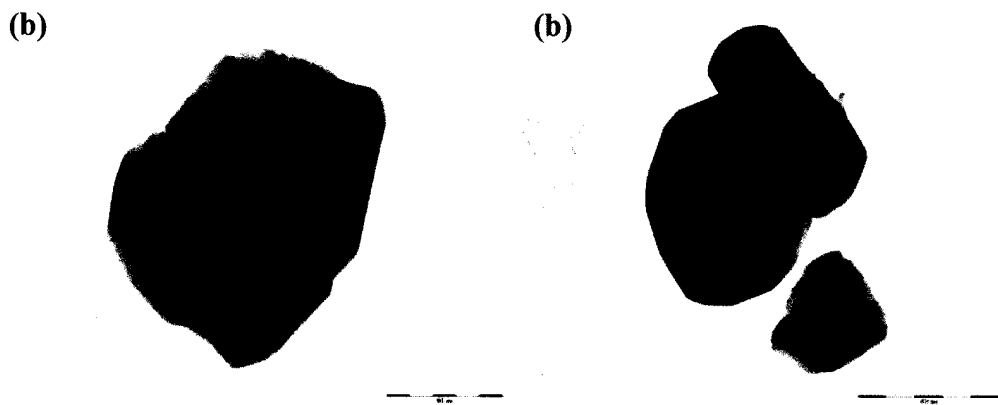


Fig.3-6.