

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par :

M^{elle} ATTIA FATIMA

M^{elle} TEGGAR ZINEB

THÈME

**Synthèse et description structurale de quelques oxydes mixtes
« type pérovskite ».**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. SAIDAT Boubakeur

Professeur

Président

Mr. BOUCHENAFI Mohamed

Maître de conférences B

Examineur

M^{elle}. MOUATTAH Dalila

Maître-assistant A

Rapporteur

Année Universitaire : 2019- 2020

REMERCIEMENTS

Allah soit loué pour la santé, la volonté, le courage et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de la préparation et du développement de ce travail, qui nous ont permis d'achever cet humble travail. Nous remercions d'abord le créateur de l'univers qui nous a donné l'intelligence, et nous sommes restés en bonne santé durant cette année scolaire.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à la directrice de ce travail, Melle **MOUTTAH DALILA**. Nous la remercions pour sa supervision, son aide, sa patience et surtout ses sages conseils qui ont nourri la méditation et pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée. Nous la remercions pour son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail. Nous voulons vraiment elle remercier parce que nous avons eu tellement de chance qu'elle était la directrice de ce mémoire de master. Nous remercions également les membres du jury : **Pro. SAIDAT Boubakeur** et **Dr. BOUCHENAFI Mohammed**.

Nous remercions également tous nos professeurs pendant les années scolaires qui ont beaucoup appris d'eux.

Nous remercions tous les employés dans le laboratoire pédagogique et laboratoire physico-chimie des matériaux « **LPCM** » à l'université de Laghouat pour leur accueil et leur soutien dans la construction de ce travail. Nous remercions tous nos amis que nous aimons tant.

Nous tenons à remercier le chef de département de science de la matière à l'université Amar Telidji de Laghouat et tous nos enseignants durant ces cinq années d'études en licence et master. Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à ce travail.

Dédicace

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux, Le très miséricordieux.

Je remercie Allah Tout-Puissant

Je dédie cet humble travail :

A ma chère mama qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne

Ce niveau.

A mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant.

A mes très chers frères et mes très chères sœurs.

Ma grande famille Attia.

Ma très chère amie Zineb.

À tous mes professeurs. Les professeurs m'ont donné leurs meilleures connaissances.

À tous mes collègues.

Attia fatima



Dédicace

Je dédie ce travail :

A Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi

A mon Frères et mes sœurs Brahim, Mohammed, Fatima et Lamia

A Toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

A Tous mes collègues

Teggar Zineb



Liste des Figures

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	La structure idéale de pérovskite	04
I.2	Exemples de poudres de $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ type pérovskite) obtenues par : (a) le Procédé <i>sol-gel</i> ; (b) synthèse <i>hydrothermale</i> en milieu alcalin.	05
II .1	Photo du dispositif d'un autoclave (45ml) utilisé dans la synthèse hydrothermale.	10
II .2	Présentation des étapes de synthèse par Co-précipitation.	11
II .3	Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel.	12
II .4	Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).	13
II .5	Les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse FTIR	14
III.1	Protocole de synthèse du $BiFeO_3$ et $BiAlO_3$ par Co précipitation	18
III.2	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le $BiAlO_3$	19

III.3	Protocole de synthèse par Co-précipitation pour le $BiCoO_3$	21
III.4	Protocole de synthèse par voie Sol-gel pour le $BiCoO_3$	22
III.5	Diagramme de calcination thermique	23
IV.1	Spectres infra rouge (FTIR) des poudres de $BiCoO_3$ synthétisées par : (A) par Sol-gel, (B) par Co-précipitation et (C) par hydrothermale	28
IV.2	Spectres infra rouge (FTIR) des poudres de $BiAlO_3$ synthétisées par Coprécipitation et calcinées à différentes températures.	29
IV.3	Polyèdres de coordinence et leurs géométries dans les composés $BiCoO_3$, $BiFeO_3$ et $BiAlO_3$	29
IV.4	Environnement des polyèdres : A pour FeO_6 , B pour CoO_5 et C pour AlO_6 .	34
IV.5	Représentation de la maille de : (a) $BiFeO_3$, (b) $BiAlO_3$ et (c) $BiCoO_3$ selon différents axes	35
IV.6	Structures de $BiCoO_3$ et $BiAlO_3$ en projection sur différents plans	37
IV.7	Structures de $BiFeO_3$ en projection sur différents plans	38

Liste des tableaux

La tableaux	Le titre de tableaux	La page
I.1	Propriétés typiques des oxydes pérovskites	03
II .1	Les matériels utilisés pour la synthèse et la caractérisation	08
II. 2	Les produits utilisés pour la synthèse	09
III. 1	Conditions de traitement thermiques pour les trois composés.	24
IV.1	Analyses FTIR des échantillons.	26
IV.2	Données et paramètres cristallographiques des composés <i>BiFeO₃</i> , <i>BiAlO₃</i> et <i>BiCoO₃</i>	31
IV.3	Coordonnées atomiques dans les composés <i>BiAlO₃</i> et <i>BiCoO₃BiFeO₃</i>	31
IV.4	Coordonnées, longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les trois composés <i>BiCoO₃</i> , <i>BiFeO₃</i> et <i>BiAlO₃</i>	33

SOMMAIRE

Remerciement

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

I.INTRODUCTION GENERALE.....	1
------------------------------	---

Matériels et Méthodes

II. Matériels et Méthodes.....	8
II.1. Matériels et produits utilisés.....	8
II.2. Méthodes de Synthèse.....	9
II.2.1. Synthèse hydrothermal.....	10
II.2.2. Synthèse de Co-précipitation.....	10
II.2.3. Synthèse par voie Sol-gel.....	11
II.3. Méthodes de caractérisation.....	12
II.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	12
II.4. Logiciels utilisés pour la description structurale.....	14
II.4.1. GRETEP.....	15
II.4.2. DIAMOND.....	15

Protocole Expérimental

III. Protocole Expérimental	17
III.1. Synthèse des oxydes pérovskites stoechiométriques 'BiMO ₃ « M : Fe, Al »...17	17
III.1.1. Synthèse par Co-précipitation.....	17
III.1.2. Synthèse par voie sol-gel.....	19
III.1.3. Synthèse hydrothermal.....	20
III.2. Synthèse des oxydes pérovskites Non-stoechiométriques BiCoO ₃	20
III.2.1. Synthèse par Co-précipitation.....	21
III.2.2. Synthèse par voie sol-gel.....	22
III.2.3. Synthèse hydrothermal.....	23
III.3. Conditions de calcination thermique	23

Résultats et Discussion

IV. Résultats et discussion.....	26
IV.1 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....	26
IV.1.1 les spectres FTIR des différents échantillons de BiCoO ₃	27
IV.1.2 les spectres FTIR des différents échantillons de BiAlO ₃	29
IV.2 Caractérisation par DRX.....	30
IV.3 Etude structurale des oxydes <i>pérovskites</i> BiMO ₃	30
IV.3.1 Enregistrement des données cristallines.....	30
IV.3.2 Description structurale	32
IV.3.2.1 Coordinences et géométries des différents polyèdres BO _x (B : Fe ³⁺ , Al ³⁺ et Co ³⁺	32

IV.3.2.2 la maille cristalline	35
IV.3.2.3 structure cristalline.....	36
V.CONCLUSION GENERALE.....	39
VI. Référence bibliographiques.....	42

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction générale :

La science des matériaux a le vent dans les voiles et fait appel à toute l'ingéniosité des chercheurs en chimie et en génie des matériaux qui s'attardent à caractériser et à synthétiser des molécules dans le but de les assembler et de créer de nouveaux matériaux composites aux propriétés spécifiques pouvant servir dans quantité d'applications industrielles ou dans le domaine médical [1]. Quant à les chercheurs en génie chimique et en génie civil, ils mettent à l'épreuve de nouveaux matériaux, des alliages et des structures en effectuant des tests physico-chimiques et mécaniques dans le but d'optimiser leurs performances ainsi que leur durée de vie. Donc, la recherche de nouveaux matériaux dans les différents domaines de l'industrie est un enjeu économique important.

Dans ces dernières années, les travaux de recherche ont orienté vers la synthèse et l'élaboration des matériaux adéquats qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique, thermique et mécanique à long terme, avec des tailles contrôlées ainsi que la facilité de la préparation et de la mise en œuvre. À titre d'exemple, les oxydes ont été largement étudiés en raison de ses structures cristallines particulières et de la grande variété de ses propriétés électriques, magnétiques, optiques, électrochimiques et catalytiques.

Généralement, les groupes d'oxyde constitués de deux cations différents ou plus sont appelés oxydes *complexes* ou *mixtes* (ses structures sont connues et différentes de celles des oxydes simples). Dans certains cas particuliers, les oxydes qui consistent en un seul cation dans différents états d'oxydation sont également classés en tant qu'oxydes mixtes. Cependant, la structure la plus typique d'un oxyde mixte consiste simplement en deux ou plusieurs cations différents avec différents états d'oxydation, rayons ioniques et nombres de coordination [2]. Cette diversité se traduit par un plus grand nombre de propriétés différentes par rapport à celles des oxydes simples. L'une des structures d'oxydes mixtes les plus connues et les plus importantes est la structure ***Pérovskite***.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés notamment à la synthèse de quelques oxydes de type *pérovskite*. Comme on le sait, ces composés « *Pérovskite* » dans certaines gammes de températures ont des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, antiferroélectriques, paraélectriques, ferromagnétiques ou paramagnétiques [3-5]. La simplicité de ses structures cristallines, leur composition chimique et la synthèse de ces composés sous forme monocristalline, polycristalline ou nanocristalline sont également importantes. Il est facile de modifier la structure et donc les propriétés des *pérovskites*, même un léger changement de la structure cristalline idéale et de la composition chimique peut entraîner l'apparition de nouvelles

propriétés, non seulement électriques, mais aussi d'autres, telles que catalytiques ou mécaniques [2].

Le tableau I.1 comporte des exemples des propriétés typiques des oxydes *pérovskites*, à savoir la ferroélectricité, le magnétisme, la supraconductivité et l'activité catalytique.

Tableau I.1 : Propriétés typiques des oxydes *pérovskites* [2].

Propriétés typiques	Composés typiques
Propriétés ferromagnétiques	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piézoélectricité	Pd(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Conductivité électrique	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supraconductivité	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃
Conductivité ionique	LaAlO ₃ , CaTiO ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Propriétés magnétiques	LaMnO ₃ , LaFeO ₃
Propriétés catalytiques	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Electrode	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ , La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃ ,

Les oxydes de type *Pérovskite* ont la formule générale **ABO₃** où **A** peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, **B** peut être l'un de métaux de transition. Les cations métalliques aux différents sites **A** et **B** peuvent être partiellement substitués par des autres cations *polyvalents* [6]. La structure idéale de *pérovskite* présentée dans la figure I.1, est décrite par une maille *cubique* de groupe d'espace *Pm3m* où les cations **A** occupent les sommets, les cations **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** occupent les faces. Historiquement, *la pérovskite* à l'origine est un minéral de formule **CaTiO₃** qui fut décrit pour la première fois en 1839. Elle tient son nom du minéralogiste russe *Lev Aleksevich Perovski* (1792-1856), qui l'a découverte dans les montagnes de *l'Oural*. C'est un minéral noir ou brun-rouge, d'aspect métallique, assez rare [7].

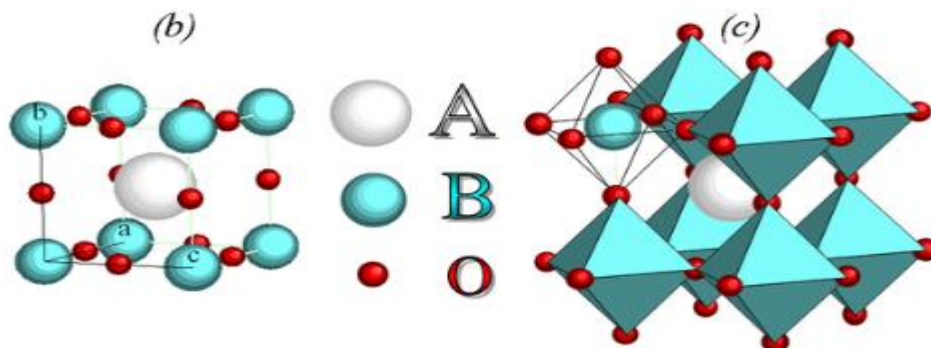


Figure. I.1 : La structure idéale de *pérovskite*.

Suivant l'occupation des sites **A** et **B**, on distingue principalement deux types de pérovskites [8]:

➤ *Pérovskites complexes* : l'occupation des sites **A** et/ou **B** simultanément par au moins deux cations différents, de formules générales :

1- $(A_x, A'_{1-x})BO_3$ (d'ordre éventuel en site **A**), comme le $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$.

2- $A(B_x, B'_{1-x})O_3$ (d'ordre éventuel en site **B**), comme le $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.

3- $(A_x, A'_{1-x})(B_y, B'_{1-y})O_3$ (avec un ordre éventuel sur les deux sites **A** et **B**), comme le $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$.

➤ *Pérovskites simples* de formule générale ABO_3 : l'occupation des sites **A** et **B** par un seul type de cation comme le $BiFeO_3$, $BaTiO_3$, $LaCrO_3$...etc.

Dans ce dernier type, des pérovskites pourraient avoir un intérêt dans le domaine de la biomédecine. Des nanoparticules composées de pérovskites $BiFeO_3$ ou $KNbO_3$ pourraient se lier spécifiquement aux cellules cancéreuses et ainsi constituer une nouvelle piste thérapeutique, notamment dans le cas des cancers dits de surface comme le cancer du col de l'utérus ou de l'œsophage, par exemple [9].

Dans le domaine de l'électronique, les pérovskites sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide (train à sustentation magnétique) [10]. Ces matériaux apparaissent comme des candidats prometteurs, en raison de ses bonnes propriétés, dans les domaines des céramiques transparentes, des colorants non polluants et les piles à combustible (la pérovskite de chromite de lanthane $LaCrO_3$ et ces dérivés $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$) [11]. En 2012, les scientifiques se sont aperçus que certaines pérovskites présentaient des propriétés 'bonne séparation et mobilité des charges électriques mais aussi bonne absorption de la lumière du soleil' qui pourraient permettre de doper les rendements des cellules photovoltaïques[12].

Parmi toutes ces différentes applications, certaines *pérovskites* ont été aussi utilisées dans les réactions photo-catalytiques. L'oxydation photo-catalytique a été largement étudiée en utilisant la pérovskite de titanate ($SrTiO_3$ et $BaTiO_3$), qui sont révélés présenter un fort effet photo-catalytique, contrairement à celui déterminé pour le $LaCoO_3$ qui est facilement réductible [13]. De plus, ces matériaux de *pérovskite* ont démontré une performance remarquable en tant qu'hôtes dans les dispositifs laser (car certains éléments de terres rares (Nd^{3+} ou Sm^{3+}) peuvent incorporer dans le site A de la structure). Ces éléments sont certains des constituants majeurs employés pour produire des dispositifs laser [14]

.Dans ces trente dernières années, de nombreuses études portant sur l'élaboration des phases *pérovskites* majoritairement ont été réalisées "par voie chimique". Ces différentes synthèses donnent lieu à des matériaux micro- ou nanométriques de tailles et de formes diverses. On retrouve ainsi la synthèse par voie *sol-gel*. Via cette voie de synthèse, les particules sont obtenues par séchage et calcination du gel formé lors de la réaction, la température de calcination ne dépassant jamais 700°C [15].

L'autre voie de synthèse fréquemment utilisée est la synthèse *hydrothermale*, où les particules sont synthétisées en milieu alcalin à des températures comprises entre 160 et 200°C (figure I.2).

D'autres synthèses un peu plus « exotiques » ont été employées pour réaliser des poudres de pérovskite à l'échelle nanométrique. Parmi celles-ci, on peut mentionner les synthèses utilisant des sels fondus. Généralement, un mélange de sels « des chlorures ou bien des sulfates alcalins » est ensuite calciné avec les réactifs nécessaires où la diffusion des espèces mène à la formation de phase *pérovskite* [15].

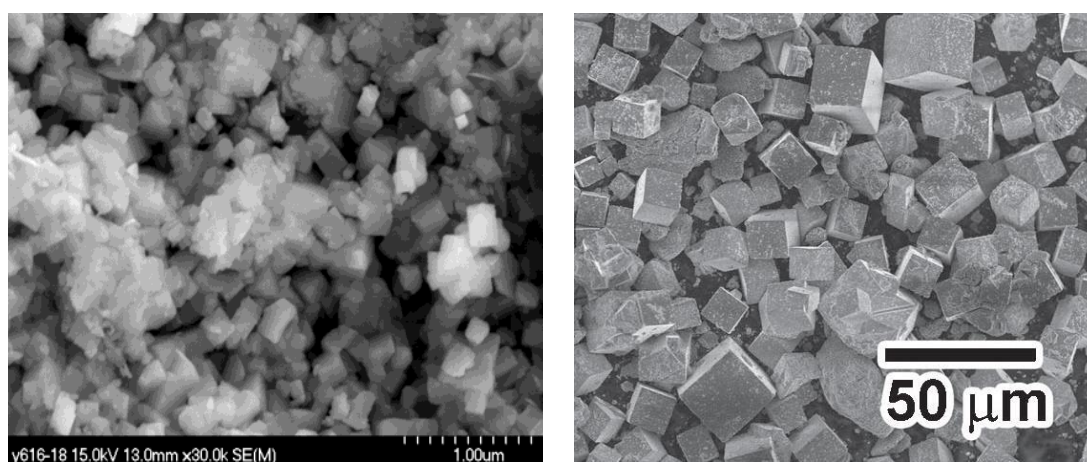


Figure. I.1 [15]: Exemples de poudres de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (type pérovskite) obtenues par : (a) le procédé *sol-gel* ; (b) synthèse *hydrothermale* en milieu alcalin.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des quelques oxydes mixtes de type *pérovskite* à base de bismuth (BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3), en utilisant différentes méthodes chimiques ainsi que la description structurale afin de mettre un point sur les caractéristiques structurales de la *pérovskite*.

Suivant la méthode "IMRAD" (Introduction, méthodes, résultats et discussion), Le manuscrit s'articule sous la forme d'un article autour de Cinq parties :

- ✚ *Introduction générale*, décrit brièvement une mise au point bibliographique sur les oxydes mixtes de types *pérovskite* : propriétés, structure, applications, méthodes de synthèse et bien-sûr l'objectif de notre travail.
- ✚ *Matériels et méthodes*, mettre en évidence sur les matériels, les produits et les différentes voies de synthèse utilisées pour la préparation de **BiFeO₃**, **BiAlO₃** et **BiCoO₃**.
- ✚ *Protocole expérimentale*, décrit les différentes méthodes de préparation et les conditions expérimentales.
- ✚ *Résultats et discussion*, consacré à la présentation et la discussion des résultats d'analyse **FTIR** des phases obtenues ainsi que la description structurale.
- ✚ *Conclusion générale* et perspectives.

MATERIELS ET METHODES

II. Matériels et méthodes:






Plusieurs méthodes de synthèse des oxydes sont présentées dans la littérature, elles conduisent à différentes structures obtenues (ABO_3 , ABO_4 ...etc) en fonction de quelques paramètres comme la concentration, le temps et le solvant; et suivant le mode d'opérateur soit douce ou réactif selon des conditions de température et de pression. Cette partie portera sur les méthodes, les matériels et les produits utilisés dans la synthèse et la caractérisation des oxydes mixtes de type *pérovskite* à base de Bismuth.

II.1. Matériels et produits utilisés:

Nous avons utilisé plusieurs matériels et différents produits chimiques dont l'objectif d'élaborer des oxydes mixtes. Nous avons utilisé trois méthodes de synthèse « *Co-précipitation, sol-gel et hydrothermale* », ainsi que une seule méthode de caractérisation afin de maîtriser bien l'élaboration de ces oxydes et faire l'identification des phases obtenues.

Les tableaux **II .1** et **II .2** regroupent 'respectivement' les matériels et les produits utilisés dans ce travail:




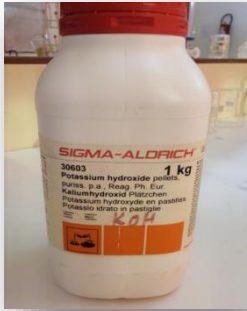
Tableau II .1 : Les matériels utilisés pour la synthèse et la caractérisation.

Les matériels		
La synthèse		La caractérisation
 1- La bombe hydrothermale	 2- Etuve	spectroscopie infrarouge FTIR
 3- Agitateur magnétique	 4- Centrifugeuse	



6- Four tubulaire

Tableau II. 2 : Les produits utilisés pour la synthèse.

Les produits	
Les précurseurs	Les solvants
<p>Nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (485, 07 g/mol) Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (291.03 g/mol) Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (375.13 g/mol) Sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (489.96g/mol)</p>  	<p>Hydroxyde de potassium KOH (4M) Hydroxyde de sodium NaOH (12N) Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (210 g/mol) Ethylène glycol di-méthacrylate $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (98 %) Acide nitrique HNO_3 (52.5%)</p>  

II.2. Méthodes de synthèse :

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à la synthèse des oxydes à base de bismuth par différentes voies chimiques. À l'objectif d'avoir synthétisé et caractérisé nos propres étalons par voie chimique, de chimie douce (voie *sol-gel* et *Co-précipitation*) ou de chimie plus réactive (voie *hydro* ou *solvothermale*), nous avons cherché à obtenir des oxydes

« nanométrique ou micrométrique » par des voies chimiques plus courantes et moins compliquées.

II.2.1. Synthèse hydrothermale:

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solutions. Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates [16].

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température ($< 250\text{ °C}$). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique, géométrique et elles sont très peu agglomérées. D'autre part, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé [16].



Figure II .1 : Photo du dispositif d'un autoclave (45ml) utilisé dans la synthèse hydrothermale.

II.2.2. Synthèse de Co-précipitation:

La Co-précipitation est une méthode de chimie douce, peut conduire à l'obtention des poudres à des tailles de grains nanométriques. Cette méthode est caractérisée, comme toutes les méthodes de chimie douce, par l'obtention des poudres de tailles des cristallites contrôlées, de stœchiométrie déterminée et pures. Afin de gagner des poudres pareilles il est nécessaire de contrôler des paramètres physico-chimiques du milieu, tels que le pH, les concentrations, et la température de la solution [17] (**figure II.2**).

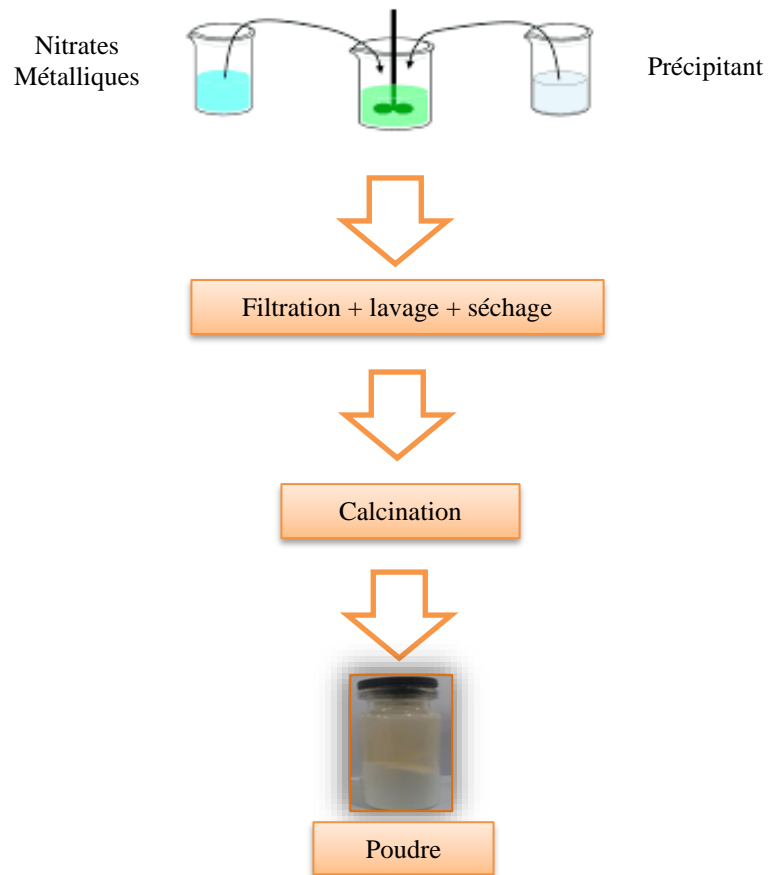


Figure II.2 : Présentation des étapes de synthèse par Co-précipitation.

II.2.3. Synthèse par voie sol-gel:

La technique sol-gel est connue depuis longtemps, est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de *chimie douce*, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [18].

De principe, la préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes (**figure II.3**) :

- ✚ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base.
- ✚ Gélification.
- ✚ Formation d'un xérogel par le séchage.

Cette technique se révèle efficace pour [18]:

- ✚ Réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.
- ✚ La formation plus aisée des oxydes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- ✚ La formation de cristallites de haute cristallinité, de distribution de taille et de morphologie contrôlées, du fait d'une durée moins longue et d'une température plus basse.

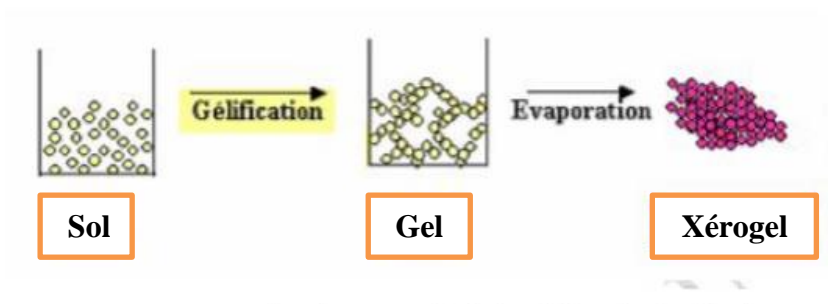


Figure II .3: Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel.

II.3.Méthodes de caractérisation:

II.3.1. Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [19].

Dans le domaine des sciences de matériaux, la spectroscopie infrarouge est utilisée en complément des analyses de caractérisation comme la diffraction de rayons X, pour connaître les liaisons entre les atomes, ou encore connaître les substitutions qui s'y sont produites. L'infrarouge permet aussi d'en déduire l'évolution de ces matériaux vis à vis de leur environnement, c'est-à-dire, si les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées dans le moyen IR ($4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$), la comparaison de bandes observées d'un spectre infrarouge par les tables de référence permet l'identification des composés étudiés [19].

- ✚ Dans ce travail, Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) 'Jasco FT/IR-4200' (**figure II.4**), dans le domaine $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$.



Figure II .4: Spectromètre Jasco FT/ IR-4200 (LPCM université de Laghouat).

✂ L'analyse FTIR des échantillons a été effectuée au laboratoire selon les étapes suivantes (figure II.5):

- ✓ Un mélange de poudre bien broyée (1/3 échantillon + 2/3 KBr) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe,
- ✓ Placer le mélange dans une pastilleuse et mener à une pression de **60 bar** pendant **2 min**.
- ✓ La pastille en suit placer dans un support adapté au spectromètre.
- ✓ Le spectre est enregistré 'à la fin' en suivant les instructions sur l'appareil FTIR.

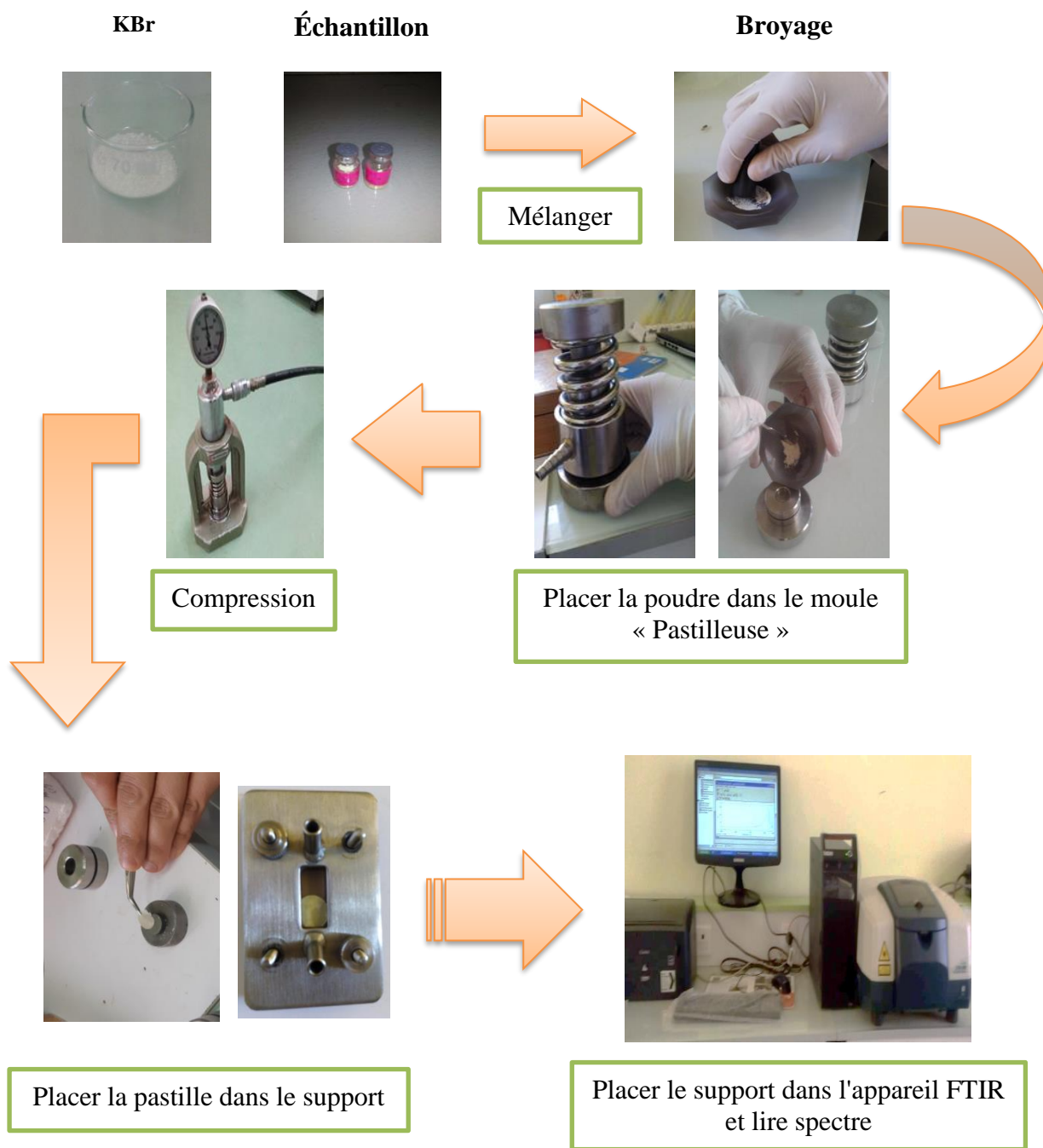


Figure II.5 : Les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse FTIR.

II.4 Logiciels utilisés pour la description structurale:

Dans notre travail, nous nous intéressons à des logiciels cristallographiques comme DIAMOND et GRETEP dans le but de les utiliser pour décrire bien la structure d'un oxyde désiré.

II.4.1 GRETEP :

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes, ou par des sphères. Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers ShelX, les fichiers Powder Cell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [20].

II.4.2 DIAMOND :

Diamond est un logiciel de visualisation de structure moléculaire et cristalline 'exceptionnel'. Il intègre une multitude de fonctions, qui surmontent le travail avec les données de structure cristalline, dans la recherche et l'éducation ainsi que pour les publications et présentations.

Diamond ne dessine pas seulement de belles images de structures moléculaires et cristallines comme le font la plupart de ses programmes compétitifs, il offre un ensemble complet de fonctions qui vous permettent de modéliser facilement n'importe quelle partie arbitraire d'une structure cristalline à partir d'un ensemble de paramètres structuraux de base (paramètres de maille, groupe d'espace, positions atomiques) [21].

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III. Protocole Expérimental :

Dans cette partie de 'Protocole Expérimental', on s'intéresse à la synthèse des oxydes mixtes (ABO_3 , ABO_4 ...etc.) à base de bismuth par différentes voies chimiques. Nous avons cherché à synthétiser ces oxydes « nanométrique ou micrométrique » par des voies chimiques plus courante, concernant Sol-gel, l'hydrothermale et la Co-précipitation où nous avons utilisé les nitrates métalliques comme précurseurs ainsi que la calcination à différentes températures afin d'obtenir des phases bien cristallisées.

III.1 Synthèse des oxydes *pérovskites* stœchiométriques 'BiMO₃ « M : Fe, Al »' :

Le $BiFeO_3$ et le $BiAlO_3$ ce sont actuellement des oxydes de type *pérovskites* « *stœchiométriques* ». Ces matériaux présentent en effet les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. À titre d'exemple, le $BiFeO_3$ est le seul matériau connu d'une seule phase qui à température ambiante a des propriétés multi-ferroïques et fait partie d'une nouvelle classe de matériaux connue sous le nom de Multiferroïques (MF) [22].

Dans cette perspective, nous préférons d'utiliser: *la co-précipitation, le sol-gel et l'hydrothermale* comme méthodes de synthèse pour l'obtention de ces composés *pérovskites*.

Dans ces protocoles de synthèse, tous les produits chimiques utilisés sans purification supplémentaire. Les précurseurs utilisés 'en quantités molaires' sont le nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et le sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, selon différentes conditions réactionnelles.

III.1.1. Synthèse par Co-précipitation :

Les conditions optimales pour la synthèse de $BiFeO_3$ et $BiAlO_3$ sont les suivantes : 10^{-2} moles de nitrate de bismuth et 10^{-2} moles d'un précurseur métallique (nitrate d'aluminium ou sulfate de fer) sont mises séparément chacune en solution, dans 15 ml de l'acide nitrique (52.5%) et 15 ml de l'eau distillé respectivement (en utilisant l'eau chaud pour solubiliser le sulfate de fer).

Après le mélange de ces deux solutions, et 2h d'agitation magnétique, on ajoutant le NaOH (12N) goutte à goutte jusqu'à la formation d'un précipité « de couleur blanc pour $BiAlO_3$ et rouge brique pour le $BiFeO_3$ ». À la suite, ces précipités ont été récupérés par centrifugeuse, lavés plusieurs fois par l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 70°C pendant 24h. À la fin, les poudres ont été calcinées à différentes températures dans un four tubulaire. L'organigramme suivant (Figure III.1) montre le protocole général de cette synthèse par Co-précipitation :

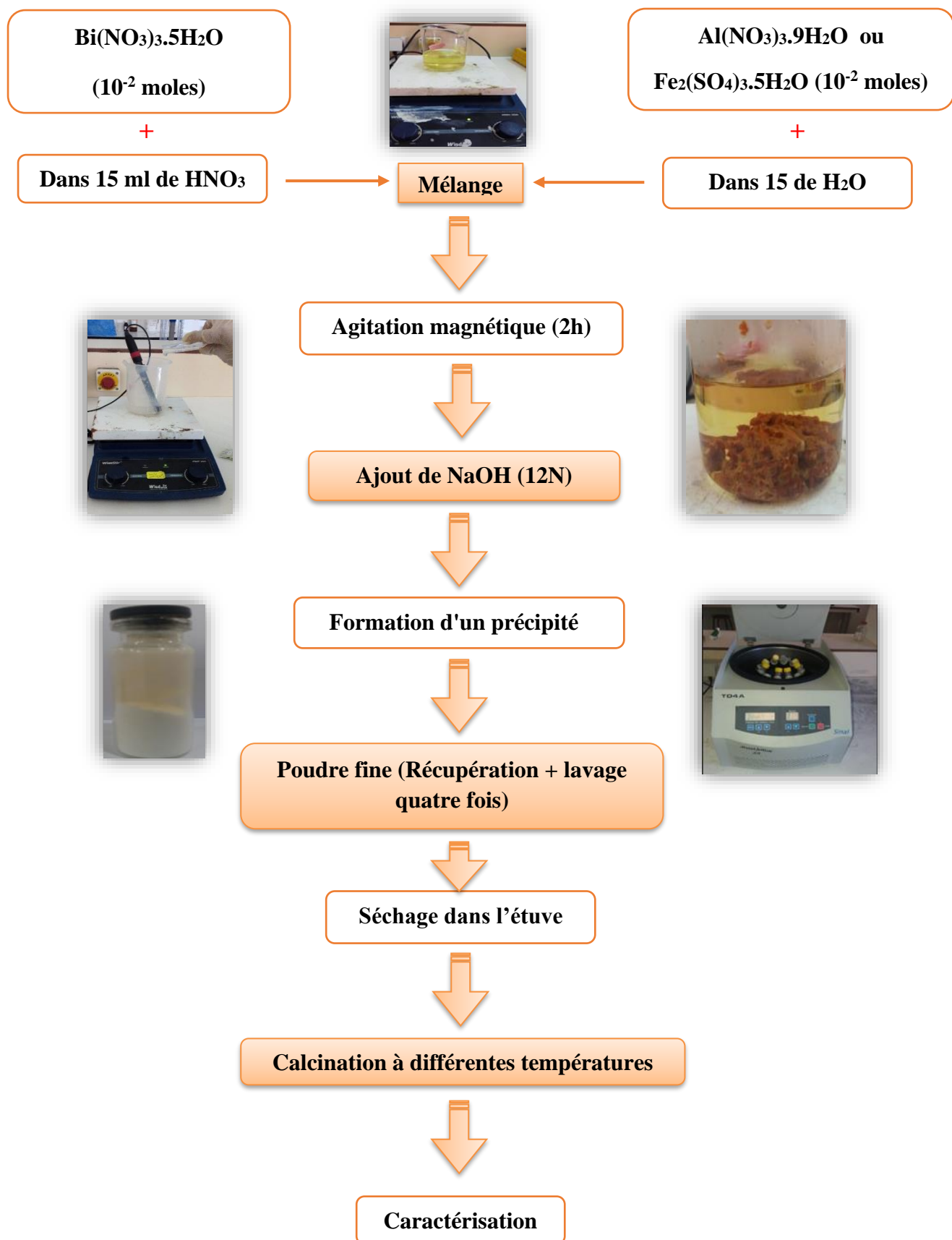


Figure III.1 : Protocole de synthèse du BiFeO_3 et BiAlO_3 par Co précipitation.

III.1.2. Synthèse par voie Sol-gel :

Le protocole de cette synthèse comporte à réagir le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} moles dans 10 ml de HNO_3) avec le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} moles dans 10 ml de H_2O). Un mélange transparent et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique à 80°C avec l'ajout de l'acide citrique (50ml, 0.6M). Après 4h de cette agitation thermique, un gel de couleur jaune pâle est formé. Après le séchage dans l'étuve à 70°C pendant 3 jours, la poudre finale a été calcinée à différentes températures dans un four tubulaire. La figure suivante (**Figure III.2**) est un organigramme qui présente toutes les étapes de cette synthèse :

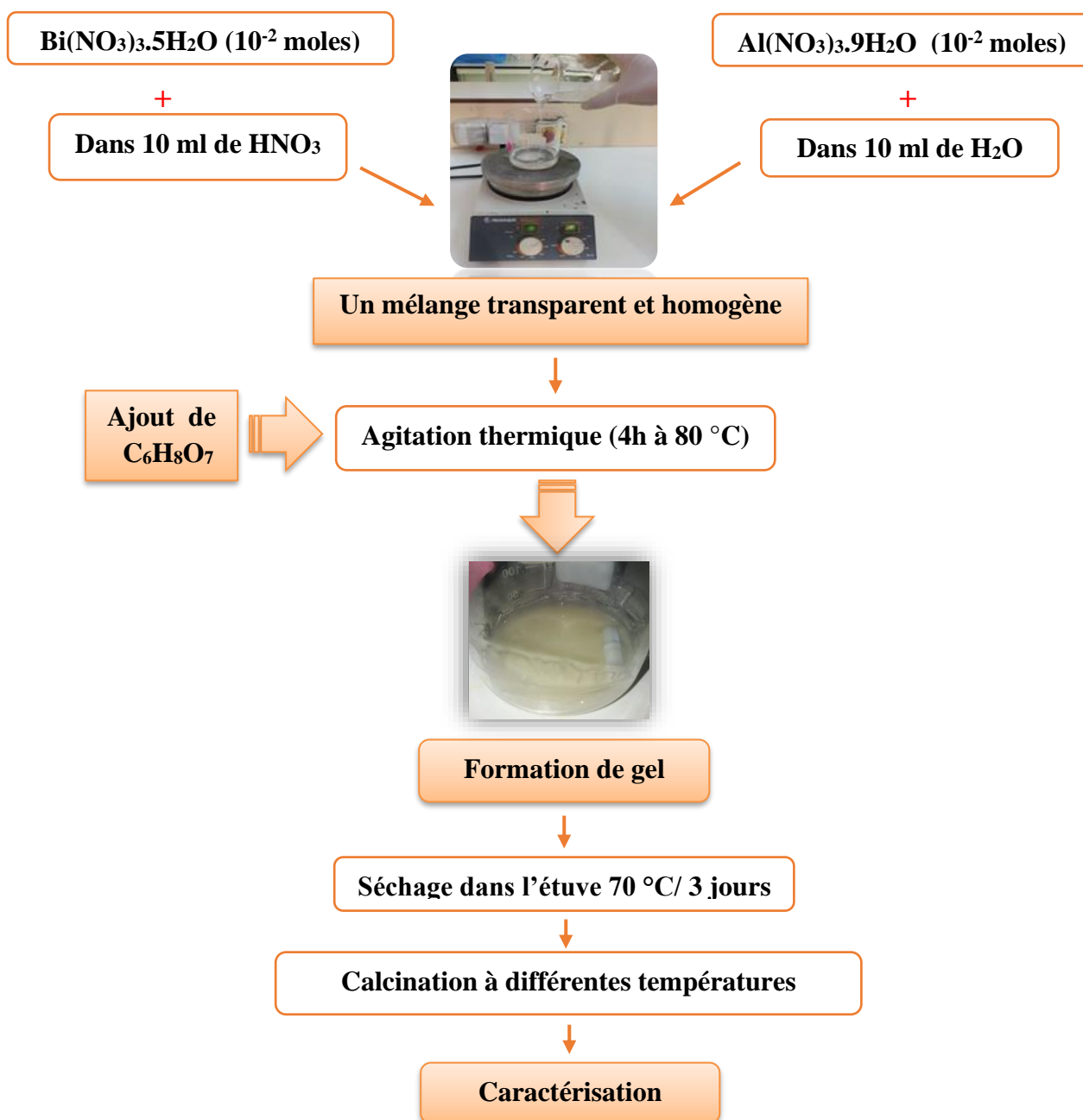


Figure III.2: Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le BiAlO_3 .

III.1.3. Synthèse hydrothermale :

L'oxyde **BiAlO₃** (type *pérovskite*) a été préparé à l'aide d'un dispositif de synthèse hydrothermale. Suivant une procédure typique, des quantités stœchiométriques de nitrate de bismuth **Bi(NO₃)₃.5H₂O** et de nitrate d'aluminium **Al(NO₃)₃.9H₂O** sont dissoudre séparément dans 15 ml d'une solution de KOH de concentration 4M et 15 ml de H₂O « respectivement ». Premièrement, 10⁻³ moles de nitrate de bismuth ajouté à une solution transparent de KOH (15 ml) sous l'agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution hétérogène jaune pâle. À l'instant, une autre solution aqueuse de **Al(NO₃)₃.9H₂O** (15 ml, 10⁻³ moles) additionné. Le mélange Bi-Al-KOH-H₂O après une agitation magnétique pendant 1 h transféré dans un autoclave en téflon de 45 ml pour le traitement hydrothermal. La réaction thermique a été réalisée à 180°C pendant 4h, puis refroidi naturellement à température ambiante. Le produit final a été récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois par l'éthanol et séché à 70°C pendant 24h.

En particulier, La synthèse a été faite selon ce schéma réactionnel :



III.2 Synthèse des oxydes *pérovskites* Non-stœchiométriques 'BiCoO₃' :

Les oxydes '*pérovskite*' sont caractérisés généralement par une grande capacité à tolérer les écarts par rapport à la structure stœchiométrique idéale **ABO₃** [2]. Cette dernière, résulte soit de la substitution par *des cations polyvalents*, soit de processus **redox** associés à la présence des atomes de métaux de transition qui peuvent adopter *des états d'oxydation différents* « comme le cobalt **Co²⁺/Co³⁺** ». Des études approfondies utilisant la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons ont montré que particulièrement à basse température, de nombreuses structures différentes (spécialement les oxydes déficitaires en anions) peuvent se produire pour s'adapter aux grandes variations de composition [1,2].

Ces propriétés de Redox telles que les états d'oxydation des métaux de transition, la formation des lacunes d'oxygène sont des caractéristiques couramment citées dans l'évaluation de l'efficacité catalytique de ce type des oxydes *pérovskites non-stœchiométriques*. Les oxydes *non-stœchiométriques* à base de cobalt-bismuth, ont été étudiés en profondeur pour leurs propriétés intéressantes [23]. À titre d'exemple, le rayon ionique effectif de Bismuth est de **1.03 Å**, ce qui est important par rapport à celui de Cobalt (**0.545 Å**), par conséquent le **BiCoO₃** possède une faible conductivité thermique, ce qui peut contribuer à augmenter la valeur

améliorer des propriétés thermoélectrique [23]. Donc, Nous nous sommes intéressés à la synthèse de BiCoO_3 « non-stœchiométrique » par l'utilisation de différentes voies chimique et de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur métallique.

III.2.1. Synthèse par Co-précipitation :

L'organigramme suivant (figure III.3), regroupe les étapes utilisées pour la synthèse de l'oxyde non-stœchiométrique BiCoO_3 par Co-précipitation:

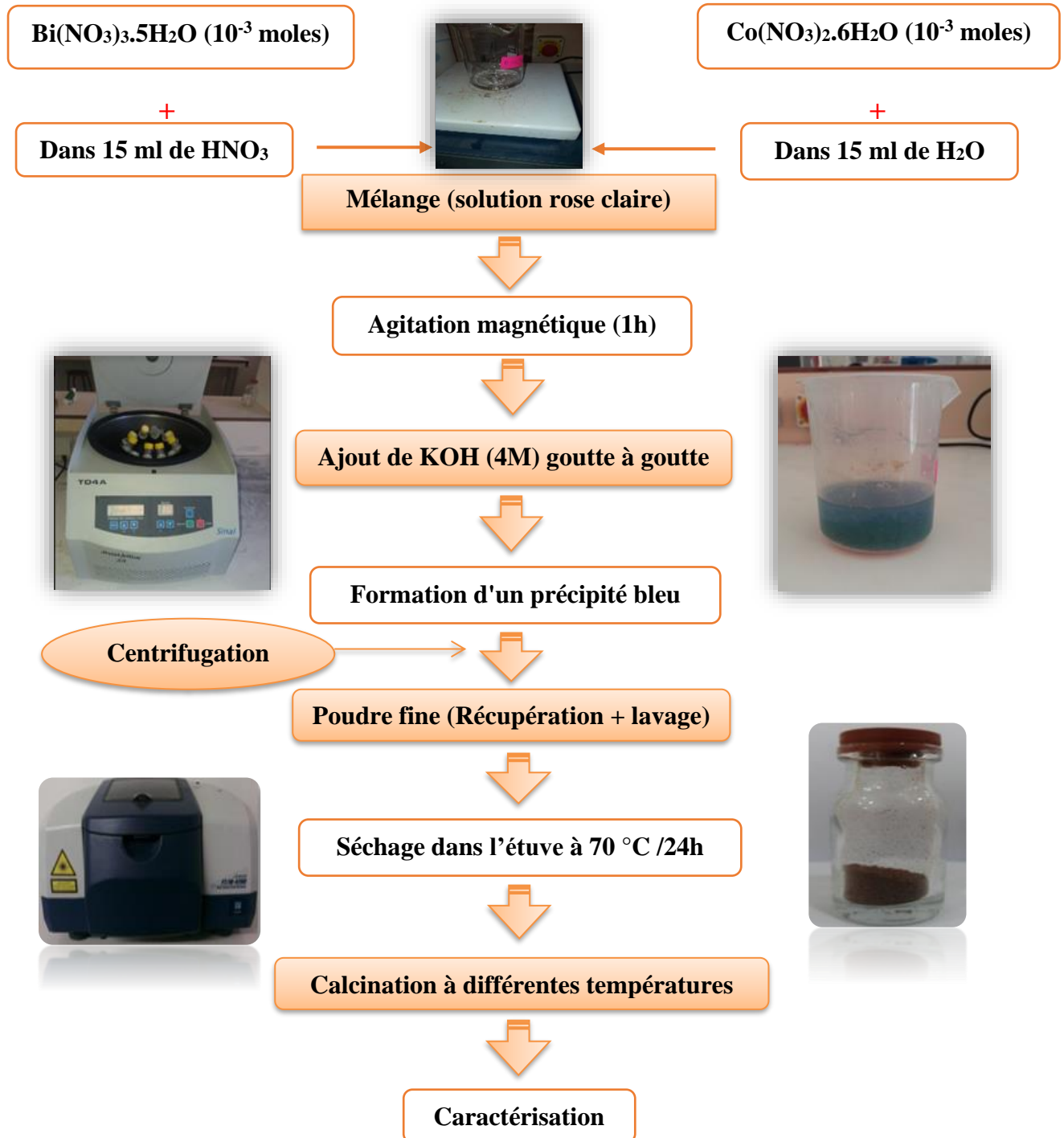


Figure III.3: Protocole de synthèse par Co-précipitation pour le BiCoO_3 .

III.2.2. Synthèse par voie Sol-gel :

Le protocole de cette méthode de synthèse est basé sur l'utilisation du di-méthacrylate d'éthylène glycol $C_{10}H_{14}O_4$ comme agent complexant. Des quantités bien déterminées de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ont été dissoutes séparément dans l'acide nitrique et l'eau distillée. Le mélange réactionnel de ces deux solutions, nous a permis d'obtenir une solution homogène, qui avec l'ajout d'éthylène glycol, a ensuite été soumise à une agitation thermique à $90^\circ C$ pour former un liquide visqueux (gel) « après environ trois heures ». Le gel a été placé dans une étuve à une température de $100^\circ C$ pendant 24 heures pour le séchage. À la fin, le produit a été broyé et calciné sous l'air dans un four tubulaire à différentes températures. La figure III.4 montre le protocole de cette synthèse :

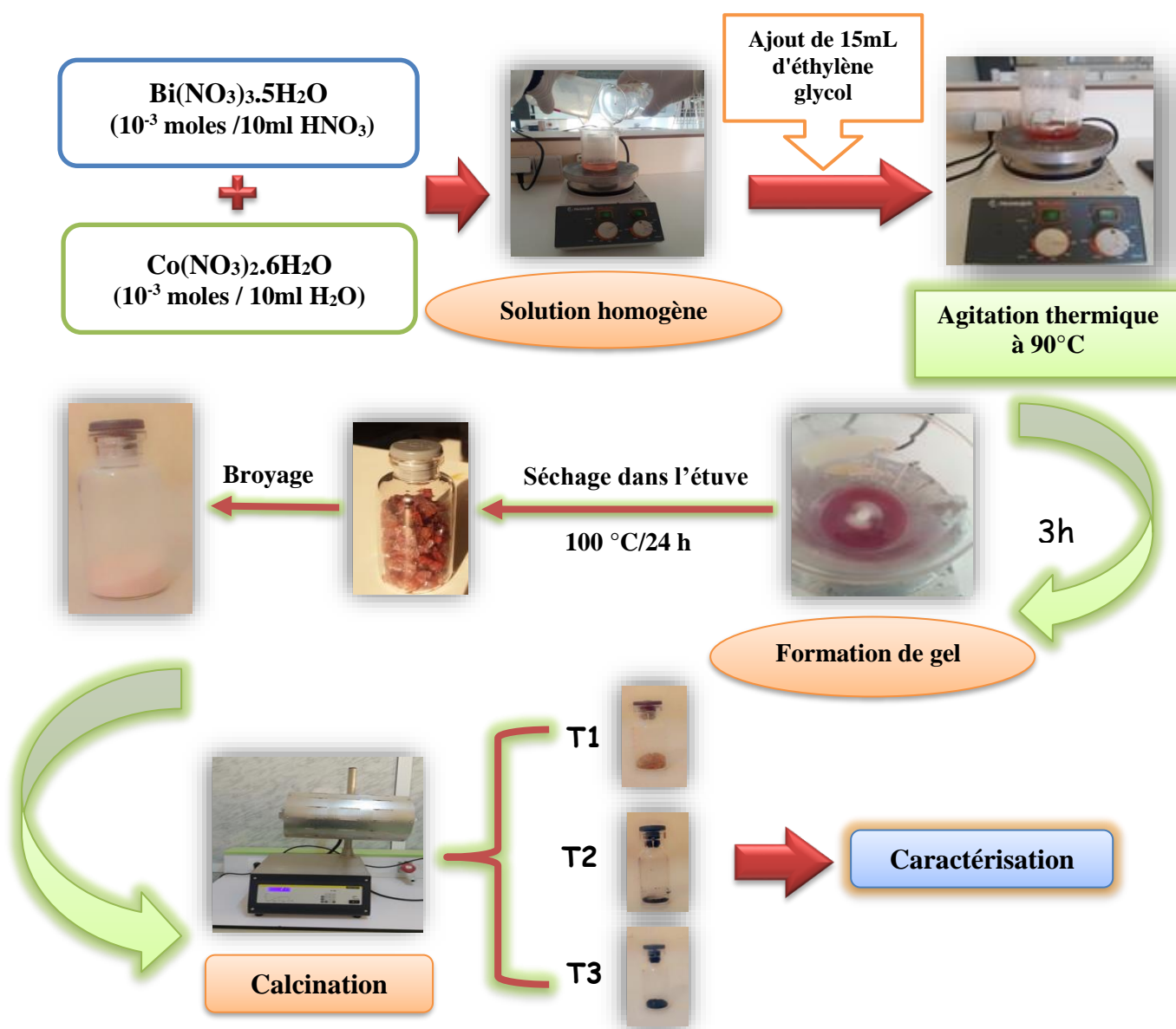
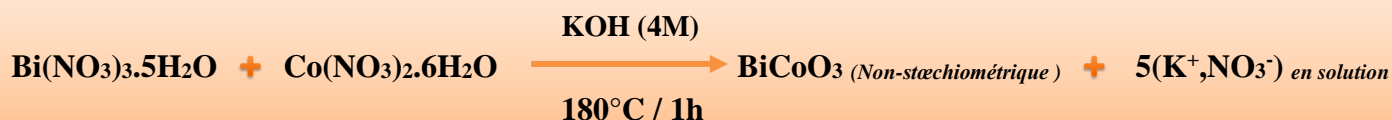


Figure III.4: Protocole de synthèse par voie Sol-gel pour le $BiCoO_3$.

III.2.3. Synthèse hydrothermale :

Suivant Le même protocole utilisé pour l'élaboration de l'oxyde BiAlO_3 par la méthode hydrothermale, le BiCoO_3 a été aussi synthétisé. Même conditions : quantités stœchiométriques (10^{-3} moles), solvant (KOH 4M), volume (30 ml), un autoclave de 45 ml et température de traitement (180°C) mais avec un temps de traitement différent (1 heure au lieu 4 heures). Par conséquent, La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



III.3 Conditions de calcination thermique :

Les poudres « amorphes » ainsi formés dans les différents protocoles de synthèse 'Co-précipitation et sol-gel' du BiAlO_3 , BiFeO_3 et BiCoO_3 , subissent à un traitement thermique (calcination) dans un four tubulaire à l'objectif d'avoir des phases bien cristallisés. Toutes les conditions de calcination : Température, Temps ainsi que la vitesse de montassions et de refroidissement sont présentés dans le **tableau III.1** et la **figure III.5**.

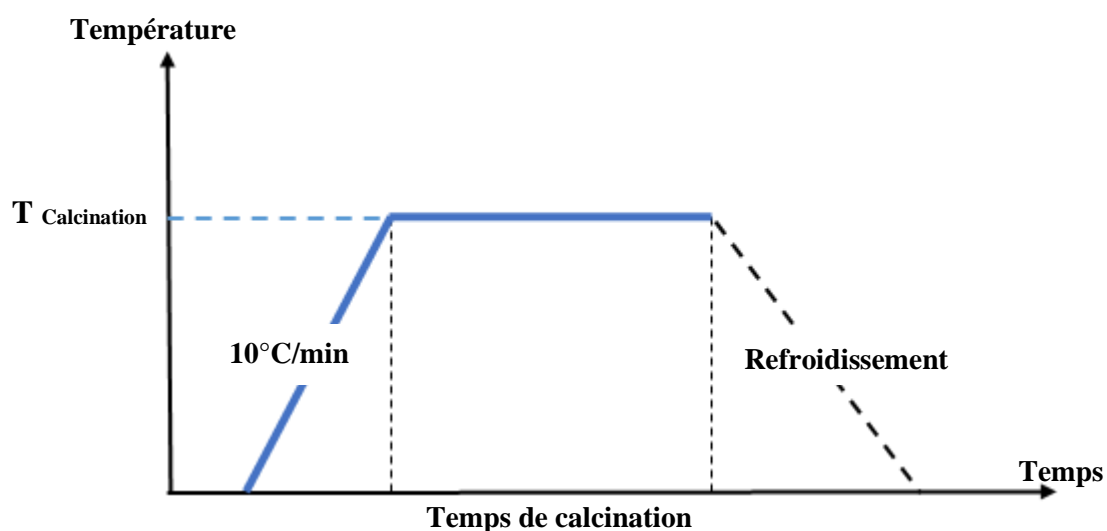


Figure III.1 : Diagramme de calcination thermique.

Le tableau suivant regroupe toutes les conditions de traitement thermique des trois oxydes synthétisés par *Co-précipitation* et *sol-gel*.

Tableau III. 1: Conditions de traitement thermiques pour les trois composés.

	<i>La méthode de synthèse</i>	<i>Co-précipitation</i>			<i>Sol-gel</i>		
	<i>Le composé</i>	BiAlO₃	BiFeO₃	BiCoO₃	BiAlO₃	BiFeO₃	BiCoO₃
	<i>Le temps de calcination</i>	6h	6h	2h	6h	/	2h
<i>Température de calcination</i>	Température 1 (°C)	400	200	200	400	/	200
	Température 2 (°C)	500	400	400	500	/	400
	Température 3 (°C)	600	600	600	600	/	600

Remarque

Nous ne pouvons pas synthétiser l'oxyde de BiFeO₃ par sol-gel et hydrothermale à cause du virus Corona

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion :

IV.1 Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR:

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les composés inorganiques, permet d'identifier quelques groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient. Alors pour nos échantillons qui sont des matériaux de composition chimique et de structure spécifique *pérovskites* ABO_3 va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier les phases obtenues. Le tableau suivant comporte les différentes analyses FTIR effectuées sur nos échantillons :

Tableau IV.1: Analyses **FTIR** des échantillons.

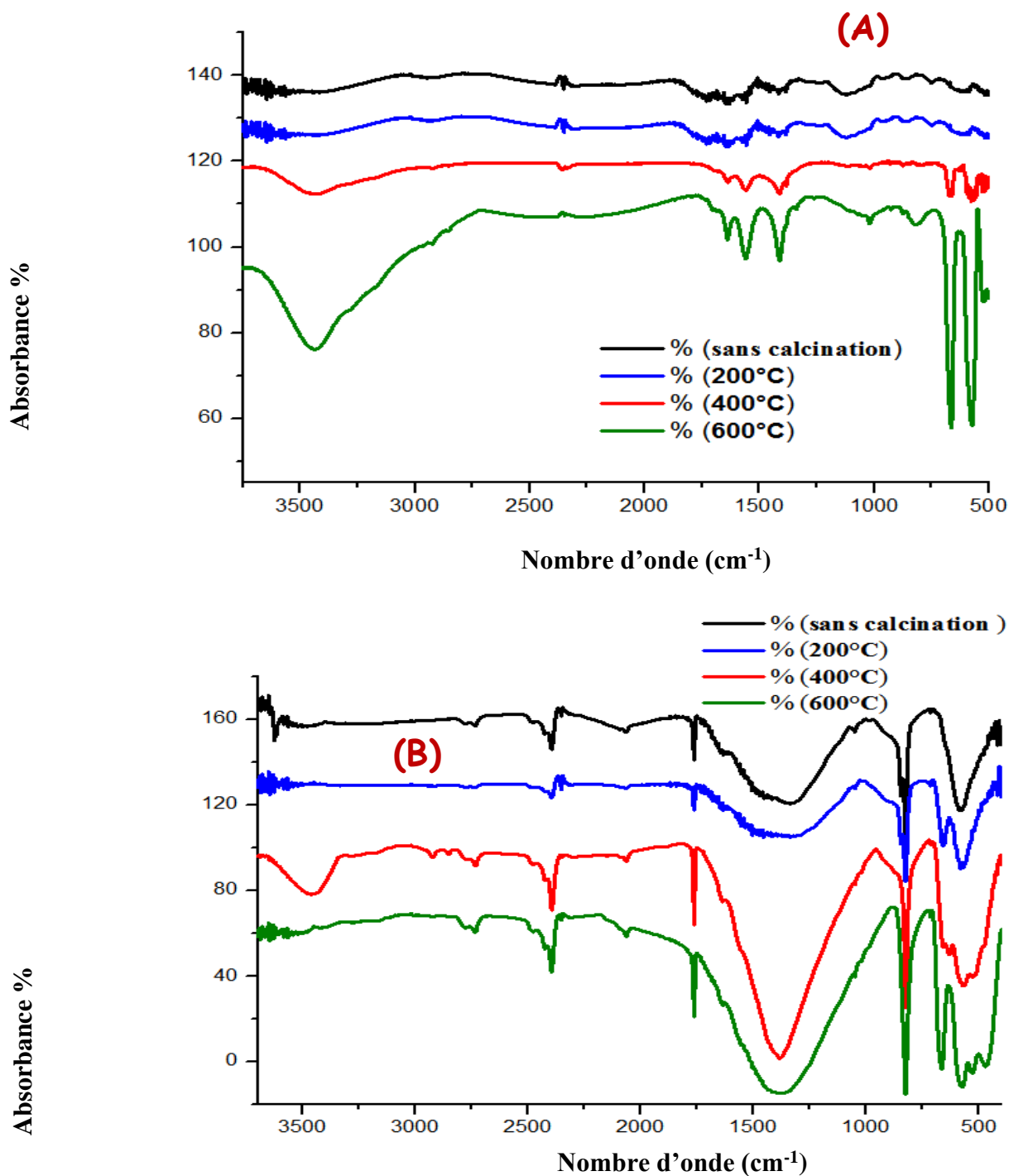
Les oxydes	Méthodes De synthèse	Températures de calcination	Temps de calcination	L'analyse FTIR
BiCoO₃	<i>Sol-gel</i>	200°C	2h	✓
		400°C		✓
		600°C		✓
	<i>Co-précipitation</i>	200°C	2h	✓
		400°C		✓
		600°C		✓
	<i>Hydrothermale</i>	180°C	1h	✓
BiAlO₃	<i>Sol-gel</i>	400°C	6h	/
		500°C		/
		600°C		/
	<i>Co-précipitation</i>	400°C	6h	✓
		500°C		✓
		600°C		✓
	<i>Hydrothermale</i>	180°C	4h	/
BiFeO₃	<i>Co-précipitation</i>	200°C	6h	/
		400°C		/
		600°C		/

🔍 **Remarque :**

À cause de la suspension des travaux au cours de cette période (le mois de mars jusqu'au mois de septembre 2020) en raison du **Coronavirus (Covid-19)**, nous n'avons pas terminé l'analyse **FTIR** pour tous les échantillons.

IV.1.1 Les spectres FTIR des différents échantillons de BiCoO_3 :

Les spectres obtenus après les analyses **FTIR** des différentes poudres synthétisées "de cobaltate de bismuth BiCoO_3 " selon les trois voies : Sol-gel, Co-précipitation et hydrothermale avant et après calcination aux différentes températures sont illustrés dans **la figure IV.1**.



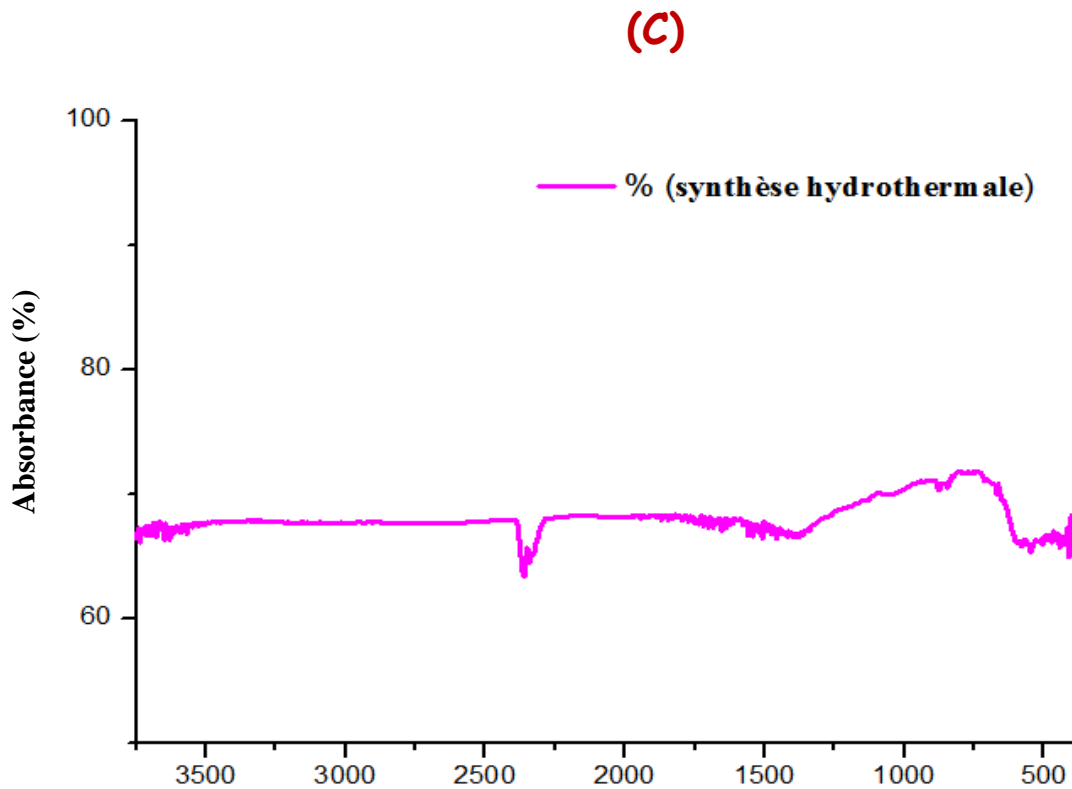


Figure IV.1 : Spectres infra rouge (FTIR) des poudres de **BiCoO₃** synthétisées par : (A) par Sol-gel, (B) par Co-précipitation et (C) par hydrothermale.

Ces spectres obtenus pour **BiCoO₃** (dans la figure IV.1) présentent une certaine analogie. Dans la région de basses fréquences des spectres (A), (B) et (C) et spécialement pour les échantillons calcinés à **600°C**, on observe plusieurs bandes. Ces bandes "probablement" correspondant à la vibration des liaisons Métal-Oxygène et Métal-oxygène-Métal dans la structure *pérovskite* [24].

On observe donc, la présence de:

- Deux bandes vers **573** et **663 cm⁻¹** dans les spectres de **400°C** et **600°C** pour la figure (A).
- Deux bandes vers **570** et **666 cm⁻¹** dans les spectres de **400°C** et **600°C** pour la figure (B).
- Une bande vers **544 cm⁻¹** dans le spectre de la figure (C).

Toutes ces bandes peuvent être attribuées à la vibration des liaisons **Co-O** dans l'octaèdre **CoO₆** « dans les structures *Pérovskites* **ABO₃** ». Une bande a été observée environ de **820 cm⁻¹** (plus intense dans tous les spectres de la figure (B)) peut être associée à l'élongation symétrique des liaisons **Bi-O** [25].

Dans la figure (B), Une bande large apparait vers 1380 cm^{-1} indique la présence d'ions nitrate).

D'autre part, on observe trois bandes ' de $1400 \text{ à } 1650 \text{ cm}^{-1}$ ' dans la figure (A) caractérisent probablement le carbonate qui pourraient provenir de la combustion incomplète de l'éthylène glycol utilisé dans la méthode *Sol-gel* (les carbonates sont difficile à éliminer qu'à une température supérieure à 950°C) [24].

Une bande évidente apparaitre à environ de 3450 cm^{-1} dans les spectres de 600°C et 400°C pour les figures (A) et (B) respectivement peut être attribuée à la vibration d'élongation d'hydroxyde $[\text{OH}]^-$ indiquant la présence de l'eau adsorbée [26].

IV.1.2 Les spectres FTIR des différents échantillons de BiAlO_3 :

Les échantillons BiAlO_3 synthétisés par la méthode de Co-précipitation sont caractérisés par des spectres FTIR dans la gamme de $400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ (Figure IV.2). À partir de ces spectres, des échantillons calcinés à différentes températures 400°C , 500°C et 600°C , plusieurs bandes sont observés.

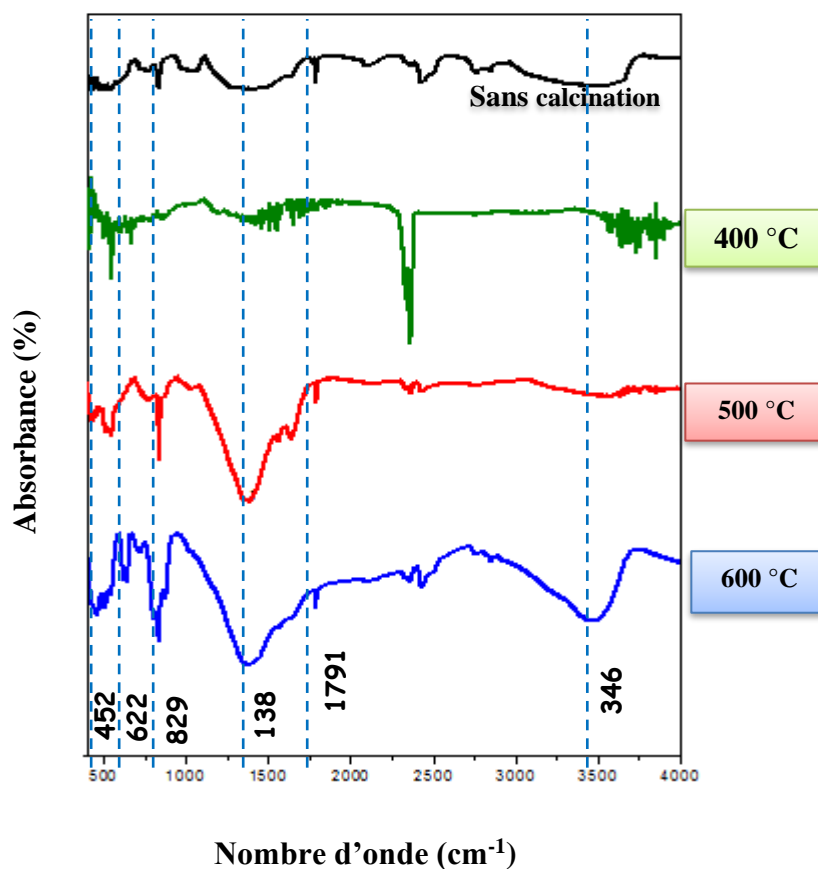


Figure IV.2 : Spectres infra rouge (FTIR) des poudres de BiAlO_3 synthétisées par Co-précipitation et calcinées à différentes températures.

Après la comparaison entre ces quatre spectres (**figure IV.2**), plusieurs bandes sont observées à environ **452, 622, 829, 1380, 1791** et **3468 cm⁻¹**.

Dans la région spectrale **450-650 cm⁻¹**, on remarque, pour l'ensemble des poudres calcinées, la présence de deux bandes de vibration. Dans le cas de poudre calcinée à **600 °C**, ces deux bandes sont observées vers **452** et **622 cm⁻¹**. Elles sont attribuées aux octaèdres **AlO₆** de l'oxyde **BiAlO₃** et à la matrice caractéristique d'une phase de *pérovskite* [24].

De plus, les bandes vers **829 cm⁻¹** et **1380 cm⁻¹** peuvent être associées à l'élongation symétrique des liaisons **Bi-O** [25] et à la présence du groupement nitrate respectivement. Pour l'échantillon calciné à **600 °C**, une large bande observée environ de **3468 cm⁻¹** qui est attribuée aux vibrations de **OH⁻** [26].

IV.2 Caractérisation par DRX:

À cause de la suspension des travaux au cours de cette période (le mois de mars jusqu'au mois de septembre 2020) en raison du **Coronavirus (Covid-19)**, nous n'avons pas terminé la caractérisation par DRX pour tous les échantillons.

IV.3 Etude structurale des oxydes pérovskites BiMO₃:

Dans cette étude, nous nous concentrerons sur la description structurale de trois oxydes de type pérovskite **BiFeO₃, BiAlO₃ et BiCoO₃** d'une manière comparative à fin d'illustrer la différence ainsi que l'analogie, s'elle est existée, entre ses structures. Les données cristallographiques utilisées dans cette étude ont été dévoilées par les fiches *ICSD* de la base de données *FINDIT*.

D'autre part, pour décrire bien cette étude structurale, nous préférons de présenter les données cristallographiques, on utilisant les fiches *ICSD* : (N° **162895**) [27], (N° **158756**) [28] et (N° **157833**) [29] des composés **BiFeO₃, BiAlO₃ et BiCoO₃** respectivement.

IV.3.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques de ces trois composés sont présentées dans le tableau **IV.2** et les positions atomiques sont illustrées dans le tableau **IV.3**.

Tableau IV.2 : Données et paramètres cristallographiques des composés **BiFeO₃**, **BiAlO₃** et **BiCoO₃**.

Composés		BiFeO ₃	BiAlO ₃	BiCoO ₃
Système cristallin		<i>Orthorhombique</i>	<i>Cubique</i>	<i>Tétragonale</i>
Groupe d'espace		<i>Pbnm (N°62)</i>	<i>Pm-3m (N°221)</i>	<i>P4mm (N°99)</i>
Paramètres des mailles élémentaires	a (Å)	5,6133	3,7230	3,7480
	b (Å)	5,6470	3,7230	3,7480
	c (Å)	7,9711	3,7230	4,7100
	β (°)	90	90	90

Tableau IV.3 : Coordonnées atomiques dans les composés **BiFeO₃**, **BiAlO₃** et **BiCoO₃**.

<i>ferrate de bismuth BiFeO₃</i>				<i>Aluminate de bismuth BiAlO₃</i>			
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Bi1	0.99950	0.02330	0.25000	Bi1	0,00000	0,00000	0.00000
Fe1	0.50000	0.00000	0.00000	Al1	0.50000	0.50000	0.50000
O1	0.06640	0.47990	0.25000	O1	0.50000	0.00000	0.00000
O2	0.71180	0.28930	0.03250	/	/	/	/
<i>Cobaltate de bismuth BiCoO₃</i>							
	Atome	x	y	z			
	Bi1	0.00000	0.00000	0.00000			
	Co1	0.50000	0.50000	0.56580			
	O1	0.50000	0.50000	0.20530			
	O2	0.50000	0.00000	0.72870			
	O3	0,58470	0,01130	0,67770			

IV.3.2 Description structurale :

Afin de décrire la géométrie des polyèdres BO_x ($\text{B} : \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ et Co^{3+}) et préciser la meilleure coordinence pour les cations (B) dans les différentes structures *pérovskites* des composés BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3 , le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinence [30]. La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O}$$

Où, v_{M-O} est la contribution à la valence de chaque liaison $M-O$. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$v_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b]$$

Avec :

R_{M-O} : valeur de la distance $M-O$ (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature « pour nos cations les valeurs sont : $R_{\text{Al-O}} = 1.651$ Å, $R_{\text{Fe-O}} = 1.759$ Å et $R_{\text{Co-O}} = 1.70$ Å ».

d_{M-O} : longueur de la liaison $M-O$ (en Å).

b : constante universelle prise généralement égale à **0,37**.

IV.3.2.1 Coordinences et géométries des différents polyèdres BO_x ($\text{B} : \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ et Co^{3+}) :

A partir des données cristallographiques présentées précédemment, les composés BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3 cristallisent dans les systèmes *Orthorhombique*, *Cubique* et *Tétraгонаle* respectivement. Tous ces composés qui possèdent la structure cristalline *pérovskite*, peuvent être regroupés sous la formule chimique générale ABO_3 mais typiquement chaque composé présente une caractéristique structurale spéciale et différente aux autres.

D'après les calculs issus du concept de *la bande de valence*, les meilleures coordinences des cations Fe^{3+} , Al^{3+} et Co^{3+} dans les structures de ces trois composés, les différentes distances de liaisons Fe-O , Al-O et Co-O ainsi que les angles sont reportés dans le tableau **IV.4**.

Tableau IV.4 : Coordinences, longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les trois composés **BiCoO₃**, **BiFeO₃** et **BiAlO₃**.

Le composé	Σ_{VM-O}	La coordinence	liaisons « B –O » (Å)	Angles « O-B-O » (°)
BiFeO₃	≈ 2.87	6	2.025 (×2) 2.031 (×2) 2.037 (×2)	19.75 - 26.59 30.08 - 13.85 27.62
BiAlO₃	≈ 3.40	6	1.861 (×6)	≈ 90
BiCoO₃	≈ 2.397	5	1.698 (×1) 2.025 (×4)	81.75 (×3) 112.27 (×3)

Les cations métalliques **Fe³⁺** et **Al³⁺** sont coordonnés à six atomes d'oxygène et forment les polyèdres **FeO₆** et **AlO₆**, par contre le **Co³⁺** est coordonné à cinq atomes d'oxygène avec un polyèdre de **CoO₅**. La géométrie qui décrit mieux l'environnement de ces trois cations semble être *un octaèdre* pour **Fe³⁺** et **Al³⁺** et *une pyramide à base carré* pour **Co³⁺** (**figure IV.3**).

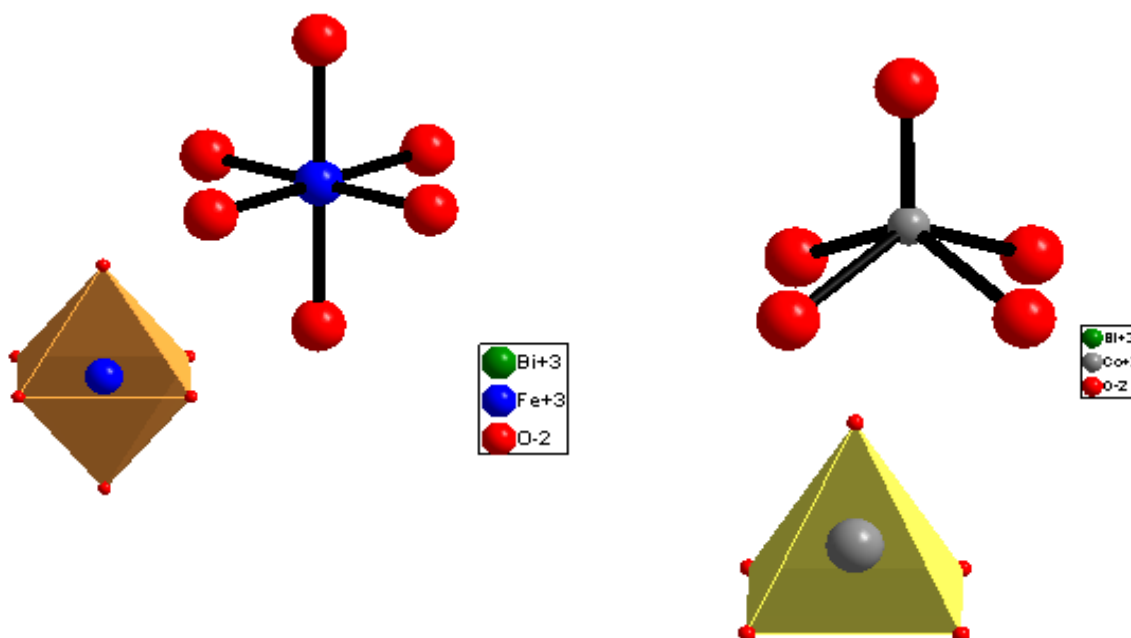


Figure IV.3 : Polyèdres de coordinence et leurs géométries dans les composés **BiCoO₃**, **BiFeO₃** et **BiAlO₃**

En particulier, le cation en sites **A** possède un rayon ionique plus grand situé généralement entre 1.2~1.6 Å et sa valence varie de +1 à +3 « dans notre cas le Bi^{3+} sa valence est +3 ». Les cations en sites **B** ont des rayons ioniques plus faibles et de valence +3 ((**B** : Fe^{3+} , Al^{3+} et Co^{3+})), avec 6 anions d'oxygène (5 pour le cobalt) comme plus proches voisins et aussi avec 8 cations bismuth (4 pour le cobalt) comme plus proche voisins. De son côté, l'ion oxygène possède, dans la structure cristalline de BiFeO_3 et BiAlO_3 , un nombre de coordination 6 dont 4 cations du bismuth et 2 du type **B** ((**B** : Fe^{3+} , Al^{3+})). Dans la structure de BiCoO_3 et par l'intermédiaire de ces pentes d'oxygènes, l'atome **Co** est coordonné par quatre cations bismuth différents de façon *bis-monodente*. Les environnements des polyèdres dans les trois structures sont présentés dans la figure IV.4.

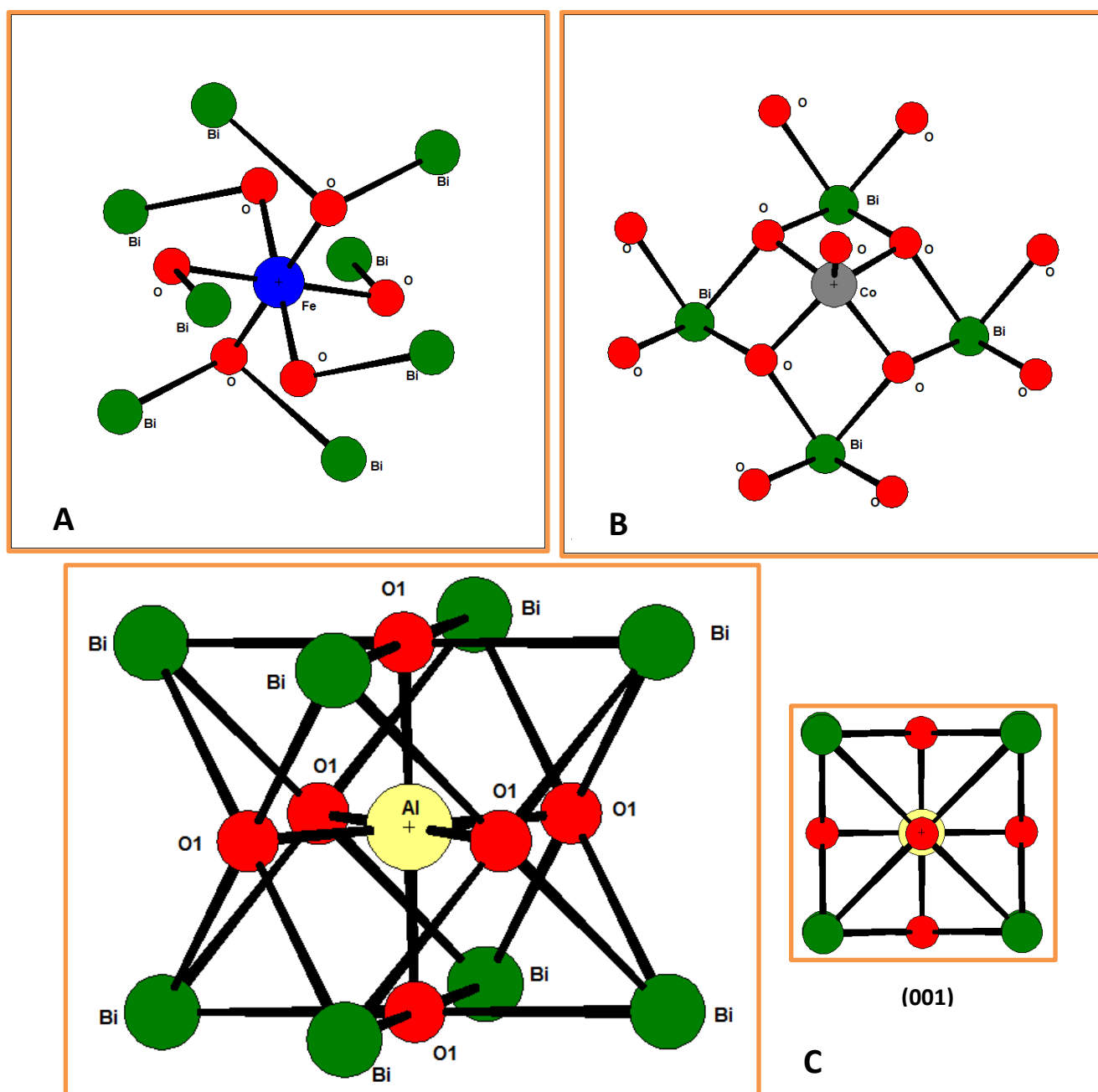


Figure IV.4 : Environnement des polyèdres : A pour FeO_6 , B pour CoO_5 et C pour AlO_6 .

IV.3.2.2 La maille cristalline:

Pour avoir observé les rotations des polyèdres FeO_6 , AlO_6 et CoO_5 selon les différents axes des mailles, ceux-ci sont décrits afin de représenter leurs déformations en utilisant *DIAMOND*. Les différentes mailles dans les structures de BiCoO_3 , BiFeO_3 et BiAlO_3 , suivant les trois axes a, b et c sont présentées en **Figure IV.5**.

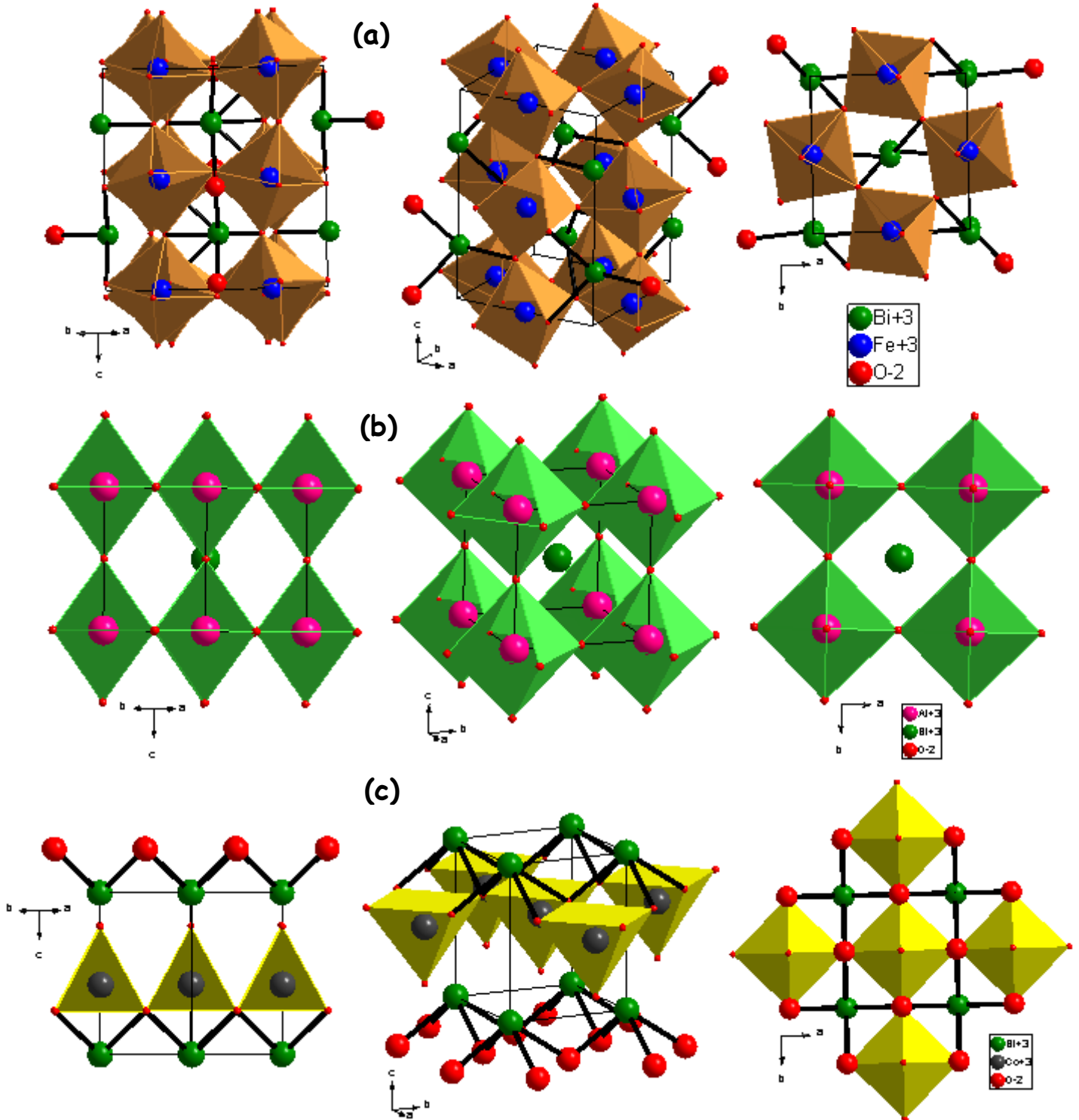


Figure IV.5 : Représentation de la maille de : (a) BiFeO_3 , (b) BiAlO_3 et (c) BiCoO_3 selon différents axes.

L'octaèdre du fer (FeO_6) de la structure de BiFeO_3 est différent de celui d'aluminium (AlO_6) de la structure de BiAlO_3 . Dans le premier FeO_6 , trois longueurs de liaisons sont ainsi observés et les angles soient très différents (voir le **tableau IV.4**), par contre pour AlO_6 tous les angles sont eux aussi assez proches de 90° (avec la même longueur de liaison) comme dans le cas d'un octaèdre idéal. Donc, les octaèdres sont peu *déformés* au sein de la structure de BiFeO_3 et *idéales* dans la structure de BiAlO_3 , ceci est bien présenté dans la figure **IV.5 ((a) et (b))**.

Comme illustré dans **la figure IV.5** :

- ✎ les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés, montrant clairement une structure *pérovskites* orthorhombique distordue de BiFeO_3 .
- ✎ La structure de BiAlO_3 représentée sous la forme d'un empilement d'octaèdres réguliers ayant les ions oxygène pour sommets et les cations Bi^{3+} occupant les centres des cavités *cuboctaédriques*.
- ✎ Une structure très spécifique de BiCoO_3 décrite sous la forme d'un empilement *des pyramides régulières* de CoO_5 selon la direction (001).

IV.3.2.3 Structure cristalline:

Les figures **IV.6** et **IV.7** illustrent les structures de BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3 selon la projection dans différentes directions.

Le réseau cristallin de la structure de BiAlO_3 est centro-symétrique, de groupe d'espace $\text{Pm}3\text{m}$. Comme le montre **la figure IV.6**, c'est une structure *tridimensionnelle* qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact (peuvent interdire quasiment la formation de compositions interstitielles). C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres AlO_6 , reliés entre eux par les sommets.

Par contre, la structure de BiCoO_3 montrant clairement son caractère *Bidimensionnel*, dans laquelle les feuillets s'étendent parallèlement au plan (001) et s'empilent dans la direction [001] (**Fig.IV.6**).

Selon **la figure IV.7** la description structurale de BiFeO_3 révèle une structure *tridimensionnelle* dans laquelle les atomes de fer sont liés aux travers des ligands bismuth et suivant les sommets par des anions d'oxygène. Cette structure complexe dans l'enchaînement des octaèdres FeO_6 sous forme des macles avec un cycle de 4 polyèdres.

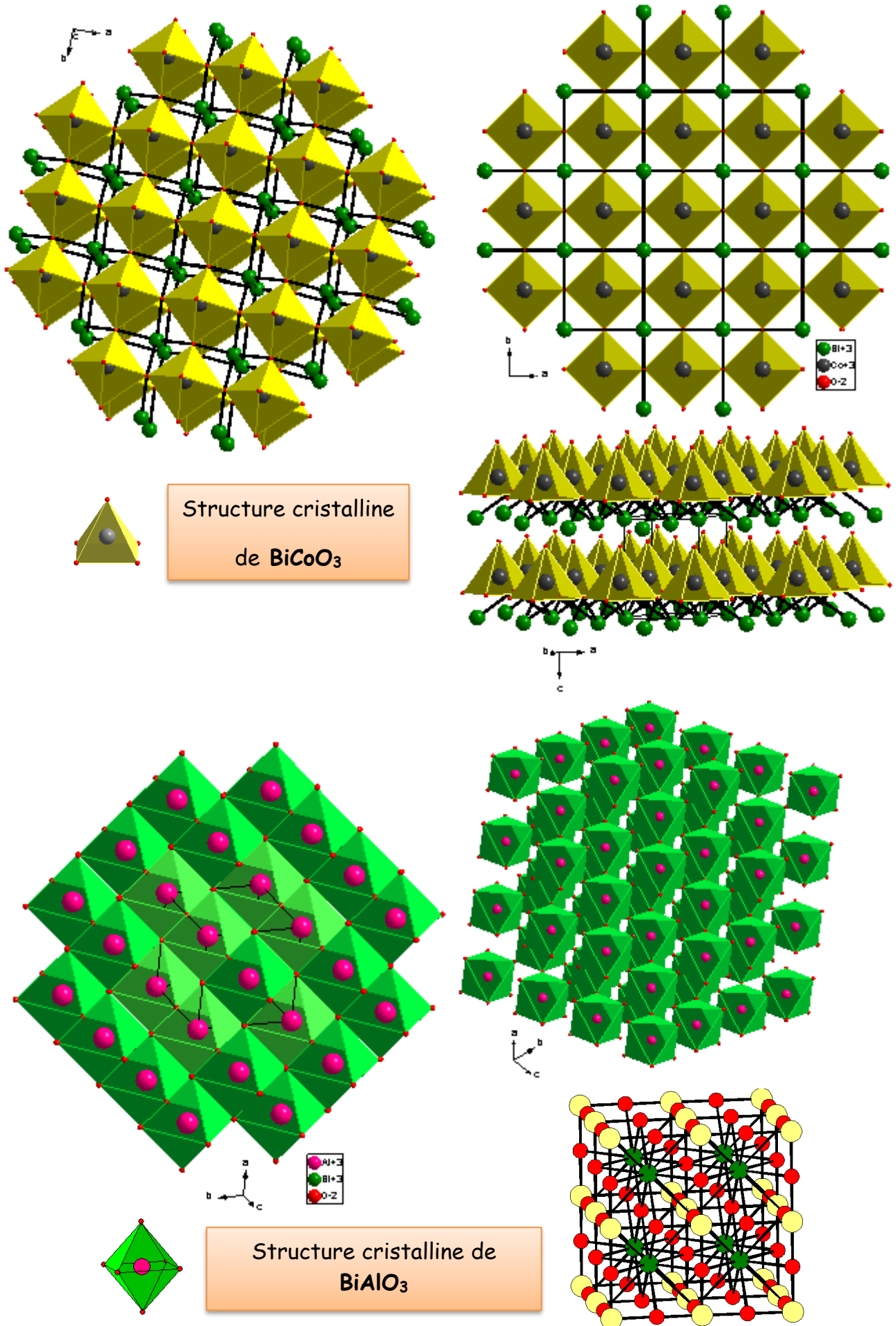


Figure IV.6 : Structures de BiCoO_3 et BiAlO_3 en projection sur différents plans.

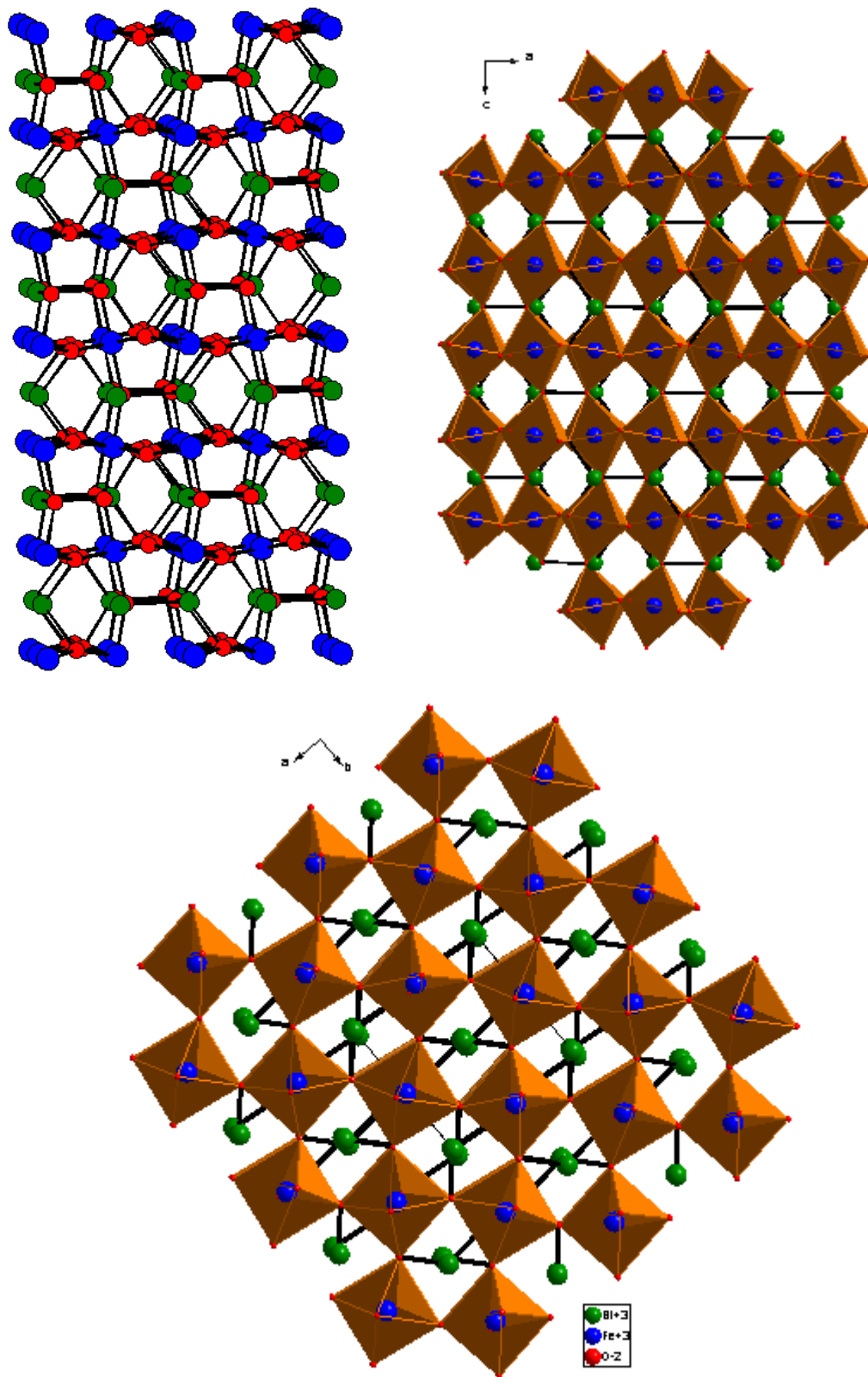


Figure IV.7 : Structures de BiFeO₃ en projection sur différents plans.

CONCLUSION GENERALE

V. Conclusion générale et perspectives:

Les oxydes de structure *pérovskite* de formule ABO_3 sont intéressants comme des matériaux "poly" conducteurs (conductivité électronique et ionique simultanément), le changement de la stœchiométrie de ces composés favorisant leurs activités catalytiques par la génération des défauts anioniques dans sa structure. De plus, ils ont un caractère de stabilité thermique et chimique élevé, d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour les piles à combustibles ou comme des matériaux catalyseurs "à hautes températures".

Dans ce travail de mémoire de master, l'objectif était consacré à la synthèse par différentes méthodes chimiques « *Sol-gel*, *Co-précipitation* et *hydrothermale* », la caractérisation et l'étude structurale, de quelques oxydes mixtes ayant une structure pérovskite de formule générale $BiMO_3$ (M : Fe, Al et Co). Un protocole expérimental très spécifique a été suivi dans les trois méthodes de synthèse nous a permis à l'obtention de ces poudres d'oxydes pérovskite, l'analyse FTIR nous a donné un aperçu sur les groupements moléculaires et finalement la description structurale, à l'aide de deux logiciels cristallographiques GRETEP et DIAMOND, nous a donné aussi une présentation sur les caractéristiques structurales de ces pérovskites.

Les principaux résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- ✓ La synthèse des oxydes *pérovskite* à base de bismuth $BiMO_3$ (M : Fe, Al et Co) montre la difficulté de l'obtention des phases pures et bien cristallisées sans l'optimisation des différentes conditions de synthèse, quelle que soit la méthode : *sol-gel*, *Co-précipitation* ou *hydrothermale*.
- ✓ Les spectres infrarouges « FTIR » relatifs aux oxydes $BiFeO_3$, $BiAlO_3$ et $BiCoO_3$ réalisés présentent une certaine analogie et indiquent que les bandes observées dans la région de basses fréquences, spécialement pour les échantillons calcinés à 600°C , correspondent "probablement" aux vibrations des liaisons Métal-Oxygène et Métal-oxygène-Métal dans la structure *pérovskite*.
- ✓ Après avoir observé les rotations des polyèdres MO_x dans les structures de $BiMO_3$ (M : Fe, Al et Co) ainsi que les différentes relations entre les cations métalliques dans ses mailles selon les différents axes, la description structurale de $BiFeO_3$, $BiAlO_3$ et $BiCoO_3$ révèle des structures *tridimensionnelles* pour les deux premiers oxydes et *bidimensionnelle* pour le troisième.
- ✓ À cause de la suspension des travaux au cours de cette période (le mois de mars jusqu'au mois de septembre 2020) en raison du Coronavirus (Covid-19), nous n'avons pas terminé l'analyse DRX et l'analyse FTIR pour tous les échantillons.

Comme perspectives, on suggère de poursuivre le travail en effectuant :

- ✎ Terminer les analyses de DRX pour bien identifier les phases obtenues.
- ✎ Des analyses thermiques ATG et ATD à fin de vérifier mieux la stabilité thermique et la transformation des phases obtenues.

Enfin et vue les connaissances acquises, ce travail a été d'une autre part très avantageux. Il nous a donné l'occasion de comprendre certains phénomènes à savoir :

- ✎ La chimie de coordination.
- ✎ La maîtrise des différentes méthodes chimiques de synthèse (*Sol-gel*, *Coprecipitation* et *hydrothermale*).
- ✎ Savoir utiliser des logiciels pour l'étude structurale d'un composé cristallin, à savoir: GRETEP ; DIAMOND et la base de données FINDIT.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VI. Références bibliographiques:

- [1] Scott JF. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, (2007);315(5814):954–9.
- [2] Tatsumi Ishihara, Taner Akbay, A. Berenov, et al, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, *T. Ishihara, ed.* ISBN 978-0-387-77707-8, (2009).
- [3] Nicole AB, Craig JF. Why are there so few perovskite ferroelectrics? *J Phys Chem*; (2013);117:13339–49.
- [4] Ivan AS, Cengiz S, Elbio D. Ferroelectricity in the magnetic *E*-phase of orthorhombic perovskites. *Phys Rev Lett* (2006);97:227204-1–227204-4.
97.227204
- [5] Nie Y, Zhang L, Li Y Y, Hu C *Journal of Hazardous Materials* 294, (2015), 195.
- [6] ADAIKA Kaltoum, SYNTHÈSE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [7] Abdelhakim BENAICHA, SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES OXYDES $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$; thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2018).
- [8] M. Lebid, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2016), 5 – 6.
- [9] Chun YS, Jinbao X, Aerpati Y, Lei W. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite micro/nano powders. *Integr Ferroelect*, (2014);153:33–41.
- [10] Lee W Y, Yun H J and Yoon J W *Journal of Alloys and Compounds* 583, (2014), 320.
- [11] Phokha S, Pinitsoontorn S, Rujirawat S and Maensiri S *Physica B: Condensed Matter*. 476, (2015), 55.
- [12] Hans-Conrad zL, Qingbiao Z, Daniel EB, Michael WC. 2H-perovskite related oxides: Synthesis, structures, and predictions. *Cryst Eng Comm* (2012);14:23–39.
- [13] Bonnie LG, Malgorzata ML, Richard ER. Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ perovskite using EDTA. *J Am Ceram Soc*, (2004); 87.
- [14] Mario LM, Elaine CP, Gabriela SdN, Valeria ML, Julio RS, Valmor RM, Maria IBB, Juan A, José AV, Elson L. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskitebased materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. *Acta Mater* (2009); 57: 5174–85.
- [15] Florian JEAN, Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, thèse de doctorat ; UNIVERSITE DE LIMOGES, (2013).
- [16] Abdelhamid Benhaoued. Synthèse des matériaux magnétiques, Mémoire de Magister. UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA, (2011).Page 21.
- [17] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., *Adv. Colloid Interface Sci.*69, (1996), 31-62
- [18] B.V.Tilak, R.S.Y.Srinivasan, *Comprehensive treatise of Electrochemistry*, Ed Plenum press New York, (1982).

- [19] Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, (2007).
- [20] GRETEP: J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France; (2003).
- [21] K. Brandenburg; Diamond version 21c; Crystal and Molecular Structure Visualization; (1999).
- [22] X. Wang; Z. Wu, Magnetic and Optical Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Nanoparticles by Tartaric Acid-Assisted Sol – Gel Strategy. *Mater. Lett.* (2010), 64, 486–488.
- [23] T. Ramachandran, N. E. Rajeevan, P. P. Pradyumnan ; Enhanced Thermoelectric Properties of BiCoO₃ by Nickel Substitution; *Materials Sciences and Applications*, (2013), Vol.4 No.12.
- [24] Aissat Fares ;synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite; thèse de doctorat ; Université de HOUARI BOUMEDIEN ; (2019).
- [25] R. Skiker, A. Ammuri, K. Ziat; Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Hétérostructures : Synthèse et étude des propriétés photocatalytiques (Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Heterostructures : Synthesis and study of photocatalytic properties) ; *J. Mater. Environ. Sci* ; (2015), 6 (8), 2114-2119.
- [26] L. Hou, G. Sun, K. Liu ; Li Y, J. Sol–Gel Sci. Technol. 40, (2006), 9.
- [27] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot, Ferroelectric-paraelectric transition in Bi Fe O₃: crystal structure of the orthorhombic beta phase, *primary 'Physical Review Letters'*, (2009), 102, 027602-1 027602-4.
- [28] W. Hai; W. Biao; L. Qingkun; Zhou Zhenye; W. Rui; C.H. Woo, First-principles study of the cubic perovskites Bi M O₃ (M = Al, Ga, In and Sc), *primary 'Physical Review, Serie 3*, (2007), 75, 245209-1 245209-9.
- [29] C. Mengqiu; L. Jicheng; Y. Guowei; C. Yunlun; T. Xin; C. Xinyi; W. Yanguo; W. Lingling; Hu Wangyu, First-principles study of structural, electronic and multiferroic properties in Bi Co O₃, *primary 'Journal of Chemical Physics'*, (2007), 126, 154708-1 154708-6.
- [30] Z.Zambonini, *j.Cryst* , (1923), 58, 266.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت ذات الأساس البيزموث. هذه المواد لديها خصائص

كهروضغطية، حرارية، مغناطيسية و حفزية جد مهمة. تم تحضير هذه المساحيق الصلبة " البيروفسكيت " BiFeO_3 BiAlO_3 BiCoO_3 باستعمال ثلاث طرق كيميائية: الترسيب، الكيمياء اللينة عن طريق تحضير محلول جل متبوعة بالتحميص الحراري في درجات حرارة مختلفة و الطريقة الهيدروحرارية و ذلك تحت شروط محددة في درجة حرارة 180°C . تحليل المساحيق الناتجة تم باستعمال تقنية تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) و الدراسة البنوية لمختلف مركبات البيروفسكيت المحضرة تمت باستعمال برامج لرسم البنية البلورية **GRETEP** و **DIAMOND** و ذلك للتحقق من الخصائص البنوية المشتركة و أوجه الاختلاف ان وجدت في بنية هذه المركبات BiFeO_3 BiAlO_3 BiCoO_3 .

الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، الأكاسيد المختلطة، FTIR، دراسة بنوية، التحضير الهيدروحراري، طريقة الترسيب، طريقة محلول جل.

Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite à base de Bismuth. Ces matériaux portent des propriétés piézoélectriques, thermiques, ferromagnétiques et catalytiques très remarquables. La synthèse de ces oxydes pérovskites (BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3) a été faite par trois méthodes chimiques : la co-précipitation, sol-gel suivie par calcination thermique à différentes températures et la méthode hydrothermale selon des conditions très précises : à température de 180°C . La caractérisation de poudres finales a été faite par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la description structurale de ces composés pérovskites préparés a été aussi faite par l'utilisation de 2 logiciels cristallographiques GRETEP et DIAMOND à fin de vérifier les caractéristiques structurales et les différences entre ces structures de composés BiFeO_3 , BiAlO_3 et BiCoO_3 .

Mots-clés: Pérovskites, oxydes mixtes, FTIR, étude structurale, co-précipitation, sol-gel, hydrothermale.

Abstract:

This work of memory is essentially based on the synthesis of mixed oxides "perovskite type" based on Bismuth. These materials have very remarkable piezoelectric, thermal, ferromagnetic and catalytic properties. These perovskite oxides (BiFeO_3 , BiAlO_3 and BiCoO_3) were synthesized by three chemical methods: co-precipitation, sol-gel followed by thermal calcination at different temperatures and the hydrothermal method according to very precise conditions: at a temperature of 180°C . The characterization of final powders was made by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the structural description of these perovskite compounds was also made by the use of 2 crystallographic software GRETEP and DIAMOND in order to check the structural characteristics and the differences between these structures of BiFeO_3 , BiAlO_3 and BiCoO_3 compounds.

Keywords: Perovskites, mixed oxides, FTIR, structural study, co-precipitation, sol-gel, hydrothermal.